



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

# SKLADOVÁNÍ ZEMNÍHO PLYNU V HYDRÁTECH

STORAGE OF NATURAL GAS IN HYDRATES

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

**Bc. Jan Petr**

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

**doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.**

**BRNO 2020**





## Zadání diplomové práce

Ústav:	Energetický ústav
Student:	<b>Bc. Jan Petr</b>
Studijní program:	Strojní inženýrství
Studijní obor:	Energetické inženýrství
Vedoucí práce:	<b>doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

### **Skladování zemního plynu v hydrátech**

#### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Práce je zaměřena na rešeršní představení problematiky uchování zemního plynu v hydrátech. Součástí práce bude popis celé technologie a konkretizování funkce dílčích elementů. Zpracován bude projekční návrh malého zařízení pro tvorbu hydrátů. Pro vybranou komponentu uvedené technologie bude zpracována technická dokumentace včetně výkresu.

#### **Cíle diplomové práce:**

1. Zpracovat rešerši k problematice skladování zemního plynu v hydrátech, včetně popisu technického řešení technologie.
2. Konkretizovat energetickou bilanci uchování ZP v hydrátech při výrobě, skladování a zpětném uvolnění ZP.
3. Zpracovat projekční návrh vybrané komponenty zařízení včetně technické dokumentace.
4. Uvést technicko–ekonomické zhodnocení skladování zemního plynu v hydrátech.

#### **Seznam doporučené literatury:**

- JÍCHA, Miroslav. Přenos tepla a látky. Brno: CERM, 2001, 160 s. ISBN 80-214-2029-4.
- PAVELEK, Milan. Termomechanika. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2011, 192 s. ISBN 978- 80-214-4300-6.
- FÍK, Josef. Zemní plyn: tabulky, diagramy, rovnice, výpočty, výpočtové pravítko. Praha: Agentura ČSTZ, 2006, 355 s. ISBN 80-86028-22-4.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

---

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **Abstrakt**

Tato diplomová práce se zabývá skladováním zemního plynu v hydrátech, formováním hydrátu, jeho transportem a skladováním. V rámci výpočtové části jsou porovnány tři reaktory formující hydrát. Podle parametrů užitých ve výpočtech je navržen reaktor i se základní výkresovou dokumentací. Závěrečné výpočty se zaměřují na nominální odpar skladovací nádoby.

## **Abstract**

This thesis deals with storage of natural gas in hydrates, forming of hydrate, its transportation and storage. Within the calculation part, three hydrate forming reactors are compared. According to the parameters used in the calculations, a reactor is designed. Basic drawing documentation is also available. The final calculations focus on the nominal evaporation of the storage tank.

## **Klíčová slova**

Hydrát, zemní plyn, skladování, formování

## **Key words**

Hydrate, natural gas, storage, forming

## **Bibliografická citace**

PETR, Jan. *Skladování zemního plynu v hydrátech* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-06-09]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124710>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Jiří Pospíšil.

## ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Skladování zemního plynu v hydrátech** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

09.06.2020

---

Datum

---

Jan Petr

## **PODĚKOVÁNÍ**

Úvodem této práce bych rád poděkoval panu doc. Ing. Jiřímu Pospíšilovi, PhD. za cenné připomínky, rady a odbornou pomoc, kterou mi poskytl při vypracování závěrečné práce.

## Obsah

Úvod	11
1 Hydráty plynů	12
1.1 Základní informace	12
1.2 Tvorba hydrátů zemního plynu	12
1.3 Naleziště a těžba	13
1.4 Struktura a složení hydrátů	14
1.5 Rovnovážný diagram	18
1.6 Transport zemního plynu ve formě hydrátu	20
2 Úkaz <i>Self-preservation</i> (sebezachování)	21
3 Disociace hydrátů	22
3.1 Konceptuální představa disociace hydrátů	22
3.2 Korelace disociace hydrátů	23
4 Přenos tepla v hydrátech plynů	24
4.1 Tepelná vodivost	24
4.2 Přenos tepla při vzniku tenké vrstvy hydrátu	25
5 Formování hydrátů	28
5.1 Autokláv	29
5.2 Systém rozprašování	29
5.3 Formování hydrátu ve sloupci bublin	31
5.3.1 S aerátorem	31
5.3.2 Bez aerátoru	32
5.4 Proces plyn v ledu	32
5.5 Difuze formujícího plynu v pevných krystalech	32
6 Vyhodnocení formování hydrátu zemního plynu	33
6.1 Přeměna vody na hydrát	33
6.2 Skladovací kapacita plynu v hydrátu	35
6.3 Rychlost formování hydrátu	37
6.4 Prostorové využití během reakce hydrátu	39
6.5 Spotřeba energie	41
7 Separace hydrátu a nezreagované vody	42
8 Dlouhodobé skladování pelet hydrátu zemního plynu	43
8.1 Uvedení do problému	43
8.2 Popis pokusu	43
8.3 Teplotní změny po produkci pelet HZP	44
8.4 Vyhodnocení produkce pelet HZP	45
8.5 Kvalitativní a kvantitativní měření pelet HZP (typ 1)	46
8.6 Tepelné trhliny vyvolané při uskladnění typu 2	47
8.7 Vyhodnocení	49
9 Ekonomická studie přepravy zemního plynu ve formě pelet hydrátu zemního plynu	50
9.1 Představení	51
9.2 Výroba hydrátu a regasifikace	51
9.3 Uskladnění a transport pelet	52

---

9.4	Ekonomická proveditelnost.....	53
9.5	Využití separované vody .....	55
9.6	Shrnutí .....	55
10	Výpočtová část.....	56
10.1	Evaluace formování hydrátu v reaktoru .....	56
10.1.1	Reaktor s promícháváním .....	56
10.1.2	Statický reaktor .....	58
10.1.3	Rozprašovací reaktor .....	60
10.1.4	Návrh rozprašovacího reaktoru s navýšeným GSC .....	63
10.2	Skladování hydrátu-popis skladovací nádoby .....	68
10.3	Skladování hydrátu-výpočet.....	70
10.3.1	Vliv vrstvy ledu na hodnoty:.....	72
10.3.2	Vliv vakuové izolace na hodnoty:.....	73
11	Porovnání procesu výroby, skladování a regasifikace mezi hydrátem a LNG .....	75
11.1	Energie nutná k výrobě, skladování a regasifikaci (1 kg hydrátu).....	75
11.2	Energie nutná k výrobě, skladování a regasifikaci (výhřevnost 55 MJ/kg) ...	78
12	Závěr .....	80
13	Zdroje .....	81
14	Seznam symbolů .....	85



## Úvod

Zemní plyn, jeho celosvětový vliv a přínos z hlediska energetiky je dnes znám a dobře popsán. To samé lze říct i o nebezpečí spojeném s jeho využíváním a přepravováním hlavně ve formě LNG. Hydrát zemního plynu je však stále něco, co obecná veřejnost nezná i přes to že se na jeho výzkumu a popisu podílí mnoho vědců už několik desetiletí. Dnešní doba ovšem nahrává tomu, že se o hydrátu začne mluvit více. Prvním důvodem bude snižování zásob zemního plynu v podobách, jaké známe dnes. Zásoby zemního plynu ve formě hydrátu jsou enormní. Státy s výskytem hydrátu na svém území a s technikou vyvinutou k jeho těžbě, zpracování a uchování budou profitovat ekonomicky i tím, že budou moci snížit svoji energetickou závislost na ostatních státech. V tuto chvíli se jeví jako nejvíce pokročilým státem v této oblasti Japonsko. Práce se nezabývá procesem těžby avšak zpracování, a hlavně skladování je v rešeršní části popisováno z hlediska proveditelnosti i ekonomiky. Druhým důvodem je možnost uskladnit zemní plyn v hydrátu. Tím se změní možnosti, jak ho uchovávat a přepravovat. Velkým pozitivem je podstatné snížení nebezpečí při přepravě a skladování, což je zapříčiněno samotnými vlastnostmi hydrátu.

Začátek rešerše se věnuje popisu hydrátů. V jakém prostředí se vyskytuje, jak je důležitá jeho struktura pro vznik konkrétních druhů a porovnává možnosti transportu. Další část obsahuje například úkaz *self-preservation*, disociaci a přenos tepla v hydrátech. Tyto části spojuje fakt, že jsou pro pochopení problematiky hydrátů naprosto stěžejní, ale dodnes nejsou buď přesvědčivě vysvětleny, nebo se názory na určité procesy liší. Kapitola 5 přibližuje přístroje používané při formování. Kapitola 6 je podstatná pro výpočtovou část diplomové práce. Uvádí se v ní postupy, rovnice, grafy a hodnoty nutné k závěrečné evaluaci. Kapitoly 8 a 9 představují experimenty, které podporují názory, že jsou hydráty schopné za určitých podmínek předčít jiné formy zemního plynu při výrobě, skladování a přepravě. Kapitola 8 zvláště ukazuje kladné vlastnosti pelet hydrátu zemního plynu při skladování a kapitola 9 porovnává hydrát a zkapalněný zemní plyn z ekonomického hlediska.

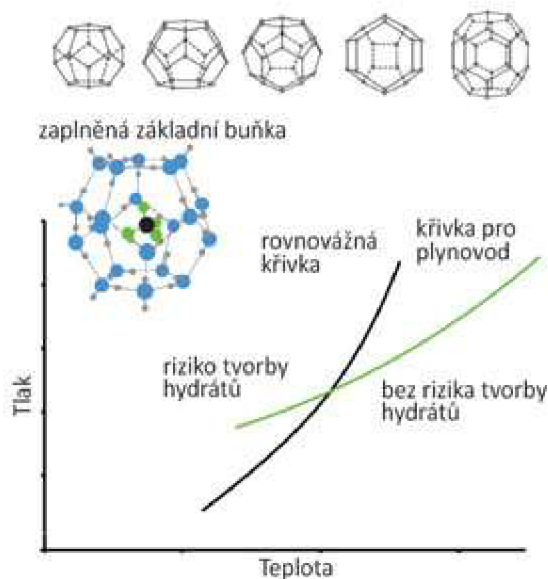
Kapitolou 10 začíná výpočtová část diplomové práce. Porovnává rychlost a cenu výroby hydrátu ve třech typech reaktorů. Kromě výpočtu obsahuje desátá kapitola i návrh rozprašovacího reaktoru, který odpovídá reaktoru, jehož hodnoty jsou v předešlé části počítány. Poslední částí kapitoly 10 je výpočet nominálního odparu nádoby určené pro skladování hydrátu zemního plynu. Kapitola 11 zakončuje výpočtovou část porovnáním energie nutné na výrobu 1 kg hydrátu s energií nutnou na výrobu 1 kg LNG.

# 1 Hydráty plynů

## 1.1 Základní informace

Hydráty zemního plynu patří mezi klatráty (latinsky *clatratus*, zamřížovaný). Jedná se o skupinu sloučenin, která tvoří „vězení“ pro jiné látky. Klatráty uspořádané do pěti a šestiúhelníků se nazývají fullereny. Jejich základ tvoří molekula  $C_{60}$  skládající se z 60 atomů uhlíku. Vlastnosti fullerenu jsou závislé na atomu nebo atomech, které se v nich nacházejí. Pokud je daný atom např. alkalický kov, dostáváme supravodič ( $K_3C_{60}$ ). U hydrátu zemního plynu je zachycena molekula uhlovodíku (převážně metan, ale i etan a propan) v klatrátu uspořádaném z molekul vody. Obecně se v hydrátu nachází molekula menší než 0,6 nm, tj. dusík, oxid uhličitý, uhlovodíky atd. Obklopením hostujících molekul molekulami vody se snižuje možnost jejich pohybu. Tvorba a stálost hydrátu je z velké části závislá na koncentraci hostujících molekul [1].

Nežádoucí je tvorba hydrátů v plynovodech. Tvoří překážky a tím zvyšuje tlakové ztráty. Pro eliminaci problémů je nutné se pohybovat mimo oblast tvorby hydrátů, která je vidět na obrázku 1.1. Diagram se využívá například při navrhování provozních parametrů a provozu plynárenských přenosových soustav [2].



Obrázek 1.1: *p-T* diagram tvorby hydrátu [2]

## 1.2 Tvorba hydrátů zemního plynu

Průběh tvorby závisí na krystalické struktuře látek a interakcích, které v nich probíhají. Tyto faktory také zodpovídají za stabilitu při určitých fyzikálních podmínkách. Podmínky:

- koncentrace vody (její přítomnost nutná k vzniku mřížky, která je tvořena vodíkovými vazbami);
- hostující molekuly-charakter, koncentrace;
- tlak a teplota.

Základní buňka vzniká tak, že hostující molekula zaplní dutinu v mřížce. Základní buňka má pět známých geometrií (nahore v obr. 1), jejich kombinací vznikají tři známé struktury hydrátu, viz níže [2,3].

Porovnání s ledem:

Při tvorbě ledu se atom kyslíku váže na další čtyři atomy kyslíku vodíkovou vazbou. U hydrátu se sousední molekula  $H_2O$  nachází v cis konfiguraci a u ledu se nachází v gauche konfiguraci. V důsledku cis konfigurace není donorový ani akceptorový orbital vody natočen do středu mřížky. Vodíkové vazby jsou schopné se formovat na okraji mřížky. Mají podobný dosah i energii jako v ledu. Naopak odlišný je počet konfiguračních stupňů volnosti. V klatrátech jich mají molekuly vody méně než v ledu. Led nemá hostující molekuly a má stabilní mřížku. Klatrát se v případě prázdné dutiny stává nestabilním, a k jeho stabilizaci dochází až van der Wallsovými interakcemi při přítomnosti hostující molekuly [4].

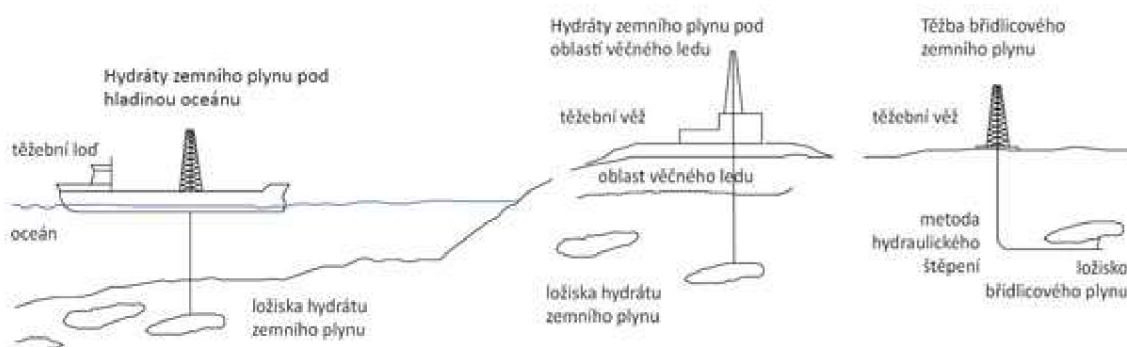
Unikátní vlastnosti hydrátů:

- $1\text{ m}^3$  vody může vázat  $207\text{ m}^3$  metanu ve formě  $1,26\text{ m}^3$  pevného hydrátu, zatímco bez plynu vytvoří  $1\text{ m}^3$  vody zamrznáním  $1,09\text{ m}^3$  ledu;
- jednotkový objem hydrátu metanu při tlaku 26 atm (2 634,45 kPa) a teplotě  $0\text{ }^\circ\text{C}$  obsahuje 164 jednotek plynu;
- v hydrátu je 80 % objemu zaplněných vodou a 20 % plynem, tzn.  $164\text{ m}^3$  plynu je uskladněných v objemu  $0,2\text{ m}^3$ ;
- v závislosti na typu a složení plynu – hosta v hydrátu – se hustota hydrátů pohybuje od  $0,8$  do  $1,2\text{ g/cm}^3$  [5].

### 1.3 Naleziště a těžba

Z geologického hlediska jsou na Zemi dvě místa, na kterých můžeme hydráty najít (obr. 1.2):

- na pevnině – půda musí být neustále zamrzlá, jedná se tedy o permafrost (Rusko, Kanada);
- pod vodou – výskyt hydrátů pod mořským dnem, kde jsou dostatečně vysoké tlaky (pobřeží Japonska).



Obrázek 1.2: Naleziště hydrátů, těžba a porovnání s těžbou břídlícových plynů [7]

Množství zemního plynu uloženého ve formě hydrátů se předpokládá mezi  $1 \times 10^{15}\text{ m}^3$  a  $15 \times 10^{15}\text{ m}^3$ . V dnešní době je odhadováno, že těžbou lze získat efektivně 17 až 20 % energie uchované v nalezišti hydrátu [6,7].

Dodnes bylo provedeno několik těžebních testů. Uvádíme několik příkladů:

- V roce 2002 proběhl v oblasti Mallik v Kanadě test, při kterém došlo k provrtání permafrostu o hloubce více než 600 m a celková délka vrtu se pohybovala mezi 990 až 1200 m. Zkoumala se těžba pod oblastí stálého ledu [8].
- Mezi lety 2011 a 2012 na Ignik Sikumi, Aljaška, probíhal projekt CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Exchange. Při něm docházelo k těžbě hydrátu vstříkovaním CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub> do vrtu. Vytěžený metan se uskladnil a z části vstříknutého oxidu uhličitého se stal hydrát [9].
- V roce 2013 se uskutečnily v Nankai, Japonsko, vrty v hloubce 1000 m, přičemž hloubka vrtu ode dna byla 300 m. Celý test probíhal 50 km od pobřeží [10].

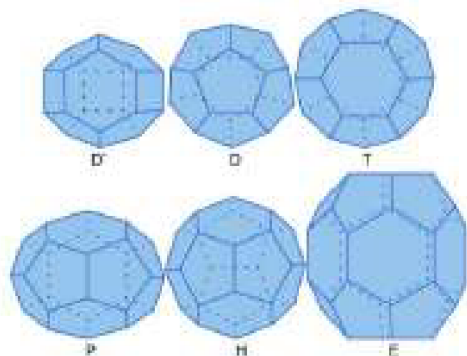
Těžba hydrátů se oproti běžné těžbě liší i nutností dodání energie potřebné k disociaci krystalické mřížky. Při normální těžbě zemního plynu se plyn pohybuje v závislosti na tlakovém gradientu. Na něm a na propustnosti horniny závisí efektivnost těžby.

Metody těžby hydrátů zemního plynu:

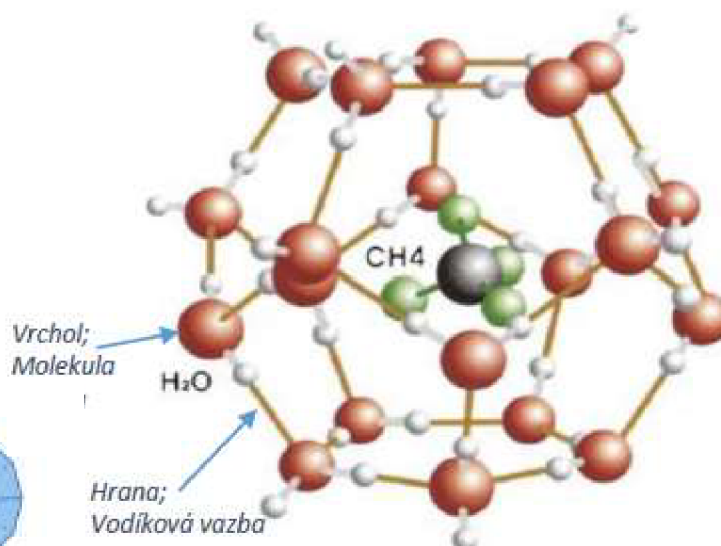
- Metoda snížení tlaku – tlak klesá, hydrát se dostává mimo rovnovážnou polohu (tato metoda byla využita v Malliku i v Nankai).
- Metoda tepelné stimulace – dochází ke zvýšení teploty v místě těžby (např. elektrická topná spirála).
- Metoda vstříknutí inhibitoru – čerpáním chemických sloučenin (inhibitorů) do místa těžby měníme chemické vlastnosti okolí, teplotu i tlak.

#### 1.4 Struktura a složení hydrátů

Na obrázku 1.3 lze vidět molekulu metanu obklopenou molekulovou mřížkou vody. Dutina vytvořená mřížkou má tvar mnohostěnu. Vrcholy mnohostěnu znázorňují molekuly kyslíku a hrany znázorňují vodíkové vazby [11].



Obrázek 1.4: Typy dutin [12]

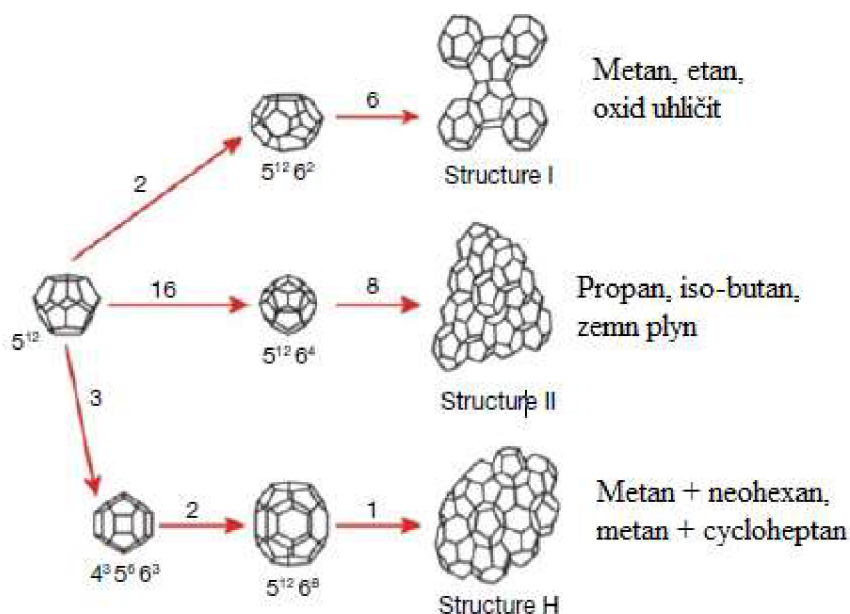


Obrázek 1.3: Molekula hydrátu metanu [12]

Typy dutin (mřížek)	Počet vrcholů (V)	Počet hran (F)	Počet str (E)	Volné průměry dut. [ $10^{-10}$ m] (Å)	Objem mnohost. (Å <sup>3</sup> )
D	20	30	12 ( $5^{12}$ )	5,2	168
T	24	36	14 ( $5^{12}6^2$ )	5,32/6,4	230
P	26	39	15 ( $5^{12}6^3$ )	6,1/7,0	260
H	28	42	16 ( $5^{12}6^4$ )	6,6	290
E	30	54	20 ( $5^{12}6^5$ )	9,6/7,3	

Tabulka 1.1: Mřížky-typy, parametry

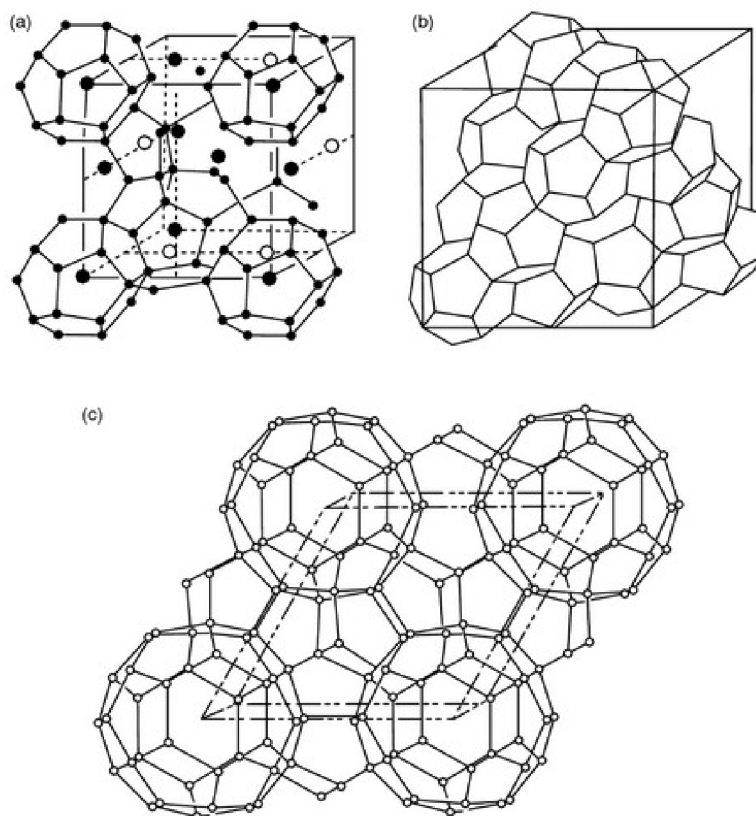
Typy T, P a E mají tvar sféroidu (vytažený, zploštělý) a dva průměry [12].



Obrázek 1.5: Tři základní struktury [13]

Existují tři základní typy krystalických struktur hydrátů:

- Struktura I (sI) zahrnuje dva alternativní typy mřížek. Malá mřížka: pětiúhelníková, dvanáctistěnná, značenou  $5^{12}$  (skládá se z 12 pětiúhelníků); a velká mřížka: čtrnáctistěnná, značená  $5^{12}6^2$  (skládá se z 12 pětiúhelníků a 2 šestiúhelníků).
- Struktura II (sII) zahrnuje malou mřížku  $5^{12}$  a velkou šestnáctistěnnou mřížku  $5^{12}6^4$ .
- Struktura H (sH) se skládá z malých  $5^{12}$  mřížek, středně velkých mřížek  $4^35^66^3$  (3 čtverce, 6 pětiúhelníků a 3 šestiúhelníky) a velkých, dvacetistěnných mřížek  $5^{12}6^8$ .



Obrázek 1.6: (a) struktura sI, (b) struktura sII, (c) struktura sH [14]

Formování určité struktury je závislé hlavně na velikosti hostující molekuly [15]. Pokud je formování hydrátu úspěšné za přítomnosti pouze jednoho plynu, nazýváme je hydráty čisté nebo jednoduché. Jednoduché hydráty  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{Xe}$  nazýváme hydráty typu sI. Dále  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{N}_2$ , a  $\text{O}_2$  představují hydráty typu sII. Pro tvorbu struktur sH je nutný pomocný plyn, např.  $\text{CH}_4$  a další komponenty, které mají větší průměr než  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , např.  $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$  [16]. Hydráty sI a sII jsou v přírodě celosvětově běžné, avšak sH hydráty nejsou obvyklé a nacházejí se pouze na pár místech jako např. v Mexickém zálivu, v Kaskádii a v Kaspickém moři [17].

Zemní plyn se dá převážet ve formě hydrátu zemního plynu (HZP), proto je vhodné znát struktury čistých hydrátů a hydrátu zemního plynu. K pochopení příčiny syntézy alternativních struktur hydrátů plynů za přispění alternativních plynných molekul se často používá tab. 1.2.

Tabulka 1.2 uvádí analogii mezi průměrem molekul a průměrem dutin. Například podobnost  $\text{C}_2\text{H}_6$  v sI hydrátu pro malou mřížku je 1,08 a pro velkou mřížku 0,939. Pro  $\text{C}_2\text{H}_6$  v sII hydrátu je podobnost 1,10 pro malou mřížku a 0,826 pro velkou mřížku. Z toho plyne, že  $\text{C}_2\text{H}_6$  tvoří sI hydrát, když teplota a tlak systému dosáhnou  $\text{C}_2\text{H}_6$  rovnovážných hodnot, protože  $\text{C}_2\text{H}_6$  zaplní velké mřížky sI hydrátu lépe než velké mřížky sII hydrátu. Naopak  $\text{C}_3\text{H}_8$  molekuly tvoří sII hydrát, protože jsou moc velké na zaplnění mřížek v sI hydrátu, jak lze vidět v tabulce 1.2. Molekuly  $\text{C}_3\text{H}_8$  se vejdu pouze do velkých mřížek ve struktuře sII. Pokud uvažujeme jednoduchý hydrát  $\text{C}_3\text{H}_8$ , pak 16 malých mřížek struktury sII zůstává neobsazených. Z tohoto důvodu není  $\text{C}_3\text{H}_8$  stabilní při vyšších teplotách. Pro formování  $\text{C}_3\text{H}_8$  hydrátu je zaprvé nutné dosáhnout teplot minimálně 278 K a za druhé nutné dosáhnout vysokých tlaků [18]. K pochopení zaplnění dutin molekulami plynu v jednoduchých hydrátech a hydrátech plynných směsí je tab. 1.2 velmi užitečná.



Průměr molekuly/Průměr dutiny pro typ dutiny					
Tvůrce hydrátu		Struktura I (sI)		Struktura II (sII)	
Průměr molekuly (A)		5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>
He	2,28	0,447	0,389	0,454 <sup>ab</sup>	0,32 <sup>ab</sup>
H <sub>2</sub>	2,72	0,533	0,464	0,542 <sup>ab</sup>	0,408 <sup>ab</sup>
Ne	2,97	0,582	0,507	0,592 <sup>ab</sup>	0,446 <sup>ab</sup>
Ar	3,8	0,745	0,648	0,757 <sup>a</sup>	0,571 <sup>a</sup>
Kr	4,0	0,784	0,683	0,79 <sup>a</sup>	0,601 <sup>a</sup>
N <sub>2</sub>	4,1	0,804	0,700	0,817 <sup>a</sup>	0,616 <sup>a</sup>
O <sub>2</sub>	4,2	0,824	0,717	0,837 <sup>a</sup>	0,631 <sup>a</sup>
CH <sub>4</sub>	4,36	0,855 <sup>a</sup>	0,744 <sup>a</sup>	0,86	0,655
Xe	4,58	0,898 <sup>a</sup>	0,782 <sup>a</sup>	0,912	0,687
H <sub>2</sub> S	4,58	0,898 <sup>a</sup>	0,78 <sup>a</sup>	0,912	0,687
CO <sub>2</sub>	5,12	1,00 <sup>a</sup>	0,834 <sup>a</sup>	1,020	0,769
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,5	1,08	0,939 <sup>a</sup>	1,10	0,826
c-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5,8	1,14	0,990	1,160	0,871 <sup>a</sup>
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O	6,1	1,20	1,04 <sup>a</sup>	1,220	0,916 <sup>a</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6,28	1,23	1,07	1,250	0,943 <sup>a</sup>
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6,5	1,27	1,11	1,290	0,976 <sup>a</sup>
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7,1	1,39	1,21	1,410	1,07

Tabulka 1.2: Vznik struktur v závislosti na průměru molekuly

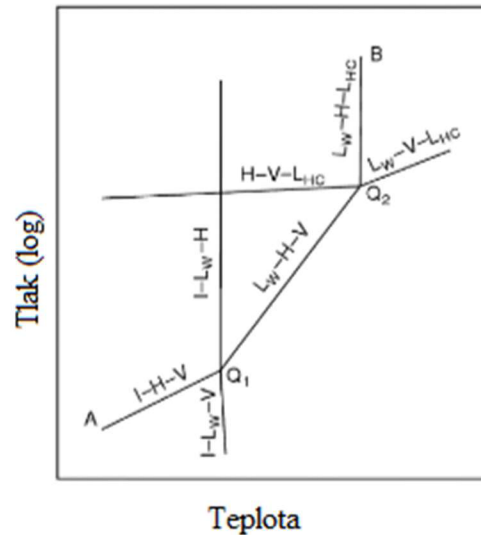
Pozn.: <sup>a</sup> Znázorňuje dutinu obsazenou tvůrcem jednoduchého hydrátu. <sup>b</sup> Znázorňuje, že daný hydrát se tvoří pouze za vysokých tlaků.

## 1.5 Rovnovážný diagram

Z rovnovážného fázového heterogenního diagramu vyplývají podmínky vzniku hydrátů. Lze z něj vyčíst, že s rostoucím tlakem plynu roste i teplota tvorby hydrátu.

Popis diagramu (seřazeno podle snižujícího se množství obsahu vody):

- I – led (Ice)
  - $L_w$  – tekutá voda (Liquid water)
  - H – hydrát
  - V – výpary (Vapor)
  - $L_{HC}$  – tekutý uhlovodík
- Přímkové znázornění oblasti výskytu tří fází.
  - Body  $Q_1$  a  $Q_2$  – koexistence čtyř fází (Tab. 1.3).



Obrázek 1.7: P-T diagram uhlovodík + voda [19]

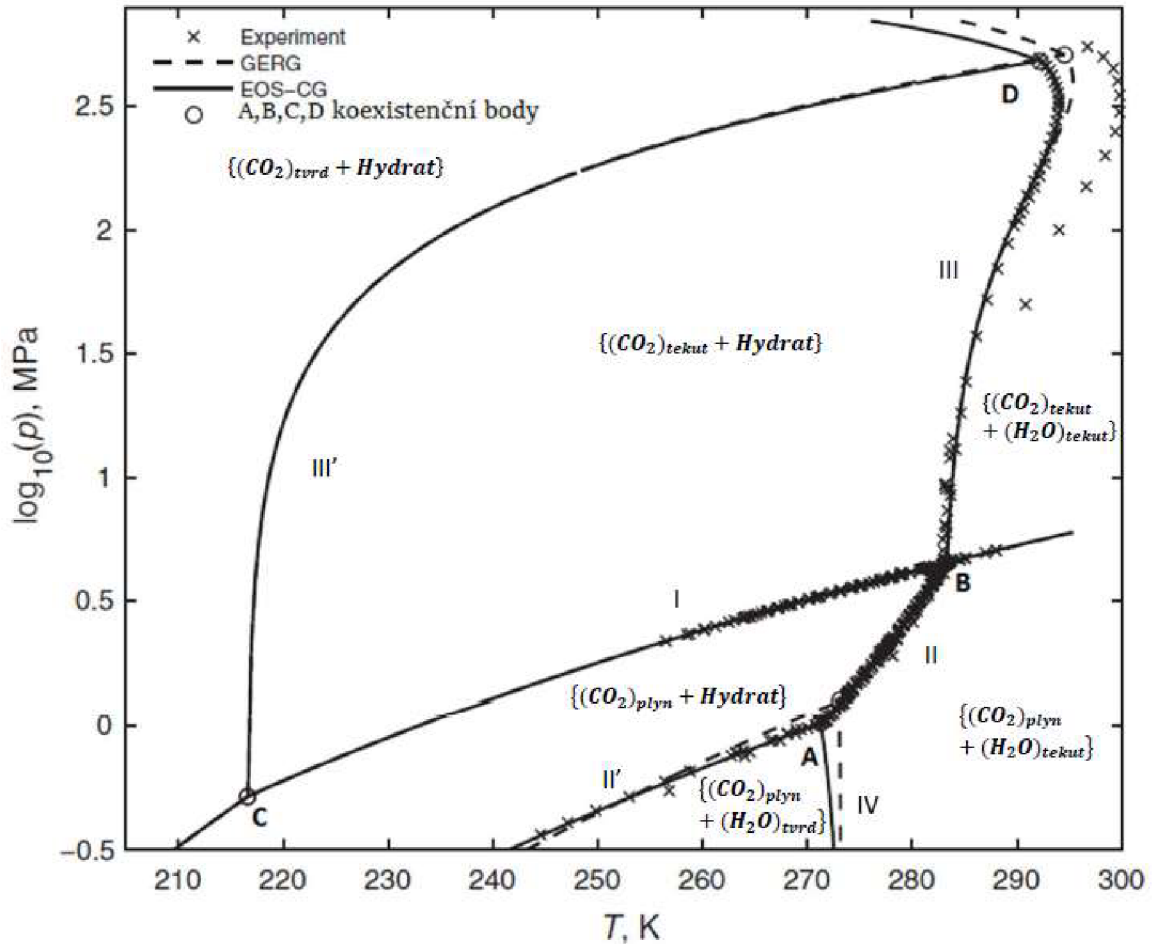
S rostoucím množstvím destabilizujících komponentů v plynu ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $He_2$ ) roste i tlak vzniku hydrátů. Pokud ovšem směs obsahuje 50 % a více daných složek, není možná tvorba hydrátu [20].

### Body čtyř fází pro složky zemního plynu

Component	T (K), P (MPa) at $Q_1$	T (K), P (MPa) at $Q_2$
Methane	272.9, 2.563	No $Q_2$
Ethane	273.1, 0.530	287.8, 3.39
Propane	273.1, 0.172	278.8, 0.556
Isobutane	273.1, 0.113	275.0, 0.167
Carbon dioxide	273.1, 1.256	283.0, 4.499
Nitrogen	271.9, 14.338	No $Q_2$
Hydrogen sulfide	272.8, 0.093	302.7, 2.239

Tabulka 1.3: Teplota a tlak koexistenčních bodů [19]





Obrázek 1.8: Rovnovážný diagram  $H_2O-CO_2$  [19]

Body koexistence [19,21]:

- A –  $(CO_2)_{\text{plyn}}$ ,  $(H_2O)_{\text{pev}}$ ,  $(H_2O)_{\text{kap}}$ , Hydrát
- B –  $(CO_2)_{\text{plyn}}$ ,  $(H_2O)_{\text{kap}}$ , Hydrát
- C –  $(CO_2)_{\text{plyn}}$ ,  $(CO_2)_{\text{kap}}$ , Hydrát
- D –  $(CO_2)_{\text{plyn}}$ ,  $(CO_2)_{\text{kap}}$ ,  $(H_2O)_{\text{kap}}$ , Hydrát

Koexistenci zajišťují určité parametry – teplota, tlak, chemické složení vody a plynu. Možnost tvorby hydrátu je omezena maximální teplotou. Teplota tvorby hydrátu roste s klesající hustotou plynu a naopak klesá se zvyšující se hustotou plynu. Dále lze teplotu tvorby ovlivnit čistotou látek, promícháváním (např. mikrobublínky) a rychlostí ochlazování [22].

## 1.6 Transport zemního plynu ve formě hydrátu

Hlavní metody pro transport zemního plynu jsou potrubí, kapalný zemní plyn (LNG), stlačený zemní plyn (CNG), hydrát zemního plynu a *gas to liquid* (GTL). Pro kratší trasy je upřednostňováno potrubí, avšak na delší vzdálenosti je obvyklé využití LNG transportu. Nicméně transport ve formě LNG s sebou nese řadu rizik, ať už se jedná o lodní nebo pozemní dopravu.

Nehody lodí a nákladních automobilů mohou způsobit explozi. Proto je LNG označováno za extrémně nebezpečné. Kontejnerové lodě jsou často označovány jako plovoucí bomby [23]. Při úniku LNG se část vypaří do plynného skupenství. Po dosažení určité koncentrace ve vzduchu nastává riziko vznícení a exploze [24]. LNG je skladováno přibližně při  $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Je nutné tuto teplotu zachovávat konstantní po dobu transportu. Při výkyvech teploty se zvyšují nebezpečí spojená s hořlavostí zemního plynu.

Hydrát zemního plynu je brán jako alternativa LNG při možnosti transportu vzhledem k nižším rizikům [25]. Tabulka 1.4 popisuje některé fyzikální vlastnosti HZP, LNG a CNG [26-29]. Pokud se podmínky rovnají atmosférickému tlaku a teplotě  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , je možné uložit skoro  $170\text{ m}^3$  zemního plynu do  $1\text{ m}^3$  HZP (v pevném skupenství), což je v tabulce 1.4 vidět. V porovnání s LNG a CNG je riziko přepravy HZP nižší, protože během uskladnění za atmosférického tlaku nehrozí exploze.

Tabulka 1.4: Fyzikální vlastnosti HZP, LNG, CNG

	HZP	LNG	CNG
Skupenství	Pevné	Kapalné	Plynné
Teplota [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\sim -10$ až $-20$	$\sim -162$	$\sim -25$
Tlak	Atmosférický	Atmosférický	20 MPa
Specific gravity	0,85-0,95	0,42-0,47	$\sim 0,55$
Množství v $1\text{ m}^3$	Zemní plyn: $\sim 170\text{ m}^3$ Voda: $\sim 0,8\text{ m}^3$	Zemní plyn: 600 až $620\text{ m}^3$	$220\text{ m}^3$
Riziko	Nízké	Vysoké	Vysoké
Nutnost čištění zemního plynu před produkcí	Nízká	Vysoká	Vysoká
Skladovací kontejner	Běžný, atmosférický, adiabatický	Kryogenní, struktura: dvojité vrstvy kovu	Bezešvý, tlakový

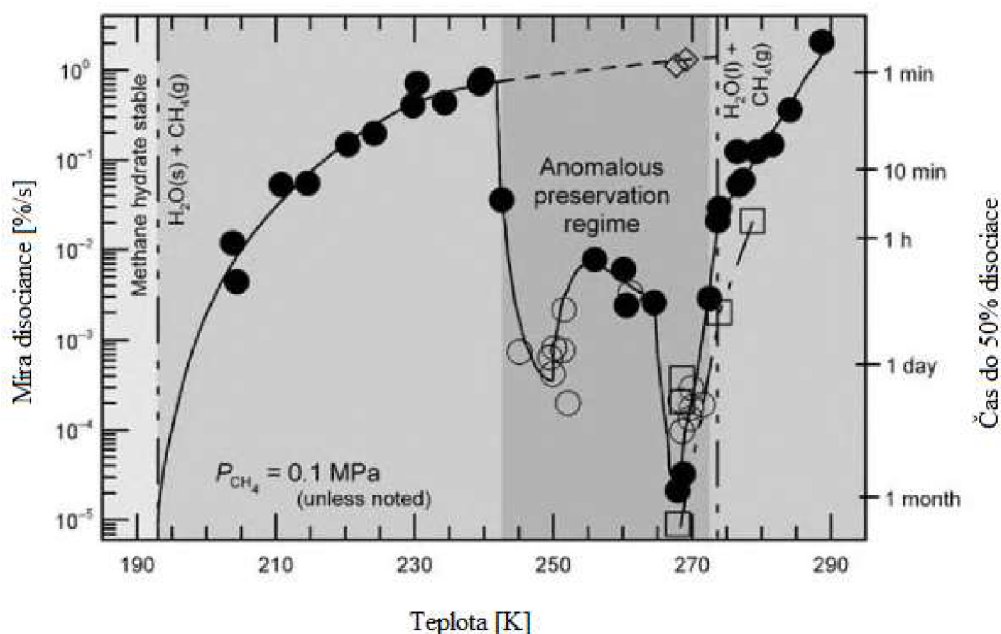
Pozn.: *Specific gravity* se vztahuje ke vzduchu, je definována jako poměr hustoty plynu a hustoty vzduchu za specifických teplot a tlaků.

Transport ve formě HZP je metoda bezpečná, čistá a její proveditelnost se prudce zvyšuje při dokončení nutných vyvíjených technologií [30, 31].

## 2 Úkaz *Self-preservation* (sebezachování)

*Self-preservation* je jev, při kterém je hydrát schopen zůstat stabilní po delší dobu mimo svoji stabilní oblast (obrázek 2.1). Úkazy *self-preservation* nebo také *anomalous* (neobvyklý) *self-preservation* byly experimentálně pozorovány mnoha výzkumníky [32, 33, 34], avšak jev není stále z velké části pochopen. Schopnost hydrátu navýšit a prodloužit stabilitu je žádoucí z důvodu uskladňování hydrátů plynů.

Jak je vidět na obrázku 2.1, oblast jevu lze pozorovat v rozmezí teplot 242-271 K při rapidním snížení tlaku na 0,1 MPa. Následuje krátká a velmi rychlá fáze disociace, během níž dochází k uvolnění 5 až 20 %<sub>obj.</sub> celkového množství metanu ze vzorku hydrátu. Během tohoto uvolnění plynu dochází k adiabatickému ochlazení metanu a celkové absorpci tepla. Po fázi rychlé disociace zůstává hydrát metanu “metastabilně uchován“ po dobu 2 až 3 týdnů. Tento čas závisí na disociační teplotě [34]. Hydrát oxidu uhličitého (sI) vykazuje tento jev, naopak sII hydráty (metan-etan a propan) nevykazují žádný efekt uchování.



Obrázek 2.1: Míra disociace v závislosti na teplotě [34]

Na obrázku 2.1 jsou vidět průměrné hodnoty pro vzorky hydrátu metanu, které dosáhly 50 % disociace při 0,1 MPa. Následovala destabilizace rychlou změnou tlaku. K jevu dochází mezi teplotami 242-271 K. Symbol čtverce označuje experiment, ve kterém je tlak udržován na 2 MPa. Kosočtverce značí rapidní snížení tlaku na 0,1 MPa, sII metan-etan hydrát se žádnými porovnatelnými známkami uchování při 268 K [34].

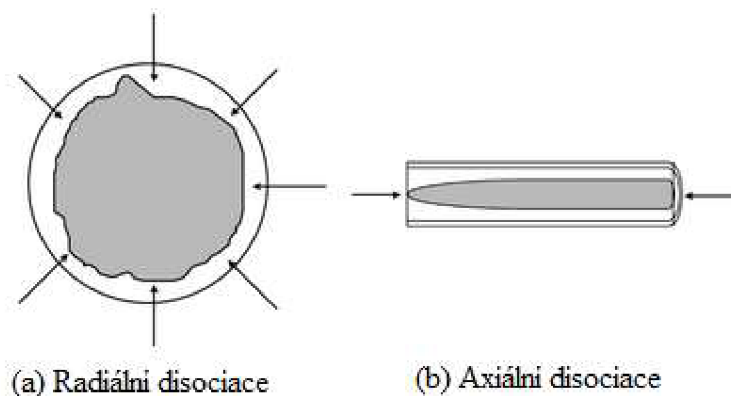
Důvody neobvyklého *self-preservation* chování nejsou stále pochopeny. Výzkumy prováděné L. A. Sternem a jeho kolegy kolem roku 2003 přiznávají, že vrstva ledu obklopující hydrát by mohla vysvětlit uchování zbytkového hydrátu (<8 %) při nízkoteplotních testech s rychlým snížením tlaku. Tvrdí však, že něco jako chránící slupka tvořená ledem nemůže adekvátně vysvětlit neobvyklé uchování hydrátů metanu při teplotách 242-271 K. Obzvláště když vezmeme v potaz, že sII hydráty neprochází fází neobvyklého uchování. Kuhs a spol. ve své práci z roku 2005 navrhuje, díky datům získaným z neutronové difrakce, že daný jev sebeuchování je způsoben značným žiháním ledových vad při teplotách kolem 240 K. Tvrdí, že pod teplotou 240 K má led pokrývající hydrát mezery mezi krystaly, což umožňuje difúzi plynu [35].

### 3 Disociace hydrátů

Znalost průběhu disociace hydrátu je velmi důležitá z hlediska produkce plynu uskladněného v přírodních nádržích hydrátu a také je nutná pro nápravu problémů vzniklých při tvorbě hydrátu v plynovodech. Jedná se o proces endotermický, při kterém se musí teplo dodávat externě. Díky dodanému teplu dochází k rozpadu vodíkových můstků mezi molekulami vody a k zániku van der Waalových vzájemně působících sil mezi hostujícími molekulami a molekulami vody v mřížce hydrátů, což vede k rozkladu hydrátu na vodu a plyn (teplo potřebné k disociaci hydrátu metanu je  $500 \text{ J/g}_{\text{vody}}$ ). Různé metody, které slouží k disociaci hydrátů usazených v potrubích nebo nalezištích hydrátů (pod dnem oceánu nebo v úložistiích v permafrostu), jsou zmíněny v kapitole 1.3 Naleziště a těžba (např. snížení tlaku a změna teploty). Metody teplotní stimulace i snížení tlaku byly dobře vyčísleny v laboratorních měřeních za použití moderních modelů [36, str. 176].

#### 3.1 Konceptuální představa disociace hydrátů

Moderní konceptuální představa disociace jader/usazenin hydrátů typicky zahrnuje spíše disociaci radiální než dříve navrhovanou disociaci axiální (Obr. 3.1).

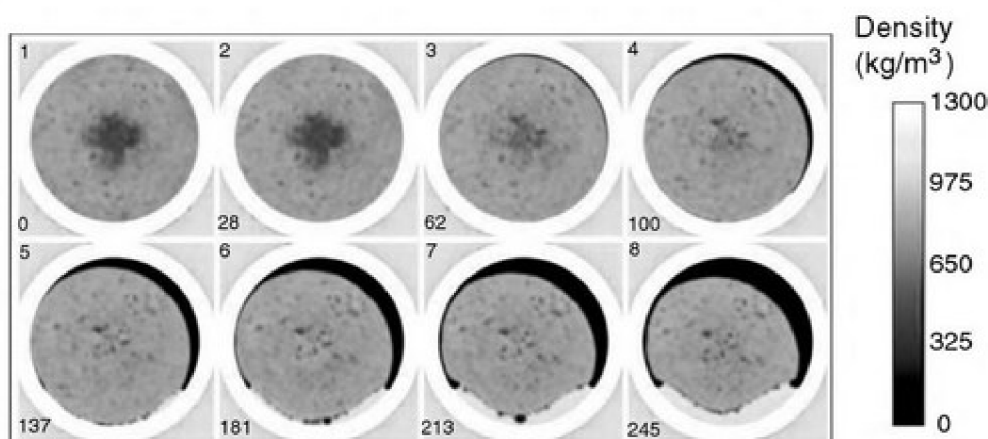


Obrázek 3.1: Porovnání starého axiálního pohledu se současným radiálním [36, str. 177]

Nejpřesnější vyobrazení je založeno na disociaci s limitovaným přenosem tepla, kde usazenina hydrátu zůstává v ose potrubí a zároveň je obklopena stacionární vodní fází. Podstata radiální disociace je příhodná pro výrazné zrychlení disociace samotné v porovnání s disociací axiální. K tomuto faktu přispívá:

1. Rozměry radiální usazeniny jsou vždy menší než rozměry podélné.
2. Přenos tepla po větší radiální ploše v porovnání s menší axiální.

Radiální model je podporován přímými důkazy nashromážděnými měřeními jádra hydrátu metanu A. Guptou v roce 2007 [37]. Ze stejného výzkumu je i obrázek 3.2 (jeden z důkazů), který ukazuje profil hustoty hydrátového jádra pořízený CT rentgenem. V každém časovém intervalu je možné pozorovat různá stádia radiální disociace. Žádné důkazy axiální disociace pozorovány nebyly.

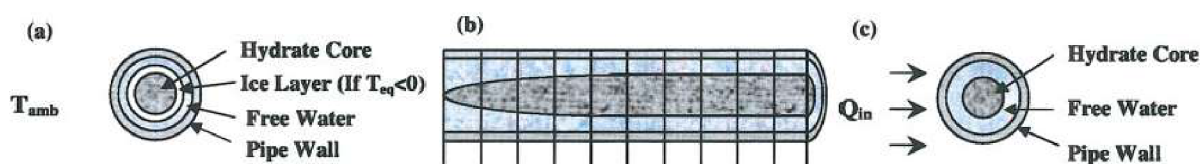


Obrázek 3.2: Změna hustoty hydrátového jádra (CT rentgen) [37]

### 3.2 Korelace disociace hydrátů

Na základě porovnání experimentálních dat získaných při disociaci hydrátů se ukázalo, že dominantní roli v dané disociaci má přenos tepla, ne vnitřní kinetika [38]. Tento fakt se shoduje s tvrzením, že proces tání ledu je kontrolován přenosem tepla. Předpokládá se, že v počátečních fázích disociace je proces ovládan vnitřní kinetikou. Během rozkladu dochází k odvodu tepla a teplota na rozhraní prudce klesá. S teplem odváděným ze zóny hydrátu k rozhraní dochází k vytvoření teplotního gradientu. Proto je proces disociace ovládan přenosem tepla po celou dobu pozdějších fází [39].

Moderní výpočtové modely dokážou poměrně přesně určit čas disociace. Vychází z Fourierova zákona pro přenos tepla v cylindrickém souřadném systému pro vodu, led a vrstvy hydrátu. Modely jsou schopné předvídat data pro jednoduché a oboustranné snížení tlaku, stejně jako pro tepelnou stimulaci za pomoci elektrického ohříváče.



Obrázek 3.3: (a) Jednoduché a oboustranné snížení tlaku, (b) jednoduché snížení tlaku, (c) elektrický ohříváč [39]

Testy zkoumající disociaci hydrátů metanu a oxidu uhličitého na dně oceánu (dané místo poskytl konstantní teplotu a tlak) ukázaly, že hydrát oxidu uhličitého disocioval mnohem rychleji než hydrát metanu. Disociace probíhala kvůli rozdílné koncentraci hostujících molekul na povrchu hydrátu a v obklopující mořské vodě. Rozdílná rychlost disociace je dána vyšší rozpustností oxidu uhličitého ve vodě [36, str. 178].



## 4 Přenos tepla v hydrátech plynů

Kapitola 4 se věnuje tepelné vodivosti a přenosům tepla při tvorbě, což je stále nejednoznačně chápaný problém. První část studií předpokládá přenos tepla na rozhraní vrstvy a druhá část upřednostňuje teorii s vnitřní kinetikou.

### 4.1 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost je jednou ze základních veličin potřebných pro studování přenosu tepla nejen v systémech, které obsahují hydráty. V posledních desetiletích se mnoho výzkumníků snažilo změřit tepelnou vodivost různých typů hydrátu v různých podmínkách. Co se týče měřicí techniky, standardně používané jsou jehlová sonda a metoda krátkodobého plochého zdroje (TPS). Například tepelná vodivost hydrátu metanu byla určena s jehlovou sondou deMartinem v roce 2001 nebo Waitem v roce 2007. Stejnou metodou byla zjištěna vodivost i např. hydrátu xenonu. Metoda TPS se začala používat později, po roce 2004. Touto metodou lze měřit bez rušení, které je způsobováno na rozhraní senzoru a vzorku. Navíc je možné během tohoto měření zjistit jak tepelnou vodivost, tak i tepelnou difuzivitu a tepelnou kapacitu jednotky objemu.

Tepelnou vodivost ovlivňuje několik faktorů, např. pórovitost vzorku, teplota, tlak a doba měření. English a Tse v článku z roku 2010 [40] říkají, že pro relativně čisté hydráty je naprosto nutné snížení pórovitosti vzorků, např. lisováním k tomu, aby se získaly spolehlivé hodnoty tepelné vodivosti pro určitý teplotní rozsah. Mimo jiné také uvádí, že nejde pouze o pórovitost. Vliv je komplexní a skládá se z dílčích vlivů velikosti částic, napětí, pórovitosti a poměru množství zaplnění póru kapalinou a hydrátem. Studie zaměřující se na tepelné účinky přišli na to, že hydrát vykazuje stejnou závislost teplotní vodivosti na teplotě jako sklo. Podle studie [41] vykazuje hydrát metanu i xenonu pod teplotou 90 K závislost na teplotě jako krystalické látky, avšak nad teplotou 90 K se chová jako sklo. Závislost na tlaku se jeví jako velmi nízká. Závislost mezi tepelnou vodivostí a dobou měření vzorku hydrátu metanu byla zkoumána v roce 2010. Došlo se k závěru, že po 24 hodinách se vodivost zvýšila o 5,45 % při teplotě 268,15 K; avšak při teplotě 263,15 K došlo k nárůstu o 196,29 %. Z čehož plyne, že čas měření musí být brán v potaz hlavně u nízkých teplot. Tabulka 4.1 udává hodnoty tepelné vodivosti [ $\lambda$ ] pro vybrané typy hydrátů plynů [42].

compound	T / K	P / MPa	$\lambda$ / W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Ref
pure gas hydrates				
methane	253 - 290	31.5	~ 0.62	Waite et al., 2007
methane (compacted samples)	263.05 - 277.97	6.6	~ 0.57	Huang and Fan, 2004
methane (compacted samples)	261.5 - 277.4	3.8 - 14.2	~ 0.68	Rosenbaum et al., 2007
tetrahydrofuran	15 - 100		0.04 - 0.12	Tse and White, 1988
xenon	245	~ 0.05	0.36	Handa and Cook, 1987
ethylene oxide	263		0.49	Cook and Laubitz, 1983
propane	275	1	~ 0.4	Stoll and Bryan, 1979
HCFC-141b	~ 250	0.1	~ 0.5	Huang et al., 2004
CFC-11	~ 250	0.1	~ 0.5	Huang et al., 2004
hydrate-bearing sediments				
natural methane hydrate-layer sand	263 - 283	0.1	3.8 - 5.8	Yamamoto et al., 2008

Tabulka 4.1: Změna tepelné vodivosti hydrátů podle typu zachyceného plynu [42]

## 4.2 Přenos tepla při vzniku tenké vrstvy hydrátu

Obecně se předpokládá, že k počátečnímu formování hydrátu dochází na rozhraní hostující molekula/voda, kde vzniká tenká, pórovitá a krystalická vrstva. Důvodem je nerozpustnost většiny hostujících molekul ve vodě. Další růst hydrátu je řízený přenosem hmoty vody nebo hostujících molekul přes vrstvu. Experimentální a teoretické studie týkající se růstu vrstvy stále probíhají. Zkoumá se morfologie, rychlost růstu, tloušťka, mechanismus růstu atd. Mechanismus růstu se dá považovat za nejkontroverznější. V poslední době získává více pozornosti mechanismus přenosu tepla na rozhraní než vnitřní kinetika a mechanika přenosu hmoty, jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole. Následuje několik modelů růstu vrstvy hydrátu, převážně modely pracující s přenosem tepla.

První model vychází z kinetiky formování hydrátu metanu, etanu a jejich směsi promíchávaných v nádrži. Uvažuje, že k počátečnímu formování dochází na rozhraní v místě s výrazným gradientem koncentrace. Model je popsán následovně:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_p = K^* A_p (f - f_{eq}) \quad (4-1)$$

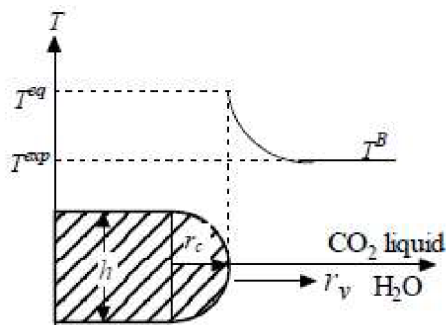
$$\frac{1}{K^*} = \frac{1}{K_r} + \frac{1}{K_d} \quad (4-2)$$

kde  $n$  je počet molů spotřebovaného plynu,  $t$  je čas reakce,  $K^*$  je parametr kombinovaného poměru,  $A_p$  je plocha povrchu částic,  $f$  je prchavost plynu,  $f_{eq}$  je prchavost ekvilibria,  $K_r$  a  $K_d$  jsou konstanta poměru reakce a koeficient přenosu hmoty kolem částic. Podobně za předpokladu, že vnitřní kinetika je řídicím procesem formace, byl vytvořen další model. Dává do vztahu horizontální rychlost růstu vrstvy. Je formulován následovně:

$$r_f = A \times \left[ e^{B \left( -\frac{\Delta g}{RT} \right)} - 1 \right] \quad (4-3)$$

kde  $r_f$  je horizontální rychlost růstu vrstvy. Parametry A a B jsou závislé na vhodných experimentálních datech. Rozdíl Gibbsovy volné energie ( $\Delta g$ ) byl vybrán, jako řídicí síla popisující proces růstu hydrátu. Experimentální výsledky naznačují, že tento model popisuje horizontální rychlost růstu vrstvy přesně [43].

Jiní výzkumníci předpokládají, ovládání růstu vrstvy hydrátu difuzí tepla. Následující modely byly vytvořeny v souladu s daným předpokladem. Např. Učida v roce 1999 představil model dvourozměrného růstu vrstvy hydrátu CO<sub>2</sub> [44]:



Obrázek 4.1: Model vrstvy hydrátu podle Uchidy a spol. (1999)

V tomto modelu se předpokládá jedna polovina vrstvy ve vodě a druhá polovina vrstvy v hostující fázi (zde konkrétně kapalný CO<sub>2</sub>). Vrstva má polokruhovou přední část a rovnoměrnou tloušťku. Model také předpokládá postupnou tvorbu krystalů hydrátu jen na přední části, kde je udržována rovnovážná teplota tří fází (voda/hostující fáze/hydrát). Teplo vzniklé při formování krystalů hydrátu je rozptýleno pryč od přední části do vody a hostující fáze. Na základě těchto předpokladů je formulována teplotní bilance na hraně vrstvy:

$$v_f \rho_h \Delta h_h = \frac{\lambda_w \Delta T}{r_c} \quad (4-4)$$

kde  $v_f$  je míra lineárního růstu vrstvy,  $\rho_h$  je hustota vrstvy,  $\Delta h_h$  je teplo vzniklé při formování hydrátu (na jednotku hmoty hydrátu),  $\lambda_w$  je tepelná vodivost vody,  $\Delta T$  je rozdíl mezi teplotou vrstvy na okraji  $T^{eq}$  a stabilní teplotou kapalné fáze  $T^B$ ,  $r_c$  je poloměr zakřivení okraje. Následně dali podle experimentálních dat do vztahu  $v_f$  a  $\Delta T$ :

$$v_f = (1,73 \pm 0,16) \Delta T \quad (4-5)$$

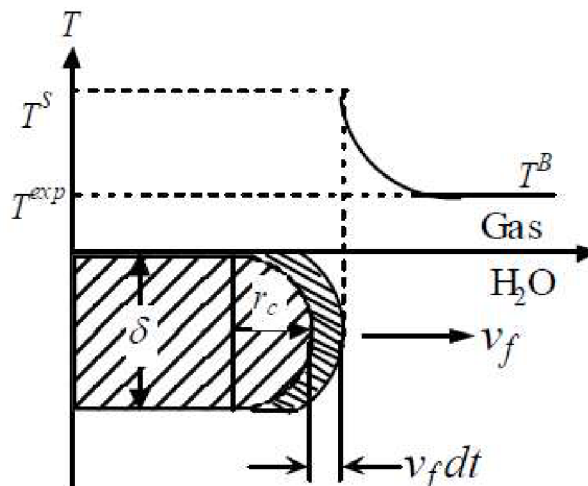
Další modely částečně navazovaly na výše popsaný. Výzkumníci uvažovali např. růstu na rozhraní dvou vrstvených fází, které mají stejnou velikost rychlosti jako přední část vrstvy, ale opačný směr. Teplo odvedené z přední části je zde uvažováno jako stabilní konvektivní přenos tepla. Navíc je teplo rozptýleno kromě do vody a hostující fáze i do vrstvy samotné.

Freer a spol. v roce 2001 zkoumali experimentálně mechanismy růstu hydrátové vrstvy na rozhraní voda/metan a představili model horizontálního růstu vrstvy. Vypočítali  $v_f$  s předpokladem jedno-rozměrového vedení tepla z přední části vrstvy do vody. Vypočítané  $v_f$  mělo mnohem menší hodnotu než  $v_f$  zjištěné experimentálně, a proto došli k tvrzení, že růst vrstvy hydrátu je řízen vnitřní kinetikou i přenosem tepla.

$$\lambda_h \rho_h v_f = K(T^{eq} - T^B) \quad (4-6)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k} + \frac{1}{h} \quad (4-7)$$

přičemž  $\lambda_h$  je tepelná vodivost hydrátu,  $K$  je celkový odpor,  $h$  je koeficient přenosu tepla a  $k$  je konstanta kinetického poměru hydrátu metanu. Následně Peng a spol. v roce 2008 [45] představili model založený na předpokladu řízení růstu vrstvy vnitřní kinetikou i přenosem tepla stejně jako Freer a spol.



Obrázek 4.2: Model vrstvy hydrátu podle Peng a spol. (2008) [45]



Model se podobá modelu představeným Uchidou a spol., avšak teplota vrstvy je udržována na  $T^S$  a ne na rovnovážné teplotě tří fází (voda/hostující fáze/hydrát). Další rozdíl je v přístupu k růstu vrstvy  $v_f$ . Navrhují nelineární závislost  $v_f$  hnací síle [45]. Proto vypadá bilance tepla (vzniklého při formaci hydrátu) odvedeného z přední části vrstvy takto:

$$v_f \rho_h \Delta h_h = k_1 (T^S - T^B) \quad (4-8)$$

$$v_f = k_2 (T^{eq} - T^S)^n \quad (4-9)$$

Z rovnice (8) a (9) lze vyjádřit rovnici 4-10:

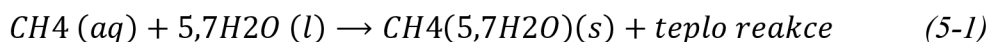
$$\frac{\rho_h \Delta h_h}{k_1} v_f + \left( \frac{v_f}{k_2} \right)^{\frac{1}{n}} = T^{eq} - T^B = \Delta T \quad (4-10)$$

Na základě experimentálních dat byl spočítán teplotní rozdíl mezi přední částí vrstvy hydrátu a objemem vody při rozdílných hnacích silách. Dané síly byly brány jako důležitý faktor během hodnocení dominantních vlivů na růst vrstvy hydrátu na rozhraní voda/plyn. Byl zjištěn nižší efekt přenosu tepla na růst vrstvy na rozdíl od vnitřní kinetiky. Proto se došlo k závěru, že hlavním řídicím prvkem pro růst tenké vrstvy hydrátu metanu nebo oxidu uhličitého je vnitřní kinetika [46].

## 5 Formování hydrátů

Veškeré poznatky v této kapitole vychází ze zdroje [47] pokud není uvedeno jinak.

Formování hydrátu plynu jak je vidět v rovnici (5-1) je v podstatě krystalizace pevného skupenství v jeho nasyceném roztoku. V rovnici je uvažován metan jako tvořící plyn. Proces krystalizace je převážně prováděn snižováním teploty za atmosférického tlaku, což pro formování hydrátů zcela neplatí. Hydrát se nejčastěji formuje v systémech s vysokým tlakem.



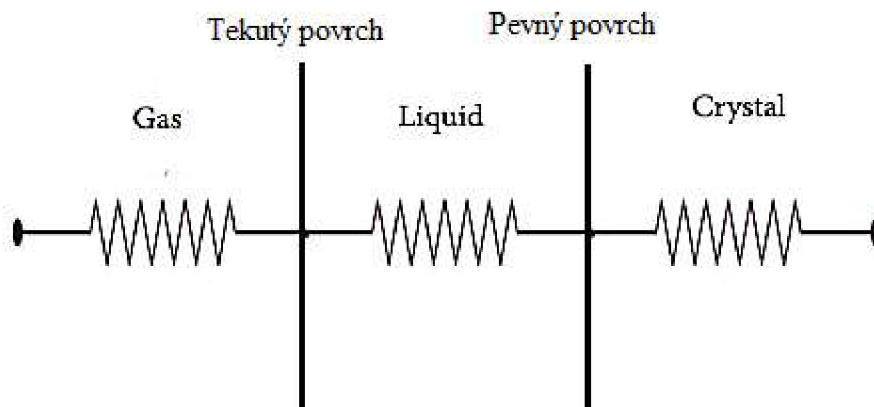
Obecně lze přenos tepla nebo hmoty kineticky popsat jako rychlost = konstanta × hnací síla. Pokud předpokládáme, že je formování hydrátu souběžně reakce a přenos hmoty molekul plynu do krystalů hydrátu, pak je rozdíl mezi teplotou směsi a rovnovážnou teplotou hnací silou systému. Rovnovážná teplota formování hydrátu je i funkcí tlaku. Tyto závislosti rovnovážné teploty dělají z rovnice funkci teploty a tlaku. Pro zvýšení hnací síly a rychlosti reakce je nutné snížit teplotu a zvýšit tlak. Zvýšením hnací síly a snížením odporu přenosu tepla a hmoty se dosáhne požadované rychlosti reakce.

$$\text{Rychlost} = \frac{\text{hnací síla}}{\text{celkový odpor}} \quad (5-2)$$

Na druhou stranu je nutné mít při krystalizaci nasycený roztok. Formování je výsledkem nukleace i růstu. Dobře navržený systém formování hydrátu by měl fungovat tak, aby bylo dosaženo nejvyšší možné rychlosti formování. Efektivní parametry pro rychlost formování jsou:

1. Vyšší nasycení roztoku.
2. Vhodná nukleační místa.
3. Nižší odpor přenosu tepla.
4. Nižší odpor přenosu hmoty.

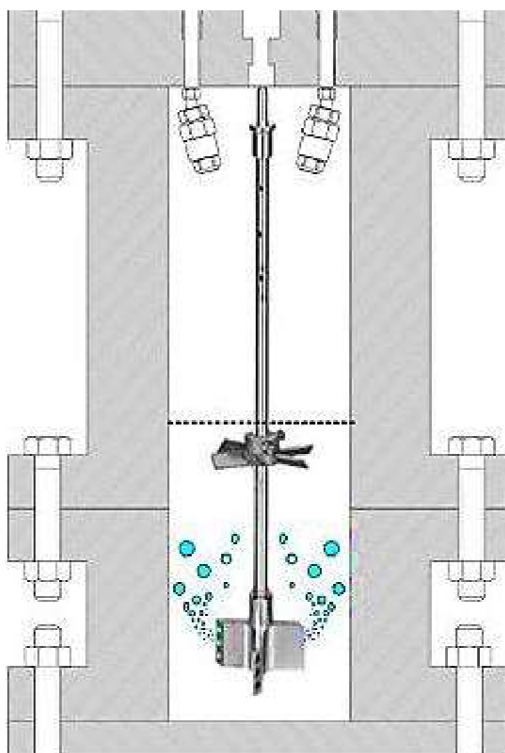
Je možné namodelovat formování hydrátu z pohledu přenosu tepla, hmoty, nebo chemické afinity. Podle obr. 5.1 a se zohledněním teorie vzniku tenké vrstvy je v obou případech (přenos tepla/hmoty) celkový odpor součtem odporů v plynné, kapalně a pevné fázi.



Obrázek 5.1: Odpor přenosu tepla/hmoty při formování hydrátu

## 5.1 Autokláv

Autokláv je tlakový hrnec, ve kterém je teplota ovládána tepelným obalem. Může pracovat ve várkách nebo v nepřetržitém módu. Rychlost formování může být v těchto systémech vysoká, ale existuje několik ovládacích potíží. S narůstajícím množstvím formovaného hydrátu roste i energie nutná k pohonu míchadla. Větší potíž způsobená míchadlem je, že mícháním dochází k zachytávání nechtěné a nadbytečné vody v makroskopických krystalech hydrátu, a tím snižuje výnos reakce a zvyšuje náklady na údržbu a provoz. Pro navýšení rozpouštění plynu ve vodě lze použít míchadlo v duté trubce, které zvyšuje rozptyl plynů a tekuté fáze. Bubliny díky zvýšení kontaktní plochy sníží odpor přenosu hmoty.



Obrázek 5.2: Autokláv s dutou trubkou  
pro lepší kontakt fází

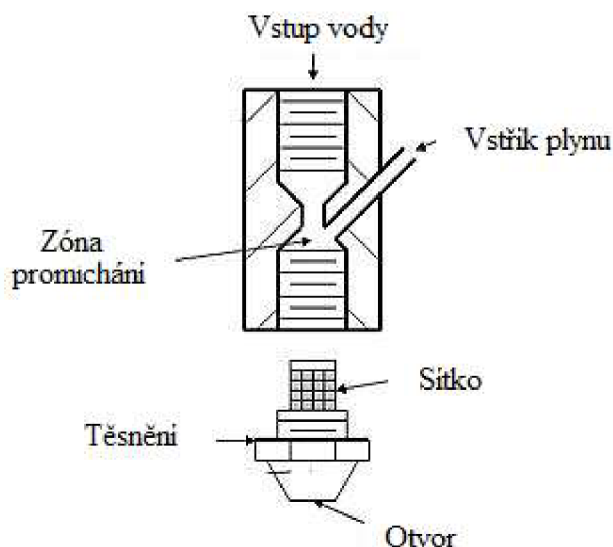
## 5.2 Systém rozprašování

Trysky jsou využívány pro zvětšení kontaktní plochy v různých průmyslových odvětvích, např. vzněcování, sušení a chlazení plynu. U vzniku hydrátu slouží tryska jako prostředek ke zvýšení rychlosti rozpouštění a snížení odporu přenosu hmoty, což urychluje formování hydrátu. Pro snadnější separaci hydrátu a vody se používají dvojité kapalinové trysky rozstříkující vodu do plynné fáze. Většina vstříknuté vody je při reakci spotřebována, a proto není nutné dodávat nadbytečné množství. Nejdůležitějším faktorem snížení odporu je navýšení povrchu kontaktu fází. Tabulka 5.1 ukazuje závislost mezi zmenšováním průměru kapek a zvětšováním speciální plochy kontaktu.

Průměr kapek [ $\mu\text{m}$ ]	Povrch jedné kapky [ $\text{mm}^2$ ]	Objem jedné kapky [ $\text{mm}^3$ ]	Počet kapek v jednom litru	Celková plocha v jednom litru [ $\text{m}^2$ ]
2,000	12.6	4.19	239,000	3
1,000	3.14	0.524	1,910,000	6
500	0.785	0.0655	15,300,000	12
250	0.196	0.00819	122,000,000	24
125	0.0491	0.00102	977,000,000	48
60	0.0113	0.000113	8,840,000,000	100
30	0.00283	0.0000141	70,700,000,000	200
15	0.000707	0.00000177	565,000,000,000	400

Tabulka 5.1: Vliv průměru kapek na výslednou plochu během rozprašování

Typická dvojitá kapalinová tryska je ukázána na obr. 5.3. Dochází v ní k promíchání plynu a vody. Z trysky vylétávají do reakční komory malé kapky (Obr. 5.4) mající vhodný tlak a teplotu k tvorbě hydrátu. V systému s jednoduchou tryskou je plyn vstříkován směrem dolů a voda směrem nahoru. Voda a vzniklý hydrát se nahromadí na dně komory, a poté dochází k přesunu do separačního systému.



Obrázek 5.3: Schéma dvojité trysky

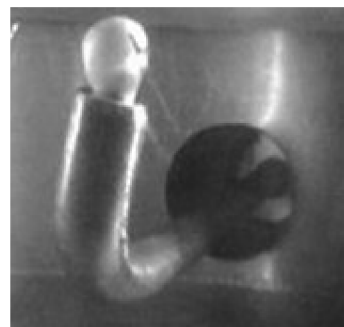


Obrázek 5.4: Formování hydrátu pomocí dvojité trysky

Rozpustnost plynů ve vodě běžně narůstá s klesající teplotou, ale u některých tvořících plynů dochází za určitých teplot a tlaků k jinému chování. Při teplotách vhodných k vzniku hydrátů rozpustnost plynu klesá zároveň s klesající teplotou. Podmínky (tlak, teplota) u vstupu do trysky by měly být takové, aby měl Joule-Thompsonův efekt za následek teplotu, která poskytuje nejvyšší úroveň nasycení. Problémem u rozstříkovacích systémů je odvádění tepla vzniklého při formování hydrátů. Zamezuje kontinuálnímu provozu. Pro zlepšení přenosu tepla byla navržena metoda s železným povrchem před rozstříkem, který měl usnadnit odvod tepla. Nastaly dva problémy: a) ucpání trysky, b) růst vrstvy hydrátu na železném povrchu.

### 5.3 Formování hydrátu ve sloupci bublin

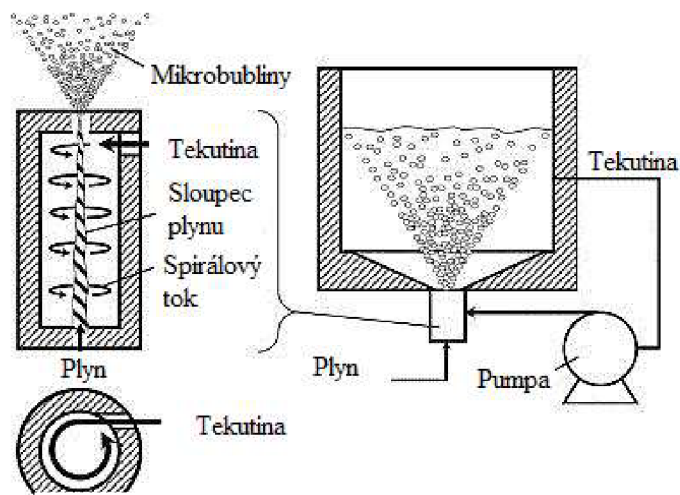
Sloupec bublin se skládá z minimálně jednoho vertikálního sloupce naplněného vodou a chlazeného tepelným obalem nebo cívkami. Sloupcem vody probublává plyn přesně stanovenou dobu. Díky přenosu tepla a hmoty se hydrát tvoří na povrchu bublin. S nárůstem vrstvy hydrátu se zvyšuje i odpor přenosu, což zhoršuje samotný růst hydrátu. K zamezení tohoto problému by bylo potřeba zajistit obnovení povrchu bublin. Velikost bublin je co nejmenší, pro zajištění nejvyšší možné kontaktní plochy. Pokud do sloupce vychází směs plynů, plyn tvořící hydrát reaguje, je zachycen a ostatní složky směsi odcházejí sloupcem pryč. Z čehož vyplývá možné využití formování hydrátů k separaci směsí plynů. Na obr. 5.5 lze vidět hydrát zformovaný na povrchu jedné bubliny.



Obrázek 5.5: Hydrát zformovaný na bublině

#### 5.3.1 S aerátorem:

Mikrobubliny jsou další z možností, jak rozptýlit plyn v kapalině. Jejich speciální vlastnosti povzbuzují průmysl k jejich využívání. Jsou hydrodynamicky stabilní a mají speciální rychlost stoupání k hladině. Na druhou stranu jsou velice nestabilní vzhledem k velkému rozdílu tlaků uvnitř a vně. V podstatě vybuchnou do kapaliny, důsledkem je vysoké nasycení. Jsou vhodné pro formování hydrátů, protože poskytují vysoký vnitřní tlak, velký specifický povrch pro kontakt a vysokou rozpustnost plynu v kapalině. Také kvůli vysokému vnitřnímu tlaku mikrobublin není nutné dostat tlak celého systému na tlak vhodný pro vznik hydrátů. Mikrobubliny vznikají v aerátoru (provzdušňovač/kypřič). Existují dva typy: promíchávací a nepromíchávací (překlad autora). Obr. 5.6 ukazuje kontakt plynu a vody pomocí nepromíchávacího aerátoru.



Obrázek 5.6: Průběh toku a vnitřní struktura aerátoru

### 5.3.2 Bez aerátoru:

Po vzoru zařízení na výrobu ledu byl navržen systém bez aerátoru. Navíc obsahuje podchlazené trubky sloužící jako nukleační síť. Plyn tvořící hydrát je rozpuštěn ve vodě, čímž vzniká formovací roztok. V reaktoru vrstva roztoku obtéká podchlazené trubky a při tom dochází ke vzniku hydrátu. Tento proces eliminuje potřebu separace hydrátu a nezreagované vody. Hydrát na trubkách se oddělí, když dosáhne určitého průměru. K oddělení se využívá náhlá změna teploty nebo vibrační mechanismus.

### 5.4 Proces plyn v ledu

K formaci hydrátu touto metodou dochází v několika protřepávaných nádobách zároveň. Teplota a tlak jsou řízeny tak, aby systém vytvářel vhodné podmínky pro hydrát a zároveň podmínky pro dekompozici ledu (např. pro hydrát metanu jsou hodnoty 50 barů a 5 °C). Břečka vody, ledu a plynu je vstříknuta do nádoby. V nádobě led začíná tát díky teplu generovanému při vzniku hydrátu. Výhodou dané metody je eliminace tepelného obalu nádoby, a také fakt, že krystalky ledu fungují jako nukleační jádra s vhodnou teplotou, čímž zlepšují formování hydrátu.

### 5.5 Difuze formujícího plynu v pevných krystalech

K formování dochází převážně v systému plyn/tekutina/hydrát, ale někdy i v systému plyn/led/hydrát. Pokud je v systému led a plyn, ale termodynamické podmínky jsou vhodné ke vzniku hydrátu, pak plyn difunduje skrze led. Kvůli malé rychlosti přenosu hmoty v částicích pevného ledu je tato metoda podstatně pomalejší a k velké absorpci plynu by byl nutný i velký povrch částic ledu. Výhoda této metody spočívá v její nízké teplotě (-20 °C). Rovnovážený tlak tvorby hydrátu je velmi blízko tlaku atmosférickému. Pro vznik vhodných částic ledu je navrhován ultrasonický generátor mlhy s následnou přeměnou na led (průměr obvykle 0,5 μm). Formování hydrátu CO<sub>2</sub> z hydrátu CH<sub>4</sub> je dalším příkladem difuze plynu v krystalech.

## 6 Vyhodnocení formování hydrátu zemního plynu

Pokud není uvedeno jinak, jsou informace, data a ilustrace v této kapitole čerpány ze zdroje [48].

V této kapitole jsou porovnána a vyhodnocena relevantní data formování hydrátu z posledních let. Vyhodnocení probíhá vzhledem k pěti hlavním aspektům: přeměna vody na hydrát, skladovací kapacita (objem plynu na jednotku objemu hydrátu,  $\frac{V}{V}$ ), rychlost formování, prostorové využití reaktoru a množství potřebné energie.

### 6.1 Přeměna vody na hydrát

Přeměna vody na hydrát je zde chápána jako procentuální množství vody, ze které se během reakce stává hydrát a je vyjádřena poměrem celkového množství vody účastnící se reakce ku vodě dodané. Rovnice je následovná:

$$\text{Přeměna} = \frac{\Delta n_{\text{plyn}} \times \text{Hydrátové číslo}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100 \% \quad (6-1)$$

kde  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  [mol] je celkové množství molů vody v systému. Hydrátové číslo je počet molekul vody potřebných pro molekulu metanu k vytvoření hydrátu a  $\Delta n_{\text{plyn}}$  [mol] je počet molů plynu spotřebovaných při formování hydrátu na konci experimentu, což je předurčeno z měření absorpce plynu následovně:

$$\Delta n_{\text{plyn}} = n_{\text{plyn},t} - n_{\text{plyn},0} = \frac{P_0 V_g}{Z_0 R T_0} - \frac{P_t V_g}{Z_t R T_t} \quad (6-2)$$

kde  $P_0$  [MPa] a  $T_0$  [K] jsou tlak a teplota v počátečním čase,  $P_t$  [MPa] a  $T_t$  [K] jsou tlak a teplota v čase  $t$ .  $V_g$  je objem plynné fáze formujícího plynu [ $\text{m}^3$ ].  $R$  je plynová konstanta o hodnotě  $8,314 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$ ;  $Z$  je kompresní faktor reálného plynu, který se počítá pomocí daných rovnic.

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \times \frac{h}{1+h} \quad (6-3)$$

$$h = \frac{B}{Z} \quad (6-4)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (6-5)$$

$$\frac{A}{B} = \frac{a}{bRT^{1,5}} \quad (6-6)$$

$$a = 0,4278 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \quad (6-7)$$



$$b = 0,867 \frac{RT_c}{P_c} \quad (6-8)$$

Přeměna vody na hydrát je důležitým parametrem při procesu formování hydrátu, přičemž snahou je dosáhnout velké přeměny. V tabulce 6.1 je sepsána hodnota přeměny vody na hydrát v různých typech reaktorů. První případ porovnává vlivy reaktoru s mícháním (objem  $V = 600\text{cm}^3$ ) a pórovitým médiem. Druhý případ představuje statický reaktor o objemu  $V = 942\text{cm}^3$  s vlivem surfaktantů LDS (dodecylsulfát lithný) a DBSA (kyselina dodecylbenzensulfonová). Třetí je reaktor s křemenným pískem a dvěma měděnými válci k prozkoumání vlivu změny objemu na proces formování. Čtvrtá data byla získána z reaktoru s míchadlem o objemu  $V = 1236\text{cm}^3$  nebo s nepohyblivým dnem zaplněným křemičitým pískem. Poslední data číslo 5 jsou ze statického reaktoru o objemu  $V = 250\text{cm}^3$ .

Data	Plyn	Reaktor	Objem [cm <sup>3</sup> ]	Přísada	Koncentrace přísady [ppm]	Teplota [K]	Tlak [MPa]	Přeměna vody na hydrát [%]
1	CH <sub>4</sub>	Míchání Křemičitý písek	600	SDS	500	274,15	7	76,6
								78,1
2	CH <sub>4</sub>	Statický	942	LDS	2000	275	3,9	81,8
					3500			80,6
					5000			78,2
				DBSA	420	275	4	83,6
					580			86,1
950	81,2							
3	CH <sub>4</sub>	Pevné dno	1236			277,15	8	76,7
			695					79,7
			309					84,0
4	CH <sub>4</sub>	Míchání	1236			277,15	8	74,0
		Pevné dno						94,7
5	CH <sub>4</sub>	Statický	250	Ricinový olej (R. O.)	0	293,15	13,79	8,36
					5000			13,80
					9000			15,91

Tabulka 6.1: Přeměna vody na hydrát v různých typech reaktorů

Informace vyplývající z tabulky 6.1:

- Z dat 1 a 2 lze vyčíst, že množství přeměny s LDS a DBSA ve statickém reaktoru je větší než s SDS (Dodecylsírán sodný) v reaktoru s míchadlem. Z čehož plyne, že surfaktanty mají na přeměnu vody vyšší vliv než typ reaktorů. Důvod je schopnost surfaktantů snížit povrchové napětí mezi plynem a tekutinou a tím snížit odpor plynu při vnikání do kapalně fáze. To má za následek vyšší rozpuštění plynu v kapalně fázi a zvýšení přenosu hmoty.
- Podle dat 4 je přeměna vody na hydrát větší u reaktoru s dnem zaplněným pórovitým médiem než u reaktoru s míchadlem. Příčinou je podloží pevného dna, tj. křemičitý písek, ten samozřejmě zvyšuje kontaktní plochu mezi plynem a kapalinou a tím poskytuje velký prostor pro růst hydrátu. Míchání pouze zrychluje promíchání plynu a kapaliny, ale kontaktní plocha se výrazně nemění.
- Data 3 ukazují snížení množství přeměněné vody s rostoucím objemem reaktoru.



## 6.2 Skladovací kapacita plynu v hydrátu

Skladovací kapacitu plynu (GSC-Gas storage capacity) lze vyjádřit ze tří směrů. Objemová skladovací kapacita, hmotová skladovací kapacita a molární skladovací kapacita. Obecně je skladovací kapacita plynu definována jako objemy rozloženého plynu na jednotku objemu hydrátu za standardních podmínek [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]. Rovnice je následující:

$$C = \frac{V_g}{V_{H2P}} = \frac{V_g}{V_L \times (1 + \Delta V)} \quad (6-9)$$

C je skladovací kapacita plynu v hydrátu,  $V_g$  [ $\text{m}^3$ ] je objem plynu spotřebovaného při standardních podmínkách v reaktoru,  $V_{H2P}$  [ $\text{m}^3$ ] je objem hydrátu na konci reakce.  $V_L$  [ $\text{m}^3$ ] je objem spotřebované vody a  $\Delta V$  je změna molárního objemu vody přeměněné na hydrát. Hodnota  $\Delta V$  pro hydrát se strukturou sI je  $4,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$  a pro hydrát se strukturou sII se  $\Delta V = 5,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

Kromě dat 1 a 5 z tabulky 6.1 byly přidány data 6 až 9 a jejich porovnání je viditelné v tabulce 6.2 a obrázku 6.1. Data 6 představují statický reaktor o objemu  $220 \text{ cm}^3$  naplněný biosurfaktantem namísto čisté vody. Data 7 využila reaktor s rotujícím dnem o objemu  $1413 \text{ cm}^3$ . Data 8 prozkoumávají vliv rychlosti míchání a doby míchání na GSC. Používají k tomu polokontinuálně míchanou nádrž o objemu  $1072 \text{ cm}^3$ . Poslední data 9 zkoumají funkci tří typů mechanického provedení na GSC v reaktoru o objemu  $245 \text{ cm}^3$ , jsou to: pouze otáčivé promíchávání, otáčivé promíchávání po určitou dobu následované vzájemným narážením (působením) a pouze vzájemné narážení (Tabulka 6.2). Pomocí rovnice 6.9 a tabulky 6.2 byl získán graf na obrázku 6.1.

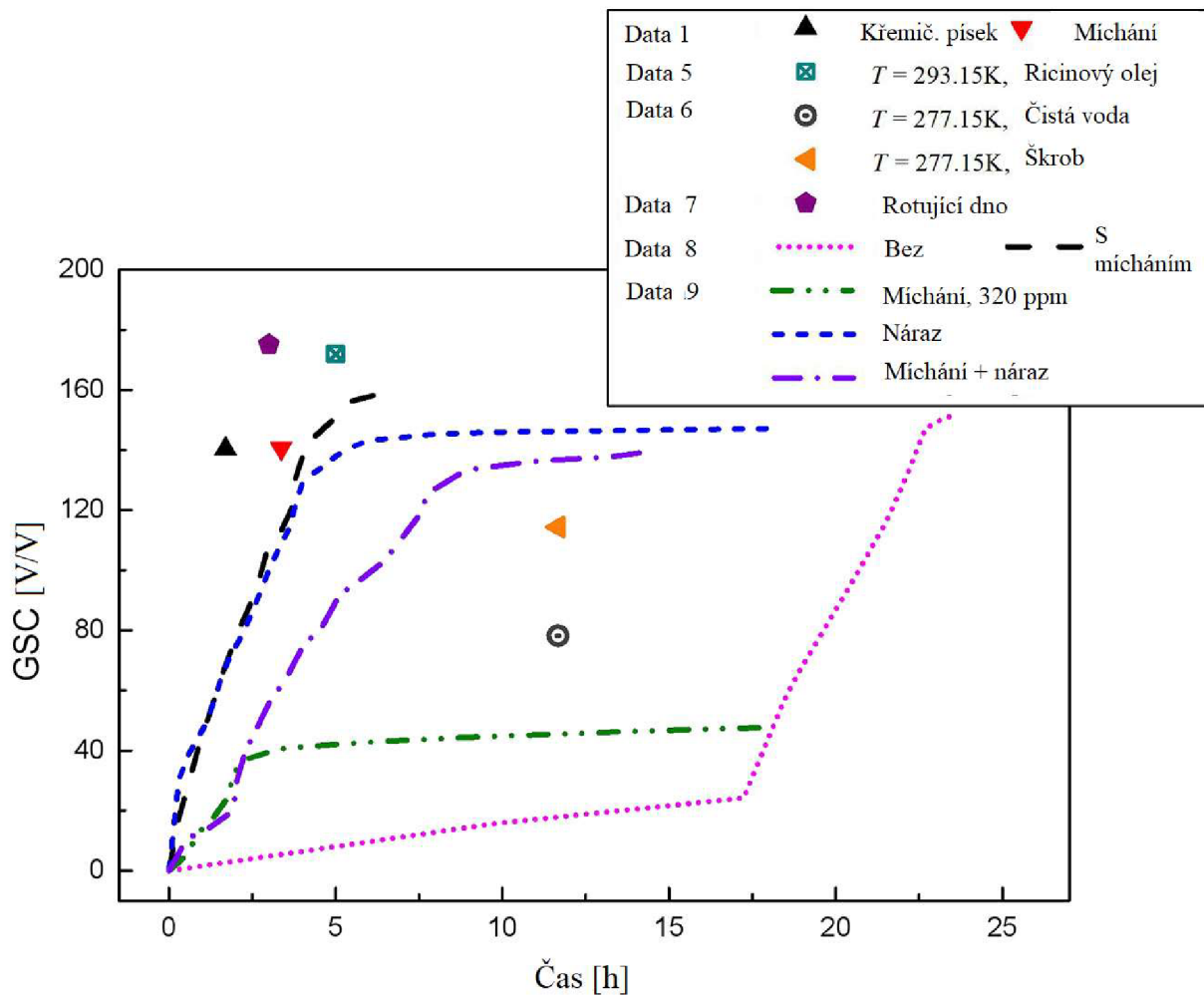
Data	Plyn	Reaktor	V reaktoru [ $\text{cm}^3$ ]	Přísada	Teplota [K]	Tlak [MPa]
1	CH <sub>4</sub>	Míchání Křemičitý písek	600	SDS	274,15	7,0
5	CH <sub>4</sub>	Statický	250	R. O.	293,15	13,79
6	CH <sub>4</sub>	Statický	220	Škrob	277,15	8,0
7	Zemní plyn	Rotující dno	1413	SDS	277,15	5,0
8	CH <sub>4</sub>	Míchání Statický	1072	SDS	274,4	5,0
9	CH <sub>4</sub>	Míchání Vzájem. narážení Míchání + vzájem. naráž.	245		273,3	6,0

Tabulka 6.2: Souhrn hodnot reaktorů pro výpočty GSC

Obrázek 6.1 popisuje změny GSC za čas. Body z dat 1, 5, 6 a 7 jsou hodnoty GSC spočítány při optimálních podmínkách, reaktor s rotujícím dnem dosáhl nejlepších výsledků. Z obrázku 6.1 můžeme vyčíst následující:

- Podle dat 1, 5 a 6 hodnota GSC díky třem přísadám (SDS, ricinový olej, škrob) výrazně narostla v porovnání s čistou vodou. Z čehož lze usuzovat, že tyto přísady zvyšují skladovací kapacitu plynu v hydrátech. Důvodem je pravděpodobně zlepšení rozpustnosti metanu a změna rovnovážných podmínek zapříčiněna vlivem přísad.

- b) GSC byla přibližně stejná v reaktoru s křemičitým pískem, s mícháním i statickým při stejné teplotě a tlaku (data 1 a 8). Avšak čas formování hydrátů v křemičitém písku byl kratší, než v reaktoru s míchadlem a časy obou reaktorů byly výrazně kratší než u statického reaktoru. Důvodem byla nejvyšší kontaktní plocha mezi plynem a kapalinou u reaktoru s křemičitým pískem a nejnižší u statického reaktoru.
- c) Maximální hodnota GSC u vzájemného narážení a vzájemného narážení + míchání byla přibližně stejná, avšak byla dosažena až po čase 3,1krát delším než u metody s míchadlem (data 9). Důvodem byla kratší doba nutná k dosažení rovnovážných podmínek u metody s míchadlem.
- d) Během procesu formování hydrátů je teoretická hodnota GSC 180 V/V. U dat 7 (reaktor s rotujícím dnem) se dosáhlo hodnoty GSC 175 V/V, což je podstatně více než v ostatních typech reaktorů. Z toho můžeme usuzovat, že tato struktura reaktoru má velmi kladný vliv na formování hydrátů.
- e) Podle dat 7 a 9 došlo k nejrychlejšímu růstu GSC s přidáním SDS a nejpomalejšímu růstu došlo v čisté vodě.



Obrázek 6.1: Porovnání hodnot GSC

### 6.3 Rychlost formování hydrátu

Formování hydrátu se skládá ze tří procesů. Rozpad, nukleace a růst. Rychlost formování hydrátu je klíčový parametr při vyčíslování procesu formování. V této části se uvažuje  $V_g$  [ $\text{m}^3/(\text{min} \times \text{m}^3)$ ] jako míra spotřeby plynu za standardních podmínek a počítá se následovně:

$$V_g = \frac{c}{t} \quad (6-10)$$

$C$  je skladovací kapacita plynu v hydrátu (GSC) zmiňovaná v předchozí kapitole a  $t$  [min] je čas reakce.

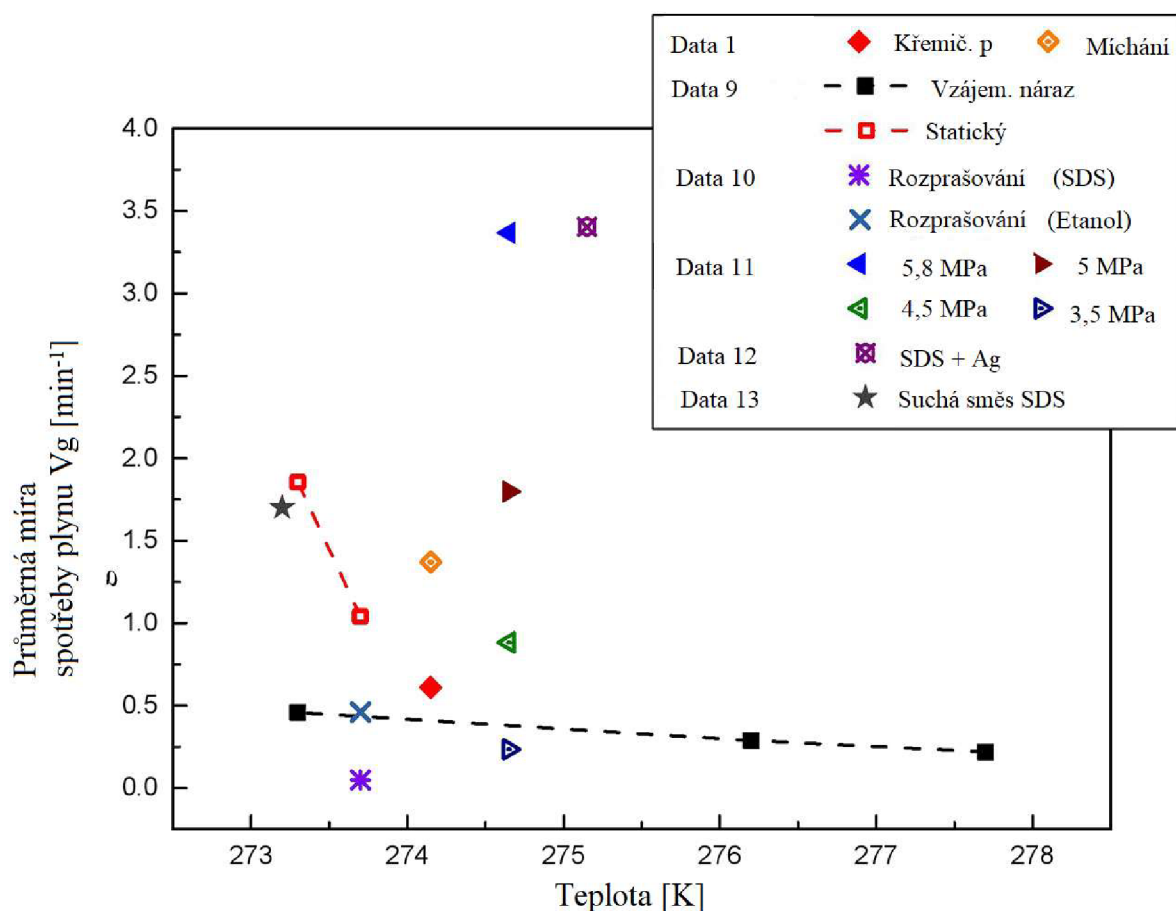
Kromě informací získaných z dat 1 a 9 ukázaných v tabulce 6.2 jsou přidána navíc data 10 až 13. Dohromady jsou tyto data sepsány v tabulce 6.3. Data 10 prozkoumávají efekt aditiv (SDS a etanol) na rychlost formování hydrátu v rozprašovacím reaktoru o objemu  $1072 \text{ cm}^3$ . Data 11 se zaměřují na efekt kinetické podpory formování hydrátu způsobený dodáním nukleačních zrn sII hydrátu cyklopentanu do sI hydrátu metanu v roztoku SDS. Proces se odehrává ve statickém reaktoru o objemu  $44,75 \text{ cm}^3$ . Data 12 navazují na výzkum z dat 11, avšak přidávají nano částice argonu (2-5 nm) na povrch SDS ke snížení pění a zvýšení účinnosti podpory (SDS + Ag). K procesu dochází v reaktoru s míchadlem o objemu  $80 \text{ cm}^3$ . Data 13 využívají při formování suchou směs SDS ve statickém reaktoru bez míchadla. Data jsou shrnuta v tabulce 6.3.

Data	Plyn	Reaktor	Objem reaktoru [ $\text{cm}^3$ ]	Přísada	Tlak [MPa]
1	CH <sub>4</sub>	Míchání Křemič. Písek	600	SDS	7,0
9	CH <sub>4</sub>	Statický Vzájem. nar.	275	SDS	6,0
10	CH <sub>4</sub>	Rozprašování	1072	SDS Etanol	2,4
11	CH <sub>4</sub>	Statický	44,75	SDS	3,5 4,5 5,0 6,0
12	CH <sub>4</sub>	Míchání	80	SDS + Ag	6,0
13	CH <sub>4</sub>	Statický	300	Suchá s. SDS	5,0

Tabulka 6.3: Souhrn hodnot reaktorů pro výpočty rychlosti formování

V kombinaci s experimentálními podmínkami sepsanými v tabulce 6.3 byla podle rovnice 6.10 vypočítána rychlost formování hydrátu. Byl vytvořen  $V_g - T$  diagram pro porovnání rychlosti formování,  $T$  [K] je teplota reakce.

Obrázek 6.2 popisuje změny spotřeby plynu s měnící se teplotou. Body z dat 1, 10, 11, 12 a 13 jsou spočítané hodnoty průměrné míry spotřeby plynu v optimálních podmínkách. Čára z dat 9 popisuje trend průměrné míry spotřeby plynu za čas.



Obrázek 6.2: Porovnání rychlosti formování hydrátu během různých procesů.

Z grafu 6.2 lze vyčíst následující:

- Výsledek dat 12 ukazuje nejvyšší míru spotřeby plynu díky přidání SDS a nano částic argonu do reaktoru s míchadlem. Body dat 11 mají přibližně stejnou hodnotu jako body z dat 12, obě hodnoty jsou mnohem větší než hodnoty ze statického reaktoru. Objemy obou reaktoru jsou výrazně menší než v ostatních případech. Navíc objem rozprašovacího reaktoru byl 1072 cm<sup>3</sup>, což je nejvíce z uvedených. A míra spotřeby plynu je nejnižší, i s přidáním SDS. Z toho vyplývá, že kromě typu přidávaných aditiv má značný vliv na míru spotřeby plynu při formování hydrátu i objem reaktoru. Míra spotřeby plynu roste s klesajícím objemem reaktoru.
- Rychlost formování hydrátu získaná z dat 10 a 11 dokazuje závislost rychlosti na teplotě a tlaku. Výsledky také naznačují, že navýšení teploty a snížení tlaku není vhodné pro zvýšení rychlosti formování, spíše naopak.

#### 6.4 Prostorové využití během reakce hydrátu

Prostorové využití (space velocity SV) při navrhování reaktoru značí kolik objemů dodávaného média je reaktor schopný zpracovat za jednotku času, definuje se jako:

$$SV = \frac{v_o}{V_R} \quad (6-11)$$

$v_o$  [m<sup>3</sup>/h] je objemový průtok plynu a  $V_R$  [m<sup>3</sup>] je objem reaktoru. Objemový průtok plynu  $v_o$  se měří za standardních teplot a tlaků (STP).

$$SV = \frac{v_o \times V_m(STP)}{\Delta t} \quad (6-12)$$

Tedy pro proces formování hydrátu metanu lze  $v_o$  definovat takto:

$$v_o = \frac{\Delta n \times V_m(STP)}{\Delta t} \quad (6-13)$$

$\Delta n$  označuje množství molů plynu spotřebované během formování,  $V_m$  je molární objem směsi plynu (tvořící hydrát) za standardní teploty a tlaku (STP) a  $\Delta t$  je čas formování hydrátu. Finální vyjádření SV:

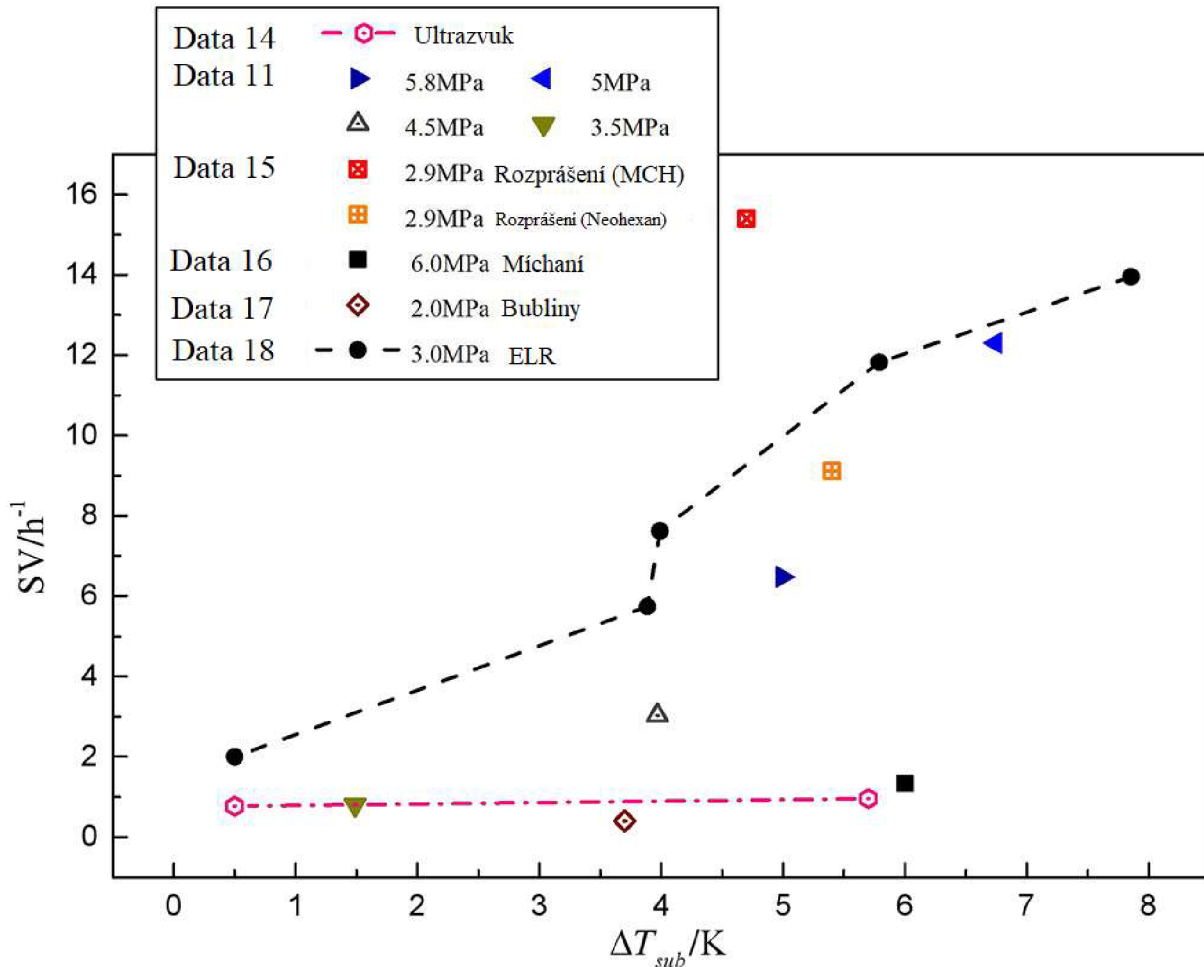
$$SV = \frac{\Delta n \times V_m(STP)}{V_R \times \Delta t} \quad (6-14)$$

V této podkapitole se vyhodnocují kromě výše zmíněných dat 11 i data 14-18, shrnuty jsou v tabulce 6.4. Pro získání dat 18 byl využit ELR reaktor (ejector-type loop reactor). Dosahuje vyšších hodnot promíchání a přenosu hmoty než reaktor s míchadlem, při srovnatelném příkonu.

Data	Plyn	Reaktor	Objem reaktoru [cm <sup>3</sup> ]	Přísada	Tlak [MPa]
11	CH <sub>4</sub>	Statický	44,75	SDS	3,5-6
14	CH <sub>4</sub>	Ultrazvuk	350		3-9
15	Směs	Rozprašování	955	MCH Neohexan	2,9
16	CH <sub>4</sub>	Míchání	307	TBPC	6,0
17	CH <sub>4</sub>	Bublinový	4000	CP	2,0
18	CH <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 90,2/3,01/4,97	ELR	4620		3,0

Tabulka 6.4: Souhrn hodnot reaktorů pro výpočty SV

Pro porovnání SV v různých procesech formování je zaveden  $SV-\Delta T_{sub}$  diagram.  $\Delta T_{sub}$  ( $= T_{eq}-T_{w,in}$ ) je podchlazení přítokové vody a často se uvažuje jako představitel hnací síly formování hydrátu. Pravděpodobnost nukleace hydrátu by se měla zvyšovat s rostoucím podchlazením v místě formování.  $T_{w,in}$  je teplota vody na vstupu do reaktoru a  $T_{eq}$  je rovnovážná teploty tří fází odpovídající tlaku uvnitř reaktoru. Pomocí rovnice 6-14 bylo vypočítáno, a následně vykresleno v obrázku 6.3 prostorové využití SV reaktorů.



Obrázek 6.3: Graf závislosti SV na podchlazení přítokové vody

Prostorové využití během formování ovlivňuje mnoho faktoru, např. tlak, podchlazení, čas reakce, typ reaktoru a objem reaktoru. V grafu 6.3 představují body z dat 11, 15, 16 a 17 hodnoty SV za optimálních podmínek, křivky dat 14 a 18 vykreslují trend SV při podchlazování. Závěry z obrázku 6.3:

- Podle dat 15-18 přesáhlo SV hodnotu  $14 \text{ h}^{-1}$  v rozprašovacím a ELR reaktoru. V reaktoru s míchadlem a s probubláváním byla maximální hodnota SV méně než  $2 \text{ h}^{-1}$ . Rozptýlovanou fází v rozprašovacím a ELF reaktoru byla voda, což mělo za důsledek zvýšení kontaktní plochy a snížení odporu přenosu hmoty. Naopak v reaktorech s míchadlem a s probubláváním byl rozptýlovanou fází plyn, přičemž metan se ve vodě nerozpouštěl. Z toho vyplývá, že odpor přenosu hmoty je na straně kapalné vrstvy a snížení velikosti kapalných částic je prospěšné pro tvorbu hydrátu.



- b) Hodnoty z dat 15 ukazují, že SV v rozprašovacím reaktoru dosáhlo hodnoty  $15,4 \text{ h}^{-1}$  při tlaku 4 MPa a podchlazení 4,7 K. Tato hodnota výrazně převyšuje hodnoty ostatních zmíněných reaktorů. Důvodem je struktura hydrátu. Při dané teplotě a tlaku je spotřeba plynu (metanu) při formování hydrátu sH mnohem větší než při formování hydrátu sI.
- c) Hodnoty SV získané z dat 11 a 18 ukazují, že zvýšení podchlazení je prospěšné pro zvýšení prostorového využití reaktoru.

Za zmínku stojí i to, že spolu všechny čtyři výše uvedené parametry (přeměna vody na hydrát, skladovací kapacita, rychlost formování a prostorové využití) korelovaly. Když se míra přeměny vody na hydrát zvětšila, počet hostujících mřížek tvořených molekulami vody (spojeny vodíkovou vazbou) narostl. Takže více molekul plynu (hostující molekuly malé velikosti) bylo zachyceno v dané mřížce, což vedlo k větší spotřebě plynu a tím pádem i k navýšení skladovací kapacity plynu (GSC). Vzrůstající GSC vedla k nárůstu rychlosti formování hydrátu a s tím spojené míry spotřeby plynu, čímž se zvýšilo prostorové využití reaktoru SV.

## 6.5 Spotřeba energie

Spotřeba energie je důležitý parametr, který je nutný prozkoumat/znát k uskutečnění průmyslové produkce hydrátu a uskladnění zemního plynu v hydrátech. I přesto však do dnes v podstatě nebyly uskutečněny výzkumy a měření nutné ke zjištění hodnot energie účastníci se formování hydrátu.

Hao [49] porovnal spotřebu energie v polokontinuálních reaktorech s míchadlem a s rozprašováním za stejných podmínek. Energie nutná pro výrobu 1 kg hydrátu byla 2283,93 kJ v reaktoru s míchadlem. Energie nutná pro výrobu 1 kg hydrátu v rozprašovacím reaktoru byla pouze 173,77 kJ. Pro vytvoření 1 kg hydrátu v nárazovém reaktoru (reciprocating impact) bylo nutné dodat 5301,7 kJ [50]. Další test byl proveden u statického reaktoru. V tomto systému byla minimální spotřebovaná energie 1438,7 kJ (pro 1 kg) [51]. Spotřeba energie u jiných reaktoru (bublínový, proudový, ...) prozatím není známá nebo nebyla zatím publikována. Shrnutí spotřebované energie je v tabulce 6.5.

Typ reaktoru	Míchání	Rozprašování	Bublíny	Statický	Proudový	Nárazový
Energie [kJ/kg]	2283,93	173,77	/	1437,9	/	5301,7

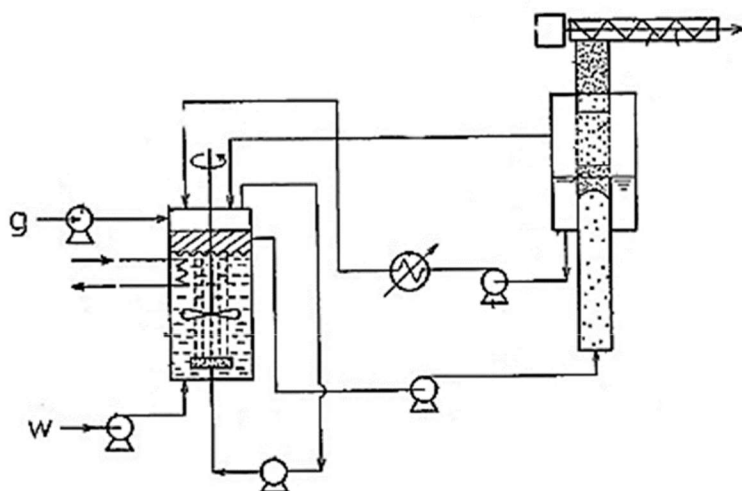
Tabulka 6.5: Energie potřebná pro výrobu jednoho kilogramu hydrátu v různých reaktorech

Podle tabulky 6.5 je spotřeba energie nutná pro vznik 1 kg hydrátu největší v nárazovém reaktoru, hned za ním je reaktor s mícháním a nejnižší spotřebovanou energií vykazuje rozprašovací reaktor. Primárním důvodem byla neefektivní spotřeba energie. Například opakované zdvihání sbíjecího stroje a magnetů v nárazovém reaktoru. U reaktoru s míchadlem energie dodávaná roste s větší hustotou břečky, při plynulém provozu je spotřebováno velké množství energie.

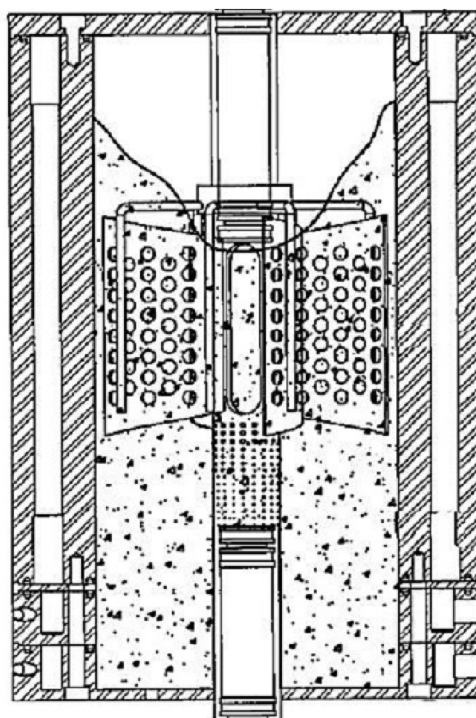
Navíc je z předchozích podkapitol viditelné, že je závislost mezi spotřebovanou energií a výše zmíněnými parametry komplikovaná. Navýšení přeměny vody na hydrát přispívá k větší GSC v hydrátu, k rychlosti tvorby hydrátu i k lepšímu prostorovému využití v reaktoru, ale závislost spotřebované energie (na technologii zlepšující formování hydrátu) nebylo možné určit.

## 7 Separace hydrátu a nezreagované vody

Vznik hydrátu je proces krystalizace; proto je separace hydrátu a zbylé vody separace pevné látky a kapaliny. Při procesu krystalizace je změna hustoty a nebo mechanická separace (filtrování) běžnou volbou pro rozdělení. Gravitační i odstředivé rozdělování je možné, ale vzhledem k malému rozdílu hustot je gravitační metoda časově náročná (hustota hydrátu metanu je  $0,94 \text{ g/cm}^3$ ). Obrázek 7.1 ukazuje oddělení hydrátu gravitační silou. Je vidět, že se hydrát tvoří na hladině nádoby s míchadlem a odtud se dostává do usazovací nádoby. Metoda separace odstředivou silou je ukázána na obr. 7.2. Protože je hydrát složka s nižší hustotou, dostává se do středu, kde se hromadí [47].



Obrázek 7.1: Proces separace hydrátu gravitační silou [47]



Obrázek 7.2: Proces separace hydrátu odstředivou silou [47]



## 8 Dlouhodobé skladování pelet hydrátu zemního plynu

Veškeré poznatky z kapitoly 8 čerpají ze zdroje [52] a pro přehlednost se dále neuvádí. Při výjimce je zdroj uveden.

### 8.1 Uvedení do problému

Pro celý pokus bylo vytvořeno zkušební zařízení schopné produkovat 0,24 tun pelet hydrátu zemního plynu za den. Zemní plyn se v tomto případě skládá z metanu ( $\text{CH}_4$ ), etanu ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) a propanu ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ). Pelety jsou skladovány při atmosférickém tlaku a teplotě 253 K po dobu tří měsíců. Dodatečně se část zkoumaných pelet ochlazuje až na 83 K kvůli ohodnocení jejich stability při rapidní změně teplot. Na závěr se posuzují fyzické vlastnosti a schopnost uchování, aby se posoudila jejich vhodnost jakožto prostředek k transportu a skladování zemního plynu.

### 8.2 Popis pokusu

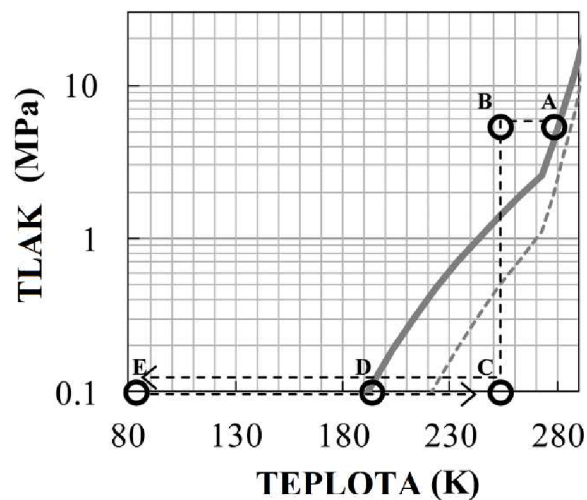
Pelety hydrátu zemního plynu (HZP) jsou produkovány ve zkušebním zařízení, které se skládá z výrobniku tzv. břčky, odvodňovacího stroje, formovací jednotka a bubnu pro ochlazení a snížení tlaku.

První tři procesy se odehrávají při teplotě 278 K a tlaku 5,5 MPa. Poslední proces ochlazení a snížení tlaku má za úkol vystavit pelety HZP atmosférickému tlaku a ustálit jejich teplotu na 253 K. Před začátkem produkce je celé zkušební zařízení naplněno metanem. Následně je přidána voda a simulovaný zemní plyn (91,5 %  $\text{CH}_4$ , 6,7 %  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 1,8 %  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) do výrobniku o objemu 0,13 m<sup>3</sup>, směs je smíchána do 15% břčky hydrátu při 278 K a 5,5 MPa. Teplota formování byla dostatečně pod rovnovážnou teplotou napájeného plynu pro zvýšení rychlosti formování břčky. Během celého procesu se do zařízení kontinuálně přidává voda i zemní plyn pro zachování výšky hladiny a hodnoty tlaku. V procesu odvodnění je břčka mechanicky stlačována, z důvodu zvýšení míry hydrátu na 40-60 %. Odvodněné tzv. těsto je zpracováno ve formovací jednotce vybavené dvěma rotačními válci. Následně je těsto znovu odvodněno na 80-90 % hydrát, a zformováno do pelet tvaru polštáře o rozměrech 25×2016 mm. Pelety se dočasně skladují v nádrži o objemu 0,45 m<sup>3</sup> při teplotě 278 K a tlaku 5,5 MPa. Teplota v nádrži je snížena na 253 K, zároveň dochází z důvodu poklesu teploty i k poklesu tlaku o méně než 1 MPa. Nakonec se tlak postupně sníží na tlak atmosférický rychlostí 0,1 MPa/min. Při každém procesu byl odebrán vzorek pelet, pro měření složení plynu v intervalu 1-2 hodin (analýza proběhla pomocí plynné chromatografie).

Testování uskladnění a měření hustoty probíhalo z důvodu vyčíslení produkce pelet HZP. Pelety byly skladovány v plastovém kontejneru (120 ml) s dírou do atmosféry k zamezení nárůstu vnitřního tlaku disociací pelet při teplotě 253 K. Takto byly skladovány pět dní přímo po produkci. Hmotnostní podíl HZP byl odhadnut změnou hmotnosti vzniklou disociací zemního plynu. Na konci skladovací doby vzorky disociovaly kompletně při pokojové teplotě ke stanovení celkového množství plynu a vody.

### 8.3 Teplotní změny po produkci pelet HZP

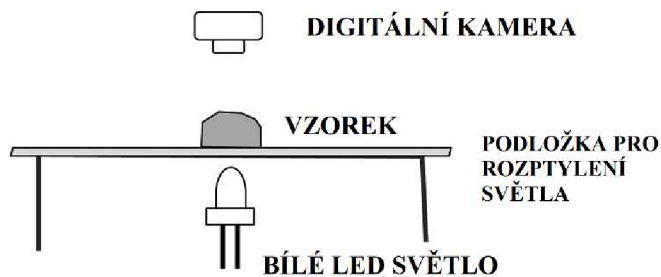
Pelety HZP určené pro tato měření se uskladnily v atmosféře výparů tekutého dusíku o teplotě 85 K, čímž se zamezilo další disociaci. Do stejné atmosféry, tentokrát s teplotou 253 K, byly vloženy i po testování, které trvalo za a) 1 den, za b) 93 dní. K vyčislení ovlivnění pelet teplotními změnami byly některé následovně znovu zahřáty na 253 K po dobu dvou dní. Oba typy změn teplota-tlak jsou zobrazeny v obrázku 8.1.



Obrázek 8.1: Graf průběhu změn teploty a tlaku

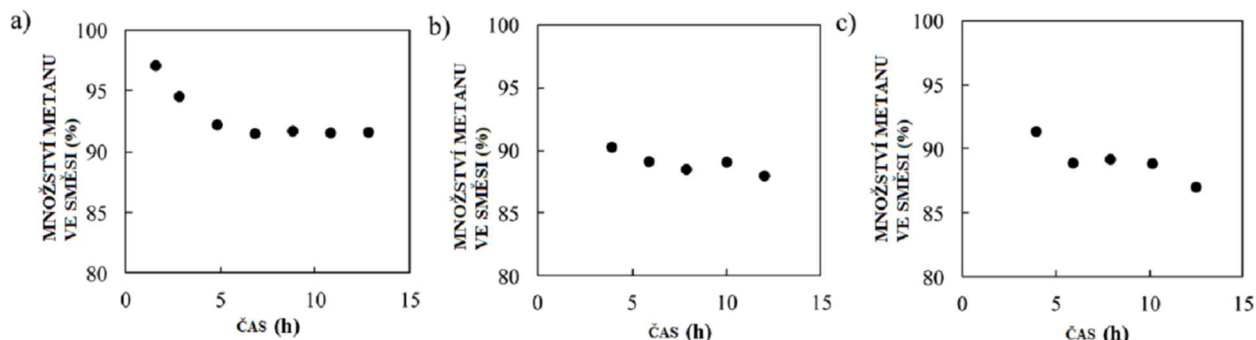
Teplota byla udržována kolem 85 K před měřením (typ 1), což je v grafu znázorněno jako A B C E souslednost. Typ 2 je znázorněn jako souslednost A B C E C, která zahrnuje i nárůst teploty (E C).

Pro sledování vlivu změny teploty na pelety bylo vyzařováno viditelné světlo skrz vzorky při teplotě 253 K, jak je vidět na obrázku 8.2. Světlo vyzařované LED diodou prošlo rozptylujícím sklíčkem a vzorkem a bylo zachyceno digitální kamerou.



Obrázek 8.2: Popis pokusu s vyzařováním světla

## 8.4 Vyhodnocení produkce pelet HZP

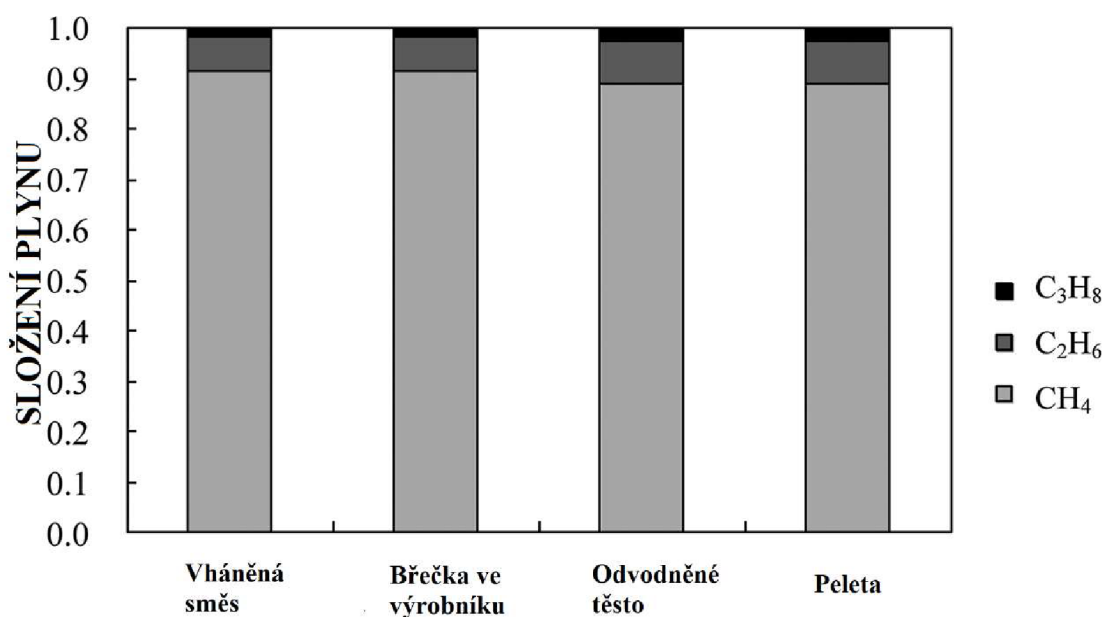


Obrázek 8.3: Množství metanu v HZP v závislosti na čase

Množství metanu při různých stavech výroby: (a) tvorba břečky, (b) odvodňovací proces, (c) proces formování pelet. Množství plynu začíná být téměř konstantní po pěti hodinách.

Produkce pelet se stabilizovala přibližně po pěti hodinách kontinuální výroby, přičemž vhněná plynná směs ve výrobě břečky byla z 99 % metan. Po dvou hodinách obsahovala břečka HZP plynnou směs s podílem metanu 97,1 %. Množství metanu ve směsi se postupně snižovalo až na 91,5 % (obrázek 8.2). Pokles množství metanu lze při formování pelet MZP pozorovat často. Důvodem je přednostní tvorba hydrátů z etanu a propanu.

Deset hodin po začátku výroby se složení plynu v HZP přibližně rovnalo ve všech částech procesu (obrázek 8.4). Pelety HZP jakožto výsledný produkt obsahovaly 90,2 %  $\text{CH}_4$ , 7,5 %  $\text{C}_2\text{H}_6$  a 2,3 %  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Hustota při 253 K dosahovala  $0,91 \text{ g/cm}^3$ . Množství plynu spočítané z hmotnosti disociovaného plynu a hustoty pelet bylo  $146 \text{ m}^3 \text{ plynu/ m}^3 \text{ pelet}$ . Daná hustota je přibližně srovnatelná s krystalograficky určenou hustotou čistého hydrátu metanu ( $0,925 \text{ g/cm}^3$  při 253 K) a hexagonálního ledu ( $0,920 \text{ g/cm}^3$  při 253 K). Menší velikost hustoty pelet HZP je připisována tenké vrstvě ledu na povrchu pelet, která vznikla disociací hydrátu při procesu snižování tlaku. Přesto je však hustota pelet o poznání vyšší než při masové produkci využívající briketovací stroj s dvojitými válci. Tyto vlastnosti jsou shrnuty v tabulce 8.1.



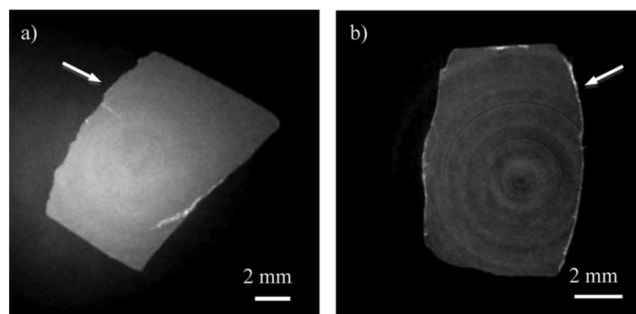
Obrázek 8.4: Složení plynu po deseti hodinách v různých částech výroby

Prvky	Složení plynu (obj. %)	Hustota (g/cm <sup>3</sup> )	Objem plynu (m <sup>3</sup> /peleta)	Objem plynu (m <sup>3</sup> /kg)	Výhřevnost (MJ/m <sup>3</sup> )
CH <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	90,2/7,5/2,3	0,91	5,2x10 <sup>-4</sup>	1,6x10 <sup>-1</sup>	39

Tabulka 8.1: Podstatné změřené hodnoty ve vyrobených peletách

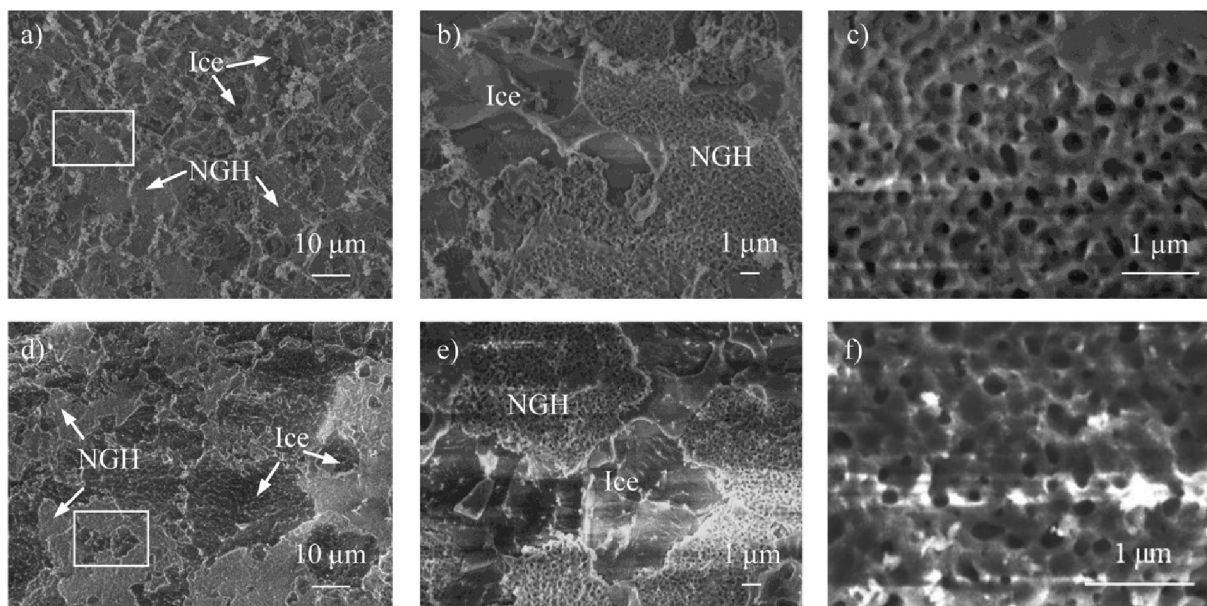
### 8.5 Kvalitativní a kvantitativní měření pelet HZP (typ 1)

Obrázek 8.7 zobrazuje průřez části pelety zhotovený po produkci (8.7a) a po 93 dnech skladování (8.7b), (typ 1 v obrázku 8.1). Šedá škála na obrázku odpovídá hustotě. Černá – metylacetát, šedá – HZP, bílá – led. Na vzorku odebraném ihned po produkci není žádná vrstva ledu vidět, avšak na peletě udržované 93 dni na 253 K je viditelná tenká vrstva ledu o tloušťce 100  $\mu\text{m}$  (Obrázek 8.7b). Bylo zjištěno, že ledový povlak na vnějším povrchu narůstal postupně a velmi pomalu. Vnitřní část pelety zůstala, až na malé ledové trhliny, nepoškozená. Tloušťka ledové vrstvy je u pelet hydrátu metanu 100 – 200  $\mu\text{m}$  a u pelet HZP 300 – 500  $\mu\text{m}$ . Vzhledem k rozdílným poměrům disociace různých směsí plynů se lze domnívat, že rostoucí poměr metanu vede k tenčí vrstvě ledu.



Obrázek 8.7: Průřez pelet: (a) po produkci, (b) po 93 dnech skladování

Vnitřní mikroskopická struktura pelet HZP byla pořízena kryogenním skenováním elektronovým mikroskopem. Pořízená data ukazují, že se struktura stěží mění a póry vznikající z obsažených plynů si zachovávají svoji velikost (méně než  $\mu\text{m}$ ) a kruhový tvar. Z výše uvedeného vyplývá, že mikrostruktura pelet HZP se zřídka mění, i po třech měsících uskladnění při teplotě 253 K a atmosférickém tlaku.

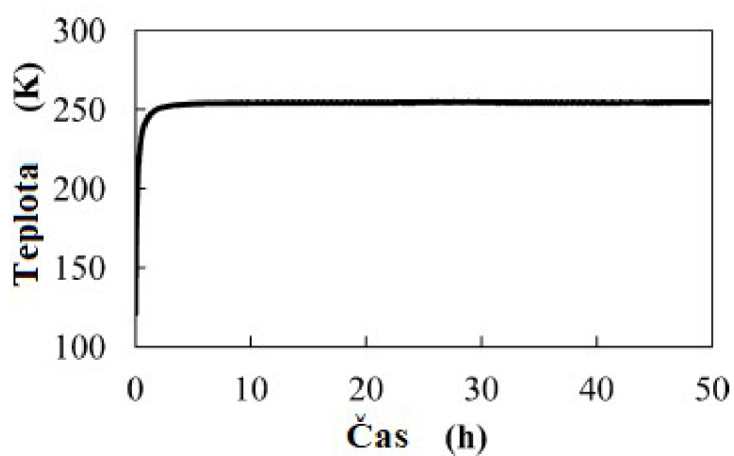


Obrázek 8.8: Vnitřní mikrostruktura pelet hydrátu zemního plynu

Snímky vnitřní mikrostruktury pelet HWP pořízeny elektronovým mikroskopem: (a) pořízeno okamžitě po produkci, (b) zvětšený snímek ohraničeného obdélníku ze snímku (a), (c) zvětšený snímek oblasti HWP ze snímku (a), (d) peleta HWP po 93 dnech skladování (253 K), (e) zvětšený snímek ohraničeného obdélníku ze snímku (d), (f) zvětšený snímek oblasti HWP ze snímku (d).

## 8.6 Tepelné trhliny vyvolané při uskladnění typu 2

Byl zkoumán vliv tepelných změn během typu 2, během kterého došlo k navýšení teploty z přibližně 85 K na 253 K. Hodnota zvyšující se teploty poblíž pelet je ukázána na grafu 8.9. Okolní teplota pelet HWP dosáhla 253 K za čtyři hodiny od počátku navyšování teploty.

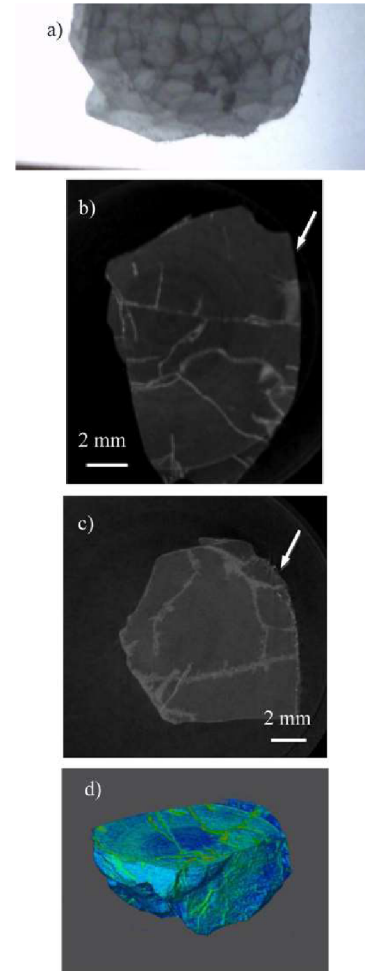


Obrázek 8.9: Nárůst teploty v čase

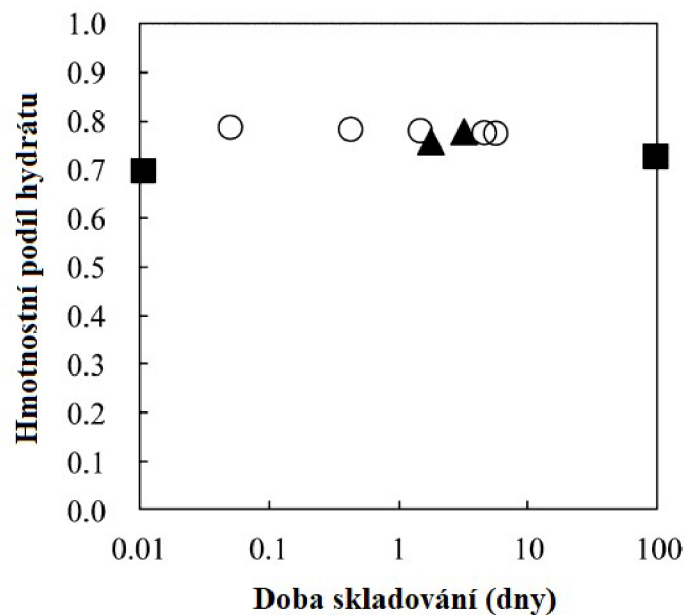


Vzhled vnitřní textury pelet je vidět na Obrázku 8.10. Trhliny způsobené vodou a zrnka ledu jsou viditelné na původním povrchu, což je zachyceno digitální kamerou (Obrázek 8.10a). Trhliny vyplněné ledem se šířily náhodně skrz pelety právě vyrobené i jeden den uskladněné (b-d obrázek 8.10). Více trhlin se objevilo na povrchu než uvnitř a dosahovaly velikosti 1-2 mm.

Z obrázku 8.11 je patrné, že množství disociovaného hydrátu zemního plynu způsobené rapidním navýšením teploty je zanedbatelné. Po teplotních změnách provedených v typu 2 se objevily zřejmé trhliny, na rozdíl od typu 1. Důvodem je pravděpodobně teplotní roztažnost, koncentrace napětí aj., avšak provedení dalších studií bude nezbytné pro potvrzení.



Obrázek 8.10: Vnitřní textura pelet



Obrázek 8.11: Hmotnostní podíl hydrátu během několikadenního skladování

Graf na obrázku 8.11 ukazuje rozdíl hmotnostních zlomků hydrátu po celkové skladovací době při teplotě 253 K. Kruhy znázorňují hodnoty pelet HZP získané hned po produkci (teplota 253 K, tlak atmosférický). Čtverce znázorňují vzorky uskladněné hned po produkci při teplotě 253 K po dobu 93 dnů. Trojúhelníky představují data získaná ze vzorků uskladněných jeden den při teplotě 253 K, následně ochlazených na 85 K a před měřením znovu ohřátých na 253 K po dobu dvou dnů.

## **8.7 Vyhodnocení**

Pelety HZP, které obsahovaly simulovaný zemní plyn (metan, etan, propan), byly produkovány ve zkušebním zařízení s kapacitou výroby 0,24 tun pelet HZP za den. Výše popsané zařízení dosáhlo stabilní produkce přibližně za pět hodin. Zformované pelety měly hustou strukturu s makroskopickou texturou v podstatě nezměněnou i po třech měsících.

Při teplotních změnách (mezi 85 K a 253 K) se objevovaly spleťité trhliny vyplněné ledem zvláště po navýšení teploty na 253 K, avšak hmotnostní podíl hydrátu zemního plynu zůstal na stejné úrovni v porovnání s počátečním stavem. Toto naznačuje, že rychlý nárůst teplot pod hodnotou 253 K za okolního tlaku zřetelně ovlivňuje makroskopickou vnitřní texturu, ale minimálně ovlivňuje obsah plynu. Stabilní uskladnění zemního plynu za mírných podmínek (teplota 253 K a atmosférický tlak) může pomoci zmírnit napětí kolem energetické bezpečnosti zvláště v zemích s nedostatkem energetických zdrojů.



## 9 Ekonomická studie přepravy zemního plynu ve formě pelet hydrátu zemního plynu

Informace a ilustrace jsou čerpány ze zdroje [53] pokud není uvedeno jinak.

Z důvodu nárůstu spotřeby zemního plynu, zvyšování geopolitických rizik a námořních nehod spojených s terorismem v tomto století je nutné vyvíjet alternativní možnosti transportu zemního plynu ekonomicky a bezpečně ze vzdálených nalezišť k místům spotřeby jinak než potrubním systémem. Při nedostupnosti plynovodů je preferována technologie zkapalněného zemního plynu (LNG). Problém v transportu ve formě LNG spočívá v kryogenních podmínkách. Teplota nižší než  $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ , zkapalňovací zařízení a LNG nádrže činí ze systému LNG poměrně drahý proces, hlavně v případech středních a malých projektů. Dalším nezanedbatelným faktorem jsou rizika spojená s uskladněním a přepravou.

Mnoho plynů (např. při zpracování surové ropy) není využito a zpeněženo. Střední a malí spotřebitelé (nezávislí producenti energie) nemají možnost získat přístup k zemnímu plynu za rozumnou cenu, protože malé LNG systémy nejsou ekonomické. I když je mnoho plynovodů plánováno, velká část se zatím nemůže uskutečnit, převážně z politických důvodů. Proto je nutné využít jiné řešení, které je ekologické, ekonomické a bezpečné.

Hydrát zemního plynu obsahuje množství zemního plynu, které je až  $170\times$  větší než objem daného hydrátu. Je lehce skladovatelný při  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  pod atmosférickým tlakem díky efektu sebezáchovy. Zařízení sloužící k výrobě jsou jednodušší a celková cena za transport je nižší v porovnání se systémem LNG. Navíc je hydrát zemního plynu zásadně bezpečnější látkou. Je znatelně omezeno riziko vznícení a úniku plynu. Jedná se o pevnou krystalickou směs s molekulami vody. Významnou společností, která daných předností chce využít, je *Mitsui Engineering and Shipbuilding Co. Ltd.* (MES). Tato firma už od počátku tisíciletí pracuje na efektivním procesu výroby a přepravy (produkce HZP, odvodnění, peletizace, uskladnění, transport, nakládání/vykládání, zplyňování).

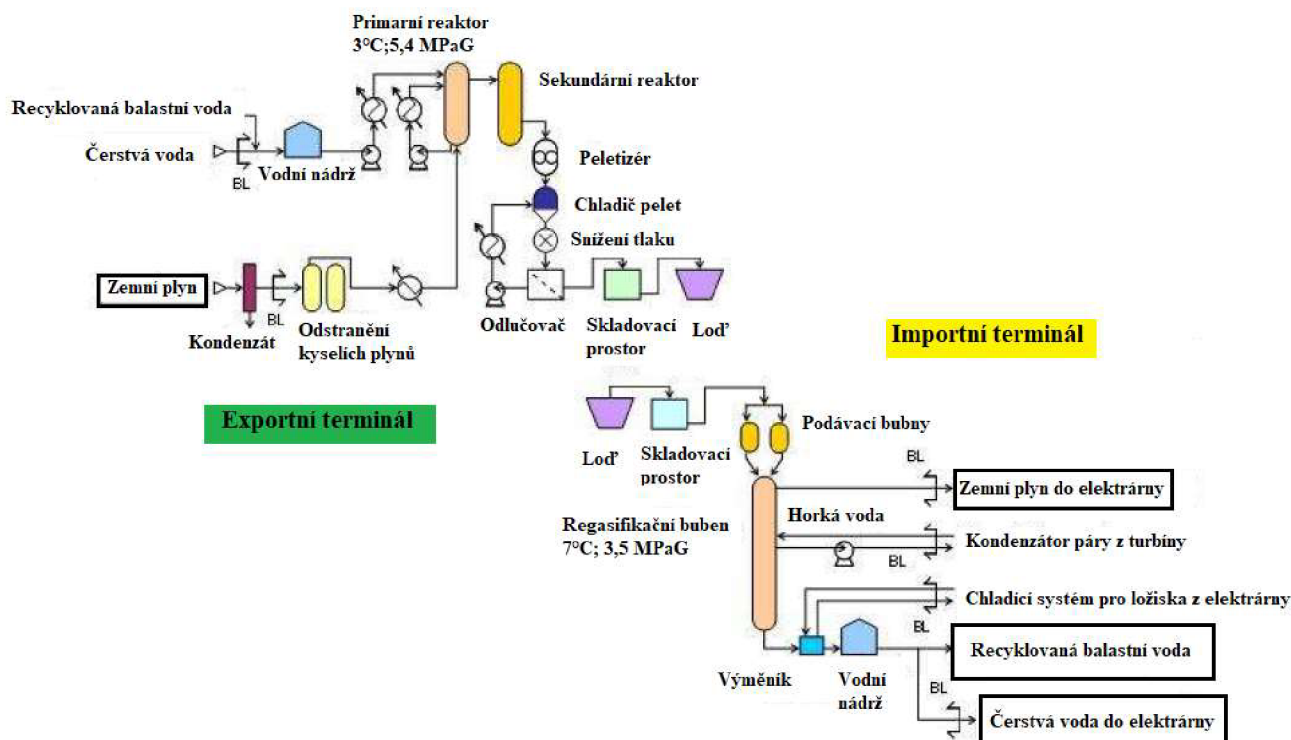
Studie zabývající se uskutečnitelností provedená firmou MES v roce 2004-2005 porovnává systém hydrátu zemního plynu a systém LNG technicky a ekonomicky. Jsou využity skutečné exportní terminály plynu, dopravci a importní terminály. MES shledal po závěru studií systém hydrátu zemního plynu výhodnější o 18-25 % v celkových nákladech zahrnujících kapitál a provozní náklady. Energie potřebná pro přepravu méně než 1-2 milionů tun zemního plynu na trase menší než 3500 námořních mil (jednosměrná plavba k importnímu terminálu) je nižší o 6-14 % u systému hydrátu.

V roce 2001 pracoval MES na systému produkujícím 600 kg hydrátu denně (Chiba, Japonsko), jehož hlavním důvodem bylo shromažďování dat. Výsledná data předpokládala výhody u systému HZP u středních množství přepravovaného materiálu a u středních vzdáleností.

## 9.1 Představení

V roce 1996 vyslovil využití efektu sebezachování Dr. Gudmundsson na Norské univerzitě vědy a technologie. Adresoval využití právě při oceánských transportech.

Tato část práce zohledňuje a porovnává transport ve formě LNG a HZP, celkovou spotřebu energie a emise CO<sub>2</sub>.



Obrázek 9.1: Schéma výroby pelet HZP, skladování a regasifikace

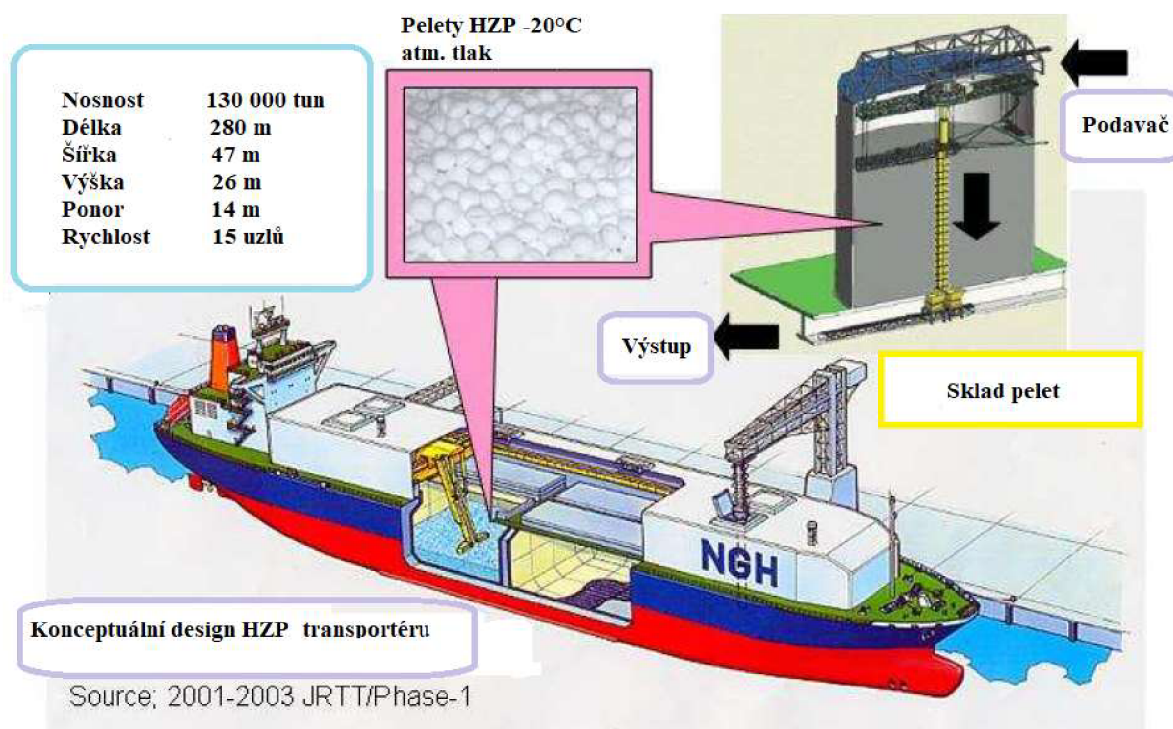
## 9.2 Výroba hydrátu a regasifikace

Pelety jsou vyráběny srovnatelně s popisem uvedeným dříve. Složky těžší než C<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> jsou odstraněny. Plyny z nalezišť ropy obsahují mnoho těžkých složek, a proto se zde neuvažují. Doporučuje se však samostatné separování a prodání ve formě kondenzátu. Kyselé plyny (CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S) jsou odstraněny metodou MEA (Mono Etanol Amid). Na rozdíl od systému LNG není nutný proces na odstranění vody.

Po příplutí lodi přepravující hydrát do importního přístavu se pelety vyloží vykladačem procházejícím skrz speciální víko v nádrži. Dopravní pas je uložen v těsné trubce, ve které jsou stálé podmínky. Teplota -20 °C a atmosférický tlak. Pelety jsou dopraveny do skladovací nádrže, následně jsou přesunuty do regasifikačního zařízení ve kterém nejprve dojde k navýšení tlaku. Při disociaci hydrátu vzniká latentní teplo, které je posíláno do tepelného výměníku, do kterého jako druhé medium proudí kondenzát páry z elektrárny. Z hydrátu se ve vysokotlakém zplyňovacím bubnu stává zemní plyn a voda. Dochází k separaci plynu a tekutiny a zemní plyn o tlaku 3,5 MPa je připraven k dodání do zákaznickovy elektrárny. Voda o nízké teplotě se využije k chlazení hřídelového ložiska turbíny a je následně odvedena do určené nádrže. Poté je voda načerpána do balastní nádrže lodi přepravující hydrát, aby se znovu využila při výrobě hydrátu. Při nadbytku je možné prodat vodu elektrárně jako vodu průmyslovou využitelnou ve výparnicích nebo k chlazení.

### 9.3 Uskladnění a transport pelet

Vyrobené pelety HZP jsou nepřetržitě přepravovány pásem v uzavřeném potrubí, které je naplněno zemním plynem o teplotě  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tlak je atmosférický. Pás končí v uskladňovací komoře, kde jsou pelety uchovány až do doby, kdy jsou naloženy na loď. Nakládání pelet provádí nakladač přímo na mole. Na lodi se nachází nádrž typu sila, ve které dochází k zachycení potřebného množství pelet. Pelety padají do středu sila, odkud jsou mechanicky rozmístěny. Při přepravě dochází k disociaci pelet, množství disociovaného plynu však nestačí pro pohonný systém. Dá se však využít jako energie pro generátor.



Obrázek 9.2: Loď na přepravu hydrátu

## 9.4 Ekonomická proveditelnost

U systému LNG se uvažují elektrárny s plynovou turbínou. Palivem pro pohon je plyn z menších plyných nalezišť a nebo z nalezišť ropy. Předpokládaná vzdálenost přepravy je 1500 až 3500 námořních mil viz. tabulka 9.1.

Pelety HZP jsou vyráběny v přístavu, následně naloženy a přepraveny přes moře lodí speciálně vyrobenou pro převážení daného materiálu. Po vyložení dochází k regasifikaci a následně je zemní plyn dopravován k elektrárnám na pobliž pobřeží.

Studie uvažuje přepravu 0,4-1 milionu tun zemního plynu ročně. Trasa je pouze mezi jedním nakládacím molem a jedním vykládacím molem.

Pro určení proveditelnosti z ekonomického hlediska systému přepravy hydrátu zemního plynu byly spočítány dva případy cen investic a provozních nákladů. Výsledky byly porovnány se systémem oceánské přepravy LNG stejného měřítka. V případě číslo dva byla nejprve uvážována loď s nosností 200 000 tun. Po prozkoumání doby naložení/vyložení a schopnosti uskladnit velké množství hydrátu na pevnině se přešlo k možnosti čtyř lodí o maximální nosnosti 130 000 tun.

Počáteční cena systému hydrátu zemního plynu byla spočítána na základě přesných plánů skutečné továrny a dopravní lodí. Byly využity v té době nejnovější znalosti a informace dodané firmou MES. Cena malého systému LNG byla odhadnuta z obecného systému s produkcí 3,5 milionů tun ročně, protože v dané době nebyly dostupné žádné systémy s produkcí 0,4-1 milionů tun ročně. Studie ukazuje, že počáteční náklady celého dopravního systému hydrátů jsou o 23-27 % nižší než u dopravního systému LNG.

Důvody:

1. Základní vybavení továrny na výrobu HZP se skládá z běžně dostupného zboží a je snadno získatelné i přesto, že se může jednat o vysokotlaké prvky. Na druhé straně výroba LNG vyžaduje speciální kompresory a tepelné výměníky vhodné pro kryogenní teploty.
2. Ačkoli je střední objem skladovaného hydrátu až čtyřikrát větší než objem LNG pro stejné množství plynu, skladovací teplota HZP je mínus 20 °C, zatímco u LNG se jedná o teplotu mínus 162 °C. Z toho plyne, že cena za skladování je nižší ve prospěch HZP.
3. Malá přepravní loď pro LNG (0,4 milionů tun ročně) má vyšší jednotkové náklady než loď běžných rozměrů.
4. HZP má při vhodných podmínkách jistou konkurenceschopnost týkající se celkových cen za plyn i při zahrnutí provozních nákladů. Důvodem je nižší cena HZP než LNG o 18-25 % i při vnitřním výnosovém procentu 10 % (IRR).

Výhody týkající se celkové ceny systému HZP, na rozdíl od systému LNG, přetrvávají v této studii i při navýšení přepravní vzdálenosti. Avšak protože HZP systém pracoval s objemným nákladem už při nižším množství, neuvažuje se výhodnost pro přepravu velkého množství plynu v porovnání se systémem LNG. Pokud se jedná o množství větší než dva miliony tun ročně (3500 námořních mil), pak se množství přepravních lodí vyšplhá na více než deset, interval plavby je pod tři dny a značně se komplikuje plánování tras.

Transport plynu relativně malého množství (pod jeden milion tun ročně) je výhodnější ve formě HZP. Výhodnost narůstá, pokud jde o projekt počítající s nižší poptávkou v přístavu, kde dochází k vyložení. Z toho lze vyvodit potenciál HZP pro pobídnutí rozvoje menších spotřebišť zemního plynu a i využití menších nalezišť plynu. Vlastnosti pelet HZP (skladovací teplota, nižší skladovací cena atd.) z nich dělají vhodnou metodu pro dodávání zemního plynu do měst. Pozámky k tabulce:

1. Složení zemního plynu: CH<sub>4</sub> = 91 % obj., C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 7 % obj., C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 2 % obj.
2. Okolní telota: 20°C, Telota mořské vody: 28°C
3. Procento hydratace: 90 %
4. Procento plnění peletami HZP: 78 % obj. z objemu nádrže

	Případ 1		Případ 2	
	HZP	LNG	HZP	LNG
<b>1. Vlastnosti systému</b>				
Zdroj	Zemní plyn	Zemní plyn	Přidružený p.	Přidružený p.
Naleziště	Japonsko	Japonsko	JV Asie	JV Asie
Délka trasy	1 500 N.M.	1 500 N.M.	3 500 N.M.	3 500 N.M.
Množství produkce (plyn)	0,4 MTPA	0,4 MTPA	1 MTPA	1 MTPA
Množství produkce (HZP/LNG)	3 MTPA	0,4 MTPA	8MTPA	1 MTPA
Nádrž v přístavu (naložení)	2×50 000 m <sup>3</sup>	1×30 000 m <sup>3</sup>	4×55 000 m <sup>3</sup>	1×125 000 m <sup>3</sup>
Transportér	2×60 000 DWT	1×30 000 m <sup>3</sup>	4×130 000 DWT	1×125 000 m <sup>3</sup>
Nádrž v přístavu (vyložení)	2×50 000 m <sup>3</sup>	1×30 000 m <sup>3</sup>	4×55 000 m <sup>3</sup>	1×125 000 m <sup>3</sup>
Kapacita regasifikace	0,4 MTPA	0,4 MTPA	1 MTPA	1 MTPA
Příjemce	GTCC	GTCC	GTCC	GTCC
Výkon	400 MW	400 MW	1000 MW	1000 MW
<b>2. Hlavní náklady (milion dolarů)</b>				
Produkce a skladování	180	230	330	450
Námořní přeprava	80	100	240	180
Regas. a skladování	60	110	110	250
Celkově	320	440	680	880

Tabulka 9.1: Souhrn vlastností a celkových nákladů pro oba případy

N.M. : Námořní míle, MTPA: milion tun za rok, GTCC: kombinovaný cyklus plynových turbín

## 9.5 Využití separované vody

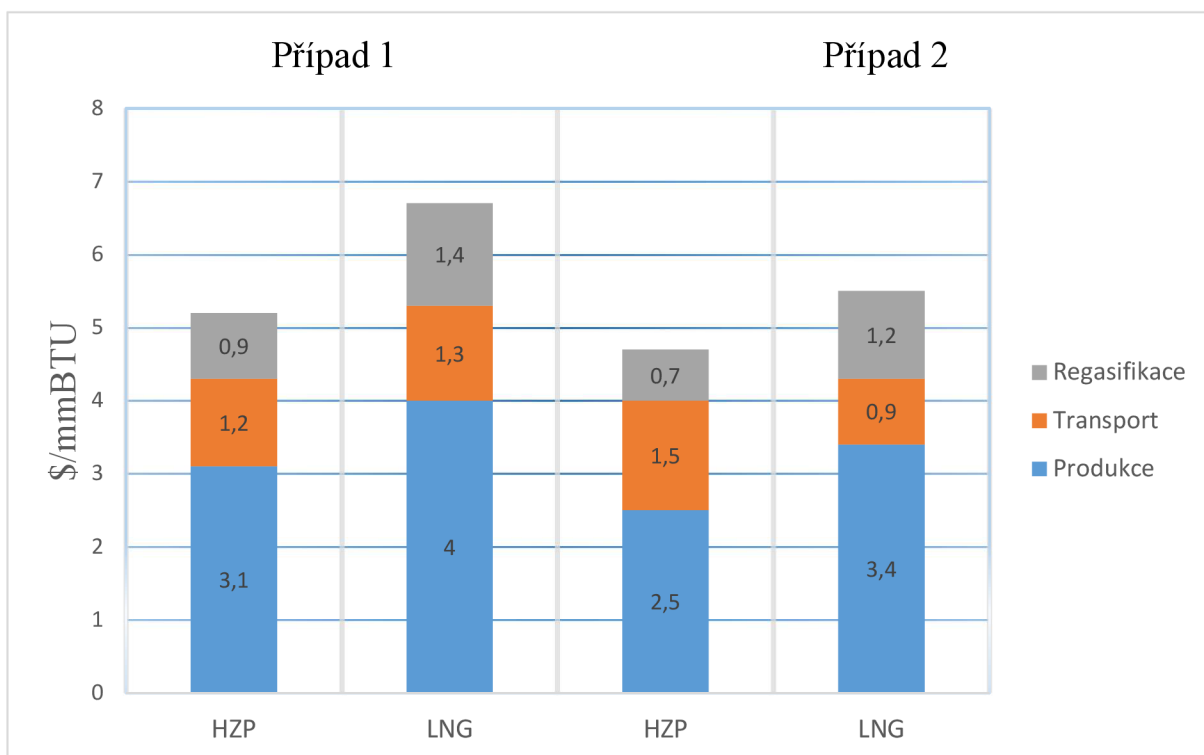
Část výzkumu se zabývala prodejem separované vody z hydrátu v cílovém přístavu a jeho dopadem na konečnou cenu plynu. Pokud uvažujeme cenu 30 Kč za tunu vody, pak by poklesla cena jednoho krychlového metru zemního plynu o 0,1-0,14 Kč. Využití separované vody se dá očekávat v oblastech výroby energie (doplňek výparné vody v elektrárnách), průmyslu (voda určená k mytí) a dokonce i jako voda kohoutková.

## 9.6 Shrnutí

Z informací uvedených výše lze vyčíst, že specifické srovnání HZP a LNG vyšlo lépe pro HZP. Cena byla o 18-25 % nižší při transportu od 0,4 milionu tun ročně na trase 1500 námořních mil až po 1 milion tun ročně na trase dlouhé 3500 námořních mil. Se zvyšující se spotřebou zemního plynu ve světě můžeme očekávat i vyšší využití menších nalezišť, z nichž se bude přímo dodávat plyn ve formě hydrátu menším nezávislým producentům energie a dalším zákazníkům.

Disociovaná voda, o poměrně vysoké čistotě, může sloužit v průmyslu k mnoha účelům. Po vhodných úpravách (dezinfekce) se dá použít i jako voda kohoutková. Hydrát zemního plynu bude v budoucnu využíván při mnoha projektech v rozvojových zemích (Jihovýchodní Asie).

HZP má nižší hustotu přepraveného plynu a jde o pevnou hmotu s velkým množstvím vody, což se dá považovat za klad z bezpečnostního hlediska. Může být považováno za bezpečné medium i v případě přírodních katastrof (zemětřesení, tajfun, tsunami) nebo lidského zásahu (teroristický útok, vojenská akce).



Obrázek 9.3: Celková cena přepravy plynu ve formě HZP a LNG (IRR = 10 %)



## 10 Výpočtová část

Výpočtová část diplomové práce se v první části zabývá výpočtem, poté porovnáním reaktorů zmíněných v kapitole 6. Následuje návrh reaktoru se zvýšeným GSC. Na závěr desáté kapitoly je spočítán nominální odpar skladovací nádoby. V kapitole 11 je porovnávána výroba, skladování, transport a regasifikace hydrátu zemního plynu a zkapalněného zemního plynu.

### 10.1 Evaluace formování hydrátu v reaktoru

Malé zařízení pro výrobu LNG počítá s výrobou 0,03 – 0,5 milionů tun LNG za rok. Z tohoto důvodu byla hmotnost hydrátu vyrobeného za hodinu stanovena na 1000 kg, z čehož vychází 0,1 milionů tun hydrátu ročně. Průměrná cena za kWh elektřiny se v době výpočtů rovnala 4,9 Kč

#### 10.1.1 Reaktor s promícháváním

Pro reaktor s promícháváním jsou zadány následující hodnoty:

Hmotnost hydrátu:	$m = 1000 \text{ kg}$
Hustota hydrátu:	$\rho = 940 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Přeměna vody:	$Př = 75 \%$
GSC:	$C = 120 \frac{\text{m}^3}{\text{m}_h^3}$
Využití reaktoru:	$SV = 6 \frac{1}{h}$
Objem reaktoru:	$V_R = 15 \text{ m}^3$
Spotřebovaná energie:	$E = 2283,93 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

Hodnoty byly vybrány z dat uvedených v kapitole 6; k výpočtu jsou použity rovnice z kapitoly 6.

Výpočet začíná zjištěním objemu hydrátu  $V_h$ , zadaná hmotnost hydrátu se podělí hustotou hydrátu  $\rho$  (v tomto případě se jedná o hustotu struktury sI):

$$V_h = \frac{m}{\rho} = \frac{1000}{940} = 1,064 \text{ m}^3 \quad (10-1)$$

Následuje výpočet minimálního objemu vody  $V_{\text{voda}}$  potřebného ke vzniku daného objemu hydrátu. Hodnota objemu hydrátu se podělí hodnotou přeměny vody  $Př$ , která se liší pro každý reaktor:

$$V_{\text{voda}} = \frac{V_h}{Př} = \frac{1,064}{0,75} = 1,418 \text{ m}^3 \quad (10-2)$$

Množství spotřebovaného plynu  $V_{\text{plyn}_{sp}}$  lze zjistit vynásobením objemu hydrátu se skladovací kapacitou hydrátu  $C$ :

$$V_{\text{plyn}_{sp}} = V_h \times C = 1,064 \times 120 = 127,660 \text{ m}^3 \quad (10-3)$$



Průtok plynu  $V_{\text{plynpr}}$  přímo závisí na objemu zvoleného reaktoru vynásobeného jeho hodnotu využití reaktoru SV:

$$V_{\text{plynpr}} = V_R \times SV = 15 \times 6 = 90 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \quad (10-4)$$

Po vypočítání spotřebovaného plynu a průtoku plynu lze přejít k výpočtu doby formování, jedná se o podíl  $V_{\text{plynsp}}$  a  $V_{\text{plynpr}}$ :

$$t = \frac{V_{\text{ply sp}}}{V_{\text{plynpr}}} = \frac{127,660}{90} = 1,418 \text{ h} \quad (10-5)$$

Na závěr se určí rychlost formování. Jde o podíl skladovací kapacity hydrátu a doby formování:

$$v_g = \frac{c}{t} = \frac{120}{1,418} = 84,6 \frac{\text{m}_g^3}{\text{m}_h^3 \times \text{h}} \quad (10-6)$$

Pro ověření výpočtu lze použít obrázek 6.2, ve kterém je viditelné, že se hodnoty  $v_g$  pro reaktor s míchadlem pohybují mezi 60 a  $90 \frac{\text{m}_g^3}{\text{m}_h^3 \times \text{h}}$ .

Ve výpočtech se pro možnost porovnání bude uvažovat s přeměněným množstvím plynu  $V_{\text{plynsp}} = 120 \text{ m}^3$ . Pro tuto hodnotu se doba formování zkrátí na:

$$t_{120} = 1,33 \text{ h}$$

Rychlost formování se zvětší na:

$$v_{g,120} = 90 \frac{\text{m}_g^3}{\text{m}_h^3 \times \text{h}}$$

Celková energie  $E_{\text{celk}}$  potřebná k výrobě se vypočítá jako součin spotřebované energie a hmotnosti hydrátu:

$$E_{\text{celk}} = E \times m = 2283,93 \times 1000 = 2283,93 \text{ MJ} \rightarrow 634,245 \text{ kW} \quad (10-7)$$

Cena výroby:

$$\text{Cena} = E_{\text{celk}}[\text{kW}] \times \text{cena za kW} = 634,245 \times 4,9 = 3108,6 \text{ Kč} \quad (10-8)$$

Výrobní cena 1 kg hydrátu činí 3,109 Kč.

### 10.1.2 Statický reaktor

Pro reaktor statický jsou zadány následující hodnoty:

Hmotnost hydrátu:	$m = 1000 \text{ kg}$
Hustota hydrátu:	$\rho = 940 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Přeměna vody:	$Př = 80 \%$
GSC:	$C = 105 \frac{\text{m}^3}{\text{m}_h^3}$
Využití reaktoru:	$SV = 8 \frac{1}{h}$
Objem reaktoru:	$V_R = 15 \text{ m}^3$
Spotřebovaná energie:	$E = 1473,9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

Hodnoty byly vybrány z dat uvedených v kapitole 6; k výpočtu jsou použity rovnice z kapitoly 6.

Výpočet začíná zjištěním objemu hydrátu  $V_h$ , zadaná hmotnost hydrátu se podělí hustotou hydrátu  $\rho$  (v tomto případě se jedná o hustotu struktury sI):

$$V_h = \frac{m}{\rho} = \frac{1000}{940} = 1,064 \text{ m}^3 \quad (10-9)$$

Následuje výpočet minimálního objemu vody  $V_{\text{voda}}$  potřebného ke vzniku daného objemu hydrátu. Hodnota objemu hydrátu se podělí hodnotou přeměny vody  $Př$ , která se liší pro každý reaktor:

$$V_{\text{voda}} = \frac{V_h}{Př} = \frac{1,064}{0,75} = 1,330 \text{ m}^3 \quad (10-10)$$

Množství spotřebovaného plynu  $V_{\text{plyn}_{sp}}$  lze zjistit vynásobením objemu hydrátu se skladovací kapacitou hydrátu  $C$ :

$$V_{\text{plyn}_{sp}} = V_h \times C = 1,064 \times 120 = 111,702 \text{ m}^3 \quad (10-11)$$

Průtok plynu  $V_{\text{plyn}_{pr}}$  přímo závisí na objemu zvoleného reaktoru vynásobeného jeho hodnotu využití reaktoru  $SV$ :

$$V_{\text{plyn}_{pr}} = V_R \times SV = 15 \times 6 = 120 \frac{\text{m}^3}{h} \quad (10-12)$$

Po vypočítání spotřebovaného plynu a průtoku plynu lze přejít k výpočtu doby formování, jedná se o podíl  $V_{\text{plyn}_{sp}}$  a  $V_{\text{plyn}_{pr}}$ :

$$t = \frac{V_{\text{plyn}_{sp}}}{V_{\text{plyn}_{pr}}} = \frac{127,660}{90} = 0,931 \text{ h} \quad (10-13)$$

Na závěr se určí rychlost formování. Jde o podíl skladovací kapacity hydrátu a doby formování:

$$v_g = \frac{C}{t} = \frac{120}{1,418} = 112,8 \frac{\text{m}^3}{\text{m}_h^3 \times h} \quad (10-14)$$

Pro ověření výpočtu lze použít obrázek 6.2, ve kterém je viditelné, že se hodnoty  $v_g$  pro statický reaktor pohybují mezi 80 a  $140 \frac{m^3}{m_h^3 \times h}$ .

Ve výpočtech se pro možnost porovnání bude uvažovat s přeměněným množstvím plynu  $V_{plyn-sp} = 120 m^3$ . Pro tuto hodnotu se doba formování naroste na:

$$t = 1,005 h$$

Rychlost formování se sníží na:

$$v_g = 104,44 \frac{m^3}{m_h^3 \times h}$$

Celková energie  $E_{celk}$  potřebná k výrobě se vypočítá jako součin spotřebované energie a hmotnosti hydrátu:

$$E_{celk} = E \times m = 1437,9 \times 1000 = 1437,9 MJ \rightarrow 399,42 kW \quad (10-15)$$

Cena výroby:

$$Cena = E_{celk}[kW] \times cena\ za\ kW = 399,42 \times 4,9 = 1957,142 K\check{c} \quad (10-16)$$

Výrobní cena 1 kg hydrátu činí 1,957 Kč.

### 10.1.3 Rozprašovací reaktor

Pro reaktor rozprašovací jsou zadány následující hodnoty:

Hmotnost hydrátu:	$m = 1000 \text{ kg}$
Hustota hydrátu:	$\rho = 940 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Přeměna vody:	$Př = 80 \%$
Využití reaktoru:	$SV = 10 \frac{1}{h}$
Objem reaktoru:	$V_R = 15 \text{ m}^3$
Spotřebovaná energie:	$E = 173,77 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

Hodnoty byly vybrány z dat uvedených v kapitole 6; k výpočtu jsou použity rovnice z kapitoly 6.

Výpočet začíná zjištěním objemu hydrátu  $V_h$ , zadaná hmotnost hydrátu se podělí hustotou hydrátu  $\rho$  (v tomto případě se jedná o hustotu struktury sI):

$$V_h = \frac{m}{\rho} = \frac{1000}{940} = 1,064 \text{ m}^3 \quad (10-17)$$

Následuje výpočet minimálního objemu vody  $V_{\text{voda}}$  potřebného ke vzniku daného objemu hydrátu. Hodnota objemu hydrátu se podělí hodnotou přeměny vody  $Př$ , která se liší pro každý reaktor:

$$V_{\text{voda}} = \frac{V_h}{Př} = \frac{1,064}{0,75} = 1,330 \text{ m}^3 \quad (10-18)$$

Výpočet rychlosti formování se u rozprašovacího reaktoru lehce liší. Z obrázku 6.2 přímo odečteme hodnotu  $v_g$ . V našem případě je  $v_g \cong 40 \frac{\text{m}_g^3}{\text{m}_h^3 \times h}$ .

$$v_g = \frac{C}{t} \quad (10-19)$$

Hodnota skladovací kapacita plynu v hydrátu není v kapitole 6 uvedena, bylo nutné zajistit GSC z jiného zdroje. Optimálním se ukázal být zdroj [53], který pro podmínky, které se shodují s podmínkami uvažovanými v této kapitole určuje hodnotu  $C = 30 \frac{\text{m}_g^3}{\text{m}_h^3}$ .

Pro rozprašovací reaktor se počítá doba formování jako podíl skladovací kapacity plynu a rychlosti formování:

$$t = \frac{C}{v_g} = \frac{30}{40} = 0,75 \text{ h} \quad (10-20)$$

Průtok plynu  $V_{\text{plynpr}}$  přímo závisí na objemu zvoleného reaktoru vynásobeného jeho hodnotu využití reaktoru SV:

$$V_{\text{plynpr}} = V_R \times SV = 15 \times 10 = 150 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \quad (10-21)$$

Spotřeba plynu  $V_{\text{plynsp}}$  je závislá na spotřebě plynu a době formování:

$$V_{\text{plynsp}} = t \times V_{\text{plynpr}} = 0,75 \times 150 = 112,5 \text{ m}^3 \quad (10-22)$$

Ve výpočtech se pro možnost porovnání bude uvažovat s přeměněným množstvím plynu  $V_{\text{plynsp}} = 120 \text{ m}^3$ .

Pro danou hodnotu se doba formování počítá následovně:

$$t_{120} = t \times \frac{120}{112,5} = 0,8 \text{ h} \quad (10-23)$$

Celková energie  $E_{\text{celk}}$  potřebná k výrobě se vypočítá jako součin spotřebované energie a hmotnosti hydrátu:

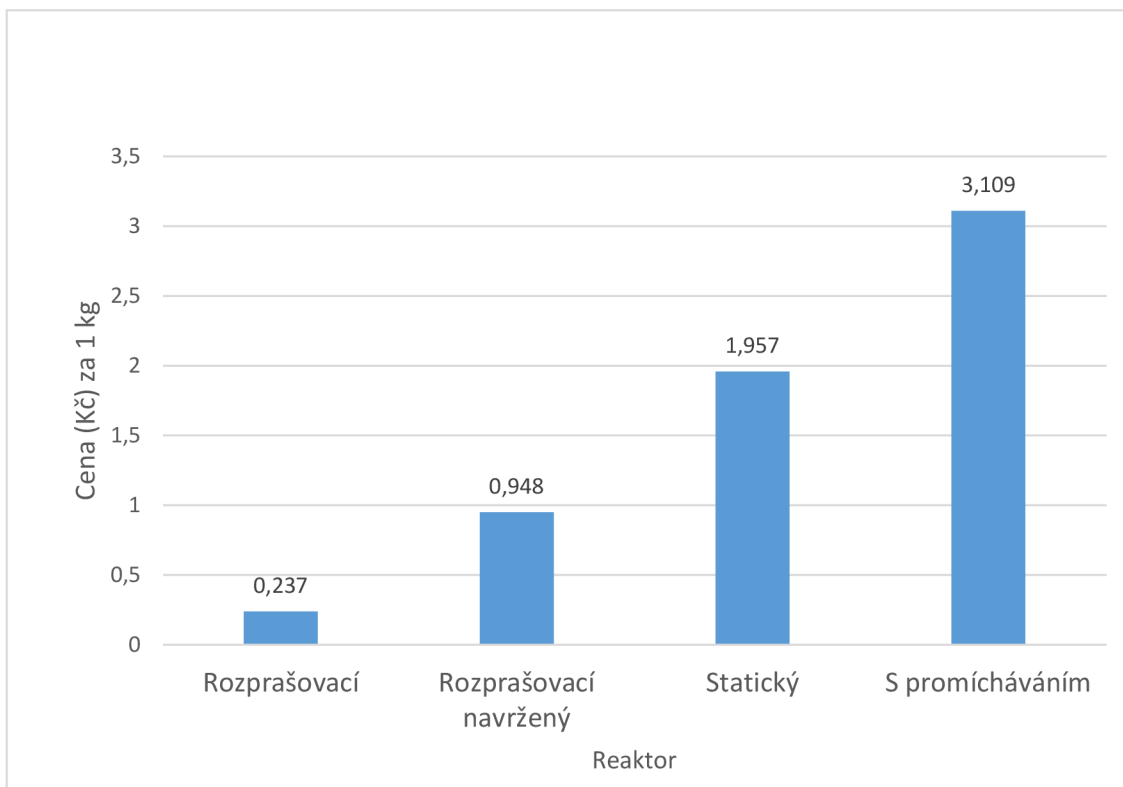
$$E_{\text{celk}} = E \times m = 173,77 \times 1000 = 173,77 \text{ MJ} \rightarrow 48,270 \text{ kW} \quad (10-24)$$

Cena výroby:

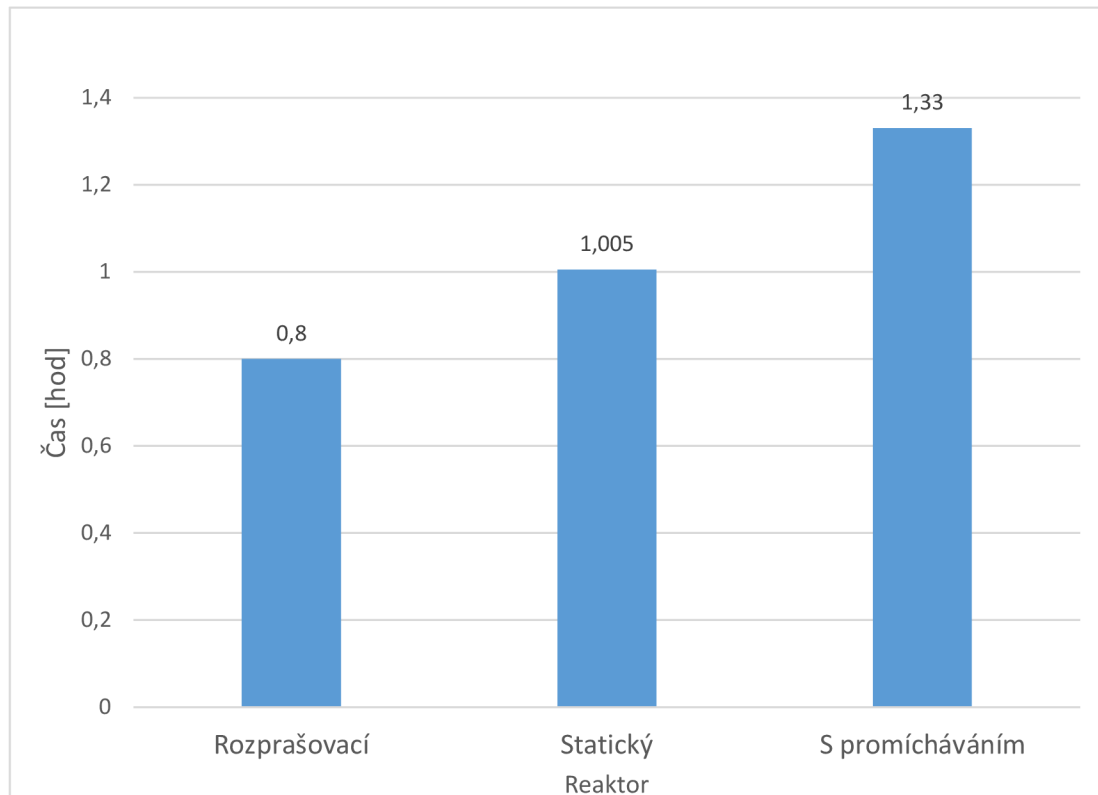
$$\text{Cena} = E_{\text{celk}}[\text{kW}] \times \text{cena za kW} = 48,270 \times 4,9 = 236,50 \text{ Kč} \quad (10-25)$$

Výrobní cena 1 kg hydrátu činí 0,237 Kč.

Hodnota navrženého rozprašovacího reaktoru je určena v kapitole 10.1.4.



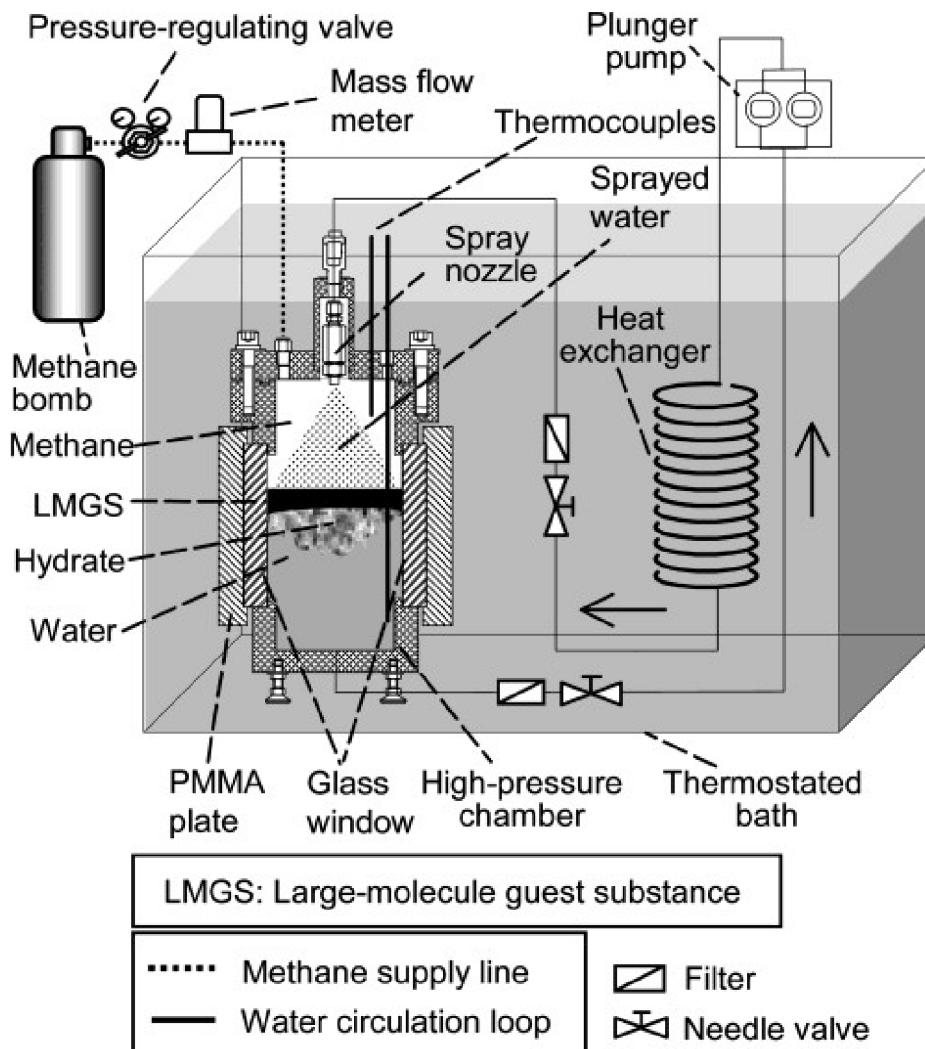
Obrázek 10.1: Graf ceny výroby v jednotlivých reaktorech



Obrázek 10.2: Graf doby přeměny 120 m<sup>3</sup> zemního plynu

### 10.1.4 Návrh rozprašovacího reaktoru s navýšeným GSC

V kapitole 10.1.3 je uvažována hodnota GSC  $C = 30 \frac{m_g^3}{m_h^3}$ , která byla zjištěna při formování hydrátu struktury sH v reaktoru, který rozprašoval vodu do objemu zaplněného metanem [54]. K experimentu byl použit reaktor popsáný na obrázku 10.3.



Obrázek 10.3: Schéma experimentálního reaktoru [54].

Jedná se o reaktor o objemu  $1,07 \text{ dm}^3$  s jednou tryskou. Teplo vznikající při formování hydrátu je odváděno s vodou, která proudí přes externí výměník. Experiment předpokládá využití objemu reaktoru viz. Obrázek 10.3. Tryska rozprašuje vodu pod úhlem  $50\text{-}80^\circ$ .

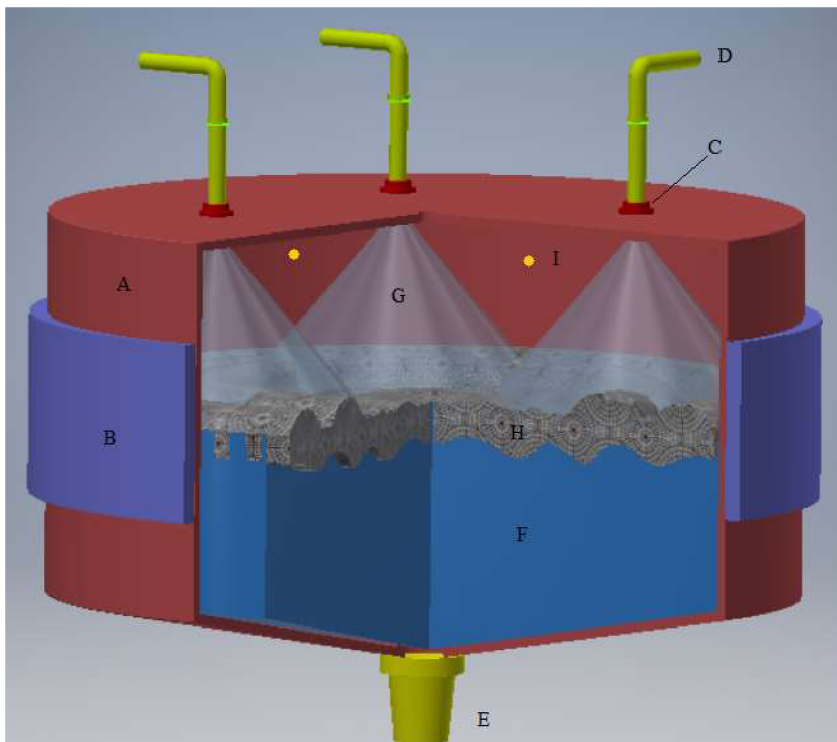
Ve výpočtech v kapitole 10.1.3 je uvažován reaktor o objemu  $15 \text{ m}^3$  a poloměru  $1,55 \text{ m}$

Reaktor s čtyřikrát větším GSC je viditelný na obrázku 10.4. Voda je v něm rozprašována čtyřmi tryskami, které by měly teoreticky dosáhnout čtyřnásobného navýšení GSC, dá se předpokládat i změna využití reaktoru SV. Pro náš výpočet budeme uvažovat, že tento reaktor splní požadavky pro navýšení GSC. Zároveň je uvažován předpoklad čtyřnásobě vyšší výrobní ceny, takže cena za  $1 \text{ kg}$  hydrátu z navrženého reaktoru by byla  $0,948 \text{ Kč}$ .



Reálné hodnoty by bylo možné ověřit pouze experimentem, avšak díky informacím popsaným v předcházejících kapitolách můžeme předpokládat:

- Hodnota GSC bude narůstat přímo úměrně s množstvím rozprašovacích trysek až do momentu kdy se rozprášená voda z trysek začne překrývat. Bude docházet v určitých místech k přebytku vody a nedostatku reagujícího plynu, čímž se sníží GSC i SV. Dojde k celkovému snížení účinnosti reaktoru. Z tohoto pohledu by bylo vhodné určit ideální poměr mezi množstvím trysek a úhlem kužele rozprašované vody tak, aby došlo k maximálnímu využití objemu reaktoru.
- Cena výroby vzroste. Námí uvažovaná cena 0,948 Kč za kg hydrátu je z reálného pohledu přemrštěná, uvažujeme ji z důvodu kompenzace ostatních veličin. Reálně dojde k nárůstu ceny o ceny za trysky, potrubí, čerpadla, ventily, filtry atd. Ovšem původně uvažovaný reaktor se nemění, tím pádem se nemění ani jeho cena.



#### Části reaktoru:

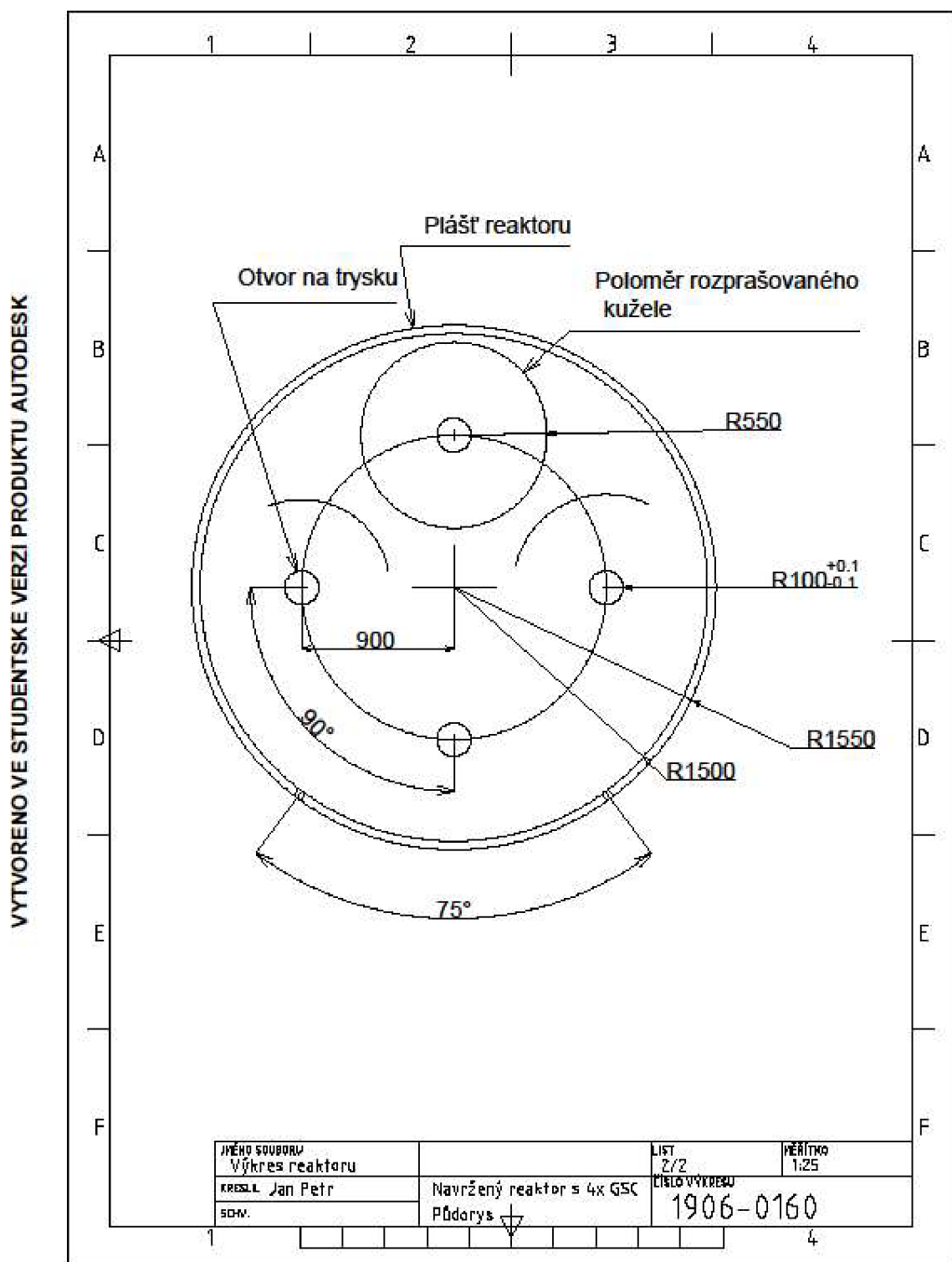
- A: Plášť reaktoru
- B: Zpevnění
- C: Tryska
- D: Potrubí pro  
přívod ochlazené  
vody
- E: Odvod  
nezreagované  
vody
- F: Nezreagovaná  
voda
- G: Kužel  
rozstříkované  
vody
- H: Hydrát
- I: Přívod plynu

Obrázek 10.4: Model navrženého reaktoru s 4x větším GSC

#### Popis modelu:

- Reaktor má objem  $15 \text{ m}^3$ . Jeho dno je zkoseno pod úhlem  $20^\circ$ , což umožňuje např. snadnější odvedení přebytečné vody při čistění.
- Současný model počítá se čtyřmi tryskami. Jedná se o trysky Lechler s rozstříkem plného kužele o objemovém průtoku 1,4 až 36 l/min a velikosti kapek  $300 \mu\text{m}$  při tlaku 5 barů [56].

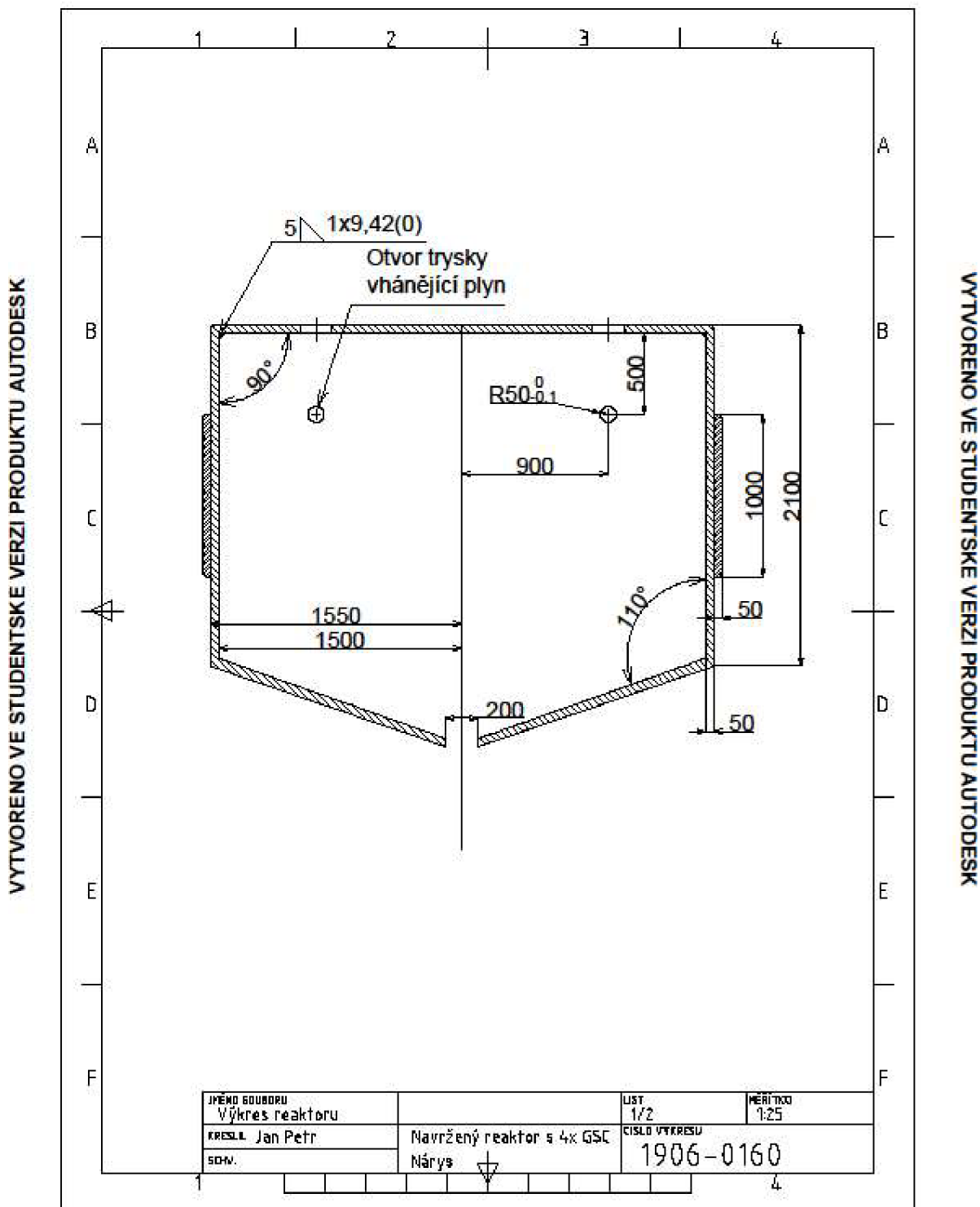
VYTVOŘENO VE STUDENTSKÉ VERZI PRODUKTU AUTODESK



VYTVOŘENO VE STUDENTSKÉ VERZI PRODUKTU AUTODESK

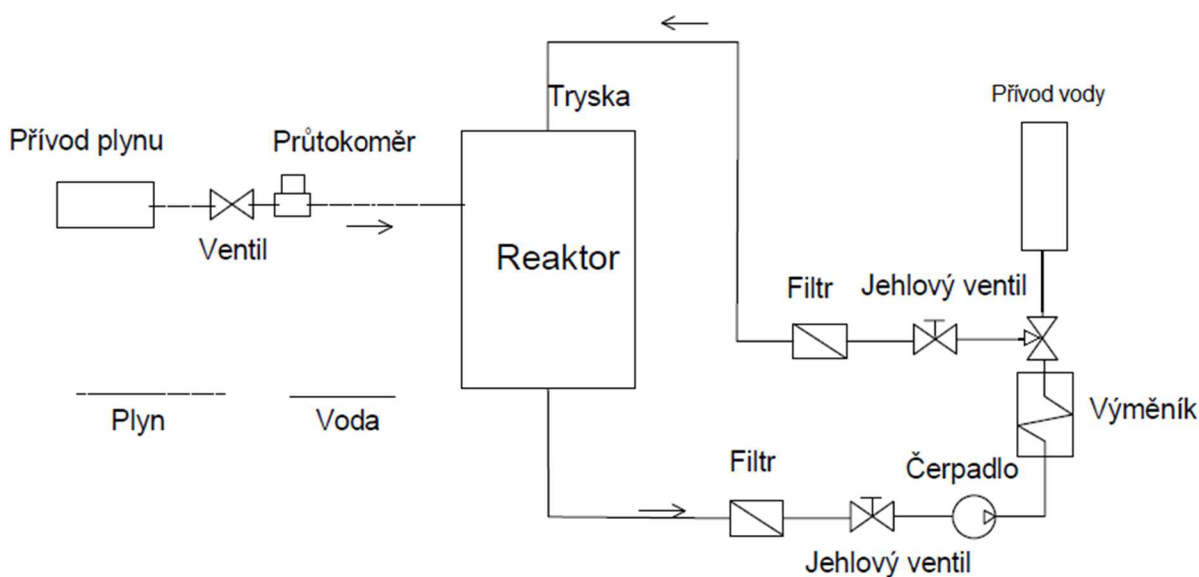
Obrázek 10.5: Přodorys navrženého reaktoru

VYTVORENO VE STUDENTSKÉ VERZI PRODUKTU AUTODESK



VYTVORENO VE STUDENTSKÉ VERZI PRODUKTU AUTODESK

Obrázek 10.6: Nárys navrženého reaktoru

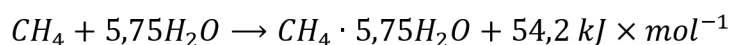


Obrázek 10.7: Schéma zařízení napojených na navržený reaktor

Do reaktoru se z potrubí dostává přes trysku plyn, který je odebírán např. z úpravny plynu. V reaktoru dochází k reakci vody a plynu za vzniku hydrátu, přebytečná voda odchází potrubím ve spodní části reaktoru přes filtr a ventil do čerpadla. Filtr brání projití nečistot (kousky hydrátu), i když vzhledem k rozdílu hustot je výskyt kusů hydrátu nepravděpodobný. Voda se dostává do výměníku dimenzovaného k odvodu tepla vzniklého při formování. Filtr za výměníkem slouží k odfiltrování nečistot z dočerpané vody, aby nevznikalo poškození trysky. Z ní je voda rozprašována do reaktoru.

## Teplo vzniklé procesem formování hydrátu

Formování hydrátu je exotermická reakce. Teplo vzniklé při této reakci je značné. V případě vzniku hydrátu metanu se jedná o 54,2 kJ/mol [57]. Chemickou reakci lze popsat následovně:



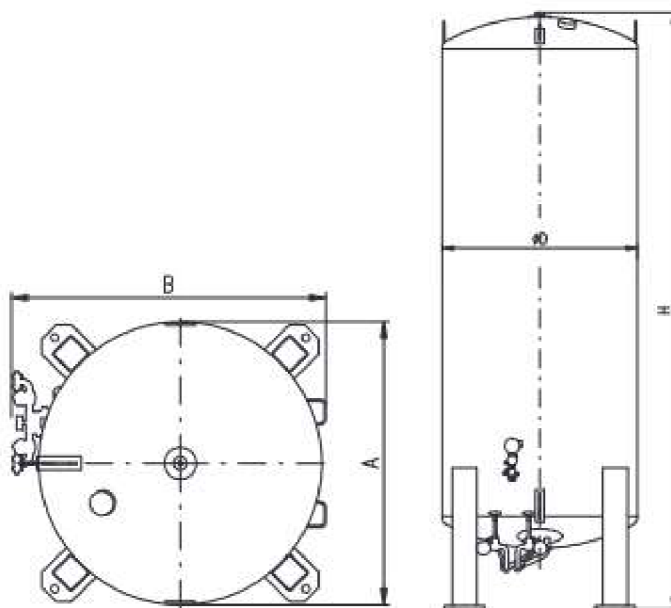
Teplo vzniklé při reakci vyjádříme vztahem:

$$Q_{tr} = 54,2 \times n$$

přičemž  $Q_{tr}$  je teplo uvolněné při reakci a  $n$  je počet molů. Uvažujeme, že teplo uvolněné při reakci  $Q_{tr}$  se rovná teplu odvedenému v chladícím systému  $Q_e$ .

## 10.2 Skladování hydrátu-popis skladovací nádoby

Tato kapitola se zaměřuje na skladovací nádobu, ve které je uchováván vyrobený hydrát. Pro porovnání výsledných hodnot využijeme vertikální skladovací nádobu od firmy Chart ferox, která je schopná uchovat maximálně 50 tun skladované látky [58]. Nádobu je určena pro skladování CO<sub>2</sub>, avšak v našem případě slouží jako model pro porovnání reálných velikostí, a pro porovnání výsledného množství jmenovitého výparu.



Obrázek 10.8: Vertikální skladovací nádoba VTC52 [58]

### Parametry nádoby Chart ferox:

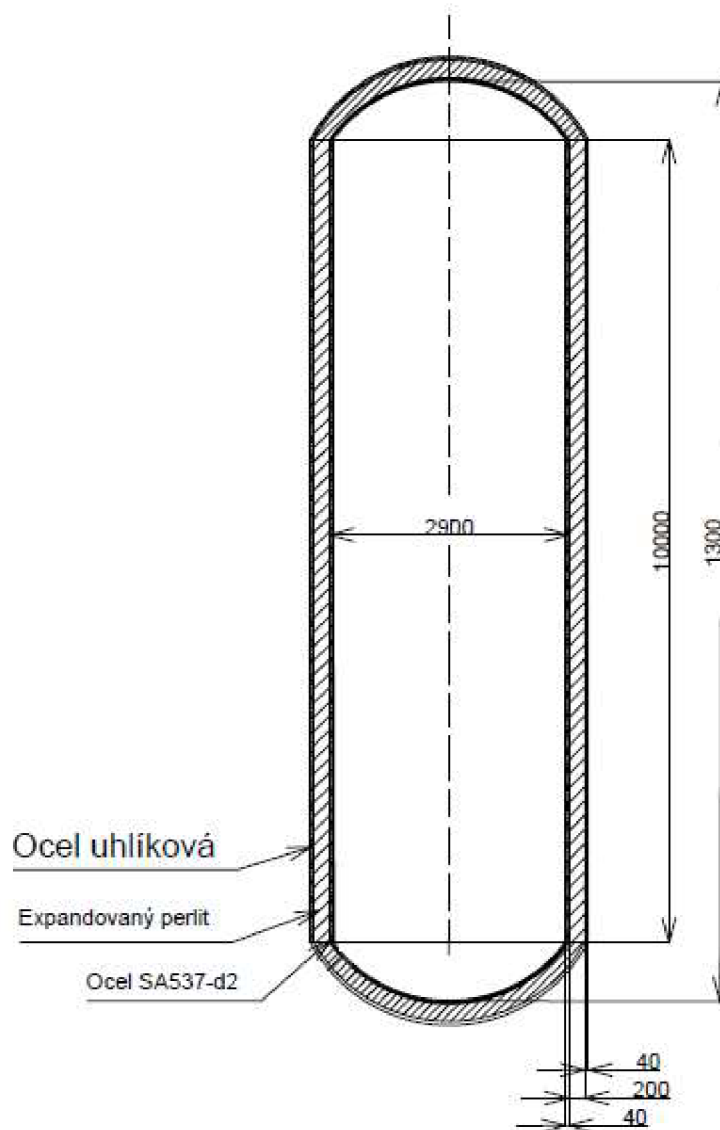
Množství skladované látky	47,7 tun
Maximální povolený pracovní tlak	24,1 barů
Průměr	2900 mm
Výška	10 315 mm
Hmotnost	20,094 tun
Nominální odpar Odp	0,04 %/den

Izolaci zajišťuje vakuová technologie a kompozitní materiály. Nominální odpar je uváděn bez ochlzaovacího systému.

Ve výpočtech je uvažována teoretická nádrž zobrazena na obrázku 10.4.

### Parametry teoretické nádoby:

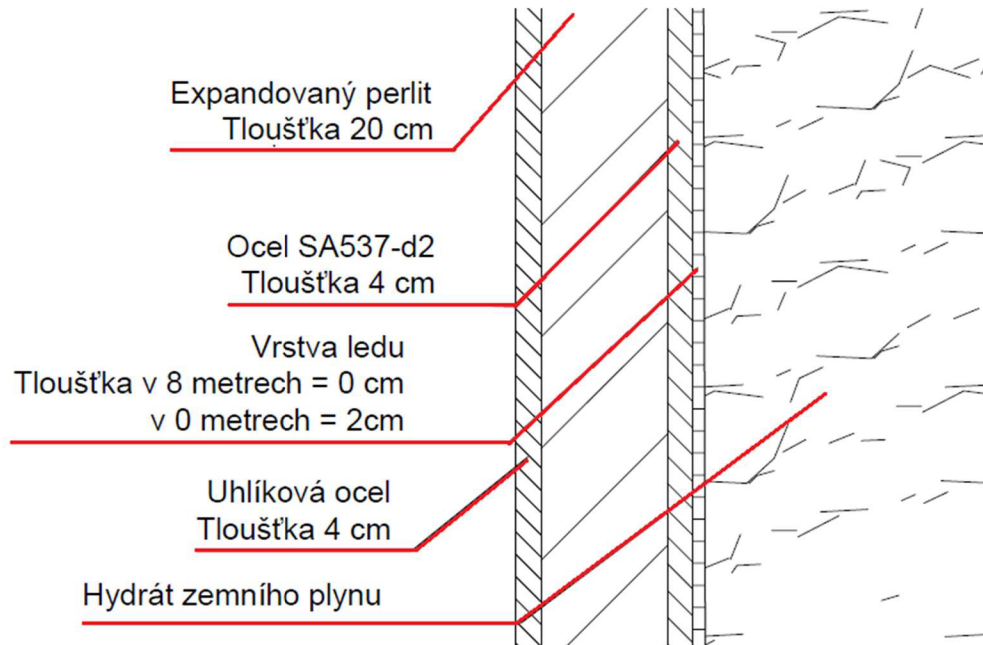
Množství skladované látky	49,7 tun
Maximální povolený pracovní tlak	24,1 barů
Průměr	2900 mm
Výška	10 300 mm
Nominální odpar	%/den



Obrázek 10.9: Skladovací nádoba použitá ve výpočtu

Další popis: Vnitřní vrstva nádoby je tvořena ocelí SA537-d2 (vybrána podle práce [58], doporučená kvůli vlastnostem při teplotách pod 273,15 K při skladování zemního plynu), má tloušťku 0,04 m, hodnota tepelné vodivosti  $\lambda = 52 \frac{W}{m \times K}$ . Hlavní izolační vrstvou je střední vrstva tvořená expandovaným perlitem o tloušťce 0,2 m, tepelná vodivost  $\lambda = 0,047 \frac{W}{m \times K}$ . Vnější vrstvu tvoří uhlíková ocel, tloušťka 0,04 m, tepelná vodivost  $\lambda = 50 \frac{W}{m \times K}$ . Předpokládané maximální zaplnění nádoby je do 4/5 výšky.

Detail stěny nádoby (obrázek 10.10) znázorňuje i vrstvu ledu, která se vytvoří po naplnění hydrátem v důsledku ohřevu od stěn nádoby.



Obrázek 10.10: Detail skladovací nádoby

### 10.3 Skladování hydrátu-výpočet

Při výpočtu jsou známy tyto parametry vertikální skladovací nádoby a hydrátu:

Objem	V	66,0185 m <sup>3</sup>
Průměr	d	2,9 m
Výška	H	10 m
Výška vrchlíku	h	0,15 m
Průměr vrchlíku	r <sub>vrch</sub>	0,707 m
Vnitřní teplota	T <sub>in</sub>	-10 °C
Vnější teplota	T <sub>out</sub>	15 °C
Vnitřní poloměr	r <sub>in</sub>	1,45 m
Střední poloměr 1	r <sub>mid1</sub>	1,49 m
Střední poloměr 2	r <sub>mid2</sub>	1,69 m
Vnější poloměr	r <sub>out</sub>	1,74 m
Tepelná vodivost SA537-d2	λ <sub>1</sub>	52 W/(m×K)
Tepelná vodivost expand. perlitu	λ <sub>2</sub>	0,047 W/(m×K)
Tepelná vodivost uhlíkové oceli	λ <sub>3</sub>	50 W/(m×K)
Součinitel přestupu tepla na vnější straně	α	20 W/(m <sup>2</sup> ×K)
Disociační teplo hydrátu	h <sub>dis</sub>	416 kJ/kg
Hustota hydrátu	ρ	940 kg/m <sup>3</sup>
Objem 1 kg hydrátu	V <sub>h,1kg</sub>	0,00106383 m <sup>3</sup>

Tabulka 10.1: Hodnoty využité při výpočtu v kapitole 10.3



Určíme množství hydrátu, které je možné skladovat v navržené skladovací nádobě (uvažujeme naplnění z 80 %):

$$m_{\text{hydrát}} = \frac{V}{V_{h,1kg}} \times \frac{4}{5} = \frac{66,0185}{0,00106383} \times \frac{4}{5} = 49\,645,91 \text{ kg} \quad (10-26)$$

Výpočet součinitele prostupu tepla stěnou nádoby:

$$k_{\text{stěna}} = \frac{2 \times \pi}{\frac{1}{\lambda_1} \times \ln\left(\frac{r_{\text{mid1}}}{r_{\text{in}}}\right) + \frac{1}{\lambda_2} \times \ln\left(\frac{r_{\text{mid2}}}{r_{\text{mid1}}}\right) + \frac{1}{\lambda_3} \times \ln\left(\frac{r_{\text{out}}}{r_{\text{mid2}}}\right) + \frac{1}{r_{\text{out}} \times \alpha}} =$$

$$= \frac{2 \times \pi}{\frac{1}{52} \times \ln\left(\frac{1,49}{1,45}\right) + \frac{1}{0,047} \times \ln\left(\frac{1,69}{1,49}\right) + \frac{1}{50} \times \ln\left(\frac{1,74}{1,69}\right) + \frac{1}{1,74 \times 20}} = 2,3169 \frac{W}{m^2 \times K} \quad (10-27)$$

Tepelný tok stěnou:

$$Q_{\text{stěna}} = k_{\text{stěna}} \times L \times (T_{\text{out}} - T_{\text{in}}) = 2,3169 \times 10 \times (15 - (-10)) =$$

$$= 579,2224 \text{ W} \quad (10-28)$$

Podstavy uvažujeme z geometrického hlediska jako vrchlíky, nejdříve se vypočítá tepelný odpor:

$$R_{\text{podstava}} = \frac{4 \times \pi}{\frac{r_{\text{mid1}} - r_{\text{in}}}{r_{\text{mid1}} \times r_{\text{in}} \times \lambda_1} + \frac{r_{\text{mid2}} - r_{\text{mid1}}}{r_{\text{mid2}} \times r_{\text{mid1}} \times \lambda_2} + \frac{r_{\text{out}} - r_{\text{mid2}}}{r_{\text{out}} \times r_{\text{mid2}} \times \lambda_3} + \frac{1}{r_{\text{out}}^2 \times \alpha}} =$$

$$= \frac{4 \times \pi}{\frac{1,49 - 1,45}{1,49 \times 1,45 \times 52} + \frac{1,69 - 1,49}{1,69 \times 1,49 \times 0,047} + \frac{1,74 - 1,69}{1,74 \times 1,69 \times 50} + \frac{1}{1,74^2 \times 20}} = 0,1359 \frac{m^2 K}{W} \quad (10-29)$$

Tepelný tok stěnou kulové nádoby:

$$Q_{\text{kulová nádoba}} = \frac{T_{\text{out}} - T_{\text{in}}}{R_{\text{podstava}}} = \frac{15 - (-10)}{0,1359} = 183,9373 \text{ W} \quad (10-30)$$

K dopočítání tepelného toku procházejícího vrchlíkem využijeme poměr ploch kulové nádoby a vrchlíku (podstava skladovací nádoby):

$$S_{\text{kulové nádoby}} = 4 \times \pi \times r_{\text{out}}^2 = 4 \times \pi \times 1,74^2 = 38,0267 \text{ m}^2 \quad (10-31)$$

$$S_{\text{vrchlíku}} = \pi \times r_{\text{vrch}}^2 + \pi \times r_{\text{vrch}} \times h = \pi \times 0,707^2 + \pi \times 0,707 + 0,15 =$$

$$= 3,2075 \text{ m}^2 \quad (10-32)$$

$$\text{Poměr ploch} = \frac{S_{\text{vrchlíku}}}{S_{\text{kulové nádoby}}} = \frac{3,2075}{38,0267} = 0,0843 \quad (10-33)$$

$$Q_{vrchlíku} = Q_{kulová\ nádoba} \times \text{Poměr ploch} = 183,9373 \times 0,0843 = \\ = 15,5149 \text{ W} \quad (10-34)$$

$$Q_{podstava} = 2 \times Q_{vrchlíku} = 2 \times 15,5149 = 31,0298 \text{ W} \quad (10-35)$$

Celkový tepelný tok:

$$Q_{celkový} = Q_{podstava} + Q_{stěna} = 31,0298 + 579,2224 = 610,2522 \text{ W} \quad (10-36)$$

Množství disociovaného hydrátu za den:

$$m_{dis} = \frac{Q_{celkový}}{h_{dis}} \times 3600 \times 24 = \frac{610,2522}{416000} \times 3600 \times 24 = 126,7447 \frac{\text{kg}}{\text{den}} \quad (10-37)$$

Nominální odpar za den:

$$Odp = \frac{m_{dis}}{m_{hydrát}} \times 100 = \frac{126,7447}{49645,91} \times 100 = 0,2553 \frac{\%}{\text{den}} \quad (10-38)$$

### 10.3.1 Vliv vrstvy ledu na hodnoty:

Princip výpočtu je shodný s výpočtem v kapitole 10.3, avšak uvnitř nádoby vlivem ohřevu vznikla tenká vrstva ledu. Na dně má tloušťku 0,02 m a sahá do výšky 8 metrů, s rostoucí výškou její tloušťka klesá až na 0,00 m. Tepelnou vodivost ledu uvažujeme 2,2 W/(m×K). Tato vrstva neovlivní tepelný tok ve vrchní podstavě a v posledních dvou metrech stěny nádoby.

Hodnota součinitele prostupu tepla:

$$k_{stěna,led} = 2,3142 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \times \text{K}}$$

Tepelný tok stěnou:

$$Q_{stěna,led} = 578,6852 \text{ W}$$

Tepelný odpor podstavy:

$$R_{podstava,led} = 0,1361 \frac{\text{m}^2 \text{K}}{\text{W}}$$

Tepelný tok podstavou:

$$Q_{podstava,led} = 31,0101 \text{ W}$$

Celkový tepelný tok:

$$Q_{celk,led} = 609,6953 \text{ W}$$

Množství disociovaného hydrátu za den:

$$m_{dis,led} = 126,629 \frac{\text{kg}}{\text{den}}$$

Nominální odpar za den:

$$Odp_{led} = 0,2551 \frac{\%}{\text{den}}$$

Jak je vidět z výsledků, vliv vrstvy ledu je zanedbatelný.

### 10.3.2 Vliv vakuové izolace na hodnoty:

Skladovací nádoba od firmy Chart ferox, která je předlohou pro naši nádobu, disponuje vakuovou izolací. K lepšímu porovnání jsou provedeny výpočty vlivu vakuové izolace. Uvažujeme tloušťku izolace 0,025 m a její tepelnou vodivost 0,007 W/(m×K). Ve výpočtu je zohledněna i tenká vrstva ledu.

Hodnota součinitele prostupu tepla:

$$k_{stěna,vak} = 1,3052 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \times \text{K}}$$

Tepelný tok stěnou:

$$Q_{stěna,vak} = 326,3345 \text{ W}$$

Tepelný odpor podstavu:

$$R_{podstava,vak} = 0,2342 \frac{\text{m}^2 \text{K}}{\text{W}}$$

Tepelný tok podstavou:

$$Q_{podstava,vak} = 17,8653 \text{ W}$$

Celkový tepelný tok:

$$Q_{celk,vak} = 344,2000 \text{ W}$$

Množství disociovaného hydrátu za den:

$$m_{dis,vak} = 71,4877 \frac{\text{kg}}{\text{den}}$$

Nominální odpar za den:

$$Odp_{vak} = 0,1440 \frac{\%}{\text{den}}$$

Nádoba	Celkový tepelný tok [W]	Nomin. odpar za den $[\frac{\%}{den}]$
Základní provedení (Z.P.)	610,2522	0,2553
Z.P. + vrstva ledu	609,6953	0,2551
Z.P. + vrstva ledu + vakuová izolace	344,2000	0,1440

Tabulka 10.2: Souhrn hodnot z výpočtů v kapitole 10.3

Vakuová izolace podle předpokladů výrazně změnila nominální odpar skladovací nádoby. Vzhledem k tomu, že se tepelná vodivost dané izolace může pohybovat mezi 0,006-0,008 W/(m×K), lze předpokládat, že při zvolení správné tloušťky a využití dalších materiálů k izolaci (kompozitní materiály) je možné dosáhnout nominálního odparu 0,04 %/den, jak uvádí výrobce. Nádoby od Chart ferox (např) by bylo nutné modifikovat z hlediska plnění hydrátu a odčerpávání zemního plynu.

## 11 Porovnání procesu výroby, skladování a regasifikace mezi hydrátem a LNG

### 11.1 Energie nutná k výrobě, skladování a regasifikaci (1 kg hydrátu)

Z kapitoly 10.1 známe hodnoty energie nutné k výrobě 1 kg hydrátu v určitých reaktorech.

Porovnání lze vidět na obrázku 11.1.

Křivka I: Popisuje reaktor rozprašovací. V první části „Výroba“ vykresluje křivka hodnotu získanou z kapitoly 10.1.3. V následující části „Skladování“ jsou brány hodnoty z kapitoly 10.3.2, která uvažuje skladovací nádobu s vakuovou izolací a nominálním odparem 0,144 % za den. Poslední část „Regasifikace“ počítá s ohřevem uskladněného hydrátu spalováním zemního plynu v zařízení s účinností 70 %.

Energii nutnou pro vytvoření 1 kilogramu hydrátu  $E_{r,výroba}$  známe již z kapitoly 6 (tabulka 6.5).

$$E_{r,výroba} = 173,77 \frac{kJ}{kg} \Rightarrow 0,048 \frac{kWh}{kg} \quad (11-1)$$

Pro výpočet energie spotřebované během skladování  $E_{r,sklad}$  použijeme hodnoty z kapitoly 10.3.

Hmotnost hydrátu odpařeného za 10 dnů  $m_{h,10}$  zjistíme dělením množství hydrátu  $m_{hydrát}$  ve skladovací nádobě nominálním odparem  $Od_{vak}$  a vynásobením počtem dnů:

$$m_{h,10} = \frac{m_{hydrát}}{Od_{vak} \times 100} \times 10 = \frac{49\,645,91}{0,144 \times 100} \times 10 = 714,9 \text{ kg} \quad (11-2)$$

Poté určíme objem zemního plynu  $V_{h,10}$  odpařeného za 10 dnů dělením hmotnosti hydrátu odpařeného za 10 dní hustotou hydrátu  $\rho$  a vynásobením skladovací kapacitou hydrátu  $C$ :

$$V_{h,10} = \frac{m_{h,10}}{\rho} \times C = \frac{714,9}{940} \times 120 = 91,264 \text{ m}^3 \quad (11-3)$$

Nyní lze vypočítat energii ztracenou při odparu  $E_{r,sklad}$  (neuvažujeme její možné využití). Vynásobíme objem zemního plynu odpařeného za 10 dnů výhřevností zemního plynu:

$$\text{Výhřevnost zemního plynu } Q_i^r = 33,5 \frac{MJ}{m^3}$$

$$E_{r,sklad} = V_{h,10} \times Q_i^r = 91,264 \times 33,5 \times 10^6 = 3057,343 \text{ MJ} \Rightarrow 0,0171 \frac{kWh}{kg} \quad (11-4)$$

Při výpočtu energie nutné pro regasifikaci  $E_{r,regas}$  postupujeme následovně. Předpokládáme rozpouštění hydrátu teplem získaným spalováním zemního plynu. Pokud uvažujeme účinnost  $\eta = 70\%$ , pak je nutné k roztavení 1 kg hydrátu  $E_{r,t} = 614,91 \frac{kJ}{kg} = E_{r,regas}$  [60].

$$E_{r,regas} = 614,91 \frac{kJ}{kg} \Rightarrow 0,171 \frac{kWh}{kg} \quad (11-5)$$

Množství spotřebovaného zemního plynu použitého z nádrže pro regasifikaci  $Množství_{ZP}$  spočítáme jako násobek energie nutné k roztavení 1 kg hydrátu  $E_{r,t}$  a množství hydrátu podělený výhřevností zemního plynu:

$$Množství_{ZP} = \frac{E_{r,t} \times m_{hydrát}}{Q_i^r} = \frac{614,91 \times 50000}{33,5 \times 10^6} = 917,76 m^3 \Rightarrow 15,3\% \quad (11-6)$$

Poměrně velké spotřebované množství je možné snížit využitím tepla vzniklého při formování:

$$\text{Teplem vzniklé při formování } Q_f = 398 \frac{MJ}{m^3} [61]$$

Energie využitelná z výroby 49 645,91 kg hydrátu  $E_{form}$  se rovná násobku tepla vzniklého během formování s množstvím hydrátu, poděleno hustotou hydrátu:

$$E_{form} = Q_f \times \frac{m_{hydrát}}{\rho} = 398 \times 10^6 \times \frac{49645,91}{940} = 21020,29 MJ \Rightarrow 420,405 \frac{kJ}{kg}$$

$$\Rightarrow 0,1169 \frac{kWh}{kg} \quad (11-7)$$

Množství zemního plynu nutného k ohřevu při využití tepla z formování:

$$Množství_{ZP-E_{form}} = \frac{(E_{r,t} - E_{form}) \times m_{hydrát}}{Q_i^r} = \frac{(614,91 - 420,405) \times 50000}{33,5 \times 10^6} = 290,3 m^3$$

$$\Rightarrow 4,83\% \quad (11-8)$$

Využitím tepla vzniklého formováním by bylo možné ušetřit až 10 % zemního plynu.

Celková energie:

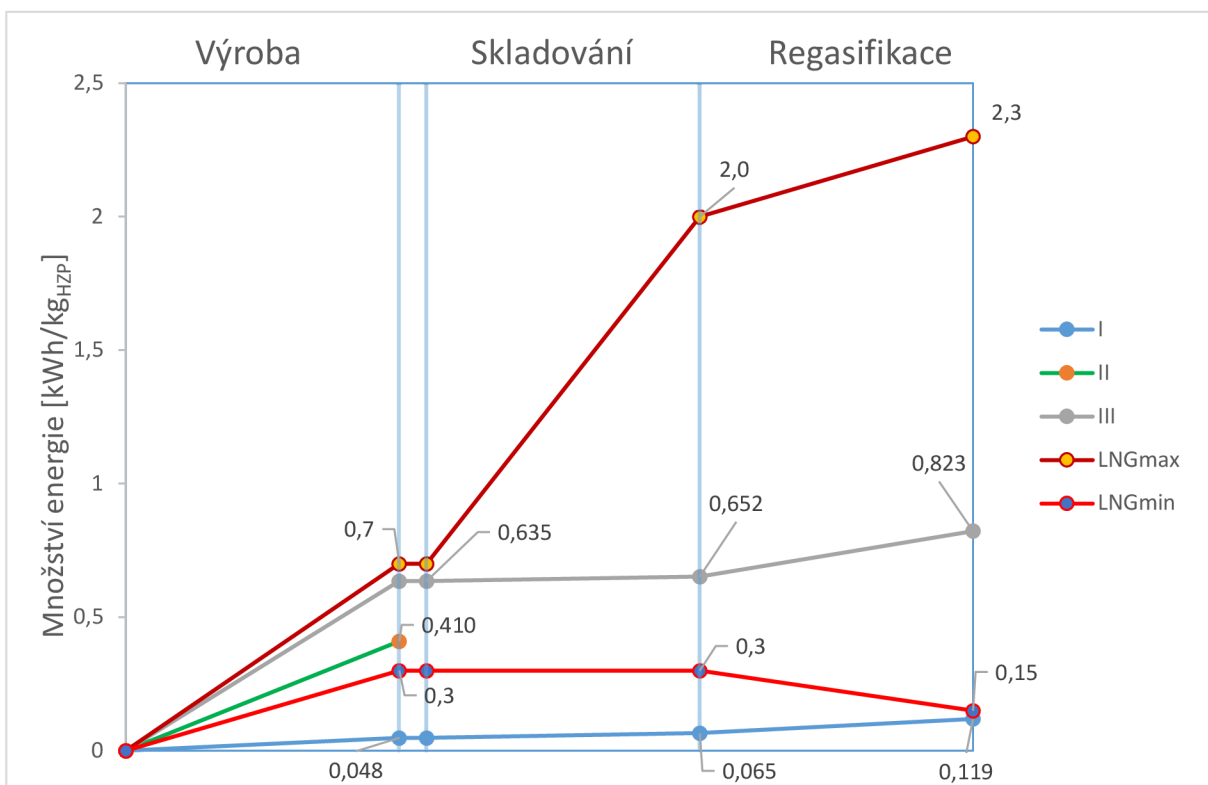
$$E_{r,celk} = E_{r,výroba} + E_{r,sklad} + E_{r,regas} - E_{form} =$$

$$= 0,048 + 0,0171 + 0,171 - 0,1169 = 0,119 \frac{kWh}{kg} \quad (11-9)$$

Výpočty hodnot u křivek II a III jsou shodné. Jejich hodnoty lze vidět v tabulce 11.1. Hodnoty křivek LNGmax a LNGmin jsou převzaty ze zdroje [62].

Křivka	I	II	III
Reaktor	Rozprašovací	Statický	S míchadlem
$E_{r,výroba} \left[ \frac{kWh}{kg} \right]$	0,048	0,41	0,635
$E_{r,sklad} \left[ \frac{kWh}{kg} \right]$	0,0171	0,0171	0,0171
$E_{r,regas} \left[ \frac{kWh}{kg} \right]$	0,171	0,171	0,171
$E_{form} \left[ \frac{kWh}{kg} \right]$	0,1169	0	0
Spotřeba ZP [% z celkového množství]	4,83	15,3	15,3
$E_{r,celk} \left[ \frac{kWh}{kg} \right]$	0,119	0,598	0,823

Tabulka 11.1: Souhrn energií všech procesů, křivky I, II a III. Vzataženo na 1 kilogram hydrátu zemního plynu



Obrázek 11.1: Graf srovnávající energetickou náročnost výroby, skladování a regasifikace HZP a LNG, vztaheno na 1 kilogram hydrátu zemního plynu



## 11.2 Energie nutná k výrobě, skladování a regasifikaci (výhřevnost 55 MJ/kg)

Porovnání lze vidět na obrázku 11.2.

Výpočty hodnot u křivek A a B probíhají stejně jako v kapitole 11.1, avšak zde museli být vynásobeny poměrem pro možnost porovnání z hlediska výhřevnosti.

Křivka A: Reaktor rozprašovací (kapitola 10.1.3), skladovací nádoba s nominálním odparem 0,144 % za den (kapitola 10.3.2), regasifikace bez využití tepla z formování.

V tomto případě obsahuje 1 kg hydrátu přibližně 0,128 m<sup>3</sup> zemního plynu. Výhřevnost LNG = 55  $\frac{MJ}{kg}$ .

$$Q_{hydrát,1kg,A} = 0,128 \times Q_i^r = 0,128 \times 33,5 \times 10^6 = 4,277 \frac{MJ}{kg} \quad (11-10)$$

$$Poměr_A = \frac{Q_{LNG}}{Q_{hydrát,1kg,A}} = \frac{55}{4,277} = 12,861 \quad (11-11)$$

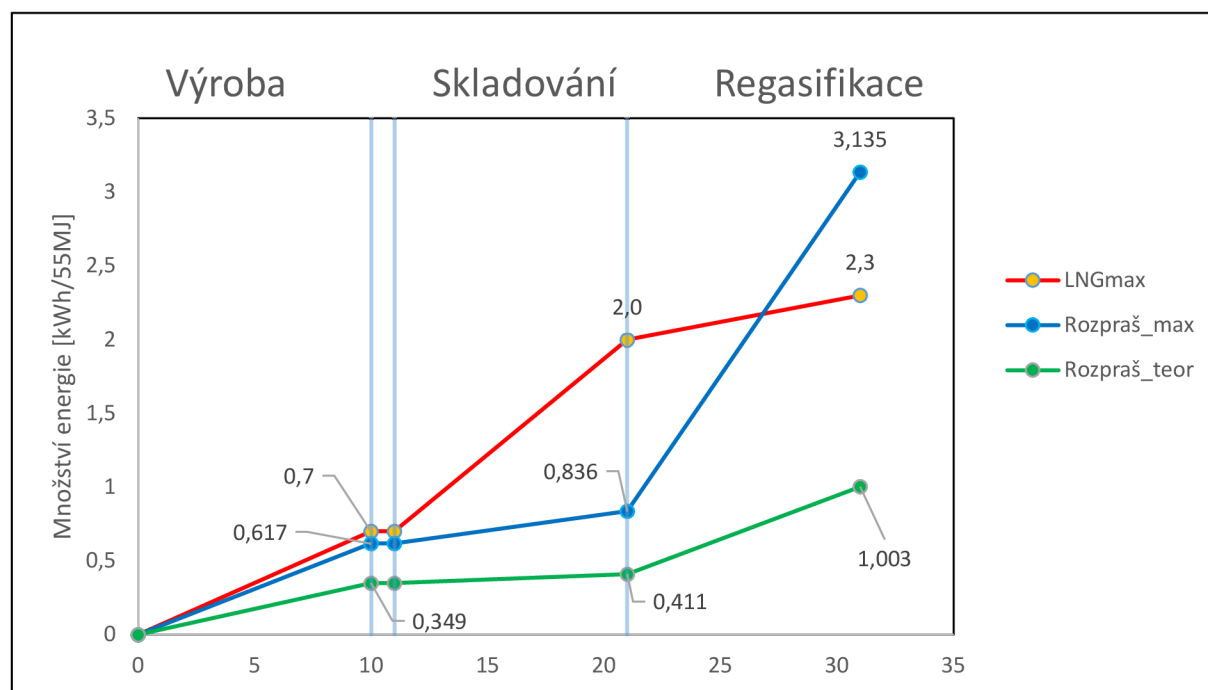
Křivka B: Ukazuje hodnoty ideální. Reaktor je zde uvažován rozprašovací teoretický, ve kterém se díky lepšímu GSC o hodnotě  $C = 160 \frac{m^3_{ZP}}{m^3_{HZP}}$  snižují náklady na výrobu o jednu třetinu. V tomto případě obsahuje 1 kg hydrátu přibližně 0,170 m<sup>3</sup> zemního plynu. Z důvodu většího objemu zemního plynu v 1 kg hydrátu se mírně zvyšují ztráty nominálním odparem během skladování, z tohoto důvodu je použita skladovací nádoba s nominálním odparem 0,04 % za den. K regasifikaci je použito (jako pomocné) teplo vzniklé formováním. Hodnoty křivek A a B jsou viditelné v tabulce 11.2

$$Q_{hydrát,1kg,B} = 0,170 \times Q_i^r = 0,170 \times 33,5 \times 10^6 = 5,702 \frac{MJ}{kg} \quad (11-12)$$

$$Poměr_B = \frac{Q_{LNG}}{Q_{hydrát,1kg,B}} = \frac{55}{5,702} = 9,645 \quad (11-13)$$

Křivka	A	B
Reaktor	Rozprašovací	Rozprašovací teoretický
$E_{r,výroba} \left[ \frac{kWh}{55 MJ} \right]$	0,617	0,349
$E_{r,sklad} \left[ \frac{kWh}{55 MJ} \right]$	0,219	0,062
$E_{r,regas} \left[ \frac{kWh}{55 MJ} \right]$	2,229	1,720
$E_{form} \left[ \frac{kWh}{55 MJ} \right]$	0	1,127
Spotřeba ZP [% z celkového množství]	15,3	4,83
$E_{r,celk} \left[ \frac{kWh}{55 MJ} \right]$	3,135	1,003

Tabulka 11.2: Souhrn energií všech procesů, křivky A a B. Vztaženo na 55 MJ.



Obrázek 11.2: Graf srovnávající energetickou náročnost výroby, skladování a regasifikace HZP a LNG, vztaženo na 55 MJ

## 12 Závěr

Cílem diplomové práce bylo zpracovat rešerši na téma skladování zemního plynu v hydrátech, konkretizovat energetickou bilanci uchování ZP v hydrátech, zpracovat projekční návrh vybrané komponenty zařízení a uvést technicko-ekonomické zhodnocení skladování zemního plynu v hydrátech.

V první části práce jsou popsány hydráty z obecného hlediska. Jedná se o tvorbu, těžbu, výskyt a struktury hydrátu, jsou to informace v dnešní době dobře známé a pochopené. Navazující část se zabývá jevy a poznatky, u kterých se stále mění pohled na jejich průběh nebo zatím není vůbec jisté, jak probíhají. Kapitola o úkazu *self-preservation* jasně ukazuje, že pro budoucí využití je nutné další zkoumání v mnoha procesech, ať už se jedná o formování nebo skladování. Kapitoly o formování hydrátu a v nich získané znalosti umožňují určit postup výpočtu, který je sepsán ve výpočtové části. Informace z daných kapitol jsou pro výpočty stěžejní. V osmé kapitole byl zjišťován potenciál skladovacích schopností hydrátu zemního plynu. Ukázalo se, že při vhodných podmínkách (278 K a 5,5 MPa, 253 K a atmosférický tlak) sice dochází k minimálním makroskopickým poruchám pelet hydrátu, ale hmotnostní podíl hydrátu zůstal na stejné úrovni, pokud jej porovnáme s počátečním stavem. Tento výsledek lze vnímat velmi pozitivně především z toho hlediska, že byla doba uskladnění tři měsíce. Devátá kapitola o ekonomické studii přepravy zemního plynu ukázala, že při zvolení vhodných podmínek (vzdálenosti pod 2000 N.M. a transportu kolem 0,4 milionu tun ročně) vychází celková cena výroby, uskladnění, transportu a regasifikace o 18-25 % nižší pro hydrát zemního plynu než pro LNG.

Výpočtová část nejdříve porovnává tři typy reaktorů a evaluuje v každém z nich formování z finančního hlediska a z hlediska doby formování. Z obrázků 10.1 a 10.2 je jednoznačně vidět, že jediným reaktorem, který je z ekonomického hlediska zajímavý, je reaktor rozprašovací. U tohoto reaktoru vychází výrobní cena 1 kg hydrátu ZP na 0,237 Kč.

Bylo nutné navrhnout reaktor, který odpovídal reaktoru, se kterým se počítalo v předešlé kapitole. Proto je v kapitole 10.1.4 navržen reaktor s čtyřnásobným GSC o požadovaných rozměrech, nachází se zde také půdorys a nárys daného reaktoru, stejně tak i schéma zařízení připojených na reaktor.

V kapitole 10.3 byl vypočítán nominální denní odpar skladovacích nádob. Porovnává se zde také vliv izolačních vrstev a vrstvy ledu na výsledek. Podle očekávání vyšla hodnota odparu u skladovací nádoby s vakuovou izolací nejlépe a vliv vrstvy ledu byl zanedbatelný.

Poslední kapitola výpočtové části porovnává energetickou bilanci výroby, skladování a regasifikace mezi hydrátem zemního plynu a LNG. Z obrázku 11.2 je patrné, že při vhodném využití všech energií se lze dostat na hodnoty, které vycházejí lépe pro proces hydrátu než pro proces LNG. Jedná se zejména o využití energie vzniklé při formování při procesu regasifikace, ta energii nutnou k regasifikaci výrazně sníží a docílíme tím kladného výsledku.

### 13 Zdroje

- [1] SLOAN JR., E. Dendy, Carolyn A. KOH a Carolyn A. KOH. *Clathrate Hydrates of Natural Gases* [online]. CRC Press, 2007 [cit. 2020-03-01]. DOI: 10.1201/9781420008494. ISBN 9780429129148.
- [2] Foltin, V. – Rajzinger, J.: Natural Gas Hydrates – Challenge and Opportunity. In: Zborník príspevkov z 32. stretnutia katedier mechaniky tekutín a termomechaniky. Žilinská univerzita, 2013, s. 45–48.
- [3] Rajzinger, J. – Foltin, V. – Ridzoň, F.: Natural Gas Hydrates. In: 6th Central European Gas Conference, Slovenský plynársky a naftový zväz. Online: <http://www.spnz.sk/presentations.html>
- [4] Franks, F: *Water a Matrix of Life* (2. vydání). The Royal Society of Chemistry, 2000.
- [5] Makogon, Y. F. – Holditch, S. A. – Makogon, T. Y.: Natural Gas Hydrates – A Potential Energy Source for 21 Century. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 56, 2007, 14 – 31.
- [6] Makogon, Y. F.: Natural Gas Hydrates – A promising Source of Energy. *Journal of Natural Gas Sciences and Engineering* 2, 2010, 1, 49 – 59.
- [7] Hlinčík, T. – Tenkrát, D.: Těžba hydrátu zemního plynu. In: *Plyn, ročník XC*, 2010, 190 s.
- [8] *Timetable of Past Drilling Activities*. US Geological survey, Gas Hydrates project, GH Primer.
- [9] US Department of Energy Report. Online: <http://energy.gov/fe/articles/data-innovative-methane-hydrate-test-alaskas-north-slope-now>.
- [10] Blackmann, S.: Unlocking Japan's fire-ice: Q&A with JOGMEC's Koji Yamamoto. In: *Offshore technology*, 2013.
- [11] SLOAN, E.D., KOH, C.A., *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (3rd ed), CRC Press., Boca Raton, USA, 2008.
- [12] Yu A. Dyadin a A. L. Gushchin, „GAS HYDRATES“, č. 3, str. 55-64, 1998.
- [13] Wise, Michael. (2013). tce: Oil & gas: Frozen assets. *Chemical Engineer -London then Rugby-*. 42-43.
- [14] Sloan Jr., E. D. – Koh, C. A.: *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008, 13 s.
- [15] *Engineering Chemistry Research*, 26, 851-855, 1934.
- [16] Sloan, E.D., Koh, C.A., Sum, A.K., *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance* (1st ed), Elsevier, New York, USA, 2010.
- [17] CARROLL, J.J., *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers* (2nd ed), Gulf Professional Publishing, Houston, USA, 2009.
- [18] HESTER, K.C., BREWER, P.G., „Clathrate Hydrates in Nature”, *Annual Review of Marine Science*, 1, 3003-327, 2009.
- [18] SLOAN, E.D., *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (2nd ed), Marcel Dekker, New York, USA, 1998.
- [19] Kamath, V.A. Study of heat transfer characteristics during dissociation of gas hydrates in porous media. United States: N. p., 1984. Web.
- [20] O. K. Bazhenova, Yu. K. Burlin a V. E. Sokolov, *Geology and geochemistry of oil and gas*, Moscow: Moscow State University, 2000.
- [21] S. Sh. Byk a V. I. Fomina, „GAS HYDRATES,” v *SUCCESSSES OF CHEMISTRY*, Moscow, Institute synthetic alcohols and organic products, 1968, pp. 1098-1135.
- [22] Yu. F. Makogon, „HYDROGEN. STORY OF STUDY AND PROSPECTS OF DEVELOPMENT,” *“GEOLOGY AND USEFUL FOSSILS OF THE WORLD OCEAN*, n. 2, 2010.

- [23] FAZLI, H., MAHDAVINEJAD, R.A., ABEDINI, S.A., “A Review of Recent Safety Research Activities on LNG Operation”, SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition (APOGCE), Perth, Australia, 2016.
- [24] GALIERIKOVÁ, A., KALINA, T., SOSEDOVÁ, J., “Threats and Risks during Transportation of LNG on European Inland Waterways”, *Transport Problems*, 12, 73-81, 2017.
- [25] KROMAH, M., THOMAS, S., DAWE, R.A., “Transporting Natural Gas around the Caribbean”, *West Indian Journal of Engineering*, 25, 18-32, 2003.
- [26] HAO, W., WANG, J., FAN, S., HAO, W., “Evaluation and analysis method for natural gas hydrate storage and transportation processes”, *Energy Conversion and Management*, 49, 2546–2553, 2008.
- [27] KIM, N., LEE, J.H., CHO, Y.S., CHUN, W., “Formation enhancement of methane hydrate for natural gas transport and storage”, *Energy*, 35, 2717-2722, 2010.
- [28] RAJNAUTH, J., BARRUFET, M., “Monetizing Gas: Focusing on Developments in Gas Hydrate as a Mode of Transportation”, *Energy Science and Technology*, 4, 61-68, 2012.
- [29] NAKAI, S., “Development of Natural Gas Hydrate (NGH) Supply Chain”, 25th World Gas Conference, Kuala Lumpur, Malasia, 2012.
- [30] DAIMARU, T., FUJII, M., YAMASAKI, A., YANAGISAWA, Y., “Energy Saving Potential for Natural Gas Hydrate”, *Division of Fuel Chemistry Preprints*, 49, 190, 2004.
- [31] VELUSWAMY, H.P., KUMAR, R., LINGA, P., “Hydrogen storage in clathrate hydrates: current state of the art and future directions”, *Applied Energy*, 122, 112–132, 2014.
- [32] DAVIDSON, D.W., S.K. GARG, S.R. GOUGH, Y.P. HANDA, C.I. RATCLIFFE, J.A. RIPMEESTER, J.S. TSE a W.F. LAWSON. Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. 1986, **50**(4), 619-623 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1016/0016-7037(86)90110-9. ISSN 00167037. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016703786901109>
- [33] OYAMA, Hiroyuki, Wataru SHIMADA, Takao EBINUMA, Yasushi KAMATA, Satoshi TAKEYA, Tsutomu UCHIDA, Jiro NAGAO a Hideo NARITA. Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals. *Fluid Phase Equilibria* [online]. 2005, **234**(1-2), 131-135 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1016/j.fluid.2005.06.005. ISSN 03783812. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381205001937>
- [34] STERN, L A, S CIRCONE, S H KIRBY a W B DURHAM. Temperature, pressure, and compositional effects on anomalous or "self" preservation of gas hydrates. *Canadian Journal of Physics* [online]. 2003, **81**(1-2), 271-283 [cit. 2020-02-29]. DOI: 10.1139/p03-018. ISSN 0008-4204. Dostupné z: <http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/p03-018>
- [35] KUHS, W. F., G. GENOV, D. K. STAYKOVA a T. HANSEN. Ice perfection and onset of anomalous preservation of gas hydrates. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2004, **6**(21), 271-283 [cit. 2020-02-29]. DOI: 10.1039/b412866d. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b412866d>
- [36] SLOAN JR., E. Dendy, Carolyn A. KOH a Carolyn A. KOH. *Clathrate Hydrates of Natural Gases* [online]. CRC Press, 2007 [cit. 2020-03-01]. DOI: 10.1201/9781420008494. ISBN 9780429129148.

- [37] KNEAFSEY, Timothy J., Liviu TOMUTSA, George J. MORIDIS, Yongkoo SEOL, Barry M. FREIFELD, Charles E. TAYLOR a Arvind GUPTA. Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample. *Journal of Petroleum Science and Engineering* [online]. 2007, **56**(1-3), 108-126 [cit. 2020-03-01]. DOI: 10.1016/j.petrol.2006.02.002. ISSN 09204105. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920410506001963>
- [38] MORIDIS, G.J. Numerical Simulation Studies of Thermally-Induced Gas Production From Hydrate Accumulations With No Free Gas Zones at the Mallik Site, Mackenzie Delta, Canada. In: *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition* [online]. Society of Petroleum Engineers, 2013, 2013-4-4, s. - [cit. 2020-03-02]. DOI: 10.2118/77861-MS. Dostupné z: <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/77861-MS>
- [39] HONG, H., M. POOLADI-DARVISH a P.R. BISHNOI. Analytical Modelling of Gas Production From Hydrates in Porous Media. *Journal of Canadian Petroleum Technology* [online]. 2013, **42**(11), 45-56 [cit. 2020-03-02]. DOI: 10.2118/03-11-05. ISSN 0021-9487. Dostupné z: <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/03-11-05>
- [40] ENGLISH, Niall J. a John S. TSE. Perspectives on Hydrate Thermal Conductivity. *Energies* [online]. 2010, **3**(12), 1934-1942 [cit. 2020-03-04]. DOI: 10.3390/en3121934. ISSN 1996-1073. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1073/3/12/1934>
- [41] Krivchikov A. I., Gorodilov B. Y., Korolyuk O. A., Manzhelii V. G., Conrad H. & Press W. (2005). Thermal conductivity of methane-hydrate. *J. Low Temp. Phys.*, Vol. 139, pp. 693–702.
- [42] DOS SANTOS BERNARDES, Marco Aurelio, ed. *Developments in Heat Transfer* [online]. InTech, 2011 [cit. 2020-03-04]. DOI: 10.5772/822. ISBN 978-953-307-569-3.
- [43] Sun C. Y., Chen G. J., Ma C. F., Huang Q., Luo H. & Li Q. P. (2007). The growth kinetics of hydrate film on the surface of gas bubble suspended in water or aqueous surfactant solution. *J. Crystal. Growth*, Vol. 306, pp. 491-499.
- [44] Uchida T., Ebinuma T., Kawabata J. & Narita H. (1999). Microscopic observations of formation processes of clathrate-hydrate films at an interface between water and carbon dioxide. *J. Crystal. Growth*, Vol. 204, pp. 348-356.
- [45] Peng B. Z., Chen G. J., Sun C. Y., Yang L. Y. & Luo H. (2008). Is the gas hydrate film growth controlled by intrinsic kinetic or heat transfer? *Proceedings of the 6th international conference on gas hydrates*, Vancouver, British Columbia, Canada.
- [46] Bei Liu, Weixin Pang, Baozi Peng, Changyu Sun and Guangjin Chen (September 15th 2011). Heat Transfer Related to Gas Hydrate Formation/Dissociation, *Developments in Heat Transfer*, Marco Aurélio dos Santos Bernardes, IntechOpen, DOI: 10.5772/19711. Available from: <https://www.intechopen.com/books/developments-in-heat-transfer/heat-transfer-related-to-gas-hydrate-formation-dissociation>
- [47] Varaminian, Farshad & bahrami, ali & Erfani, Amir. (2015). Processes and apparatuses for formation, separation, pelletizing storage and re-gasification of gas hydrate.
- [48] S. Fang, X. Zhang, J. Zhang, et al., Evaluation on the natural gas hydrate formation process, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.12.021>
- [49] W.F. Hao, Study on Natural Gas Hydrate Formation with Different Reactors, Ph. D Thesis, Dalian Univ. Technol, Dalian, 2006.
- [50] P. Xiao, X.M. Yang, C.Y. Sun, Enhancing methane hydrate formation in bulk water using vertical reciprocating impact, *Chem. Eng. J.* 336 (2018) 649–658.

- [51] J. Bai, D.L. Li, D.Q. Liang, Heat analysis of carbon dioxide hydrate formation process in a static hige reactor, *Gas Chem. Ind.* 35 (2010) 30–34.
- [52] MIMACHI, Hiroko, Masahiro TAKAHASHI, Satoshi TAKEYA, Yoshito GOTOH, Akio YONEYAMA, Kazuyuki HYODO, Tohoru TAKEDA a Tetsuro MURAYAMA. *Effect of Long-Term Storage and Thermal History on the Gas Content of Natural Gas Hydrate Pellets under Ambient Pressure* [online]. 2015, **29**(8), 4827-4834 [cit. 2020-04-08]. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00832. ISSN 0887-0624. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.5b00832>
- [53] Kanda, H. Economic Study on Natural Gas Transportation with Natural Gas Hydrates (NGH) Pellets. In *Proceedings of 23rd World Gas Conference*, Amsterdam, The Netherlands, 5–9 June 2006.
- [54] TSUJI, Hideyuki, Ryo OHMURA a Yasuhiko H. MORI. Forming Structure-H Hydrates Using Water Spraying in Methane Gas: Effects of Chemical Species of Large-Molecule Guest Substances. *Energy & Fuels* [online]. 2004, **18**(2), 418-424 [cit. 2020-06-07]. DOI: 10.1021/ef034054g. ISSN 0887-0624. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef034054g>
- [55] *Advances in Natural Gas Emerging Technologies*. InTech, 2017. ISBN 978-953-51-3433-6. Dostupné také z: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-natural-gas-emerging-technologies/experiment-and-evaluation-of-natural-gas-hydration-in-a-spraying-reactor>
- [56] Hydro-tech.hennlich.cz. *Hydro-tech.hennlich.cz/* [online]. Litoměřice, 2019 [cit. 2020-05-08]. Dostupné z: [https://www.hennlich.cz/fileadmin/user\\_upload/KATEGORIEN/Duesen\\_HCZ/Dokumenten/00\\_%C3%BAvod.pdf](https://www.hennlich.cz/fileadmin/user_upload/KATEGORIEN/Duesen_HCZ/Dokumenten/00_%C3%BAvod.pdf)
- [57] HANDA, Y.P. Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter. *The Journal of Chemical Thermodynamics* [online]. 1986, **18**(10), 915-921 [cit. 2020-05-23]. DOI: 10.1016/0021-9614(86)90149-7. ISSN 00219614. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021961486901497>
- [58] Bulk Storage Product Catalog - US. *Chartindustries* [online]. [cit. 2020-05-30]. Dostupné z: <http://online.fliphtml5.com/gktj/suxc/#p=15>
- [59] JEON, Se-Jin, Byeong-Moo JIN, Young-Jin KIM a Chul-Hun CHUNG. Consistent thermal analysis procedure of LNG storage tank. *Structural Engineering and Mechanics* [online]. 2007, **25**(4), 445-466 [cit. 2020-05-30]. DOI: 10.12989/sem.2007.25.4.445. ISSN 1225-4568. Dostupné z: <https://bit.ly/2Ny9uBK>
- [60] SWAPNIL, Khot a Yadav SANJAY. Methane Hydrate Gas Storage Systems For Automobiles. *International Journal of Renewable Energy Research-IJRER* [online]. 2017, **2017**(Vol 7, No 1), 459-466 [cit. 2020-06-05]. Dostupné z: <https://www.ijrer.org/ijrer/index.php/ijrer/article/view/5450>
- [61] CHISTYAKOV, Sergey. *Využití hydrátu plynu v energetice*. Praha, 2017. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze.
- [62] POSPIŠIL, Jiří, Pavel CHARVÁT, Olga ARSENYEVA, Lubomír KLIMEŠ, Michal ŠPILÁČEK a Jiří Jaromír KLEMEŠ. Energy demand of liquefaction and regasification of natural gas and the potential of LNG for operative thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2019, **99**, 1-15 [cit. 2020-06-06]. DOI: 10.1016/j.rser.2018.09.027. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032118306828>



## 14 Seznam symbolů

Značka	Význam	Jednotka
$A_p$	Plocha povrchu částic	$m^2$
$C$	Skladovací kapacita plynu v hydrátu	$\frac{m_{\text{plyn}}^3}{m_{\text{HZP}}^3}$
$d$	Průměr	$m$
$E$	Spotřebovaná energie	$\frac{kJ}{kg}$
$E$	Energie nutná k výrobě 1 kg hydrátu	$\frac{kJ}{kg}$
$E_{(r, \text{celk})}$	Energie celková	$\frac{kWh}{kg}$
$E_{(r, \text{regas})}$	Energie regasifikace	$\frac{kWh}{kg}$
$E_{(r, \text{sklad})}$	Energie skladování	$\frac{kWh}{kg}$
$E_{(r, t)}$	Energie nutná k roztavení hydrátu	$\frac{kJ}{kg}$
$E_{(r, \text{výroba})}$	Energie nutná k výrobě	$\frac{kWh}{kg}$
$E_{\text{celk}}$	Celková spotřebovaná energie při výrobě	$kW$
$E_{\text{form}}$	Energie formování	$\frac{kWh}{kg}$
$f$	Prchavost plynu	-
$f_{\text{eq}}$	Prchavost ekvilibria	-
$g$	Gibbsova volná energie	$J$
$h$	Koeficient přenosu tepla	-
$H$	Výška	$m$
$h$	Výška vrchlíku	$m$
$h_{\text{dis}}$	Disociační teplo hydrátu	$\frac{kJ}{kg}$
$K$	Celkový odpor	$\frac{m^2 K}{W}$
$k$	Konstanta kinetického poměru hydrátu	-
$k_{\text{stěna}}$	Součinitel prostupu tepla stěnou nádoby	$\frac{W}{m^2 K}$
$K_d$	Koeficient přenosu hmoty kolem částic	-
$K^*$	Parametr kombinovaného poměru	-
$K_r$	Konstanta poměru reakce	-
$m$	Hmotnost	$kg$
$m_{\text{dis}}$	Množství disociovaného plynu za den	$\frac{kg}{\text{den}}$

$m_{h,10}$	Hmotnost hydrátu odpařeného za 10 dnů	kg
$m_{hydrát}$	množství hydrátu	kg
Množství (ZP-E_form)	Množství zemního plynu nutného k ohřevu při využití tepla z formování	$m^3$
Množství ZP	Množství spotřebovaného zemního plynu použitého z nádrže pro regasifikaci	%
$n_{(H_2O)}$	Množství molů vody v systému	mol
Odp	Nominální odpar za den	$\frac{\%}{den}$
P	Tlak	Pa
Př	Přeměna vody	%
$Q_{kulová\ nádoba}$	Tepelný tok stěnou kulové nádoby	W
$Q_{celkový}$	Celkový tepelný tok	W
$Q_c$	Teplo odvedené chladícím systémem	J
$Q_f$	Teplo vzniklé formováním	$\frac{MJ}{m^3}$
$Q_i^r$	Výhřevnost	$\frac{MJ}{m^3}$
$Q_{podstava}$	Tepelný tok podstavou	W
$Q_{stěna}$	Tepelný tok stěnou	W
$Q_{tr}$	Teplo vzniklé reakcí	J
$Q_{vrchlíku}$	Tepelný tok vrchlíkem	W
R	Plynová konstanta	$\frac{J}{molK}$
$r_c$	Poloměr zakřivení okraje	m
$r_f$	Horizontální rychlost růstu vrstvy	$\frac{m^2}{s}$
$r_{in}$	Vnitřní poloměr	m
$r_{mid1}$	Střední poloměr 1	m
$r_{mid2}$	Střední poloměr 2	m
$r_{out}$	Vnější poloměr	m
$R_{podstava}$	Tepelný odpor podstavy	$\frac{m^2K}{W}$
$r_{vrch}$	Průměr vrchlíku	m
$S_{kulové\ nádoby}$	Plocha kulové nádoby	$m^2$
$S_{vrchlíku}$	Plocha vrchlíku	$m^2$

SV	Prostorové využití reaktoru	$\frac{1}{h}$
T	Teplota	K
t	Čas	s
t <sub>120</sub>	Čas formování 120 m <sup>3</sup> zemního plynu	h
T <sub>in</sub>	Vnitřní teplota	K
T <sub>out</sub>	Vnější teplota	K
T <sub>B</sub>	Stabilní teplota kapalné fáze	K
T <sub>eq</sub>	Teplota vrstvy na okraji	K
V	Objem	m <sup>3</sup>
v <sub>f</sub>	Míra lineárního růstu vrstvy	-
v <sub>g</sub>	Rychlost formování hydrátu	$\frac{m_g^3}{m_h^3 h}$
V <sub>h</sub>	Objem hydrátu	m <sup>3</sup>
V <sub>h,10</sub>	Objem zemního plynu odpařeného za 10 dnů	m <sup>3</sup>
V <sub>h,1kg</sub>	Objem 1 kg hydrátu	m <sup>3</sup>
V <sub>HZP</sub>	Objem hydrátu	m <sup>3</sup>
V <sub>m</sub>	Molární objem směsi plynů	m <sup>3</sup>
v <sub>o</sub>	Objemový průtok plynu	$\frac{m^3}{h}$
V <sub>plyn,pr</sub>	Průtok plynu	$\frac{m^3}{h}$
V <sub>plyn,sp</sub>	Objem spotřebovaného plynu	m <sup>3</sup>
V <sub>R</sub>	Objem reaktoru	m <sup>3</sup>
V <sub>voda</sub>	Objem vody	m <sup>3</sup>
V <sub>g</sub>	Objem plynné fáze formující plyn	m <sup>3</sup>
Z	Kompresní faktor reálného plynu	-
α	Součinitel přestupu tepla na vnější straně	$\frac{W}{m^2 K}$
λ	Tepelná vodivost	$\frac{W}{m K}$
λ <sub>h</sub>	Tepelná vodivost hydrátu	$\frac{W}{m K}$
λ <sub>u</sub>	Tepelná vodivost vody	$\frac{W}{m K}$
λ <sub>1</sub>	Tepelná vodivost SA537-d2	$\frac{W}{m K}$
λ <sub>2</sub>	Tepelná vodivost expand. perlitu	$\frac{W}{m K}$
λ <sub>3</sub>	Tepelná vodivost uhlíkové oceli	$\frac{W}{m K}$
ρ	Hustota	$\frac{kg}{m^3}$

$\rho$	Hustota hydrátu	$\frac{kg}{m^3}$
$\rho_h$	Hustota vrstvy	$\frac{kg}{m^3}$
$\Delta h_h$	Teplo vzniklé formováním	J
$\Delta n_{plyn}$	Počet molů plynu spotřebovaných	mol

Index, značka, jiný znak	Význam
led	Výpočet s tenkou vrstvou ledu
vak	Výpočet s vakuovou izolací
$\Delta$	rozdíl
BTU	British thermal units, 1BTU je přibližně 1,055kJ