

**ČESKÉ VYSOKÉ  
UČENÍ TECHNICKÉ  
V PRAZE**

**FAKULTA  
STROJNÍ**



**BAKALÁŘSKÁ  
PRÁCE**

**2024**

**FRANTIŠEK  
VESELÝ**

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Veselý** Jméno: **František** Osobní číslo: **501432**  
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**  
Zadávající katedra/ústav: **Ústav energetiky**  
Studijní program: **Strojírenství**  
Studijní obor: **Energetika a procesní technika**

## II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

**Studie vzniku hydrátů CO<sub>2</sub> a jejich další využití při dlouhodobé akumulaci elektrické energie**

Název bakalářské práce anglicky:

**Study of the formation of CO<sub>2</sub> hydrates and their further use in the long-term accumulation of electrical energy**

Pokyny pro vypracování:

V současnosti silně akcentované téma snížení produkce CO<sub>2</sub> a ostatních skleníkových plynů. Jednou z možností zabránění vypouštění těchto plynů do atmosféry je studium dlouhodobé (sezónní) akumulace energie. Využití přebytků energie z obnovitelných zdrojů energie (OZE) by mohlo být realizováno právě pomocí CO<sub>2</sub> tak že by byla dosažena cirkulární energetika. Práce se zaměřuje na studium vzniku hydrátů CO<sub>2</sub> jako možného média pro dočasné skladování CO<sub>2</sub> před využitím pro akumulaci energie z OZE. Hlavní cíl práce je ověření technické proveditelnosti tvorby hydrátů CO<sub>2</sub> bez a s promotérem jejich tvorby. Tyto promotéry by mohli hrát klíčovou roli při dosažení, technicky výhodného, uzavřeného akumulačního oběhu pro sezónní akumulaci.

Práce bude obsahovat:

1. Rešerše základních vlastností hydrátů CO<sub>2</sub>, jejich výskytu, a možnosti jejich využití pro ukládání CO<sub>2</sub>.
2. Zjednodušený teoretický popis vzniku a existence hydrátů ve fázovém diagramu H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> a vytipování vhodných promotérů, rešerši stávajících reaktorů pro tvorbu hydrátů.
3. Popis experimentální trati a vlastního měření vzniku hydrátů a jeho vyhodnocení.
4. Teoretický rozbor výsledků a analýza energetické náročnosti vzniku hydrátů pro praktické použití.

Seznam doporučené literatury:

- 1 - E.D. Sloan, C.A. Koh, Clathrate Hydrates of Natural Gases, third ed., CRC Press, Taylor & Francis group, New York, 2008.
- 2 - Andreas Jäger, Václav Viniš, Johannes Gernert, Roland Span, Jan Hrubý. Phase H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> equilibria with hydrate formation in mixtures modeled with reference equations of state. In: Fluid Phase Equilibria [online]. 25 January 2013, 338, pp.100- 113. [vid. 28 October 2019]. ISSN: 0378-3812.
- 3 - Andreas Jäger, Václav Viniš, Roland Span, Jan Hrubý. Model for gas hydrates applied to CCS systems part III. Results and implementation in trend 2.0 In: Fluid Phase Equilibria ISSN: 0378-3812.
- 4 - Lee, Youngki, Hyeonjin Kim, Wonhyeong Lee, Dong Woo Kang, Jae W. Lee, a Yun-Ho Ahn. „Thermodynamic and kinetic properties of CO<sub>2</sub> hydrates and their applications in CO<sub>2</sub> capture and separation". Journal of Environmental Chemical Engineering 11, č. 5 (1. říjen 2023): 110933. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110933>.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

**Ing. Ondřej Bartoš, Ph.D. ústav energetiky FS**

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

Datum zadání bakalářské práce: **15.04.2024**

Termín odevzdání bakalářské práce: **03.06.2024**

Platnost zadání bakalářské práce: **31.12.2025**

\_\_\_\_\_  
Ing. Ondřej Bartoš, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce

\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Michal Kolovratník, CSc.  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

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

### III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

\_\_\_\_\_  
Datum převzetí zadání

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

## **Prohlášení**

Tímto prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Ondřeje Bartoše, PhD., a to pouze pomocí podkladů uvedených v seznamu použité literatury v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací, vydaným ČVUT v Praze 1. 7. 2009.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č.121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne.....

.....

Podpis autora

# Anotační list

<b>Název bakalářské práce:</b>	Studie vzniku hydrátů CO <sub>2</sub> a jejich další využití při dlouhodobé akumulaci elektrické energie
<b>Autor práce:</b>	František Veselý
<b>Vedoucí práce:</b>	Ing. Ondřej Bartoš, Ph.D.
<b>Akademický rok:</b>	2023/2024
<b>Vysoká škola:</b>	ČVUT v Praze, Fakulta strojní
<b>Zadávací ústav:</b>	Ústav energetiky
<b>Studijní obor:</b>	Energetika a procesní technika
<b>Vedoucí ústavu:</b>	prof. Ing. Michal Kolovratník, CSc.
<b>Rozsah práce:</b>	Počet stran: 81 Počet obrázků: 42 Počet tabulek: 13 Počet grafů: 5
<b>Klíčová slova:</b>	Hydráty, Oxid uhličitý, CO <sub>2</sub> , Skladování CO <sub>2</sub> , Tvorba
<b>Anotace:</b>	Tato bakalářská práce se zaměřuje na studium hydrátů CO <sub>2</sub> . Popisuje vlastnosti hydrátů a reaktory pro jejich výrobu. Pojednává o látkách podporujících tvorbu hydrátů CO <sub>2</sub> a o možnostech jejich následného využití k zachytu a ukládání CO <sub>2</sub> . Praktická část se věnuje studiu tvorby hydrátů CO <sub>2</sub> bez a s promotorem jejich tvorby na nové experimentální trati FS ČVUT.

# Annotation sheet

**Title of Bachelor's Thesis:** Study of the formation of CO<sub>2</sub> hydrates and their further use in long-term accumulation of electrical energy

**Author:** František Veselý

**Supervisor:** Ing. Ondřej Bartoš, Ph.D.

**Academic year:** 2023/2024

**University:** CTU in Prague, Faculty of Mechanical Engineering

**Department:** Department of Energy Engineering

**Field of Study:** Power Engineering and Process Engineering

**Head of the department:** prof. Ing. Michal Kolovratník, CSc.

**Scope of work:** number of pages:81

Number of pictures: 42

Number of tables: 13

Number of charts: 5

**Keywords:** Clathrate hydrates, Carbon dioxide, CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> storage,  
Formation

**Abstract:** This bachelor thesis focuses on the study of CO<sub>2</sub> hydrates. It describes the properties of hydrates and reactors for their production. It discusses substances supporting the formation of CO<sub>2</sub> hydrates and the possibilities of their subsequent use for CO<sub>2</sub> capture and storage. The practical part deals with the study of the formation of CO<sub>2</sub> hydrates without and with the promoter of their formation on the new experimental track of FS CVUT.

## **Poděkování**

V první řadě bych chtěl poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Ondřeji Bartošovi, Ph.D. za odborné vedení, ochotu, trpělivost, cenné rady a čas, který mi během vypracovávání celé práce věnoval.

Dále bych chtěl poděkovat mé rodině, přítelkyni a přátelům za jejich vstřícnost, trpělivost a podporu.

# Obsah

<b>Obsah</b> .....	8
<b>Seznam zkratk</b> .....	11
<b>Seznam symbolů a indexů</b> .....	12
<b>1. Úvod</b> .....	15
<b>2. Hydráty plynů</b> .....	16
<b>2.1. Struktura hydrátů</b> .....	16
<b>2.2. Vlastnosti hydrátů CO<sub>2</sub></b> .....	18
<b>2.2.1. Hydratační číslo</b> .....	18
<b>2.3. Podmínky vzniku hydrátů CO<sub>2</sub></b> .....	19
<b>2.3.1. Vznik hydrátů CO<sub>2</sub></b> .....	20
<b>2.3.2. Rozpouštění CO<sub>2</sub> ve vodě</b> .....	20
<b>2.3.3. Disociace hydrátů</b> .....	22
<b>2.4. Výskyt hydrátů plynů v přírodě</b> .....	22
<b>3. Reaktory na výrobu hydrátů</b> .....	24
<b>3.1. Stirred-tank reactor (STR)</b> .....	24
<b>3.2. Bubble column reactor (BCR)</b> .....	25
<b>3.3. Spray tower reactor</b> .....	25
<b>3.4. Continuous-jet hydrate reactor (CJHR)</b> .....	27
<b>3.5. Reaktor NetMIX</b> .....	28
<b>3.6. Spirálový reaktor</b> .....	28
<b>4. Promotory</b> .....	29
<b>4.1. Termodynamické promotory</b> .....	30
<b>4.1.1. Tetrahydrofuran (THF)</b> .....	32
<b>4.1.2. Cyklopentan (CP)</b> .....	32
<b>4.1.3. Tetra-n-butyl amonium bromid (TBAB)</b> .....	33
<b>4.2. Kinetické promotory</b> .....	33
<b>5. Využití hydrátů CO<sub>2</sub></b> .....	34
<b>5.1. Záchyt CO<sub>2</sub></b> .....	34
<b>5.1.1. Pre-combustion HBGS</b> .....	35
<b>5.1.2. Post-combustion HBGS</b> .....	36
<b>5.2. Přeprava CO<sub>2</sub> ve formě hydrátů</b> .....	36
<b>5.3. Ukládání CO<sub>2</sub> ve formě hydrátů na mořském dně</b> .....	37
<b>5.4. Ukládání CO<sub>2</sub> v sedimentech mořského dna</b> .....	37
<b>5.4.1. Lokalita pro ukládání</b> .....	38



---

5.4.2. Samotěsnící potenciál .....	38
5.5. Výměna hydrátů CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> .....	39
5.6. Další využití hydrátů CO <sub>2</sub> .....	40
6. Technologie Power to X .....	40
6.1. Výroba syntetických paliv .....	41
6.2. Projekty .....	41
6.2.1. Haru Oni .....	42
6.2.2. ETOGAS – Audi E-Gas .....	43
6.3. Reakce a jejich produkty .....	43
6.3.1. Sabatierova reakce-Metan .....	44
6.3.2. Fisher-Tropschova syntéza-Metanol .....	44
6.4. Hydrogenační reaktory .....	45
6.5. Elektrolyzéry .....	46
7. Praktická část .....	46
7.1. Výroba paliv s dočasnou akumulací CO <sub>2</sub> .....	46
7.1.1. Objem CO <sub>2</sub> v hydrátu .....	48
7.1.2. Zdroj CO <sub>2</sub> .....	50
7.1.3. Návrh zásobníku CO <sub>2</sub> .....	51
7.1.4. Komprese CO <sub>2</sub> .....	53
7.1.5. Chlazení tvorby hydrátu CO <sub>2</sub> .....	54
7.1.6. Porovnání .....	55
8. Experimentální část .....	56
8.1. Popis měřicí trati .....	56
8.2. Zkušební měření .....	57
8.2.1. Měření 1 .....	58
8.2.2. Měření 2 .....	58
8.2.3. Měření 3 .....	60
8.2.4. Měření 4 .....	61
8.3. Měření s promotory .....	64
8.3.1. Výpočet objemu promotorů .....	64
8.3.2. Měření 5 (CO <sub>2</sub> +1 mol% THF) .....	65
8.4. Chyby a nejistoty měření .....	67
8.5. Vyhodnocení naměřených dat .....	67
8.5.1. Diskuse .....	72
8.6. Analýza energetické náročnosti vzniku hydrátů .....	73

<b>9. Závěr</b> .....	74
<b>Použitá literatura</b> .....	75
<b>Seznam obrázků</b> .....	80
<b>Seznam tabulek</b> .....	81
<b>Seznam grafů</b> .....	81

## Seznam zkratk

AEL.....	Alcaline electrolysis
BCR .....	Bubble column reactor
CCS.....	Carbon Capture and Storage
CCU .....	Carbon Capture and Utilization
CJHR.....	Continuous-jet hydrate reactor
COP.....	Coefficient of performance
CP.....	Cyklopentan
DTAC.....	Dodecyl-trimethyl-amonium chlorid
EER .....	Energy efficiency ratio
EOR .....	Enhanced Oil recovery
EGR .....	Enhanced Gas recovery
EU .....	Evropská unie
FBR.....	Fixed-bed reactor
H/Cla.....	hydráty/klatráty
HBCCU&S .....	Hydrate based carbon capture, utilization and sequestration
HBGS.....	Hydrate based gas separation
IUPAC .....	International Union of Pure and Applied Chemistry
Ic .....	pevný CO <sub>2</sub> (suchý led)
IGCC.....	Integrated gasification combined cycle
Iw .....	vodní led
Lc/LCO <sub>2</sub> .....	kapalný CO <sub>2</sub>
Lw/L <sub>aq</sub> .....	kapalná voda
L-met.....	L-methionin
MEA.....	Monoethanolamin
PEM .....	Proton exchange membrane electrolysis
PtC .....	Power to Chemicals
PtG .....	Power to Gas
PtH .....	Power to Heat
PtL.....	Power to Liquid

PtX .....	Power to X
OZE.....	Obnovitelné zdroje energie
SAF .....	Sustainable aviation fuel
SC.....	semikladrát
SDS .....	Sodium dodecyl sulphate
SNG .....	Syntetic natural gas
SOEC .....	Solid oxide elektrolyser cell
STR .....	Stirred-tank reactor
TBAB.....	Tetra-n-butyl amonium bromid
THF .....	Tetrahydrofuran
V.....	Pára

## Seznam symbolů a indexů

$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ] .....	hustota
$\rho_h$ [kg/m <sup>3</sup> ] .....	hustota hydrátů
$\theta_L$ [-] .....	poměrná obsazenost velkých kavit
$\theta_s$ [-] .....	poměrná obsazenost malých kavit
$\theta_{ij}$ [-] .....	poměrná obsazenost kavit $i$ molekulami hostů $J$
$\sigma_D$ [Pa] .....	maximální dovolené napětí
$\sigma_t$ [Pa] .....	tečné napětí
$\sigma_r$ [Pa] .....	radiální napětí
$\sigma_k$ [Pa] .....	mez kluzu
$\sigma_{red.}^{\tau MAX}$ [Pa] .....	redukované napětí
$\eta_k$ [-] .....	účinnost kompresoru
$\eta_e$ [-] .....	účinnost elektromotoru
$a$ [-] .....	stechiometrický koeficient oxidu uhličitého
$b$ [-] .....	stechiometrický koeficient vody
$c$ [-] .....	stechiometrický koeficient promotoru
$C$ [-] .....	počet hostů v hydrátové struktuře (index)

---

$F$ [N].....	Síla
$(g)$ [-].....	plyn (horní index)
$\Delta H$ [J/mol].....	změna entalpie
$K_{HCO_2}$ [Pa].....	Henryho konstanta pro oxid uhličitý
$k$ [-] .....	bezpečnostní součinitel
$K$ [-].....	převodní koeficient průtokoměru
$(l)$ [-].....	kapalina (horní index)
$m$ [kg] .....	hmotnost
$m_i$ [-].....	počet stěn kavity v krystalu hydrátu (horní index)
$M_h$ [g/mol] .....	molární hmotnost hydrátu
$M_i$ [g/mol].....	molární hmotnost látky $i$
$M_j$ [g/mol].....	molární hmotnost hostů $J$
$n$ [mol] .....	látkové množství
$n_i$ [-].....	počet hran stěny kavity v krystalu hydrátu
$n_h$ [-] .....	hydratační číslo
$n_{CO_2}^{(dis.)}$ [mol].....	látkové množství $CO_2$
$n_{CO_2}^{(IN)}$ [mol] .....	látkové množství $CO_2$
$n_{CO_2}^{(g)}$ [mol].....	látkové množství $CO_2$
$n_{CO_2}^{(hydrát)}$ [mol].....	látkové množství $CO_2$
$n_{CO_2}^{(sat.)}$ [mol] .....	látkové množství $CO_2$
$N$ [-].....	počet druhů kavit v jedn. buňce (index)
$N_w$ [-] .....	počet molekul vody v jednotkové buňce
$N_A$ [-].....	Avogadrova konstanta
$p$ [Pa] .....	tlak
$p_1$ [Pa] .....	vstupní tlak kompresoru
$p_2$ [Pa].....	výstupní tlak kompresoru
$p_{abs}$ [Pa].....	absolutní tlak

---

$p_{CO_2}$ [Pa]	.....	parciální tlak CO <sub>2</sub>
$p_{max}$ [Pa]	.....	maximální tlak během experimentu
$Q$ [J/kg]	.....	výhřevnost
$Q_{od}$ [J]	.....	odvedené teplo
$\dot{Q}_{CO_2}$ [m <sup>3</sup> /s]	.....	objemový průtok CO <sub>2</sub>
$r$ [m]	.....	poloměr zásobníku
$R$ [J * K <sup>-1</sup> * mol <sup>-1</sup> ]	.....	měrná plynová konstanta
$s$ [m]	.....	tloušťka stěny zásobníku
$S$ [m <sup>2</sup> ]	.....	povrch
$t$ [s]	.....	čas
$T$ [K]	.....	teplota
$v$ [m]	.....	výška zásobníku
$v_i$ [-]	.....	počet kavit i v jednotkové buňce
$V$ [m <sup>3</sup> ]	.....	objem
$V_{cell}$ [Å]	.....	rozměr jednotkové buňky
$V_{Ch}$ [Sm <sup>3</sup> <sub>host</sub> /m <sup>3</sup> <sub>hyd</sub> ]	.....	objem plynu v 1 m <sup>3</sup> hydrátů
$V_m$ [m <sup>3</sup> ]	.....	molární objem
$V_{nád.}$ [m <sup>3</sup> ]	.....	Objem zásobníku
$V^{(l)}$ [m <sup>3</sup> ]	.....	objem plynné fáze v reaktoru
$V^{(g)}$ [m <sup>3</sup> ]	.....	objem kapalně fáze v reaktoru
$V_{spotř.}$ [m <sup>3</sup> ]	.....	Objem vody potřebný pro zachycení 1 Sm <sup>3</sup> plynu
$W$ [J]	.....	technická práce
$W_k$ [J]	.....	el. energie spotřebovaná kompresorem
$W_{ch}$ [J]	.....	el. energie spotřebovaná chlazením
$x_i$ [-]	.....	molární zlomek látky $i$
$x_{CO_2}$ [-]	.....	molární zlomek CO <sub>2</sub> ve vodě

# 1. Úvod

Globální oteplování představuje jednu z největších výzev, kterým dnes lidstvo čelí. Jeho hlavní příčinou je nárůst koncentrací skleníkových plynů v atmosféře, zejména pak oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>), jehož koncentrace roste v důsledku spalování fosilních paliv, odlesňování a dalších lidských činností. Nárůst globální teploty má nezpochybnitelné dopady na klima, ekosystémy a lidskou společnost, jelikož způsobuje mimo jiné extrémní povětrnostní jevy, zvyšování hladiny moří a ztrátu biodiverzity. Pařížská dohoda, která byla uzavřena v roce 2015, stanovila celosvětové cíle v oblasti snižování emisí skleníkových plynů a boje proti klimatickým změnám. V rámci této dohody se Evropská unie (EU) zavázala, že do roku 2030 sníží své emise skleníkových plynů alespoň o 40 % ve srovnání s úrovněmi z roku 1990. Aby EU tohoto cíle dosáhla, zavedla několik opatření, která zahrnují například podporu obnovitelných zdrojů energie, zvyšování energetické účinnosti a zavádění emisních norem pro energetiku, průmysl a dopravu. V roce 2019 byl představena Zelená dohoda pro Evropu, který si klade za cíl dosáhnout do roku 2050 klimatické neutrality. Mezi klíčové technologie přispívající k snižování emisí CO<sub>2</sub>, patří technologie zachytávání a ukládání uhlíku (CCS) a zachytávání a využití uhlíku (CCU). Zatímco CCS se zaměřují na ukládání zachyceného CO<sub>2</sub> v geologických formacích, CCU se soustředí na jeho přeměnu na užitečné produkty, jako jsou syntetická paliva, chemikálie nebo stavební materiály. CCU snižují emise CO<sub>2</sub> nejefektivněji pokud používají energii z OZE, přičemž zároveň pomáhají vyrovnávat výkyvy jejich výkonu. [1] [2] [27]

Jedním z inovativních přístupů k nakládání s emisemi CO<sub>2</sub> je tvorba jeho hydrátů, které by mohli sloužit k jeho trvalému ukládání nebo k dočasnému skladování před jeho využitím. Hydráty jsou pevné sloučeniny, které vznikají za specifických podmínek tlaku a teploty. Během jejich vzniku vytvářejí molekuly vody krystalickou strukturu, do níž jsou uvězněny molekuly plynu. Tento způsob ukládání CO<sub>2</sub> nabízí několik výhod, včetně vysoké kapacity ukládání a stability při nízkých teplotách. V současnosti je téma hydrátů plynů stále velmi neznámé, ale jejich výzkumu je věnováno čím dál více pozornosti. Přibývá článků zabývajících se jejich vlastnostmi a tvorbou, navrhuje se nové technologické postupy a optimalizace jejich výroby a hledají se oblasti, ve kterých by mohly být užitečné. V posledních několika letech se začala pozornost obracet také k chemickým látkám, které by mohli pomoci snížit energetickou náročnost tvorby hydrátů a zrychlit kinetiku jejich tvorby. Tyto látky se nazývají promotory a s jejich pomocí by se mohla zvýšit šance, že se budou jednoho dne technologie na bázi hydrátů používat po celém světě.[6]

Tato práce se zaměřuje na studium vzniku hydrátů CO<sub>2</sub> a uvádí možné přístupy k jejich výrobě a následnému využití se zaměřením na zachyt a ukládání emisí CO<sub>2</sub>. Nabízí základní informace o reaktorech používaných pro výrobu hydrátů a promotorech jejich tvorby. Naznačuje možnost využití hydrátů CO<sub>2</sub> jako možného média pro dočasné skladování CO<sub>2</sub> před jeho využitím k výrobě syntetických paliv. Cílem této práce je experimentálně ověřit technickou proveditelnost výroby hydrátů CO<sub>2</sub> bez a s promotory jejich tvorby.

## 2. Hydráty plynů

Hydráty plynů jsou nestechiometrické pevné krystalické látky, vznikající z roztoku dvou nebo více složek, tvořící tzv. klatrátovou strukturu. Klatrát je obecně struktura, ve které jedna složka (hostitel) tvoří klece obklopující molekuly jiné složky (host). Hydráty mohou být podobné sněhu nebo ledu, ale mohou vznikat nad bodem tuhnutí vody (0 °C). První se o hydrátech zmiňuje sir Humphrey Davy (1811), který popisoval hydráty chlóru. Podle jeho experimentů voda s chlórem mrzla mnohem snadněji než voda čistá. V roce 1934 objevil Hammerschmidt pevné složky podobné ledu v potrubních systémech dopravujících zemní plyn, kde snižovaly průtok plynu nebo potrubí zcela ucpávaly. Jak bylo následně zjištěno, šlo o hydráty přepravovaných produktů. Díky pracím vynaloženým na řešení problémů spojených s nežádoucí tvorbou hydrátů v dopravních potrubních systémech, došlo ke značnému posunu ve výzkumu jejich vlastností. Z hlediska budoucího využití jsou hydráty zajímavé zejména proto, že dokážou pojmout poměrně velké množství plynu. Současný výzkum je směřován k využití hydrátů pro odsolování mořské vody, separaci různých plynů nebo jako způsob pro dlouhodobé ukládání emisí oxidu uhličitého. V dnešní době se hydráty CO<sub>2</sub> výjimečně využívají v potravinářském průmyslu při konzervaci potravin chladem a při výrobě sycených nápojů. [3] [4] [5]



Obrázek 2: Hydráty zemního plynu vyjmuté z mořského dna [46]



Obrázek 1: Hydráty vyrobené na FS CVUT [18]

### 2.1. Struktura hydrátů

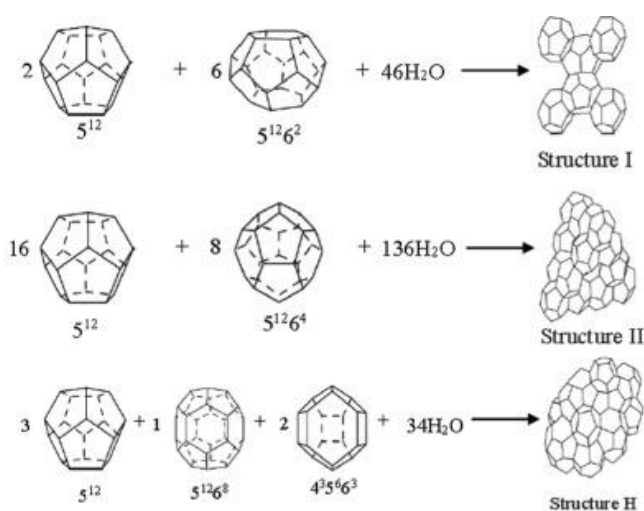
Hydráty jsou dle IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) definovány jako inkluzní sloučeniny, ve kterých jsou hostující atomy nebo molekuly uvězněny v „klecích“ tvořených z hostitelských molekul. U námi zkoumaných hydrátů plynů je krystalická struktura „klecí“, tzv. kavit, tvořená molekulami vody spojenými vodíkovými můstky. Molekuly hostujícího plynu jsou v kavitách drženy pomocí van der Waalsových sil. Stabilita této struktury je podmíněna přítomností uvězněných molekul, tzn. bez dostatečného množství plynu hydrát nevzniká. Krystalická hostitelská mřížka je termodynamicky metastabilní fáze, která je stabilizována přítomností hostujících molekul v jejich dutinách. Vhodné jsou plyny s malou molární hmotností, jako například O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, Ar, Kr a Xe, ale i některé vyšší uhlovodíky a freony. Složení uvězněné molekuly má přímý vliv na tvar a velikost kavit v krystalické struktuře, a tak mohou vznikat 3 základní typy struktur: [3] [4] [5]



a) Kubická struktura (sI) je tvořena 46 molekulami vody, které formují dvě malé kavity a šest velkých. Tuto strukturu mohou tvořit hostující molekuly plynu o průměru od 4.1 do 5.8 Å. Mezi plyny schopné obsadit, jak malé, tak velké kavity patří například CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> a sulfan. [3] [4]

b) Krychlová struktura (sII) je tvořena 136 molekulami vody, které formují 16 malých kavit a 8 velkých. Tyto kavity jsou schopné pojmout hostující molekuly o menším průměru než 4.1 Å a větším než 5.5 Å. Strukturu sII nejčastěji formuje dusík, který obsazuje oba typy kavit, a také propan a izobutan obsazující pouze velké kavity. [3] [4]

c) Hexagonální struktura (sH) je tvořena 34 molekulami vody. Je tvořena převážně malými kavitami, které mohou být zabírány například 2-methylbutanem nebo cyklohexanem. [3] [4]



Hydrate structure	SI	SII	SH
Crystal system	Cubic	Cubic	Hexagonal
Lattice description	Primitive	Face centered	Hexagonal
Ideal unit cell formula	$6(5^{12}6^2) \cdot 2(5^{12}) \cdot 46\text{H}_2\text{O}$	$8(5^{12}6^4) \cdot 16(5^{12}) \cdot 136\text{H}_2\text{O}$	$1(5^{12}6^8) \cdot 3(5^{12}) \cdot 2(4^3 5^6 6^3) \cdot 34\text{H}_2\text{O}$

Obrázek 3: Struktury hydrátů plynů [31]

Pro rozlišení různých typů kavit se používá značení  $n_i^{m_i}$ , kde  $n_i$  vyjadřuje počet hran jedné stěny a  $m_i$  označuje počet těchto stěn tvořící jednu dutinu. Označení kavity  $5^{12}6^2$  znamená, že je složena z 12 pětiúhelníkových a z 2 šestiúhelníkových stěn. Molekuly oxidu uhličitého jsou schopné zabírat velké i malé kavity struktur sI a sII, ale díky svému průměru 5.12 Å mají tendenci formovat strukturu sI. [3]

## 2.2. Vlastnosti hydrátů CO<sub>2</sub>

Hydráty jsou tvořeny přibližně z 85 % molů vody a 15 % molů plynu. To je důvod, proč jsou mnoha mechanickými vlastnostmi podobné ledu. Podle Durhama a jeho spolupracovníků jsou hydráty metanu až 20krát pevnější než led. Hydráty mají také proti ledu větší tepelnou roztažnost a jejich tepelná vodivost (0,50-0,58 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) je spíše podobná tekuté vodě (0,605 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). Hustotu hydrátů ovlivňují molekuly hostů, a tedy typy vytvořených struktur. Struktury sI a sII mohou mít hustotu podobnou ledu (940 kgm<sup>-3</sup>). Struktura sH může mít hustotu značně vyšší (1952 kgm<sup>-3</sup>). [3] [4]

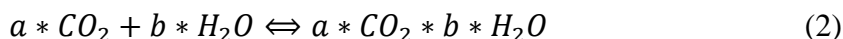
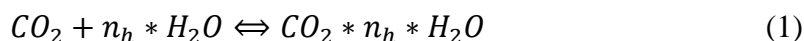
Mezi jejich zajímavé vlastnosti patří:

- Jejich struktura dokáže pojmout velké množství plynu [3]
- Jejich vznik je exotermní a rozpouštění (disociace) endotermní [3]

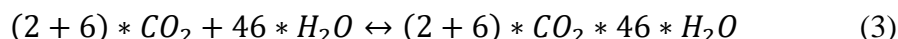
### 2.2.1. Hydratační číslo

Hydratační číslo  $n$  vyjadřuje množství molekul vody potřebné k zachycení jedné molekuly hostujícího plynu. Hydratační číslo je závislé na poměrné obsazenosti dutin struktury, na velikosti molekul hostujícího plynu a podmínkách vzniku hydrátu. [31]

Rovnice vzniku hydrátu CO<sub>2</sub> (sI):



Jak již bylo zmíněno, samotné molekuly CO<sub>2</sub> formuje strukturu sI tvořenou 46 molekulami vody. V ideálním případě zaplní molekuly CO<sub>2</sub> všechny kavity tak, že každá kavita obsahuje 1 molekulu CO<sub>2</sub>. Struktura sI je tvořena 2 malými dutinami 5<sup>12</sup> a 6 velkými dutinami 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> a vyčíslená rovnice vypadá takto: [31]



Koeficienty z rovnice (1) jsou tedy  $a=8$ ,  $b=46$  a ideální hydratační číslo se vypočítá jako jejich podíl:

$$n_h = \frac{b}{a} = \frac{46}{8} = 5,75 \quad (4)$$

Nicméně během reálné reakce bude hydratační číslo vyšší než 5,75, protože je nemožné, aby molekuly CO<sub>2</sub> obsadily všechny dutiny. Hydratační číslo může být také vyšší, pokud pro tvorbu hydrátů použijeme termodynamický promotor cyklopentan (CP), jehož funkce je popsána v kapitole 4.1. *Termodynamické promotory*. V případě směsných hydrátů, jako je hydrát CP+CO<sub>2</sub>, se struktura hydrátu mění na strukturu sII tvořenou 136 molekulami vody a rovnice vzniku vypadá následovně:

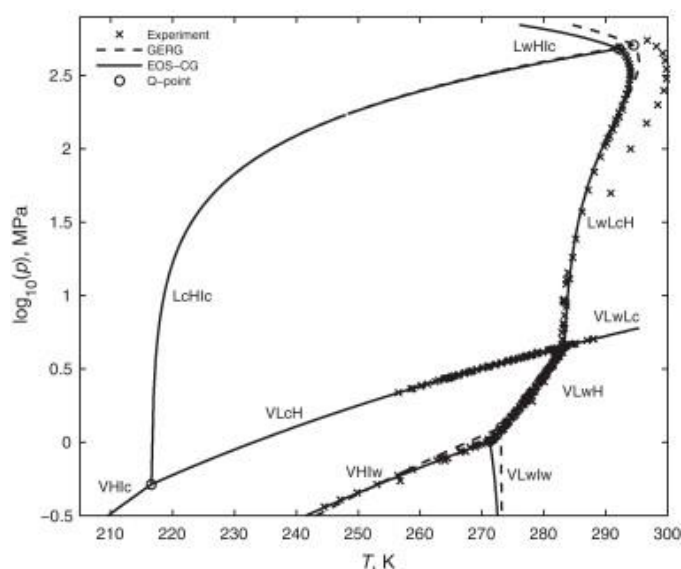


V ideálním případě obsazuje 8 molekul promotoru CP velké kavity 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> a 16 molekul CO<sub>2</sub> obsazuje malé kavity 5<sup>12</sup>. Koeficienty v rovnici (5) jsou tedy  $a=16$ ,  $b=136$ ,  $c=8$  a tím pádem vychází hydratační číslo  $n_h=b/a=136/16=8,5$ . [31]

### 2.3. Podmínky vzniku hydrátů $\text{CO}_2$

Pro popis vzniku hydrátů využijeme fázový diagram směsi voda + oxid uhličitý. Systém  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  může tvořit celkem šest různých fází: páru/plynný oxid uhličitý (V), kapalnou vodu (Lw), kapalný oxid uhličitý (Lc), vodní led (Iw), suchý led (Ic) a hydráty (H). Hlavní podmínkou tvorby hydrátů je vhodná kombinace tlaku a teploty. Z diagramu je patrné, že je zapotřebí relativně nízkých teplot a vysokých tlaků. Pokud se podíváme na křivky (VLwH), (LwLcH) a (LwHlc), které nám ohraničují oblast existence hydrátů, můžeme vyčíst hned dvě další podmínky vzniku hydrátů. První z nich je přítomnost vody v kapalném stavu (Lw), druhou, neméně důležitou, je přítomnost  $\text{CO}_2$ , který je schopen tvořit hydráty, ať už je přítomen v plynném, kapalném nebo pevném skupenství (V, Lc, Ic). [18] [19]

Abychom během našeho experimentu mohli sledovat vznik hydrátů, je nutné, aby ve směsi nevznikal led. Kontrola vzniku hydrátů je totiž realizována vizuálně přes průhled v reaktoru a led bychom nebyli schopni od hydrátů rozeznat. Výsledná oblast, ve které jsou vzniklé hydráty stabilní a zároveň nevzniká led, se nachází v rozsahu teplot a tlaků, vymezeném křivkami (VHIw), (VLwH), (LwLcH), (LwHlc), (VHIc) a (LcHIc). [13]



Obrázek 4: Fázový diagram  $\text{CO}_2$  + voda [19]

Klíčové podmínky vzniku hydrátů tedy jsou:

1. **Dostatečný tlak plynu:** Plyn musí být pod dostatečně vysokým tlakem, aby se molekuly plynu mohly udržet ve struktuře vody. Tlak potřebný pro tvorbu hydrátů se liší v závislosti na typu plynu. [3]
2. **Nízká teplota:** Teplota musí být dostatečně nízká, aby se hydrát mohl tvořit. Teplotní rozsah je opět specifický pro každý typ plynu. [3]
3. **Přítomnost vody:** Voda musí být dostupná v dostatečném množství, aby mohla tvořit strukturu hydrátu. Není nutné, aby byla voda nasycena plynem, ale plyn musí být ve styku s vodou a být pod správnými podmínkami tlaku a teploty. [3]

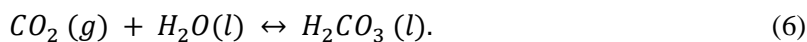
Naše měřicí trať dosahuje provozního tlaku 30 až 50 barů a teplot od 274,15 K do 277,15 K, a proto se během experimentů pohybujeme těsně nad křivkou (VLwH). V diplomové práci *Návrh nové experimentální trati pro výrobu hydrátů CO<sub>2</sub> pro možné využití v energetice* byly provedeny experimenty potvrzující tvorbu hydrátů za těchto podmínek v námi používaném reaktoru. [37]

### 2.3.1. Vznik hydrátů CO<sub>2</sub>

Proces vzniku hydrátů je velice složité popsat a jeho dosavadní modely vycházejí z podobnosti hydrátů s ledem v kombinaci vlastností vody a hostujícího plynu. Obecně se tento proces skládá ze tří oddělených kroků: rozpouštění CO<sub>2</sub> ve vodě, nukleace a růst hydrátu. Dle vědeckých poznatků je nutné, aby dosáhla koncentrace rozpuštěného plynu ve vodě určité koncentrace, poté nastane proces podobný krystalizaci a ten je možné rozdělit do dvou fází: nukleace a růst. Během primární nukleace se v roztoku voda + CO<sub>2</sub> tvoří jádra hydrátů. Kolem molekul plynu se shromažďují molekuly vody, které formují zárodky krystalů. Zárodky, které dosáhnou kritické velikosti, překonají energetickou bariéru a začne proces růstu. Během růstu se zvětšují vzniklá jádra a roste množství vazeb až do kritické formace. Tyto fáze jsou do detailu zkoumány v malých laboratorních zařízeních, kde se projevují zpožděním tvorby hydrátů, kterému se říká indukční čas (hydrát nevzniká okamžitě po dosažení požadovaného tlaku a teploty). V naší práci se však touto problematikou nebudeme podrobněji zabývat. [38] [3]

### 2.3.2. Rozpouštění CO<sub>2</sub> ve vodě

Předtím než dojde k tvorbě hydrátů CO<sub>2</sub>, musí se s vodou smíchat. Pokud dochází ke směšování vody a CO<sub>2</sub>, jeho malé množství reaguje s vodou a vzniká kyselina uhličitá:



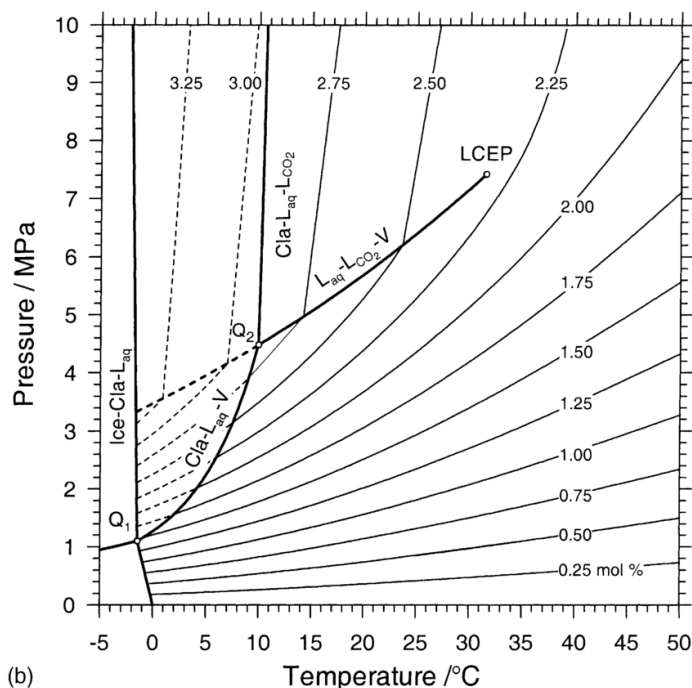
Je nutné podotknout, že se na H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> přemění pouze velmi malé množství CO<sub>2</sub>, a proto je možné její vznik zanedbat. Mnohem větší část CO<sub>2</sub>, který je s vodou směšován, se v ní rozpouští. Rozpustnost CO<sub>2</sub> ve vodě se stanovuje podle Henryho zákona, který říká, že parciální tlak rozpuštěné látky nad roztokem je úměrný molárnímu zlomku rozpuštěné látky v roztoku a konstantou úměry je empirická Henryho konstanta K<sub>H</sub>. [35]

$$p_{\text{CO}_2} = K_{\text{HCO}_2} * x_{\text{CO}_2} \quad (7)$$

Kde  $p_{\text{CO}_2}$  je parciální tlak CO<sub>2</sub> nad vodní hladinou,  $K_{\text{HCO}_2}$  je Henryho konstanta [Pa], která vyjadřuje teplotní závislost rozpustnosti, a  $x_{\text{CO}_2}$  je molární zlomek CO<sub>2</sub> ve vodě. Jelikož uvažujeme, že se během experimentu nachází v reaktoru kromě vody pouze CO<sub>2</sub>, je parciální tlak plynu roven absolutnímu tlaku v reaktoru. Henryho zákon můžeme zapsat jako: [37]

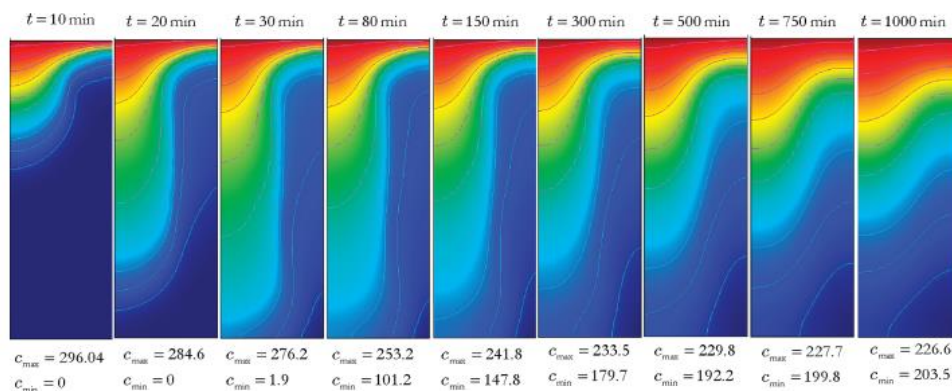
$$p_{\text{abs}} = K_{\text{HCO}_2} * x_{\text{CO}_2} \quad (8)$$

Akinfiev a Diamond vyvinuli termodynamický model, který reprodukuje 362 publikovaných experimentálních údajů o rozpustnosti s přesností lepší než 2 % v celém uvažovaném fázovém diagramu  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$  (Obrázek 5). Autoři ale upozorňují, že přerušované linie v oblasti stability hydrátů jsou pouze orientační a nejsou spolehlivě definovány experimentálními daty ani jejich modely. V této oblasti se provádějí experimenty velmi složitě a výsledky různých skupin si odporují. Ve fázovém diagramu je oblast stability hydrátů  $\text{CO}_2$  zprava ohraničena křivkami Cla-L<sub>aq</sub>-V a Cla-L<sub>aq</sub>-L<sub>CO2</sub>. Kde (V) = plyn, (Cla) = hydrát (klatrát), (L<sub>aq</sub>) = kapalná voda, (L<sub>CO2</sub>) = kapalný  $\text{CO}_2$  [35]



Obrázek 5: P-T-x diagram znázorňující vybrané izoplety rozpustnosti  $x\text{CO}_2(l)$  mezi 0,25 a 4 mol%, Metastabilní izoplety a fázové hranice v oblasti existence hydrátů jsou zobrazeny přerušovaně [35]

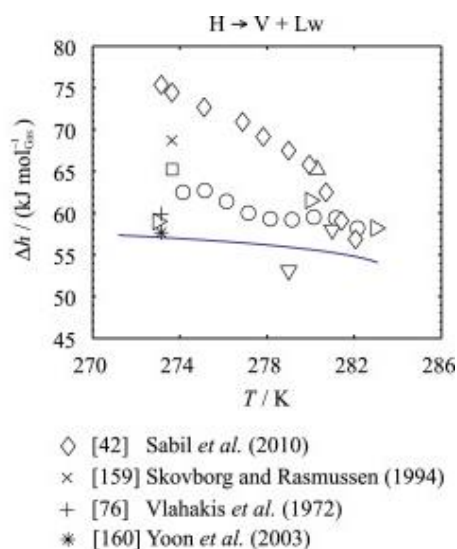
Přenos  $\text{CO}_2$  přes rozhraní  $\text{CO}_2$ -voda může být popsán jako nestacionární difúzní proces, tj. podle Fickova zákona. Koncentrace  $\text{CO}_2$  na povrchu kapaliny vychází z předpokladu okamžité termodynamické rovnováhy dle Henryho zákona. Když se  $\text{CO}_2$  dostane do kontaktu s vodou, rozpouštění  $\text{CO}_2$  vede ke koncentračnímu a také hustotnímu gradientu. Tekutina u hladiny se stává hustší s rostoucí koncentrací  $\text{CO}_2$ . Tento hustotní gradient indukuje přirozenou konvekci, která urychluje přenos  $\text{CO}_2$  do vody. [35] [36]



Obrázek 6: Vývoj koncentračního profilu  $\text{CO}_2$  ve vodě v čase s počátečním tlakem 10,1 bar. Koncentrace  $c_{\text{max}}$  (červená) a  $c_{\text{min}}$  (modrá) jsou vyjádřeny v  $\text{mol/m}^3$  [36]

### 2.3.3. Disociace hydrátů

Disociace hydrátů je proces rozkladu hydrátové struktury, při kterém se uvolňují jednotlivé molekuly vody a plynu, tedy zrušení vodíkové vazby mezi molekulami vody a zrušení van der Waalsových sil mezi molekulami vody a plynu. Jelikož je chemická reakce tvorby hydrátů exotermická, jejich disociace je endotermická. Disociace hydrátů můžeme dosáhnout například metodou zvanou termální stimulace. Zvýšením teploty hydrátů pomocí dodatečného přívodu tepla dosáhneme křivky stability a dojde ke kinetické disociaci. Teplo, které je nutné dodat k uskutečnění disociace hydrátů, je téměř stejně velké jako teplo odebrané při procesu jejich tvorby. Při termální stimulaci může dojít ke zpětnému rozpouštění plynu ve vodě a opětovnému vzniku hydrátů. Druhým způsobem, jakým je možné dosáhnout disociace hydrátové struktury je snížení tlaku. [11] [18] [31]

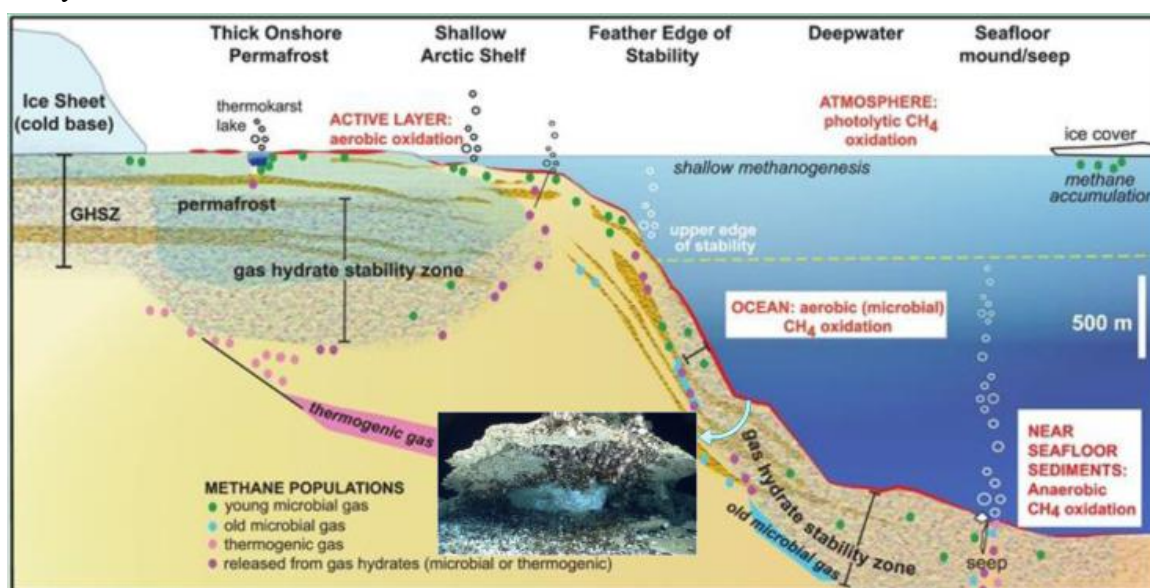


Obrázek 7: Formační/disociační energie hydrátů CO<sub>2</sub> [11]

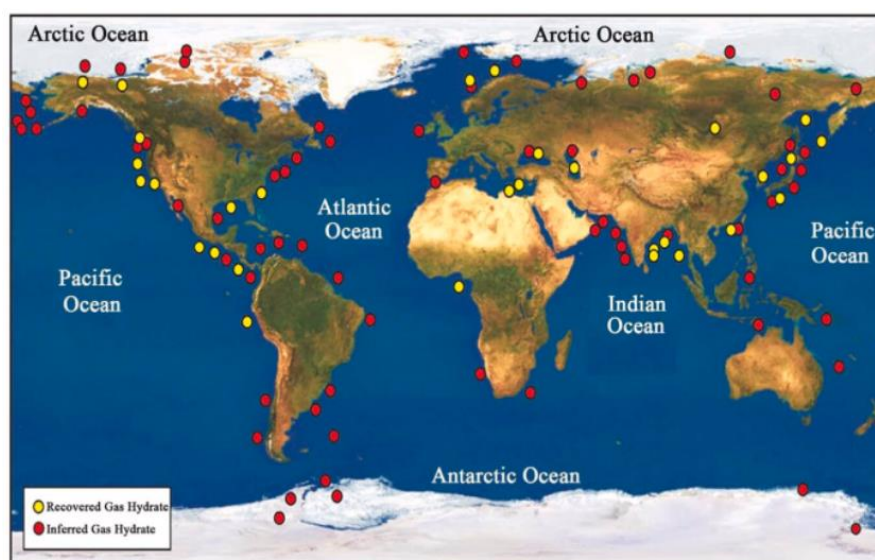
## 2.4. Výskyt hydrátů plynů v přírodě

Dle obecných předpokladů se většina celosvětových zásob metanu vyskytuje ve formě hydrátů. Množství plynu v nich vázané se odhaduje na 20 miliard m<sup>3</sup>. Z tohoto množství je více než 90 % uloženo v sedimentech na dně moří. Jejich formace můžeme najít téměř po celém světě, na vnějších kontinentálních šelfech v hloubkách 300-4000 m, kde jsou díky vysokému tlaku stabilní i při vyšších teplotách. Zbylé hydráty můžeme najít zamrzlé v permafrostu v oblastech, kde průměrná roční teplota nepřesahuje 0 °C. Díky nízké teplotě není zapotřebí vysokého tlaku. Hydráty mohou obsahovat až šestkrát více plynu než otevřený a plynem nasycený systém pórů v sedimentových vrstvách. S ohledem na jejich významnou kapacitu skladování plynu a bohaté zásoby by mohli hydráty CH<sub>4</sub> v blízké budoucnosti sloužit jako zdroj energetické suroviny s nízkým obsahem uhlíku. Z environmentálního hlediska však sedimenty obsahující CH<sub>4</sub> hydráty hrají klíčovou roli v globálním uhlíkovém cyklu a skleníkový efekt CH<sub>4</sub> je 20 - 30krát větší než u CO<sub>2</sub>. Hrozí tedy obrovské riziko, spojené s narušením stability zásob hydrátů CH<sub>4</sub> a těžba je tedy považována za nebezpečnou. Pokud by došlo k výraznějšímu růstu teploty ve výše zmíněných oblastech, mohlo by se obrovské množství plynu jinak uvězněné v hydrátech uvolnit do atmosféry, což by mělo za následek výrazné urychlení oteplování klimatu Země.

Problém se však začíná projevovat už nyní. Geomechanická stabilita permafrostu obsahujícího hydráty  $\text{CH}_4$  v Arktidě je velmi citlivá na globální oteplování. V současné době se Arktida otepluje dvakrát rychleji než zbytek planety, což vede k degradaci permafrostu a ztrátě stability zastavěné půdy. Jelikož mají hydráty oxidu uhličitého podobné vlastnosti jako hydráty zemního plynu, mají současně velice podobné podmínky vzniku a tím pádem také podmínky stability. Studie ukázaly, že environmentální podmínky, jako je teplota a tlak, a umístění hydrátů  $\text{CH}_4$ , jsou vhodné pro ukládání  $\text{CO}_2$ . Měření v systému  $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  naznačuje, že při teplotách nižších, než 283 K (10 °C) jsou  $\text{CO}_2$  hydráty termodynamicky stabilnější než hydráty  $\text{CH}_4$ , protože rovnovážný tlak  $\text{CO}_2$  hydrátů je nižší než u hydrátů  $\text{CH}_4$ . Předpokládá se tedy, že by bylo možné hydráty  $\text{CO}_2$  ukládat na místa výskytu hydrátů  $\text{CH}_4$  a ideálně provádět jejich výměnu. Výsledkem by bylo zajištění úložných kapacit pro  $\text{CO}_2$  a získání velkých objemů paliva pro energetické účely. [3] [6] [10]



Obrázek 9: Typy ložisek hydrátu metanu [10]



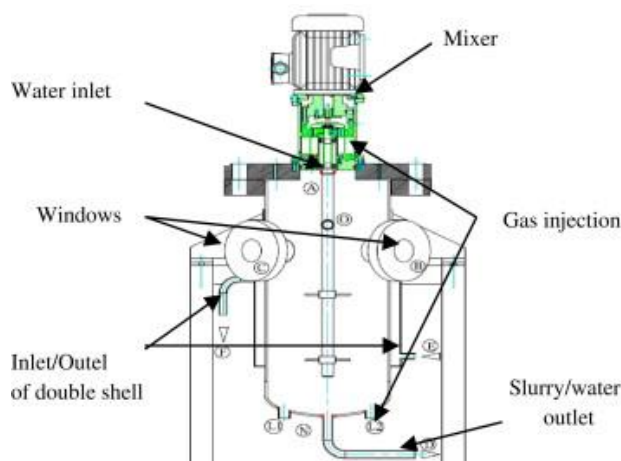
Obrázek 8: Naleziště hydrátů metanu [6]

### 3. Reaktory na výrobu hydrátů

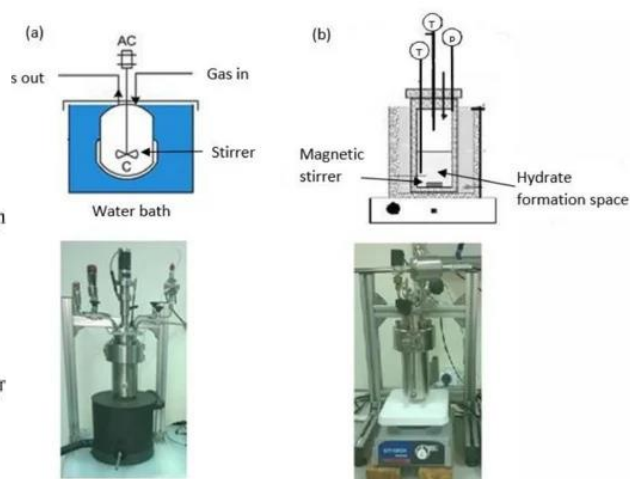
Od doby, kdy byly hydráty poprvé objeveny, vzniklo mnoho různých nástrojů a vybavení k jejich zkoumání. Hydráty jsou metastabilní látky, které se netvoří při běžných teplotách a tlacích na povrchu Země. Pro jejich umělou výrobu je nutné vytvořit uzavřené zařízení poskytující vhodné podmínky pro krystalizaci (vysoký tlak, nízká teplota, přenos plynu do vody). Zároveň je proces tvorby hydrátů exotermní reakce a je nutné zajistit účinný odvod tepla, aby reakce mohla probíhat. Typicky jsou hydráty vytvářeny v laboratorních podmínkách pomocí reaktorů. Pro zkrácení doby formace hydrátů je zapotřebí zvětšit fázové rozhraní voda/plyn, k čemuž se využívají buď kinetické promotéry nebo mechanické míchání směsi. Mezi nejpoužívanější typy reaktorů patří reaktory s vnitřním mícháním, s probublávanými kolonami a rozstřikovací věže. Chování hydrátů je následně pozorováno v okruzích připojených k reaktorům. Hlavním předpokladem průmyslové produkce hydrátů je zkonstruování dostatečně velkých reaktorů s kontinuální výrobou. V této části si ukážeme zmíněné, ale i jiné typy reaktorů a zhodnotíme jejich potenciál pro průmyslové využití. [16]

#### 3.1. Stirred-tank reactor (STR)

Tento typ reaktoru je široce využíván v laboratorním měřítku a je vhodný k použití v uzavřených obězích. Skládá se zpravidla z tlakové nádoby vybavené průhledítky pro pozorování obsahu. Nádoba je z většiny zaplněna vodou, do které je přiváděn plyn v kapalně nebo plynné fázi. Reaktor bývá chlazen pomocí vody přiváděné k vnějšímu povrchu nádoby. Míchátko uvnitř reaktoru slouží k promíchání plynu s vodou, tím se zvětší rozhraní fází a proces tvorby hydrátů se urychluje. Jak můžeme vidět na *Obrázku 11* míchání lze uskutečnit buď pomocí zavedeného hřídele externího rotoru přímo do tlakové nádoby (a) nebo pomocí magnetického míchátka (b). Použití STR se však nedoporučuje pro použití v průmyslové výrobě. Hlavním problémem je míchání samotné, jelikož při tvorbě hydrátů dochází k velkému nárůstu viskozity obsahu reaktoru a může docházet k zastavení rotoru nebo k jeho poškození. Dalším problémem je přítomnost vysokého tlaku v nádobě. Tlak znesnadňuje zavedení míchacího mechanismu, což může ve větším měřítku mnohonásobně zdražovat výrobu reaktoru. [7] [16]



Obrázek 10: Reaktor STR [7]

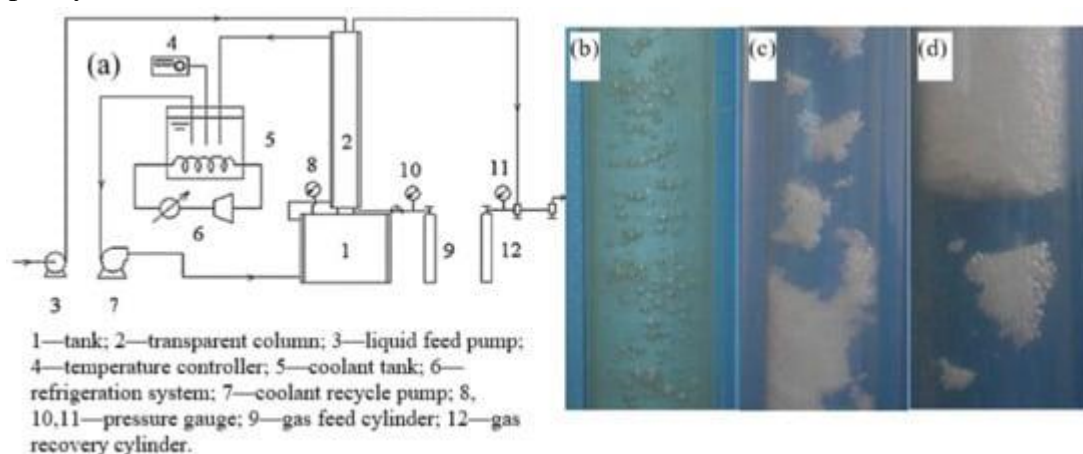


Obrázek 11: Laboratorní měřítko STR [16]



### 3.2. Bubble column reactor (BCR)

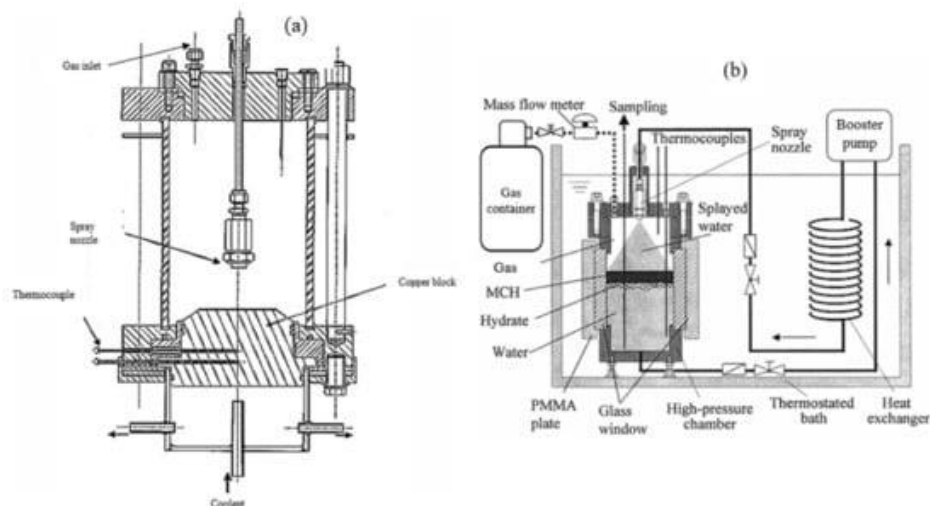
Základem tohoto typu reaktoru je svisle situovaná průhledná kolona zaplněná chladnou vodou. Díky této geometrii může být v tomto typu reaktoru dán stálý tepelný profil a teplo tvorby hydrátů je účinněji odváděno ze stěn reaktoru. Zesponu je přiváděn plyn, který probublává vodou směrem vzhůru. Není však snadné vytvořit drobné bubliny, které mají jednotnou velikost po celém průřezu a délce sloupu. Hydráty se tvoří pouze na povrchu bublinek plynu, tvoří bariéru mezi plynem a vodou, a tím se snižuje účinnost procesu. Z tohoto důvodu je kontinuální generování plynného hydrátu v bublinkových kolonách nemožné bez použití míchacího systému, který by hydrát rozbil na kousky, aby byl plyn neustále v kontaktu s kapalinou. Obrázek znázorňuje schéma zařízení pro výrobu plynového hydrátu a studium jeho dynamiky, které vyvinuli Luo a kol. V tomto systému se plynové bubliny uvolňují ze dna reaktoru a cestují vzhůru průhledným sloupem. Rozložení plynu v koloně je rovnoměrné díky úzkému průměru, jak je vidět na *Obrázku 12 (b)*. Bubliny se cestou vzhůru uzavírají do hydrátového obalu a pak stoupají na rozhraní plyn/kapalina kvůli svému vztlaku, kde se hydráty nakonec aglomerují (*c, d*). Autoři přiznávají, že touto metodou nedosáhli při pokusech dostatečného přenosu plynu do kapaliny. [12]



Obrázek 12: Schéma a fotografie průběhu tvorby hydrátů v BCR [12]

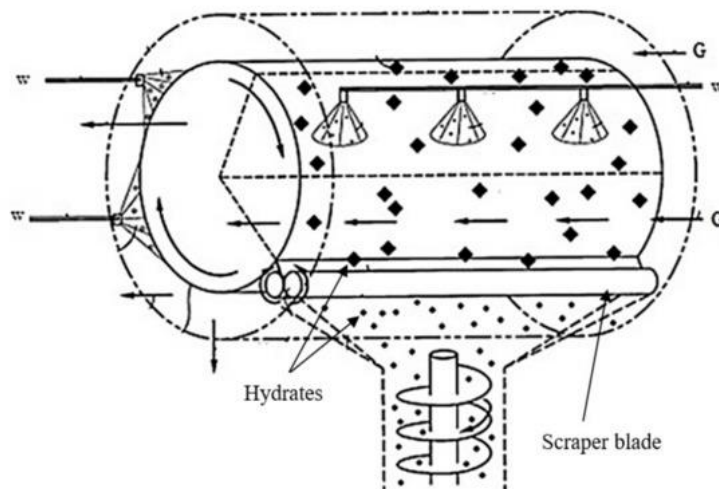
### 3.3. Spray tower reactor

Spray tower reaktory jsou třetím nejčastějším designem pro výrobu plynových hydrátů. Rozhraní mezi plynem a vodou je snadno zvětšeno vstříkáváním vody do souvislé oblasti plynné fáze. Vzhledem k tomu, že drobné kapičky vody se v plynné fázi reaktoru pohybují vysokou rychlostí, může být mechanický míchací systém odstraněn. Výsledná konstrukce je poměrně jednoduchá, ale potýká se s jinými problémy. Vzhledem k tomu, že má plynná fáze nízkou tepelnou kapacitu a zabírá značné množství rozprašovací věže, je možné, že teplo generované tvorbou hydrátů nebude účinně odvedeno přes stěny reaktoru, což povede k rychlému nárůstu teploty. Když teplota vzroste, sníží se rychlost produkce hydrátů nebo se tvorba úplně zastaví. Pro lepší přenos tepla je vhodné, aby plyn v nádobě proudil. Hydráty krystalizují, jakmile je voda vstříknuta do plynné fáze a následně se mohou usazovat na chladných plochách uvnitř reaktoru (a) nebo mohou dopadat na hladinu vody (b), viz *Obrázek 14*. Hlavní roli při implementaci této technologie ve větším měřítku hraje tvar komory reaktoru, typ trysek a zajištění teplotní stability. [16]



Obrázek 14: Nákres reaktorů se sprejovým nástřikem vody [16]

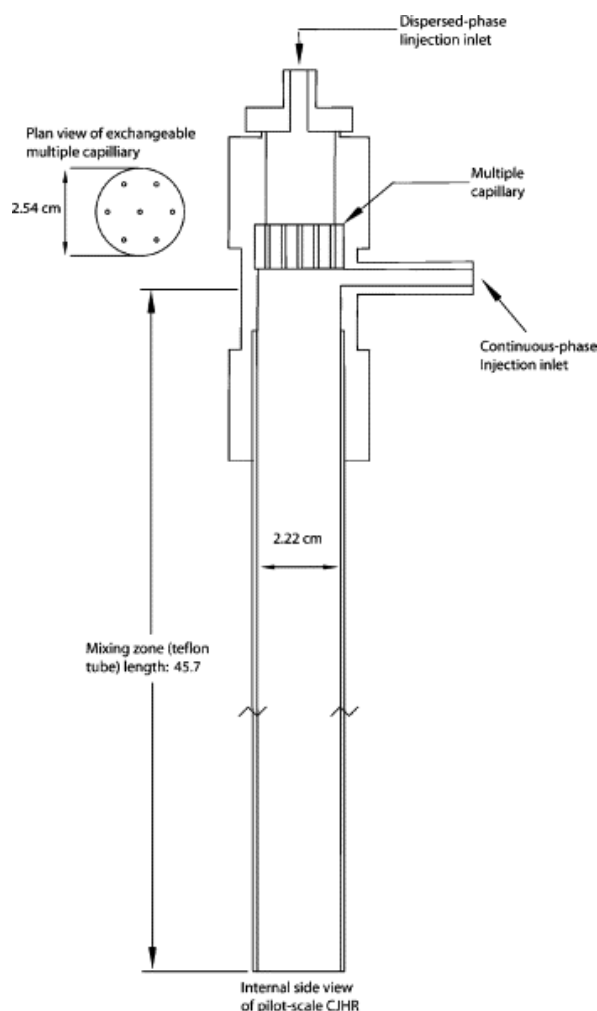
Principu „sprejového reaktoru“ využívá také sofistikovaný reaktor, který představili Heinemann et al. *Obrázek 13* znázorňuje jejich konstrukci „seškrabávacího“ povrchového krystalizátoru složeného ze dvou trubek. Prostor vnitřního potrubí je protékán chladicí kapalinou a proces krystalizace probíhá v prostoru mezi vnitřním a vnějším potrubím. Rozprašovací trysky se používají k rozprašování vody před vstupem do reakční zóny. Vzniklé hydráty mají tendenci se uchytávat na chladném povrchu vnitřní trubky, která se otáčí podobně jako dopravníkový pás nebo otočný buben. Proto je v „reakční zóně“ umístěna škrabka, která hydráty od povrchu oddělí. Hydráty jsou následně rozmělněny a odváděny. Nicméně, jak sami tvůrci zdůraznili, právě kvůli nutnosti seškrabávání je toto zařízení velice obtížné zvětšit, jako je tomu u reaktorů s míchadly a nádržemi. [13]



Obrázek 13: Povrchový krystalizátor od Haneimanna a spol. [13]

### 3.4. Continuous-jet hydrate reactor (CJHR)

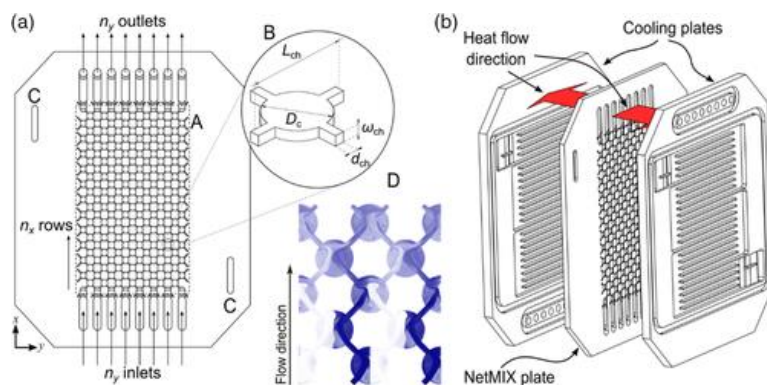
V roce 2003 vyvinula Národní laboratoř Oak Ridge reaktor Continuous-Jet Hydrate Reactor (CJHR) pro výrobu hydrátu z kapalného oxidu uhličitého. Návrh se primárně zaměřuje na výrobu  $\text{CO}_2$  hydrátů pro ukládání na mořském dně. Měl by být zaveden pod hladinu moře a produkovat hydráty v místě jejich uskladnění. Jak je vidět na obrázku, do reaktoru je z boku přiváděn proud kapaliny a shora proud kapalného plynu, který je před vstupem do mísící zóny nucen projít sérií kapilárních destiček, aby vytvořil malé kapky. V mísící zóně se plyn setkává s kapalinou a probíhá proces krystalizace. Cílem projektu bylo zjistit, při jaké konfiguraci a v jakých podmínkách bude reaktor produkovat hydráty o dostatečné hustotě k tomu, aby pod mořskou hladinou klesali ke dnu. Vícekapilární injektor se sedmi kapilárami o průměru 1,191 mm v šestiúhelníkovém poli (s jednou kapilárou uprostřed) byl vybrán jako optimální z hlediska sekvestrace uhlíku v destilované vodě. Tato konfigurace se také ukázala jako účinná ve slané vodě, i když s nižší účinností. [14]



Obrázek 15: CJHR reaktor na injektování  $\text{CO}_2$  pod hladinu moře [14]

### 3.5. Reaktor NetMIX

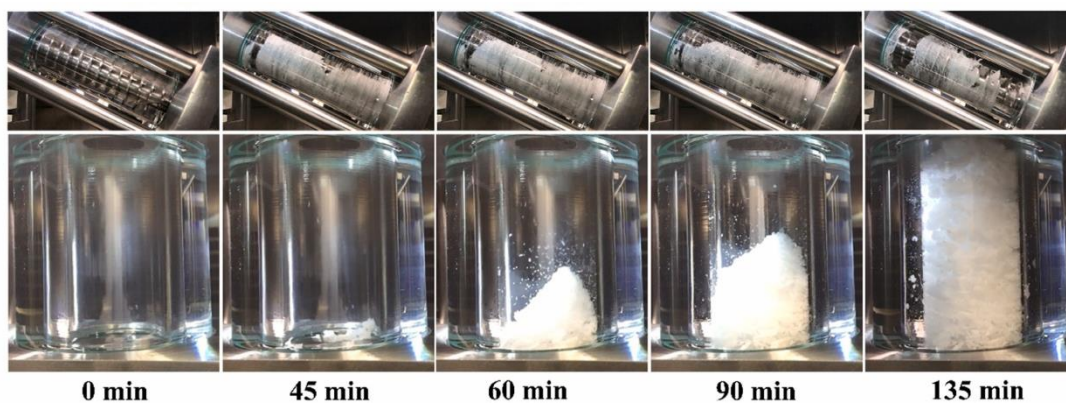
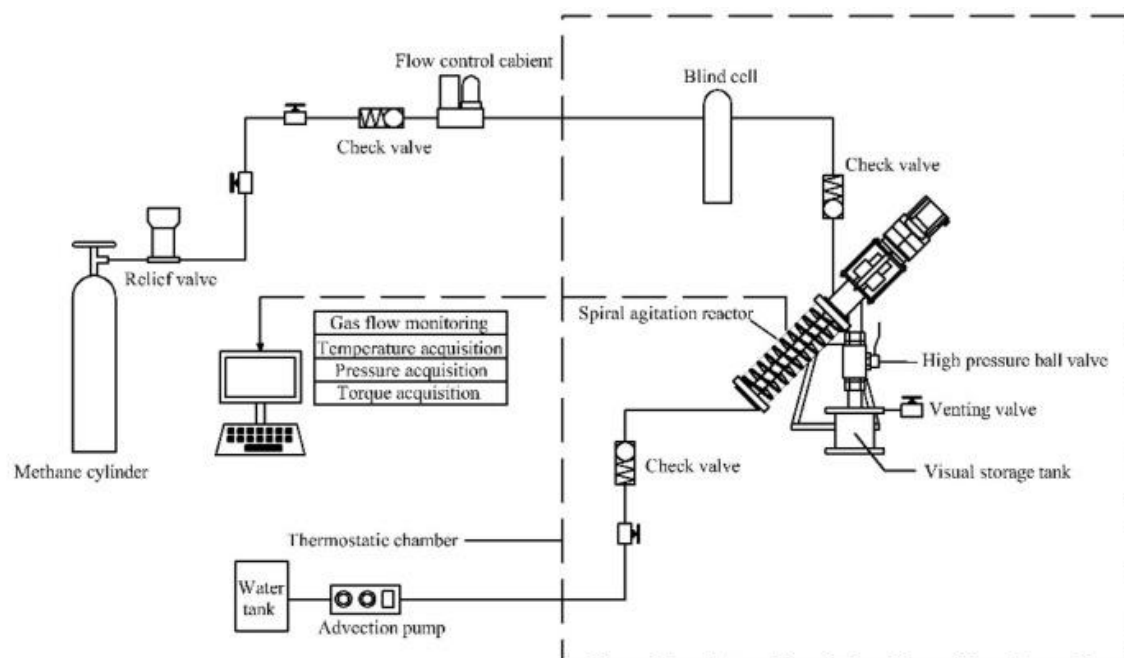
Tento typ reaktoru využívá patentovanou míšící technologii NetMIX. Jedná se o statický směšovač, který se skládá ze sítě buněk. Ty se v síti pravidelně opakují a jsou organizované do po sobě jdoucích řad, viz *Obrázek 16 (a)*. Každá buňka je orientována pod úhlem  $45^\circ$  od hlavního směru proudění a skládá se z válcových komor a prizmatických kanálů. Složky vstupují do sítě sousedními vstupy a postupně se směšují průchodem jednotlivými buňkami. Na protější straně odchází směs stejným počtem výstupů. NetMIX prokázal, že je konkurenceschopný se stávajícími míchacími zařízeními a do míchání dodává energii efektivněji než reaktory s aktivními míchadly. Deska NetMIX je umístěna mezi dvě chladicí desky, a ty jsou díky geometrii mřížky a turbulentnímu proudění uvnitř buněk schopné velice efektivně odvádět teplo (*b*). Teplota v zařízení je udržována v rozmezí  $3\text{--}6^\circ\text{C}$ ; tlak na výstupu jednotky je udržován v rozmezí  $30\text{--}35$  barů. Chladicí kapalina, vodný roztok ethanolu (40 % obj.), se přivádí do systému při teplotě  $\approx -1^\circ\text{C}$ . Hydráty se tvoří uvnitř mřížky, a i když jejich přítomnost výrazně zvyšuje viskozitu směsi, nebylo při pokusech pozorováno ucpávání. Na výstupu z desky mají hydráty tvar „tyček“, které je možné rozdrtit na hydrátovou „kaši“. Zařízení je podle autorů schopné kontinuální výroby při velké spotřebě plynu a s krátkou dobou krystalizace. Jednoduchým měněním počtu desek je možné zvětšovat zařízení bez změny jeho vlastností [15]



Obrázek 16: Míchací technologie NetMix [15]

### 3.6. Spirálový reaktor

Spirálový reaktor je zařízení, které pro výrobu použili Zhang Guodong et al. Pro dosažení kontinuální výroby hydrátů navrhli uspořádání se šroubovým unašečem, které spojuje tři procesy: tvorbu, separaci a skladování hydrátů. V jejich studii byl reaktor využit k tvorbě hydrátů  $\text{CH}_4$ , ale zařízení by mělo být schopné vyrábět také hydráty  $\text{CO}_2$ . Při svých experimentech používali jako kinetický promotor aminokyseliny, jejichž synergie se spirálovým mícháním výrazně zvyšovala kinetiku tvorby hydrátů, což vedlo k jejich rychlému růstu. Do spodní části reaktoru je přiváděna voda, která je promíchávána šroubovým unašečem. Když se v této spodní části s vodou vytvoří hydrát, rotace šroubové lopatky jej začne vynášet vzhůru, přičemž dochází k separaci hydrátu a vody. V horní části reaktoru je hydrát drticí lopatkou rozdrčen na malé kousky, které padají vypouštěcím otvorem do zásobní nádrže. Zařízení dosáhlo pozitivních výsledků, jelikož se podařilo hydrát vyrábět s velkým podílem zachyceného plynu, kontinuálně a zároveň s relativně malou spotřebou energie na míchání, ovšem pouze laboratorním měřítku [24]





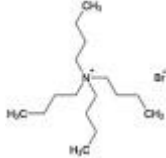
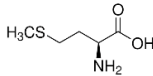
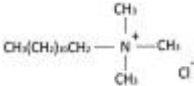
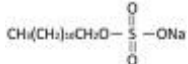
Obrázek 17: Schéma měřící trati se spirálovým reaktorem a průběh výroby hydrátů [24]

## 4. Promotory

Aby byly technologie využívající hydráty schopné konkurovat jejich alternativám, je zapotřebí snížit jejich energetickou náročnost a zvýšit jejich účinnost. Ačkoli tvorba hydrátů  $\text{CO}_2$  vyžaduje nižší tlak než pro jiné plynné molekuly, stále jsou potřeba vysokotlaké podmínky a nízké teploty, což výrazně zvyšuje cenu technologie. Nepomáhá nám ani relativně pomalý charakter reakce tvorby hydrátů. K překonání těchto výzev mohou být použity kromě vylepšení technických řešení reaktorů také různé chemické promotory. Ačkoliv se jedná o problematiku relativně novou, bylo již zkoumáno a testováno mnoho typů promotorů k vylepšení tvorby hydrátů  $\text{CO}_2$  a nadále je jim věnováno stále více pozornosti. Promotory pro tvorbu hydrátů  $\text{CO}_2$  lze rozdělit do dvou kategorií: termodynamické a kinetické. Termodynamické promotory ovlivňují tlakové a teplotní podmínky tvorby a stability hydrátu změnou jeho struktury. Hydráty vzniklé za působení termodynamických promotorů většinou nemají strukturu sI, kterou obvykle tvoří čistý oxid uhličitý s vodou a nabývají struktur sII, sH a semiklatrátní (SC). To je dáno především tím, že kavity hydrátu obsazují také molekuly promotorů. Kinetické promotory zlepšují proces nukleace, a tím urychlují procesy tvorby hydrátu. Kratší indukční čas má za následek

snížení nákladů na výrobu hydrátů. Tyto látky zlepšují kinetiku tvorby hydrátů, aniž by ovlivňovaly rovnovážné podmínky hydrátů a obsazení kavit (strukturu). Jako kinetické promotory používáme chemické látky, jako jsou tenzidy, polymery, aminokyseliny. Ty mohou urychlit tvorbu hydrátů například tím, že pomáhají difuzi plynu do vody, čímž zvětšují přenos hmoty mezi látkami. Mezi významné zástupce patří například: SDS, DTAC a aminokyselina L-methionin. V současnosti je zkoumáno mnoho nových látek, které by mohly podpořit tvorbu hydrátů a hledají se také vhodné kombinace termodynamických a kinetických promotérů pro optimalizaci vlastností hydrátů pro různé technologie. [20] [21] [22]

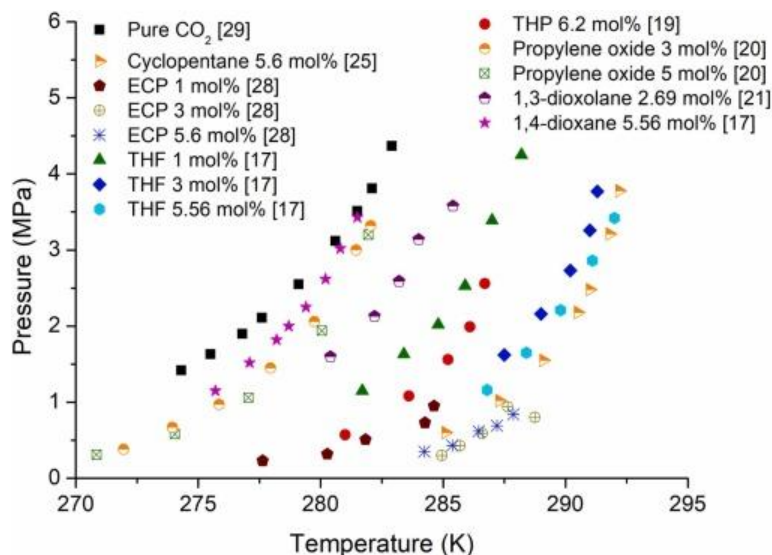
Tabulka 1: Některé termodynamické a kinetické promotory a jejich chemické složení

Chemická látka		Chemický vzorec
Termodynamické promotory	Tetrahydrofuran (THF)	
	Cyklopentan (CP)	
	Tetra-n-butyl amonium bromid (TBAB)	
Kinetické promotory	L-Methionin (L-met)	
	Dodecyl-trimethyl-amonium chlorid (DTAC)	
	Sodium dodecyl sulphate (SDS)	

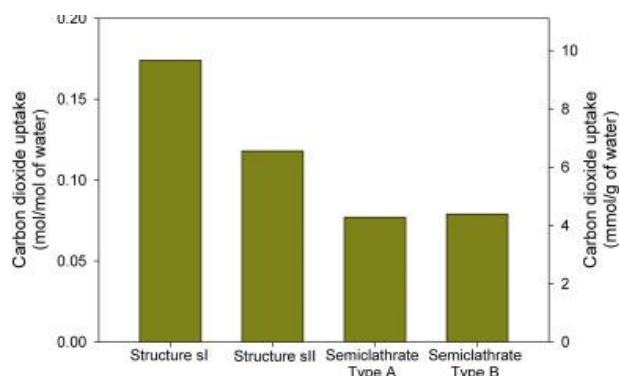
#### 4.1. Termodynamické promotory

Termodynamický promotor je definován jako složka, která se aktivně účastní procesu tvorby hydrátu a snadno vstupuje do struktury hydrátu při vyšší teplotě a nižším tlaku než samotné molekuly plynu. Pro výrobu hydrátů jsou obvykle zapotřebí nízké teploty (1 °C) a relativně vysoké tlaky (30 bar). Přidáním chemické látky můžeme zvýšit stabilitu hydrátů takovým způsobem, že se začne tvořit při nižších tlacích a vyšších teplotách, což může mít rozhodující vliv na použitelnost hydrate-based technologií. Promotory bývají kapalné látky, které mohou, ale nemusí být mísitelné s vodou. Jejich molekuly vstupují do reakce tvorby a zaplňují kavity hydrátů spolu s molekulami plynu. To má za následek změnu struktury hydrátu spolu s jeho vlastnostmi. Z Obrázku 18, který je shrnutím mnoha dosavadních studií, je jasně patrné, že se rovnovážné podmínky pro soustavu voda+promotér+CO<sub>2</sub> posouvají k mírnějším hodnotám, a potvrzuje, že je možné uskutečnit výrobu hydrátů CO<sub>2</sub> i mimo oblast vysokých tlaků a při vyšších teplotách, což přináší snížení nákladů na kompresi plynu, chlazení a výrobní náklady zařízení. I když reakce tvorby hydrátů probíhá při vyšší teplotě, je stále nutné odvádět teplo které vzniká v reaktoru. S použitím promotérů

může tato uvolněná energie vzrůst, a tedy porostou nároky na chlazení. Takto vzniklé hydráty jsou nadále stabilní v mírnějších podmínkách, ale mohou obsahovat značné množství přidaného promotéru, jehož vlastnosti, jako například toxicita a hořlavost, je nutné brát v úvahu v závislosti na využití takto vzniklých hydrátů. [20]



Obrázek 18: Experimentálně získané rovnovážné křivky hydrátů  $\text{CO}_2$  s různými promotory [20]



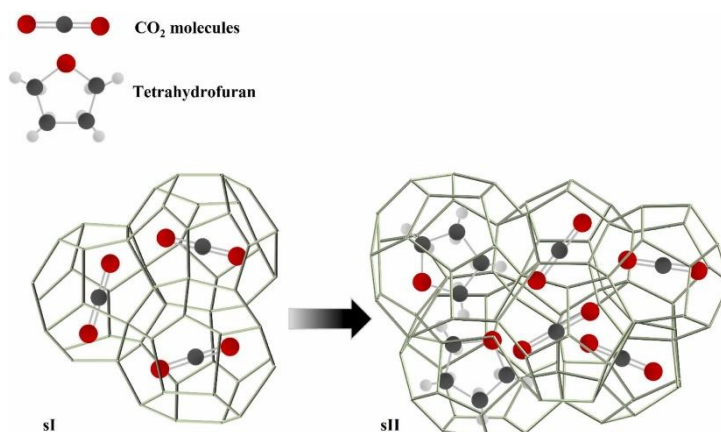
Obrázek 19: Maximální množství zachyceného  $\text{CO}_2$  na základě struktury [28]

Jak již bylo zmíněno výše, hydráty mohou tvořit různé struktury podle druhu molekul, které jsou v nich uvězněny. V případě hydrátu čistého  $\text{CO}_2$  se nejčastěji setkáme se strukturou sI, ve které obsazují molekuly  $\text{CO}_2$  malé i velké kavity a struktura tedy pojme nejvíce plynu.  $\text{CO}_2$  sám o sobě nemůže stabilizovat hydrát sII a struktura se tvoří po přidání promotoru. Promotory jako CP, propan, THF zabírají některé z velkých kavit hydrátu sII, čímž výrazně snižují absorpci  $\text{CO}_2$ . Podobně v případě SC hydrátu, který se tvoří například za přítomnosti TBAB, jsou pro  $\text{CO}_2$  k dispozici pouze malé kavity, a proto je  $\text{CO}_2$  méně zachytáván. Obrázek 19 porovnává maximální množství  $\text{CO}_2$ , které jsou jednotlivé struktury schopné pojmout, při maximálním obsazení velkých kavit molekulami promotoru. [34]

Na základě rešerše byly vybrány 3 termodynamické promotory vhodné pro použití v experimentální části této práce a v následujících kapitolách budou lépe popsány.

### 4.1.1. Tetrahydrofuran (THF)

Tetrahydrofuran je termodynamický promotor tvořící strukturu sII, ve které obsazují molekuly THF velké ( $5^{12}6^4$ ) kavity a molekuly  $\text{CO}_2$  malé ( $5^{12}$ ). Na *Obrázku 20* je znázorněna struktura čistého hydrátu  $\text{CO}_2$  a binárního hydrátu THF +  $\text{CO}_2$ . Pokud je v hydrátech sII koncentrace termodynamického promotoru nižší než stechiometrická koncentrace (5,56 mol%) potřebná pro úplné zaplnění velkých kavit hydrátů, mohou malé hostující molekuly  $\text{CO}_2$  obsadit část těchto velkých kavit. V důsledku to znamená, že objem zachyceného  $\text{CO}_2$  je nepřímo úměrný koncentraci termodynamického promotoru THF. Síla stabilizačního účinku je ale, úměrná množství THF přítomného v hydrátu. Nárůst stabilizačního účinku THF se zastaví, pokud jeho koncentrace překročí stechiometrickou koncentraci (5,56 mol%). THF je toxický, hořlavý a rozpustný ve vodě, a proto je nutné při manipulaci s jeho roztoky dbát na dodržování bezpečnostních a ekologických předpisů. Sung et al. ukázali, že efekt THF je při nízkých tlacích lepší než u CP, jelikož se v nízkotlakých podmínkách na tvorbu hydrátu s THF spotřebuje větší objem  $\text{CO}_2$ . Na základě jejich měření množství  $\text{CO}_2$  zachyceného při tvorbě hydrátu (při teplotě 3 °C a tlacích 5, 10, 15 bar) dosáhl vzorek s 3,0 mol% THF optimálního stavu při tlaku 5 bar. Oproti tomu směsi s CP dosahovaly největší spotřeby  $\text{CO}_2$  při tlacích 10 a 15 bar. [20] [21] [34]



Obrázek 20: Změna struktury hydrátů  $\text{CO}_2$  s působením promotoru THF [20]

### 4.1.2. Cyklopentan (CP)

Cyklopentan je čirá, vysoce hořlavá kapalina s nepolárními molekulami, která je nerozpustná ve vodě. CP tvoří ve vodě s  $\text{CO}_2$  klatrátovou strukturu sII i při teplotách blízkých 10 °C, ve které jeho molekuly částečně obsazují velké kavity. Přítomnost CP také snižuje rovnovážný tlak a indukční čas. Na rozdíl od THF není však tvorba hydrátů  $\text{CO}_2$  v přítomnosti CP zcela závislá na jeho koncentraci, což je pravděpodobně způsobeno nemísitelností CP s vodou. CP má nižší hustotu než voda ( $746 \text{ kg/m}^3$ ) a tvoří tedy na hladině vrstvu. Pokud není obsah reaktoru dostatečně míchan, může na hladině velmi rychle vznikat vrstva hydrátu s vysokým obsahem CP. Tato bariéra pak způsobí zpomalení spotřeby  $\text{CO}_2$ . [22] [34]



### 4.1.3. Tetra-n-butyl amonium bromid (TBAB)

TBAB je termodynamický promotor, skládající se převážně z iontové kapaliny  $TBA^+$ , která je šetrná k životnímu prostředí. TBAB tvoří hydráty semikladrátní struktury (SC), jež se liší od těch vznikajících za působení jiných promotorů. Ve struktuře hydrátu SC jsou bromidové anionty vázány na molekuly vody a tvoří hostitele voda + bromid, přičemž kavity jsou obsazeny kationty jako hosty. Vznik hydrátů  $CO_2$  v přítomnosti TBAB můžeme sledovat při teplotách do 291,15 K a tlacích od 0,25 MPa, což je mnohem nižší tlaková a vyšší teplotní hranice než u čistého hydrátu  $CO_2$ . Studie semikladrátních hydrátů TBAB prokázaly, že existují dva typy struktur (typ A a typ B), které ve vodném roztoku rostou současně. Typ A má válcovitý tvar a hydratační číslo 26. Typ B má nepravidelný tvar složený z tenkých krystalů a vykazuje hydratační číslo 38. Variabilita struktury hydrátů mezi těmito dvěma typy při různých koncentracích TBAB ztěžuje studium fázového chování SC hydrátů a komplikuje analýzu. Nicméně díky vysoké stabilitě semikladrátních struktur při nízkém tlaku má TBAB potenciál snížit tlak tvorby hydrátu  $CO_2$  až o 90 % při koncentraci pouhých 0,29 mol%. [34]

## 4.2. Kinetické promotory

Role kinetického promotoru v hydrátech se liší od role termodynamického promotoru. Zatímco termodynamický promotor stabilizuje strukturu obsazením kavit hydrátu, kinetický promotor se zaměřuje na zvýšení celkové rychlosti tvorby hydrátů. Kinetické promotory toho dosahují zkrácením indukčního času a podporou růstu hydrátu, aniž by vstupovali do struktury nebo měnily hranici fázové rovnováhy. Pro kvantitativní analýzu a vyhodnocení vlivu různých kinetických promotorů na kinetiku tvorby hydrátů bylo použito několik parametrů. Jedním z běžně používaných parametrů je "indukční čas", který označuje počátek tvorby hydrátu a nukleace, kdy se teplota v reaktoru náhle zvýší a tlak výrazně poklesne. Zkrácení indukčního času je zásadní pro zrychlení tvorby hydrátů, což vede k rozsáhlému výzkumnému úsilí zaměřenému na jeho minimalizaci. [34]

Surfaktanty jsou typem kinetického promotoru, který zvyšuje kinetiku hydratace tím, že podporuje rozpustnost plynu ve vodě, aniž by měnil termodynamickou rovnováhu systému. Tyto sloučeniny se skládají z molekul, které obsahují jak hydrofilní konec, tak hydrofobní konec a mohou účinně zlepšit kinetiku hydratace snížením povrchového napětí vody. Jedním ze zástupců je SDS. Na rozdíl od jiných molekul plynu, jako je metan nebo vodík, je však vliv SDS na kinetiku tvorby hydrátu  $CO_2$  předmětem kontroverze, zejména pokud jde o jeho schopnost zkrátit dobu indukce. [34]

Kromě surfaktantů lze použít některé aminokyseliny jako kinetické promotory pro tvorbu hydrátů  $CO_2$ . Aminokyseliny, jsou stavební kameny proteinů a skládají se z alkylových postranních řetězců a funkčních skupin, jako je karboxyl ( $-COOH$ ) a amin ( $-NH_2$ ). Pro aminokyselinu L-methionin byla koncentrace 0,2 hm% stanovena jako nejúčinnější. [20]

Vliv těchto látek však nemá natolik výrazný efekt, abychom si mohli být jistí, že jej budeme schopni vzhledem k měřítku našeho reaktoru změřit a vyhodnotit.

## 5. Využití hydrátů CO<sub>2</sub>

Elektrárny, rafinérie ropy, bioplynové stanice a výroba amoniaku, cementu, železa a oceli jsou hlavními průmyslovými zdroji oxidu uhličitého. Tyto procesy produkují přibližně  $3 \times 10^{13}$  kg CO<sub>2</sub> ročně, ze kterých více než 40 % pochází z výroby elektřiny v elektrárnách. Zachycování a ukládání nebo využití CO<sub>2</sub> (CCS, CCU) jsou technologie, které mohou pomoci snížit emise CO<sub>2</sub> z těchto průmyslových zdrojů. V současné době se technologie CCS dělí primárně na tři metody: minerální karbonizace, ukládání rozpouštěním CO<sub>2</sub> v oceánu nebo geologické ukládání CO<sub>2</sub>. Ukládání rozpouštěním v oceánu se jeví jako nešetrné k mořským ekosystémům a je zakázáno. Technologie minerální karbonizace je velmi drahá a její kapacity jsou nedostatečné. Pro ukládání CO<sub>2</sub> jsou také vhodná vytěžená ložiska ropy a zemního plynu. Pomocí injektovaného CO<sub>2</sub> je totiž možné vytlačit zbylé obtížně vytěžitelné produkty. Tyto technologie se označují EOR (enhanced oil recovery) a EGR (enhanced gas recovery). [2]

Hydráty mohou poskytnout další možnosti, jak s emisemi CO<sub>2</sub> naložit. Technologie využívající hydráty k zachytu, přepravě a skladování se souhrnně nazývají HBCCU&S (Hydrate Based Carbon Capture, Utilization & Sequestration). [6] [10]

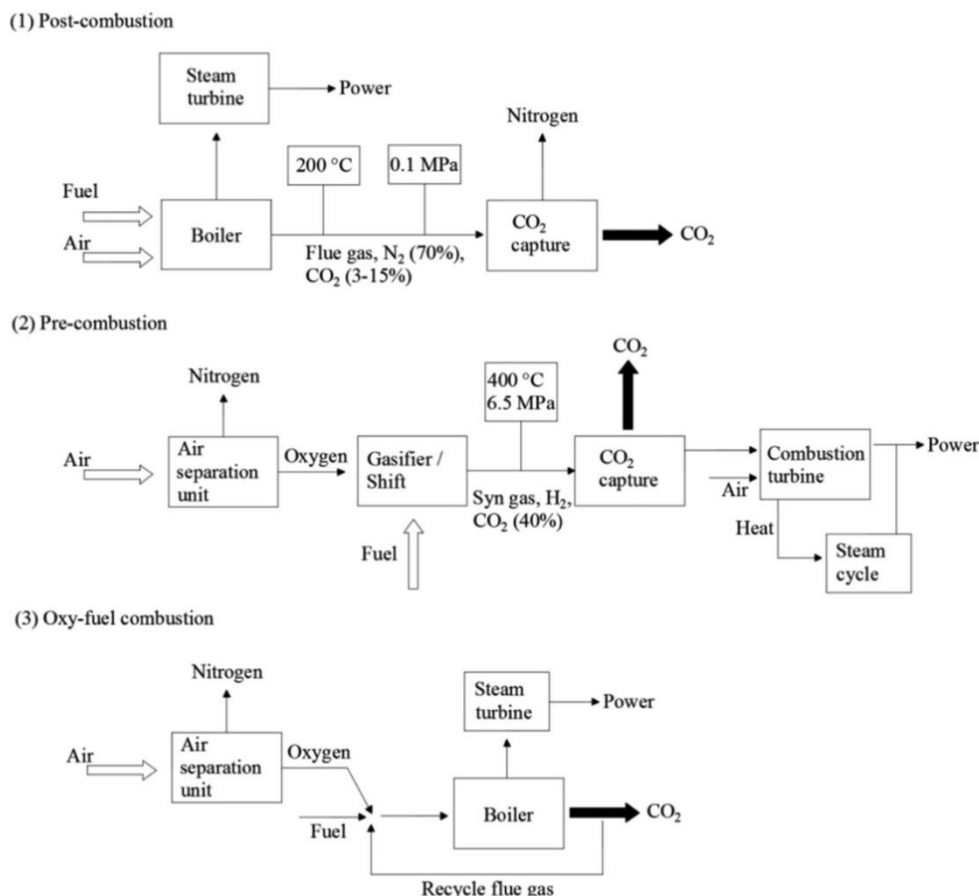
### 5.1. Záchyt CO<sub>2</sub>

Zachytávání oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>) je nepřetržitý proces, který vyžaduje značné množství energie. Podílí se přibližně na 70–90 % na celkových provozních nákladech CCS a CCU systému. Mezi tradiční metody zachycování a separace CO<sub>2</sub> patří chemická nebo fyzikální absorpce a adsorpce, kryogenní a membránová separace a další. Přičemž specifické požadavky na technologii se odvíjejí podle toho, z jaké směsi plynů CO<sub>2</sub> separujeme: [2]

- **Post-combustion** – po spalovacím procesu je nutné zpracovat velké množství spalin s nízkou koncentrací CO<sub>2</sub>. Nejpoužívanější metodou je použití absorbentu MEA, ale jeho regenerace je velmi energeticky náročná. [2]
- **Pre-combustion** – při zplyňování paliva se odděluje CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub> ještě před spalováním, za použití fyzikálních absorbentů (solexol, rectisol), nebo pomocí membránové separace. [2]
- **Oxy-fuel combustion** – palivo spaluje s čistým kyslíkem za vzniku spalin s vysokou koncentrací CO<sub>2</sub> a bez dusíku a jeho sloučenin, jako je NO a NO<sub>2</sub>. Nevýhodou je náročná separace kyslíku ze vzduchu. [2]

Proces separace plynů na bázi hydrátů (HBGS) (Hydrate based gas separation) je považován za slibný nový přístup k separaci CO<sub>2</sub> jak z plyných paliv ještě před jejich spálením (Pre-combustion), tak i ze spalin vznikajících při výrobě elektrické energie a tepla (Post-combustion). Separální techniky založené na hydrátech plynů většinou pracují pomocí procesů růstu a disociace hydrátů. Velký rozdíl mezi tlakem, při kterém vzniká čistý hydrát CO<sub>2</sub>, a tlakem, při kterém vznikají čisté hydráty ostatních plynů, může být základem pro technologie HBGS. Obzvláště velký rozdíl je potom mezi tlaky tvorby hydrátu CO<sub>2</sub> a hydrátu H<sub>2</sub>, což dle předpokladů povede k lepší účinnosti při separaci CO<sub>2</sub> ze směsi H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>. Může se jednat o procesy jednostupňové, vícestupňové a také

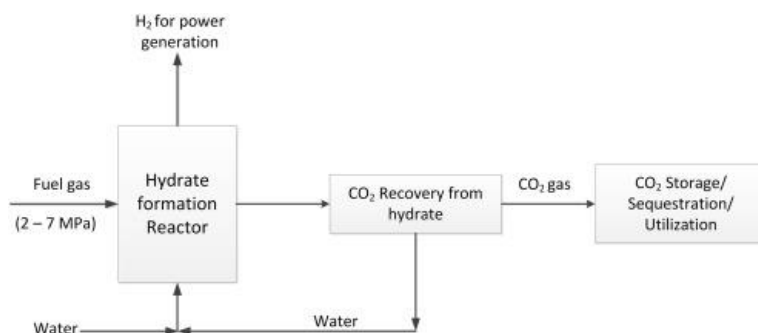
kombinované například s membránovou separací. Technologie separace CO<sub>2</sub> na bázi hydrátů je omezena kinetikou tvorby hydrátů a nízkou účinností separace, což dočasně znemožňuje realizaci komerčního využití. Mezi nové naděje k zachycování CO<sub>2</sub> využívající proces HBGS patří použití nových reaktorů v kombinaci s promotory. [10] [25] [28]



### 5.1.1. Pre-combustion HBGS

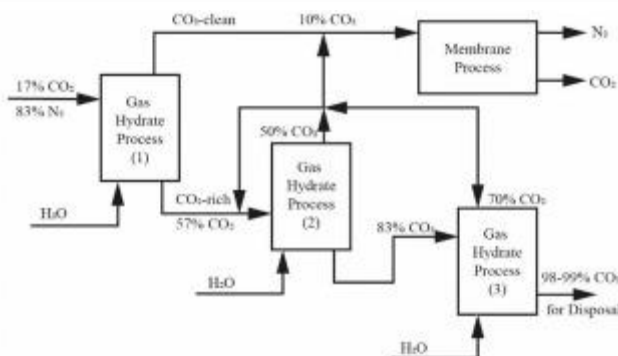
Zachycování CO<sub>2</sub> před spalováním se obvykle používá v elektrárnách s integrovaným zplyňovacím kombinovaným cyklem (IGCC). Elektrárny IGCC používají zplyňovací jednotku k přeměně fosilních paliv na syngas (CO) a H<sub>2</sub> prostřednictvím částečné oxidace. Takto produkovaný syntézní plyn prochází reakcí  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  (Water Gas Shift) za vzniku CO<sub>2</sub> a dalšího H<sub>2</sub>. Po takovéto úpravě lze CO<sub>2</sub> zachytit a vyrobené H<sub>2</sub> lze využít v plynových turbínách nebo palivových člancích k výrobě elektřiny. CO<sub>2</sub> začíná tvořit hydrát ve velmi rozdílných podmínkách než H<sub>2</sub>, a to samo o sobě implikuje, že je metoda separace založená na hydrátech uskutečnitelná. Výhodou separace CO<sub>2</sub> z paliva před jeho spálením je větší koncentrace CO<sub>2</sub> ve směsi (~40 %) a také to, že předchozí reakce probíhají za zvýšeného tlaku, což je pro tvorbu hydrátů výhodné. [25] [28]

Přidání promotorů posouvá fázovou rovnováhu směsi CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> do mírnějších podmínek. Pořadí námi vybraných promotorů na základě zlepšení stability je následující: TBAB < THF < CP. [25] [28]

Obrázek 22: Proces pre-combustion HBGS CO<sub>2</sub> [28]

### 5.1.2. Post-combustion HBGS

Plynné produkty po úplném spalování v elektrárně obsahují přibližně 20 % CO<sub>2</sub> a 5 % O<sub>2</sub>, méně než 1 % H<sub>2</sub>S, velké množství vodní páry a zbytek tvoří převážně N<sub>2</sub>. Jak efektivně oddělit CO<sub>2</sub> od spalin a uložit jej, je celosvětovým problémem. V literatuře byly ale také popsány rozsáhlé studie týkající se zachytu CO<sub>2</sub> ze směsi spalin pomocí hydrátů. Když se spaliny přeměňují na hydrát, CO<sub>2</sub> snadno vytvoří strukturu sI při 3 MPa a 273 K, zatímco N<sub>2</sub> vytváří hydrát sII za tlaku 15,9 MPa (při stejné teplotě). Limitací použití procesu HBGS pro separaci CO<sub>2</sub> ze spalinové směsi je nízká koncentrace CO<sub>2</sub> (10–20 mol %), kompresní náklady na stlačení spalin pro aplikaci technologie HBGS a další požadavek na velké zařízení pro zpracování. Post-combustion CO<sub>2</sub> zachyt je méně účinný než pre-combustion kvůli nižší koncentraci oxidu uhličitého ve vstupní plynné směsi. [4] [23] [25]



Obrázek 23: Hybridní vícestupňový proces post-combustion HBGS [23]

## 5.2. Přeprava CO<sub>2</sub> ve formě hydrátů

Většina velkých zdrojů emisí oxidu uhličitého se nenachází v blízkosti lokalit vhodných pro ukládání CO<sub>2</sub>. Pokud bychom tedy chtěli CO<sub>2</sub> ukládat v co největší míře, bylo by zapotřebí přepravovat na velké vzdálenosti jeho velké objemy. Po souši by bylo možné CO<sub>2</sub> transportovat na dlouhé vzdálenosti potrubím v plynné fázi nebo kapalně fázi, ale pouze za předpokladu vysoké čistoty CO<sub>2</sub>. Kdybychom chtěli využít hydráty k přepravě plynů, daly by se buď převážet ve speciálních nádobách železniční dopravou nebo v podobě kaše pomocí potrubí. Ukládání hydrátů CO<sub>2</sub> na mořském dně vyžaduje také dopravu po moři a pro tu by bylo nejspíše výhodné přepravovat CO<sub>2</sub> ve formě hydrátových bloků na palubě tankerů. Technologie by mohla být v budoucnu atraktivní hlavně díky výzkumu termodynamických promotorů, a to tím že bude možné přepravit velké množství plynu bez nutnosti extrémních podmínek jako je tomu v případě kapalného nebo pevného CO<sub>2</sub>. Hlavní nevýhodou je vysoká hmotnost hydrátů, jelikož jsou tvořeny převážně vodou. [6]

### 5.3. Ukládání CO<sub>2</sub> ve formě hydrátů na mořském dně

Metoda ukládání hydrátů CO<sub>2</sub> na mořském dně má dvě varianty, jak dostat hydrát CO<sub>2</sub> na mořské dno:

- 1) Vhazováním hydrátových bloků do moře, které následně klesnou na mořské dno. [6]
- 2) Vstříkáním kapalného CO<sub>2</sub> do moře v tlakově teplotní oblasti existence hydrátu. Vstříkovaný CO<sub>2</sub> následně při kontaktu s mořskou vodou v daných podmínkách vytvoří hydrát CO<sub>2</sub>, který až následně dosedne na mořské dno. [6]

Obě tyto metody ukládání nejsou zcela vhodné, protože je CO<sub>2</sub> rozpustný ve vodě. Vlivem rozdílu koncentrací CO<sub>2</sub> v hydrátech a okolním prostředím se CO<sub>2</sub> uvolňuje, což může mít negativní dopady na mořské ekosystémy. Rozpouštění je umocněno působením mořských proudů. Metoda navíc vychází z předpokladu, že mají hydráty větší hustotu než voda, a proto klesají ke dnu. Těchto parametrů se často nedaří při výrobě hydrátu CO<sub>2</sub> dosáhnout. [6]

### 5.4. Ukládání CO<sub>2</sub> v sedimentech mořského dna

Technologie skladování CO<sub>2</sub> v sedimentech mořského dna předpokládá, že je možné injektovat kapalný nebo plynný oxid uhličitý pod mořské dno v oblastech, kde panují vhodné tlakové a teplotní podmínky tak, aby utvořil hydrát. Za tímto účelem bylo provedeno několik experimentů, které prokazují proveditelnost tohoto způsobu ukládání, respektive schopnost vzniku hydrátů v porézních strukturách hornin mořských sedimentů. Navíc je zde oproti předchozí metodě dosaženo vyšší míry bezpečnosti, protože nejsou hydráty vystaveny mořské vodě a proudům. Nedochází tedy k intenzivnímu rozpouštění CO<sub>2</sub> do vody. [6]

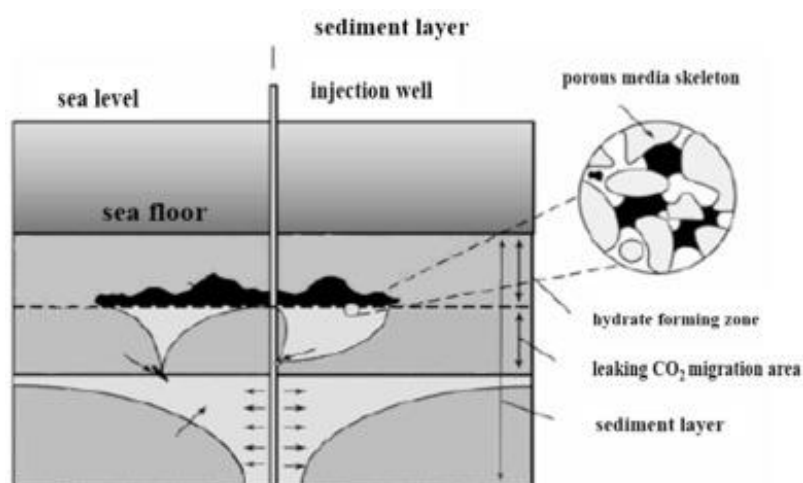
Ukládání CO<sub>2</sub> v hlubinných mořských sedimentech bylo poprvé navrženo Tengem a Zhangem (2018), kteří uvažovali, že CO<sub>2</sub> může být ukládán v oceánských sedimentech až do hloubky několika desítek metrů, kde by měl utvořit alespoň z části stabilní hydráty. Dospěli k závěru, že čím je větší hloubka a hustota mořské vody, tím se snižuje riziko úniku plynu a také negativní dopad na ekosystém mořského dna. Ale také upozornili na to, že s rostoucí hloubkou výrazně rostou náklady na technologii. Nicméně nezvažovali účinek teplotních gradientů v sedimentární vrstvě na dně oceánu. Geotermální gradienty dna oceánů se mohou značně lišit v závislosti na poloze a mají zásadní vliv na šířku oblasti vhodné pro hydráty a ovlivňuje do jaké hloubky pod mořské dno je možné CO<sub>2</sub> ukládat. S rostoucí hloubkou totiž teplota sedimentů roste. Vezměme si jako příklad hloubku 1000 metrů, geotermální gradient je 0,03 °C/m a teplota postupně stoupá od mořského dna k dolním sedimentům. Když se dostaneme 250 metrů pod mořské dno, teplota dosáhne přibližně 10 °C. Když překročíme tuto hloubku, teplota dále stoupá až k hodnotě mimo oblast stability hydrátů. Úložiště by nemělo být umístěno blízkosti aktivní desky, ale například ve stabilních pánvích. [6] [10] [17]

### 5.4.1. Lokalita pro ukládání

Vhodnou lokalitou pro ukládání CO<sub>2</sub> může být brakový akvifer, což je druh vodního zdroje, který obsahuje vodu s vysokou salinitou. Jedná se o podzemní vrstvy nebo útvary obsahující slanou vodu, která není vhodná pro pití ani pro zavlažování zemědělských plodin. Proto by mohli být vhodným místem pro ukládání CO<sub>2</sub>. Tyto akvifery jsou tvořeny pórovitými a štěrbinovitými horninami, v jejichž pórech a dutinách se může voda uchovávat v různých hloubkách pod zemským povrchem. Mezi nejvýznamnější akvifery patří například vrstvy pískovců, vápenců, nebo štěrkopísků. [6]

### 5.4.2. Samotěsnící potenciál

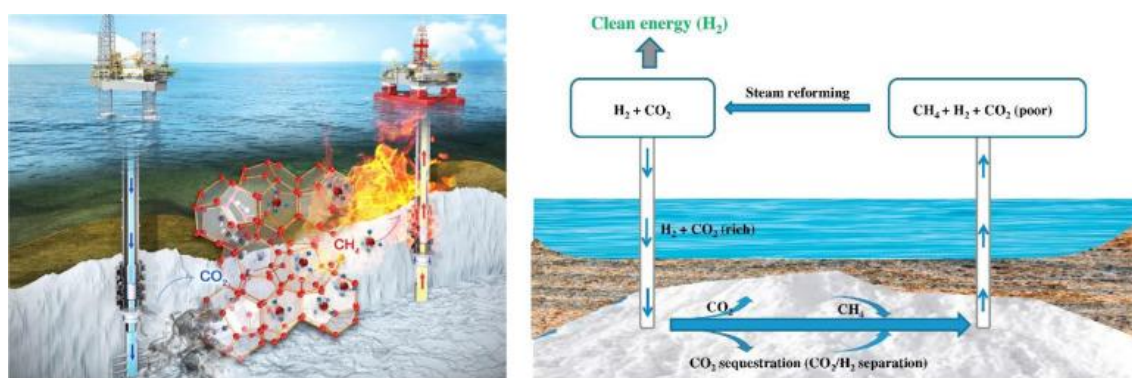
Když se CO<sub>2</sub> vstříkuje do hluboko položených slaných akviferů na dně moře, nemusí docházet k formování hydrátů v důsledku větší teploty nebo nedostatku kapalné vody. Velké množství kapalného CO<sub>2</sub> s nízkou hustotou se hromadí pod krycí horninou, která brání jeho úniku. Hornina nepředstavuje pro plyn dokonale nepropustnou bariéru a nelze vyloučit místní úniky plynu v důsledku nedokonalosti horniny nebo při jejím menším narušení způsobeným pohybem litosférických desek, zemětřesením nebo sopečnou aktivitou. V sedimentárních vrstvách mezi hlubokým dnem moře a brakovými akvifery ale panují příznivé podmínky pro vznik hydrátů. Pokud by tedy CO<sub>2</sub> unikal směrem vzhůru, narazí v pórovité hornině na vodu, ve které se rozpustí a začne tvořit strukturu hydrátu. Vznik a trvalý růst hydrátů by vedl ke snížení propustnosti a porozity sedimentární vrstvy, což by mohlo vytvořit nepropustnou hydrátovou bariéru, která uzavře místa úniku CO<sub>2</sub> a zabrání dalšímu stoupajícímu pohybu unikajícího CO<sub>2</sub>, jak je znázorněno na *Obrázku 24*. Tato hydrátová bariéra není zcela stálá, kvůli rozpustnosti CO<sub>2</sub> v mořské vodě a podle teoretické simulace se postupně rozpouští a zároveň stále obnovuje. Unik je ale zpomalen díky pomalé reakční rychlosti do takové míry, že by měl být CO<sub>2</sub> uložen v měřitelném časovém rozsahu po dobu nejméně stovek let. [6]



Obrázek 24: Ukládání CO<sub>2</sub> pod mořským dnem [6]

## 5.5. Výměna hydrátů CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>

Spalováním zemního plynu dosahujeme oproti uhlí menších emisí CO<sub>2</sub> a zároveň jsme svědky trendu, kdy energetika přechází na zemní plyn i pro flexibilitu energetických zdrojů využívajících toto palivo. Ty jsou schopné rychleji reagovat na výkyvy spojené s rostoucím podílem OZE. Těžební společnosti jsou si vědomy, že současný způsob těžby není udržitelný navěky a snaží se hledat další možnosti a alternativní ložiska CH<sub>4</sub>. Velkému zájmu se těší hydrátová ložiska zemního plynu, která se nacházejí převážně v mořských sedimentech v hloubkách 300 až 4000 m a permafrostu po celém světě. Jak již bylo zmíněno, odhadované zásoby CH<sub>4</sub> v ložiscích hydrátů CH<sub>4</sub>, jsou řádově v miliardách m<sup>3</sup>, a proto se jeví jako výhodná volba do budoucna. Jejich těžba je ale spojena s velkými riziky. Při těžbě musí dojít k disociaci hydrátů CH<sub>4</sub>, což by mohlo vést k narušení geologických podmínek podloží ve spojení s následným uvolněním CH<sub>4</sub> do atmosféry. Nabízí se proto využití náhrady CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>, při které nedojde k narušení stability ložiska. Koncepce spojení sekvestrace CO<sub>2</sub> a produkce CH<sub>4</sub> může být dosažena díky tomu, že podmínky tvorby hydrátu CO<sub>2</sub> jsou termodynamicky stabilnější než u hydrátu CH<sub>4</sub>. Oba plyny tvoří hydrátovou strukturu sI, a proto by při vhodných tepelných a tlakových podmínkách mělo docházet k uvolňování molekul CH<sub>4</sub> a jejich náhradě molekulami CO<sub>2</sub>. Formační teplo hydrátu CO<sub>2</sub> by zároveň mohlo podpořit tepelnou stimulaci potřebnou k disociaci hydrátů CH<sub>4</sub>, ale předpokládá se, že bude zapotřebí také přídavná tepelná stimulace. Výměna by mohla být realizována pomocí dvou vrtů viz *obrázek 25*. Jedním by se CO<sub>2</sub> injektoval do ložiska a druhým získával uvolněný zemní plyn. V ideálním případě by se zemní plyn na místě rovnou oduhlivoval a uhlík by se vracel v molekulách CO<sub>2</sub> zpět do hydrátového úložiště. Výsledným produktem by poté nebyl zemní plyn ale vodík, který je považován za bezemisní palivo. [6] [10]



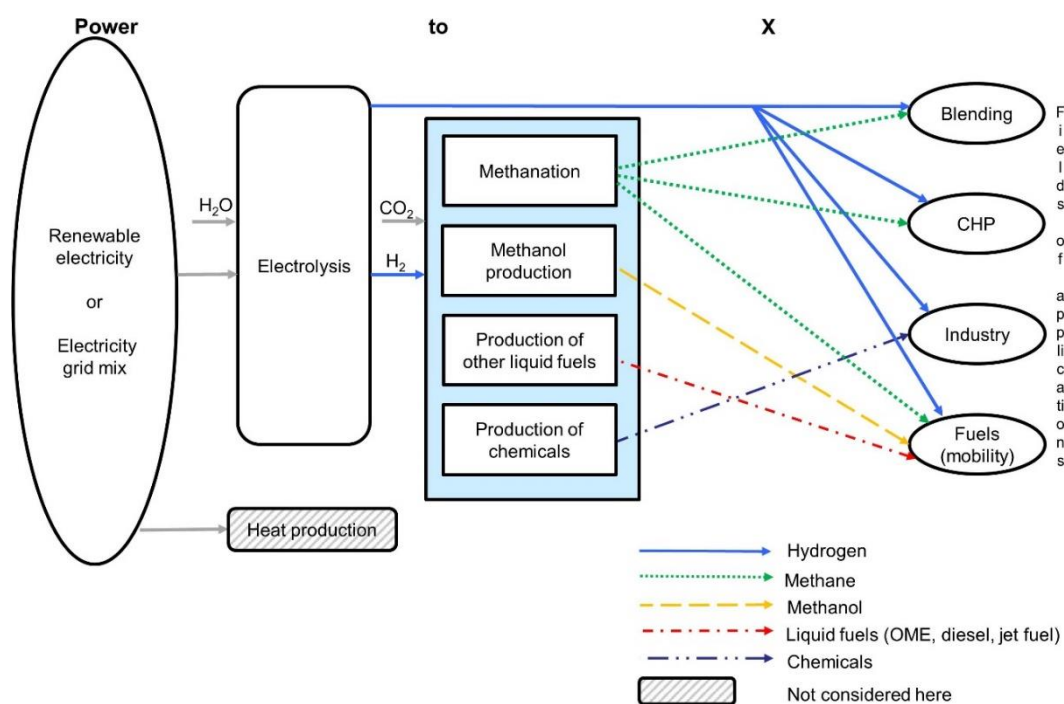
Obrázek 25: Ilustrační obrázky výměny hydrátů CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> v podmořském ložisku. [10]

## 5.6. Další využití hydrátů CO<sub>2</sub>

Vzhledem ke svým vlastnostem mají hydráty CO<sub>2</sub> velký potenciál ve všech možných odvětvích. Navrhovanými technologiemi jsou například využití hydrátů CO<sub>2</sub> v chladících obězích, k hašení požárů, ke konzervaci potravin, ukládání chladu, čištění plynů a znečištěné vody nebo k odsolování vody mořské. Dokonce byla zveřejněna studie, kde bylo představeno využití hydrátů CO<sub>2</sub> jako média v uzavřeném oběhu sloužícímu k výrobě elektrické energie. [6] [8] [42]

## 6. Technologie Power to X

"Power to X" (PtX) je široký pojem označující různé technologie, které přeměňují přebytečnou elektrickou energii, často z obnovitelných zdrojů, na jinou formu energie nebo do chemických sloučenin. O tyto technologie roste rychle zájem, protože se zabývají problémy spojenými s výrobou uhlíkově neutrálních paliv z CO<sub>2</sub> a ukládáním obnovitelné energie. Většinou zahrnují výrobu vodíku pomocí elektrolýzy vody za použití obnovitelné energie a hydrogenaci CO<sub>2</sub> na chemikálie a paliva. Alternativně může být CO<sub>2</sub> přímo redukováno na užitečné produkty pomocí elektrochemické redukce, opět za použití obnovitelné energie. "X" v názvu může představovat různé cílové produkty. [39] [40]



Obrázek 26: Schéma technologií Power to X [40]



- **Power to Gas (PtG):** Přeměna elektrické energie na plyn, jako je vodík nebo syntetický zemní plyn (SNG). [39]
- **Power to Liquid (PtL):** Přeměna elektrické energie na kapalná paliva, jako jsou syntetické kapalné uhlovodíky nebo metanol. [39]
- **Power to Heat (PtH):** Přeměna elektrické energie na teplo. To může být provedeno pomocí elektrických topných systémů, jako jsou elektrické bojlerky nebo tepelná čerpadla. [39]
- **Power to Chemicals (PtC):** Přeměna elektrické energie na chemikálie, které mohou být použity jako suroviny v chemickém průmyslu. To může zahrnovat výrobu amoniaku a dalších chemických látek. [39]

Cílem "Power to X" technologií je efektivně využít obnovitelné zdroje energie, snížit emise skleníkových plynů a zlepšit flexibilitu a stabilitu energetických systémů. Tyto technologie také podporují dekarbonizaci různých průmyslových odvětví a dopravy. [39] [40]

### 6.1. Výroba syntetických paliv

Vizí syntetických paliv je skloubení zelených vodíkových a CCU technologií. V našem případě hovoříme o technologiích PtG a PtL. Cílem je zachytávat oxid uhličitý, který bude spolu s „zeleným“ vodíkem, vyráběným pomocí elektrické energie z obnovitelných zdrojů, vstupovat do hydrogenační reakce, jejíž produktem budou uhlovodíky využitelné k energetickým účelům a v dopravě. Ačkoli H<sub>2</sub> může být použit jako palivo přímo, infrastruktura potřebná k aplikaci vodíkových technologií ve velkém měřítku dosud neexistuje. Výroba syntetických paliv může propojit energetický a dopravní sektor, a snížit tak spotřebu fosilních paliv. Kapalná i plynná paliva získaná z H<sub>2</sub> a zachyceného CO<sub>2</sub> jsou atraktivní z mnoha důvodů, mezi něž patří snadnější skladování než plynný nebo kapalný H<sub>2</sub>, možnost přepravy pomocí stávající palivové infrastruktury a kompatibilita v energetice, letectví, lodní dopravě, nákladní dopravě atd. [32] [33] [40]

### 6.2. Projekty

Počet zařízení na výrobu syntetických paliv po celém světě se v posledních letech zvětšuje, přičemž téměř všechna tyto zařízení jsou zatím v pilotním nebo demonstračním měřítku. Předpokládá se, že počet zařízení během příštích desetiletí exponenciálně poroste. V současné době se staví a představuje mnoho nových projektů. Projekty metanizace CO<sub>2</sub> se soustředí převážně v Německu kvůli tomu, že se německý energetický systém mění na systém, který bude kompletně založený na obnovitelných zdrojích energie. Tato změna přináší zvýšenou potřebu chemického ukládání elektrické energie a nutnost vyrovnávat kolísavou výrobu energie z větrných a solárních elektráren. To znamená, že Německo musí najít způsoby, jak ukládat přebytečnou elektrickou energii a zajistit stabilní dodávky energie i v době, kdy slunce nesvítí a vítr nefouká. [26] [40] [41]

### 6.2.1. Haru Oni

Jedním z aktuálně nově spuštěných projektů PtL je malá pilotní továrna poblíž Punta Arenas, nejjihnějšího města v Americe. Je prvním pokusem o komercializaci e-paliv uhlíkově neutrálním způsobem, na jehož realizaci se podílí skupina společností. Vyrábí syntetický benzín pomocí elektřiny z větrné turbíny Siemens Gamesa o výkonu 3,4 GW, kterou využívá k rozštěpení molekul vody uvnitř elektrolyzátoru Siemens Energy PEM. Oxid uhličitý, je zachycován přímo ze vzduchu pomocí zařízení Global Thermostat, se poté v první stupni spojí s vodíkem za vzniku syntézního plynu  $\text{CO}+\text{H}_2$ , jenž prochází hydrogenačním reaktorem, v němž vzniká „zelený“ metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Tento metanol se v druhém stupni odpaří, přehřeje a přivádí do reaktoru s fluidním ložem, který jej přemění na lepší uhlovodíkové palivo a vodu. Počáteční produkce pilotního projektu v hodnotě 74 milionů dolarů, který byl uveden do provozu v prosinci roku 2022, měl být 130 000 litrů ročně, ale partneři projektu chtějí do roku 2025 zvýšit produkci až na 55 milionů litrů a do roku 2027 na více než 550 milionů litrů. [26]



Obrázek 27: Projekt Haru Oni [[renewablesnow.com](https://renewablesnow.com)]

### 6.2.2. ETOGAS – Audi E-Gas

Jedním z největších průmyslových zařízení na světě využívajících technologii PtG je Německý projekt Audi E-Gas, který je v provozu od roku 2013. Toto zařízení umožňuje ukládání přebytečné elektrické energie z obnovitelných zdrojů do veřejné sítě ve formě zemního plynu. Závod ročně produkuje přibližně 1000 tun SNG, k čemuž využívá přibližně 2800 tun CO<sub>2</sub>, který je separován ze surového bioplynu sousední biometanové stanice. Vodík pro výrobu pochází z alkalických elektrolyzérů s výkonem 3×2 MWe, napájených větrným parkem v Severním moři, který sestává ze 4 turbín o výkonu 3,6 MWe. Projekt je spolufinancován společností Audi AG a regionální energetickou společností. Efektivita procesu Power to Gas u Audi je 54 % (bez započtení využití vedlejší tepelné energie) a vede k produkci SNG s energetickým obsahem 13,85 kWh/kg. Maximální výstupní průtok zařízení je 325 Nm<sup>3</sup>/h, avšak produkce je omezena dostupností obnovitelné energie potřebné k výrobě vodíku (4000 h ročně). [30]



Obrázek 28: ETOGAS-Zařízení katalytické metanizace [41]

### 6.3. Reakce a jejich produkty

Nízkouhlíková paliva, která lze vyrobit reakcí CO<sub>2</sub> s H<sub>2</sub>, mohou být jednoduché uhlovodíky, jako je metan, etan (jehož další úpravou vzniká ethylen, který se používá k výrobě plastů) a propan (pro vytápění a vaření), a také další komerčně vysoce hodnotná kapalná e-paliva která zahrnují metanol a SAF (Sustainable Aviation Fuel). Mezi nejrozšířenější synteticky vyráběná paliva patří metan a metanol. [26]

### 6.3.1. Sabatierova reakce-Metan

Sabatierova reakce je jednou z hydrogenačních reakcí  $\text{CO}_2$ , jejímž produktem je metan neboli SNG. Do této reakce vstupují molekuly  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2$  v poměru 1:4. Obvykle probíhá při teplotách mezi 200 a 550 °C a tlacích až 100 barů. Jedná se o katalytickou reakci a uvedené teplotní podmínky jsou omezeny životností nejčastěji používaných katalyzátorů na bázi niklu ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ). Volba katalyzátoru má zásadní vliv na účinnost, podmínky a ekonomiku celého procesu. Obvykle dosahovaná míra konverze  $\text{CO}_2$  se pohybuje kolem 80 %. S použitím dražších katalyzátorů na bázi drahých kovů (např.  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$ ), může reakce dosahovat vyšší účinnosti a probíhat při teplotách pod 200 °C. Protože má vyrobený metan vysokou čistotu, lze jej vtlačet přímo do rozvodné sítě zemního plynu, skladovat nebo používat v zařízeních na zemní plyn, což umožňuje této technologii propojit elektrickou a plynárenskou síť do jediného systému a zajišťuje velkou flexibilitu rovnováhy sítě. [32] [39]



Celková reakce probíhá ve dvou fázích v první fázi se oxid uhličitý a vodík přeměňují na oxid uhelnatý a vodu (endotermní reverse water gas shift reakce)

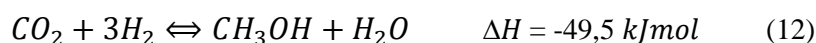


A vzápětí se tvoří methan z oxidu uhelnatého a vodíku (exotermická metanizace CO).



### 6.3.2. Fisher-Tropschova syntéza-Metanol

Nejjednodušší způsob výroby methanolu z  $\text{CO}_2$  je katalytická hydrogenace, též zvaná Fisher-Tropschova syntéza, které probíhá podle rovnice,



kterou je možné rozdělit do dvou fází. V první fázi se oxid uhličitý a vodík přeměňují na oxid uhelnatý a vodu (endotermní reverse water gas shift reakce):



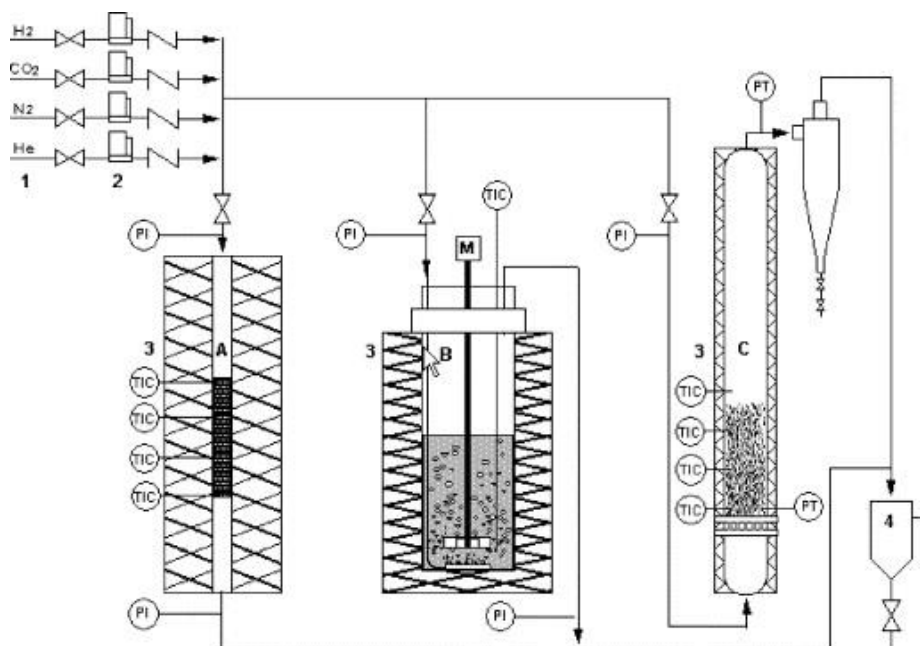
a v druhé fázi reaguje oxid uhelnatý s vodíkem za vzniku metanolu:



Oproti výrobě metanu vstupují do této reakce pouze 3 molekuly vodíku. Tvorba metanolu z  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2$  je exotermická reakce a probíhá za teploty 250–300 °C a tlaku 50–100 barů, s využitím katalyzátorů ( $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Při procesu je možné dosáhnout vysoké míry konverze  $\text{CO}_2$  (97 %), což znamená, že se téměř veškerý  $\text{CO}_2$  přemění na metanol a vodu. I když je proces výroby metanolu z  $\text{CO}_2$  efektivní, má použití vodíku jako skladovacího média vyšší exergickou účinnost (efektivitu přeměny energie) než metanol. Hlavní výhodou metanolu je však jeho jednoduché a nákladově efektivní skladování ve srovnání s vodíkem. [39]

## 6.4. Hydrogenační reaktory

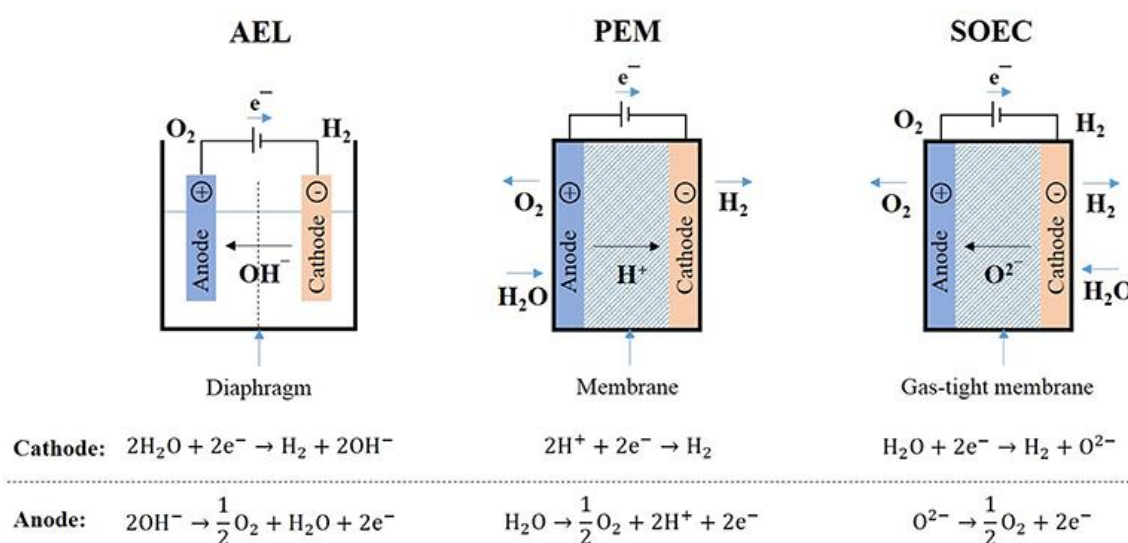
V praxi se můžeme setkat s velkým množstvím konstrukcí hydrogenačních reaktorů. Snahou je optimalizovat konstrukci tak, aby co nejefektivněji odváděla teplo exotermické hydrogenace. Výhodné jsou také nízké výstupní teploty, snížení množství katalyzátoru a zabránění vzniku vedlejších produktů. Prvním často používaným typem je reaktor s pevným ložem (fixed bed), jenž používá různé vestavby pevných katalyzátorů, kterými proudí směs  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2$ , k zvýšení přenosu hmoty a účinnému odvodu tepla. Tyto reaktory jsou nejnáchylnější k vzniku přehřátých míst. Používají se hojně k výrobě metanolu (např. Lurgi tubular reactor, Linde Variobar). Dalším typem je reaktor s kapalnou, plynou a pevnou fází (slurry/ 3 phase), ve kterém jsou katalyzátor a plyn v kontaktu s vodou nebo jiným roztokem. Tato konstrukce umožňuje aplikaci promotorů a účinněji odvádí teplo. Posledním typem je reaktor s fluidním ložem. Katalyzátor je aplikován v malých částicích čímž je zvětšen jeho povrch a zvyšuje se jeho účinnost. Mezi jeho nevýhody patří vysoké opotřebení abrazí a úlet katalyzátoru z reaktoru. Na *Obrázku 29* je tento úlet částic katalyzátoru řešen cyklonovým odlučovačem [43]



Obrázek 29: Základní typy hydrogenačních reaktorů, A) fixed bed, B) slurry/3 phase, C) fluidized bed [43]

## 6.5. Elektrolyzéry

V současné době máme k dispozici několik typů elektrolyzérů, které je možné využít na výrobu vodíku pomocí elektřiny z obnovitelných zdrojů. Elektrolyzu na základě použitého média můžeme dělit na tři základní typy: alkalickou elektrolyzu (AEL), vysokoteplotní (parní) elektrolyzu (SOEC) a membránovou elektrolyzu (PEM). Proces, který vyrábí vodík pomocí elektrolyzérů, má nižší dopady na životní prostředí než jiné konvenční procesy výroby vodíku, jako je zplyňování a reformování uhlí a parní reformování metanu. Dopady této technologie na životní prostředí se mohou měnit v závislosti na zdroji elektřiny dodávané do elektrolyzérů a podle materiálů na jeho výrobu. Při elektrolyze je hlavní odpadní látkou kyslík o vysoké čistotě, který je možné dále využít. [29] [30]



Obrázek 30: Typy dostupných elektrolyzérů [39]

## 7. Praktická část

V praktické části se zabýváme akumulací  $\text{CO}_2$  a hledáme možnost jejího propojení s technologií PtX. Na základě informací z teoretické části práce, jednoduchých výpočtů a znalostí nabytých během studia se snažíme navrhnout a porovnat možnosti, jak  $\text{CO}_2$  ukládat, a to včetně použití hydrátů  $\text{CO}_2$ . Klíčovým je pro nás také ověření vlivu termodynamických promotorů na energetickou náročnost tvorby hydrátů  $\text{CO}_2$ .

### 7.1. Výroba paliv s dočasnou akumulací $\text{CO}_2$

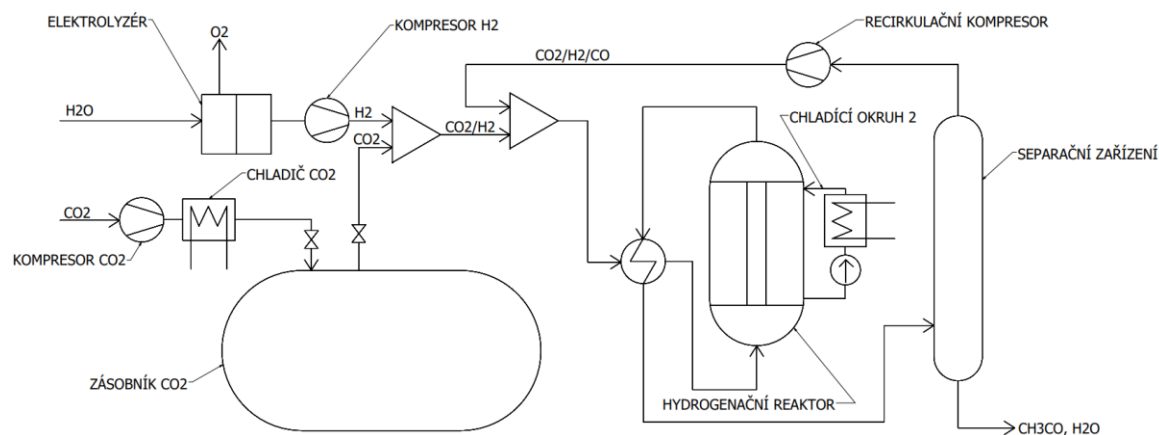
Výkon větrných a solárních elektráren v průběhu času výrazně kolísá a jeho špičkové hodnoty je obtížné smysluplně využít. S rostoucím podílem těchto zdrojů v energetickém mixu nabývá tento problém na významu. Řešením by mohla být akumulace přebytečné energie z těchto zdrojů do syntetických paliv, která by sloužila jako nosiče energie. Princip této přeměny energie je popsán v kapitole 6. *Technologie Power to X*. a jejich podkapitolách. V našem případě se zabýváme možností, kdy máme k dispozici takový výkon elektrolyzérů na výrobu vodíku, že by bylo zapotřebí  $\text{CO}_2$  akumulovat v případech, kdy OZE neposkytují dostatečný výkon k jejich napájení. Akumulace  $\text{CO}_2$  by nám mohla pomoci lépe reagovat na proměnlivý charakter dodávek elektřiny a umožňovala zachytit a využít větší množství  $\text{CO}_2$ .

Jako možnosti akumulace se nám nabízí kapalný  $\text{CO}_2$  nebo jeho hydráty. Pokud uvažujeme že je naším zdrojem již separovaný  $\text{CO}_2$ , pak je hlavním rozdílem mezi těmito dvěma způsoby hlavně potřebný tlak a teplota pro jejich realizaci. Tlakové podmínky ovlivní tloušťku stěny ocelového zásobníku  $\text{CO}_2$ . Z toho vyplývá, že použitím varianty s hydráty můžeme teoreticky dosáhnout úspory materiálu, jelikož vyžaduje tlak nižší. Ovlivní také spotřebu energie při kompresi a cenu kompresoru. Teplotní podmínky tvorby hydrátů budou mít zásadní vliv na spotřebu energií pro podchlazení zásobníku oproti teplotě okolí.

Zařízení s hydráty  $\text{CO}_2$  by pracovalo ve dvou režimech. Během režimu akumulace, by docházelo k záchytu  $\text{CO}_2$  a k jeho ukládání ve formě hydrátu, za odvádění formačního tepla. Druhý režim by nastal v případě, že máme k dispozici dostatečný elektrický výkon obnovitelných zdrojů. Docházelo by při něm současně k elektrolýze vody a uvolňování  $\text{CO}_2$  z hydrátové struktury.  $\text{H}_2$  by spolu s  $\text{CO}_2$  vstupoval do hydrogenačního reaktoru a docházelo by k výrobě syntetického paliva.

Pro spuštění režimu výroby paliv se předpokládá potřeba tepelné energie k nastartování hydrogenační reakce a k disociaci hydrátů. Disociace hydrátů je endotermní reakce a musíme tedy dodávat teplo proto, aby se  $\text{CO}_2$  ze struktury uvolnil. Katalická hydrogenace, při které vzniká syntetické palivo, je po spuštění vysoce exotermní reakce, a proto je nutné reaktor i produkty této reakce chladit. Teplo odvedené z hydrogenačního reaktoru by mohlo být využito pro tepelnou stimulaci hydrátů nebo ke generaci páry a výrobě elektřiny.

Zařízení s kapalným  $\text{CO}_2$  by pracovalo obdobně, ale vyžadovalo by dražší kompresor. Výhodou by bylo, že zásobník není potřeba podchlazovat. Mezi nevýhody by patřila hlavně bezpečnost, jelikož by bylo zapotřebí velkého tlaku a v případě poruchy by došlo k rychlému úniku  $\text{CO}_2$ . Oproti tomu z hydrátů by v případě poruchy unikal  $\text{CO}_2$  výrazně pomaleji.



Obrázek 31: Zjednodušené schéma výrobní linky Power to metanol

### 7.1.1. Objem CO<sub>2</sub> v hydrátu

Pro návrh zásobníku na hydráty je nutné stanovit kolik plynu se vejde do hydrátové struktury. S hodnotami poměrného zaplnění každého typu kavity lze hustotu hydrátu  $\rho_h$  určit na základě jednotkové buňky pro každou strukturu, a to podle vzorce: [3]

$$\rho_h = \frac{N_w M_{H_2O} + \sum_{j=1}^C \sum_{i=1}^N \theta_{ij} v_i M_j}{N_A V_{cell}} \quad (15)$$

Kde:

$N_w$  = počet molekul vody v jednotkové buňce

$N_A$  = Avogadrova konstanta,  $6,023 \times 10^{23}$  molekul/mol

$M_j$  = molární hmotnost hostů J [g/mol]

$\theta_{ij}$  = poměrná obsazenost kavit i molekulami hostů J

$v_i$  = počet kavit i v jednotkové buňce

$V_{cell}$  = objem jednotkové buňky [Å]

$N$  = počet druhů kavit v jedn. buňce

$C$  = počet hostů v hydrátové struktuře

Předpokládáme, že hydrát má strukturu sI s ideální obsazeností dutin  $\theta_s = \theta_L = 1$  Na jednotkovou buňku sI připadá 46 molekul vody, přičemž má 2 malé ( $5^{12}$ ) a 6 velkých ( $5^{12}6^2$ ) dutin. Rozměr jedné strany buňky je 12 Å. Molární hmotnosti  $M_{H_2O} = 18$ ,  $M_{CO_2} = 44$ . Hustota hydrátu CO<sub>2</sub> se pak vypočítá:

$$\rho_H = \frac{(46 \cdot 18) + [(2 \cdot 44) + (6 \cdot 44)]}{(6,023 \cdot 10^{23}) \cdot (12)^3 \cdot (10^{-8})^3} = 1,13377 \text{ g/cm}^3 \quad (16)$$

Objem CO<sub>2</sub> v hydrátu následně vypočítáme podle rovnice:

$$V_{Ch} = \frac{V_G \cdot V \cdot \rho_h}{M_h} \quad (17)$$

Kde:

$V_G$  = molární objem plynu

$M_h$  = molární hmotnost hydrátu

$V$  = objem hydrátu

Pro výpočet maximálního objemu CO<sub>2</sub> v hydrátu předpokládáme hydratační číslo 5,75 a tedy  $M_h = 44 + 5,75 \cdot 18 = 147,5$  g/mol. Oxid uhličitý má molární objem  $V_{mG} = 22\,263$  cm<sup>3</sup>/mol. Výsledný objem CO<sub>2</sub> na jednotku objemu hydrátu se rovná:

$$V_{CH} = \frac{V_{mG} \cdot V \cdot \rho_H}{M_H} = \frac{22263 \cdot 1 \cdot 1133,77}{147,5} = 171,13 \text{ Sm}^3 \quad (18)$$



V případě použití termodynamického promotéru při výrobě hydrátů vzniká struktura sII. Při výpočtu uvažujeme, že jsou všechny velké kavity obsazeny promotorem a všechny malé obsazeny molekulami hostujícího plynu. Hydratační číslo  $n_h = 8,5$ . [3]

Spotřeba vody k zachycení 1 m<sup>3</sup> hostujícího plynu se vypočítá podle vzorce:

$$V_{spotř.} = \frac{n_h \cdot V_{H_2O}}{V_{GH}} \quad (19)$$

Kde:

$n_h$  = hydratační číslo

$V_{mH_2O}$  = molární objem vody určen ze vztahu:

$$V_{mH_2O} = \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = 0,018 \text{ m}^3/\text{mol} = 18 \text{ l/mol} \quad (20)$$

Tabulka 2 zobrazuje, jaký vliv má typ struktury a molární hmotnost látek zachycených v hydrátu na jeho hustotu a na objem zachyceného plynu. Jednou ze zásadních věcí, které si lze všimnout je, že hydráty vzniklé působením termodynamického promotoru pojmu méně plynu, protože molekuly promotoru zabírají část velkých kavit. Pro názornost byl také vypočítán teoretický objem CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub> v hydrátech. Výpočet potvrzuje, že mohou přírodní ložiska hydrátů obsahovat velké množství metanu. V případě H<sub>2</sub>, u kterého by se skladovací alternativa velice hodila, je objem v 1 m<sup>3</sup> hydrátů oproti CH<sub>4</sub> poloviční. Hydráty H<sub>2</sub> navíc vznikají za extrémních tlakových podmínek, a tak se jejich využití nejspíše nikdy nevyplatí. [9]

(Pozn. Jedná se pouze o teoretické hodnoty, vypočtené s pomocí zjednodušených vzorců. Přístup k výpočtu nemusí být správný)

Tabulka 2: Objem CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub> v hydrátu sI a v hydrátu sII s 5,6 mol% cyklopentanu

Struktura-host (+promotor)	sI-CO <sub>2</sub>	sI-CH <sub>4</sub>	sI-H <sub>2</sub>	sII-CO <sub>2</sub> +CP	sII-CH <sub>4</sub> +CP	sII-H <sub>2</sub> +CP
počet molekul H <sub>2</sub> O	46	46	46	136	136	136
počet kavit 5 <sup>12</sup>	2	2	2	16	16	16
počet kavit 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	6	6	6	-	-	-
počet kavit 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>	-	-	-	8	8	8
Rozměr j. buňky	12	12	12	17,3	17,3	17,3
hydratační číslo $n_h$	5,75	5,75	5,75	8,5	8,5	8,5
$M_{host}$ [g/mol]	44,01	16,04	2,016	44,01	16,04	1,008
$M_{promotor}$ [g/mol]				70,1	70,1	70,1
$\rho_h$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,134	0,919	0,811	1,191	1,047	0,970
$V_{Ch}$ [Sm <sup>3</sup> <sub>host</sub> /m <sup>3</sup> <sub>hyd</sub> ]	171	180	86	134	141	68
Spotřeba vody [l/Sm <sup>3</sup> <sub>host</sub> ]	4,65	4,42	9,23	6,87	6,53	13,65

Vlastnost hydrátů, která se nabízí jako užitečná je právě schopnost uložit velké objemy plynu. Jak bylo vypočítáno, hydráty  $\text{CO}_2$  jsou teoreticky schopné pojmout až  $171 \text{ Sm}_{\text{CO}_2}^3/\text{m}^3$ , z toho vyplývá, že by hydráty mohly poskytnout velkou úložnou kapacitu  $\text{CO}_2$ . V případě výroby hydrátů není možné předpokládat ideální obsazení všech kavit, a proto se většinou uvažuje  $150 \text{ Sm}_{\text{CO}_2}^3/\text{m}^3$ , což by mohlo odpovídat například čistému hydrátu  $\text{CO}_2$  se strukturou sI, kde  $\theta_s = 0,6$  a  $\theta_L = 0,9$ . Tento odhad vychází z toho, že molekuly  $\text{CO}_2$  obsazují velké kavity s větší pravděpodobností než malé. [3]

Pokud provedeme stejně velkou redukcí kapacity v případě hydrátů  $\text{CO}_2 + \text{CP}$ , sníží se námi vypočítaná hodnota  $134 \text{ Sm}_{\text{CO}_2}^3/\text{m}^3$  na  $118 \text{ Sm}_{\text{CO}_2}^3/\text{m}^3$  s níž nadále počítáme.

### 7.1.2. Zdroj $\text{CO}_2$

Jako zdroj oxidu uhličitého uvažujeme proces spalování fosilních paliv, proto vypočítáme, jaké množství  $\text{CO}_2$  vzniká při jejich dokonalém spalování. Uvažujeme, že před vstupem do zásobníku jsou spaliny vyčištěny od ostatních produktů spalování a je zachyceno 100 %  $\text{CO}_2$ .

Kolik kg  $\text{CO}_2$  vznikne dokonalým spálením  $1 \text{ m}^3$  zemního plynu?

Chemická rovnice hoření zemního plynu:



Z chemické rovnice je patrné, že spálením 1 molu  $\text{CH}_4$  vznikne 1 mol  $\text{CO}_2$ .

Pozn.: Základní složkou zemního plynu je uhlovodík metan  $\text{CH}_4$ , který obvykle tvoří 88-99,8 % plynu.

Molární hmotnosti: uhlík  $M_C = 12,01 \text{ g/mol}$

vodík  $M_H = 1,008 \text{ g/mol}$

kyslík  $M_O = 16 \text{ g/mol}$

Molární hmotnost zemního plynu:

$$M_{\text{CH}_4} = M_C + 4 * M_H = 12,01 + 4 * 1,008 = 16,042 \text{ g/mol} \quad (22)$$

Molární hmotnost oxidu uhličitého:

$$M_{\text{CO}_2} = M_C + 2 * M_O = 12,01 + 2 * 16 = 44,01 \text{ g/mol} \quad (23)$$

Molární objem plynu standartní podm. : ( $T = 293,15 \text{ K}$ ;  $p = 101\,325 \text{ Pa}$ ;  $R = 8,314 \text{ J/molK}$ ):

$$pV = nRT \Rightarrow V_m = \frac{RT}{p} = 24,053 \text{ dm}^3/\text{mol} \quad (24)$$

Počet molů v  $1 \text{ Sm}^3$  zemního plynu:

$$V_m = \frac{V}{n} \Rightarrow n = \frac{1000}{V_m} = \frac{1000}{24,053} = 41,57 \text{ mol} \quad (25)$$

Hmotnost vzniklého CO<sub>2</sub>:

$$m_{CO_2} = n * M_{CO_2} = 41,57 * 44,01 = 1\,839\text{ g} \quad (26)$$

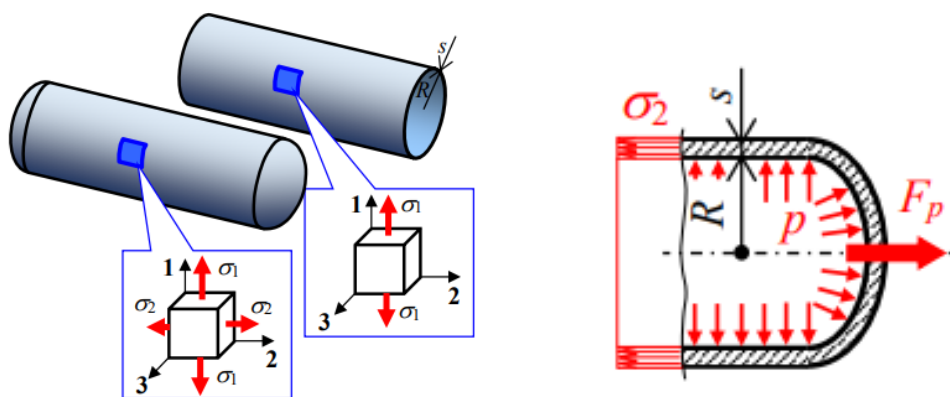
Tabulka 3: Množství CO<sub>2</sub> vznikající při spalování některých fosilních paliv + jeho objem při zkapalnění a v hydrátech

palivo	Q [MJ/jedn.] [45]	množství paliva	jednotka	$m_{CO_2}$ [kg]	$V_{CO_2}$ [Sm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> ]
zemní plyn	34	1	m <sup>3</sup>	1,839	1
uhlí	10-29	1	kg	1,917	1,04
LTO	42	1	kg	3,108	1,66
TTO	39	1	kg	3,003	1,61
benzín	32	1	l	2,39	1,28
nafta	36	1	l	2,64	1,41
LPG	45	1	l	1,66	0,89

### 7.1.3. Návrh zásobníku CO<sub>2</sub>

K dispozici máme tedy 3 způsoby skladování CO<sub>2</sub>. Pro všechna řešení budou zapotřebí válcová tlaková nádoba, kterou lze uvažovat jako tenkostěnnou a uzavřenou, avšak její vnitřní přetlak a objem budou rozdílné. Pro názorné porovnání tloušťky stěny zásobníku volíme pro všechny nádoby stejný poloměr  $R$ . Mění se pouze jejich výška. Za pomoci zjednodušených výpočtů stanovíme, zdali bychom dosáhli úspory materiálu na výrobu tlakové nádoby na hydráty oproti tlakové nádobě na kapalný CO<sub>2</sub>. A jaký vliv bude mít na geometrii zásobníku přidání promotoru CP. Pro zjednodušení zanedbáme hydrostatické tlaky působící na stěny nádoby. Konce uvažujeme kulové. Obě nádoby budou mít stejný vnitřní poloměr  $R$ , bude se lišit pouze jejich výška  $v$  metru. Jako materiál volíme ocel s  $\sigma_K = 350\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ , bezpečnost  $k=1,5$  a vnitřní poloměr  $R = 0,7\text{ m}$ .

Pro výpočet volíme množství CO<sub>2</sub> vzniklé spálením 1000 kg uhlí, tedy přibližně 1917 kg, což při výhřevnosti uhlí 17 MJ/kg odpovídá tepelnému příkonu 17 GJ=4 720 kWh. Při účinnosti elektrárny 30 %, by toto množství odpovídalo 1 416 kWh vyprodukované elektrické energie.



Obrázek 32: Napětí v tlakové nádobě

Tabulka 4: Množství CO<sub>2</sub> ve spalínách a jeho objem v různých stavech

Dokonalé spálení 1kg uhlí = 1,917 kg CO <sub>2</sub> .		
m <sub>uhlí</sub> [kg]	1 000	
m <sub>CO2</sub> [kg]	1 917	
n <sub>CO2</sub> [mol]	44 785	
Zásobník na:	Podmínky [°C; MPa]	V <sub>nád.</sub> [m <sup>3</sup> ]
Plynný CO <sub>2</sub>	(20; 0,101 325)	1 042,22
Kapalný CO <sub>2</sub>	(20; 8)	2,32
Hydrát CO <sub>2</sub>	(3; 3)	6,94
Hydrát CO <sub>2</sub> +CP	(10;1)	16,24

Objem nádoby: 
$$V_{nád.} = \frac{4}{3} * \pi * r^3 + \pi * r^2 * v \quad (27)$$

Výšku nádoby vypočítáme jako: 
$$v = \frac{V_{nád.} - \frac{4}{3} * \pi * r^3}{\pi * r^2} \quad (28)$$

Základem řešení je Laplaceova rovnice, pro kterou musí platit:

$$r_1 = r \text{ a } r_2 \rightarrow \infty; (\sigma_3 \approx 0 = \sigma_{min}) \quad (29)$$

Dosazením získáme: 
$$\frac{\sigma_1}{r} + \frac{\sigma_2}{\infty} = \frac{p}{s} \quad (30)$$

$$\sigma_t = \sigma_1 = \frac{p * r}{s} = \sigma_{max} \quad (31)$$

$$\sigma_2 * 2 * \pi * r * s = F_p = p * \pi * r^2 \quad (32)$$

A odtud dostáváme: 
$$\sigma_o = \sigma_2 = \frac{p * r}{2 * s} \quad (33)$$

(ve stěně uzavřené válcové nádoby vzniká rovinná napjatost, kdy první hlavní napětí je dvakrát větší než druhé:  $\sigma_1 = 2 \cdot \sigma_2$ ).

Dovolené napětí: 
$$\sigma_D = \frac{\sigma_K}{k} = \frac{350}{1,5} = 233 \text{ Nmm}^{-2} \quad (34)$$

$$\sigma_{red.}^{\tau_{MAX}} = \sigma_{max} - \sigma_{min} = \frac{p * r}{s} - 0 \quad (35)$$

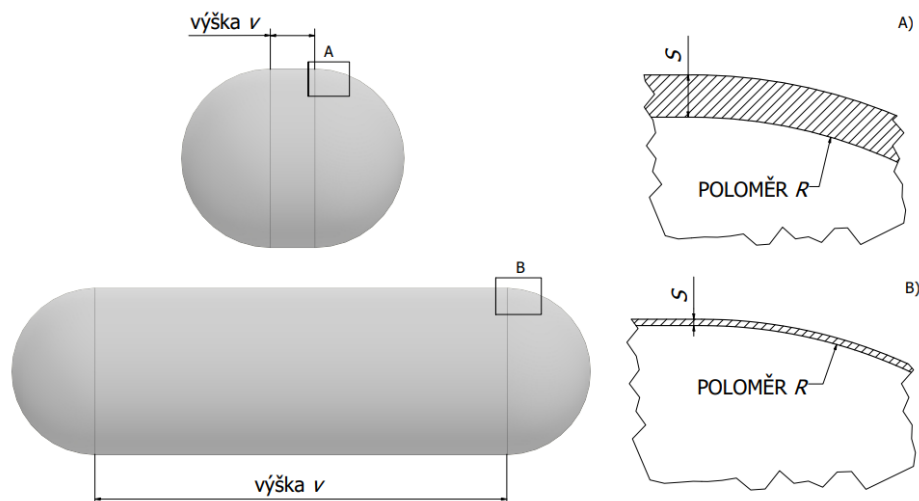
Tloušťku stěny určíme z podmínky: 
$$\sigma_{max} = \frac{p * r}{s} \leq \sigma_D \quad (36)$$

$$s \geq \frac{p * r}{\sigma_D} \quad (37)$$

Množství materiálu stanovíme jako:

$$V_{ocel} = S * s = (4\pi * r^2 + 2\pi * r * v) * s \quad (38)$$

$$m_{ocel} = V_{ocel} * \rho_{ocel} \quad (39)$$

Obrázek 33: Geometrie zásobníku na CO<sub>2</sub> A) kapalný B) v hydrátu

Z našich výsledků lze usoudit, že na výrobu tlakové nádoby pro skladování 1 917 kg oxidu uhličitého spotřebujeme nejméně materiálu v případě, že použijeme jako skladovací médium hydráty CO<sub>2</sub> s použitím termodynamického promotoru CP. V našem případě se jedná o úsporu 492,6 kg oceli oproti nádobě na kapalný CO<sub>2</sub>, úspora se však bude měnit úměrně s kapacitou zásobníku. Jinak řečeno, čím větší objem CO<sub>2</sub> bude nutné uložit, tím bude úspora materiálu na výrobu tlakové nádoby větší. S použitím termodynamických promotorů k výrobě hydrátů dle výsledků znatelně rostou prostorové nároky. S jejich použitím klesá množství plynu, které jsou hydráty schopné pojmout a bude tedy zapotřebí nádoba podstatně větší. Důležité je ovšem zmínit, že s volbou různých materiálů je možné získat zcela jiné výsledky a jednotlivé varianty lze tímto způsobem optimalizovat.

Tabulka 5: Porovnání spotřeby materiálu na tlakovou nádobu (zásobník)

	Přetlak [MPa]	Poloměr $r$ [m]	Výška $v$ [m]	$V_{nád.}$ [m <sup>3</sup> ]	Tloušťka stěny $s$ [mm]	Hmotnost oceli $m_o$ [kg]
Kapalný CO <sub>2</sub>	8	0,7	0,57	2,32	24	1 635,7
Hydrát CO <sub>2</sub>	3	0,7	3,58	6,94	9	1 549,3
Hyd. CO <sub>2</sub> +CP	1	0,7	9,62	16,24	3	1 143,1

#### 7.1.4. Komprese CO<sub>2</sub>

Pro všechny 3 varianty ukládání je CO<sub>2</sub> potřeba stlačit na požadovaný tlak ( $p_2 = 80$  bar; 30bar; 10 bar). Uvažujeme zapojení kompresoru s účinností  $\eta_k = 80$  %, poháněným elektromotorem s účinností  $\eta_e = 90$  %. Kompresní práce závisí na několika faktorech, včetně počátečního tlaku, teploty a vlastností kompresoru. Pro zjednodušení můžeme použít izotermický model, který předpokládá, že teplota plynu zůstává během komprese konstantní. V reálných aplikacích se často používá adiabatická nebo polytropická komprese, které berou v úvahu změny teploty. Pro izotermickou kompresi se práce  $W$  potřebná k stlačení plynu z počátečního tlaku  $p_1$  na konečný  $p_2$  vypočítá pomocí rovnice:

$$W = nRT \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \quad (40)$$

Neuvádíme, jaký hmotnostní průtok  $\text{CO}_2$ , a proto vypočítáme pouze celkovou el. energii  $W_k$  (kWh) potřebnou pro kompresi, která se po započítání účinností kompresoru a elektromotoru vypočítá jako:

$$W_k = \frac{nRT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{\eta_k * \eta_e} \quad (41)$$

Kompresí stlačujeme  $n_{\text{CO}_2} = 44\,785 \text{ mol}$  (ideální plyn) o teplotě  $T = 293,15 \text{ K}$  z tlaku  $p_1 = 1,01\,325 \text{ bar}$ , přičemž  $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ .

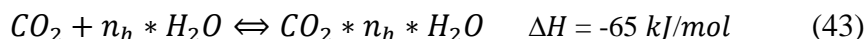
Pro kapalný  $\text{CO}_2$  je výsledná spotřeba el. energie:

$$W_k = \frac{44\,785 * 8,314 * 293,15 * \ln\left(\frac{80}{1,01325}\right)}{0,8 * 0,9} \doteq 662,3 \text{ MJ} \doteq 184 \text{ kWh} \quad (42)$$

Pro zbylé 2 varianty byl postup výpočtu stejný a hodnoty jsou uvedeny v kapitole 7.1.6 *Porovnání*.

### 7.1.5. Chlazení tvorby hydrátu $\text{CO}_2$

Formace hydrátů  $\text{CO}_2$  je exotermní reakce, která probíhá podle rovnice (43), proto je při výrobě hydrátů nutné z reaktoru odvádět formační teplo, které uvažujeme stejné i pro hydráty s promotorem. Jedná se o hlavní nevýhodu metody akumulace pomocí hydrátů, jelikož zvyšuje energetickou náročnost.



Množství ukládaného  $\text{CO}_2$  je v našem případě  $m_{\text{CO}_2} = 1\,917 \text{ kg}$ , což podle rovnice (44) při molární hmotnosti oxidu uhličitého  $M_{\text{CO}_2} = 44,01 \text{ g/mol}$  odpovídá látkovému množství  $n_{\text{CO}_2} = 44\,785 \text{ mol}$ .

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (44)$$

Celková tepelná energie  $Q_{od}$  odvedená z reaktoru při výrobě hydrátu obsahujícího toto látkové množství  $n_{\text{CO}_2}$  se vypočítá podle vztahu:

$$Q_{od} = n_{\text{CO}_2} * \Delta H = 2\,911 \text{ MJ} = 808 \text{ kWh} \quad (45)$$

Chladicí faktor zdroje chladu je definován jako poměr jmenovitého chladicího výkonu k jmenovitému elektrickému příkonu zdroje. Pro označení chladicího faktoru zařízení se používá zkratka EER (Energy Efficiency Ratio). V angličtině se používá pro takto definovaný výkonový součinitel zkratka COP (Coefficient of Performance). Běžná chladicí zařízení dosahují chladicích faktorů EER mezi 2 až 4,5. Pro výpočet volíme EER=4. Neuvádíme, jakou rychlostí budou hydráty vznikat, a proto vypočítáme pouze celkovou el. energii  $W_{ch}$  potřebnou pro chlazení reakce.

$$W_{ch} = \frac{Q_{od}}{EER} = \frac{808}{4} = 202 \text{ kWh} \quad (46)$$

### 7.1.6. Porovnání

V této části práce jsme se zaměřili na porovnání dvou metod ukládání CO<sub>2</sub>: zkapalňování a ukládání CO<sub>2</sub> v hydrátech. Pomocí zjednodušených výpočtů jsme analyzovali potřebnou energii pro kompresi CO<sub>2</sub> při zkapalňování a energii potřebnou pro chlazení při tvorbě hydrátů CO<sub>2</sub>. Dále jsme porovnali rozdíly v množství materiálu potřebného na tlakové nádoby pro všechny varianty. Při srovnávání zkapalňování CO<sub>2</sub> a ukládání CO<sub>2</sub> v hydrátech je důležité zvážit, jak energeticky náročné jsou tyto procesy. Nejprve si připomeneme předpoklady a zjednodušení, které jsme během výpočtů provedli:

- Zdrojem CO<sub>2</sub> je dokonalý spalovací proces a záchyt CO<sub>2</sub> je 100%
- CO<sub>2</sub> vystupuje ze separačního zařízení při atmosférickém tlaku a 20 °C
- Ve výpočtu tloušťky stěn akumulacních nádrží neuvažujeme hydrostatický tlak
- V pevnostních výpočtech se neřídíme normou o konstrukci tlakových nádob
- CO<sub>2</sub> uvažujeme během komprese jako ideální plyn
- Komprese je zjednodušena na izotermickou a jednostupňovou
- U výroby hydrátů se nepočítá s potřebou podchlazení reaktoru

Tabulka 6: Porovnání způsobů akumulace CO<sub>2</sub>

<b>m<sub>uhlí</sub> [kg]</b>	1 000		
<b>m<sub>CO2</sub> [kg]</b>	1917		
<b>n<sub>CO2</sub> [mol]</b>	44 785		
<b>Způsob akumulace</b>	<b>kapalný CO<sub>2</sub></b>	<b>hydráty CO<sub>2</sub></b>	<b>hydráty CO<sub>2</sub>+CP</b>
<b>Velikost zásobníku V<sub>nád.</sub> [m<sup>3</sup>]</b>	1,89	6,83	16,24
<b>Množství oceli na zásobník m<sub>ocel</sub> [kg]</b>	1 635,7	1 549,3	1 143,1
<b>El. energie na kompresi W<sub>k</sub> [kWh]</b>	184	142,7	96,4
<b>El. energie na chlazení W<sub>ch</sub> [kWh]</b>	-	202	202
<b>Vlastní spotřeba s akumulací [kWh/tCO<sub>2</sub>]</b>	96	179,8	155,7

Naše výsledky pevnostních výpočtů ukazují výhodu akumulace pomocí hydrátů CO<sub>2</sub>+CP, na kterou je potřeba nejmenší množství materiálu ke konstrukci zásobníku, a tedy snižuje investiční náklady. Ze srovnání je dále patrné, že je výroba hydrátů CO<sub>2</sub> energeticky náročnější. Výsledná energetická náročnost všech typů akumulace CO<sub>2</sub> by byla ale mnohem větší, protože jsme v našich výpočtech neuvažovali proces separace CO<sub>2</sub>. Samotná separace CO<sub>2</sub> bude mít dle našich odhadů hlavní vliv na energetickou náročnost ukládání CO<sub>2</sub>. V kapitole 5. 1. *Záchyt CO<sub>2</sub>* uvádíme, že je hydráty možné využít také k separaci CO<sub>2</sub> ze směsi plynů (např: spalin). Pokud by se podařilo spojit akumulaci se separací pomocí hydrátů do jednoho zařízení, mohla by se stát tato varianta velice výhodným řešením. V případě hydrátů CO<sub>2</sub> bude úložiště spotřebovávat energii po celou dobu akumulace, pokud bude nutné držet reaktor podchlazený. Tento nárůst spotřeby by byl v případě hydrátů CO<sub>2</sub>+CP menší, jelikož jsou stabilní při vyšší teplotě.

## 8. Experimentální část

V experimentální části této práce se zabýváme vznikem hydrátů  $\text{CO}_2$  v STR, který vznikl jako výstup diplomové práce *Návrh nové experimentální trati pro výrobu hydrátů  $\text{CO}_2$  pro možné využití v energetice*. [37] Reaktor se svým měřítkem blíží výrobnímu zařízení pro průmyslovou výrobu hydrátů, a mohl by případně sloužit jako malý zásobník  $\text{CO}_2$ . Provedli jsme 4 experimentálních měření s  $\text{CO}_2$ , a také 1 měření s  $\text{CO}_2$ +THF. Na základě naměřených dat jsme se snažili popsat děje uvnitř reaktoru, ověřit podmínky stability hydrátů a hledat možnosti, jak proces jejich výroby vylepšit a intenzifikovat. Hlavním cílem experimentálních měření bylo ověřit, zdali termodynamické promotory přinášejí kýžené zmírnění podmínek tvorby hydrátů  $\text{CO}_2$ .

### 8.1. Popis měřící trati

Měřicí trať se skládá z reaktoru pro výrobu hydrátů o objemu 14,2 litru. Reaktor je dvoudílná tlaková nádoba spojená přírubou, která je schopná dosáhnout provozního tlaku až 50 bar. Horní víko je vybaveno malým průhledítkem, míchadlem, jehlovým ventilem (NV-03) pro odvodu vzduchu a technologickými prostupy pro zavedení měřících snímačů. Nově je navíc osazeno kamerou, jejíž zavedení bylo realizováno v bakalářské práci *Experimental study of  $\text{CO}_2$  hydrates formation* [44]. Náplň reaktoru je destilovaná voda, jejíž hladina je nastavena do úrovně míchadla. To neslouží přímo k míchání, ale spíše k rozbíjení vrstvy hydrátu, která se při experimentu tvoří na hladině. Tlak v reaktoru je zvyšován přímo pomocí  $\text{CO}_2$ , který je do reaktoru vháněn z tlakové lahve. Na tlakové lahvi je umístěn redukční ventil (RV-01), na kterém se nastavuje požadovaný maximální tlak v reaktoru. Ten je následován jehlovým ventilem (NV-01), sifonem a průtokoměrem OMEGA FMA5516A-ST (FI-01), který je připojen na jehlový ventil (NV-02) ve dně reaktoru. Průtokoměr je schopen regulace průtoku a udržuje jej poměrně stabilně na hodnotě, kterou můžeme nastavit pomocí zdroje. Tlak je měřen převodníkem tlaku WISE P116 (PI-01), který je umístěn ve dně reaktoru. Signál z tlakového převodníku (PI-01), průtokoměru (FI-01) a termočlánku, který měří přibližnou teplotu okolí, je vyhodnocován a zaznamenáván pomocí GRAPHTEC midi LOGGER GL 240. Reaktor je umístěn v chladicí nádrži. Chladicím médiem v okruhu je voda, která je z termostatu LAUDA ECOLINE RE 206 STAREDITION s pumpou přiváděna do spodní části chladicí nádrže, ze které potom voda vytéká zpět přes PE hadici horním přepadem přímo do termostatu s pumpou. Vnější povrchy chladicího okruhu, hadic a horního víka reaktoru nad hladinou, jsou proti ztrátě chladu izolovány izolací s obchodním označením Armaflex, o tloušťce 20 mm, se součinitelem tepelné vodivosti 0,036 W/m\*K. Volná hladina chladicího okruhu je izolována extrudovaným polystyrenem o tloušťce 10 mm se součinitelem tepelné vodivosti 0,033 W/m\*mm. Napouštění vody bylo řešeno při uzavřeném reaktoru přes vstup v horním víku. Teplota v reaktoru je snímána dvěma snímači Pt100, z nichž jeden je zaveden zespodu, a snímá teplotu 20 mm nad dnem reaktoru (TI-03) a druhý snímač (TI-01) je zaveden horním víkem, aby snímá teplotu těsně pod hladinou reaktoru. Teplota v chladicí nádrži je měřena na vstupu i výstupu volně uloženými teplotními čidly OMEGA PR-11-2-100-1/16-6-E (TI-04, TI-05). Snímané teploty jsou zaznamenávány ústřednou AGILIENT 34972A LXI Data Acquisition/Switch Unit. [37]

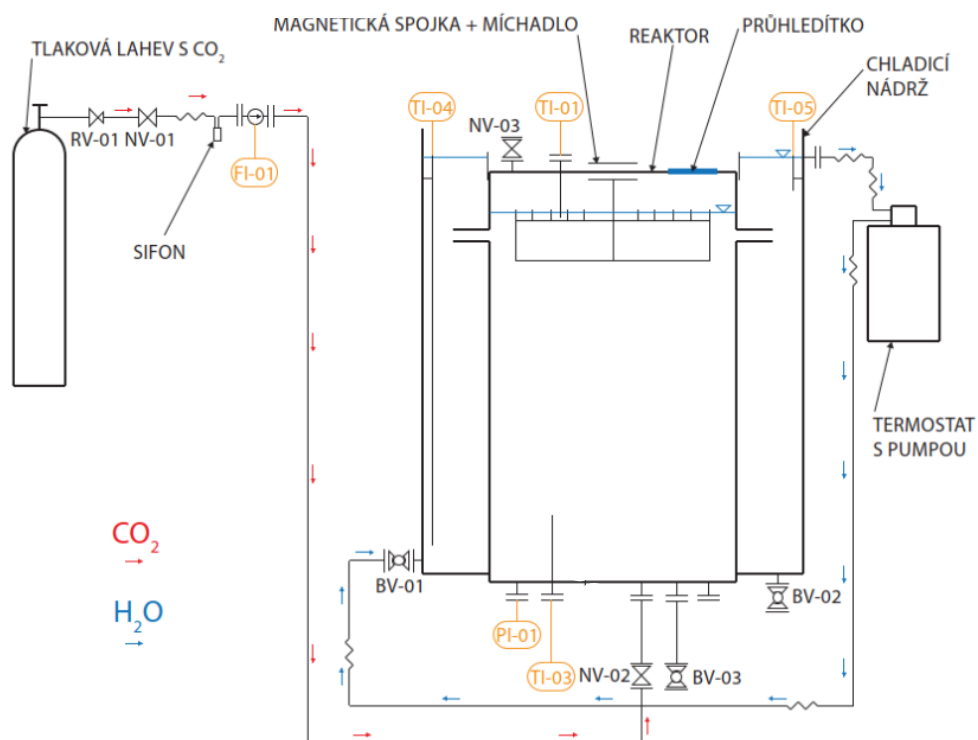




Obrázek 36: Měřicí trať



Obrázek 35: Horní část reaktoru



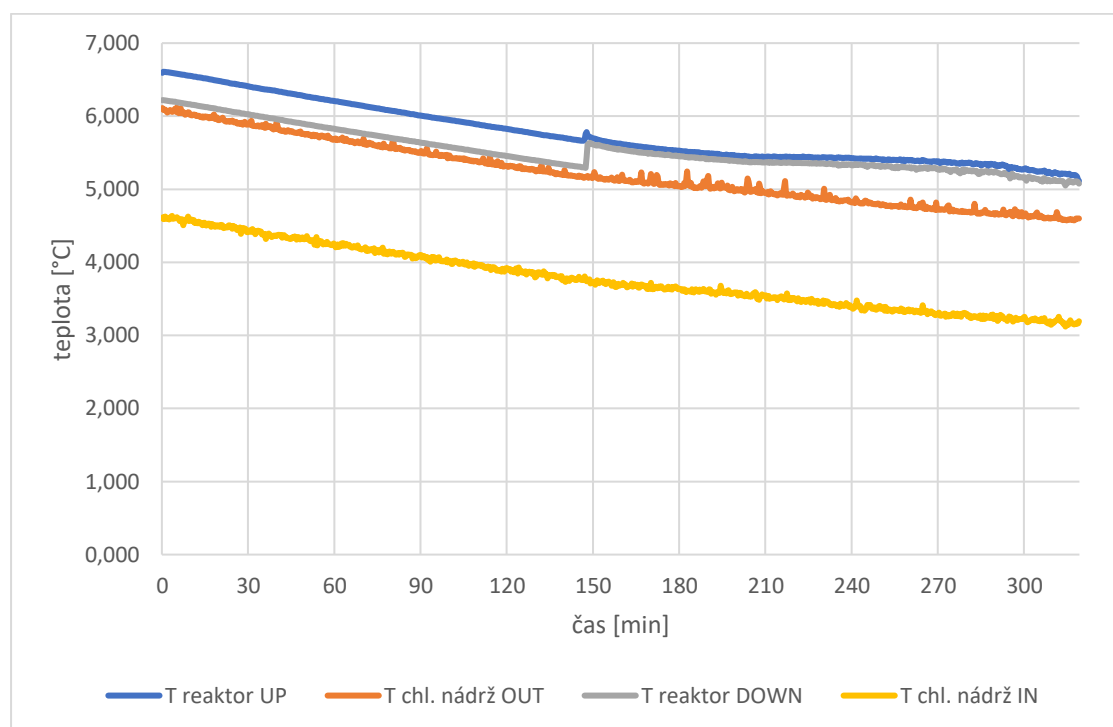
Obrázek 34: Schématický náčrt měřicí trati [37]

## 8.2. Zkušební měření

Před použitím termodynamických promotorů a případnými úpravami měřicí trati bylo provedeno několik zkušebních měření. Důvodem bylo ověření správné funkčnosti celého měřicího systému a schopnosti reaktoru dosáhnout podmínek tvorby hydrátů  $\text{CO}_2$ . Zkušební měření poskytují také data o tvorbě hydrátů  $\text{CO}_2$  v čisté vodě, a slouží k porovnání s daty získanými během měření s promotory. V následujících kapitolách jsou jednotlivá měření popsána.

### 8.2.1. Měření 1

První zkušební měření probíhalo při nedokonalém vychlazení reaktoru. Teploty během měření stále klesaly, protože bylo chlazení stále aktivní, ale v důsledku zvyšující se teploty okolí, klesající trend zpomaloval. Teplota u hladiny reaktoru ( $T_{\text{reaktor UP}}$ ), která má největší vliv na rovnováhu hydrátu se pohybovala mezi 7 a 5 °C. Měření bylo zahájeno i přes nepřízeň podmínek. Na grafu můžeme kolem času 150 minut sledovat skokový nárůst teplot v reaktoru, který indikuje zahájení přívodu  $\text{CO}_2$  do reaktoru (dle našich odhadů je způsoben promícháním objemu reaktoru přívodem plynu). Tuto skokovou změnu teplot můžeme pozorovat na začátku každého měření. Kolem 210 minuty můžeme sledovat začátek odchylení teplot v reaktoru od teplot chladicí nádrže, které může být způsobeno vhnáním  $\text{CO}_2$  a jeho kompresí nad hladinou. Data průběhu tlaku a průtoku  $\text{CO}_2$  se bohužel nepodařilo zpracovat z důvodu chybného nastavení zařízení GRAPHTEC midi LOGGER GL 240. Nejsme tedy schopni určit kolik  $\text{CO}_2$  jsme do reaktoru napustili, ani nevidíme průběh tlaku. Ke konci experimentu bylo dosaženo maximálního tlaku 30 bar. Během experimentu nebyl průhledítkem pozorován vznik hydrátu  $\text{CO}_2$ , z čehož plyne, že nejsme v reaktoru schopni vyrábět hydrát při konečných podmínkách:  $T=5,1\text{ °C}$  a  $p=30\text{ bar}$ .



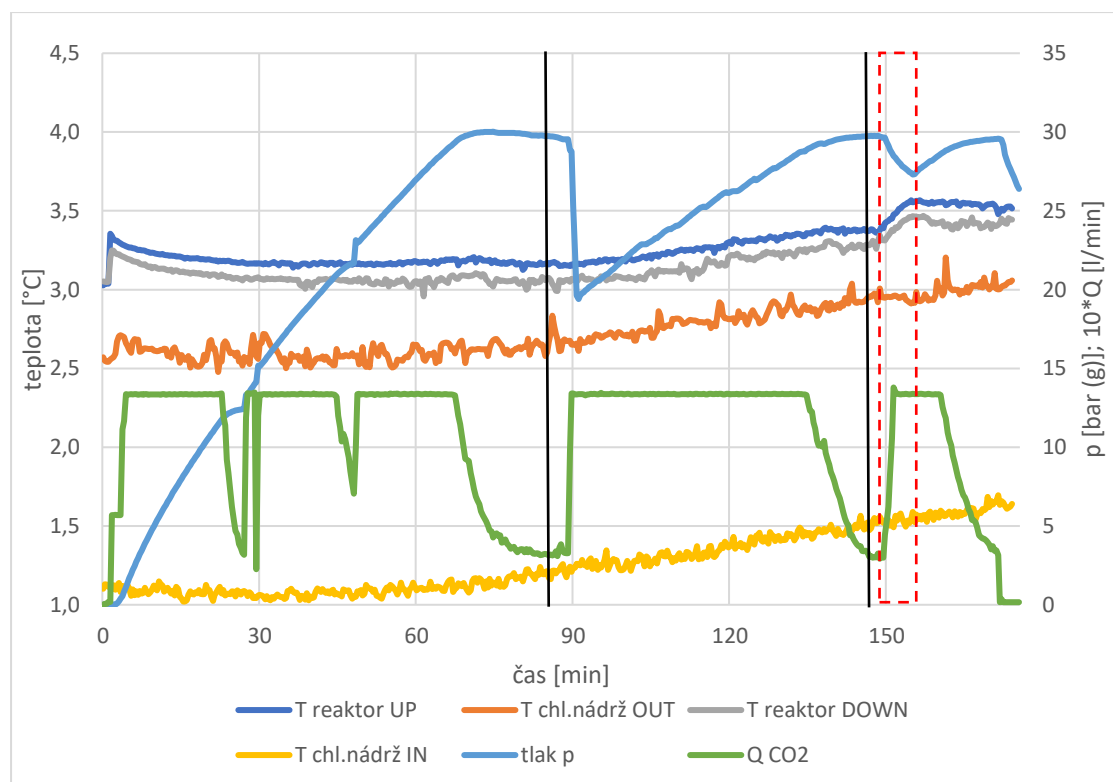
Graf 1: Průběh sledovaných veličin během měření 1

### 8.2.2. Měření 2

Druhé zkušební měření také neprobíhalo při ideálních podmínkách. Okolní teplota během našeho experimentu prudce rostla kvůli souběžnému měření na kotli v téže laboratoři, což se projevilo i na teplotách uvnitř reaktoru. Začátek tvorby hydrátů by se měl projevit náhlým nárůstem teplot v řádu setin až desetin stupně vlivem exotermního charakteru reakce. Zároveň bychom měli pozorovat zpomalení nárůstu tlaku nebo jeho pokles, jelikož by měla být reakce vzniku hydrátů  $\text{CO}_2$  rychlejší než jeho rozpouštění. V první polovině měření se ještě projevila jistá akumulární schopnost systému a teplota v horní části reaktoru

držela na 3,17 °C. V této polovině grafu můžeme také sledovat nepříliš plynulé natlakování reaktoru, během kterého bohužel nejsou výše zmíněné projevy jasně pozorovatelné (drobný nárůst teploty mohl být způsoben okolními vlivy), avšak průhledítkem ve víku reaktoru jsme jejich tvorbu byli schopni potvrdit. Souvislé čáry označují ustálení průtoku CO<sub>2</sub> do reaktoru při maximálním tlaku 30 bar na hodnotě 0,3 l/min. Tento stav je podle nás důležitý pro vyhodnocení rychlosti tvorby hydrátů plynu.

Protože jsme se rozhodli snížit hladinu vody v reaktoru, abychom byli schopni míchadlem rozbít vrstvu hydrátů, dochází v čase 90 minut k výraznému poklesu tlaku. V reaktoru bylo 11,85 litrů vody a objem plynu nad hladinou činil 2,35 litru. Hydráty se při tlaku 19,5 bar a teplotě 3 °C netvořily. Poté bylo odpuštěný objem nutné doplnit dalším CO<sub>2</sub>, abychom znovu dosáhli podmínek tvorby. Nárůst tlaku byl pomalejší, jelikož byla vzduchová kapsa nad hladinou větší. Počátek tvorby hydrátů není opět z grafu patrný v důsledku ovlivnění teplot v rektoru okolím. Hydráty tvořící blánu na hladině vody bylo možné pozorovat průhledítkem. Po dosažení druhého stavu rovnováhy, jsme začali vrstvu hydrátů rozbít ručním míchadlem (oblast míchání je z obou stran ohraničena červenou přerušovanou čarou). Měření potvrzuje výrazný vliv míchání na kinetiku tvorby hydrátů. Míchání trvalo 6 minut, během kterých sledujeme nárůst teploty o 0,2 °C vlivem rychlejší tvorby hydrátů a pokles tlaku o 2 bar, jelikož byl CO<sub>2</sub> v reaktoru spotřebován rychleji, než byl přiváděn. Po zastavení míchání dochází opět k růstu tlaku, což značí zpomalení růstu hydrátů. K tvorbě hydrátů docházelo v těchto podmínkách pouze na fázovém rozhraní voda/plyn. V případě, že je vrstva hydrátů pravidelně narušována míchadlem dochází k jejímu poměrně rychlému obnovování za zvýšeného příjmu CO<sub>2</sub>.



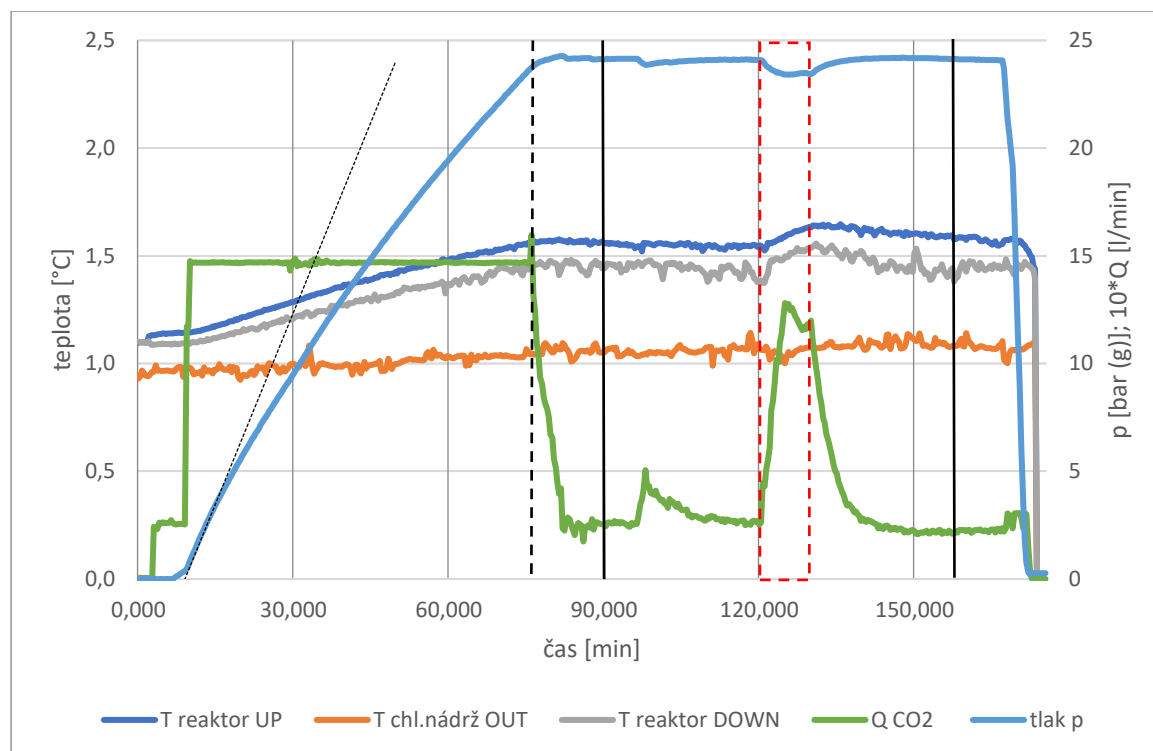
Graf 2: Průběh sledovaných veličin během měření 2

**Legenda zvýrazňujících prvků**

-----	Začátek tvorby hydrátů
—————	Ustálený stav
-----	Míchání je aktivní

**8.2.3. Měření 3**

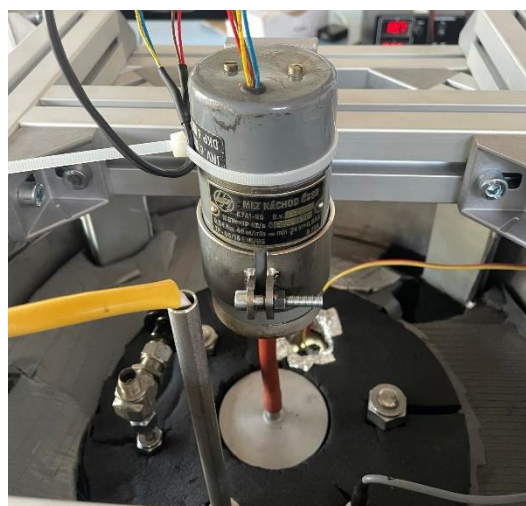
Experiment probíhal v ranních hodinách, ale opět byl očekáván nárůst teploty okolí. Abychom experiment urychlili, zvolili jsme vyšší průtok  $\text{CO}_2$  do reaktoru (1,46 l/min) a nižší hodnotu maximálního tlaku (25 bar), abychom rychleji dosáhli ustáleného stavu. Objem vody v reaktoru byl stejný jako při měření 2. Teploty v reaktoru se povedlo díky delší době chlazení před experimentem přivést k 1,1 °C, ale bohužel nezůstaly během experimentu zcela stabilní a rostly. Po otevření přívodu  $\text{CO}_2$  můžeme pozorovat plynulý nárůst tlaku, který by byl v ideálním případě lineární, ovšem projevuje se zde rozpouštění  $\text{CO}_2$  ve vodě a stlačování plynné kapsy na hladinou v reaktoru, proto můžeme sledovat odklon od lineární směrnice. Vlivem změny okolní teploty, a komprese teplejšího  $\text{CO}_2$  nad hladinou teploty v reaktoru vystoupaly na 1,5 °C a počátek růstu hydrátů je opět viditelný pouze skrze průhledítko ve víku reaktoru. Po dosažení maximálního tlaku následuje ustálený stav s průtokem 0,26 l/min. Ustálený stav byl dvakrát narušen použitím míchadla. Je nutné zdůraznit, že míchání je prováděno ručně, a proto je jeho intenzita proměnná. První míchání trvalo 2 minuty a způsobilo zvýšení příjmu  $\text{CO}_2$  a drobný pokles tlaku. Průtok i tlak se po 10 minutách opět ustalují na předchozích hodnotách. Druhé míchání trvalo 10 minut, ale vlivem ručního míchání neprobíhalo za stálých otáček. Průtok  $\text{CO}_2$  do reaktoru rostl a klesal v závislosti na intenzitě míchání. Spotřeba plynu se zvýšila až na 1,25 l/min a došlo k nárůstu teplot u hladiny i dna reaktoru, který je důkazem zvýšeného uvolňování formační energie hydrátů. Průtok se 20 minut po ukončení míchání ustálil na 0,21 l/min. Je zajímavé, že míchání nemělo při tlaku 24 bar a teplotě cca 1,6 °C tak výrazný vliv jako u měření 2, a že se průtoky ustalovaly na nižších hodnotách. Důvodem může být pomalejší rozpouštění  $\text{CO}_2$  do vody, jelikož je jednou z hnacích sil parciální tlak nebo pomalejší tvorba hydrátů při nižším tlaku, ale nelze vyloučit také vliv netěsností, kterými bychom při vyšším tlaku během měření 2 mohli ztrácet více plynu. Na základě našich měření můžeme usoudit, že tvorba hydrátů v našem reaktoru nezpůsobuje zvýšení příjmu  $\text{CO}_2$  oproti pouhému rozpouštění  $\text{CO}_2$  do vody v případě, že není reaktor míchán. Vysvětlujeme to tím, že se v našem reaktoru hydráty tvořili pouze na fázovém rozhraní, tedy na hladině, a jakmile je tato hladina zcela pokryta hydráty jejich další růst je utlumen. Tuto teorii potvrzuje také to, že bez míchání nedochází k růstu teploty uvnitř reaktoru.



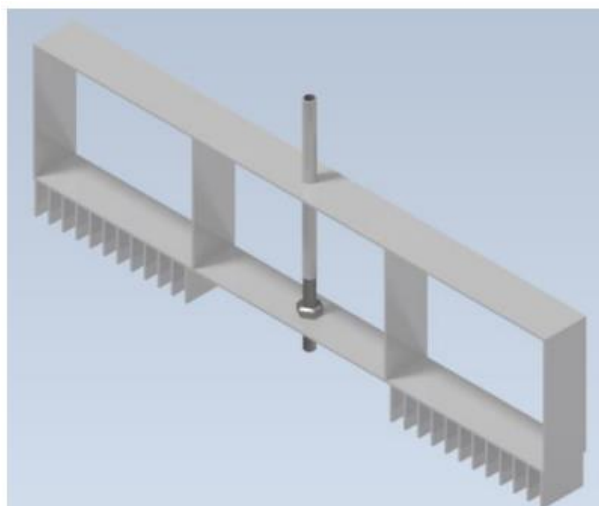
Graf 3: Průběh sledovaných veličin během měření 3

#### 8.2.4. Měření 4

Při měření 4 jsme vycházeli z poznatků z předchozích měření. Abychom zlepšili naše měření během míchání, rozhodli jsme se přidat elektrický pohon, který má za úkol udržovat konstantní otáčky míchadla. Elektromotor byl připevněn pomocí profilů Alutec k rámu nad víkem reaktoru a pomocí pružné hadičky připojen k magnetické spojce míchadla. Hadička i magnetická spojka bez problému během experimentu přenášely kroutící moment, který byl vlivem geometrie míchadla malý. Rychlost míchání byla nastavena na 30 ot/min.



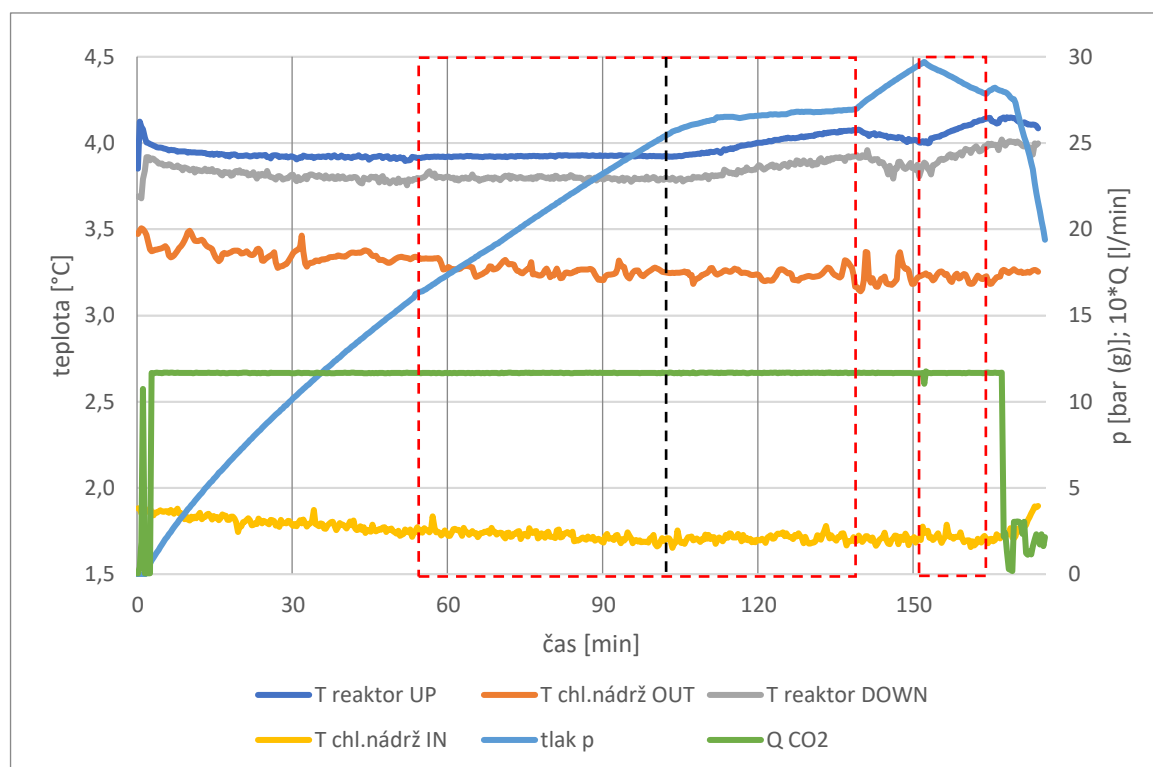
Obrázek 37: Elektromotor se spojkou



Obrázek 38: Model míchadla [37]

Experiment začínal s vypnutým mícháním. Průtok  $\text{CO}_2$  jsme nastavili na 1,166 l/min a po vypuštění vzduchu nad hladinou začali reaktor tlakovat. Teplota u hladiny reaktoru se po prvním skoku směrem vzhůru ustálila na hodnotě 3,9 °C. Průtok byl stabilní a díky tomu

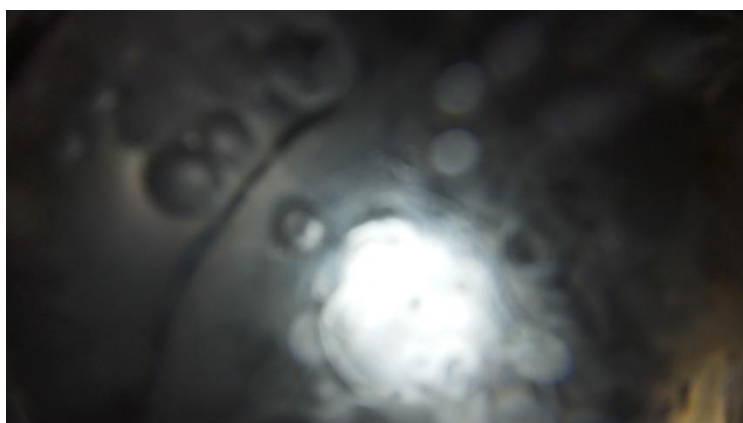
tlak plynule rostl. Míchání bylo zapnuto v čase 54 minut od začátku měření. Po zahájení míchání došlo k nepatrnému poklesu růstu tlaku, což by mohlo znamenat malé zrychlení přestupu  $\text{CO}_2$  z plynné fáze do vody. Tlak od této chvíle rostl téměř lineárně až do počátku tvorby hydrátů, která nastala v čase 104 minut. Ten se při míchání projevil v naměřených datech. Růst tlaku se od této chvíle razantně zpomalil. Při tvorbě hydrátů dochází také k uvolňování formační energie, jež se projevil nárůstem teplot uvnitř reaktoru. Míchání bylo přerušeno po 36 minutách od začátku tvorby hydrátů. Za tuto dobu teploty uvnitř reaktoru stouply o  $0,1\text{ }^\circ\text{C}$  a tlak se začínal ustalovat na hodnotě 27 bar při stálém průtoku  $\text{CO}_2$ . V tomto momentě jsme se mohli blížit stechiometrické rovnováze, avšak čekání na její dosažení by mohlo trvat velmi dlouho, a proto jsme se rozhodli míchání zastavit. Po přerušení míchání dochází k razantnímu zrychlení růstu tlaku v reaktoru a teploty začínají klesat. To opět znamená, že bez míchání dochází k razantnímu zpomalení tvorby hydrátů a potvrzuje náš dřívější závěr. Po dosažení maximálního tlaku v reaktoru bylo míchání opět zapnuto. Tlak začíná okamžitě prudce klesat a to znamená, že reaktor spotřebovává více  $\text{CO}_2$ , než je do něho přivádíme. Na konec je míchání vypnuto a než je uzavřen přívod  $\text{CO}_2$  a reaktor odtlakován, tlak ještě stihne lehce vzrůst, tzn. hydrát se tvoří pomalu. Při měření 4 bylo také možné spustit kameru monitorující děje uvnitř reaktoru.



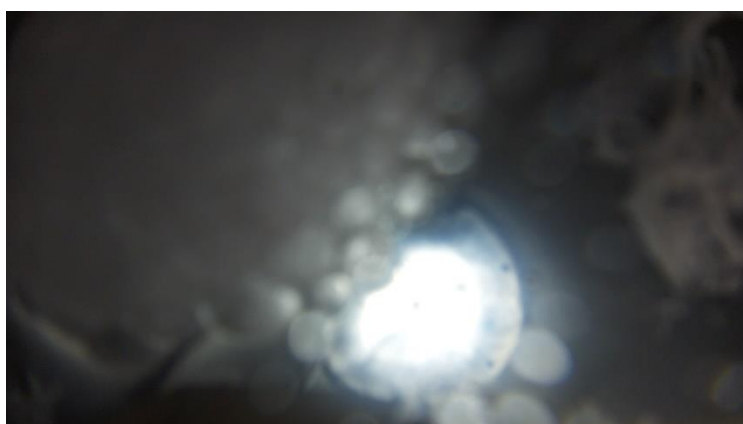
Graf 4: Průběh sledovaných veličin během měření 4



a) Kamera je umístěna ve víku a míří na dno reaktoru, které je vidět skrze vodu. Krycí sklo kamery je lehce oroseno. V dolní polovině reaktoru jsou viditelné bublinky  $\text{CO}_2$  stoupající ze dna.



b) Na vodní hladině a povrchu bublinek se tvoří tenká vrstva hydrátů  $\text{CO}_2$



c) Bubliny s “hydrátovou slupkou“, jejichž vnitřní prostor je zaplněn plynným  $\text{CO}_2$ , se shromažďují u hladiny a jejich formace se rozrůstá.



d) Hydráty  $\text{CO}_2$  nadále vznikají a zakrývají vodní hladinu.

Obrázek 39: Snímky vzniku hydrátů  $\text{CO}_2$  v nemíchaném reaktoru (interval mezi jednotlivými snímky je 30 s)

### 8.3. Měření s promotory

Jak již bylo zmíněno v kapitole 5.1. *Termodynamické promotory*, hydráty CO<sub>2</sub> mají být při použití termodynamického promotoru stabilní při odlišných podmínkách, než je tomu u čistého hydrátu CO<sub>2</sub>. Tyto promotory se aplikují tak, že je vytvořen jejich vodný roztok o určité koncentraci, v němž se následně hydráty tvoří. Naše data získaná při měření s promotory mají sloužit k ověření experimentálních dat publikovaných jinými výzkumnými skupinami zabývajícími se touto problematikou. [20] Zároveň se je pokoušíme využít k porovnání s naměřenými daty z našich zkušebních měření 3 a 4.

#### 8.3.1. Výpočet objemu promotorů

Celkový objem reaktoru na výrobu hydrátů je 14,2 l, přičemž během předchozích měření byl objem vody v reaktoru roven 11,85 l–11,85 kg. V různých studiích se molární koncentrace  $x_{THF}$  a  $x_{CP}$  pohybují mezi 1 mol% a stechiometrickými 5,6 mol%. [21] Množství promotoru pro experiment určíme ze vztahu pro molární zlomek:

$$x_{prom.} = \frac{n_{prom.}}{n_{celk}} \quad (47)$$

$$n_{celk} = n_{prom.} + n_{H_2O} \quad (48)$$

$$n_{prom.} = \frac{x_{prom.} \cdot n_{H_2O}}{1 - x_{prom.}} \quad (49)$$

Vlastnosti THF (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O):

$$M_{THF} = 8 \cdot M_H + 4 \cdot M_C + M_O = 72,11 \text{ g/mol} \quad (50)$$

$$\rho_{THF} = 0,887 \text{ g/cm}^3$$

Molární hmotnost vody:

$$M_{H_2O} = 2 \cdot M_H + M_O = 18,016 \text{ g/mol} \quad (51)$$

Počet molů H<sub>2</sub>O v 11,85 litru:

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{11850}{18,016} \doteq 657,75 \text{ mol} \quad (52)$$

Počet molů THF 1 mol% roztoku s 11,85 l vody:

$$n_{THF} = \frac{x_{THF} \cdot n_{H_2O}}{1 - x_{THF}} = \frac{0,01 \cdot 657,75}{1 - 0,01} \doteq 6,64 \text{ mol} \quad (53)$$

Objem THF v 1 mol% roztoku s 11,85 l vody:

$$V_{THF} = \frac{n_{THF} \cdot M_{THF}}{\rho_{THF}} = \frac{6,64 \cdot 72,11}{0,887} \doteq 540 \text{ ml} \quad (54)$$

Tímto výpočtem nejsme schopni určit, jaké množství destilované vody a jaké množství promotoru do reaktoru nalít, abychom zajistili, že bude hladina nastavena do úrovně míchacího aparátu. Je totiž nutné, aby objem  $V^{(l)}$  zůstal konstantní, tedy 11,85 l. Možností je smíchat obě látky v reaktoru při známém látkovém množství vody, vypočítat látkové množství promotoru podle rovnice (49) a z reaktoru odpustit takové množství roztoku, aby zůstala hladina v požadované výšce (tímto způsobem jsme připravovali měření 5) nebo vypočítat množství promotoru pomocí vztahu (56) za předpokladu, že platí:

$$V^{(l)} \approx V_{H_2O} + V_{prom.} \quad (54)$$



$$V^{(l)} \approx \frac{n_{H_2O} \cdot M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{n_{prom.} \cdot M_{prom.}}{\rho_{prom.}} \quad (55)$$

Kombinací rovnic (54 a 55) poté získáme vztah:

$$n_{prom.} \approx \frac{V^{(l)}}{\frac{M_{prom.}}{\rho_{prom.}} + \frac{(1-x_{prom.}) \cdot M_{H_2O}}{x_{prom.} \cdot \rho_{H_2O}}} \quad (56)$$

V roztoku THF+H<sub>2</sub>O jsou molekuly obou kapalin polární, a tím pádem mísitelné. Když se tyto dvě kapaliny smíchají, molekuly jedné vstupují do volných mezimolekulárních prostorů druhé. To je možné díky tomu, že molekuly těchto dvou kapalin mají různé velikosti. Směs tak může zabírat menší objem než obě kapaliny samostatně. CP je nepolární kapalina, a je tedy s vodou nemísitelná. Zvětšení či zmenšení výsledného objemu směsi by bylo nutné ověřit experimentálně. Při tomto výpočtu se dopouštíme chyby, kterou jsi dovoluujeme prohlásit za zanedbatelnou, vzhledem k velikosti dalších nejistot a měřítku experimentu.

Promotor TBAB byl z výběru vyloučen pro svou vysokou cenu a špatnou dostupnost. Promotory THF i CP (s čistotou min 99 %) byly objednány v množství 2 l od českého prodejce Merci s.r.o. V požadovaném termínu byl prodejce schopen dodat pouze THF a experiment s CP nebylo možné uskutečnit.

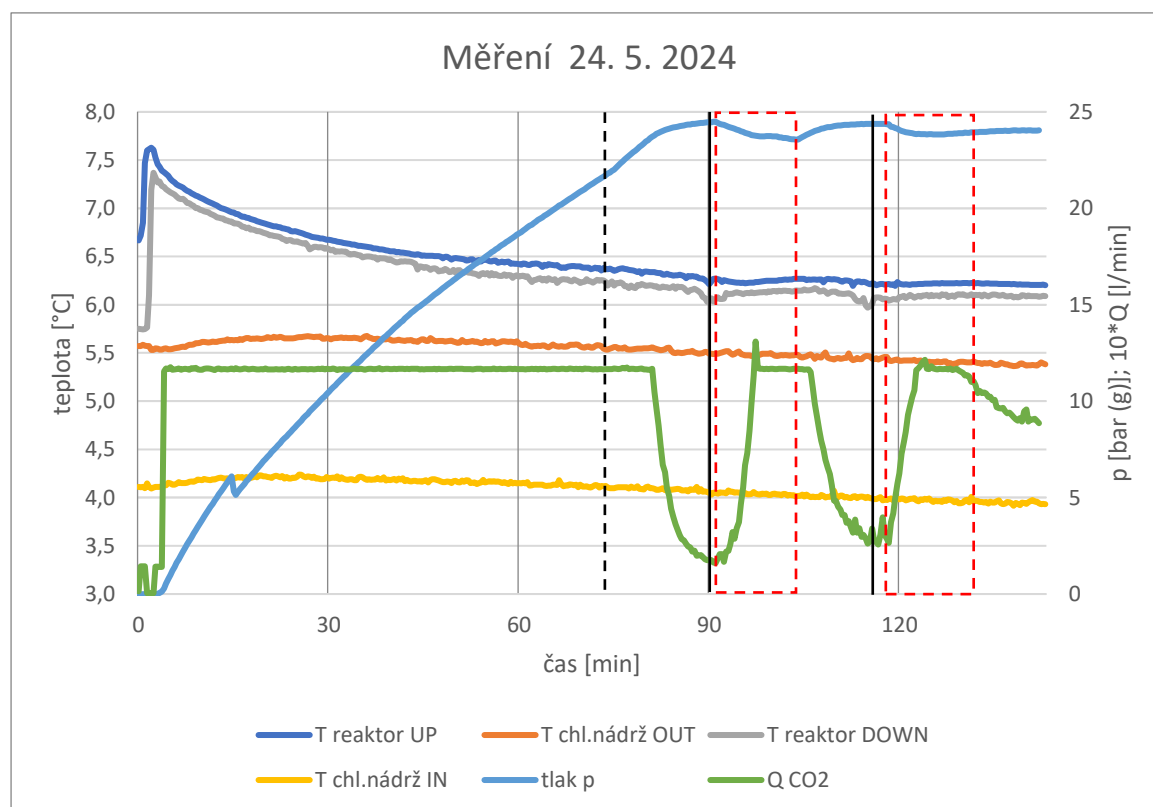
Tabulka 7: Množství promotoru pro experiment podle vztahu (56), při  $V^{(l)} = 11,85 \text{ l}$

$x_i$ [mol%]	$V_{CP}$ [ml]	$V_{THF}$ [ml]
1	593	517
2	1140	999
3	1646	1451
4	2115	1875
5	2552	2274
5,6	2800	2502

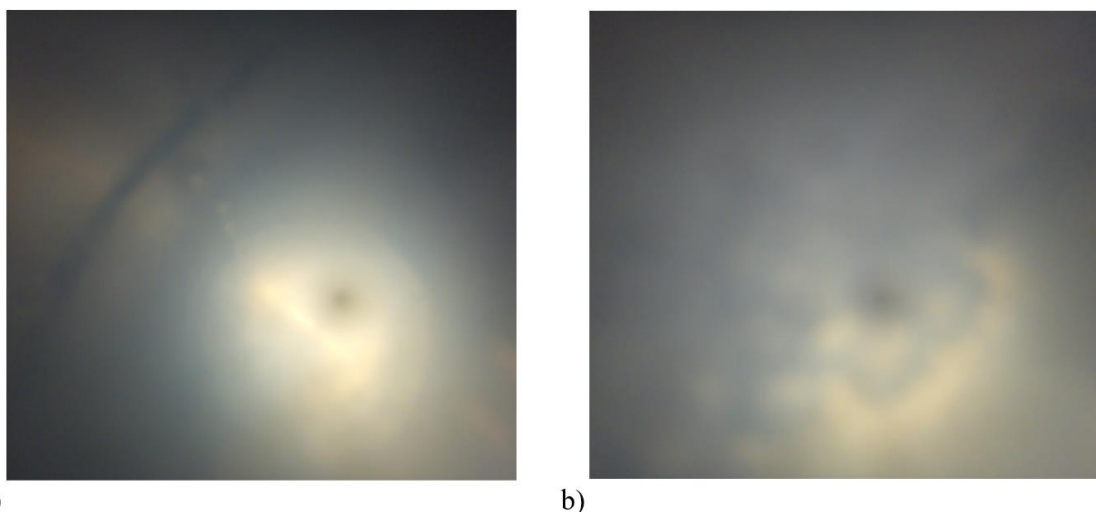
### 8.3.2. Měření 5 (CO<sub>2</sub>+1 mol% THF)

Měření 5 jsme se rozhodli provést s koncentrací 1 mol% THF. Vyšší koncentrace jsme vyloučili, jelikož se jednalo o naši první zkušenost s aplikací termodynamického promotoru THF, který je vysoce hořlavý a dráždivý pro oči a dýchací cesty. Experiment jsme zahájili přívodem CO<sub>2</sub>, aby došlo k vytlačení vzduchu z objemu nad hladinou skrz otevřený odvodušňovací ventil (maximální průtok CO<sub>2</sub> byl nastaven na 1,17 l/min). Do reaktoru, ve kterém bylo 11,85 l vody, jsme pomocí trychtýře skrze volný vstup ve víku reaktoru nalili 540 ml THF (vypočítáno podle rovnice (54)). Provedení těchto kroků vedlo k nárůstu teplot uvnitř reaktoru. Zároveň byl THF s vodou promíchán pomocí míchadla, díky čemuž se teploty  $T_{reaktor\ UP}$  a  $T_{reaktor\ DOWN}$  téměř vyrovnaly. Poté byl reaktor uzavřen a tlak začal stoupat. Na průběhu tlaku si můžeme všimnout náhlého poklesu v čase 15 min, který byl způsoben vypuštěním části roztoku z reaktoru, jež mělo za úkol snížit hladinu do úrovně míchadla. Vlivem obtížnosti vizuální kontroly výšky hladiny uvnitř reaktoru, byl tento proces neúspěšný a míchadlo zůstalo během celého experimentu pod hladinou. Následně rostl tlak kontinuálně a jeho nárůst se vlivem rozpouštění CO<sub>2</sub> do roztoku a

komprese plynu nad hladinou zpomaloval až do okamžiku vzniku hydrátů. Hydráty  $\text{CO}_2 + \text{THF}$  se začali tvořit v čase 71 minut při teplotě  $6,38\text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $21,07\text{ bar}$ . V čase 74 minut se nárůst tlaku za stálého průtoku  $\text{CO}_2$  zrychlil. Poté se začal tlak ustalovat na námi nastavené hodnotě  $24,8\text{ bar}$  a průtok  $\text{CO}_2$  klesá k hodnotě  $0,16\text{ l/min}$ . V čase  $91,5\text{ minut}$  bylo spuštěno míchání, které intenzifikovalo tvorbu hydrátů, ale pouze omezeně, jelikož nebylo možné rozbít vrstvu hydrátů vzniklých na hladině. Domníváme se, že při tomto stavu dochází k utlumení výměny  $\text{CO}_2$  mezi  $V^{(l)}$  a  $V^{(g)}$ , jelikož vzniklý hydrát tomuto přenosu zabraňuje, přičemž míchadlo rozbíjí pouze bubliny na spodní straně hydrátové vrstvy, a tím je pohlcování  $\text{CO}_2$  zvýšeno. Pozitivní vliv míchání na kinetiku tvorby hydrátů potvrzuje také nepatrný nárůst teplot uvnitř reaktoru. V čase  $105\text{ minut}$  bylo míchání vypnuto a tlak se při poklesu průtoku  $\text{CO}_2$  k hodnotě  $0,26\text{ l/min}$  ustaloval na hodnotě  $24,37\text{ bar}$ . Spotřeba plynu je nyní vyšší, než tomu bylo v čase  $91\text{ minut}$  a hydráty se tvoří rychleji. Druhé míchání jsme zahájili v čase  $117\text{ minut}$  od začátku experimentu. Projevuje se obvyklým poklesem tlaku a zvýšením průtoku  $\text{CO}_2$ . Po  $24\text{ minutách}$  od začátku 2. míchání se v reaktoru začal ustalovat rovnovážný stav: při teplotě  $6,2\text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $24,05\text{ bar}$  reaktor spotřebovával  $0,89\text{ l/min}$   $\text{CO}_2$ . Kvalita obrazu kamery se oproti měření 4 z neznámého důvodu zhoršila, ale byla dostačující k odhalení chyby při nastavování výšky hladiny a zachycení začátku tvorby hydrátů. Pomocí kamery byl také zachycen začátek tvorby hydrátů viz *Obrázek 40*. Na prvním snímku jsou viditelné stoupající bublinky  $\text{CO}_2$  a na druhém jsou zachyceny vznikající hydráty  $\text{CO}_2$  na hladině.



Graf 5: Průběh sledovaných veličin během měření 5



Obrázek 40: Kamerové snímky tvorby hydrátů  $\text{CO}_2 + 1 \text{ mol\% THF}$ . a) hydráty nevznikají ( $t=70 \text{ min}$ ), b) hydráty vznikají ( $t=71 \text{ min}$ )

#### 8.4. Chyby a nejistoty měření

V reálném světě neexistují žádná měření, měřicí metody ani přístroje, které by byly zcela přesné. Různé negativní faktory, které se vyskytují během měřicího procesu, způsobují rozdíly mezi naměřenými hodnotami a skutečnými hodnotami sledované veličiny. Tyto odchylky se snažíme minimalizovat, co nejpřesnější kalibrací měřících čidel a zařízení. V našich měřeních zaznamenáváme 3 veličiny: teplotu, tlak a průtok  $\text{CO}_2$ . Pro naše měření teplot a tlaku jsme použili kalibrace provedené v diplomové práci *Návrh nové experimentální trati pro výrobu hydrátů  $\text{CO}_2$  pro možné využití v energetice*. [37]

Stěžejní je pro nás měření průtoku, jelikož se na naměřená data spoléháme v hmotnostních bilancích  $\text{CO}_2$ . Použitý průtokoměr OMEGA FMA5516A-ST je výrobcem kalibrován pro měření průtoku  $\text{N}_2$ , a není nutné ho kalibrovat znovu. Pro přepočítání průtoku z  $\text{N}_2$  na  $\text{CO}_2$  je použit koeficient  $K = 0,7382$ , kterou je dle pokynů výrobce hodnota průtoku vynásobena. Hodnoty koeficientů  $K$  pro přepočítání průtoků různých plynů jsou dostupné online na: [M5372.pdf \(omega.com\)](https://www.omega.com/Assets/Manuals/M5372.pdf).

$$\dot{Q}_{\text{CO}_2} = \dot{Q}_{\text{N}_2} * K \quad (57)$$

#### 8.5. Vyhodnocení naměřených dat

Pro vyhodnocení dat získaných při měření je třeba stanovit postup výpočtu množství  $\text{CO}_2$  v jednotlivých fázích. Výpočty jsou provedeny za několika zjednodušení:  $\text{CO}_2$  považujeme za ideální plyn, reaktor je dokonale těsný, voda na začátku experimentu je dokonale odplyněná a prostor reaktoru nad hladinou je zaplněn pouze čistým  $\text{CO}_2$ .

Než se v reaktoru začnou tvořit hydráty  $\text{CO}_2$ , je celkový objem reaktoru vyplněn vodou s rozpuštěným  $\text{CO}_2$  a stlačeným plynným  $\text{CO}_2$  v prostoru nad vodní hladinou. Proto dělíme tento prostor na kapalnou fázi  $V^{(l)}$  a plynnou fázi  $V^{(g)}$ . Molární množství oxidu uhličitého

rozpuštěného ve vodě značíme  $n_{CO_2}^{(dis.)}$  a molární množství oxidu uhličitého obsaženého v plynné fázi, značíme  $n_{CO_2}^{(g)}$ . Celkové molární množství  $CO_2$  v reaktoru  $n_{CO_2}^{(IN)}$  je potom jejich součtem. Látkové množství  $n_{CO_2}^{(IN)}$  měříme pomocí hmotnostního průtokoměru, který vyhodnocuje objemový průtok plynu při normálních podmínkách (273,15 K a 101 325 Pa).

$$n_{CO_2}^{(IN)} = n_{CO_2}^{(g)} + n_{CO_2}^{(dis.)} \quad (58)$$

Jakmile se v reaktoru začnou tvořit hydráty přibývá třetí fáze  $CO_2$  v hydrátu  $V^{(hyd.)}$ . Vlivem toho, že se hydráty v reaktoru tvoří v poměrně malém množství, uvažujeme, že je jejich objem zanedbatelný. Látkové množství v hydrátu je značené jako  $n_{CO_2}^{(hydrát)}$  a celkové molární množství  $n_{CO_2}^{(IN)}$  je poté součtem látkového množství  $CO_2$  ve všech 3 fázích.

$$n_{CO_2}^{(IN)} = n_{CO_2}^{(g)} + n_{CO_2}^{(dis.)} + n_{CO_2}^{(hydrát)} \quad (59)$$

V každém časovém bodě můžeme vypočítat molární množství  $CO_2$  v plynné fázi nad hladinou pomocí vlastností  $CO_2$  pro dané podmínky z online tabulek vlastností tekutin dostupných online na <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.

$$n_{CO_2}^{(g)} = \frac{\rho_{CO_2}}{M_{CO_2}} * V^{(g)}; \rho_{CO_2} = f(p; T) \quad (60)$$

Před vznikem hydrátů vypočítáme molární množství  $CO_2$  rozpuštěného ve vodě jako rozdíl celkového množství  $CO_2$  přivedeného do reaktoru a množství  $CO_2$  v plynné fázi nad hladinou. Pokud tuto hodnotu vydělíme délkou intervalu, můžeme získat přibližnou hodnotu rychlosti rozpouštění  $CO_2$  do vody. Abychom určili, přibližné maximální množství  $CO_2$ , které se může při experimentu rozpustit do vody v reaktoru, použijeme obrázek 29, k odhadu molární koncentrace  $CO_2$  v nasycené vodě:

$$n_{CO_2}^{(sat.)} = \frac{x_{CO_2} * n_{H_2O}}{1 - x_{CO_2}}; x_{CO_2} = f(p, T) \quad (61)$$

Tato hodnota  $n_{CO_2}^{(sat.)}$  slouží k porovnání s látkovým množstvím rozpuštěného  $CO_2$   $n_{CO_2}^{(dis.)}$ . Pokud je  $n_{CO_2}^{(sat.)} > n_{CO_2}^{(dis.)}$ , není voda o objemu  $V^{(l)}$  zcela nasycena  $CO_2$ .

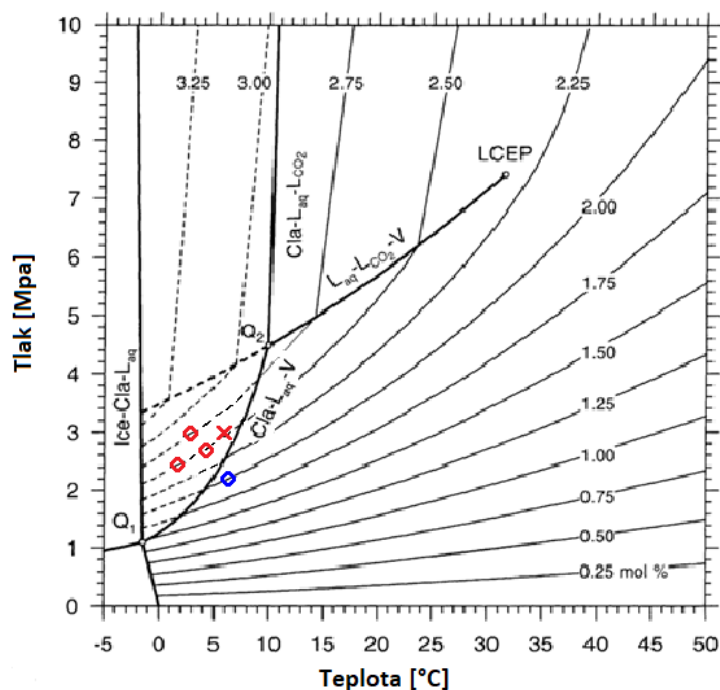
Při tvorbě krystalických struktur hydrátů dochází k uvolňování tepla – vazebné energie hydrátů. Toto teplo je následně z povrchu hydrátů odváděno do okolního prostředí, které se ohřívá. Pokud je tedy tvorba dostatečně rychlá, jako je tomu v případě míchání, projeví se měřitelným nárůstem teploty v reaktoru. Z měření je patrné, že se teplota v horní i dolní části reaktoru mění během tvorby hydrátů o stejné  $\Delta T$ , proto uvažujeme, že se formační energie spotřebovává k ohřátí celého  $V^{(l)}$ . Molární množství  $CO_2$  v hydrátu vzniklého během míchání lze teoreticky vypočítat dle vztahu (62), ale podstatná část reakčního tepla je pohlcena pláštěm reaktoru a dalšími komponenty.

$$n_{CO_2}^{(hydrát)} = \frac{V^{(l)} * \rho_{H_2O} * c_{H_2O} * \Delta T}{\Delta H} \quad (62)$$

Tabulka 8: Přehled provedených měření

Měření	T UP [°C]	p <sub>max</sub> [bar]	p <sub>začátek tvorby hydrátů</sub> [bar]	V <sup>(l)</sup> [l]	V <sup>(g)</sup> [l]	Míchání [ot/min]	Tvorba hydrátů
1 (CO <sub>2</sub> )	5,1-7	30	-	?	?	-	Ne
2 (CO <sub>2</sub> )	3,1-3,6	30	?	11,85	2,35	?	Ano
3 (CO <sub>2</sub> )	1,1-1,6	25	24,67	11,85	2,35	?	Ano
4 (CO <sub>2</sub> )	3,9-4,1	30	25,71	11,85	2,35	30	Ano
5 (CO <sub>2</sub> +THF)	6,2-6,4	25	21,07	11,95	2,25	30	Ano

Na Obrázku 41 a v Tabulce 8, které zachycují podmínky, při kterých probíhala jednotlivá měření, je názorně vidět významný vliv termodynamického promotoru THF na podmínky stability hydrátů CO<sub>2</sub>. Při měření 5 s 1 mol% THF se hydráty začali tvořit mimo oblast stability hydrátů čistého CO<sub>2</sub>, a to při tlaku 21,07 bar a 6,2 °C. Domníváme se, že se zvyšující se koncentrací THF bude stabilizační efekt ještě významnější. Hydráty CO<sub>2</sub> se ve všech ostatních měřeních bez promotoru začali tvořit při vyšším tlaku a nižších teplotách. Při měření 1 se dokonce hydráty CO<sub>2</sub> při tlaku 30 bar a teplotě 5,1 °C nezačali tvořit vůbec. Tabulka 12 navíc ukazuje, že bylo se před začátkem tvorby hydrátů CO<sub>2</sub>+THF ve vodě rozpuštěno menší množství CO<sub>2</sub>, což naznačuje zrychlení kinetiky tvorby hydrátů.



Obrázek 41: Výsledky našich měření bez promotoru (červená) a s promotorem (modrá) vyznačené ve fázovém diagramu CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O; O=hydráty se tvoří, X=hydráty se netvoří

Pro účely vyhodnocení budou použita data z měření 3, 4 a 5. Ostatní měření neprobíhala dle našich představ a naměřená data nemají pro vyhodnocení vypovídající charakter. U měření 3, nebylo možné přesně určit čas začátku tvorby hydrátů, budeme tedy uvažovat, že k tomu došlo při dosažení maximálního tlaku v reaktoru.

**Měření 3** rozdělíme na následující intervaly:

- I. začátek růstu tlaku → začátek tvorby hydrátů
- II. začátek tvorby hydrátů → začátek míchání
- III. začátek míchání → konec míchání
- IV. konec míchání → konec experimentu

**Měření 4** rozdělíme kvůli rozdílnému charakteru měření na intervaly:

- I. začátek růstu tlaku → začátek 1. míchání
- II. začátek 1. míchání → začátek tvorby hydrátů
- III. začátek tvorby hydrátů → konec 1. míchání
- IV. konec 1. míchání → dosažení maximálního tlaku/začátek 2. míchání
- V. začátek 2. míchání → konec 2. míchání

**Měření 5** rozdělíme na intervaly:

- I. začátek růstu tlaku → začátek tvorby hydrátů
- II. začátek tvorby hydrátů → začátek 1. míchání
- III. začátek 1. míchání → konec 1. míchání
- IV. konec 1. míchání → začátek 2. míchání
- V. začátek 2. míchání → konec experimentu

V následujících tabulkách jsou hodnoty látkových množství  $\text{CO}_2$  vztaženy k jednotlivým časovým úsekům, které odpovídají zvoleným intervalům. Po začátku tvorby hydrátů uvažujeme, že se všechny  $\text{CO}_2$ , který se rozpouští skrze hladinu, mění na hydrát.

Tabulka 9: Hmotnostní bilance  $\text{CO}_2$  v jednotlivých intervalech měření 3

Interval	t [min]	$m_{\text{CO}_2}^{(IN)}$ [g]	$m_{\text{CO}_2}^{(g)}$ [g]	$m_{\text{CO}_2}^{(dis.)}$ [g]	$m_{\text{CO}_2}^{(hydrát)}$ [g]
I	6 až 80	203,4	140,7	62,6	0
II	80 až 120	21,1	0	0	21,1
III	120 až 130	20,3	-5	0	25,1
IV	130 až 165	21,6	4,3	0	17,4
na konci	124	266,4	140	62,6	63,6

Tabulka 10: Hmotnostní bilance  $\text{CO}_2$  v jednotlivých intervalech měření 4

Interval	čas [min]	$m_{\text{CO}_2}^{(IN)}$ [g]	$m_{\text{CO}_2}^{(g)}$ [g]	$m_{\text{CO}_2}^{(dis.)}$ [g]	$m_{\text{CO}_2}^{(hydrát)}$ [g]
I	2 až 54	118	88,3	29,7	0
II	54 až 104	114,6	61,9	52,7	0
III	104 až 140	82,5	11,5	0	71,2
IV	140 až 152	27,5	19,5	0	8
V	152 až 164	27,5	-15,2	0	42,7
na konci	162	370,1	165,9	82,4	121,7

Tabulka 11: Hmotnostní bilance CO<sub>2</sub> v jednotlivých intervalech měření 5 (1 mol% THF)

Interval	čas [min]	$m_{CO_2}^{(IN)}$ [g]	$m_{CO_2}^{(g)}$ [g]	$m_{CO_2}^{(dis.)}$ [g]	$m_{CO_2}^{(hydrát)}$ [g]
I	3 až 71	153,2	111,2	42	0
II	71 až 91	31,5	21,8	0	9,8
III	91 až 104	21,2	-6	0	27,2
IV	104 až 118	15,9	5,3	0	10,7
V	118 až 142	46,5	-2,1	0	48,6
na konci	139	268,3	130,1	42	96,7

Tabulka 12: Porovnání množství CO<sub>2</sub> rozpuštěného ve vodě před vznikem hydrátů a přibližným množstvím CO<sub>2</sub> potřebného k nasycení celého objemu vody.

měření	$x_{CO_2}$	$m_{CO_2}^{(sat.)}$ [g]	$m_{CO_2}^{(dis.)}$ [g]
3 (CO <sub>2</sub> )	0,025	742,2	62,6
4 (CO <sub>2</sub> )	0,0265	711,7	82,4
5 (CO <sub>2</sub> +THF)	0,02	595,7	42

Tabulka 13 popisuje rychlost spotřeby CO<sub>2</sub> reaktorem při měření 3, 4 a 5. Rozdíly v rychlostech rozpouštění CO<sub>2</sub> před vznikem hydrátů mezi jednotlivými měřeními si vysvětlujeme rozdílnými podmínkami experimentů. Spotřeba CO<sub>2</sub> během tvorby hydrátů byla v případě míchání v úrovni hladiny až 5krát vyšší než bez míchání. Během měření 5, kdy bylo míchadlo spuštěno pod hladinou a rozrušovalo pouze hydrátové bubliny, dosahovala spotřeba CO<sub>2</sub> během s mícháním 4krát vyšších hodnot než bez míchání. Měření 5 nemůžeme bohužel jednoduše porovnat s měřeními 3 a 4, kvůli rozdílnému charakteru míchání.

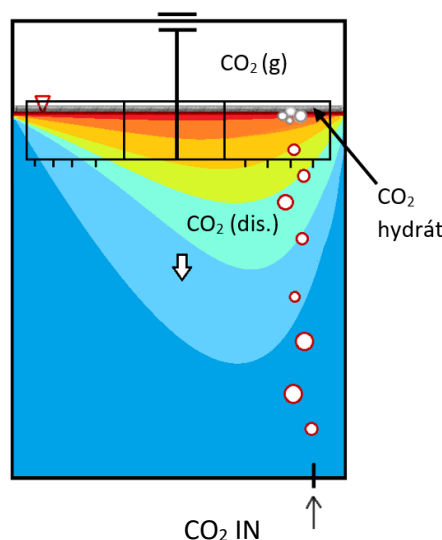
Tabulka 13: Spotřeba CO<sub>2</sub> naměřená v různých fázích měření 3, 4 a 5

Měření		3 (CO <sub>2</sub> )	4 (CO <sub>2</sub> )	5 (CO <sub>2</sub> +THF) *
p <sub>abs</sub> [bar]		25	30	25
Teplota [°C]		1,1-1,6	3,9-4,1	6,2-6,4
Rychlost rozpouštění CO <sub>2</sub> před vznikem hydrátů [g/min]		0,85	0,81	0,62
Spotřeba CO <sub>2</sub> během tvorby hydrátů [g/min]	bez míchání	0,53	-	0,49
	během 1. míchání	2,51	2	2,09
	po ukončení 1. míchání	0,5	0,67	0,76
	během 2. míchání	-	2,55	2,02

\*menší objem  $V^{(g)}$ , míchadlo pod hladinou a tím pádem méně intenzivní míchání

### 8.5.1. Diskuse

Z naměřených dat jsme vyhodnotili  $m_{CO_2}^{(dis.)}$  (množství  $CO_2$ , které se ve vodě rozpustilo před začátkem tvorby hydrátů). Pokud porovnáme tyto hodnoty s hodnotami  $m_{CO_2}^{(sat.)}$ , zjistíme, že voda v reaktoru není oxidem uhličitým zcela nasycena. Na základě informací z kapitoly 3.3.2. *Rozpouštění  $CO_2$  ve vodě* jsme se v *Obrázku 42* pokusili odhadnout rozložení koncentrací  $CO_2$  ve vodě v nemíchaném reaktoru. Černobílá šipka naznačuje směr difuze  $CO_2$  do vody.



Obrázek 42: Odhad rozložení koncentrace  $CO_2$  ve vodě

(Pozn. koncentrace  $CO_2$ : rudá = maximum, tmavě modrá = minimum, šedá = hydrát  $CO_2$ )

$CO_2$  se do vody rozpouští skrze plochu volného fázového rozhraní. Na fázovém rozhraní dosahuje koncentrace  $CO_2$  ve vodě maximálního nasycení podle Henryho zákona a  $CO_2$  je následně difuzí přenášen směrem dolů ke dnu. Pokud není reaktor míchaný, je koncentrace u vodní hladiny nejvyšší. Hydrát vzniká na hladině jako tenká vrstva. Tato vrstva hydrátů  $CO_2$  zakryje celou hladinu a brání přestupu  $CO_2$  do vody. Jak naznačují vypočítané hodnoty spotřeby  $CO_2$  během tvorby hydrátů bez míchání v *Tabulce 13*. K rozpouštění potom dochází pouze na povrchu bublinek  $CO_2$  stoupajících z prostupu ve dně reaktoru. Bublinky bez větších změn rychle stoupají skrze vrstvy vody s malou koncentrací  $CO_2$ , ale jakmile vystoupají k hladině, kde se zastaví v oblasti s vyšší koncentrací  $CO_2$ , vznikají na jejich povrchu hydráty. Po vytvoření “hydrátové slupky“ na povrchu bubliny zůstává její objem vyplněn plynným  $CO_2$  a jeho přenos do vody je značně omezen.

Pokud je míchání aktivní a míchadlo pravidelně rozbíjí vrstvu hydrátů  $CO_2$  vznikající na vodní hladině, mělo by docházet ke stejně rychlému rozpouštění  $CO_2$  do vody, jako když hydráty nevznikají. Hydrátová struktura ale pojme více  $CO_2$  než kapalná voda a jeho reálná spotřeba je tedy větší. To potvrzuje naměřený pokles tlaku během míchání, který byl způsoben zachycením plynného  $CO_2$  (nad hladinou) do struktury hydrátů. Z našich výsledků jasně vyplývá, že mícháním/rozbíjením pevných hydrátů zvyšujeme spotřebu  $CO_2$  v reaktoru a celý proces se intenzifikuje. Vrstvu hydrátů je nutné narušovat, aby nebránila difuzi  $CO_2$  do vody.



## 8.6. Analýza energetické náročnosti vzniku hydrátů

Tvorba hydrátů  $\text{CO}_2$  může být zajímavou metodou pro dočasné skladování tohoto skleníkového plynu. Jedním z klíčových faktorů ovlivňujících efektivitu tohoto procesu je vysoká energetická náročnost, která může být významně ovlivněna přítomností termodynamického promotoru. Na základě našeho experimentálního měření, můžeme potvrdit kvalitativní zlepšení tvorby hydrátů za použití termodynamického promotoru THF, který snížil tlak potřebný pro začátek tvorby hydrátů na 21,07 bar a zároveň umožnil experiment provést při vyšší teplotě 6,3 °C již při koncentraci 1 mol%. Očekáváme, že další zvýšení koncentrace by jeho vliv ještě zesílilo. Ekonomické zhodnocení v tuto chvíli nejsme schopni uskutečnit pro velké množství neznámých parametrů.

### Základní faktory:

Tvorba hydrátů s termodynamickým promotorem je energeticky méně náročná z následujících důvodů:

- **Tlak:** Termodynamické promotory snižují tlak tvorby hydrátů a komprese  $\text{CO}_2$  bude vyžadovat menší kompresor a menší množství energie. Ovlivní také konstrukci nádoby, která bude zapotřebí větší za to s nižšími pevnostními nároky.
- **Teplota:** Zvýšení teploty systému k hodnotám blízcím se teplotám okolí, může výrazně snížit energetické nároky na chlazení a zmenšit tepelné ztráty.
- **Rychlejší kinetika:** Přítomnost promotoru zrychluje kinetiku tvorby hydrátů, čímž se snižuje celkový čas tvorby. Reaktor je nutné chladit kratší dobu a v případě mechanického míchání bude spotřeba energie ještě snížena.

### Další faktory:

- **Obsazenost struktury hydrátů:** S rostoucí koncentrací termodynamických promotorů nebo volbou nevhodných podmínek tvorby může klesat množství plynu, které jsou hydráty schopné pojmout do své struktury, což může negativně ovlivnit spotřebu vody, energetické nároky a velikost nádoby.
- **Efektivita míchání:** Optimalizace tvaru a otáček mechanického míchadla může způsobit významné zrychlení tvorby hydrátů a zlepšit odvod tepla. Volbou statických způsobů míchání můžeme spotřebu energie téměř eliminovat.
- **Lokalita:** Vliv teploty okolí může mít zásadní vliv na potřebu chlazení. Konkrétní umístění a vazby s okolím ovlivní ekonomickou proveditelnost.
- **Spotřeba promotorů:** Nalezení optimálního poměru množství promotoru k množství zachyceného  $\text{CO}_2$  za udržení výhodných podmínek tvorby, může mít významný vliv na ekonomickou proveditelnost systému.
- **Měřítko:** S měnícím se množstvím zpracovaného  $\text{CO}_2$  se může měnit důležitost ostatních faktorů.

Další experimentální a teoretické studie jsou nezbytné, aby ověřily tyto předběžné závěry, identifikovaly a kvantifikovaly všechny vlivy a umožnily navrhnout nejefektivnější způsoby pro výrobu hydrátů  $\text{CO}_2$  v různých měřících, aplikacích a reálných podmínkách.

## 9. Závěr

Tato práce se zabývala hydráty  $\text{CO}_2$ , jejich výrobou a využitím. Nejprve byla provedena krátká rešerše na téma hydrátů plynů. Další část práce už se věnovala hydrátům  $\text{CO}_2$  a byly zde vysvětleny podmínky jejich vzniku spolu s principy jejich modifikace pomocí promotorů. Následoval přehled některých zařízení na jejich výrobu a následných možností využití hydrátů  $\text{CO}_2$  v kontextu zachytu a dlouhodobého ukládání emisí  $\text{CO}_2$  technologiemi CCS. Poslední části rešerše poskytovaly nahlédnutí do technologií Power to X, které mají potenciál spojit energetiku s dopravním sektorem za snížení uhlíkové stopy a zajistit efektivnější využití elektřiny z OZE. Z technologií Power to X byla blíže zkoumána možnost výroby syntetických paliv pomocí nízkoeemisního vodíku se zaměřením na SNG a metanol.

Praktická část práce se zabývala využitím hydrátů  $\text{CO}_2$  jako média pro dočasné ukládání  $\text{CO}_2$ . Zde byla nastíněna myšlenka principu takového zařízení a navrženo jeho zjednodušené schéma. Následovala analýza množství emisí  $\text{CO}_2$  vznikajících při spalování fosilních paliv a byly provedeny výpočty teoreticky dosažitelných úložných kapacit hydrátových struktur pro  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  a  $\text{H}_2$  bez a s promotorem CP. Získaná hodnota objemu  $\text{CO}_2$  na  $1 \text{ m}^3$  ve struktuře sI byla v blízké shodě s použitou literaturou. Dále byla zkoumána energetická náročnost konvenčního způsobu ukládání kapalného  $\text{CO}_2$  a nového přístupu využití hydrátů  $\text{CO}_2$ . Na základě pevnostních výpočtů pro tenkostěnné nádoby byly stanoveny požadavky na množství materiálu ke konstrukci zásobníků hydrátů a kapalného  $\text{CO}_2$ , a nakonec byla pro navržené podmínky posouzena energetická náročnost uložení  $1 \text{ tuny CO}_2$ .

Poslední část práce byla věnována experimentální studii tvorby hydrátů bez a s působením termodynamického promotoru. Úvodem byl poskytnut detailní popis použité měřicí trati, vycházející z práce jejího autora. Následovala série 4 měření zachycujících proces tvorby hydrátů  $\text{CO}_2$  bez promotoru. U každého byl popsán postup měření a průběh naměřených veličin včetně grafů vynášejících zpracovaná data. Na základě prvních 3 měření bylo navrženo doplnění měřicí trati o elektromotorem poháněné míchání, které umožnilo získat data o vlivu míchání na kinetiku tvorby hydrátů v našem reaktoru. Následně byly na základě rešeršní práce vytipovány vhodné promotory a vypočítán jejich potřebný objem pro provedení dalších experimentů. Z důvodů špatné dostupnosti se podařilo sehnat jen promotor THF. Práce si kladla za cíl stanovení podmínek, pro které je možné uvažovat výrobu hydrátů  $\text{CO}_2$  s pomocí promotoru. Závěrečným experimentem bylo měření 5 s 1 mol% THF, které poskytlo ověření pozitivního vlivu na snížení tlaku a zvýšení teploty, při začátku tvorby hydrátů  $\text{CO}_2$ , zmiňovaného v použité literatuře. Význam promotorů byl zmíněn v analýze energetické náročnosti tvorby hydrátů. Pro vyhodnocení naměřených dat byl použit postup vyhodnocení pomocí hmotnostních bilancí  $\text{CO}_2$  opírající se zejména o přesné měření průtoku. Z výsledků měření je patrné, že míchání v úrovni hladiny výrazně zrychluje kinetiku tvorby hydrátů  $\text{CO}_2$  v našem reaktoru. Procesy odehrávající se uvnitř reaktoru byly probrány v diskusi. Je důležité zmínit, že tento postup vyhodnocení dat není ideální, protože po začátku tvorby hydrátů nejsme schopni určit jaké množství  $\text{CO}_2$  skutečně tvoří hydráty a kolik se ho rozpouští do vody. Usuzujeme, že potenciál měřicí trati není ještě ani zdaleka využit a v současnosti se nabízí velký prostor pro měření s promotory o různých koncentracích. Aby bylo možné v budoucnu použít stávající reaktor k demonstraci průmyslové výroby hydrátů  $\text{CO}_2$  doporučujeme další výzkum zabývající se intenzifikací tvorby hydrátů například pomocí optimalizace tvaru míchadla nebo instalací vestaveb. Zvýšenou pozornost bude také důležité věnovat stávajícímu termostatu, jelikož s intenzifikací tvorby hydrátů porostou nároky na chlazení. Veškeré grafy byly vytvořeny v programu Excel.

## Použitá literatura

- [1] **Global warming**. V: Britannica. [cit. 2024-05-15]. Dostupné online: [Global warming | Definition, Causes, Effects, Solutions, & Facts | Britannica](#)
- [2] **CUÉLLAR-FRANCA, Rosa M.; AZAPAGIC, Adisa**. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO2 utilization*, 2015, 9: 82-102. [cit. 2024-02-18]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>
- [3] **E. D. Sloan, C. A. Koh**. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008, ISBN-13:978-0-8493-9078-4
- [4] **CARROLL, John**. *Natural gas hydrates: a guide for engineers (2nd edition)*. Houston : Gulf Professional Publishing, 07/2009. str. 276. ISBN: 0-7506-8490-9, 978-0-7506-8490-3. [cit. 2022-11-28]. Dostupné online: [Knovel - Natural Gas Hydrates - A Guide for Engineers \(2nd Edition\)](#)
- [5] **SPARREBOOM, Elwin**. CO<sub>2</sub> hydrate slurry production. Delft University of Technology, October 2012. [cit. 2023-12-11]. Dostupné online: <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:06e57091-2a8c-4357-b1f3-14b7b0f253ec/datastream/OBJ/download>
- [6] **CAO Xuewen, Hongchao Wang, Kairan Yang, Shichuan Wu, Qian Chen, Jiang Bian**. Hydrate-based CO<sub>2</sub> sequestration technology: Feasibilities, mechanisms, influencing factors, and applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Volume 219, 2022, ISSN 0920-4105. [cit. 2023-09-25]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.111121>
- [7] **OIGNET, Jérémy, et al**. Experimental study of convective heat transfer coefficients of CO<sub>2</sub> hydrate slurries in a secondary refrigeration loop. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 118: 630-637. [cit. 2023-03-15]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.02.117>
- [8] **PANDEY Gaurav, T. Poothia, A. Kumar**. Hydrate based carbon capture and sequestration (HBCCS): An innovative approach towards decarbonization: *Applied Energy*, 2022, ISSN 0306-2619, [cit. 2022-12-03]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119900>.
- [9] **DAVOODABADI A, Mahmoudi A, Ghasemi H**. The potential of hydrogen hydrate as a future hydrogen storage medium. *iScience*. 2020 Dec 9. [cit. 2022-12-03]. Dostupné online: [doi:10.1016/j.isci.2020.101907](https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101907).
- [10] **SINEHBAGHIZADEH Saeid, Agus Saptoro, Amir H. Mohammadi**. CO<sub>2</sub> hydrate properties and applications: A state of the art, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 93, 2022, ISSN 0360-1285, [cit. 2023-04-01]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101026>.

- [11] **JÄGER, Andreas, et al.** Model for gas hydrates applied to CCS systems part III. Results and implementation in TREND 2.0. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 429: 55-66. [cit. 2024-03-28]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.08.027>
- [12] **LUO, Y.-T., J.-H. Zhu, S.-S. Fan, G.-J. Chen,** Study on the kinetics of hydrate formation in a bubble column, *Chemical Engineering Science*, Volume 62, Issue 4, 2007, strany 1000-1009, ISSN 0009-2509, [cit. 2023-04-15]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.11.004>.
- [13] **HEINEMANN, R.F.; Huang, D.D.-T.; Long, J.; Saeger, R.B.** Process for Making Gas Hydrates. U.S. Patent US6028234A, 22 February 2000. [cit. 2023-04-15]. Dostupné online: [US6028234A - Process for making gas hydrates - Google Patents](https://patents.google.com/patent/US6028234A)
- [14] **SZYMCEK Phillip, Scott D. McCallum, Patricia Taboada-Serrano, Costas Tsouris.** A pilot-scale continuous-jet hydrate reactor, *Chemical Engineering Journal*, Volume 135, Issues 1–2, 2008, Pages 71-77, ISSN 1385-8947, [cit. 2023-05-20]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.029>.
- [15] **COSTA, M.F., Teixeira, C.M., Lopes, A.M., Araújo, J.P., Dias, M.M., Santos, R.J. and Lopes, J.C.B.** Carbon Capture and Storage Toward Industrialization: A Novel Continuous Process for the Production of Carbon Dioxide Clathrates. *Energy Technol.* 2022, 10: 2100950. [cit. 2023-05-20]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1002/ente.202100950>
- [16] **REHMAN, A.u.; Lal, B.** Gas Hydrate-Based CO<sub>2</sub> Capture: A Journey from Batch to Continuous. *Energies* 2022, 15, 8309. [cit. 2023-05-25]. Dostupné online: <https://doi.org/10.3390/en15218309>
- [17] **HRNČÍŘ Matěj,** Experimentální studie dlouhodobého ukládání CO<sub>2</sub> ve formě hydrátů, České vysoké učení technické v Praze, 2021, [cit. 2022-11-20]. Dostupné online: [Experimentální studie dlouhodobého ukládání CO<sub>2</sub> ve formě hydrátů \(cvut.cz\)](https://www.cvut.cz/research/projects/experimental-study-of-long-term-co2-storage-in-hydrate-form)
- [18] **HUNĚK Adam,** Experimentální studie dlouhodobého ukládání CO<sub>2</sub> ve formě hydrátů, České vysoké učení technické v Praze. 2020, [cit. 2022-11-20]. Dostupné online: [Experimentální studie dlouhodobého ukládání CO<sub>2</sub> ve formě hydrátů \(cvut.cz\)](https://www.cvut.cz/research/projects/experimental-study-of-long-term-co2-storage-in-hydrate-form)
- [19] **JÄGER Andreas, Václav Vinš, Johannes Gernert, Roland Span, Jan Hrubý,** Phase equilibria with hydrate formation in H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> mixtures modeled with reference equations of state, *Fluid Phase Equilibria*, Volume 338, 2013, Pages 100-113, ISSN 0378-3812, [cit. 2023-05-28]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.10.017>.
- [20] **LEE, Youngki, et al.** Thermodynamic and kinetic properties of CO<sub>2</sub> hydrates and their applications in CO<sub>2</sub> capture and separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11.5: 110933. [cit. 2024-05-15]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110933>
- [21] **CHOI, Sung, et al.** Study on CO<sub>2</sub> hydrate formation characteristics with promoters for CO<sub>2</sub> capture and cold thermal energy transportation. *Journal of Cleaner*

*Production*, 2021, 295: 126392. [cit. 2024-05-15]. Dostupné online:

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126392>

[22] **HERSLUND, Peter Jørgensen, et al.** Thermodynamic promotion of carbon dioxide–clathrate hydrate formation by tetrahydrofuran, cyclopentane and their mixtures. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 17: 397-410. [cit. 2023-09-10]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.05.022>

[23] **CHENG, Zucheng, et al.** Post-combustion CO<sub>2</sub> capture and separation in flue gas based on hydrate technology: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 154: 111806. [cit. 2023-10-15]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111806>

[24] **ZHANG, Guodong, et al.** The first trial of hydrate continuous production: Paving way on hydrate-based carbon capture and storage. *Energy*, 2023, 282: 128917. [cit. 2023-10-15]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128917>

[25] **MA, Z. W., et al.** Review of fundamental properties of CO<sub>2</sub> hydrates and CO<sub>2</sub> capture and separation using hydration method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 1273-1302. [cit. 2023-10-20]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.076>

[26] **SINGH, Harpreet, et al.** A critical review of technologies, costs, and projects for production of carbon-neutral liquid e-fuels from hydrogen and captured CO<sub>2</sub>. *Energy Advances*, 2022, 1.9: 580-605. [cit. 2023-11-01]. Dostupné online: [10.1039/D2YA00173J](https://doi.org/10.1039/D2YA00173J)

[27] Jak zmírnit změny klimatu: řešení EU. In: Zpravodajství: Evropský parlament [online]. [cit. 2023-10-02]. Dostupné online: [Jak zmírnit změny klimatu: řešení EU | Témata | Evropský parlament \(europa.eu\)](https://www.europa.eu/press-room/en/infographic-2023-10-02-jak-zmirnit-zmeny-klimatu-reseni-eu)

[28] **BABU, Ponnivalavan, et al.** A review of the hydrate based gas separation (HBGS) process for carbon dioxide pre-combustion capture. *Energy*, 2015, 85: 261-279. [cit. 2023-10-15]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.03.103>

[29] **OZTURK, Merve; DINCER, Ibrahim.** A comprehensive review on power-to-gas with hydrogen options for cleaner applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46.62: 31511-31522. [cit. 2024-01-19]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.066>

[30] **BAILERA, Manuel, et al.** Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO<sub>2</sub>. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 69: 292-312. [cit. 2024-01-20]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.130>

[31] **SUN, Qibei; KANG, Yong Tae.** Review on CO<sub>2</sub> hydrate formation/dissociation and its cold energy application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 62: 478-494. [cit. 2024-05-28]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.062>

- [32] **SCHAAF, T., Grünig, J., Schuster, M.R. et al.** Methanation of CO<sub>2</sub> – storage of renewable energy in a gas distribution system. *Energ Sustain Soc* 4, 2 (2014). [cit. 2024-02-02]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1186/s13705-014-0029-1>
- [33] **JIANG, Z., T. XIAO, V. L. KUZNETSOV a P. P. EDWARDS.** Turning carbon dioxide into fuel. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2010, 368(1923), 3343-3364. ISSN 1364-503X. [cit. 2024-02-03]. Dostupné online: <http://www.royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.2010.0119>
- [34] **DASHTI, Hossein; YEW, Leonel Zhehao; LOU, Xia.** Recent advances in gas hydrate-based CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 23: 195-207. Dostupné online: [cit. 2024-05-15]. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.01.033>
- [35] **DIAMOND, Larryn W.; AKINFIEV, Nikolay N.** Solubility of CO<sub>2</sub> in water from – 1.5 to 100 C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling. [cit. 2024-04-05]. *Fluid phase equilibria*, 2003, 208.1-2: 265-290. Dostupné online: [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(03\)00041-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(03)00041-4)
- [36] **FARAJZADEH, Rouhollah, et al.** Mass transfer of CO<sub>2</sub> into water and surfactant solutions. *Petroleum science and technology*, 2007, 25.12: 1493-1511. [cit. 2024-04-05]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1080/10916460701429498>
- [37] **HRNČÍŘ, Matěj,** Návrh nové experimentální trati pro výrobu hydrátů CO<sub>2</sub> pro možné využití v energetice, *České vysoké učení technické v Praze*, 2023, [cit. 2024-05-15]. Dostupné online: [Návrh nové experimentální trati pro výrobu hydrátů CO<sub>2</sub> pro možné využití v energetice \(cvut.cz\)](https://www.cvut.cz/theses/115403)
- [38] **BISHNOI, P. Raj; NATARAJAN, V.** Formation and decomposition of gas hydrates. *Fluid phase equilibria*, 1996, 117.1-2: 168-177. [cit. 2023-12-01]. Dostupné online: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02950-8](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02950-8)
- [39] **REGO DE VASCONCELOS, Bruna; LAVOIE, Jean-Michel.** Recent advances in power-to-X technology for the production of fuels and chemicals. *Frontiers in chemistry*, 2019, 7: 454241. [cit. 2024-03-15]. Dostupné online: <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00392>
- [40] **WULF, Christina; ZAPP, Petra; SCHREIBER, Andrea.** Review of power-to-X demonstration projects in Europe. *Frontiers in Energy Research*, 2020, 8: 191. [cit. 2024-05-21]. Dostupné online: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00191>
- [41] **RÖNSCH, Stefan, et al.** Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel*, 2016, 166: 276-296. [cit. 2024-05-21]. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>
- [42] **UEMURA, Yuta; KAWASAKI, Toshiyuki; OBARA, Shin'ya.** Analysis of the performance of an electricity generation system using the CO<sub>2</sub> hydrate formation and

dissociation process for heat recover. *Energy*, 2021, 218: 119412. [cit. 2024-05-21].

Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119412>

[43] **KIM, Jun-Sik, et al.** Performance of catalytic reactors for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons. *Catalysis Today*, 2006, 115.1-4: 228-234. [cit. 2024-05-01].

Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.038>

[44] **MIKOŁAJCZYK Michał**, The experimental study of the CO<sub>2</sub> hydrates formation, České vysoké učení technické v Praze, 2021, [cit. 2024-05-27]. Dostupné online: <http://hdl.handle.net/10467/113799>

[45] **NOVÁK Jan**, Výhřevnosti paliv - TZB-info, [cit. 2023-11-10]. Dostupné online: <https://vytapani.tzb-info.cz/tabulky-a-vypocty/11-vyhrevnosti-paliv>

[46] Gas Hydrates, National Energy Technology Laboratory [cit. 1014-01-06].

Dostupné online: [Gas Hydrates | netl.doe.gov](https://www.netl.doe.gov/gas-hydrates)

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Hydráty vyrobené na FS CVUT [18] .....	16
Obrázek 2: Hydráty zemního plynu vyjmuté z mořského dna [46] .....	16
Obrázek 3: Struktury hydrátů plynů [31] .....	17
Obrázek 4: Fázový diagram CO <sub>2</sub> + voda [19].....	19
Obrázek 5: P–T-x diagram znázorňující vybrané izoplety rozpustnosti xCO <sub>2</sub> (l) mezi 0,25 a 4 mol%, Metastabilní izoplety a fázové hranice v oblasti existence hydrátů jsou zobrazeny přerušovaně [35] .....	21
Obrázek 6: Vývoj koncentračního profilu CO <sub>2</sub> ve vodě v čase s počátečním tlakem 10,1 bar. Koncentrace c <sub>max</sub> (červená) a c <sub>min</sub> (modrá) jsou vyjádřeny v mol/m <sup>3</sup> [36] .....	21
Obrázek 7: Formační/disociační energie hydrátů CO <sub>2</sub> [11] .....	22
Obrázek 9: Naleziště hydrátů metanu [6].....	23
Obrázek 8: Typy ložisek hydrátu metanu [10].....	23
Obrázek 10: Reaktor STR [7] .....	24
Obrázek 11: Laboratorní měřítko STR [16].....	24
Obrázek 12: Schéma a fotografie průběhu tvorby hydrátu v BCR [12].....	25
Obrázek 13: Povrchový krystalizátor od Haneimanna a spol. [13].....	26
Obrázek 14: Nákres reaktorů se sprejovým nástřikem vody [16].....	26
Obrázek 15: CJHR reaktor na injektování CO <sub>2</sub> pod hladinu moře [14] .....	27
Obrázek 16: Míchací technologie NetMix [15] .....	28
Obrázek 17: Schéma měřicí trati se spirálovým reaktorem a průběh výroby hydrátů [24] .....	29
Obrázek 18: Experimentálně získané rovnovážné křivky hydrátů CO <sub>2</sub> s různými promotory [20].....	31
Obrázek 19: Maximální množství zachyceného CO <sub>2</sub> na základě struktury [28].....	31
Obrázek 20: Změna struktury hydrátů CO <sub>2</sub> s působením promotoru THF [20].....	32
Obrázek 21: 3 základní přístupy k zachytu CO <sub>2</sub> [25].....	35
Obrázek 22: Proces pre-combustion HBGS CO <sub>2</sub> [28] .....	36
Obrázek 23: Hybridní vícestupňový proces post-combustion HBGS [23] .....	36
Obrázek 24: Ukládání CO <sub>2</sub> pod mořským dnem [6] .....	38
Obrázek 25: Ilustrační obrázky výměny hydrátů CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> v podmořském ložisku. [10] .....	39
Obrázek 26: Schéma technologií Power to X [40].....	40
Obrázek 27: Projekt Haru Oni [renewablesnow.com] .....	42
Obrázek 28: ETOGAS-Zařízení katalytické metanizace [41].....	43
Obrázek 29: Základní typy hydrogenačních reaktorů, A) fixed bed, B) slurry/3 phase, C) fluidized bed [43] .....	45
Obrázek 30: Typy dostupných elektrolyzérů [39].....	46
Obrázek 31: Zjednodušené schéma výrobní linky Power to metanol .....	47
Obrázek 32: Napětí v tlakové nádobě .....	51
Obrázek 33: Geometrie zásobníku na CO <sub>2</sub> A) kapalný B) v hydrátu .....	53
Obrázek 34: Schématický nákres měřicí trati [37].....	57
Obrázek 35: Horní část reaktoru .....	57
Obrázek 36: Měřicí trať .....	57
Obrázek 37: Elektromotor se spojkou.....	61
Obrázek 38: Model míchadla [37] .....	61
Obrázek 39: Snímky vzniku hydrátů CO <sub>2</sub> v nemíchaném reaktoru (interval mezi jednotlivými snímky je 30 s) .....	63
Obrázek 40: Kamerové snímky tvorby hydrátů CO <sub>2</sub> + 1 mol% THF. a) hydráty nevznikají (t=70 min), b) hydráty vznikají (t=71 min).....	67
Obrázek 41: Výsledky našich měření bez promotoru (červená) a s promotorem (modrá) vyznačené ve fázovém diagramu CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O; O=hydráty se tvoří, X=hydráty se netvoří.....	69



Obrázek 42: Odhad rozložení koncentrace CO <sub>2</sub> ve vodě .....	72
---	----

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Některé termodynamické a kinetické promotory a jejich chemické složení.....	30
Tabulka 2: Objem CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> a H <sub>2</sub> v hydrátu sI a v hydrátu sII s 5,6 mol% cyklopentanu .....	49
Tabulka 3: Množství CO <sub>2</sub> vznikající při spalování některých fosilních paliv + jeho objem při zkapalnění a v hydrátech.....	51
Tabulka 4: Množství CO <sub>2</sub> ve spalinách a jeho objem v různých stavech .....	52
Tabulka 5: Porovnání spotřeby materiálu na tlakovou nádobu (zásobník) .....	53
Tabulka 6: Porovnání způsobů akumulace CO <sub>2</sub> .....	55
Tabulka 7: Množství promotoru pro experiment podle vztahu (56), při $V_l=11,85$ l.....	65
Tabulka 8: Přehled provedených měření.....	69
Tabulka 9: Hmotnostní bilance CO <sub>2</sub> v jednotlivých intervalech <b>měření 3</b> .....	70
Tabulka 10: Hmotnostní bilance CO <sub>2</sub> v jednotlivých intervalech <b>měření 4</b> .....	70
Tabulka 11: Hmotnostní bilance CO <sub>2</sub> v jednotlivých intervalech <b>měření 5 (1 mol% THF)</b> ...71	
Tabulka 12: Porovnání množství CO <sub>2</sub> rozpuštěného ve vodě před vznikem hydrátů a přibližným množstvím CO <sub>2</sub> potřebného k nasycení celého objemu vody.....	71
Tabulka 13: Spotřeba CO <sub>2</sub> naměřená v různých fázích měření 3, 4 a 5 .....	71

## Seznam grafů

Graf 1: Průběh sledovaných veličin během měření 1 .....	58
Graf 2: Průběh sledovaných veličin během měření 2 .....	59
Graf 3: Průběh sledovaných veličin během měření 3 .....	61
Graf 4: Průběh sledovaných veličin během měření 4 .....	62
Graf 5: Průběh sledovaných veličin během měření 5 .....	66