

ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE

FAKULTA
STROJNÍ



BAKALÁŘSKÁ
PRÁCE

2021

MATĚJ
HRNČÍŘ

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Hrnčíř** Jméno: **Matěj** Osobní číslo: **483979**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav energetiky**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Experimentální studie dlouhodobého ukládání CO₂ ve formě hydrátů

Název bakalářské práce anglicky:

An experimental study of the CO₂ storage in the form of the hydrates

Pokyny pro vypracování:

V současnosti silně akcentované téma redukce produkce CO₂ a ostatních skleníkových plynů. Jednou z možností zabránění vypouštění těchto plynů do atmosféry jsou jejich ukládání ve formě hydrátů. Práce se zaměřuje na studium hydrátů CO₂ jako možného média pro skladování CO₂ na mořském dně. Hlavní cíl práce je zpřesnění měření na stávající experimentální trati.

Práce bude obsahovat:

1. Rešerše základních vlastností hydrátů CO₂, jejich výskytu, a možnosti jejich využití pro ukládání CO₂.
2. Zjednodušený teoretický popis vzniku a existence hydrátů ve fázovém diagramu H₂O - CO₂
3. Popis experimentální trati a vlastního měření vzniku hydrátů a jeho vyhodnocení. Se zaměřením na měření teloty.
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 H₂O-CO₂ 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. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.10.017>
- 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. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2016.08.027>

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: **21.04.2021**

Termín odevzdání bakalářské práce: **04.06.2021**

Platnost zadání bakalářské práce: **31.12.2022**

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.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Experimentální studie dlouhodobého ukládání CO₂ ve formě hydrátů“ vypracoval samostatně pod odborným vedením Ing. Ondřeje Bartoše, PhD. Veškeré použité podklady uvádím v seznamu použité literatury, stejně jako veškeré zdroje použitých obrázků a tabulek uvádím v seznamu zdrojů obrázků a seznamu zdrojů tabulek.

V Praze dne 1. června 2021

.....

Matěj Hrnčíř

Anotační list

Autor:	Matěj Hrnčíř
Název BP:	Experimentální studie dlouhodobého ukládání CO ₂ ve formě hydrátů.
Anglický název:	An experimental study of the CO ₂ storage in the form of the hydrates.
Akademický rok:	2020/2021
Ústav/Odbor:	Ústav energetiky
Vedoucí BP:	Ing. Ondřej Bartoš, Ph.D.
Bibliografické údaje:	Počet stran: 98 Počet obrázků: 89 Počet tabulek: 14 Počet příloh: 8
Klíčová slova:	Hydráty, Oxid uhličitý, CO ₂ , skladování CO ₂ , Měření teploty
Keywords:	Clathrate hydrates, Carbon dioxide, CO ₂ , CO ₂ storage, Temperature measurement
Anotace:	Bakalářská práce se zabývá studiem hydrátů CO ₂ . Jsou v ní popsány obecné vlastnosti hydrátů, vlastnosti hydrátů CO ₂ , proces jejich tvorby a možnosti skladování CO ₂ . Praktická část práce, prováděná na experimentální trati při FS ČVUT, se věnuje studiu výroby a vzniku hydrátů CO ₂ v laboratorních podmínkách, se zaměřením na přesné měření teploty, pro využití v návazných procesech na zachytávání CO ₂ v energetice.
Abstaract:	The bachelor thesis deals with the study of CO ₂ clathrate hydrates. It describes the general properties of clathrate hydrates, the properties of CO ₂ clathrate hydrates, their formation process and possibilities of CO ₂ storage. The practical part of the work, realized on the experimental measuring line at FS ČVUT is devoted to the study of production and formation of CO ₂ clathrate hydrates in laboratory conditions, with a focus on accurate temperature measurement, for use in subsequent processes of CO ₂ capture in energetics.

Poděkování

Chtěl bych poděkovat Ing. Ondřeji Bartošovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost, cenné rady, ochotu a čas, který mi v průběhu vypracovávání celé práce věnoval.

Obsah

Seznam symbolů, indexů a zkratk	10
1. Úvod.....	12
2. Motivace.....	13
2.1. Skleníkový efekt	13
2.2. Přírozená rovnováha	14
2.3. Produkce CO ₂	14
2.4. Koncentrace CO ₂ v atmosféře a její vliv na ohřev Země	15
2.5. Očekávaný vývoj.....	17
2.6. K současnému dění.....	18
3. Hydráty.....	19
3.1. Fáze směsi voda + CO ₂	20
3.2. Tvorba hydrátů.....	21
3.2.1. Hydratační číslo	22
3.2.2. Proces tvorby hydrátů.....	22
3.3. Disociace hydrátů.....	23
3.4. Možnosti skladování CO ₂	23
3.4.1. Skladování v kapalně nebo plynné formě	23
a) Skladování CO ₂ v rezervoárech vzniklých po vytěžení zemního plynu nebo ropy .	24
b) Skladování CO ₂ v kapalném a/nebo plynném skupenství v mořských sedimentech	24
3.4.2. Skladování ve formě hydrátů	25
a) Skladování CO ₂ ve formě uměle vytvořených „hydrátových“ bloků na dně moří .	25
b) Skladování CO ₂ ve formě hydrátů v mořských sedimentech	25
3.5. Teplota a tlak v mořích	26
3.6. Rozpustnost CO ₂ ve vodě.....	27
3.6.1. Postup výpočtu rozpuštěného CO ₂ v experimentu	28
4. Měření teploty.....	30
4.1. Úvod.....	30
4.2. Měření	30
4.2.1. Statická charakteristika	31

4.2.2.	Přechodová charakteristika.....	31
4.2.3.	Citlivost.....	32
4.3.	Princip.....	32
4.4.	Rozdělení teploměrů.....	33
4.5.	Termočlánky.....	33
4.5.1.	Provedení termočlánků.....	35
4.6.	Odporové snímače teploty.....	36
4.6.1.	Platinové odporové snímače.....	36
a)	Provedení platinových odporových snímačů.....	37
4.7.	Umístění snímačů teploty.....	38
4.7.1.	Měření teploty plynu v klidu.....	38
4.7.2.	Měření teploty proudícího plynu.....	39
4.7.3.	Měření teploty kapalin v nádobě.....	39
4.7.4.	Měření teploty proudících kapalin.....	40
4.7.5.	Měření teploty těles.....	40
4.8.	Kalibrace teplotních snímačů.....	40
4.8.1.	Zkouška stálosti měřicího řetězce.....	40
4.8.2.	Zkouška správnosti měřicího řetězce.....	41
4.8.3.	Nejistoty měření.....	42
5.	Experimentální část.....	44
5.1.	Měřicí trať.....	44
5.2.	Schéma měřicí trati.....	46
5.3.	Úpravy měřicí trati.....	46
5.3.1.	Výběr snímačů teploty.....	47
5.3.2.	Tepelná izolace a výměna hadic chladícího okruhu.....	49
5.3.3.	Finální konfigurace měřicí aparatury.....	49
5.4.	Kalibrace teploty.....	50
5.4.1.	Zkouška stálosti měřicího řetězce.....	52
5.4.2.	Kalibrační křivky.....	52
5.5.	Kalibrace tlakového snímače.....	53
5.6.	Kalibrace pumpy.....	54

5.7.	Měření	55
5.7.1.	Tvorba hydrátů	55
a)	Měření 1	56
b)	Měření 2	57
c)	Měření 3	58
d)	Měření 4	59
e)	Měření 5	60
f)	Měření 6	63
g)	Měření 7	64
h)	Měření 8	65
5.7.2.	Okamžik vzniku hydrátů	68
5.8.	Zpracování naměřených dat	69
5.8.1.	Aproximace křivky teplot uvnitř reaktoru	69
5.8.2.	Tepelný výkon a teplo při tvorbě hydrátů CO ₂	74
5.8.3.	Množství vytvořeného hydrátu	76
6.	Vyhodnocení dat	77
6.1.	Vyhodnocení na základě tepelného výkonu	78
6.2.	Vyhodnocení na základě bilance průtoku CO ₂	78
6.2.1.	Model 1: průtok na vstupu do reaktoru	78
6.2.2.	Model 2: průtok na vstupu i výstupu reaktoru	79
6.2.3.	Model 3: průtok pouze na výstupu z reaktoru	79
6.2.3.4.	Kontrolní měření na průtokoměrech	79
7.	Závěr	82
8.	Citovaná literatura	83
9.	Obrázky	85
9.1.	Zdroje obrázků	87
10.	Tabulky	90
10.1.	Zdroje tabulek	90
11.	Seznam příloh	91

Seznam symbolů, indexů a zkratek

$\alpha [K^{-1}]$teplotní součinitel odporu
$\eta [-]$účinnost
$\rho [\Omega * m]$rezistivita
$\rho_{H_2O} [kg * m^{-3}]$hustota mořské vody
$\tau [^{\circ}C]$teplota – Celsiova teplotní stupnice
$\Delta\tau_{ad} [^{\circ}C]$adiabatický rozdíl
$\tau_c [^{\circ}C]$celková klidová teplota plynu
$\tau_k [s]$časová konstanta
$\tau_s [^{\circ}C]$skutečná teplota plynu
$a [-]$konstanta – rovnice vzniku hydrátu
$A [K^{-1}]$konstanta dle ČSN IEC 751
$a_1 [-]$konstanta diferenciální rovnice
$a_0 [-]$konstanta diferenciální rovnice
$b [-]$konstanta – rovnice vzniku hydrátu
$B [K^{-2}]$konstanta dle ČSN IEC 751
$c [-]$citlivost
$C [K^{-4}]$konstanta dle ČSN IEC 751
$c_p [J * K^{-1} * kg^{-1}]$měrná tepelná kapacita
$e [-]$Eulerovo číslo
$g [m * s^{-2}]$tíhové zrychlení
$h [m]$vodní sloupec
$\Delta h [J * mol^{-1}]$změna entalpie
$k [-]$statická konstanta
$K_{Hi} [Pa]$Henryho konstanta
$K_{HCO_2} [Pa]$Henryho konstanta pro CO ₂
$\dot{m} [kg * s^{-1}]$hmotnostní tok
$m_i [-]$počet stěn mnohostěnu v krystalu hydrátu (horní index)
$m_{CO_2}^{(l)} [kg]$množství CO ₂ rozpuštěného ve vodě
$n [-]$hydratační číslo
$n_{CO_2} [mol]$celkové látkové množství CO ₂
$n_{CO_2}^{(g)} [mol]$látkové množství CO ₂ v plynné fázi
$n_{CO_2}^{(l)} [mol]$látkové množství CO ₂ v kapalné fázi
$n_{H_2O} [mol]$látkové množství H ₂ O
$n_i [-]$počet hran stěny v krystalu hydrátu
$n_m [-]$počet měření

n_{mol} [mol]	molární množství hydrátu CO ₂
$p_{275,15K}$ [Pa]	tlak potřebný pro vytvoření hydrátu při teplotě T = 275,15 K
p_h [Pa]	hydrostatický tlak
p_i [Pa]	parciální tlak plynu
$p_{CO_2}^{(g)}$ [Pa]	parciální tlak plynné fáze CO ₂
$p_{CO_2}^{(l)}$ [Pa]	parciální tlak kapalně fáze CO ₂
P_Q [W]	tepelný výkon
$ppm(CO_2)$	koncentrace CO ₂ v atmosféře vztažená na milion částic
Q_{celk} [J]	celkové teplo vznikající při tvorbě hydrátů CO ₂
r [%]	restituční faktor
R_0 [Ω]	elektrický odpor při teplotě τ = 0 °C
R_{100} [Ω]	elektrický odpor při teplotě τ = 100 °C
R_T [Ω]	elektrický odpor při teplotě T
$RF(CO_2)$ [W * m ⁻²]	radiační působení
t [s]	čas
T [K]	teplota – termodynamická teplotní stupnice
u_A	nejistota typu A
u_B	nejistota typu B
U [V]	elektrické napětí
U_c	kombinovaná standardní nejistota typu C
U_i	rozšířená nejistota měřicího zařízení
V [m ³]	objem
V_{celk} [m ³]	celkový objem reaktoru
$V^{(g)}$ [m ³]	objem plynné fáze v reaktoru
$V^{(l)}$ [m ³]	objem kapalně fáze v reaktoru
\dot{V} [m ³ * s ⁻¹]	průtok
w [m * s ⁻¹]	rychlost proudění plynu
x	vstupní veličina
\bar{x}	aritmetický průměr hodnot x
x_i [-]	molární zlomek plynu
x_{CO_2} [-]	molární zlomek CO ₂
x_i^{eth} [°C]	hodnoty etalonu v i-tém bodě
$x_i^{měř}$ [°C]	hodnoty měřidla v i-tém bodě
x_v [°C]	výsledná průměrná odchylka měřidla od etalonu
y	výstupní veličina
y_∞	ustálená hodnota výstupu

1. Úvod

Jedním z nejvýznamnějších ekologických problémů současnosti je zvyšující se koncentrace tzv. skleníkových plynů v zemské atmosféře. Tento trend je s velkou pravděpodobností odpovědný za zvyšování celosvětové průměrné roční teploty, jinak známé jako fenomén globálního oteplování. Nejvýznamnějším skleníkovým plynem, vznikajícím lidskou činností, je oxid uhličitý, který je vedlejším produktem spalování. Cílem mnoha vědeckých týmů a ekologických organizací nejrůznějšího druhu je snižování koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře nebo alespoň pozastavení nárůstu jeho produkce. Prvním důležitým krokem v tomto boji je oxid uhličitý efektivně zachytit. Následně je možné ho recyklovat a využít pro výrobu některých produktů. Panuje však obava, že nebude možné využívat všechno oxid uhličitý, který lidstvo produkuje, k recyklaci. Zbylý plyn se tedy bude muset uskladnit.

Tato bakalářská práce se zabývá jednou z variant uskladnění oxidu uhličitého, a to uskladněním ve formě hydrátu oxidu uhličitého. Tato technologie zatím není plně vyvinuta, stejně tak není prověřena ekonomická kalkulace nákladů. V teoretické části práce se zaměřuji na motivaci k této činnosti, obecný popis hydrátu oxidu uhličitého, jeho vlastnosti, možnosti vzniku a existence, teoretické varianty uskladnění a měření teploty, které je přípravou pro praktickou část. V praktické části provedu sérii experimentů, která mají za cíl objasnit podmínky vzniku hydrátu oxidu uhličitého a přinést cenná experimentální data pro budoucí technologii.

2. Motivace

Planeta Země je velmi citlivý ekosystém, který je v naší sluneční soustavě jedinečný. Je závislý na mnoha faktorech a umožňuje existenci života ve formě, jakou známe. Pro život jsou důležité: vzdálenost Země od Slunce a s tím související teplota na Zemi, atmosférický tlak a s tím související přítomnost tekuté vody, aj. Velmi důležitým systémem, který udržuje vhodné podmínky pro život, je zemská atmosféra. Ta obsahuje dýchatelný kyslík a chrání nás před nepříznivými vlivy různých kosmických záření. Ačkoliv se to na první pohled nemusí zdát, hlavním účelem atmosféry není jen ochrana před kosmickým zářením a tvorba dýchatelného prostředí, ale také udržení vhodného rozsahu teplot na Zemi.

2.1. Skleníkový efekt

Skleníkový efekt je laickou veřejností vnímán velmi negativně v důsledku různých polopravdivých informací. Tento jev je však nezbytný pro život na Zemi. Prakticky se jedná o to, že zářivá energie, která dopadá na zemský povrch, se okamžitě nemění na teplo, ale je povrchem absorbována nebo odrážena. Energie, kterou absorbuje zemský povrch nebo vodní plochy, je následně odváděna konvekcí do vzduchu, který ohřívá, nebo je dále využita, například pro vypařování vody. Nemalá část energie se však odráží do atmosféry. Takto odraženou zářivou energii potom dokážou skleníkové plyny v zemské atmosféře v určité míře odrážet zpět na Zemi a celý proces se opakuje. Tento jev je potom nazýván skleníkový efekt a plyny, které jej zajišťují, se nazývají skleníkové plyny. Mezi hlavní skleníkové plyny se řadí CO₂, vodní pára, CH₄ a N₂O. Pokud by zemská atmosféra neobsahovala skleníkové plyny, byl by zemský povrch, respektive vzduch u zemského povrchu, příliš chladný. Pokud ale dojde ke značnému nárůstu skleníkových plynů, může nastat opačný případ, kdy budou skleníkové plyny odrážet zpět až příliš mnoho zářivé energie a průměrná teplota se bude nepřiměřeně zvyšovat. [1]



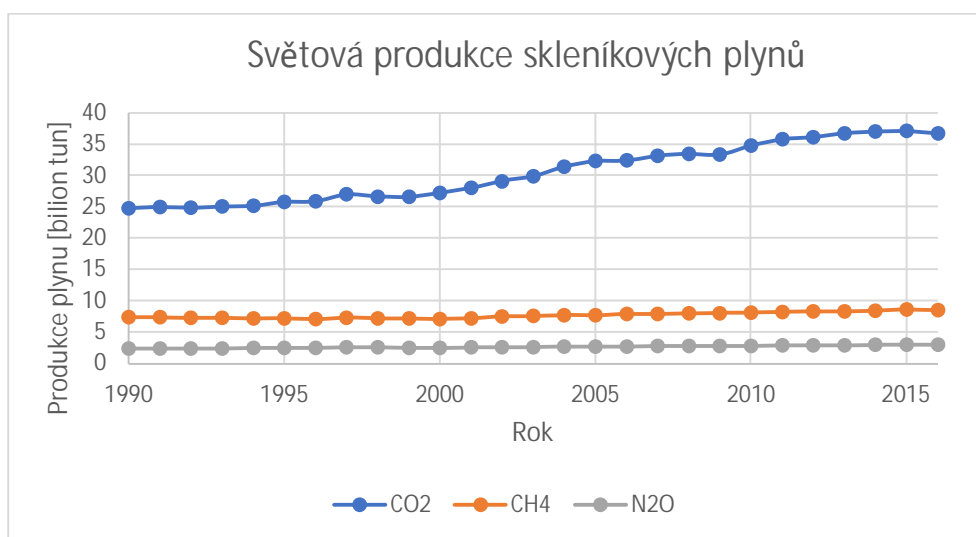
Obrázek 1: Skleníkový efekt

2.2. Přírozená rovnováha

Z předchozí kapitoly je patrné, že skleníkový efekt je nezbytný pro zachování podmínek vhodných pro život. Stejně tak je naprosto přirozená a nezbytná přítomnost skleníkových plynů v zemské atmosféře. Je ovšem velmi důležitá jejich koncentrace. Ta byla až do počátku průmyslové revoluce v roce 1750 důsledkem přirozených procesů a přirozeného koloběhu na Zemi. S příchodem průmyslové revoluce a počátkem využívání nových technologií, které ke svému pohonu používají energii, vznikající zejména spalováním fosilních paliv, byla tato rovnováha narušena. Technologie se neustále rozvíjí, populace se zvětšuje a energetické nároky lidstva rostou. To má nutný dopad na koncentraci skleníkových plynů v atmosféře, jejichž přítomnost už není dána pouze přirozenými procesy, a proto nemůže být začleněna do přirozených koloběhů a neustále roste. Následkem je nadměrný ohřev planety. Pro účely této práce se budeme zabývat CO₂, který vzniká spalováním fosilních paliv a je považován za hlavní skleníkový plyn v závislosti na míře jeho produkce. To však neznamená, že nadměrná produkce jiných skleníkových plynů by nebyla otázkou k zamyšlení. [1]

2.3. Produkce CO₂

Nadměrná produkce oxidu uhličitého je v současné době považována za jeden z nejzávažnějších ekologických problémů s globálním dopadem. Je zapříčiněna spalováním fosilních paliv ať už je to při výrobě elektřiny, tepla nebo například při provozu dopravních prostředků. Dále může CO₂ vznikat jako vedlejší produkt při těžbě a následném zpracování zemního plynu nebo při jiných průmyslových procesech. Mezi ně může patřit: rafinace ropy, výroba oceli, čpavku aj.



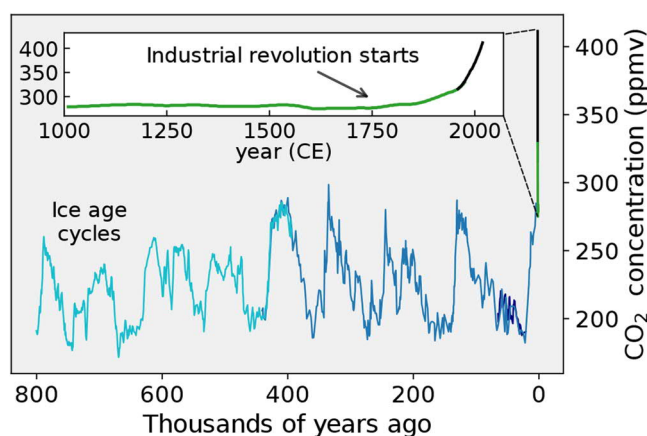
Obrázek 2: Graf celosvětové produkce skleníkových plynů v letech 1990 až 2016

Na grafu výše (Obrázek 2) je evidentní nárůst produkce CO₂ v průběhu posledních let. Hlavní podíl na světové produkci oxidu uhličitého mají USA, Čína, Indie a Evropa jako celek, ale předpokládá se, že s vývojem technologií v rozvojových zemích prudce stoupne i jejich produkce, jako k tomu došlo v minulosti v Indii nebo Číně. Nárůst produkce ostatních

skleníkových plynů je oproti nárůstu produkce CO₂ malý. V roce 2016 byla celosvětová produkce CO₂ 36,7 bilionů tun. [2]

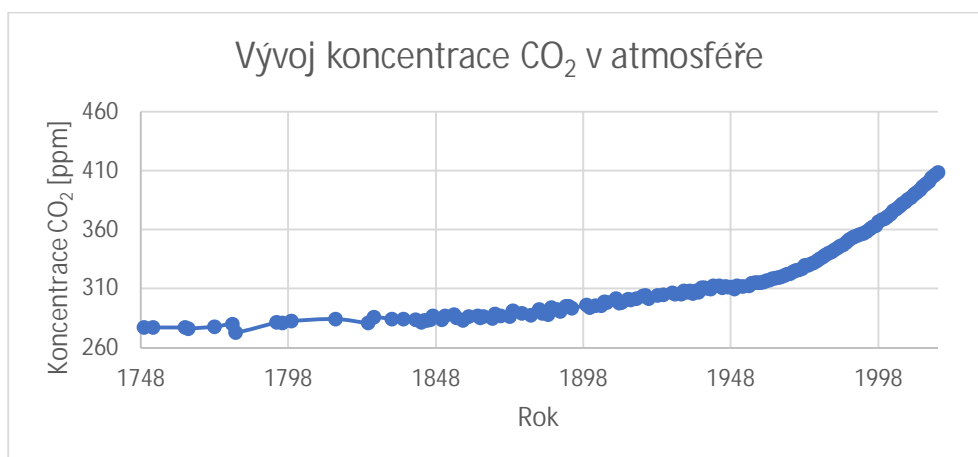
2.4. Koncentrace CO₂ v atmosféře a její vliv na ohřev Země

S rostoucí produkcí oxidu uhličitého přirozeně roste i jeho koncentrace v zemské atmosféře, což se, jak již bylo uvedeno, negativně projevuje na zvyšování teploty planety. Zaměříme-li se na dlouhodobý vývoj koncentrace CO₂ v zemské atmosféře (cca od roku 800 000 př. n. l.), viz obrázek (Obrázek 3), můžeme sledovat cyklické změny (data získána pomocí porovnávání usazeného CO₂ v jádrech odvrátaných z ledovců). To je způsobeno přirozenými pochody na naší planetě, jako například vývoj fauny a flóry, konec doby ledové, sopečné erupce a další. [3]



Obrázek 3: Vývoj koncentrace CO₂ v atmosféře v letech 800 000 př. n. l. až 2000

Nikdy v historii ovšem nedošlo k tak razantnímu nárůstu jako v období po průmyslové revoluci. Proto jako referenční rok, od kterého se počítá přírůstek koncentrace CO₂ v atmosféře, je považován rok 1749, což je rok před začátkem průmyslové revoluce, která přinesla rapidní nárůst jeho celosvětové produkce. Nadále tedy budu uvažovat data pouze počínaje rokem 1749.

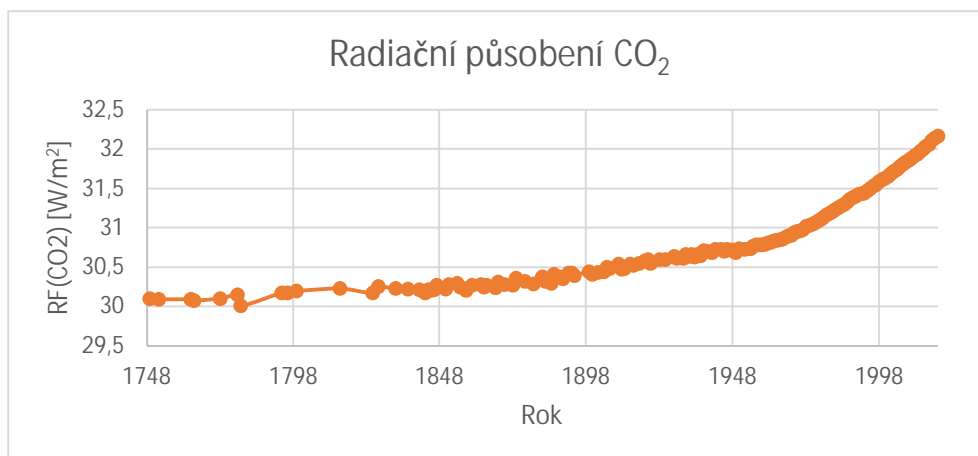


Obrázek 4: Vývoj koncentrace CO₂ v atmosféře v letech 1748 až 2018

Vliv koncentrace skleníkového plynu v atmosféře, konkrétně CO₂, na ohřev planety, respektive na energetickou bilanci planety, můžeme kvantitativně určit z jeho radiačního působení, které je dáno vztahem:

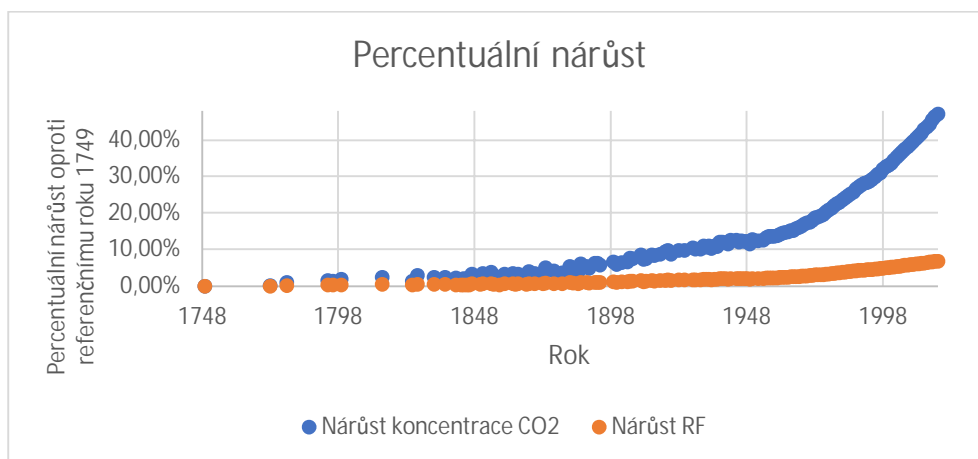
$$RF(CO_2) = 5,35 * \ln(ppm(CO_2)) , \quad (1)$$

kde 5,35 je experimentálně stanovená stavová konstanta plynu a $ppm(CO_2)$ je koncentrace plynu v atmosféře vztahovaná na milion částic. Výslednou jednotkou radiačního působení je $W \cdot m^{-2}$. Přepočtem přes tento vztah můžeme získat nárůst celkového radiačního působení CO₂:



Obrázek 5: Vývoj radiačního působení CO₂ v letech 1748 až 2018

Z grafu (Obrázek 5) je patrné, že podle očekávání s nárůstem koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře roste i jeho radiační působení. Pro lepší přehlednost je v grafu níže (Obrázek 6) uveden procentuální nárůst radiačního působení a koncentrace v atmosféře vztahovaný k referenčnímu roku 1748:

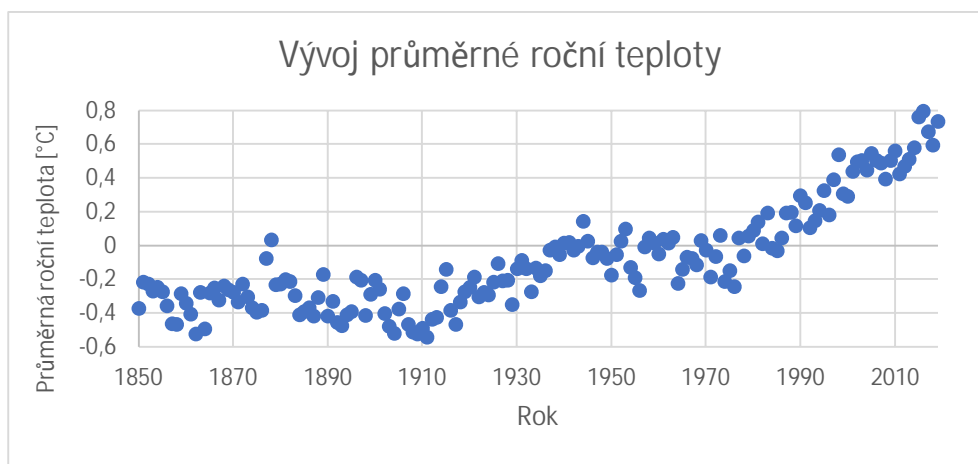


Obrázek 6: Procentuální nárůst radiačního působení CO₂ a koncentrace CO₂ v atmosféře mezi lety 1748 až 2018 vztahovaný k referenčnímu roku 1748

Z uvedeného grafu (Obrázek 6) je evidentní, že nárůst radiačního působení oxidu uhličitého nestoupá stejně strmě, jako jeho koncentrace. To je dáno dosažením koncentrace do

logaritmu při výpočtu radiačního působení. Při nárůstu koncentrace CO₂ o 47 % se tedy výsledné radiační působení zvýšilo asi o 7 %. Nárůst tedy není tak razantní, přesto není zanedbatelný. [4] [2]

Logicky tedy vyplývá, že zvýšení koncentrace oxidu uhličitého, a tím i jeho zvýšené radiační působení, musí mít vliv na ohřev zemského povrchu, respektive ohřev přízemních vrstev atmosféry. Teplota na Zemi je závislá i na mnoha jiných faktorech a v závislosti na lokaci může být velmi proměnlivá. Přesnost měření teploty v minulosti může být zpochybnitelné a nelze jednoznačně říct, jak velkou měrou napomáhají skleníkové plyny k jejímu zvyšování (některé zdroje uvádí, že CO₂ napomáhá až z 63 % [5]). Trend jejího nárůstu je ale evidentní a lze předpokládat, že skleníkový efekt na tuto změnu bude mít nezanedbatelný účinek.



Obrázek 7: Graf průměrných ročních teplot mezi lety 1850 až 2019

Obecně lze říct, že nárůst průměrné roční teploty činí od období před průmyslovou revolucí přibližně 1,2 °C. Enormní nárůst teploty potom můžeme pozorovat zejména od roku 1970, kdy se teplota zvýšila zhruba o 0,8 °C. [2]

2.5. Očekávaný vývoj

Budoucí vývoj této problematiky značně závisí na tom, jaká přijmou odpovědné instituce opatření, v tomto případě jednotlivé státy, proti další produkci a zvyšování emisí skleníkových plynů. Dle nezávislého projektu Climate Action Tracker mohou nastat 4 následující scénáře:

- nebudou přijímána žádná opatření:

Do roku 2100 se oproti období před průmyslovou revolucí zvedne průměrná teplota až o 4,8 °C,

- budou dodržována současná opatření:

Do roku 2100 se oproti období před průmyslovou revolucí zvedne průměrná teplota až o 3,7 °C,

- budou dodrženy závazky ohledně Pařížské dohody:

Do roku 2100 se oproti období před průmyslovou revolucí zvedne průměrná teplota až o 2,6 °C,

- dodržování daleko tvrdších a velmi striktních opatření nad rámec pařížské dohody:

Do roku 2100 se oproti období před průmyslovou revolucí zvedne průměrná teplota až o 2 °C. [2]

Přičemž odborníci se shodují, že již zvýšení průměrné roční teploty o více než 2 °C oproti předindustriální éře může mít velmi neblahé účinky na funkci některých citlivých ekosystémů. To může mít za následek vyvedení přirozeného cyklu života na Zemi z rovnováhy a následné katastrofické dopady na život na planetě. [5]

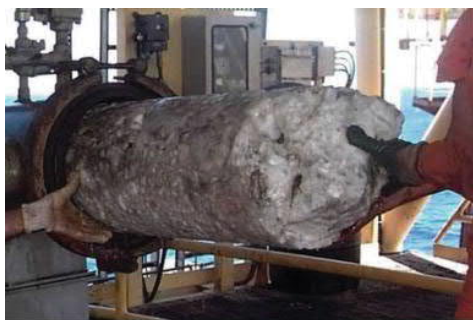
Jelikož nelze očekávat náhlý pokles spotřeby energií, snižování kapacit výroby aj. a tím i prudký pokles produkce CO₂, je nutné zvážit další možnosti, jak zabránit zvyšující se koncentraci oxidu uhličitého v atmosféře. Jednou z možností je zachycení CO₂ a jeho vhodné skladování.

2.6. K současnému dění

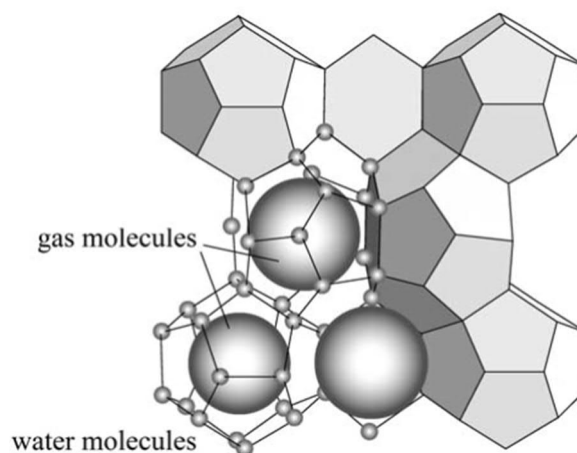
V současné době veřejně známá a jak na vědeckém poli, tak i v ekonomické sféře uznávaná osobnost Elon Musk, ředitel společností Tesla a SpaceX, zveřejnil na svém Twittrovém účtu informaci, že ve spolupráci se svou organizací Musk Foundation, pod vedením neziskové organizace XPrize Foundation, vyhlašuje soutěž XPrize Carbon Removal. Jedná se o výzvu pro vědecké týmy z celého světa, aby se věnovaly technologiím sloužícím k snižování emisí CO₂ a snižování koncentrace CO₂ v atmosféře. Konkrétně by mělo jít o technologie, které by byly schopny zachytávat oxid uhličitý z atmosféry, moří i přímo při jeho produkci v množství až 1 bilionu tun ročně. K úspěšnému zachycení oxidu uhličitého pak přirozeně patří i jeho bezpečné skladování, čemuž se věnuje tato práce. Částka, která bude rozdělena mezi 3 vítězné projekty činí rekordních 100 milionů dolarů (2,1 miliardy Kč). To jen podtrhuje fakt, že produkce oxidu uhličitého a jeho koncentrace v atmosféře dosahuje alarmujících čísel. [6]

3. Hydráty

Hydráty plynů jsou pevné krystalické látky, jejichž hlavním stavebním prvkem je krystalová mřížka vody, resp. ledu. [7] Dle IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) jsou definovány jako inkluzivní sloučeniny, ve kterých jsou hostující atomy nebo molekuly plynů zachyceny v „klecích“, tzv. kavitách, vytvořených hostitelskou molekulou nebo mřížkou hostitelských molekul vody. [8] Voda je na sebe vázána vodíkovými můstky a zároveň jsou molekuly plynu vázány na krystalovou mřížku vody van der Walsovými silami. [8] Hostujícími částicemi plynů, kterými může být většina plynů s malou molekulovou hmotností, jako O₂, CO₂, H₂, N₂, CH₄, H₂S, Ar, Kr a Xe, ale i některé vyšší uhlovodíky a freony, zajišťují stabilitu celé struktury. Bez nich by se krystalická struktura hydrátu zhroutila do konvenční struktury krystalu ledu. [7] Hydráty vznikají za specifických tlaků a teplot a za přítomnosti tekuté vody. Jejich vlastnosti mohou být rozdílné, v závislosti na hostujícím plynu. [9] Vyznačují se tím, že tuhnou při vyšších teplotách než samotná voda. Konkrétně methan tuhne při 50 barech při 281,15 K (8 °C), kdežto voda při 272,79 K (-0,36 °C). [8] [10]



Obrázek 8: Ucpávka z hydrátu plynu v podmořském plynovodu na pobřeží Brazílie



Obrázek 9: Typická struktura hydrátu plynu

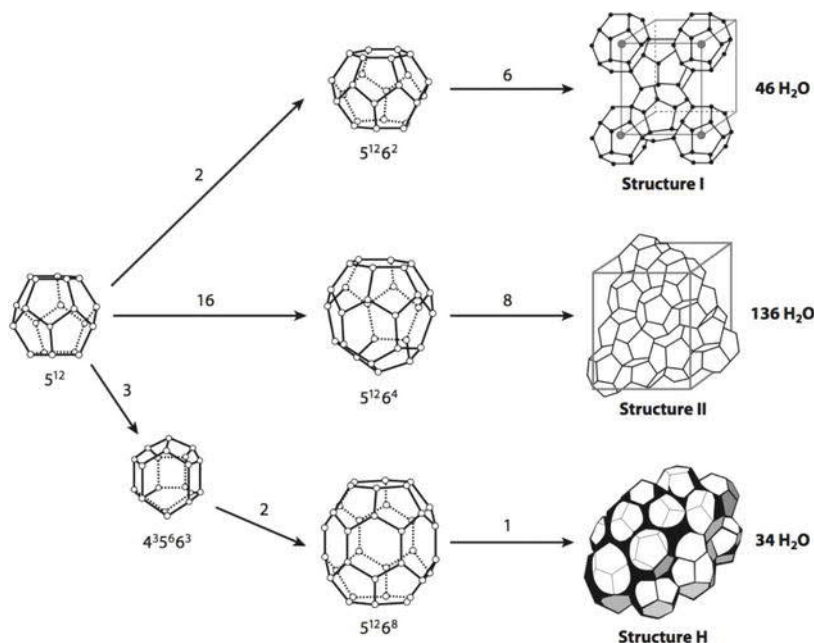
O hydrátech se poprvé zmiňuje Sir Humphrey Davy, který pozoroval zejména ztuhlou směs methanu a vody. V 30. letech 20. století pak bylo objeveno, že hydráty vznikají v dálkových vedeních plynovodů a mohou zapříčinit jejich ucpání. Od té doby bylo vynaloženo značné úsilí na studium hydrátů a možností, jak zabránit tomuto problému a předcházet tak nehodám. [8]

Hydráty plynů tvoří tři krystalografické struktury – a, b) kubické sI a sII a c) hexagonální sH. [8] Typ vytvořené krystalografické struktury závisí na druhu hostujícího plynu v hydrátu. Používá se značení $n_i^{m_i}$, kde m_i udává počet stěn mnohostěnu a n_i počet hran stěny. [11]

- Kubická buňka sI je složena ze 46 molekul vody. Nachází se v ní dvě malé sférické kavity s dvanácti pentagonálními stěnami (5^{12}) a šesti velkými kavitami se dvěma hexagonálními stěnami ($5^{12}6^2$). Struktura může být tvořena CH₄ a CO₂. [9]
- Druhá kubická struktura, sII, je tvořena 136 molekulami vody, které se formují okolo šestnácti malých kavit s dvanácti pentagonálními stěnami (5^{12}) a osmi velkými kavitami se

čtyřmi hexagonálními stěnami (5¹²6⁴). Kavity zde mohou být obsazovány N₂, propanem nebo isobutanem. [9]

- c) Hexagonální typ sH se skládá z 34 molekul vody a tvoří tři typy kavit – dvě malé různých typů a jednu velkou. Konkrétně to mohou být tři malé kavity 5¹², dvě malé kavity 4³5⁶6³ a jedna velká kavita 5¹²6⁸. Tento typ pro svou existenci vyžaduje stabilní spolupráci dvou hostujících plynů, jako například 2-methylbutan a 2, 2-dimethylbutan. [7] [9]



Obrázek 10: Struktury plynných hydrátů

V přírodě se hydráty vyskytují přirozeně. Vznikají však za specifických podmínek, které na Zemi panují pouze v některých lokalitách. Proto můžeme hydráty v přírodě pozorovat ve dvou formách v závislosti na lokalitě:

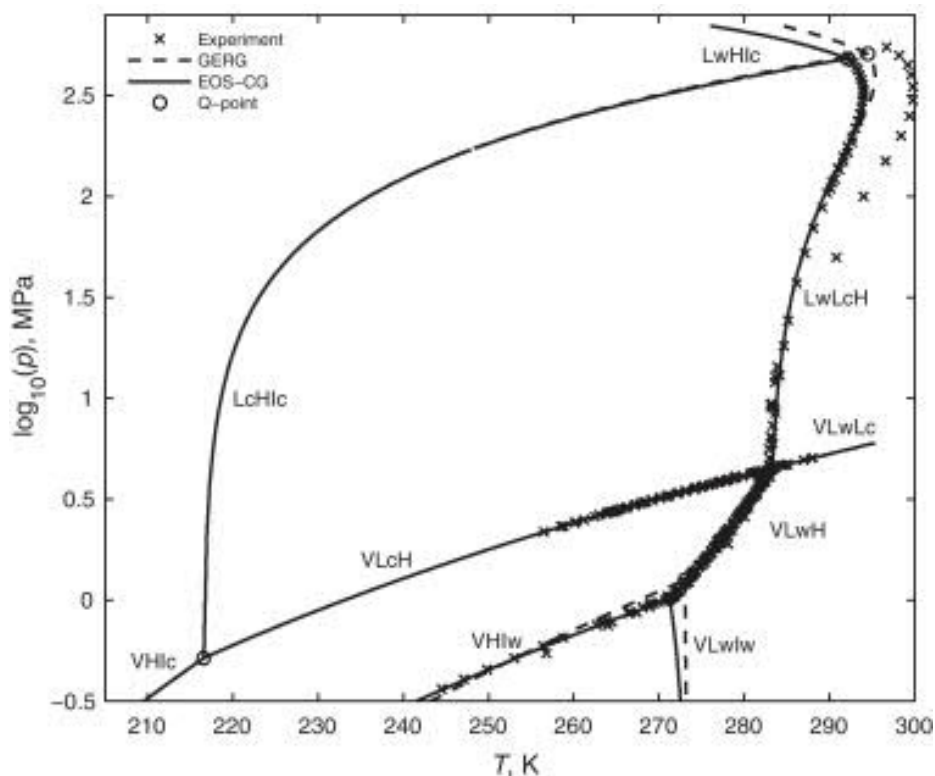
- 1) v permafrostu v oblastech, kde je teplota trvale pod bodem mrazu,
- 2) v sedimentech na dně moří v hloubkách pod 500 m [9],

přičemž 99 % plynů přítomných v hydrátech je methan a z toho 99-98 % všech zásob pevných plynných hydrátů na Zemi je ukryto v mořských sedimentech. Objem methanu v hydrátech na dně moří je odhadován na 10¹⁵ m³. [9] [12]

3.1. Fáze směsi voda + CO₂

Pro popis vzniku hydrátů CO₂ využijeme fázový diagram směsi voda + oxid uhličitý. Jednotlivé fáze jsou v diagramu popsány zkratkami vycházejícími z angličtiny, tedy „V“ jako vapor, „L“ jako liquid a „I“ jako ice, jinak plynné skupenství, kapalně skupenství a pevně skupenství. K těmto označením se potom přidává index pro rozpoznání, jestli se jedná o vodu, nebo oxid uhličitý. Ve výsledku potom dostáváme: V – plynný oxid uhličitý, L_w – kapalná voda, L_c – kapalně oxid uhličitý, I_w – led (z vody), I_c – suchý led (z CO₂) a H – hydrát CO₂. Hranice vzniku hydrátů je patrná z diagramu. Nachází se na křivkách (VH_w), (VL_wH), (L_wL_cH) a (L_wHI_c). Pro potřeby našeho experimentu je nutné, aby ve směsi nevznikal led. To je z toho důvodu, že

kontrola vzniku hydrátů je vizuální, přes průhled v reaktoru. Kdyby došlo ke vzniku ledu, nebyli bychom schopni rozpoznat, zdali se jedná o hydrát nebo led. Proto se musíme nacházet zároveň napravo od křivek (VH_{lc}) a (L_cH_{lc}). Výsledná oblast, ve které jsou vzniklé hydráty stabilní a zároveň nevzniká led, se nachází v rozsahu teplot a tlaků, vymezeném křivkami (VH_{lw}), (VL_wH), (L_wL_cH), (L_wH_{lc}), (VH_{lc}) a (L_cH_{lc}). V měřicí trati jsme schopni vytvořit tlak v rozmezí 30 až 50 barů a teplotu od 276,15 K (3 °C) do 277,15 K (4 °C), což znamená, že se budeme ve fázovém diagramu pohybovat těsně nad křivkou (VL_wH) a směs by měla před vytvořením hydrátu obsahovat plynný CO₂ a kapalnou vodu, což odpovídá nutným požadavkům pro tvorbu hydrátu. [13]



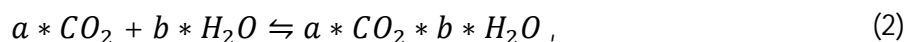
Obrázek 11: p-T diagram směsi voda + oxid uhličitý

3.2. Tvorba hydrátů

Ideální podmínky pro tvorbu hydrátů vyplívají z p-T diagramu (Obrázek 11). Hlavní podmínkou je vhodná kombinace tlaku a teploty. Pokud se podíváme na křivky (VL_wH), (L_wL_cH) a (L_wH_{lc}), které nám ohraničují oblast existence hydrátů, respektive tvoří hranici vzniku hydrátů (jsou definované právě vhodnou kombinací tlaků a teplot), můžeme vyčíst hned další dvě podmínky. První z nich je přítomnost vody v kapalném stavu (L_w), druhou, neméně důležitou, je přítomnost plynu, který je schopen tvořit hydráty, ať už v plynném, kapalném nebo pevném skupenství (V, L_c, l_c). [13]

Jak již bylo popsáno, rozlišujeme 3 typy krystalových struktur hydrátů (sl, slI a sH). Ve směsi pouze vody a oxidu uhličitého vzniká čistý hydrát CO₂, pro který je typická sl struktura, tedy dvě malé kavity s dvanácti pentagonálními stěnami a šest velkých kavit s dvěma

hexagonálními stěnami, které jsou tvořeny 46 molekulami vody, tedy $6(5^{12}6^2) \cdot 2(5^{12}) \cdot 46\text{H}_2\text{O}$. Pokud se podíváme na rovnici vzniku/disociace hydrátu:



potom při ideálním obsazení kavit krystalové struktury vody molekulami oxidu uhličitého můžeme uvažovat konstantu $a = 8$ a $b = 46$. [14]

Další možností je tvorba hydrátů oxidu uhličitého a jiného plynu, konkrétně se může jednat například o směs CO₂ a tetrahydrofuranu. Takový hydrát potom tvoří zpravidla strukturu sII. Touto problematikou se však v této práci nebudeme zabývat. [14]

3.2.1. Hydratační číslo

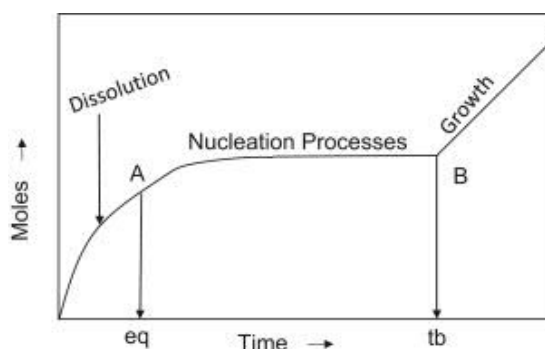
Hydratační číslo n vyjadřuje, kolik molekul vody je třeba pro zachycení jedné molekuly plynu do krystalické struktury hydrátu. Obecně z něj lze tedy určit množství vody, které potřebujeme při daném množství CO₂ pro vytvoření hydrátu CO₂. Ideální hydratační číslo je dáno poměrem konstant a a b z rovnice (2):

$$n = \frac{b}{a} = 5,75 . \quad (3)$$

Důležité je zdůraznit, že v případě rovnice (3) se jedná o ideální hydratační číslo. V reálné případě není možné, aby byly všechny kavity zaplněny molekulami plynu, takže reálné hydratační číslo bude vždy větší než to ideální. Hydratační číslo je dle experimentálních studií závislé na teplotě, při níž dochází ke vzniku hydrátů. Obecně platí, že s rostoucí teplotou hydratační číslo klesá. Konkrétní, experimentálně zjištěné hydratační číslo pro CO₂ při teplotě 276 K (2,85 °C) je $n = 6,2$. [14]

3.2.2. Proces tvorby hydrátů

V odstavcích výše je popsán chemický a termodynamický princip tvorby hydrátů CO₂. Pokud se zaměříme přímo na proces vzniku, tzn. od počátku sycení vody plynem až do úplného zformování hydrátu, můžeme ho rozdělit na 3 fáze. Proces je schematicky znázorněn na obrázku (Obrázek 12).



Obrázek 12: Proces tvorby hydrátu – závislost počtu molů na čase

Popis jednotlivých fází:

1. fáze – rozpouštění CO₂ ve vodě

V této fázi nedochází ke zvláštním změnám, kapalina se sytí oxidem uhličitým, který se v ní rozpouští.

2. fáze – hydrátová nukleace

Zahrnuje tvorbu hydrátových jader, tzn. malých shluků nestálých krystalových mřížek, které se neustále tvoří, přeskupují a sbírají plyn z vody do svých kavit, dokud jejich velikost a koncentrace nepřesáhne tzv. kritickou hodnotu tvorby hydrátových krystalů. Tento proces je ve schématu (Obrázek 12) mezi body A a B.

3. fáze – růst hydrátových krystalů

Jedná se o kontinuální proces, při kterém se začínají hromadit hydráty plynu. Nastává masivní přesun molekul plynu do krystalických struktur a koncentrace hydrátů roste. 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. Jedná se tedy o exotermickou reakci. Výsledný ohřev okolního prostředí je velmi významný pro určení formační energie hydrátů. [14]

3.3. Disociace hydrátů

Disociace hydrátů je opačný jev oproti vzniku hydrátů. Probíhá podle stejné chemické rovnice, jako vznik hydrátů (2), v opačném směru (zprava doleva). Zjednodušeně řečeno jde o rozrušení vodíkových vazeb mezi molekulami vody v krystalové mřížce a rozrušení van der Waalsových sil mezi molekulami plynů a molekulami vody externím přívodem tepla. Jedná se tedy o endotermickou reakci, při níž dochází ke zhroucení krystalové struktury hydrátů. [14]

Pro smysluplné uskladňování CO₂ vázaného ve formě hydrátů je velmi důležité, aby se okolní teploty a tlaky pohybovaly v rozmezí stability hydrátů CO₂ dle fázového diagramu směsi voda + CO₂ (Obrázek 11). V opačném případě by došlo k uvolnění a úniku CO₂ a veškeré energie a náklady vynaložené na vytvoření a uskladnění CO₂ ve formě hydrátů by byly zbytečné.

3.4. Možnosti skladování CO₂

Pro snížení koncentrace CO₂ v atmosféře je nutné zachytávat emise, které tento plyn obsahují, a nadále je bezpečně uskladňovat nebo zpracovávat. Máme v zásadě dvě možnosti tohoto procesu. První vystupuje pod zkratkou CCU (Carbon capture and utilization), kdy se jedná o zachycení CO₂ a jeho opětovné využití pro různé průmyslové účely. V této práci se budeme věnovat druhé z těchto možností, a to je CCS (Carbon capture and storage), neboli zachycení a skladování oxidu uhličitého. Existují různé přístupy k tomu, jakým způsobem lze zachycený oxid uhličitý bezpečně skladovat.

3.4.1. Skladování v kapalně nebo plynné formě

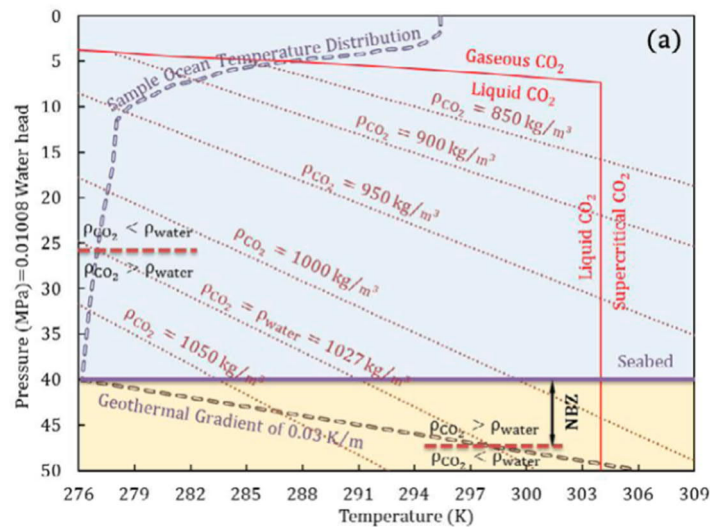
Skladování v kapalně nebo plynné formě spočívá v nalezení vhodného úložného prostoru, kam uskladníme plyn. Úniku plynu je zde bráněno různými chemickými a fyzikálními jevy nebo mechanickými záplatami, které u těchto technologií využíváme. Dva hlavní způsoby jsou:

a) Skladování CO₂ v rezervoárech vzniklých po vytěžení zemního plynu nebo ropy

Pro skladování oxidu uhličitého v podzemních rezervoárech by měly být využívány staré vrty po vytěžení ropy nebo zemního plynu. Minimální hloubka je stanovena na 800 m pod zemským povrchem, z důvodu udržení kapalného skupenství CO₂ (tlak vyšší než 7,4 MPa a teplota vyšší než 31 °C), které je vhodnější pro tento typ skladování. Do rezervoárů by měl být plyn vstřikován podobnými technologiemi, které jsou využívány při těžbě ropy a zemního plynu s nutnou úpravou. Při tomto typu uskladnění je nadále nutné zavést přídatné monitorovací technologie pro sledování zbývajících kapacit úložiště a možného úniku plynu do okolních hornin. Únik plynu může být velmi nebezpečný, způsobuje například znehodnocení podzemní vody v dané lokalitě. Po úplném naplnění daného rezervoáru je nutné v dostatečné hloubce vrt uzavřít mechanickou zátkou (například cementovou) a nadále monitorovat obsah plynu. [15]

b) Skladování CO₂ v kapalném a/nebo plynném skupenství v mořských sedimentech

Tato metoda spočívá ve vytvoření přirozené bariéry oxidu uhličitého založené na rozdílnosti hustoty CO₂ a vody. Na obrázku níže (Obrázek 13) můžeme vidět izočary hustoty oxidu uhličitého v závislosti na tlaku a teplotě, respektive v závislosti na hloubce pod mořskou hladinou. Při určitém tlaku a teplotě dojde v závislosti na vlastnostech oxidu uhličitého k tomu, že jeho hustota bude větší než hustota vody. Z této skutečnosti nutně vyplývá, že již nebude stoupat vzhůru, nýbrž klesat ke dnu. Pokud potom přihlídneme k teplotnímu gradientu Země, který je průměrně 30 K/km, v určitém místě pod mořským dnem hustota oxidu uhličitého stoupne opět na hustotu vyšší, než je hustota vody, a oxid uhličitý by měl opět stoupat vzhůru. V tom mu ovšem brání již dříve zmíněná oblast, na obrázku vyznačená jako NBZ (zóna negativního vztlačku), která má hustotu nižší, než je hustota vody, a tvoří jakousi zátku pro veškerý plyn, který vstřikujeme pod ní. Tím můžeme docílit uskladnění relativně velkého množství CO₂ do sedimentů na dně moří. Problémem mohou být různé reakce CO₂ s mořskou vodou. [16]

Obrázek 13: Graf závislosti hustoty CO₂ na tlaku a teplotě

3.4.2. Skladování ve formě hydrátů

Jednou z hlavních nevýhod skladování CO₂ v různých geologických úložištích je možnost jeho nekontrolovatelného úniku a následné enviromentální dopady. Možnost, jak tomuto zabránit a uchovávat oxid uhličitý bezpečněji, je chemicky ho vázat v určité sloučenině. Jako ideální sloučenina pro tyto účely se jeví hydrát oxidu uhličitého, jehož vlastnosti jsou popsány výše. Díky němu jsme schopni upoutat oxid uhličitý do pevné, krystalické struktury, která je za vhodných podmínek, které jsou také popsány výše, velmi stabilní. K vytvoření podmínek vhodných pro přechovávání hydrátu CO₂ navíc můžeme využít geotermální energie. Tato technologie je zatím ve fázi výzkumu a zvažují se různé způsoby, jak CO₂ ve formě hydrátů skladovat.

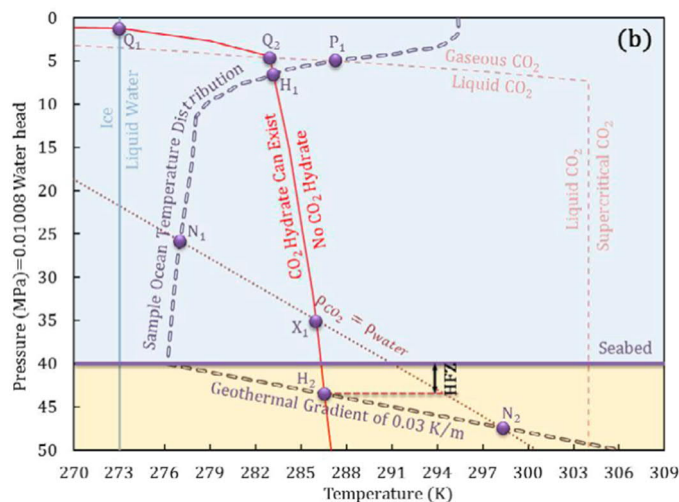
a) Skladování CO₂ ve formě uměle vytvořených „hydrátových“ bloků na dně moří

Jednou z variant, jak skladovat CO₂, je vytváření velkých bloků hydrátu oxidu uhličitého ve speciálních průmyslových zařízeních v přímořských oblastech. Tyto bloky budou přepravovány na upravených nákladních lodích v hluboce zmraženém stavu (aby byla existence hydrátu možná i za atmosférického tlaku) na vhodná místa, tzn. místa, kde bude u dna moře vhodný tlak a teplota pro stabilní existenci hydrátů, a zde budou shazovány do vody a kotveny na dně. [17] Při přepravě a ponoření bloku hydrátu oxidu uhličitého se malá část na povrchu disociuje, v důsledku nevhodných podmínek. Účinnost tohoto uložení se předpokládá na 84 %. [11]

b) Skladování CO₂ ve formě hydrátů v mořských sedimentech

V určitých hloubkách pod mořskou hladinou existují oblasti, kde je vhodný tlak a teplota pro tvorbu hydrátů. Tato oblast je na obrázku níže (Obrázek 14) vyznačena jako HFZ, neboli oblast tvorby hydrátů. Obdobně jako u skladování CO₂ v kapalném/plynném skupenství v mořských sedimentech, teplota pod mořským dnem potom v závislosti na teplotním gradientu, který je na Zemi v průměru 30 K/km, roste,

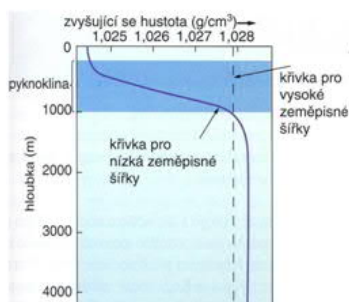
a v důsledku toho zde oblast tvorby hydrátů končí. Proto můžeme vytvořit umělý rezervoár v mořských sedimentech tím, že ve vhodné lokalitě načerpáme do sedimentů oxid uhličitý, který v důsledku vhodných teplot a tlaků vytvoří „hydrátovou“ bariéru, pod kterou následně můžeme čerpat další CO₂. Výhodou je, že pokud některé molekuly proniknou přes bariéru hydrátu, dostanou se do oblastí tlaku a teplot vhodných pro tvorbu hydrátu a samy vytvoří hydrát. [16]



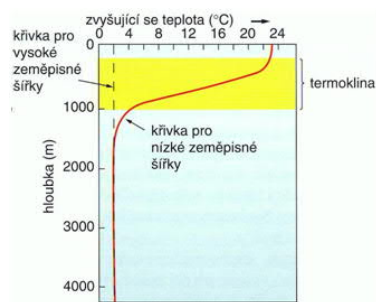
Obrázek 14: Graf vymežující možnost existence hydrátu CO₂ v moři v závislosti na tlaku a teplotě

3.5. Teplota a tlak v mořích

Teplota mořské vody je závislá na mnoha faktorech. Tím hlavním, který ji ovlivňuje, je sluneční záření a teplota okolní atmosféry. Obecně platí, že v čím větší zeměpisné šířce se pohybujeme, tím je teplota mořské vody nižší. Tyto teplotní výkyvy se projevují pouze v tzv. přechodové vrstvě, která sahá přibližně do 1000 m pod mořskou hladinu. V této oblasti se v důsledku výměny tepla s okolním prostředím, slunečního záření a změny tlaků, které jsou způsobeny rozdílnou hustotou mořské vody při různých teplotách, voda ohřívá a dobře promíchává. Pod přechodovou vrstvou se nachází hlubinná vrstva, která sahá od 1000 m až po dno a ve které je teplota, a tím pádem hustota a tlak, téměř konstantní. V hloubkách pod 1000 m se tedy bavíme o teplotách v rozmezí 4 °C až 2 °C při průměrné hustotě 1028 kg*m⁻³ (uváděna průměrná hustota, protože hustota závisí také na tlaku, ale změny jsou minimální a pro orientační účely nedůležité). [18]



Obrázek 15: Závislost hustoty mořské vody na hloubce pod hladinou



Obrázek 16: Závislost teploty mořské vody na hloubce pod hladinou

Na obrázku (Obrázek 16) je vidět závislost teploty mořské vody na hloubce a na obrázku (Obrázek 15) je závislost hustoty mořské vody na hloubce. Pokud vezmeme obecně známý vztah pro hydrostatický tlak vytvořený vodním sloupcem (4), můžeme potom dopočítat hloubku, ve které je možná existence stabilních hydrátů v závislosti na teplotě mořské vody.

$$p_h = h * \rho_{H_2O} * g , \quad (4)$$

kde h je hloubka pod mořskou hladinou, ρ_{H_2O} je hustota mořské vody v dané hloubce a g je průměrné tíhové zrychlení ($g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$).

Pokud uvažujeme ve vyšších zeměpisných šířkách teplotu vody konstantní $t_{H_2O} = 2 \text{ }^\circ\text{C}$, konstantní hustotu mořské vody přibližně $\rho_{H_2O} = 1028 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, dle grafů (Obrázek 13 a Obrázek 14) a minimální potřebný tlak pro vytvoření hydrátů při dané teplotě $p_{275,15 \text{ K}} = 1,6 \text{ MPa}$ dle grafu (Obrázek 11), potom dopočtem zjistíme, že minimální potřebná hloubka pro uskladnění hydrátů je $h \approx 159 \text{ m}$. Toto je ovšem mezní hloubka pro vysoké zeměpisné šířky. Pro konkrétní aplikace by bylo zapotřebí přesné měření na místě a následné navýšení hloubky přes koeficient bezpečnosti. Reálná aplikace se proto bude pohybovat ve vyšších hloubkách, obecně potom bude platit, že čím blíže k rovníku, tím hlouběji budou muset být hydráty uloženy. Dle literatury se jako mezní hloubka považuje 400 m. [11]

3.6. Rozpustnost CO₂ ve vodě

Jak je uvedeno v kapitole 3.2.2 *Proces tvorby hydrátů, část 1 (fáze rozpouštění CO₂ ve vodě)*, než se samotné hydráty začnou tvořit, předchází tomu sycení kapaliny oxidem uhličitým a jeho rozpouštění v kapalině. Závislost mezi teplotou vody, parciálním tlakem plynu nad vodou a molárním zlomkem plynu ve vodě nám udává Henryho zákon:

$$p_i = K_{Hi} * x_i , \quad (5)$$

kde x_i je molární zlomek plynu ve vodě, K_{Hi} je Henryho konstanta [Pa] a p_i je parciální tlak plynu. [19]

Slovně nám tedy Henryho zákon říká, že molární zlomek plynu ve vodě je přímo úměrný parciálnímu tlaku plynu nad její volnou hladinou. Henryho konstanta potom vyjadřuje závislost na teplotě, kdy s rostoucí teplotou rozpustnost plynu silně klesá. O parciálním tlaku se bavíme z toho důvodu, že nad volným povrchem kapaliny se nachází většinou směs plynů (např.: vzduch). Parciální tlak p_i je dle Daltonova zákona tlak, který by měl samotný plyn v celém objemu směsi. Koeficient i v rovnici (5) označuje konkrétní plyn, o který se jedná. [19] Pokud budeme uvažovat pouze CO₂ atmosféru, potom můžeme psát:

$$p_{CO_2} = K_{HCO_2} * x_{CO_2} . \quad (6)$$

Henryho konstanty pro vybrané plyny jsou patrné dle tabulky (Obrázek 17):

Plyn ↓	$\frac{H_1}{10^{-4} \text{ Pa}}$							
	$t/^\circ\text{C} \rightarrow$	0	5	10	15	20	25	30
dusík	5,36	6,05	6,77	7,48	8,15	8,76	9,36	9,97
ethan	1,27	1,57	1,92	2,29	2,67	3,07	3,47	3,88
ethylen	0,559	0,661	0,779	0,907	1,03	1,16	1,28	-
oxid uhelnatý	3,56	4,00	4,48	4,96	5,43	5,87	6,28	6,68
oxid uhličitý	0,737	0,888	1,06	1,24	1,44	1,65	1,88	2,12
kyslík	2,57	2,95	3,32	3,69	4,05	4,44	4,81	5,13
methan	2,27	2,63	3,01	3,41	3,80	4,19	4,55	4,93
sirovodík	2,71	3,19	3,71	4,28	4,89	5,52	6,17	6,85
vodík	5,87	6,16	6,44	6,69	6,92	7,16	7,39	7,52
vzduch	4,37	4,95	5,56	6,15	6,72	7,29	7,81	8,33

Obrázek 17: Henryho konstanty vybraných plynů

3.6.1. Postup výpočtu rozpuštěného CO₂ v experimentu

Celkový objem prostoru, ve kterém se nachází směs voda + CO₂ (reaktor), označíme jako $V_{\text{celk.}}$. Tento objem zaujímají dvě fáze, kapalná fáze o objemu $V^{(l)}$ a plynná fáze o objemu $V^{(g)}$. V tomto prostoru je CO₂ rozdělen také do dvou fází, dle rovnice:

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2}^{(l)} + n_{\text{CO}_2}^{(g)}, \quad (7)$$

kde n_{CO_2} je celkové látkové množství CO₂ v reaktoru a $n_{\text{CO}_2}^{(l)}$ a $n_{\text{CO}_2}^{(g)}$ jsou látková množství CO₂ v reaktoru v kapalně a plynné fázi. Parciální tlak CO₂ v plynné fázi potom bude dle rovnice ideálního plynu:

$$p_{\text{CO}_2}^{(g)} = \frac{n_{\text{CO}_2}^{(g)} * R * T}{V^{(g)}}, \quad (8)$$

kde $R = 8,314 \text{ J} * \text{K}^{-1} * \text{mol}^{-1}$ je univerzální plynová konstanta, T je teplota a $V^{(g)}$ je objem plynné fáze CO₂. Tlak kapalně fáze CO₂ lze dopočítat podle Henryho zákona:

$$p_{\text{CO}_2}^{(l)} = K_{\text{HCO}_2} * x_{\text{CO}_2} = K_{\text{HCO}_2} * \frac{n_{\text{CO}_2}^{(l)}}{n_{\text{CO}_2}^{(l)} + n_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (9)$$

kde K_{HCO_2} je Henryho konstanta a $n_{\text{H}_2\text{O}}$ je látkové množství vody. Pokud se jedná o rovnovážný děj, což budeme předpokládat, potom musí být tlaky popsány rovnicemi (8) a (9) v rovnováze a musí platit rovnost:

$$\frac{n_{\text{CO}_2}^{(g)} * R * T}{V^{(g)}} = K_{\text{HCO}_2} * \frac{n_{\text{CO}_2}^{(l)}}{n_{\text{CO}_2}^{(l)} + n_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (10)$$

Jelikož platí, že $n_{\text{CO}_2}^{(l)} \ll n_{\text{H}_2\text{O}}$, lze ve jmenovateli na pravé straně rovnice (10) zanedbat člen $n_{\text{CO}_2}^{(l)}$. Po provedení této úpravy získáme výslednou rovnici rovnováhy parciálních tlaků ve tvaru:

$$\frac{n_{CO_2}^{(g)} * R * T}{V^{(g)}} = K_{HCO_2} * \frac{n_{CO_2}^{(l)}}{n_{H_2O}} \quad (11)$$

V závislosti na povaze experimentu, kdy uvažujeme pouze CO₂ atmosféru, jelikož na začátku experimentu bylo provedeno odvzdušnění, je parciální tlak plynné části CO₂ $p_{CO_2}^{(g)}$ roven absolutnímu tlaku p měřenému uvnitř reaktoru. Na základě stavové rovnice ideálního plynu pro oxid uhličitý (8) proto můžeme dopočítat látkové množství plynné části:

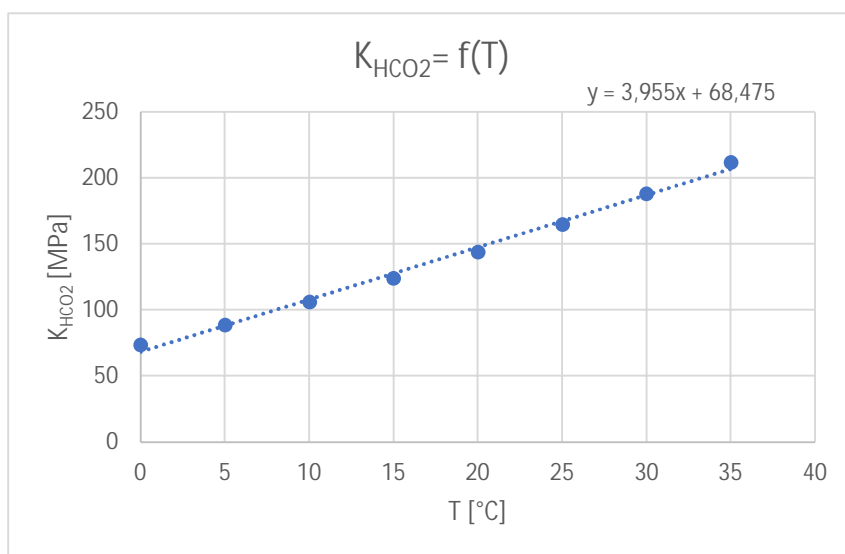
$$n_{CO_2}^{(g)} = \frac{p * V^{(g)}}{R * T} \quad (12)$$

Vztah pro výpočet látkového množství oxidu uhličitého v kapalně fázi, respektive pro výpočet molárního množství CO₂ rozpuštěného ve vodě, získáme sloučením rovnic (11) a (12):

$$n_{CO_2}^{(l)} = \frac{p * n_{H_2O}}{K_{HCO_2}} \quad (13)$$

K výpočtu je nutné uvést, že byl prováděn za předpokladu, že se CO₂ chová jako ideální plyn. Tento předpoklad neodpovídá skutečnosti, avšak můžeme prohlásit, že pro účely této bakalářské práce jsou rozdíly mezi chováním CO₂ a ideálního plynu zanedbatelné a výpočty, které by uvažovaly CO₂ jako ideální plyn přesahují rámec této práce. Dále byl zanedbán vliv parciálního tlaku vodní páry a člen $n_{CO_2}^{(l)}$ vztahu (10) na pravé straně ve jmenovateli.

Pro zlepšení přesnosti výsledků v praxi využijeme analytický nástroj aplikace Excel „Řešitel“, který uvažuje model dle rovnice (9 s podmínkou, že $p_{CO_2}^{(g)} = p$. Henryho konstanta pro tento model je aproximována na základě dat z tabulky (Obrázek 17), kdy jsou hodnoty Henryho konstanty vynášeny do grafu v závislosti na teplotě a rovnice spojnice trendu tohoto grafu umožňuje dopočet Henryho konstanty pro různé průměrné teploty v průběhu jednotlivých měření.



Obrázek 18: Henryho konstanta pro CO₂ v závislosti na teplotě

4. Měření teploty

4.1. Úvod

Teplota je jednou z nejdůležitějších základních stavových veličin, která určuje stavy soustav, respektive stav hmoty v soustavách. Určena je kinetickou energií částic v hmotě, kdy za nejnížší možnou teplotu je považována tzv. absolutní nula ($-273,15\text{ °C} = 0\text{ K}$), při níž ustává všechen pohyb částic v hmotě. [21] [22] Pro měření teploty, jako veličiny, je nutné stanovit stupnici, na které se bude určitým stavům látky přiřazovat určitá teplota. V minulosti bylo využíváno různých stupnic, které byly přirozeně založeny na vlastnostech používané teploměrné látky. Později však bylo nutné stanovit jednotnou teplotní stupnici, která zaručuje kompatibilitu výsledků různých měření. Takovou teplotní stupnicí je termodynamická teplotní stupnice, která je založena na účinnosti ideálního vratného tepelného děje (Carnotonův cyklus):

$$\eta = \frac{T - T_0}{T}, \quad T = \frac{T_0}{1 - \eta}, \quad (14)$$

kde T a T_0 jsou teploty pevných bodů látek a η je účinnost děje.

Jednotkou termodynamické teplotní stupnice je Kelvin, definovaný jako 273,16 díl teploty trojného bodu vody [22]. Pro složitost a obtížnou realizaci byla v roce 1990 stanovena Mezinárodní teplotní stupnice ITS – 90, která je založena na jednotlivých teplotních bodech látek, splňujících vztahy (14) [21].

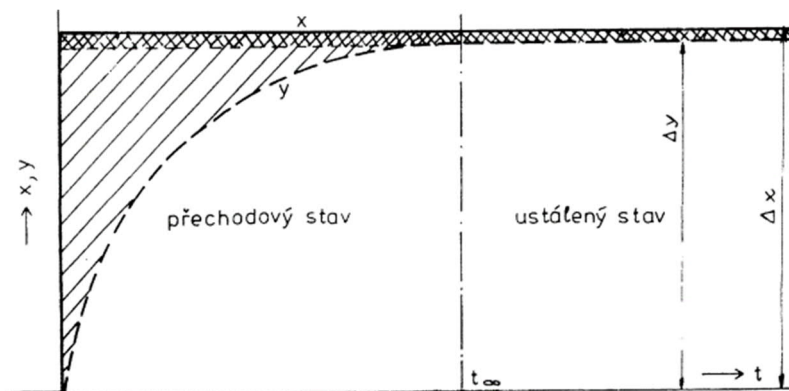
Dalšími teplotními stupnicemi, které se prakticky používají, je Celsiova teplotní stupnice, Fahrenheitova a Rankinova teplotní stupnice. V naší zeměpisné lokalitě je nejrozšířenější, a proto pro tuto práci jedinou významnou, Celsiova teplotní stupnice, kde jeden stupeň Celsia (°C) se rovná přesně jednomu Kelvinu (K). Tabulka pro převod:

Tabulka 1: Převod mezi Celsiovou a termodynamickou teplotní stupnicí

Teplota	T [K]	τ [°C]
T [K]	1	$\tau + 273,15$
τ [°C]	$T - 273,15$	1

4.2. Měření

Pro objektivní měření a směrodatné výsledky je vždy nutné zvážit i podmínky měření. Velmi nutné je rozlišovat ustálený a přechodový stav. Přechodovým stavem rozumíme skokovou změnu měřené veličiny (konkrétně teploty). Měřicí přístroj nikdy nereaguje okamžitě, ale reaguje v závislosti na jeho dynamických vlastnostech, které lze popsat např. diferenciální rovnicí. Po určitém čase se ustaluje nová hodnota měřené veličiny, měřicí přístroj se nachází opět v ustáleném stavu.



Obrázek 19: Odezva údaje snímače na skokovou změnu měřené veličiny

[21]

4.2.1. Statická charakteristika

Jedná se o funkční vyjádření závislosti vstupní veličiny na veličině na výstupu měření v ustáleném stavu. Při vstupní veličině x a výstupní veličině y lze matematicky statickou charakteristiku zapsat jako:

$$y = f(x) . \quad (15)$$

Pro dané matematické vyjádření lze poté pro lepší přehlednost statickou charakteristiku zpracovat graficky. [21]

4.2.2. Přechodová charakteristika

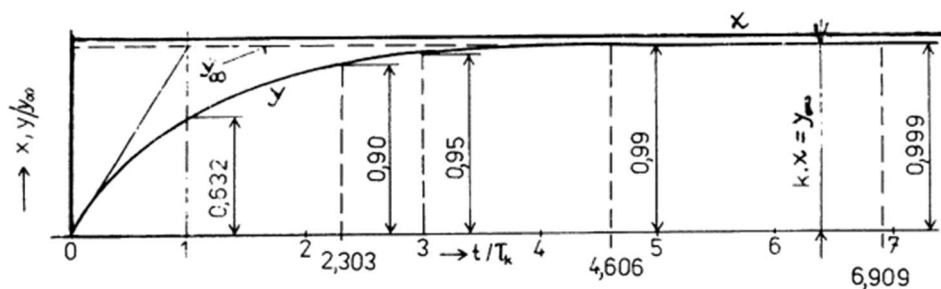
Funkční vyjádření na skokovou změnu měřené veličiny v přechodovém stavu. Měřená veličina (na výstupu) zde závisí na vstupní veličině a na dynamických vlastnostech měřícího přístroje, které lze popsat diferenciální rovnicí, kde platí, že řád přechodové charakteristiky je roven řádu diferenciální rovnice. Pro příklad uvádím přechodovou charakteristiku 1. řádu popsanou diferenciální rovnicí 1. řádu:

$$a_1 * \dot{y} + a_0 * y = x \quad , \text{ respektive:} \quad \tau_k * \dot{y} + y = k * x , \quad (16)$$

kde řešením rovnice při změně vstupní veličiny o Δx je exponenciální funkce:

$$y(t) = y_\infty * \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) , \quad (17)$$

kde $\tau_k = \frac{a_1}{a_0}$ je časová konstanta přístroje, $k = \frac{1}{a_0}$ je statická konstanta (statické zesílení) přístroje, x je vstupní veličina, y je veličina na výstupu, y_∞ je ustálená hodnota výstupu a t je čas. [21]



Obrázek 20: Přechodová charakteristika 1. řádu vyjádřená graficky

Z uvedeného grafického vyjádření plyne:

$$y(t = 1 * \tau_k) \cong 0,63 * y_{\infty} , \quad (18)$$

$$y(t = 3 * \tau_k) \cong 0,95 * y_{\infty} , \quad (19)$$

$$y(t = 5 * \tau_k) \cong 0,99 * y_{\infty} . \quad (20)$$

Z uvedených vztahů je zřejmé, že ustálený stav lze považovat po uplynutí 5 časových konstant od skokové změny. [21] [23]

4.2.3. Citlivost

Vyjadřuje schopnost přístroje reagovat na změny měřené veličiny. Lze ji získat experimentálně nebo vyjádřit vztahem pro minimální citlivost (necitlivost). [21]

$$c = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\Delta x}{\Delta y} \quad (21)$$

4.3. Princip

Pro měření teploty se využívá různých fyzikálních principů, jako například teplotní roztažnosti látek, změny elektrického odporu látek se změnou teploty, vznik napětí při změně teploty nebo vyzařování látek (vyzářená energie). Dle zvoleného principu potom můžeme rozdělit metody měření teploty na kontaktní a bezkontaktní. Dále také můžeme rozlišovat přímé metody měření teploty, kdy hodnotu teploty odečítáme přímo z měřidla (např.: odečítání teploty ze rtuťového teploměru) a nepřímé metody měření, které se v technických aplikacích využívají více a spočívají v přímém změření jiné veličiny a následném přepočtu podle platných fyzikálních vztahů nebo odečtem z empiricky získaných tabulkových hodnot nebo grafů (např.: odporové měření teploty). [21] Vždy je nutné uvažovat okolní podmínky, možnosti měření a potřebu přesnosti měření pro zvolení správného principu a metody měření tak, aby získaná data byla dostatečně přesná a zároveň, aby měření bylo ekonomicky únosné.

4.4. Rozdělení teploměrů

Teploměr je zařízení, které je určeno k měření teploty. Každý teploměr obsahuje snímač teploty (teplotní senzor), což je funkční prvek, který tvoří vstupní blok měřicího řetězce, tzn. část teploměru, jejíž fyzikální vlastnosti se se změnou teploty mění. Dle fyzikálního principu zvoleného teplotního snímače a metody měření lze teploměry rozdělit na:

- Dotykové:
 - a) dilatační – využití teplotní roztažnosti různých látek,
 - b) parní – využití teplotní závislosti tlaku syté páry teploměrové kapaliny,
 - c) odporové – využití teplotní závislosti elektrického odporu vodičů a polovodičů,
 - d) termoelektrické – využívají teplotní závislosti termoelektrického napětí vzniklého na termoelektrickém článku,
 - e) speciální – využívají změn vybraných fyzikálních vlastností (např.: tání, tuhnutí, ...),
- Bezdotykové:
 - a) pyrometry – založeny na detekci záření vyzařovaného objektem,
 - b) termovize – detekce a analýza infračerveného záření, vyzařovaného objektem,
 - c) fototermometry – využití fotomateriálu, který je senzibilovaný na infračervené záření [21].

Orientační tabulka teplotních rozsahů různých teploměrů:

Tabulka 2: Měřicí rozsahy vybraných teploměrů

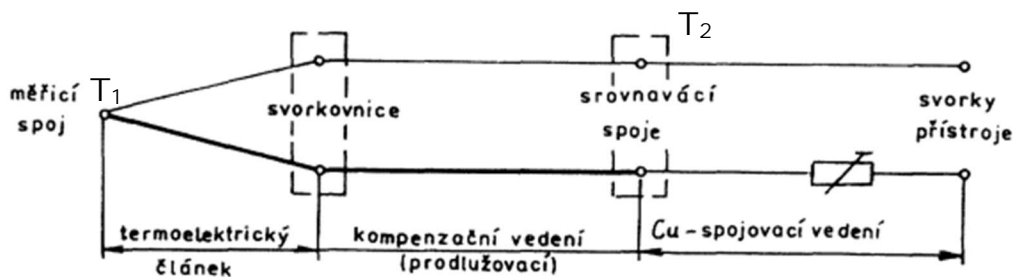
Teploměry		Měřicí rozsah [°C]
dotykové	bimetalické	-30 až 350
	skleněné s kovovou náplní	-200 až 100
	tlakové parní	-50 až 200
	odporové platinové	-270 až 850 (1000)
	odporové niklové	0 až 180
	termoelektrické J (Fe-CuNi)	-200 až 760
	termoelektrické K (NiCr-NiAl)	-200 až 1000 (1300)
bezdotykové	pyrometry jasové	650 až 3500
	fototermometry	-50 až 650
	termovize	-50 až 1000 (1500)

4.5. Termočlánky

Jedná se o teplotní snímač založený na fyzikálním principu vzniku termoelektrického napětí na termoelektrickém článku při změně teploty. Skládá se ze dvou různorodých materiálů,

kteřé by měly mít velký přírůstek termoelektrického napětí s teplotou, stabilní závislost přírůstku termoelektrického napětí na teplotě v čase a pro technické aplikace i mechanickou a chemickou odolnost. Dle materiálů, ze kterých se skládá termočlánek, se určují typy termočláneků, podle nichž se termočláanky identifikují, a které indikují teplotní rozsahy pro jednotlivé termočláanky a možnosti jejich využití. [21]

Pochopení zapojení termočláanky je nezbytným základem k pochopení jeho funkce. Jak již bylo popsáno, termočlánek sestává ze dvou různorodých kovů, které jsou spojené (spájené, svařené...) v měřicím spoji (horkém koci) termočláanky. V tomto místě dochází ke kontaktu s měřeným předmětem a k jeho ohřívání/ochlazování na teplotu T_1 . Z měřicího spoje je každý z kovů (drátů) veden samostatně do svorkovnice. Zde končí vlastní tělo termočláanky. Dále je termočlánek kompenzačním vedením prodloužen do srovnávacího konce (studeného konce) o známé teplotě T_2 a odtud už pokračuje vedení do voltmetru. Viz schéma:



Obrázek 21: Zapojení termoelektrického čláanky

Z uvedeného popisu a schématu je patrné, že termočlánek neměří teplotu jako takovou, nýbrž rozdíl teploty mezi měřicím spojem a srovnávacím spojem. Srovnávací spoj proto pro určení teploty musí mít známou teplotu, obvykle tedy bývá uložen v termostatu, v lázni vody s ledem, která by měla při běžných podmínkách mít teplotu 0 °C nebo je měřena teplota srovnávacího spoje jiným teplotním senzorem. Rozdíl teploty jde pak přibližně dopočítat podle vztahu:

$$U \sim \Delta T = T_1 - T_2 . \quad (22)$$

Aby bylo možné určit rozdíl teploty a z něj teplotu, je ještě nutné, aby teplota srovnávacího spoje nekolísala. To se provádí buď uložením do termostatu, lázně vody s ledem, nebo elektronickou kompenzací můstkovým obvodem. [21] [23]

ANSI	Barevné značení ANSI MC96.1		Kombinace kovů		Barevné značení IEC 584-3		IEC
	Termoč. dráty	Kompenzační vedení	+větev	-větev	Termoč. dráty	Pro ex. prostředí	
J			IRON Fe (magneticko)	CONSTANVAN COPPER-NICKEL Co-Ni			J
K			CHROMELA* NICKEL-CHROMIUM Ni-Cr	ALUMELA* NICKEL-ALUMINIUM Ni-Al (magneticko)			K
T			COPPER Cu	CONSTANVAN COPPER-NICKEL Co-Ni			T
E			CHROMELA* NICKEL-CHROMIUM Ni-Cr	CONSTANVAN COPPER-NICKEL Co-Ni			E
N			OMEGA-P* NICKEL Ni-Cr-Si	OMEGA-N* NICKEL Ni-Si-Mg			N

Obrázek 22: Tabulka některých termočlánků a jejich značení dle ANSI a IEC www.omega.cz

4.5.1. Provedení termočlánků

Termočlánky pro průmyslové aplikace se nejčastěji dodávají jako plášťové termočlánky, to znamená, že vlastní tělo termočlánku je kryto opláštěním, z důvodu lepší mechanické a chemické odolnosti. Plášť je potom vyplněn elektricky nevodivým materiálem, v němž je termočlánek s vedením uložen. Plášťové termočlánky dále dělíme na:

a) uzemněný měřicí spoj:

- mnohem rychlejší odezva než neuzemněný spoj, měřicí spoj je přímo svařen s pláštěm
- je náchylnější k rušení a může dojít k mechanickému nebo chemickému poškození měřicího spoje



Obrázek 23: Uzemněný měřicí spoj

b) neuzemněný (izolovaný) měřicí spoj:

- měřicí spoje elektricky izolován od pláště, pomalejší odezva na teplotní změny
- nedochází k rušení a je zde malá pravděpodobnost poškození měřicího spoje



Obrázek 24: Neuzemněný měřicí spoj

c) odhalený měřicí spoj:

- měřicí spoj se nachází mimo plášť, velmi rychlá odezva na změnu teploty
- nevhodný pro některá prostředí s vyšší vlhkostí a pro měření kapalin, mohlo by dojít ke korozi nebo jinému poškození a narušení funkčnosti



Obrázek 25: Odhalený měřicí spoj

Kromě plášťových termočlánků se můžeme v praxi setkat ještě s drátovými termočlánky svařenými do kuličky, sondami pro měření teploty povrchu, tyčovými termočlánky, vpichovými termočlánky a závitovými termočlánky. [21] [22]

Hlavní výhodou termočlánků je jejich jednoduchost a relativně nízké pořizovací náklady. Nevýhodou je však menší přesnost, nutnost teplotní kompenzace, nutnost udržování srovnávacího spoje na konstantní teplotě a případně potřeba jiného teploměru k určení jeho

teploty. Také nelze zaznamenat rychlé změny teploty. Proto jsme pro účely této práce zvolili jako vhodné odporové teplotní senzory a dále se budeme zabývat pouze jimi.

4.6. Odporové snímače teploty

Odporové teplotní snímače jsou založeny na principu závislosti změny elektrického odporu snímače se změnou teploty. Vyjádření této závislosti je teplotní součinitel odporu α [K⁻¹], pro něž platí v teplotním rozsahu 0 °C až 100 °C vztah:

$$\alpha = \frac{R_{100} - R_0}{100 * R_0}, \quad (23)$$

kde R_0 je odpor materiálu při 0 °C a R_{100} je odpor materiálu při 100 °C. [21]

Pro výrobu odporových teplotních senzorů, jinak také měřících odporů, se používá zejména čistých kovů. V tabulce níže jsou uvedeny některé nejvýznamnější a jejich teplotní součinitel odporu α a rezistivita ρ .

Tabulka 3: Teplotní součinitel odporu a rezistivita vybraných materiálů

Materiál:	α [K ⁻¹]	ρ [Ω*m]
platina	0,00385 až 0,00391	9,81*10 ⁻⁸
nikl	0,00617 až 0,00675	12,13*10 ⁻⁸
měď	0,00426 až 0,00433	1,54*10 ⁻⁸
termistory	-0,015 až -0,06	-

Z výše uvedené tabulky je vidět, že nikl má poměrně velký teplotní součinitel odporu, tím pádem by měl být vhodným pro měření, avšak platina má na rozdíl od niklu časově stálou závislost odporu na teplotě. Měď má podobný teplotní součinitel odporu, ale velmi malou rezistivitu, což znamená, že abychom dosáhli požadovaného odporu, musíme použít daleko delší vodič než u platiny. Proto lze konstatovat, že platina nejlépe splňuje všechny požadavky, při jejím relativně vysokém a časově stálém teplotním součiniteli, proto se dále pro účely této práce budeme zabývat pouze platinovými odporovými snímači. [23] [21]

4.6.1. Platinové odporové snímače

Základní rovnice pro určení odporu R_T platiny při dané teplotě T je:

$$R_T = R_0 * [1 + A * T + B * T^2 + C * (T - 100) * T^3], \quad (24)$$

kde dle ČSN IEC 751 mají konstanty A, B, C hodnoty:

$$A = 3,90832 * 10^{-3} \text{ K}^{-1},$$

$$B = -5,775 * 10^{-7} \text{ K}^{-2} ,$$

$$C = -4,183 * 10^{-12} \text{ K}^{-4} .$$

Norma ČSN IEC 751 zahrnuje i rozdělení platinových odporových teplotních senzorů do dvou tolerančních tříd A a B:

Tabulka 4: Toleranční třídy platinových měřicích odporů dle ČSN IEC 751

Toleranční třída:	Tolerance [° C]
A	$0,15 + 0,002 * \tau $
B	$0,30 + 0,005 * \tau $

V tabulce $|\tau|$ představuje absolutní hodnotu teploty ve °C. [21]

V praxi se platinové odporové snímače označují Pt xxxx, kde Pt značí, že se jedná o platinový odpor a xxxx je číslice, která udává, jaký má snímač odpor v ohmech při 0 °C. Nejčastěji používané jsou snímače Pt 100 a Pt 1000.

a) Provedení platinových odporových snímačů

Podstatou platinových odporových teplotních snímačů je platinová odporová spirála s přesně definovanými parametry, která může být ukryta v různých tělech. Podle toho snímače dělíme na:

a. Keramické měřicí odpory

Platinová odporová spirála je v tomto konstrukčním provedení ve tvaru šroubovice a je vložena do keramické kapiláry. Rozlišuje se jednoduchý keramický měřicí odpor s jedním vynutím (Ptk xxxx), dvojitý keramický měřicí odpor se dvěma na sobě nezávislými vynutími (DPTk xxxx), vysokoteplotní (Pvk xxxx) a miniaturní (Ptm xxxx). Keramika je vhodná pro různé aplikace za vysokých teplot (až 850 °C), avšak je křehká. Keramické měřicí odpory se proto používají téměř výhradně v jímkách, které je chrání před mechanickým poškozením. [21]

b. Skleněné měřicí odpory

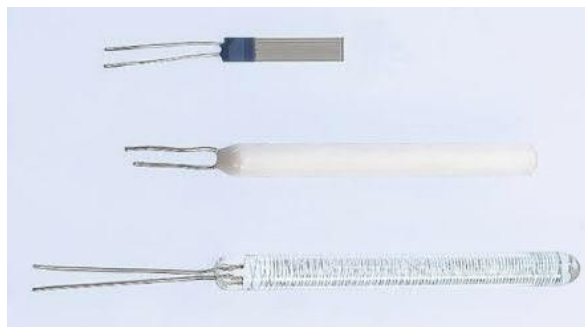
Platinový drátek tvoří spirálu navinutím na skleněný váleček, na kterém je zalit tenkou vrstvou skla. Sklo je, podobně jako keramika, odolné vysokým teplotám a je křehké. Proto i zde můžeme používat za vysokých teplot (až 600 °C) a snímač musí být uložen v jímce, aby se předešlo mechanickému poškození. Nevýhodou u tohoto typu konstrukce je tenzometrický jev. Ten vzniká namáháním platinového drátku vlivem nestejně teplotní roztažnosti platiny a skla. [21]

c. Pertinaxové měřicí odpory

Jedná se o platinový drát navinutý na pertinaxové destičce, který je krytý lakem a papírem. Měřicí rozsah bývá zpravidla do 150 °C. Vhodný je zejména pro měření teploty okolí. [21]

d. Vrstvové měřicí odpory

Platinový drát není v tomto případě navinut ve spirále, ale je vinutě tištěn na korundovou podložku nebo je na korundovou destičku nanesena platinová pasta, která je následně vypálena. Výhodou tohoto konstrukčního provedení jsou malé rozměry a relativně vysoká oteřuvzdornost. Používají se k měření teploty povrchu těles. [21]



Obrázek 26: Různé provedení platinových měřicích odporů

4.7. Umístění snímačů teploty

Jedním ze základních předpokladů přesného a směrodatného měření teploty je správné umístění snímače teploty do měřeného prostředí nebo na měřený objekt. Při určování umístění je nutno zvažovat různé okolnosti, které mohou měření ovlivnit. Je nutné zajistit, aby byl co nejlepší přestup tepla z měřeného prostředí nebo objektu na snímač, ale zároveň by měl být snímač co nejlépe odizolován od okolního prostředí, aby výsledky měření nebyly ničím ovlivňovány. Při splnění těchto požadavků by mělo ale stále platit, aby byl snímač dobře dostupný a byl lehce vyjmutelný pro případnou údržbu. Dalším zásadním aspektem je, jestli měříme teplotu kapalin a plynů v klidu, proudících kapalin a plynů nebo pevných těles. [21]

4.7.1. Měření teploty plynu v klidu

Plynelem v klidu je myšlen plyn v uzavřené nádobě. Chceme-li měřit teplotu plynu jako celku, a ne mapovat teplotu v různých oblastech nádoby, musíme vybrat místo v nádobě, kde je teplota plynu referenční, protože neproudící plyn v nádobě nemá přirozeně všude stejnou teplotu. Takové místo se většinou nachází poblíž středu nádoby. Je také nutné zabránit sálání tepla po vedení snímače a tím ohřevu/ochlazení snímače. To se realizuje dostatečně dlouhým vedením snímače a tepelnou izolací. Problémem při tomto druhu měření je špatný přestup tepla z plynů, které mají obecně horší tepelnou vodivost než kapaliny a absence proudění, které tepelné výměně napomáhá. Proto se ve specifických případech může používat zařízení, které budí proudění plynu v okolí snímače. [21]

4.7.2. Měření teploty proudícího plynu

a) Pomalu proudící plyn (do 20 m*s⁻¹)

Proudící plyn usnadňuje tepelnou výměnu mezi plynem a teplotním snímačem. Proto je vhodné snímač umístit do místa, kde plyn proudí nejrychleji, což je zpravidla uprostřed trubky, ve které plyn proudí. Je třeba také dbát na to, aby bylo zamezeno sálání tepla z okolí a stěn trubky do tepelného snímače, což se realizuje tepelnou izolací potrubí. Vhodným opatření proti sálání je také dostatečná délka vedení snímače, doporučuje se minimálně 160 mm. Pokud je trubka příliš malého průměru, umístí se snímač šikmo proti směru proudění tak, aby byl snímač umístěn v ose potrubí a délka vedení byla minimálně 160 mm. [21] [23]

b) Rychle proudící plyn (nad 20 m*s⁻¹)

Platí zde stejná pravidla jako u pomalu proudícího plynu. Navíc je třeba vzít v potaz, že rychle proudící plyn ohřívá tepelný snímač přeměnou kinetické energie plynu v teplo. Snímač teploty potom může měřit skutečnou teplotu plynu τ_s , celkovou (klidovou) teplotu plynu τ_c nebo průměrnou teplotu plynu, která se nachází mezi těmito dvěma teplotami.

Bereme-li v potaz, že se veškerá kinetická energie plynu přemění na teplo, pak stoupne teplota plynu o adiabatický rozdíl $\Delta\tau_{ad}$, pro který platí:

$$\Delta\tau_{ad} = \tau_c - \tau_s = \frac{w^2}{2 * c_p}, \quad (25)$$

kde w je rychlost proudění plynu a c_p je měrná tepelná kapacita plynu.

Při skutečném měření však nikdy nedojde k tomu, že se veškerá kinetická energie plynu přemění na teplo. Proto se zavádí restituční faktor r [%], který vyjadřuje skutečné zvýšení teploty k adiabatickému zvýšení teploty:

$$r = \frac{\Delta\tau_s}{\Delta\tau_{ad}} * 100 \quad (26)$$

a z toho plyne, že skutečný rozdíl teploty, který se přičítá k naměřené hodnotě, je:

$$\Delta\tau_s = \frac{r * w^2}{2 * c_p}. \quad (27)$$

Za účelem dosažení dostatečně velkých a stálých hodnot restitučních faktorů se vyrábí různé speciální sondy, které jsou konstruovány tak, aby bylo dosaženo co nejlepší přeměny kinetické energie na teplo. [21]

4.7.3. Měření teploty kapalin v nádobě

V tomto případě je nejjednodušší, pokud je kapalina, u níž se v nádobě měří teplota, promíchávána, aby bylo dosaženo konstantní teploty kapaliny v celém objemu a docílilo se

lepší tepelné výměny mezi kapalinou a teplotním čidlem vlivem proudění kapaliny. Chyba vzniklá sáláním je zde zanedbatelná. [21]

4.7.4. Měření teploty proudících kapalin

Provedení je obdobné jako u proudících plynů. Není zde třeba provádět opatření proti sálání, protože chyba vzniklá sáláním je zanedbatelná. [21]

4.7.5. Měření teploty těles

V případě, kdy chceme změřit teplotu tělesa, je třeba zvážit, z jakého materiálu je těleso vyrobeno a jakou tepelnou vodivost tento materiál má. V závislosti na tom a na místě, kde je třeba teplotu měřit, zvážíme, jestli je třeba těleso navrtat a měřit teplotu uvnitř něj nebo jestli stačí měřit povrchovou teplotu tělesa. V případě měření povrchové teploty je nejlepší snímač přímo napájet na materiál tělesa nebo pomocnou destičku, popřípadě přiložit a překrýt izolací. Pokud snímač přiložíme a překryjeme izolací, je dobré mezi těleso a snímač nanést teplonosnou pastu pro lepší přenos tepla z tělesa na snímač. Pokud těleso navrtáme, vložíme do vrtu snímač s teplonosnou pastou a překryjeme izolací. Ochrana proti sálání se realizuje dostatečnou délkou vedení snímače, které se v blízkosti tělesa vede po izotermě. [21]

4.8. Kalibrace teplotních snímačů

Kalibrační postup a zařízení potřebné ke kalibraci zapůjčila akreditovaná kalibrační laboratoř č. K 2380 ReguCon s.r.o. Pro potřeby této práce jsme po konzultaci kalibrační postup zkrátili.

- podmínky kalibrace:
 - teplota okolí v rozmezí $23\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$
 - relativní vlhkost v rozmezí $40\% \pm 30\%$
- pomůcky potřebné ke kalibraci:
 - etalonová teplotní sonda (ponorná, odporový snímač teploty Pt100, typ HART 5606-50-P)
 - etalonový digitální teploměr (Fluke 1523)
 - hygrotrometr
 - kalibrační pec (Isotech VENUS 4951 BASIC)

4.8.1. Zkouška stálosti měřicího řetězce

Před kalibrací musíme zjistit, zdali použitý měřicí řetězec má požadovanou časovou stabilitu měřených údajů. To se provádí tzv. zkouškou stálosti měřicího řetězce. Časová stabilita údajů se odvíjí od stálosti nulového bodu měřicího řetězce. Kalibrovaný snímač ponoříme do vhodné jímky kalibrační pece tak, aby byl ponor úplný (u snímačů s kovovým stonkem je plným ponorem myšlen ponor o velikosti minimálně patnáctinásobku průměru). Následně nastavíme kalibrační pec na hodnotu $0,0\text{ °C}$ a počkáme na ustálení hodnoty. Po ustálení odečteme hodnotu z kalibrovaného zařízení a zapíšeme ji jako τ_1 . Nyní kalibrační pec nastavíme na hodnotu odpovídající hornímu rozsahu pracovní teploty kalibrovaného zařízení, v našem případě 5 °C . Počkáme na ustálení a snímač ponecháme v jímce kalibrační pece po dobu 20

minut. Po uplynutí této doby snímač vyjmeme z kalibrační pece a necháme ho ochladit/ohřát na teplotu okolí. Poté snímač opět vložíme do jímky kalibrační pece, na které nastavíme opět teplotu 0,0 °C. Po ustálení provedeme odečet z vyhodnocovacího zařízení kalibrovaného snímače a hodnotu zapíšeme a označíme jako τ_2 . V poslední fázi provedeme odečet $\tau_1 - \tau_2$, přičemž musí platit, že $|\tau_1 - \tau_2| < 0,1$ °C. Celý postup opakujeme pro teplotu odpovídající dolnímu rozsahu pracovní teploty kalibrovaného zařízení. Pokud obě nerovnosti platí, můžeme prohlásit, že měřicí řetězec je dostatečně stabilní.

4.8.2. Zkouška správnosti měřicího řetězce

Správnost měřicího řetězce se zjišťuje porovnávací metodou s etalonem v kalibrační peci. Při zkoušce umístíme kalibrovaný snímač do jímky kalibrační pece a do jiné vhodné jímky kalibrační pece umístíme etalonovou teplotní sondu připojenou k digitálnímu etalonovému teploměru. Jímky volíme v závislosti na průměru použitých sond. Oba snímače musí být v jímkách kalibrační pece plně ponořeny a pro lepší výsledky překrýváme vršek kalibrační pece izolační vrstvou. Kalibraci provádíme ve třech teplotních bodech s ohledem na provozní teplotní rozsah kalibrovaného zařízení. Například -10 °C, 0 °C a 20 °C. Při zkoušce postupuje od nejnižších teplot k nejvyšším. Po ustálení etalonového snímače a kalibrovaného snímače provádíme pro každou teplotu 5 odečtů po 2 až 3 s, kdy zaznamenáváme zároveň teploty měřené etalonovou sondou a teploty měřené kalibrovanou sondou. V tabulce níže (Tabulka 5) je pro přehlednost uveden příklad.

Tabulka 5: Příklad zápisu měřených hodnot při kalibraci:

i	Referenční hodnota (T_{ref})	Hodnota měřidla ($T_{měřidlo}$)	Hodnota etalonu (T_{etalon})
1	-10	-9,897	-10,002
2	-10	-9,897	-10,003
3	-10	-9,899	-10,003
4	-10	-9,901	-10,003
5	-10	-9,903	-10,003
6	0	0,132	0,012
7	0	0,135	0,014
8	0	0,135	0,014
9	0	0,136	0,014
10	0	0,139	0,014
11	20	19,911	20,006
12	20	19,914	20,006
13	20	19,915	20,006
14	20	19,916	20,007
15	20	19,918	20,007

Výsledná průměrná odchylka potom je:

$$x_v = \frac{\sum_{i=1}^{15} |x_i^{\text{měř}} - x_i^{\text{eth}}|}{15}, \quad (28)$$

kde $x_i^{\text{měř}}$ je hodnota měřidla v i -tém bodě, x_i^{eth} je hodnota etalonu v i -tém bodě a x je celková průměrná odchylka měřidla od etalonu. Konkrétně pro tento příklad platí, že $x = 0,1056$ °C.

4.8.3. Nejistoty měření

- Nejistota typu A

Tato nejistota plyne z opakovaného měření, které musí být prováděno za stejného tlaku a stejné teploty a vlhkosti. Je rovna směrodatné odchylce aritmetického průměru a je dána vztahem:

$$u_A = s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n_m * (n_m - 1)}}, \quad (29)$$

kde u_A je nejistota typu A, s je směrodatná odchylka aritmetického průměru, x_i je hodnota měřidla při i -tém měření, \bar{x} je aritmetický průměr všech naměřených hodnot a n_m je počet měření.

- Nejistota typu B

Standardní nejistota typu B je dána nepřesností měřicích zařízení a různými okolními podmínkami, které ovlivňují měření. Přirozeně, pokud používáme více měřicích zařízení a zohledňujeme více okolností, které ovlivňují měření, bude se výsledná nejistota skládat z více dílčích nejistot. Obecně můžeme dílčí nejistotu určit ze vztahu:

$$u_{Bi} = \frac{U_i}{k_i}, \quad (30)$$

kde u_{Bi} je dílčí nejistota typu B, U_i je rozšířená nejistota měřicího zařízení dle kalibračních nebo datových listů nebo maximální vliv dílčí okolnosti ovlivňující měření, určený z dlouhodobého pozorování.

Standardní (celková) nejistota typu B je potom dána geometrickým součtem dílčích standardních nejistot typu B:

$$u_B = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{Bi}^2}, \quad (31)$$

kde u_B je celková standardní nejistota typu B, u_{Bi} jsou dílčí standardní nejistoty typu B a n je počet dílčích standardních nejistot typu B.

- Nejistota typu C

Je takzvaná kombinovaná standardní nejistota typu C, která určuje celkovou nejistotu měření a je dána geometrickým součtem standardních nejistot typu A a B:

$$u_C = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}. \quad (32)$$

Některé údaje nutné ke kalibraci teplotních snímačů a k určení nejistoty měření jsou dány z dlouhodobého pozorování a zkušenosti, jak je uvedeno v textu výše. Určení těchto hodnot přesahuje rámec této práce. Tyto hodnoty, stejně jako námět k celému postupu, byly čerpány z kalibračního postupu akreditované kalibrační laboratoře č. K 2380 ReguCon s.r.o. (Pavel Pospíšil, Kalibrační postup QM-17-192-2019, Praha: 21.6.2019). Tento dokument je duševním vlastnictvím společnosti, proto ho neuvádím v celém znění jako přílohu.

5. Experimentální část

Tato část bude popisovat měřicí trať, použité měřicí zařízení a jiné vybavení. Kromě popisu navrhneme vylepšení, která budou implementována do experimentu a mají za cíl zpřesnění měření a výsledných získaných dat.

5.1. Měřicí trať

Jedná se o experimentální zařízení, které bylo vytvořeno v laboratořích ústavu energetiky ČVUT za účelem vytvoření hydrátů oxidu uhličitého. Proto musí simulovat podmínky, které jsou vhodné pro jejich vznik. Při našich možnostech se jedná o vnitřní přetlak o velikosti přibližně 30 barů a teploty vody uvnitř zařízení v rozmezí 2 až 4 °C. Skládá se z termostatu s pumpou, tlakové láhve s oxidem uhličitým, regulačního ventilu, sifonu a přírubového průhledítka s dutými stěnami a přidavnou chladicí spirálou. Termostat s pumpou je propojen s přírubovým průhledítkem pomocí PVC hadic s vnitřním průměrem 12 mm a tlaková lahev je s přírubovým průhledítkem propojená pomocí tlakové hadice. Senzory teploty, tlaku a průtoku jsou propojeny s jejich zdroji a sběrnici dat elektrickým vedením. Celá trať je zachycena na fotografii níže (Obrázek 27).



Obrázek 27: Měřicí trať

Hlavní částí celé trati je přírubové průhledítko Spirax Sarco SG253, v jehož vnitřní dutině jsou simulovány podmínky pro tvorbu hydrátů. Průhledítko je v přední a zadní části opatřeno skleněnými průhledy, které umožňují vizuální kontrolu průběhu experimentu. Ze spodní strany je průhledítko opatřeno přírubou a přírubovým protikusem, který uzavírá vnitřní dutinu. V protikusu na spodní straně je vyvrtán otvor, do kterého je zavedena přidavná chladicí spirála a tlakový snímač WISE P116. Ze svrchní strany je průhledítko taktéž opatřeno přírubou

a přírubovým protikusem, který obsahuje vypouštěcí ventil, průchod pro přívod CO₂ a vstup do jímky pro umístění senzoru teploty, který zaznamenává vnitřní teplotu směsi voda + CO₂. Dále jsou v bočních stěnách průhledítka dvě dutiny, kterými protéká voda chladicího okruhu. Průhledítko s přírubovými protikusy je tedy pro účely této práce využíváno jako reaktor. Chlazení zajišťuje termostat LAUDA ECOLINE RE 206 STAREDITION, který udržuje stálou teplotu vody v chladicím okruhu, a pumpa, která čerpá vodu do dutin ve stěnách reaktoru a do chladicí spirály.



Obrázek 28: Termostat s pumpou LAUDA ECOLINE RE 206 STAREDITION

Přívod CO₂ a požadovaný tlak v soustavě je řízen redukčním ventilem, který je připojen na tlakovou láhev s CO₂. Za redukčním ventilem je zařazen velmi přesný průtokoměr Bronkhorst EL-Flow, který snímá množství CO₂, které vtéká do soustavy. Mezi průtokoměrem a vstupem do reaktoru je připojen sifon, který zabraňuje zpětnému tečení vody do průtokoměru a jeho poškození nebo nepřesnému měření. Komponenty jsou pospojovány tlakovými hadicemi.



Obrázek 29: Průtokoměr Bronkhorst EL-Flow



Obrázek 30: Tlaková láhev s CO₂ a regulační ventil

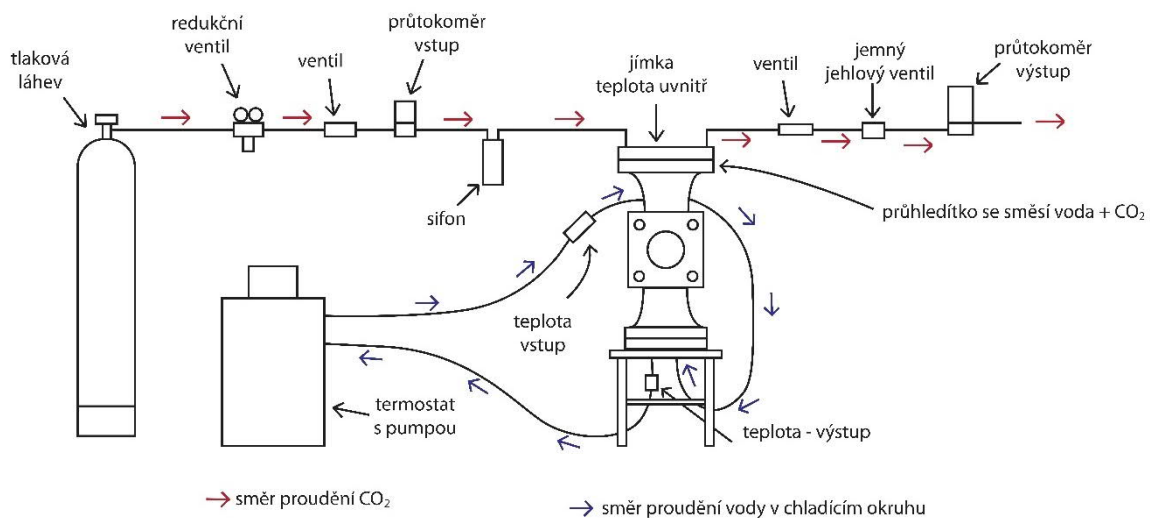
Měření teploty je zavedeno v hadicích na vstupu chladicího okruhu do reaktoru, výstupu chladicího okruhu z reaktoru a v jímce, ve směsi voda + CO₂, uvnitř vnitřní dutiny reaktoru. Dále se monitoruje orientačně teplota okolí. Jako senzory teploty jsou použity termočlánky.

Všechna naměřená data jsou zaznamenávána sběrníci dat GRAPHTEC midi LOGGER GL 240 s intervalem zápisu 5 s.



Obrázek 31: GRAPHTEC midi LOGGER GL 240

5.2. Schéma měřicí trati



Obrázek 32: Schéma měřicí trati

5.3. Úpravy měřicí trati

Jedním z hlavních cílů této práce je zpřesnit měření a tím pádem i výstupní data celého experimentu. Proto navrhujeme následující úpravy, které by mohly vést k přesnějším výsledkům:

- Použít vhodnější hadice se silnější stěnou a teplotní izolací pro propojení chladicího okruhu. Toto opatření povede ke snížení tepelných ztrát do okolí, respektive ke snížení ohřevu chladicího okruhu od okolního prostředí.

- b) Teplotní izolace reaktoru. Toto opatření povede ke snížení tepelných ztrát do okolí, respektive ke snížení ohřevu reaktoru, a tím pádem i směsi voda + CO₂, od okolního prostředí.
- c) Použít přesnější snímače teploty, konkrétně odporové snímače Pt 100. Opodstatnění je uvedeno v kapitole 4. *Měření teploty*.
- d) Použití vhodných vstupů pro teplotní snímače a vhodné umístění teplotních snímačů. Podrobně uvedeno v kapitole 4. *Měření teploty*.

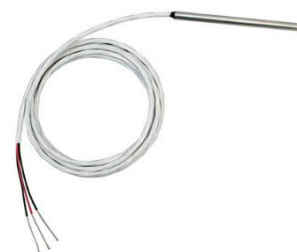
5.3.1. Výběr snímačů teploty

Pro přesné měření teploty, které je důležité pro směrodatné závěry práce, je vhodné použít odporových senzorů teploty typu Pt 100. Kvůli malému vnitřnímu průměru PVC hadic, který činí pouhých 12 mm, musíme volit malý průměr sondy tak, aby nebylo bráněno průtoku vody chladicím okruhem. Volíme proto přípustné průměry pouzdra sondy od 1,5 do 3 mm.

a) JAKAR.CZ (OMEGA.CZ)

a. PR-20-2-100-1/8-2-E-T

- průměr: 3 mm
- délka: 50 mm
- třída přesnosti: třída A
- zapojení: třívodičové
- teplotní rozsah: -50 °C až 260 °C
- cena: 2 117 Kč
- dostupnost: 5 týdnů



Obrázek 33: sonda PR-20-2-100-1/8-2-E-T

b. PR-10-L-3-100-1/8-2

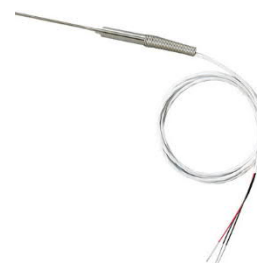
- průměr: 3 mm
- délka: 50 mm
- třída přesnosti: třída A
- zapojení: třívodičové
- teplotní rozsah: -50 °C až 250 °C
- cena: 2 810 Kč
- dostupnost: 6 týdnů



Obrázek 34: sonda PR-10-L-3-100-1/8-2

c. PR-11-2-100-1/16-6-E

- průměr: 1,5 mm
- délka: 150 mm
- třída přesnosti: třída A
- zapojení: třívodičové
- teplotní rozsah: -50 °C až 250 °C
- cena: 3 880 Kč
- dostupnost: 6 týdnů



Obrázek 35: sonda PR-11-2-100-1/16-6-E

b) CONRAD elektro

a. Typ 13 Pt100

- průměr: 3 mm
- délka: 40 mm
- třída přesnosti: třída B
- zapojení: třívodičové
- teplotní rozsah: -50 °C až 400 °C
- cena: 1490 Kč
- šroubovací uchycení M8
- dostupnost: skladem



Obrázek 36: sonda Typ 13 Pt 100

b. B & B Thermo-Technik MANTE-Pt100

- průměr: 3 mm
- délka: 100 mm
- třída přesnosti: třída B
- zapojení: čtyřvodičové
- teplotní rozsah: -70 °C až 500 °C
- cena: 1368 Kč
- šroubovací uchycení G1/8
- dostupnost: skladem



Obrázek 37: sonda B & B Thermo-Technik MANTE-PT100

Z uvedeného výběru, po konzultaci s vedoucím práce, vybíráme sondu PR-11-2-100-1/16-6-E (Obrázek 35). I přes její poměrně velkou délku a absenci uchycovacího závitu, který by značně usnadnil instalaci sondy do jímky, má nejmenší průměr, pouhých 1,5 mm. To by mělo zajistit co nejmenšímu omezení průtoku v chladicím okruhu.

Pro dodatečné zapojení senzorů teploty Pt100 a záznam dat z nich byla použita ústředna Agilent 34972A LXI Data Acquisition/Switch Unit. K instalaci do měřicí aparatury byly vyrobeny speciální T spojky s úhlem 45°, aby bylo docíleno co možná nejvhodnějšího umístění senzorů.



Obrázek 38: Agilent 34972A LXI Data Acquisition/Switch Unit



Obrázek 39: T spojka pro umístění senzoru Pt100

5.3.2. Tepelná izolace a výměna hadic chladicího okruhu

Jako hadice pro chladicí okruh byla vybrána zahradní tlaková hadice z PVC o vnitřním průměru 12,5 mm a tloušťce stěny 3 mm. I když je v chladicím okruhu malý tlak, volili jsem silnostěnnou tlakovou hadici, protože při zakrytí hadic tepelnou izolací není možná vizuální kontrola zlomení hadice. U tlustostěnné tlakové hadice je daleko menší pravděpodobnost jejího zlomení.



Obrázek 40: Vybraná PVC hadice pro chladicí okruh



Obrázek 41: Tepelně izolovaný reaktor a hadice chladicího okruhu

Dále jsme zvolili pro izolaci hadic a reaktoru izolační materiál ze syntetického kaučuku o tloušťce 13 mm a tepelné vodivosti 0,038 W/m·K (hodnota udávaná při 40 °C), který jsme vhodně nařezali a zaizolovali jím celý reaktor a všechny hadice chladicího okruhu, včetně prostoru mezi reaktorem a stoličkou, na které je reaktor umístěn.

5.3.3. Finální konfigurace měřicí aparatury

V průběhu experimentu docházelo k postupnému vylepšování aparatury, které bylo založeno na počátečních předpokladech a zkušenostech, která jednotlivá měření přinášela. Kromě výše popsaných změn byl dodatečně vyměněn průtokoměr na vstupu, Bronkhorst EL-Flow s regulací průtoku, za totožný průtokoměr bez regulace průtoku, kterému byl předřazen ventil. Pro měření průtoku při vypouštění CO₂ byl přidán navíc druhý průtokoměr Bronkhorst LOW- Δ P-FLOW na výstup z aparatury. Z důvodu funkčního využití pro navýšení průtoku CO₂ v průběhu experimentu byl tomuto průtokoměru předřazen jemný jehlový ventil. Jednotlivá vylepšení jsou zaznamenána a popsána v popisech měření.



Obrázek 42: Finální konfigurace měřicí trati

5.4. Kalibrace teploty

Pro co nejpřesnější výsledky měření teploty jsme provedli kalibrace teplotních snímačů dle kalibračního postupu akreditované kalibrační laboratoře č. K 2380 ReguCon s.r.o, která nám zapůjčila kalibrační postup i potřebné vybavení. Vše je podrobně popsáno v kapitole 4.8 *Kalibrace teplotních snímačů*. Z důvodů okolností spojených s nákazou COVID-19 a z toho plynoucích vládních opatření nebylo možné zajistit odporové teplotní snímače Pt 100 včas, proto jsme první měření prováděli s dostupnými termočládky. Termočládky jsme kalibrovali podle stejného postupu. Teplotní body tříbodové kalibrace jsme zvolili -5 °C, 0 °C a 5 °C, respektive od -5 °C do 5 °C. Takto úzkou teplotní škálu jsme mohli zvolit, jelikož v závislosti na fázovém diagramu směsi voda + oxid uhličitý známe při pracovním tlaku (cca 30 barů) přibližnou teplotu tvorby hydrátů. Je tedy možné kalibrovat v blízkém okolí tohoto teplotního bodu a tím docílit přesnějšího napodobení trendu teplotního snímače kalibrační křivkou a zajistit tak pokud možno co nejpřesnější výsledky.

Všechna použitá zařízení jsou jednou ročně kalibrována Českým metrologickým institutem. Poslední kalibrace: 10. září 2020.



Obrázek 43: Kalibrační pec Isotech VENUS 4951 BASIC



Obrázek 45: Etalonová teplotní sonda (ponorná) - odporový snímač teploty Pt100, typ HART 5606-50-P



Obrázek 44: Etalonový digitální teploměr Fluke 1523

5.4.1. Zkouška stálosti měřicího řetězce

Jedná se o zkoušku spolehlivosti daného teplotního senzoru a jeho zapojení. Ukazuje, jestli teplotní senzor zaznamenává při opakovaném měření stejné, nebo alespoň v rámci odchylky dané normou podobné hodnoty, při stejných podmínkách. Podrobněji je tato zkouška popsána v kapitole 4.8.1 *Zkouška stálosti měřicího řetězce*. Pokud by výsledek zkoušky byl negativní, samotná kalibrace senzorů, popsána v kapitole níže (5.4.2 *Kalibrační křivky*) by postrádala významu. Jelikož tato zkouška nemá přímý vliv na výsledky měření, jde pouze o test použitelnosti, nejsou měřené hodnoty uvedeny v práci. Všechny hodnoty a výsledky zkoušek jsou zaznamenány v přílohách (Příloha A až Příloha G).

5.4.2. Kalibrační křivky

Zpracováním naměřených dat při kalibraci získáme kalibrační křivku. Postup je následující. Na zvolené referenční hodnoty, tedy -5 °C, 0 °C a 5 °C, postupně nastavíme kalibrační pec. Po ustálení kalibrační pece a jednotlivých teplotních senzorů, včetně etalonu, provedeme v každém teplotním bodě pět odečtů teploty po třech sekundách z etalonu a zároveň z kalibrovaných senzorů. Důležité je poznamenat, že kalibrace musí být prováděna v konkrétním zapojení snímačů, tak jak jsou zapojeny i v průběhu experimentu. Pokud by tomu tak nebylo a došlo by ke změně zapojení jednotlivých snímačů, kalibrace by nebyla správná, jelikož by došlo ke změně odporu vedení a tím i k ovlivnění výsledků měření. Odečty zaznamenáme do tabulky v kalibračním listu (viz Příloha A až Příloha G). Následně provedeme pro každý odečet výpočet odchylky měřidla ΔT_{ij} podle následujícího vztahu:

$$\Delta T_{ij} = |T_{ij\text{etalon}} - T_{ij\text{měřidlo}}|, \quad (33)$$

kde index i značí pořadí odečtu, index j označuje teplotní bod (např.: 5 °C). Hodnoty ΔT_{ij} , $T_{i\text{etalon}}$ a $T_{i\text{měřidlo}}$ označují rozdíl teplot etalonu a měřidla, teplotu etalonu a teplotu měřidla při daném odečtu a v daném teplotním bodu. Následně provedeme výpočty průměrných teplot etalonu a měřidla v daných teplotních bodech dle vztahů níže:

$$T_{\text{avg}-5^\circ\text{C}}^{\text{etalon}} = \frac{\sum_{i=1}^5 T_{i,-5^\circ\text{C}}^{\text{etalon}}}{5}, \quad (34)$$

$$T_{\text{avg}-5^\circ\text{C}}^{\text{měřidlo}} = \frac{\sum_{i=1}^5 T_{i,-5^\circ\text{C}}^{\text{měřidlo}}}{5}, \quad (35)$$

$$T_{\text{avg}0^\circ\text{C}}^{\text{etalon}} = \frac{\sum_{i=6}^{10} T_{i,0^\circ\text{C}}^{\text{etalon}}}{5}, \quad (36)$$

$$T_{\text{avg}0^\circ\text{C}}^{\text{měřidlo}} = \frac{\sum_{i=6}^{10} T_{i,0^\circ\text{C}}^{\text{měřidlo}}}{5}, \quad (37)$$

$$T_{\text{avg}5^\circ\text{C}}^{\text{etalon}} = \frac{\sum_{i=11}^{15} T_{i,5^\circ\text{C}}^{\text{etalon}}}{5}, \quad (38)$$

$$T_{\text{avg}5^\circ\text{C}}^{\text{měřidlo}} = \frac{\sum_{i=11}^{15} T_{i,5^\circ\text{C}}^{\text{měřidlo}}}{5}, \quad (39)$$

kde index i označuje pořadí měření. Následující vztahy jsou platné pouze v tom případě, pokud postupujeme v souladu s kalibračním postupem a provádíme kalibrace od nejnižších teplot k nejvyšším.

Ze získaných průměrných hodnot etalonu a měřidla v daných teplotních bodech sestojíme kalibrační bodový graf, kde průměrné hodnoty etalonu vynásíme na osu y a průměrné hodnoty měřidel na osu x . Kalibrační křivka vznikne vytvořením lineární spojnice trendu v programu MS Excel. Rovnice kalibrační křivky je rovnicí spojnice trendu, kterou si taktéž necháme vygenerovat programem MS Excel.

Hodnoty odečtů při kalibraci pro jednotlivé termočlánky a snímače Pt100, stejně jako grafy kalibračních křivek, jsou uvedeny v přílohách bakalářské práce (Příloha A až Příloha H). Pro lepší přehlednost jsou kalibrační rovnice pro jednotlivé teplotní snímače uvedeny v tabulce (Tabulka 6):

Tabulka 6: Souhrn kalibračních rovnic pro jednotlivé termočlánky:

Termočlánek	Kalibrační rovnice	
CH1 (výstup)	$y = 0,965 * x - 3,731$	(40)
CH3 (vnitřní)	$y = 0,937 * x - 2,821$	(41)
CH4 (vstup)	$y = 0,971 * x - 2,844$	(42)
CH5 (okolí)	$y = 1,049 * x - 0,601$	(43)
Pt100		
CH107	$y = 1,023 * x - 0,027$	(44)
CH108	$y = 1,003 * x - 0,045$	(45)
CH109	$y = 1,025 * x - 0,025$	(46)

V rovnicích (40) až (46) y reprezentuje výslednou (kalibrovanou) hodnotu a x je hodnota měřidla před kalibrací.

5.5. Kalibrace tlakového snímače

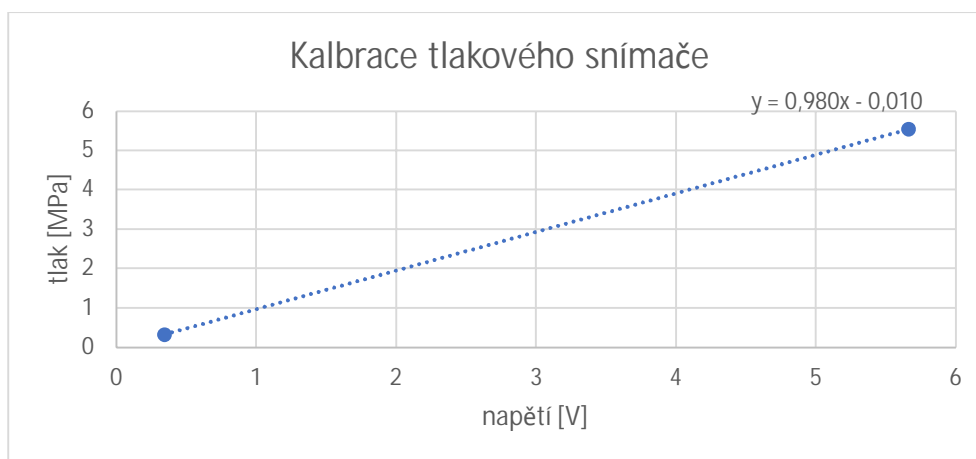
Pro potřeby práce byla převzata kalibrace tlakového snímače od mého předchůdce (Bc. Adam Huněk), jelikož tlakový snímač měří ve stejném zapojení a, protože jsme neměli prostředky pro provedení přesnější kalibrace. Opětovná kalibrace by proto byla zbytečná.

Kalibrace tlakového snímače byla prováděna pomocí tlakové láhve s CO₂, teploměru, který měřil okolní vzduch, a tlakového kalibrátoru. Nejprve se tlakový senzor připojil na tlakovou lahev s CO₂ a pomocí teploměru byla naměřena okolní teplota vzduchu 19,5 °C, tato teplota odpovídá saturaci oxidu uhličitého při daném tlaku, proto mohl být pomocí saturační křivky CO₂ odečten tlak 5,6621 MPa. Tento tlak by se měl rovnat tlaku CO₂ v tlakové lahvi. Poté následovala kalibrace tlakového snímače při nižším tlaku pomocí kalibrátoru (maximální možný tlak 0,4 MPa). [11] Hodnoty získané při kalibraci jsou uvedeny v přehledné tabulce (Tabulka 7), přičemž hodnoty tlaku jsou brány jako etalonové hodnoty a hodnoty napětí byly odečtené z používaného senzoru:

Tabulka 7: Tabulka měřených hodnot při kalibraci tlakového snímače:

i	p [MPa]	U [V]
1	5,6621	5,541
2	0,3416	0,325

Pro hodnoty v tabulce je níže uveden graf (Obrázek 46), kde je tlak vynášen na osu y a napětí na osu x. Za kalibrační rovnici lze potom považovat rovnici spojnice trendu grafu.



Obrázek 46: Graf kalibrační křivky pro tlakový snímač

Z kalibrační křivky tlakového snímače vyplývá jeho kalibrační rovnice ve tvaru:

$$y = 0,980 * x - 0,010, \quad (47)$$

kde za x dosazujeme hodnoty napětí odečtené z tlakového snímače ve voltech a y je výsledný kalibrovaný tlak v MPa.

5.6. Kalibrace pumpy

Pro orientační znalost průtoku vody chladicím okruhem při různých režimech pumpy na termostatu (režim PUMPA 1 až PUMPA 5) jsme provedli kalibraci průtoků pomocí stopek a odměrného válce. Po určitý čas jsme napouštěli odměrný válec při daném režimu pumpy. V tabulce níže (Tabulka 8) jsou uvedeny výsledné průtoky:

Tabulka 8: Průtoky pro jednotlivé režimy pumpy termostatu:

Režim	V [ml]	t [s]	\dot{V} [m ³ /min]
PUMPA 1	498	30	0,00100
PUMPA 2	748	30	0,00150
PUMPA 3	910	30	0,00182
PUMPA 4	660	20	0,00198
PUMPA 5	700	20	0,00210

V tabulce (Tabulka 8) je V objem vody načerpaný do odměrného válce za čas t a \dot{V} je průtok při daném režimu pumpy, který byl dopočítán na základě jednoduchého vztahu:

$$\dot{V} = \frac{V}{t}. \quad (48)$$

5.7. Měření

Při experimentu je nutné nejdříve řádně složit měřicí trať a pečlivě zkontrolovat, zdali jsou všechny šrouby, které spojují části aparatury pod tlakem, správně utažené. Následně zapneme termostat s pumpou, který začne reaktor s vodou postupně ochlazovat. V mezičase zkontrolujeme, jestli jsou všechny snímače správně zapojené, jestli jsou snímače teploty umístěné na odpovídajících místech a jestli sběrnice dat indikuje všechny snímače. Až teplota vody v reaktoru dosáhne cca 8 až 6 °C, zapneme záznam na sběrnici dat a do vody začneme pomalu vpouštět oxid uhličitý, což zapříčiní postupné zvyšování tlaku. Po dosažení maximálního možného tlaku, v případě tohoto experimentu cca 30 barů, čekáme, dokud teplota směsi voda + CO₂ neklesne natolik, že se tlak a teplota směsi bude nacházet v oblasti tvorby hydrátu oxidu uhličitého. V tento okamžik pozorně sledujeme vnitřek reaktoru a zaznamenáme si moment, kdy se hydrát začne tvořit. V průběhu celého experimentu musíme kontrolovat PVC hadice chladicího okruhu a namrzání pumpy termostatu, aby nedošlo k omezení průtoku chladicím okruhem, v důsledku ucpání pumpy nebo zaškrcení hadice. Také musíme pozorně sledovat všechny měřené hodnoty a vyhodnocovat, jestli nedochází k výkyvům, které by mohly indikovat chybu měření nebo závadu na měřicí trati.

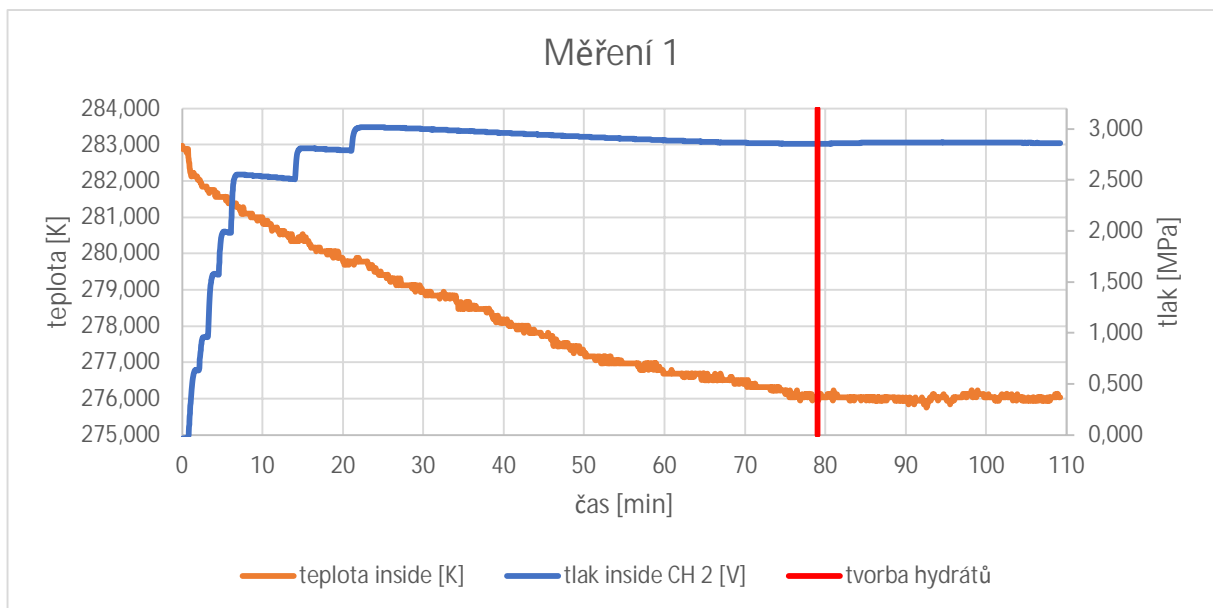
5.7.1. Tvorba hydrátů

V následující kapitole je uveden přehled podmínek v reaktoru v jednotlivých měřeních, při nichž došlo k vytvoření hydrátu CO₂. Hydráty jsou zdokumentovány na fotografiích.

Tabulka 9: Podmínky při vzniku hydrátu CO₂:

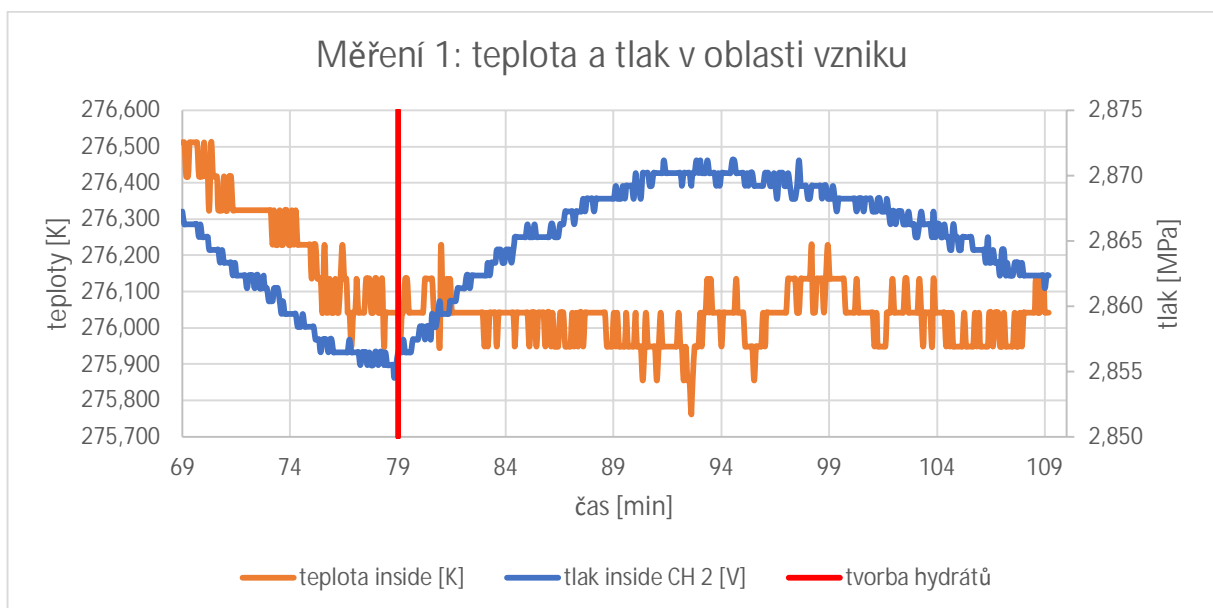
Měření	Snímač teploty	Teplota [K]	Tlak [MPa]	Vznik [min]	Tvorba [min]
1	termočlánek	276,043	2,857	79,00	30,00
2	termočlánek	275,764	3,013	144,45	55,00
3	termočlánek	275,857	2,948	79,23	81,66
4	termočlánek	275,483	3,074	27,83	68,20
5	Pt100	274,785	3,009	176,18	29,67
6	Pt100	275,273	2,860	60,33	8,17
7	Pt100	275,063	2,809	83,33	4,00
8	Pt100	274,911	2,901	103,00	14,67

a) Měření 1

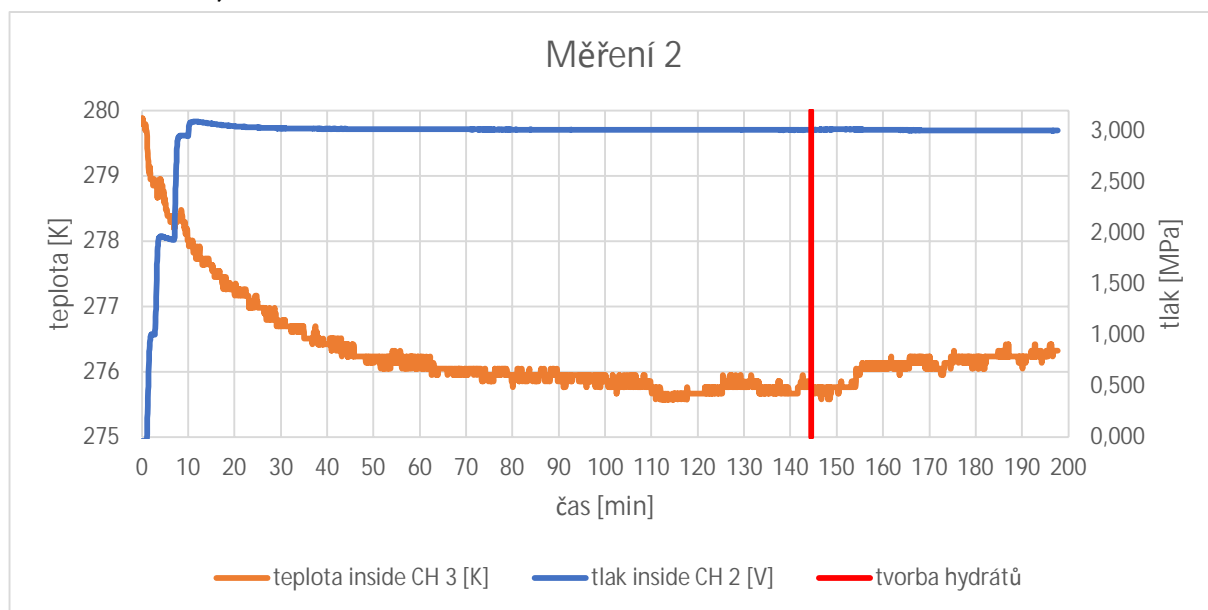


Obrázek 47: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 1

Z grafu pro měření 1 (Obrázek 47) je evidentní zastavení poklesu teploty po začátku tvorby hydrátů. To je s největší pravděpodobností způsobeno teplem, které se uvolňuje ve formě vazebné energie hydrátu oxidu uhličitého, očekávaným výsledkem byl ovšem mírný nárůst teploty, ke kterému nedošlo. Z grafu je dále patrný mírný pokles tlaku v průběhu celého experimentu po dosažení maximální hodnoty. To může být způsobeno netěsností na měřicí trati. Moment vzniku hydrátů je označen červenou svislou čarou. Zajímavým jevem je náhlý nárůst tlaku přesně v době vzniku hydrátů, který jde proti trendu poklesu tlaku před vznikem hydrátu. Tuto skutečnost můžeme pozorovat na přiblíženém grafu níže (Obrázek 48).

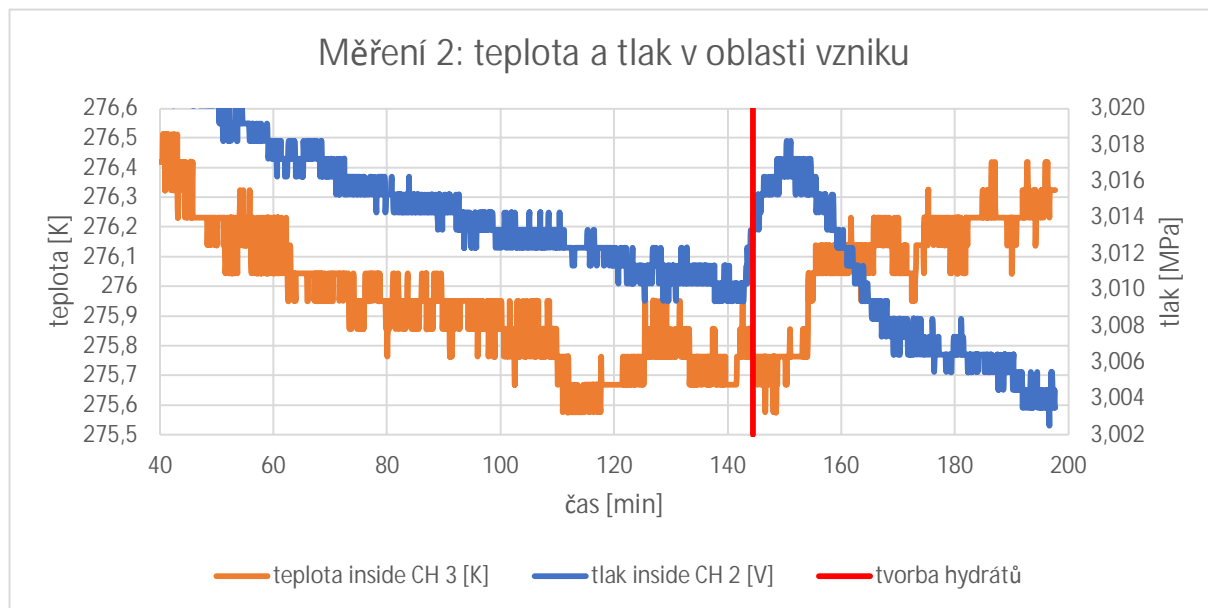
Obrázek 48: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 1 – oblast vzniku hydrátu CO₂

b) Měření 2



Obrázek 49: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 2

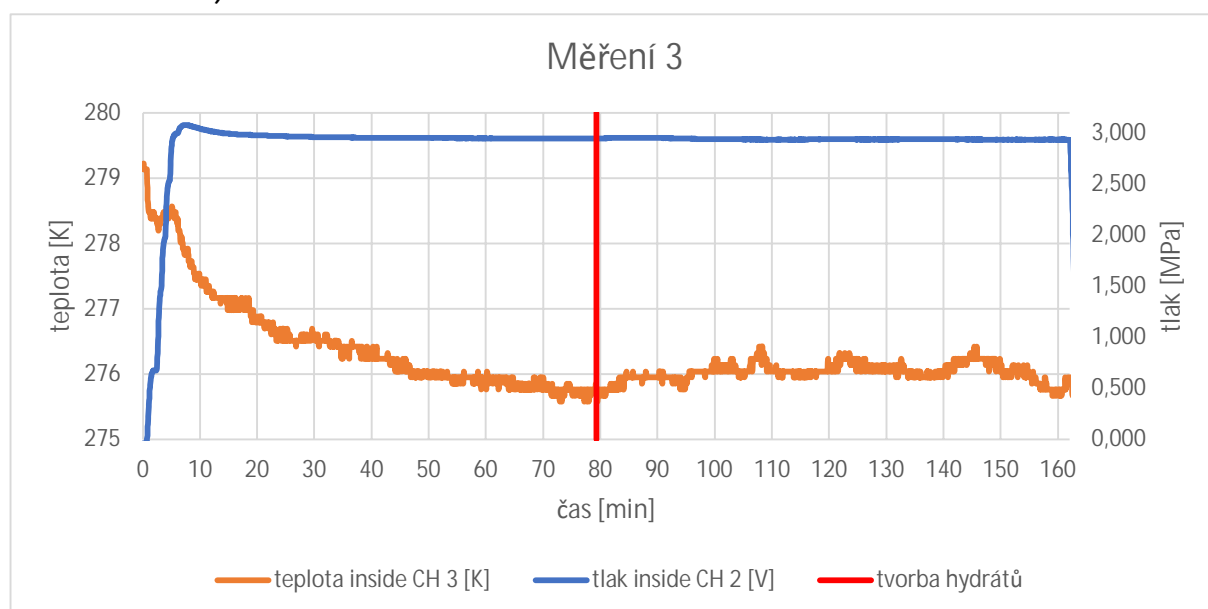
U druhého měření je na první pohled patrné, že délka celého experimentu byla o poznání delší, než tomu bylo u měření 1. Z grafu celkového průběhu měření (Obrázek 49) je evidentní mírná tlaková ztráta, po dosažení maximální hodnoty, v průběhu celého experimentu. Zřejmý je také trend teploty. Ta nejprve prudce klesá v důsledku expanze CO₂ do vody. Následně se po vyrovnání tlaků trend postupně zpomaluje. V okamžiku vzniku hydrátů se teplota směsi voda + CO₂ začne postupně zvyšovat, a to skoro až o 1 K v celém průběhu tvorby hydrátů. Tento trend je očekávaný, navýšení teploty způsobuje vazebná energie hydrátů, která se uvolňuje při jejich vzniku a růstu. Pro lepší znázornění tohoto jevu byla z grafu odstraněna oblast prudkého nárůstu tlaku a prudkého poklesu teploty, viz graf níže (Obrázek 50):

Obrázek 50: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 2 – oblast vzniku hydrátu CO₂

Z přibližného grafu (Obrázek 48) je patrný pomalý pokles teploty, který se v okamžiku vzniku hydrátů, respektive asi 10 minut poté (způsobeno teplotní setrvačností soustavy) obrátí. Zároveň došlo, stejně jako u měření 1, k nárůstu tlaku v okamžiku vzniku hydrátů.

Porovnáním přibližných grafů, graf pro měření 1 (Obrázek 48) a graf pro měření 2 (Obrázek 50), zjistíme, že v případě měření 1 nedošlo k očekávanému nárůstu teploty, nýbrž pouze k zastavení jejího poklesu, zároveň došlo k neočekávanému nárůstu tlaku v okamžiku vzniku hydrátů. V případě měření 2 dochází k zastavení poklesu teploty v průběhu nárůstu tlaku v okamžiku vzniku hydrátů. K očekávanému nárůstu teploty dochází až po tom, co se trend tlaku obrátí zpět do původního mírného poklesu. Je tedy možné, že tyto dva jevy spolu souvisí. V měření 1 ovšem chybí potřebná data, experiment byl ukončen příliš brzy, jelikož nebylo očekávané takové chování soustavy.

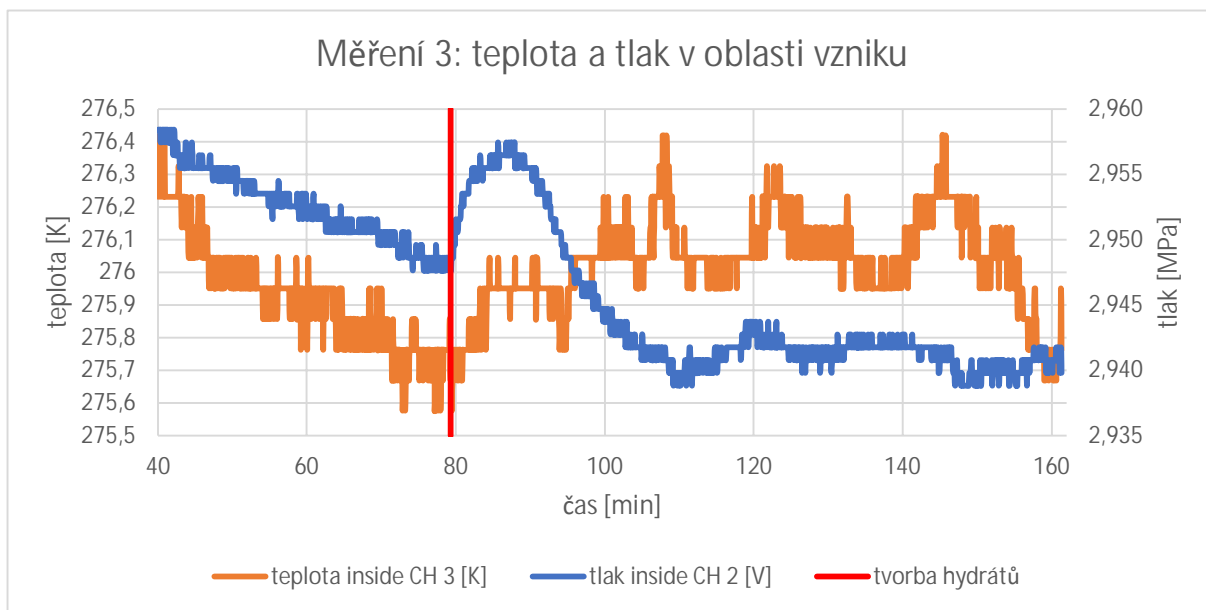
c) Měření 3



Obrázek 51: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 3

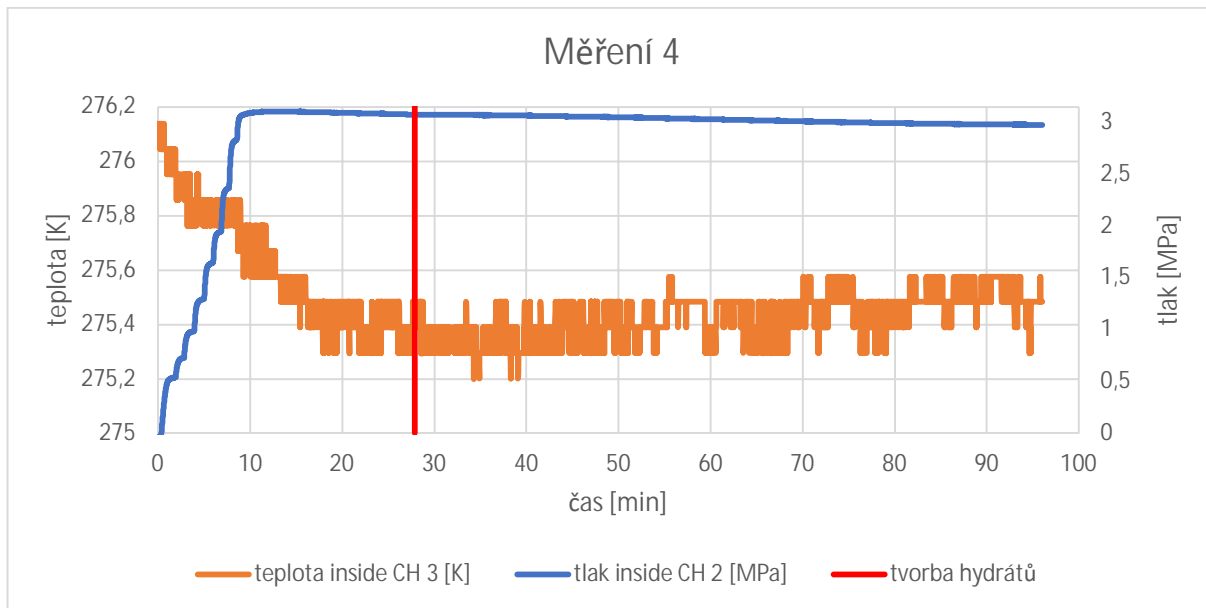
Měření 3 jsme prováděli, v závislosti na zjištěních z vyhodnocení dat pro měření 1 a 2, o poznání delší dobu. Chtěli jsme ověřit, že jevy, které jsme sledovali a popsali u měření 2, ty ale bohužel nelze přesvědčivě potvrdit. Konkrétně se jedná o trendy tlaku a teploty po okamžiku vzniku hydrátu, kdy tlak nejdříve začne stoupat a po chvíli znovu začne klesat. Očekávaný nárůst teploty se projeví až poté, co tlak opět začne klesat. Při tomto měření začíná teplota růst společně s tlakem. Je ovšem evidentní, že po skokovém nárůstu se ustálí a opět začne stoupat až při poklesu tlaku.

Dlouhodobější záznam poskytl také možnost sledovat vývoj tlaku a teploty v delším intervalu po vytvoření hydrátu CO₂. Trend teploty je nejednoznačný – teplota kolísá, ovšem průměrná hodnota je s jistotou vyšší než hodnota teploty před vytvořením hydrátu. U tlaku je zajímavé zastavení jeho poklesu.

Obrázek 52: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 3 – oblast vzniku hydrátu CO₂

Současně jsme zaznamenali, že hydrát se při dlouhodobější tvorbě (v tomto případě asi 82 minut) přetváří a mění svoji strukturu. Změna je vidět na obrázcích (Obrázek 65 – tvorba cca 20 min a Obrázek 66 – tvorba cca 80 min). Pro tento jev nemáme vysvětlení a ani není cílem této práce, proto se jím dále nebudeme zabývat.

d) Měření 4



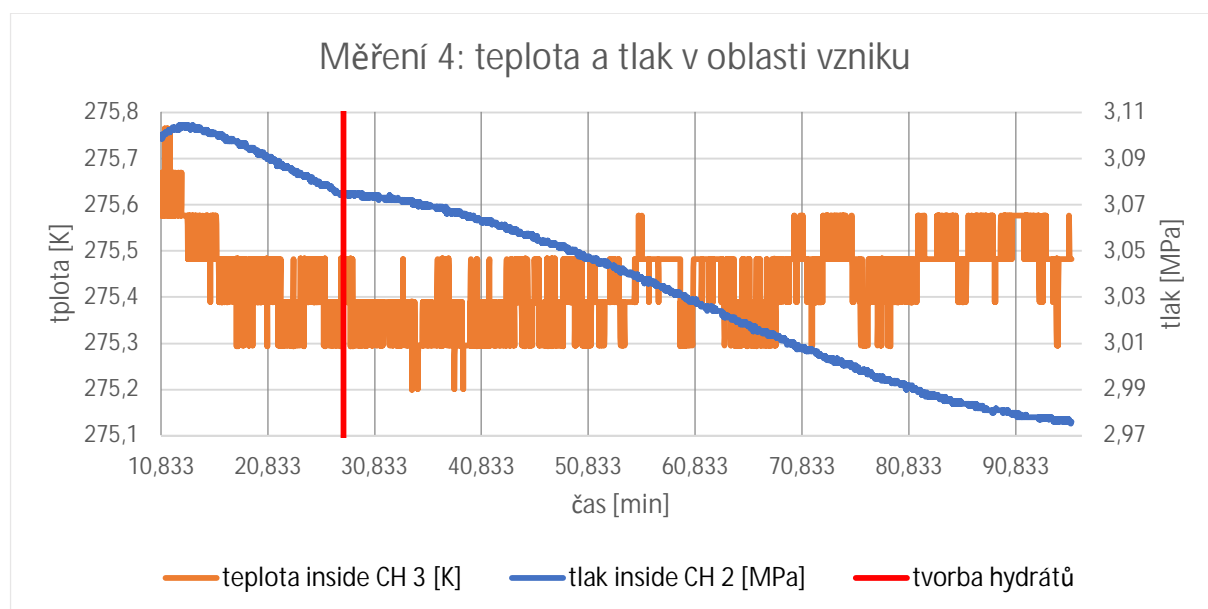
Obrázek 53: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 4

V případě měření 4 byl tlak v reaktoru navyšován v delším časovém intervalu, aby byl pokles teploty pozvolnější a byla možná lepší aproximace průběhu teploty. K tomuto postupu jsme dospěli na základě zkušenosti z předchozích měření a jejich vyhodnocování. Data z měření 4 svým průběhem příliš neodpovídají datům z předchozích měření. Nárůst teploty je malý,

teplota se spíše ustálila, a to i přes delší záznam dat při tvorbě hydrátů, viz graf výše (Obrázek 53).

Pokud se zaměříme pouze na oblast vzniku a tvorby hydrátů (Obrázek 54), můžeme si všimnout, že nedochází k nárůstu tlaku v okamžiku tvorby hydrátů, pokles tlaku se pouze zpomalí, po určité době opět začne klesat rychleji. To může být způsobeno tím, že tlaková ztráta je celkově daleko vyšší, než u předchozích měření (v minulých měřeních v řádech setin MPa, v měření 4 v řádech desetín MPa).

I přes to můžeme sledovat, že po obnovení poklesu tlaku do předchozího stavu (myšleno před okamžikem vzniku hydrátů) dochází k mírnému navýšení teploty. Nárůst teploty není tak velký jako u předchozích měření. To je s největší pravděpodobností způsobeno novým tepelným zaizolováním celé aparatury, viz kapitola 5.3.2 *Tepelná izolace a výměna hadic chladícího okruhu*, která způsobuje to, že celá aparatura není ve velké míře ovlivňována okolním vzduchem, respektive ohřívána okolním vzduchem. Nová tepelná izolace je použita pro měření 4 a následující.

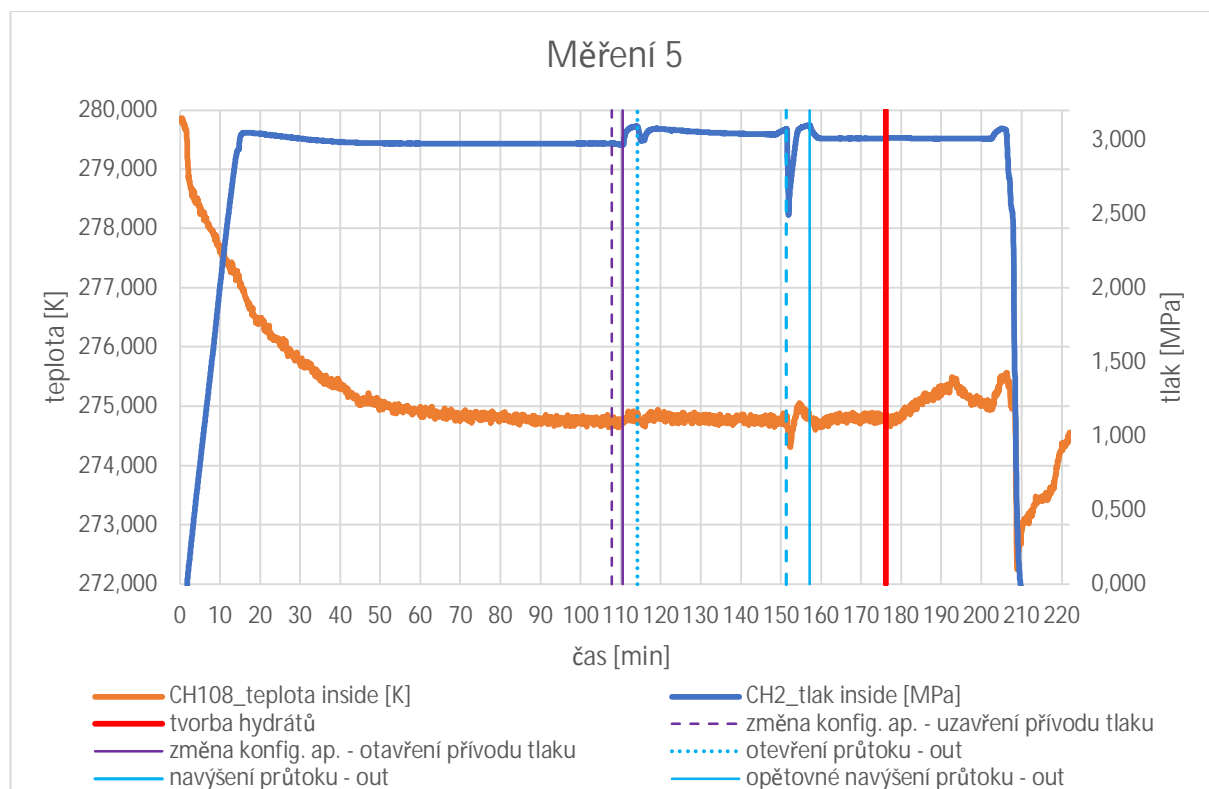


Obrázek 54: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 4 – oblast vzniku hydrátu CO₂

e) Měření 5

V průběhu měření 5 byla provedena změna konfigurace aparatury. Pro dosažení lepších výsledků a efektivnější výroby hydrátů jsme na základě zkušeností z předchozích měření přidali na výstupní ventil průtokoměr a jemný jehlový ventil. Ventil na výstupu je otevřený a za ním řazený jemný jehlový ventil je otevřený také (ne plně). Tím docílíme toho, že při zachování tlaku uvnitř reaktoru (tlak je dorovnáván z tlakové láhve s CO₂) navýšíme průtok CO₂ celou směsí. To by mělo vést k celkově rychlejší tvorbě hydrátů, což se nám při měření 5 podařilo ověřit. Průtokoměr na výstupu slouží ke kontrole úniku CO₂, aby nebyl příliš velký, a po dokončení měření také ke změření celkového množství CO₂, které bylo uvnitř reaktoru.

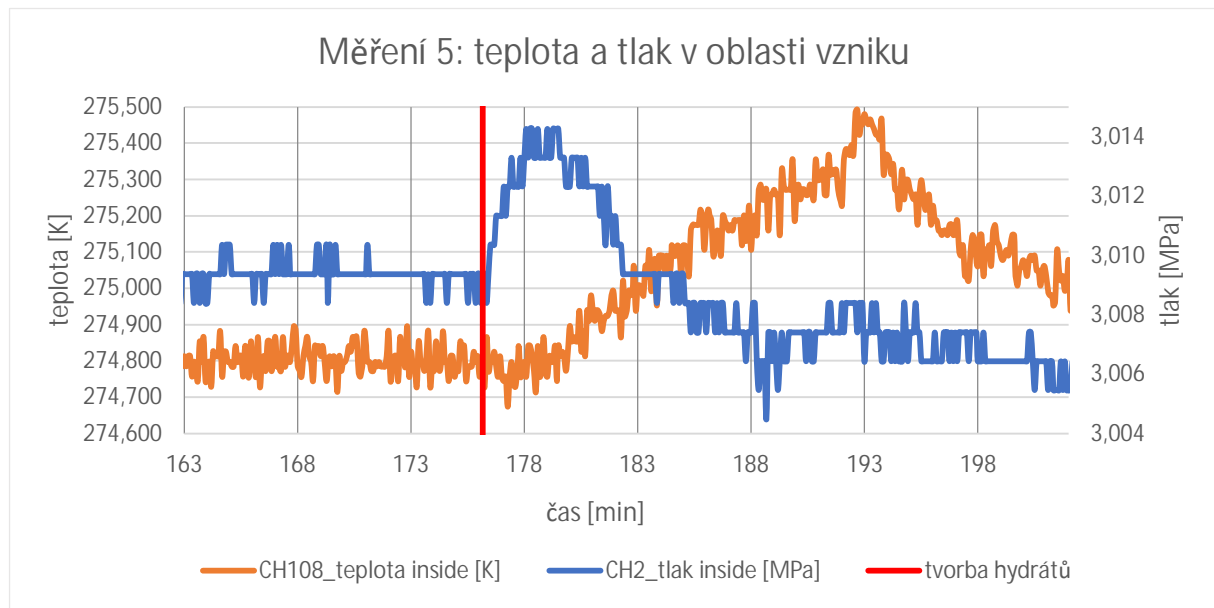
Pro měření 5 byly také poprvé použity snímače teploty Pt100 s měřicí ústřednou Agilien, viz kapitoly 5.1 *Měřicí trať* a 5.3.1 *Výběr snímačů teploty*.



Obrázek 55: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 5

Pro lepší popis změn konfigurace aparatury jsou v grafu celkového průběhu teploty a tlaku (Obrázek 55) umístěny svislé čáry, které slouží k popisu prováděných změn na aparatuře. Jejich význam je uveden v legendě grafu.

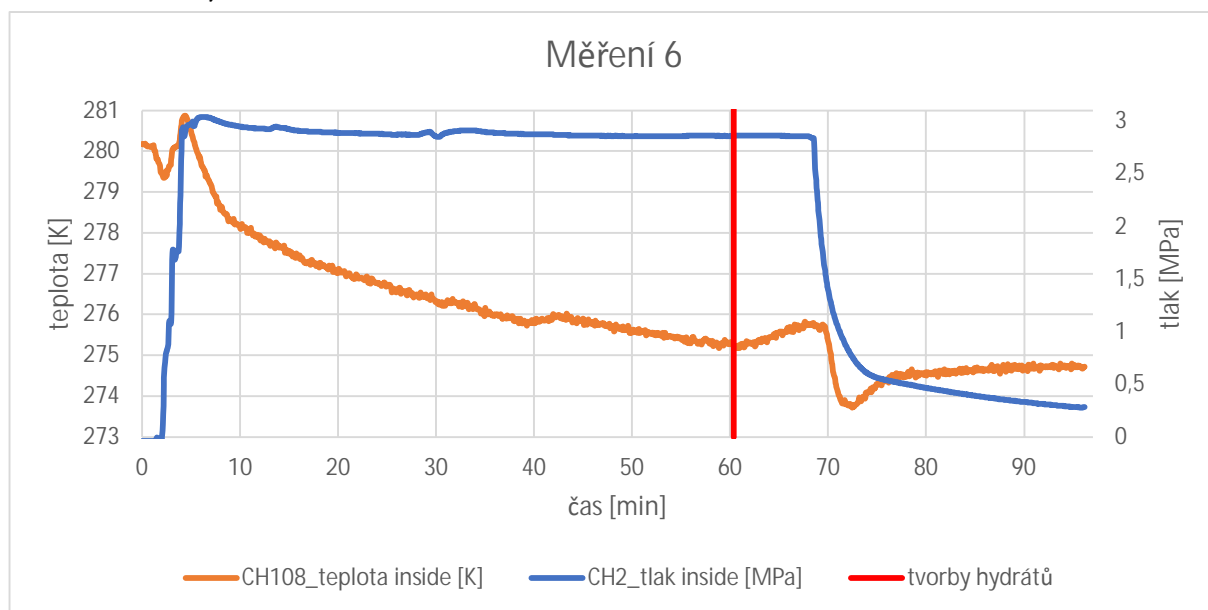
Z grafu celkového průběhu teploty a tlaku při měření 5 (Obrázek 55) můžeme na začátku měření pozorovat standardní průběh, tzn. nárůst tlaku při vpouštění CO₂ a pokles teploty způsobený ochlazením směsi chladicím okruhem. Při uzavření přívodu CO₂, což bylo nutné pro bezpečnou změnu konfigurace aparatury v průběhu měření a jeho opětovném otevření, je vidět malý nárůst tlaku, který postupně klesá, což je způsobeno vyrovnáváním tlaků mezi tlakovou lahví s CO₂ a vnitřním prostorem reaktoru. Po otevření ventilu na výstupu došlo k poklesu tlaku a následnému vyrovnání tlaků mezi tlakovou lahví s CO₂ a vnitřním prostorem reaktoru, poté se tlak ustálil. Stejný průběh můžeme pozorovat i po navýšení průtoku na výstupu. Na změny tlaku přirozeně reaguje i teplota, lze ale konstatovat, že před vznikem hydrátů je teplota konstantní, protože průběh experimentu do okamžiku vzniku hydrátů je dlouhý a teplota směsi se limitně blížila teplotě chladicího okruhu.



Obrázek 56: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 5 – oblast vzniku hydrátu CO₂

Při zaměření se na oblast tvorby hydrátů můžeme sledovat, že před okamžikem vzniku hydrátu je tlak konstantní. To si můžeme vysvětlit novou konfigurací aparatury, kdy byl navýšen průtok CO₂, tlak v reaktoru je tak ustálený a vyrovnaný s tlakem v tlakové láhvi s CO₂, k poklesu dochází, ale je tak minimální, že ho nejsme schopni pozorovat. Po okamžiku vzniku hydrátů pozorujeme stejné jevy, jako tomu bylo u ostatních měření, tzn. nárůst tlaku a jeho následný pokles, při němž začíná stoupat teplota. Po určité době od okamžiku vzniku hydrátu došlo k poklesu teploty, což je v rozporu s předpokládaným trendem, kdy teplota měla narůst a ustálit se. To si vysvětlujeme tím, že se v nehomogenní směsi s hydrátem mohla vytvořit „vzduchová kapsa“, která jímkou se snímačem teploty izolovala od vznikajícího hydrátu a tím pádem od tepla, které vzniká při jeho růstu. Tato skutečnost je pravděpodobně způsobena novou konfigurací aparatury, kdy hydrát vznikal rychleji a za relativně krátkou dobu se ho vytvořilo o poznání více než v předchozích měřeních.

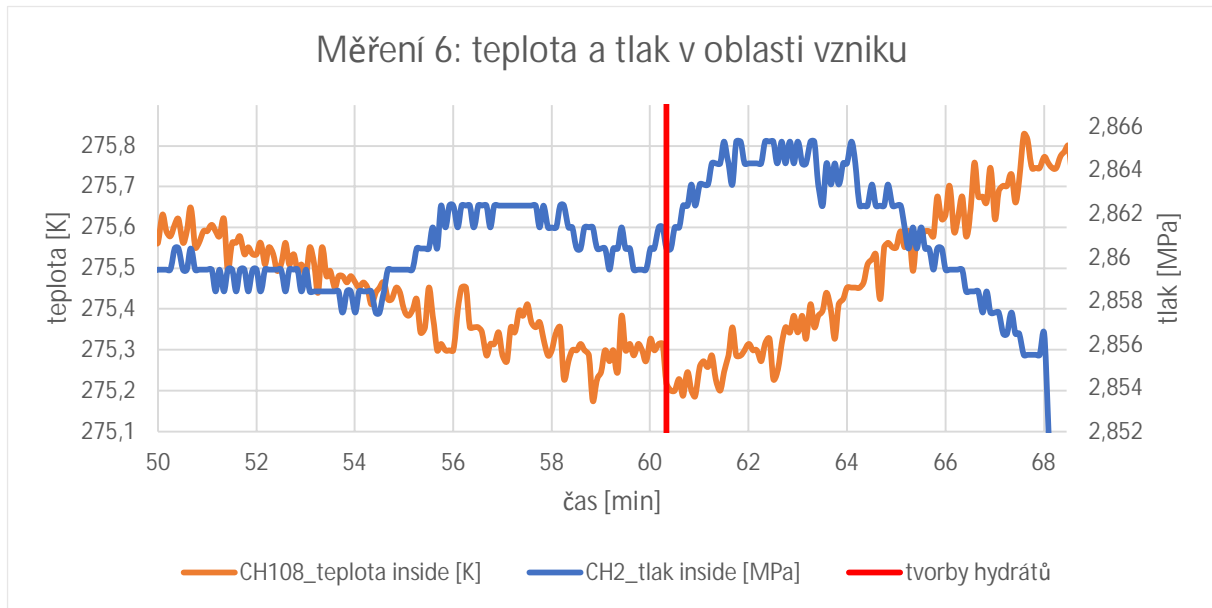
f) Měření 6



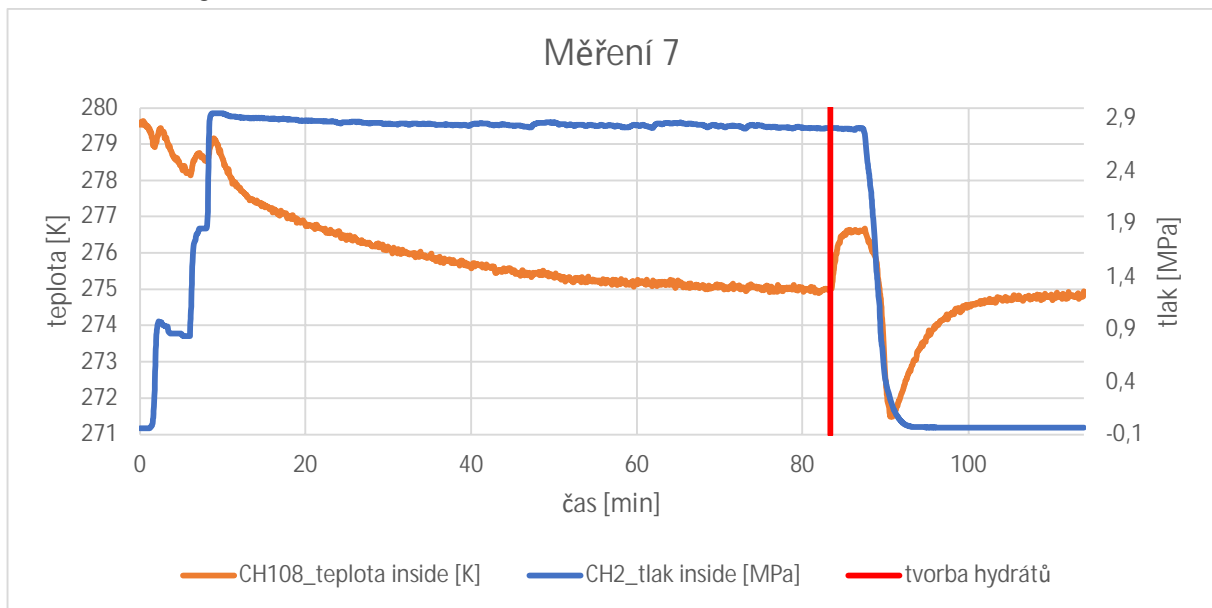
Obrázek 57: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 6

Celkový průběh teploty a tlaku při měření 6 je podobný jako u předchozích měření. Občasné výkyvy tlaku, např. v třicáté minutě, jsou způsobeny novou konfigurací měřicí trati, popsané v kapitole 5.7.1.f) *Měření 6*, kdy byl navýšen průtok na výstupu. Výkyv teploty přibližně ve čtyřicáté minutě je zapříčiněn krátkodobým vyřazením chladicího okruhu. Po okamžiku vzniku hydrátů a očekávaném nárůstu teploty jsou zaznamenána ještě data při snižování tlaku, respektive vypouštění oxidu uhličitého z měřicí trati. Tento záznam je pořízen z důvodu zaznamenání dat o průtoku na výstupu při vypouštění CO₂.

Zaměříme-li se pouze na oblast tvorby hydrátů, sledujeme nárůst tlaku po okamžiku vzniku hydrátů jako při předchozích měřeních. Teplota se po okamžiku vzniku hydrátů neustálila, ale začala okamžitě stoupat. To může být zapříčiněno novou konfigurací měřicí trati, kdy je průtok CO₂ daleko vyšší a hydráty se proto tvoří rychleji a teplo, které se uvolňuje ve formě jejich formační energie má větší hodnotu a nenastává tak krátkodobé ustálení teploty jako u předchozích měření.

Obrázek 58: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 6 – oblast vzniku hydrátu CO₂

g) Měření 7

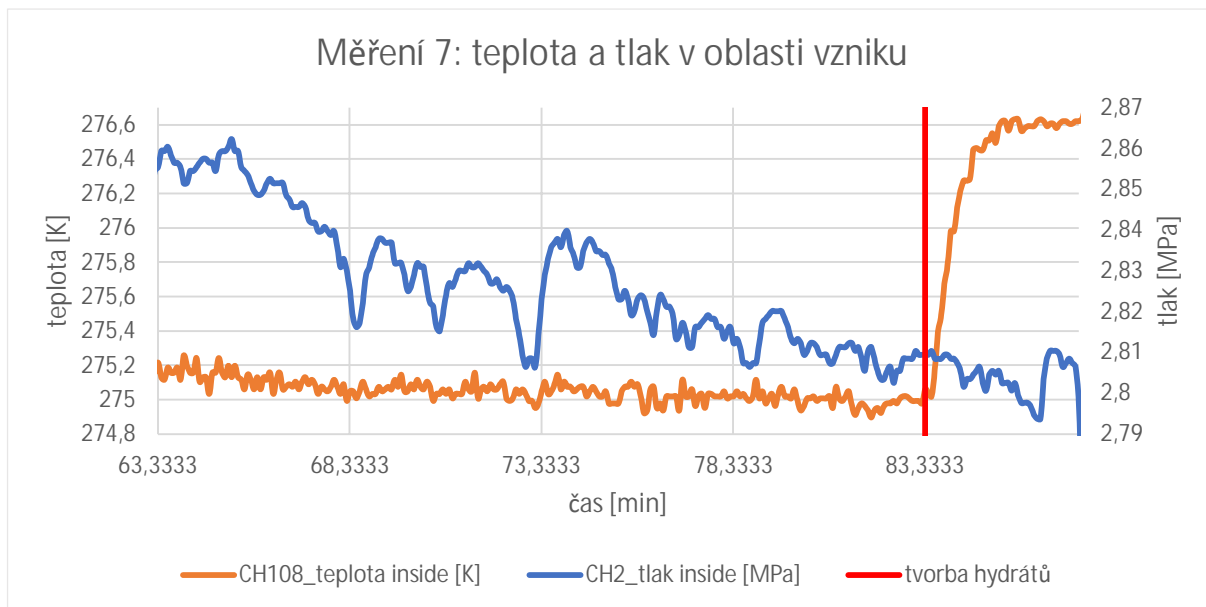


Obrázek 59: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 7

Celkový průběh teploty a tlaku měření 7 je velice podobný měření 6. Po okamžiku vzniku hydrátů můžeme sledovat nezanedbatelně větší nárůst teploty než u všech předchozích měření. To může být zapříčiněno jiným způsobem tvorby hydrátů, který byl poprvé pozorován právě u měření 7. Kromě klasického „hroznu“ z bublinek, který postupně narůstá od hladiny, se v celém objemu směsi začaly tvořit „vločky“ hydrátu, které rychle zaplňovaly celý prostor. Pár okamžiků po vzniku hydrátu vytvořily tyto „vločky“ neprůhlednou bariéru, přes kterou nebylo dovnitř reaktoru vidět. Z toho důvodu je obrázek vzniklého hydrátu (Obrázek 70) pořízen hned na začátku tvorby hydrátu. Celý tento proces může být zapříčiněn přesycením vody CO₂, kdy se po okamžiku tvorby hydrátu začal hydrát tvořit v celém objemu směsi, to

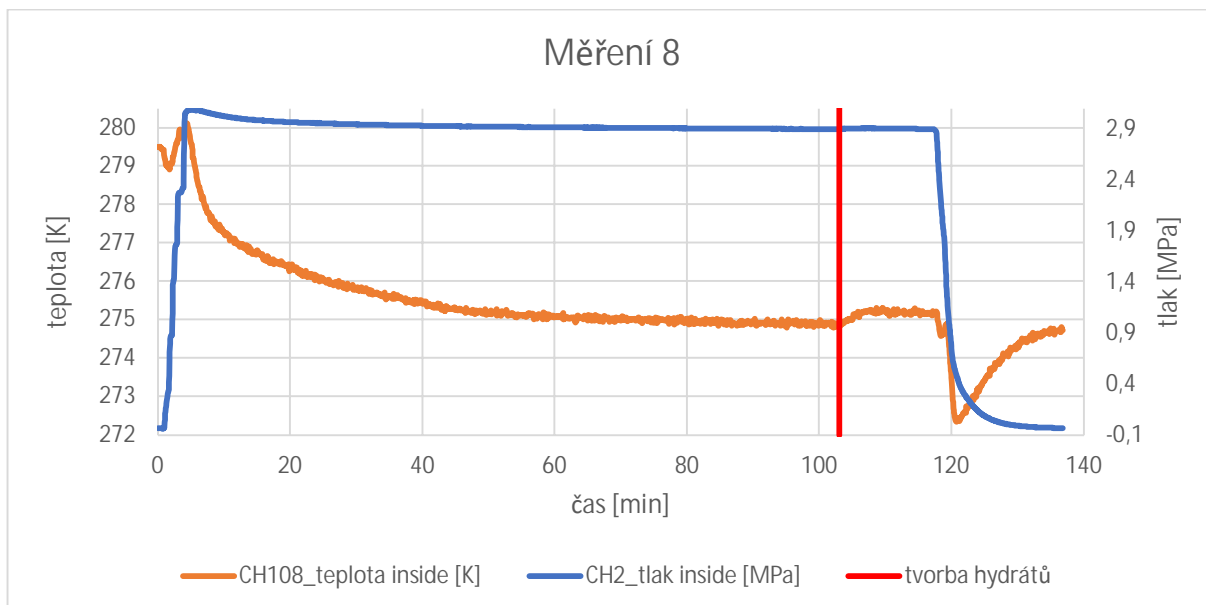
znamená, že se ho tvořilo daleko více najednou a také najednou uvolňoval více tepla ve formě formační energie. K přesycení vody mohlo dojít díky nové konfiguraci sestavy používané od měření 5. Ta umožňuje daleko větší průtok CO₂ reaktorem.

V oblasti tvorby hydrátů je u měření 7 téměř stejný průběh teploty a tlaku jako u měření 6. Rozdílem je, že po okamžiku vzniku hydrátů nedojde k nárůstu tlaku. Tento jev může mít za následek daleko větší tlaková ztráta, než byla pozorována v měření 6.



Obrázek 60: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 7 – oblast vzniku hydrátů CO₂

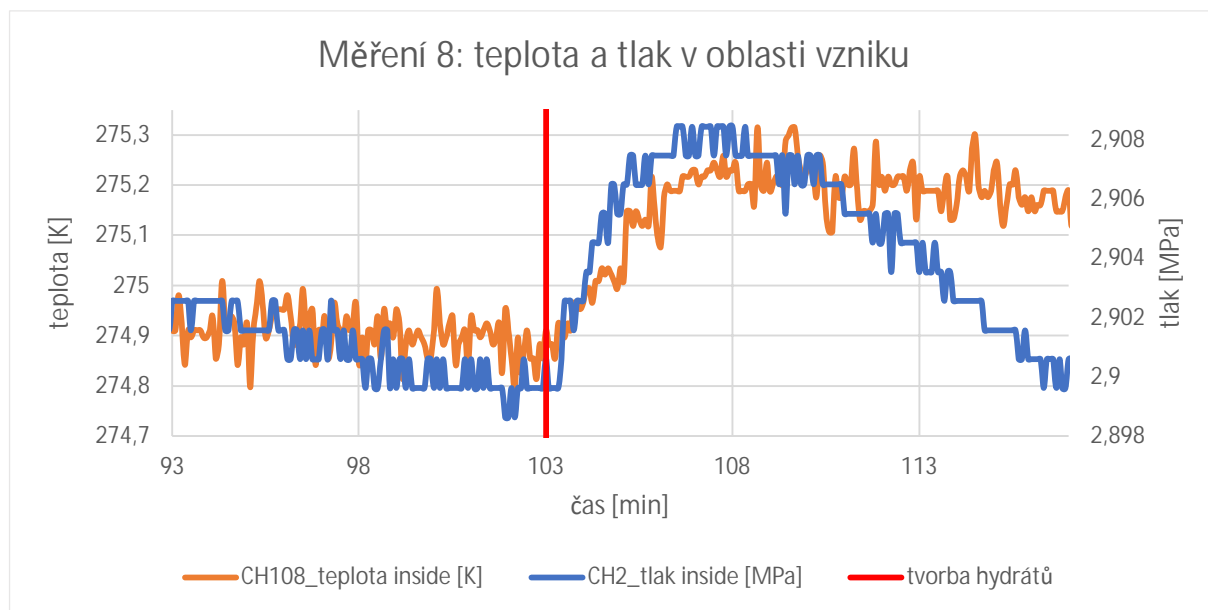
h) Měření 8



Obrázek 61: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 8

Osmé měření bylo provedeno při stejné konfiguraci jako měření 7 a 6. Tomu odpovídá i průběh tlaku a teploty, který sleduje totožné trendy. Záznam měření byl opět delší o dobu vypouštění plynu kvůli datům o průtoku CO₂ na výstupu při snižování tlaku v reaktoru.

Při zaměření se na oblast vzniku hydrátu je měření 8 podobné jako měření 6. Teplota stoupá hned po okamžiku vzniku hydrátu, bez krátkodobého ustálení (podrobněji popsáno v kapitole 5.7.1.f) *Měření 6*), u tlaku je zřejmý výkyv po okamžiku vzniku hydrátu, který můžeme sledovat u většiny předchozích měření (důvodem je zřejmě navýšení hustoty směsi při vzniku hydrátů).



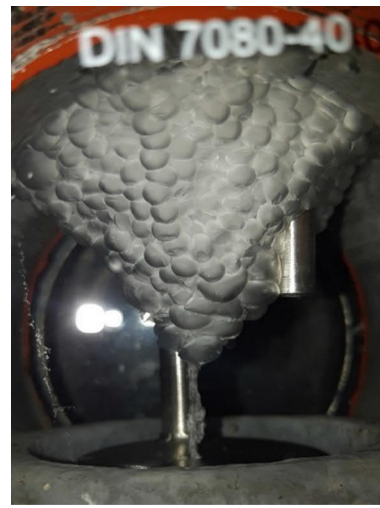
Obrázek 62: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 8 – oblast vzniku hydrátu CO₂



Obrázek 63: Hydrát CO₂ měření 1



Obrázek 64: Hydrát CO₂ měření 2



Obrázek 65: Hydrát CO₂ měření 3



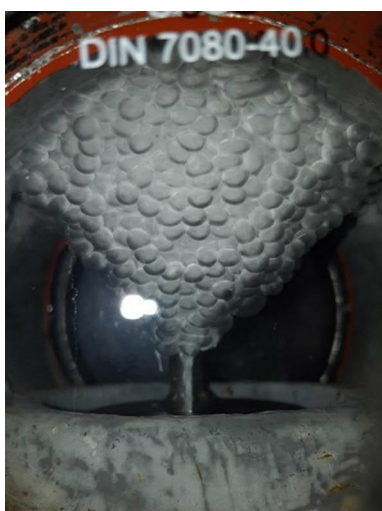
Obrázek 66: Hydrát CO₂ měření 3



Obrázek 67: Hydrát CO₂ měření 4



Obrázek 68: Hydrát CO₂ měření 5



Obrázek 69: Hydrát CO₂ měření 6



Obrázek 70: Hydrát CO₂ měření 7



Obrázek 71: Hydrát CO₂ měření 8

5.7.2. Okamžik vzniku hydrátů

Pro lepší určení přesného okamžiku vzniku hydrátů CO₂ jsme využili kameru na telefonu, kterou jsme natáčeli vnitřní dutinu reaktoru. Při tom se nám ve velmi dobré kvalitě podařilo zaznamenat na video přesný průběh okamžiku vzniku hydrátu. Z videa jsme vyjmuli 4 snímky, které dokumentují průběh. Na prvním obrázku (Obrázek 72) je v horní části fotografie vidět hladina těsně před vznikem hydrátu. Hydrát se postupně začíná tvořit u hladiny směrem zprava doleva (Obrázek 73) (poznáme dle změny optických vlastností hladiny). Když hydrát pokryje celou hladinu (Obrázek 74), pokračuje v růstu směrem dolů (Obrázek 75) až do konce experimentu, kdy byla pořízena fotografie výsledného hydrátu (Obrázek 64).



Obrázek 72: Okamžik těsně před vznikem hydrátu



Obrázek 73: Hydrát oxidu uhličitého se začíná tvořit



Obrázek 74: Hydrát oxidu uhličitého pokrývá téměř celou hladinu



Obrázek 75: Hydrát oxidu uhličitého pokrývá celou hladinu a roste

5.8. Zpracování naměřených dat

Tato kapitola je zaměřena na zpracování experimentálně získaných dat. Vyhodnocení bude provedeno na základě tepelného výkonu, který je odváděn chladicím okruhem při tvorbě hydrátů. Při zanedbání akumulace nádoby a tepelných ztrát do okolí lze uvažovat, že tento výkon vzniká díky formační energii hydrátů, která se uvolňuje ve formě tepla.

5.8.1. Aproximace křivky teplot uvnitř reaktoru

Pro výpočet tepelného výkonu je nutné znát rozdíl teplot. V našem případě to bude rozdíl teplot mezi skutečnou teplotou směsi voda + CO₂ po okamžiku vzniku hydrátu v reaktoru a teplotou, která by v reaktoru byla, kdyby se hydrát nezačal tvořit. Získání dat o teplotě, která by v reaktoru byla, kdyby se hydrát nezačal tvořit, můžeme docílit aproximací průběhu teploty před okamžikem vzniku hydrátu funkcí času, do které budeme dosazovat hodnoty času v konkrétních bodech po okamžiku vzniku hydrátu (odečty po 5 s) a získáme tak žádané teploty, respektive žádané rozdíly teplot, které následně můžeme dosadit do rovnice:

$$P_{Qi} = \dot{m}_i * c_{pi} * \Delta T_i, \quad (49)$$

kde P_{Qi} je tepelný výkon při tvorbě hydrátů v daném časovém intervalu odečtu teploty (odečet se provádí každých 5 s), \dot{m} je hmotnostní průtok vody chladicím okruhem, ΔT_i je rozdíl skutečné teploty v reaktoru od očekávané aproximované hodnoty po okamžiku vzniku hydrátu, kdyby hydrát nevznikal, a c_p je měrná tepelná kapacita vody za konstantního tlaku (tlak není konstantní, ale jeho změny jsou pro tento účel zanedbatelné).

Pokud se podíváme například na graf průběhu tlaku a teploty z měření 3 (Obrázek 51), můžeme si povšimnout, že teplota v reaktoru nejprve klesá, poté při navýšení tlaku roste (dáno stlačením směsi) a následně začne ještě v průběhu nárůstu tlaku prudce klesat (dáno expanzí velkého množství CO₂). Pro snadnější aproximaci budeme uvažovat průběh teploty až od času, kdy se tlak ustálí po čas okamžiku vzniku hydrátu. V případě 3. měření jde o interval od $T_I \approx 15 \text{ min}$ do $T_{II} = 79,23 \text{ min}$. Protože jde o přechodovou charakteristiku, u určení funkce budu postupovat dle přirozené exponenciální funkce:

$$y = e^x, \quad (50)$$

kteřou upravíme pro náš případ dosazením veličin na osách a přidáním koeficientů ($-k$), C_1 a C_2 . Po úpravě dostaneme vztah:

$$T = C_1 * e^{-k*t} + C_2. \quad (51)$$

Nyní na základě znalosti exponenciální funkce a přechodové charakteristiky určím $C_2 = 274,15$, což je limitní hodnota chlazení, na kterou je nastavený termostat (teoreticky by měla teplota dosáhnout této hodnoty v nekonečnu). Pro jistotu provedeme ověření přes okrajovou podmínku, kterou určím pro $t \rightarrow \infty$ je $T = 274,15 \text{ K}$. Po dosazení do rovnice (51) získáme:

$$274,15 = C_1 * \lim_{x \rightarrow \infty} (e^{-k*x}) + C_2. \quad (52)$$

Jelikož hodnota limity je 0, jednoduchým výpočtem si ověříme, že hodnota konstanty C_2 bude opravdu 274,15.

Při znalosti konstanty C_2 můžeme snadno určit z okrajové podmínky konstantu C_1 , kdy v $t = 0$ odhadneme na základě trendu teploty hodnotu $T_{t=0}$, což je hodnota, ve které by křivka teploty z daného intervalu protнула osu y. Pro měření 3 například uvažujeme hodnotu $T_{max} = 277,5$ K. Výsledný vztah pro konstantu C_1 je:

$$C_1 = T_{t=0} - C_2 . \quad (53)$$

Pokud známe konstanty C_1 a C_2 , v programu MS Excel vyhodnotíme, jaký tvar křivky aproximační funkce, respektive jaká konstanta k , která určuje tvar křivky, vyhovuje nejlépe dané křivce teplot. Dosáhneme toho porovnáním součtu rozdílů čtverců teplot křivky reálné teploty a křivky teploty aproximované v intervalu, ze kterého aproximace vychází, respektive sumě kvadrátů rozdílů teplot při aproximaci. Volíme konstantu k , která odpovídá nejnižší hodnotě sumy kvadrátů rozdílů teplot:

$$\min \left(\sum_{i=0}^n (T_{i \text{ skutečná}} - T_{i \text{ aprox}})^2 \right) \rightarrow k . \quad (54)$$

Dosažením konstant C_1 , C_2 a k do rovnice (51) získáváme rovnici aproximační křivky, která nejlépe napodobuje průběh křivky teploty. Pro jednotlivá měření tyto rovnice vycházejí:

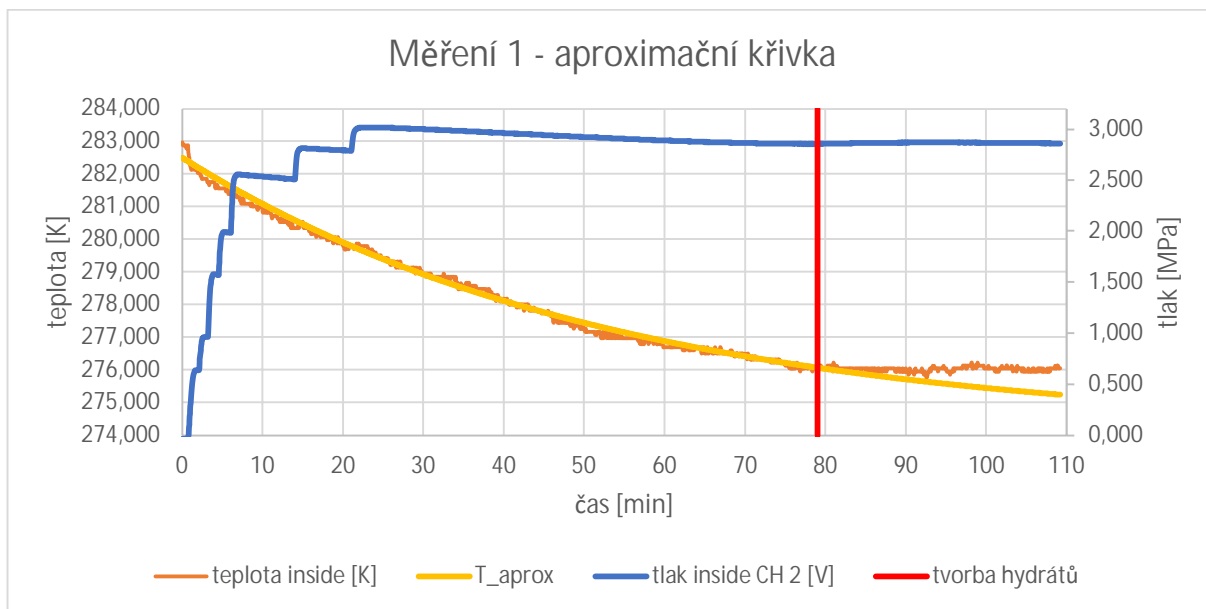
Tabulka 10: Aproximační rovnice křivek teplot:

Měření	R ² [%]	Časový interval aproximace [min]	Rovnice aproximační křivky
1	76,01	<25,50; 79,00>	$T_{aprox} = 8,35 * e^{-0,0186*t} + 274,15$ (55)
2	70,52	<50,00; 144,45>	$T_{aprox} = 2,45 * e^{-0,0036*t} + 274,15$ (56)
3	80,82	<24,75; 79,23>	$T_{aprox} = 2,95 * e^{-0,0084*t} + 274,15$ (57)
4	69,22	<13,80; 27,83>	$T_{aprox} = 1,65 * e^{-0,0123*t} + 274,15$ (58)
5	77,33	<160,00; 176,17>	$T_{aprox} = 0,85 * e^{-0,0020*t} + 274,15$ (59)
6	67,75	<42,25; 60,33>	$T_{aprox} = 4,75 * e^{-0,0236*t} + 274,15$ (60)
7	76,34	<43,25; 83,33>	$T_{aprox} = 2,15 * e^{-0,0119*t} + 274,15$ (61)
8	74,27	<43,25; 103,00>	$T_{aprox} = 1,55 * e^{-0,0080*t} + 274,15$ (62)

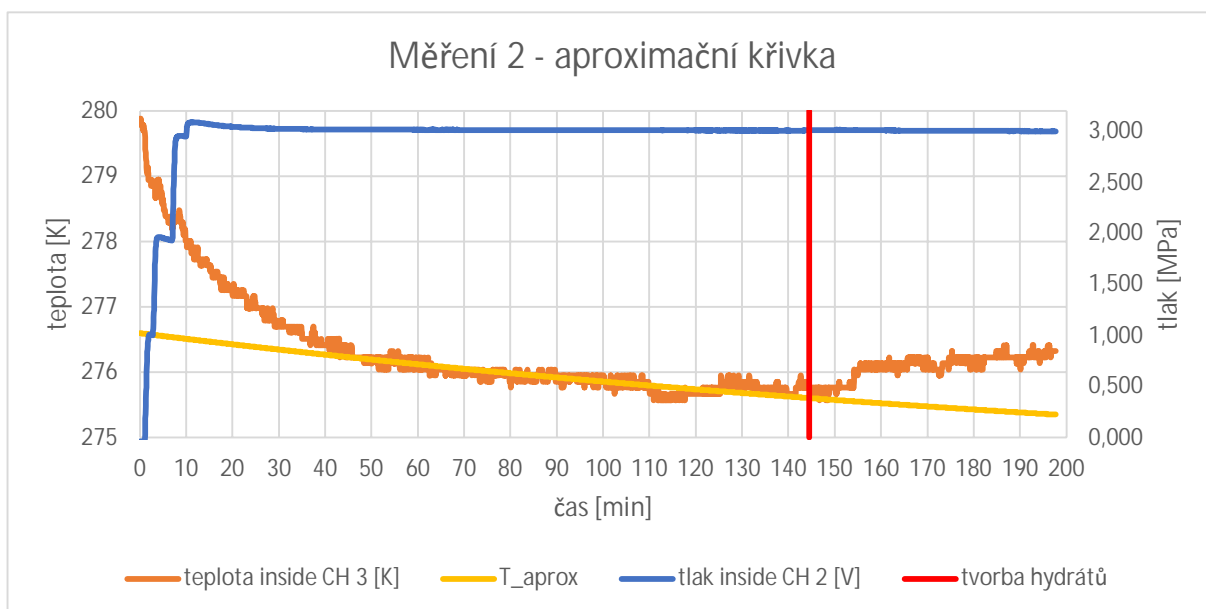
Pro posouzení kvality náhrady křivky měřené teploty křivkou aproximační v intervalu aproximace byl použit koeficient determinance R^2 , daný vztahem:

$$R^2 = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2}, \quad (63)$$

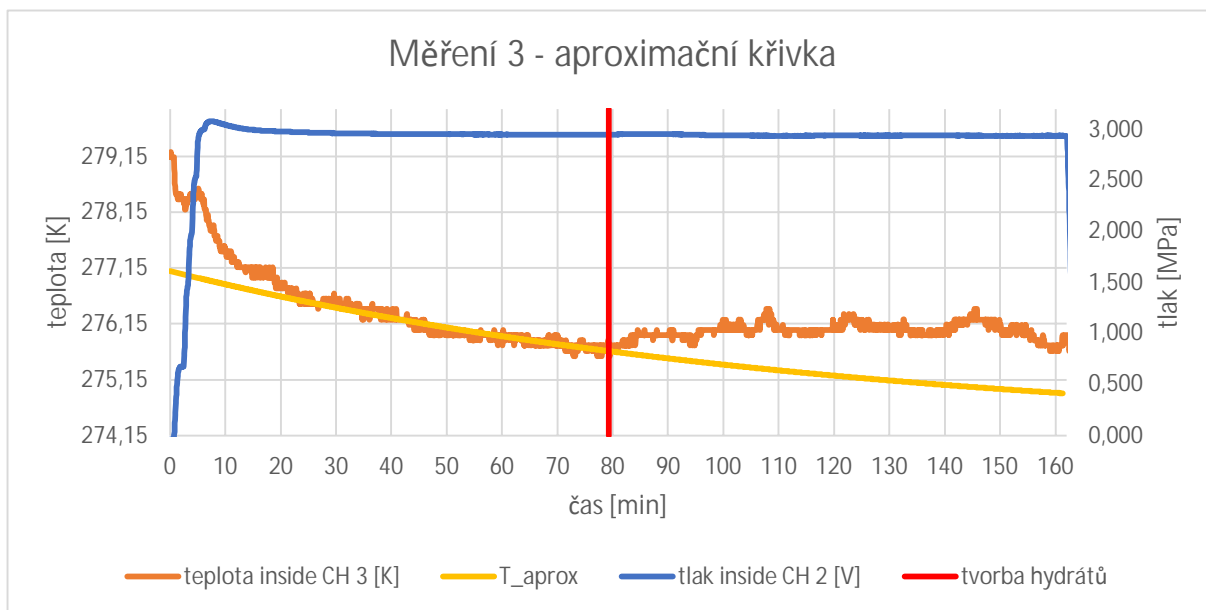
kde \hat{y}_i vyjadřuje hodnotu dopočítanou z aproximační rovnice pro i -tý odečet, y_i je měřená hodnota v i -tém odečtu a \bar{y} je průměrná měřená hodnota na intervalu aproximace.



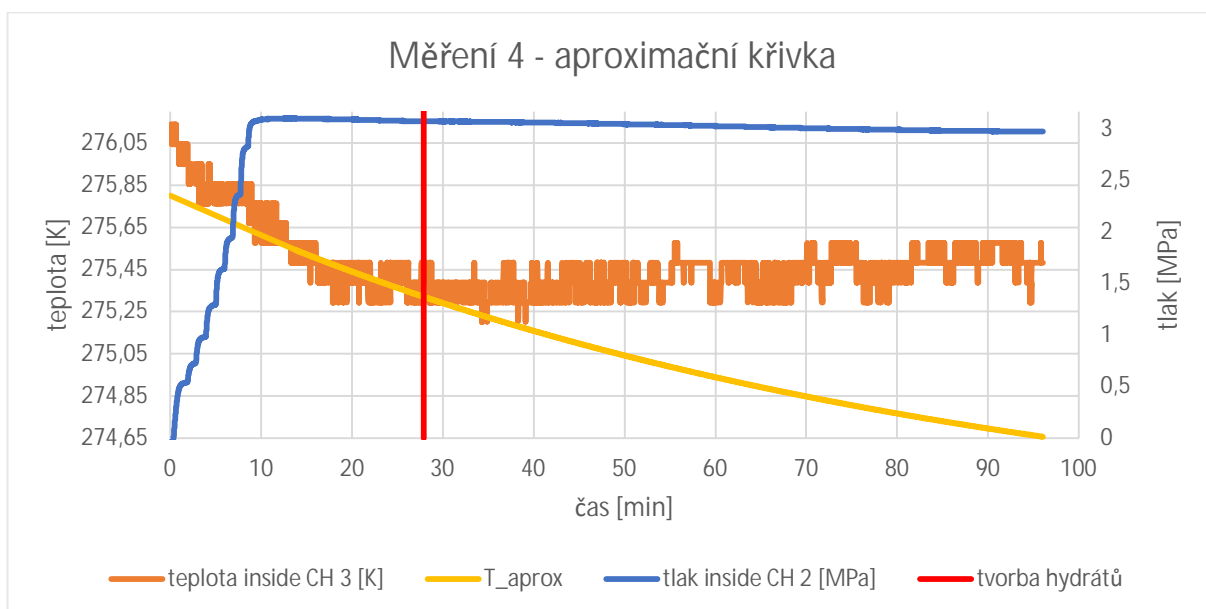
Obrázek 76: Graf aproximační křivky-měření 1



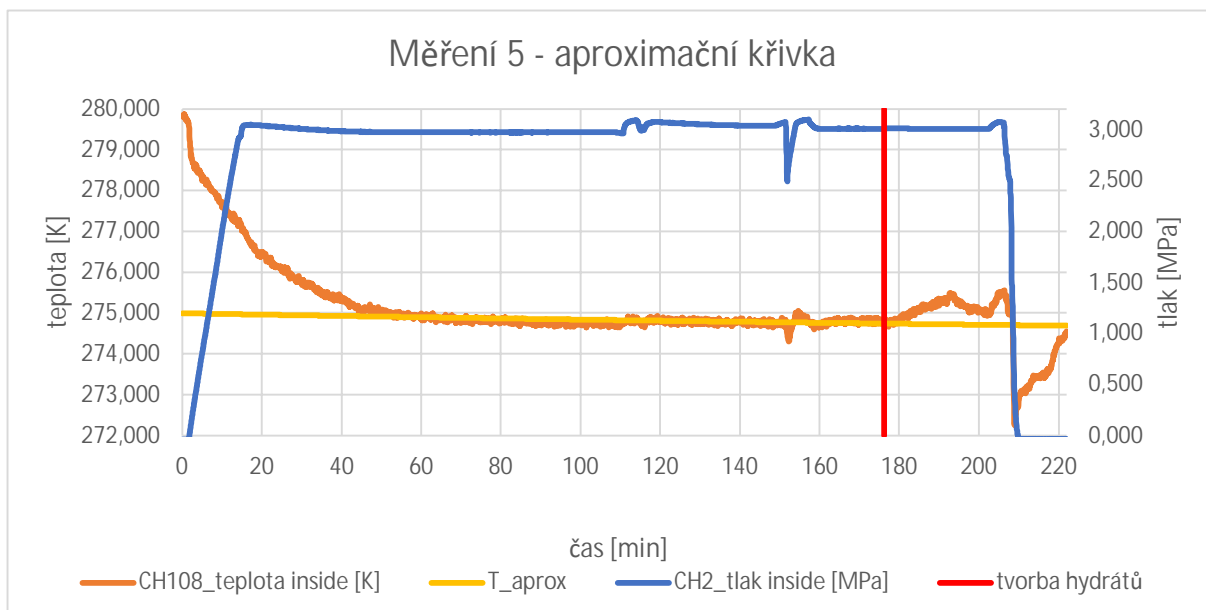
Obrázek 77: Graf aproximační křivky-měření 2



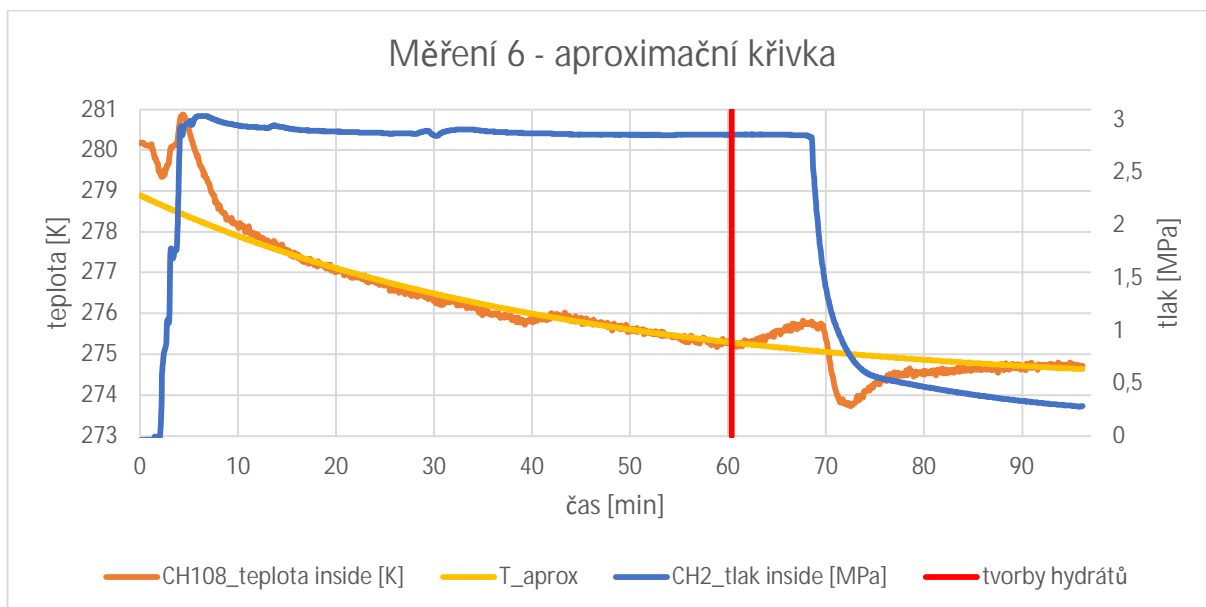
Obrázek 78: Graf aproximační křivky-měření 3



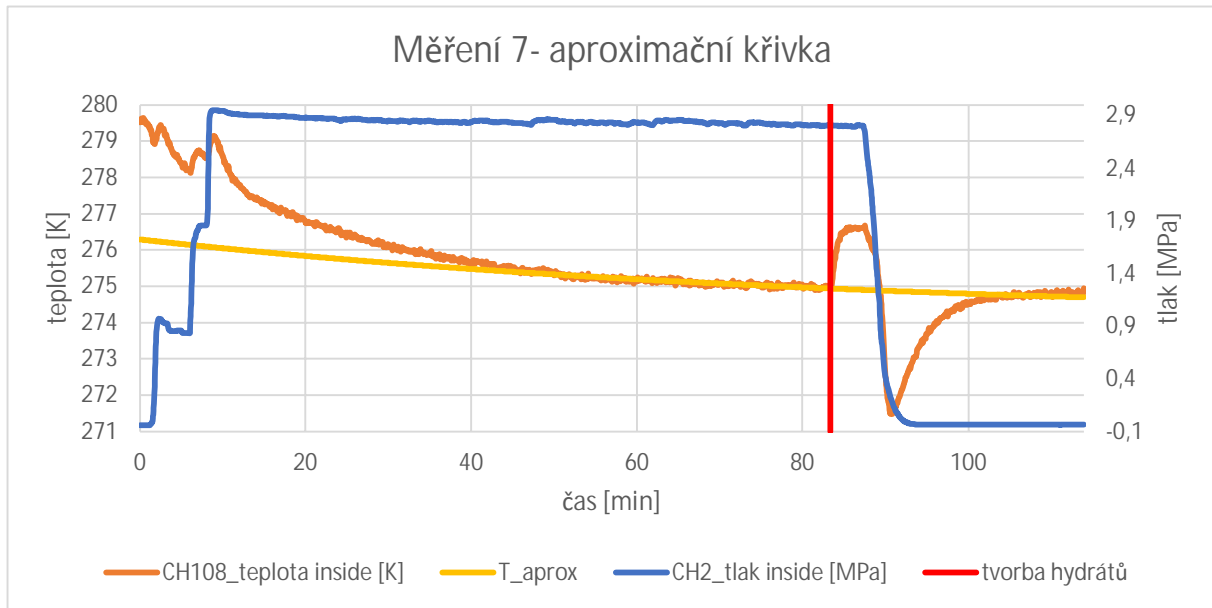
Obrázek 79: Graf aproximační křivky – měření 4



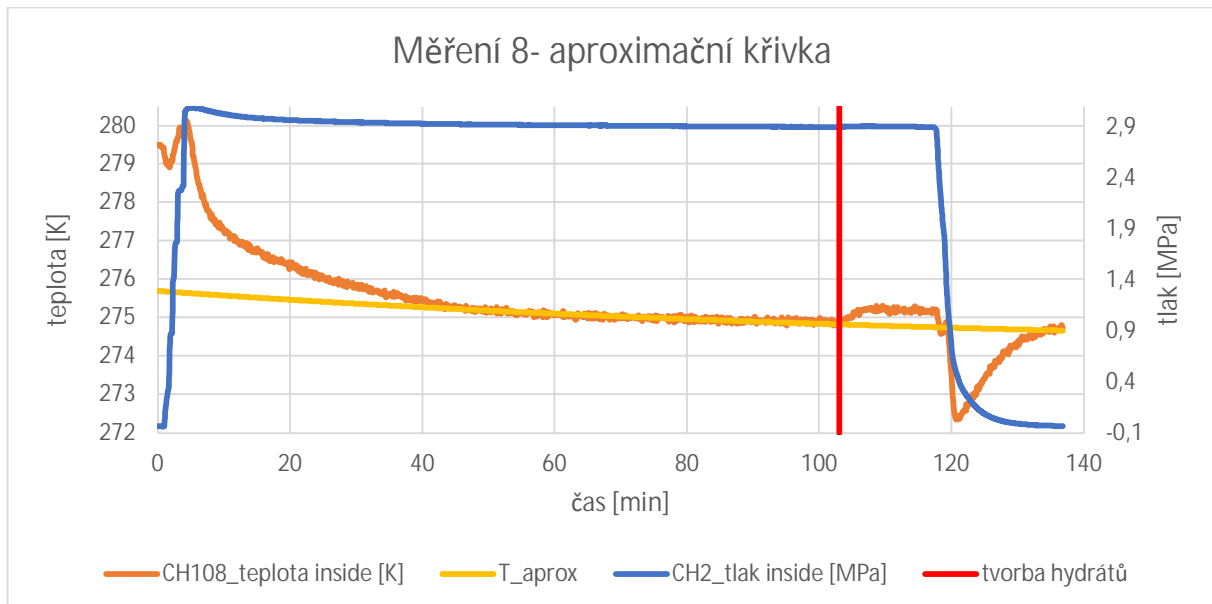
Obrázek 80: Graf aproximační křivky-měření 5



Obrázek 81: Graf aproximační křivky-měření 6



Obrázek 82: Graf aproximační křivky-měření 7



Obrázek 83: Graf aproximační křivky-měření 8

5.8.2. Tepelný výkon a teplo při tvorbě hydrátů CO₂

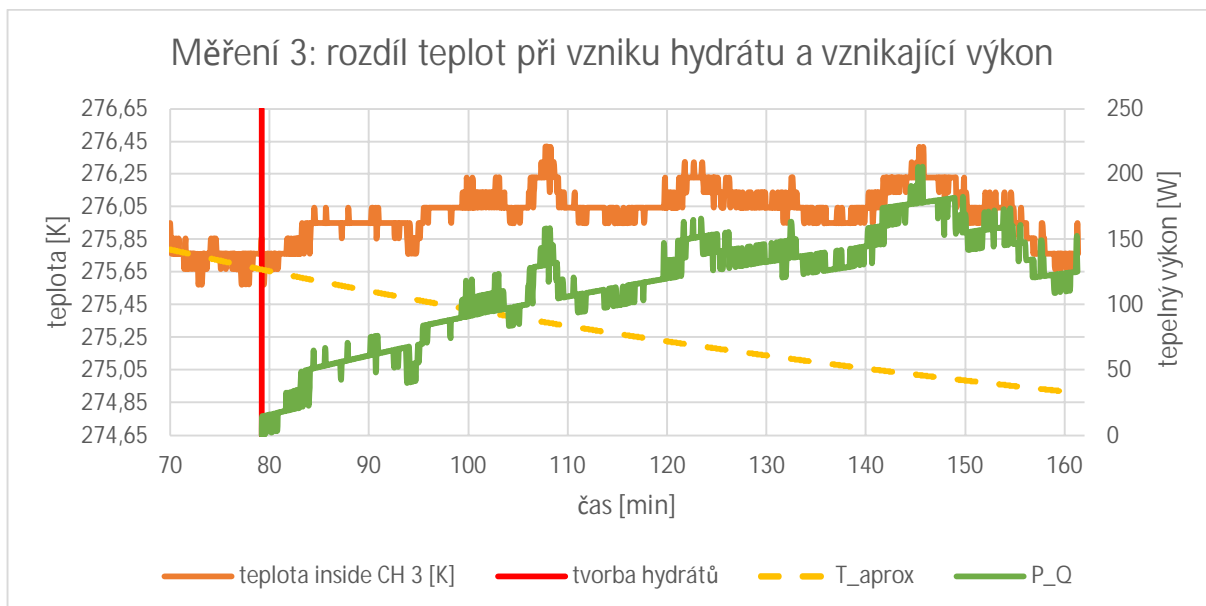
Jak již bylo popsáno dříve, tepelný výkon v každých pěti sekundách určíme na základě rovnice (49), kde k výpočtu hmotnostního toku \dot{m}_t využijeme průtok Q chladicím okruhem, který je dán kalibrací při daném režimu pumpy (konkrétně u všech měření použit režim PUMPA 5) a hustotu vody ρ_i , dle vztahu:

$$\dot{m}_t = \dot{V} * \rho_i, \quad (64)$$

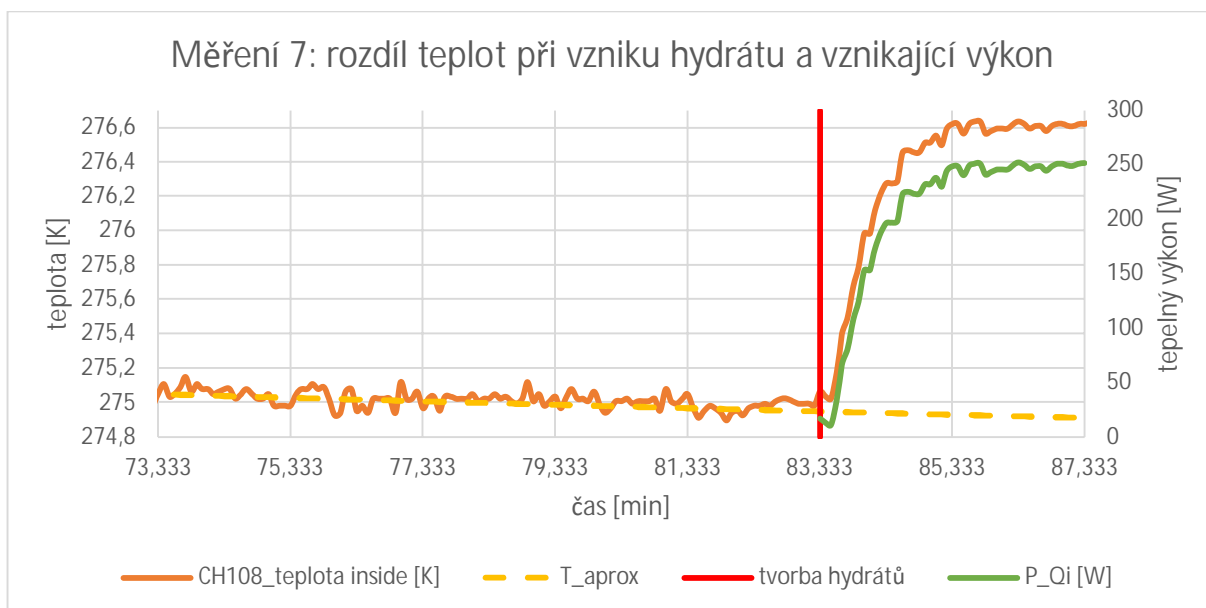
kde $Q = konst.$ a $\rho = f(p_{atm}; \bar{T})$.

Dále je ve vztahu využita měrná tepelná kapacita vody při konstantním tlaku c_p , která je odečtena z tabulek IAPWS-IF97 a platí pro ni $c_p = f(p; T)$ a rozdíl teplot mezi skutečnou

teplotou v reaktoru a aproximovanou očekávanou teplotou v reaktoru, kdyby se hydrát nezačal tvořit, podrobněji popsáno v kapitole 5.8.1 *Aproximace křivky teplot uvnitř reaktoru*. V grafech níže (Obrázek 84 a Obrázek 85) je uveden příklad výsledných křivek tepelných výkonů od začátku tvorby hydrátu až po ukončení experimentu pro měření 3 a 7.



Obrázek 84: Měření 3: Graf rozdílů teplot v reaktoru a tepelného výkonu v oblasti tvorby hydrátů



Obrázek 85: Měření 7: Graf rozdílů teplot v reaktoru a tepelného výkonu v oblasti tvorby hydrátů

Celkové teplo vznikající při tvorbě hydrátů u každého měření je rovno ploše pod křivkou tepelného výkonu u jednotlivých měření. Matematicky lze zapsat jako:

$$Q_{celk} = \int \dot{m} * c_p * \Delta T dT, \quad (65)$$

kde Q_{celk} je celkové teplo vznikající při tvorbě hydrátů, respektive teplo, které vzniká ve formě formační energie hydrátů a je navíc odváděno chladicím okruhem. Spodní mez integrálu je teplota při vzniku hydrátu, horní mez je pak přirozeně teplota při ukončení tvorby hydrátu. Při výpočtu je nutné uvažovat, že hmotnostní průtok i měrná tepelná kapacita (\dot{m} , c_p) jsou funkcí teploty, která není konstantní, proto je nelze považovat za konstanty.

Tabulka 11: Celkové teplo vznikající při tvorbě hydrátů v jednotlivých měřeních:

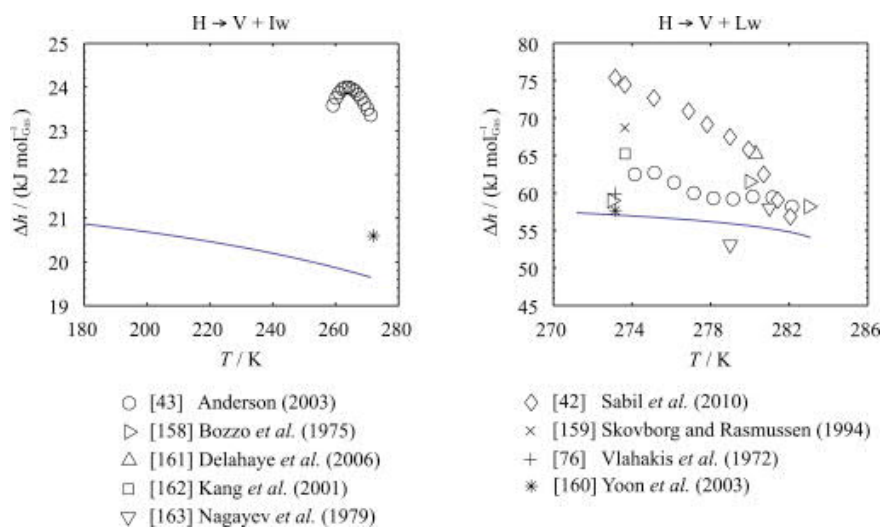
Měření	Teplota [K]	Tlak [MPa]	Tvorba [min]	Q_{celk} [J]
1	276,043	2,857	30,00	107979,8
2	275,764	3,013	55,00	290030,6
3	275,857	2,948	81,66	568413,4
4	275,483	3,074	68,20	289211,1
5	274,785	3,009	29,67	85029,1
6	275,273	2,860	8,17	22161,8
7	275,063	2,809	4,00	49928,3
8	274,911	2,901	14,67	48602,1

5.8.3. Množství vytvořeného hydrátu

Při znalosti tepla, které vzniká při tvorbě hydrátů a odpovídá formační energii hydrátů CO₂, uvolňující se při vzniku hydrátů, uvedeného v tabulce (Tabulka 11) jsme schopni na základě znalosti změny entalpie odvodit, dle vztahu níže (66), množství hydrátů, které vzniká uvnitř reaktoru:

$$n_{mol} = \frac{Q_{celk}}{\Delta h}, \quad (66)$$

kde n_{mol} je množství vzniklého hydrátu CO₂ v molech a Δh je hodnota změny entalpie, kterou lze odečíst z grafu:



Obrázek 86: Změna entalpie při tvorbě hydrátu CO₂

Odečtem z grafu (Obrázek 86 - $H \rightarrow V + L_w$) získáme při znalosti rozmezí teplot, při nichž hydrát vzniká v jednotlivých měřeních (274,485 K až 276,043 K), průměrnou hodnotu entalpie $\Delta h = 65000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, která bude uvažována stejná pro všechna měření.

Tabulka 12: Množství vznikajícího hydrátu při jednotlivých měřeních:

Měření	Teplota [K]	Tlak [MPa]	Tvorba [min]	n_{mol} [mol]
1	276,043	2,857	30,00	1,661
2	275,764	3,013	55,00	4,462
3	275,857	2,948	81,66	8,745
4	275,483	3,074	68,20	4,449
5	274,785	3,009	29,67	1,308
6	275,273	2,860	8,17	0,341
7	275,063	2,809	4,00	0,768
8	274,911	2,901	14,67	0,748

6. Vyhodnocení dat

V experimentální části práce bylo provedeno 8 měření, při nichž byly zaznamenávány teploty, tlak a průtoky na měřicí aparatuře s cílem získání informací objasňující vznik hydrátů CO₂. V tabulce níže (Tabulka 13) jsou uvedeny hodnoty získané při jednotlivých měřeních:

Tabulka 13: Shrnutí dat získaných při měřeních:

Měření	Snímač teploty	Teplota [K]	Tlak [MPa]	Tvorba [min]	Q_{celk} [J]	n_{mol} [mol]
1	termočlánek	276,043	2,857	30,00	107979,8	1,661
2	termočlánek	275,764	3,013	55,00	290030,6	4,462
3	termočlánek	275,857	2,948	81,66	568413,4	8,745
4	termočlánek	275,483	3,074	68,20	289211,1	4,449
5	Pt100	274,785	3,009	29,67	85029,1	1,308
6	Pt100	275,273	2,860	8,17	22161,8	0,341
7	Pt100	275,063	2,809	4,00	49928,3	0,768
8	Pt100	274,911	2,901	14,67	48602,1	0,748

Hodnoty celkového vzniklého tepla Q_{celk} byly získány na základě aproximace průběhu teploty a hodnoty vzniklého molárního množství hydrátu CO₂ n_{mol} byly získány za pomoci přibližného odečtu rozdílu entalpie hydrátu CO₂ z grafu, jedná se tedy o výsledky na základě nepřímého měření. Proto je možné, že se v průběhu měření vyskytly jevy a chyby, které jsme neuvažovali při vyhodnocení a které by mohly mít vliv na výsledky měření. Tato skutečnost byla v průběhu vypracovávání práce brána v potaz. Práce se zaměřuje na reálné využití hydrátu CO₂ a jeho využití v návazných technologiích na zachytávání CO₂ v energetice. Klade si tedy za cíl přinést

reálné experimentální výsledky, v rámci rozsahu práce, a tak bylo také k měření a výpočtům přistupováno.

Důležitou otázkou, shrnující veškeré snažení v průběhu této práce je, jak rychle se v reálných podmínkách tvoří hydrát CO₂, respektive kolik ho vzniká a za jaký časový interval. K vyhodnocení jsme zvolili dva přístupy. První je na základě odváděného tepelného výkonu do chladicího okruhu, druhý je potom založen na celkové bilanci průtoku oxidu uhličitého.

6.1. Vyhodnocení na základě tepelného výkonu

V tomto případě vycházíme z dat uvedených v tabulce (Tabulka 13). Data vycházejí z měření doby tvorby hydrátu a celkového tepla, které vzniká při jejich tvorbě, přepočítaného přes rozdíl entalpie na molární množství hydrátů CO₂.

Měření	Tvorba [min]	n_{mol} [mol]	Rychlost tvorby [mol/min]
1	30,00	1,661	0,0554
2	55,00	4,462	0,0811
3	81,66	8,745	0,107
4	68,20	4,449	0,0652
5	29,67	1,308	0,0441
6	8,17	0,341	0,0417
7	4,00	0,768	0,192
8	14,67	0,748	0,0510

6.2. Vyhodnocení na základě bilance průtoku CO₂

Ideou vyhodnocení množství vznikajícího hydrátu na základě bilance průtoku CO₂ je provedení měření průtoku CO₂ reaktorem, kde bychom byli schopni ze znalosti času, kdy se hydrát začal tvořit, a průtoku CO₂ určit množství oxidu uhličitého, které se váže do hydrátu a tím pádem nepřímým měřením ověřit výsledky získané při vyhodnocení na základě tepelného výkonu. Pro tyto účely jsme navrhli tři způsoby zapojení průtokoměrů na měřicí aparatuře a na ně navazující tři vyhodnocovací modely, které měly vést k získání potřebných dat o průtoku CO₂ a jeho množství, které se váže do hydrátu.

6.2.1. Model 1: průtok na vstupu do reaktoru

První myšlenkou bylo zapojit průtokoměr na vstup do reaktoru a měřit množství CO₂, které vpouštíme dovnitř reaktoru v závislosti na čase. Využitím této konfigurace by bylo možné určit rozdíl průtoků před tvorbou hydrátů a při tvorbě hydrátů, přitom data z času před okamžikem vzniku hydrátu by přinášela informaci, kolik CO₂ se rozpouští ve vodě a při uvažování toho, že v okamžiku, kdy se začíná tvořit hydrát, je již voda oxidem uhličitým zcela nasycena, by bylo možné z dat získaných po okamžiku vzniku hydrátů určit množství CO₂, které se váže do hydrátu. Také bylo předpokládáno, že po vytvoření hydrátu by mělo dojít k zvýšení průtoku

CO₂ na vstupu do reaktoru, jelikož by se měl do hydrátu vázat i oxid uhličitý, který je v reaktoru v plynné fázi, čímž by došlo k tlakové ztrátě, kterou by navýšení průtoku mělo vyrovnat.

6.2.2. Model 2: průtok na vstupu i výstupu reaktoru

Důvodem pro zapojení druhého průtokoměru na výstup z reaktoru byla změna konfigurace aparatury, kdy jsme chtěli navýšit průtok CO₂ reaktorem pro zrychlení procesu tvorby hydrátů a z obavy, že nízký průtok na vstupu by mohl vést k nepřesnému měření průtokoměrem na vstupu. Pro tuto konfiguraci byl na výstupu nepatrně otevřen ventil a pro zachování možnosti určení množství oxidu uhličitého, který se rozpouští ve vodě a následně váže do hydrátu bylo nezbytné mít záznam dat, kolik CO₂ při pootevřeném ventilu na výstupu vypouštíme ven, respektive kolik z celkového množství oxidu uhličitého, vpouštěného do reaktoru, se v něm akumuluje. Jedná se tedy pouze o úpravu, která vede k vyšším měřeným hodnotám průtoku neboli intenzifikaci měřených dat pro vyhodnocení z bodu 6.2.1 *Model 1: průtok na vstupu do reaktoru*. Také byl průtokoměr na výstupu použit pro kontrolu velikosti úniku CO₂.

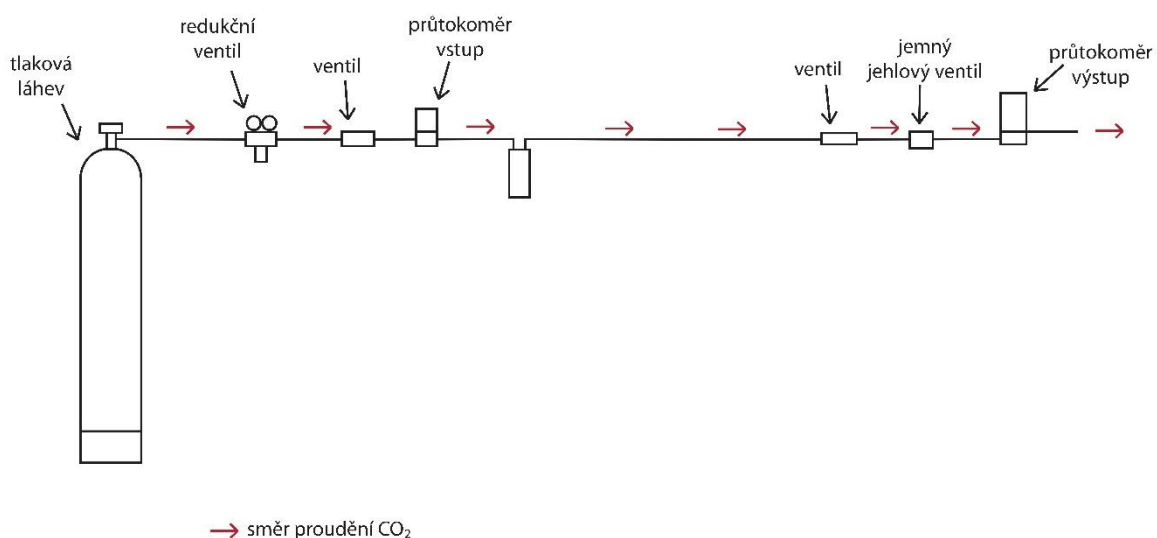
6.2.3. Model 3: průtok pouze na výstupu z reaktoru

Posledním způsobem pro určení množství CO₂, ze kterého se tvoří hydrát, bylo zapojení průtokoměru pouze na výstupu. Na základě metody uvedené v kapitole 3.6.1 *Postup výpočtu rozpuštěného CO₂ v experimentu* je možné určit, kolik oxidu uhličitého se rozpouští ve vodě z teploty a tlaku v reaktoru, bez informací o množství CO₂, které vtéká do reaktoru. Při znalosti této hodnoty, času, kdy se hydrát začal tvořit, a úvaze, že v momentě, kdy se hydrát tvoří, se již žádný CO₂ ve vodě nerozpouští a všechen se váže do hydrátu, je poté možné při přesně definovaném snížení tlaku tak, aby došlo pouze k disociaci hydrátů a měření průtoku CO₂ na výstupu, nepřímo zpětně určit, kolik CO₂ bylo vázáno v hydrátu.

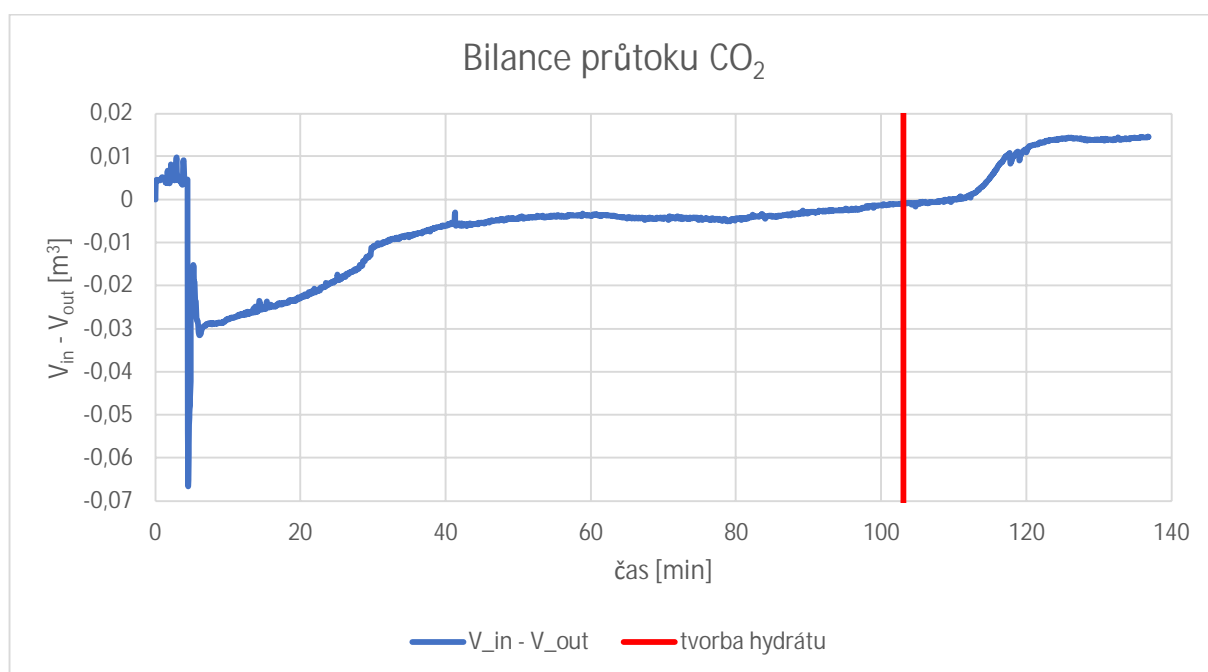
Jako ideální konfigurace bylo zvoleno zapojení průtokoměrů na vstup i výstup, patrné ze schématu (Obrázek 32), které bylo používáno počínaje měřením 5. Při tomto zapojení bychom byli schopni provádět zpracování dat pro všechny modely uvedené výše (6.2.1, 6.2.2 a 6.2.3) a výsledky mezi sebou porovnávat a kontrolovat. Při zpracovávání dat bylo ovšem zjištěno, že průtokoměry na vstupu a výstupu ukazují hodnoty, které indikují zápornou bilanci CO₂ (jak je vidět na grafu (Obrázek 88) - příklad pro data z měření 8), tedy že do reaktoru vtéká méně CO₂, než z něj vytéká, což je pro nás neznámý jev, který odporuje základním fyzikálním zákonitostem i při zanedbání faktu, že by se značná část CO₂, vpouštěného do reaktoru, měla rozpouštět ve vodě a následně být vázána do hydrátu.

6.2.3.4. Kontrolní měření na průtokoměrech

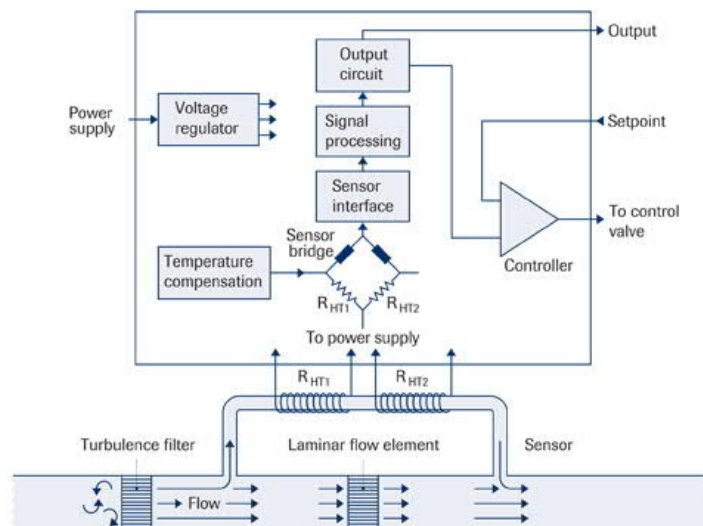
Z důvodu zjištění záporné bilance CO₂ bylo provedeno kontrolní měření, dle schématu (Obrázek 87), které mělo za cíl ověřit správnost údajů, které měří průtokoměry a prokázat, jestli není jeden z průtokoměrů závadný. Při tomto kontrolním měření bylo zjištěno, že průtokoměry v zapojení dle schématu (Obrázek 87) měří přesně stejné hodnoty (odchylka v rámci tisícín). Tím byla vyloučena možnost závady na průtokoměrech.



Obrázek 87: Schéma zkušebního zapojení průtokoměrů

Obrázek 88: Bilance průtoku CO₂

Z důvodů nevhodných výsledků měření průtoků, které se nám nepodařilo opodstatnit, a časového intervalu, za který musí být tato práce zpracována, nebylo možné provést objektivní vyhodnocení množství vznikajícího hydrátu na základě bilance průtoku CO₂, ani uskutečnit další měření, které by tento jev objasňovalo nebo by vedlo k lepším výsledkům. Příčinou problému je s největší pravděpodobností vlhkost, která se do průtokoměru na vstupu dostává z tlakové lahve s CO₂ a do průtokoměru na výstupu přímo z reaktoru. Průtokoměry totiž fungují na bázi měření teploty ve dvou bodech a definované měrné tepelné kapacity plynu, u kterého měříme průtok (Obrázek 89). Vlhkost obsažená v plynu potom zamezuje přesnému měření. Možností, jak tomuto zamezit, by bylo připojení dalších sifonů nebo sušičky plynu, například na bázi silikagelu.



Obrázek 89: Schéma principu měření průtoku plynu průtokoměry

I přes nejednoznačné výsledky měření průtoku uvádíme hodnoty množství oxidu uhličitého, který se během experimentu před tvorbou hydrátů rozpustil ve vodě v reaktoru. Hodnoty jsou dopočítány pro měření 5 až 8 dle postupu uvedeného v kapitole 3.6.1 *Postup výpočtu rozpuštěného CO₂ v experimentu*.

Tabulka 14: Množství CO₂ rozpuštěného ve vodě v reaktoru před tvorbou hydrátů při měřeních 5 až 8:

Měření	Teplota [K]	Tlak [MPa]	Vznik [min]	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ [mol]	$n_{\text{CO}_2}^{(1)}$ [mol]	$m_{\text{CO}_2}^{(1)}$ [kg]
5	274,785	3,009	176,18	19,44	0,791	0,0348
6	275,273	2,860	60,33	19,44	0,701	0,0308
7	275,063	2,809	83,33	19,44	0,716	0,0315
8	274,911	2,901	103,00	19,44	0,754	0,0332

7. Závěr

V rámci této bakalářské práce byla provedena rešerše základních vlastností hydrátů a hydrátů CO₂ a možnosti jejich využití pro ukládání CO₂. Byl přiblížen proces vzniku hydrátů a na fázovém diagramu H₂O – CO₂ byly popsány podmínky existence hydrátu CO₂. Následně jsme provedli 8 experimentálních měření, v jejichž průběhu byla zaznamenávána data o tlaku, teplotách a průtocích na měřící trati pro výrobu hydrátů CO₂. Měřící trať byla doplněna tepelnou izolací, osazena novými senzory teploty a novými hadicemi chladicího okruhu a byl přidán průtokoměr na výstup z reaktoru. Taktéž byla provedena velmi přesná kalibrace senzorů teploty za pomoci zapůjčeného profesionálního vybavení. Všechny úpravy měřící trati, metodiky měření a konfigurace zapojení jednotlivých senzorů měly za cíl zpřesnění výstupních dat. Pro vyhodnocení dat byly zvoleny dva přístupy, jejichž výsledky měly být na závěr porovnány, což mělo vést k vyšší věrohodnosti závěru této práce.

Z vyhodnocení na základě tepelného výkonu vznikajících hydrátů CO₂ byla zjištěna průměrná rychlost tvorby hydrátů 0,0798 mol/min. Pokud vezmeme v potaz, že při měření 7 došlo ke vzniku hydrátu v celém objemu reaktoru, což bylo pravděpodobně způsobeno podchlazením vody, jejím přesycením CO₂ a přechodem do oblasti nerovnovážné termodynamiky, kde vznikal hydrát jiným způsobem a daleko rychleji než u ostatních měření, a tuto extrémní hodnotu vyloučíme, pak můžeme uvažovat průměrnou rychlost tvorby hydrátů o velikosti 0,0557 mol/min. Jedná se o hodnotu získanou nepřímým měřením a s uvažováním některých zjednodušení, která jsou v práci popsána. Měření bylo prováděno jako simulace reálné výroby, a tak je nutné k výsledku i přistupovat.

Vyhodnocení na základě bilance průtoků se nepodařilo provést i přes několik navržených výpočtových modelů z důvodů uvedených v kapitole 6.2 *Vyhodnocení na základě bilance průtoku CO₂*. Proto není možné tímto způsobem výslednou rychlost tvorby hydrátu ověřit. Na základě provedených výpočtů mohu ale konstatovat, že při podmínkách tvorby hydrátu je v jednom molu vody průměrně rozpuštěno 0,0381 molu CO₂.

Chyba měření byla pro účely této práce určována pouze pro senzory teploty. Určení ostatních chyb a nejistot měření, tedy chyby měření průtoku a měření tlaku, by bylo přes rámec této práce a pro směrodatnost výsledků v tuto chvíli není důležité. Chyba měření teploty byla určena při kalibraci senzorů teploty, při uvažování vlastností daných tepelných senzorů, kalibrační pece, etalonové sondy a etalonového digitálního teploměru a je blíže popsána v kapitole 4.8.3 *Nejistoty měření*. Celková průměrná chyba měření teploty pro termočlánky i senzory Pt100, pro rozsah teplot -5 až 5 °C, nepřesahuje 0,25 °C.

Pro budoucí měření na této trati, které by mělo přinést nové směrodatné poznatky objasňující tvorbu hydrátů a ověřit nebo vyvrátit závěry této práce, bude nutné vyřešit problém s měřením průtoku plynu, respektive připojit do aparatury další sifony nebo sušičku plynu. Dále je třeba zpřesnit měření průtoku vody v chladicím okruhu. Toho by bylo možné docílit instalací kapalinového průtokoměru do chladicího okruhu.

8. Citovaná literatura

- [1] V. Hladík, „Vliv CO₂ na změnu klimatu,“ 21 12 2020. [Online]. Available: <http://www.geology.cz/ccs/technologie-ccs/zmena-klimatu>. [Přístup získán 4 2 2021].
- [2] J. Brzezina, „Emise CO₂ a dalších skleníkových plynů,“ ČHMÚ Brno, 2016. [Online]. Available: <https://chmibrno.org/blog/emise-co2-a-dalsich-sklenikovych-plynu/#ch2>. [Přístup získán 4 2 2021].
- [3] W. contribution, „Carbon dioxide in Earth's atmosphere,“ Wikipedia, The Free Encyclopedia, 04 05 2021. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Carbon_dioxide_in_Earth%27s_atmosphere&oldid=1021328535. [Přístup získán 04 05 2021].
- [4] J. Kurc, „EnviWeb,“ 22 3 2012. [Online]. Available: <http://www.enviweb.cz/90716>. [Přístup získán 4 2 2021].
- [5] E. komise, „Příčiny změny klimatu,“ neuvedeno. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/clima/change/causes_cs. [Přístup získán 4 2 2021].
- [6] R. Neate, „Elon Musk pledges \$100m to carbon capture contest,“ *The Guardian*, 8 02 2021.
- [7] W. contributors, „Clathrate hydrate,“ Wikipedia, The Free Encyclopedia, 11 10 2020. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Clathrate_hydrate. [Přístup získán 25 10 2020].
- [8] J. Lee a J. W. Kenney, „IntechOpen,“ IntechOpen Limited, 14 3 2018. [Online]. Available: <https://www.intechopen.com/books/solidification/clathrate-hydrates>. [Přístup získán 25 10 2020].
- [9] T. Hlinčík a D. Tenkrát, „Paliva,“ Fakulta technologie ochrany prostředí Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, 11 7 2011. [Online]. Available: <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=49>. [Přístup získán 25 10 2020].
- [10] D. R. Lide, Handbook of Chemistry and physics. 82nd edition, CRC Press, 2001.
- [11] A. Huněk, *Experimentální studie dlouhodobého ukládání CO₂ ve formě hydrátů*, Praha: ČVUT, 2020, p. 11.
- [12] R. Kumar a P. Linga, „SpringerLink,“ Springer Nature Switzerland AG., 2017 9 14. [Online]. Available: https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-319-39193-9_177-1. [Přístup získán 26 10 2020].
- [13] A. Jäger, V. Vinš, J. Gernert, R. Span a J. Hrubý, „ScienceDirect,“ 25 01 2013. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381212005158#fig0015>. [Přístup získán 11 02 2021].
- [14] Q. Sun a Y. T. Kang, „ScienceDirect,“ 09 2016. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116300958>. [Přístup získán 11 02 2021].
- [15] K. Larsen, „CO₂ storage technologies,“ CTCN, 2021. [Online]. Available: <https://www.ctc-n.org/technologies/co2-storage-technologies>. [Přístup získán 15 02 2021].
- [16] F. Qanbari, M. Pooladi-Darvish, S. H. Tabatabaie a G. Shahab, „Storage of CO₂ as hydrate beneath the ocean floor,“ 2011. [Online]. Available:

- <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610211006199>. [Přístup získán 15 02 2021].
- [17] Programme a I. G. H. G. R. Development, „Gas hydrates for deep ocean storage of CO₂,“ 11 02 2004. [Online]. Available: https://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/PH4-26%20CO2%20hydrates.pdf. [Přístup získán 15 02 2021].
- [18] A. Ruda, „Fyzikální vlastnosti mořské vody,“ 2014. [Online]. Available: https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/pedf/ps14/fyz_geogr/web/pages/12-2-fyzikalni-vlastnosti.html#soul. [Přístup získán 16 02 2021].
- [19] D. Vallero, „ScienceDirect: Henry Law,“ 2014. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/henry-law>. [Přístup získán 03 01 2021].
- [20] O. Holeček, Chemicko-inženýrské tabulky, Praha: VŠCHT, 1997.
- [21] J. Jenčík. a J. Volf, Technická měření, Praha: ČVUT, 2003, pp. 47-70.
- [22] L. Brzobohatý, „Měření teploty,“ VUT, Brno, 2011.
- [23] J. Novák, „Měření teploty 1,“ Ing. Jan Novák, Ph.D., Praha, 2020.
- [24] J. Šavel, „Výpočet obsahů oxidu uhličitého z údajů manometrického měřiče,“ 1986. [Online]. Available: https://www.kvasnyprumysl.cz/pdfs/kpr/1986/09/02.pdf?fbclid=IwAR027OleZPfA0H4QIEuiXDPEbgoBBBG7XBF6AaOw7NU_6r5Elg99iGBky9E. [Přístup získán 03 01 2021].
- [25] J. Siazik, M. Malcho a R. Lenhard, „EPJ Web Conferences,“ 2017. [Online]. Available: https://www.epj-conferences.org/articles/epjconf/pdf/2017/12/epjconf_efm2017_02106.pdf. [Přístup získán 10 11 2020].
- [26] P. Pospíšil, *Kalibrační postup*, Praha: ReguCon s.r.o., 2019.
- [27] A. Jager, V. Vinš, R. Span a J. Hrubý, „Model for gas hydrates applied to CCS systems part III. Results and implementation in TREND 2.0,“ ScienceDirect, 15 12 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.08.027>. [Přístup získán 23 05 2021].

9. Obrázky

Obrázek 1: Skleníkový efekt.....	13
Obrázek 2: Graf celosvětové produkce skleníkových plynů v letech 1990 až 2016	14
Obrázek 3: Vývoj koncentrace CO ₂ v atmosféře v letech 800 000 př. n. l. až 2000.....	15
Obrázek 4: Vývoj koncentrace CO ₂ v atmosféře v letech 1748 až 2018	15
Obrázek 5: Vývoj radiačního působení CO ₂ v letech 1748 až 2018	16
Obrázek 6: Percentuální nárůst radiačního působení CO ₂ a koncentrace CO ₂ v atmosféře mezi lety 1748 až 2018 vztažený k referenčnímu roku 1748.....	16
Obrázek 7: Graf průměrných ročních teplot mezi lety 1850 až 2019	17
Obrázek 8: Ucpávka z hydrátu plynu v podmořském plynovodu na pobřeží Brazílie.....	19
Obrázek 9: Typická struktura hydrátu plynu.....	19
Obrázek 10: Struktury plynných hydrátů.....	20
Obrázek 11: p-T diagram směsi voda + oxid uhličitý.....	21
Obrázek 12: Proces tvorby hydrátu – závislost počtu molů na čase.....	22
Obrázek 13: Graf závislosti hustoty CO ₂ na tlaku a teplotě.....	25
Obrázek 14: Graf vymezující možnost existence hydrátu CO ₂ v moři v závislosti na tlaku a teplotě.....	26
Obrázek 15: Závislost hustoty mořské vody na hloubce pod hladinou.....	26
Obrázek 16: Závislost teploty mořské vody na hloubce pod hladinou	26
Obrázek 17: Henryho konstanty vybraných plynů	28
Obrázek 18: Henryho konstanta pro CO ₂ v závislosti na teplotě.....	29
Obrázek 19: Odezva údaje snímače na skokovou změnu měřené veličiny.....	31
Obrázek 20: Přejímová charakteristika 1. řádu vyjádřená graficky.....	32
Obrázek 21: Zapojení termoelektrického článku	34
Obrázek 22: Tabulka některých termočlánků a jejich značení dle ANSI a IEC www.omega.cz	35
Obrázek 23: Uzemněný měřicí spoj.....	35
Obrázek 24: Neuzemněný měřicí spoj.....	35
Obrázek 25: Odhalený měřicí spoj	35
Obrázek 26: Různé provedení platinových měřicích odporů	38
Obrázek 27: Měřicí trať.....	44
Obrázek 28: Termostat s pumpou LAUDA ECOLINE RE 206 STAREDITION	45
Obrázek 29: Průtokoměr Bronkhorst EL-Flow	45
Obrázek 30: Tlaková láhev s CO ₂ a regulační ventil	45
Obrázek 31: GRAPHTEC midi LOGGER GL 240	46
Obrázek 32: Schéma měřicí trati.....	46
Obrázek 33: sonda PR-20-2-100-1/8-2-E-T.....	47
Obrázek 34: sonda PR-10-L-3-100-1/8-2	47
Obrázek 35: sonda PR-11-2-100-1/16-6-E	47
Obrázek 36: sonda Typ 13 Pt 100.....	48
Obrázek 37: sonda B & B Thermo-Technik MANTE-PT100.....	48

Obrázek 38: Agilent 34972A LXI Data Acquisition/Switch Unit	48
Obrázek 39: T spojka pro umístění senzoru Pt100.....	48
Obrázek 40: Vybraná PVC hadice pro chladicí okruh	49
Obrázek 41: Tepelně izolovaný reaktor a hadice chladicího okruhu	49
Obrázek 42: Finální konfigurace měřicí trati.....	50
Obrázek 43: Kalibrační pec Isotech VENUS 4951 BASIC.....	51
Obrázek 44: Etalonový digitální teploměr Fluke 1523	51
Obrázek 45: Etalonová teplotní sonda (ponorná) - odporový snímač teploty Pt100, typ HART 5606-50-P.....	51
Obrázek 46: Graf kalibrační křivky pro tlakový snímač	54
Obrázek 47: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 1.....	56
Obrázek 48: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 1 – oblast vzniku hydrátu CO ₂	56
Obrázek 49: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 2.....	57
Obrázek 50: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 2 – oblast vzniku hydrátu CO ₂	57
Obrázek 51: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 3.....	58
Obrázek 52: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 3 – oblast vzniku hydrátu CO ₂	59
Obrázek 53: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 4.....	59
Obrázek 54: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 4 – oblast vzniku hydrátu CO ₂	60
Obrázek 55: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 5.....	61
Obrázek 56: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 5 – oblast vzniku hydrátu CO ₂	62
Obrázek 57: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 6.....	63
Obrázek 58: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 6 – oblast vzniku hydrátu CO ₂	64
Obrázek 59: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 7.....	64
Obrázek 60: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 7 – oblast vzniku hydrátu CO ₂	65
Obrázek 61: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 8.....	65
Obrázek 62: Průběh teploty a tlaku v reaktoru při měření 8 – oblast vzniku hydrátu CO ₂	66
Obrázek 63: Hydrát CO ₂ měření 1	67
Obrázek 64: Hydrát CO ₂ měření 2	67
Obrázek 65: Hydrát CO ₂ měření 3	67
Obrázek 66: Hydrát CO ₂ měření 3.....	67
Obrázek 67: Hydrát CO ₂ měření 4	67
Obrázek 68: Hydrát CO ₂ měření 5	67
Obrázek 69: Hydrát CO ₂ měření 6	67
Obrázek 70: Hydrát CO ₂ měření 7	67
Obrázek 71: Hydrát CO ₂ měření 8.....	67
Obrázek 72: Okamžik těsně před vznikem hydrátu	68
Obrázek 73: Hydrát oxidu uhličitého se začíná tvořit	68
Obrázek 74: Hydrát oxidu uhličitého pokrývá téměř celou hladinu	68
Obrázek 75: Hydrát oxidu uhličitého pokrývá celou hladinu a roste.....	68
Obrázek 76: Graf aproximační křivky-měření 1	71
Obrázek 77: Graf aproximační křivky-měření 2	71

Obrázek 78: Graf aproximační křivky-měření 3	72
Obrázek 79: Graf aproximační křivky – měření 4	72
Obrázek 80: Graf aproximační křivky-měření 5	73
Obrázek 81: Graf aproximační křivky-měření 6	73
Obrázek 82: Graf aproximační křivky-měření 7	74
Obrázek 83: Graf aproximační křivky-měření 8	74
Obrázek 84: Měření 3: Graf rozdílů teplot v reaktoru a tepelného výkonu v oblasti tvorby hydrátů.....	75
Obrázek 85: Měření 7: Graf rozdílů teplot v reaktoru a tepelného výkonu v oblasti tvorby hydrátů.....	75
Obrázek 86: Změna entalpie při tvorbě hydrátu CO ₂	76
Obrázek 87: Schéma zkušebního zapojení průtokoměrů.....	80
Obrázek 88: Bilance průtoku CO ₂	80
Obrázek 89: Schéma principu měření průtoku plynu průtokoměry	81

9.1. Zdroje obrázků

Obrázek 1 - V. Hladík, „Vliv CO₂ na změnu klimatu,“ 21 12 2020. [Online]. Available:

<http://www.geology.cz/ccs/technologie-ccs/zmena-klimatu>. [Přístup získán 4 2 2021].

Obrázek 3 - W. contribution, „Carbon dioxide in Earth's atmosphere,“ Wikipedia, The Free Encyclopedia, 04 05 2021. [Online]. Available:

https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Carbon_dioxide_in_Earth%27s_atmosphere&oldid=1021328535. [Přístup získán 04 05 2021]. Obrázek 3: Vývoj koncentrace CO₂ v atmosféře v letech 800 000 př. n. l. až 2000

Obrázek 8 - J. Lee a J. W. Kenney, „IntechOpen,“ IntechOpen Limited, 14 3 2018. [Online].

Available: <https://www.intechopen.com/books/solidification/clathrate-hydrates>. [Přístup získán 25 10 2020].

Obrázek 9 - J. Siazik, M. Malcho a R. Lenhard, „EPJ Web Conferences,“ 2017. [Online].

Available: https://www.epj-conferences.org/articles/epjconf/pdf/2017/12/epjconf_efm2017_02106.pdf. [Přístup získán 10 11 2020].

Obrázek 10 - J. Lee a J. W. Kenney, „IntechOpen,“ IntechOpen Limited, 14 3 2018. [Online].

Available: <https://www.intechopen.com/books/solidification/clathrate-hydrates>. [Přístup získán 25 10 2020].

Obrázek 11 - A. Jäger, V. Vinš, J. Gernert, R. Span a J. Hrubý, „ScienceDirect,“ 25 01 2013.

[Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381212005158#fig0015>. [Přístup získán 11 02 2021].

Obrázek 12 - Q. Sun a Y. T. Kang, „ScienceDirect,“ 09 2016. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116300958>. [Přístup získán 11 02 2021].

Obrázek 13 - F. Qanbari, M. Pooladi-Darvish, S. H. Tabatabaie a S. Gerami, „Storage of CO₂ as hydrate beneath the ocean floor,“ 2011. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610211006199>. [Přístup získán 15 02 2021].

Obrázek 14 - F. Qanbari, M. Pooladi-Darvish, S. H. Tabatabaie a S. Gerami, „Storage of CO₂ as hydrate beneath the ocean floor,“ 2011. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610211006199>. [Přístup získán 15 02 2021].

Obrázek 15 - A. Ruda, „Fyzikální vlastnosti mořské vody,“ 2014. [Online]. Available: https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/pedf/ps14/fyz_geogr/web/pages/12-2-fyzikalni-vlastnosti.html#soul. [Přístup získán 16 02 2021].

Obrázek 16 - A. Ruda, „Fyzikální vlastnosti mořské vody,“ 2014. [Online]. Available: https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/pedf/ps14/fyz_geogr/web/pages/12-2-fyzikalni-vlastnosti.html#soul. [Přístup získán 16 02 2021].

Obrázek 17 - C. O. Holeček, Chemicko-inženýrské tabulky, Praha: VŠCHT, 1997.

Obrázek 19 - J. Jenčík. a J. Volf, Technická měření, Praha: ČVUT, 2003, pp. 47-70.

Obrázek 20 - J. Jenčík. a J. Volf, Technická měření, Praha: ČVUT, 2003, pp. 47-70.

Obrázek 21 - J. Jenčík. a J. Volf, Technická měření, Praha: ČVUT, 2003, pp. 47-70.

Obrázek 22 - Měření teploty: Nové produkty. Docplayer [online]. 2004 [cit. 2017-05-07]. Available: <http://docplayer.cz/docview/26/8849875/#file=/storage/26/8849875/8849875.pdf>.

Obrázek 23 - J. Jenčík. a J. Volf, Technická měření, Praha: ČVUT, 2003, pp. 47-70.

Obrázek 24 - J. Jenčík. a J. Volf, Technická měření, Praha: ČVUT, 2003, pp. 47-70.

Obrázek 25 - J. Jenčík. a J. Volf, Technická měření, Praha: ČVUT, 2003, pp. 47-70.

Obrázek 26 – RS-online.com. Available: <https://mt.rsdelivers.com/product/electrotherm/chip-2x5/electrotherm-type-pt-100-thermocouple-5mm-length/3897699>.

Obrázek 33 - OMEGA.COM. Available: <https://www.omega.com/en-us/temperature-measurement/temperature-probes/probes-with-lead-wires/p/PR-20>.

Obrázek 34 - OMEGA.COM. Available: <https://www.omega.com/en-us/temperature-measurement/temperature-probes/probes-with-lead-wires/p/PR-10>.

Obrázek 35 - OMEGA.COM. Available:

https://www.omegaeng.cz/pptst/FINE_DIAMETER_RTD_PROBES.html

Obrázek 36 - CONRAD.cz. Available: <https://www.conrad.cz/p/testo-typ-13-pt100-pt100-teplotni-cidlo-50-do-400-c-507794>.

Obrázek 36 - CONRAD.cz. Available: <https://www.conrad.cz/p/b-b-thermo-technik-mante-pt100-pt100-teplotni-cidlo-70-do-500-c-100-502144>.

Obrázek 86 - A. Jager, V. Vinš, R. Span a J. Hrubý, „Model for gas hydrates applied to CCS systems part III. Results and implementation in TREND 2.0,“ ScienceDirect, 15 12 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.08.027>. [Přístup získán 23 05 2021].

Obrázek 89 – Bronkhorst – Thermal mass flow sensor for gases. Available:

<https://www.bronkhorst.com/int/service-support-1/technologies/thermal-mass-flow-sensor-for-gases-bypass-principle/>.

10. Tabulky

Tabulka 1: Převod mezi Celsiovou a termodynamickou teplotní stupnicí	30
Tabulka 2: Měřicí rozsahy vybraných teploměrů	33
Tabulka 3: Teplotní součinitel odporu a rezistivita vybraných materiálů	36
Tabulka 4: Toleranční třídy platinových měřicích odporů dle ČSN IEC 751	37
Tabulka 5: Příklad zápisu měřených hodnot při kalibraci:.....	41
Tabulka 6: Souhrn kalibračních rovnic pro jednotlivé termočlánky:	53
Tabulka 7: Tabulka měřených hodnot při kalibraci tlakového snímače:.....	54
Tabulka 8: Průtoky pro jednotlivé režimy pumpy termostatu:	54
Tabulka 9: Podmínky při vzniku hydrátu CO ₂ :	55
Tabulka 10: Aproximační rovnice křivek teplot:	70
Tabulka 11: Celkové teplo vznikající při tvorbě hydrátů v jednotlivých měřeních:	76
Tabulka 12: Množství vznikajícího hydrátu při jednotlivých měřeních:	77
Tabulka 13: Shrnutí dat získaných při měřeních:	77
Tabulka 14: Množství CO ₂ rozpuštěného ve vodě v reaktoru před tvorbou hydrátů při měřeních 5 až 8:	81

10.1. Zdroje tabulek

Tabulka 1 - J. Jenčík. a J. Volf, Technická měření, Praha: ČVUT, 2003, pp. 47-70.

Tabulka 2 - J. Jenčík. a J. Volf, Technická měření, Praha: ČVUT, 2003, pp. 47-70.

Tabulka 3 - J. Jenčík. a J. Volf, Technická měření, Praha: ČVUT, 2003, pp. 47-70.

Tabulka 4 - J. Jenčík. a J. Volf, Technická měření, Praha: ČVUT, 2003, pp. 47-70.

11. Seznam příloh

Příloha A.....	Záznam o kalibraci měřicího řetězce – termočlánek typ K (CH1)
Příloha B.....	Záznam o kalibraci měřicího řetězce – termočlánek typ K (CH3)
Příloha C.....	Záznam o kalibraci měřicího řetězce – termočlánek typ K (CH4)
Příloha D.....	Záznam o kalibraci měřicího řetězce – termočlánek typ K (CH5)
Příloha E.....	Záznam o kalibraci měřicího řetězce – senzor Pt100 (CH107)
Příloha F.....	Záznam o kalibraci měřicího řetězce – senzor Pt100 (CH108)
Příloha G.....	Záznam o kalibraci měřicího řetězce – senzor Pt100 (CH109)

ZÁZNAM O KALIBRACI MĚŘICÍHO ŘETĚZCE			
Kalibroval:	Matěj Hrnčíř	Kalibrované zařízení:	GRAPHTEC midi LOGGER GL 240
Vedoucí práce:	Ing. Ondřej Bartoš, PhD	Kalibrováný senzor:	termočlánek – typ K (CH1)
Dne:	19.3.2021	Etalonový teploměr:	Fluke 1523
Kalibrační pec:	Isotech VENUS 4951 BASIC	Etalonová sonda:	Pt100, typ HART 5606-50-P



Zkouška stálosti měřicího řetězce

i	T _{ref} [°C]	T _{měřidlo} [°C]	Značení
Horní rozsah			
1	0	4,2	t _{1H}
2	5	8,7	
3	0	4,1	t _{2H}
Dolní rozsah			
4	0	4,2	t _{1D}
5	-5	-0,6	
6	0	4,2	t _{2D}

$$\Delta t_H = |t_{1H} - t_{2H}| < 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_H = 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

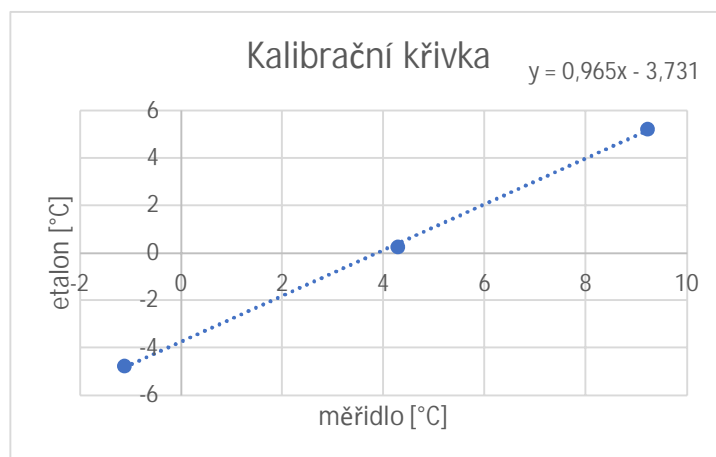
$$\Delta t_D = |t_{1D} - t_{2D}| < 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_D = 0,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Poznámka: Pro potřeby práce, respektive pro absenci jiných senzorů vyhovuje.

Kalibrace měřicího řetězce

i	T _{ref} [°C]	T _{měřidlo} [°C]	T _{etalon} [°C]	ΔT [°C]
1	-5	-1,1	-4,749	3,649
2	-5	-1,2	-4,749	3,549
3	-5	-1,2	-4,749	3,549
4	-5	-1,0	-4,749	3,749
5	-5	-1,1	-4,749	3,649
6	0	4,3	0,267	4,033
7	0	4,3	0,267	4,033
8	0	4,2	0,267	3,933
9	0	4,3	0,267	4,033
10	0	4,3	0,267	4,033
11	5	9,2	5,237	3,963
12	5	9,2	5,237	3,963
13	5	9,3	5,237	4,063
14	5	9,2	5,237	3,963
15	5	9,2	5,237	3,963



Kalibrační rovnice:

$$y = 0,965 * x - 3,731$$

ZÁZNAM O KALIBRACI MĚŘICÍHO ŘETĚZCE			
Kalibroval:	Matěj Hrnčíř	Kalibrované zařízení:	GRAPHTEC midi LOGGER GL 240
Vedoucí práce:	Ing. Ondřej Bartoš, PhD	Kalibrováný senzor:	termočlánek – typ K (CH3)
Dne:	19.3.2021	Etalonový teploměr:	Fluke 1523
Kalibrační pec:	Isotech VENUS 4951 BASIC	Etalonová sonda:	Pt100, typ HART 5606-50-P



Zkouška stálosti měřicího řetězce

i	T _{ref} [°C]	T _{měřidlo} [°C]	Značení
Horní rozsah			
1	0	3,9	t _{1H}
2	5	8,2	
3	0	3,8	t _{2H}
Dolní rozsah			
4	0	4,0	t _{1D}
5	-5	-1,0	
6	0	3,9	t _{2D}

$$\Delta t_H = |t_{1H} - t_{2H}| < 0,1 \text{ °C}$$

$$\Delta t_H = 0,1 \text{ °C}$$

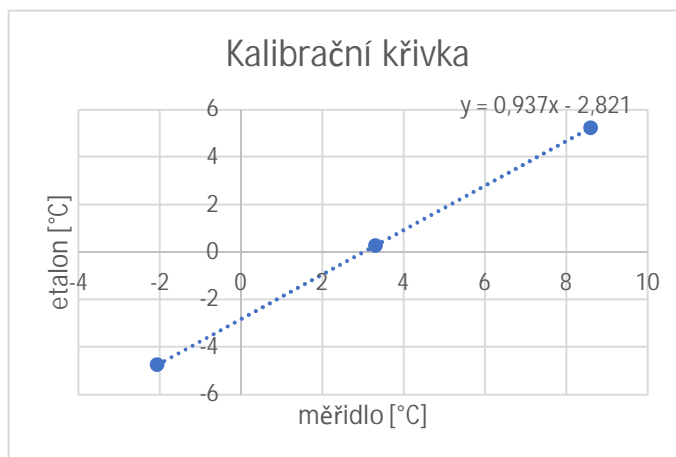
$$\Delta t_D = |t_{1D} - t_{2D}| < 0,1 \text{ °C}$$

$$\Delta t_D = 0,1 \text{ °C}$$

Poznámka: Pro potřeby práce, respektive pro absenci jiných senzorů vyhovuje.

Kalibrace měřicího řetězce

i	T _{ref} [°C]	T _{měřidlo} [°C]	T _{etalon} [°C]	ΔT [°C]
1	-5	-2,1	-4,749	2,649
2	-5	-2,1	-4,749	2,649
3	-5	-2,1	-4,749	2,649
4	-5	-2,0	-4,749	2,749
5	-5	-2,0	-4,749	2,749
6	0	3,3	0,267	3,033
7	0	3,3	0,267	3,033
8	0	3,3	0,267	3,033
9	0	3,3	0,267	3,033
10	0	3,3	0,267	3,033
11	5	8,6	5,237	3,363
12	5	8,6	5,237	3,363
13	5	8,6	5,237	3,363
14	5	8,6	5,237	3,363
15	5	8,6	5,237	3,363



Kalibrační rovnice:

$$y = 0,937 * x - 2,821$$

ZÁZNAM O KALIBRACI MĚŘICÍHO ŘETĚZCE			
Kalibroval:	Matěj Hrnčíř	Kalibrované zařízení:	GRAPHTEC midi LOGGER GL 240
Vedoucí práce:	Ing. Ondřej Bartoš, PhD	Kalibrováný senzor:	termočlánek – typ K (CH4)
Dne:	19.3.2021	Etalonový teploměr:	Fluke 1523
Kalibrační pec:	Isotech VENUS 4951 BASIC	Etalonová sonda:	Pt100, typ HART 5606-50-P



Zkouška stálosti měřicího řetězce

i	T _{ref} [°C]	T _{měřidlo} [°C]	Značení
Horní rozsah			
1	0	4,2	t _{1H}
2	5	8,3	
3	0	4,0	t _{2H}
Dolní rozsah			
4	0	4,2	t _{1D}
5	-5	-0,6	
6	0	4,2	t _{2D}

$$\Delta t_H = |t_{1H} - t_{2H}| < 0,1 \text{ °C}$$

$$\Delta t_H = 0,2 \text{ °C}$$

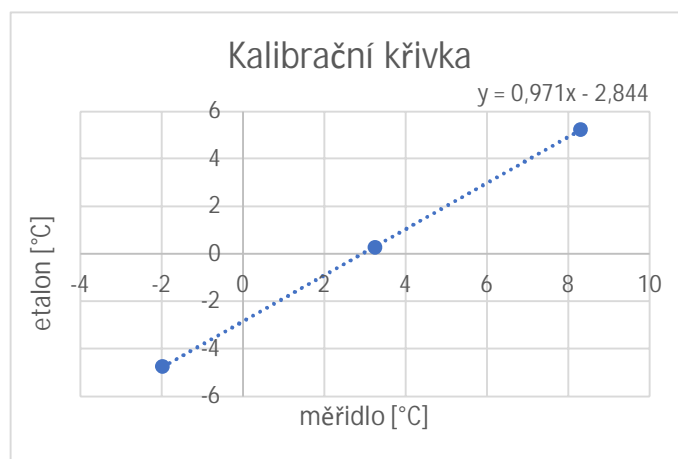
$$\Delta t_D = |t_{1D} - t_{2D}| < 0,1 \text{ °C}$$

$$\Delta t_D = 0,0 \text{ °C}$$

Poznámka: Pro potřeby práce, respektive pro absenci jiných senzorů vyhovuje.

Kalibrace měřicího řetězce

i	T _{ref} [°C]	T _{měřidlo} [°C]	T _{etalon} [°C]	ΔT [°C]
1	-5	-1,9	-4,749	2,849
2	-5	-2,1	-4,749	2,649
3	-5	-2	-4,749	2,749
4	-5	-1,9	-4,749	2,849
5	-5	-2,0	-4,749	2,749
6	0	3,3	0,267	3,033
7	0	3,3	0,267	3,033
8	0	3,2	0,267	2,933
9	0	3,2	0,267	2,933
10	0	3,2	0,267	2,933
11	5	8,3	5,237	3,063
12	5	8,3	5,237	3,063
13	5	8,3	5,237	3,063
14	5	8,3	5,237	3,063
15	5	8,3	5,237	3,063



Kalibrační rovnice:

$$y = 0,971 * x - 2,844$$

ZÁZNAM O KALIBRACI MĚŘICÍHO ŘETĚZCE			
Kalibroval:	Matěj Hrnčíř	Kalibrované zařízení:	GRAPHTEC midi LOGGER GL 240
Vedoucí práce:	Ing. Ondřej Bartoš, PhD	Kalibrováný senzor:	termočlánek – typ K (CH5)
Dne:	19.3.2021	Etalonový teploměr:	Fluke 1523
Kalibrační pec:	Isotech VENUS 4951 BASIC	Etalonová sonda:	Pt100, typ HART 5606-50-P



Zkouška stálosti měřicího řetězce

i	T _{ref} [°C]	T _{měřidlo} [°C]	Značení
Horní rozsah			
1	0	4,2	t _{1H}
2	5	8,0	
3	0	4,0	t _{2H}
Dolní rozsah			
4	0	4,1	t _{1D}
5	-5	-0,5	
6	0	4,2	t _{2D}

$$\Delta t_H = |t_{1H} - t_{2H}| < 0,1 \text{ °C}$$

$$\Delta t_H = 0,2 \text{ °C}$$

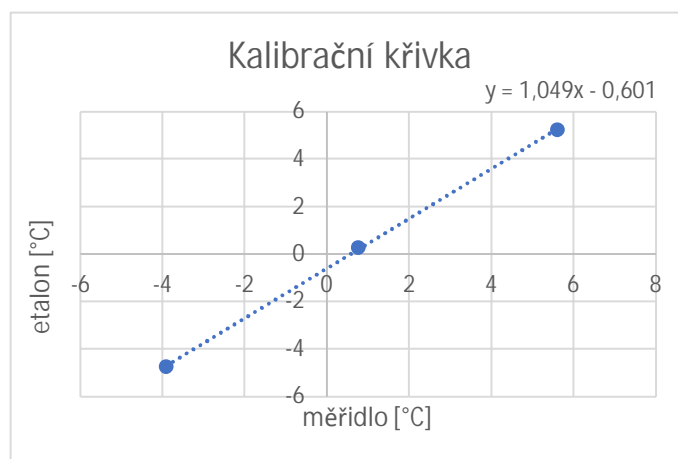
$$\Delta t_D = |t_{1D} - t_{2D}| < 0,1 \text{ °C}$$

$$\Delta t_D = 0,1 \text{ °C}$$

Poznámka: Pro potřeby práce, respektive pro absenci jiných senzorů vyhovuje.

Kalibrace měřicího řetězce

i	T _{ref} [°C]	T _{měřidlo} [°C]	T _{etalon} [°C]	ΔT [°C]
1	-5	-3,9	-4,749	0,849
2	-5	-4,0	-4,749	0,749
3	-5	-3,9	-4,749	0,849
4	-5	-3,9	-4,749	0,849
5	-5	-3,9	-4,749	0,849
6	0	0,8	0,267	0,533
7	0	0,8	0,267	0,533
8	0	0,7	0,267	0,433
9	0	0,8	0,267	0,533
10	0	0,7	0,267	0,433
11	5	5,6	5,237	0,363
12	5	5,6	5,237	0,363
13	5	5,6	5,237	0,363
14	5	5,6	5,237	0,363
15	5	5,6	5,237	0,363



Kalibrační rovnice:

$$y = 1,049 * x - 0,601$$

ZÁZNAM O KALIBRACI MĚŘICÍHO ŘETĚZCE			
Kalibroval:	Matěj Hrnčíř	Kalibrované zařízení:	GRAPHTEC midi LOGGER GL 240
Vedoucí práce:	Ing. Ondřej Bartoš, PhD	Kalibrováný senzor:	Pt100 - PR-11-2-100-1/16-6-E (CH107)
Dne:	01.05.2021	Etalonový teploměr:	Fluke 1523
Kalibrační pec:	Isotech VENUS 4951 BASIC	Etalonová sonda:	Pt100, typ HART 5606-50-P



Zkouška stálosti měřicího řetězce

i	T _{ref} [°C]	T _{měřidlo} [°C]	Značení
Horní rozsah			
1	0	0,29	t _{1H}
2	5	0,15	
3	0	0,28	t _{2H}
Dolní rozsah			
4	0	0,28	t _{1D}
5	-5	-4,57	
6	0	0,30	t _{2D}

$$\Delta t_H = |t_{1H} - t_{2H}| < 0,1 \text{ °C}$$

$$\Delta t_H = 0,01 \text{ °C}$$

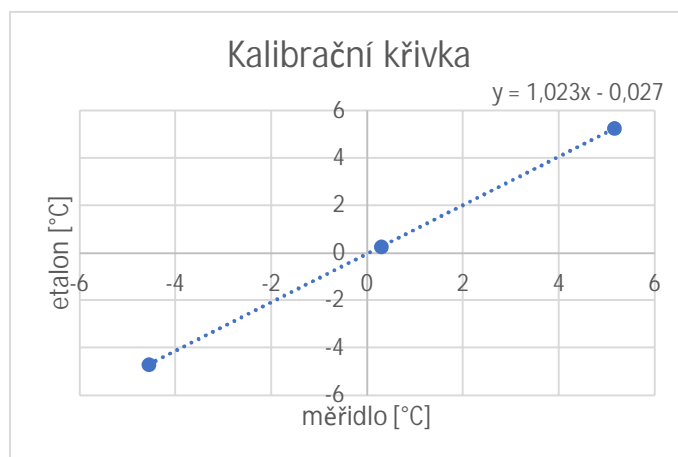
$$\Delta t_D = |t_{1D} - t_{2D}| < 0,1 \text{ °C}$$

$$\Delta t_D = 0,02 \text{ °C}$$

Poznámka: Vyhovuje.

Kalibrace měřicího řetězce

i	T _{ref} [°C]	T _{měřidlo} [°C]	T _{etalon} [°C]	ΔT [°C]
1	-5	-4,57	-4,697	0,127
2	-5	-4,56	-4,696	0,136
3	-5	-4,56	-4,694	0,134
4	-5	-4,56	-4,694	0,134
5	-5	-4,56	-4,693	0,133
6	0	0,29	0,27	0,02
7	0	0,29	0,271	0,019
8	0	0,29	0,271	0,019
9	0	0,29	0,272	0,018
10	0	0,29	0,272	0,018
11	5	5,15	5,241	0,091
12	5	5,15	5,241	0,091
13	5	5,15	5,242	0,092
14	5	5,15	5,242	0,092
15	5	5,15	5,242	0,092



Kalibrační rovnice:

$$y = 1,023 * x - 0,027$$

Poznámky:

Při měření je volen teplotní součinitel odporu $\alpha = 0,00385 \text{ K}^{-1}$, dle katalogu výrobce.

Pro eliminaci ovlivnění měření elektrickým odporem přívodního vedení (pouze třívodičové zapojení, tzn. pouze poloviční kompenzace odporu vedení) a odporem sběrnice dat byl snímač dat justován na 0 °C pomocí kalibrační pece a etalonu. Výsledný odpor na 0,00 °C v zapojení použitým při měření:

$$R_0 = 102,980 \text{ } \Omega$$

ZÁZNAM O KALIBRACI MĚŘICÍHO ŘETĚZCE			
Kalibroval:	Matěj Hrnčíř	Kalibrované zařízení:	GRAPHTEC midi LOGGER GL 240
Vedoucí práce:	Ing. Ondřej Bartoš, PhD	Kalibrovaný senzor:	Pt100 - PR-11-2-100-1/16-6-E (CH108)
Dne:	01.05.2021	Etalonový teploměr:	Fluke 1523
Kalibrační pec:	Isotech VENUS 4951 BASIC	Etalonová sonda:	Pt100, typ HART 5606-50-P



Zkouška stálosti měřicího řetězce

i	T _{ref} [°C]	T _{měřidlo} [°C]	Značení
Horní rozsah			
1	0	0,32	t _{1H}
2	5	5,29	
3	0	0,31	t _{2H}
Dolní rozsah			
4	0	0,32	t _{1D}
5	-5	-4,63	
6	0	0,32	t _{2D}

$$\Delta t_H = |t_{1H} - t_{2H}| < 0,1 \text{ °C}$$

$$\Delta t_H = 0,01 \text{ °C}$$

$$\Delta t_D = |t_{1D} - t_{2D}| < 0,1 \text{ °C}$$

$$\Delta t_D = 0,00 \text{ °C}$$

Poznámka: Vyhovuje.

Kalibrace měřicího řetězce

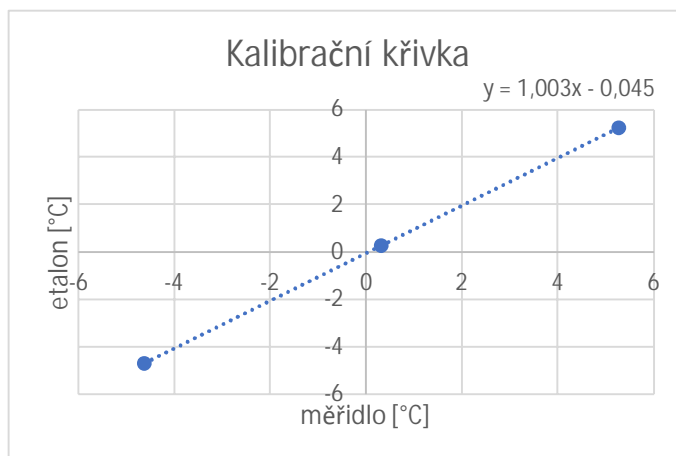
i	T _{ref} [°C]	T _{měřidlo} [°C]	T _{etalon} [°C]	ΔT [°C]
1	-5	-4,63	-4,684	0,054
2	-5	-4,62	-4,683	0,063
3	-5	-4,62	-4,682	0,062
4	-5	-4,62	-4,682	0,062
5	-5	-4,62	-4,682	0,062
6	0	0,31	0,274	0,036
7	0	0,31	0,274	0,036
8	0	0,32	0,274	0,046
9	0	0,32	0,274	0,046
10	0	0,32	0,275	0,045
11	5	5,27	5,244	0,026
12	5	5,27	5,244	0,026
13	5	5,27	5,244	0,026
14	5	5,28	5,244	0,036
15	5	5,28	5,245	0,035

Poznámky:

Při měření je volen teplotní součinitel odporu $\alpha = 0,00385 \text{ K}^{-1}$, dle katalogu výrobce.

Pro eliminaci ovlivnění měření elektrickým odporem přívodního vedení (pouze třívodičové zapojení, tzn. pouze poloviční kompenzace odporu vedení) a odporem sběrnice dat byl snímač dat justován na 0 °C pomocí kalibrační pece a etalonu. Výsledný odpor na 0,00 °C v zapojení použitým při měření:

$$R_0 = 99,871 \text{ } \Omega$$



Kalibrační rovnice:

$$y = 1,003 * x - 0,045$$

ZÁZNAM O KALIBRACI MĚŘICÍHO ŘETĚZCE			
Kalibroval:	Matěj Hrnčíř	Kalibrované zařízení:	GRAPHTEC midi LOGGER GL 240
Vedoucí práce:	Ing. Ondřej Bartoš, PhD	Kalibrovaný senzor:	Pt100 - PR-11-2-100-1/16-6-E (CH109)
Dne:	01.05.2021	Etalonový teploměr:	Fluke 1523
Kalibrační pec:	Isotech VENUS 4951 BASIC	Etalonová sonda:	Pt100, typ HART 5606-50-P



Zkouška stálosti měřicího řetězce

i	T _{ref} [°C]	T _{měřidlo} [°C]	Značení
Horní rozsah			
1	0	0,29	t _{1H}
2	5	5,15	
3	0	0,28	t _{2H}
Dolní rozsah			
4	0	0,28	t _{1D}
5	-5	-4,56	
6	0	0,30	t _{2D}

$$\Delta t_H = |t_{1H} - t_{2H}| < 0,1 \text{ °C}$$

$$\Delta t_H = 0,01 \text{ °C}$$

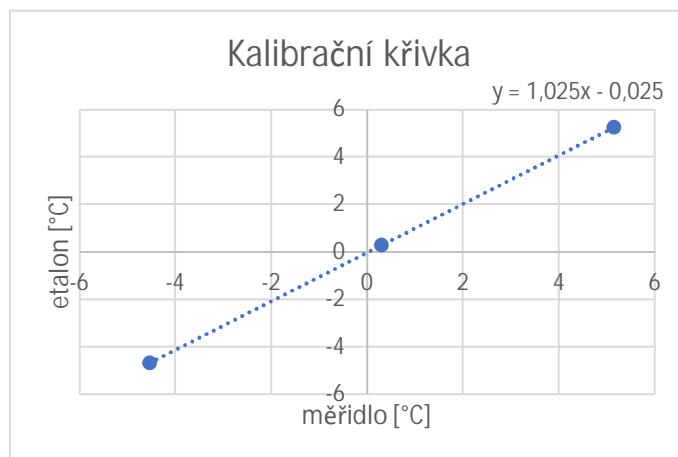
$$\Delta t_D = |t_{1D} - t_{2D}| < 0,1 \text{ °C}$$

$$\Delta t_D = 0,02 \text{ °C}$$

Poznámka: Vyhovuje.

Kalibrace měřicího řetězce

i	T _{ref} [°C]	T _{měřidlo} [°C]	T _{etalon} [°C]	ΔT [°C]
1	-5	-4,55	-4,689	0,139
2	-5	-4,55	-4,689	0,139
3	-5	-4,55	-4,688	0,138
4	-5	-4,55	-4,687	0,137
5	-5	-4,54	-4,686	0,146
6	0	0,29	0,276	0,014
7	0	0,29	0,276	0,014
8	0	0,29	0,276	0,014
9	0	0,29	0,276	0,014
10	0	0,3	0,276	0,024
11	5	5,14	5,245	0,105
12	5	5,14	5,246	0,106
13	5	5,14	5,246	0,106
14	5	5,15	5,246	0,096
15	5	5,15	5,246	0,096



Kalibrační rovnice:

$$y = 1,025 * x - 0,025$$

Poznámky:

Při měření je volen teplotní součinitel odporu $\alpha = 0,00385 \text{ K}^{-1}$, dle katalogu výrobce.

Pro eliminaci ovlivnění měření elektrickým odporem přívodního vedení (pouze třívodičové zapojení, tzn. pouze poloviční kompenzace odporu vedení) a odporem sběrnice dat byl snímač dat justován na 0 °C pomocí kalibrační pece a etalonu. Výsledný odpor na 0,00 °C v zapojení použitým při měření:

$$R_0 = 102,990 \text{ } \Omega$$