

**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ENERGETICKÝ ÚSTAV**

**FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
ENERGY INSTITUTE**

## **TĚŽBA HYDRÁTŮ METANU**

METANE HYDRATE EXTRACTION

### **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

#### **AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**MARTIN HANZLÍK**

#### **VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Ladislav Šnajdárek**



Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Energetický ústav

Akademický rok: 2013/14

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

student(ka): Martin Hanzlík

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

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

### **Těžba hydrátů metanu**

v anglickém jazyce:

### **Metane hydrate extraction**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Provést analýzu současného stavu těžby hydrátů metanu.

Popsat současnou technologii těžby spolu s premisou možného vývoje. Srovnání světových zásob spolu s analýzou lokalit s možným využitím.

Cíle bakalářské práce:

Analýza těžitelných zásob metanu.

Popis technologie těžby metanu (extrakce)

Srovnání možných lokalit pro komerční těžbu (naleziště pevninské, podmořské).

Popsat odhadu vlivu těžby na životní prostředí.

Seznam odborné literatury:

YE, Yuguang a Changling LIU. Natural gas hydrates: experimental techniques and their applications. New York: Springer, c2013, xii, 402 p. Springer geophysics. ISBN 36-423-1100-8.

NARESH KUMAR THAKUR, Sanjeev Rajput. Exploration of gas hydrates geophysical techniques. Berlin: Springer, 2010. ISBN 978-364-2142-345.

SLOAN, E. Natural gas hydrates in flow assurance. Boston: Gulf Professional Pub./Elsevier, c2011, xxii, 200 p. ISBN 978-185-6179-454.

databáze: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), [www.webofknowledge.com](http://www.webofknowledge.com)

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Ladislav Šnajdárek

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/14.

V Brně, dne 22.11.2013



doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.  
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.  
Děkan

## **ABSTRAKT**

Tato práce popisuje chemické a fyzikální vlastnosti hydrátu metanu, jeho výskyt a umístění nalezišť v různých typech sedimentu. Hlavní bodem práce je zhodnocení navrhovaných metod produkce hydrátu metanu z technologického, logistického a ekonomického hlediska. S právě dostupnými technologiemi je nejlepší způsobem produkce metoda snižování tlaku, u které je vysoká pravděpodobnost, že v příštím desetiletí dojde k jejímu průmyslovému využití pro těžbu zemního plynu z hydrátu metanu. V závěru práce jsou zhodnoceny oblasti s vysokým potenciálem pro průmyslovou produkci. Zejména jde o místa s již existující vhodnou infrastrukturou.

## **ABSTRACT**

Thesis describes the chemical and physical properties of methane hydrate, the presence and location of sites in various types of sediment. Goal of this work is to evaluate the proposed production methods of methane hydrate from the technological, logistical and economic aspects. With the technologies currently available, the best production method is depressurization. There is a high probability that in the next decade it will be used for the production of natural gas from methane hydrate. The conclusion is evaluating areas with high potential for industrial production.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Metody těžby hydrátu metanu, odtlakování, chemická inhibice, tepelná stimulace, záměna  $\text{CH}_4$  za  $\text{CO}_2$ , typy sedimentů, chemická charakteristika, disociace, rovnovážný stav, průmyslová produkce zemního plynu z hydrátu metanu.

## **KEYWORDS**

Production methods of methane hydrate, depressurization, chemical inhibition, thermal stimulation, exchange of  $\text{CH}_4$  with  $\text{CO}_2$ , dissociation, chemical properties, equilibrium.



## BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

HANZLÍK, Martin. *Název: Těžba hydrátů metanu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014.

55 s. Vedoucí práce Ing. Ladislav Šnajdárek



# PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Těžba hydrátů metanu vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

29. května 2014

.....

Martin Hanzlík



## **PODĚKOVÁNÍ**

Děkuji tímto Ing. Ladislavu Šnajdárkovi za cenné připomínky a rady při vypracování bakalářské práce.



## OBSAH

|                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ÚVOD.....</b>                                                                             | <b>15</b> |
| <b>1 HISTORIE VÝZKUMU .....</b>                                                              | <b>17</b> |
| <b>2 CHEMICKÉ SLOŽENÍ.....</b>                                                               | <b>19</b> |
| <b>3 TYPY NALEZIŠŤ PLYNNÝCH HYDRÁTŮ .....</b>                                                | <b>23</b> |
| 3.1 PYRAMIDA VÝSKYTU HYDRÁTU METANU .....                                                    | 25        |
| 3.1.1 Typy sedimentů.....                                                                    | 25        |
| 3.2 ALTERNATIVNÍ KLASIFIKAČNÍ SYSTÉM.....                                                    | 27        |
| <b>4 TECHNOLOGIE TĚŽBY .....</b>                                                             | <b>31</b> |
| 4.1 LOKALIZACE NALEZIŠŤ.....                                                                 | 33        |
| 4.2 ODTLAKOVÁNÍ (SNIŽOVÁNÍ TLAKU) .....                                                      | 33        |
| 4.2.1 Zkušební vrty.....                                                                     | 35        |
| 4.3 TEPELNÁ STIMULACE.....                                                                   | 37        |
| 4.4 VSTŘIKOVÁNÍ CHEMICKÝCH SLOUČENIN (INHIBICE).....                                         | 38        |
| 4.5 ZÁMĚNA CO <sub>2</sub> ZA CH <sub>4</sub> .....                                          | 39        |
| 4.6 ZHODNOCENÍ TECHNOLOGICKÝCH VÝZEV TĚŽBY .....                                             | 42        |
| 4.7 EKOLOGICKÁ RIZIKA .....                                                                  | 42        |
| 4.8 EKONOMIKA TĚŽBY .....                                                                    | 43        |
| 4.9 ČASOVÁ OSA .....                                                                         | 44        |
| 4.9.1 Souhrn průzkumných a produkčních činností plánovaných<br>v příštích desetiletích. .... | 45        |
| <b>ZÁVĚR .....</b>                                                                           | <b>47</b> |
| <b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....</b>                                                          | <b>49</b> |
| <b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>                                                                  | <b>55</b> |
| <b>SEZNAM TABULEK.....</b>                                                                   | <b>55</b> |



## ÚVOD

Světové energetické zásoby se dělí do dvou hlavních skupin – fosilní paliva a obnovitelné zdroje energie. Ačkoliv se odhady velikosti fosilních zásob liší, je jisté, že časem dojde k vyčerpání tradičních typů nalezišť. Obnovitelné zdroje energie slibují potenciál do budoucna, ale v dnešních dnech je jejich efektivita často zveličována "ekoteroristy" a ve výsledku jsou finančně a ekologicky náročnější než použití stávajících zavedených technologií.

Jedním z východisek z tohoto problému, je hledání nových nalezišť či použití nových technologií pro těžbu fosilních paliv. V poslední době se v USA rozjela těžba břidlicových plynů, jež významně zlevnila cenu energie na tamějších trzích a zlepšila výkon a konkurenceschopnost hospodářství Spojených států amerických. Pro další rozvoj světového hospodářství je levná energie jedním z klíčových faktorů.

Těžba zemního plynu z hydrátu metanu je slibnou novou technologií, která může vyřešit celosvětové energetické nároky na mnoho staletí dopředu. Naleziště hydrátu metanu se vyskytují celosvětově při pobřeží všech kontinentů a také v polárních částech kontinentů, kde jsou nalezeny v trvale zmrzlé půdě – permafrostu. Důležitým faktorem je, že se velké naleziště vyskytují v blízkosti městských aglomerací s růstovým potenciálem v oblasti spotřeby energie. Jasným příkladem je Japonsko, které v současnosti má velmi malé zdroje fosilní paliv, avšak jedná se o ostrovní stát s přístupem k nalezištím hydrátu metanu. Z těchto důvodů se jedná o jeden z vedoucích států ve výzkumu a průmyslovém využití technologií pro těžbu metanu z hydrátu metanu.

Mezi současně využívané technologie způsobu těžby hydrátu metanu patří: odtlakování, tepelné vstřikování, vstřikování chemikálií a záměna metanu za oxid uhličitý v hydrátech. Za nejlépe využitelné technologie jsou zatím považovány odtlakování a záměna  $\text{CH}_4$  za  $\text{CO}_2$ . Tyto dvě technologie jsou nejbližší k tomu, aby byly použity v průmyslové sféře, protože jsou nejefektivnější a nejlevnější. Dalším kladem u těchto technologií je fakt, že lze použít podobný přístup jako u současné těžby ropy či zemního plynu. Samozřejmě, výzkum dále pokračuje a vědci se snaží nalézt nové levnější technologie.

Cena produkce bude limitována mírou rychlosti disociace metanu, která je ovlivněna pórovitostí podkladu, ve které je hydrát metanu usazen. Je důležité prozkoumat proudění metanu a vody póry sedimentu při rozkladu hydrátu. Při průzkumu podloží musíme porozumět fyzické povaze sedimentu a jeho strukturních vlastnostech, jako jsou propustnost, pórovitost podkladu a hodnota nasycení hydrátem metanu. Tyto faktory je nezbytné a podstatné znát.

Podle konzervativních odhadů se odhadované zásoby hydrátu metanu dají vyčíslit jako dvojnásobek zásob všech ostatních fosilních paliv dohromady.



## 1 HISTORIE VÝZKUMU

První studie zabývající se hydráty metanu byla napsána v roce 1778, avšak první práci, která popsala chemické složení hydrátů, byla práce od Sira Humphrey Davyho. Při jednom z jeho pokusů v laboratoři dokázal vytvořit krystalickou vodní mřížku hydrátu při ochlazování směsi vody s metanem. Tehdy to považoval za pouhou laboratorní kuriozitu, která nemá žádné praktické využití. V 30. letech 20. století se staly hydráty metanu problémem při dopravě zemního plynu plynovody v chladných oblastech. V potrubí panovaly podmínky vhodné ke tvorbě hydrátu, což bylo velmi nežádoucí. Tvořící se krystaly se začaly shlukovat a mohly způsobit poškození potrubí, ventilů nebo jiného vybavení. Výsledkem mohlo být snížení průtoku plynu potrubím, ale také úplné přerušení plynovodu **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..**

Tvorba krystalů hydrátů metanu v potrubích je problémem i dnes, avšak již víme, jak tomuto problému čelit. V případě vytvoření krystalů je nutné snížit tlak v potrubí nebo zahřát potrubí. I tak je proces disociace hydrátů velmi pomalý, a proto je nejlepší obranou v tomto případě prevence. Jedním z řešení je zavedení glykolu do potrubí, což sníží počáteční teplotu tvorby hydrátů. Dalšími možnými preventivními opatřeními jsou dočasná změna provozních podmínek, zabráňující tvorbě hydrátu metanu, přidání jiných chemických látek do potrubí, které buď sníží teplotu tvorby, nebo zvýší potřebný tlak [2].

V roce 1964 byl poprvé hydrát metanu objeven v přírodě. K tomuto objevu došlo v tehdejším Sovětském svazu v sibiřském těžebním zařízení u města Messoyakha. Posléze, došlo k objevení nalezišť hydrátů metanu v oceánských sedimentech. Posléze proběhlo několik omezených průmyslových testů v oblastech s vysokou koncentrací hydrátu metanu na pobřeží Aljašky a severu Kanady, které však byly vyhodnoceny jako finančně nevýhodné.

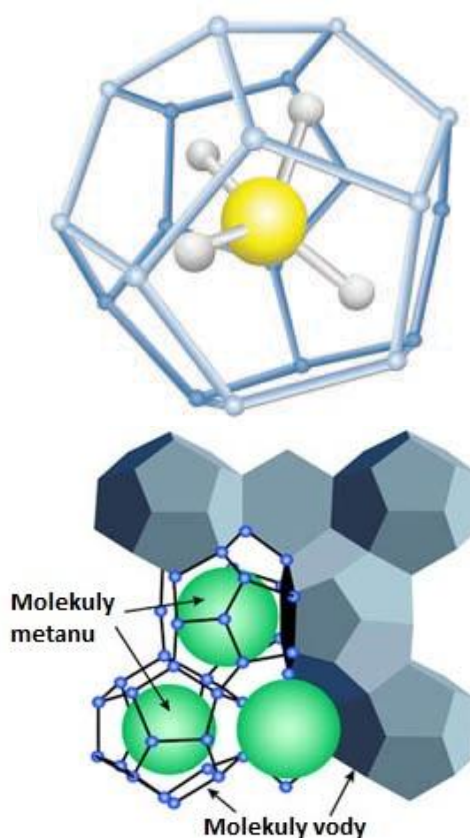
Prvními expedicemi zabývající se nalezišti v hlubinách oceánů, byly výpravy pod hlavičkou amerického programu pro hlubinné oceánské vrtání (Deep Sea Drilling program). Pravděpodobně nejdůležitější byla expedice OPD Leg 164, která zdokumentovala výskyt rozsáhlých nalezišť, avšak s nízkou koncentrací hydrátů metanu, v jemnozrnných sedimentech v oblasti "Blake Ridge" u východního pobřeží Severní Ameriky. Právě tento objev přesvědčil velkou část vědecké komunity, že právě v hydrátech metanu je pravděpodobně největší množství uložené energie v podobě zemního plynu na zemi, které bude mít v budoucnosti velký vliv na podobu energetiky. Energetické společnosti zabývající se těžbou ropy a konvenčního zemního plynu posoudily, že naleziště v hlubinách oceánu s nízkou koncentrací nejsou ekonomicky výhodné a projevíly pouze omezený zájem o další průzkum. Zaměřily se na vyřešení výše uvedených problémů se vznikem hydrátů v potrubních systémech. Následně přesunuly pozornost k tomu, jak posoudit a případně zmírnit nebezpečí spojené s vrtáním a následnou těžbou ložisek hydrátu metanu.

Série výzkumných vrtů po roce 2000 objevila, že plynné hydráty existují v přírodě v široké škále různých forem, které jsou dále popsány v této práci v oddíle "Lokality a typy nalezišť plyných hydrátů". Ačkoliv všechny typy nalezišť v sobě skrývají energetický potenciál, laboratorní experimenty a numerické simulace ukazují, že hydráty metanu uložené v písčitéch sedimentech budou pravděpodobně nejlépe použitelné pro průmyslovou těžbu [3].



## 2 CHEMICKÉ SLOŽENÍ

Hydrát metanu je popsán nominálním chemickým vzorcem  $(\text{CH}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{23}$ , na každý jeden mol metanu ( $\text{CH}_4$ ) připadá 5,75 molů vody ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Jedná se o klatrát, což je krystalická adiční sloučenina vzniklá vřazením molekuly do dutiny krystalové mřížky hostitelské látky. Klatráty jsou nestechiometrické, tzn., nemají přesně dané chemické složení. U hydrátu metanu je hostitelskou látkou, tvořící krystalovou mřížku, molekula vody, mající pevné skupenství, a vřazenou molekulou je molekula metanu. Vzhledem k tomuto faktu závisí množství molekul metanu na tvaru krystalové mřížky. Metan není chemicky vázán, nýbrž je „uvězněn“ v krystalické mřížce vody.



*Obr. 2.1.a. a 2.1.b. Modely molekuly metanu uzavřené v krystalické mřížce molekuly vody [4,5].*

Jeho hustota je přibližně  $0,9 \text{ g/cm}^3$ , z toho plyne, že pokud by nebyl pevně usazen v sedimentu na mořském dně, plaval by na hladině moře [6]. Vzhledem k velkému tlaku a nízkým teplotám na dně moří je metan velmi stlačen, a proto  $1 \text{ dm}^3$  obsahuje přes 120 gramů metanu, přičemž toto množství při atmosférickém tlaku a teplotě  $0^\circ\text{C}$  má objem přes  $169 \text{ dm}^3$ .



Obr. 2.2.a. Vlevo: Hydrát metanu právě vytěžený ze sedimentu, asi 6 metrů pod hladinou moře, v blízkosti kanadského ostrova Vancouver [7].

Obr. 2.2.b. Vpravo: „Hořící led“ i tak je někdy hydrát metanu nazýván. Pokud dojde k jeho zapálení, uniká dostatečné množství metanu, aby hořel jasným plamenem [8].

Hydrát metanu vzhledem připomíná bílý led, ale rozhodně se jako led nechová. Pokud ho vystavíme tlaku a teplotám jiným než při kterých je stabilní, pevná krystalická mřížka se rozpustí na vodu a metan se začne uvolňovat jako plyn. Tento proces se nazývá disociace. Můžeme si jej demonstrovat tím, že přiložíme k hydrátu metanu hořící sirku. Unikající metan vzplane, což vyústí v zajímavý úkaz – hořící led.



Obr. 2.3 Hydrát metanu vytěžený z hloubky více než 1200 metrů. Byl vyzvednut německou lodí FS Sonne na pobřeží amerického státu Oregon [9].

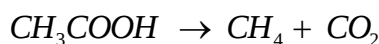
Patří do skupiny látek, které jsou známy pod pojmem „plynné hydráty“. Pod pojmem plynné se v této látce skrývají acyklické uhlovodíky, konkrétně alkany, jako jsou např. metan, etan, propan, butan, iso-butan a pentan. Zdaleka nejvíce se v plynných hydrátech vyskytuje metan. Také další chemické látky mohou tvořit hydráty, např. oxid uhličitý a sulfan (sirovodík).

Metan je bezbarvý hořlavý plyn bez zápachu, který vzniká bakteriálním rozkladem organických látek za nepřístupu vzduchu nebo termogenním procesem. U bakteriálního rozkladu vzniká metan komplexním způsobem (metanogenezi). Jedná se o stejný proces, jakým je metan produkován v bažinatých oblastech, avšak probíhá průběžně po celé ploše země. Biogenní procesy tvoří většinu množství metanu v hydrátech metanu.

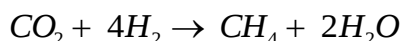
Metanogenezi popisujeme následující rovnicí:



Dalším stadiem rozkladu organických látek je alkoholové kvašení, při kterém také vzniká metan.



Další redukcí oxidu uhličitého vzniká metan.



Organické látky jsou složeny z uhlíku, vodíku a fosforu v poměru 106:16:1. Jeho molekula má symetrii pravidelného čtyřstěnu, v jehož těžišti je uhlíkový atom a v jehož vrcholech se nachází vodíkové atomy [10].

Při termogenním rozkladu dochází k tepelnému krakování uhlovodíků tvořící ropu. Rozklad nastává ve velkých hloubkách (cca 2000 m) při teplotách vyšších než 273 K. Termogenní metan také vzniká ve větších hloubkách při tepelné degradaci ropy. Po určité době může dojít k pohybu metanu vzhůru v sedimentu. Metan je přepravován prostřednictvím pohybu pórů vody obsahující rozpuštěný plyn, volného toku plynu anebo molekulární difúze. Během výstupu mohou molekuly metanu dosáhnout příznivých podmínek, při kterých vytvoří hydráty za přítomnosti molekul vody v rámci pórovitosti sedimentu. Biogenní tvorba metanu může probíhat jak v nalezišti, tak pod ním, avšak při termogenním rozkladu musí metan být vytvořen pod zónou stability hydrátů a následně do ní vystoupat výše zmíněnými způsoby. Geochemické a izotopové metody se používají k identifikaci biogenního nebo termogenního původu metanu. Hydráty postupně vyplní póry, praskliny sedimentu, a tím zpevní daný prostor. Tento způsob vede ke vzniku masivních „in-situ“ ložisek. Tento typ ložisek značí naleziště, kde je hydrát uložen v pórech sedimentu. Obecným předpokladem je, že voda musí být plně nasycena metanem, aby došlo ke vzniku hydrátů [11].

Pokud vezmeme v potaz pouze závislost tvorby na teplotě a tlaku, mohl by se hydrát metanu teoreticky tvořit všude v mořích v hloubce větší než je 400 m, avšak oceány v opravdu velkých hloubkách trpí nedostatkem biologické aktivity, která je potřebná k tvorbě organického materiálu. Její nedostatek je důvodem, proč se hydráty metanu nalézají pouze v oblastech přechodu kontinentálních šelfů do hlubokých oceánů.

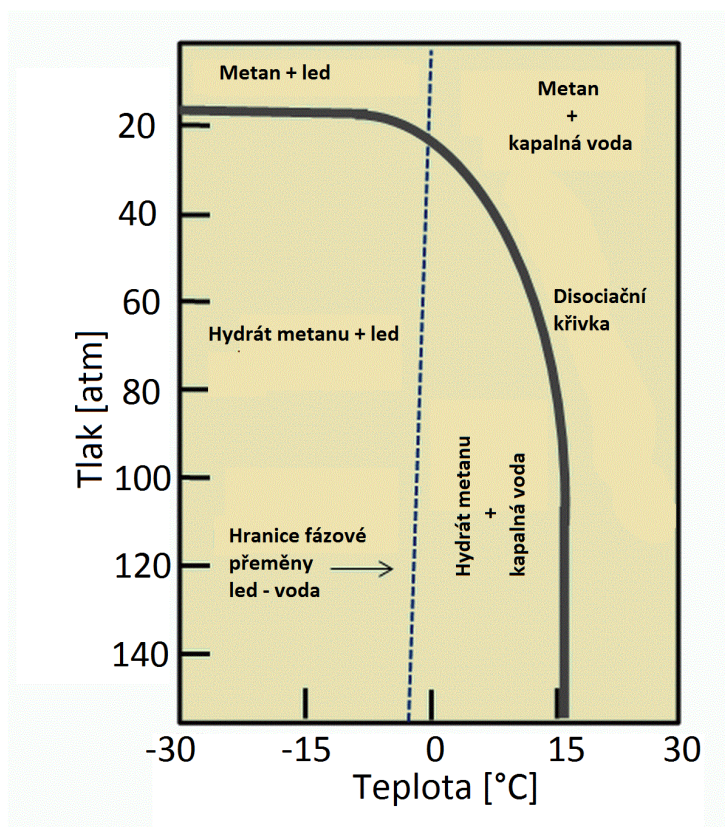
Tvorba plyných hydrátů je obvykle popisována jako krystalizace. Začíná nukleací (tvorbou zárodku), pokračuje růstem a seskupováním zárodků. Plyn se rozpustí ve vodě, načež začíná tvorba zárodků v první řadě na rozhraní plyn – voda, kde je koncentrace plynu nejvyšší. Rychlost tvorby plyných hydrátů se řídí mnoha faktory včetně tlaku, teploty a složení plynu. Dalším

faktorem určující rychlost tvorby je kombinace tepelného a látkového přenosu. Nutností je odvést teplo vznikající při tvorbě hydrátů. Zároveň je potřeba zajistit disociaci molekul metanu do vody a následně tuto směs přenést do kontaktu s rostoucím krystalem hydrátu. Kromě výše uvedených faktorů, závisí rychlost na charakteru růstu krystalů. Rychlost růstu vyplývá z chemické reakční kinetiky.

### 3 TYPY NALEZIŠŤ PLYNNÝCH HYDRÁTŮ

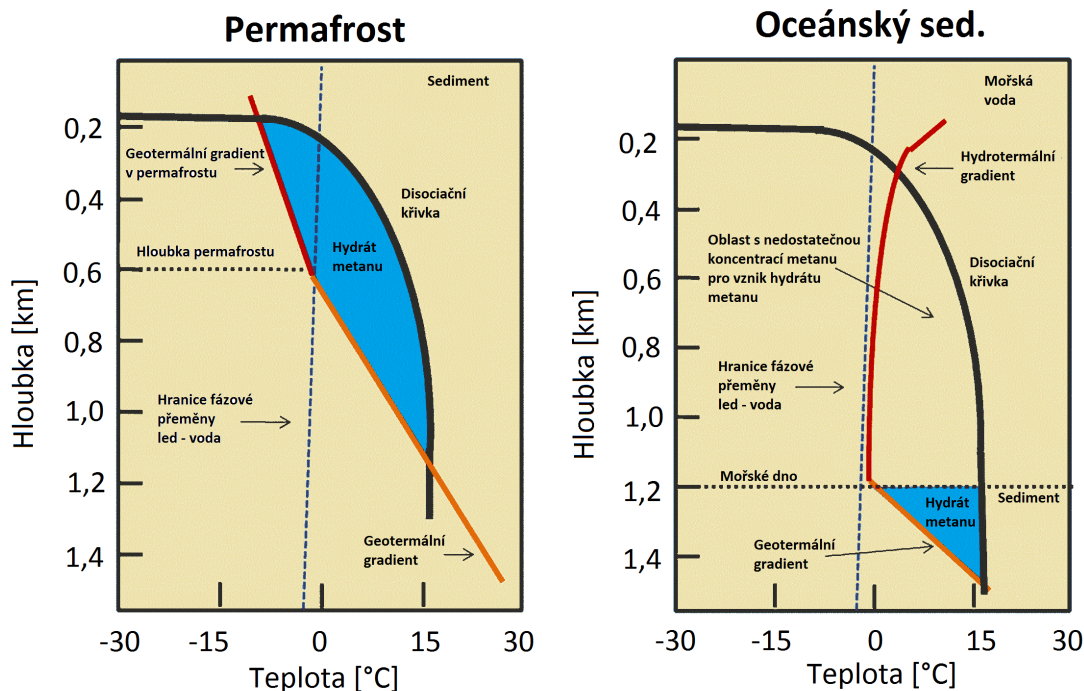
Celkové globální odhadované zásoby jsou enormní. Nejčastěji uváděná hodnota uvádí 20 000 biliónů krychlových metrů. Avšak pouze zlomek z toho množství bude moci být vytěžen a využit jako surovina v energetickém průmyslu.

Hydráty jsou stabilní pouze za specifických podmínek. Hlavními faktory ovlivňující výskyt nalezišť hydrátů jsou tlak a teplota. S rostoucím tlakem roste i teplota, při které jsou stále hydráty stabilní. Dalším faktorem je chemické složení hydrátů, např. pokud je přítomen pouze metan a voda, dojde při tlaku 41 atm ke vzniku hydrátu při teplotě 278 K, avšak pokud je ve směsi obsaženo 1% propanu dojde při stejném tlaku ke vzniku hydrátu až při teplotě 281 K. Stabilita hydrátů je ovlivněna i salinitou vody. Oblasti splňující tyto požadavky nazýváme oblastmi stability hydrátů [12].



Obr. 3.1 Fázový diagram tvorby hydrátu metanu z volného metanu [13].

Plynné hydráty se vyskytují za dvou různých geologických podmínek. Jedná se o permafrost v polárních oblastech (v hloubce okolo 200 m) a pobřežní sedimenty pod oceánským dnem (nejméně v hloubce 500 m). Obvyklá tloušťka ložisek na dnech moří je cca 500 m. Přibližně 95% hydrátů je uloženo v oceánech. V těchto oblastech bylo uloženo dostatečné množství organického materiálu za příhodných podmínek.



Obr. 3.2. Zóny stability hydrátu metanu (modře) v permafrostu a oceánském (mořském) sedimentu [13].

V ložiscích se hydrát nachází strukturálně mezi zrny sedimentu nebo jako tmelení okolo styku zrn. Soudržnost zrn mezi sebou a třecí odpor, od kterých měkké sedimenty odvozují svou pevnost, mohou být ovlivněny, z čehož vyplývá vliv na tvorbu pevnosti i při nízkých koncentracích inter-granulárního hydrátu. Při vyšších koncentracích může být očekávána tvorba posilujícího účinku z pevné fáze v pórech obdobně jako při zvětšení pevnosti ve zmrzlé půdě závisící na objemové koncentraci.

Hydráty v permafrostu jsou uloženy při nízkých teplotách a nízkých tlacích. Hlavní naleziště jsou na kontinentálních šelfech (pevninských prazích) na Aljašce, v Kanadě a Rusku. Např. na Aljašce je maximální hloubka zóny stability hydrátů v 600-1075 m při teplotách v rozmezí 285-287 K [14].

### 3.1 Pyramida výskytu hydrátu metanu

V závislosti na typu sedimentu dělíme naleziště podle celkového odhadovaného množství zemního plynu, jednoduchosti případné těžby a právě typu sedimentu. Na vrcholu pyramidy se nacházejí naleziště, u kterých je reálná možnost těžby, naleziště u kterých je případná těžba velmi nejistá, kvůli vysoké technické náročnosti jsou položeny ve spodních částech pyramidy. V grafu jsou také vyznačena odhadovaná množství v jednotlivých nalezištích.

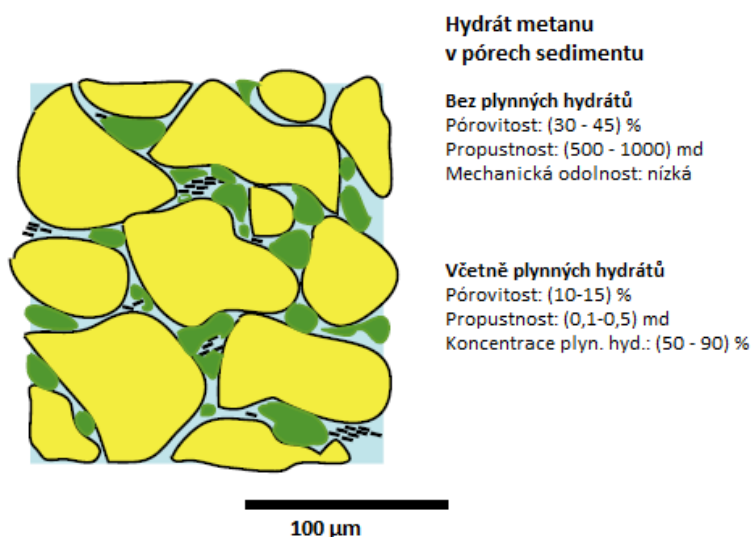
Předpoklady pro oblast vhodnou k těžbě hydrátu metanu jsou tyto:

- Hydrát se vyskytuje v oblasti naleziště ve vysoké koncentraci.
- Sediment má dostatečnou propustnost s dostatečnou zásobou plynu.
- Naleziště je blízko místu s již fungující těžební infrastrukturou.

#### 3.1.1 Typy sedimentů

##### Pískovce a písčité sedimenty v arktických oblastech

Na vrcholu pyramidy leží sedimenty s vysokou propustností uložené v permafrostu. Přestože se pouze relativně malé množství plynných hydrátů nachází v těchto podmínkách, budou tato naleziště pravděpodobně první, u kterých dojde k průmyslové produkci a to zejména v oblastech s již dobře rozvinutou infrastrukturou pro těžbu konvenční uhlovodíků (např. aljašská oblast North Slope). Plyn produkovaný v těchto oblastech bude s největší pravděpodobností použit na splnění energetických požadavků v blízkosti místa těžby. K dnešnímu dni můžeme doložit těžbu za pomoci metody snižování tlaku na několika místech. Krátkodobé (tj. několikadenní) produkční testy byly provedeny na vrtu Mallik v oblasti Mackenzie Delta v Kanadě v roce 2002 a 2007 a na vrtu Mt. Elbert (Milne Point) v oblasti aljašského North Slope v roce 2008 [15].



Obr. 3.3. Písčité sedimenty obsahující plynné hydráty (zeleně)[16].

### Písčité sedimenty v mořích a oceánech

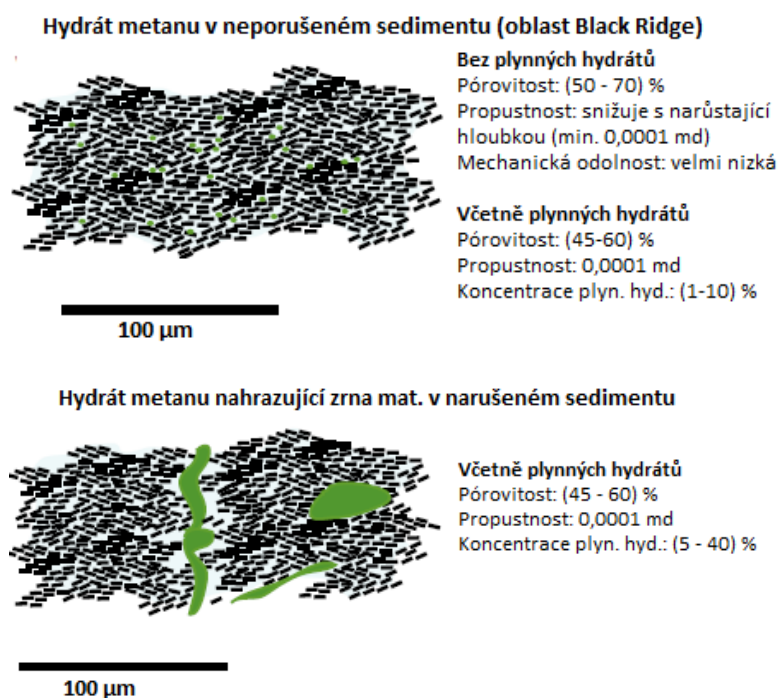
Pórovité mořské sedimenty se objevují na hydrátové pyramidě pod sedimenty v permafrostu a jsou považovány za hlavní cíl pro dlouhodobý rozvoj těžby zemního plynu z hydrátu metanu. Množství uložené energie v sedimentu je dáno kombinací kvality sedimentu a koncentrací hydrátu metanu v něm. Vysoce propustné mořské písky s dostatečnou koncentrací plynných hydrátů jsou považovány za nejlepší možné naleziště pro rozvoj produkce v širším měřítku.

### Jiné typy sedimentů v mořích a oceánech

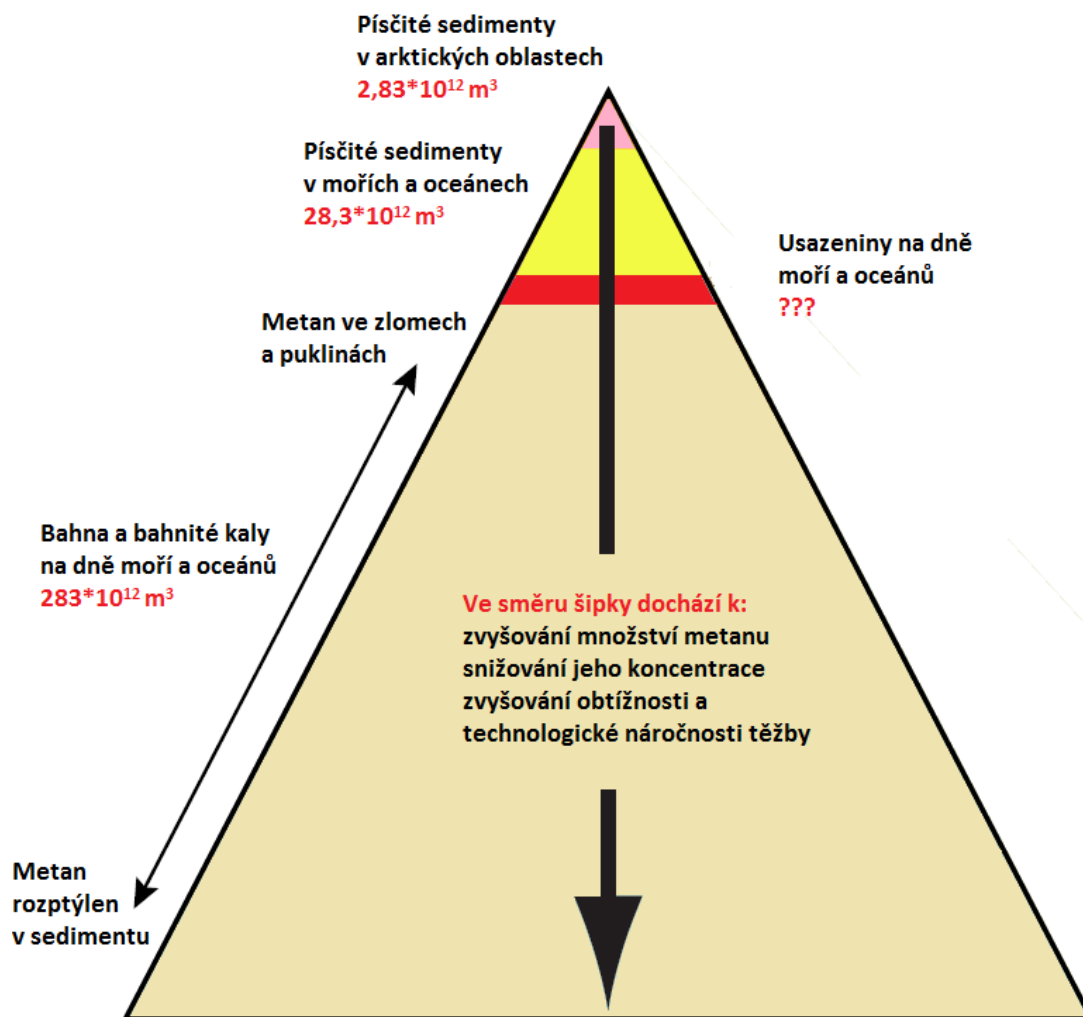
Kategorie se nachází na hydrátové pyramidě těsně pod mořskými písčitémi sedimenty. Tento typ sedimentů lze nejlépe interpretovat jako méně propustné materiály (částice písku jsou menší), u kterých se hydrát metanu může nalézat v různých puklinách a zlomech. Jedná se např. o bahnité kaly, či nahromaděné usazeniny na dně oceánů. Průzkumné vrty provedené na indickém a jihokorejském pobřeží či v Mexickém zálivu potvrdily výskyt hydrátu metanu v puklinách a zlomech u těchto málo propustných sedimentů. Ve výsledku by produkce z těchto sedimentů mohla dosahovat vysokých hodnot, pokud by došlo přímo k navrtání zlomu či pukliny obsahující vysoce koncentrovaný hydrát metanu. Stejně jako u břidlicového plynu můžeme využít samotných zlomů jako potrubí pro produkci u jinak těžko propustných sedimentů.

### Oceánské a mořské sedimenty s velmi nízkou propustností

Na základně pyramidy zdrojů obsahuje tento typ mořských sedimentů (např. jílovité půdy) největší část z celosvětových zásob hydrátů metanu, avšak případná těžba by zde byla opravdu náročná a ekonomicky nevýhodná, takže je málo pravděpodobné, že by se tento typ sedimentu stal cílem pro těžařské společnosti.



Obr. 3.4. Jílovitý typ sedimentu obsahující plynné hydráty (zeleně)[16].



Obr. 3.5. Pyramida výskytu hydrátu metanu [17].

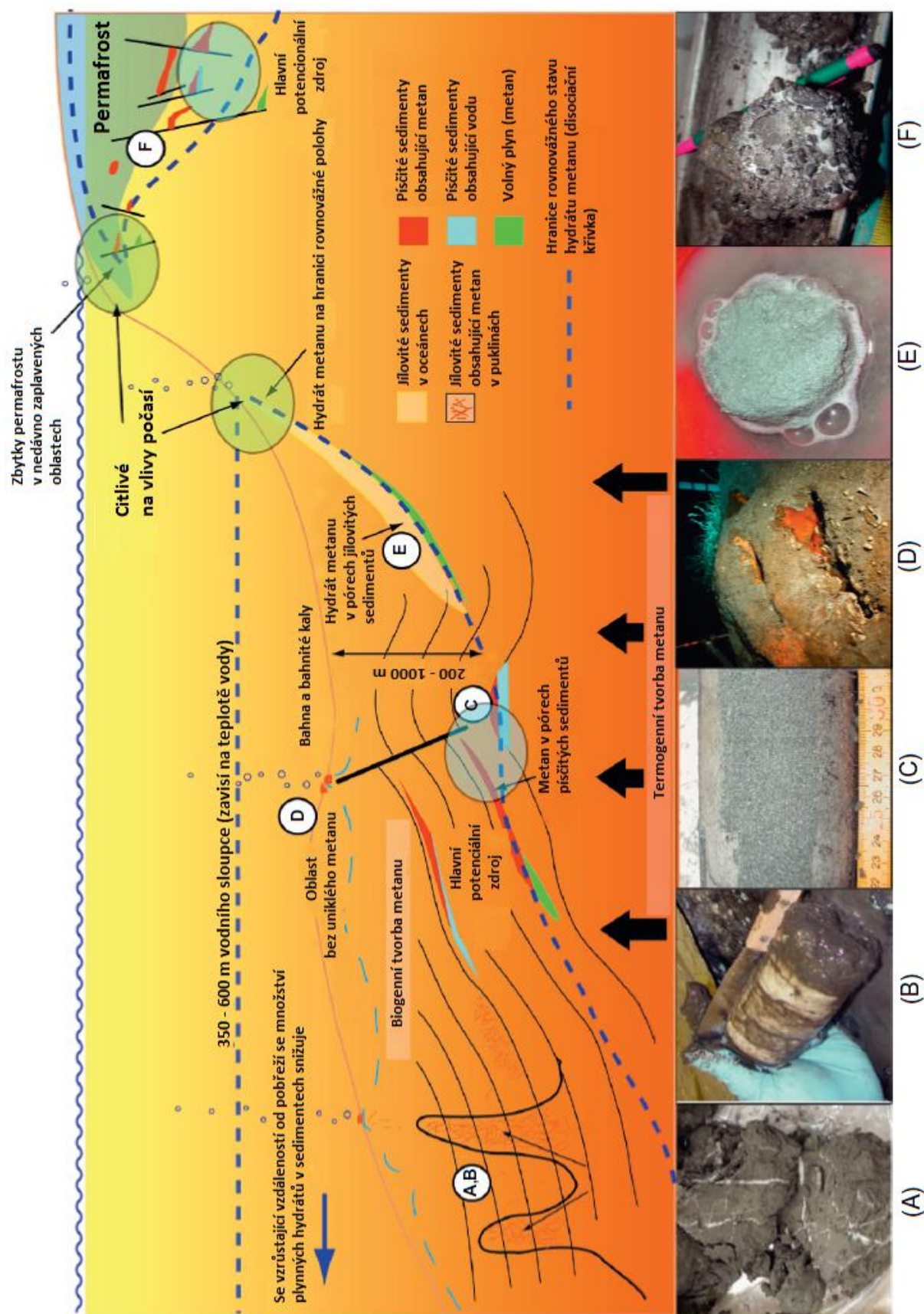
### 3.2 Alternativní klasifikační systém

Kromě pyramidy výskytu plyných hydrátů je možné použít další typ kategorizace pro klasifikaci možných nalezišť. Moridis a Collett vymysleli tento klasifikační systém, který byl kladně přijat většinou akademické obce zabývající se hydráty metanu [18]. Systém klasifikace nerozlišuje mezi mořským a pevninským výskytem sedimentů, namísto toho se zaměřuje na to, jaké koncentrace hydrátu metanu v sedimentu dosahují a zda jsou zde obsaženy volné plyny a voda v kapalném stavu. Třída 1 a 2 značí naleziště s vysokou koncentrací hydrátu metanu a dostatečným podílem volných plynů a kapalné vody. Třetí třídě odpovídají sedimenty, které neobsahují žádné volné tekutiny. Naleziště 4. třídy jsou klasifikována jako naleziště nacházející se jak v permafrostu, tak v mořských sedimentech s nízkou koncentrací hydrátu metanu. Klasifikační systém odráží reálný vícefázový charakter nalezišť (plynné hydráty, volný metan a voda), a co je důležitější zahrnuje charakteristiku

sedimentů ležících pod vrstvou hydrátu metanu, které právě obsahují volnou vodu v kapalném stavu či volný metan. Výskyt volných tekutin je výhodou pro případnou těžbu, protože tento fakt ulehčuje a zrychluje náběh produkce [16].

| <b>Třída</b>    | <b>Klasifikace naleziště</b>             |
|-----------------|------------------------------------------|
| <b>1. třída</b> | nejvyšší koncentrace HM, volné tekutiny  |
| <b>2. třída</b> | vysoká koncentrace HM, volné tekutiny    |
| <b>3. třída</b> | vysoká koncentrace HM, bez vol. tekutiny |
| <b>4. třída</b> | nízká koncentrace HM, volné tekutiny     |

*Tab. 3.1. Klasifikační systém hydrátu metanu zohledňující vícefázový charakter nalezišť.*



Obr. 3.6. Schéma typů sedimentů vyskytujících se v různých geologických podmínkách. (A) „žily“ naplněné hydrátem metanu, (B) masivní ložisko hydrátu metanu, (C) hydrát metanu v pórech písčitého sedimentu, (D) bahna obsahující hydrát metanu na dně Mexického zálivu, (E) hydrát metanu vyplňující póry jilovitého sedimentu, (F) písčité sediment v permafrostu[19].



## 4 TECHNOLOGIE TEŽBY

Konvenční zemní plyn se zpravidla těží z pórovitých hornin, které jsou ohraničeny nepropustnými vrstvami materiálu (břidlice, sůl, vyvřeliny) a vodou. Často se v ložisku vyskytuje s vodou (dvofázové ložisko), nebo vodou a ropou (třífázové ložisko), avšak díky nižší hustotě je nahromaděn nad nimi. U dvofázového ložiska je optimální strategií navrtat klasickým vertikálním vrtem samý vrchol naleziště, co nejdále od rozhraní voda – plyn. Důvodem je zabránit vnikání vody do vrtu. Po navrtání ložiska jímáme plyn pomocí potrubního systému. V případě nedostatečného tlaku použijeme systém pump pro zvýšení tlaku plynu v ložisku. U trojfázových ložisek (plyn-ropa-voda) je nutné nejprve vytěžit ropu. Pokud bychom začali, jako první těžit zemní plyn, došlo by k zvýšení viskozity ropy, což by mělo za následek razantní snížení jejich těžitelných zásob. Většina ložisek je v hloubce okolo 3 km, ale zemní plyn se může těžit i z daleko větších hloubek a to až 8 km. Stejně jako hydráty metanu se naleziště konvenčního zemního plynu nachází na pevnině i v oceánech [20].

První názory, týkající se výskytu a typů nalezišť hydrátu metanu, hovořily pouze o nalezištích o velké rozloze s nízkou koncentrací. Avšak objev hydrátů metanu v pískovci či písčitých sedimentech umožňuje postupovat stejným způsobem. Jakmile je tlak ve zřídle snížen, uvolněná voda z hydrátu plyne směrem k vrtu, čím dochází ke snižování tlaku i v dalších místech naleziště. Při snížení tlaku dochází k disociaci metanu a díky odebrání vody i metanu vrtem dochází k dalšímu šíření oblasti sníženého tlaku. Problémem je, že se jedná o endotermický proces, což znamená, že dochází ke spotřebě tepla. Z čehož plyne možnost zastavení disociace a opětné ztuhnutí hydrátu. Aby těžba probíhala úspěšně, musí dojít k dostatečně velkému snížení tlaku, nebo musí být do zřídla zaveden externí zdroj tepla.

Pomocí numerických simulací proběhnuvších v USA, Kanadě a v Japonsku [21, 22] bylo ověřeno, že konvenční typy vrtů mohou být užity efektivně pro disociaci hydrátů metanu v písčitých sedimentech v objemech vhodných pro průmyslovou těžbu. Z toho plyne, že hydráty metanu v písčitých sedimentech mohou být těženy průmyslově s pouze lehce upravenou konvenční technologií. Dalšími výhodami tohoto typu sedimentů jsou jejich vysoká mechanická stabilita, izolace silnou vrstvou půdy od citlivých ekosystémů na dně moří, výskyt ve stavu blízkém hranici rovnovážného stavu, vysoká propustnost, vysoká koncentrace hydrátů metanu v sedimentu a dostatečně velký podíl vody v kapalném skupenství (což umožňuje použití metody snižování tlaku) a dostatečná tloušťka naleziště umožňující průběh disociace na dostatečně velkém prostoru. Tyto naleziště jsou také velmi dobře izolovány od svého okolí, proto nedochází k žádným větším únikům plynu [23].

Pro rozšíření produkce i do jiných typů sedimentů, např. bahenní kaly a naplaveniny na dně moří, či sedimenty jílovitého charakteru, budou muset být vrty pro těžbu hydrátů metanu komplexnější než většina vrtů pro těžbu zemního plynu, protože je nutné zvládnout mnoho technických výzev, jako je např. zvládnutí těžby v průmyslově využitelných objemech při nutnosti odčerpávat velké množství vody, těžba za nízkých tlaků a nízkých teplot a zabezpečení dostatečné strukturální pevnosti vrtu.

Hlavním problémem těžby hydrátu metanu je, že se jeho velká část v nalezišti vyskytuje v pevném skupenství, a proto na něj nelze použít neupravené tradiční technologie používané k těžbě ropy nebo zemního plynu. Zvažované technologie jsou založené na disociaci nebo tání hydrátu metanu v nalezišti, za pomoci snížení tlaku nebo ohřátí naleziště. Tímto dojde k uvolnění metanu, který je následně jímán konvečním způsobem. Klíčem je navrhnout průmyslově vhodnou technologii pro disociaci metanu přímo v nalezišti. Další možností je těžba metanu v plynném skupenství nacházející se pod ložisky hydrátu metanu.

Technologie, vhodné pro disociaci, v různém stadiu výzkumu jsou čtyři. Jedná se o odtlakování, tepelná stimulace, vstřikování chemikálií a záměna metanu za oxid uhličitý v hydrátech.

Při odtlakování dojde ke snížení tlaku ve zřídle, díky čemuž se hydrát metanu dostane z rovnovážného stavu a posléze se z něj začne disociovat metan. Na tento typ těžby byla zpracována studie. Ukázalo se, že míra produkce plynu je velmi citlivá právě na tlak a teplotu ve zřídle.

Další metodou je tepelná stimulace. Tato metoda spočívá v dopravě tepelné energie přímo do zřídla. Existují dva základní typy přívodu tepla. Přímý, kde je do zřídla přivedena horká pára, či jiná horká tekutina, a nepřímý, spočívající v přívodu tepla za pomoci elektřiny. Následně je metan rozpuštěný v horké vodě dopraven na povrch, kde dochází k jejich rozdělení.

Třetím možným způsobem těžby hydrátu metanu je vstřikování chemických sloučenin. Tekutým inhibitorem, který zaručuje posun hydrátu metanu z rovnovážné polohy je metanol. Tento inhibitor může být použit opakovaně, protože jej lze znovu vytěžit ze zřídla s uvolněným metanem. Jde o velmi drahou metodu s malou pravděpodobností na využití v praxi.

U poslední metody dochází k záměně plynů „uzamčených“ v hydrátu. Původní metan je vytlačen oxidem uhličitým. Konfigurace hydrátu s oxidem uhličitým je energeticky výhodnější než konfigurace s metanem, a proto dojde k této záměně. Velkým benefitem je, že dojde k uskladnění nechtěného skleníkového plynu do úložiště, které je za normálních podmínek velmi stabilní.

Z navržených metod se zatím nejslibněji jeví reálné použití metody snižování tlaku. Jedná se o technologicky poměrně nekomplikovaný přístup, při kterém může být míra produkce optimalizována využitím tepelné, chemické či mechanické stimulace [24].

## 4.1 Lokalizace nalezišť

Vědci postrádají zcela spolehlivou metodu pro lokalizaci plyných hydrátů v mořských sedimentech a sedimentech v permafrostu v oblastech věčně zmrzlé půdy. V ideálním případě lze existence a typ naleziště plyných hydrátů odvodit bez přímého odběru (vrtání). V oceánech je již vyzkoušeno použití seizmické reflexní techniky k určení minimálního plošného rozsahu naleziště plynových hydrátů. Tato technika využívá rozdílné rychlosti odrazu seizmických vln od sedimentů obsahujících, či naopak neobsahujících hydráty metanu. Od sedimentu, ve kterém je uložen hydrát metanu, se seizmické vlny odrážejí rychleji, než od vrstvy mořského dna, kde se vyskytuje pouze plyn. „Spodní odrazná plocha“ (Bottom simulating reflektor – BSR) se zápornou polaritou se nachází v některých mořských sedimentech právě na rozhraní naleziště s hydrátem metanu v rovnovážné poloze. Pokud pomocí seizmických vln ověříme výskyt této plochy, je téměř jisté, že se nad ní nachází naleziště obsahující hydrát metanu, nicméně hydráty metanu byly nalezeny i na mnoha místech, kde se tato vrstva nevyskytuje. Výskyt této plochy tedy poskytuje pouze základní odhad, zda se na daném místě vyskytuje naleziště obsahující hydráty metanu. Do dnešního dne nebyl potvrzen výskyt této plochy u pevninských nalezišť v permafrostu [25].

Nevýhodou seizmické metody pro lokalizaci plyných hydrátů je, že nasycení pórovitého sedimentu hydrátem metanu musí být pro aktuálně používanou technologii nejméně 40%. To znamená, že tato technologie může ignorovat pórovité sedimenty s koncentrací hydrátu metanu nižší než je právě 40%. Dalším důležitým faktorem ovlivňující funkčnost této metody je dostatečná tloušťka sedimentu obsahujícího plyný hydrát. Z těchto důvodů má tato metoda pouze omezenou funkčnost. Dají se její pomocí objevit pouze naleziště o dostatečné tloušťce s hodnotou nasycení hydrátem metanu vyšší než je minimálně daných 40% [26].

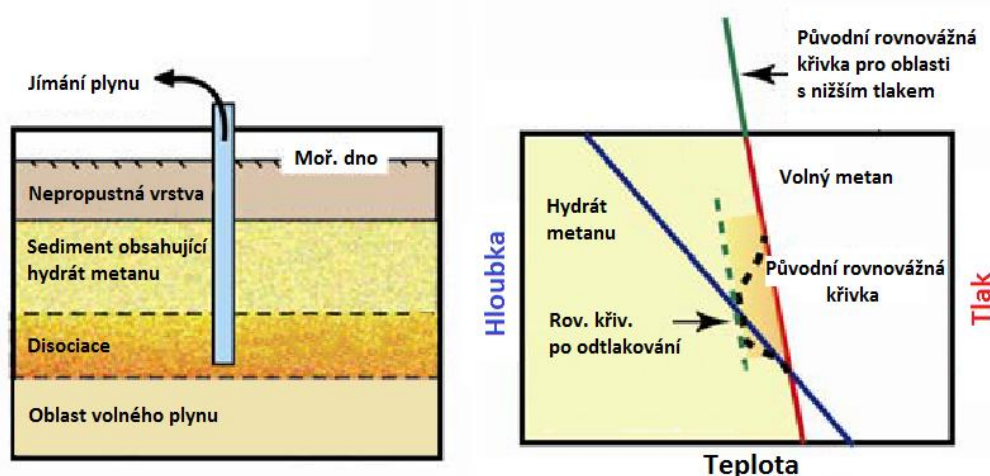
Laboratorní studie ukazují, že elektrické metody jsou citlivější i pro nižší nasycení naleziště plyným hydrátem. To podnítilo zájem o použití elektromagnetických (EM) metod pro lokální charakterizaci nalezišť plyných hydrátů vkladů nebo spojení této technologie s technologií seizmickou. Citlivost elektromagnetické technologie pro detekci nalezišť s různou saturací také dává možnost využít tuto technologii i u pevninských nalezišť v permafrostu.

## 4.2 Odtlakování (snižování tlaku)

U této metody je produkce založena na technologii odtlakování - indukované disociace hydrátů. K snížení tlaku dochází ve zřídle za pomoci systému čerpadel. Posléze může dojít k disociaci hydrátu do spodních vrstev sedimentu, kde se plyn nachází za nižšího tlaku. Nicméně i tak je nutné dodat do zřídla určité množství latentního tepla. Cílem je snížit tlak v oblasti sedimentu, kde se shromažďuje uvolněný plyn tak, aby se hydrát metanu dostal ze své rovnovážné polohy, což zapříčiní další disociaci volného metanu a jeho pohyb směrem k vrtu.

Při odtlakování jsou hydráty metanu vystaveny prostředí s nízkým tlakem, ve kterém jsou nestabilní a dochází k jejich disociaci na volný metan a vodu. Tepelná energie potřebná na tento proces může být získána pouze

z tepelného záření z jádra země nebo, v případě jejího nedostatku, musí být dodávána z povrchu těžebním zařízením. Uvolněný metan může být vytěžen pomocí konveční technologie. U této technologie se předpokládá použití horizontálního vrtu do oblasti s volnou tekutinou. Jedním z předpokládaných problémů byl fakt, že by se hydrát metanu nacházel ve zřídle pouze pevném stavu a tudíž by nešel odčerpávat. Avšak při zkušebních vrtech provedených v Japonsku, na Aljašce a v Kanadě bylo zjištěno, že podíl volné tekutiny v nalezištích je přibližně 5–10%. Při jímání plynu a vody dochází k dalšímu poklesu tlaku, což má za příčinu další disociaci hydrátu metanu. Při kontinuálním odběru plynu se ve zřídle bude udržovat nízký tlak, díky čemuž bude docházet k plynulé disociaci hydrátu. Tato metoda se jeví jako nejvhodnější pro naleziště hydrátu metanu, kde se hydrát metanu vyskytuje na hranici stabilního stavu [27].



Obr. 4.1. Metoda snižování tlaku [28].

Podle dosavadních studií a průzkumných vrtů je tedy tato metoda vhodná pro těžbu v polárních oblastech s nalezišti hydrátu metanu nacházejících se v permafrostu, i písčitéch sedimentech. Pouze v permafrostu existuje vrstva volného plynu pod vrstvou pevného hydrátu, po jehož odčerpání dojde k poklesu tlaku a další disociaci metanu a vody.

U modelového příkladu této metody byly dodrženy následující předpoklady:

- 1) Disociace hydrátu metanu začne okamžitě, jakmile tlak v nalezišti klesne pod hodnotu tlaku stabilního stavu hydrátu metanu. Uvolněný plyn následně proudí do zóny volného plynu.
- 2) Rychlost disociace hydrátu metanu je přímo úměrná rychlosti, jakou se snižuje tlak v nalezišti.
- 3) Změna objemu vody v důsledku poklesu tlaku je během těžby zanedbatelná.
- 4) Model zanedbává přenos tepla mezi nalezištěm a okolím.
- 5) Těžba probíhá pouze v jednom místě a z jednoho vrtu, který je umístěn ve středu naleziště [27].

Produkce plynu z hydrátu metanu pomocí metody snižování tlaku je v současné době numericky modelována a testována v USA, Kanadě a Japonsku.

Postupem času, s rostoucím výpočetním výkonem a detailnějšími vstupními daty získanými z terénních průzkumů, dochází ke zlepšování přesnosti těchto modelů. Tyto modely řeší důležité faktory těžby ovlivňující její efektivitu, jako jsou: 1) snížení nebo odstranění doby potřebné na rozběh produkce, 2) snížení potřebného množství času na dosažení maximálních hodnot produkce, 3) zvýšením maximálních produkčních hodnot. Nejnovější poznatky z modelových systémů naznačují potenciál špičkové denní produkce v hodnotách  $(0,15-1 \cdot 10^6) \text{ m}^3$  zemního plynu.

Celková produkce z jednoho naleziště, v závislosti na podmínkách, se dle modelu pohybuje v rozhraní hodnot  $(0,5-1 \cdot 10^9) \text{ m}^3$  [28]. Faktor výtěžnosti se pohybuje okolo hodnoty 50% u nalezišť s nejsložitějšími podmínkami těžby a teoreticky roste k 80% u nalezišť s optimálními podmínkami.

Musíme pamatovat na tři důležité mechanismy, podílející se na snižování tlaku u plyných hydrátů. Jedná se o kinetiku disociace hydrátů, přenos tepla a zejména jeho proudění a vedení a proudění tekutin (voda, metan). Např. u radiálního analytického modelu byla zanedbána změna teploty při změně entalpie při disociaci hydrátů, a také změna teploty v nalezišti při proudění tekutin. Model také předpokládá jednofázové proudění kapalin, přičemž je zároveň uvažováno, že voda uvolněná při disociaci neovlivňuje proudění, což není zcela pravdivé. Reálně dochází k částečnému ovlivnění.

Typem modelu, který byl navrhnut pro simulaci tohoto typu těžby, je „jednorozměrný“ systém zahrnující přenos a vedení tepla v numerickém výpočtu. Tento model byl vytvořen Ahmadim a Smithem [30] a také bere v potaz fakt, že teplota ve zřídle ovlivňuje tepelný gradient v místě disociace. Výsledky z tohoto systému byly srovnány s linearizačním přístupem, což vedlo k dalšímu zlepšení přesnosti této metody.

#### 4.2.1 Zkušební vrty

Zhodnocení množství zásob spočívá na datech získaných pomocí geologických a geofyzikálních průzkumů v oblastech s předpovídaným výskytem hydrátů metanu. Posléze můžeme tyto oblasti charakterizovat a předpovídat budoucí výskyt nalezišť. V posledních letech byla po celém světě provedena řada studií zabývajících se tímto tématem. Zejména můžeme zmínit studie zabývajících se geofyzikálním a geochemickým průzkumem, s velkým množstvím průzkumných vrtů, provedené za účelem ustanovit základní podmínky výskytu hydrátu metanu v těchto zemích a oblastech: Nový Zéland, Taiwan, západ Severní Ameriky, východ Kanady a Norsko.

V roce 1999 provedli Japonci průzkumný vrt v rámci programu „METI Nankai Through“, při kterém objevili silnou vrstvu sedimentu písčitého charakteru obsahující hydrát metanu. Právě tento objev odstartoval zájem o tento pravděpodobný energetický zdroj. Vrty se nacházejí v severozápadní části Tichého oceánu v blízkosti centrálního Japonska v hloubce 945 m. Celkem bylo vyvrtáno šest vrtů (1 hlavní vrt, 2 vedlejší a 3 průzkumné) v rozestupech 10–100 m. Všechny vrty, kromě prvního, potvrdily výskyt. Během tohoto programu byla objevena celkem čtyři ložiska bohatá na hydrát metanu v písčitých sedimentech. U některých nalezišť dosahovala koncentrace hydrátu metanu až 80%. Produkce plynu bylo dosaženo rychle po odtlakování pomocí speciálně

navrženého elektrického ponorného čerpadla, které odděluje plyn od vody a čerpá na povrch obě tekutiny separátním potrubím. Celková produkce získaná v průběhu cca šestidenního testu byla  $120\,000\text{ m}^3$  s průměrnou rychlostí  $20\,000\text{ m}^3$  denně. Během testovacího programu proběhly také nákladné průzkumné činnosti životního prostředí před, během i po samotném vrtání. V současné době se připravuje druhý a delší test [31]. Roku 2005 proběhly další průzkumné vrtky v rámci programu „Tokai-oki to Kumano-nada“, které prohloubily a potvrdily rozsáhlé naleziště hydrátu metanu na japonském jihovýchodním pobřeží.

V roce 2006 Indický národní institut pro plynné hydráty (India's National Gas Hydrate Programm) provedl expedici NGHP-01, dokumentující výskyt nalezišť hydrátů metanu podél celého východního kontinentálního okraje Indie, včetně pobřežních vod Andamanských ostrovů. O rok později podnikla Jižní Korea expedici pod názvem „Ulleung Basin Gas Hydrate expedition“ (UBGH-1) v Japonském, též označovaném Východním, moři. V roce 2010 ji následovala druhá korejská expedice UBGH-2. Při těchto expedicích byly objeveny plynné hydráty v pórech písčitých sedimentů, a také silné vrstvy jílovitých sedimentů obsahující plynné hydráty ve zlomech sedimentu. Problémem u těchto jílovitých sedimentů je nejasný odhad množství plynných hydrátů, které se v nich nacházejí. Čína v roce 2007 během expedice „China's Guangzhou Marine Geologic Survey“ provedla vrtný průzkum v Jihočínském moři a objevila zvýšené množství plynných hydrátů v naplaveninách a bahenních kalech [32].

Poznatky z těchto expedic potvrdily, že pouhý výskyt vody a metanu v oblastech s podmínkami vhodnými pro tvorbu hydrátu metanu nezaručuje, že se na daném místě budou hydráty vyskytovat, případně budou v sedimentu obsaženy v dostatečně vysoké koncentraci. Pro průmyslovou produkci zemního plynu z hydrátu metanu, při použití současných technologií, je důležité, aby koncentrace hydrátu metanu v písčitých sedimentech byla dostatečně vysoká. Kombinací seizmických metod a použití našich znalostí o rozložení různých typů sedimentů pod mořským dnem v dané oblasti můžeme lépe modelovat přibližný výskyt nalezišť.

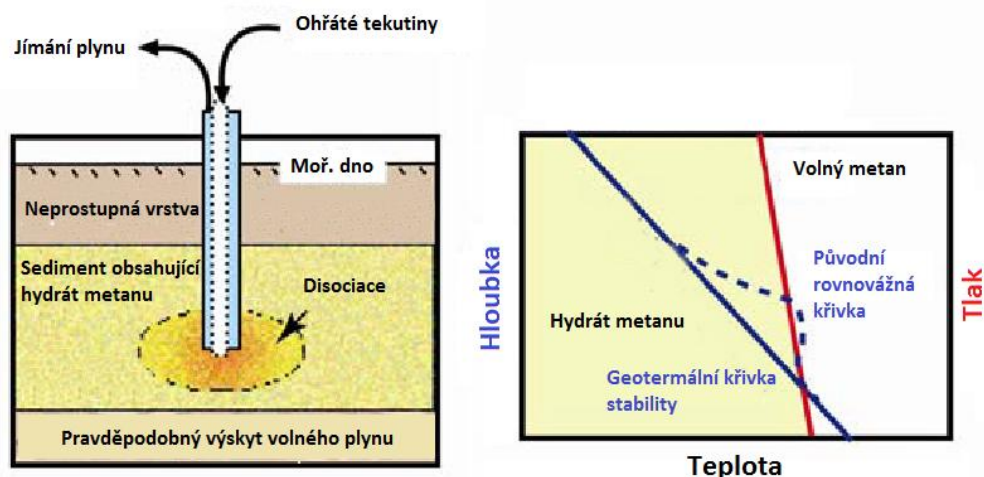
Tento přístup byl použit při průzkumném vrtání v oblasti Mexického zálivu v roce 2009 v rámci expedice „Leg II“, jež byla součástí výzkumného programu „Chevron-DOE Gulf of Mexiko Joint Industry program“. Vrtky byly provedeny v sedmi různých oblastech s třemi různými geologickými podložími. Oblasti vrtů byly předem vybrány za pomoci seizmické metody v kombinaci s informací o typu sedimentu. Následně bylo provedeno několik zkušebních vrtů, přičemž výskyt hydrátu metanu v požadované koncentraci byl potvrzen u 80% z nich. Informace vyplývající z tohoto projektu mají potenciál zvýšit úroveň pochopení rizik a příslušných provozních postupů pro provádění těžebních činností v oblastech s výskytem hydrátu metanu a zlepšit techniku a technologie používané k posouzení plynových hydrátů v polním a laboratorním prostředí [33].

Rozhodujícím faktorem u této metody je její schopnost vyvodit přímo z geofyzikálních dat potenciální naleziště hydrátu metanu. Laboratorní a terénní údaje naznačují, že výskyt hydrátů ve vysoké koncentraci v pórovitém písčitém sedimentu velmi ovlivňuje jeho fyzikální vlastnosti, včetně akustických rychlostí [34].

### 4.3 Tepelná stimulace

Druhou metodou je tepelná stimulace, při které je zdroj tepla zajištěn přímo těžebním zařízením, buď ve formě vstřikované páry nebo horké vody či jiné kapaliny. Další nepřímou možností je použití elektrických nebo zvukových prostředků. Tyto prostředky zapříčiní zvýšení teploty ve zřídle, posun hydrátů metanu ze zóny stability a jejich následný rozklad.

Při tepelné stimulaci může být tepelná energie uvolněna přímo z vrstvy hydrátu metanu, čímž dojde k disociaci plynu. Tento proces je dle provedených simulací energeticky výhodný, protože pro tento proces je pouze potřeba cca 6% energie, kterou obsahuje samotný hydrát. U této technologie budou potřeba nejméně dva vrty do jednoho zřídla. Jeden pro zavedení horké vody nebo páry do zřídla a druhý na odvod uvolněného metanu.



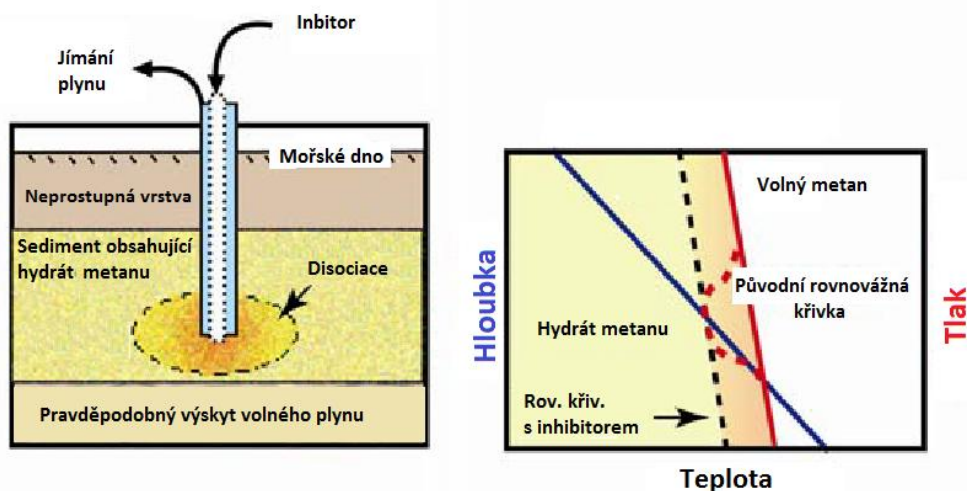
Obr. 4.2. Metoda tepelné stimulace [28].

Hlavní nevýhodou této metody je zaprvé fakt, že část tepla, které ve formě páry nebo horké vody pumpujeme do naleziště, je během cesty vyzářena do okolí vrtu. V závislosti na délce vrtu se může jednat i o větší část vložené tepelné energie. Druhou hlavní nevýhodou je, že naleziště musí mít správnou pórovitost a obsahovat nejméně 15% hydrátu metanu. Tyto nedostatky zapříčiňují ekonomickou nevýhodnost této metody [35].

V Japonsku, zemi obecně trpící nedostatkem konvenčních energetických zdrojů, byla již tato metoda vyzkoušena v upravené podobě. Jedná se kombinaci s metodou odtlačování. Kombinace těchto metod je velmi efektivní, došlo k navrtání zřídla a snížení tlaku ve zřídle pomocí metody odtlačování, popsané výše. Stěny části vrtu nacházející se přímo ve vrstvě s hydrátem metanu byly elektricky vyhřívány, a tudíž nedošlo ke zbytečným tepelným ztrátám v jiných částech vrtu. Teplo dodávané do spodní části vrtu urychluje disociaci metanu při ekonomicky výhodných nákladech.

## 4.4 Vstřikování chemických sloučenin (inhibice)

Další metodou je chemická inhibice, jedná se o podobnou technologii, jaká je používána pro inhibici tvorby ledu. Tato metoda spočívá ve vstřikování kapalné chemické sloučeniny, inhibitoru, do zřídla. Inhibitor naruší termodynamický rovnovážný vztah plynných hydrátů, které nejsou nadále stabilní. Dojde k exotermické reakci a uvolněné teplo podpoří disociaci hydrátu metanu. Zároveň inhibitor brání opětovnému vytvoření hydrátu metanu změnou množství energie potřebné pro opětovný vznik. Jako inhibitor můžeme použít tyto látky: metanol, etylenglykol, dusík a iontové soli (solanka) [36]. Několik dalších typů látek bylo testováno jako inhibitory, ale nejlepších výsledků dosahují právě alkoholy (metanol) a glykoly (etylenglykol). Důvodem je jejich chemické složení, fyzikální vlastnosti, rychlost inhibice, bezpečná koncentrace vzhledem k působení na životní prostředí a ekosystémy poblíž nalezišť a ekonomická výhodnost. U iontových solí je problémem jejich schopnost korodovat těžební zařízení a také fakt, že se nemohou vypařovat při nízkých tlacích. Při použití dusíku jako inhibitoru je efektivnější zároveň zřídlo tepelně stimulovat [36].



Obr. 4.3. Inhibiční metoda [28].

Použití etylenglykolu jako inhibitoru přináší následující výhody: nižší náklady, bezpečnější limity koncentrací a jeho použití v pobřežních oblastech je ekologičtější než u metanolu. Tyto informace jsme získali z analýzy modelového systému. I přes to, že je cena etylenglykolu přibližně 4–5 krát větší než u metanolu, je ekonomicky výhodnější využít etylen glykol, protože metanolu se musí použít větší množství. Inhibitor musíme posléze ze zřídla znovu vyčerpát, a proto jsou celkové náklady u metanolu vyšší než u etylenglykolu. Dalším faktorem nahrávajícím využití etylenglykolu jsou vyšší teploty vzplanutí. U metanolu se jedná o pouhých 284 K, zatímco u etylenglykolu je teplota přibližně o 100 K vyšší.

Kromě podmínek závisících na teplotě a tlaku, musí být stanoveno složení a dostatečná koncentrace inhibitoru. Inhibitor musí být rozpustný ve vodě, tzn., že jeho teplota musí být nižší, než je rosný bod vody. Abychom našli požadované množství inhibitoru nutné k produkci daného množství

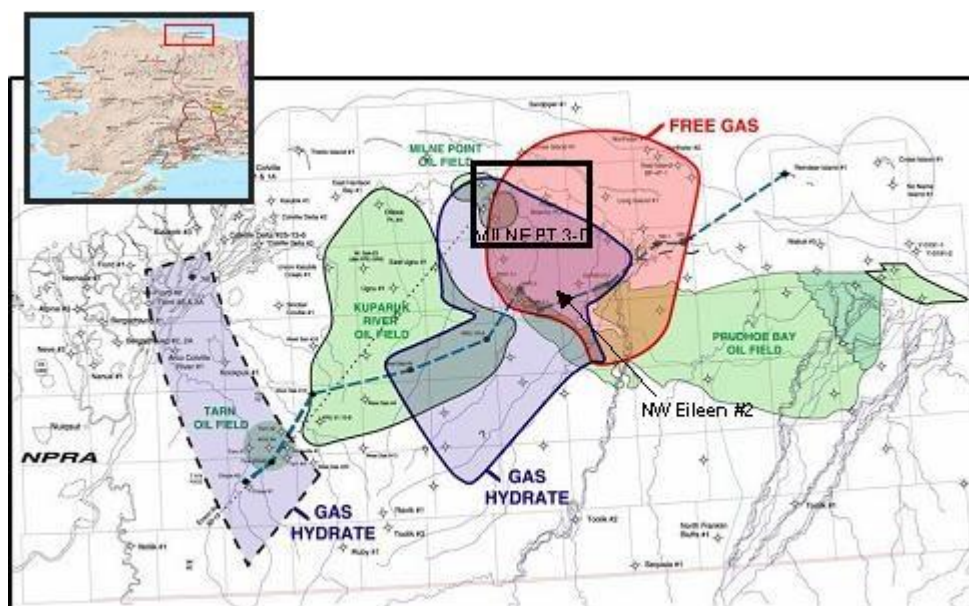
metanu z hydrátu metanu, musíme určit množství tepla potřebného k disociaci a také rychlost probíhající disociace. Teplota i tlak ovlivňují míru inhibice, avšak vliv tlaku je velmi malý a v modelových systémech se zanedbává. Jedním z předpokladů je kontinuální nepřerušovaný průběh vstřikování inhibitoru do zřídla.

Existuje studie [37] zkoumající závislost rychlosti produkce hydrátu metanu v pórovitém sedimentu v závislosti na různých koncentracích a různém množství vstřikovaného inhibitoru – etylenglykolu. Výsledky ukazují, že produkci volného plynu ve zřídle můžeme rozdělit do čtyř kroků: (1) počáteční vstřikování inhibitoru, (2) šíření inhibitoru ve zřídle, (3) disociace hydrátu, (4) jímání volného plynu. Výsledky ukazují, že produkce vody zůstává po všechny čtyři fáze stejná. Efektivita produkce závisí jak na koncentraci, tak i na množství vstřikovaného inhibitoru. U etylenglykolu je ideální koncentrace 60%, při které dosahujeme maximální efektivity.

## 4.5 Záměna $\text{CH}_4$ za $\text{CO}_2$

Novinkou mezi technologiemi možné těžby je potenciální záměna  $\text{CO}_2$  za  $\text{CH}_4$  v rámci struktury plynných hydrátů. Tento přístup udržuje pevnou strukturu plynných hydrátů v produkci, což nabízí několik příznivých faktorů. Možnost zlepšit geofyzikální vlastnosti naleziště, zlepšení celkové uhlíkové bilance během produkce, protože do uvolněné struktury po  $\text{CH}_4$  uložíme skleníkový plyn  $\text{CO}_2$ . Tyto výhody jsou omezeny maximální propustností sedimentu, a proto pravděpodobné produkované množství zemního plynu touto technologií bude nižší než u metody snižování tlaku.

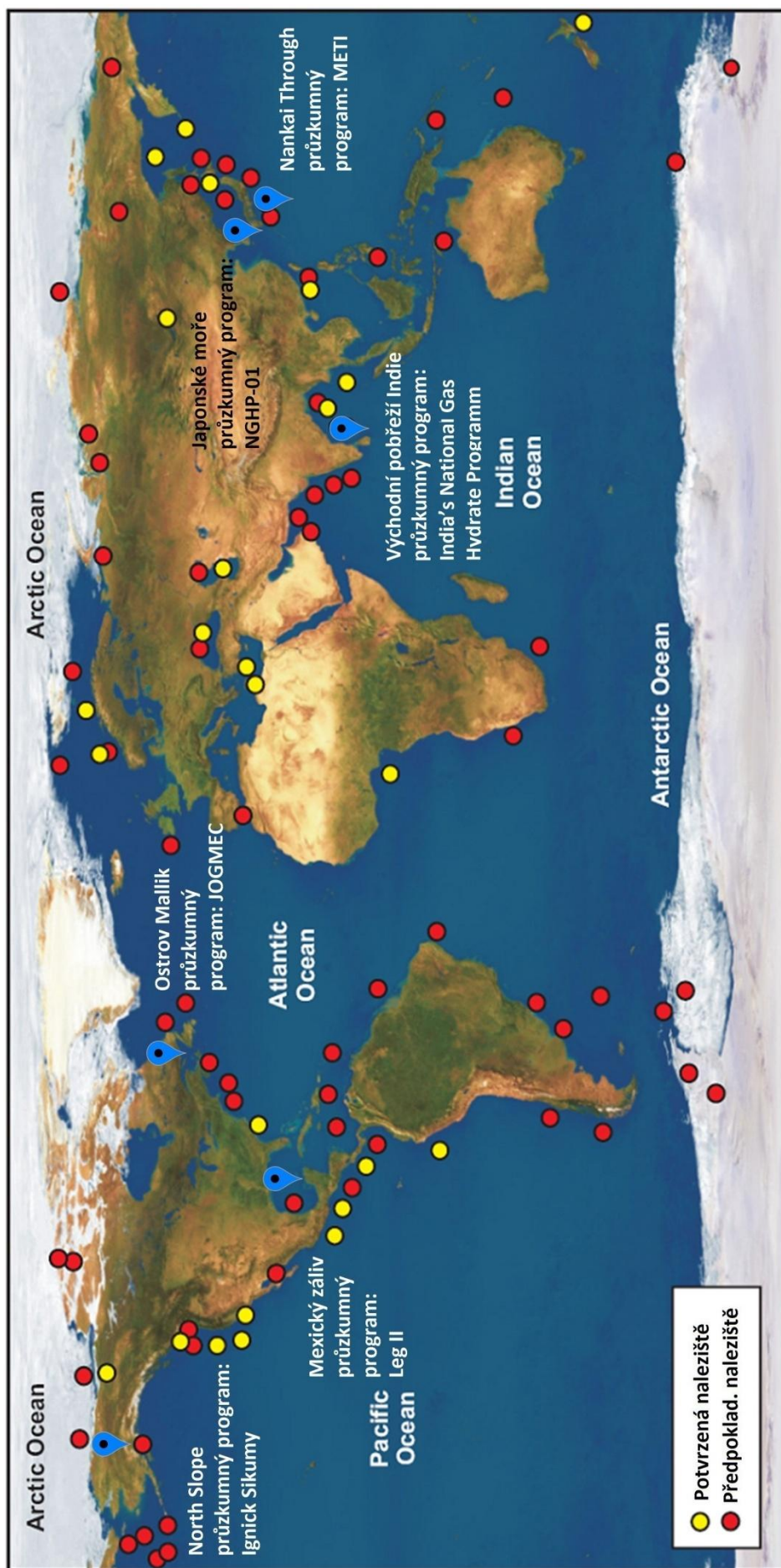
Potenciál této metody pro výměnu  $\text{CH}_4$  za  $\text{CO}_2$  je založen na základě teoretických a experimentálních studií masivních nalezišť plynných hydrátů. Další experimentální studie ukázaly, že směs plynů obsahující  $\text{CO}_2$  a  $\text{N}_2$  má za následek zvýšení výměnné kapacity a rychlejší uvolňování metanu [38]. I když tyto studie potvrzují, že k molekulární výměně dochází spontánně, nízká rychlost této výměny vedla k domněnce, že technologie záměny  $\text{CO}_2$  za  $\text{CH}_4$  je nepraktická pro komerční využití. Nicméně, dalšími experimentálními a teoretickými metodami bylo zjištěno, že rychlost uvolňování  $\text{CH}_4$  se dostatečně zvýší, pokud uvažujeme poréznější sediment při typických teplotních a tlakových podmínkách. Hlavní výzvou pro návrh této technologie je potenciální možnost extrémně nízké kapacity pro vstřik  $\text{CO}_2$ , což má za následek velmi nízkou produkci  $\text{CH}_4$ . Nízká kapacita může být zapříčiněna: nízkou propustností sedimentu a přítomností vody v kapalném stavu, která opět snižuje propustnost sedimentu pro jiné látky.



Obr. 4.4. Porovnání oblastí s výskytem hydrátu metanu (zeleně) s oblastmi ve kterých se těží ropa v oblasti aljašského North Slope [39].

Za účelem v praxi vyzkoušet tuto technologii byl v letech 2011 a 2012 proveden těžební společností Conoco Philips, ve spolupráci s agenturami US DOE a JOGMEC, experiment na Aljašce v oblasti North Slope v rámci programu „Ignik Sikumy“ [40]. Experiment spočíval v navrtání vertikálního vrtu do naleziště, pomocí něhož následně došlo k aplikaci plynu do zřídla, následovaným snížením tlaku v několika postupných krocích, abychom mohli uvolněný metan a vodu vytěžit. Experiment ukázal, že nejvhodnější kombinací plynů pro tuto technologii je směs  $\text{CO}_2$  a  $\text{N}_2$ . Po vstříku směsi, produkce plynu probíhala ve čtyřech fázích: (1) samostatné proudění plynu ze zřídla (1,5 dne), (2) postupné snižování tlaku v zřídle provedené tak, aby došlo k odčerpání pouze uvolněného metanu (tzn. snížení tlaku bylo nedostatečné pro dosažení disociace hydrátu metanu – 7 dní), (3) další snížení tlaku ve zřídle na tlak jen lehce vyšší, než je hodnota disociace (2,5 dne), (4) produkce zemního plynu za pomoci snížení tlaku, avšak tlak byl dostatečně vysoký, aby nedošlo k destabilizaci nově utvořených plynných hydrátů ze směsi plynů aplikovaných na počátku (19 dní).

Maximální hodnoty produkce plynu se během testu pohybovaly v rozmezí od  $3500 \text{ m}^3$  za den během třetí fáze, až k hodnotám  $580\text{--}1160 \text{ m}^3$  během fáze 4. Plyn produkovaný během čtvrté fáze byl prakticky zcela tvořen  $\text{CH}_4$  (pouze velmi malá část byla tvořena plyny  $\text{CO}_2$  nebo  $\text{N}_2$ ), s rychlostí produkce rostoucí v rozmezí hodnot  $500\text{--}1000 \text{ m}^3$  za den. Bude zapotřebí dalšího posouzení pod povrchového procesů, které proběhly ve zřídle, ať už se jedná o samotnou výměnu plynů, či disociaci plynných hydrátů obsahující různé typy plynů [41].



Obr. 4.5. Mapa potvrzeného a předpokládaného výskytu hydrátů metanu na Zemi [42].

## 4.6 Zhodnocení technologických výzev těžby

Pro současné vědce a techniky zabývající se návrhem těžebních systémů pro hydráty metanu bude velkou výzvou nastavit produkční technologii tak, aby byla finančně výhodná. Přestože jde o relativně mělké vrty, např. u konvenční těžby zemního plynu jsou vrty mnohem hlubší, bude jejich konstrukce poměrně složitá, protože jejich produkce bude primárně probíhat ve velkých hloubkách v mořích a oceánech. Tento fakt s sebou nese významné logistické a provozní náklady. Vrtý jsou z principu technologie konstruovány jako nízkotlaké, takže bude potřeba systém čerpadel pro vyzvednutí vytěženého materiálu na povrch. Další zařízení budou pravděpodobně nutná pro separaci, shromažďování a odvoz velkého množství vody. Zatímco voda disociovaná ve zřídle je doslova čistá a čerstvá, vytěžená kapalina bude mít brakický charakter, protože ve zřídle dojde k jejímu smíchání s vyskytující se solankou. Produkce bude probíhat za nízkých teplot, což klade vyšší nároky na kvalitu měřicích a těžebních zařízení v oblasti vrtu. Endotermní povaha disociace podporuje opětovné tuhnutí disociovaného hydrátu metanu a může zapříčinit tvorbu ledu v blízkosti vrtu. Pečlivá kontrola rychlosti disociace a tlaků, či potenciální přerušované zahřívání vrtu, jsou požadavky pro úspěšnou nepřerušovanou produkci.

Snad nejvýznamnější výzva bude spojena s produkcí hydrátů metanu ze sedimentu ležícího pouze pod tenkou vrstvou málo stabilního nadložního sedimentu. Během disociace hydrátu metanu v nalezišti dochází ke změně jeho mechanických vlastností, což může ohrozit jeho pevnost a stabilitu. V perforované vrstvě při snižování tlaku dochází k disociaci přednostně v radiálním směru. Dochází k zvýšení napjatosti ve všech směrech (tj. vertikální, radiální a obvodové), ale k největšímu nárůstu došlo u vertikálního směru [43]. Tyto změny musí být monitorovány, protože jinak by mohlo dojít k poškození vrtné soupravy. Abychom dosáhli dostatečně vysoké rychlosti průtoku, bude zapotřebí použít horizontálních vrtů, přičemž jejich konstrukce bude v mělkých nekonsolidovaných sedimentech opravdovou výzvou. Těžební průmysl má technologie vhodné k překonání každého z těchto problémů, ať již prostřednictvím designu vrtu, sanací či stimulačními postupy. Přesto bude, při souběžné potřebě vyřešit všechny problémy naráz, technické řešení složité a finančně nákladné. S přibývajícími zkušenostmi a pokračujícím technologickým pokrokem, je pravděpodobné, že při optimalizaci produkce hydrátu metanu technologií snižování tlaku bude postupně docházet k integraci dalších technologií (např. pravidelná tepelná, chemická či mechanická stimulace zřídla, nebo postupy sloužící k údržbě vrtu).

## 4.7 Ekologická rizika

Ekologická rizika spojená s potenciální produkcí zemního plynu z plyných hydrátů jsou podobné povahy, jaké jsou přítomné při konvenční těžbě ropy či zemního plynu. Ty, které mohou být zvláště akutní v případě plyných hydrátů, se týkají problémů s mechanickou stabilitou u nalezišť s tenkou nadložní nekonsolidovanou vrstvou. Mezi tato rizika patří deformace vrtu v důsledku nekontrolovatelného pohybu sedimentu, propad povrchové vrstvy či vertikální migrace plynu v důsledku ztráty integrity. Modelové studie zaměřené

na naleziště v permafrostu ukázaly menší mechanické zhutnění a velmi malou náchylnost k potencionálnímu sesuvu půdy při probíhající produkci. V mořském prostředí je potenciální rozsah zhutnění a sesuvu půdy mnohem větší, může se jednat až o metrové posuny. Přestože monitorování dopadů na životní prostředí při produkci je vysokou prioritou, nedostatek dalších průzkumných testů omezuje naši schopnost dostatečně vyhodnotit potenciální rizika [44].

Ze zatím proběhnuvších průzkumů a testů neexistuje k dnešnímu dni žádný důkaz, že výrobní proces těžby zemního plynu ze sedimentů obsahující hydrát metanu může vést k nekontrolovatelné destabilizaci a uvolnění velkého množství metanu do prostředí. Produkce plynu z hydrátů vyžaduje neustálý přísun energie, protože tlakové a teplotní podmínky v nalezišti se neustále snaží dostat hydrát metanu zpátky do rovnovážného stavu. Jakékoliv přerušení dodávek energie do zřídla, byť dočasné, způsobí obnovené původních teplotních a tlakových podmínek.

## 4.8 Ekonomika těžby

Ekonomická stránka produkce je zatím do značné míry spekulativní. Zatímco ekonomická konkurence jiných energetických zdrojů bude bránit rozvoji těžby hydrátů metanu zejména v zemích s širokým energetickým mixem, existují i jiné národní motivace, jako je například zvýšení energetické soběstačnosti. Nicméně je nutné provést mnoho dalších průzkumných expedic a vyvinout nové, lepší modelové simulace, abychom plně porozuměli všem potencionálním výhodám či nevýhodám produkce zemního plynu z hydrátů metanu. Pro lepší ekonomickou analýzu je nutné podniknout i více dlouhodobých testů.

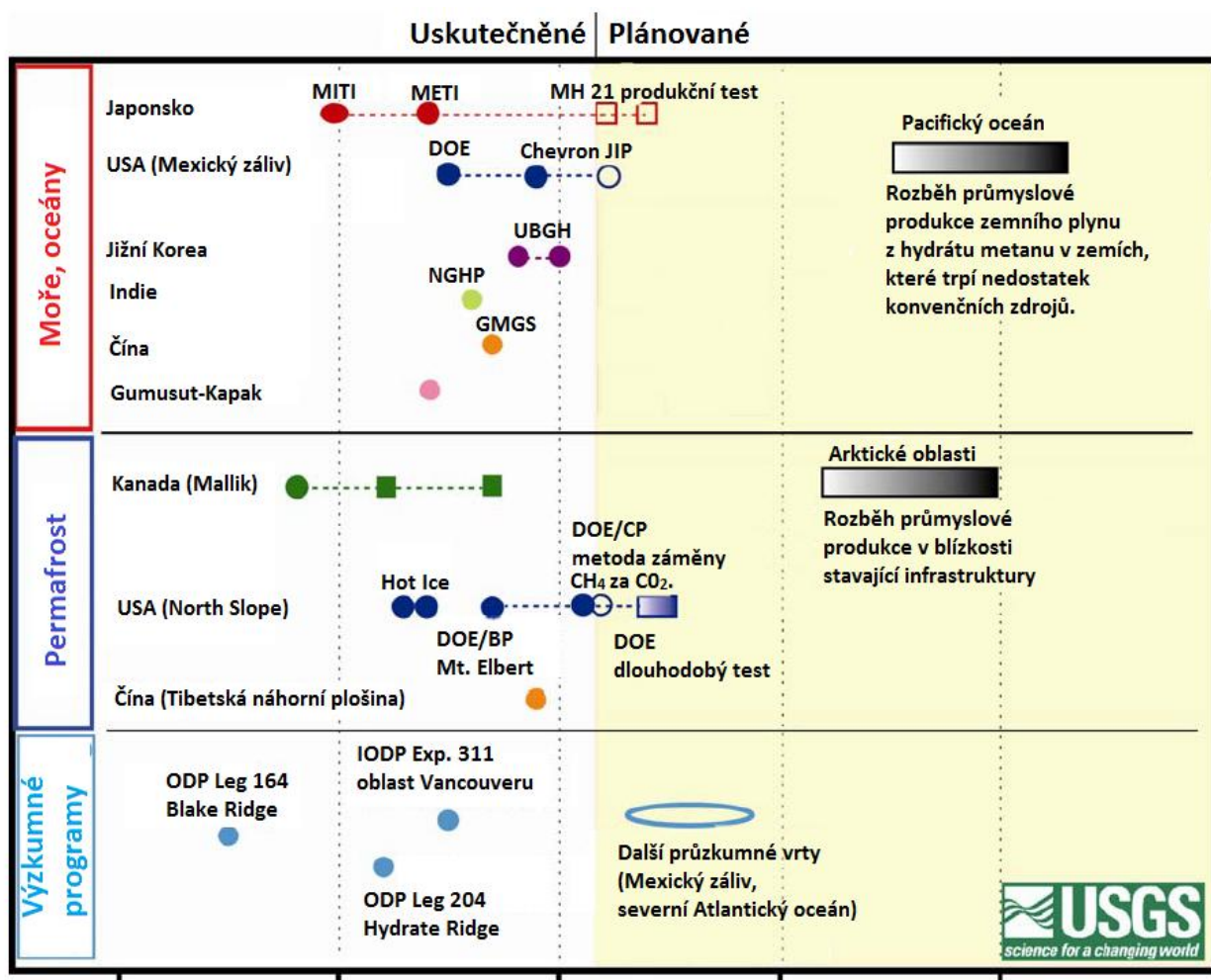
Až do nedávné doby byla studie od Howeho (2004) [45] jedna z mála ekonomických analýz, zabývající se ekonomikou produkce zemního plynu z hydrátů metanu. V roce 2009 byla vydána další studie od Walshe [46], která poskytuje dobrou analýzu ekonomiky produkce metanu z plynových hydrátů. V návaznosti na dřívější práci Howeho a jeho další nepublikovaný výzkum tato studie využívá software CMG – STARS pro simulace produkce z nalezišť v permafrostu a software Que \$ pro stanovení jejich nákladů. Dle studie by cena zemního plynu měla dosáhnout 7,50 kanadských dolarů (v kurzu roku 2005) za 1 Mcf (mega cubic foot, což je 1 milion krychlových stop) při produkci ze sedimentů v permafrostu, které obsahují i dostatečné množství volného metanu. Při přepočtu tehdejší kurzem koruny (1 CAD = 18,5 Kč) [47] vychází cena za 1 m<sup>3</sup> produkovaného plynu přibližně na 4,9 Kč. Tento odhad zahrnuje všechny náklady vyjma spotřební daně a DPH. Pokud se v nalezišti nenachází žádný volný plyn cena za 1 Mcf stoupá až na 12 CAD (kurz roku 2005), což odpovídá ceně 7,84 Kč za 1 m<sup>3</sup>.

Pro posouzení charakteristiky produkce zemního plynu z hydrátu metanu nacházejícího se v mořských sedimentech Walsh použil simulační program TOUGH+HYDRATE navržený Moridisem a Reaganem v roce 2007. Tento program simuluje chování vrstev sedimentu obsahující hydrát metanu. Zahrnuje model rovnovážného stavu i kinetický model tvorby a disociace hydrátu metanu [48]. Pro analýzu nákladů použil opět program Que \$. Při hladině spolehlivosti 50% a započtení všech možných produkčních nákladů, vyjma daní, vychází

přibližná výsledná cena za 1 Mcf o přibližně 3,50 až 4,00 USD (kurz roku 2005) vyšší než při těžbě konvenčního zemního plynu, což odpovídá zvýšení o 2,96–3,38 Kč na 1 m<sup>3</sup> (1 USD = 23,947 Kč) [49].

Výše uvedené ekonomické zhodnocení zahrnuje náklady i na vybudování logistiky sloužící pro přepravu vytěženého plynu. Je důležité si uvědomit, že ekonomické náklady spojené s dopravou budou pravděpodobně u plyných hydrátů větší ekonomický problém, než pro mnoho běžných energetických zdrojů. Hlavním důvodem je geografické umístění nalezišť, mnoho konvenčních i nekonvenčních energetických zdrojů se nachází blíže k současné zpracovatelské a distribuční infrastruktuře, avšak v případě těžby hydrátu metanu z hlubinných mořských sedimentů nebo v arktických oblastech v permafrostu je vzdálenost k této infrastruktuře diametrálně větší. K první průmyslové produkci dojde pravděpodobně v oblasti North Slope na Aljašce, protože v blízkosti již potřebná infrastruktura existuje.

## 4.9 Časová osa



Obr. 4.6. Časová osa zahrnující důležité výzkumné a vrtné programy po roce 1990. Aktuální k roku 2011. Kolečka na ose značí průzkumné programy, pod čtverečky se skrývají produkční testy. Plné symboly značí již proběhnuvší činnost, zatímco prázdné vyznačují plánované aktivity [50].

Časová osa pro komercializaci těžby plynových hydrátů závisí nejvíce na dvou faktorech: (1) výzkum a vývoj nových technologií umožňující překonat některé klíčové překážky, (2) ekonomická, politická a energetická potřeba pro naléhavý rozvoj technologií s potenciálem produkce energie z nových zdrojů.

Plynné hydráty navzdory množství metanu, které zadržují, jsou nejméně pravděpodobným zdrojem zemního plynu z uvažovaných nekonvenčních zdrojů. Jejich průmyslová těžba ve velkém množství v příštích desetiletích je nepravděpodobná, a to i v případě, že se ekonomika produkce výrazně zlepší. Přesto existují silné argumenty pro pokračování výzkumu a vývoj technologií, které vyřeší zbývající problémy související s těžbou hydrátů. Výzkumné činnosti prováděné nyní budou mít zásadní význam pro zajištění dostupného energetického zdroje a zlepšení energetické bezpečnosti zemí, kterým v současné době chybí jiný zdroj zemního plynu [51].

#### **4.9.1 Souhrn průzkumných a produkčních činností plánovaných v příštích desetiletích.**

##### **Do roku 2020**

- První fáze průzkumných vrtů v mořích a oceánech u zemí, které nejsou v současné době v této oblasti aktivní.
- Další japonské a americké testy možné průmyslové produkce z hlubinných nalezišť či arktických oblastí.
- Širší aplikace průzkumných metod již fungujících v těžebním průmyslu.
- Zveřejnění dalších studií zabývajících se řešením vývoje nových technologií vhodných pro další typy sedimentů.
- První reálné odhady těžitelných zásob hydrátu metanu v oblastech, kde byly provedeny produkční testy, což povede k formulaci velikosti prokazatelně vytěžitelných zásob.
- Další rozvoj metody výměny metanu za oxid uhličitý.
- Místní produkce zemního plynu z hydrátů metanu pro splnění energetických potřeb v odlehlých oblastech (např. aljašský North Slope).

##### **V letech 2020 – 2025**

- První pokusy o průmyslovou produkci v malém měřítku. S největší pravděpodobností k nim dojde v arktických oblastech s nalezišti v permafrostu (USA a Kanada), protože se zde již vyskytuje vhodná infrastruktura.
- V závislosti na energetických, ekonomických a politických požadavcích dojde k těžbě i z hlubokomořských nalezišť. Zejména se bude jednat o státy usilující o vlastní energetické zdroje a nezávislost na jejich dodávkách.



## ZÁVĚR

V posledním desetiletí jsme byli svědkem řady vědeckých průzkumů a studií, které potvrdily výskyt plyných hydrátů v nalezištích, ze kterých můžeme získávat zemní plyn pomocí již existujících technologií. Očekává se, že primární technologií produkce bude metoda snižování tlaku. Nicméně, stejně jako u všech ostatních energetických zdrojů, místní geologické podmínky určí produkční postup na daném místě (návrh vrtu, jeho přesné umístění atd.), rychlost těžby a vytěžitelný objem plynu. Stejně jako u všech nových, nekonvenčních zdrojů bude docházet k postupnému vylepšování technologie, což vyústí v rozšíření těžitelných typů nalezišť. Jedna z často pokládaných otázek je: „Kdy se zemní plyn z hydrátů metanu stane přispěvatelem pro globální zásobování energií?“. Odpověď není jednoduchá. Národní výzkumné programy v Japonsku a v Koreji v současné době předpovídají nástup průmyslové produkce zemního plynu z hydrátových nalezišť v příštím desetiletí. Podle mnoha studií neexistují žádné velké technologické překážky zabráňující tomu, aby se těžba stala realitou.

Technologie potřebné k těžbě a produkci zemního plynu z hydrátů mají základ v konvenčních metodách a nebude je potřeba nijak zásadně inovovat. Je potřeba podniknout více průzkumných expedic, aby došlo k potvrzení předpokládaných nalezišť, a navíc je nutné potvrdit dlouhodobými produkčními testy dostatečnou výtěžnost jednotlivých typů vrtů. Další průzkum pomůže vyřešit mnoho geologických otázek. Ekonomika produkce zemního plynu z hydrátů bude pravděpodobně nahlížena v různých regionech různými pohledy, např. z pohledu potenciální regulační či politické pobídky pro rozvoj místních zdrojů a hospodářskou činnost nebo vnímání ekologických rizik. Je možné, že naleziště s dostatečně vysokou koncentrací hydrátů by byly komerčně úspěšné již v nejbližší době, nicméně u většiny doposud objevených nalezišť je nepravděpodobné, že by ihned zpočátku produkce byly ekonomicky výhodné. Nejpravděpodobnějším místem první průmyslové těžby jsou oblasti s již vybudovanou těžební infrastrukturou v arktickém regionu (aljašská oblast North Slope a kanadský vrt Maliik).

Vzhledem k zatím omezeným zdrojům vědeckých a technických informací o produktivitě těžby je obtížné předpovědět budoucí vývoj v průmyslové těžbě zemního plynu z hydrátů metanu. Reálné prosazení těžby mezi současnými, či uvažovanými energetickými zdroji bude záviset na těchto faktorech: (1) vysoké objemy hydrátů metanu v nalezištích o dostatečné koncentraci, (2) nejvyšší možná rychlost produkce, (3) logistické a provozní náklady, (4) ekologická rizika, (5) budoucí poptávka po globálních zdrojích energie, (6) srovnání s regionální a globální cenou zemního plynu z alternativních zdrojů, (7) dostupná dopravní infrastruktura, atd.



## SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HARRIS, William. How Frozen Fuel Works. *HowStuffWorks.com* [online]. 26. 5. 2009 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://science.howstuffworks.com/environmental/green-tech/energy-production/frozen-fuel.htm>
- [2] GAO, Shuqiang. Investigation of Interactions between Gas Hydrates and Several Other Flow Assurance Elements. *Energy* [online]. 2008-09-17, vol. 22, issue 5, s. 3150-3153 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1021/ef800189k. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef800189k>
- [3] DEMIRBAS, Ayhan. Methane hydrates as potential energy resource: Part 1 – Importance, resource and recovery facilities. *Energy Conversion and Management* [online]. 2010, vol. 51, issue 7, s. 1548 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.02.013. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890410000701>
- [4] MORGEN, Max. Methane Hydrate Releases, *GeoEngineering. OilFreeFun* [online]. 2. 11. 2013 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://www.oilfreefun.com/2013/02/methane-hydrate-releases-geoengineering.html>
- [5] MINSHULL, Tim. Everything you wanted to know about gas hydrate. *Dynamics of gas hydrate in polar environments* [online]. č. 2008 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://archive.noc.ac.uk/IPY/background.html>
- [6] DEMIRBAS, Ayhan. Methane hydrates as potential energy resource: Part 1 – Importance, resource and recovery facilities. *Energy Conversion and Management* [online]. 2010, vol. 51, issue 7, s. 1548 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.02.013. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890410000701>
- [7] RUPPEL, Carolyn a Diane NOSERALE. Gas Hydrates and Climate Warming—Why a Methane Catastrophe Is Unlikely. *Solid gas hydrate* [online]. 2012 [cit. 2014-03-17]. Dostupné z: <http://soundwaves.usgs.gov/2012/06/GasHydrF2desLG.jpg>
- [8] RUPPEL, Carolyn a Diane NOSERALE. Gas Hydrates and Climate Warming—Why a Methane Catastrophe Is Unlikely. *The ice that burns* [online]. 2012 [cit. 2014-03-17]. Dostupné z: <http://soundwaves.usgs.gov/2012/06/GasHydrF3desLG.jpg>
- [9] Methane clathrate. *Wikipedia* [online]. 2014 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Gashydrat\\_mit\\_Struktur.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Gashydrat_mit_Struktur.jpg)
- [10] DEMIRBAS, Ayhan. Methane hydrates as potential energy resource: Part 1 – Importance, resource and recovery facilities. *Energy Conversion and Management* [online]. 2010, vol. 51, issue 7, s. 1550 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.02.013. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890410000701>
- [11] ALLISON, Eddith a LETCHER. *Future energy improved, sustainable and clean options for our planet* [online]. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2008, s. 278 [cit. 2014-05-25]. ISBN 9780080564876.

- [12] HENDRIKS, E.M., B. EDMONDS, R.A.S. MOORWOOD a R. SZCZEPANSKI. Hydrate structure stability in simple and mixed hydrates. *Fluid Phase Equilibria* [online]. 1996, vol. 117, 1-2, s. 193-200 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/0378-3812(95)02953-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378381295029532>
- [13] HARRISON, Sara. *Natural Gas Hydrates. Introduction to the Physics of Energy* [online]. 2010 [cit. 2014-05-18]. Dostupné z: <http://large.stanford.edu/courses/2010/ph240/harrison1/>
- [14] BRADFORD, Michael C.J a M ALBERT VANNICE. The role of metal-support interactions in CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. *Catalysis Today* [online]. 1999, vol. 50, issue 1, s. 87-96 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00465-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586198004659>
- [15] Energy Resource Potential of Methane Hydrate: An introduction to the science and energy potential of a unique resource. *The National Energy Technology Laboratory (NETL), part of the U.S. Department of Energy (DOE)* [online]. 2011, s. 6 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Oil-Gas/methane%20hydrates/MH-Primer2011.pdf>
- [16] BOSWELL, Ray, Koji YAMAMOTO, Sung-Rock LEE, Timothy COLLETT, Pushpendra KUMAR a Scott DALLIMORE. Methane Hydrates. *Future Energy* [online]. Elsevier, 2014, s. 161 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/B978-0-08-099424-6.00008-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080994246000089>
- [17] RUPPEL, Carolyn. Methane Hydrates and the Future of Natural Gas. *The Future of Natural Gas* [online]. 2011, s. 6 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: [https://mitei.mit.edu/system/files/Supplementary\\_Paper\\_SP\\_2\\_4\\_Hydrates.pdf](https://mitei.mit.edu/system/files/Supplementary_Paper_SP_2_4_Hydrates.pdf)
- [18] MORIDIS, George a Timothy COLLETT. Strategies for gas production from hydrate accumulations under various geologic conditions. *EScholarship* [online]. 14. 5. 2013, s. 8 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://escholarship.org/uc/item/2xb7p2mh>
- [19] BOSWELL, Ray, Koji YAMAMOTO, Sung-Rock LEE, Timothy COLLETT, Pushpendra KUMAR a Scott DALLIMORE. Methane Hydrates. *Future Energy* [online]. Elsevier, 2014, s. 161 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/B978-0-08-099424-6.00008-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080994246000089>
- [20] Zásoby zemního plynu. *RWE* [online]. 2014 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://www.rwe.cz/cs/ozemnimplynu/zasoby-a-tezba-zp/>
- [21] MORIDIS, George J., Timothy S. COLLETT, Scott R. DALLIMORE, Tohru SATOH, Steven HANCOCK a Brian WEATHERILL. Numerical studies of gas production from several CH<sub>4</sub> hydrate zones at the Mallik site, Mackenzie Delta, Canada. *Journal of Petroleum Science and Engineering* [online]. 2004, vol. 43, 3-4, s. 219-238 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/j.petrol.2004.02.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920410504000464>

- [22] MORIDIS, G.J. Numerical Studies of Gas Production From Methane Hydrates. *SPE Journal*[online]. 2003, vol. 8, issue 4, s. - [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.2118/87330-PA. Dostupné z: <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-87330-PA>
- [23] BOSWELL, Ray, Koji YAMAMOTO, Sung-Rock LEE, Timothy COLLETT, Pushpendra KUMAR a Scott DALLIMORE. Methane Hydrates. *Future Energy* [online]. Elsevier, 2014, s. 166 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/B978-0-08-099424-6.00008-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080994246000089>
- [24] DEMIRBAS, Ayhan. Methane hydrates as potential energy resource: Part 2 – Methane production processes from gas hydrates. *Energy Conversion and Management* [online]. 2010, vol. 51, issue 7, s. 1563 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.02.014. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890410000713>
- [25] ALLISON, Eddith a LETCHER. *Future energy improved, sustainable and clean options for our planet* [online]. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2008, s. 278 [cit. 2014-05-25]. ISBN 9780080564876.
- [26] Gas Hydrate Primer: What is Gas Hydrate?. *The U.S. Geological Survey Gas Hydrates Project* [online]. 2013 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://woodshole.er.usgs.gov/project-pages/hydrates/primer.html>
- [27] DEMIRBAS, Ayhan. Methane hydrates as potential energy resource: Part 2 – Methane production processes from gas hydrates. *Energy Conversion and Management* [online]. 2010, vol. 51, issue 7, s. 1564 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.02.014. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890410000713>
- [28] RUPPEL, Carolyn. Methane Hydrates and the Future of Natural Gas. *The Future of Natural Gas*[online]. 2011, s. 12 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: [https://mitei.mit.edu/system/files/Supplementary\\_Paper\\_SP\\_2\\_4\\_Hydrates.pdf](https://mitei.mit.edu/system/files/Supplementary_Paper_SP_2_4_Hydrates.pdf)
- [29] KURIHARA, Masanohi, Hisanao OUCHI a Akihiko SATO. PREDICTION OF PERFORMANCES OF METHANE HYDRATE PRODUCTION TESTS IN THE EASTERN NANKAI TROUGH (ICGH-7). [online]. 2011 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://www.pet.hw.ac.uk/icgh7/papers/icgh2011Final00450.pdf>
- [30] AHMADI, Goodarz, Chuang JI a Duane H SMITH. Numerical solution for natural gas production from methane hydrate dissociation. *Journal of Petroleum Science and Engineering* [online]. 2004, vol. 41, issue 4, s. 269-285 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/j.petrol.2003.09.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920410503001761>
- [31] TSUJI, Yoshihiro, Hisashi ISHIDA, Masaru NAKAMIZU, Ryo MATSUMOTO a Satoshi SHIMIZU. Overview of the MITI Nankai Trough Wells: A Milestone in the Evaluation of Methane Hydrate Resources. *Resource Geology* [online]. 2004, vol. 54, issue 1, s. 3-10 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1111/j.1751-3928.2004.tb00182.x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1751-3928.2004.tb00182.x>

- [32] BOSWELL, Ray, Koji YAMAMOTO, Sung-Rock LEE, Timothy COLLETT, Pushpendra KUMAR a Scott DALLIMORE. Methane Hydrates. *Future Energy* [online]. Elsevier, 2014, s. 165 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/B978-0-08-099424-6.00008-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080994246000089>
- [33] Gulf of Mexico Gas Hydrates Joint Industry Project (JIP). *THE NATIONAL METHANE HYDRATES R&D PROGRAM* [online]. 18. 12. 2013 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://www.netl.doe.gov/research/oil-and-gas/project-summaries/methane-hydrate/de-fc26-01nt41330>
- [34] RIEDEL, Michael, Eleanor C WILLOUGHBY a Satinder CHOPRA. *Geophysical characterization of gas hydrates*. Tulsa, OK: Society of Exploration Geophysicists, 2010. Geophysical development series, v. 14. ISBN 0931830419.
- [35] DEMIRBAS, Ayhan. Methane hydrates as potential energy resource: Part 2 – Methane production processes from gas hydrates. *Energy Conversion and Management* [online]. 2010, vol. 51, issue 7, s. 1565 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.02.014. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890410000713>
- [36] ANDERSON, Brian J., Jefferson W. TESTER, Gian Paolo BORGHI a Bernhardt L. TROUT. Properties of Inhibitors of Methane Hydrate Formation via Molecular Dynamics Simulations. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2005, vol. 127, issue 50, s. 17852-17862 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1021/ja0554965. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0554965>
- [37] LI, Gang, Xiao-Sen LI, Liang-Guang TANG a Yu ZHANG. Experimental Investigation of Production Behavior of Methane Hydrate under Ethylene Glycol Injection in Unconsolidated Sediment. *Energy* [online]. 2007, vol. 21, issue 6, s. 3388-3393 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1021/ef060644d. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef060644d>
- [38] PARK, Y., D.-Y. KIM, J.-W. LEE, D.-G. HUH, K.-P. PARK, J. LEE a H. LEE. Sequestering carbon dioxide into complex structures of naturally occurring gas hydrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2006-08-22, vol. 103, issue 34, s. 12690-12694 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1073/pnas.0602251103. Dostupné z: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0602251103>
- [39] Alaska North Slope Gas Hydrate Reservoir Characterization. *DOE/NETL METHANE HYDRATE PROJECTS* [online]. 29. 11. 2013 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://www.netl.doe.gov/research/oil-and-gas/project-summaries/methane-hydrate/de-fc26-01nt41332>
- [40] WHITE, M.D., S.K. WURSTNER a B.P. MCGRAIL. Numerical studies of methane production from Class 1 gas hydrate accumulations enhanced with carbon dioxide injection. *Marine and Petroleum Geology* [online]. 2011, vol. 28, issue 2, s. 546-560 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2009.06.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026481720900107X>

- [41] BOSWELL, Ray, Koji YAMAMOTO, Sung-Rock LEE, Timothy COLLETT, Pushpendra KUMAR a Scott DALLIMORE. Methane Hydrates. *Future Energy* [online]. Elsevier, 2014, s. 170 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/B978-0-08-099424-6.00008-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080994246000089>
- [42] Gas Hydrates: Entrance to a Methane Age or Climate Threat?. *Global Carbon Project* [online]. 2008 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://www.globalcarbonproject.org/news/MethaneHydrates.html>
- [43] USCHIDA, S., K. SOGA, A. KLAR a K. YAMAMOTO. Geomechanical study of the Mallik gas hydrate production field trials. *Scientific results from the JOGMEC/NRCan/Aurora Mallik 2007–2008 Gas Hydrate Production Research Well Program, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada* [online]. 2008, s. 14 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: [ftp://wcda.pgc.nrcan.gc.ca/pub/araon/Mallik%20Bulletin%20601/bu\\_601\\_10\\_gsc.pdf](ftp://wcda.pgc.nrcan.gc.ca/pub/araon/Mallik%20Bulletin%20601/bu_601_10_gsc.pdf)
- [44] RUPPEL, Carolyn. Methane Hydrates and Contemporary Climate Change. *Scitable by nature* [online]. 2011 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://www.nature.com/scitable/knowledge/library/methane-hydrates-and-contemporary-climate-change-24314790>
- [45] HOWE, S., N. NANCHARY, S. PATIL, D. OGBE, G. CHUCKWU, R. HUNTER, S. WILSON. ] Economic analysis and feasibility study of gas production from Alaska North Slope gas hydrate resources. [online]. 2004 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: [http://www.searchanddiscovery.com/documents/abstracts/2004hedberg\\_vancouver/extended/howe/howe.htm](http://www.searchanddiscovery.com/documents/abstracts/2004hedberg_vancouver/extended/howe/howe.htm)
- [46] WALSH, Matthew R., Steve H. HANCOCK, Scott J. WILSON, Shirish L. PATIL, George J. MORIDIS, Ray BOSWELL, Timothy S. COLLETT, Carolyn A. KOH a E. Dendy SLOAN. Preliminary report on the commercial viability of gas production from natural gas hydrates. *Energy Economics* [online]. 2009, vol. 31, issue 5, s. 815-823 [cit. 2014-05-25]. DOI: 10.1016/j.eneco.2009.03.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0140988309000413>
- [47] CAD průměrné kurzy 2005, historie kurzů měn. *Kurzy.cz* [online]. 2005 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://www.kurzy.cz/kurzy-men/historie/CAD-kanadsky-dolar/2005/>
- [48] MORIDIS, George, Michael KOWALSKY a Karsten PRUESS. TOUGH+HYDRATE v1.0 User's Manual: A Code for the Simulation of System Behavior in Hydrate-Bearing Geologic Media. [online]. 2008 [cit. 2014-05-26]. Dostupné z: [http://esd.lbl.gov/files/research/projects/tough/documentation/TplusH\\_Manual\\_v1.pdf](http://esd.lbl.gov/files/research/projects/tough/documentation/TplusH_Manual_v1.pdf)
- [49] USD průměrné kurzy 2005, historie kurzů měn. *Kurzy.cz* [online]. 2005 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://www.kurzy.cz/kurzy-men/historie/USD-americky-dolar/2005/>

- [50] Gas Hydrate Primer: What is Gas Hydrate?. *The U.S. Geological Survey Gas Hydrates Project* [online]. 2013 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://woodshole.er.usgs.gov/project-pages/hydrates/primer.html>
- [51] RUPPEL, Carolyn. Methane Hydrates and the Future of Natural Gas. *The Future of Natural Gas*[online]. 2011, s. 17 [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: [https://mitei.mit.edu/system/files/Supplementary\\_Paper\\_SP\\_2\\_4\\_Hydrates.pdf](https://mitei.mit.edu/system/files/Supplementary_Paper_SP_2_4_Hydrates.pdf)

## SEZNAM OBRÁZKŮ

1. Obr. 2.1.a. a 2.1.b. Modely molekuly metanu uzavřené v krystalické mřížce molekuly vody [4,5].
2. Obr. 2.2.a. Hydrát metanu právě vytěžený ze písčitého sedimentu, asi 6 metrů pod hladinou moře, v blízkosti kanadského ostrova Vancouver [7].
3. Obr. 2.2.b. „Hořící led“ i tak je někdy hydrát metanu nazýván. Pokud dojde k jeho zapálení, uniká dostatečné množství metanu, aby hořel jasným plamenem [8].
4. Obr. 2.3 Hydrát metanu vytěžený z hloubky více než 1200 metrů. Byl vyzvednut německou lodí FS Sonne na pobřeží amerického státu Oregon [9].
5. Obr. 3.1 Fázový diagram tvorby hydrátu metanu z volného metanu [13].
6. Obr. 3.2. Zóny stability hydrátu metanu (modře) v permafrostu a oceánském (mořském) sedimentu [13].
7. Obr. 3.3. Písčítý typ sedimentu obsahující plynné hydráty (zeleně) [16].
8. Obr. 3.4. Jílovitý typ sedimentu obsahující plynné hydráty (zeleně) [16].
9. Obr. 3.5. Pyramida výskytu hydrátu metanu [17].
10. Obr. 3.6. Schéma typů sedimentů vyskytujících se v různých geologických podmínkách. (A) „žíly“ naplněné hydrátem metanu, (B) masivní ložisko hydrátu metanu, (C) hydrát metanu v pórech písčitého sedimentu, (D) bahna obsahující hydrát metanu na dně Mexického zálivu, (E) hydrát metanu vyplňující póry jílovitého sedimentu, (F) písčítý sediment v permafrostu [19].
11. Obr. 4.1. Metoda snižování tlaku [28].
12. Obr. 4.2. Metoda tepelné stimulace [28].
13. Obr. 4.3. Inhibiční metoda [28].
14. Obr. 4.4. Porovnání oblastí s výskytem hydrátu metanu (zeleně) s oblastmi ve kterých se těží ropa v oblasti aljašského North Slope [39].
15. Obr. 4.5. Mapa potvrzeného a předpokládaného výskytu hydrátu metanu na Zemi [42].
16. Obr. 4.6. Časová osa zahrnující důležité výzkumné a vrtné programy po roce 1990. Aktuální k roku 2011. Kolečka na ose značí průzkumné programy, pod čtverečky se skrývají produkční testy. Plné symboly značí již proběhnuvší činnost, zatímco prázdné vyznačují plánované aktivity [50].

## SEZNAM TABULEK

*Tab. 3.1. Klasifikační systém hydrátu metanu zohledňující vícefázový charakter nalezišť.*