

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**BAKALÁŘSKÁ
PRÁCE**

2019

**PAVEL
HÝBEK**



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Hýbek** Jméno: **Pavel** Osobní číslo: **456790**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojni**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav energetiky**
Studijní program: **Strojírenství**
Studijní obor: **Energetika a procesní technika**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Studie možností ukládání CO₂ ve formě hydrátů na dně moří

Název bakalářské práce anglicky:

A STUDY OF CO₂ HYDRATES FOR DEEP OCEAN STORAGE

Pokyny pro vypracování:

Práce bude obsahovat:

1. Rešerše základních vlastností hydrátů CO₂, jejich výskytu, a možnosti jejich využití pro ukládání CO₂.
2. Popis experimentu vzniku hydrátů a jeho vyhodnocení pro různé salinity vody.
3. Koncepční návrh demonstrační jednotky pro výrobu hydrátů CO₂.

Seznam doporučené literatury:

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: **18.04.2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **05.06.2019**

Platnost zadání bakalářské práce: **31.12.2020**

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

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

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

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

29.4.2019
Datum převzetí zadání

[Signature]
Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že tuto bakalářskou práci „Studie možností ukládání CO₂ ve formě hydrátů na dně moří“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího práce Ing. Ondřeje Bartoše, Ph.D..

V Praze dne 5.6. 2019

.....

Anotační list

Jméno autora:	Pavel Hýbek
Název DP:	Studie možností ukládání CO ₂ ve formě hydrátů na dně moří
Anglický název:	A STUDY OF CO ₂ HYDRATES FOR DEEP OCEAN STORAGE
Akademický rok:	2018/2019
Ústav/Odbor:	Ústav energetiky/Energetika a procesní technika
Vedoucí DP:	Ing. Ondřej Bartoš, Ph.D.
Bibliografické údaje:	Počet stran: 39 Počet obrázků: 39 Počet tabulek: 2 Počet příloh: 0
Klíčová slova:	CO ₂ hydrát, ukládání a zachytávání CO ₂
Keywords:	CO ₂ hydrate, carbon capture and storage
Anotace:	Práce se zabývá studiem hydrátů plynu a hlavně CO ₂ . Experimentálně jsem zjistil možnosti tvorby hydrátů ve slané i sladké vodě. Následně jsem provedl koncepční návrh demonstrační jednotky pro výrobu hydrátů CO ₂ a tratě pro jeho přepravu.
Abstract:	This work deals with gas and mainly CO ₂ hydrates. Experimentally I found out possibilities of hydrate formation in salt and normal water. Subsequently, I made a conceptual design of a demonstration unit for the production of CO ₂ hydrates and lines for its transport.

Poděkování

Chtěl bych poděkovat Ing. Ondřeji Bartošovi, Ph.D. za odborné vedení této bakalářské práce, cenné rady a věnovaný čas.

Obsah

1. Úvod.....	3
2. Základní informace o hydrátech	4
3. Historie.....	5
4. Hydrát metanu.....	5
5. Hydrát CO ₂	6
5.1. Hustota hydrátů.....	9
5.2. Chemická rovnice hydrátu	10
5.3. Výpočtové metody tvorby hydrátů.....	10
5.4. Syntéza hydrátu CO ₂	11
5.5. Ukládání CO ₂ v hlubokých oceánech	12
5.5.1. Meziprodukt	13
5.5.2. Pod vrstvou sedimentu	13
5.5.3. Lodi přepravovaný produkt.....	14
5.5.4. Rizika spojená s ukládáním hydrátů na mořském dně.....	14
6. Experiment.....	15
6.1. Popis zařízení	16
6.2. Popis experimentu	21
6.3. Výsledky měření	22
6.3.1. Tlaková nádoba se sladkou vodou.....	22
6.3.2. Tlaková nádoba se slanou vodou.....	24
6.4. Hodnocení měření	25
7. Návrh tratě na převoz hydrátů do úložiště na dně moře.....	25
7.1. Cílová lokace úložiště	25
7.2. Sběr CO ₂	27
7.3. Varianta 1 - Zachycení CO ₂ a jeho přeprava do místa úložiště	27
7.3.1. Přeprava.....	28
7.4. Varianta 2 – Přeměna CO ₂ na hydráty a jejich přeprava do úložiště.....	30
7.4.1. Přeprava.....	30
7.5. Porovnání variant	32
7.5.1. Výpočet hmotnosti CO ₂ při tlaku 3MPa a 6 °C:	32
7.5.2. Výpočet hmotnosti hydrátů:.....	32
7.5.3. Varianta 1.....	33
7.5.4. Varianta 2.....	33
7.6. Návrhy zařízení na výrobu hydrátů.....	33
7.6.1. Kontinuální zařízení	33
7.6.2. Polokontinuální zařízení.....	34

7.7. Zhodnocení návrhů a zařízení	35
8. Závěr	35
9. Seznam použité literatury:.....	37
10. Seznam obrázků.....	38

1. Úvod

CO₂ je nejznámější skleníkový plyn, jako jednou z alternativ jeho zachytávání a ukládání, bylo navrženo jeho izolování a uložení ve formě hydrátů v hlubokých mořích. Bylo vytvořeno několik studií interakce mezi CO₂ a mořskou vodou v laboratořích i v přirozeném prostředí. Vyšetřování vlastností hydrátu CO₂ a reakční kinetiky v laboratoři i v námořních podmínkách, je důležité právě kvůli případnému rozsáhlému ukládání CO₂ v hlubokých oceánech, kde se hydrát CO₂ snadno vytváří na rozhraní CO₂ kapalina-mořská voda. Musí se však najít spolehlivá, reprodukovatelná a účinná metoda pro syntézu hydrátu CO₂, aby vzniklo dostatek dobře charakterizovaných vzorků pro zkoumání míry rozpouštění hydrátů CO₂ v hlubokém oceánském prostředí. [2]

Účelem této práce by mělo být právě toto pozorování tvorby hydrátů v laboratorních podmínkách, jak ve sladké, tak i ve slané vodě. Zjistit, zda je vůbec možné vyrábět spolehlivě hydráty za použití slané vody, následně navrhnout trať pro přepravu hydrátů do cílových skladovacích oblastí a vytvořit koncepční návrh zařízení pro jejich průmyslovou výrobu.

2. Základní informace o hydrátech

Hydráty jsou pevné krystalické látky, které vznikají při kontaktu kapalně vody s malými hydrofobními molekulami plynu, jako jsou například metan, etan, sulfan nebo oxid uhličitý za specifického tlaku a teploty. Pevné hydráty se běžně vyskytují v přírodě ve dvou typech:

- 1) v regionech, kde je trvale zmrzlá půda a převládá teplota pod bodem mrazu,
- 2) pod mořským dnem v hloubkách okolo 500m, kde převládají vysoké tlaky [8]

Objem plynu v těchto lokalitách je odhadován na 10^{15} m^3 zemního plynu. Tento plyn by mohl v budoucnu představovat zdroj energie. V průmyslu mohou hydráty způsobovat vážné provozní problémy, například ucpání či poškození potrubí. V potrubí či tlakových nádobách hydráty vznikají za specifických podmínek, nízké teplotě, vysokému tlaku a třetí nezbytnou podmínkou je přítomnost kapalně vody v systému. Vznik a růst hydrátů je kromě množství vody determinován také přítomností úsad a nečistot, které zvyšují možnost vzniku hydrátů. Kritickým místem, kde mohou hydráty vznikat, je škrcení (redukce tlaku) plynu, kde v důsledku Joule – Thomsonova efektu při expanzi plynu dochází ke snížení teploty. Oxid uhličitý vytváří s vodou hydráty za vyšších teplot a nižších tlaků než je tomu zemního plynu. Hydráty plynu se skládají z molekul vody a molekul plynu. Mřížka hydrátů je tvořena vodíkovými vazbami (z molekul vody) do podoby komůrek (kavit), které jsou stabilizovány začleněním malých molekul plynů. Hydráty plynu vytvářejí tři krystalové struktury, krychlovou strukturu I (sl), krychlovou strukturu II (sII) nebo hexagonální strukturu (sH). Struktura H je méně běžná. Nejjednodušší struktura je sl, která se skládá ze 46 molekul vody. Struktura sl je tvořena dvěma malými sférickými kavitami s dvanácti pentagonálními stěnami, dále šesti velkými kavitami se dvěma hexagonálními stěnami a dvanácti pentagonálními stěnami. Je obsazována metanem, oxidem uhličitým a sulfanem v případě malých kavit. V případě velkých kavit je obsazována etanem. Struktura sII se skládá ze 136 molekul vody. Je tvořena šestnácti malými kavitami s dvanácti pentagonálními stěnami, dále osmi velkými kavitami s dvanácti pentagonálními a čtyřmi hexagonálními stěnami. Všechny jsou umístěny ve sférickém modelu. Je obsazována dusíkem, který obsazuje jak malé, tak i velké kavity. Dále je obsazována propanem a isobutanem. Tyto molekuly tvoří pouze velké kavity. Typ H je tvořen 34 molekulami vody. Je tvořen malými komůrkami, ale

jsou známy i příklady, kdy je Typ H tvořen velkými komůrkami. Typ H vytváří hydráty 2-methylbutanu, 2,2-dimethylbutanu, metylcyklohexanu, cyklohexanu. [8]

3. Historie

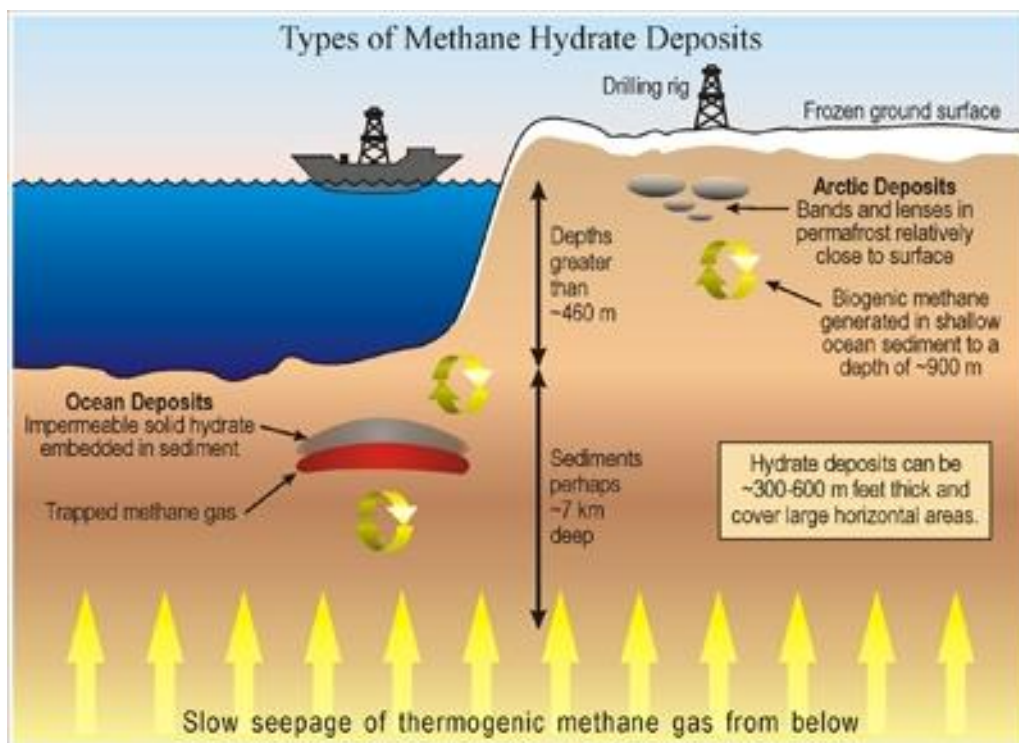
První dokument o hydrátech vznikl již v roce 1811, kdy sir Humprey Davy všiml, že mohou působit velké problémy na potrubních systémech a armaturách. [8]

Poprvé se hydráty staly předmětem výzkumu v roce 1934, kdy byly nacházeny tuhé sloučeniny v potrubí přepravujícím plyn, připomínající sníh nebo led. Tyto sloučeniny byly však tvořeny metanem, etanem, propanem a isobutanem za přítomnosti vody při zvýšených tlacích a teplotách. Od té doby se výzkum zaměřoval především na zabránění tvorbě hydrátů. První využití hydrátů bylo v roce 1941, kdy vzniklo zařízení pro výrobu ledu pomocí oxidu uhličitého za účelem chlazení potravin. Oxid uhličitý se zde uvolní při rozpuštění hydrátů a nahradí tak přítomný kyslík, což má pozitivní vliv na trvanlivost potravin. Dnes se hydráty také používají při přípravě „zmrzlých“ sycených nápojů. [9]

4. Hydrát metanu

Hydrát metanu ($\text{CH}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$) je krychlová mřížka ledu ve které jsou zachyceny molekuly metanu, který je hlavní složkou zemního plynu. Je stabilní při nízkých teplotách a vysokém tlaku. Ložiska hydrátů mohou mít tloušťku až několik stovek metrů a obecně se vyskytují pod oceánským podložím a pod Arktickým permafrostem. Metan, který tvoří hydráty může být vytvořený biologickou aktivitou v sedimentech nebo geologickými procesy hluboko v zemi. [1]

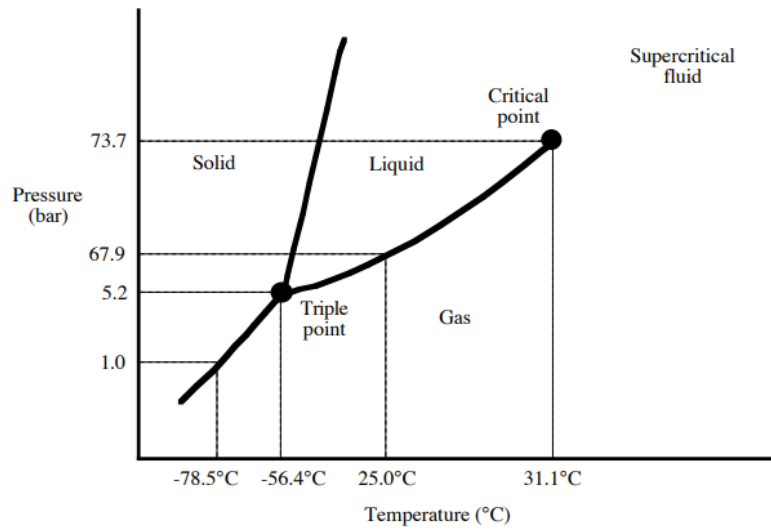
Zatímco globální odhady se značně liší tak energetický obsah metanu, který se vyskytuje ve formě hydrátu, je přesto obrovský, případně překračuje kombinovaný energetický obsah všech ostatních známých fosilních paliv. Avšak budoucí objemy výroby jsou spekulativní, protože získávání metanu z hydrátu bylo zatím zdokumentována jen málo. [1]



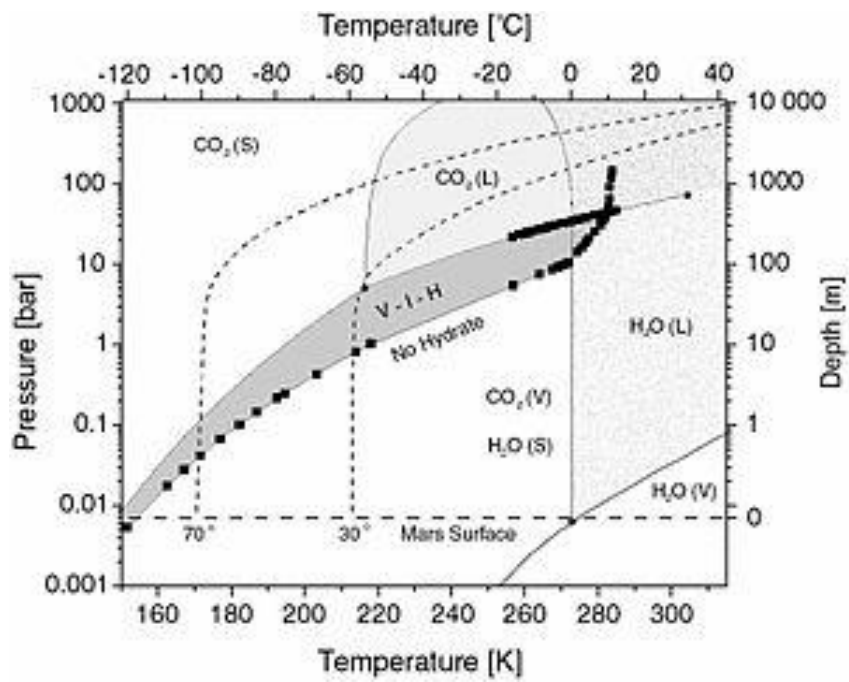
Obrázek 1: Typy ložisek hydrátů manu [1]

5. Hydrát CO₂

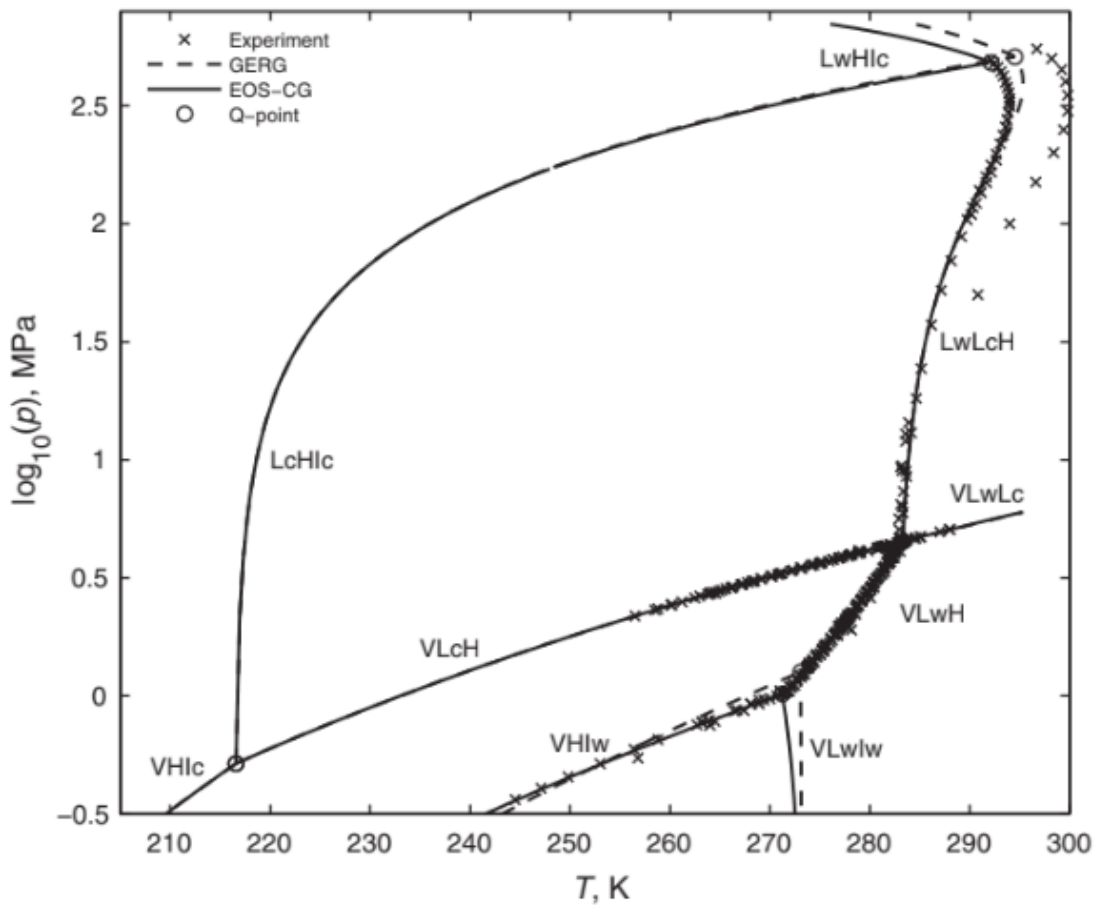
Hydrát CO₂, CO₂·nH₂O (n ≥ 5.75), je „sněhová“ krystalická látka složená z ledové vody a oxidu uhličitého. Patří mezi nestechiometrické sloučeniny, ve kterých jsou vodíkové molekuly vody uspořádány v ledovém prostředí utvářející mnohostěnné dutiny obsazené hostujícími molekulami s vhodnou velikostí. CO₂ hydrát krystalizuje v jedné ze dvou krychlových struktur (struktura 1, s1), ve které jedna buňka obsahuje 46 molekul H₂O a až 8 molekul CO₂ obsazující malé (pentagonální) i velké (až čtrnáctistěnné) dutiny v poměru 1:3. Hydrát CO₂ je stabilní v rozsahu zvýšeného tlaku a nízkých teplot. Tvorba hydrátu CO₂ z ledu byla pozorována opticky a pro jeho umělou výrobu bylo prostudováno více technik. Například laserová difrakce, neutronová difrakce a další. Tyto studie ukazují, že CO₂ zaujímá obě dutiny v hydrátové struktuře s1. Má téměř plnou obsazenost větších dutin a variabilní obsazenost malých dutin, v závislosti na podmínkách syntézy. V přirozeně vyskytujících se hydrátech je typicky hlavní "hostující" molekulou metan s různými kondenzovanými alkany a anorganickými plyny, jako je N₂, H₂S a CO₂ přítomné jako další složky. [2]



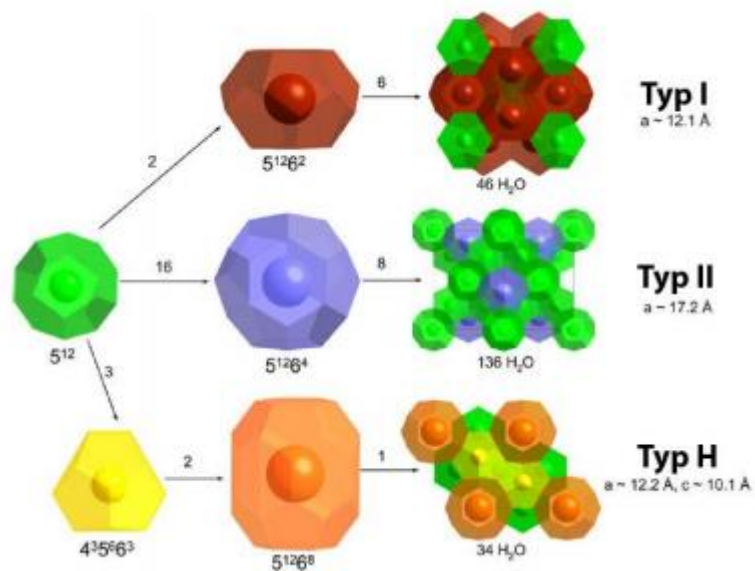
Obrázek 2: CO₂ fázový diagram [16]



Obrázek 3: Fázový diagram hydrátu CO₂ [5]



Obrázek 4: H₂O + CO₂ systém může existovat až v 6 fázích: pára (V), nasycená voda (Lw), kapalný CO₂ (Lc), led (Iw), suchý led (Ic), hydráty (H) [15]



Obrázek 5: Různé struktury hydrátů [8]

5.1. Hustota hydrátů

Hustota hydrátů je přímo závislá na frakční obsazenosti dutiny hydrátu. S hodnotami pro tuto frakční obsazenost a podrobnými informacemi o „buňce“ hydrátu, se dá spočítat jeho hustota. Ta se pohybuje od 1054 do 1150 kg/m³. Doporučená hodnota hustoty hydrátu je 1112 kg/m³. Obsah plynu v hydrátu vyrobeném v průmyslovém procesu se předpokládá přibližně 150 Sm³/m³, odpovídající koncentraci CO₂ 12,41 mol%. Když převedeme plynovou koncentraci 12,41 mol% na „čistou“ hustotu hydrátu, vyjde nám číslo 1072 kg/m³. To je o něco nižší hodnota, než je doporučena pro průmyslovou výrobu hydrátu. Při výrobě ze systému na bázi vody však musí být hydráty odděleny od vodné fáze před zmrazením. Na základě zkušeností je známo, že se jedná o náročný krok v procesu a musí to být předpokládána přítomnost vody po separaci. Minimální obsah zbylé vody je 10wt% [3]

Výsledná hustota:

$$\frac{m_{\text{led}} + m_{\text{hyd}}}{V_{\text{led}} + V_{\text{hyd}}} = 1052 \text{ kg/m}^3$$

$$V_{\text{hyd}} = \frac{1}{150} \text{ m}^3/\text{Sm}^3$$

$$m_{\text{hyd}} = \frac{1}{150} * 1072 = 7,146 \text{ kg/Sm}^3$$

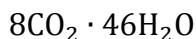
$$m_{\text{led}} = 0,794 \text{ kg/Sm}^3$$

$$V_{\text{led}} = \frac{0,794}{900} = 0,0008822 \text{ m}^3/\text{Sm}^3 \text{ [3]}$$

Sm³ je tzv. standartní metr krychlový, při teplotě 20 °C a tlaku 101 325 Pa. [14]

5.2. Chemická rovnice hydrátu

Když jsou ve struktuře hydrátu zaplněny všechny dutiny, tak chemická rovnice vypadá takto:



To znamená, že každý mol hydrátu obsahuje 8 molů CO_2 , což je poměrně výhodné z hlediska objemového množství CO_2 , který se „vejde“ do stejného objemu hydrátů ($\frac{1}{150} \text{ m}^3/\text{Sm}^3$) [9]

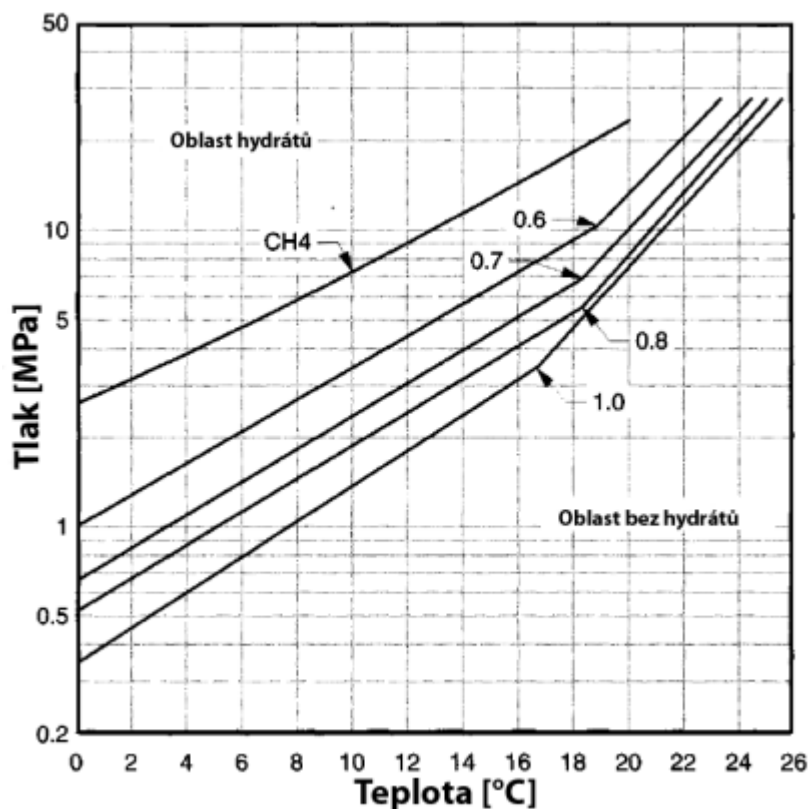
5.3. Výpočtové metody tvorby hydrátů

Výpočtové metody se obecně dělí na metody využívající složitější algoritmy vycházející z fázové rovnováhy (chemických potenciálů) a jednodušší metody vycházející z třífázové rovnováhy (kapalná voda – hydrát – vodní pára). Metod pro stanovení počátku tvorby hydrátů je mnoho. Mezi nejjednodušší metodu patří stanovení na základě hutnoty plynu. Výhodou této metody je její jednoduchost zahrnující pouze graf. V grafu je vynesena závislost tlaku na teplotě. Jako třetí parametr je hutnota plynu. Tu lze spočítat snadno na základě složení plynu. Nevýhodou této metody je její nepřesnost oproti experimentálním výsledkům. [8]

Další metodou je sestavení rovnováhy na základě fázových diagramů pro vodu – uhlovodík a CO_2 . Tyto diagramy se značně liší od normálních fázových diagramů uhlovodíků hlavně kvůli spojení vodíkových a uhlovodíkových vazeb. Tato metoda je založena na rovnici:

$$P = \exp\left(a + \frac{b}{T}\right)$$

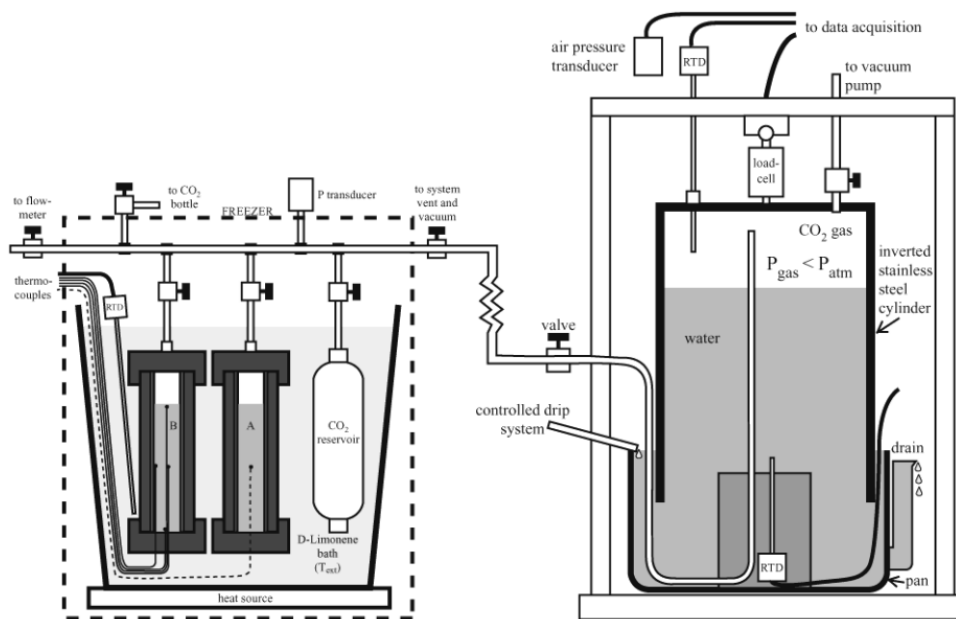
kde P je absolutní tlak [kPa], T je teplota [K], a a b jsou konstanty. [8]



Obrázek 6: Graf hutnoty plynu [8]

5.4. Syntéza hydrátu CO₂

Struktura I hydrátu CO₂ byla syntetizována počínaje kapalným CO₂ a ledu za použití metodiky pro syntézu čistého CH₄ hydrátu a také dvoufázového procesu syntézy hydrátu CO₂. Jsou použity dvě tlakové nádoby: nádoba A (buď nemá termočlánky nebo pouze jeden středový) a nádoba B (má čtyři vnitřní termočlánky) (obr. 3). Tlakové nádoby byly nejdříve plněny při teplotách blízcích se 250 K s 26 g H₂O semenného ledu o zrnitosti 180-250 μm a nominální mezikrystalové pórovitost 52%. Deuterové vzorky byly vyrobeny z 29 g D₂O semenného ledu a stejné zrnitosti o nominální mezikrystalové pórovitosti 56%. Nádoby jsou potom umístěny do tekuté lázně umístěné v mrazáku. Po odstranění vzduchu z nádob, byly nejprve naplněny studeným plynným CO₂ ze zásobníku a pak se pomalu natlakují kapalným CO₂ s teplotou místnosti z velké láhve. Nádoby se plní při tlaku 6 MPa po dobu asi 30 minut. Než začne syntézní cyklus, při kterém se tvoří hydráty, musí nádoby dosáhnout tepelné rovnováhy s okolní vanou. [2]



Obrázek 7: Schematický náčrt zařízení pro syntézu zobrazující tlakové nádoby s vnitřním uspořádáním termočlánků, zásobníkem CO₂ a jejich ponořením do lázně. [4]

5.5. Ukládání CO₂ v hlubokých oceánech

Při podmínkách, které převládají v hlubokých oceánech, je kapalný CO₂ hustší než mořská voda. Proto by mohly existovat „bazény“ CO₂, které by vyplňovaly jakékoliv nízké body na mořském dně. Avšak kapalný CO₂ v kontaktu s mořskou vodou, kvůli jeho vysoké koncentraci a nízké teplotě, má tendenci vytvářet CO₂ hydráty. Tento jev byl pozorován ve velmi malém měřítku a je rovněž předvídatelný z chemických a fyzikálních vlastností CO₂ hydrátů. Dále je známo, že CO₂ hydráty jsou hustší než mořská voda i CO₂ a měly by klesnout na dno kapalného CO₂ „bazénu“. Toto předpokládané chování vedlo k tomu, že se začalo přemýšlet o tom, že by CO₂ hydráty mohly být použity pro dlouhodobé ukládání CO₂ na hluboká dna oceánů. [3]

Jedna důležitá vlastnost CO₂ hydrátů, která stojí za zmínku, je právě že jejich hustota je větší než hustota mořské vody ve všech hloubkách, což znamená, že hydrát klesá. Pevný CO₂ má také tuto výhodu. Další prostředky pro přepravu CO₂ do hlubokého oceánu jako kapalinu nebo plyn vyžadují, aby byl CO₂ fyzicky směřován do místa uvolnění v několika tisících metrech hloubky. To není jednoduchá záležitost, ať už z nákladových nebo logistických hledisek. Dalším atributem hydrátu CO₂ ve srovnání s čistým CO₂ je poměrně

snadná doprava. Látka je metastabilní a může se v zásadě pohybovat na lodi, která má příslušné chlazení. Kapalný CO₂ se naopak musí pohybovat v tlakových cisternách, které jsou drahé a omezené velikosti. Pevný CO₂ by mohl být lépe dostupný pro dopravu, ale bude vyžadovat určité chlazení a je více nákladné a energeticky náročné ho vyrobit. [4]

Máme tedy 3 potenciální způsoby ukládání CO₂ pomocí hydrátů:

- 1) Jako meziprodukt, který může ovlivnit způsob rozptýlení CO₂ v oceánu
- 2) Skladování pod vrstvou sedimentu
- 3) Jako lodí přepravovaný produkt z pobřeží do hlubinného úložiště [3]

5.5.1. Meziprodukt

CO₂ by zde musel být přiváděn do studené mořské vody s velkým parciálním tlakem. Jak již víme, hydrát CO₂ je stabilní pouze při nízkých teplotách (menší než 11 °C) a vysokém tlaku. Typická teplota mořského dna při hloubce nižší než 3000 m je 2-4 °C a parciální tlak CO₂ se zde pohybuje okolo 18-20 barů. To jsou vhodné podmínky, pokud se bude vstříkovat dostatečné množství CO₂. Tekutý CO₂ má při této teplotě vyšší parciální tlak (kolem 35-40 barů), takže hydrát se utvoří téměř okamžitě na rozhraní kapalina - CO₂ / voda. Při tuhé hydrátové formě je hlavní účinek velmi zpomalen procesem rozpouštění. Naproti tomu ve velkých otevřených bazénech by hydrát klesl dolů a tak by znovu vystavil rozhraní kapalina - CO₂ / voda. Je třeba poznamenat, že kapalný CO₂ je lehčí než mořská voda až do hloubky asi 2750 metrů, pod níž stlačitelnost vede k tomu, že je těžší a má tedy tendenci ležet v bazénech na mořském dně.

V případě malých kapiček plynu nebo kapaliny se může vytvořit stabilnější pevný film. Nicméně toto má pouze krátký vliv na zpomalení rozpouštění CO₂ ve vodě. [3]

5.5.2. Pod vrstvou sedimentu

Pro stabilizaci CO₂ hydrátů v hlubokém oceánu je zapotřebí tlaku asi 20 barů. Rozpustnost CO₂ ve vodě se rovná rovnováze koncentraci asi 4% hmotn. Můžeme očekávat, že obecný oběh mořské vody způsobí rychlé zředění a snížení místních úrovní CO₂. Je tedy zřejmé, že hydráty CO₂ by mohly být dlouhodobě skladovány pouze pokud jsou pohřbeny pod dostatečně velkou vrstvou sedimentu k zabránění okamžité migrace CO₂ uvolněného rozkladem. Pod mořským podložím se také nachází hydráty metanu. Z důvodu

geotermálního gradientu jsou stabilní jen do omezené hloubky (několik set metrů) v sedimentech. V otevřeném oceánu neexistuje žádná koncentrace metanu k stabilizaci hydrátů, proto se v něm nenachází, pokud nad nimi není vrstva sedimentu o min. velikosti 100 m. (Výjimkou jsou izolované usazeniny kolem průsaků zemního plynu, kde koncentrace metanu dostatečná k tvorbě hydrátů.) Hydrát metanu je na rozdíl od hydrátů CO₂ lehčí než voda a tak by bez nadloží vzlétl nahoru. S tímto způsobem ukládání hydrátů CO₂ se však moc nepočítá, protože přemístění a umístění takové vrstvy nadloží by bylo velmi nepraktické. [3]

5.5.3. Lodí přepravovaný produkt

Čisté hydráty CO₂ mohou teoreticky obsahovat téměř 30% CO₂, zbytek je voda. Takové hydráty jsou metastabilní při atmosférickém tlaku a teplotě mírně pod nulou. To znamená, že mohou být přepravovány hromadně bez stlačování nebo aktivního chlazení. Tudíž by toto mohlo být ekonomicky atraktivní ve srovnání s jinými možnostmi pro přepravu CO₂, které jsou buď jako chlazená kapalina pod tlakem min. 6 barů nebo jako pevná látka pod teplotou sublimace -55 °C. Stejná srovnání byla provedena pro přepravu zemního plynu jako hydrátu. Zde je však méně ekonomicky náročná doprava jako kapaliny v chladírenských tankerech. Hlavním důvodem je, že teoretický obsah metanu v hydrátu je jen okolo 10% a navíc může být metan zkapalněn při atmosférickém tlaku. To znamená, že lodě pro přepravu hydrátu metanu by měly mnohem menší účinnost než u přepravy hydrátu CO₂. [3]

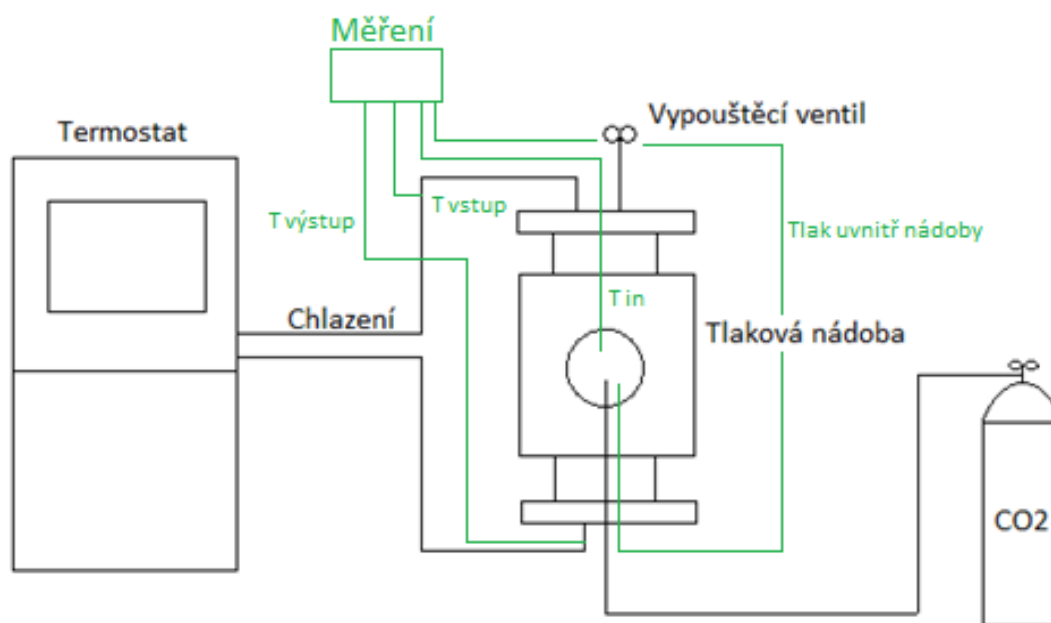
5.5.4. Rizika spojená s ukládáním hydrátů na mořském dně

V zásadě jde o pomalé rozkládání dusivého, mírně toxického plynu. Hlavní dopady na životní prostředí by měly být spojeny s přítomností hydrátů na mořském dně po několik desetiletí, změně pH a koncentrace CO₂ blízko úložiště. Hrubé výpočty naznačují, že lze předpokládat hromadu o průměru 1 nebo 2 km. Musí se počítat i s nějakým rozptýlením materiálu kvůli oceánským proudům a s asymetrickým tvarem hrud. Bude trvat asi deset let než se hromada zvětší na velikost, při které se rychlost dodávání rovná rychlosti rozpouštění; při zastavení projektu by mělo trvat 5-10 let, než hromada zmizí. Další menší

vliv na životní prostředí je ve spotřebě pitné vody při výrobě hydrátů. Tento vliv však může být zmírněn použitím nepitné vody pro jejich tvorbu, není však jisté, zda je to možné. [3]

6. Experiment

V tomto experimentu je hlavním cílem zjistit, zda jdou hydráty vyrábět průmyslově, ať už s použitím sladké nebo slané vody. Určit základní parametry, kterých je třeba dosáhnout při tvorbě hydrátů. To znamená hlavně tlak a teplotu v nádobě, kde se budou hydráty utvářet.



Obrázek 8: Schéma zařízení

6.1. Popis zařízení

Z tlakové láhve pouštíme oxid uhličitý do tlakové nádoby při stálém tlaku přibližně 3 MPa.

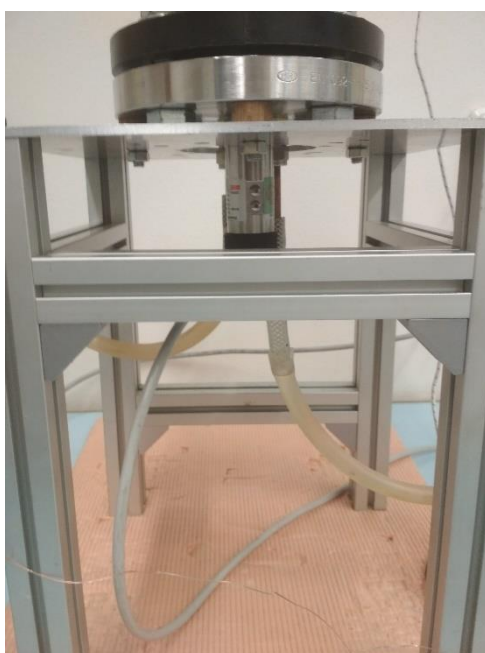


Obrázek 10: Tlaková láhev s CO₂



Obrázek 9: Tlaková nádoba

Tlaková nádoba (obr.8) je z tvárné litiny a vpředu i vzadu je opatřena dvěma borosilikátovými skly o tloušťce 15 mm, aby bylo možné pozorovat tvorbu hydrátů. Nahoře i dole jsou nerezové příruby dotažené čtyřmi šrouby M12. V dolní přírubě (obr.11) je



Obrázek 11: Dolní příruba s tlakoměrem



Obrázek 12: Horní příruba

zabudován tlakoměr a otvor pro hadice na rozvod chladící vody. V horní přírubě (obr. 12) je vypouštěcí ventil, otvor pro hadici, kterou proudí oxid uhličitý a trubka pro umístění teploměru, který měří vnitřní teplotu nádoby. Na bocích tlakové nádoby jsou přivařené trubky s otvory pro hadice, kterými proudí chladící voda. (obr. 14,15) Uvnitř nádoby je umístěno zařízení, díky kterému můžeme zespoda pouštět plyn po jednotlivých bublinkách.



Obrázek 15: Bok tlakové nádoby



Obrázek 14: Bok tlakové nádoby

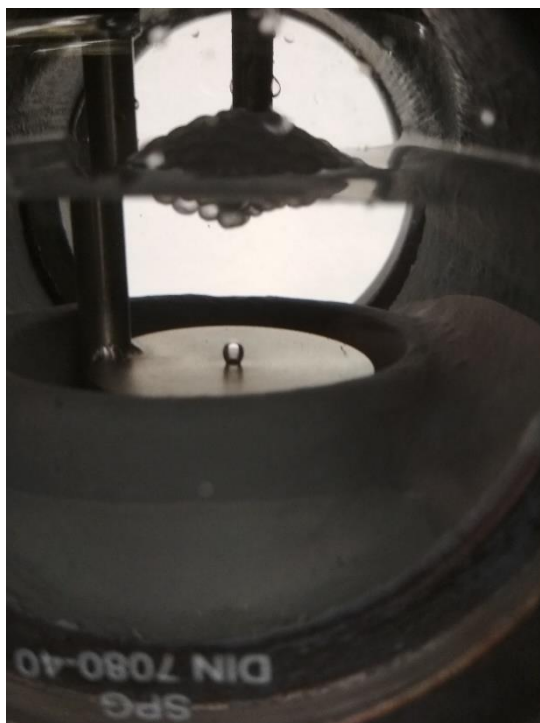


Obrázek 13: Zařízení pro výrobu hydrátů

Pod tímto zařízením se nachází spirála z měděné trubky, kterou také proudí chladicí voda, pro efektivnější ochlazení nádoby.



Obrázek 16: Malým otvorem jsou puštěny bublinky plynu, ze kterých se následně tvoří hydráty, které jsou vidět u hladiny.



Obrázek 17: Bublinka CO_2 a na hladině vytvořené hydráty.

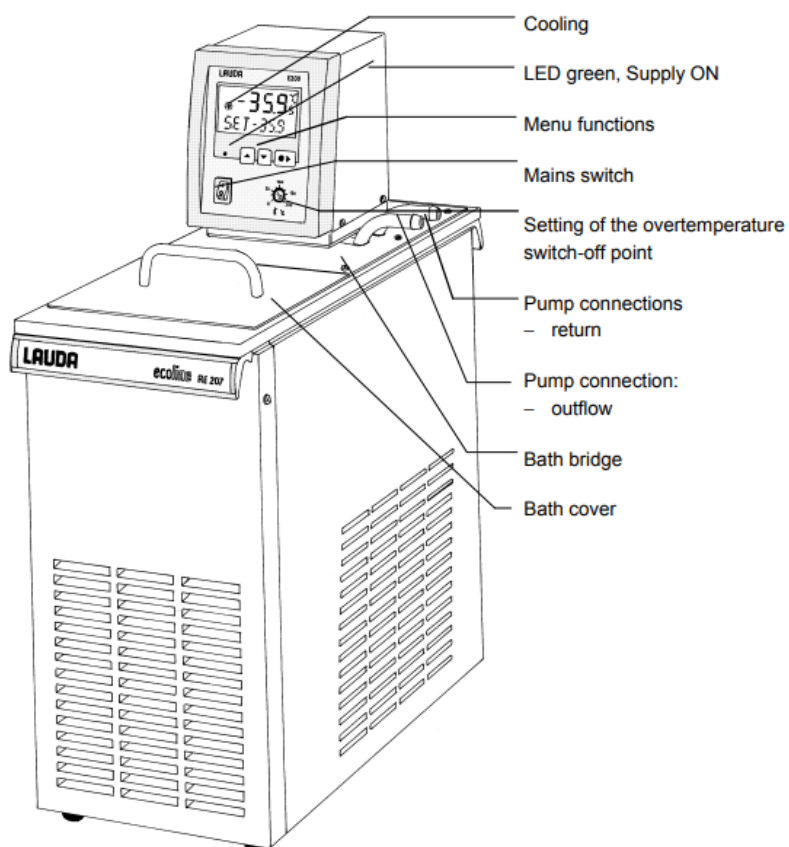


Obrázek 18: Pohled na měděnou spirálu

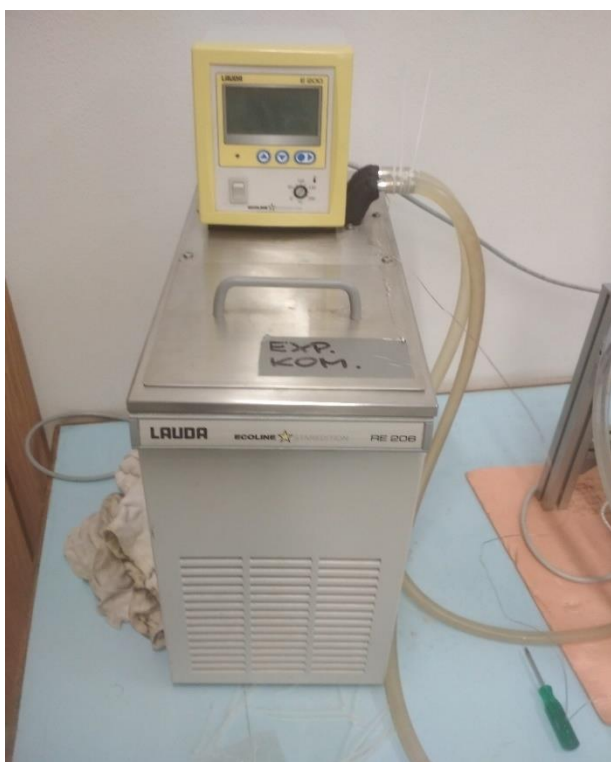


Obrázek 20: Pohled na měděnou spirálu

Chladící voda je chlazená termostatem Lauda Ecoline RE 206. Tento termostat pracuje od teplot -20°C do 200°C . Chladicí výkon má 1,3 kW a maximální průtok chladící vody je 17 l/min. V našem případě chladí vodu z 25°C na 1°C . [6]

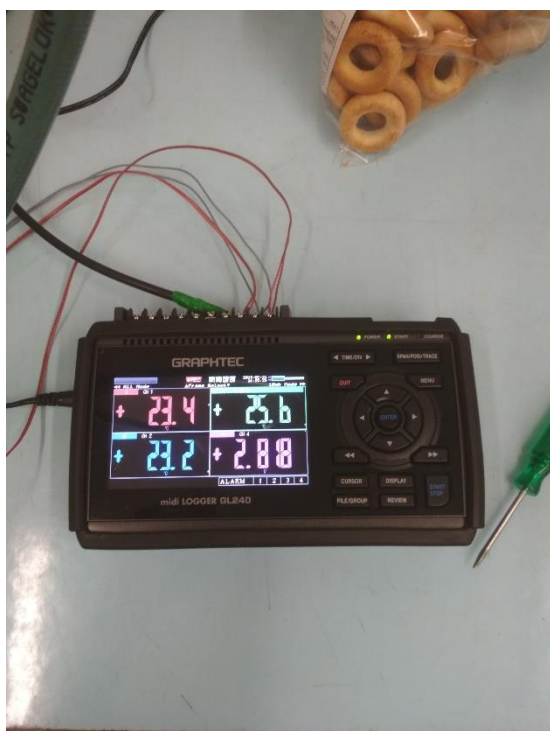


Obrázek 19: Termostat Lauda [6]



Obrázek 22: Termostat Lauda

Měření teploty a tlaku zajišťuje měřicí přístroj Graphtec midi logger GL240. Teplota se měří na třech místech a sice uvnitř tlakové nádoby, na vstupu a na výstupu chladicí vody z tlakové nádoby. Tlak je měřen pouze uvnitř tlakové nádoby. Jeho kompaktní velikost obsahuje izolovaný vstupní systém, který zajišťuje, že signály nejsou poškozeny vstupy do

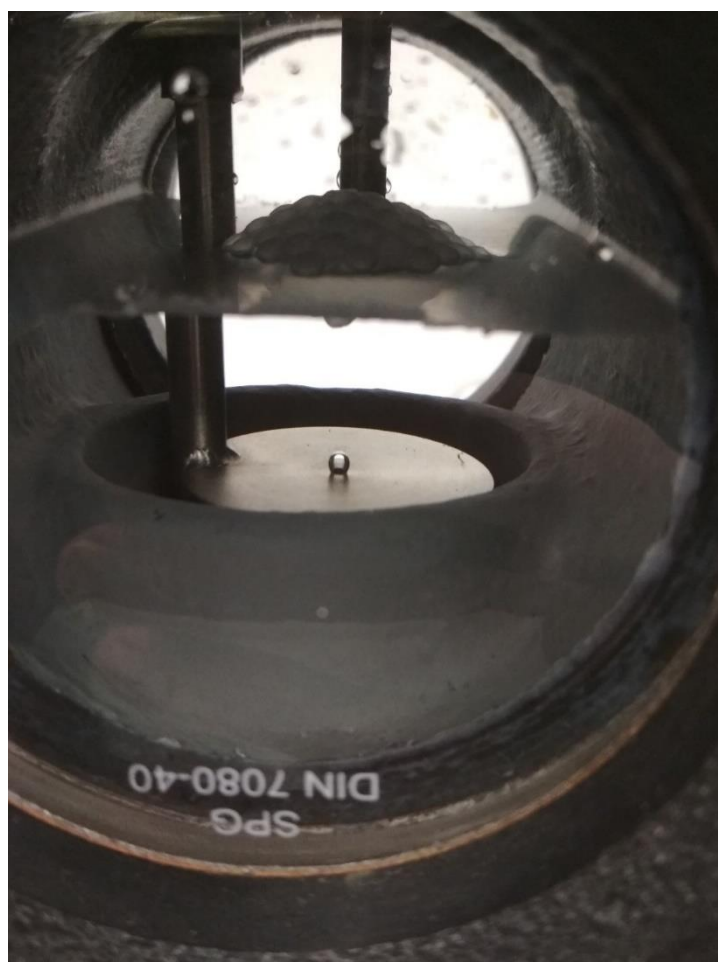


Obrázek 21: Měřicí přístroj Graphtec midi logger GL240

jiných kanálů, čímž se eliminují obavy týkající se zapojení. Víceúčelové vstupy GL240s jsou vhodné pro napěťové, teplotní, vlhkostní, pulzní a logické signály umožňující kombinovaná měření různých jevů, jako je teplota / vlhkost a napětí. [7]

6.2. Popis experimentu

Jak je známo, tak hydráty se začínají tvořit právě při nízkých teplotách a vysokém tlaku, proto těchto podmínek musíme dosáhnout. Z tlakové láhve pouštíme oxid uhličitý do tlakové nádoby při stálém tlaku přibližně 2,9 MPa. V tlakové nádobě je přibližně 0,33 l vody o teplotě 25 °C, při stálém ochlazování pomocí chladící vody musíme dosáhnout co nejnižší teploty, ne nižší než 1 °C z důvodu možnosti záměny hydrátů s ledem. Délka experimentu je závislá právě na době ochlazení vody v nádobě. Pozorováním jsme zjistili, že hydráty se začnou tvořit přibližně 2 hodiny po zahájení experimentu (tento čas závisí hlavně na době



Obrázek 23: Bublinky oxidu uhličitého přeměněné na hydráty

ochlazování nádoby). V určitém momentu se začne na hladině vytvářet tenká vrstvička,

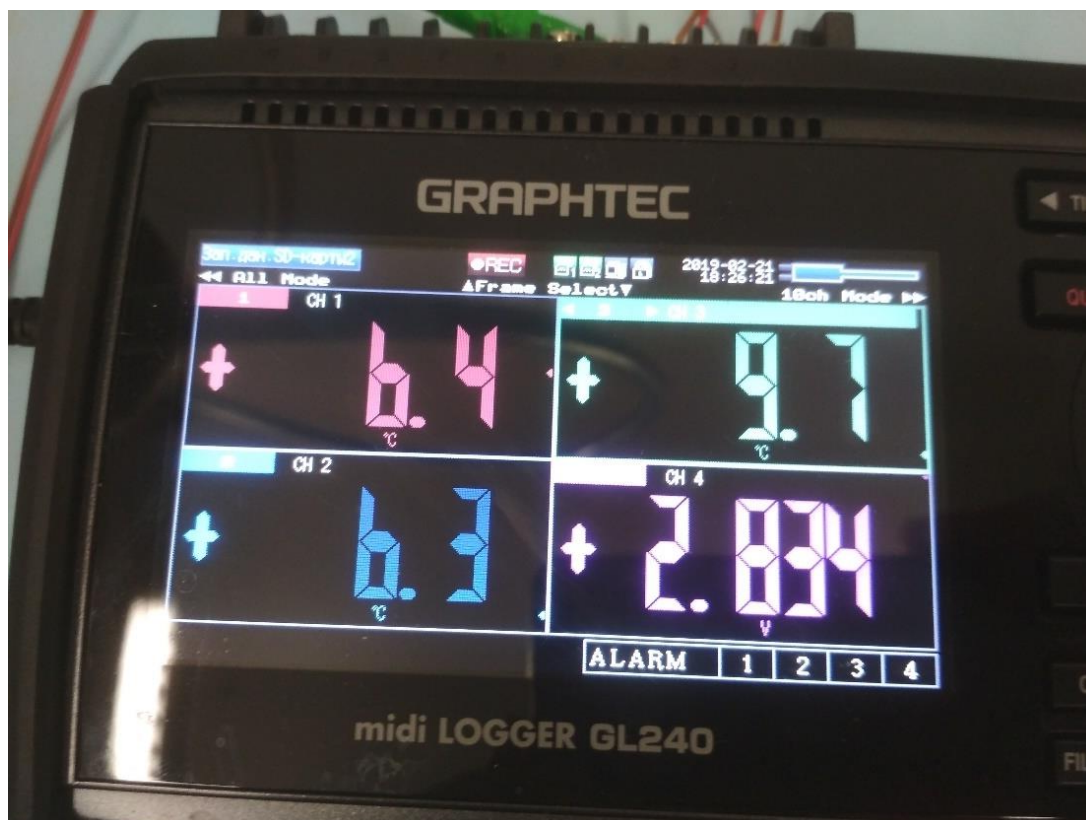
dále sledujeme bublinky plynu, které při dosažení hladiny nemizí, ale mění se na hydráty. V té chvíli začne stoupat tlak, což zatím nedokážeme přesně vysvětlit.

6.3. Výsledky měření

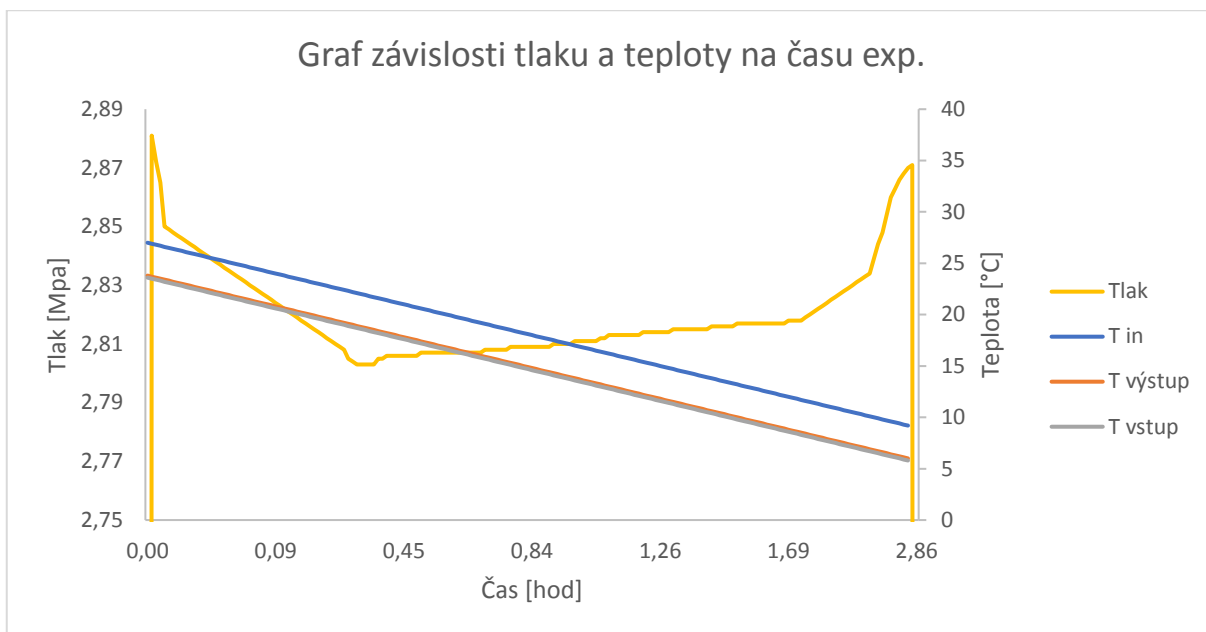
Měření jsme provedli pro 2 varianty, a to se slanou a sladkou vodou v tlakové nádobě. Každé měření proběhlo několikrát, vždy úspěšně.

6.3.1. Tlaková nádoba se sladkou vodou

Počáteční teplota vody 25 °C, počáteční tlak v nádobě 2,9 MPa. Celková doba, než se začaly tvořit hydráty, byla 2 hodiny a 18 minut. Na obrázku č. 22 můžeme vidět hodnoty, které ukazoval měřicí přístroj ve chvíli, kdy se začaly tvořit hydráty. CH1 ukazuje teplotu chladicí vody na výstupu, CH2 teplotu vody na vstupu do tlakové nádoby. CH3 je teplota vody uvnitř tlakové nádoby a CH4 je tlak uvnitř tlakové nádoby. Teplota je ve °C, tlak je v MPa. Na grafu číslo 1 můžeme vidět závislost tlaku v nádobě na teplotě v nádobě. Je vidět, že při teplotě 9,7 °C tlak začne prudce stoupat, to je přesně chvíle, kdy se začínají tvořit hydráty.



Obrázek 24: Hodnoty, kdy se začaly tvořit hydráty, čas 2h 18min



Obrázek 25: Graf č. 1: T_{in} je teplota v nádobě, $T_{výstup}$ je teplota chladící vody na výstupu z nádoby, T_{vstup} je teplota chladící na vstupu do nádoby

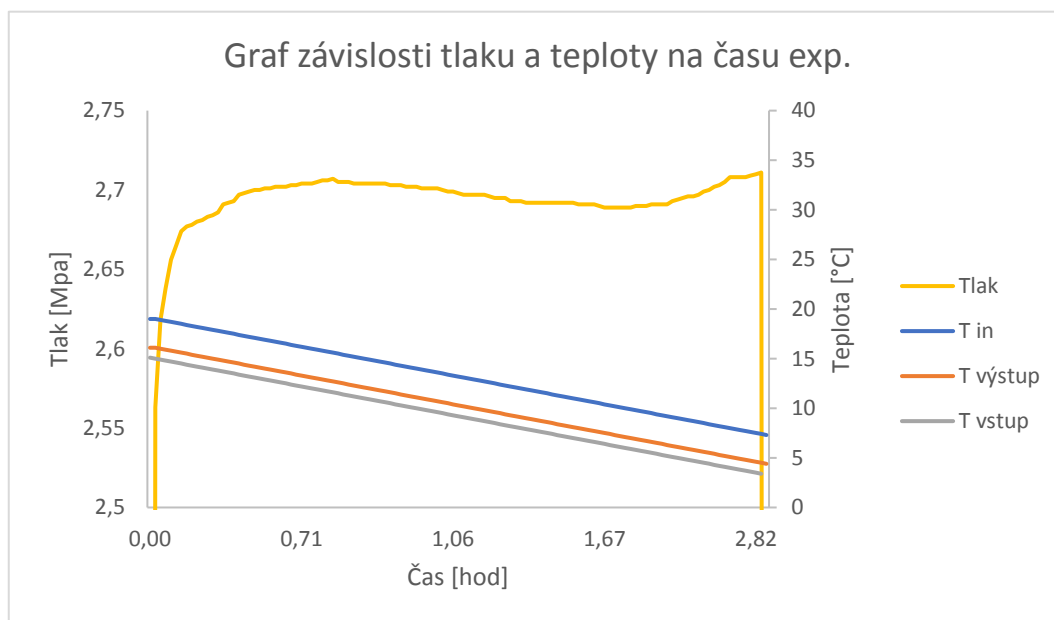
Tabulka č.1: Naměřené hodnoty seřazené dle časové posloupnosti po 15 minutách.

Čas [min]	Tlak [MPa]	T_{in} [°C]	T_{vstup} [°C]	$T_{výstup}$ [°C]
0	0	27	23,7	23,9
15	2,803	23,3	21	21,3
30	2,807	21,1	18,4	18,7
45	2,808	19,1	16,1	16,4
60	2,811	17,1	13,7	14,1
75	2,814	15,3	11,6	11,8
90	2,816	13,5	9,9	10
105	2,819	12	8,3	8,4
120	2,822	10,9	7,3	7,4
135	2,829	10	6,4	6,6
150	2,845	9,4	5,9	6,2
165	2,871	9,2	5,8	6,1

V tabulce můžeme vidět, jak postupně stoupá tlak a klesá teplota až k hodnotám nutným k vytvoření hydrátů.

6.3.2. Tlaková nádoba se slanou vodou

Počáteční teplota vody byla v tomto případě 19 °C, počáteční tlak 2,71 MPa. Celková doba, než se začaly tvořit hydráty CO₂, byla skoro stejná a sice 2 hodiny 35 min. Koncentrace soli ve vodě byla 28 promile. Hydráty se začaly tvořit při teplotě 8,6 °C a tlaku 2,7 MPa.



Obrázek 26: Graf č.2: T in je teplota v nádobě, T výstup je teplota chladící vody na výstupu z nádoby, T vstup je teplota chladící na vstupu do nádoby

Tabulka č.2: Naměřené hodnoty seřazené dle časové posloupnosti po 15 minutách.

Čas [min]	Tlak [Mpa]	T in [°C]	T vstup [°C]	T výstup [°C]
0	0	19	15,1	16,1
15	2,706	15,9	13,2	14,2
30	2,701	13,8	11,3	12,2
45	2,694	12,2	9,4	10,4
60	2,69	10,5	7,9	8,9
75	2,692	9,4	6,9	8
90	2,702	8,2	6	6,8
105	2,707	7,6	5,9	6,6
120	2,706	7,1	5,6	6,5
135	2,699	7	5,3	6,2

V tabulce můžeme vidět, jak postupně stoupá tlak a klesá teplota až k hodnotám nutným k vytvoření hydrátů.

6.4. Hodnocení měření

Jak je vidět, tak hydráty jdou v laboratorních podmínkách vytvořit jak za použití sladké, tak za použití slané vody. V prvním případě jsme je vytvořili při vyšší tlaku a vyšší teplotě, v druhém případě při nižší tlaku i teplotě. Ve slané vodě se hydráty vytvářely o něco pomaleji, zde záleží na její koncentraci. Doba trvání experimentu závisí hlavně na době ochlazení vody na teplotu, při které se hydráty tvoří. Naším hlavní cílem nebylo vytvořit přesnou fyzikální analýzu tvorby hydrátů, ale právě zjistit, zda je možné z průmyslového hlediska je vyrábět, což jsme oběma experimenty potvrdili.

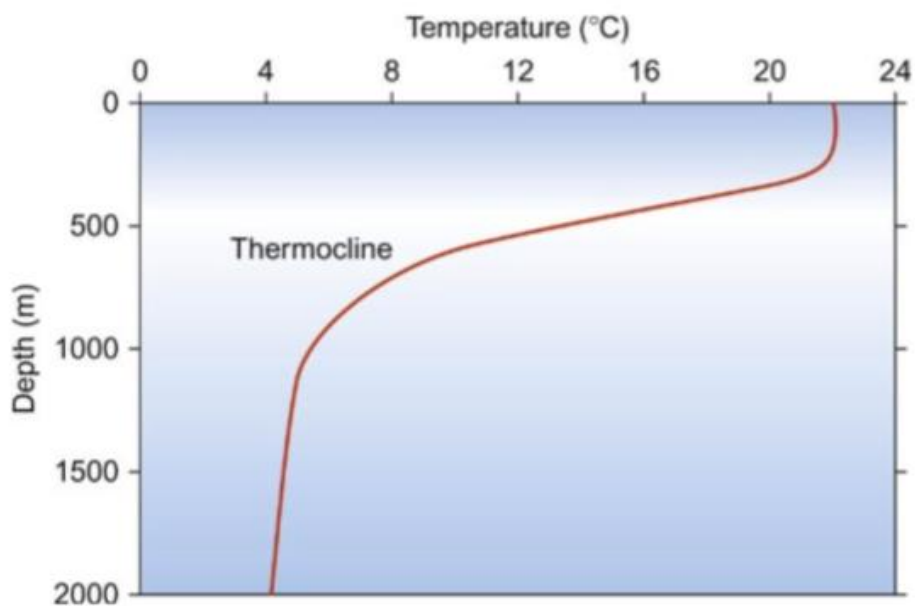
7. Návrh tratě na převoz hydrátů do úložiště na dně moře

Pro tento návrh máme dvě možnosti, jak přepravit hydráty do úložiště. První možností je zachytit oxid uhličitý a následně ho v plynném nebo kapalném stavu přepravit do cílového místa, kde se z něj vyrobí hydrát, který je následně přepraven do úložiště. Druhou možností je hydrát z CO₂ vyrobit v místě zachycení a přepravit ho do úložiště již v této podobě. V této kapitole bychom se podívali na obě možnosti a zvážíme jejich výhody a nevýhody. Dále zde vytvoříme několik koncepčních návrhů na zařízení pro výrobu hydrátů.

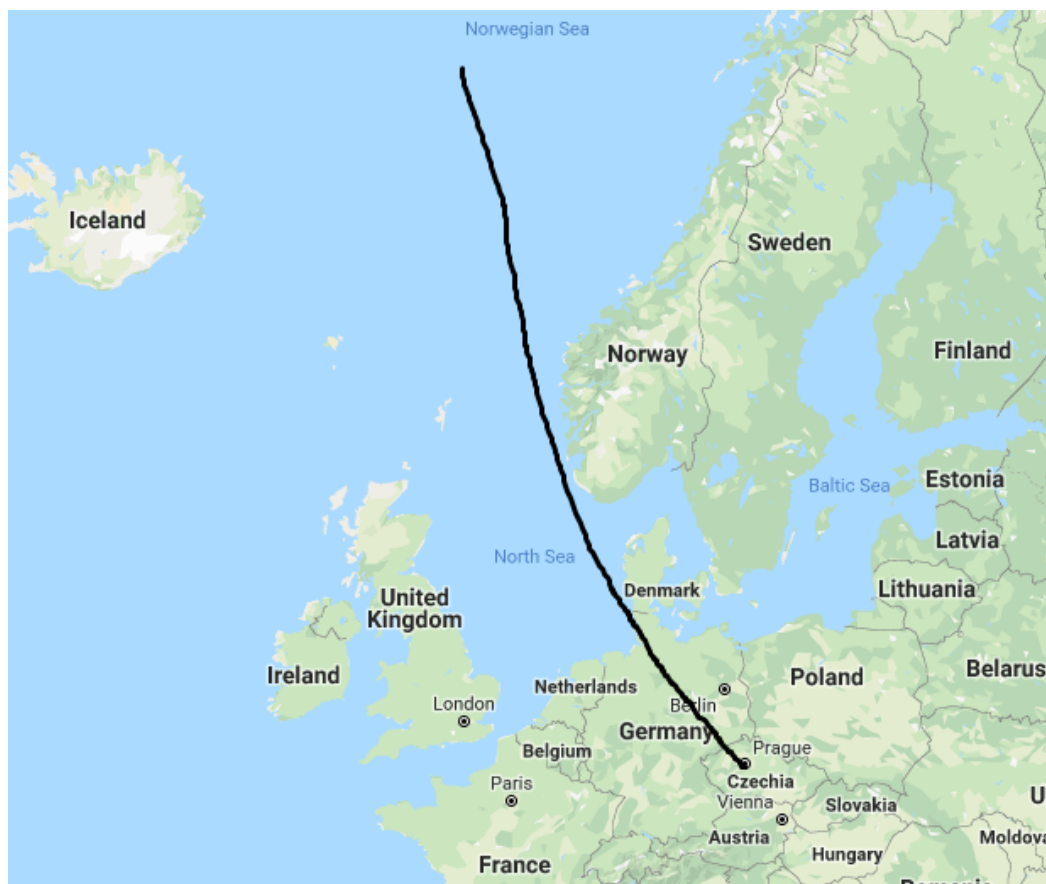
7.1. Cílová lokace úložiště

Cílová lokace musí mít dostatečnou hloubku moře, minimálně 3000 m, kde je vysoký tlak a dostatečně nízká teplota, která je v této hloubce zaručena (2-4 °C). Jako nejvhodnější se může zdát polární oblast, kde je zajištěna hlavně nízká teplota, ale jak uvidíme v následujícím grafu, tak rozhodující je zde hlavně hloubka moře. Pro náš návrh jsem vybral Norské moře, které dosahuje hloubky až 3970 m. Dalším důvodem je vzdálenost, která by měla být od České republiky přibližně 3000 km.

Graf závislosti teploty na hloubce moře:



Obrázek 27: V tomto grafu můžeme vidět, jak s hloubkou klesá teplota. To znamená, že abychom dosáhli požadované minimální teploty 4 °C, nepotřebujeme polární oblasti, ale stačí dostatečná hloubka. [17]

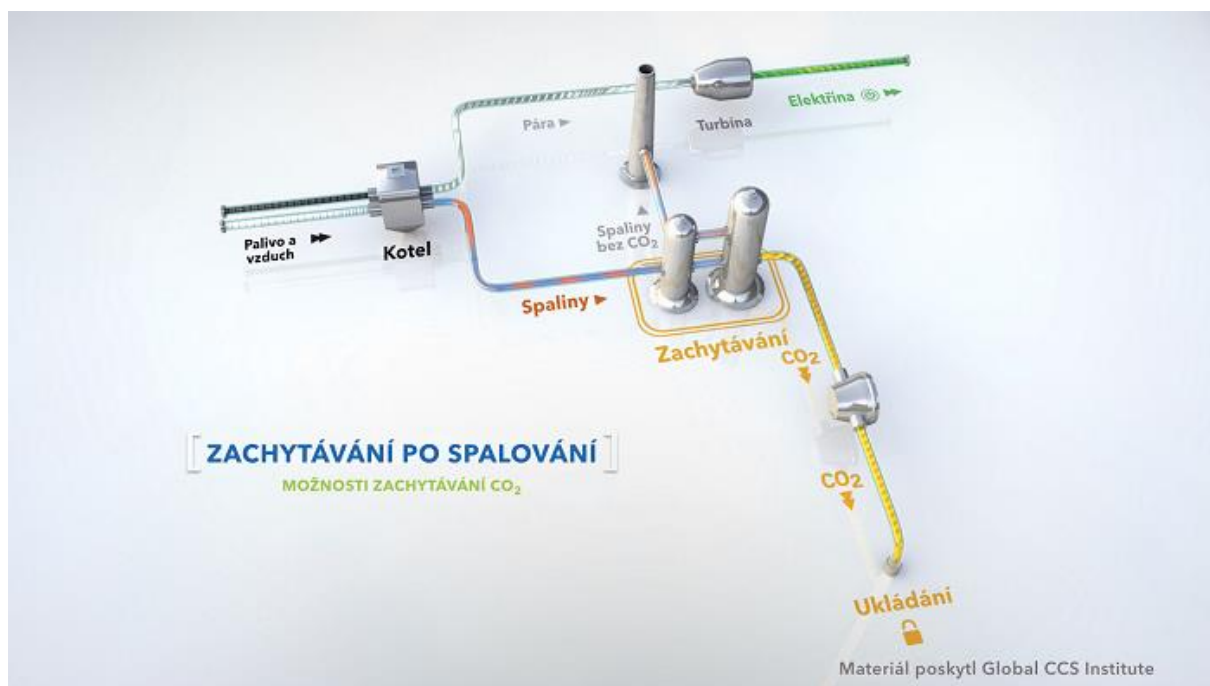


Obrázek 28: Mapa přibližné polohy úložiště [13]

7.2. Sběr CO₂

Pro náš návrh budeme počítat se zachycením CO₂ v elektrárně Počerady, která má instalovaný výkon 5x200 MW. Za rok 2017 Počeradská elektrárna vypustila do ovzduší 5,14 milionů tun CO₂. Budeme předpokládat, že teoreticky zachytíme všechnen oxid uhličitý a následně jej dopravíme do úložiště. [11]

Zachytávání CO₂ bude probíhat po spalování, kde se vyskytuje ve spalinách. Lze jej zachytávat pomocí kapalných rozpouštědel nebo jiných metod separace. Při použití absorpčního principu se CO₂ zachycený v rozpouštědle následným zahřátím opět uvolní, čímž vzniká proud vysoce čistého CO₂. Tato technologie se běžně používá pro potřeby potravinářského průmyslu (včetně výroby nápojů). [12]



Obrázek 29: Zachytávání CO₂ po spalování [12]

7.3. Varianta 1 - Zachycení CO₂ a jeho přeprava do místa úložiště

Koncept je takový, že bychom zde vyprodukovaný a následně zachycený oxid uhličitý, transportovali do míst, kde by bylo možno ho ve formě hydrátů uložit. CO₂ bychom dopravili potrubím, následně z něj vyrobili hydráty a ty bychom pak transportovali do hlubokomořského úložiště.

7.3.1. Přeprava

Pro takto velké objemy CO₂ jsou nerozšířenější dálková potrubí. U malých objemů je možná též přeprava po silnici a železnici. Na některých projektových lokalitách se používají nákladní auta s cisternami. To vzhledem ke vzdálenosti a objemům, které bychom chtěli v budoucnu přepravovat, nebude pro nás hrát větší roli. [12]

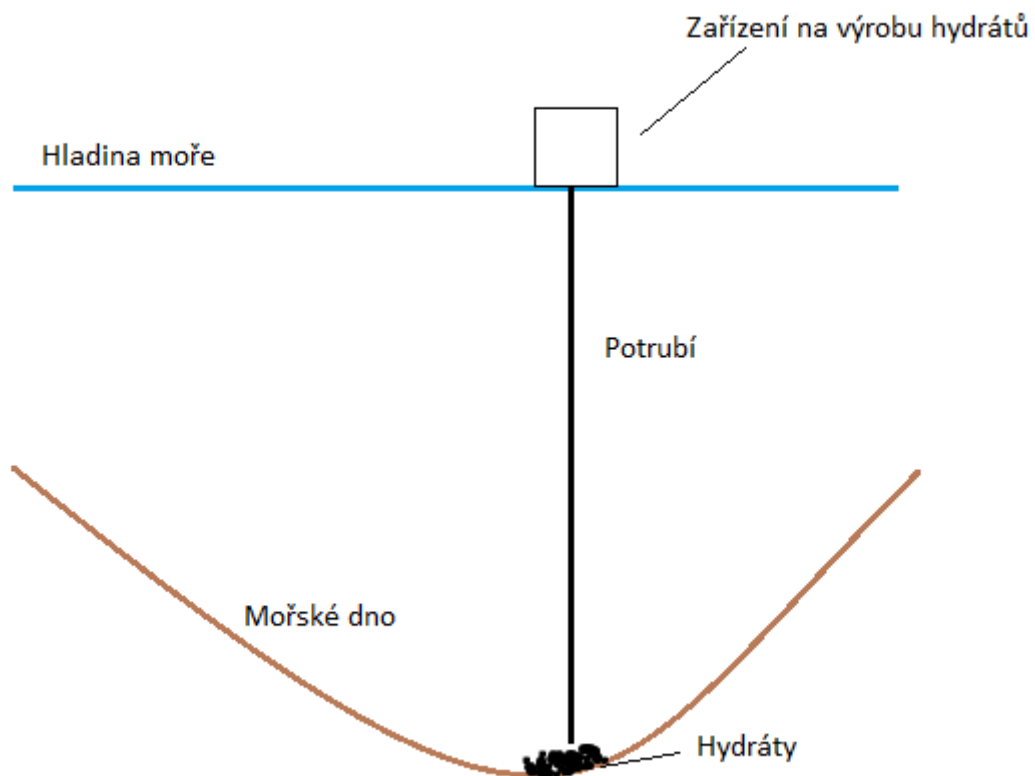
Další možností je lodní přeprava. Ve velkém měřítku mohou lodě převážet od 10 000 do 40 000 m³ plynu. Tato přeprava by měla mít hodně společných prvků s přepravou zemního plynu, což by mohlo být výhodně z hlediska dlouhodobých zkušeností. [12]

Na světě již existují rozsáhlé sítě dálkových potrubí, která vedou na souši i pod mořem. Jen ve Spojených státech můžeme najít více než 800 000 km produktovodů na přepravu nebezpečných kapalin a plynů, ale také asi 3,5 milionu kilometrů potrubí na rozvod zemního plynu. Z tohoto celkového množství produktovodů se zhruba 6500 km již dnes využívá k přepravě CO₂. [12]

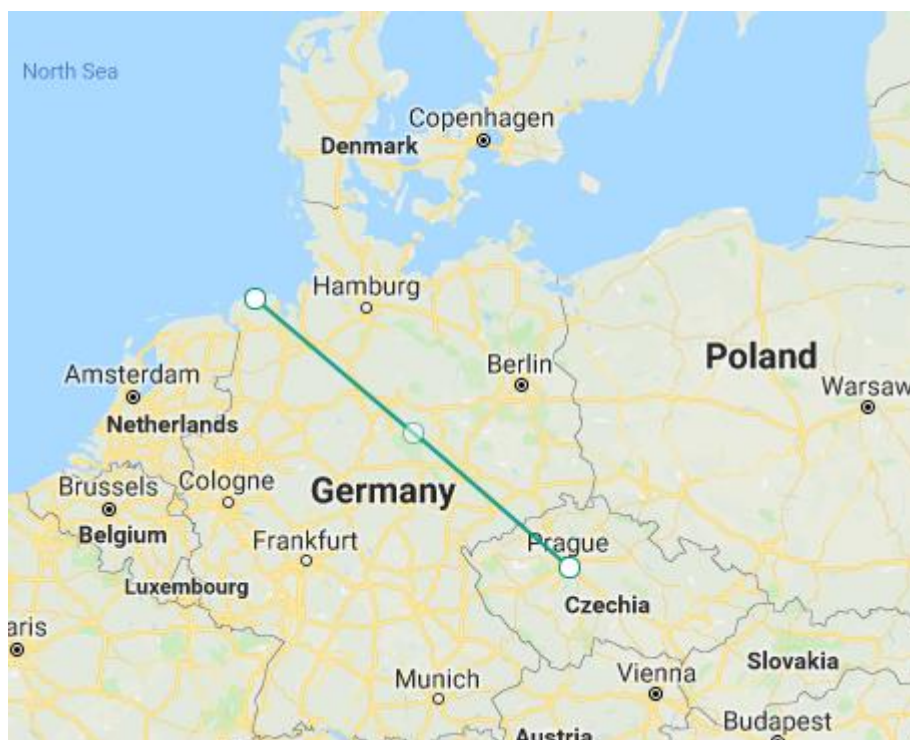
Vzhledem k lokaci našeho úložiště budeme muset kombinovat potrubní dopravu s lodní dopravou. Jednalo by se o vystavění 700 km dlouhého potrubí. Následně by se CO₂ nakládal na lodě, kterými by byl dovezen přímo nad úložiště. Zde by se z něj vyrobily hydráty, které by se potrubím dopravily na dno moře.



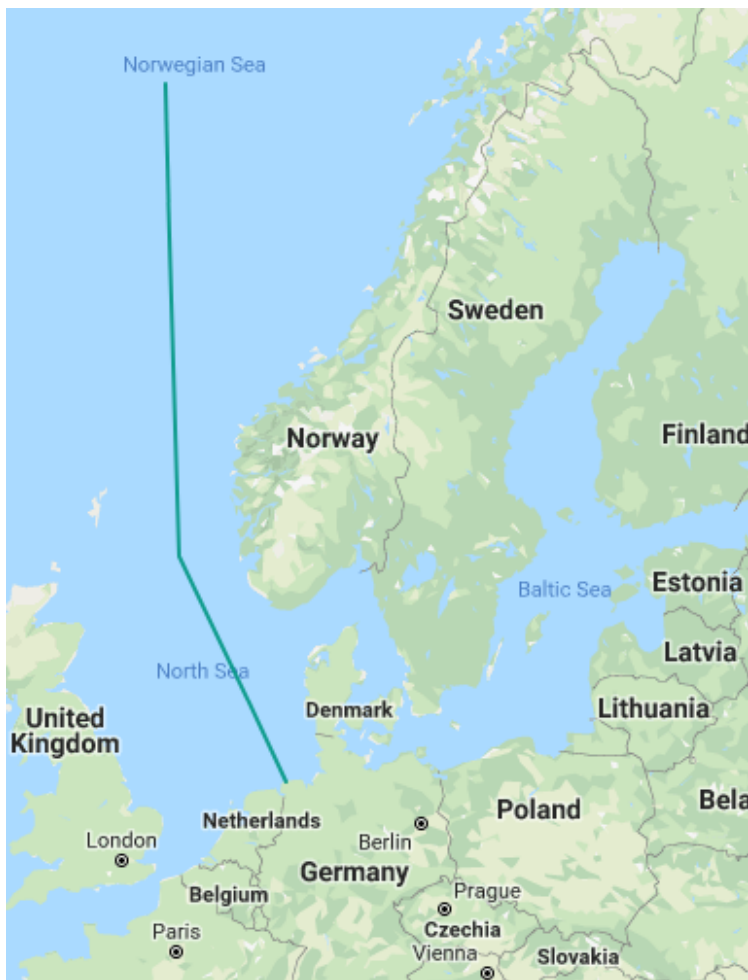
Obrázek 30: Potrubí pro přepravu po pevnině. [12]



Obrázek 32: Schéma ukládání do úložiště.



Obrázek 31: Návrh potrubí pro přepravu CO₂ [13]



Obrázek 33: Přibližná vzdálenost úložiště 1800 km. (lodní přeprava) [13]

7.4. Varianta 2 – Přeměna CO₂ na hydráty a jejich přeprava do úložiště

Zde se CO₂ přemění na hydráty přímo v místě zachycení. Hydráty se následně v tlakových nádobách přepraví do cílové lokace.

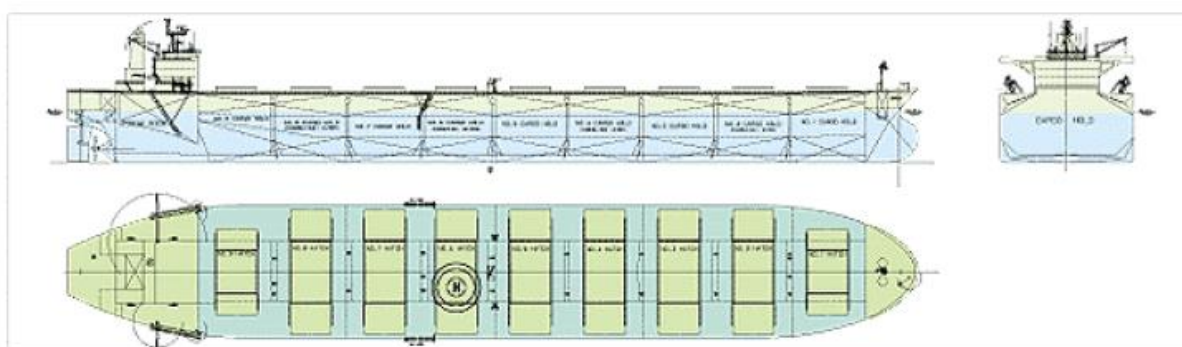
7.4.1. Přeprava

Jelikož jsou hydráty stabilní pouze při nízkých teplotách a vysokých tlacích, bude je třeba přepravovat v tlakových nádobách, nebo cisternách s chlazením. Opět zde budeme kombinovat více druhů dopravy, a to silniční, železniční a lodní. Spíše bychom použili železniční dopravu a to hlavně z důvodu kapacity cisteren. Nejdříve cisterny dopraví hydráty do přístavu, kde se přeloží na loď, následně loď doveze náklad do cílového lokace, kde se pak potrubím dopraví do úložiště.

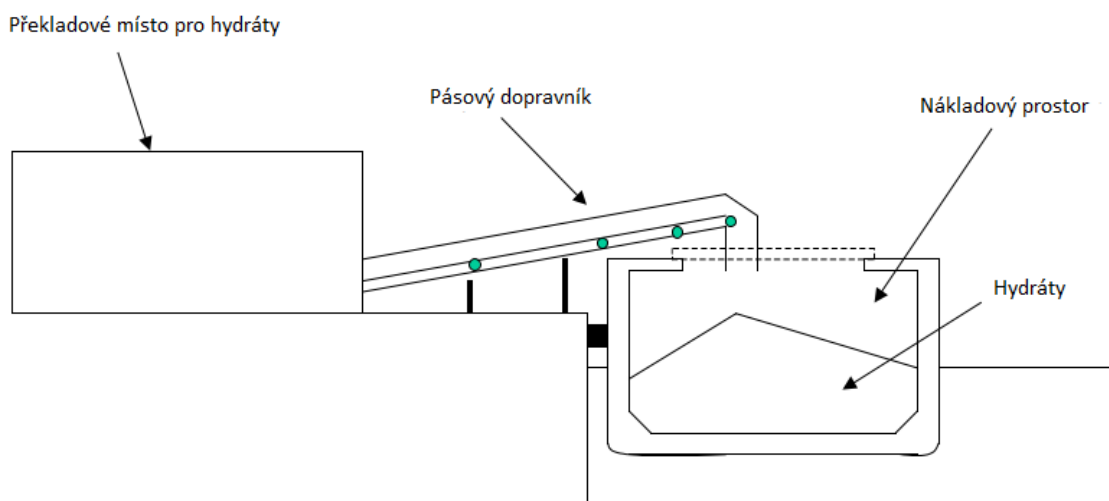
Cisternové vozy, kterými bychom hydráty vozili po železnici, mají kapacitu 95 m^3 . To se rovná 101 tunám hydrátů. Maximální hmotnost, kterou vagon uveze je 65 tun. To znamená, že jedním vagonem jsem schopni převést 60 m^3 hydrátů. To je $9450 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$.

Tanker má při 100% zaplnění kapacitu $88\,400 \text{ m}^3$, což je přibližně $13\,260\,000 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$. Pokud to přepočteme na hmotnost, tak uveze 94 000 tun hydrátů CO_2 . Avšak maximální nosnost tankeru je 50 000 tun. To znamená, že maximální objem, který můžeme přepravit je $46\,500 \text{ m}^3$.

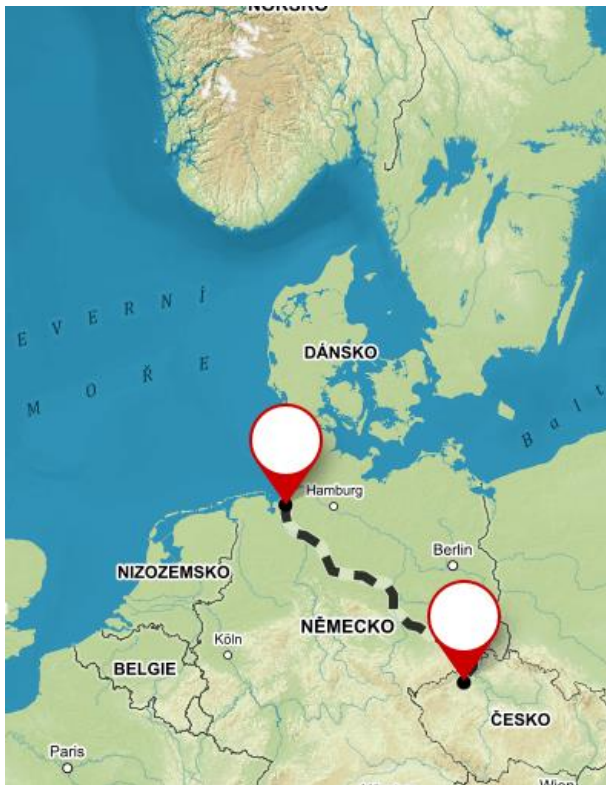
Jestliže potřebujeme přepravit 5,14 milionů tun za rok, znamená to, že naplníme 103 vagonů a 55 tankerů.



Obrázek 34: Tanker pro přepravu hydrátů [3]



Obrázek 35: Schéma nakládání hydrátů na tanker [3]



Obrázek 37: Trasa silniční dopravy [10]



Obrázek 36: Přibližná vzdálenost úložiště 1800 km. (lodní přeprava) [10]

7.5. Porovnání variant

Hlavním rozdílem mezi variantami je přepravovaný produkt. Největší výhodou přepravy hydrátů je, že do jednoho Sm^3 se vejde více než $150 \text{Sm}^3 \text{CO}_2$. Pro lepší porovnání vezmeme například tlakovou nádobu o objemu 1m^3 , ve které je tlak 3 MPa a teplota 6°C .

7.5.1. Výpočet hmotnosti CO_2 při tlaku 3MPa a 6°C :

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

$$m = \frac{p \cdot V \cdot M}{R \cdot T} = \frac{3 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 44,009 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 279,15} = 56,89 \text{ kg}$$

7.5.2. Výpočet hmotnosti hydrátů:

$$\rho = 1052 \text{kg/m}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$m = \rho \cdot V = 1052 \text{ kg}$$

Z toho vyplývá, že 1 m³ CO₂ při těchto podmínkách váží 56,89 kg a 1 m³ hydrátů váží 1052kg. Do jednoho m³ hydrátu se vejde 150 m³ plynu.

$$150 \cdot 56,89 = 8533,5 \text{ kg}$$

Z toho vyplývá, že stejný objem hydrátů a CO₂ přepraví jiné množství plynu. Při přepravě 1 m³ hydrátů přepravíme 8x větší množství plynu. Když počítáme, že v Počerady ročně vyprodukuje 5,14 mil tun CO₂, které by bylo nutné přepravit, tak hydrátů je „jen“ 0,6 mil tun ročně. Tento rozdíl je dost velký, takže stojí za zvážení výběr mezi těmito variantami.

7.5.3. Varianta 1

Výhodou varianty 1 je jednodušší přeprava a to hlavně díky potrubí. Následná lodní doprava se nebude příliš lišit od varianty 2. Nevýhodou bude vysoká investiční náročnost plynovodu pro CO₂. Pokud se však investice uskuteční, další náklady budou hlavně na údržbu.

7.5.4. Varianta 2

Jako výhodu u varianty 2 bych uvedl množství plynu, které se přepraví v hydrátech, jak jsme naznačili výpočtem výše. Nevýhoda bude hlavně v potřebě chlazení po celou dobu přepravy a celková logistická náročnost se silniční, nebo železniční dopravou.

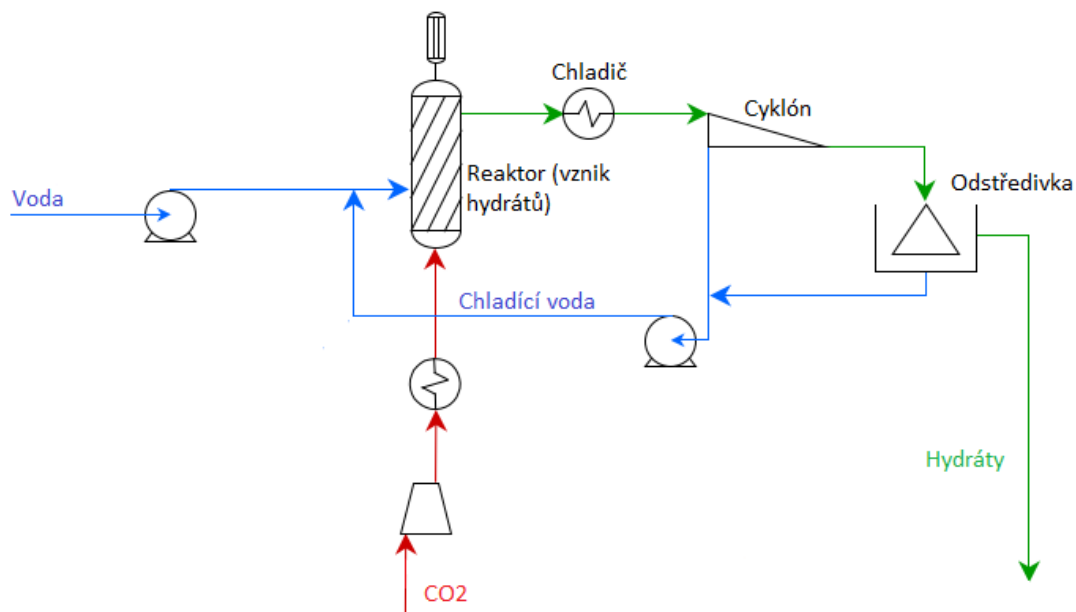
7.6. Návrhy zařízení na výrobu hydrátů

Možností pro koncepci zařízení máme spoustu. Uvedu zde pár návrhů, jak by mohlo případně vypadat.

7.6.1. Kontinuální zařízení

Do reaktoru (tlaková nádoba) se pod tlakem přivede CO₂ a voda. Zde se vytvoří hydráty, které dále i s vodou pokračují do cyklónu, kde se oddělí největší část vody. Hydráty se

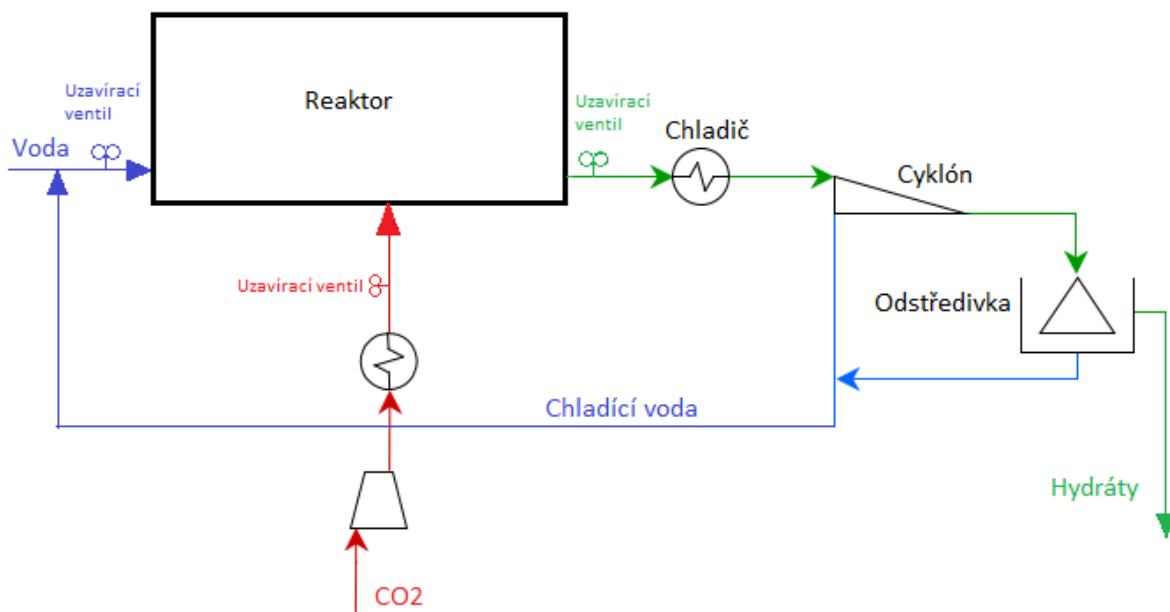
zbytkem vody jdou do odstředivky. Tam se oddělí zbylá voda a vzniklé hydráty dále putují buď do úložiště, nebo do přepravné nádoby. Oddělená vody míří zpátky do oběhu.



Obrázek 38: Schéma zařízení pro kontinuální výrobu hydrátů [3]

7.6.2. Polokontinuální zařízení

Do reaktoru se napustí voda a následně se pod tlakem přivede CO₂. Po zaplnění reaktoru hydráty se uzavřou ventily, kterými se přivádí voda a CO₂. Následně se otevře ventil pro vypouštění a hydráty s vodou pokračují do cyklónu, kde se oddělí největší část vody. Hydráty se zbytkem vody jdou do odstředivky. Tam se oddělí zbylá voda a vzniklé hydráty dále putují buď do úložiště, nebo do přepravné nádoby. Oddělená vody míří zpátky do oběhu.



Obrázek 39: Schéma zařízení pro polokontinuální výrobu hydrátů

7.7. Zhodnocení návrhů a zařízení

Velkou výhodou hydrátů je, že nesou velké množství CO_2 (150 Sm^3 na 1 Sm^3 hydrátů). Přesto bych se přiklonil spíše k přepravě plynu a to hlavně z technologických důvodů, které jsou oproti přepravě hydrátů mnohem jednodušší.

Jako praktičtější se určitě jeví zařízení kontinuální, díky nepřetržitému provozu. Otázkou však zůstává, zda bude vůbec možné takové zařízení sestavit. Polokontinuální zařízení bude výhodnější v nižší technologické náročnosti.

8. Závěr

V základní rešerši jsme si ujasnili, co hydráty jsou, jak je lze využít a kde se vyskytují. Výpočtem jsme zjistili jejich hustotu 1052 kg/m^3 a uvedli jsme místa, kam je možné je ukládat. V experimentu jsme se pokusili dokázat, že jdou hydráty vyrobit ve sladké i slané vodě, což se nám i podařilo. Ve sladké vodě se začali tvořit při tlaku $2,8 \text{ MPa}$ a teplotě $9,7 \text{ }^\circ\text{C}$. Ve slané vodě se utvořili při tlaku $2,7 \text{ MPa}$ a teplotě $8,7 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dále jsem udělal koncepční návrh tratě na sběr a následnou přepravu hydrátů CO_2 do úložiště. Jako úložiště bylo vybráno Norské moře, kde je dostatečná hloubka (více jak 3000m), aby zde hydráty byly stabilní. Byly navrženy 2 varianty. Varianta 1, kde se jako přepravující látka používá CO_2 , který se přemění na hydráty až v místě úložiště. Ve variantě 2 se přepravují hydráty, které se vyrobí hned při zachycení CO_2 . Jako výhodnější hodnotím variantu 1, která bude mít sice vyšší investiční náklady, ale přeprava CO_2 je mnohem jednodušší než přeprava hydrátů a to hlavně kvůli potřebě jejich chlazení. Velkou výhodou hydrátů je, že nesou velké množství CO_2 (150 Sm^3 na 1 Sm^3 hydrátů). I přes to si myslím, že je lepší přepravovat plynný CO_2 . Návrhy zařízení pro výrobu hydrátů byly také dva, kontinuální zařízení a polokontinuální zařízení. Kontinuální zařízení má výhodu v nepřetržitém provozu.

Jak již víme, tak hydráty mají hustotu 1052 kg/m^3 a mořská voda 1025 kg/m^3 . To by mělo zajistit, že hydráty zůstanou ležet na dně moře, kde je budeme ukládat. V rámci této bakalářské práce byl také vytvořen článek „A study of CO_2 hydrates for deep ocean storage“, který byl prezentován na mezinárodní konferenci ERIN 2019. [17]

9. Seznam použité literatury:

- [1] <https://www.energy.gov> [online]. [cit. 2018-11-1]. Dostupné z: <https://www.energy.gov/fe/science-innovation/oil-gas-research/methane-hydrate>
- [2] <http://web.mit.edu> [online]. [cit. 2018-11-1]. Dostupné z: <http://web.mit.edu/wbdurham/www1/papers/76-Circone-et-al-2003.pdf>
- [3] Gas hydrates for deep ocean storage of CO₂ [online]. [cit. 2018-11-1]. Dostupné z: https://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/PH4-26%20CO2%20hydrates.pdf
- [4] Can CO₂ hydrate assist in the underground storage of carbon dioxide? [online]. [cit. 2018-11-1]. Dostupné z: http://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/8231/1/Rochelle_et_al_final_as_published.pdf
- [5] Georgi Genov - Genov, G. Y. (2005) Physical processes of CO₂ hydrate formation and decomposition at conditions relevant to Mars. Ph.D. Thesis, University of Göttingen., , CO₂ hydrate phase diagram. [online]. [cit. 2019-01-28]. https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide_clathrate#/media/File:CO2HydrPhaseDiagra0,m.jpg
- [6] Operating instructions Lauda [online]. [cit. 2019-03-9]. Dostupné z: https://lauda-brinkmann.com/downloads/manuals/RE%202xx%20+%20RE%203xx_up%20to%20Z04.pdf
- [7] Graphtec [online]. [cit. 2019-03-9]. Dostupné z: <http://www.graphtec.co.jp/en/instruments/gl240/mf.html>
- [8] HYDRÁTY PLYNNÝCH PALIV S OBSAHEM CO₂ [online]. [cit. 2019-03-2]. Dostupné z: <http://www.paliva.vscht.cz/download.php?id=49>
- [9] CO₂ Slurry hydrate production [online]. [cit. 2019-03-22]. Dostupné z: <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/...2a8c.../download>
- [10] Mapy.cz [online]. [cit. 2019-05-15]. Dostupné z: <https://en.mapy.cz>
- [11] Největšími zdroji CO₂ v Česku jsou hnědouhelné Počerady a Tušimice II [online]. [cit. 2019-05-03]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/emise-co2/nejvetsimi-zdroji-co2-v-cesku-jsou-elektrarny-pocerady-a-tusimice/>
- [12] Zachytávání a ukládání CO₂ [online]. [cit. 2019-05-03]. Dostupné z: <http://www.geology.cz/ccs/technologie-ccs/>
- [13] <http://mapa.cz/> [online]. [cit. 2019-05-03]. Dostupné z: <http://mapa.cz/>
- [14] [www.oxywise.com](https://www.oxywise.com/sk/content/news/what-is-the-difference-between-nm3-and-sm3) [online]. [cit. 2019-05-15]. Dostupné z: <https://www.oxywise.com/sk/content/news/what-is-the-difference-between-nm3-and-sm3>
- [15] A. Jäger, V. Vinš a J. Gernert , „Phase equilibria with hydrate formation in H₂O +CO₂ mixtures modeled with,“ Fluid Phase Equilibria, 2013

[16] E.D. Sloan, C.A. Koh, Clathrate Hydrates of Natural Gases, third ed., CRC Press, Taylor & Francis group, New York, 2008

[17] Ondřej BARTOŠ, Sergey CHYSTIAKOV, Pavel HÝBEK, A STUDY OF CO₂ HYDRATES FOR DEEP OCEAN STORAGE, České vysoké učení technické v Praze, 2019

10. Seznam obrázků

Obrázek 1: Typy ložisek hydrátů manu [1].....	6
Obrázek 2: CO ₂ fázový diagram [16]	7
Obrázek 3:Fázový diagram hydrátu CO ₂ [5].....	7
Obrázek 4: H ₂ O + CO ₂ systém může existovat až v 6 fázích: pára (V), nasycená voda (Lw), kapalný CO ₂ (Lc), led (Iw), suchý led (Ic), hydráty (H) [15].....	8
Obrázek 5: Různé struktury hydrátů [8].....	8
Obrázek 6: Graf hutnoty plynu [8]	11
Obrázek 7: Schematický náčrt zařízení pro syntézu zobrazující tlakové nádoby s vnitřním uspořádáním termočlánků, zásobníkem CO ₂ a jejich ponořením do lázně. [4].....	12
Obrázek 8: Schéma zařízení	15
Obrázek 9: Tlaková nádoba.....	16
Obrázek 10: Tlaková láhev s CO ₂	16
Obrázek 11: Dolní příruba s tlakoměrem.....	16
Obrázek 12: Horní příruba	16
Obrázek 13: Zařízení pro výrobu hydrátů	17
Obrázek 14: Bok tlakové nádoby	17
Obrázek 15: Bok tlakové nádoby	17
Obrázek 16: Malým otvorem jsou puštěny bublinky plynu, ze kterých se následně tvoří hydráty, které jsou vidět u hladiny.....	18
Obrázek 17: Bublinka CO ₂ a na hladině vytvořené hydráty.....	18
Obrázek 18: Pohled na měděnou spirálu	19
Obrázek 19: Termostat Lauda [6].....	19
Obrázek 20: Pohled na měděnou spirálu	19
Obrázek 21: Měřicí přístroj Graphtec midi logger GL240	20
Obrázek 22: Termostat Lauda	20
Obrázek 23: Bublinky oxidu uhličitého přeměněné na hydráty.....	21
Obrázek 24: Hodnoty, kdy se začaly tvořit hydráty, čas 2h 18min	22
Obrázek 25: Graf č. 1: T _{in} je teplota v nádobě, T _{výstup} je teplota chladicí vody na výstupu z nádoby, T _{vstup} je teplota chladicí na vstupu do nádoby	23
Obrázek 26: Graf č.2: T _{in} je teplota v nádobě, T _{výstup} je teplota chladicí vody na výstupu z nádoby, T _{vstup} je teplota chladicí na vstupu do nádoby	24
Obrázek 27: V tomto grafu můžeme vidět, jak s hloubkou klesá teplota. To znamená, že abychom dosáhli požadované minimální teploty 4 °C, nepotřebujeme polární oblasti, ale stačí dostatečná hloubka. [17]	26
Obrázek 28: Mapa přibližné polohy úložiště [13]	26
Obrázek 29: Zachytávání CO ₂ po spalování [12]	27
Obrázek 30: Potrubí pro přepravu po pevnině. [12].....	28
Obrázek 32: Schéma ukládání do úložiště.	29
Obrázek 31: Návrh potrubí pro přepravu CO ₂ [13]	29

Obrázek 33: Přibližná vzdálenost úložiště 1800 km. (lodní přeprava) [13].....	30
Obrázek 34: Tanker pro přepravu hydrátů [3]	31
Obrázek 35: Schéma nakládání hydrátů na tanker [3].....	31
Obrázek 36: Trasa silniční dopravy [10]	32
Obrázek 37: Přibližná vzdálenost úložiště 1800 km. (lodní přeprava) [13].....	32
Obrázek 38: Schéma zařízení pro kontinuální výrobu hydrátů [3]	34
Obrázek 39: Schéma zařízení pro polokontinuální výrobu hydrátů.....	35