

**ČESKÉ VYSOKÉ  
UČENÍ TECHNICKÉ  
V PRAZE**

**FAKULTA STROJNÍ**



**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
ZKAPALŇOVÁNÍ A VYUŽITÍ  
LNG**

**2021**

**VÁCLAV  
SMRŽ**

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Smrž** Jméno: **Václav** Osobní číslo: **483927**  
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**  
Zadávající katedra/ústav: **Ústav procesní a zpracovatelské techniky**  
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**  
Studijní obor: **bez oboru**

## II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

**Zkapalňování a využití LNG**

Název bakalářské práce anglicky:

**Liquefaction and LNG utilization**

Pokyny pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši se zaměřením na zkapalňování plynů, jejich využití a použitá zařízení. Při zpracování rešerše se zaměřte zejména na:

1. Technologie pro zkapalňování a dělení plynů (vzduch, zemní plyn).
2. Využití zkapalněného zemního plynu (LNG) v dopravě a jako zdroje energie v odlehlých oblastech.
3. Konstrukce a zařízení používané pro skladování, transport a využití LNG.

Seznam doporučené literatury:

Podle doporučení vedoucího práce a vlastní rešerše.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

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

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

Datum zadání bakalářské práce: **21.04.2021**

Termín odevzdání bakalářské práce: **04.06.2021**

Platnost zadání bakalářské práce: **19.09.2021**

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

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

\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

\_\_\_\_\_  
Datum převzetí zadání

\_\_\_\_\_  
Podpis studenta

### Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Praze dne .....

.....

Jméno a Příjmení

## Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu práce panu doc. Ing. Radku Šulcovi, Ph.D. za pomoc, vstřícnost, trpělivost a ochotu při psaní práce.

# Anotační list

**Jméno autora:** Václav

**Příjmení autora:** Smrž

**Název práce česky:** Zkapalňování a využití LNG

**Název práce anglicky:** Liquefaction and LNG utilization

**Rozsah práce:** počet stran: 75

počet obrázků: 49

počet tabulek: 9

počet příloh: 0

**Akademický rok:** 2020/2021

**Jazyk práce:** česky

**Ústav:** Ústav procesní a zpracovatelské techniky

**Studijní program:** TZSI

**Vedoucí práce:** doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D.

**Konzultant práce:**

**Zadavatel:**

**Anotace česky:** Bakalářská práce typu literární rešerše pojednávající o technologiích zkapalňování plynů se zaměřením na vzduch a zemní plyn. Práce se věnuje úpravě zemního plynu, jeho zkapalňování, transportu, skladování a následnému využití v energetice a dopravě. Práce zmiňuje i extrakci helia ze zemního plynu.

**Klíčová slova:** zemní plyn, LNG, zkapalňování, separace, dehydratace, purifikace, odorizace

**Anotace anglicky:** Theoretical bachelor thesis focused on air and natural gas liquefaction. This thesis is also focused on natural gas processing, transport, storage and LNG utilization in energetics and mobility. The thesis also mentions helium extraction from natural gas.

**Keywords:** natural gas, LNG, liquefaction, separation, dehydration, purification, odorization

# OBSAH

1.	ÚVOD.....	9
2.	ZKAPALŇOVÁNÍ PLYNŮ .....	10
1.1.	Kryogenika .....	10
1.2.	Kapalnění plynů .....	10
1.2.1.	Prvopočátky.....	10
1.2.2.	Joule – Thomsonův jev.....	10
1.2.3.	Braytonův cyklus .....	13
1.2.4.	Claudeho cyklus.....	13
1.2.5.	Kaskádový proces .....	15
1.3.	Kritický bod .....	16
1.4.	VÝROBA LNG .....	16
1.4.1.	Předúprava před kapalněním zemního plynu.....	17
1.4.2.	Zkapalňovací cykly.....	17
1.4.2.1.	Cykly se zabudovaným Joule – Thomsonovým jevem.....	18
1.4.2.2.	Expanzní cykly pro kapalnění zemního plynu .....	19
3.	KRYOGENNÍ SEPARACE KYSLÍKU ZE VZDUCHU .....	21
3.1.	Vzduch.....	21
3.2.	Separace kyslíku ze vzduchu .....	22
4.	ZEMNÍ PLYN.....	26
4.1.	TĚŽBA ZEMNÍHO PLYNU .....	26
4.2.	ÚPRAVA ZEMNÍHO PLYNU .....	27
4.2.1.	Purifikace.....	27
4.2.1.1.	Chemická absorpce za využití aminů .....	27
4.2.1.2.	Chemická absorpce za využití alkalických solí .....	28
4.2.1.3.	Fyzikální absorpce.....	29
4.2.1.4.	Adsorpce .....	31
4.2.1.5.	Kryogenní frakční destilace.....	32
4.2.1.6.	Membránová separace .....	32
4.2.2.	Sušení zemního plynu .....	33
4.2.2.1.	Absorpce .....	33
4.2.2.2.	Adsorpce .....	34
4.2.2.3.	Kondenzace.....	35

4.2.3.	Odorizace zemního plynu.....	36
4.2.3.1.	Odorizační systémy.....	37
5.	VYUŽITÍ ZEMNÍHO PLYNU JAKO ZDROJE HELIA.....	41
5.1.	Extrakce helia ze zemního plynu .....	41
5.1.1.	Extrakce surového helia z LNG end-flash.....	41
5.1.1.1.	Extrakce za využití fázových separátorů.....	41
5.1.1.2.	Extrakce za využití kryogenní destilace .....	43
5.1.1.3.	Kombinovaný proces .....	44
5.1.2.	Extrakce surového helia z odplynů uvolněných při skladování LNG.....	45
6.	TRANSPORT A SKLADOVÁNÍ ZEMNÍHO PLYNU .....	49
6.1.	PŘEPRAVA ZEMNÍHO PLYNU POTRUBNÍ SÍTÍ.....	49
6.2.	PŘEPRAVA LNG .....	50
6.3.	USKLADNĚNÍ LNG.....	51
6.3.1.	Nadzemní kryogenní nádrže .....	51
6.3.1.1.	Ocelové nadzemní nádrže .....	51
6.3.1.2.	Betonové nadzemní nádrže .....	52
6.3.2.	Podzemní kryogenní nádrže.....	53
6.3.2.1.	Betonové a ocelové nádrže uložené v zemi .....	53
6.3.2.2.	Nádrže ve zmrzlé zemi .....	53
6.3.2.3.	Nádrže v důlních jeskyních .....	53
7.	SATELITNÍ ZPLYŇOVACÍ STANICE .....	54
7.1.	VYPAŘOVÁKY .....	54
7.1.1.	Vypařovávky ohříváné okolním vzduchem .....	54
7.1.2.	Vypařovávky s duplikátorem.....	55
7.1.3.	Vypařovávky s cirkulujícím otopným médiem.....	56
7.2.	VYUŽITÍ SATELITNÍCH ZPLYŇOVACÍCH STANIC VE SVĚTĚ .....	57
7.2.1.	Kanada.....	57
8.	VYUŽITÍ ZEMNÍHO PLYNU V ENERGETICE .....	60
9.	VYUŽITÍ LNG V DOPRAVĚ .....	62
9.1.	LODNÍ DOPRAVA.....	62
9.2.	AUTODOPRAVA.....	64
9.2.1.	Čerpací stanice .....	65
10.	ZÁVĚR .....	67
11.	LITERATURA.....	68

12.	SEZNAM OBRÁZKŮ .....	72
13.	SEZNAM TABULEK .....	74
14.	SEZNAM GRAFŮ .....	75



# 1. ÚVOD

Cílem práce je vypracovat literární rešerši a seznámit čtenáře s historickými i současnými technologiemi zkapalňování plynů a s jejich následným využitím. Práce je zaměřena na technologie zkapalňování a dělení plynů, a to zejména zemního plynu a vzduchu. Další část práce se věnuje úpravě zemního plynu a využití zkapalněného zemního plynu (LNG) a to zejména v energetice a dopravě.

Zemní plyn je důležitým energetickým zdrojem využívaným napříč kontinenty, který má pevné postavení mezi primárními energetickými zdroji jak ve světě, tak i v ČR. Při současném trendu odklonu od uhelných a jaderných zdrojů se zemní plyn jeví jako progresivní komodita. Součástí této práce je mimo jiné porovnání výhřevností vybraných fosilních paliv a škodlivin uvolňujících se při jejich spalování.

Hlavní motivací pro zkapalňování zemního plynu je jeho skladování a transport. Po zkapalnění totiž zemní plyn zaujímá 600x menší objem než v plynném stavu. Zemní plyn je v podstatě téměř čistý metan. Problém však tkví v prostém faktu, že zemní plyn kapalní při atmosférickém tlaku za teploty  $-161\text{ °C}$ . Tato skutečnost představuje značnou technologickou výzvu jak pro samotný proces zkapalnění, tak pro skladování kapalného zemního plynu. LNG je také palivem, které nachází velké uplatnění v dopravě. Nejedná se přitom pouze o lodní dopravu, ale i vlakovou a železniční. LNG je zároveň vhodným hlavním i záložním energetickým zdrojem v odlehlých oblastech, kam nesahá potrubní síť rozvádějící zemní plyn, a nahrazuje tak značně neekologické dieselové generátory používané v těchto oblastech. Satelitní zplyňovací stanice obstarávají přísun energie pro miliony lidí po celém světě.

## 2. ZKAPALŇOVÁNÍ PLYNŮ

### 1.1. Kryogenika

Fyzika nízkých teplot (neboli kryogenika) je poměrně mladý obor fyziky. Zabývá se dosahováním velmi nízkých teplot blížících se co nejvíce absolutní nule. Zároveň kryogenika zkoumá a s výhodou využívá dopady nízkých teplot (například pro kapalnění plynů).

Kryogenika v kontextu průmyslového použití se nově uplatňuje například při zajištění nepřítomnosti zbytkového austenitu při kalení oceli. Vystavením kovu nízké teplotě ( $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) dosahujeme přeměny austenitu na martenzit, karbidové struktury se vyhladí a napětí z materiálu vymizí. [1]

Důležité jsou v kryogenice převážně 4 procesy (cykly)

- *Joule – Thomsonův jev*
- *Braytonův cyklus*
- *Claudeho cyklus*
- *Kaskádový proces* [1]

### 1.2. Kapalnění plynů

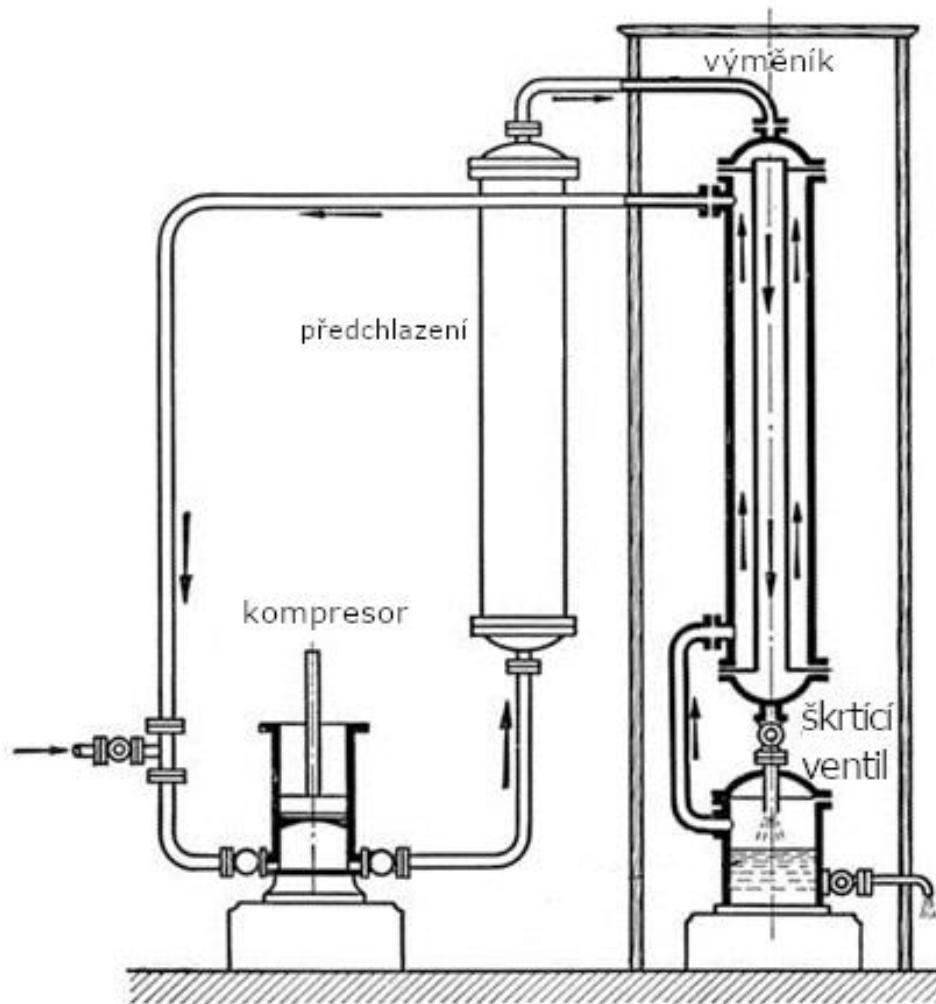
#### 1.2.1. Prvopočátky

Již koncem 18. století dosáhla řada inženýrů zdárných výsledků při pokusech zkapalnit různé plyny. Problémem však byla časová a finanční náročnost, která zamezovala komercializaci procesů. Německý inženýr *Carl von Linde*, vlastníci společnost na výrobu chladících zařízení pro potravinářský průmysl, dostal od známé pivovarnické společnosti Guinness zakázku na výrobu zařízení na produkci kapalného  $\text{CO}_2$ . Jeho příběh a myšlenku popisuje *Claudia Flavell* v článku pro magazín *The Chemical Engineer* a uvádí, že jeho základní myšlenkou a cílem byla separace oxidu uhličitého přímo ze vzduchu, čehož nakonec i dosáhl díky využití **Joule – Thomsona jevu**. [2]

#### 1.2.2. Joule – Thomsonův jev

Tento jev popisuje skutečnost, že plyn se během expanze přes porézní přepážku či velmi malý otvor (štěrbinu) ochlazuje nebo ohřívá. Hodnota ochlazení nebo ohřátí plynu je závislá na tlakové diferenci před a po expanzi a na počáteční teplotě. V případě ochlazení lze tak konečnou teplotu snížit předchlazením expandovaného plynu, čehož se právě u kapalnění plynů využívá. Předpokládá se, že expanze probíhá *isoentalpicky*. *Von Linde* využil Joule – Thomsonův jev ve svém cyklu tak, že snížil tlak v protiproudém výměníku tepla. Do výměníku vstoupil stlačený vzduch předchlazený na  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ve výměníku docházelo k poklesu tlaku a tím k expanzi plynu. Díky Joule – Thomsonovu jevu tak došlo k dalšímu ochlazení plynu. Jelikož děj probíhal ve výměníku tepla, ochlazoval se cirkulující vzduch stále více, než byla počáteční teplota vzduchu. Tímto procesem dosáhl *von Linde* až teploty zhruba  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kdy došlo ke

zkapalnění vzduchu. Zkondenzované množství vzduchu bylo nahrazováno vzduchem zvnějšku. Schéma původního Lindeho procesu je uvedeno na obr. 1.



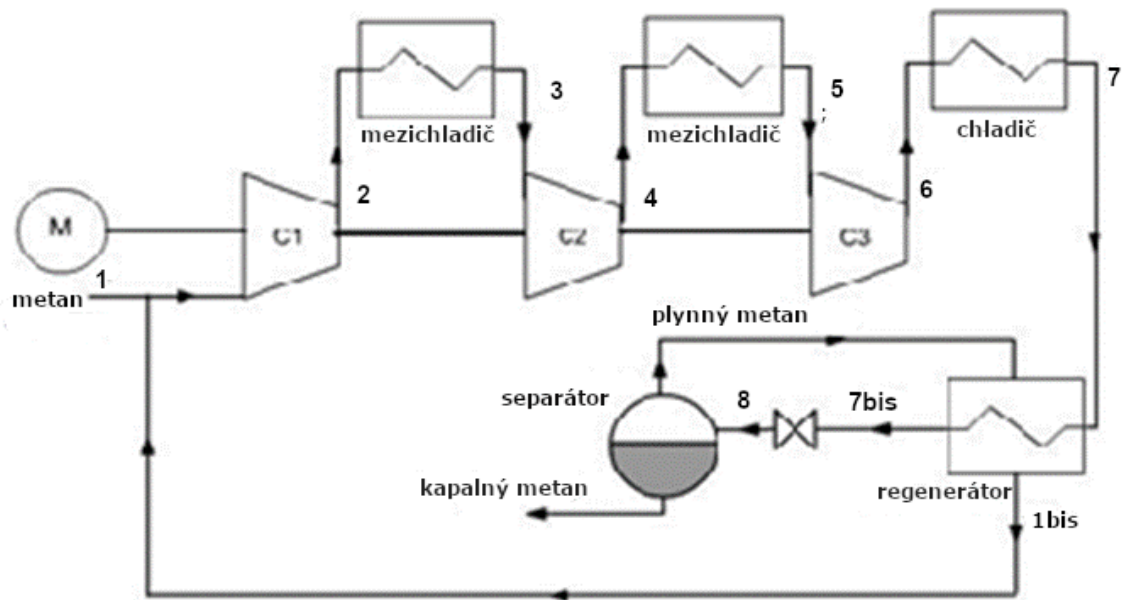
Obrázek 1 Nákres von Lindeho zkapalňovacího procesu – převzato, upraveno [2]

Klíčovou aparaturou byl tedy protiproudý výměník tepla. Claudia Favell ve svém článku věnovaném *von Lindemu* uvádí, že tak, jak výměník *von Linde* zkonstruoval, dosahoval výměník značné délky. Výměník sestával z dvojité 100 m dlouhé ocelové trubky stočené do spirály, byl izolován vlnou a uzavřen v dřevěném pouzdře. Aparatura najížděla na požadovanou teplotu po dobu třech dnů a nakonec dosahovala výnosu 3l/h. Na obr. 2 je fotografie Carla von Linde před jeho aparaturou. [2]



Obrázek 2 Carl von Linde se svou aparaturou – převzato z [2]

Využití Joule – Thomsonova jevu lze demonstrovat také na zkapalňování zemního plynu. Schéma zkapalňovacího cyklu pro zemní plyn je prezentováno na obr. 3. Budeme předpokládat, že přiváděný zemní plyn (bod 1) o tlaku 1 bar a teplotě cca  $7\text{ }^{\circ}\text{C}$  *isoentropicky* stlačíme na 100 barů (body 2, 4 a 6) a ochladíme v mezichladičích na  $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$  (body 3, 5 a 7). Kvůli vysoké hodnotě kompresního poměru bude nutné užít 3 kompresory. Následně plyn necháme *isoentalpicky* expandovat zpět na hodnotu tlaku 1 bar (body 7bis a 8). Během této expanze dojde k ochlazení a částečnému zkapalnění zemního plynu. Následně v separátoru dojde k oddělení plynné a kapalné fáze. Zbylá plynná fáze je vedena na začátek procesu a směřována se vstupujícím plynem. Nízká teplota oddělené plynné fáze je využita pro předchlazení stlačeného zemního plynu před vstupem do expanzního ventilu v rekuperačním výměníku. [1]



Obrázek 3 Využití Joule-Thomsonova jevu v Lindově cyklu – převzato, upraveno [1]

Souběžně s *Carlem von Linde* sestavoval podobný cyklus také Brit *William Hampson*, který, dle zajímavostí z článku [2], nakonec *von Lindeho* o 14 dní předběhl a 23. května 1895 si stroj patentoval. Principem *Hampsonova* přístupu byla komprese vzduchu na 150 barů a následná expanze ve výměníku na 1 bar. Výroba pobíhala bez předchlazení, během 20 minut a s výnosem 1 l/hod, ale s velikou spotřebou elektrické energie. *Von Linde* nakonec různými technickými zdokonaleními dokázal enormně zrychlit výrobu kapalného vzduchu až na výnos 4 l/hod. Vzhledem k podobnostem konstrukce i fyzikálního principu se cyklus nazývá *Hampson – Lindeho cyklem*.

Dalším krokem byla separace jednotlivých složek vzduchu. *Hampson*, ani *von Linde* nedokázali separovat ze vzduchu  $H_2$  kvůli nízkému bodu varu ( $-252,9\text{ }^\circ\text{C}$ ). Toto dokázal až v roce 1898 skotský chemik *James Dewar*. Komerční využití však spočívalo v dělení zkapalněného vzduchu na dusík a kyslík. Protože teploty varu obou plynů jsou si blízké ( $-183\text{ }^\circ\text{C}$  pro dusík a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  pro kyslík), narazil *von Linde* na problém. Zpočátku dokázal dosáhnout pouze tzv. „*Linde Air*“ – tedy směsi  $O_2$  a  $N_2$  o podílu složek 50/50. Tuto komplikaci vyřešil rektifikací a pomalým odpařováním  $O_2$  v koloně, kterou prokapával zkapalněný vzduch. [2]

### 1.2.3. Braytonův cyklus

Dalším cyklem, který se používá například při kapalnění helia k dochlazování, je reversní Braytonův cyklus. Jedná se o opačný Braytonův cyklus plynové turbíny. Cyklus sestává v ideálním případě z adiabatické komprese v kompresoru, přičemž narůstá teplota stlačené směsi. Následuje izobarický odvod tepla ve výměníku a adiabatická expanze v turbíně, kde lze rekuperovat část kompresní práce a kde zároveň klesá teplota plynu. [2]

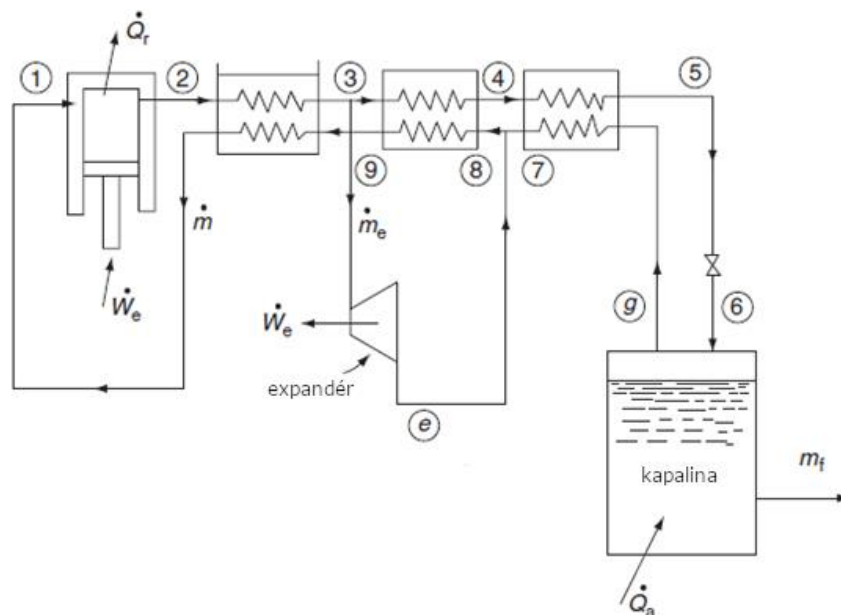
### 1.2.4. Claudeho cyklus

Claude ve svém cyklu přidal expanzní stroj (odstředivý expandér) pro posílení předchlazení před škrcením. V expandéru dochází k isoentropické expanzi, při které plyn koná

práci a zároveň snižuje svou teplotu. Finální dochlazení na zkapalňovací teplotu zajišťuje škrťací tryska. Schéma Claudeho cyklu je uvedeno na obr. 4.

Vzduch o okolní teplotě je v ideálním případě isothermicky stlačen zhruba na 40 barů, prochází prvním výměníkem tepla (body 2 a 3), kde je ochlazen na předem stanovenou teplotu a pokračuje přes další výměníky a ke škrťacímu ventilu. Zhruba 75 procent plynného nástřiku se před druhým výměníkem oddělí (bod 3) a vede na expanzní stroj, kde dojde k jeho ochlazení expanzí. Z expanzního stroje se plyn již o nízkém tlaku směšuje před vstupem do druhého výměníku na chladné straně (bod 8) s plynnou fází vratného proudu ze třetího výměníku (bod 7). Tímto způsobem dochází k posílení chladicího výkonu ve druhém výměníku. Z výstupu chladné strany druhého výměníku (bod 9) je vratná plynná fáze vedena přes první výměník zpět na začátek cyklu. Předchlazená část zbylého plynného nástřiku, cca 25 %) je dále předchlazena před škrćením ve třetím výměníku (bod 5). Pokud je plyn dostatečně vychlazený, dojde k jeho částečnému zkapalnění po průchodu škrťací tryskou (bod 6). V separátoru dochází k oddělení plynné a kapalné fáze. Plynná fáze o nízké teplotě se vrací zpět na začátek cyklu přes výměníky a její chlad se využívá pro předchlazení nástřiku. Výhodou procesu je, že se jedná o nízkotlaký proces, při kterém dochází k isoentropické expanzi, díky které se plyn ochladí na potřebnou teplotu při nižším tlaku, než jaký by byl potřeba při isoentalpické expanzi (Lindeho cyklus). [3]

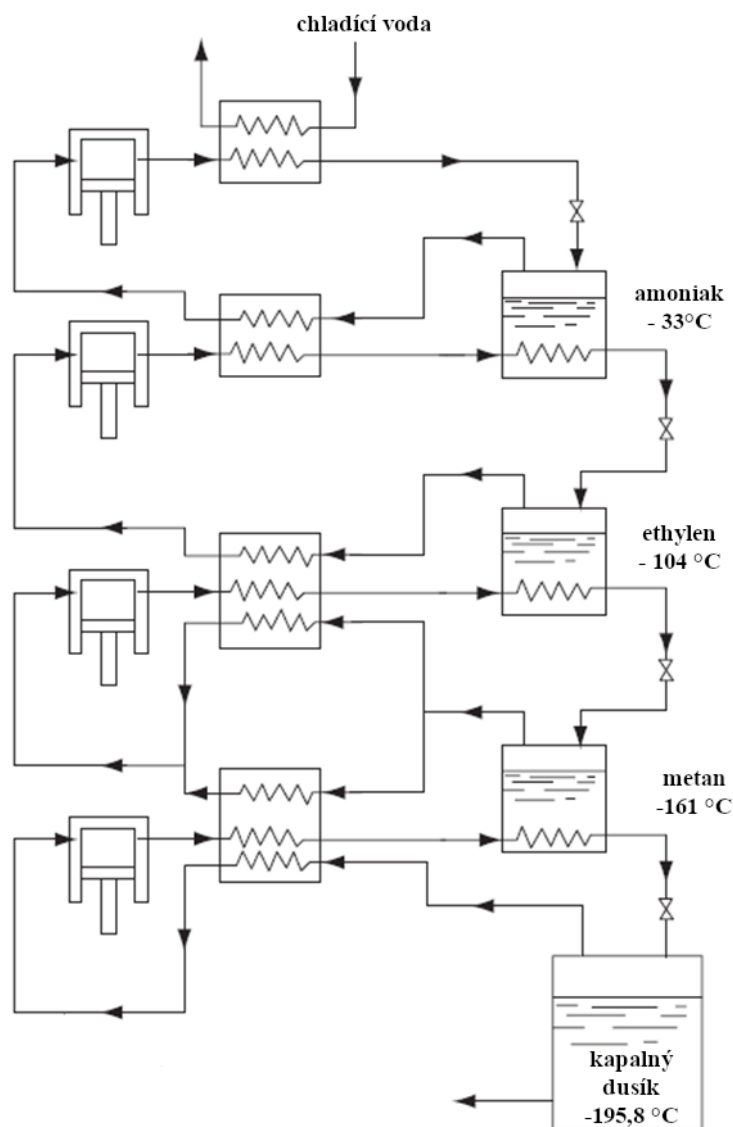
Práci, konanou plynem při expanzi, lze využít k podpoře komprese, čímž se zvyšuje účinnost cyklu. Primárním přínosem expandéru je podpora chlazení plynu (viz výměník mezi body 3 a 4 na obr. 4) a sekundárním přínosem je úspora elektrické energie pro kompresi. Dalším vylepšením může být také instalace vodou nebo vzduchem chlazeného výměníku, který se přidává přímo za kompresi. Separátor se zásobníkem zkapalněného plynu lze také využít jako zdroje chladu pro kondenzátor jiného cyklu v případě kaskádového procesu. Zásobník pak slouží jako výparník.



Obrázek 4 Claudeův cyklus – převzato, upraveno [3]

### 1.2.5. Kaskádový proces

Kaskáda spočívá ve využití zásobníku zkapalněného pracovního média zkapalněného v předchozí části cyklu jako výparníku, ve kterém je předchlazováno pracovní médium v navazující části cyklu. Schéma kaskádového cyklu je prezentováno na obr. 5. Zde je pro zkapalnění dusíku využito metanového, etylenového a amoniakového cyklu. [3]



Obrázek 5 Kaskádový cyklus – převzato, upraveno [3]

V každém cyklu pracovní médium podstupuje kompresi, předchlazení a expanzi ve škrtícím ventilu. Část pracovního média zkapalní, zbytek se vrací do cyklu v plynné formě. Zásobník se zkapalněným pracovním médiem slouží jako výparník, v kterém se ochlazuje pracovní médium v následné části cyklu. Plynný dusík před škrcením a jeho zkapalněním je tak ochlazován vypařujícím se metanem, který byl zkapalněn v metanovém cyklu. Plynný metan před škrcením a jeho zkapalněním je předchlazen vypařujícím se etylenem, který byl zkapalněn v etylenovém cyklu. Plynný etylen před škrcením a jeho zkapalněním je předchlazen vypařujícím se amoniakem, který byl zkapalněn v amoniakovém cyklu. Plynný amoniak před

škrčením a jeho zkapalněním je předchlazen ve vodou chlazeném výměníku. Pro zefektivnění procesu se využívá dalšího předchlazení v dalších rekuperačních výměnících, které sniží potřebnou tlakovou diferenci pro škrčení. [1] [3]

Pro tento proces je důležitá rozdílná teplota varu jednotlivých složek směsi. Kaskádový cyklus je výhodný z hlediska energetické účinnosti, ale problematický z technického hlediska. Vzhledem k velkému počtu cyklů a škrťacích ventilů je třeba věnovat pozornost ztrátám kvůli netěsnostem. Tento proces je poměrně náročný na řídicí systém, jelikož jednotlivé cykly je nutné sladit do ustáleného stavu. Zároveň je u tohoto cyklu nutné dbát na bezpečnost, jelikož se pracuje často s hořlavinami a toxickými látkami. Pro separaci vzduchu tak není konkurenceschopný. Využívá se i dnes k separaci helia a vodíku, kdy je nutné dosáhnout velmi nízkých teplot, nebo třeba k separaci metanu ze zemního plynu. [3]

### 1.3. Kritický bod

Již koncem 19. století Farady dokázal, že je možné zkapalnit plyn pouhou jeho kompresí, je – li jeho teplota nižší než teplota kritická. Každý plyn má bod kapalnění svázaný s kritickou teplotou a kritickým tlakem, přičemž platí, že čím nižší teploty dosáhneme, tím nižší je potřebná hodnota tlaku. [3]

Při stlačování plynu a zapisování jednotlivých hodnot tlaku v závislosti na objemu plynu lze najít tzv. *kritický bod*. Tento stav je charakterizován kritickým tlakem  $p_C$ , kritickou teplotou  $T_C$  a kritickým molárním objemem  $V_{mC}$ . Z této závislosti je zřejmé, že pokusíme – li se zkapalnit plyn při teplotě vyšší, než je teplota kritická, nesetkáme se s úspěchem. Proto musíme pro zkapalnění plynů klesnout pod kritickou teplotu látky. [4]

### 1.4. VÝROBA LNG

Pojem *Liquidified Natural Gas* (LNG) označuje zkapalněný zemní plyn. Hlavní motivací pro kapalnění zemního plynu je jeho uskladňování a transport, protože v kapalném stavu zemní plyn zaujímá 600x menší objem než ve skupenství plynném. LNG je, jak je uvedeno dále, čistým a vzhledem k ostatním fosilním palivům ekologickým palivem, vhodným zejména pro lodní, nákladní automobilovou a železniční dopravu, ale také vhodným záložním i hlavním zdrojem energie v odlehlých oblastech. K dosažení kapalného stavu je však nutné dosáhnout teploty -161 °C, což představuje značnou technologickou výzvu.

Jako příklad zkapalňovací stanice na výrobu LNG uvádím projekt firmy CHART realizovaný v Tilbury (Kanada, BC). Jedná se o samostatný zkapalňovací modul s produkcí asi 1 700 m<sup>3</sup> LNG denně. Stanice je navržena pro vyrovnání špiček ve spotřebě zemního plynu pro asi 1,1 milionu lidí závislých na energii ze zemního plynu. Stanice využívá IPSMR® technologii vyvinutou firmou CHART, která pracuje na principu uzavřeného expanzního cyklu, který je uveden níže. Důraz je kladen i na ekologičnost zkapalňovací stanice. [5]





Obrázek 6 Zkapalňovací stanice pro výrobu LNG od firmy CHART Inc. (Kanada, BC) – převzato z [5]

#### 1.4.1. Předúprava před kapalněním zemního plynu

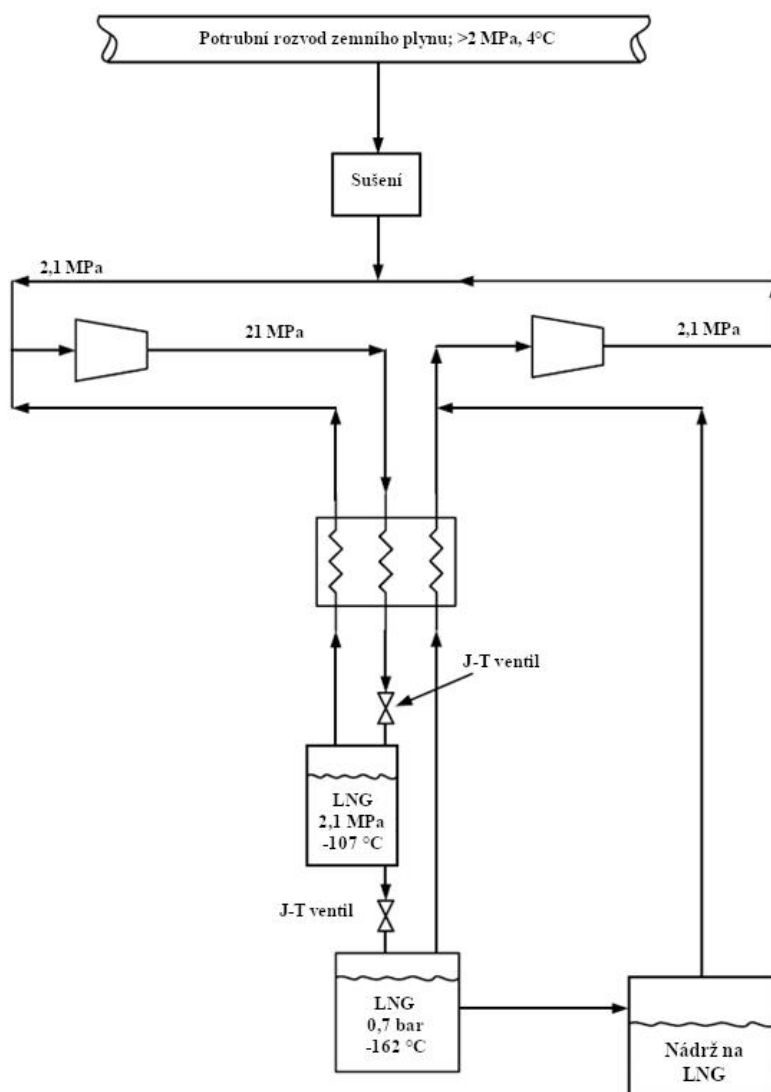
Předúprava pro plyn, který bude zkapalňován, je podstatně významnější než pro plyn, který bude vpuštěn do potrubních rozvodů. Jako příklad lze uvést požadavek na obsah  $CO_2$ , který je pro potrubní rozvody mezi 3 až 4 mol%, zatímco pro plyn podstupující zkapalnění je maximální přípustná hodnota 50 ppmv. Obdobně jsou vyšší požadavky na odstranění vody a dusíku. Důvodem je prevence ucpání tepelných výměníků v důsledku vymrazování látek s vyšší teplotou tuhnutí. V kryogenních operacích je kladen přísný důraz také na povolený obsah rtuti, který je pro výrobu LNG stanoven na hodnotu  $0,1 \mu g \cdot Nm^{-3}$ . [6]

#### 1.4.2. Zkapalňovací cykly

Hlavním cílem při této operaci je dosažení teploty –  $161 \text{ °C}$  při atmosférickém tlaku, protože při těchto hodnotách přechází metan (dominantní složka zemního plynu) do kapalného skupenství. Pro výrobu LNG se využívají v technické praxi dva hlavní principy. Prvním je výše zmiňovaný Joule – Thomsonův jev a druhým je expanze za využití externí práce. Další možností je kapalnění zemního plynu pomocí kaskádových cyklů.

#### 1.4.2.1. Cykly se zabudovaným Joule – Thomsonovým jevem

Typickými jednoduchým cyklem se zabudovaným Joule Thomsonovým jevem je cyklus uvedený na obr. 8.

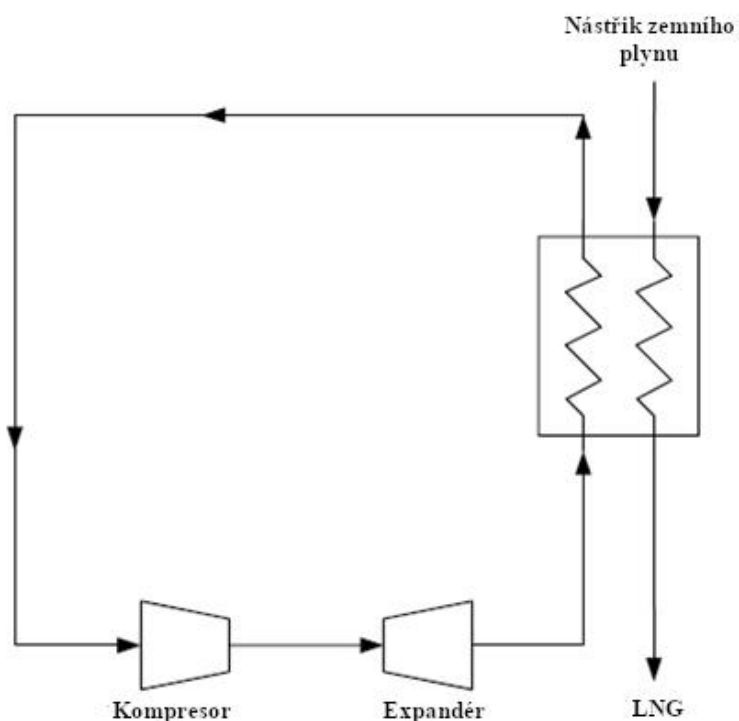


Obrázek 7 Schéma zkvalifikování zemního plynu na základě Joule-Thomsonova jevu – převzato, upraveno [6]

Na obrázku 7 výše je uvedeno schéma zkvalifikovacího cyklu pracujícího na principu Joule – Thomsonova jevu použitého v továrně v Richmondu v Kanadě, B.C. Systém sestává z kompresorů, protiproudého tepelného výměníku a škrtících trysek. Vzhledem k potřebné teplotní diferenci, podstupuje plyn komprese několikrát a postupně se ochlazuje až na teplotu -161 °C. Zemní plyn do systému vstupuje o tlaku asi 2 MPa a podstupuje předúpravu v podobě dehydratace a odstranění  $CO_2$ . Následuje komprese plynu na 21 MPa, průchod přes výměník a dvojitě škrcení. První Joule – Thomsonova expanze probíhá z 21 MPa na 2,1 a druhá na hodnotu asi 0,7 bar. [6]

#### 1.4.2.2. Expanzní cykly pro kapalnění zemního plynu

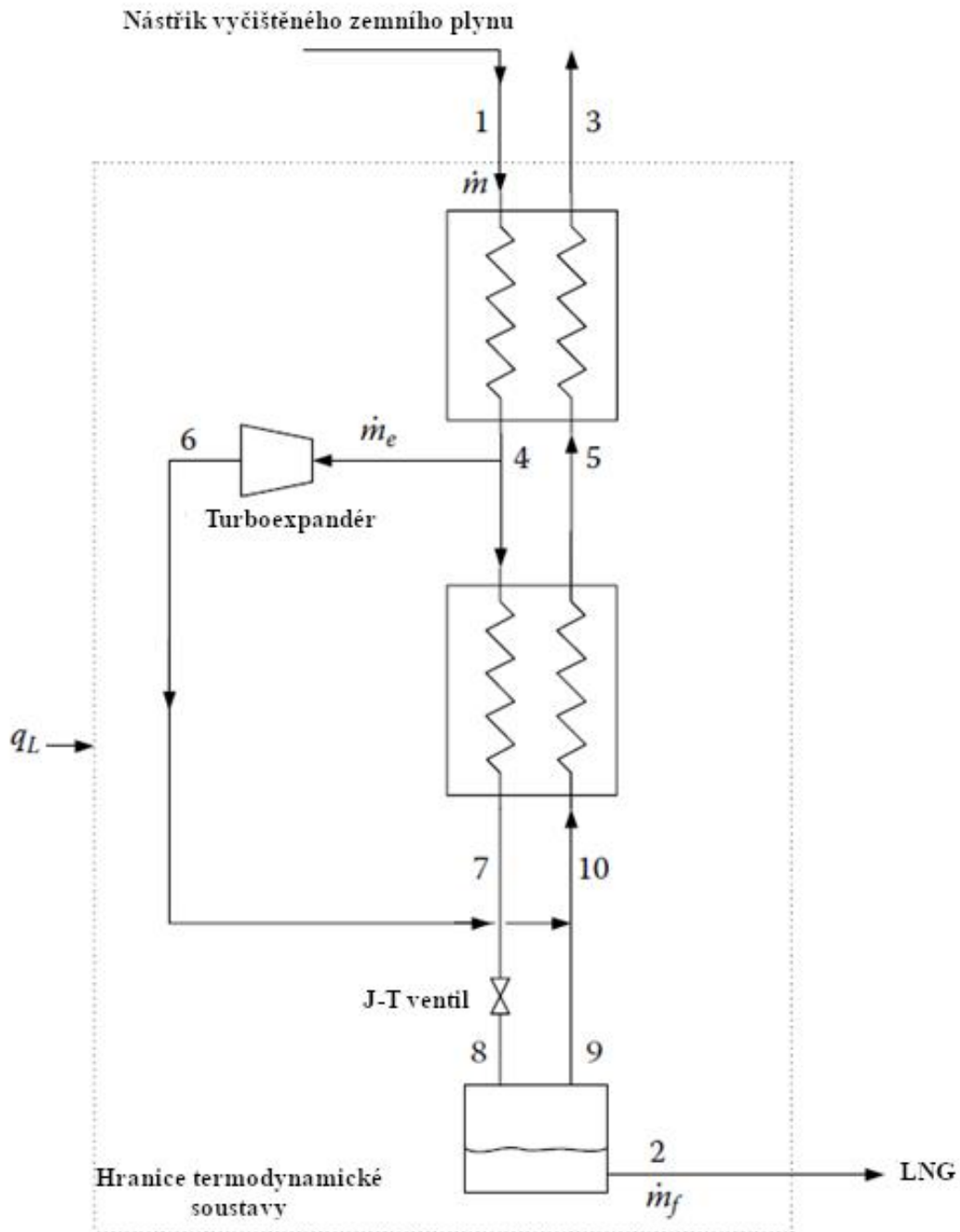
Expanzní cykly pro výrobu LNG mohou být otevřené, nebo uzavřené. Výhodou těchto cyklů oproti cyklům s Joule – Thomsonovým jevem je možnost rekuperace části práce potřebné pro kompresi plynu a její následné využití v cyklu. Tato skutečnost vede ke zlepšení účinnosti cyklu. Další výhodou vratné adiabatické expanze je její podstatně větší ochlazení plynu při jeho expanzi, než je tomu u cyklů využívajících Joule – Thomsonův jev. [6]



Obrázek 8 Zjednodušené schéma uzavřeného zkapalňovacího cyklu – převzato, upraveno [6]

Schéma uzavřeného expanzního cyklu je uvedeno na obr. 8. Uzavřené expanzní cykly nenechávají expandovat zkapalňovanou látku, ale expandér zde slouží jako externí zdroj chladu. K výrobě LNG se užívá jako chladící médium dusík, který podstoupí kompresi a následnou expanzi v expandéru. Studený plyn poté proudí do výměníku tepla, kde předává chlad proudícímu zemnímu plynu, který je tak zkapalňován.

Výhodou uzavřeného cyklu je jeho ekonomičnost, relativní nenáročnost předúpravy plynu oproti otevřenému cyklu a také jeho bezpečnost. [6]



Obrázek 9 Zjednodušené schéma otevřeného zkapalňovacího cyklu – převzato, upraveno [6]

U otevřených expanzních cyklů je zkapalňovaný plyn využíván v expandéru k expanzi. Tyto cykly jsou náročnější na přípravu plynu než cykly uzavřené. Plyn po purifikaci vstupuje do systému při tlaku 2,1 MPa a rozděluje se tak, že část proudu plynu vstupuje na turboexpandér a část pokračuje na druhý výměník tepla. Proud z expandéru vychází při tlaku asi 0,4 MPa a teplotě zhruba -115 °C a mísí se s proudem zemního plynu, načež podstupuje škrcení. [6]

### 3. KRYOGENNÍ SEPARACE KYSLÍKU ZE VZDUCHU

#### 3.1. Vzduch

Klíčovým požadavkem je přivedení vzduchu pod kritickou teplotu  $-140,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Postupným snižováním teploty a zvyšováním hodnoty tlaku se budeme snažit separovat jednotlivé chemické složky vzduchu. Vzduch je směs několika plynů. Následující tabulka je platná ve spodních vrstvách atmosféry – asi do výšky 20 ti km – a platí pro suchý čistý vzduch: [7]; [8]

Plynná složka	Chemická značka	Obsah složky		$t_K$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
		Objemový [%]	Hmotnostní [%]	
dusík	$N_2$	78,09	75,5	-147
kyslík	$O_2$	20,95	23,17	-118,8
argon	$Ar$	0,93	1,285	-122
oxid uhličitý	$CO_2$	0,03	0,043	+31,1
neon	$Ne$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	-228,7
helium	$He$	$5,24 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	-267,9
krypton	$Kr$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	-63,8
vodík	$H_2$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-239,9
xenon	$Xe$	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-4}$	+16,6
ozon	$O_3$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	-12,1
vzduch	—	100	100	-140,7

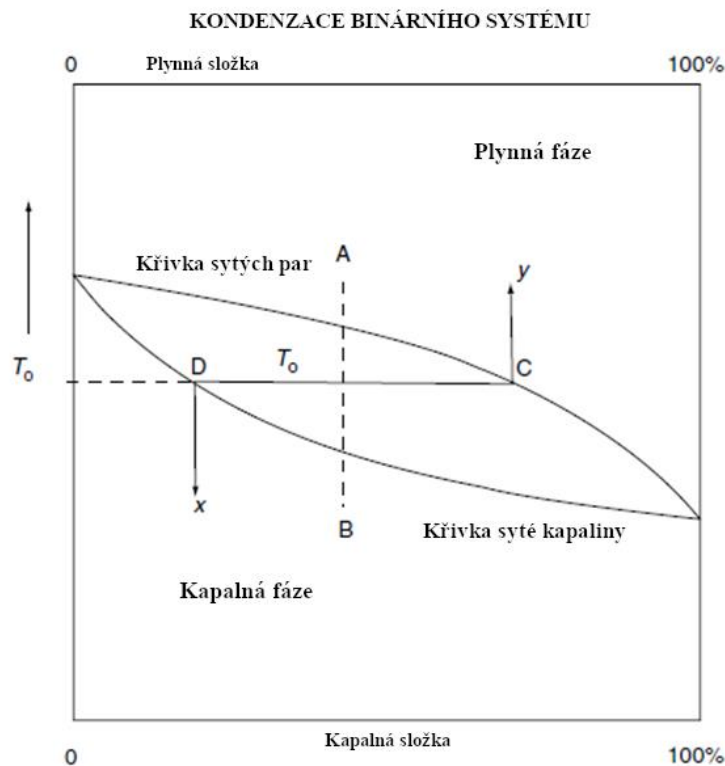
Tabulka 1 Složení vzduchu – [8]; [47]

Rozdílné hodnoty kritických teplot a tlaků jednotlivých složek jsou základem samotné separace. Pro základní tepelné výpočty a technickou praxi se obvykle uvažuje zjednodušené složení vzduchu dle tab.2. [8]

Plynná složka	Chemická značka	Obsah složky	
		Objemový [%]	Hmotnostní [%]
dusík	$N_2$	79	77
kyslík	$O_2$	21	23
poměr $\frac{N_2}{O_2}$	—	3,76	3,33
poměr $\frac{\text{vzduch}}{O_2}$	—	4,76	4,33

Tabulka 2 Zjednodušené složení vzduchu – [8]

Při atmosférickém tlaku je kritická teplota kyslíku  $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$  a dusíku  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Za každé teploty je tak tlak sytých par dusíku vyšší než tlak sytých par kyslíku. Chování směsi kyslíku a dusíku popisuje *diagram 1*, který předpokládá, že směs je přivedena na teplotu  $T$ . Diagram popisuje poměrné zastoupení plynné a kapalná fáze ve směsi při dané teplotě. Křivka označená jako *křivka syté kapaliny* je křivkou, na které přechází první molekuly do parní fáze. Pod touto křivkou je směs v kapalná fázi. Naopak křivka označená jako *křivka sytých par* je křivkou, na které dochází ke kondenzaci prvních molekul směsi. Nad křivkou sytých par je směs ve fázi plynné. [3]

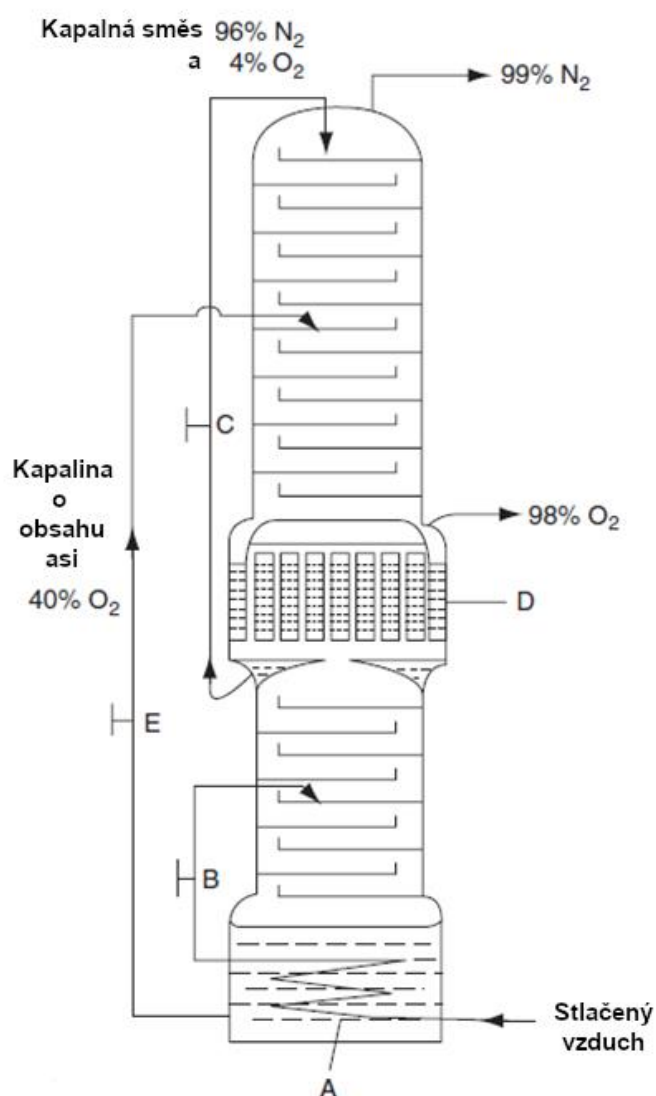


*Diagram 1 Fázový diagram – převzato, upraveno [3]*

### 3.2. Separace kyslíku ze vzduchu

Separace  $N_2$  a  $O_2$  ze vzduchu probíhá kryogenní rektifikací. Kryogenní destilace je stále destilace, která funguje na rozdílných teplotách varu za stálého tlaku. Separovat kyslík a dusík z tzv. „Linde Air“ v jedné koloně se Linde neúspěšně pokoušel několik let. Finální a úspěšný pokus získal Linde metodou pokus omyl, kdy zjistil, že je nutný reflux kapalného dusíku. Toho dosáhl přivedením kapalného vzduchu do středu kolony. Po vstupu kapaliny začaly její páry stoupat nahoru kolonou přes stékající tekutý dusík o teplotě  $75\text{ K}$  a tlaku  $93\text{ mbar}$ . Takto nízká teplota vedla ke kondenzaci kyslíku ze stoupajících par a tím i k separaci  $O_2$ . Kyslík postupoval kolonou dolů a nahoře vycházel téměř čistý plynný dusík. [7]

Tato konfigurace však měla neúnosné energetické nároky, a proto byla nepřijatelná. I přes své nedostatky byl však tento objev zásadní a vedl k vývoji dnes užívaného dvoukolonového procesu uvedeného na obr. 10. [3]; [7]

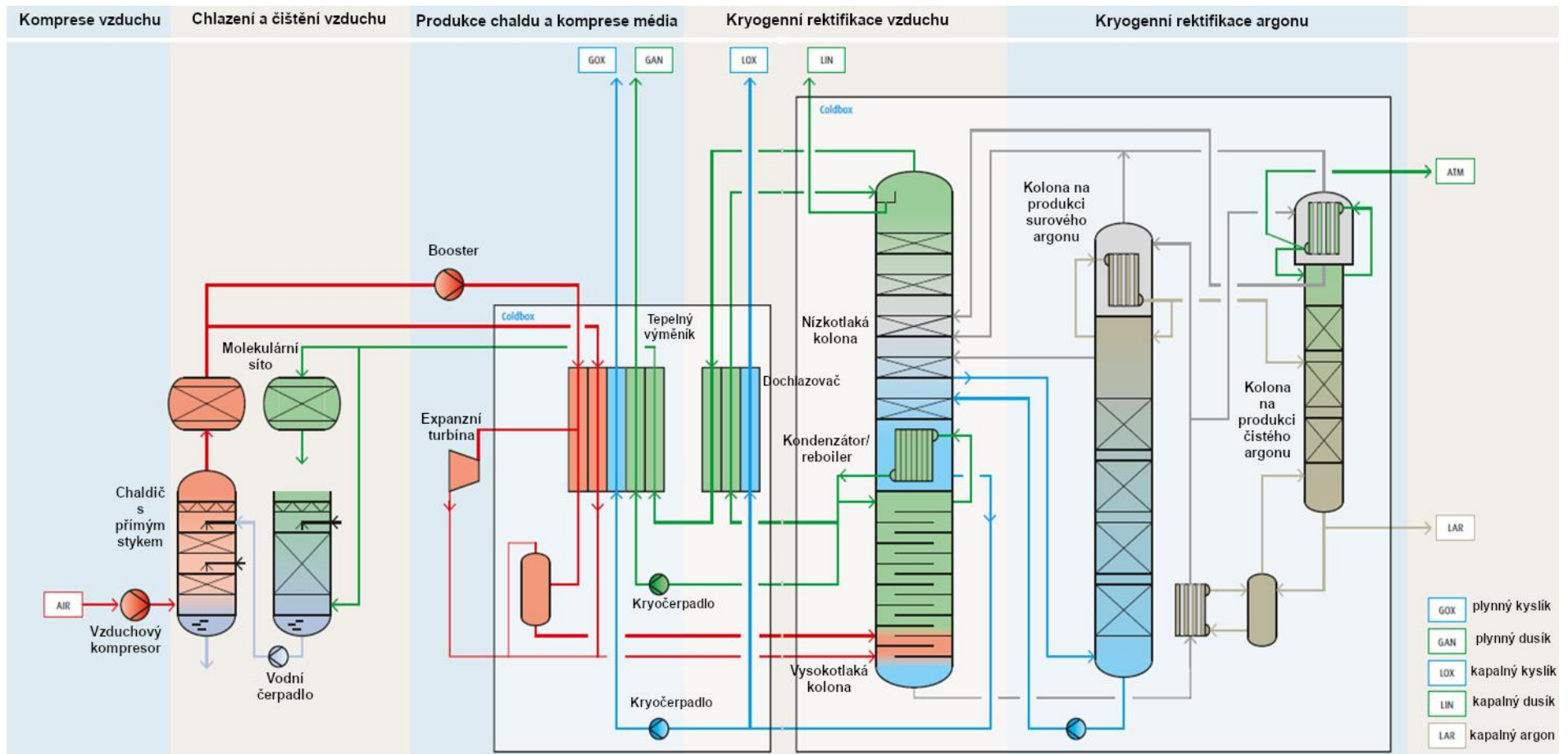


Obrázek 10 Separace kyslíku ze vzduchu ve dvoukoloně – převzato, upraveno [3]

Značné technologické vylepšení přišlo v roce 1991 s aplikací strukturované výplně, ve které dochází intenzivnějšímu kontaktu mezi plynem a stékající kapalinou a dochází tak k intenzivnějšímu obohacování plynu dusíkem a zvyšování čistoty stékajícího kapalného kyslíku. Vylepšení, která tato modifikace přinesla položila základ pro separaci argonu. [7]

Na obrázku 11 vidíme průřez technologií Linde na zpracování vzduchu. Výslednými produkty jsou kapalný kyslík (LOX), plynný kyslík (GOX), kapalný dusík (LIN), plynný dusík (GAN) a kapalný argon (LAR). Celý proces začíná mechanickým odloučením prachových částic a mechanických nečistot ze vzduchu o teplotě okolí a jeho kompresí na tlak asi 6 bar. Následuje chlazení a čištění vzduchu. V první koloně dochází k přímému kontaktu vzduchu s chladicí vodou, která je následně opětovně chlazená v procesu odcházejícím suchým plynným dusíkem. K odstranění  $CO_2$ , vody a uhlovodíků dochází v adsorbéru pomocí molekulárního síta. [7]





Obrázek 11 Schématický průřez závodem na zpracování vzduchu dle technologie Linde – převzato, upraveno [7]



Dalším krokem je ochlazení procesního média ve výměníku tepla na teplotu blízkou  $-140,7\text{ °C}$  – tedy na teplotu blízkou teplotě varu vzduchu. Část proudu je vedena do expandéru, kde expanduje přes turbínu a ochlazuje se. Zbylá část proudu prochází přes výměník a ve fázovém separátoru dochází k oddělení kapalné a plynné fáze. Kapalná fáze je vedena ze separátoru do dvoukolony a plynná fáze se mísí s částí proudu prošlou expanzní turbínou a je také vedena do dvoukolony. Následuje výše zmíněná kryogenní rektifikace. Z horní části dvoukolony (vysokotlaká kolona) vychází čistý plynný dusík a ze spodní části (nizkotlaká kolona) kapalný kyslík.

Kapalina z nizkotlaké kolony je vedena do separační kolony, kde je z kapalného kyslíku separován surový argon. Čistý kapalný kyslík je čerpán zpět do nizkotlaké kolony a surový argon je v další koloně čištěn od zbytkového dusíku. [7]

## 4. ZEMNÍ PLYN

Jedním z hlavních zdrojů energie současného světa je bezesporu zemní plyn. Dle některých pramenů jej znali a užívali Číňané již v 10. století před Kristem, ale v Evropě se zemní plyn začal k ohřevu a svícení využívat až ve 30. letech 20. století (v Americe zemní plyn využívají zhruba od konce 19.stol.). V některých zemích se v současné době využívá dokonce více než ropa. V České republice se zemního plynu spotřebuje dle dat pro rok 2019 Energetického regulačního úřadu zhruba 8,5 mil. m<sup>3</sup>. [9]; [10]

### 4.1. TĚŽBA ZEMNÍHO PLYNU

Stejně tak jako ropa se i zemní plyn v největších objemech vyskytuje na odlehlých místech – na pouštích, Aljašských pustinách, na Sibiři nebo v mořích (např. Norsko). Zdrojem zemního plynu pro Českou republiku je Rusko a Norský sektor Severního moře. Zemní plyn se v ložiscích nachází v různém složení, ale vždy jde o směsi s vysokým obsahem *methanu* CH<sub>4</sub>. Obsah CH<sub>4</sub> se většinou pohybuje nad 88 %, avšak platí, že čím více CH<sub>4</sub> je v zemním plynu obsaženo, tím je kvalitnější. [10]

Dle výskytu se zemní plyn primárně dělí na:

- Zemní plyn *naftový*

Těží se pomocí vrtů vedených do pórovitých ložisek nacházejících se nad ložisky s ropou (třetihorní nebo druhohorní pórovitá usazenina nasáklá ropou). Jedná se o další pórovitou vrstvu, jejíž póry jsou vyplněny zemním plynem. Plyn je zde stlačen, což může vyvolat samovolný výron ropy po navrtání ložiska.

- Zemní plyn *karbonský*

Karbonským nazýváme zemní plyn uvolňující se při těžbě černého uhlí. Jedná se o plyn vzniklý při vzniku černého uhlí z rostlin a těl živočichů. Obecně obsahuje větší podíl vyšších uhlovodíků než naftový.

Ložiska zemního plynu jsou ohraničena nepropustnými vrstvami, nebo vodou. Vrty většinou dosahují hloubky kolem 3 km, avšak některé vrty přesahují hloubku 8 km. [9]

Obecně lze mluvit o čtyřech hlavních druzích těženého zemního plynu v souvislosti s jeho čistotou, tj. obsahem metanu. Jedná se o tzv. *chudý* zemní plyn, který obsahuje 95–98% metanu, *bohatý* zemní plyn, jež obsahuje větší podíl vyšších uhlovodíků (převážně etan, propan, butan), *kyselý* zemní plyn, který je bohatý na sulfan (odstraňuje se) a nakonec zemní plyn s vyšším obsahem *inertních plynů*. Některá ložiska obsahují zemní plyn s obsahem uhlovodíků vyšších, než je butan. Uhlovodíky od pentanu výše jsou obsaženy v kapalně formě a je nutno je při úpravě plynu oddělit. Zemní plyn je také hlavním zdrojem helia, jehož separaci se tato práce věnuje v kapitole 5. [9]

## 4.2. ÚPRAVA ZEMNÍHO PLYNU

Po vytěžení zemní plyn podstupuje předúpravu před následným zpracováním. Tyto technologie a jejich nastavení jsou závislé na složení daného těženého plynu a požadovaných standardech, které distribuovaný plyn musí splňovat.

### 4.2.1. Purifikace

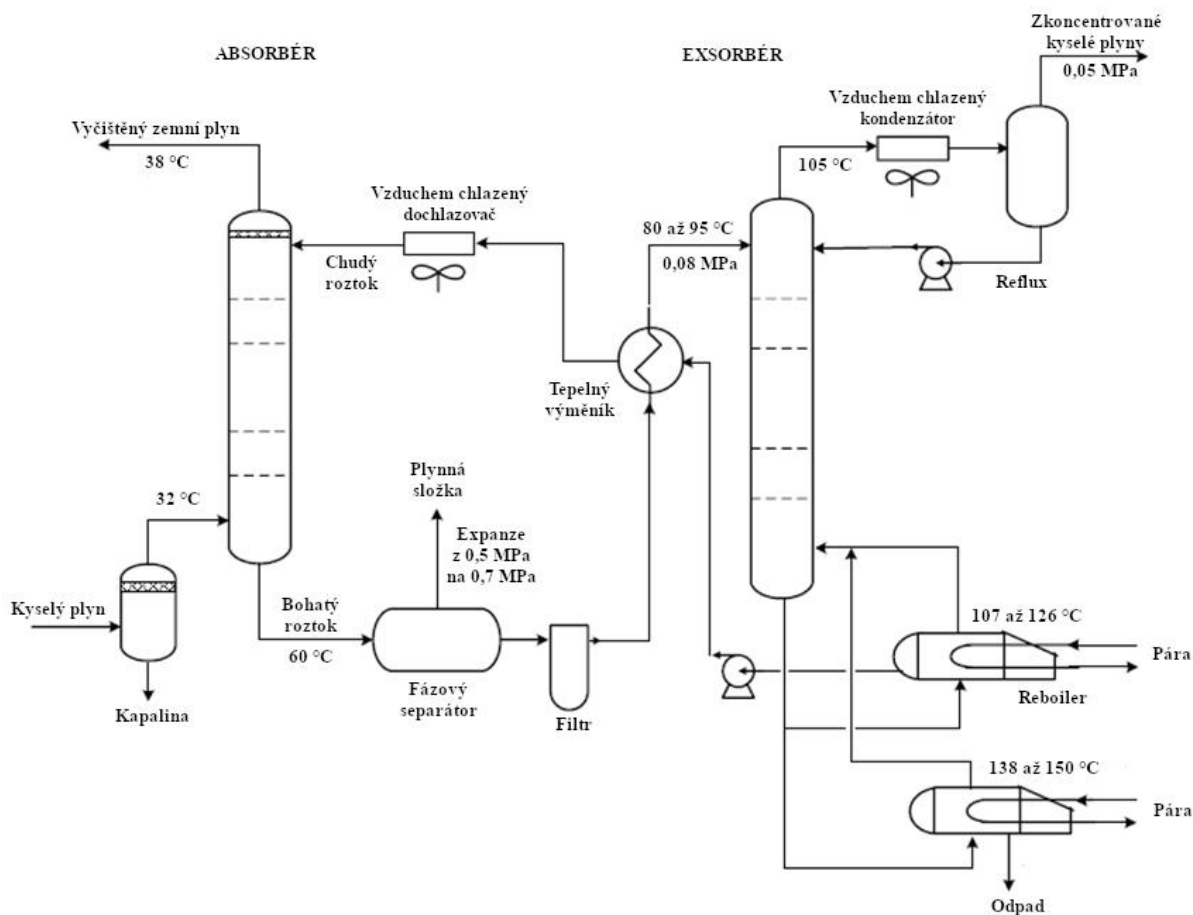
Čištění zemního plynu je důležité zejména pro jeho následné zpracování. Například z hlediska parního reformingu surovin na bázi uhlovodíků je zásadní, aby vstupní látka byla bohatá na vodík, ale chudá na sírné sloučeniny, neboť síra působí na katalyzátor reformní reakce jako katalytický jed. Z tohoto důvodu s výhodou využíváme zemní plyn, neboť je bohatý na vodík, snadno dostupný a relativně jednoduše odsiřitelný. Zemní plyn s obsahem sloučenin síry se smíchá s malým množstvím vodíku a vede do hydrogenačního reaktoru. Zde dojde ke konverzi všech sloučenin síry obsažených v zemním plynu na sulfan ( $H_2S$ ). Sulfan je následně adsorbován adsorbčním činidlem v absorberu (viz dále). Adsorbčním činidlem je při tomto typu úpravy povětšinou oxid zinečnatý. [11]

Purifikace zemního plynu je tedy důležitá, aby zemní plyn dosahoval předepsaných hodnot obsahu nečistot a nepůsobil problémy při následném zpracování, ale také aby ekologicky vyhověl při spalování. Obecně se jedná o odstranění tzv. „kyselých plynů“  $CO_2$ ,  $H_2S$  a dalších sírných plynů. Problémem je však vysoká toxicita sulfanu ( $H_2S$ ), který je již při koncentraci větší než 1 000 ppmv smrtelný.

Sulfan je i v malých koncentracích identifikovatelný díky specifickému zápachu (*hnijící vejce*), avšak při zmíněné toxické hladině  $H_2S$  dochází k odumření nervových vláken v nosu a oběť není během několika sekund schopna plyn identifikovat. Mezi ostatní látky, které je třeba ze zemního plynu vyčistit patří například merkaptany (RHS), sirouhlík ( $CS_2$ ) nebo karbonylsulfid (COS). [6]

#### 4.2.1.1. Chemická absorpce za využití aminů

Tomuto způsobu purifikace zemního plynu vévodí aminy – chemické sloučeniny vzniklé z amoniaku ( $NH_3$ ) nahrazením jednoho či více vodíků uhlovodíkem. Běžně se využívají hlavně alkanolaminy – tedy aminy s OH skupinou. Alkanolamin, který je použit v následujícím ilustračním schématu jako adsorbční činidlo, je vodný roztok *monoetanolaminu* (MEA). Jedná se o nejběžněji používaný alkanolamin pro purifikaci zemního plynu. Samozřejmě vždy záleží na vlastnostech zemního plynu a procesu purifikace. [6]



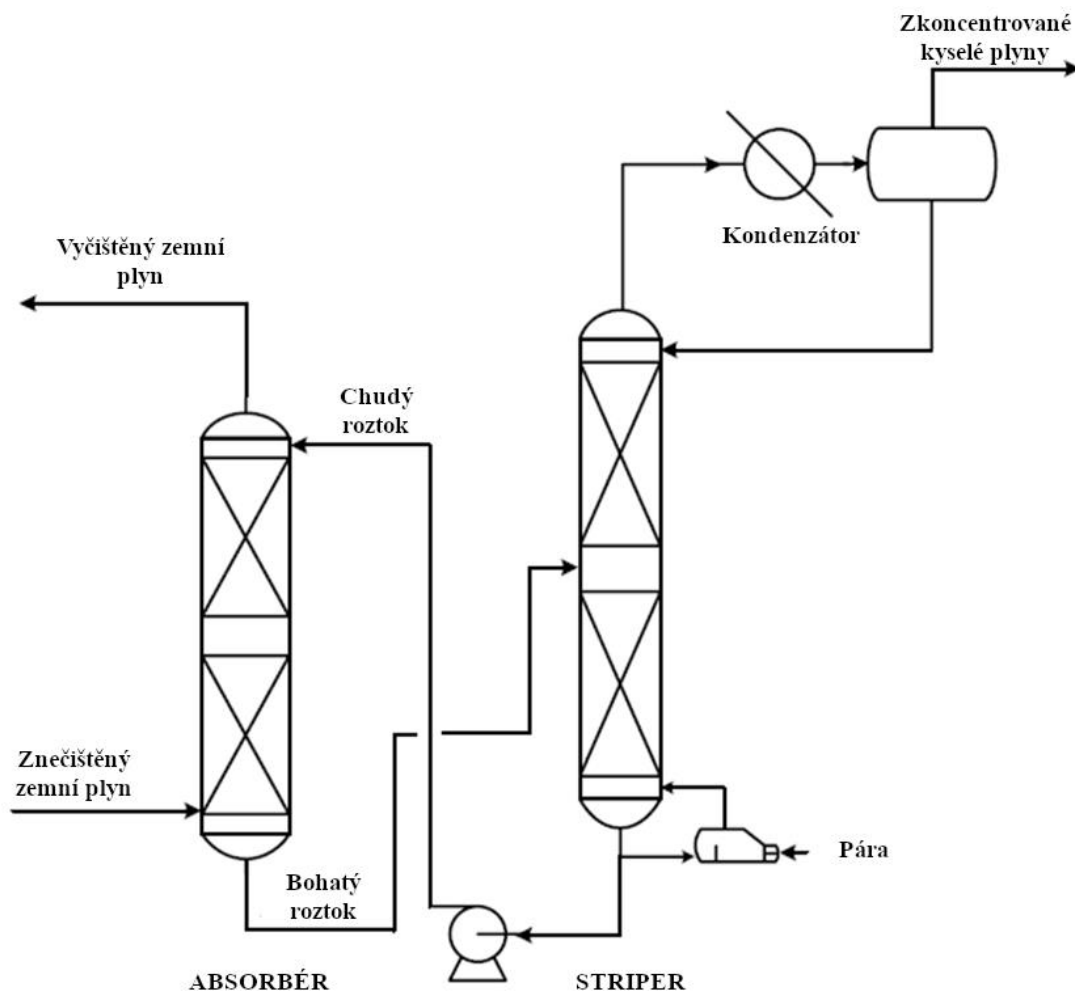
Obrázek 12 Zjednodušený diagram purifikace zemního plynu absorpcí (MEA) – převzato, upraveno [6]  
 Výše uvedený diagram je zjednodušený a procesní podmínky jsou ilustrační pro monoetanolamin (MEA).

Kyselý plyn vstupuje do absorbéru při 70 barech a 32 °C a postupuje nahoru protiproudě vůči absorpčnímu činidlu. Vyčištěný zemní plyn opouští absorbér v horní části kolony a má teplotu zhruba 38 °C, zatímco amin, obohacený o  $CO_2$  a  $H_2S$  (tzv. *bohatý roztok*), opouští absorbér ve spodní části, a to při teplotě až 60 °C. Bohatý roztok vytékající z kolony se redukuje na tlak zhruba 7 až 5 barů a vzniklá plyno-kapalinná směs je vedena do expanzní nádoby, kde dochází k separaci plynné a kapalné fáze. Bohatý roztok se přehřívá v tepelném výměníku a do exsorbéru vstupuje při teplotě až 105 °C. Páry vznikající ve spodní části exsorbéru postupují nahoru a sytí se sulfanem obsaženým v kapalné směsi stékající směrem dolů. Následně vychází v horní části exsorbéru. Tzv. *chudý roztok* (roztok aminu bez  $H_2S$ ) vytékající z exsorbéru při teplotě cca 130 °C proudí přes tepelný výměník (kde se ochlazuje a zároveň přehřívá bohatý roztok) a dochlazovač zpět do absorbéru. [6]

#### 4.2.1.2. Chemická absorpce za využití alkalických solí

Proces purifikace při využití roztoku uhličitanu draselného ( $K_2CO_3$ ) byl vyvinut v USA původně za účelem odstraňování  $CO_2$ , ale je využitelný i pro odstraňování sulfanu. Je však potřeba technických úprav původního procesu. Princip purifikace je velice podobný absorpci pomocí aminů. Zjednodušené schéma procesu je prezentováno na obr. 13. Absorbér běžně pracuje při 20 – ti barech a nástřiku absorpčního činidla (uhličitan draselný) o teplotě 110 °C. *Bohatý roztok* následně opouští absorbér za teploty 115 °C a redukuje svůj tlak na 0,3 baru,

při kterých vstupuje do exsorbéru. Tato redukce tlaku vede k uvolnění zhruba 1/3 až 2/3 obsaženého  $CO_2$  a snižuje tak spotřebu páry potřebné pro stripování v exsorbéru. [6]



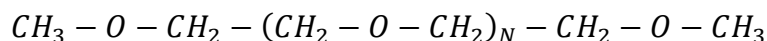
Obrázek 13 Schéma purifikace zemního plynu uhličitánem draselným – převzato, upraveno [6]

#### 4.2.1.3. Fyzikální absorpce

Rozdílem fyzikální a chemické absorpce je přítomnost chemických reakcí během procesu. Při využití aminů či alkalických solí dochází v prvním kroku k fyzikální absorpci a následně chemické reakci. Odstranění nežádoucích látek je tak závislé na probíhajících chemických reakcích. Naopak u procesů, jako jsou například *Selexol*<sup>®</sup> a *Rectisol*<sup>®</sup> neprobíhá chemická reakce. Odstranění nežádoucích látek je tak závislé pouze na fyzikální absorpci. Absorpční činidla využívaná při fyzikální absorpci mohou být zvolena pro selektivní odstranění  $H_2S$  nebo  $CO_2$ , ale také pro současnou absorpci obou nečistot.

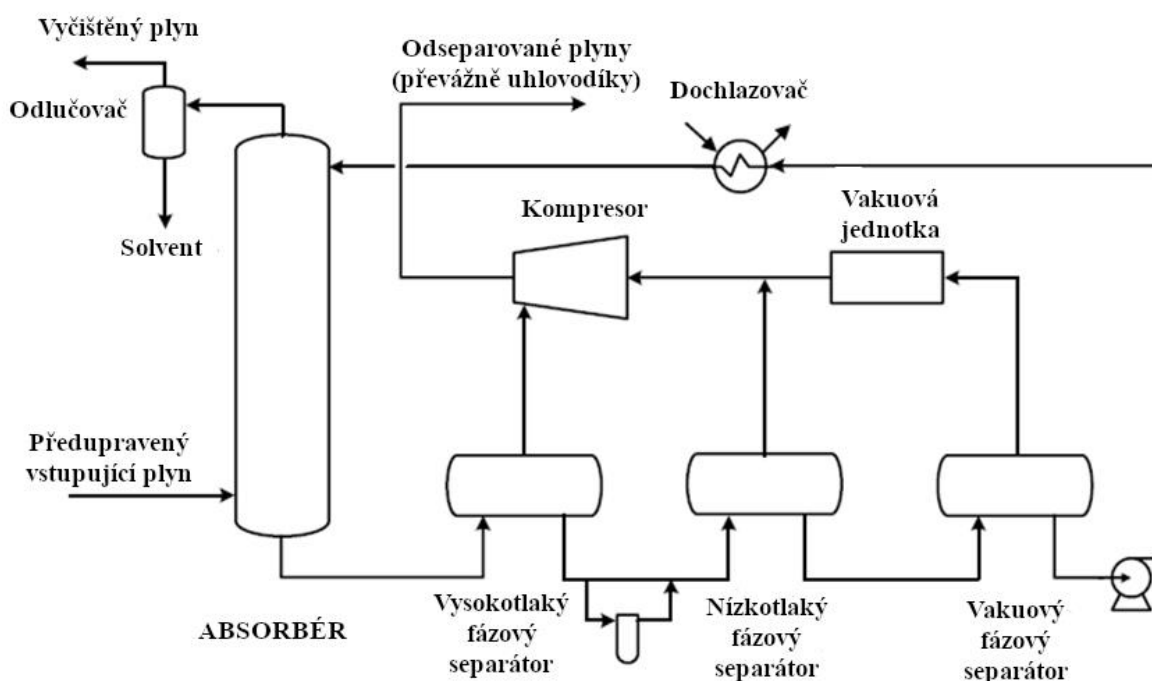
Výhodou je také menší energetická náročnost čištění sorbentu v exsorbéru v porovnání se systémy, kde probíhají chemické reakce. Separace je totiž možná v teplotách blízkých teplotám okolí. Na rozdíl od absorpce pomocí aminů navíc dochází k částečnému sušení produktu. [6]

Schéma procesu Selexol® je uvedeno na obr. 14. Jako absorpční činidlo se používá polyetylenglycol, jehož stechiometrický vzorec je: [6]



Hodnota  $N$  ve vzorci se různí a jedná se tedy o homologní látku. Tímto procesem lze snížit obsah  $CO_2$  až na hodnotu pod 50 ppmv,  $H_2S$  až na hodnotu 4 ppmv a odstranit veškeré merkaptany,  $CS_2$  a  $COS$ . Dále dochází k částečnému odstranění vyšších uhlovodíků a k částečné dehydrataci plynu.

Plyn vstupuje do procesu při tlaku 41,6 bar a teplotě 0 °C. Absorpční činidlo vstupuje do absorbéru při teplotě -3,9 °C (chlazení propanem). V absorbéru dochází k absorpci oxidu uhličitého, etanu a vyšších uhlovodíků. Bohatý roztok postupuje z absorbéru na redukci tlaku ve třech krocích, čímž dochází k regeneraci absorpčního činidla. První redukce je vysokotlaká a tlak je redukován z 41,6 baru na 7,3 baru. Následuje středotlaká redukce ze 7,3 bar na 1,1 bar a nakonec dochází k redukci z 1,1 bar na 0,21 bar. Vyčištěné absorpční činidlo je následně vedeno na dochlazení a opětovně vstupuje do absorbéru. Vyčištěný zemní plyn odchází z horní části absorbéru, kde zároveň dochází k separaci unášeného absorpčního činidla v případě úletu. [6]



Obrázek 14 Zjednodušené schéma procesu Selexol® – převzato, upraveno [6]

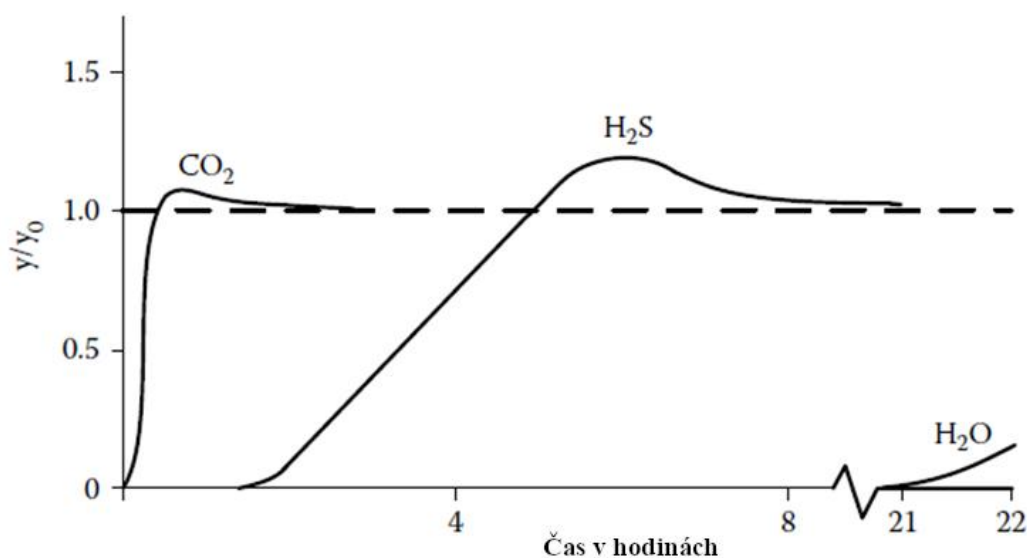
V technické praxi dochází ke vzniku a vývoji hybridních procesů pro dosažení optimálních výsledků. Jedním z hojně využívaných procesů je například Sulfinol®, který kombinuje fyzikální sorbent sulfolan ( $C_4H_8O_2S$ ) s aminy (metyldietanolamine, nebo diisopropanolamin) v závislosti na obsažených kyselých plynech a na požadavcích na separaci  $CO_2$ . [6]

#### 4.2.1.4. Adsorpce

Fyzikální adsorpce pomocí *syntetických zeolitů* je účinným nástrojem při odstraňování kyselých plynů, ale také vody. Tato skutečnost však snižuje využitelnost a vhodnost zeolitů u některých aplikací, protože voda může nahrazovat kyselé plyny na adsorpčním loži. Tato skutečnost je obecnou nevýhodou procesů fyzikální adsorpce – je neselektivní. Adsorpční lože je při fyzikální adsorpci saturováno více druhy nečistot současně a adsorbované látky se postupem času (v závislosti na nastavení procesu) vzájemně „vyrážejí“.

*Molekulární síta* dosahují redukce  $H_2S$  až na hodnoty okolo  $6 \text{ mg/m}^3$ , avšak nevýhodou použití molekulárního síta je nutnost regenerace při zhruba  $315 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vstupuje – li do adsorbéru plyn obsahující  $CO_2$ ,  $H_2S$  i  $H_2O$ , je třeba predikovat, kdy ukončit saturaci lože a začít s jeho regenerací tak, aby docházelo k odstraňování žádané látky.

Jako modelový příklad můžeme použít experiment popsany ve studii od autorů *Chi a Lee* (1973), kteří jako nástřik užíli zemní plyn s obsahem sulfanu asi  $0,073 \text{ mol\%}$  a se zhruba  $15,6$ ti násobným obsahem oxidu uhličitého ( $1,14 \text{ mol\%}$ ). Adsorpční lože se velice rychle saturovalo dominujícím  $CO_2$ , ale zhruba po půl hodině začal oxid uhličitý z lože „vytlačovat“ sulfan a koncentrace  $CO_2$  v proudu vystupujícího zemního plynu převyšovala vstupní hodnoty koncentrace  $CO_2$ . Stejná situace nastává po uplynutí určitého časového horizontu i při nahrazení  $H_2S$  vodou. Výsledná závislost je zobrazena na následujícím grafu 2, přičemž na ose „y“ se nachází poměr vstupních a výstupních koncentrací jednotlivých nečistot. [6]



Graf 1 Křivka průrazu sulfanu a oxidu uhličitého v adsorpčním loži– převzato, upraveno [6]

Je patrné, že pro efektivní odstranění sulfanu je potřeba predikovat vhodnou dobu ukončení saturace lože ideálně v bodě nejvyššího nasycení lože sulfanem, tedy v okamžiku nulového poměru  $y/y_0$ . Dle výše zmíněného grafu tento okamžik nastává zhruba po hodině a půl provozu adsorpčního lože. Po uplynutí této doby je vhodné přejít k regeneraci lože. Klíčové je také vhodné nastavení regeneračních podmínek lože, protože koncentrace sulfanu v loži může být až  $30x$  větší než koncentrace v nástřiku. [6]

#### 4.2.1.5. Kryogenní frakční destilace

I přes to, že výparné tlaky  $H_2S$  a  $CO_2$  jsou pro destilaci dostatečně odlišné, nese s sebou separace těchto látek ze zemního plynu pomocí kryogenní destilace značné obtíže. A to především vzhledem k separaci  $CO_2$  z metanu,  $CO_2$  z etanu a  $CO_2$  od  $H_2S$ . Několik technologií tyto problémy řeší a překonává, ale nejvyužívanější z nich je patrně *Ryan – Holmesův proces*.

- Ryan – Holmesův proces

Jedná se o extraktivní destilaci. Extraktivní destilace umožňuje destilaci látek s blízkým bodem varu pomocí solventních mixů, které pozměňují relativní těkavost klíčových komponent destilace. Výsledkem destilace je jedna látka o vysoké čistotě a druhá látka s obsahem solventu. Druhá látka smíšená se solventem se následně odděluje z mixu ve druhé destilační koloně.

V případě separace  $CO_2$  a  $H_2S$  ze zemního plynu se užívá jako solvent směs uhlovodíků (propan + vyšší uhlovodíky). [6]

#### 4.2.1.6. Membránová separace

Membránová separace se při zpracování zemního plynu užívá především k odstraňování  $CO_2$ , ale také například k sušení, nebo k úpravě odplynů na spalitelný plyn separací nespalitelného  $CO_2$ . Hnací silou membránové separace je rozdíl tlaků a koncentrací separované složky před a za membránou s různou propustností složek.

Při separaci  $CO_2$  ze zemního plynu je průmyslovým standardem *acetát celulózy*. Membrány tvořené tenkou vrstvou acetátu celulózy (0.1 až 0.5  $\mu\text{m}$ ) na porézním materiálu jsou vyráběny tenké, aby byl maximalizován přestup hmoty, a tím pádem minimalizována kontaktní plocha a s ní spojené náklady. Z tohoto důvodu neaktivní podpůrná porézní část membrány je nezbytná k dosažení potřebné mechanické pevnosti. Komerční konfigurace membrán je v dnešní době převážně v podobě dutých vláken, ale možnou konfigurací jsou také listy zabalené do spirálovitě vinutých prvků.

Maximální operační teplota při membránové separaci se odvíjí od polymeru použitého při výrobě membrány. Nárůst operační teploty vede ke zvýšení propustnosti membrány, ale zároveň snižuje její selektivitu. Oproti tomu se zvyšujícím tlakem v procesu klesá jak propustnost, tak i selektivita membrány. Výhodou je však zvýšení tlakového spádu napříč jednotkou a tím pádem i zvětšení průtoku přes membránu. Většího tlakového spádu (a následně také průtoku) lze docílit také zmenšením tlaku *permeátu* (filtrátu). Na obrázku 15 vidíme technické provedení technologie membránové separace. [6]





Obrázek 15 Membránová separace CO<sub>2</sub> – převzato z [6]

Membránová separace je zároveň nejbezpečnější a ekologicky nejšetrnější z možností purifikace zemního plynu. Tato technologie nevyžaduje žádné chemické látky a je možno ji aplikovat při nízkých tlacích a teplotách blízkých teplotě okolí. [6]

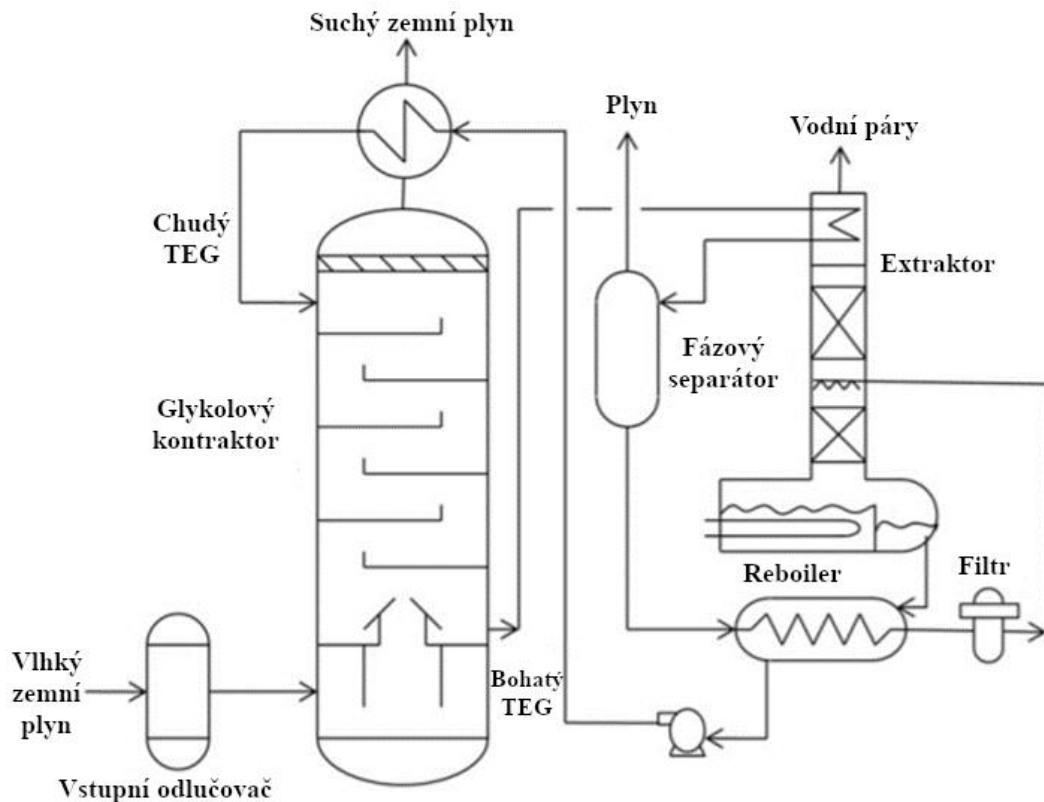
#### 4.2.2. Sušení zemního plynu

Zemní plyn se skladuje v podzemí. Jedná se většinou o vytěžená důlní díla nebo vytěžená naleziště ropy (porézní horniny), kde je plyn saturován vodními párami. Vzhledem k distribučním požadavkům je povolené množství vody v zemním plynu stanoveno na hodnotu  $5 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{m}^3$ . Při této koncentraci má zemní plyn teplotu rosného bodu při 4MPa  $T_{\text{dew}} = -7^\circ\text{C}$ . Běžně se v zemním plynu nachází pětinasobné množství vody, a proto je třeba jej sušit. [12]

##### 4.2.2.1. Absorpce

Dnes nejběžnější metodou sušení zemního plynu je absorpce. Schéma adsorpčního sušení je prezentováno na obr. 16. Při absorpci vody ze zemního plynu se užívá jako absorpční činidlo *triethylen glycol* (TEG), který protiproudě proudí s (vlhkým) zemním plynem v adsorpční koloně. O vodu obohacený TEG je následně veden do výměníku zabudovaného v horní části exsorberu. Suchý zemní plyn je odváděn v horní části adsorbéru.

Z výměníku pokračuje obohacený roztok TEGu na odlučovač plynů. Kapalná fáze se následně vede přes výměník a filtr na regenerační kolonu a dochází k nástřiku pro regeneraci. Voda se odpařuje ze směsi varem (maximální dosažená teplota  $208^\circ\text{C}$ ) a regenerovaný TEG je veden přes rekuperační výměník tepla zpět do adsorbéru.



Obrázek 16 Dehydratace absorpcí – převzato, upraveno [12]

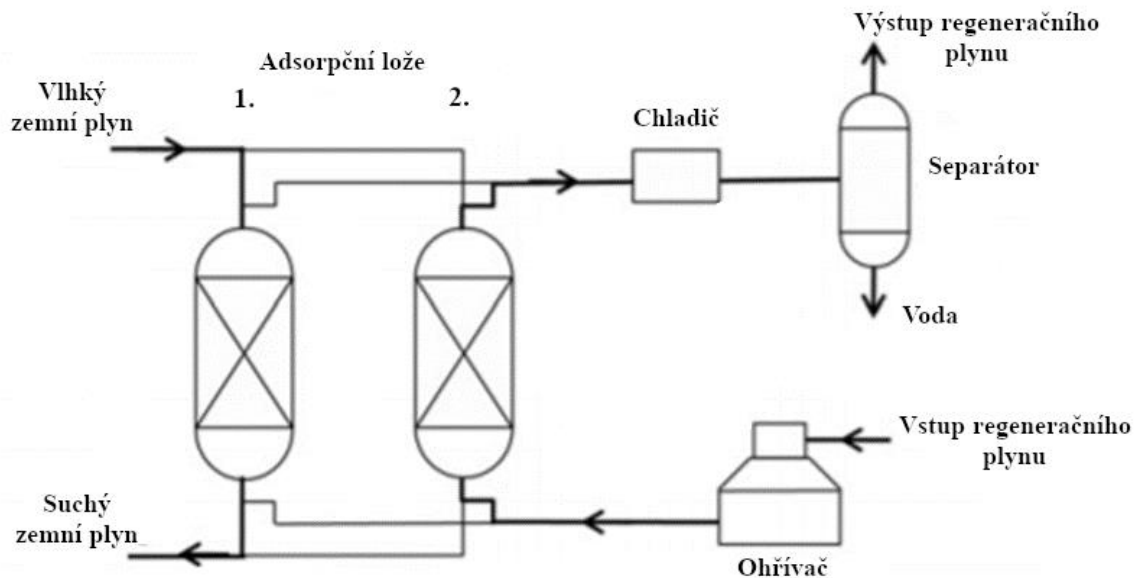
#### 4.2.2.2. Adsorpce

Jako adsorpční činidlo se užívá většinou silikagel, nebo alumina či molekulární síta (zeolity, uhlíková alumina). Jedná se obecně o pevné adsorbenty schopné na sebe vázat vodní páru. Dehydratace adsorpcí probíhá vždy periodicky, a to v systémech s alespoň dvěma kolonami, nebo ve více kolonových systémech se čtyřmi nebo šesti kolonami. V jedné koloně probíhá adsorpce, zatímco druhá kolona se regeneruje. Při adsorpčním sušení se využívá buď závislosti na teplotě (tzv. *Temperature-Swing-Adsorption* procesy) nebo na tlaku (tzv. *Pressure-Swing-Adsorption* procesy). Při optimalizaci procesu se tak bere na zřetel požadavek adsorpce buď na nízkou teplotu nebo na vysoký tlak při adsorpci. Při optimalizaci procesu se tak bere na zřetel požadavek adsorpce buď na nízkou teplotu, nebo na vysoký tlak při adsorpci. [12]

Tzv. proces LBSTA (*Layered Bed Temperature-Swing-Adsorption*) je modifikací – vylepšením základního TSA procesu, kdy je použito více vrstev různých sorbentů v jedné koloně. Pro zemní plyn se využívá kombinace aluminy a silikagelu, kdy alumina ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) je vystavena vzhledem ke svým vlastnostem vlhčímu plynu a omezuje riziko kondenzace vlhkosti na silikagelu. [12]

Obrázek 17 znázorňuje adsorpční sušení pomocí TSA. Vlhký zemní plyn proudí v adsorpčních ložích shora dolů. Naproti tomu při regeneraci proudí regenerační médium zdola nahoru. Regenerace adsorbentu začíná na teplotě asi 120 °C, kdy začíná vypařování vody z pórů sorbentu. Poté se zvolna zvyšuje teplota až na zhruba 140 °C, kdy dojde k úplnému odstranění volné vody z pórů. Regenerace končí v momentě, kdy

vycházející regenerační plyn dosahuje teploty asi 190 °C. Jako regenerační plyn se někdy používá také část zpracovávaného zemního plynu (po použití se kondenzací zbavuje vody a vrací zpět do procesu). [12]

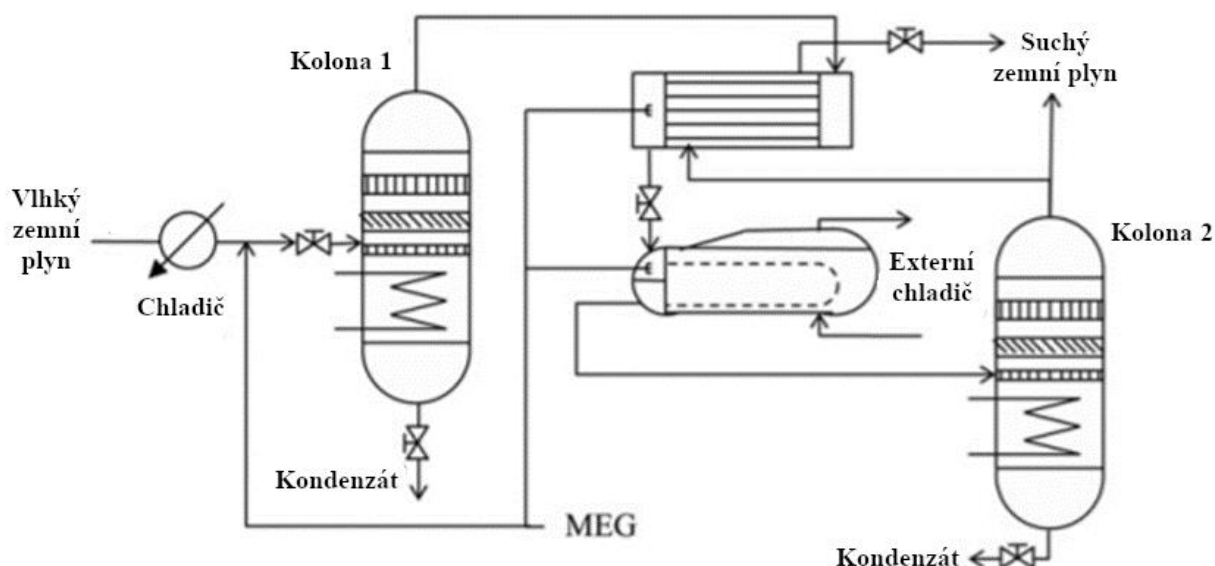


Obrázek 17 Schéma procesu adsorpce (TSA) – převzato, upraveno [12]

#### 4.2.2.3. Kondenzace

Další možnou metodou dehydratace zemního plynu je sušení pomocí kondenzace. Principem kondenzace je ochlazení zemního plynu na teplotu kondenzace obsažené vody (pod teplotu rosného bodu). Voda přejde do kapalného skupenství a je odstraněna z proudu zemního plynu. Proto je tato metoda obvykle aplikována při souběžném sušení a separaci vyšších uhlovodíků ze zemního plynu.

Schéma kondenzačního sušení je uvedeno na obr. 18. Potřebného zchlazení plynu je zde dosaženo za využití Joule – Thomsonova jevu. Pokud je tlaková diference nedostatečná (závislé na distribuční síti) a škrcení vlhkého zemního plynu nevede k dostatečnému ochlazení (a tím k parciální kondenzaci vody), je použito předchlazení a externí chlazení. Dehydratace se provádí ve velkých objemech a je proto nutné, aby externí chlazení mělo značný výkon, což vede ke značné energetické náročnosti této metody. [12]



Obrázek 18 Dehydratace zemního plynu kondenzací – převzato, upraveno [12]

#### 4.2.3. Odorizace zemního plynu

Zemní plyn v přirozeném stavu nemá žádný zápach ani barvu, což představuje bezpečnostní problém v případě úniku plynu. Z bezpečnostních důvodů se proto do zemního plynu přimíchává tzv. *odorant*, který způsobuje charakteristický štiplavý zápach zemního plynu. Odorant se do zemního plynu přidává v odorizačních stanicích.

Myšlenka odorizace zemního plynu vzešla z úst *Julia Quaglio* v Německu již v roce 1880, ale zákonnou povinností v USA se odorizace stala až v roce 1937 po havárii, při které došlo k výbuchu školy v Novém Londýně, která měla za následek úmrtí 294 lidí. [13]

Výběr odorantu je komplexním úkonem zahrnujícím jak znalosti chemického složení daného zemního plynu, tak chemické a fyzikální vlastnosti dostupných odorantů, ale také celé řady ostatních faktorů včetně okolních podmínek, legislativy platné v daném státě a okamžité míry odorizace rozváděného plynu. Typické složení dnes užívaných odorantů je na bázi směsi několika chemických látek (viz následující tabulka 3), přičemž THT lze využít samo o sobě jakožto odorant. [13]

zkratka	látka	vzorec
TBM	terciární butyl merkaptan	$C_4H_{10}S$
IPM	isopropyl merkaptan	$C_3H_8S$
NPM	n-propyl merkaptan	$C_3H_7SH$
SBM	butan-2-thiol	$C_4H_9SH$
DMS	dimethyl sulfid	$C_2H_6S$
MES	metyl etyl sulfid	$C_2H_5SCH_3$
THT	tetrahydro thiophene	$C_4H_8S$

Tabulka 3 Látky užívané při odorizaci plynu - [13]

Při volbě směsi odorantu jsou důležitými parametry tlak sytých par, odolnost proti oxidaci, plynový zápach, propustnost půdou v případě úniku a použitý systém odorizace. Typicky užívanou směsí vhodnou pro vstřikovací systém je 75 – 80 % TBM a 20 – 25 % DMS.

Cílem těchto látek je dodat zemnímu plynu charakteristický zápach. Čich je však subjektivní a každý proto vnímá tento zápach odlišně. Většina lidí připodobňuje pach odorizovaného zemního plynu ke shnilým vejším, hnijícímu zelí, kerosinu či k pachu skunka. Základními látkami při výrobě odorantů jsou merkaptany – sloučeniny síry (tzv. sirné alkoholy) – používané k odorizaci v kapalně formě. Čichem jsou merkaptany rozeznatelné při koncentraci 1,6 ppb (*parts per billion*) a typická koncentrace merkaptanů v zemním plynu je do 10 ppm (*parts per million*), což zajišťuje bezpečnost odorantu. Důležitá je ovšem také bezpečná přeprava a skladování odorantu. [13], [14]

Každoročně dochází po dobu několika dní ke značnému zvýšení míry odorizace zemního plynu za účelem kontroly kvality potrubní sítě a zjištění případných netěsností plynových rozvodů, domovních rozvodů, ale také spotřebičů. Například společnost GasNet tuto pravidelnou inspekci provádí ke konci listopadu před zahájením hlavní topné sezóny. Toto preventivní opatření je důležitým bezpečnostním prvkem a občané by podezření na únik plynu měli neprodleně hlásit. Samotné plynovody jsou ve správě distributora a ten je za ně také odpovědný, avšak veškeré plynové rozvody počínaje hlavním uzávěrem plynu jsou již ve správě majitele objektu a nese za ně a k nim připojené spotřebiče (sporák, plynový kotel, ...) odpovědnost on. [15]

#### 4.2.3.1. Odorizační systémy

Běžným způsobem odorizace plynu je chemická absorpce, nebo vstřikování odorantu. Každý ze systémů má své výhody, nevýhody a oblast využití.

### **ODORIZAČNÍ SYSTÉMY VYUŽÍVAJÍCÍ VYPAŘOVÁNÍ ODORANTU DO PLYNU**

Tyto systémy jsou snadno využitelné a nenáročné, avšak vhodné pouze pro malé a časově stálé průtoky zemního plynu. Principem těchto technologií je vypařování a difuze odorantu do proudu zemního plynu. Nejčastější typy absorpčních systémů jsou uvedeny níže. Při využití tohoto typu odorizace je důležité dbát na kapalně nečistoty a udržovat relativně stabilní okolní teplotu odorantu. [13], [16]

- Knotové odorizéry (*wick type odorizers*)

Jedná se o jedny z nejstarších typů odorizérů, které jsou levné, jednoduché a dodnes nachází uplatnění při odorizaci malých objemů plynu. Dosahují malých rozměrů a odoranty jsou uchovávány v malých nádobách instalovaných na servisním potrubí. Knot je zanořen z jedné strany do nádoby s odorantem a druhým koncem vstupuje do potrubí, kde je obtékán proudem zemního plynu a díky difuzi dochází k odorizaci.

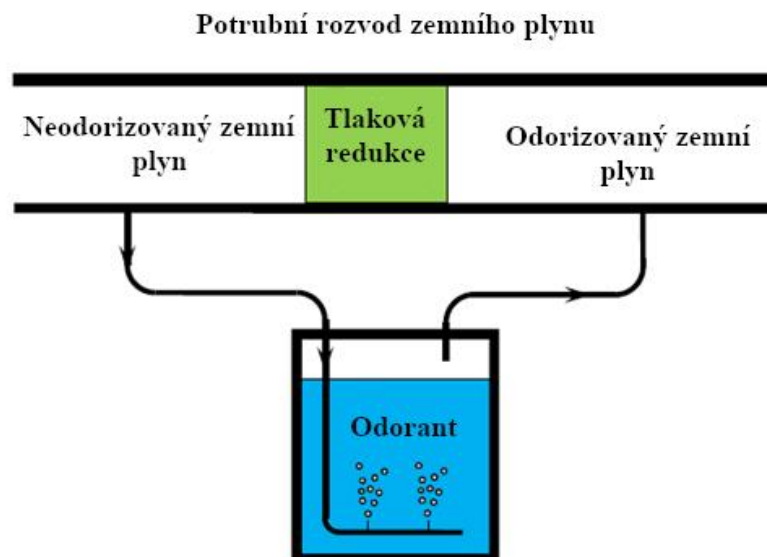
Problémem je nemožnost kontroly a adaptace odorizace na aktuální průtok plynu. Dochází tak při nízkých průtocích k nadměrné odorizaci a při příliš vysokém průtoku může dojít k nedostatečné odorizaci. Tento typ odorizérů se využívá zejména k odorizaci plynu při individuální spotřebě například na farmách. [13], [16]



Obrázek 19 Knotový odorizér Welker FTO – převzato, upraveno [17]

- Proublávané obtokové odorizéry (*bypass odorization*)

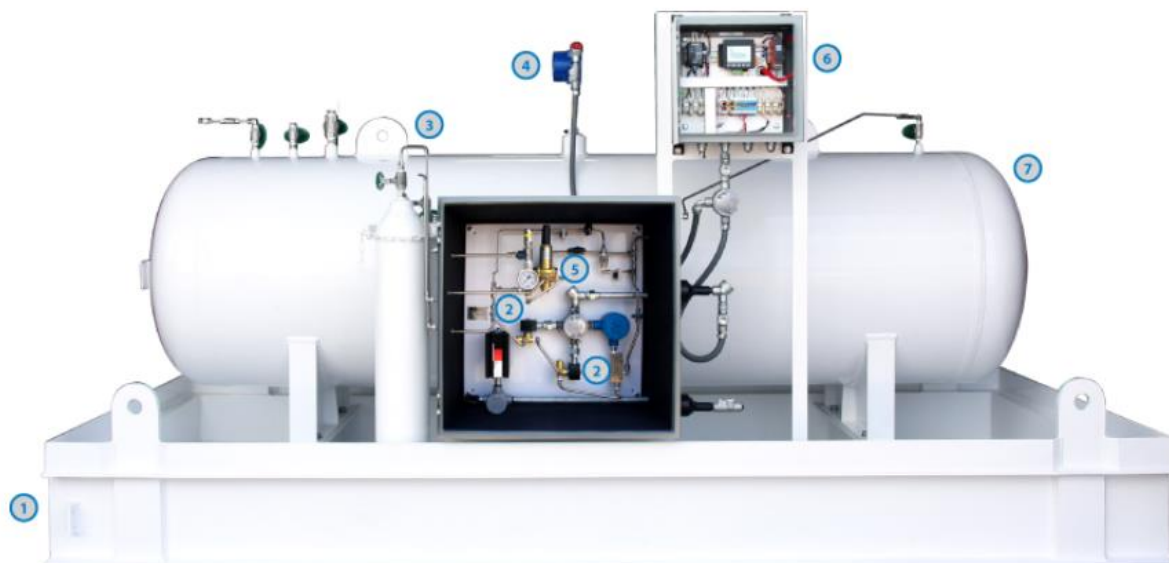
Dalším levným a jednoduchým způsobem odorizace využívaným k lokální odorizaci malých objemů zemního plynu je tzv. *bypass*. Systém sestává ze zásobníku obsahujícího kapalný odorant, který je připojen na plynové potrubí tak, že část proudu zemního plynu prochází zásobním tankem a je saturována odorantem, načež se vrací opět do potrubní sítě a odorizuje zbytek zemního plynu. Saturaci lze podpořit pomocí knotů instalovaných uvnitř zásobního tanku. Množství plynu odkloněného do tanku s odorantem je závislé na průtoku zemního plynu potrubím. Obtokové systém s sebou nesou ale také několik nevýhod. Je nutné udržovat správné provozní podmínky, aby došlo k nasycení probublávajícího zemního plynu odorantem, a nevýhodou je také nutnost redukce tlaku při níž dochází k maření tlakové energie. [13], [16]



Obrázek 20 Schéma probublávaného obtokového odorizéru – převzato, upraveno [18]

Výše zmíněné systémy vynikají svou jednoduchostí, ale nesou s sebou také řadu nedokonalostí a nevýhod. Technický vývoj a pokrok proto pokračuje i na poli absorpčních odorizérů a vznikají tak modifikace knotových i bypassových odorizérů. [16]

Jako příklad takové jednotky uvádím na obrázku 22 automatický obtokový odorizér Welker ECOSYSTEM™:



Obrázek 21 Automatický obtokový vstřikovací odorizér Welker ECOSYSTEM™ – převzato z [17]

1 – Nosná konstrukce včetně zádržné vany, která slouží jako bariéra zadržující odorant v případě úniku od kontaktu se zemí.

2 – *Primární a záložní solenoidy* kontrolující průtok zemního plynu saturačním tankem do potrubí. Každé otevření elektromagnetu zaznamená průtokový spínač. V případě neuzavření elektromagnetu automaticky zasáhne záložní solenoid.

3 – *Vstupní potrubí*, kterým zemní plyn vstupuje do saturačního tanku. Samotné saturaci předchází filtrace a sušení plynu, kde dojde k odstranění případných kapalných fází a nechtěných částic.

4 – *Elektronický indikátor hladiny* nepřetržitě měřící stav hladiny odorantu. Hodnoty jsou měřeny v palcích, librách nebo galonech a v reálném čase ukládány na programovatelný logický počítač (PLC) pro možnost vzdáleného monitoringu.

5 – *Integrovaný regulátor* udržující požadovaný tlakový spád mezi vstupem a výstupem plynu. Díky stabilnímu tlakovému spádu umožňuje rovnoměrnou distribuci odorantu i bez ohledu na tlakové změny při distribuci zemního plynu v závislosti na změnách průtoku při distribuci zemního plynu.

6 – *PLC* kontinuálně monitorující změny v průtoku plynu automaticky přizpůsobuje distribuci odorizovaného plynu do potrubí. Systém zaznamenává historii na microSD kartu a lze jej monitorovat vzdáleně.

7 – *Saturační tank* dostupný v různých objemech od 75 l do 946 l (dostupné i jiné objemy). [17]



## ODORIZAČNÍ SYSTÉMY VSTŘIKUJÍCÍ ODORANT DO PLYNU

Tento typ odorizace je oproti chemické absorpci rozšířenější a pokrývá také širší záběr aplikací. Odorizace vstřikováním se užívá při odorizaci velkých a středních objemů (popřípadě pro speciální maloobjemové aplikace). Není však vhodná pro malé průtoky plynu. Vstřikování odorantu je řízené počítačem a adaptuje množství vstříknutého odorantu na aktuální průtok zemního plynu potrubím pro zajištění konstantní míry odorizace plynu. Z tohoto důvodu je nutné, aby odorizéry umožňovaly široký rozsah vstřikovaných objemů odorantu odpovídajících aktuálnímu průtoku zemního plynu. Pro vstřikovací odorizační systémy je samozřejmostí automatizace v podobě neustálého měření průtoků a míry odorizace a následný přenos těchto dat v reálném čase do řídicí jednotky. Standardem jsou také vestavěné alarmy a notifikace pro vzdálené řízení.

Samotná odorizace plynu probíhá vstříknutím malého množství odorantu do proudícího zemního plynu. [13]; [19]

Komponenty a způsob konstrukce vstřikovacích odorizérů se u jednotlivých výrobců liší, avšak základní princip samotných vstřikovacích odorizačních jednotek je stále stejný. Základem jednotky je **vstřikovací čerpadlo**, která je realizována např. objemovým čerpadlem, či pomocí tlakového spádu a solenoidů (elektromagnetů). Objemová čerpadla jsou běžně pneumatická a jakožto hnací plyn se užívá neodorizovaný zemní plyn (z proudu, který postupuje na odorizaci). [13]



Obrázek 22 Vstřikovací čerpadlo a měřící aparát – převzato z [13]

Dalším důležitým komponentem je jednotka ovládající samotné vstřikování odorantu. (**The Injection Rate Controller**). Tato řídicí jednotka na základě naměřeného průtoku zemního plynu potrubím, chemických vlastností odorantu a dalších faktorů procesu nastaví odpovídající množství odorantu pro dosažení naprogramované míry odorizace. V součinnosti s **kontrolními systémy** pracuje také **poplašný systém**, který obsluhu upozorňuje na vzniklé problémy a nutnost údržby. [13]



## 5. VYUŽITÍ ZEMNÍHO PLYNU JAKO ZDROJE HELIA

Motivace pro těžbu a následné zpracování zemního plynu je samozřejmě značná. Tato práce se zaměřuje na využití potenciálu zemního plynu, ale rád bych zde stručně zmínil i další aspekt zemního plynu. Pro nezasvěcenou veřejnost je možná s podivem, že zemní plyn je zároveň také zdrojem helia. Helium se z energetických a ekonomických důvodů nezískává ze vzduchu, jak by se mohlo zdát, ale ze zemního plynu. Souvisí s tím také jeho podíl v dané látce. Ve vzduchu je podíl helia asi 0,056 mol%, zatímco v zemním plynu se ho nachází obvykle asi 0,1 až 0,5 mol%. [20]

Helium je vzácný plyn využívaný v mnoha technický i průmyslových aplikacích. Najdeme ho jako ochranou atmosféru při svařování, výrobě polovodičů, jako chladicí plyn, ale také například při magnetické rezonanci. Helium je jedním z plynů s nejnižší teplotou varu, která má v jeho případě hodnotu 4,2 K (tedy -268,95 °C). Proto je tento plyn využíván také v kryogenních aplikacích. Zhruba 75% světové dodávky helia pochází z USA. [20]; [21]

### 5.1. Extrakce helia ze zemního plynu

Zemní plyn s vyšším obsahem helia má povětšinou zároveň vysoký obsah dusíku. Z tohoto důvodu je v případě, že zemní plyn dosahuje ekonomicky výhodného objemu helia, extrakce helia spojena se současným odstraňováním dusíku. Surové helium se získává kryogenní separací a následná purifikace surového helia na helium vysoké čistoty (>99,999 %) probíhá pomocí PSA (*pressure swing adsorption*). Následně se helium dehydrogenuje, zkapalňuje a skladuje při teplotě -270 °C.

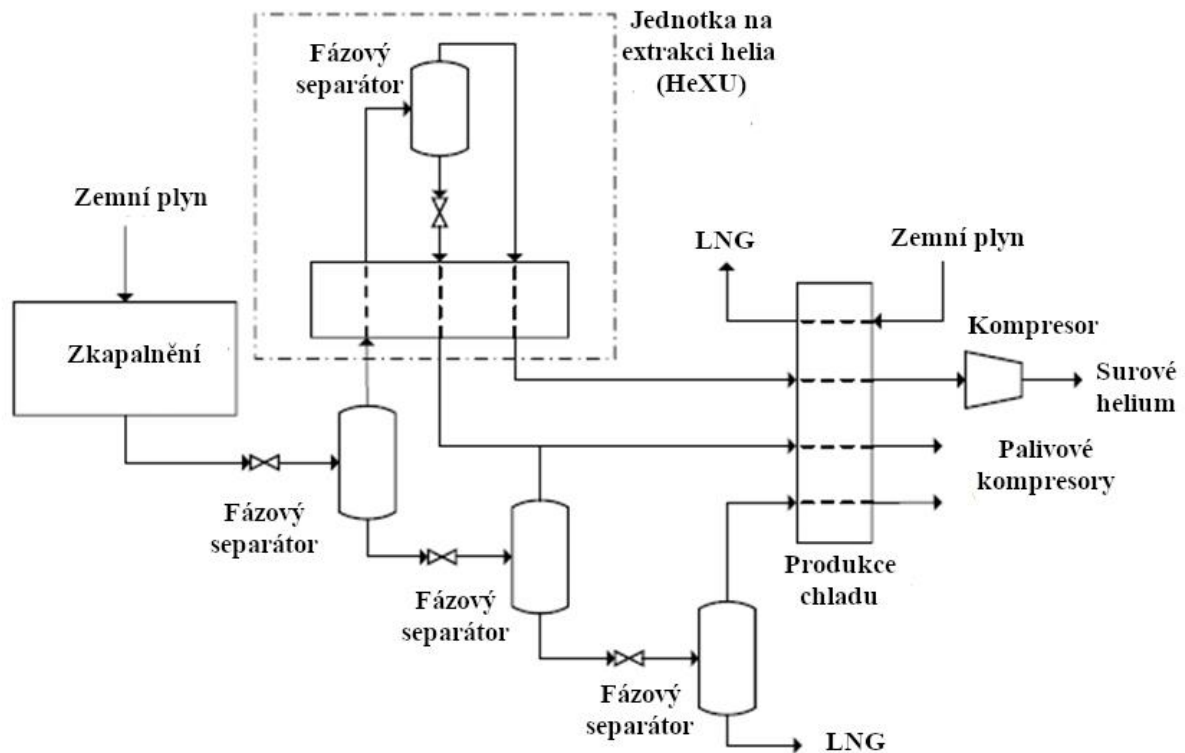
#### 5.1.1. Extrakce surového helia z LNG end-flash

Vzhledem k nutnosti externího chlazení zemního plynu na teplotu -185 °C je proces extrakce helia ze zemního plynu značně energeticky náročný. Ekonomicky výhodnou variantou je však extrakce z plynné fáze, tzv. LNG *end – flash*, která se uvolňuje během procesu zkapalnění zemního plynu a která se vyznačuje vysokou koncentrací helia. Navíc při extrakci z těchto odparů není potřeba externí chlazení, protože během procesu kapalnění LNG dosahujeme dostatečně nízkých teplot. Je však nutné si uvědomit, že samotný proces separace helia z odparů LNG je nutno přizpůsobit konkrétní situaci a vlastnostem daného zemního plynu. Je – li například zemní plyn bohatý na N<sub>2</sub>, bude nutné užít proces obsahující destilační kolonu, zatímco pro plyn na N<sub>2</sub> chudý nebude destilace nutná a docílí se i nižší energetické náročnosti procesu. [20]

##### 5.1.1.1. Extrakce za využití fázových separátorů

Nejjednodušším způsobem extrakce helia z LNG je využití plynné fáze uvolněné při odplynění zkapalněného zemního plynu. Schéma procesu je uvedeno na obr. 23. Tento postup je typický pro separaci N<sub>2</sub> rozpuštěného ve zkapalněném zemním plynu. Postupným snižováním tlaku LNG dojde uvolnění níževroucích složek a části metanu v plynné formě. Tlak se obvykle snižuje ve třech krocích. Plyny uvolněné v prvním separátoru jsou vedeny přes výměník, kde jsou ochlazeny a částečně zkapalněny, a vzniklá plyno-kapalinná směs je vedena do fázového separátoru. Kapalná fáze prochází přes redukční ventil a rekuperační výměník, kde dojde k odpaření a předání chladu, a vzniklá plynná fáze je energeticky využita. Plynná

fáze odcházející ze separátoru tvoří surovou heliovou fázi o koncentraci 50 mol%. Surové helium obsahuje He, CH<sub>4</sub> a N<sub>2</sub>. [20]



Obrázek 23 Základní konfigurace procesu separace helia – převzato, upraveno [20]

Při konfiguraci, která je na obr. 23, je nutné brát v potaz, že při nižší tlaku odparů získáváme větší množství surového helia, ale o nižší čistotě. Je tedy nutná důkladnější purifikace. Vliv kondenzační teploty a tlaku v prvním separátoru na množství a koncentraci helia v surovém heliu je uveden v diagramu 2. [20]

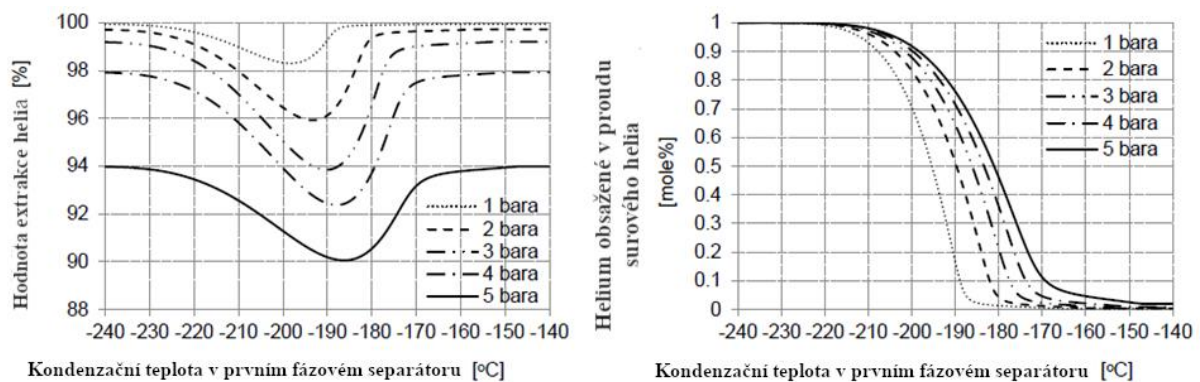
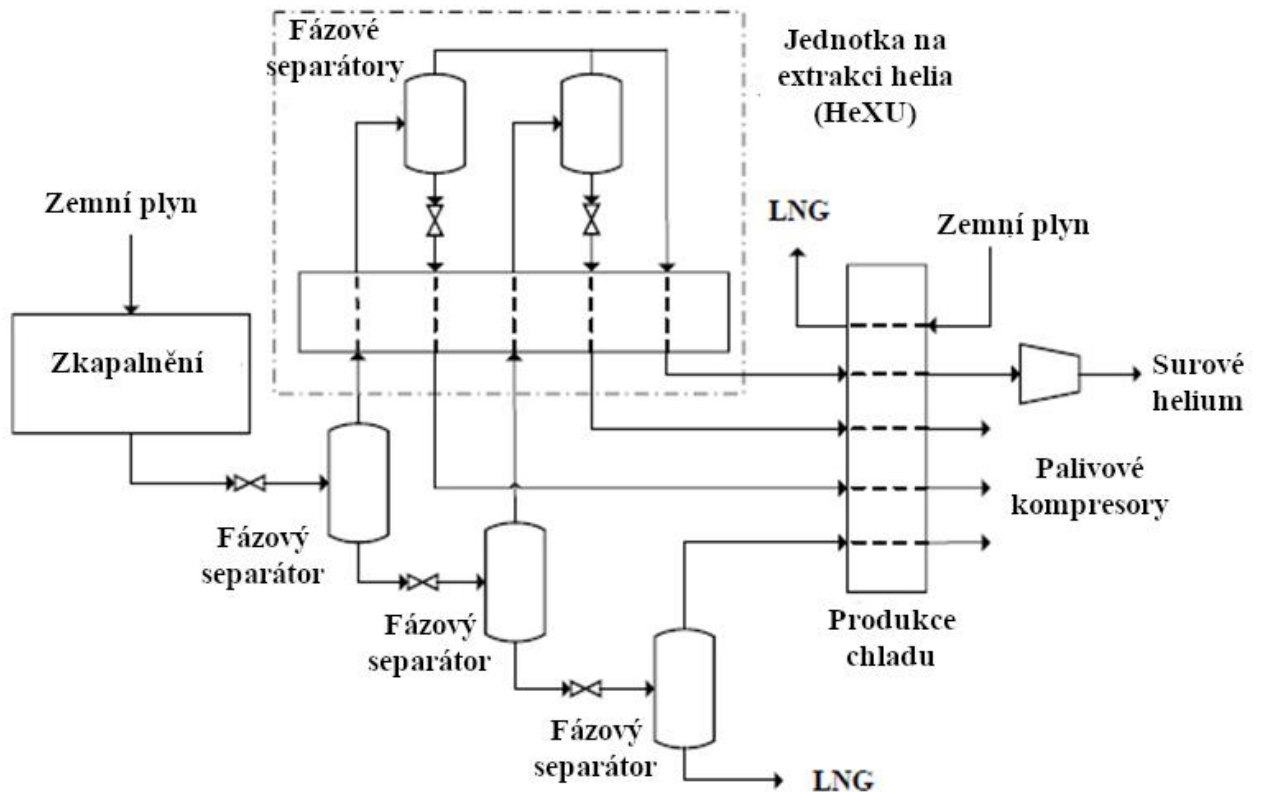


Diagram 2 Procesní parametry surového helia – převzato, upraveno [20]

Snížení tlaku a kondenzační teploty také přináší větší energetickou náročnost při kompresi surového helia a také potřebného externího chlazení heliové extrakční jednotky (HeXU). Je tedy nutné přizpůsobit procesní parametry danému složení zemního plynu tak, aby byl proces a následná purifikace surového helia stále ekonomicky výhodný. Naštěstí je nasnadě jednoduché a funkční řešení tohoto problému, a to jiné uspořádání tlaků při redukci

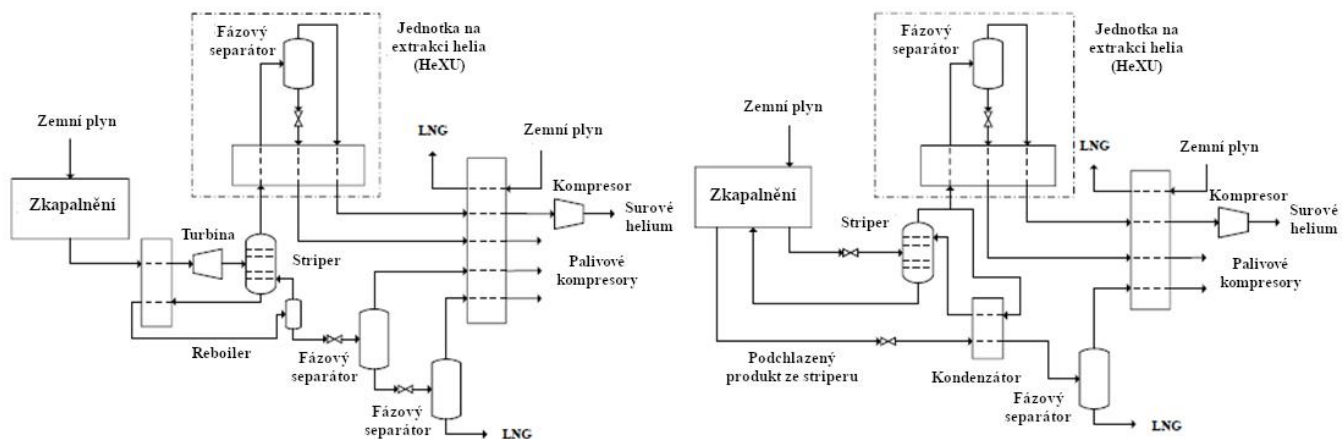
tlaku a využití plynné fáze z druhého separátoru (viz obr. 24). Problémem konfigurace se separátory je však nedostatečná míra separace dusíku z kapalného metanu. Přičemž obsah dusíku je klíčovým parametrem při produkci LNG. [20]



Obrázek 24 Separace surového helia pomocí Joule-Thomsonova jevu – převzato, upraveno [20]

#### 5.1.1.2. Extrakce za využití kryogenní destilace

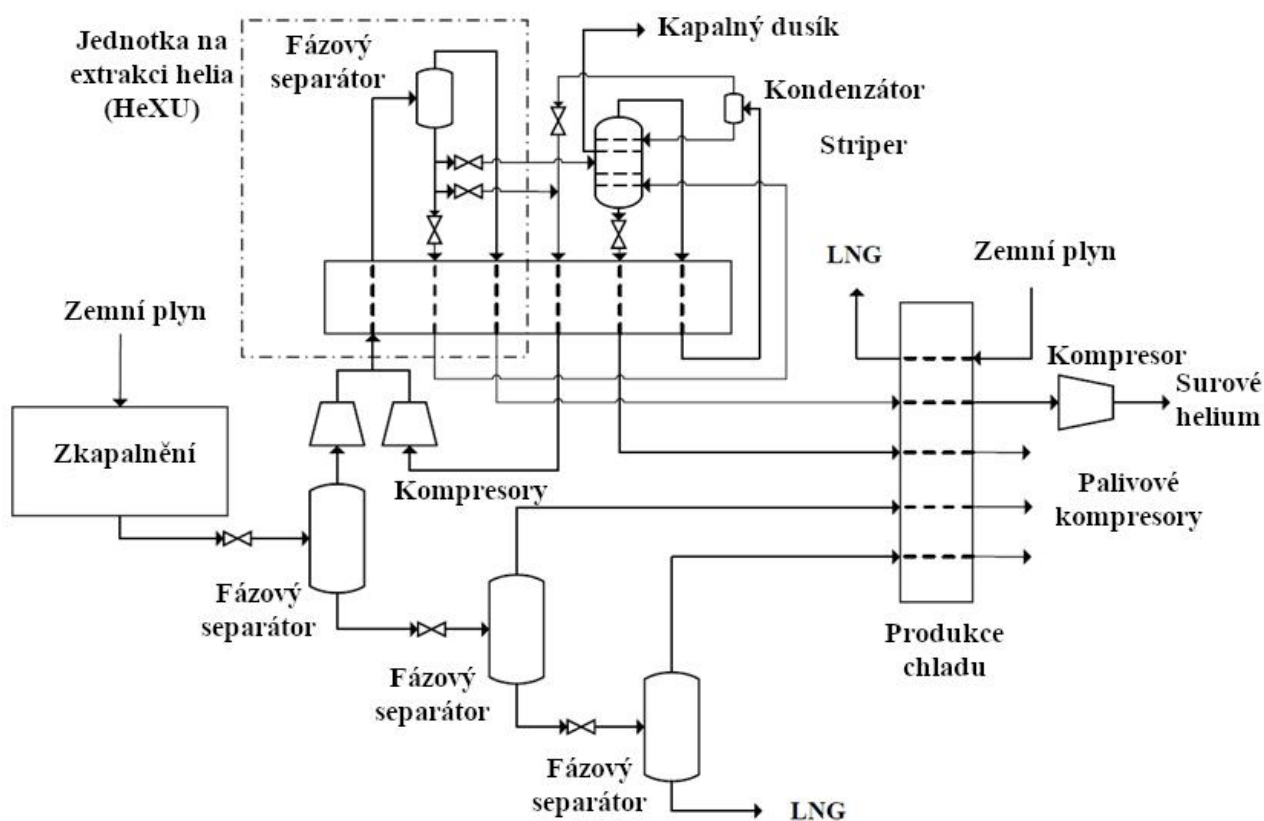
Škrtící trysky a fázové separátory je možné nahradit stripovací destilační kolonou s reboilerem, nebo stripovací destilační kolonou s kondenzátorem (viz obr. 26). Konfigurace s destilační kolonou mají vyšší dělicí účinnost při separaci  $N_2$  a He z LNG, ale vzhledem k chování heliové extrakční jednotky se nic nemění na vztahu tlaku, kondenzační teploty výparů a čistotě helia. [20]



Obrázek 25 Produkce surového helia pomocí striperu a reboileru (vlevo) a pomocí striperu a kondenzátoru (vpravo) – převzato, upraveno [20]

### 5.1.1.3. Kombinovaný proces

Komplikovanější konfigurace kombinující odplynění v separátorech a destilaci (na obr. 26 s kondenzátorem) dosahuje při extrakci helia nejlepších výsledků (až 97 %). Zároveň však dosahuje horšího výsledku v produkci LNG. U tohoto procesu je energetická náročnost extrakce helia nejnižší v porovnání s ostatními uvedenými technologiemi extrakce helia, avšak specifická spotřeba energie výroby LNG je v tomto případě nejvyšší v porovnání s ostatními uvedenými technologiemi.



Obrázek 26 Kombinovaný proces produkce surového helia – převzato, upraveno [20]

Výhodou této konfigurace je opětovné využití proudu plynu opouštějícího HeXU, který stále obsahuje nezanedbatelné množství helia. Tato úprava činí nástřik na HeXU bohatší na helium než při ostatních konfiguracích.

### 5.1.2. Extrakce surového helia z odplynů uvolněných při skladování LNG

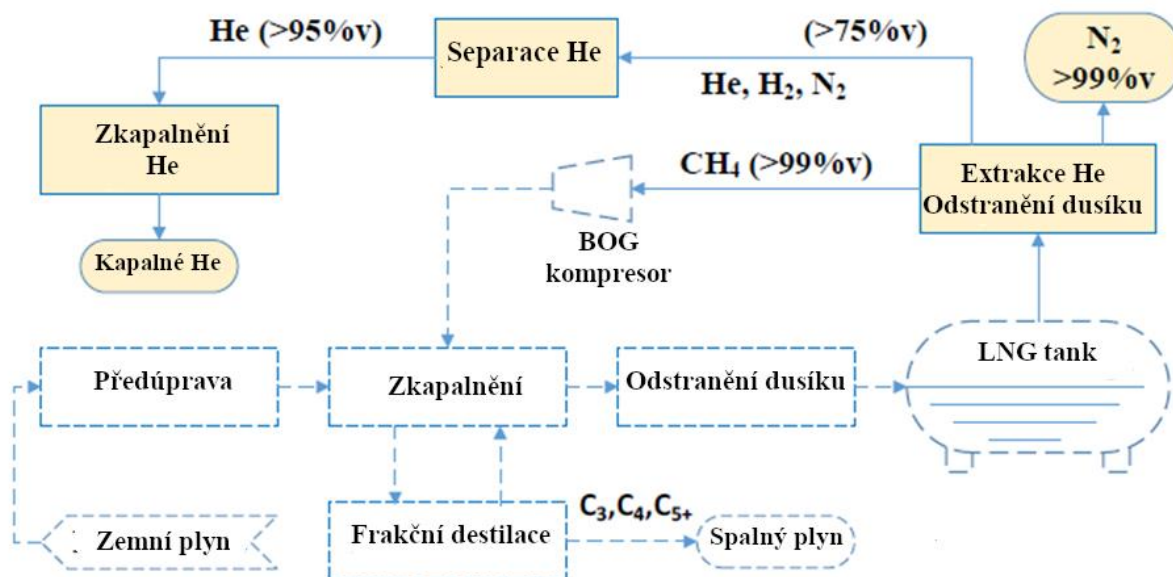
Odplyny uvolňující se při skladování LNG se nazývají *Boil – off gas* (BOG). Tanky na skladování LNG jsou izolovány. Vzhledem k rozdílům teplot uvnitř a vně tanku a s ohledem na ekonomičnost nelze zcela zabránit odparu skladovaného LNG. Postupný mírný nárůst teploty tanku má za následek odpařování níževroucích složek a části metanu z LNG. Odpaření části LNG má za následek zvětšení plynného objemu nad kapalným LNG a tím i zvýšení tlaku uvnitř tanku. Tento tlakový nárůst se řeší znovu-zkapalněním BOGu, jeho spálením, či využitím jako paliva. Opětovné kapalnění je vhodné spíše pro pozemní zkapalňovací stanice, zatímco při přepravě po moři se upřednostňuje využití BOGu jako paliva. [21]

Právě BOG může být řešením pro získávání helia, pokud samotný zemní plyn neobsahuje dostatečný objem helia pro přímou extrakci ze zemního plynu (0,1 až 0,5 mol%). Toto je případ České lidové republiky a Čína tak hledá jiné, nekonvenční zdroje helia. Zdroj [21] uvádí, že zkapalňovací stanice o celkové produkci 3 000 000 m<sup>3</sup> LNG denně vyprodukuje zhruba 4 900 Nm<sup>3</sup>/h odplynu, přičemž BOG obsahuje asi 1 obj% helia a 10 obj% N<sub>2</sub> (viz tab. 3). [21]

<i>složení BOGu</i>	<i>obj % dané látky</i>
metan	88,799
etan	$6,573 \cdot 10^{-3}$
propan	$1,056 \cdot 10^{-5}$
dusík	9,8565
vodík	0,2829
i-C <sub>4</sub>	$7,6203 \cdot 10^{-8}$
n-C <sub>4</sub>	$1,8204 \cdot 10^{-8}$
helium	<b>1,05459</b>

Tabulka 4 Složení BOGu – [21]

Výše uvedená tabulka číslo 4 indikuje snahu o separaci 3 látek z BOGu – metanu, dusíku a helia. Požadavky na čistotu separovaného CH<sub>4</sub> a N<sub>2</sub> jsou minimálně 99 obj% a pro He po dehydrogenaci alespoň 95 obj%. [21] Blokové schéma jednotky pro separaci helia z BOGu je uvedeno na obr. 27.



Obrázek 27 Extrakce helia a odstranění dusíku z BOGu – převzato, upraveno [21]

K separaci helia z plyné směsi obsahující helium existuje vícero technologií. Jako nejčastěji využívané technologie lze uvést membránovou separaci, PSA a kryogenní metodu. Z těchto tří je ekonomicky nejvýhodnější kryogenní separace (na bázi kombinace *kondenzace* a *destilace*) s následnou separací vodíku pomocí adsorpce (PSA). [21] Schéma této jednotky je prezentováno na obr. 28. Teploty varu separovaných složek uvádí tabulka 5.

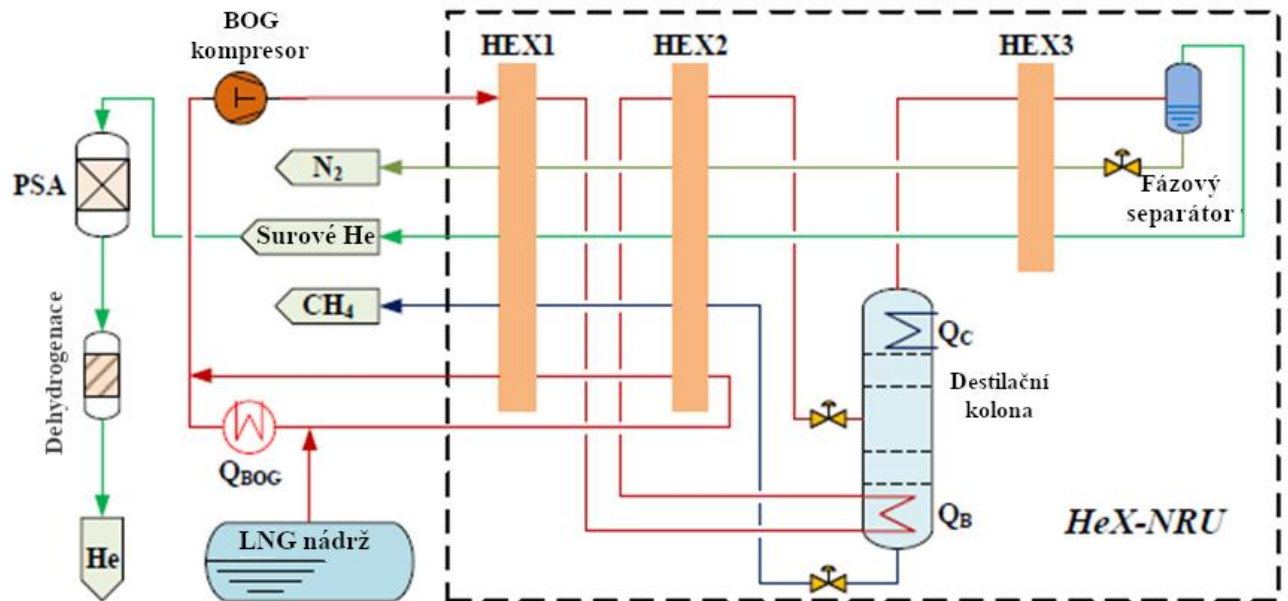
<b>Sloučenina</b>	<b>teplota varu [K] při tlaku 101,325 kPa</b>
CH <sub>4</sub>	111,7
N <sub>2</sub>	77,36
H <sub>2</sub>	20,28
He	4,22

Tabulka 5 Teploty varu CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> a He při tlaku 101,325 kPa - [21]

BOG z LNG tanku postupuje přes sérii výměníků HEX1 A HEX2 do kryogenní destilační kolony. Při destilaci dojde k oddělení CH<sub>4</sub> jako výševroucího produktu v kapalné formě na spodku kolony. Vzniká tak LNG o vysoké čistotě (a nízkém obsahu N<sub>2</sub>) a na hlavě kolony plyná směs N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> a He. Tato plyná fáze je dále vedena z hlavy kolony do výměníku HEX3, kde se ochladí a částečně zcondenzuje druhá výševroucí složka (dusík) a směs pokračuje na fázový separátor, kde dojde k odloučení N<sub>2</sub> v kapalné formě. Kapalný dusík podstoupí redukci tlaku ve škrťací trysce (*Joule – Thomsonův jev*), kde se dále ochladí, a tento chlad je využit k ochlazení BOGu v prvních dvou výměnících HEX1 A HEX2 (stejně tak i CH<sub>4</sub>) a nakonec končí jako plyný dusík o vysoké čistotě.

Z fázového separátoru vystupuje tzv. *surové helium*, plyná směs He, zbytkového N<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>, které je nyní vedeno do PSA jednotky, kde dochází k adsorpci N<sub>2</sub>. Plyn vystupující z PSA obsahuje asi

10 až 20 %  $H_2$ , které je následně odlučováno při dehydrogenaci. Výsledkem je helium o minimálně 95 % čistotě. [21]



Obrázek 28 Schéma procesu separace helia – převzato, upraveno [21]

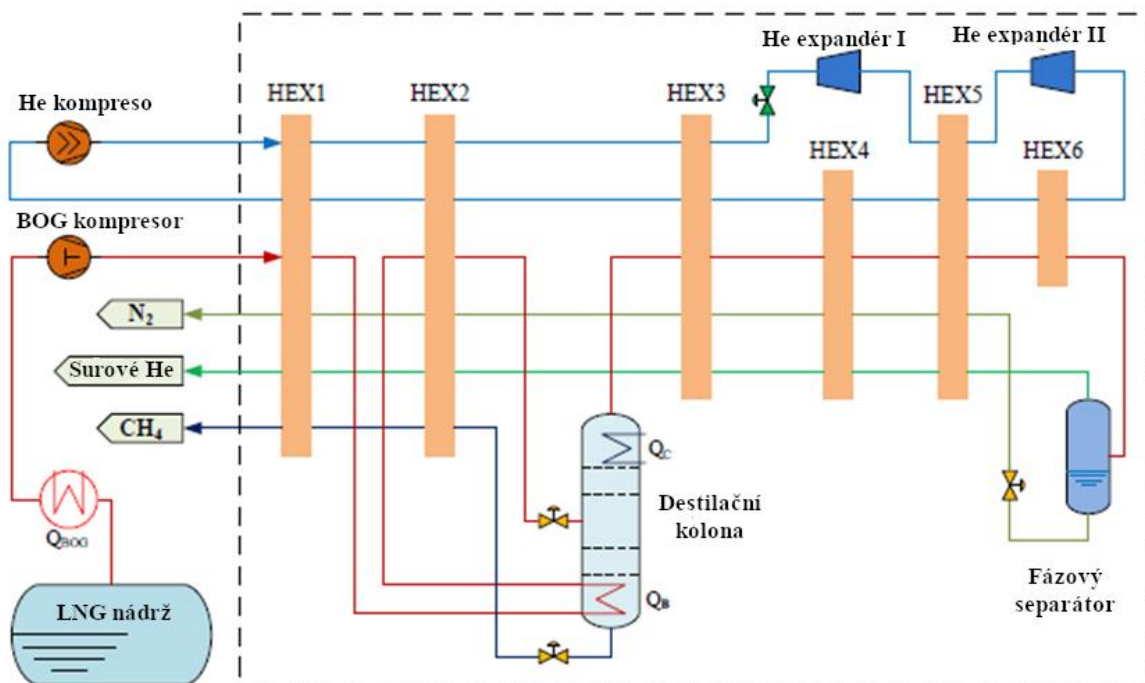
V tabulce 6 jsou uvedeny parametry tohoto procesu dle [21].

produkt	tlak produktu [bar]	průtok	čistota [%]	účinnost separace [%]
surové He	20	2,31 g/s	62	95,3
$CH_4$	5	4 387 $Nm^3/h$	99	100
$N_2$	5	425 $Nm^3/h$	98,7	86,9

Tabulka 6 Účinnost procesu separace He z BOG pomocí destilace a adsorpce - [21]

Účinnost tohoto procesu lze však poměrně jednoduše zvýšit zabudováním reversního Braytonova cyklu. Za účelem podchlazení BOGu na nižší teploty zabudujeme do procesu reversní Braytonův cyklus a jako chladící medium využijeme kapalné helium. Snížení teploty vyústí ve snazší kondenzaci při nižších tlacích, což vede i ke snížení energetických nároků procesu. Schéma takto vylepšeného procesu je prezentováno na obr. 29.





Obrázek 29 Schéma upraveného procesu separace helia pomocí destilace a adsorpce – převzato, upraveno [21]

Parametry a účinnosti takto upraveného procesu dle [21] jsou uvedeny v tabulce 7:

<b>produkt</b>	<b>tlak produktu [bar]</b>	<b>průtok</b>	<b>čistota [%]</b>	<b>účinnost separace [%]</b>
surové He	10	8,676 kg/h	79,45	99,4
CH <sub>4</sub>	3,5	4 387 Nm <sup>3</sup> /h	99	100
N <sub>2</sub>	6	439 Nm <sup>3</sup> /h	99,5	90,68

Tabulka 7 Účinnost upraveného procesu separace He z BOG pomocí destilace a adsorpce - [21]



## 6. TRANSPORT A SKLADOVÁNÍ ZEMNÍHO PLYNU

Transport zemního plynu je nutnou součástí zpracování a distribuce plynu. Proces transportu zemního plynu začíná ihned po vytěžení plynu, kdy je zemní plyn veden tzv. sběrným potrubím (*gathering pipeline*) z vrtu na zpracování. Zemní plyn lze tedy transportovat jak v plynném, tak kapalném stavu. V potrubí je plyn rozváděn ve skupenství plynném, zatímco při lodní, vlakové nebo automobilové přepravě je přepravován ve skupenství kapalném. Důvodem ke zkapalňování zemního plynu je jeho skladnost v kapalném skupenství, kdy zaujímá asi 600x menší objem než ve skupenství plynném.

### 6.1. PŘEPRAVA ZEMNÍHO PLYNU POTRUBNÍ SÍŤ

Přeprava zemního plynu pomocí potrubí je v momentě, kdy již potrubní síť existuje, jednodušší a méně nákladná. Dálkové plynovody sestávají z ocelového (popř. měděného) potrubí o vnitřním průměru 800 až 1 400 mm. Spoje jsou realizovány pomocí svarů, které jsou kontrolovány vizuálně a pomocí ultrazvuku, nebo rentgenu. V dálkových plynovodech je tlak obvykle cca 6,1 až 10 MPa.

Požadovaný tlak je zajišťován v pravidelných intervalech (zhruba každých 100 km) v kompresních a měřících stanicích, kde je kompenzován pokles tlaku v důsledku tlakových ztrát. Většinou je potrubí vedeno pod zemí. V případě neekonomičnosti umístění potrubí pod zem, nebo je – li vyžadován přístup k potrubí, je potrubí vedeno nad zemí.

Transportní potrubí na zemní plyn dělíme do tří základních podskupin.

- Sběrné potrubí

Jedná se o malé potrubí transportující surový zemní plyn a ropu při nízkém tlaku z vrtu na zpracování.

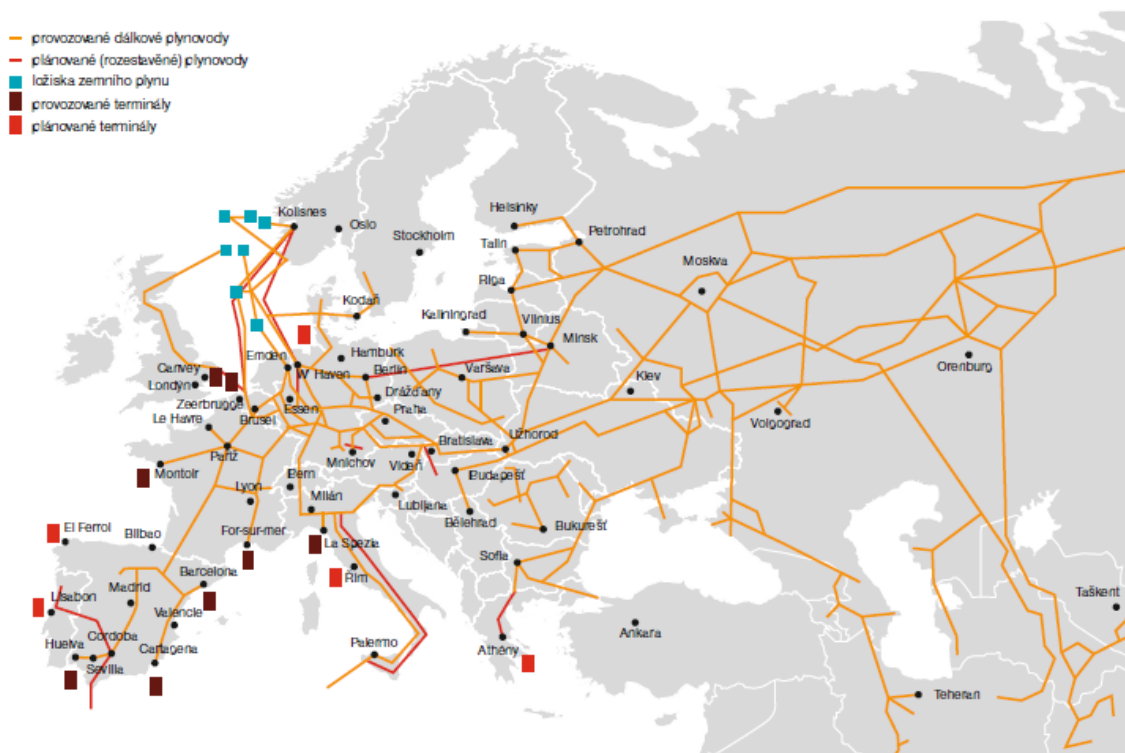
- Vnitrostátní a mezistátní potrubí

Přechod hranic jednotlivých států doprovází tzv. předávací stanice. Zde dochází ke kontrole množství a kvality plynu. Z mezistátních plynovodů se v předávacích stanicích odebírá plyn do vnitrostátních plynovodů. Zároveň dochází ke změně specifikace potrubí pro vnitrostátní potrubní síť, a to na vnitřní průměr 80 až 700 mm. Přeprava probíhá při tlaku 4 až 6,1 MPa.

- Distribuční potrubní síť

Cílem této sítě potrubí je transport zemního plynu od regionálního distributora ke koncovým zákazníkům. Do domácností vstupuje plyn o nízkém tlaku (*maximálně 5 kPa*) potrubím o maximálním vnitřním průměru 80 mm. Pokud je spotřebitel vybaven vlastním regulátorem tlaku, je možné dodávat plyn i o středním tlaku (*5 kPa až 0,4 MPa*). Velkooběratelé mohou odebírat plyn také rovnou z vysokotlakého vnitrostátního rozvodu. [22]; [23]; [24]; [25]

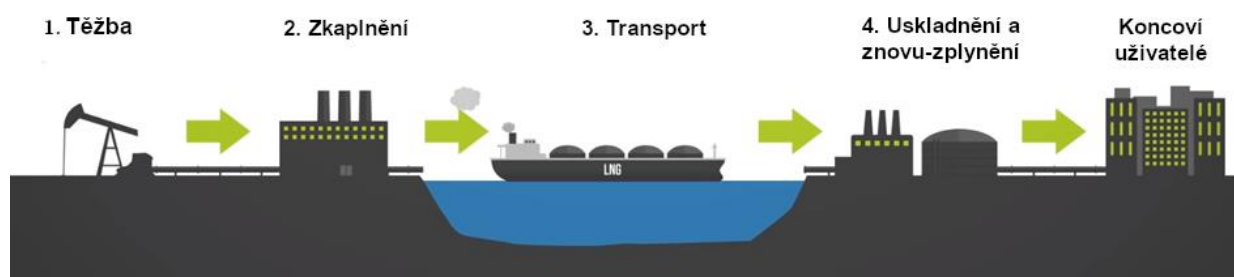
Schéma provozovaných a plánovaných evropských plynovodů a terminálů LNG je prezentováno na obr. 30.



Obrázek 30 Evropské plynovody – převzato z [25]

## 6.2. PŘEPRAVA LNG

Zkapalnění zemního plynu umožňuje přepravu zemního plynu i z míst, odkud by bylo neekonomické, nebo přímo nemožné zemní plyn přepravovat v plynné formě. Technický vývoj tak umožnil například zaoceánskou lodní přepravu, ale také přepravu po souši tam, kam nevede potrubní systém. K přepravě mezi místem těžby a zpracování a místem využití zemního plynu se často používají tankery, které mají kapacity obvykle v řádu statisíců  $m^3$ . Obvykle je zkapalněný zemní plyn z tankerů po přepravě opětovně přečerpán, uskladněn a dle potřeby znovu zplyněn a rozveden potrubním systémem. [23]; [24] Schéma systému s LNG je uvedeno na obrázku 31.



Obrázek 31 Přeprava LNG pomocí tankerů –převzato, upraveno [24]

Do míst, kam není zaveden potrubní systém, se LNG dopravuje vlakovou, nebo kamionovou dopravou. Zde je zkapalněný zemní plyn následně přečerpán do nádrže, uskladňován, dle potřeby zplyněn ve zplyňovací jednotce a rozveden ke koncovým spotřebitelům. Schéma systému dopravy LNG kamiony je uvedeno na obr. 32. Obr. 33 pak ukazuje schéma vlakové přepravy LNG.



Obrázek 32 Kamionová přeprava LNG – převzato, upraveno [26]



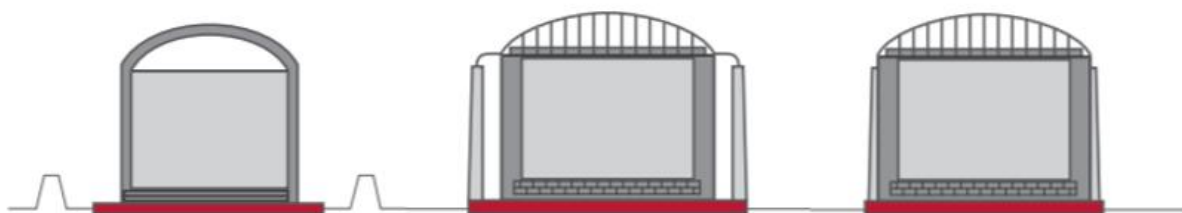
Obrázek 33 Vlaková přeprava LNG – převzato, upraveno [26]

## 6.3. USKLADNĚNÍ LNG

Zkapalněný zemní plyn se skladuje za normálního tlaku. Je tedy nutné udržet teplotu  $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aby zemní plyn zůstal v kapalném skupenství. To představuje značnou technologickou výzvu. Obecně lze rozdělit nádrže na skladování LNG na podzemní a nadzemní. [6]

### 6.3.1. Nadzemní kryogenní nádrže

Hojně využívaný způsob uložení LNG je právě v nadzemních nádržích. Nádrže jsou vyráběny buď ocelové, z předepjatého betonu, nebo hybridní kombinací betonu a oceli. Nadzemní nádrže se vyrábí v tzv. jedno, dvou a plně – kontejnmentovém provedení (viz obr. 34). [6]



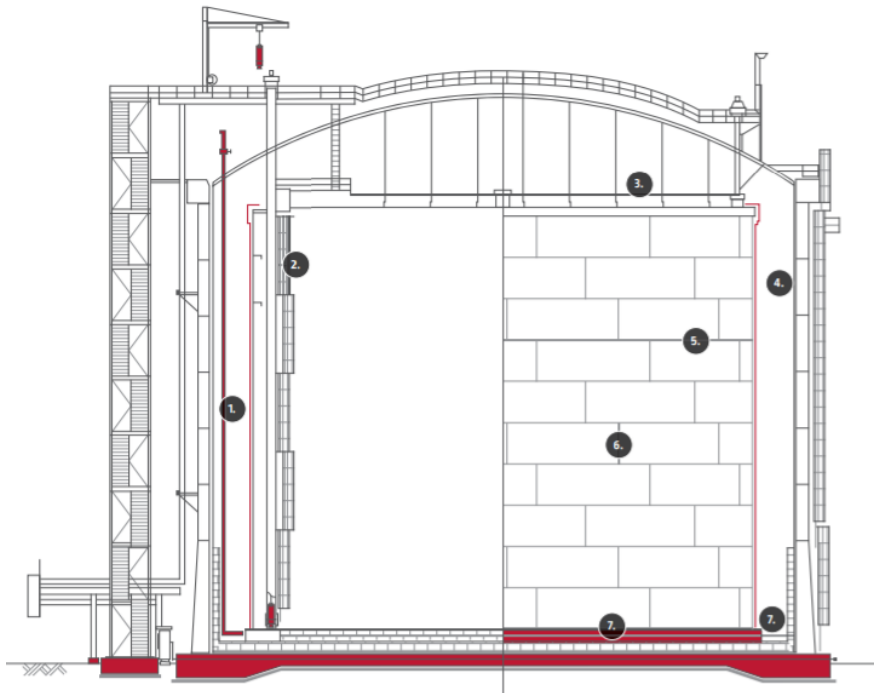
Obrázek 34 Zleva jedno, dvou a plně – kontejnmentové provedení nádrže na LNG – převzato, upraveno [27]

#### 6.3.1.1. Ocelové nadzemní nádrže

Ocelové nádrže jsou obecně používány pro účely vyrovnávání rozdílů v poptávce po energii, ale také pro běžné skladování LNG. Jelikož nerezová ocel je drahou záležitostí, využívá se vnitřní vrstva z 9-ti procentní niklové oceli. Vnitřní stěna je obalena perlitovou izolací a venkovní stěnu pro jedno – kontejnmentovou nádrž tvoří plášť z uhlíkové oceli. Střecha nádrže je tvořena taktéž z uhlíkové oceli.

Dvou – kontejnmentové nádrže mají oproti jedno – kontejnmentové variantě dvojitou stěnu. Druhá stěna je vyrobena z betonu a prostor mezi stěnami je vyplněn izolací. Jedná se zároveň o nejběžnější ze tří výše zmíněných možností provedení. Dosahuje lepších výsledků a

bezpečnosti než jedno – kontejnmentové nádrže a je zároveň levnější, než plně – kontejnmentové řešení. Na obrázku 35 uvádím technologicky nejsložitější plně – kontejnmentovou nádrž. [6]



Obrázek 35 Plně-kontejnmentová nádrž na LNG– převzato z [27]

- 1 – Tenká ochranná vrstva mezi izolací vnitřního tanku a betonem. Přepážka je vyrobena z uhlíkové oceli.
- 2 – Vnitřní potrubí z nerezové oceli pro čerpání LNG do nádrže a z nádrže.
- 3 – Závěsná plošina
- 4 – Vnější stěna nádrže vyrobena z předepjatého betonu. Mezi vnitřní a vnější nádrž je vložena izolace. Střeška tanku může být vyrobena z niklové oceli, nebo předepjatého betonu.
- 5,6 – Vnitřní stěna vnitřního tanku vyrobena z 9-ti procentní niklové oceli.
- 7 – Izolace podstavy nádrže. Nádrž je umístěna na betonové patce a součástí podstavy jsou také prvky elektrického vytápění nádrže. [6]; [27]

#### 6.3.1.2. Betonové nadzemní nádrže

Betonové nadzemní nádrže se používají od roku 1968 a to i k zadržování kapalného kyslíku, který je těžší i studenější než LNG. Nádrže se konstruují z předepjatého betonu a je možná je stavět nadzemní, částečně uložené v zemi, nebo podzemní. Vnitřní stěna nádrže může být obalena izolací a oddělena od kryogenní kapaliny pomocí membrány (kovové listy), ale také tak, že beton je v přímém kontaktu s uskladňovanou kryogenní kapalinou (např. LNG). Jeli předepjatý beton správně připravený, nedochází při kontaktu s kryogenní kapalinou ke změně jeho mechanických vlastností. [6]

## 6.3.2. Podzemní kryogenní nádrže

Možnosti skladování látek při kryogenních teplotách jsou v podstatě tři. Jedná se o betonové či ocelové nádrže uložené v zemi, nádrže v dutině ve zmrzlé zemi a nádrže v důlních jeskyních.

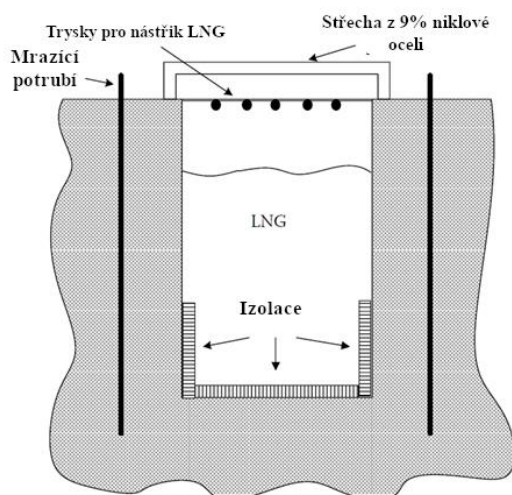
### 6.3.2.1. Betonové a ocelové nádrže uložené v zemi

Tento způsob je obdobný nadzemním nádržím, ale je třeba řešit tlak zeminy obklopující nádrž. Tato skutečnost se odráží v tloušťce a konstrukci stěn nádrže. Nádrž lze postavit tak, že jáma v okolí nádrže je využívána jako externí kontejnment pro případ havárie či úniku kapaliny, nebo naopak jako mechanická opora nádrže. Takové nádrže jsou instalovány například v Ohgishimě v Tokiu a dosahují kapacity asi 200 000 m<sup>3</sup> kapalného LNG. Nádrže jsou zapouštěny kompletně pod zem. Tloušťka stěny nádrže o průměru 78 m je 2,2 m. Střecha nádrže musí nést svou vlastní tíhu 15 000 tun a také tíhu 40 000 tun země. Po obvodu dosahuje klenutá střecha tloušťky 2,5 m a zužuje se na tloušťku jednoho metru uprostřed nádrže. Zem obklopující nádrž je protkána otopným systémem zabraňujícím mrznutí zeminy. [6]

### 6.3.2.2. Nádrže ve zmrzlé zemi

Nádrže ve zmrzlé zemi jsou již historickým řešením uskladňování LNG. Tento princip byl používán hlavně v prvních závodech vyrábějících LNG a dnes se již nepoužívá. Schéma takového typu nádrže je uvedeno na obr. 36.

Před uskladněním je třeba nástřikem LNG ochladit vnitřek nádrže. Okolní půda dosahuje stabilní teploty v závislosti na geologickém složení a vlhkosti i několik let, zatímco střecha nádrže stabilní teploty dosáhne poměrně záhy. Nádrž je zevnitř izolována a okolní půda je protkána mrazicím potrubím. [6]



Obrázek 36 Schéma nádrže ve zmrzlé zemi – převzato, upraveno [6]

### 6.3.2.3. Nádrže v důlních jeskyních

Tento způsob uskladnění se obdobně jako nádrže ve zmrzlé zemi v současnosti komerčně nevyužívá. Byly však provedeny experimenty a doložena zadržovací doba pro LNG v délce až 10 – ti týdnů. Zmíněný experiment byl proveden v roce 1983 v Belgii a jednalo se o jílovitou jeskyni o průměru 3 m a délce 30 m nacházející se 23 m pod povrchem.

Stěny jeskyně mohou být vylity betonem, nebo v přímém kontaktu s uskladňovanou kapalinou. [6]

## 7. SATELITNÍ ZPLYŇOVACÍ STANICE

Satelitní zplyňovací stanice jsou jedním z progresivních řešení pro zajištění spolehlivé dodávky tepla a elektrické energie do oblastí, kam nesahá potrubní síť. Tyto relativně jednoduché, ale zároveň efektivní jednotky mohou sloužit jako hlavní, či záložní a doplňkové zdroje pro odlehlé obydlené oblasti, a to jak pro průmyslovou, tak civilní potřebu. Stanice se skládají z kryogenních skladovacích tanků orientovaných dle potřeby vertikálně či horizontálně a vypařovačů zajišťujících zplynění LNG. Stanice je vybavena také chytrým dálkovým ovládacím a kontrolním systémem zajišťujícím hladký chod. Následuje odorizace plynu a lokální rozvod plynu k cílovým spotřebitelům. Dodávka LNG je realizována v objemech dle potřeby, a to buď vlakovou, automobilovou, nebo kombinovanou dopravou. [5]

### 7.1. VYPAŘOVÁKY

#### 7.1.1. Vypařovačky ohřívané okolním vzduchem

Nejběžněji využívanými vypařovačky u projektů realizovaných společnostmi Chart Industries, jejíž projekty jsou zmiňovány níže, jsou vypařovačky, kde potřebné teplo k odpaření je odbíráno z okolního prostředí (tzv. *ambient air vaporizers*). Základem těchto vypařovaček jsou žebrované hliníkové trubkové profily vlastní patentované konstrukce, které napomáhají přenosu tepla z okolí a předávají jej chladnějšímu LNG proudícímu v trubkách. Pro vysokotlaké nebo korozní aplikace se využívá i nerezová ocel či monel.

Tento v podstatě bezúdržbový typ vypařovaček je vhodný pro regasifikaci LNG, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> a mnoha dalších kryogenních kapalin. Tento typ vypařovaček od společnosti Chart Industries dosahuje výtěžnosti při regasifikaci LNG od 51 do 3387 Nm<sup>3</sup>/h (20 °C, 75 % vlhkost, 15 barů, 8 hodin provozu).

Pro dočasná a nouzová řešení lze využít i mobilní verze vypařovaček. [28]



Obrázek 37 Vypařovačky ohřívané okolním vzduchem – převzato z [28]

Pro zplyňovací stanice větších objemů se využívají tzv. *Supergap™ Ambient Vaporizers* od firmy *Thermax*, které díky 101,6 mm široké mezeře mezi žebrováním umožňují více než 500



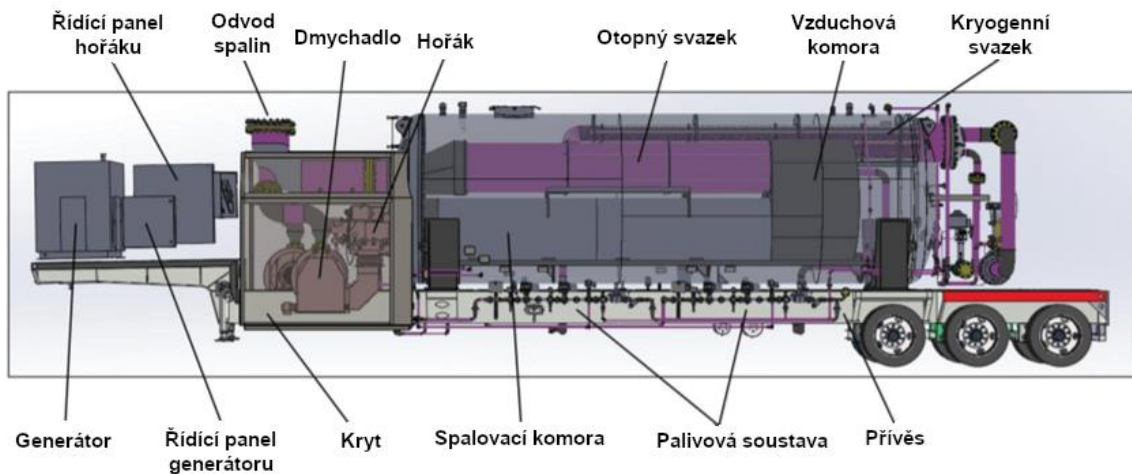
hodin nepřetržitého provozu bez nutnosti odmražení vypařováku. Pro kontinuálně pracující stanice a dlouhodobé aplikace existuje pro malé i velké objemy systém střídání produkujících a odmrazujících se vypařováků.



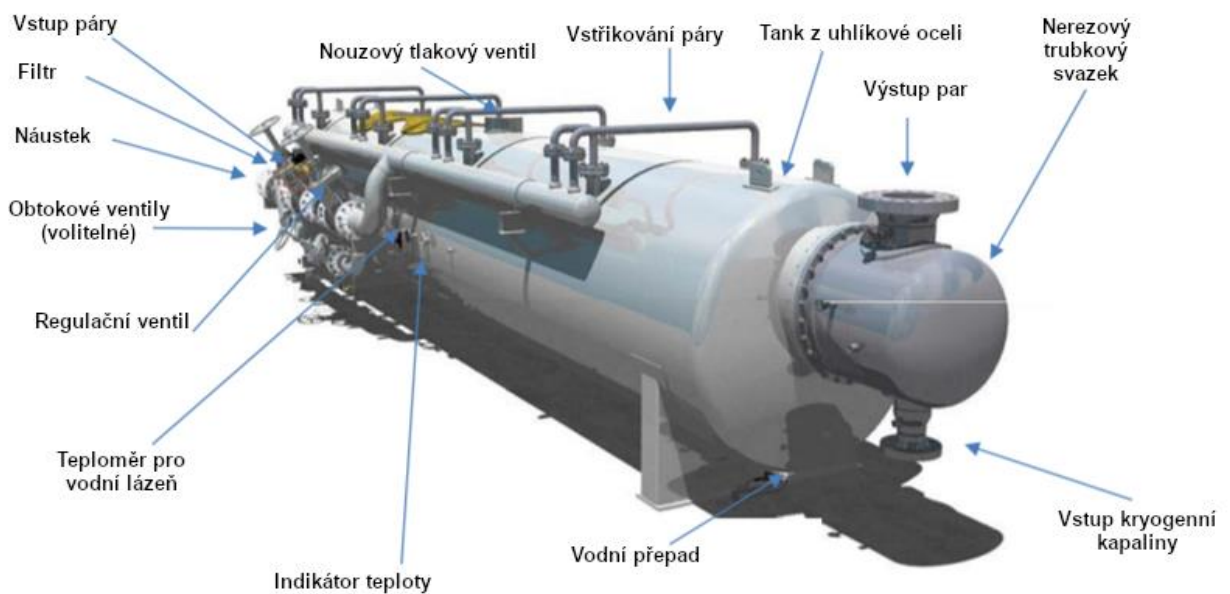
Obrázek 38 Thermax Thermafin Supergap Ambien Vaporisers – převzato z [28]

### 7.1.2. Vypařováky s duplikátorem

Při některých aplikacích je vhodné využít k odpaření LNG zbytkové teplo z jiných procesů. Například odpadní teplo z přilehlých elektráren, elektrický ohřev, nebo například ohřev parou či spalováním zemního plynu. Pro aplikace o větších výkonech jsou vhodné vypařováky s vodní lázní (tzv. *water bath vaporizers*). Lázeň je udržována na konstantní teplotě pomocí spalin (obr. 39), elektrickým ohřevem vody, nebo vstříkem páry do lázně (obr. 40). Při ohřevu spalinami proudí kryogenní kapalina ocelovými trubkami ponořenými v lázni, která je nepřímo vyhřívána vyhřívací trubkou, ve které proudí spaliny a předávají teplo lázni ohřívající kryogenní kapalinu, která se následně odpařuje. Tento typ vypařováku je schopen přejít z chladného stavu do plného nasazení do deseti minut a v nabídce jsou také mobilní verze usazené na přívěs (obr. 39). [29]



Obrázek 39 Mobilní vapařovák s vodní lázní vyhřívanou spaliny – převzato, upraveno [30]



Obrázek 40 Vapařovák s vodní lázní vyhřívanou vstřikem vodní páry – převzato, upraveno [31]

### 7.1.3. Vapařovák s cirkulujícím otopným médiem

Tento typ vapařováků nabízí širokou možnost volby konfigurace. Je možné použít otopné médium jedenkrát v otevřeném okruhu, či jej cirkulovat v uzavřeném okruhu. Kryogenní kapaliny lze tedy vapařovat například říční vodou, ale lze užít také uzavřenou cirkulační smyčku s vodným roztokem glycolu nebo samotného glykolu pro prevenci zamrznutí média. Ochlazené otopné médium lze dále využít pro externí chlazení. Tyto vapařováků pracují buď s tzv. chladným, nebo ohřátým médiem. V případě, že pracují s chladným médiem jsou většinou součástí již existujícího vodního chladicího systému. Cirkulační vapařováků pracující s tzv. ohřátým médiem používají uzavřený cirkulační okruh a k ohřevu média používají dodatečné zařízení. Ohřívací médium, které předalo teplo kryogenní kapalině v trubkách, se opět vrací na ohřev do ohříváče. Pro zlepšení přenosu tepla se standardně užívá protiproudá konfigurace výměníku tepla. [32] Na obrázku 41 je prezentována fotografie instalovaného cirkulačního vapařováků.





Obrázek 41 Cirkulační vypařovák – převzato z [32]

## 7.2. VYUŽITÍ SATELITNÍCH ZPLYŇOVACÍCH STANIC VE SVĚTĚ

Jak již bylo uvedeno v úvodu kapitoly, satelitní zplyňovací stanice jsou jedním z progresivních řešení pro zajištění spolehlivé dodávky tepla a elektrické energie do oblastí, kam nesahá potrubní síť. Motivace pro stavbu satelitních zplyňovacích stanic je tak poměrně značná. Tyto stanice tak najdeme v mnoha zemích po celém světě, v Kanadě, ale také Norsku, USA, Rusku, Peru atd. Následující oddíl popisuje využití zplyňovacích stanic v Kanadě v odlehlých oblastech.

### 7.2.1. Kanada

Kanada je čtvrtým největším producentem a šestým největším vývozcem zemního plynu. [33] Zemní plyn obstarává až 9,4 % výroby elektrické energie v celé zemi. Největší podíl má v provincii Alberta, kde obstarává až 46,3 % energetického mixu [33]. Značný podíl (39,2 %) má i v provincii Saskatchewan. Hlavním způsobem přepravy zemního plynu je samozřejmě potrubní síť, která dopravuje ke koncovým spotřebitelům více jak 99 % požadovaného plynu. Avšak stále zde máme 1 % odběratelů, ke kterým se potrubní síť nedostane.

V přibližně třech stovkách komunit situovaných na odlehlých a nepřístupných místech napříč Kanadou žije asi 200 000 lidí, kteří jsou závislí na alternativních přísunech energií. Tyto komunity se často nachází v krásné a divoké kanadské přírodě a je proto nutné řešit ekonomickou i ekologickou zátěž těchto oblastí. Nezřídka jsou komunity odkázány na diesellové generátory nebo topný olej. Toto řešení je sice funkční, ale drahé a produkuje nezanedbatelné množství emisí. Cenu zvedají také náklady na dopravu nafty nebo topného oleje do odlehlých oblastí. Například pro komunity v Ontariu, které jsou závislé na naftě, to znamená zhruba 10x vyšší cenu za energii, než je průměrná cena energetického mixu v provincii.

V roce 2018 kanadská vláda poskytla 220 milionů kanadských dolarů na přechod těchto odlehlých komunit na tzv. *čistou energii*. Tento fond je profilován na podporu větrné, solární

a bio energie i přes to, že odlehlé komunity produkují asi jen 0,3% [34] emisí Kanady. Čistá energie je v některých obdobích však nedostatečná a je nutné užívat i záložní zdroje energie. Výhodným řešením by přitom mohlo být právě LNG, které by poskytovalo finančně dostupný a spolehlivý zdroj energie. Již dnes přitom existují komunity, ve kterých se LNG stalo hlavním energetickým zdrojem. Jako příklady takových komunit lze uvést *Inuvik*, *Anahim Lake* a *Whitehorse*. [34]

Konkrétně v Inuviku energie získaná ze zemního plynu nahrazuje polovinu dříve využívaného diesellového zdroje a přináší snížení emisí skleníkových plynů o 25% při současných 2% úsporách. Zkapalněný zemní plyn se dováží automobilovou dopravou z Britské Kolumbie a pro nejhroší případy je oblast zajištěna diesellovou rezervou. [35]

Cesta pro LNG se otevírá také v podobě využití coby záložních zdrojů energie v obdobích, kdy jiné elektrárny, například hydroelektrárny, nejsou provozuschopné nebo jsou nedostačující. Záložní diesellové elektrárny se proto s výhodou nahrazují LNG stanicemi, které přináší emisní i finanční úspory. Navíc jsou tišší a efektivnější než diesellové generátory. Poskytují tak náhradu v měsících krutých zim, nebo v obdobích sucha, kdy hydroelektrárny nejsou provozuschopné. V posledních letech dochází k propojení s akumulátory, aby bylo možné ukládat přebytky energie a zároveň lépe vyrovnávat poptávku s nabídkou a zvýšit bezpečnost sítě. [34]; [35]

Jako příklad konkrétního projektu lze uvést satelitní stanici na LNG od firmy CHART, která je v provozu od roku 2014 v Severozápadních teritoriích (viz obr. 42). Cílem projektu bylo nahrazení zemního plynu dříve přiváděného do stanice z vrtu, který byl v provozu mezi roky 1999 a 2012. Alternativním zdrojem zemního plynu pro stanici dříve fungující na plynný zemní plyn se tedy mělo stát právě LNG.



Obrázek 42 Zplyňovací stanice v Severozápadních teritoriích v Kanadě – převzato z [5]

Tato zakázka byla první zakázkou na zplyňovací stanici v severní Kanadě a měla být schopna dodat až 1 800 m<sup>3</sup>/h zemního plynu. Zplyňovací stanice je v provozu 24/7/365 a sestává ze dvou skladovacích tanků, každý o objemu 18 000 galonů. Celková instalovaná

skladovací kapacita byla tedy asi 136 275 litrů LNG, přičemž systém byl již předem připraven k dodatečné instalaci 3. tanku (rovněž o objemu 18 000 galonů). Vypařovací jednotky využívají odpadní teplou vodu z elektrárny. S předpokládaným maximálním odběrem 1 800 m<sup>3</sup>/h má tedy stanice zásoby LNG zhruba na 45 hodin provozu, ale je samozřejmě vybavena systémem, který umožňuje plnění skladovacích tanků při současné produkci plynného zemního plynu (tzv. *offloading skid*).[5]

## 8. VYUŽITÍ ZEMNÍHO PLYNU V ENERGETICE

Zemní plyn je nejčistší z fosilních paliv a je zároveň také palivem s mnohostranným využitím. Zemní plyn se užívá k výrobě elektrické energie, k topení, vaření a také k pohonu motorových vozidel. Velikým přínosem je jeho ekologičnost ve srovnání s ostatními fosilními palivy. [36]

	<b>zemní plyn</b> [mg/MJ]	<b>topný olej</b> [mg/ MJ]	<b>koks</b> [mg/ MJ]	<b>hnědé uhlí</b> [mg/ MJ]
<b>popílek</b>	0,6	50,4	309,2	608,4
<b>oxid siřičitý</b>	0,3	426,7	398,9	1 129,4
<b>oxid uhelnatý</b>	9,4	13,9	1 717,6	3 146,9
<b>vyšší uhlovodíky</b>	3,8	9,7	381,7	699,3

Tabulka 8 Srovnání škodlivin vznikajících spalováním fosilních paliv v mg/MJ - [36]

Při spalování zemního plynu se uvolňuje podstatně menší procento škodlivin než při spalování ostatních fosilních paliv (viz tabulka 8). Také vzhledem k emisím  $CO_2$  je zemní plyn ekologičtější než ostatní fosilní paliva. V tabulce 9 je uvedeno množství  $CO_2$  uvolňované při spalování vybraných fosilních paliv. Při spalování zemního plynu (zemní plyn je v podstatě téměř čistý metan) se uvolňuje zhruba 50–55 g/MJ oxidu uhličitého. Je třeba poznamenat, že metan je skleníkovým plynem.[37]

<b>antracit</b> [g/MJ]	<b>lignit</b> [g/MJ]	<b>nafta</b> [g/MJ]	<b>benzín</b> (bez etanolu) [g/MJ]	<b>zemní plyn</b> [g/MJ]
99	93	70	68	55

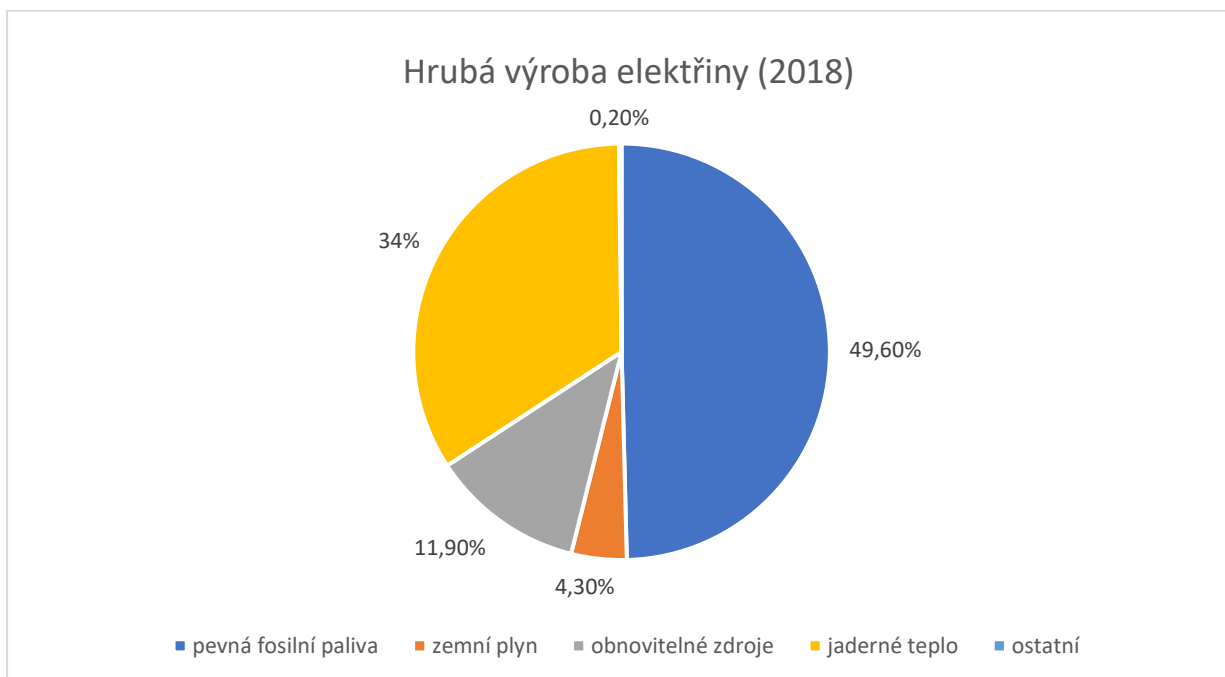
Tabulka 9 Množství uvolněného oxidu uhličitého při spalování vybraných fosilních paliv – zdroj [37]

Zemní plyn se užívá nejen k výrobě elektrické energie, ale také z větší části k výrobě tepla. Důležitou vlastností zemního plynu je také jeho výhřevnost. Ta se pohybuje okolo 33,5 MJ/kg. Jak si zemní plyn stojí v porovnání s ostatními fosilními palivy je znázorněno v následující tabulce. Hodnoty výhřevností materiálů jsou orientační a závislé na více faktorech (např. vlhkosti materiálu, ložisku uhlí nebo zemního plynu apod.). Data jsou čerpána z publikace SEI (Státní energetická inspekce) a platná pro Českou republiku.

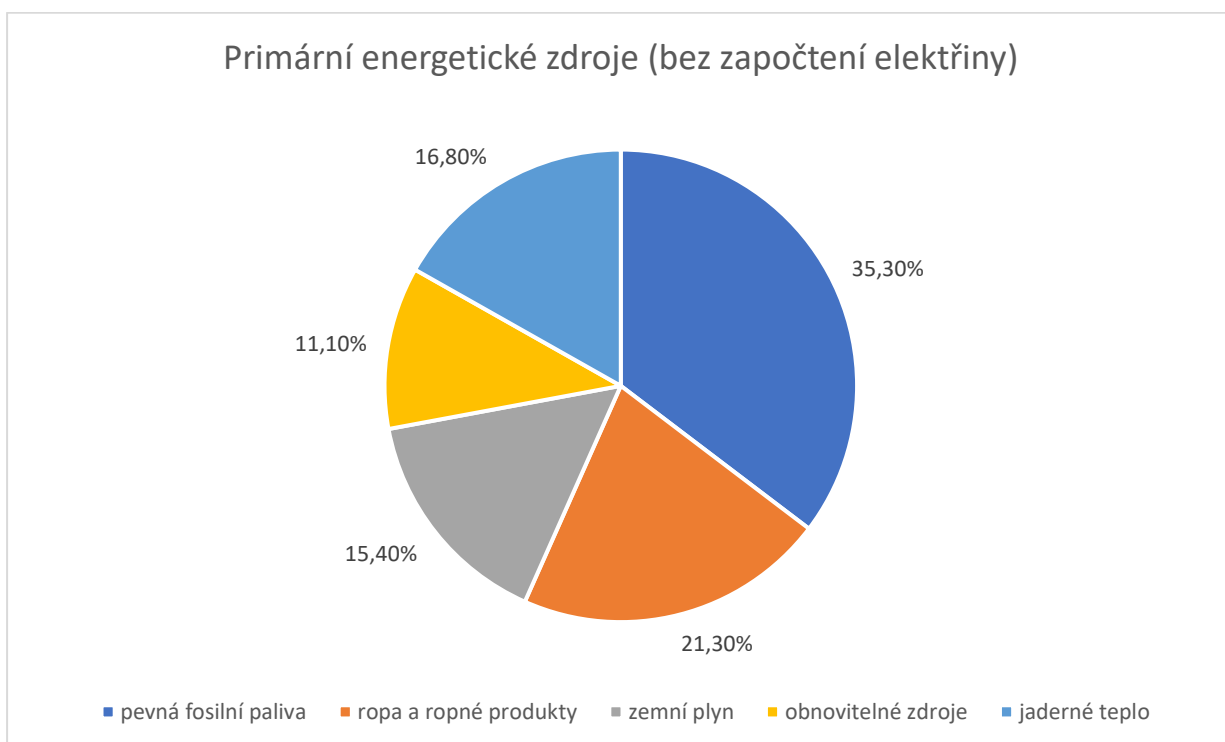
<b>komunální odpad</b> [MJ/kg]	<b>dřevo palivové</b> (20% vody) [MJ/kg]	<b>obilná sláma</b> (10% vody) [MJ/kg]	<b>hnědé uhlí</b> tříděné (Most) [MJ/kg]	<b>černé uhlí</b> energetické (Ostrava) [MJ/kg]	<b>zemní plyn</b> [MJ/m <sup>3</sup> ]	<b>motorová nafta</b> [MJ/kg]
9,12	14,62	15,5	17,18	29,21	33,48	42,61

Tabulka 10 Výhřevnost paliv – zdroj [38]

Následující grafy 3 a 4 ukazují procentuální zastoupení zemního plynu při výrobě elektřiny v energetickém mixu v České republice. Data jsou platná pro rok 2018 a čerpána ze *Souhrnné energetické bilance České republiky (únor 2020)* a *Státní energetické koncepce ČR (2015)*.



Graf 2 Relativní podíl jednotlivých paliv na hrubé výrobě elektřiny 2018 – zpracováno dle [39]



Graf 3 : Relativní podíl jednotlivých paliv na celkových primárních energetických zdrojích (bez započtení elektřiny) 2018 – zpracováno dle [39]

## 9. VYUŽITÍ LNG V DOPRAVĚ

Díky svým vlastnostem a čistotě spalování je zkapalněný zemní plyn považován za čisté fosilní palivo s významným omezením ekologického dopadu vzhledem k ostatním fosilním palivům (vyjma vodíku a amoniaku) a může se tak uplatnit nejen jako palivo v energetice, ale také v dopravě – a to především lodní, ale také automobilové a železniční.

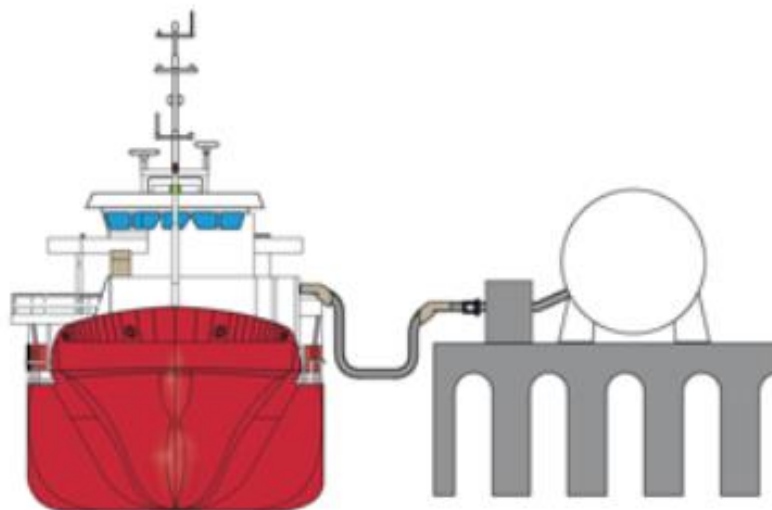
### 9.1. LODNÍ DOPRAVA

V souvislosti s lodní dopravou je důležitým pojmem anglické slovíčko *bunkering*. Jedná se o termín zahrnující způsob doplňování paliva pro vlastní spotřebu lodi a rozvod paliva do zásobních nádrží. V případě LNG je proces plnění a skladování navíc zkomplikován nutností kryogenního vybavení. Termín *bunker* je pozůstatkem z dob parních lodí, kdy uhlí bylo skladováno v zásobnících na uhlí, anglicky *bunker*.

Nákladní lodě urazí za svou cestu mnohdy obrovské vzdálenosti a musí tedy během cesty nutně doplnit palivo. Přitom ale není podmínkou, že čerpací stanice LNG musí být pevná a pouze v přístavech. Tankování LNG běžně probíhá z lodi převážející palivo do nákladní lodi, popřípadě z nákladního automobilu do lodi. Při doplňování LNG jakožto lodního paliva tedy existují následující tři možnosti označované (anglickými termíny):

- Tankování lodi v přístavu (*Terminal – to ship bunkering*)

Tedy tankování paliva v přístavu ze zásobníku LNG. Plavidla jsou k terminálu připojována pomocí flexibilního izolovaného potrubí (obr. 43).

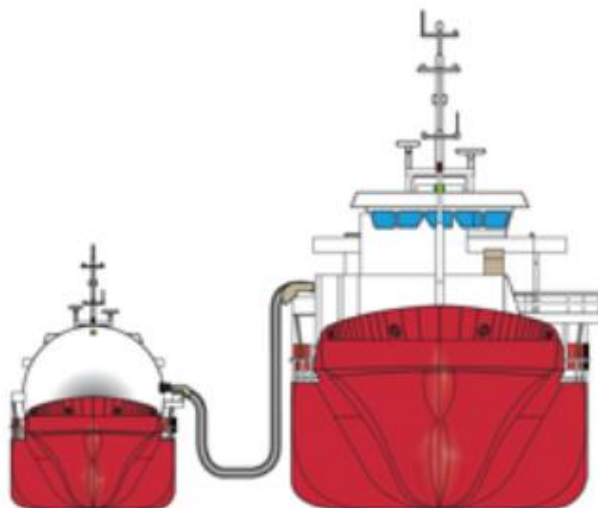


Obrázek 43 Tankování lodi z terminálu – převzato z [40]

- Tankování lodi z lodi převážející palivo (*ship – to – ship bunkering*)

Tato operace probíhá na moři, a to většinou na místě předem dohodnutém s námořní hlídkou. Obě lodi jsou opět propojeny pomocí flexibilního izolovaného potrubí (obr. 46). Posádky obou lodí jsou patřičně proškoleny a ví, jak pracovat s LNG.





Obrázek 44 Tankování lodi z lodi převážející palivo – převzato z [40]

- Tankování lodi z nákladního vozu (*truck – to – ship bunkering*)

Jedná se o poslední ze způsobů doplňování paliva. Tankování probíhá dle potřeby a možností buď z jednoho, nebo ze dvou nákladních vozů současně. [40];[41]

V lodní dopravě je ve vztahu k LNG jednou z výzev opět také skladování paliva. Moderním řešením tohoto problému jsou tzv. membránové tanky, které zabírají zhruba polovinu místa, oproti kulovým nebo cylindrickým nádržím. Na obr. 45 je fotografie vnitřku nádrže s membránovou stěnou. Nádrž sestává z kryogenní vložky podepřené vnitřkem trupu lodi. Kryogenní vložka je pak složena z kovové membrány, izolace a sekundární membrány. Membránové nádrže jsou dimenzovány na vnitřní tlak maximálně 0,7 bar, a proto je třeba řešit BOG. [41]



Obrázek 45 Pohled do palivové nádrže nákladní lodi - - převzato z [41]

Odplyny vzniklé odpařováním LNG však není z ekologického hlediska možné vypouštět do atmosféry. Proto se BOG spaluje v pomocných motorech, nebo se spalují v kotli. Většinu času však BOG není dostatečný pro vykrytí aktuální spotřeby energie a je nutné regasifikovat dodatečné množství LNG k pokrytí potřeb. Tlak udržovaný v nádrži se pohybuje někde v rozmezí 0,05 až 0,3 baru. Pokud by pro nedostatečnou potřebu energie nedocházelo k odvedení dostatečného množství BOGu, tlak v nádrži začne pomalu narůstat a při hodnotě 0,6 bar dojde k nucenému spálení BOGu v kotli tak, aby došlo k vyrovnání tlaku v nádrži na bezpečnou provozní hodnotu. [41]

## 9.2. AUTODOPRAVA

Pro osobní auta se využívá stlačeného zemního plynu (*compressed natural gas* – CNG), zatímco pro těžká nákladní vozidla je optimálním palivem LNG, případně zkapalněný bioplyn (*liquid biogas* – LBG). K vaporizaci dochází pomocí chladicí kapaliny motoru. Důležitým parametrem je izolační schopnost nádrže, která musí být dostatečná pro dlouhodobější uchování paliva v kapalné formě. [42]; [43]

Výhodou LNG systémů je jejich nižší hmotnost a větší skladnost oproti CNG systémům. Pro představu uvádím parametry palivových nádrží od firmy *CHART Inc.* Palivové nádrže pro vozidla jezdící na LNG se vyrábějí dvoustěnné z nerezové oceli a jsou zhruba 2,7x menší než palivové nádrže vozidel využívajících CNG. V současnosti se pro evropský trh nádrže vyrábí v podstatě ve dvou technických provedeních. Ve starších modelech je vypařovák a automatický uzavírací ventil umístěn externě mimo nádrž, zatímco v modernějších modelech jsou součástí pláště tanku. Tank je vybaven pojistkou proti přeplnění nádrže, kontrolou tlaku v nádrži, automatickými přetlakovými ventily, elektronickým ukazatelem hladiny paliva atd. Vypařovák umístěný v nádrži nebo mimo nádrž využívá jako topné médium chladicí kapalinu motoru. Nádrže se vyrábí v objemech od 196 do 564 l, rozměrově se pohybují od 1 m do zhruba 2,3 m. Na výběr je konfigurace jednotlivých i duálních nádrží. [42]; [43]; [44] Umístění nádrží na LNG u nákladních vozů je prezentováno na obr. 46.



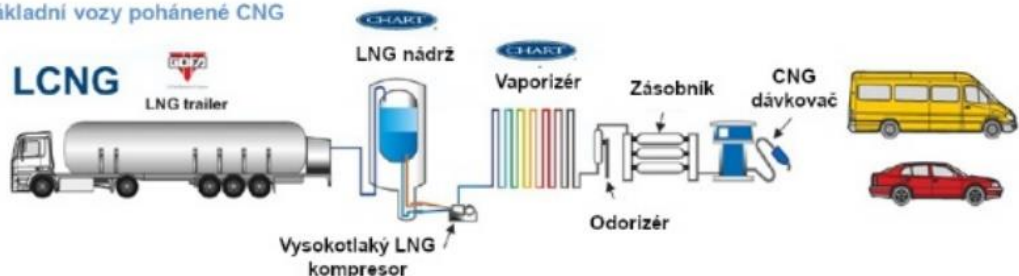
Obrázek 46 Umístění palivové nádrže na LNG na nákladním voze – převzato, upraveno [44]



### 9.2.1. Čerpací stanice

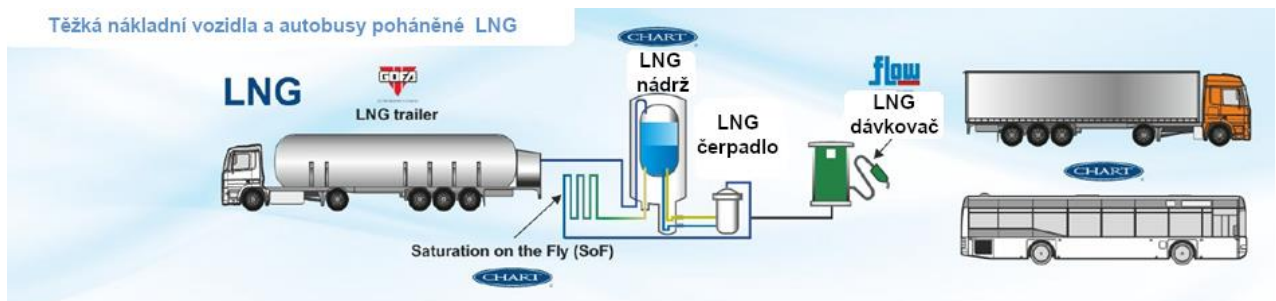
Strukturálně se čerpací stanice na LNG neliší od běžných benzínových a diesellových stanic, protože také dodávají palivo v tekuté formě. Liší se ale ve vybavení, protože LNG stanice vyžadují kryogenní vybavení vzhledem k teplotě kapalného zemního plynu. Čerpací stanice může dodávat LNG, LBG (Liquid Bio Gas), nebo se jedná o tzv. LCNG stanici dodávající stlačený plyný zemní plyn– tedy stanici, která je vybavena LNG tankem a zplyňovací jednotkou (vaporizér, odorizér). Zjednodušená schémata jsou uvedena na obrázcích 47 (stanice LCNG) a 48 (LNG stanice). [43], [44]

Osobní a lehké nákladní vozy pohánené CNG



Obrázek 47 LCNG čerpací stanice (CHART) – převzato, upraveno [45]

Těžká nákladní vozidla a autobusy poháněné LNG



Obrázek 48 LNG čerpací stanice (CHART) – – převzato, upraveno [45]

Společnost Chart rovněž dodává čerpací stanice umožňující tankování na jednom místě všem vozidlům využívajícím LNG, LBG, nebo CNG. Technologie *Saturation on the Fly* umožňuje okamžitou reakci stanice při čerpání paliva a snižuje vychlazovací proces. Dávkovače LNG dynamicky měří hustotu dávkovaného LNG v reálném čase a umožňují tak měření průtoku paliva bez nutnosti použití pohyblivých součástí. [5]; [43] Fotografie instalované stanice tohoto typu je uvedena na obr. 49.



*Obrázek 49 LNG/LCNG čerpací stanice (CHART) – převzato z [5]*

Čerpací stanice avšak nemusí být pouze pevné, ale také mobilní. Příkladem takové technologie je LNG Orca™ MicroBulk Delivery. S objemem nádrže dle velikosti až 17 600 litrů se jedná o mobilní čerpací stanici se značným využitím v oblasti distribuce LNG v malých až středních objemech. [43]; [46]

## 10. ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo vypracovat literární rešerši se zaměřením na zkapalňování plynů a možnosti využití zkapalněného zemního plynu (LNG) a to zejména v energetice a dopravě. Práce rozebírá jednotlivé zkapalňovací cykly a zaměřuje se zejména na zkapalňování vzduchu a zemního plynu. Menší část práce je věnována kryogenní separaci dusíku, kyslíku a argonu ze vzduchu. Větší část práce je věnována zemnímu plynu.

Byly podrobně rozebrány různé druhy procesů čištění zemního plynu, jeho dehydratace a následného zkapalňování. Další část je zaměřena na skladování zemního plynu a jeho transport, a to jak v kapalném, tak také v plynném stavu.

LNG je mimo jiné hlavním zdrojem helia. Z toho důvodu jsou prezentovány a diskutovány procesy extrakce helia z LNG end – flash a extrakce helia z odplynů uvolněných při skladování LNG.

Pro bezpečné využívání zemního plynu je zásadní také jeho odorizace. Z tohoto důvodu jsou prezentovány a diskutovány jednotlivé systémy a odoranty, které se v technické praxi používají.

Velký potenciál má využití LNG v dopravě. V této části práce jsou prezentovány možnosti použití v lodní, kamionové a železniční dopravě a pozornost je věnována také technologii čerpacích stanic pro LNG a LCNG varianty.

Velký potenciál má také využití LNG v energetice, a to převážně při zajištění dodávek energie do odlehlých oblastí po celém světě pomocí tzv. satelitních zplyňovacích stanic. Satelitní stanice se skládají v podstatě pouze z LNG zásobníků, vypařovačů a odorizérů. Jsou proto elegantním technickým řešením s pozitivním dopadem na ekologii, protože mnohdy nahrazují neekologické dieselové generátory používané v odlehlých oblastech, kam nesahají plynovody. Tyto stanice lze nalézt v mnoha zemích po celém světě. Podrobněji prezentována je stanice instalovaná v Kanadě v Severozápadních teritoriích.

## 11. LITERATURA

- [1] Zare, K. B.. CRYOGENIC. *International Journal of Science, Engineering and Management (IJSEM)*, 2016, 1(8), strany 45 – 51, ISSN (Online) 2456-304
- [2] Flavell – While, C., Carl von Linde and William Hampson – Cool inventions [online]. *The Chemical Engineer*. 1. září 2010. Dostupné z: <https://www.thechemicalengineer.com/features/cewctw-carl-von-linde-and-william-hampson-cool-inventions/>
- [3] KERRY, Frank G. *Industrial gas handbook: gas separation and purification*. Boca Raton, 2006, CRC/Taylor & Francis. ISBN 0-8493-9005-2.
- [4] Novák, Josef a kol., *Fyzikální chemie*, Praha: VŠCHT Praha., 2008
- [5] CHART Inc., *LNG Solutions in Action* [online], 2020 [05.01. 2021]. Informační list výrobce. Dostupné z: <https://files.chartindustries.com/LNGSiA.pdf>
- [6] KIDNAY, A. J. & PARRISH, W., 2006. *Fundamentals of natural gas processing*, Boca Raton, 2006, CRC/Taylor & Francis. ISBN-13: 978-0-8493-3406-1
- [7] Linde Engineering, *Air separation plants – History and technological progress in the course of time* [online], 2019 [21.05. 2021], Informační list výrobce. Dostupné z: <https://www.linde-engineering.com/en/process-plants/air-separation-plants/index.html>
- [8] HAŠEK, P., *Tabulky pro tepelnou techniku*, 2. vyd, VŠB, Ostrava, 1980
- [9] BUDÍN, J., Zemní plyn – těžba, vlastnosti a rozdělení [online], *oenergetice.cz*, 2015, [Přístup získán 03 12 2020]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/plyn/zemni-plyn-tezba-vlastnosti-a-rozdeleni>
- [10] ZÁRYBNICKÝ, M. a kol., *Energie z fosilních paliv*, Encyklopedie energetiky, ČEZ, Praha 2011
- [11] BLAŽEK, J. & RÁBL, V., *Základy zpracování a využití ropy*. 2. vyd., VŠCHT, Praha, 2006. ISBN 80-7080-619-2
- [12] NETUŠIL, Michal & DITL, Pavel. Comparison of three methods for natural gas dehydration [online]. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2011, 20(5), stránky 471 – 476. doi: 10.1016/S1003-9953(10)60218-6
- [13] MOULI – CASTILLO, J.; ORR, G.; JAMES, T. & HARDY, N., A comparative study of odorants for gas escape detection of natural gas and hydrogen [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(27), stránky 14 881 – 14 893. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.211
- [14] GPL odorizers, *About gas odorization* [online], 2021, [Přístup získán: 15.04. 2021], interní materiál výrobce,. Dostupné z: <https://www.gasodorizer.com/about-us/natural-gas-odorization/>
- [15] GasNet, s.r.o., *Archiv novinek – Rok 2020* [online], 2020. Dostupné z: <https://www.gasnet.cz/cs/archiv-novinek-2020-gasnet-pred-zimou-kontrolujete-tesnost-plynovodu/>

- [16] GPL odorizers, *Wick-type Odorizer and Bypass Odorizers – Vaporization Type* [online], 2020, [Přístup získán 26.04. 2021], interní materiál výrobce. Dostupné z: <https://www.gasodorizer.com/wick-type-odorizer-bypass-odorizers-vaporization-type/>
- [17] Welker, *OdorEyes – automatic bypass systems* [online], 2021, [Přístup získán 26.04. 2021], produktový list výrobce. Dostupné z: <https://welker.com/odoreyes/>
- [18] NEGARESH, M.; FARROKHANIA, M.; MEHRANBOD, N., Modeling and control of natural gas bypass odorizer [online]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, svazek 50, strany 339-350. doi: 10.1016/j.jngse.2017.12.010
- [19] GPL odorizers, Odorant Injection Type Natural Gas Odorization Equipment [online], 2020, [Přístup získán: 15.4. 2021], interní materiál výrobce. Dostupné z: <https://www.gasodorizer.com/odorant-injection-systems/>
- [20] DONGHOI, K., Truls & Gundersen, Helium Extraction from LNG End-Flash [online], *Chemical Engineering Transactions*. 2015, svazek 45, strany 595 – 600. ISBN 978-88-95608-36-5, ISSN 2283-9216, doi: 10.3303/CET1545100.
- [21] XIONG, L., PENG, N., LIU, L. & GONG, L., 2017. Helium extraction and nitrogen removal from LNG boil-off gas [online], *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 171(1). doi:10.1088/1757-899X/171/1/012003
- [22] Net4Gas, *Přepavní soustava* [online], [Přístup získán: 27.03. 2021], propagační materiál společnosti. Dostupné z: <https://www.net4gas.cz/cz/prepravni-soustava/>
- [23] mojeenergie, *Plynárenství – Dodávka energie* [online], [Přístup získán 29 03 2021]. Dostupné z: <http://www.mojeenergie.cz/cz/plynarenstvi-dodavka-energie>
- [24] StudentEnergy, *Natural gas transport* [online], [Přístup získán 29.03. 2021]. Dostupné z: <https://studentenergy.org/transport/natural-gas-transport/>
- [25] ZÁRYBNICKÝ , M. a další, 2011. Encyklopedie energetiky - energie z fosilních paliv. Praha: ČEZ.
- [26] Japan Petroleum Exploration Co.,Ltd. (JAPEX), *LNG Satellite System* [online], [Přístup získán: 30.04. 2021]. Dostupné z: <https://www.japex.co.jp/english/business/japan/lng.html>
- [27] Lincoln Electric - The Welding Experts, *Total Welding solutions for the LNG industry* [online], [Přístup získán: 15.5. 2021], propagační list výrobce. Dostupné z: <https://www.lincolnelectric.com/assets/EU/EN/lng-eng.pdf>
- [28] CHART Inc., *Vaporizers – Ambient air vaporizers* [online], [Přístup získán: 15.4. 2021]. Informační list výrobce. Dostupné z: <https://www.chartindustries.com/Industry/Industry-Products/Vaporizers/Ambient-Air-Vaporizers>
- [29] CHART Inc., *Vaporizers – Water bath vaporizers* [online], [Přístup získán: 15.4. 2021]. Informační list výrobce. Dostupné z: <https://www.chartindustries.com/Industry/Industry-Products/Vaporizers/Water-Bath-Vaporizers>

- [30] THERMAX, *Indirect fired water bath – IFWB vaporizers* [online], 2020, [Přístup získán: 16.4. 2021]. Produktový list výrobce CHART. Dostupné z: <https://files.chartindustries.com/ThermaxIFWBVaporizer.pdf>
- [31] THERMAX, *Steam sparged water bath – Cryogenic vaporizers* [online], [Přístup získán: 16.4. 2021]. Produktový list výrobce CHART. Dostupné z: <https://files.chartindustries.com/ThermaxSteamSpargedVaporizer.pdf>
- [32] CHART Inc., *Vaporizers – Circulating Water Vaporizers* [online], [Přístup získán: 16.4. 2021]. Informační list výrobce CHART. Dostupné z: <https://www.chartindustries.com/Industry/Industry-Products/Vaporizers/Circulating-Water-Vaporizers>
- [33] Natural Resources Canada, *Natural Gas Facts* [online], [Přístup získán: 25.4. 2021]. Dostupné z: <https://www.nrcan.gc.ca/science-data/data-analysis/energy-data-analysis/energy-facts/natural-gas-facts/20067>
- [34] Henry, A., *Liquefied Natural Gas: An Untapped opportunity for remote communities in Canada* [online], *ENERGY Magazine*, 2018, Issue 3, Canadian gas association. Dostupné z: <https://www.cga.ca/energy-magazine-post/liquefied-natural-gas-an-untapped-opportunity-for-remote-communities-in-canada/>
- [35] McLEOND, B., *Inuvik Liquefied Natural Gas Project Facility Opening* [online], 2014, Government of Northwest Territories. Dostupné online: <https://www.gov.nt.ca/en/newsroom/bob-mcleod-inuvik-liquefied-natural-gas-project-facility-opening>
- [36] Zemní plyn, *Zdraví a ekologie* [online], Český plynárenský svaz. [Přístup získán 29.03. 2021]. Dostupné z: <https://www.zemniplyn.cz/chci-topit/zdravi-ekologie>
- [37] U.S. Energy Information Administration, *FAQs – How much carbon dioxide is produced when different fuels are burned?* [online], [Přístup získán: 27.04. 2021]. Dostupné z: <https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=73&t=11>
- [38] Státní Energetická inspekce ČR (SEI), *Výhřevnosti paliv* [online]. Dostupné z: <https://www.cr-sei.cz/>
- [39] Ministerstvo průmyslu a obchodu, *Podkladový materiál k Vyhodnocení Státní energetické koncepce ČR* [online], 2021, odbor 41400. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/cz/energetika/strategicke-a-koncepcni-dokumenty/vyhodnoceni-naplnovani-statni-energeticke-koncepce-cr--260428/>
- [40] TRELLEBORG, *LNG Vessel Bunkering* [online], [Přístup získán: 3.05. 2021]. Informační list výrobce. Dostupné z: <https://www.klawlng.com/lng-applications/lng-vessel-bunkering/>

- [41] TORBEM, E.; SCHNACK, P.; KRUGER, M., *LNG as ship fuel - The future-today* [online], 2014, DNV-GL. Informační list výrobce. Dostupné z: <https://www.dnv.com/news/new-dnv-gl-report-lng-as-ship-fuel-the-future-today-4685>
- [42] CHART Inc., *LNG & Hydrogen Vehicle Fuel Systems* [online], [Přístup získán: 03.05. 2021]. Informační list výrobce. Dostupné z: <https://www.chartindustries.com/Products/Fuel-Systems>
- [43] CHART Inc., *Chart LNG/LCNG Vehicle Fueling Stations* [online], 2018, Děčín, ČR, Informační list výrobce. Dostupné z: <http://online.fliphtml5.com/gktj/ntxn/#p=7>
- [44] CHART Inc, *HLNG Vehicle tanks – LNG vehicle tank systems* [online], 2014, [Přístup získán: 08.05. 2021]. Informační list výrobce. Dostupné z: <https://files.chartindustries.com/HLNGEurope.pdf>
- [45] CHART Inc., *LNG At a Glance* [online], 2018. Propagační list výrobce. Dostupné z: <http://online.fliphtml5.com/gktj/fbtv/#p=1>
- [46] CHART Inc., *MicroBulk Delivery systems* [online], [Přístup získán: 17.05. 2021]. Informační list výrobce. Dostupné z: <https://www.chartindustries.com/Products/MicroBulk-Delivery>
- [47] National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Summary for CID 24823, *Ozone* [online], [Přístup získán: 31.05. 2021]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24823> .

## 12. SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Nákres von Lindeho zkapalňovacího procesu – převzato, upraveno [2] .....	11
Obrázek 2 Carl von Linde se svou aparaturou – převzato z [2] .....	12
Obrázek 3 Využití Joule-Thomsonova jevu v Lindově cyklu – převzato, upraveno [1]... 13	13
Obrázek 4 Claudeův cyklus – převzato, upraveno [3] .....	14
Obrázek 5 Kaskádový cyklus – převzato, upraveno [3] .....	15
Obrázek 6 Zkapalňovací stanice pro výrobu LNG od firmy CHART Inc. (Kanada, BC) – převzato z [5] .....	17
Obrázek 7 Schéma zkapalňování zemního plynu na základě Joule-Thomsonova jevu – převzato, upraveno [6] .....	18
Obrázek 8 Zjednodušené schéma uzavřeného zkapalňovacího cyklu – převzato, upraveno [6].....	19
Obrázek 9 Zjednodušené schéma otevřeného zkapalňovacího cyklu – převzato, upraveno [6].....	20
Obrázek 10 Separace kyslíku ze vzduchu ve dvoukoloně – převzato, upraveno [3] .....	23
Obrázek 11 Schématický průřez závodem na zpracování vzduchu dle technologie Linde – převzato, upraveno [7] .....	0
Obrázek 12 Zjednodušený diagram purifikace zemního plynu absorpcí (MEA) – převzato, upraveno [6]. .....	28
Obrázek 13 Schéma purifikace zemního plynu uhličitánem draselným – převzato, upraveno [6].....	29
Obrázek 14 Zjednodušené schéma procesu Selexol® – převzato, upraveno [6].....	30
Obrázek 15 Membránová separace CO <sub>2</sub> – převzato z [6] .....	33
Obrázek 16 Dehydratace absorpcí – převzato, upraveno [12].....	34
Obrázek 17 Schéma procesu adsorpce (TSA) – převzato, upraveno [12] .....	35
Obrázek 18 Dehydratace zemního plynu kondenzací – převzato, upraveno [12] .....	36
Obrázek 19 Knotový odorizér Welker FTO – převzato, upraveno [17].....	38
Obrázek 20 Schéma probublávaného obtokového odorizéru – převzato, upraveno [18]	38
Obrázek 21 Automatický obtokový vstřikovací odorizér Welker ECOSYSTEM™ – převzato z [17].....	39
Obrázek 22 Vstřikovací čerpadlo a měřící aparát – převzato z [13] .....	40
Obrázek 23 Základní konfigurace procesu separace helia – převzato, upraveno [20]... 42	42
Obrázek 24 Separace surového helia pomocí Joule-Thomsonova jevu – převzato, upraveno [20] .....	43
Obrázek 25 Produkce surového helia pomocí striperu a reboileru (vlevo) a pomocí striperu a kondenzátoru (vpravo) – převzato, upraveno [20] .....	44



Obrázek 26 Kombinovaný proces produkce surového helia – převzato, upraveno [20]	44
Obrázek 27 Extrakce helia a odstranění dusíku z BOGu – převzato, upraveno [21]	46
Obrázek 28 Schéma procesu separace helia – převzato, upraveno [21]	47
Obrázek 29 Schéma upraveného procesu separace helia pomocí destilace a adsorpce – převzato, upraveno [21]	48
Obrázek 30 Evropské plynovody – převzato z [25]	50
Obrázek 31 Přeprava LNG pomocí tankerů –převzato, upraveno [24]	50
Obrázek 32 Kamionová přeprava LNG – převzato, upraveno [26]	51
Obrázek 33 Vlaková přeprava LNG – převzato, upraveno [26]	51
Obrázek 34 Zleva jedno, dvou a plně - kontejnmentové provedení nádrže na LNG – převzato, upraveno [27]	51
Obrázek 35 Plně-kontejnmentová nádrž na LNG– převzato z [27]	52
Obrázek 36 Schéma nádrže ve zmrzlé zemi – převzato, upraveno [6]	53
Obrázek 37 Vypařováký ohříváné okolním vzduchem – převzato z [28]	54
Obrázek 38 Thermax Thermafin Supergap Ambien Vaporisers– převzato z [28]	55
Obrázek 39 Mobilní vypařovák s vodní lázní vyhřívanou spaliny – převzato, upraveno [30]	56
Obrázek 40 Vypařovák s vodní lázní vyhřívanou vstříkem vodní páry – převzato, upraveno [31]	56
Obrázek 41 Cirkulační vypařovák – převzato z [32]	57
Obrázek 42 Zplyňovací stanice v Severozápadních teritoriích v Kanadě–převzato z [5]	58
Obrázek 43 Tankování lodi z terminálu – převzato z [40]	62
Obrázek 44 Tankování lodi z lodi převážející palivo – převzato z [40]	63
Obrázek 45 Pohled do palivové nádrže nákladní lodi - – převzato z [41]	63
Obrázek 46 Umístění palivové nádrže na LNG na nákladním voze – převzato, upraveno [44]	64
Obrázek 47 LCNG čerpací stanice (CHART) – převzato, upraveno [45]	65
Obrázek 48 LNG čerpací stanice (CHART) – – převzato, upraveno [45]	65
Obrázek 49 LNG/LCNG čerpací stanice (CHART) – převzato z [5]	66

## 13. SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Složení vzduchu – [8].....	21
Tabulka 2 Zjednodušené složení vzduchu – [8] .....	21
Tabulka 3 Látky užívané při odorizaci plynu - [13].....	36
Tabulka 4 Složení BOGu – [21].....	45
Tabulka 5 Teploty varu CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> a He při tlaku 101,325 kPA - [21] .....	46
Tabulka 6 Účinnost procesu separace He z BOG - [21].....	47
Tabulka 7 Účinnost upraveného procesu separace He z BOG - [21] .....	48
Tabulka 8 Srovnání škodlivin vznikajících spalováním fosilních paliv v mg/MJ -[36] .....	60
Tabulka 9 Množství uvolněného oxidu uhličitého při spalování vybraných fosilních paliv – zdroj [37] .....	60

## 14. SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Křivka průrazu sulfanu a oxidu uhličitého v adsorpčním loži– převzato, upraveno [6] .....	31
Graf 2 Relativní podíl jednotlivých paliv na hrubé výrobě elektřiny 2018 – zpracováno dle [39] .....	61
Graf 3 : Relativní podíl jednotlivých paliv na celkových primárních energetických zdrojích (bez započtení elektřiny) 2018 – zpracováno dle [39] .....	61