Ústav anorganické technologie

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE

Výroba vodíku v ČR a její uhlíková stopa

Projekt: Regionální vodíkové vlaky na českých železnicích TAČR KAPPA (TO01000324)

Martin Paidar, Adam Giurg, Karel Denk

paidarm@vscht.cz

Ústav anorganické technologie,

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Iceland Liechtenstein Norway grants

Norway grants

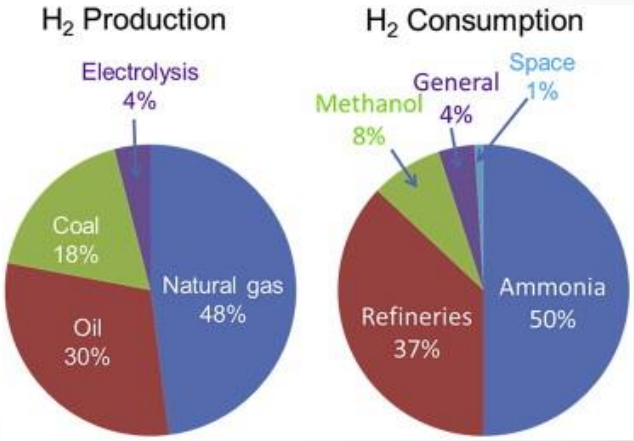
Programme **Kappa**

T A C R

Vodík: není zdroj energie, ale její nosič

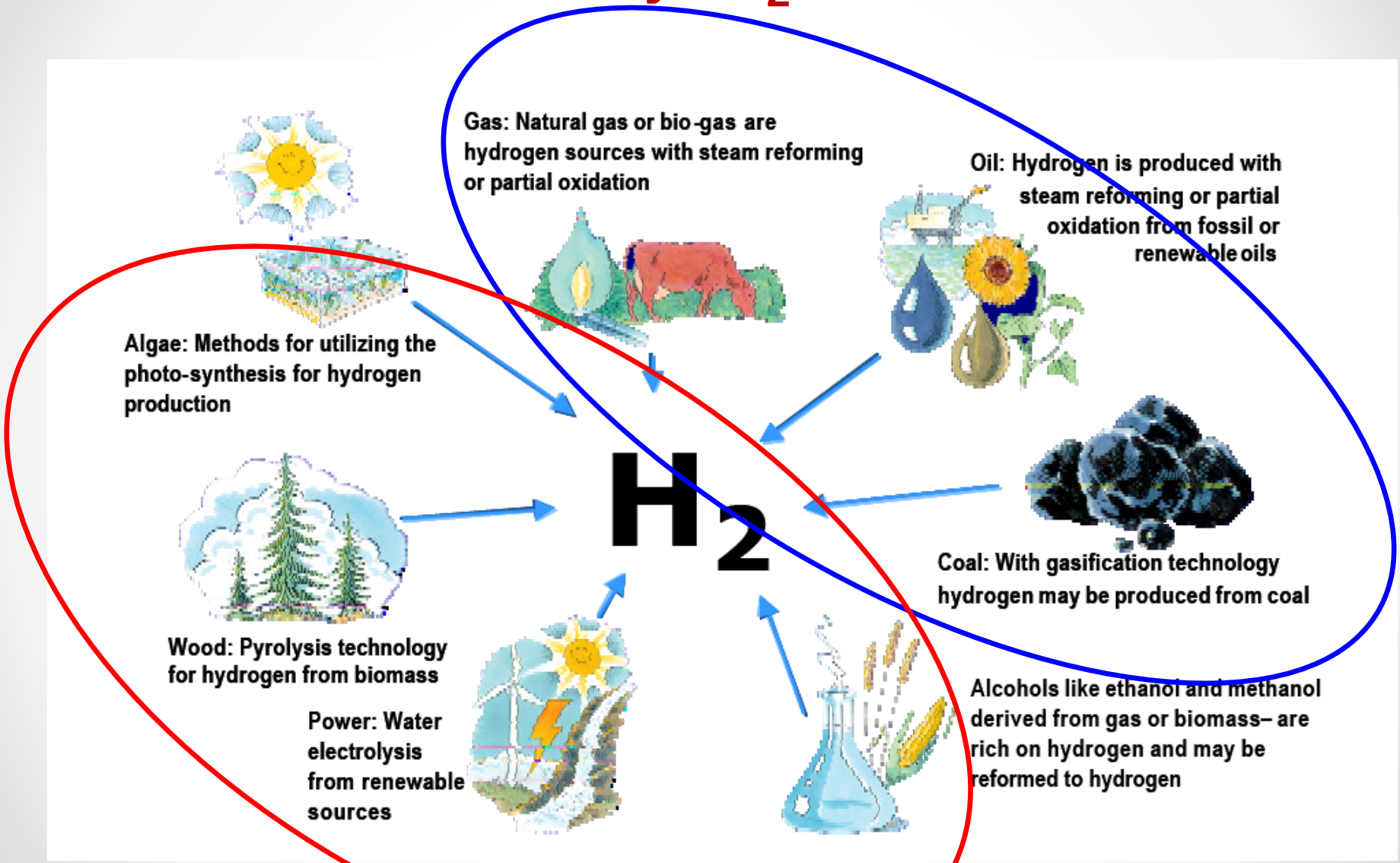
- populární informace
  - vodík jako čistý zdroj energie budoucnosti
- realita
  - vodík se na zemi nevyskytuje v elementární podobě
  - vodík může představovat palivo, ale jeho využití je mnohem širší a propojuje mnoho oblastí
    vodík = energetický vektor

Vodík není pro průmysl neznámá látka!



Lan, R., Irvine, J.T.S., Tao, S. Int J Hydrogen Energy37,2012, 1482

Zdroje H_2



www.iea.org

Emisní stopa vodíku

- Pro dekarbonizaci je klíčové snížení emisní stopy tj. zohlednění způsobu výroby vodíku
- Taxonomie vodíku
    - obnovitelný/dekarbonizovaný/fosilní vodík
    - bezemisní/nízkoemisní/fosilní vodík
    - barevné označení

zelený H_2

H_2 = 0 g CO_2/MJ

bezemisní

pro výrobu využity výhradně obnovitelné zdroje (primárně sluneční a větrné)

modrý H_2

H_2 <36,4 g CO_2/MJ

nízko-emisní

pro výrobu využitý zemní plyn (včetně CCS) nebo jádro

šedý H_2

H_2 >36,4 g CO_2/MJ

fosilní

pro výrobu využita fosilní paliva (bez CCS)

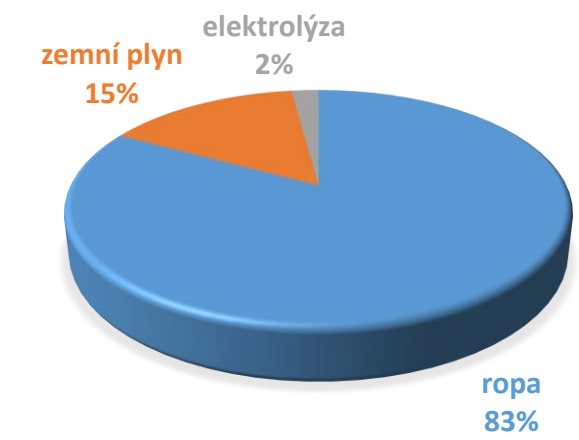
Situace v ČR

H_2 je doposud využíván pouze v chemickém průmyslu - petrochemie
- amoniak

Současní výrobci jsou zpravidla i spotřebitelé

V ČR je v současnosti pouze šedý vodík tj. emisně zatížený

jednotka	t/rok	technologie
Unipetrol Litvínov POX	55000	POX
Unipetrol Litvínov EJ	7000	EJ
Unipetrol Litvínov Reforming	12000	Kont. Reforming benzínu
Unipetrol Kralupy	7000	Semikont. Reforming benzínu
Synthos Kralupy	2500	Dehydrogenace Ethylbenzenu
BC-MCHZ Ostrava	13650	Parní reforming ZP
DEZA Valašké Meziříčí	1400	Parní reforming ZP
Spolchemie Ústí n. Labem	2100	Elektrolýza Na/K Cl

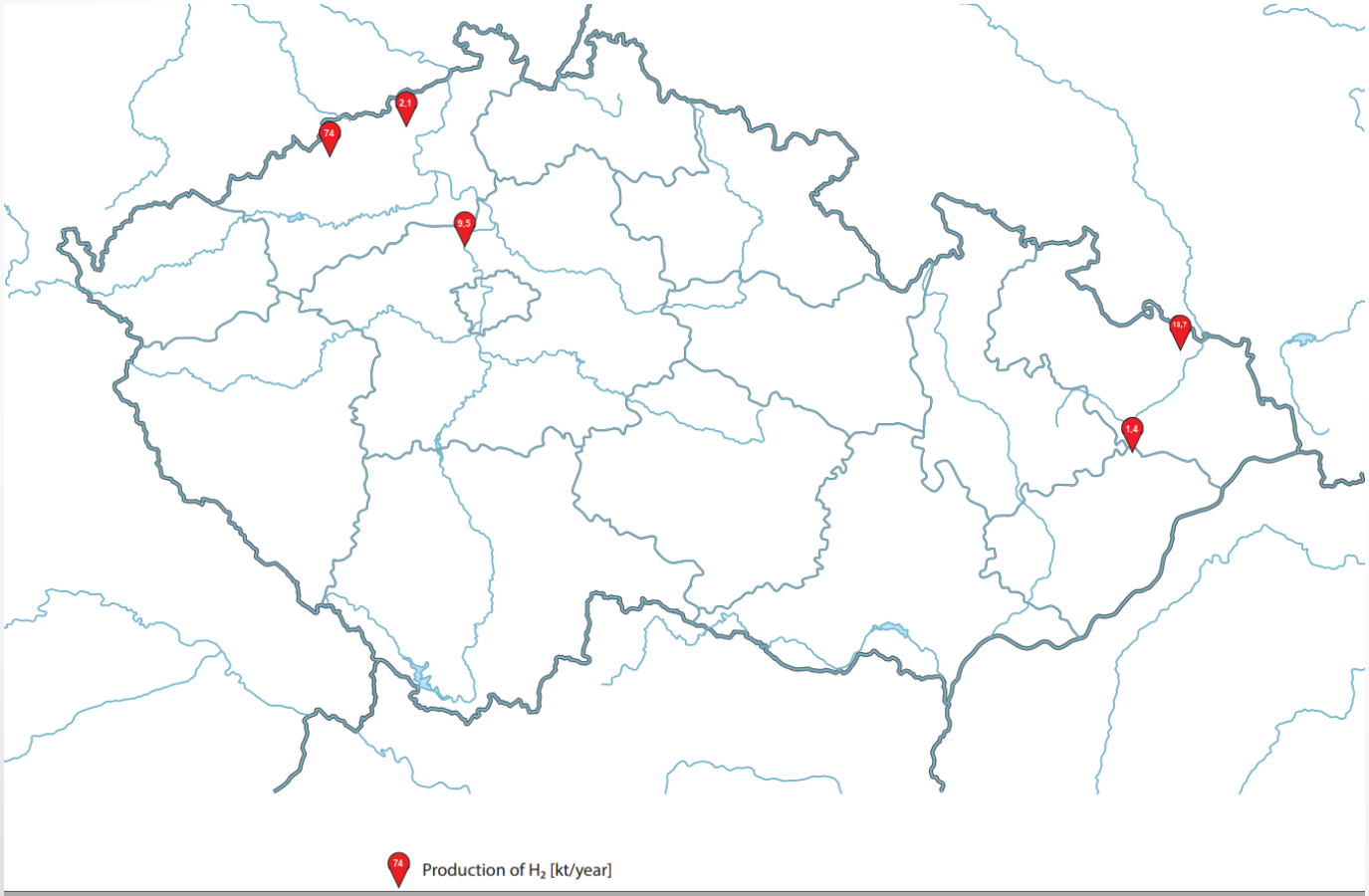


celkem výroba přes 100 000 t/rok

Vysoká emisní stopa H_2 během výroby – hlavní bariéra pro získání podpory v projektech transformace energetiky. Snaha o snížení emisí – „ozelenění“.

Situace v ČR

- Výroby jsou lokalizovány v regionech s chemickým průmyslem - H_2 jako meziprodukt pro další zpracování
- dostatečné kapacity (přebytky) pro rozjezd vodíkových aplikací (mobilita)
- omezený potenciál pro „ozelenění“

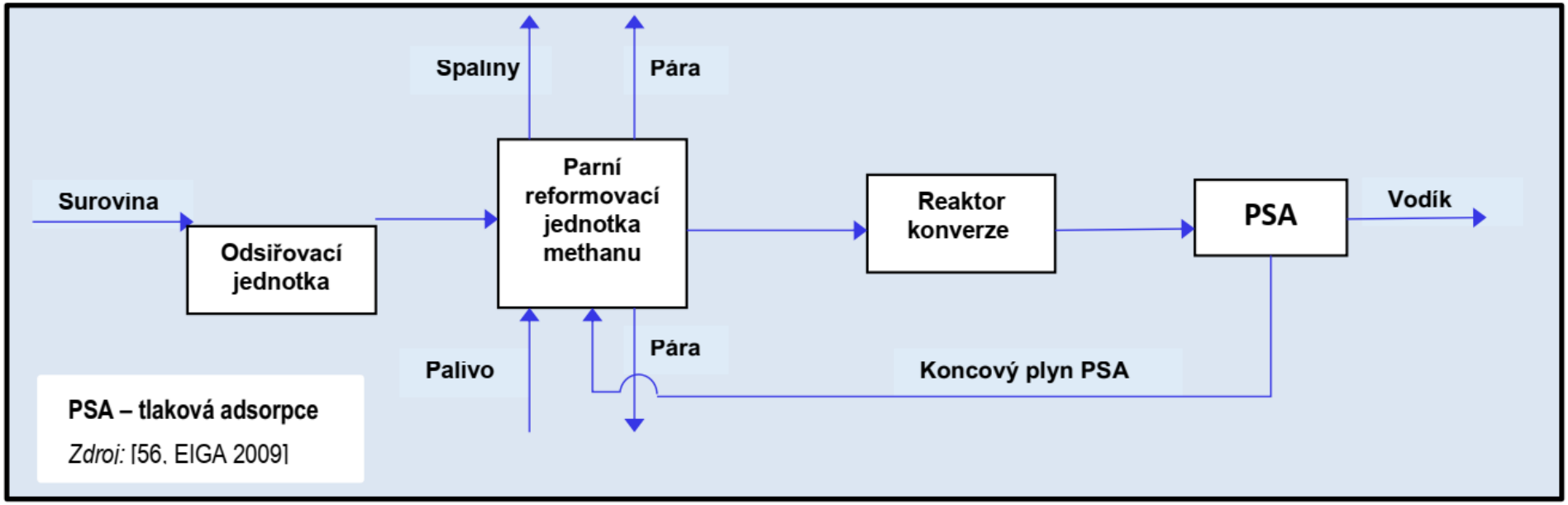


Výroba H_2 parním reformingem

technologie vhodná pro lehké uhlovodíky bez větších obsahů nežádoucích nečistot

- 1. krok 800°C, katalyzátor: $CH_4 + H_2O = CO + \mathbf{3H_2}$
- 2. druhý krok 300°C, katalyzátor: $CO + H_2O = CO_2 + \mathbf{H_2}$

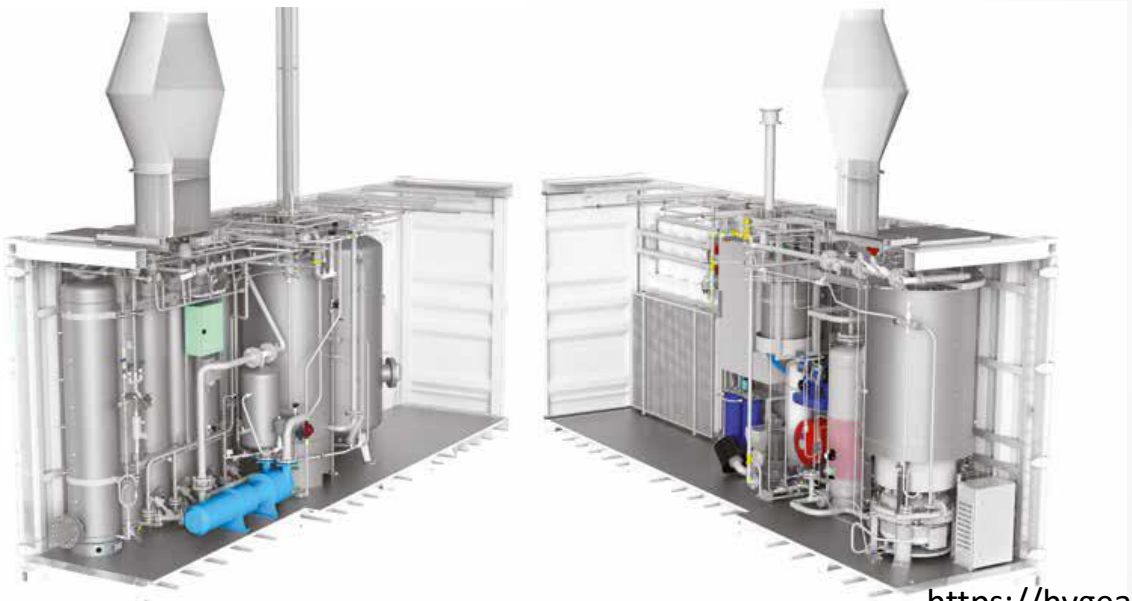
separace CO_2 od H_2



BREF Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách (BAT) pro rafinaci minerálních olejů a plynů 2015

Lokální produkce

- lokální produkce pomocí parního reformingu z bio- metanu (bioplynu) nebo zemního plynu



https://hygear.com/

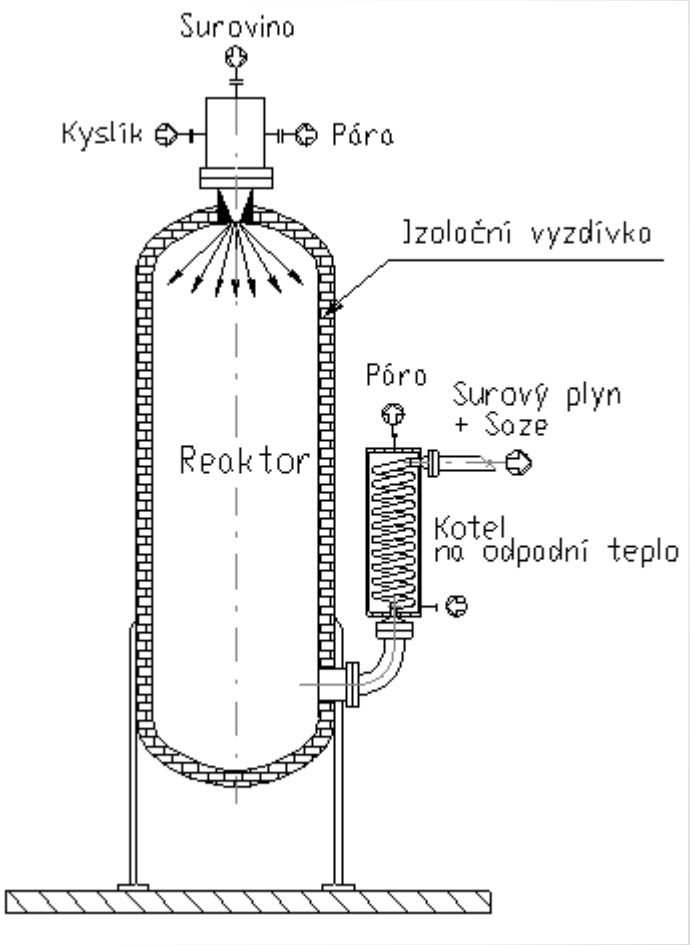
- Momentálně bioplynové stanice – kogenerační jednotky spalující bioplyn za výroby tepla a elektrické energie
- Možná konverze CNG čerpacích stanic

Parciální oxidace POX

- zpracování odpadních ropných frakcí

$$C_xH_y + O_2 + H_2O = CO + H_2 + CO_2$$

- největší produkce H_2 v ČR 55 kt/rok
- využití suroviny, která by jinak byla spalována
- vysoce tolerantní technologie ke kvalitě suroviny
- nelze zařadit jako nízkoemisní H_2
- nahrazení suroviny organickým odpadem např. UCO - nízkoemisní vodík



Parciální oxidace - POX

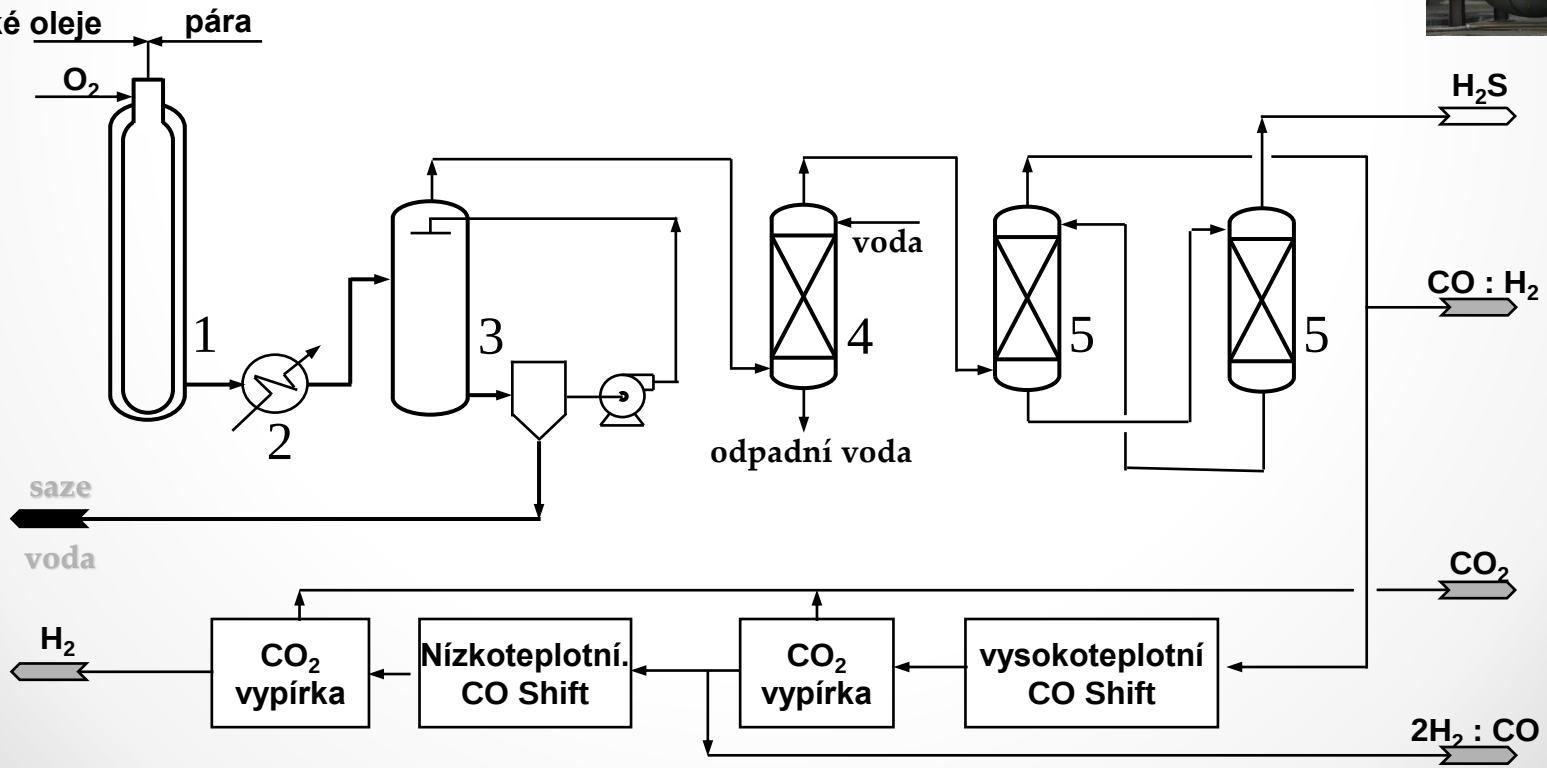
technologie vhodná pro těžké oleje (ropné frakce)

- 1. krok 1600°C: $C_nH_m + n/2\ O_2 = n\ CO + m/2\ H_2$

  $C_nH_m + n\ H_2O = n\ CO + (m/2+n)\ H_2$

- 2. druhý krok 300°C, katalyzátor: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$

separace CO_2 od H_2



Výroba H_2 pyrolýzním rozkladem odpadu

vysokoteplotní rozklad organického materiálu (>1000°C)

$$C_nH_m = n\,C + m/2\,H_2$$

separace H_2 od ostatních příměsí (z pyrolýzního plynu)

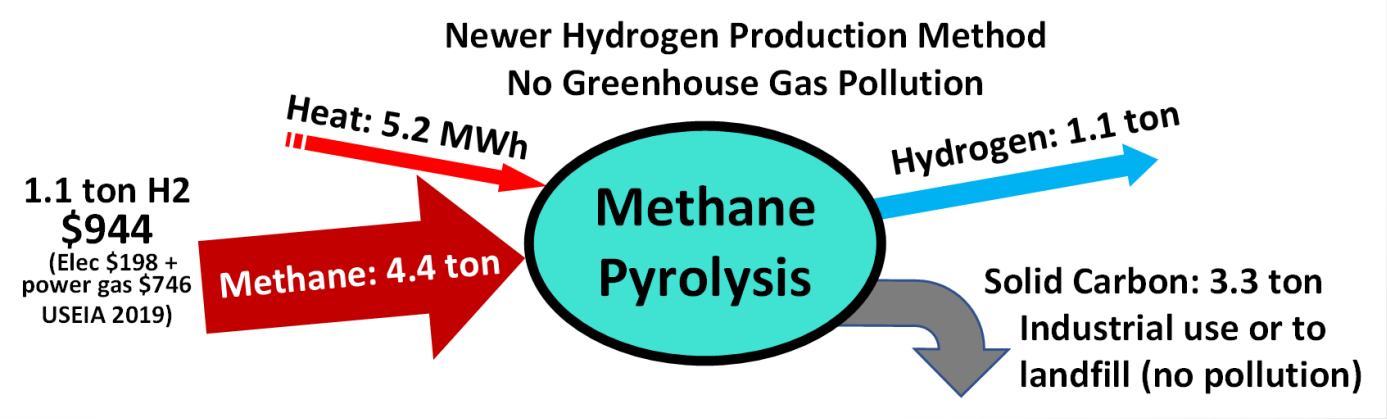
Koksárenský plyn: vodík (až 60 %), methan a oxid uhelnatý (až 10 %)

Suroviny:

Biologicke odpady

Plasty

Zemní plyn



https://en.wikipedia.org/wiki/Pyrolysis

Elektrolýza v ČR

- chlor - alkalická elektrolýza roztoku NaCl a KCl
- prioritně výroba Cl_2 a NaOH resp. KOH
- nepřetržitý provoz - neřeší změny cen el. energie
- obtížné napojení na OZE

$$2NaCl + 2H_2O = Cl_2 + 2NaOH + H_2$$

BlueStar NBZ 2.7 - 4 x 5,6 MW roční kapacita cca 3 000 t H_2/rok

Výroba H_2 a O_2 elektrolýzou vody

Elektrolýza vody představuje nejčistší zdroj H_2, ale je také energeticky nejvíce náročný

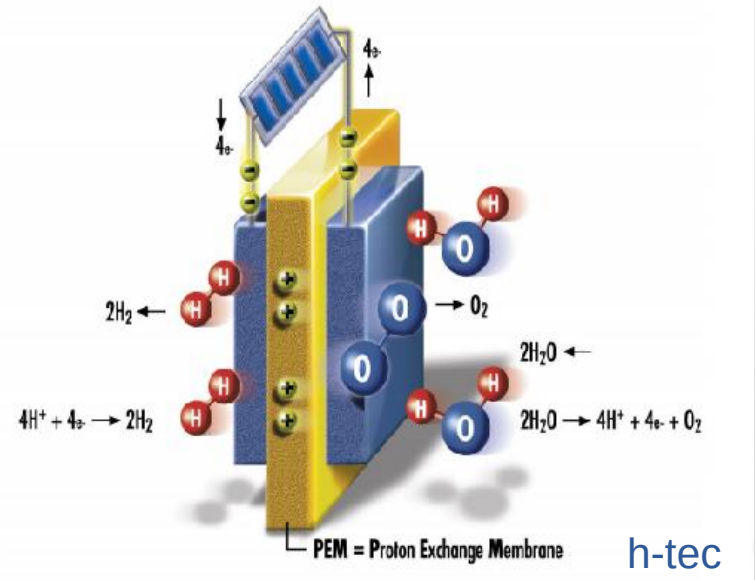
proces může být: nízkotlaký

vysokotlaký až 30 Bar

Alkalický způsob – elektrolýza z roztoku KOH

PEM elektrolyzér – membránová elektrolýza

Solid oxide membrane - vysokoteplotní



h-tec

Elektrolýza vody

AWE

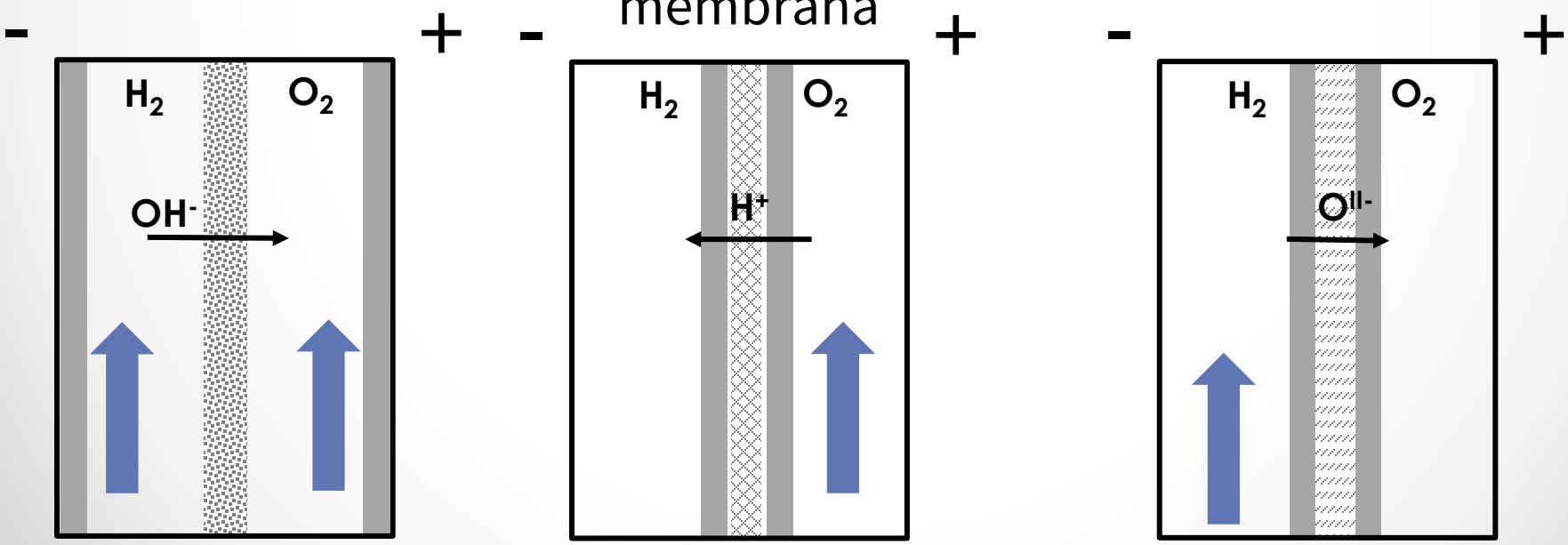
- 30 hm.% KOH
- 70 – 80 °C
- Diafragma

PEM WE

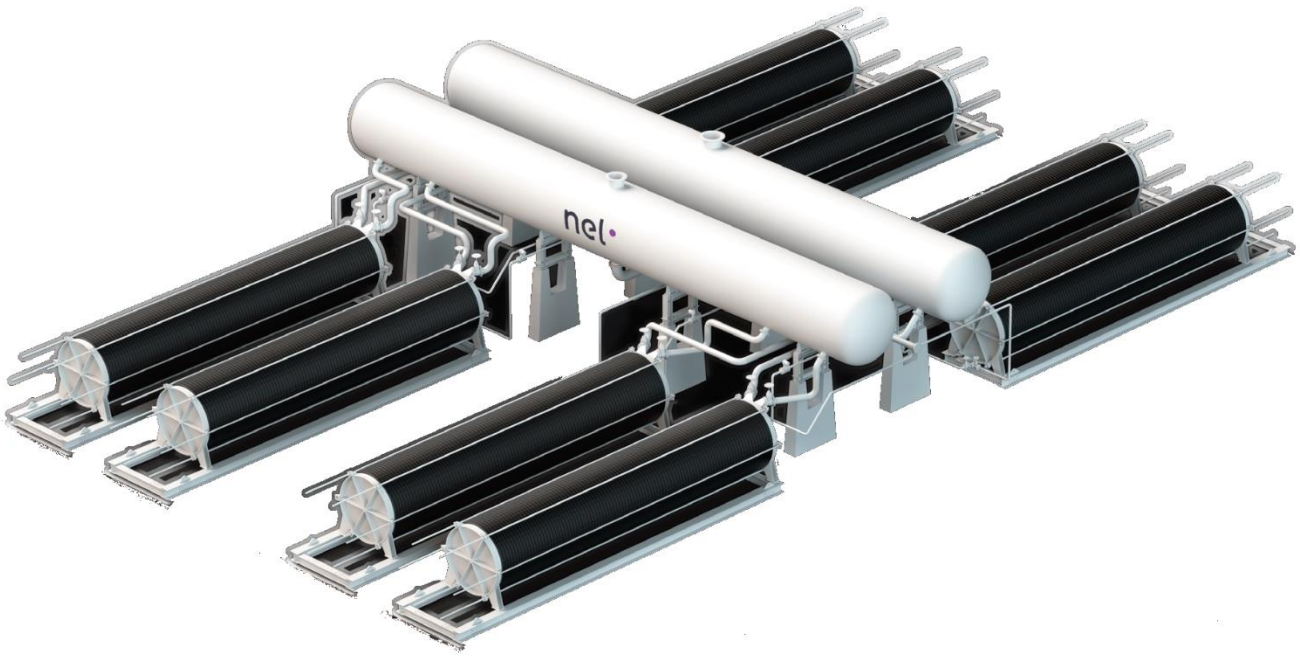
- demi. voda
- ~ 50 - 80 °C
- ion-selektivní membrána

SOEC

- pára
- 800-1000 °C
- ZrO_2 + n% Y_2O_3



Alkalický způsob elektrolýzy vody



NEL A3880

A3880
2,400-3,880 Nm^3/h
3.75-100% of flow range
3.8-4.4 kWh/Nm^3
99.99-99.999%
< 2 ppm v
< 2 ppm v
1-200 barg
~770 m^2
NA
NA
NA
5-35^0 C
25% KOH aqueous solution
0.9 l/Nm^3

PEM elektrolyzér

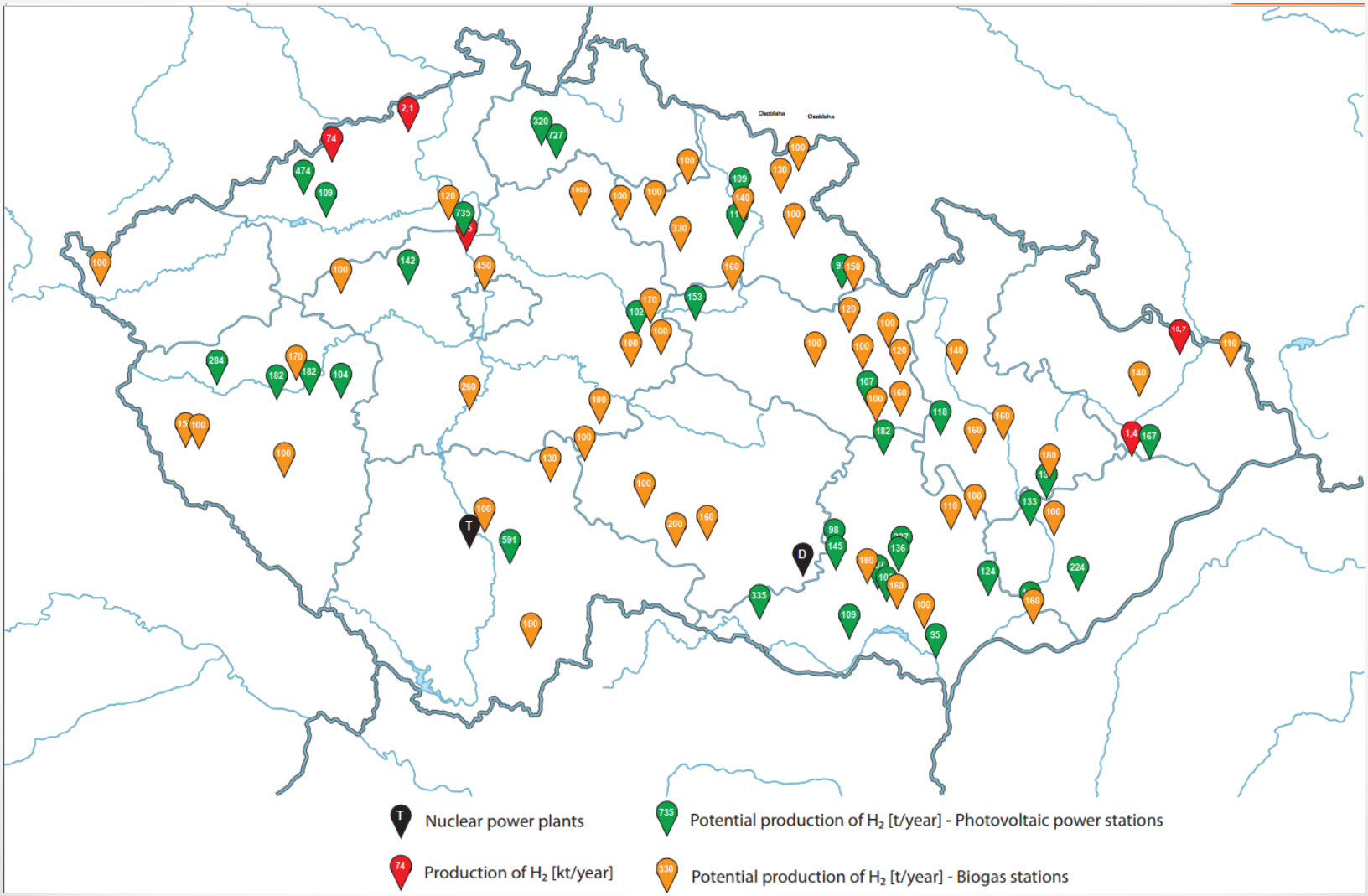
Main Technical Data - SILYZER 200	
Electrolysis type / principle	PEM
Rated Stack Power	1.25 MW
Dimension Skid	6,3 x 3,1 x 3,0 m
Start up time (from stand-by)	< 10 sec
Output pressure	Up to 35 bar
Purity H_2 (depends on operation)	99.5% - 99.9%
H_2 Quality 5.0	DeOxo-Dryer option
Rated H_2 production	225 Nm^3/h
Overall Efficiency (system)	65 – 70 %
Design Life Time	> 80.000 h
Weight per Skid	17 t
CE-Conformity	yes
Tap Water Requirement	1,5 l / Nm^3 H_2

Unrestricted / © Siemens AG 2015. All Rights Reserved.

Možnosti produkce nízkouhlíkového H_2

- využití nízkouhlíkové elektřiny – jaderné elektrárny + OZE
- bio-suroviny pro konvenční produkci - parní reforming + POX
  - bioplyn resp. biomehan
  - org. odpady oleje, tuky
- pyrolýza / plazmatický rozklad organických odpadů – nutný zdroj tepla (OZE?) + řešení nakládání s tuhými produkty uhlík, ale i nebezpečný odpad (podle vstupní suroviny)
- zavedení technologií CCS / CCU (výroba močoviny, methanolu, skladování v podzemních zásobnících)

Možné lokální zdroje H_2



Závěr

- Nasazení H_2 vlaků představuje významný odběr vodíku, jež je nutné zajistit (cca 250 kg /den)
- 1 až 2 čerpací stanice pokryjí celou trasu
- Současné výroby H_2 mají omezené možnosti produkce nízkoemisního vodíku
- Další možnosti produkce/dovozu H_2 lze řešit s ohledem na polohu trati
- Dostupnost vodíku – jeden z parametrů finálního posouzení ekonomické schůdnosti nasazení H_2 vlaků
- S nárůstem OZE lze očekávat i nárůst potenciálních zdrojů.

Partneři projektu:

SINTEF

ÚJV NUCLEAR RESEARCH INSTITUTE

HYTEP ČESKÁ VODÍKOVÁ TECHNOLOGICKÁ PLATFORMA JIŽ OD 2007

VŠCHT PRAHA

VUZ VÝZKUMNÝ ÚSTAV ŽELEZNIČNÍ, a. s.

CDV CENTRUM DOPRAVNÍHO VÝZKUMU

Iceland Liechtenstein Norway grants

T A C R

Programme Kappa

Projekt Regionální vodíkové vlaky na českých železnicích (TO01000324) je financován částkou 545 598 € z Islandu, Lichtenštejnska a Norska prostřednictvím fondů Evropského hospodářského prostoru a Technologické agentury ČR

Děkuji za pozornost

doc. Ing. Martin Paidar, Ph.D.

paidarm@vscht.cz

Ústav anorganické technologie,

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Technická 5

166 28, Praha 6