



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV PROCESNÍ A ZPRACOVATELSKÉ TECHNIKY

Dekarbonizace v rafinérském průmyslu

Decarbonisation in the oil refinery

Bakalářská práce

Autor práce

Štěpán Borovec

Vedoucí práce

doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D.

V Praze & Klášterci nad Ohří

Srpen 2024

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Borovec**

Jméno: **Štěpán**

Osobní číslo: **508859**

Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**

Zadávací katedra/ústav: **Ústav procesní a zpracovatelské techniky**

Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**

Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Dekarbonizace v rafinérském průmyslu

Název bakalářské práce anglicky:

Decarbonisation in the oil refinery

Pokyny pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši se zaměřením na možnosti dekarbonizace v rafinérském průmyslu. Při zpracování rešerše se zaměřte zejména na:

1. Typy a využití vodíku, zejména využití vodíku v rafinérském průmyslu.
2. Možnosti výroby vodíku a možnosti dekarbonizace při výrobě vodíku v rafinérském průmyslu.
3. Stávající projekty dekarbonizace v rafinérském průmyslu v Evropě.

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D. ústav procesní a zpracovatelské techniky FS

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

Datum zadání bakalářské práce: **16.04.2024**

Termín odevzdání bakalářské práce: **02.08.2024**

Platnost zadání bakalářské práce: **22.09.2024**

doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

prof. Ing. Tomáš Jirout, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Anotační list

Jméno autora:	Štěpán Borovec
Název práce česky:	Dekarbonizace v rafinérském průmyslu
Název práce anglicky:	Decarbonisation in the oil refinery
Jazyk práce:	čeština
Akademický rok:	2023/2024
Studijní program:	Teoretický základ strojního inženýrství
Ústav:	Ústav procesní a zpracovatelské techniky
Vedoucí práce:	doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D.
Rozsah práce:	70 stran 28 obrázků 16 tabulek
Klíčová slova:	vodík, dekarbonizace, emise, rafinérie
Key words:	hydrogen, decarbonization, emissions, refinery

Abstrakt:

Cílem této bakalářské práce je přispět k lepšímu pochopení potenciálu vodíku jako nosiče energie a jeho využití v rafinériích. Bakalářská práce je zaměřena na analýzu aktuálních projektů dekarbonizace rafinérií pomocí zeleného vodíku a návrh vlastního výpočtu pro zlepšení udržitelnosti rafinérií. V první kapitole jsou popsány základní charakteristiky vodíku, jeho fyzikální a chemické vlastnosti a různé typy vodíku v závislosti na způsobu výroby. Následující kapitoly se věnují konkrétním aplikacím vodíku v průmyslu, včetně jeho využití v chemickém, metalurgickém a dopravním sektoru, a podrobně jsou popsány procesy výroby vodíku v rafinériích. Závěrečná část práce je zaměřena na aktuální projekty dekarbonizace a možnosti využití zeleného vodíku, včetně návrhu vlastní studie na toto téma.

Abstract:

The aim of this bachelor thesis is to contribute to a better understanding of the potential of hydrogen as an energy carrier and its implementation in refineries. The bachelor thesis focuses on the analysis of current projects of decarbonization of refineries using green hydrogen and the design of a custom calculation to improve the sustainability of the refinery. The first chapter describes the basic characteristics of hydrogen, its physical and chemical properties and the different types of hydrogen depending on the production method. Subsequent chapters discuss specific applications of hydrogen in industry, including its use in the chemical, metallurgical and transport sectors, and detail the hydrogen production processes in refineries. The final part of the thesis focuses on current decarbonisation projects and the potential use of green hydrogen, including the design of a self-study on this topic.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem „Dekarbonizace v rafinérském průmyslu“ vypracoval samostatně a použil k tomu úplný výčet citací použitých pramenů, které uvádím v seznamu přiloženém na konci práce.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu §60 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.

V Praze dne

.....

Štěpán Borovec

Poděkování

Nejprve bych rád poděkoval celému kolektivu *Ústavu procesní a zpracovatelské techniky*. Vaše ochota pomoci, výjimečná a odborná úroveň výuky předmětů s kterými jsem se při bakalářském studiu setkal a ochota plánovat nespočet exkurzí do firem po celé České republice výrazně přispěly k mému akademickému i osobnímu rozvoji. Konkrétně bych rád vyjádřil své upřímné poděkování panu *doc. Ing. Radku Šulcovi, Ph.D.* za příkladné vedení mé bakalářské práce. Vaše odborné rady, trpělivost a ochota v uplynulém roce mne motivovaly nejen při psaní této práce.

Dále děkuji svým kolegům, kamarádům - *Jiřímu, Josefovi, Tomášovi a Filipovi*, se kterými jsme tvořili a nadále tvoříme nerozlučnou skupinu, ve které jsme se navzájem podporovali a motivovali. Vaše pomoc a přátelství byly pro mě nesmírně důležité po dobu celého studia.

V neposlední řadě poděkování patří mé *rodině* za jejich nekonečnou podporu v jakékoliv formě, trpělivost a víru ve mě. Vaše láska, povzbuzení a tolerance mi byly oporou během celého studia.

Obsah

Úvod	1
1 Vodík, jeho vlastnosti a typy	3
2 Využití vodíku jako nosiče energie	9
2.1 Využití v chemickém průmyslu	9
2.1.1 Výroba amoniaku	10
2.1.2 Výroba metanolu	10
2.2 Využití v metalurgickém průmyslu	11
2.3 Využití v dopravním sektoru	11
2.4 Využití v rafinérském průmyslu	12
2.4.1 Přeměny těžkých ropných frakcí	13
2.4.1.1 Katalytické hydrokrakování	13
2.4.1.2 Hydrokrakování vakuových destilátů	15
2.4.1.3 Hydrokrakování vakuových zbytků	16
2.4.2 Odstranění nežádoucích složek z ropných frakcí	18
2.4.2.1 Hydrogenační rafinace	18
2.4.2.2 Hydrogenační dearomatizace	19
3 Výroba vodíku v rafinériích	21
3.1 Parní reformování zemního plynu	21
3.2 Parciální oxidace těžkých ropných frakcí	22
3.3 Elektrolýza vody	23
3.3.1 Alkalická elektrolýza vody	24
3.3.2 Elektrolýza s protonově vodivou membránou	24
3.3.3 Elektrolýza s pevným oxidem	26
4 Aktuální projekty částečné dekarbonizace rafinérií	29
4.1 Vodíkové hospodářství	29
4.2 Projekty dekarbonizace rafinérského průmyslu	30
4.2.1 Orlen Unipetrol - Litvínov, Česká republika	30
4.2.2 Zeeland Refinery - Nieuwdorp, Nizozemsko	31
4.2.3 Shell Energy and Chemicals Park - Rotterdam, Nizozemsko	32
4.2.4 British Petroleum - Rotterdam, Nizozemsko	32
4.2.5 Neste - Porvoo, Finsko	33
5 Analýza dekarbonizace výroby vodíku v rafinérii	35
5.1 Model jednotky parciální oxidace těžkých ropných olejů	35
5.1.1 Uvažování oktadekanu jako modelu suroviny	36

5.1.2	Uvažování heneisokanu jako modelu suroviny	37
5.1.3	Vyhodnocení vlivu modelové suroviny pro výrobu vodíku parciální oxidací těžkých topných olejů	37
5.2	Nahrazení výroby vodíku elektrolýzou vody	37
5.2.1	Návrh elektrolyzérů	37
5.2.2	Celkové provozní náklady chodu elektrolyzérů	39
5.2.3	Náklady na snížení emisí oxidu uhličitého	40
5.2.4	Vyhodnocení dekarbonizace rafinérie	41
5.2.5	Dimenzování solární elektrárny	42
5.2.6	Vyhodnocení důležitosti lokální solární elektrárny	43
	Závěr	45
	<i>Bibliografie</i>	47
	<i>Seznam obrázků</i>	53
	<i>Seznam tabulek</i>	55
	<i>Seznam symbolů a zkratek</i>	57

Úvod

Od izolování a identifikování atomu vodíku britským chemikem a fyzikem *Henrym Cavendishem* v roce 1766, tedy za dob rozvíjející se průmyslové revoluce, uplynulo již necelých 260 let. Od té doby lidstvo zpracovává tento nejrozšířenější prvek ve vesmíru v různých variantách.

Vodík se však v posledních letech dostává do popředí zájmu jako klíčová složka pro budoucí energetické systémy. Díky svým jedinečným vlastnostem je považován za potenciální řešení lokálních i globálních výzev spojených s klimatickou neutralitou a energetickou stabilitou. Vodík může být využit v mnoha průmyslových odvětvích, od chemického průmyslu přes metalurgii až po dopravu. Jeho produkce a využití však čelí řadě technických a ekonomických výzev, které musí být překonány, aby mohl plně nahradit fosilní paliva.

V posledních desetiletích se výrazně zvýšila poptávka po vodíku v rafinériích, což souvisí s zintenzivněním rafinérských procesů a rostoucími nároky na hydrogenaci a hydrokrakování. Předpokládá se, že tento trend bude pokračovat, protože celosvětové standardy paliv nadále snižují přijatelné limity obsahu síry.

Cílem této práce je nejprve obecně popsat a znázornit důležitost vodíku jako potenciálního nosiče energie, vyjmenovat a popsat metody výroby a využití vodíku nejen v rafinérském průmyslu, aby se získal základní přehled o této problematice a kontext pro následující detailnější popis aplikací vodíku v reálných projektech po Evropě. V praktické části je navrženo, jak by částečné nahrazení environmentálně škodlivých metod mohlo být prováděno.

Kapitola 1

Vodík, jeho vlastnosti a typy

Vodík (chemická značka H z latinského „hydrogenium“¹) je nejrozšířenější prvek ve vesmíru a jedním z nejrozšířenějších na planetě Zemi. Tento velmi lehký a bezbarvý plyn nemá žádnou chuť ani zápach a je obtížně rozpustný v kapalných rozpouštědlech. Zároveň je kvůli své ne-toxicitě plynem bezemisním, a tedy při úniku z potrubí nenastává žádné znečištění životního prostředí. [1]

Vodík je přítomen například ve formě vody (H₂O), zemního plynu (převážně CH₄), nebo metanolu (CH₃OH). Je nicméně schopný se vázat do sloučenin se všemi známými prvky periodické soustavy s výjimkou několika vzácných plynů. To je způsobené jeho nestabilní elektronovou konfigurací (1s¹ = jeden elektron ve valenčním orbitalu 1s), díky které také může existovat v až 40 různých formách, z nichž jsou mnohé detailně popsány. Za zmínku stojí především izotopy *deuterium* ²₁H a *tritium* ³₁H, které mají na rozdíl od lehkého vodíku ¹₁H v atomovém jádře kromě jednoho protonu ještě jeden, či dva neutrony. Na Zemi se však vodík v elementární formě ve velkém rozsahu nenachází, lze jej nalézt pouze vzácně, převážně v blízkosti vulkánů a sopek. V dalších kapitolách bude odkazováno především na plynnou formu dvouatomové molekuly H₂, neboli divodík, který se na Zemi nachází pouze v horních vrstvách atmosféry. [1]

Vodík je nosičem energie, který je schopný přenést, nebo akumulovat množství energie přibližně 30 kWh·kg⁻¹. [2] Pro další účely je nutné jeho výrobu uskutečnit přeměnou vhodné látky s použitím jiné formy energie, zejména elektrické a tepelné. [3] Další vlastnosti vodíku jsou uvedeny v Tab. 1.1.

Vlastnosti	Hodnoty a jednotky
relativní atomová hmotnost	1,007825
teplota tání	13,957 K; -259,19 °C
výparné teplo	0,117 kJ·mol ⁻¹
výhřevnost	120 MJ·kg ⁻¹

Tabulka 1.1: Vybrané atomové a fyzikální vlastnosti vodíku, převzato z [1].

Dále je potřeba se seznámit se základními typy vodíku, na něž budeme odkazovat v následujících kapitolách. Dle barev rozdělené typy vodíku se používají k specifikaci jeho výroby a produkce oxidu uhličitého (CO₂) během výroby, vyjádřena jednotkami

$$\text{gCO}_{2,\text{ekv.}}/\text{MJH}_2 \quad \text{nebo} \quad \text{gCO}_{2,\text{ekv.}}/\text{gH}_2,$$

tedy množství gramů ekvivalentu oxidu uhličitého vyprodukovaného při výrobě

¹V roce 1783 navrhl tento název francouzský chemik a biolog *Antoine-Laurent de Lavoisier*, který odvodil z řeckého „ydor geinomai“, vodu tvořící.

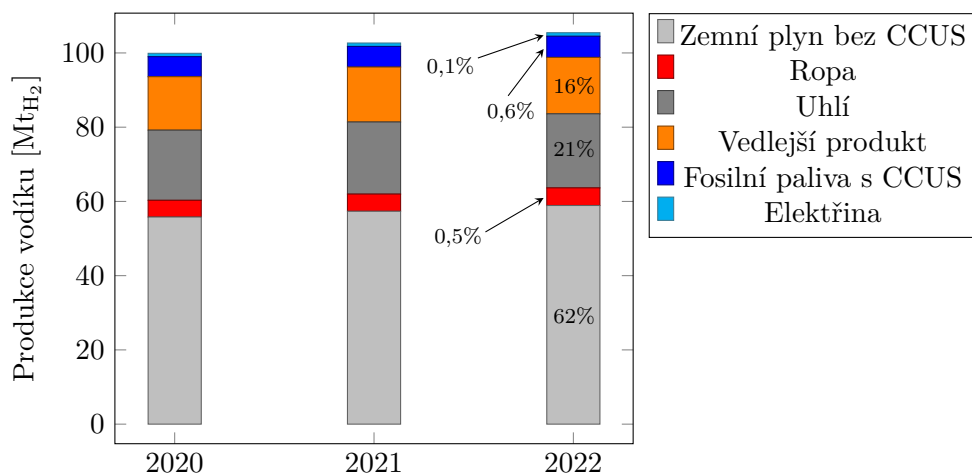
jednoho megajoulu energie obsaženého ve vodíku², nebo množství gramů ekvivalentu oxidu uhličitého vyprodukovaného při výrobě jednoho gramu vodíku. Přepočet těchto jednotek je definován následující rovnicí [5]

$$1 \text{ gCO}_{2,\text{ekv.}}/\text{MJ}_{\text{H}_2} = 0,12 \text{ gCO}_{2,\text{ekv.}}/\text{gH}_2 \quad (1.1)$$

Mezinárodní agentura pro energii IEA a řada výrobců vodíku používají kromě barevného označování pro rozlišení typů technologií výroby a zpracování vodíku i alternativními názvy. Tyto názvy jsou převážně odvozené z angličtiny, jako třeba *dekarbonizovaný*, nebo *obnovitelný* vodík. Pro základní pochopení rozdílů a terminologie je v této kapitole definováno pouze pár základních typů.

Vodík vyráběný z fosilních paliv

Vodík vyráběný z fosilních paliv bez zachycování oxidu uhličitého je často nazýván **šedý** v případě výroby ze zemního plynu a ropných zbytků, nebo **hnědý** a **černý** v případě výroby z lignitu a černého uhlí. [6] Právě na šedý vodík bude odkazováno v nadcházejících kapitolách nejčastěji, protože je při jeho výrobě vyprodukováno největší množství emisí ($90 \div 100 \text{ gCO}_{2,\text{ekv.}}/\text{MJ}_{\text{H}_2}$ [7]) a zároveň jeho výroba tvoří necelých 63% z celkové výroby vodíku ($\approx 60 \text{ Mt}_{\text{H}_2}$ za rok), viz. Obr. 1.1. [8]



Obrázek 1.1: Výroba vodíku podle technologií v období let 2020 až 2022 [8].

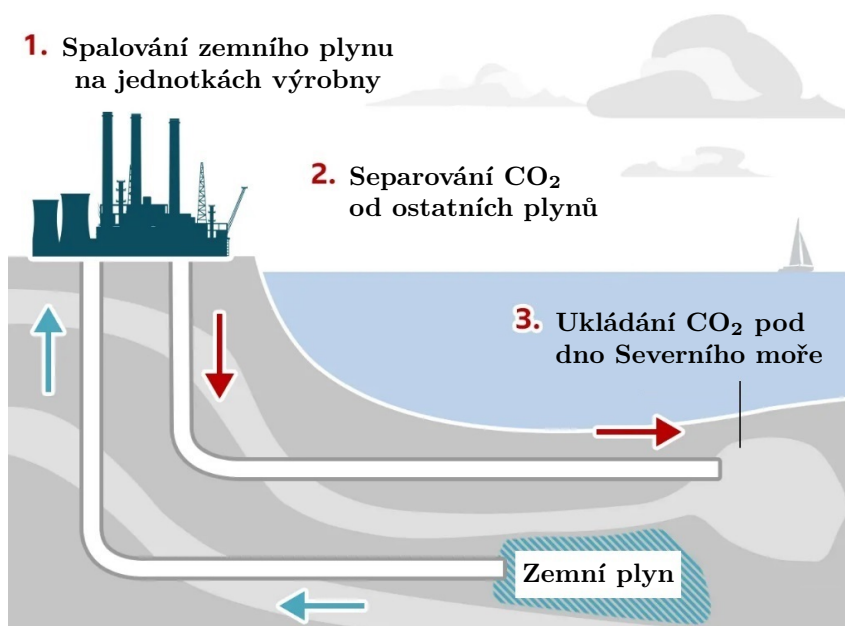
Nízkouhlíkový vodík

Nízkouhlíkový, označovaný také **modrý** nebo dekarbonizovaný vodík je vyráběn stejnými metodami jako vodík šedý, ale vypouštění oxidu uhličitého do ovzduší je zpravidla eliminováno ukládáním pod zem pomocí CCS, CCU nebo CCUS technologií, viz. Obr. 1.2. Aby mohl být vyrobený vodík takto nazýván, nesmí být překročena prahová hodnota vyprodukovaných emisí při jeho výrobě $36,4 \text{ gCO}_{2,\text{ekv.}}/\text{MJ}_{\text{H}_2}$ ³.

²Ekvivalent CO_2 je míra vyjádření emisí skleníkových plynů pomocí daného množství oxidu uhličitého, které by mělo ekvivalentní příspěvek ke skleníkovému efektu jako dané množství jiných skleníkových plynů, např. metanu, nebo oxidu dusného. [4]

³Prahovou hodnotu intenzity emisí pro nízkouhlíkový vodík definovala iniciativa *CertifHy* v publikaci [7] a je definována jako alespoň 60% pokles emisí oproti emisím vyprodukovaných parním reformingem bez CCUS.

Od vyšších hodnot je vodík považován za šedý, nebo obecně za ne-nízkouhlíkový. [6, 9]



Obrázek 1.2: Příklad technologie CCS zachycování a ukládání CO₂ pod zem, převzato z [10].

Zachycováním a ukládáním oxidu uhličitého lze v podstatné míře snížit uhlíkovou stopu vodíku (o 60 ÷ 95% méně emisí oproti šedému vodíku) produkovaného tímto způsobem. [6, 9] Všechny výhody CCS technologií jsou však zastíněny vysokou cenou těchto projektů. Nákladné je především separování oxidu uhličitého ze spalin. [11]

Vzhledem k tomu, že Česká republika je vnitrozemský stát nacházející se v mírném podnebném pásmu, má oproti přímořským státům⁴ omezenou možnost využívat obnovitelné zdroje energie⁵ a technologie CCUS v praxi. Produkce nízkouhlíkového vodíku je sice v souladu s klimatickými závazky České republiky, potažmo celé Evropy, ale jeho výroba je ze všech zmíněných konfigurací nejdražší, viz. Obr. 1.3. [9]

Obnovitelný vodík

Obnovitelný, neboli **zelený** vodík je považován za „bezemisní“ kvůli jeho výrobě pouze z obnovitelných zdrojů energie, převážně tedy elektrolýzou vody z elektřiny ze solárních a větrných elektráren, nebo např. reformováním biometanu, místo zemního plynu. [6] Takto produkovaný vodík udává nadějnou perspektivu budoucnosti pro dekarbonizaci a tedy zbavení se závislosti na fosilních palivech v mnoha odvětvích průmyslu. Problém však představuje nákladnost jeho výroby, což má za důsledek vyšplhání ceny vodíku až na trojnásobek oproti konvenčnějším metodám výroby šedého vodíku v rafineriích, které si představíme v následujících kapitolách. [2] I kvůli faktoru jeho vysoké ceny je produkce zeleného vodíku stále minimální v porovnání s produkcí vodíku vyráběného z fosilních paliv. Obnovitelného vodíku se na světě

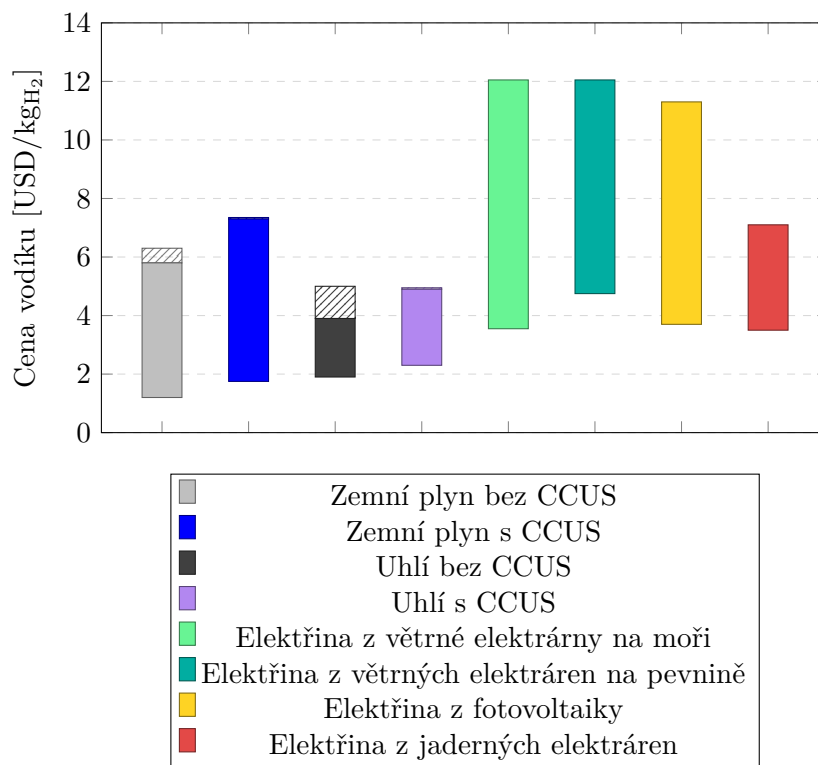
⁴Mezi giganty ve využívání elektrické energie z obnovitelných zdrojů pro výrobu vodíku patří především Nizozemsko, jehož projekty budou představeny dále v této práci.

⁵V roce 2013 pocházelo pouze přibližně 13% spotřebované elektrické energie v České republice z obnovitelných zdrojů. [12]

vyrobí přibližně 4% z celkové produkce, avšak valná většina z této části je vedlejším produktem z jiných technologií⁶. [2] Cílená výroba vodíku za pomoci elektřiny pak tvoří pouze 0,1% část, jak je znázorněno na Obr. 1.1.

Ostatní typy a cenové srovnání

Dle barev rozlišených typů vodíku je mnoho. Základní tři typy, na které je nejčastěji odkazováno jsou výše popsané **šedý**, **modrý** a **zelený**. Existuje pak řada dalších subtypů, za zmínku stojí například vodík **růžový**, který je vyráběn elektrolýzou vody z elektřiny pocházející výhradně z jaderných elektráren. Růžový vodík tedy lze zařadit do skupiny nízkouhlíkových vodíků, stejně jako například často opomíjený vodík **tyrkysový**. Tyrkysový vodík je vyráběn pyrolýzou metanu, která je výrazně méně energeticky náročná⁷ než výroba zeleného vodíku elektrolýzou vody. Zároveň je při jeho výrobě oproti výrobě šedého vodíku vyprodukováno až o 90% méně emisí, konkrétně pak cca. $7,6 \text{ gCO}_{2,\text{ekv.}}/\text{MJ}_{\text{H}_2}$. [13]



Obrázek 1.3: Porovnání nákladů na výrobu 1 kg H₂ podle technologie výroby k roku 2022, převzato z [8].

Jak je patrné z Obr. 1.3, produkce obnovitelného vodíku je až jednou tak nákladná oproti výrobě vodíku vyrobeného z fosilních paliv. To omezuje jeho dosavadní konkurenceschopnost, avšak predikce IEA naznačují, že výrobní náklady obnovitelného vodíku využívajícího elektřinu z fotovoltaických elektráren by mohly v určitých

⁶Největší zástupce této skupiny je technologie výroby chloru elektrolýzou vodného roztoku chloridu sodného, kdy vznikají dva plyny — chlor (Cl₂) na kladné elektrodě a vodík na záporné elektrodě. Takto vyráběný vodík se dle barevného názvosloví označuje jako **bílý**. [2]

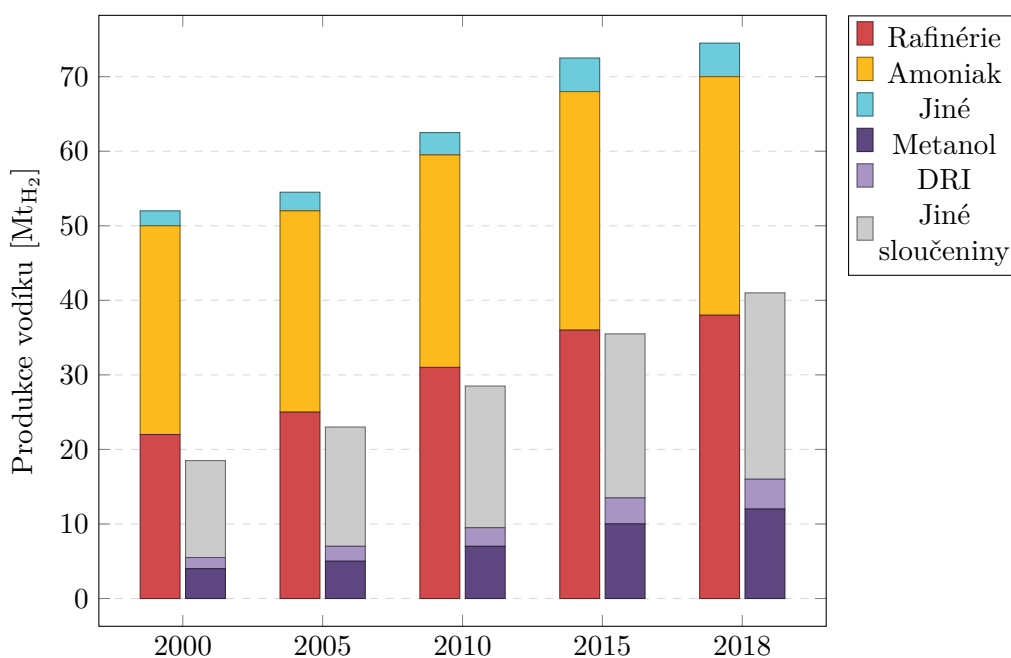
⁷Energetická náročnost pyrolýzy metanu činí $10 \div 30 \text{ kWh/kgH}_2$, jenž je ve srovnání s elektrolýzou vody $50 \div 60 \text{ kWh/kgH}_2$ v kontextu velkovýroby znatelně nižší. [13]

regionech do roku 2030 klesnout až na 1,6 USD/kg_{H₂}, tedy na aktuální cenu šedého vodíku. Zároveň by v lokalitách s dobrými větrnými podmínkami mohlo rovněž dojít k výraznému poklesu nákladů na výrobu obnovitelného vodíku. Ty by mohly v severozápadní Evropě dosáhnout hodnot kolem 2,1 USD/kg_{H₂}. [8]

Kapitola 2

Využití vodíku jako nosiče energie

I přesto, že se vodík v průběhu let ukázal jako možný klíčový nosič energie kvůli jeho možnosti sloužit jako dekarbonizační prostředek, je jeho dosavadní využití soustředěné pouze na určitá odvětví strojího a chemického průmyslu. [6, 14] Na Obr. 2.1 je vyjádřené procentuální vyjádření celosvětové poptávky po vodíku od roku 2000 pro dané použití v čisté formě, kde je dovolené pouze malé množství aditiv nebo nečistot, a v sloučeninách, například syntézního plynu, který lze dále použít jako palivo nebo surovinu pro další procesy. [14]



Obrázek 2.1: Celosvětová roční poptávka po vodíku podle využití od roku 2000, převzato z [8].

2.1 Využití v chemickém průmyslu

Většina vyrobeného vodíku se pak nejvíce používá jako reakční činidlo v chemickém, konkrétněji agrochemickém, nebo petrochemickém průmyslu. V těchto odvětvích se využívá tzv. syntézního plynu, který tvoří vodík společně s oxidem uhelnatým v daném stechiometrickém poměru. [11, 14]

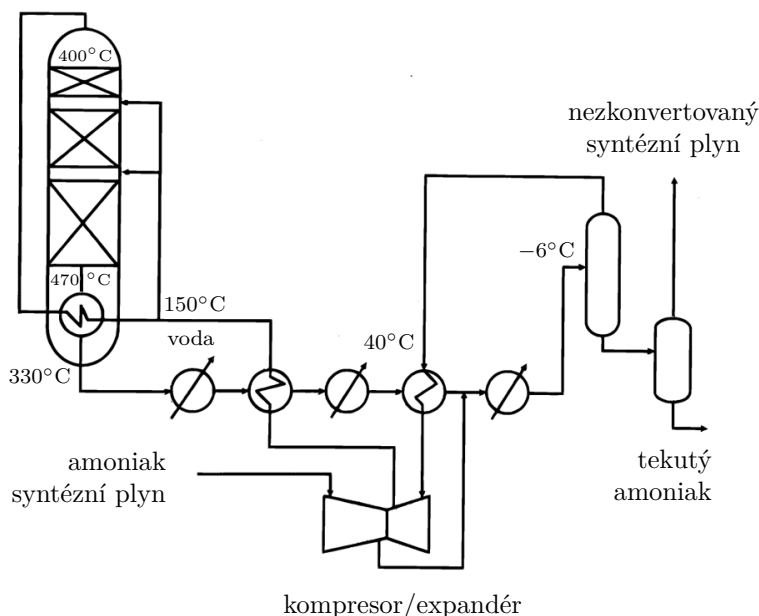
2.1.1 Výroba amoniaku

Na výrobu amoniaku (NH_3) se ročně spotřebuje až 35% veškerého vyprodukovaného vodíku. Samotného amoniaku se ročně vyrobí a spotřebuje až 150 Mt. Většina vyrobeného amoniak se dále zpracovává při výrobě hnojiv, nebo ho lze použít jako chladivo, popřípadě čistící činidlo. [11, 15]

Amoniak vzniká jako vedlejší produkt při pyrolýze uhlí, avšak většina čpavku je vyráběna synteticky. [16] Haberův–Boschův proces, který je v současnosti nejrozšířenějším procesem výroby amoniaku, je popsán následující exotermní reakcí



Při tomto procesu se syntézní plyn komprimuje na $\approx 20 \text{ MPa}$ a ohřívá na $\approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Následně je přiveden do konvertoru, kde za přítomnosti katalyzátoru (definice viz. 2.4.1) probíhá výše zmíněná reakce. Po ochlazení až na $-6 \text{ }^\circ\text{C}$ amoniak zkondenzuje a nezkonvertovaný plyn se dále recykluje. Konečná konverze tohoto procesu se pohybuje kolem 12 hm.%. [11]



Obrázek 2.2: Schéma Haber-Boschova procesu syntézy amoniaku [11].

2.1.2 Výroba metanolu

Metanol (CH_3OH) je nejjednodušší sloučeninou ze skupiny alkoholů, která se v chemickém průmyslu využívá na výrobu formaldehydu a kyseliny octové, nebo jako aditivum do paliv. Obecně tedy metanol slouží jako surovina, nebo rozpouštědlo pro další chemické procesy. [11, 17]

Výroba metanolu se realizuje za využití následující exotermní reakce [11]



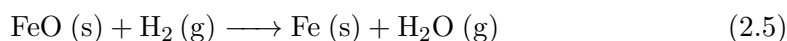
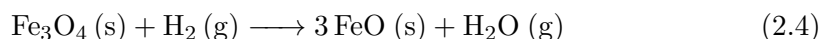
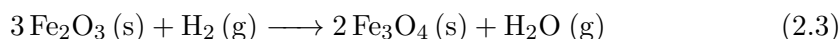
Syntézní plyn je před průchodem konvertorem stlačen na $\approx 10 \text{ MPa}$ a ohřán na $\approx 250 \text{ }^\circ\text{C}$ a za působení katalyzátorů je syntézní plyn konvertován na metanol. [11]

Obdobně jako amoniaku, metanol lze využít jako potenciální „nosič“ čistého vodíku pro palivové články a paliva obecně. Jeho separování probíhá parním reformingem metanolu (s příměsí vody), při kterém vzniká vodík a oxid uhličitý. [11] Při diskuzi o vodíkovém hospodářství, probíraném dále v práci, je fakt využití alternativních nosičů vodíku důležitý pro rozvoj vodíkové infrastruktury.

2.2 Využití v metalurgickém průmyslu

Kvůli dobré reaktivitě vodíku jej lze využívat i v metalurgickém průmyslu, přesněji jako reaktantu při žhání. Ohřívání vodík společně s kyslíkem (O_2) vyvolají chemickou reakci, jejíž produktem je voda. Oxidačně redukční potenciál vody je pak oproti samotnému kyslíku výrazně menší a tedy pro tepelně zpracovávanou součást méně škodlivější. [15]

Větší uplatnění pak vodík našel v dekarbonizaci výroby ocelí přímou redukcí železné rudy zeleným vodíkem (DRI). Tím se rozumí přeměna železné rudy (nejčastěji ve formě hematitu Fe_2O_3) na čisté železo (Fe) bez přeměny na kapalnou fázi. Odstraněním kyslíku z železné rudy lze docílit za použití reakčních činidel, kterými mohou být buď oxid uhelnatý (CO), nebo právě vodík. Rychlost redukční reakce je pak vyšší při použití čistého vodíku, než oxidu uhelnatého nebo jejich sloučeniny ve formě syntetického plynu. Redukční reakce, uvedené v následujících rovnicích, jsou endotermní a tedy je nutné k jejich průběhu dodat tepelnou energii. V celém procesu se pak teplota pohybuje mezi $700 \div 900^\circ C$. [18]



Na výrobu železa metodou DRI používají šachtové a rotační pece případně rotační ohniště, nebo reaktory s fluidní vrstvou. Šachtové pece pak fungují jako protiproudé reaktory s pohyblivým ložem. Rotační pece se používají v případě, kdy zdroj pro výrobu redukčních plynů je uhlí. [18]

K přímé redukcí železné rudy se využívá až 10% veškerého vyrobeného vodíku ve formě sloučenin, což odpovídá přibližně 4 Mt_{H_2} za rok, viz. graf na Obr. 2.1. [14] Využití zeleného vodíku dává metalurgickému průmyslu, který se podílí ze 7% na celosvětové produkci emisí oxidu uhličitého, potenciál snížit emise až o 2,3 Gt_{CO_2} za rok. Překážkou rozvoje této technologie je však aktuální vysoká cena zeleného vodíku, která má za důsledek vyšší finanční náročnost celého procesu oproti konvenčnějším výrobám železa, popř. oceli. [18]

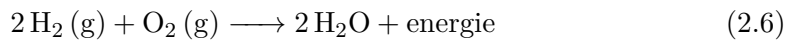
2.3 Využití v dopravním sektoru

Paliva na bázi vodíku, nebo vodík samotný, lze dále použít jako potenciaální palivo do nákladních lodí, letadel, nebo automobilů. Obměna současných technologií pohánění dopravních prostředků pomocí vodíkových technologií je z důvodu nedostatečné připravenosti infrastruktury dlouhodobou vizí dekarbonizace tohoto odvětví.

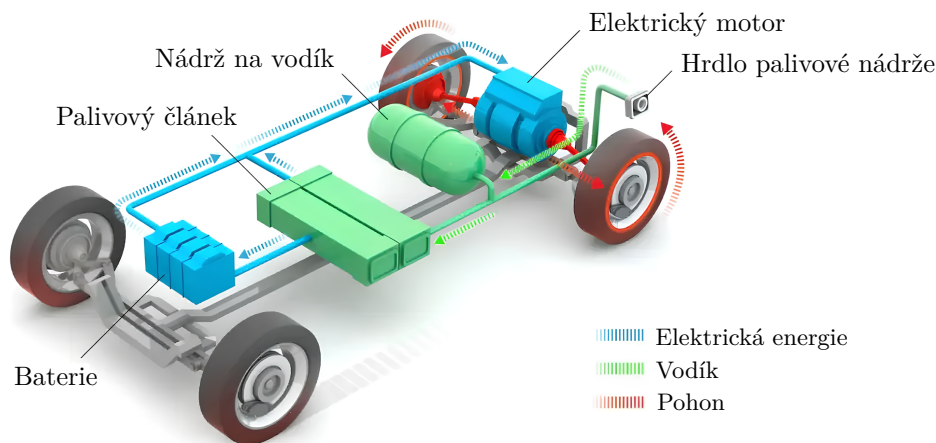
Až 90% přepravy veškerých komodit, z čehož třetinu tvoří ropné produkty a paliva, je realizováno námořní dopravou. Emise skleníkových plynů tohoto sektoru tvoří až 3% podíl z veškerých světových emisí ($\approx 0,9 \text{ Gt}_{CO_2}$ za rok). Nahrazení fosilních

paliv v námořní dopravě palivy na bázi vodíku je zatím omezeno na experimentální zkoumání s předpokládaným částečným nahrazením v horizontu 10 let. [6, 19]

V osobních a nákladních automobilech lze využít vodík pro jejich pohon ve dvou variantách. V první variantě dochází ke spalování v komoře, obdobně jako v tradičních spalovacích motorech. Druhá konstrukční varianta spočívá v transformaci energie v tzv. palivových článcích (FC), kde přiváděný vodík reaguje s kyslíkem a elektrochemickou reakcí vzniká voda a energie ve formě elektřiny a tepla. [2, 20, 21]



Ve své podstatě se jedná o reverzní elektrolýzu, kdy na anodě vodík oxiduje na protony a elektrony, zatímco na katodě kyslík redukuje na oxidy a za přítomnosti protonů vodíku z katody vzniká voda. Elektrická energie vyráběná v palivových článcích se následně ukládá do systému baterií uložených pod podvozkem automobilu. Elektrické motory pak přímo odebírají elektrický proud z bateriových systémů a tím pohánají vozidlo. Takto fungující vozidlo je pak označováno jako elektromobil s palivovými články (FCEV), které je znázorněno na Obr. 2.3. [20]



Obrázek 2.3: Schéma elektromobilu s palivovým článkem, převzato z [22].

Účinnost celého systému se pohybuje mezi 40 ÷ 50%, což je sice méně než u běžných bateriových elektromobilů (BEV), ale i přesto dokáže konkurovat vozidlům poháněným běžnými spalovacími motory (ICE), kde se účinnost pohybuje mezi 25 ÷ 40%. [2, 20, 21] Mezi hlavní výhody používání FCEV se řadí nevypouštění znečišťujících látek do životního prostředí a vysoký dojezd konkurující vozidlům vybaveným běžným spalovacím motorem (≈ 600 km). Nevýhodami pak jsou vysoká pořizovací cena automobilu (až o 50% vyšší než vozidla se spalovacími motory) a nedostatečná infrastruktura plnicích stanic pro tankování. [2, 21]

2.4 Využití v rafinérském průmyslu

Vodík je nedílnou součástí široké škály procesů i v rafinérském odvětví, kde se jeho využití rozšiřuje do mnoha procesů, od úpravy paliv po jejich výrobu. Necelých 38 Mt_{H₂} za rok, tj. 33% celkové celosvětové poptávky po vodíku (v čisté formě i sloučeninách), spotřebují rafinerie buď jako surovinu, reaktant, nebo nosič energie,

viz. Obr. 2.1. [14]. Při pohledu na současný stav a budoucí trendy je zřejmé, že vodík hraje klíčovou roli při transformaci rafinérského průmyslu směrem k udržitelnějšímu a energeticky efektivnějšímu. Poptávka rafinerií po vodíku se tak bude i nadále zvyšovat a se zpřísněním předpisů týkajících se obsahu síry v ropných produktech bude kladen důraz na jeho využívání. [23]

Vodík je v rafineriích po celém světě nejvíce využíván jako reaktant v hydroprocesech, což je souhrnný název pro technologie krakování, hydrogenace apod. [24] Kvůli dobré reaktivitě vodíku je vhodné jej využít i na odstranění nečistot konečných produktů. Tyto procesy mohou být například hydrodesulfurace, nebo hydrodenitrogenace, obecně tedy hydrogenační rafinace. Tyto i další aplikace jsou popsány v následujících podkapitolách.

2.4.1 Přeměny těžkých ropných frakcí

Pro úplné pochopení probírané tematiky a rozeznání rozdílů je nutné zadefinovat základní používané názvy:

Těžké ropné frakce jsou produktem frakční destilace ropy za vyšších teplot. Jsou charakteristické jejich malým poměrem H/C^8 a velkým obsahem uhlíku. Mezi těžké ropné frakce patří např. topné oleje, mazací oleje, asfalt apod. [23]

Lehké ropné frakce jsou obdobně jako těžké ropné frakce získávány pomocí destilace ropy (atmosferické i vakuové), avšak destilační rozmezí teplot jejich produkce je menší. Mají větší poměr H/C a zároveň výrazně méně atomů uhlíku (v řádu jednotek). Za lehké frakce bývají označovány rafinérské plyny a automobilové benziny, ale také motorová nafta, či letecký petrolej. [23]

Katalyzátor je látka zvyšující rychlost a pravděpodobnost vzniku reakce, ale z které sama vychází nezměněná, nespotřebovaná. Katalyzátory zároveň neovlivňují termodynamickou rovnováhu reakce a dosahují požadovaných přeměn s nižší energetickou náročností prostřednictvím alternativního mechanismu. [25]

Pro naplnění stále zvyšující se poptávky po pohonných hmotách je v rafineriích nutné zpracovávat ropu ve velkém objemu. Vzhledem k složení ropy dochází k nedostatku vyrobených lehkých frakcí, které se používají jako paliva a zároveň nadbytku těžkých frakcí, kterých se celosvětově spotřebuje až o polovinu méně. [23] Pro získání většího množství lehkých frakcí lze těžké ropné frakce dále štěpit a zpracovávat.

2.4.1.1 Katalytické hydrokrakování

Krakovacími procesy obecně rozumíme štěpení těžkých frakcí na lehké frakce. Toho dosáhneme buď termickým, katalytickým, nebo **katalytickým hydrogenačním krakováním**, zkráceně nazývaného **hydrokrakování**. Princip termického krakování (koksování, visbreaking) spočívá v štěpení molekul uhlovodíku pouze teplem, kdežto u katalytického krakování vedle tepla působí i katalyzátory. Základ katalyzátorů v procesech fluidního i termoforového katalytického krakování tvoří aluminosilikáty (hlinitokřemičitany), které mají vysokou tepelnou odolnost, až 400 °C. [23] Využívané katalyzátory tvoří iontové reakce, za kterých jsou z uhlovodíků vytvářeny karboniové ionty, podléhající sekundární reakci štěpení uhlíkových vazeb. [25]

⁸Poměr vodíku ku uhlíku v uhlovodících, tedy organických sloučeninách pouze atomů vodíku a uhlíku, získávaných rafinací ropy.

Historie, vývoj a aplikace

V první polovině minulého století se s rozvojem automobilového průmyslu začaly více zvyšovat požadavky na kvalitu motorových paliv. Paliva získaná katalytickým krakováním však těmto požadavkům přestávaly vyhovovat a s tím se podnítil rozvoj obecně účinnější technologie hydrokrakování, kdy byl do reakce přiváděn vodík. Jedním z prvních rafinérských závodů, kde se hydrokrakování uplatnilo byl uveden do provozu v roce 1927 ve východoněmeckém městě Leuna. [24] Hydrogenace hnědého uhlí a hnědohelného dehtu byla prováděna především pro komerční účely a kapacita výroby konečných produktů činila ve válečných letech až 600 000 tun ročně. Z konečných produktů bylo 60% leteckého a automobilového benzínu a 40% motorové nafty. [26] Jako katalyzátor byl v jednostupňové jednotce použit sulfid wolframu (WS_2). Za vysokých reakčních tlaků ($\approx 20 \div 30$ MPa) katalyzátor vykazoval velmi vysokou účinnost, kdy uhlí, dusík a kyslík a ostatní vstupní suroviny byly prakticky zcela převedeny na lehké frakce. V druhé polovině 20. století se procesy hydrokrakování staly ekonomicky výhodnějšími kvůli změně a zdokonalení používaných katalyzátorů. To umožnilo zařízením pracovat při podstatně nižších tlacích, v rozmezí přibližně $7 \div 15$ MPa. [24]

Hydrokrakování lze kromě zpracování těžkých frakcí na motorový benzin, naftu, petrolej a topné oleje využít také na výrobu hydrogenovaného vakuového destilátu⁹, který slouží jako vstupní surovina pro výrobu mazacích olejů. Průběh těchto dvou procesů se liší ve výstupu z frakční kolony. U mírného hydrokrakování je produktem olejový hydrokrakát, který dále putuje do jednotky vakuové destilace, v které jsou formovány mazací oleje. [23]

Chemické reakce a jejich podmínky

Při hydrokrakování jsou stejně jako při katalytickém krakování meziproduktem iontové reakce karboniové ionty, které jsou hydrogenovány za vysokých parciálních tlaků vodíku a následnými sekundárními reakcemi štěpeny za vzniku nízkomolekulárních produktů. Celý proces je pak nerozvětvenou řetězovou reakcí, která je velmi rozsáhlá. [24] V této práci bude upřednostněn popis samotného procesu fungování hydrokrakovacího zařízení, které může být buď jedno, nebo dvou stupňové.

Hlavní parametry probíhajících reakcí, jež mají vliv na konverzi¹⁰ vstupní suroviny jsou reakční teplota, tlak, poměr vodíku a suroviny a objemová rychlost. Data jsou převzata z publikace [23] a uvedeny v Tab. 2.1.

Parametr reakce	Hodnoty a jednotky
Teplota	$350 \div 450$ °C
Tlak	$5 \div 20$ MPa
Poměr vodíku a suroviny	$500 \div 1500$ $m^3_{\text{suroviny}}/m^3_{H_2}$
Objemová rychlost	$0,5 \div 2$ m^3_{suroviny}/h na 1 $m^3_{\text{katalyzátoru}}$

Tabulka 2.1: Reakční podmínky hydrokrakování [23].

Hydrokrakování probíhá v relativně intervalu nízkých *teplot*, kvůli využívání katalyzátorů. Ty jsou obdobně jako u katalytického krakování silně kyselé aluminosilikáty,

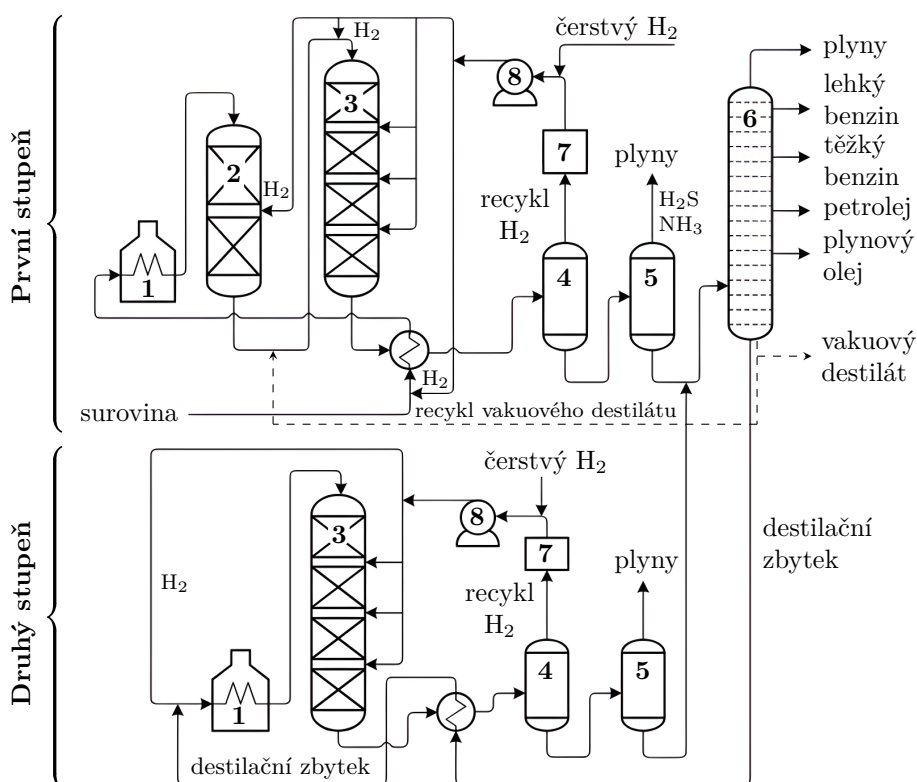
⁹Tento proces je také často nazýván „mírné hydrokrakování“.

¹⁰Konverze suroviny [hm.%] je v krakovacích procesech vyjádřena jako výtěžek produktů, které mají bod varu nižší než bod varu nejtěžší složky, která je získávána ve frakční koloně. [23]

kteří plní v procesu krakovací, neboli štěpící funkci. Vysoce kyselé katalyzátory jsou však citlivé na dusíkaté sloučeniny v surovině, které za reakčních podmínek rozkládají na amoniak a neutralizují kyselá místa. Hydrogenační reakce v procesu hydrokrakování pak zajišťují sulfidy wolframu, molybdenu, kobaltu, nebo niklu. Tyto aktivní složky pak chrání katalyzátory před kondenzačními reakcemi, které vedou k tvorbě koxu a následnému zpomalování reakce. Tvorba a usazování koxu na katalyzátorech je také omezena velkým *tlakem* při hydrogenačních reakcích, který zároveň zvyšuje konverzi vstupních surovin na lehčí ropné frakce. [23, 24]

2.4.1.2 Hydrokrakování vakuových destilátů

Hydrokrakování vakuových destilátů se provádí ve dvou základních konfiguracích, z čehož jednostupňová konfigurace hydrokrakovacího zařízení je nejjednodušší z hlediska uspořádání reaktorové části. Hlavním rozdílem mezi jednostupňovým a dvoustupňovým hydrokrakováním je opětovné využití destilačního zbytku vystupujícího z frakční kolony (6) po prvním hydrokrakování. Dvoustupňový proces hydrokrakování se pak využívá převážně za účelem výroby lehkých a těžkých benzinů. [23] Celé schéma níže popsaných procesů je graficky znázorněno na Obr. 2.4 i s oddělením procesů.



Obrázek 2.4: Schéma jednostupňového a dvoustupňového hydrokrakování [23].

(1 - pec, 2 - hydrogenační reaktor, 3 - hydrokrakovací reaktor, 4 - vysokotlakový separátor, 5 - nízkotlakový separátor, 6 - frakční kolona, 7 - vypírka kyselých plynů, 8 - vodíkový kompresor)

V první fázi procesu se surovina v podobě vakuových destilátů smísí s recyklovaným přebytkem vodíku a po předehřátí (1) na požadovanou teplotu vstupuje do hydrogenačního reaktoru prvního stupně (2). V reaktoru dochází za působení

katalyzátorů k desulfuračním a denitrogenačním exotermním reakcím. Po výstupu uhlovodíků z hydrogenačního reaktoru, je před dalším procesem nutné chlazení, které se provádí vháněním chladicích plynů mezi lože katalyzátoru. Poté již následuje nástřik do hydrokrakovacího reaktoru (3), kde probíhají výše zmíněné chemické reakce hydrokrakování. Vystupující zkapalněné uhlovodíky dále vstupují do dvojice vysokotlakého (4) a nízkotlakého separátoru (5). Ve vysokotlakém separátoru dochází k uvolňování přebytku vodíku a jeho recyklaci zpět do oběhu na začátek procesu. V nízkotlakém separátoru dochází k odstranění nežádoucích plynů z produktu, jako je sirovodík a amoniak. Poté již následuje průchod produktu přes frakční kolonu (6), kde se dělí na plyny, lehké a těžké benziny, petrolej, plynový olej a lehký vakuový destilát, který se obdobně jako přebytečný vodík vhání zpět do reaktoru. [23, 24]

V druhém stupni hydrokrakovací jednotky pak není obsažen hydrogenační reaktor kvůli nízkému obsahu již vyseparovaných sírných a dusíkatých složek. Separace výstupních uhlovodíků pak probíhá společně ve frakční koloně (6) s produkty z prvního hydrokrakovacího reaktoru. [23]

Tyto konfigurace našly uplatnění v případech, kdy je požadována konverze suroviny na jeden průchod v intervalu $40 \div 70$ hm.% a kde je požadavek na zpracovávání vakuového destilátu na paliva a na hydrogenovaný vakuový zbytek, který se dále používá v procesech fluidního katalytického krakování. [23]



Obrázek 2.5: Hydrokrakovací jednotka v Litvínově - Záluží [27].

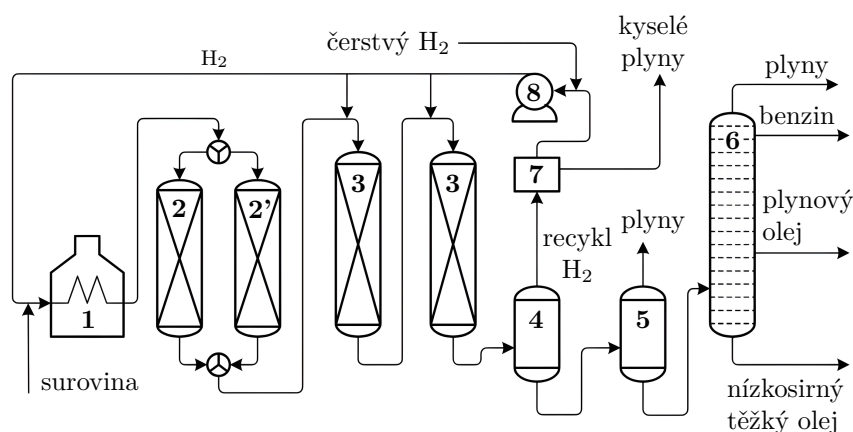
Hydrokrakovací jednotku provozuje v České republice firma *Orlen Unipetrol RPA s.r.o.* (dříve *Česká rafinérská a.s.*) v Litvínově - Záluží. Jednotka na Obr. 2.5, je dimenzovaná na výkon až $160 t_{\text{produktů}}/\text{hodinu}$ a konečnou konverzí pohybující se v rozsahu $41 \div 74$ hm.%. [28]

2.4.1.3 Hydrokrakování vakuových zbytků

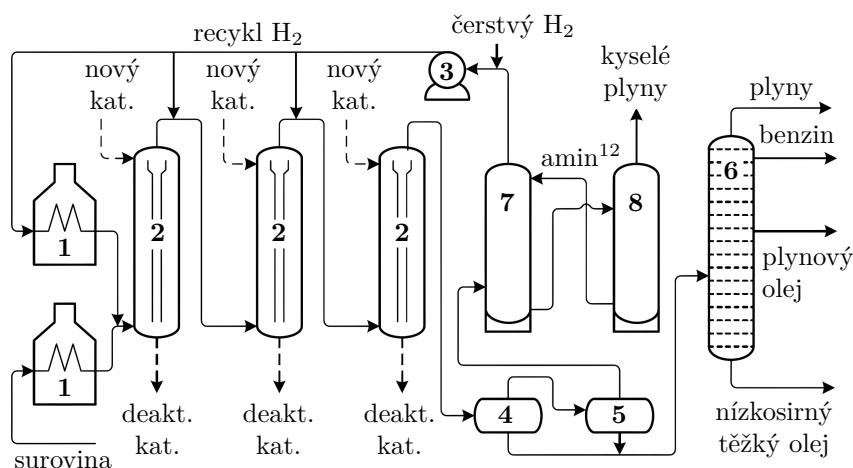
Rozdíl mezi procesy hydrokrakování vakuových destilátů a vakuových zbytků spočívá především ve volbě vstupní suroviny a konstrukci reaktorů. Suroviny - vakuové zbytky jsou velmi těžké ropné frakce (např. mazut) vystupující z vakuové destilace ropy, které obsahují zbytky kovů (nejčastěji vanad, nikl a železo) a atomy síry, dusíku a kyslíku. Tyto prvky by v reaktorech, zmiňovaných v přecházející kapitole, způsobovaly tzv. deaktivování katalyzátorů¹¹, kvůli kterému by bylo nutné často provádět odstávky jednotek za účelem regenerace, nebo výměny katalyzátorů. [23, 29]

¹¹Deaktivací katalyzátoru rozumíme usazování nečistot v podobě kovů a uvolňovaných uhlíkatých částí na povrchu katalyzátorových loží (koksování). [23]

Konstrukce hydrokrakovacích reaktorů se nejčastěji provádí ve konfiguraci s pevným ložem katalyzátoru a s ložem fluidním. U první varianty jsou před hlavní hydrokrakovací reaktory umístěny tzv. ochranné reaktory, které slouží k částečnému odbourávání katalyzátorům škodících látek. Ochranné reaktory se pak umísťují zpravidla ve dvojici, kdy jeden plní funkci produkční a druhý je záložní. K přepnutí nástřiku suroviny do záložního reaktoru dojde tehdy, kdy je plně deaktivován katalyzátor produkčního (primárního) reaktoru. V mezidobě se katalyzátor produkčního reaktoru vymění, nebo regeneruje. Po výstupu z ochranných reaktorů se již jedná o stejný proces jako hydrokrakování vakuových destilátů s výjimkou toho, že ropná frakce prochází dvojicí hydrokrakovacích reaktorů, pro splnění požadované konverze. [23]



Obrázek 2.6: Schéma hydrokrakování frakcí v reaktorech s **pevným ložem** [23]. (1 - pec, 2 - produkční ochranný reaktor, 2' - záložní ochranný reaktor, 3 - hydrokrakovací reaktory, 4 - vysokotlaký separátor, 5 - nízkotlaký separátor, 6 - frakční kolona, 7 - vypírka kyselých plynů, 8 - vodíkový kompresor)



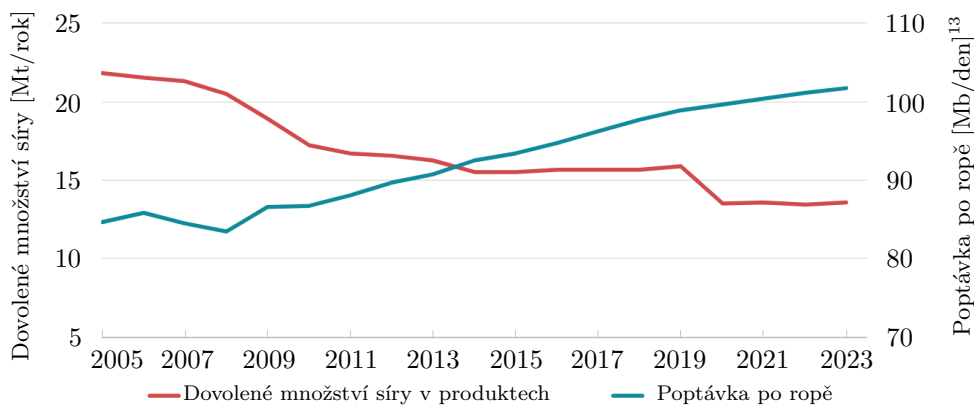
Obrázek 2.7: Schéma hydrokrakování frakcí v reaktorech s **fluidním ložem** [23]. (1 - pec, 2 - hydrokrakovací reaktor, 3 - vodíkový kompresor, 4 - vysokotlaký separátor, 5 - nízkotlaký separátor, 6 - frakční kolona, 7 - absorbér vypírky plynů, 8 - desorbér)

¹²Aminy jsou chemické látky podobné amoniaku kde jsou jeden, dva nebo všechny tři atomy vodíku jsou nahrazeny organickými skupinami (např. alkyly C_nH_{2n+1}). [30]

U varianty s fluidním ložem (Obr. 2.7) je udržován konstantní běh hydrokrakovacích reaktorů souvislým nahrazováním deaktivovaných katalyzátorů katalyzátory novými za plného provozu. Hydrokrakovací jednotka funguje velmi podobně jako v konfiguraci s pevným ložem (Obr. 2.6) s rozdílem toho, že nástřík suroviny společně s odvodem deaktivovaného katalyzátoru je prováděn spodem hydrokrakovacích reaktorů. Výhodou tohoto uspořádání je lepší kvalita a homogennost složení získaných produktů kvůli rovnoměrnému rozprostření katalytické směsi v reaktoru. [23, 29]

2.4.2 Odstranění nežádoucích složek z ropných frakcí

V ropných frakcích, které se používají na výrobu pohonných hmot, je velmi často přítomna síra ve formě siřných sloučenin, především pak sulfidů. Při spalování pohonných hmot v komoře spalovacího motoru pak dochází k uvolňování síry ve formě oxidu siřičitého (SO_2), který je jako jedovatý plyn nebezpečný pro životní prostředí. Dalším nezanedbatelným negativem je vlastnost siřných sloučenin působit jako katalytický jed, jak už na katalyzátory používané při výrobě pohonných hmot, tak i na katalyzátory výfukových plynů automobilů. [23]



Obrázek 2.8: Dovolený obsah síry v ropných produktech [14].

Již od minulého století je vyvíjen tlak na výrobce pohonných hmot, aby vyráběné pohonné hmoty, ale i ropné produkty obecně, odsiřovaly v co největším míře. Rafinérie jsou v současné době schopny odstranit síru a siřné sloučeniny z ropných produktů až ze 70%. Trend zpracování ropy a poptávky po ropných produktech se bude v postupu let dále zvyšovat, kdežto dovolený obsah síry v produktech naopak rapidně klesá, viz. Obr. 2.8. [14]

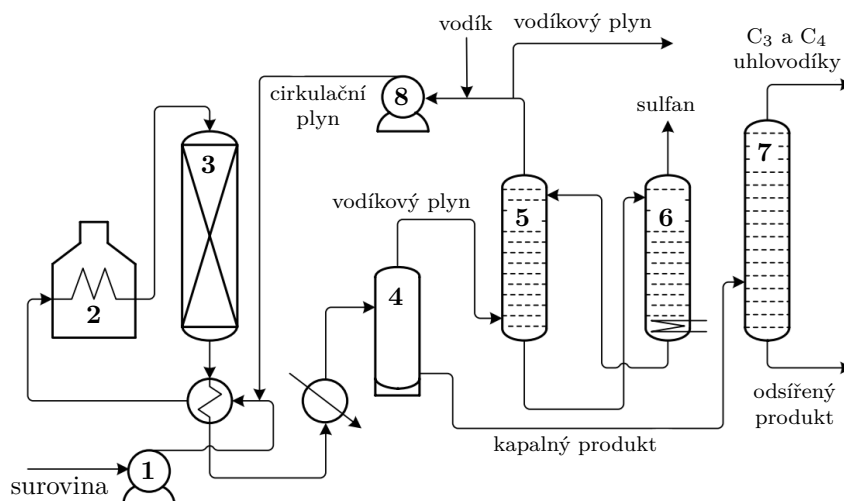
2.4.2.1 Hydrogenační rafinace

Nejvyužívanější technologií rafinace ropných frakcí je katalytická hydrogenační rafinace. Používá se pro odstranění většiny nežádoucích sloučenin síry, dusíku a kyslíku z paliv. Kromě univerzálnosti je další výhodou schopnost dosáhnout vysokých výtěžků rafinátu, pohybujících se v intervalu 94 ÷ 99 hm.% a nízké hustoty paliva. [23]

Produkty hydrogenační rafinace jsou bez přebytečných nenasycených molekul (např. olefinů), které by mohly ve větším množství způsobit oxidaci paliv. Takové palivo by mělo nižší cetanové číslo a tedy nižší tendenci ke vznícení. [11]

¹³Jednotka [Mb/den] reprezentuje objem v milionech barelů za den. 1 000 000 barelů ropy = 158 987,3 m³ = 158 987 300 l.

Schéma celého procesu hydrogenační rafinace frakcí s následujícím popisem procesů je znázorněno na Obr. 2.9.



Obrázek 2.9: Schéma hydrogenační rafinace frakcí [23].

(1 - nástříkové čerpadlo, 2 - trubková pec, 3 - hydrorafinační reaktor, 4 - separátor vodíku, 5 - absorbér, 6 - regenerátor, 7 - frakční kolona, 8 - vodíkový kompresor)

V první části procesu rafinace se surovina (většina frakcí, které jsou produktem hydrokrakování) smíchá s vodíkem a v trubkové peci (2) se zahřívá ve směsi s dalšími reakčními produkty na obvyklé reakční parametry uvedené v následující Tab. 2.2.

Parametr reakce	Hodnoty a jednotky
Teplota	340 ÷ 420 °C
Tlak	2 ÷ 6 MPa
Poměr vodíku a suroviny	200 m ³ _{suroviny} /m ³ _{H₂}
Objemová rychlost	5 m ³ _{suroviny} /h na 1 m ³ _{katalyzátoru}
Spotřeba vodíku na odsíření	0,8 m ³ _{H₂} /m ³ _{suroviny}

Tabulka 2.2: Reakční podmínky hydrogenační rafinace [11, 23].

V další části směs putuje do hydrorafinačního reaktoru (3) a po následném ochlazení a snížení tlaku se v separátoru (4) uvolní vodíkový plyn. Tento plyn se dále vede do dvojice absorberu a regenerátoru, kde se z něj vypírá sulfan a další kyselé oxidy síry. Část vodíkového plynu se recykluje a za přidání čerstvého vodíku putuje zpět do hydrorafinačního reaktoru. Nerecyklovaný vodíkový plyn se dá dále použít jako topný plyn v rafinérii nebo se z něj dá zpětně vyrobit čistý vodík způsoby uvedenými v následující kapitole práce. Již odsířené kapalné produkty se ze separátoru vedou do frakční kolony (7), kde produkt zbavuje přebytečných uhlovodíkových plynů. [23]

2.4.2.2 Hydrogenační dearomatizace

Dearomatizace je proces odstraňování aromatických uhlovodíků z ropných frakcí, především z benzinů a petrolejů. Aromatické uhlovodíky, přestože mají vysoké oktánové číslo a jsou tedy žádané v benzínech, jsou současně škodlivou složkou pro ovzduší kvůli jejich vysokým emisím uvolňujících se při spalování. V motorové naftě

aromatické sloučeniny také zhoršují spalovací vlastnosti tím, že snižují cetanové číslo. Jejich přítomnost je tedy čistě nežádoucí. [23]

Aromatické uhlovodíky nelze odstranit běžnou destilací, protože mají body varu velmi blízké bodům varu jiných žádoucích uhlovodíků v dané frakci. K jejich odstranění se používají hydrogenační procesy, při kterých se aromatické uhlovodíky přeměňují na cykloalkany. Tento proces, označovaný jako hydrogenační dearomatizace, je vratnou exotermní reakcí, která se provádí při nízkých teplotách, aby se maximalizoval vznik cykloalkanů. [23]

Při použití dvoustupňové jednotky dearomatizace frakcí lze dosáhnout výsledků znázorněných v Tab. 2.3. Při kombinaci této jednotky s jednotkou hydrogenační rafinace popsané v kapitole 2.4.2.1 lze dosáhnout i výrazného snížení obsahu síry a dusíku, popřípadě jejich oxidů a tím zvýšení cetanového čísla v tomto případě plynového oleje (produktu katalytického krakování). [23]

Parametr	Surovina	Produkt z prvního reaktoru	Produkt z druhého reaktoru
Hustota při 15 °C [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	942	873	856
Obsah S [$\text{mg}_S/\text{kg}_{\text{produktu}}$]	$1,6\cdot 10^4$	3	< 0,5
Obsah N [$\text{mg}_N/\text{kg}_{\text{produktu}}$]	$1,1\cdot 10^4$	1	< 0,5
Obsah aromátů [hm. %]	66	34	1,4
Cetanové číslo	27	45	54

Tabulka 2.3: Vlastnosti produktu dearomatizace plynového oleje z katalytického krakování [23].

Kapitola 3

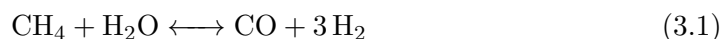
Výroba vodíku v rafinériích

Vodík může být produkován z fosilních paliv, biomasy nebo vody, případně z jejich směsí. V současné době je hlavním zdrojem pro výrobu vodíku zemní plyn, který se využívá v parních reformátorech. Zemní plyn představuje zdroj přibližně 63% celosvětové produkce vodíku (viz Obr. 1.1), při které se spotřebuje až $205 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ zemního plynu. Dalším významným zdrojem pro výrobu vodíku je uhlí, které má dominantní postavení zejména v Číně. [11] Dle odhadů IEA je známo, že uhlí přispívá k celosvětové produkci vodíku až 21%, přičemž se spotřebuje 205 Mt uhlí. V neposlední řadě lze vodík vyrábět také z ropných produktů, nebo meziproduktů které je výhodné zpracovávat rovnou v rafinériích. [14]

Přibližně dvě třetiny vyprodukovaného vodíku se vyrábějí přímo v rafinériích dále popsány dostupnými technologiemi, nebo jsou získávány přímo od dodavatelů. [14] Zbývající třetinovou část pak tvoří získávání vodíku jako vedlejšího produktu při jiných technologiích probíhajících v rafinériích, především pak katalytickým reformingem. [23]

3.1 Parní reformování zemního plynu

Využívání technologie parního reformování metanu (SMR), nebo vyšších uhlovodíků, se rozšířilo s dostupností zemního plynu ve vyspělých zemích kolem 60. let minulého století, kdy nahradila technologie založené na zpracovávání uhlí. Hlavní výhodou parního reformování je vlastnost metanu v přítomnosti kyslíku, nebo častěji používané vody tvořit při vysokých teplotách směs oxidu uhličitého a vodíku, nebo oxidu uhelnatého a vodíku. [11]

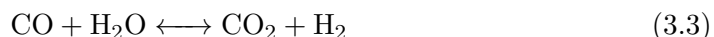


Tyto reakce jsou vysoce endotermní a probíhají v přítomnosti katalyzátoru na bázi niklu při následujících reakčních parametrech

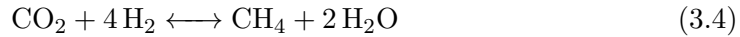
Parametr reakce	Hodnoty a jednotky
Teplota	750 ÷ 800 °C
Tlak	3 ÷ 5 MPa

Tabulka 3.1: Reakční podmínky SMR [23].

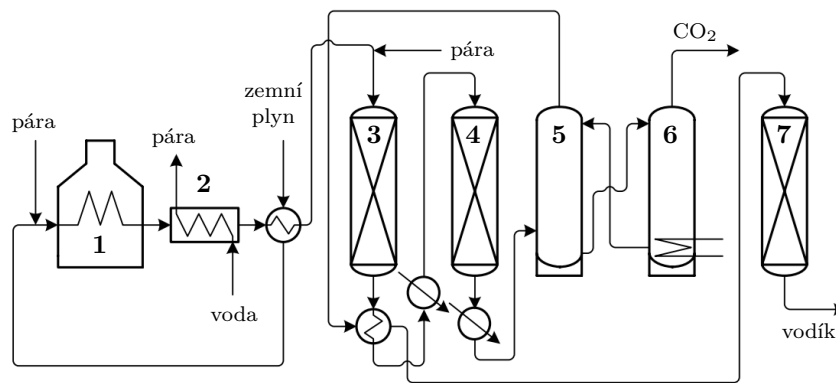
Vzniklý oxid uhelnatý je ve dvojici vysokoteplotního a nízkoteplotního konvertoru v reakci s vodní párou přeměňován na oxid uhličitý a vodík. Tento proces je popsán následující exotermní reakcí [23]



Oxid uhličitý je ve velké míře vypírán v absorberu ze směsi. Vzhledem k vysokým požadavkům na čistotu výstupního vodíku je nutné zbylý oxid uhličitý zpět převádět na metan v metanizéru. Tento poslední krok celého procesu výroby vodíku parním reformingem je založen na následující exotermní reakci, probíhající při teplotě 400 °C [23]



Výše popsáný proces je graficky znázorněn na schématu jednotky parního reformingu na Obr. 3.1. Jedná se o jednoduché stanice na výrobu vodíku, které se využívají v rafinériích např. ve Spojených státech amerických. [11, 31] Mají vysokou účinnost kvůli recyklaci vody, metanu a přebytečného tepla z některých reakcí. Parní reforming je jedním z nejrozšířenějších a nejvyvinutějších rafinérských procesů, který produkuje vodík o čistotě až 98%. [11, 23]

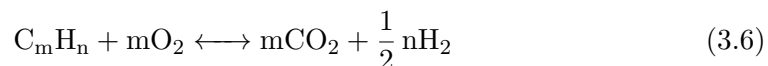
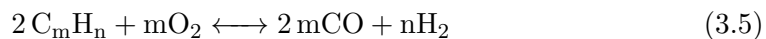


Obrázek 3.1: Schéma parního reformování zemního plynu [23].

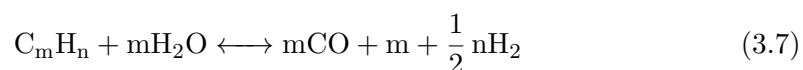
(1 - pec, 2 - kotel na výrobu páry, 3 - vysokoteplotní konvertor CO, 4 - nízkoteplotní konvertor CO, 5 - absorber CO₂, 6 - desorbér CO₂, 7 - metanizér)

3.2 Parciální oxidace těžkých ropných frakcí

Parciální, neboli částečnou, oxidací (POX) rozumíme nekatalytické spalování uhlovodíků C_nH_m (těžkých ropných frakcí z předchozích rafinérských procesů) s kyslíkem. Za působení tepla a kyslíku dochází k destrukci uhlíkových vazeb až na metan. Zplyňování uhlovodíků je vysoce exotermní reakcí, která se dá realizovat následovně. [11, 23]



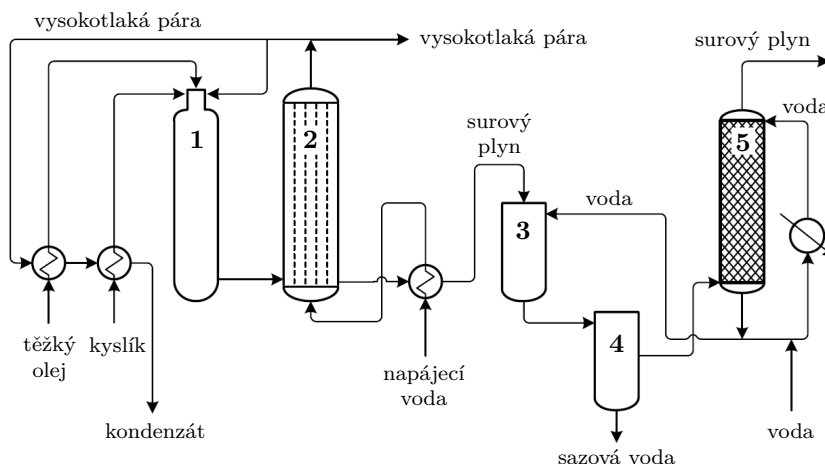
V případě zplyňování v přítomnosti vodní páry a kyslíku, část těžké ropné frakce reaguje s vodní párou za této endotermní reakce [23]



Tento způsob zplyňování vodní párou nejenže produkuje více vodíku ve srovnání s oxidačními reakcemi, ale zároveň snižuje teplotu vzniklých reakčních produktů z

1500 °C na přibližně 1350 °C při tlacích 3 ÷ 8 MPa. Mezi nevýhody se naopak řadí produkce sazí a sazové vody.

Jednotky parciální oxidace se dimenzují na vysoký produkční výkon a jsou úspornější a levnější než jednotky parního reformingu. Důležitá je kvalita vstupního kyslíku, který musí být o čistotě 95 ÷ 99%. [11, 23] Schéma jednotky parciální oxidace na které se vodík vyrábí pomocí kyslíku a vodní páry je na Obr. 3.2.



Obrázek 3.2: Schéma parciální oxidace těžkých ropných olejů [23].

(1 - zplyňovací reaktor, 2 - kotel na výrobu páry, 3 - chladič, 4 - separátor, 5 - pračka)

Do cihlami vyzděného zplyňovacího reaktoru (1) se přivádí kyslík společně s párou a těžkou ropnou frakcí, odkud se po proběhnutí reakcí horké plyny předávají do kotle (2). V kotli se vytváří vysokotlaká pára, kolem které proudí proud plynů, který dále putuje přes chladič (3) a separátor sazí (4). Z vodní pračky (5) vychází surový syntézní plyn, který se dále zpracovává pro účely rafinérie (viz. kapitola 2.4). [11, 23]

3.3 Elektrolýza vody

Obě výše zmíněné možnosti výroby vodíku v rafinériích produkují vodík **šedý**. Jednotky parního reformování v rafinériích ve Spojených státech amerických, jsou k roku 2021 zodpovědné za 9% všech vyprodukovaných emisí. Pro představu na 1 kg vyrobeného vodíku připadá zhruba 9 ÷ 12 kg vyprodukovaného oxidu uhličitého. [2] Možnou alternativou k částečnému omezení produkovaní emisí je přechod na výrobu **zeleného** vodíku elektrolýzou vody¹⁴.

Elektrolýza vody je procesem výroby vodíku, při kterém se voda v roztoku s elektrolytem rozkládá na vodík a kyslík za působení elektrické energie ($\approx 240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) takto [32]



Během vývoje procesu elektrolýzy, který započal už v 19. století, byly objeveny a primárně aplikovány tři typy technologií vodní elektrolýzy. [32]

- alkalická vodní elektrolýza
- elektrolýza s protonově vodivou membránou (PEM)

¹⁴Vodík lze požadovat za zelený pouze tehdy, když využívání elektrické energie pochází z obnovitelných zdrojů - v případě rafinérií nejčastěji ze solárních panelů.

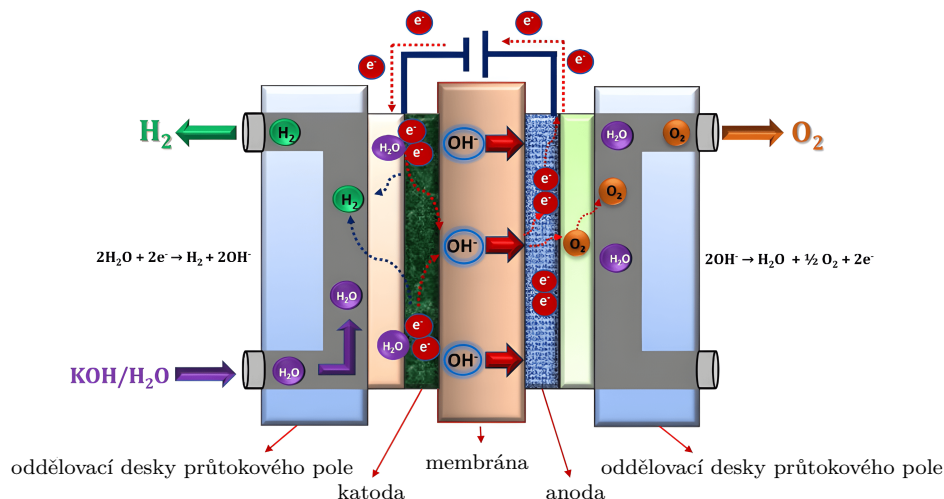
- elektrolýza s pevným oxidem¹⁵ (SOEC)

Princip dílčích technologií je stejný, avšak rozdíly jsou především v používání jiných elektrolytů, reakcí při jiných reakčních parametřích a vzniku iontů. [32]

Současná celková účinnost elektrolýzy vody se pohybuje mezi 50 ÷ 60%, v závislosti na použité technologii elektrolyzátoru. K produkci 1 kg vodíku je zapotřebí přibližně 9 l demineralizované vody a zhruba 50 kWh elektrické energie. [2]

3.3.1 Alkalická elektrolýza vody

Alkalická elektrolýza vody je jeden z nejstarších a nejlépe zavedených technologií pro průmyslovou výrobu vodíku. Alkalická elektrolýza probíhá při relativně nízkých teplotách (70 ÷ 90 °C) za přivádění elektrolytu ve formě koncentrovaného hydroxidu draselného (KOH). Při napájení stejnosměrným proudem dochází na straně katody k redukcí roztoku vody a elektrolytu na vodík. Na cestě k anodové straně prochází vzniklé hydroxidy (OH^-), které fungují jako nosič iontového náboje, porézní membránou z kompozitních materiálů, která zprostředkovává elektrochemickou reakci. Na straně anody dochází k oxidaci hydroxylových iontů na vodu a kyslík. [12, 32]



Obrázek 3.3: Schéma principu fungování alkalické elektrolýzy vody [32].

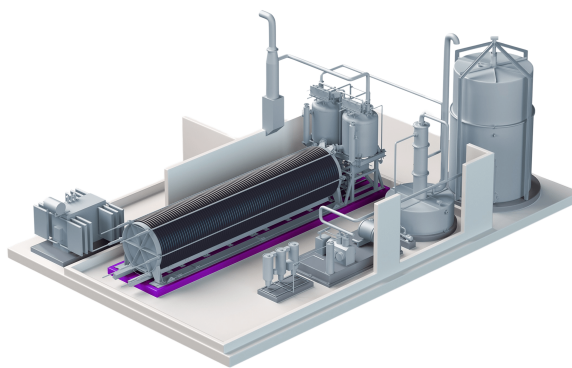
Elektrolyzátor fungující na tomto principu je znázorněn na Obr. 3.3, i s vypsáními probíhajícími reakcemi. Výroba vodíku na takovýchto elektrolyzátorách není finančně tak nákladná. Mezi další výhody se řadí využívání katalyzátoru který není žádným z vzácných, a tedy drahých prvků.

Mezi přední světové výrobce nejen elektrolyzátorů fungujících na principu alkalické elektrolýzy se řadí například norská firma *Nel ASA*. Jejich elektrolyzátor s obchodním názvem „Atmospheric Alkaline Electrolyser A485“ je schopný za hodinu vyprodukovat až 485 Nm³ vodíku o čistotě > 99%. To je ekvivalentem přibližně 1047 kg vodíku denně při spotřebě 4,5 kWh elektrické energie na vyrobený Nm³ vodíku. [33]

3.3.2 Elektrolýza s protonově vodivou membránou

PEM elektrolýza byla vyvinuta v druhé polovině 20. století, především z důvodu eliminace nevýhod, které má alkalická elektrolýza vody. Reakce na anodě a katodě

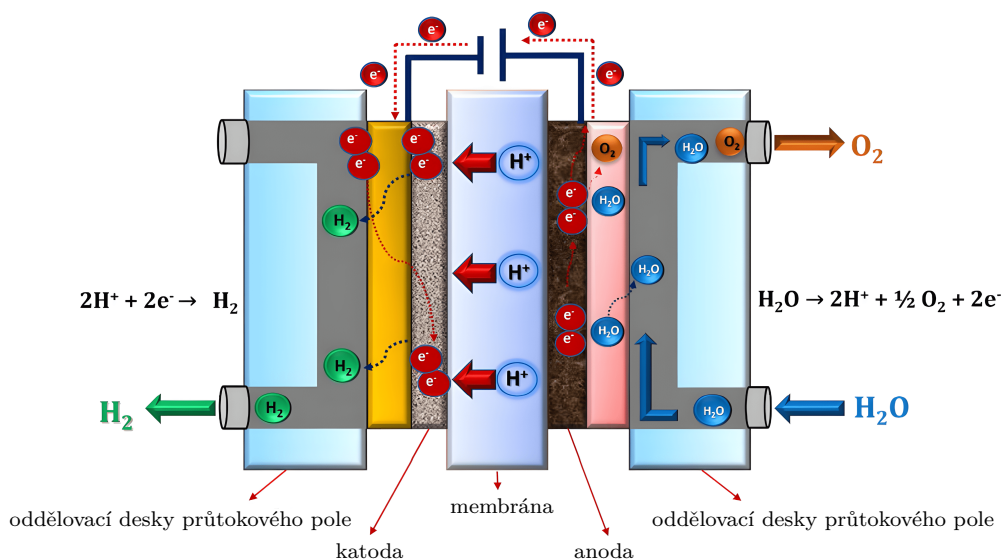
¹⁵V češtině se častěji používá název „vysokoteplotní elektrolýza“.



Obrázek 3.4: Alkalický elektrolyzátor „A485“ firmy Nel ASA [33].

probíhají ve vyšší rychlosti než u alkalické elektrolyzy kvůli vysoce aktivnímu povrchu katody (Pt) a anody (IrO_2) a nižší hodnotě pH elektrolytu. Další výhodou PEM elektrolyzy je úspora místa. Povrchy obou elektrod mohou být až 10x menší a i tak umožňují vyšší rychlosti probíhajících reakcí, která samozřejmě vede k dosažení vyšší účinnosti celého zařízení. [12, 32]

PEM elektrolyza vody probíhá při teplotách v rozmezí $30 \div 80 \text{ }^\circ\text{C}$ a velikosti provozního napětí $1,4 \div 2,5 \text{ V}$. Proces elektrolyzy začíná na anodové straně, kde dochází k rozkladu vody na kyslík, protony a elektrony. Zatímco je kyslík odváděn, protony procházejí membránou, která umožňuje průchod pouze kladně nabitým iontům, které putují katodovou stranu. Na katodě se protony redukují na vodík. [32]

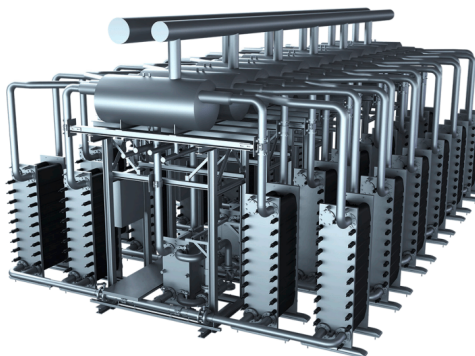


Obrázek 3.5: Schéma principu fungování PEM elektrolyzy vody [32].

Základní princip PEM elektrolyzátoru vody je znázorněn na Obr. 3.5 i s vypsáními probíhajícími reakcemi. Spotřeba elektrické energie je u metody PEM nižší, ale investiční náklady na pořízení PEM elektrolyzátoru jsou přibližně 1,5 krát vyšší než u alkalického elektrolyzátoru. To je způsobeno vysokými cenami použitých drahých kovů u elektrod a ostatních součástí. [32]

K významným globálním výrobcům, kteří se specializují nejen na elektrolyzátor protonově vodivou membránou, se řadí například německá společnost *Siemens Energy*

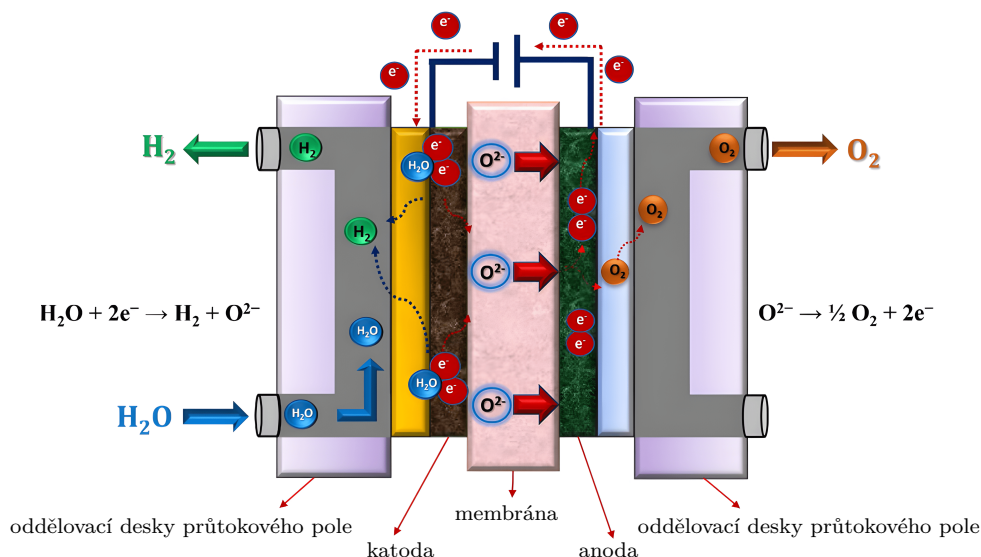
AG. Jejich elektrolyzátor s obchodním názvem „Silyzer 300“ je schopný produkovat $100 \div 2000$ kg vodíku za hodinu při účinnosti celého elektrolyzátoru až 75,5%. [34]



Obrázek 3.6: PEM elektrolyzátor „Silyzer 300“ firmy *Siemens Energy AG* [34].

3.3.3 Elektrolýza s pevným oxidem

Elektrolýza s pevným oxidem, na rozdíl od obou výše zmíněných technologií, probíhá v pásmu vysokých teplot $500 \div 850$ °C. Tento fakt přispívá ke zvýšení účinnosti, zlepšení reakční kinetiky a snížení spotřeby elektrické energie na štěpení vody, která je předehřívána tepelnou energií. Další výhodou této technologie je absence používání elektrod z ušlechtilých drahých kovů. Jako elektrolyt se používá sloučenina oxidu zirkoničitého (ZrO_2) a oxidu ytřího (Y_2O_3), který má vysoká iontová vodivost, jež implikuje dobrou chemickou a tepelnou stabilitu. [12, 32]



Obrázek 3.7: Schéma principu fungování SOEC elektrolyzátoru vody [32].

Proces elektrolyzy začíná na straně porézní katody, kde se molekuly vody redukují na vodík a kyslíkové ionty. Kyslíkové ionty následně putují přes membránu na anodovou stranu, kde za vzniku elektronů oxidují na kyslík. [32] Základní princip SOEC elektrolyzátoru je znázorněn na Obr. 3.7 i s vypsáním probíhajících reakcí.

Používání technologie elektrolýzy s pevným oxidem s sebou bohužel přináší i značné nevýhody. Cena používaných keramických materiálů, nízká životnost a doba provozu vede k méně častému využívání. Jedná se však o jednu z nejméně vyvinutých technologií s dobrým potenciálem na budoucí eliminování těchto nevýhod s probíhajícím průzkumem různých výzkumných institucí, které se snaží optimalizovat a vyrovnat náklady na výrobu vodíku. [32]

Německá společnost *Sunfire GmbH* patří mezi prominentní světové výrobce elektrolýzérů, včetně těch fungujících na principu pevného oxidu. Jako jedni z mála zaručují dlouhodobý provoz a účinnost až 84%. Při jmenovitém výkonu stejnosměrného proudu 2680 kW a spotřebě 3,6 kWh elektrické energie na vyrobený Nm³ vodíku je elektrolýzér „Sunfire-Hylink SOEC“ schopný produkovat až 750 Nm³ vodíku za hodinu. [35]



Obrázek 3.8: SOEC elektrolýzér „Sunfire-Hylink SOEC“ firmy *Sunfire GmbH* [35].

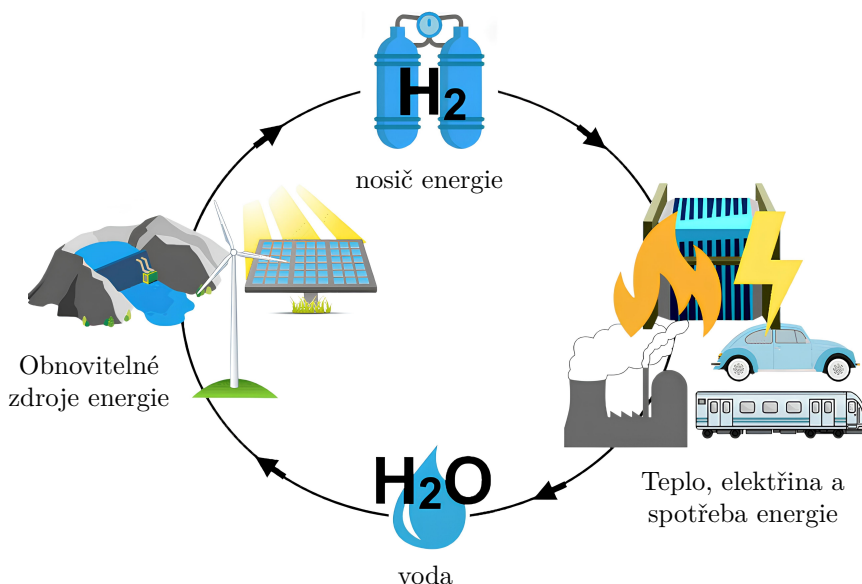
Kapitola 4

Aktuální projekty částečné dekarbonizace rafinérií

V současné době se stále více pozornosti upíná k technologiím elektrolýzy vody, jelikož výroba zeleného vodíku představuje klíčový prvek pro částečnou dekarbonizaci nejen rafinérského průmyslu. Používání vodíku v rafinérských procesech je zodpovědné za přibližně 20% celkových emisí vyprodukovaných z rafinérií, což představuje přibližně 230 Mt_{CO₂} za rok. [14] Částečné omezení a nahrazení výroby vodíku enviromentálně nešetrnými metodami, metodami „zelenými“ je z ekonomických důvodů zatím v současnosti omezeno na demonstrační projekty, které budou představeny dále v této kapitole. V této souvislosti je vhodné si v krátkosti představit koncept vodíkového hospodářství, který s probíranou problematikou klimatické zátěže úzce souvisí.

4.1 Vodíkové hospodářství

Koncept vodíkové ekonomiky je založen na myšlence výroby vodíku z elektrické energie generované z obnovitelných zdrojů energie v období jejího nadbytku a opačným převodem v době nedostatku. [12] Další myšlenkou vodíkového hospodářství je optimalizace spojení jaderného reaktoru a SOEC elektrolýzérů. Jaderné elektrárny produkují velkou tepelnou energii, který by se mohla využít pro elektrolýzér. [12]



Obrázek 4.1: Princip vodíkového hospodářství, převzato z [36].

Současným nedostatkem těchto myšlenek a jím podobným je však nedostatečná vodíková infrastruktura, tedy distribuční síť a velkokapacitní nízkoztrátové úložiště

vodíku a to nejen v rafinériích. [12] Rozvinutí této infrastruktury je bez státní podpory ve formě dotací takřka nemožné a v souvislosti s tím si Česká republika, prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu, stanovila v publikaci „Vodíková strategie České republiky“ [9] strategické cíle¹⁶, které mají pomoci dosáhnout částečné klimatické neutrality do roku 2050.

Dále je nutné zmínit, že se v nadcházejících letech bude i v Evropě prioritizovat dotační podpora právě projektů na rozvoj infrastruktury zeleného vodíku. Cílem je do roku 2030 postavit elektrolyzéry o celkovém výkonu až 40 GW v rámci EU a podpořit výstavbu dalších 40 GW elektrolyzérů mimo území EU pro navýšení dovozu. [2] Kromě rozšíření výrobní kapacity vodíku se očekává, že technologický pokrok a zvýšení účinnosti samotných elektrolyzérů přispějí ke snížení ceny zeleného vodíku.

4.2 Projekty dekarbonizace rafinérského průmyslu

Česká republika je vzhledem k absenci přístupu k moři odkázaná hlavně na obnovitelnou energii ze slunečního záření a větru. Projekt firmy *Orlen Unipetrol RPA s.r.o.* v Litvínově - Záluží představený v následující podkapitole realizuje využití elektrické energie získané právě fotovoltaickými panely na výrobu zeleného vodíku v elektrolyzéru. Ostatní evropské země mají v ohledu obnovitelné energie více možností. Pozornost bude věnována především na projekty v nizozemském Rotterdamu, kde leží největší námořní přístav v Evropě.

4.2.1 Orlen Unipetrol - Litvínov, Česká republika

Tuzemské rafinérie *Orlen Unipetrol* v Litvínově - Záluží, která je od roku 2004 ve vlastnictví polské petrochemické společnosti *PKN Orlen* [38], plánuje na přelomu let 2024 a 2025 začít stavět novou fotovoltaickou elektrárnu o instalovaném výkonu až 60 MW. Elektrická energie generovaná vlastními fotovoltaickými systémy však nebude dostatečná pro produkci zeleného vodíku. Z tohoto důvodu bude *Orlen Unipetrol* nakupovat zelenou energii také od externích dodavatelů, aby zajistil provoz elektrolyzéru i během nočních hodin. [37]



Obrázek 4.2: Letecký snímek rafinérie *Orlen Unipetrol* s přilehlým areálem [27].

¹⁶Dle článku [37] není vodíková strategie v praxi dostatečně implementovaná a momentálně prochází aktualizací.

Současně s tím byl v minulých letech oznámen projekt stavby elektrolyzéru, který by na svůj provoz využíval elektrickou energii ze zmíněné solární elektrárny. Elektrolyzér, jehož instalovaný výkon dosahuje až 26 MW, by měl po předpokládaném dokončení stavby v roce 2028 produkovat až 4,5 kt zeleného vodíku ročně. [39] Předpokládaná investice do celého komplexu v litvínovské rafinérii je ve výši až 3 miliard Kč. [40, 39] Celý areál má být postaven v areálu zaniklé vesnice Růžodol v těsné blízkosti tamní rafinérie, znázorněný na Obr. 4.2. [37]

Pro dekarbonizaci rafinérských a petrochemických aktivit firmy *Orlen Unipetrol* je potřeba dle dat samotné firmy dosáhnout do roku 2030 produkce přibližně 43,8 kt obnovitelného vodíku ročně. [40]

4.2.2 Zeeland Refinery - Nieuwdorp, Nizozemsko

Rafinérie „Zeeland“, která je ve vlastnictví firem *Total Energies* a *Lukoil*, leží v pobřežní průmyslové části vesnice Nieuwdorp, kde ročně vyprodukuje až 11,5 milionů tun produktů ročně. Mezi tyto produkty patří samozřejmě paliva, topné oleje, ale i rozpouštědla a suroviny pro výrobu plastů. [41]

Projekt této firmy na částečnou dekarbonizaci své rafinérie byl představen v roce 2021 a jeho cílem projektu je do roku 2026 postavit elektrolyzér o výkonu 150 MW s cílem produkovat až 21 kT vodíku ročně. [42] Společně s již vystavenou solární elektrárnou (viz. Obr. 4.3) o instalovaném výkonu přibližně 11 MW, která již nyní pokrývá spotřebu celé rafinérie z 22%, má projekt kvůli výborné volbě lokality potenciál na dekarbonizaci rafinérie. [41] Projekt je aktuálně ve fázi předběžného technického návrhu a má být dokončen v roce 2026. [42]



Obrázek 4.3: Solární park rafinérie „Zeeland“ [41].

Kromě již zmíněného projektu výroby obnovitelného vodíku má rafinérie „Zeeland“ projekt i na výrobu nízkouhlíkového, modrého, vodíku. Cílem tohoto projektu je snížení uhlíkových emisí produkovaných při výrobě vodíku ze zemního plynu pomocí technologií CCS až na polovinu oproti aktuálnímu stavu. Produkovaný oxid uhličitý má být v novém zařízení zachycován a zkapalňován. Zkapalněný oxid uhličitý se pak za pomoci lodní dopravy umístí do tzv. plynových polí v Severním moři, kde je trvale

uchováván. Projekt „Azur“, jak je nazýván podle barvy produkovaného vodíku, má být dokončen ve třetím čtvrtletí roku 2026. [41]

4.2.3 Shell Energy and Chemicals Park - Rotterdam, Nizozemsko

Dominantním subjektem mezi všemi zamýšlenými projekty v nizozemském přístavu je energetický park a rafinerie firmy *Shell*. Denně zde zpracují na 65 000 m³ ropy, ze které produkují převážně plynový olej a naftu. V přilehlých chemických závodech jsou produkovány rozpouštědla různých druhů. [43]

V areálu o ploše 5 5000 00 m² by měl v roce 2025 uveden do provozu jeden z největších závodů na výrobu zeleného vodíku v Evropě. Elektrolyzátor o výkonu 200 MW má produkovat až 80 t vodíku denně nejen pro potřeby rafinerie. Výkonný elektrolyzátor je samozřejmě zásobován elektrickou energií z mimopobřežních větrných elektráren v Severním moři, které z 80% vlastní také *Shell*. [44]

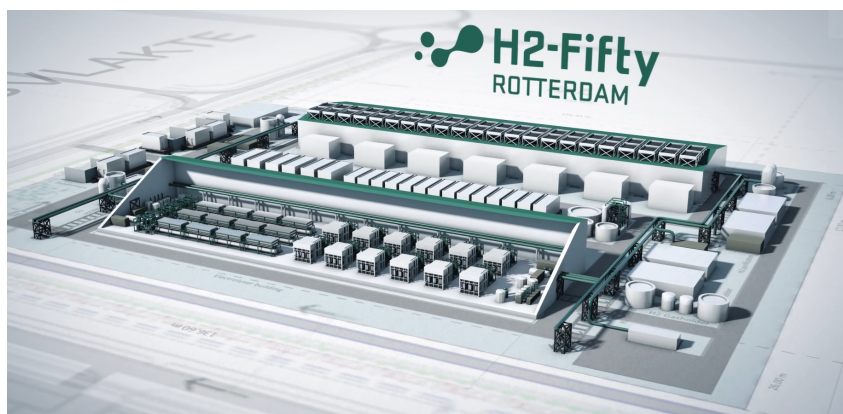


Obrázek 4.4: Vizualizace projektu „Holland Hydrogen 1“ firmy *Shell* [45].

Nahrazení produkce šedého vodíku environmentálně šetrnějším vodíkem zeleným může ročně zamezit vypuštění až 200 000 t oxidu uhličitého. [42]

4.2.4 British Petroleum - Rotterdam, Nizozemsko

Dalším významným subjektem operujícím v největším námořním přístavu v Evropě je nizozemská divize firmy *British Petroleum*. Ta společně s *Hydrogen Chemistry Company* představila v roce 2019 dosud největší projekt pod názvem „H2-Fifty“. H2-Fifty je významný environmentálně šetrný projekt zaměřený na produkci zeleného vodíku, který má za cíl podpořit vodíkovou strategii celého rotterdamského přístavu. Elektrolyzátor o výkonu až 250 MW s roční produkcí 40 kt částečně omezí uhlíkovou stopu tamní rafinerie, ale i ostatních průmyslových odvětví v rotterdamském přístavu a širším regionu Beneluxu. [46] V rafinerii *British Petroleum* se vodík využívá primárně na hydrogenační rafinaci ropných produktů. [42]



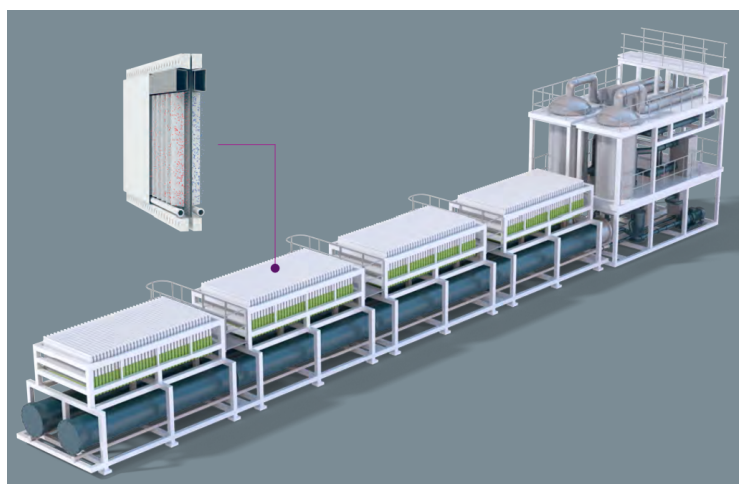
Obrázek 4.5: Vizualizace projektu „H2-Fifty“ firmy bp & HyCC [47].

Protože je zelený vodík ze své definice vyráběný z elektrické energie pocházející z obnovitelných zdrojů energie, může tento projekt snížit vypouštění oxidu uhličitého do ovzduší z rafinérie *British Petroleum* až o 300 000 t ročně. Projekt je aktuálně ve fázi implementace a náklady na výstavbu se pohybují v intervalu 225 ÷ 300 milionů eur. [42]

4.2.5 Neste - Porvoo, Finsko

Na jihu Finska v přístavním městě Porvoo provozuje tammí společnost *Neste* rafinérii, která má výrobní kapacitu přibližně 1 200 000 t ropných produktů ročně. Cílem této společnosti je společně s jejími partnery dosáhnout uhlíkové neutrality do roku 2040 a stát se jednou z nejudržitelnějších rafinérií v Evropě. [48]

Rafinérie, jež využívá i lokální fotovoltaické elektrárny pro dodávku elektrické energie [49], produkuje ročně přibližně 2 800 000 t oxidu uhličitého. Rafinérii čeká částečné zmírnění nepříznivého environmentálního dopadu v roce 2026, kdy má být uveden do provozu elektrolyzátor o výkonu 120 MW, který bude rafinérii zásobovat zeleným vodíkem. [50] Projekt, který vznikl teprve v roce 2023, má v plánu implementovat 6 jednotek elektrolyzátoru „scalum“ německé firmy *thyssenkrupp nucera*. [51] Každá z nich je schopná produkovat až 4000 Nm³ vodíku za hodinu. Jednotky jsou kompaktní, dají se řadit za sebe až do výkonu 1 GW. [52]



Obrázek 4.6: Elektrolyzátor „scalum“ firmy *thyssenkrupp nucera* [52].

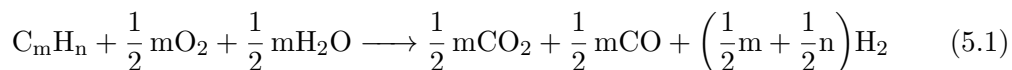
Kapitola 5

Analýza dekarbonizace výroby vodíku v rafinérii

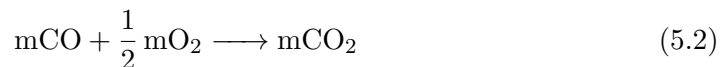
Praktická část této bakalářské práce je rozdělena na dvě části. V první části bude odhadnuta produkce CO₂ na kilogram vyrobeného vodíku na jednotce parciální oxidace při zplyňování těžkých topných olejů. V druhé části bude provedeno naznačení částečné i úplné dekarbonizace modelové výroby vodíku v rafinérii, tedy nahrazení výroby šedého vodíku z jednotky parciální oxidace vodíkem pocházejícího z elektrolyzérů za využití elektrické energie pocházející z lokální solární elektrárny. Výpočet bude proveden na základně dat z výše zmiňované tuzemské rafinérie *Orlen Unipetrol*.

5.1 Model jednotky parciální oxidace těžkých topných olejů

Vodík, který je převážně určen pro potřeby rafinérie, je vyráběn na jednotce parciální oxidace, jejíž fungování je popsáno v teoretické části práce. Pro správné určení reaktantů a produktů parciální oxidace těžkých topných olejů TTO bude sestaven zjednodušený model parciální oxidace kyslíkem a vodní parou s využitím rovnic (3.6) a (3.7). Bude uvažován souběžný průběh reakcí a poměr vstupujícího kyslíku a vody 1:1 mol. Zmíněné rovnice tedy lze sečíst a zjednodušit na tvar



Dále je nutné předpokládat, že vzniklý oxid uhelnatý reaguje s kyslíkem a tvoří oxid uhličitý dle této reakce



Nyní lze tyto rovnice sečíst a výsledná rovnice pro parciální oxidaci bude mít tvar



Pro další výpočty je vhodné zavést koeficienty, které zjednoduší prezentaci výsledků. Rovnici lze tedy upravit například následovně



kde koeficienty x, y a z jsou zavedeny takto

$$x = \frac{2}{3} m \quad \wedge \quad y = m \quad \wedge \quad z = \frac{2}{3} m + \frac{1}{2} n \quad (5.5)$$

Do jednotky parciální oxidace vstupuje těžký topný olej, jehož přesné složení není známo. Jedná se o těžký uhlovodík nízké kvality, jejichž délka řetězce uhlíkových atomů může být v rozmezí $12 \div 70$. [53] Pro zjednodušení následujících výpočtu byl těžký topný olej reprezentován variantně jako *oktadekan* $C_{18}H_{38}$ s teplotou varu 317 °C [54] a *heneikosan* $C_{21}H_{44}$ s teplotou varu 356 °C [55]. Pro tyto náhrady TTO lze vypočítat koeficienty x, y a z dle rovnic (5.1) takto

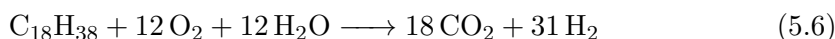
Uhlovodík	Koef. m	Koef. n	Koef. x	Koef. y	Koef. z
oktadekan $C_{18}H_{38}$	18	38	12	18	31
heneisokan $C_{21}H_{44}$	21	44	14	21	36

Tabulka 5.1: Koeficienty uhlovodíků

V následujících podkapitolách bude za využití znalosti reakce (5.3), resp. (5.4) vypočteno, kolik bude vyprodukováno oxidu uhličitého vztaženo na jeden kilogram vyrobeného vodíku metodou parciální oxidace TTO.

5.1.1 Uvažování oktadekanu jako modelu suroviny

Pro uhlovodík $C_{18}H_{38}$, systematickým názvem „oktadekan“, platí dle Tab. 5.1 následující rovnice rozkladu



Zvyklostí nejen v rafinérském průmyslu bývá uvádět množství produktu v jednotkách hmotnosti, tedy kilogramech a jeho násobcích. Bude tedy proveden přepčet z látkového množství na kilogramy, za znalosti následujícího vztahu

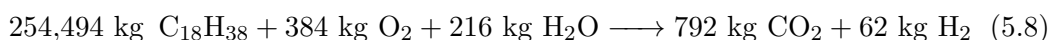
$$M = \frac{m}{n} \Rightarrow m = M \cdot n \quad [kg] = [kg \cdot kmol^{-1}] \cdot [kmol] \quad (5.7)$$

Pro výpočet esenciální molární hmotnosti M látek jsou běžně dostupné v chemických tabulkách. Výčet potřebných pro následující výpočty je uveden v Tab. 5.2

Látka	Molární hmotnost M [$kg \cdot kmol^{-1}$]	Zdroj
oktadekan $C_{18}H_{38}$	254,494	[54]
heneisokan $C_{21}H_{44}$	296,574	[55]
kyslík O_2	32	[56]
voda H_2O	18	[57]
oxid uhličitéý CO_2	44	[58]
vodík H_2	2	[59]

Tabulka 5.2: Molární hmotnosti všech reaktantů a produktů

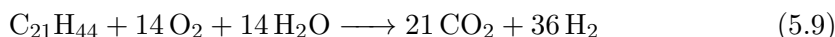
Rovnici (5.6) lze s využitím molárních hmotností v Tab. 5.2 a vztahu 5.1.1 přepsat takto:



Úpravou této rovnice lze zjistit, že z 1 kg oktadekanu, lze vyprodukovat 0,242 kg vodíku a 3,112 kg oxidu uhličitého. Nebo také na 1 kg vyrobeného vodíku připadá 12,75 kg vyprodukovaného oxidu uhličitého.

5.1.2 Uvažování heneisokanu jako modelu suroviny

V této podkapitole bude proveden stejný výpočet jako v předchozí podkapitole, se změnou pouze v použitém modelu suroviny v tomto případě tedy uhlovodíku $C_{21}H_{44}$ se systematickým názvem „heneisokan“. Rovnice rozkladu má tedy tvar



v roznásobeném tvaru a přepočtu na kilogramy

$$296,574 \text{ kg } C_{18}H_{38} + 448 \text{ kg } O_2 + 252 \text{ kg } H_2O \longrightarrow 924 \text{ kg } CO_2 + 72 \text{ kg } H_2 \quad (5.10)$$

Z této rovnice vyplývá, že na 1 kg heneisokanu připadá vyrobených 0,243 kg vodíku a 3,19 kg oxidu uhličitého. Na 1 kg vyrobeného vodíku pak připadá 12,83 kg vyprodukovaného oxidu uhličitého.

5.1.3 Vyhodnocení vlivu modelové suroviny pro výrobu vodíku parciální oxidací těžkých topných olejů

Rozdíl mezi uvažováním oktadekanu a heneisokanu jako modelové suroviny pro parciální oxidaci je zanedbatelný. Hodnoty vyprodukovaného oxidu uhličitého na 1 kg vyrobeného vodíku se od sebe liší o $\approx 0,6\%$. Pro následující výpočty budou zvoleny výsledky oktadekanu. V následující kapitole budou tyto výsledky důležité pro stanovení velikosti znečištění životního prostředí vypuštěním oxidu uhličitého do ovzduší, při částečném, nebo úplném nahrazení výroby vodíku pomocí elektrolýzy.

5.2 Nahrazení výroby vodíku elektrolýzou vody

Litvínovská rafinérie má Ministerstvem životního prostředí České republiky dle IPPC způsobu regulace průmyslových činností stanovenou maximální dovolenou produkci vodíku zplyňováním mazutu, resp. $TTO 960 \cdot 10^6 \text{ Nm}_{H_2}^3/\text{rok}$. [60] Při znalosti hustoty vodíku $0,089 \text{ kg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ lze dopočítat dovolenou produkci vodíku v kilogramech. [8]

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V = 0,089 \cdot 960 \cdot 10^6 = 85\,440 \text{ t} \quad (5.11)$$

Ze zprávy o trvale udržitelném rozvoji skupiny *Orlen Unipetrol* za rok 2022 [40] vyplývá, že metodou parciální oxidace TTO vyrobí v litvínovské rafinérii 80 000 t vodíku ročně. V následujících výpočtech bude proveden návrh částečné a úplné dekarbonizace litvínovské rafinérie pomocí PEM elektrolýzérů, které by potenciálně nahradily produkci 80 000 t vodíku ročně z 5%, 10%, 15% a 100% roční produkce.

5.2.1 Návrh elektrolýzérů

Nejprve je nutné stanovit předpokládanou produkci obnovitelného vodíku při nahrazení z 5%, 10%, 15% a 100%. Tato produkce je uvedena v Tab. 5.3, kde přepočet z t_{H_2}/rok na $\text{Nm}_{H_2}^3/\text{rok}$ je určen dle definice hustoty látky takto

$$V [\text{Nm}_{H_2}^3/\text{rok}] = \frac{m [t_{H_2}/\text{rok}]}{\rho} \quad (5.12)$$

Náhrada obnovitelným vodíkem	5%	10%
Předpokládaná prod. [t_{H_2} /rok]	4 000	8 000
Předpokládaná prod. [$Nm^3_{H_2}$ /rok]	44 469 914	88 939 828

Náhrada obnovitelným vodíkem	15%	100%
Předpokládaná prod. [t_{H_2} /rok]	12 000	80 000
Předpokládaná prod. [$Nm^3_{H_2}$ /rok]	133 409 742	889 398 281

Tabulka 5.3: Roční produkce zeleného vodíku

Při uvažování předběžného počtu 8000 provozních hodin elektrolyzáru v roce lze zjistit předpokládanou produkci vodíku vztáženou na 1 provozní hodinu.

Náhrada obnovitelným vodíkem	5%	10%	15%	100%
Předpokládaná prod. [t_{H_2} /h]	500	1 000	1 500	10 000
Předpokládaná prod. [$Nm^3_{H_2}$ /h]	5559	11 117	16 676	111 175

Tabulka 5.4: Hodinová produkce vodíku zeleného vodíku

Na tyto hodnoty byly dimenzovány velikost a počet elektrolyzáru. Elektrolyzáry byly vybrány z řady „M“ PEM elektrolyzáru společnosti *Nel ASA* [61].

Náhrada obnovitelným vodíkem	5%	10%	15%	100%
Předpokládaná prod. [$Nm^3_{H_2}$ /h]	5 559	11 117	16 676	111 175
2x PEM elektrolyzáru M3000 [$Nm^3_{H_2}$ /h]	5 904			
3x PEM elektrolyzáru M4000 [$Nm^3_{H_2}$ /h]		11 808		
6x PEM elektrolyzáru M3000 [$Nm^3_{H_2}$ /h]			17 712	
23x PEM elektrolyzáru M5000 [$Nm^3_{H_2}$ /h]				113 160

Tabulka 5.5: Předpokládaná a nominální a hodinová produkce vodíku vybraných elektrolyzáru

Po zvolení elektrolyzáru je nutné aktualizovat počet provozních hodin pro instalovanou kapacitu elektrolyzáru na reálnou hodnotu, která se stanoví podílem předpokládané roční produkce vodíku a výrobní kapacity jednotky elektrolyzáru.

Náhrada obnovitelným vodíkem	5%	10%
Předpokládaná prod. [$Nm^3_{H_2}$ /rok]	44 469 914	88 939 828
Výrobní kap. elektrolyzáru [$Nm^3_{H_2}$ /h]	5 904	11 808
Provozní hodiny instalované kap.	7 532	7 532

Náhrada obnovitelným vodíkem	15%	100%
Předpokládaná prod. [$Nm^3_{H_2}$ /rok]	133 409 742	889 398 281
Výrobní kap. elektrolyzáru [$Nm^3_{H_2}$ /h]	17 712	113 160
Provozní hodiny instalované kap.	7 532	7 860

Tabulka 5.6: Stanovení počtu provozních hodin instalované kapacity

Z katalogového listu vybraných elektrolyzérů lze zjistit, že průměrná spotřeba elektrické energie na vystavěnou jednotky je 4,5 kWh/Nm³_{H₂}. Ze spotřeby a výrobní kapacity elektrolyzérů lze vypočítat výkon jednotlivých elektrolyzérů, potažmo celé jednotky v MW. Hodnoty pro všechny jednotky jsou uvedené v Tab. 5.7.

Náhrada obnovitelným vodíkem	5%	10%	15%	100%
Výrobní kap. elektrolyzérů [Nm ³ _{H₂} /h]	5 904	11 808	17 712	113 160
Spotřeba el. energie jednotky [kWh/Nm ³ _{H₂}]	4,5	4,5	4,5	4,5
Výkon jednotky elektrolyzérů [MW]	27	54	80	510

Tabulka 5.7: Stanovení výkonu elektrolyzérů

5.2.2 Celkové provozní náklady chodu elektrolyzérů

Do provozních nákladů jednotek PEM elektrolyzérů byly započteny pouze spotřebovaná elektrická energie a demineralizovaná voda, potřebná na uskutečnění reakce. Odpisy nebyly uvažovány. Celkovou spotřebu elektrické energie elektrolyzérů za rok lze vypočítat dle vztahu

$$\begin{aligned} \text{roční spotřeba el. energie} &= \frac{\text{produkce H}_2 \cdot \text{průměrná spotřeba jednotky}}{1000} \\ [\text{MWh/rok}] &= \frac{[\text{Nm}^3_{\text{H}_2}/\text{rok}] \cdot [\text{kWh}/\text{Nm}^3_{\text{H}_2}]}{1000} \end{aligned} \quad (5.13)$$

Spotřebu demineralizované vody lze určit z předpokládané roční produkce vodíku, za znalosti měrné spotřeby demineralizované vody, která činí 10 l/kg_{H₂}. [34] Hodnoty spotřeb elektrické energie a demineralizované vody jsou uvedeny v Tab. 5.8.

Náhrada obnovitelným vodíkem	5%	10%
Předpokládaná prod. [t _{H₂} /rok]	4 000	8 000
Předpokládaná prod. [Nm ³ _{H₂} /rok]	44 469 914	88 939 828
Spotřeba el. energie jednotky [kWh/Nm ³ _{H₂}]	4,5	4,5
Měrná spotřeba demin. vody [l/kg _{H₂}]	10	10
Roční spotřeba el. energie [MWh/rok]	200 115	400 229
Roční spotřeba demin. vody [l/rok]	40 000 000	80 000 000

Náhrada obnovitelným vodíkem	15%	100%
Předpokládaná prod. [t _{H₂} /rok]	12 000	80 000
Předpokládaná prod. [Nm ³ _{H₂} /rok]	133 409 742	889 398 281
Spotřeba el. energie jednotky [kWh/Nm ³ _{H₂}]	4,5	4,5
Měrná spotřeba demin. vody [l/kg _{H₂}]	10	10
Roční spotřeba el. energie [MWh/rok]	600 334	4 002 292
Roční spotřeba demin. vody [l/rok]	120 000 000	800 000 000

Tabulka 5.8: Spotřeba elektrické energie a demineralizované vody elektrolyzérů

Bude uvažována průměrná denní cena elektřiny v roce 2024 v ČR 2 265 Kč/MWh [62] a cena demineralizované vody při odběru 10 000 l 2,5 Kč/l bez DPH [63].

Za znalosti hodnot z Tab. 5.8 lze vypočítat částku za spotřebovanou elektrickou energií a demineralizovanou vodu, které v součtu dají celkové provozní náklady chodu elektrolyzérů. Tyto náklady jsou vypočteny a uvedeny v Tab 5.9.

Náhrada obnovitelným vodíkem	5%	10%
Částka za elektrickou energii [Kč/rok]	453 259 599	906 519 198
Částka za demin. vodu [Kč/rok]	100 000 000	200 000 000
Celkové provozní náklady [Kč/rok]	553 259 599	1 106 519 198

Náhrada obnovitelným vodíkem	15%	100%
Částka za elektrickou energii [Kč/rok]	1 359 778 797	9 065 191 977
Částka za demin. vodu [Kč/rok]	300 000 000	2 000 000 000
Celkové provozní náklady [Kč/rok]	1 659 778 797	11 065 191 977

Tabulka 5.9: Spotřeba elektrické energie a demineralizované vody elektrolyzérů

5.2.3 Náklady na snížení emisí oxidu uhličitého

Aby bylo možné zjistit potenciální náklady na snížení vypouštěného oxidu uhličitého při náhradě šedého vodíku zeleným vodíkem, je nutné od celkových provozních nákladů odečíst tržní cenu šedého vodíku vyprodukovaného parciální oxidací TTO. Dle Obr. 1.3 bude zvolena cena šedého vodíku 2 USD/kg_{H₂}, po přepočtu 47 Kč/kg_{H₂} [64]. Touto cenou bude vynásobena předpokládaná roční produkce zeleného vodíku a výsledná částka bude odečtena od celkových provozních nákladů.

Náhrada obnovitelným vodíkem	5%	10%
Předpokládaná prod. [t _{H₂} /rok]	4 000	8 000
Celkové provozní náklady [Kč/rok]	553 259 599	1 106 519 198
Cena vyprodukovaného vodíku [Kč/rok]	188 000 000	376 000 000
Náklady na snížení emisí CO ₂ [Kč/rok]	365 259 599	73 0519 198

Náhrada obnovitelným vodíkem	15%	100%
Předpokládaná prod. [t _{H₂} /rok]	12 000	80 000
Celkové provozní náklady [Kč/rok]	1 659 778 797	11 065 191 977
Cena vyprodukovaného vodíku [Kč/rok]	564 000 000	3 760 000 000
Náklady na snížení emisí CO ₂ [Kč/rok]	1 095 778 797	7 305 191 977

Tabulka 5.10: Náklady na snížení emisí CO₂

Z hodnoty vyprodukovaného oxidu uhličitého 12,75 kg_{CO₂}/kg_{H₂}, která byla odhadnuta v podkapitole 5.1.1 pro výrobu vodíku pomocí parciální oxidace, lze určit absolutní úsporu potenciálně vyprodukovaného oxidu uhličitého vynásobením této hodnoty předpokládanou roční produkcí vodíku. Výpočet je proveden v Tab. 5.11.

Náhrada obnovitelným vodíkem	5%	10%	15%	100%
Předpokládaná prod. [t _{H₂} /rok]	4 000	8 000	12 000	80 000
Uspořené CO ₂ [t _{CO₂} /rok]	51 000	102 000	153 000	1 020 000

Tabulka 5.11: Úspora potenciálně vyprodukovaného oxidu uhličitého

Měrné náklady na snížení emisí oxidu uhličitého se vypočítají se podle následujícího vztahu a dle definice by měly být stejné pro všechny případy, tedy 5%, 10%, 15% a 100% nahrazení produkce šedého vodíku zeleným vodíkem.

$$\begin{aligned} \text{náklady na ušetření} &= \frac{\text{náklady na snížení emisí}}{\text{uspořený oxid uhličitý}} \\ [\text{Kč}/\text{t}_{\text{CO}_2}] &= \frac{[\text{Kč}/\text{rok}]}{[\text{t}_{\text{CO}_2}/\text{rok}]} \end{aligned} \quad (5.14)$$

Po dosazení např. pro variantu 5% nahrazení produkce zeleným vodíkem (data viz. Tab. 5.10 a Tab. 5.11) tedy

$$\text{náklady na ušetření} = \frac{365\,259\,599}{51\,000} = 7\,162 \text{ Kč}/\text{t}_{\text{CO}_2} \quad (5.15)$$

5.2.4 Vyhodnocení dekarbonizace rafinérie

Částečná nebo úplná dekarbonizace rafinérie se společností při aktuální ceně energie nevyplatí. Při průměrné ceně emisní povolenky¹⁷ v roce 2024 1 678 Kč/t_{emisíCO₂} jsou náklady na odstranění oxidu uhličitého až 4, 1krát vyšší, než odhadnuté náklady které z rovnice (5.16) činí 7 162 Kč/t_{emisíCO₂}. Do nákladů navíc nebyly započítané prvotní investiční náklady na nákup elektrolyzérů a vybudování vodíkové infrastruktury.

Náklady na snížení emisí oxidu uhličitého rostou lineárně s procentuální náhradou produkce zeleným vodíkem až do 100%. Náklady mohou být optimalizovány při výstavbě lokální solární, nebo větrné elektrárny, která by vyráběla elektrickou energii s nižšími náklady. Názorný výpočet a odhad potřebné plochy lokální solární elektrárny, která by mohla být v blízkosti litvínovské rafinérie je proveden v následující podkapitole.

¹⁷Obchodování s emisními povolenkami v Evropské unii slouží jako nástroj k redukcí emisí skleníkových plynů v Evropě. [65]

5.2.5 Dimenzování solární elektrárny

Lokalita uvažovaná pro výstavbu solární elektrárny v Litvínově-Záluží je v blízkosti tamní rafinérie, viz. Obr. 4.2. Dle dat z katastru nemovitostí je areál ve vlastnictví společnosti *Orlen Unipetrol* a má výměru 1 641 367 m². [66]

Informace o pozemku

Parcelní číslo:	475/1
Obec:	Litvínov [567256]
Katastrální území:	Růžodol [686191]
Číslo LV:	2599
Výměra [m ²]:	1641367
Typ parcely:	Parcela katastru nemovitostí
Mapový list:	DKM
Určení výměry:	Ze souřadnic v S-JTSK
Způsob využití:	manipulační plocha
Druh pozemku:	ostatní plocha



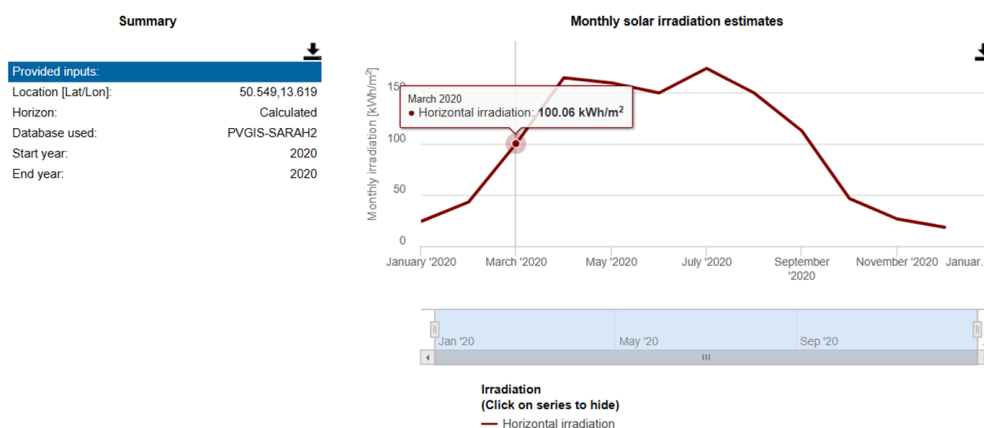
Sousední parcely

Vlastníci, jiní oprávnění

Vlastnické právo	Podíl
ORLEN Unipetrol a.s., Milevská 2095/5, Krč, 14000 Praha 4	

Obrázek 5.1: Informace o pozemku pro potenciální výstavbu solární elektrárny [66].

Bude-li uvažováno, že celá vyměřená plocha bude využita na výstavbu solární elektrárny, lze pomocí údajů o slunečním svitu dopadajícím na tuto lokalitu zjistit potenciální výkon solární elektrárny. Data o slunečním svitu jsou volně dostupné ve Fotovoltaickém a geografickém informačním systému (PVGIS), který spadá pod Evropskou komisi. [67] Pro danou lokalitu „Růžodol“ jsou v systému PVGIS dostupná tato data o slunečním záření za rok 2020



Obrázek 5.2: Informace o slunečním záření v lokalitě Růžodol [67].

Na Obr. 5.2 jsou z grafu vybrána data za měsíc březen. Jedná se o odhadnutou průměrnou roční hodnotu, protože v létě bude přebytek vyrobené elektrické energie ze solárních panelů a naopak v zimě bude rafinérie čerpat ze sítě. Osvětlení za měsíc březen v roce 2020 tedy potenciálně mohlo zajistit výrobu 100 kWh elektrické energie na 1 m² osvětlené plochy. Dle následujícího vztahu lze za znalosti celkové plochy

vypočítat, kolik by solární elektrárna vyrobila odhadem elektrické energie za rok.

$$\begin{aligned} E_{el.} &= \text{osvit} \cdot \text{plocha} = 100 \cdot 1\,641\,367 = 164\,136\,700 \text{ kWh} = 164\,138 \text{ MWh} \\ [\text{kWh}] &= [\text{kWh/m}^2] \cdot [\text{m}^2] \end{aligned} \tag{5.16}$$

5.2.6 Vyhodnocení důležitosti lokální solární elektrárny

V Tab. 5.8 jsou vypočteny roční spotřeby energie elektrolyzérů vyrábějící zelený vodík. Pokud by lokální solární elektrárna vyráběla 164 138 MWh elektrické energie ročně, pokryla by tuto spotřebu elektrické energie při nahrazení 5% výroby obnovitelným vodíkem z 82%. Při ceně elektrické energie od dodavatelů je výstavba lokální solární elektrárny pro dekarbonizaci rafinérie, i přes vysoké počáteční náklady, významně důležitá. Příklad byl proveden pro solární elektrárnu, avšak obdobný postup by následoval i při nahrazení odebírané elektrické energie lokální větrnou elektrárnou, které jsou častěji využívány v přístavních městech, jako je v předchozí kapitole zmíněný nizozemský Rotterdam.

Závěr

Cílem bakalářské práce bylo analyzovat potenciál vodíku jako nosiče energie a jeho využití v procesu rafinérií, na jeho výrobu v rafinériích „šedými“ i „zelenými“ metodami a především na dekarbonizaci rafinérií, tedy zbavení se závislosti na výrobě vodíku pomocí technologií, které využívají fosilní paliva.

První kapitola je věnována popisu vodíku, jeho fyzikálních vlastností a definicím jeho typů včetně cenového srovnání.

V druhé kapitole je popsáno jeho využití, zejména v rafinérském průmyslu. Současné využití vodíku a jeho budoucí potenciál se však značně liší. Dnes se vodík převážně používá jako surovina pro výrobu ostatních látek. Očekává se však, že v následujících letech se vodík stane důležitým energetickým nosičem, nejdříve v menších systémech a postupně i v celé energetické infrastruktuře. K dosažení těchto cílů bude nutné výrazně zvýšit produkci vodíku a zároveň splnit evropské cíle pro snižování emisí. [12]

Ve třetí kapitole je popsána výroba vodíku v rafinériích, tedy parním reformingem, parciální oxidací těžkých ropných frakcí a elektrolýzou vody.

Možnosti dekarbonizace rafinérie jsou popsány ve čtvrté kapitole, věnující se analyzovaným projektům v Evropě. Popisy tamních záměrů ukazují, že vodík může hrát klíčovou roli v dosažení uhlíkové neutrality v rafinérském sektoru. Zatímco některé společnosti vykazují významný pokrok směrem k dekarbonizaci, mnoho projektů je stále ve fázi pilotních studií nebo raných implementací.

Cesta za nejen evropskou nulovou klimatickou stopou je však spojena s významnými výzvami, cíly a náklady. Ty jsou analyzovány v poslední kapitole, která je věnována praktickému výpočtu a finálnímu vyhodnocení dekarbonizace rafinérie. Výpočty ukazují, že při parciální oxidaci těžkých topných olejů vzniká na 1 kilogram vyrobeného vodíku přibližně 12,83 kilogramů oxidu uhličitého. Nahrazení této technologie výrobou vodíku pomocí elektrolýzy, která by využívala energii z lokální solární elektrárny, by mohlo výrazně snížit emise CO₂. Navržená solární elektrárna s roční produkcí 164 138 MWh by pokryla až 82% energetických potřeb pro elektrolýzery, které by nahradily 5% současné výroby vodíku zeleným vodíkem, což by vedlo ke snížení emisí oxidu uhličitého až o 51 000 tun ročně.

Bibliografie

1. GREENWOOD, Norman Neill; EARNSHAW, Alan a JURŠÍK, František. *Chemie prvků*. Vyd. 1. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
2. ČESKÁ VODÍKOVÁ TECHNOLOGICKÁ PLATFORMA [HYTEP]. *Základní informace k vodíku* [online]. [cit. 2024-05-08]. Dostupné z: <https://www.hytep.cz/o-vodiku/ve-zkratce>.
3. KADRNOŽKA, Jaroslav. *Energie a globální oteplování: Země v proměnách při opatřování energie*. Vyd. 1. Brno: VUTIUM, 2006. ISBN 80-214-2919-4.
4. TŘEBICKÝ, Viktor; KHAJLOVÁ, Vladimíra; PAVELČÍK, Petr a PETRUCHA, Dan. *Metodika stanovení uhlíkové stopy podniku* [online]. Rudná: CI2, o.p.s., 2016 [cit. 2024-05-08]. ISBN 978-80-906341-3-8. Dostupné z: https://ci2.co.cz/sites/default/files/souboryredakce/metodika_final_vystup.pdf.
5. GERICKE, Naomi a THOMAS, Stefan. *Certification of green hydrogen: Recent efforts and developments in the European Union* [online]. Beijing, 2022 [cit. 2024-05-08]. Sino-German Energy Partnership commissioned by the German Federal Ministry for Economic Affairs a Climate Action. Dostupné z: https://www.energypartnership.cn/fileadmin/user_upload/china/media_elements/publications/2022/Certification_of_green_hydrogen_EN.pdf.
6. GRIFFITHS, Steve; SOVACOOOL, Benjamin K.; KIM, Jinsoo; BAZILIAN, Morgan a URATANI, Joao M. Industrial decarbonization via hydrogen: A critical and systematic review of developments, socio-technical systems and policy options. *Energy Research & Social Science* [online]. 2021, roč. 80, s. 102208 [cit. 2024-05-08]. ISSN 2214-6296. Dostupné z DOI: 10.1016/j.erss.2021.102208.
7. BARTH, Frederic. *Definition of Green Hydrogen* [online]. 2016. [cit. 2024-05-08]. CertifHy— Developing a European guarantee of origin scheme for green hydrogen. Dostupné z: https://www.certifhy.eu/wp-content/uploads/2021/10/CertifHy_Presentation_19_10_2016_final_Definition_of_Premium_Hydrogen.pdf.
8. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY [IEA]. *Global Hydrogen Review 2023* [online]. 2023. [cit. 2024-05-08]. Dostupné z: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>.
9. MINISTERSTVO PRŮMYSLU A OBCHODU ČESKÉ REPUBLIKY [MPO]. *Vodíková strategie České republiky* [online]. 2021. [cit. 2024-05-08]. Dostupné z: https://www.mpo.gov.cz/assets/cz/prumysl/strategicke-projekty/2021/8/Vodikova-strategie_CZ_G_2021-26-07.pdf.

10. FISHER, Jonah a POYNTING, Mark. What is carbon capture and how does it fight climate change? *BBC News Climate & Science* [online]. 2023 [cit. 2024-05-08]. Dostupné z: <https://www.bbc.com/news/science-environment-64723497>.
11. SEDDON, Duncan. *The hydrogen economy : fundamentals, technology, economics*. Singapur: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2022. ISBN 978-981-124-854-2.
12. TKÁČ, Martin a STEHLÍK, Karin. Centrální výroba vodíku. *Chemické listy* [online]. 2017, roč. 111, č. 2, s. 121–128 [cit. 2024-07-24]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/31>.
13. DIAB, Jad; FULCHERI, Laurent; HESSEL, Volker; ROHANI, Vandad a FRENKLACH, Michael. Why turquoise hydrogen will Be a game changer for the energy transition. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2022, roč. 47, č. 61, s. 25831–25848 [cit. 2024-05-08]. ISSN 0360-3199. Dostupné z DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.05.299.
14. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY [IEA]. *The Future of Hydrogen* [online]. 2019. [cit. 2024-05-08]. Dostupné z: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
15. RAMACHANDRAN, Ram a MENON, Raghu K. An overview of industrial uses of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 1998, roč. 23, č. 7, s. 593–598 [cit. 2024-05-08]. ISSN 0360-3199. Dostupné z DOI: 10.1016/S0360-3199(97)00112-2.
16. CHEHADE, Ghassan a DINCER, Ibrahim. Progress in green ammonia production as potential carbon-free fuel. *Fuel* [online]. 2021, roč. 299, s. 120845 [cit. 2024-07-16]. ISSN 0016-2361. Dostupné z DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120845.
17. BASILE, Angelo a DALENA, Francesco. *Methanol: Science and Engineering*. Amsterdam: Elsevier, 2017. ISBN 978-0-444-64010-9.
18. BHASKAR, Abhinav; ASSADI, Mohsen a NIKPEY SOMEHSARAEI, Homam. Decarbonization of the Iron and Steel Industry with Direct Reduction of Iron Ore with Green Hydrogen. *Energies* [online]. 2020, vol. 13, no. 3, s. 758 [cit. 2024-05-08]. ISSN 1996-1073. Dostupné z DOI: 10.3390/en13030758.
19. BOUMAN, Evert A.; LINDSTAD, Elizabeth; RIALLAND, Agathe I. a STRØMMAN, Anders H. State-of-the-art technologies, measures, and potential for reducing GHG emissions from shipping – A review. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* [online]. 2017, roč. 52, s. 408–421 [cit. 2024-05-08]. ISSN 1361-9209. Dostupné z DOI: 10.1016/j.trd.2017.03.022.
20. MEKHILEF, Saad; SAIDUR, Rahman a SAFARI, Azadeh. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2012, roč. 16, č. 1, s. 981–989 [cit. 2024-05-08]. ISSN 1364-0321. Dostupné z DOI: 10.1016/j.rser.2011.09.020.
21. TUROŃ, Katarzyna. Hydrogen-powered vehicles in urban transport systems – current state and development. *Transportation Research Procedia* [online]. 2020, roč. 45, s. 835–841 [cit. 2024-05-08]. ISSN 2352-1465. Dostupné z DOI: 10.1016/j.trpro.2020.02.086.

22. ARIF, Bilal. *Fuel Cell Electric Vehicle (FCEV) - Automotive News* [online]. 2023-07-03. [cit. 2024-05-08]. Dostupné z: <https://autodealsjapan.com/blog/fuel-cell-electric-vehicle/>.
23. BLAŽEK, Josef a RÁBL, Vratislav. *Základy zpracování a využití ropy*. 2. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2006. ISBN 80-7080-619-2.
24. SPEIGHT, James G. 9 - Hydrocracking. In: *The Refinery of the Future (Second Edition)* [online]. Gulf Professional Publishing, 2020, s. 303–342 [cit. 2024-05-08]. ISBN 978-0-12-816994-0. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816994-0.00009-9>.
25. BARTOVSKÁ, Lidmila. 6 - Katalyzované reakce. In: *Kinetická teorie* [online]. Online databáze VŠCHT, 2016 [cit. 2024-05-08]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/Kin-teorie/>.
26. HOLROYD, R a FARAGHER, W. F. Hydrogenation. In: *Report on Investigations by Fuels and Lubricants Teams at the I. G. Farbenindustrie A. G. Works at Leuna* [online]. Vládní zprávy Ministerstva pro paliva a energetiku Spojeného království, 1945, s. 18–38 [cit. 2024-05-08]. Dostupné z: https://www.fischer-tropsch.org/primary_documents/gvt_reports/MofFP/ig_farb_at_leuna/ig_toc.htm.
27. ORLEN UNIPETROL RPA S.R.O. *Fotogalerie rafinérie v Litvínově - Záluží* [online]. [cit. 2024-05-08]. Dostupné z: <https://www.orlenunipetrol.cz/cs/Media/Fotogalerie/Stranky/default.aspx>.
28. ČESKÁ RAFINÉRSKÁ A.S., LITVÍNŮV. "HCU REVAMP"(Nový hydrokrak zvýšení kapacity a konverze). *Dokumentace o hodnocení vlivů na životní prostředí* [online]. 2005 [cit. 2024-05-08]. Dostupné z: https://portal.cenia.cz/eiasea/detail/EIA_ULK155?lang=cs.
29. PRAJAPATI, Ravindra; KOHLI, Kirtika a MAITY, Samir K. Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review. *Fuel* [online]. 2021, roč. 288, s. 119686 [cit. 2024-05-08]. ISSN 0016-2361. Dostupné z DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119686.
30. BOXER, Robert. *Essentials of organic chemistry*. 1. vyd. Boston: McGraw-Hill, 1997. ISBN 978-0-07-290404-8.
31. BYRUM, Zachary a DELLESKY, Carrie. A Low-Carbon Future in the US Depends on Decarbonizing Petroleum Refineries [online]. 2021 [cit. 2024-07-19]. Available from: <https://www.wri.org/insights/technologies-decarbonize-petroleum-refineries>.
32. KUMAR, Shiva S. a LIM, Hankwon. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Reports* [online]. 2022, roč. 8, s. 13793–13813 [cit. 2024-07-23]. Dostupné z DOI: 10.1016/j.egyr.2022.10.127.
33. NEL ASA. *Atmospheric Alkaline Electrolyser* [online]. 2018-05-31. [cit. 2024-07-25]. Dostupné z: <https://nelhydrogen.com/product/atmospheric-alkaline-electrolyser-a-series/>.
34. SIEMENS ENERGY. *Datasheet Silyzer 300* [online]. 2020. [cit. 2024-07-25]. Dostupné z: https://p3.aprimocdn.net/siemensenergy/3baa4ffa-f1f1-422f-a770-b08300c0f2b0/Datasheet-Silyzer300-pdf_Original%20file.pdf.

35. SUNFIRE GMBH. *Sunfire-HyLink SOEC Technical data* [online]. 2021. [cit. 2024-07-25]. Dostupné z: [https://www.sunfire.de/files/sunfire/images/content/Sunfire.de%20\(neu\)/Sunfire-Factsheet-HyLink-SOEC-20210303.pdf](https://www.sunfire.de/files/sunfire/images/content/Sunfire.de%20(neu)/Sunfire-Factsheet-HyLink-SOEC-20210303.pdf).
36. GRAHAME, Aiden a AGUEY-ZINSOU, Francois. Properties and Applications of Metal (M) dodecahydro-closo-dodecaborates (Mn=1,2B12H12) and Their Implications for Reversible Hydrogen Storage in the Borohydrides. *Inorganics* [online]. 2018, roč. 6, s. 106 [cit. 2024-07-27]. Dostupné z DOI: 10.3390/inorganics6040106.
37. VOTRUBA, Viktor. *Už na přelomu roku začne Unipetrol se stavbou velké fotovoltaické elektrárny na výrobu zeleného vodíku* [Hospodářské noviny (HN.cz)] [online]. 2024-03-25. [cit. 2024-07-24]. Dostupné z: <https://hn.cz/c1-67307290-uz-na-prelomu-roku-zacne-unipetrol-se-stavbou-velke-fotovoltaicke-elektrarny-na-vyrobu-zeleneho-vodiku>.
38. ORLEN UNIPETROL RPA S.R.O. *Historie* [online]. [cit. 2024-07-24]. Dostupné z: <https://www.unipetrol.cz/cs/ONas/Stranky/Historie.aspx>.
39. SOUČEK, Ondřej. *Unipetrol získal dotaci na miliardový vodíkový projekt. Obří elektrolyzér spustí do čtyř let.* [e15.cz] [online]. 2023. [cit. 2024-07-24]. Dostupné z: <https://www.e15.cz/byznys/prumysl-a-energetika/unipetrol-ziskal-dotaci-na-miliardovy-vodikovy-projekt-obri-elektrolyzer-spusti-do-ctyr-let-1399502?openpremium=781922cfc0ba3dfbfe3cc77d291c72de>.
40. ORLEN UNIPETROL RPA S.R.O. *Zpráva o trvale udržitelném rozvoji skupiny ORLEN Unipetrol za rok 2022* [online]. [cit. 2024-07-23]. Dostupné z: https://www.orlenunipetrol.cz/cs/zodpovedna_firma/Documents/2022_Zprava_o_TUR_ORLEN_Unipetrol_final.pdf.
41. ZEELAND REFINERY N.V. *Sustainability* [online]. 2024. [cit. 2024-07-26]. Dostupné z: <https://zeelandrefinery.nl/en/sustainability/>.
42. LAAT, Peter de. *Overview of Hydrogen Projects in the Netherlands* [TKI Nieuw Gas] [online]. 2022. [cit. 2024-07-26]. Dostupné z: https://topsectorenergie.nl/documents/99/TKI_Nieuw_Gas-Overview_Hydrogen_projects_in_the_Netherlands_-_version_-_220627.pdf.
43. SHELL ENERGY AND CHEMICALS PARK ROTTERDAM. *Shell Energy and Chemicals Park Rotterdam* [online]. 2024-07-02. [cit. 2024-07-26]. Dostupné z: <https://www.shell.nl/over-ons/locaties/pernis.html>.
44. SHELL GLOBAL. *Shell Sustainability Report 2022 - Hydrogen* [online]. 2022. [cit. 2024-07-26]. Dostupné z: <https://reports.shell.com/sustainability-report/2022/achieving-net-zero-emissions/fuelling-mobility/hydrogen.html>.
45. PORT OF ROTTERDAM. *Welcome to Rotterdam. Europe's Hydrogen Hub* [online]. 2024. [cit. 2024-07-27]. Dostupné z: <https://www.portofrotterdam.com/en/welcome-rotterdam-europes-hydrogen-hub>.
46. BP NEDERLAND. *Hydrogen projects in the Netherlands* [online]. 2024. [cit. 2024-07-26]. Dostupné z: https://www.bp.com/nl_nl/netherlands/home/wie-wij-zijn/energie/hydrogen-projects-in-the-netherlands.html.
47. HYCC. *H2-Fifty, Rotterdam* [online]. 2024. [cit. 2024-07-27]. Dostupné z: <https://www.hycc.com/en/projects/h2-fifty>.

48. NESTE. *Porvoo refinery* [online]. 2024-07-25. [cit. 2024-07-26]. Dostupné z: <https://www.neste.com/about-neste/how-we-operate/production/porvoo-refinery>.
49. NESTE. *Annual Report 2023 - Sustainability* [online]. 2023. [cit. 2024-07-26]. Dostupné z: https://www.neste.com/files/pdf/3SiB5xKRfcL3dDDJvA73aD-Neste_Sustainability_2023.pdf.
50. NESTE. *Neste moves forward in its renewable hydrogen project in Porvoo, Finland* [online]. 2023. [cit. 2024-07-26]. Dostupné z: <https://www.neste.com/news/neste-moves-forward-in-its-renewable-hydrogen-project-in-porvoo-finland>.
51. THYSSENKRUPP NUCERA. *thyssenkrupp nucera and Neste Sign Agreement to Reserve Production Capacities for 120 MW Water Electrolyser at Neste's Refinery in Finland* [online]. 2023-10-10. [cit. 2024-07-26]. Dostupné z: <https://thyssenkrupp-nucera.com/2023/10/10/thyssenkrupp-nucera-and-neste-sign-agreement-to-reserve-production-capacities-for-120-mw-water-electrolyser-at-nestes-refinery-in-finland/>.
52. THYSSENKRUPP NUCERA. *Industrial-Scale Water Electrolysis for Green Hydrogen Production* [online]. 2023. [cit. 2024-07-27]. Dostupné z: https://thyssenkrupp-nucera.com/wp-content/uploads/2023/11/thyssenkrupp-nucera_green-hydrogen_brochure_web.pdf.
53. BEŠKOSKI, Vladimir P.; GOJGIĆ-CVIJOVIĆ, Gordana; MILIĆ, Jelena; ILIĆ, Mila; MILETIĆ, Srdjan; ŠOLEVIĆ, Tatjana a VRVIĆ, Miroslav M. Ex situ bioremediation of a soil contaminated by mazut (heavy residual fuel oil) – A field experiment. *Chemosphere* [online]. 2011, roč. 83, č. 1, s. 34–40 [cit. 2024-07-30]. ISSN 0045-6535. Dostupné z DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.01.020.
54. NIST OFFICE OF DATA AND INFORMATICS. *Octadecane* [online]. 2023. [cit. 2024-07-30]. Dostupné z: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=octadecane&Units=SI>.
55. NIST OFFICE OF DATA AND INFORMATICS. *Heneicosane* [online]. 2023. [cit. 2024-07-30]. Dostupné z: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=heneicosane&Units=SI>.
56. NIST OFFICE OF DATA AND INFORMATICS. *Oxygen* [online]. 2023. [cit. 2024-07-30]. Dostupné z: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=oxygen&Units=SI>.
57. NIST OFFICE OF DATA AND INFORMATICS. *Water* [online]. 2023. [cit. 2024-07-30]. Dostupné z: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=water&Units=SI>.
58. NIST OFFICE OF DATA AND INFORMATICS. *Carbon dioxide* [online]. 2023. [cit. 2024-07-30]. Dostupné z: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=carbon+dioxide&Units=SI>.
59. NIST OFFICE OF DATA AND INFORMATICS. *Hydrogen* [online]. 2023. [cit. 2024-07-30]. Dostupné z: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=hydrogen&Units=SI>.
60. MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. *Změna povolení* [online]. 2012. [cit. 2024-07-30]. Dostupné z: [https://ippc.mzp.cz/ippc/ippc.nsf/\\$pid/MZPGVGFZWCB2](https://ippc.mzp.cz/ippc/ippc.nsf/$pid/MZPGVGFZWCB2).

61. NEL ASA. *PEM Electrolyser - M Series* [online]. 2018-05-28. [cit. 2024-07-31]. Dostupné z: <https://nelhydrogen.com/product/m-series-electrolyser/>.
62. OENERGETICE.CZ. *Cena elektřiny* [online]. 2024. [cit. 2024-07-31]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/energostat/ceny-aktualne/elektrina>.
63. ELEKTRÁRNY OPATOVICE. *Demineralizovaná voda* [online]. 2024. [cit. 2024-07-31]. Dostupné z: <https://www.eop.cz/demineralizovana-voda>.
64. KURZY.CZ. *USD, americký dolar - převod měn na CZK* [online]. 2024. [cit. 2024-07-31]. Dostupné z: <https://www.kurzy.cz/kurzy-men/kurzy.asp?a=X&mena1=USD&mena2=CZK&c=2&d=30.7.2024&convert=P%F8eve%EF+m%ECnu>.
65. OENERGETICE.CZ. *Cena emisní povolenky* [online]. 2024. [cit. 2024-07-31]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/energostat/ceny-aktualne/emisni-povolenka>.
66. ČESKÝ ÚŘAD ZEMĚMĚŘICKÝ A KATASTRÁLNÍ. *Nahlížení do katastru nemovitostí* [online]. 2024. [cit. 2024-07-31]. Dostupné z: <https://nahlizeniidokn.cuzk.cz/>.
67. EUROPEAN COMMISSION. *Photovoltaic Geographical Information System* [online]. 2024. [cit. 2024-07-31]. Dostupné z: https://re.jrc.ec.europa.eu/pvg_tools/en/.

Seznam obrázků

1.1	Výroba vodíku podle technologií v období let 2020 až 2022	4
1.2	Příklad technologie CCS zachycování a ukládání CO ₂ pod zem	5
1.3	Porovnání nákladů na výrobu 1 kg H ₂ podle technologie výroby k roku 2022	6
2.1	Celosvětová roční poptávka po vodíku podle využití od roku 2000	9
2.2	Schéma Haber-Boschova procesu syntézy amoniaku	10
2.3	Schéma elektromobilu s palivovým článkem	12
2.4	Schéma jednostupňového a dvoustupňového hydrokrakování	15
2.5	Hydrokrakovací jednotka v Litvínově - Záluží	16
2.6	Schéma hydrokrakování frakcí v reaktorech s pevným ložem	17
2.7	Schéma hydrokrakování frakcí v reaktorech s fluidním ložem	17
2.8	Dovolený obsah síry v ropných produktech	18
2.9	Schéma hydrogenační rafinace frakcí	19
3.1	Schéma parního reformování zemního plynu	22
3.2	Schéma parciální oxidace těžkých ropných olejů	23
3.3	Schéma principu fungování alkalické elektrolýzy vody	24
3.4	Alkalický elektrolyzátor „A485“ firmy <i>Nel ASA</i>	25
3.5	Schéma principu fungování PEM elektrolýzy vody	25
3.6	PEM elektrolyzátor „Silyzer 300“ firmy <i>Siemens Energy AG</i>	26
3.7	Schéma principu fungování SOEC elektrolýzy vody	26
3.8	SOEC elektrolyzátor „Sunfire-Hylink SOEC“ firmy <i>Sunfire GmbH</i>	27
4.1	Princip vodíkového hospodářství	29
4.2	Letecký snímek rafinérie <i>Orlen Unipetrol</i> s přilehlým areálem	30
4.3	Solární park rafinérie „Zeeland“	31
4.4	Vizualizace projektu „Holland Hydrogen 1“ firmy <i>Shell</i>	32
4.5	Vizualizace projektu „H2-Fifty“ firmy <i>bp & HyCC</i>	33
4.6	Elektrolyzátor „scalum“ firmy <i>thyssenkrupp nucera</i>	33
5.1	Informace o pozemku pro potenciální výstavbu solární elektrárny	42
5.2	Informace o slunečním záření v lokalitě Růžodol	42

Seznam tabulek

1.1	Vybrané atomové a fyzikální vlastnosti vodíku	3
2.1	Reakční podmínky hydrokrakování	14
2.2	Reakční podmínky hydrogenační rafinace	19
2.3	Vlastnosti produktu dearomatizace plynového oleje z katalytického krakování	20
3.1	Reakční podmínky SMR	21
5.1	Koeficienty uhlovodíků	36
5.2	Molární hmotnosti všech reaktantů a produktů	36
5.3	Roční produkce zeleného vodíku	38
5.4	Hodinová produkce vodíku zeleného vodíku	38
5.5	Předpokládaná a nominální a hodinová produkce vodíku vybraných elektrolyzérů	38
5.6	Stanovení počtu provozních hodin instalované kapacity	38
5.7	Stanovení výkonu elektrolyzérů	39
5.8	Spotřeba elektrické energie a demineralizované vody elektrolyzérů . .	39
5.9	Spotřeba elektrické energie a demineralizované vody elektrolyzérů . .	40
5.10	Náklady na snížení emisí CO ₂	40
5.11	Úspora potenciálně vyprodukovaného oxidu uhličitého	41

Seznam symbolů a zkratek

Chemické vzorce

$C_{18}H_{38}$	oktadekan
$C_{21}H_{44}$	heneisokan
CH_3OH	metanol
CH_4	metan
Cl_2	chlor
CO_2	oxid uhličitý
CO	oxid uhelnatý
C	uhlík
Fe_2O_3	oxid železitý
Fe_3O_4	oxid železnato-železitý
FeO	oxid železnatý
Fe	železo
H_2O	voda
H_2	vodík
IrO_2	oxid iridový
KOH	hydroxid draselný
N_2	dusík
NH_3	amoniak, čpavek
O_2	kyslík
OH^-	hydroxid
Pt	platina
SO_2	oxid siřičitý
S	síra
WS_2	sulfid wolframu
Y_2O_3	oxid ytiritý
ZrO_2	oxid zirkoničitý

Fyzikální veličiny a jejich jednotky

CIH_2	uhlíková stopa vodíku [$gCO_{2,ekv.}/MJ_{H_2}$]
A_r	relativní atomová hmotnost [-]
E	energie [Wh, J]
H	výhřevnost [$J \cdot kg^{-1}$]
I_V	výparné teplo [$J \cdot kg^{-1}$, $J \cdot mol^{-1}$]
M	molární hmotnost [$kg \cdot kmol^{-1}$]
m	hmotnost [kg]
n	látkové množství [mol]
P	elektrický výkon [W]
p	tlak [MPa]
t	teplota [$^{\circ}C$, K]

<i>U</i>	napětí [V]
<i>V</i>	objem [m ³ , Nm ³ , l]
<i>w_A</i>	hmotnostní zlomek [hm. %]
IEA	International Energy Agency / Mezinárodní agentura pro energii
CCS	Carbon Capture and Storage / zachytávání a ukládání oxidu uhličitého
CCU	Carbon Capture and Use / zachytávání oxidu uhličitého a jeho použití
CCUS	Carbon Capture, Utilisation and Storage/ zachytávání, využívání a ukládání oxidu uhličitého
USD	United States dollar / americký dolar
DRI	Direct Reduced Iron / přímá redukce železné rudy
FC	fuel cell / palivový článek
FCEV	fuel cell electric vehicle / elektromobil s palivovými články
BEV	battery electric vehicle / bateriový elektromobil
ICE	internal combustion engine / spalovací motor
SMR	steam methane reforming / parní reformování metanu
POX	partial oxidation / parciální oxidace
PEM	proton exchange membrane / protonově vodivá membrána
SOEC	solid oxide electrolyser cell / elektrolyzátorový článek s pevným oxidem
TTO	těžký topný olej
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control / Integrovaná prevence a omezování znečištění
Kč	koruna česká
PVGIS	Photovoltaic Geographical Information System / Fotovoltaický geografický informační systém