



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

**SNIŽOVÁNÍ OXIDŮ DUSÍKU Z PROUDU SPALIN NA
SPECIÁLNÍCH KATALYZÁTORECH**

REDUCTION OF NITROGEN OXIDES IN FLUE GAS ON SPECIAL CATALYSTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Vávra

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. David Jecha, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav procesního inženýrství
Student:	Bc. Jan Vávra
Studijní program:	Strojní inženýrství
Studijní obor:	Procesní inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. David Jecha, Ph.D.
Akademický rok:	2017/18

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

Snižování oxidů dusíku z proudu spalin na speciálních katalyzátorech

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Při spalování uhlí, zemního plynu, kapalných paliv, organických odpadních látek a pohonných hmot pro automobily vzniká vedle vodní páry a oxidu uhličitého (CO₂) i jisté množství toxických plynů a velmi malých a tím nebezpečných tuhých částic. Vedle ostatních polutantů vznikají i velmi nebezpečné oxidy dusíku NO a NO₂, které jsou souhrnně označovány jako NO_x.

Již vzniklé oxidy dusíků v procesech spalovacích v energetice nebo technologické např v chemickém průmyslu je možné odstranit dvěma základními procesy a to selektivní katalytickou redukcí (SCR) nebo selektivní nekatalytickou redukcí (SNCR). Tyto metody jsou na bázi injektáží čpavku, čpavkové vody, močoviny nebo dalších sloučenin, které reagují s NO_x ve spalinách a redukuje je na molekulární dusík.

Předmětem zájmu je především selektivní katalytická redukce. Díky přítomnosti katalyzátoru dosahuje tato metoda vyšších stupňů konverze (80%–90%) a to při nižších teplotách, které záleží na použitém katalyzátoru. Optimalizace tohoto procesu a správné nastavení provozních podmínek je značně důležité z hlediska účinnosti reakce na různých katalyzátorech.

Cíle diplomové práce:

- 1) Popis běžně užívaných typů technologií na zneškodňování NO_x.
- 2) Popis filtračních materiálů (látkový a keramický filtr).
- 3) Vliv provozních podmínek na účinnost redukce NO_x.
- 4) Popis experimentální laboratorní filtrační jednotky INTEQ II.
- 5) Praktické měření na experimentální laboratorní jednotce.
- 6) Vyhodnocení naměřených dat.
- 7) Zhodnocení výsledků a vyvození závěrů.

Seznam doporučené literatury:

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. (eds.). Perry's chemical engineers' handbook. 7th ed. New York : McGraw-Hill, 1997. ISBN 0-07-049841-5.

Heck R. and Farrauto R.: Catalytic air pollution control: Commercial Technology. 2nd edition. New York, 2002. 391 p. ISBN 0-471-43624-0.

Horák J.: Chemická kinetika. 1. vyd. Praha. VŠCHT v Praze, 1968. 356 s.

ZÁKON ze dne 2. května 2012 o ochraně ovzduší. In: 201/2012. 2012.

CRAWFORD, Martin. Air pollution control theory. New York: McGraw-Hill, c1976, xv, 624 p. ISBN 0-471-43624-0.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Diplomová práce je zaměřena na experimentálním snížení oxidů dusíku na speciálních katalyzátorech. Je využito nejnovějších a nejmodernějších technologií pro čištění spalin. Pomocí selektivní katalytické redukce se dosáhne požadované úrovně znečištění. Je zapotřebí splnit předepsaný emisní limit. Jako katalyzátor se použije keramický voštinový filtr na bázi vanadu a titanu. Celé měření je provedeno na experimentální jednotce INTEQ II, která je instalována v laboratoři pro čištění spalin na půdě NETME Centre. Je ukázáno jaké provozní parametry dosahují lepší účinnosti čištění spalin. Rovněž je provedeno srovnání katalyzátorů BASF a CERAM. Závěrem je provedena materiálová bilance systému a je navržen nový externí elektrický ohřívač pro urychlení nahřívacího procesu.

Summary

The diploma thesis is focused on experimental reduction of nitrogen oxides on special catalysts. The latest and state-of-the-art flue gas cleaning technologies are used. Selective catalytic reduction results in the desired level of pollution. It is necessary to meet the prescribed emission limit. A ceramic honeycomb filter based on vanadium and titanium is used as the catalyst. The entire measurement is carried out on the experimental INTEQ II unit, which is installed in the flue gas cleaning laboratory at NETME Center. It is shown which operating parameters achieve better efficiency of flue gas cleaning. Comparison of the BASF and CERAM catalysts is also performed. Finally, a material balance of the system is performed and a new external electric heater is designed to accelerate the heating process.

Klíčová slova

NO_x, selektivní katalytická redukce, DeNO_x, INTEQ II, voštinový katalyzátor

Keywords

NO_x, selective catalytic reduction, DeNO_x, INTEQ II, honeycomb catalyst

VÁVRA, J. *Snižování oxidů dusíku z proudu spalin na speciálních katalyzátorech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 90 s. Vedoucí Ing. David Jecha, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně, s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího diplomové práce.

Bc. Jan Vávra

Tímto bych chtěl poděkovat panu Ing. Davidu Jechovi, Ph. D. za pomoc a cenné rady, které mi během vypracování daného tématu poskytl a umožnil tak dokončení této diplomové práce.

Bc. Jan Vávra

Obsah

1 Úvod	13
2 Technologie využívající DeNO_x	15
2.1 Oxidy dusíku	15
2.1.1 Oxid dusnatý	18
2.1.2 Oxid dusičitý	19
2.2 Legislativní požadavky	20
3 Metody čištění spalin	21
3.1 Selektivní nekatalytická redukce	21
3.2 Selektivní katalytická redukce	23
4 Vliv provozních podmínek na účinnost DeNO_x	27
4.1 SNCR	27
4.2 SCR	33
5 Typy katalyzátorů	39
6 Matematický model reaktoru	43
6.1 Typy reaktorů	43
6.2 Průtočný trubkový reaktor s pístovým tokem	45
6.2.1 Bilance systému	46
6.2.2 Nelinearita procesu	48
6.2.3 Rychlostní rovnice	48
7 INTEQ II	55
7.1 Konstrukční provedení	55
7.2 Popis INTEQ II	59
7.3 Volba okrajových podmínek experimentálního měření	60
7.4 Materiálová bilance	63
7.5 Návrh nového otopného zařízení pro ohřev reaktoru	65
8 Měření vlivu provozních parametrů na účinnost odstranění NO_x	67
8.1 BASF Catalyst 04-85	67
8.2 CERAM	71
9 Vyhodnocení výsledků experimentu	75
10 Závěr	83

1. Úvod

Diplomová práce je zaměřena na snižování oxidů dusíku z proudu spalin na speciálních katalyzátorech. Dřívějším průmyslovým trendem bylo vyrobit a vyvinout velké množství technologií, produktů a mnoho dalšího, bez ohledu na životní prostředí. Emise nebyly kontrolovány, dokud nenastaly jisté klimatické změny. Tehdy se poprvé začalo pojednávat o čištění spalin, odpadních vod aj. Postupným vývojem se emisní limity začaly zpřísnovat až na takovou úroveň, která je popsána v podkapitole 2.2. Z toho důvodu se inovují technologie pro redukci znečišťujících látek.

Jednou ze složek spalin jsou oxidy dusíku, které jsou nebezpečné pro životní prostředí i pro člověka. Podrobný popis jednotlivých oxidů dusíku je v podkapitole 2.1. Existuje široká škála technologií pro čištění spalin. Pro splnění emisního limitu je v diplomové práci použit způsob čištění spalin pomocí selektivní katalytické redukce viz podkapitola 3.2.

Za katalyzátor je vybrán voštinový keramický filtr pro jeho vlastnosti, jako jsou malé tlakové ztráty a veliký specifický povrch. Teoretický popis voštinového filtru je v kapitole 5. Popis obou použitých katalyzátorů v experimentální části této diplomové práce je v kapitole 8. Tyto katalyzátory jsou experimentálně testovány za různých provozních podmínek (molární poměr čpavku ku NOx , dávkování NOx a průtok spalin). Vše probíhá za nižší teploty, než je pro selektivní katalytickou redukci optimální ($T = 250\text{ }^{\circ}C$).

Experiment probíhal v laboratoři NETME Centra v areálu Vysokého Učení Technického Fakulty Strojního Inženýrství. V laboratoři pro čištění spalin je nainstalovaná experimentální jednotka INTEQ II. Jednotka slouží k modelovým pokusům reálných zařízení, kde se pomocí zmenšeného modelu predikuje reálný průběh čištění spalin a dalších provozních parametrů. Zařízení je plně automatizované a víceúčelové. Podrobnější popis a vizualizace jednotky je v kapitole 7.

Veškerá získaná data jsou vyhodnocena v programu MS Excel 2016 a výsledné účinnosti čištění NOx jsou znázorněny v kapitole 8. Primárním cílem diplomové práce je vyhodnocení dat a vyvození závěrů. Sekundárními cíli jsou: návrh externího otopného zařízení viz podkapitola 7.5 a materiálová bilance systému viz podkapitola 7.4.

2. Technologie využívající DeNOx

Proces čištění spalin se používá u stacionárních zařízení spalující fosilní paliva, a to pro regulaci emisí od počátku 70. let. V současné době se technologie používá po celém světě. Je uplatněna u průmyslových kotlů, procesních ohřivačů a plynových turbín s kombinovaným cyklem. Existuje jistě omezení použití zařízení na odlučování oxidů dusíku (DeNOx) na jiné spalovací zařízení a procesy, jako jsou plynové turbíny s jednoduchým cyklem, žhací pece pro ocelárny aj. Zpravidla se DeNOx používá u kotlů na uhlí nebo zemní plyn v rozmezí od 25 do 800 MW [1].

Teoreticky mohou být systémy navrženy pro 100 % efektivitu odstraňování emisí. Komerční systémy na uhlí, ropu a zemní plyn jsou často navrženy tak, aby odstranily 90 % škodlivých látek. Nicméně zachování této efektivity není vždy praktické z hlediska nákladů. V praxi systémy pracují s efektivitou v rozmezí od 70 % do 90 % [1].

Všechna zařízení založená na spalování paliva vytvářejí velké množství spalin, které obsahují různé znečišťující látky. Jedná se o částice těžkých kovů, uhlíkových sloučenin, kyselé a jiné plyny, jejichž emise jsou řízeny evropskými a regionálními limity. Ve spalovnách se spaluje velké množství rozmanitých paliv, což vede ke značné koncentraci jednotlivých sloučenin, které mohou být nebezpečné. Z tohoto důvodu je třeba vzít v úvahu fázi čištění spalin v každé elektrárně na výrobu odpadu [2].

2.1. Oxidy dusíku

Dusík (N) vytváří oxidy, ve kterých dusík vykazuje vždy kladné číslo oxidace od +1 do +5. Oxid dusný N_2O vzniká zahříváním dusičnanu amonného NH_4NO_3 . Tento bezbarvý plyn s mírným a příjemným zápachem a sladkou chutí, se používá jako anestetikum pro menší operace, zejména v stomatologii. Oxid dusnatý NO lze vytvořit hned několika způsoby. V komerční sféře se oxid dusnatý vyrábí spalováním amoniaku (NH_3), zatímco v laboratoři může být vyroben redukcí zředěné kyseliny dusičné HNO_3 s mědí Cu , viz rovnice 2.8 [3].

Oxid dusnatý je v plynné formě nejvíce teplotně stabilním oxidem. Jedná se o jednu z environmentálně znečišťujících látek. Při pokojové teplotě je oxid dusnatý bezbarvý plyn sestávající z diatomických molekul. Avšak kvůli nepárovému elektronu se dvě molekuly mohou spojit za vzniku dimeru spojením svých nepárových elektronů, viz rovnice 2.1 [3].



Oxid dusičitý se komerčně připravuje oxidací NO se vzduchem. V laboratoři se vyrábí zahříváním dusičitanu těžkého kovu, jak je uvedeno v následující rovnici 2.2 [3].

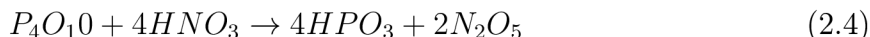


Totéž lze provést přidáním měděného kovu do koncentrované kyseliny dusičné. Jeho nepárový elektron je zodpovědný za jeho barvu a dimerizaci (proces, při kterém dvě molekuly stejného chemického složení tvoří kondenzační produkt nebo polymer [4]). Při nízkých tlacích nebo při vysokých teplotách má NO_2 tmavě hnědou barvu, kdežto při nízkých teplotách barva téměř úplně mizí, protože NO_2 dimeruje, čímž vznikne oxid

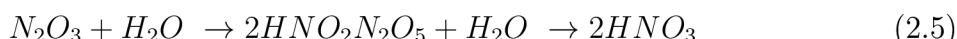
dusný N_2O_4 . Při pokojové teplotě existuje rovnováha mezi těmito dvěma molekulami, viz rovnice 2.3 [3].



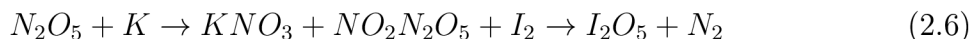
Oxid dusičný (N_2O_5) je bílá pevná látka tvořená dehydratací kyseliny dusičné oxidem fosforu, viz rovnice 2.4 [3].



S rostoucí teplotou je N_2O_5 nestabilní a rozkládá se na N_2O_4 a O_2 . Dva oxidy dusíku jsou anhydridy kyselin (tzn. reagují s vodou za vzniku kyslíkatých kyselin obsahující dusík). Oxid dusný je anhydrid kyseliny dusičné (HNO_2) a oxid dusnatý je anhydrid kyseliny dusičné (HNO_3) [3].



Oxid dusný reaguje s vodou dvěma způsoby. Ve studené vodě jsou NO_2 disproportionovány¹ za vzniku směsi HNO_2 a HNO_3 , zatímco při vyšších teplotách vzniká HNO_3 a NO . Oxid dusný se podobá kyslíku v jeho chování při ohřátí hořlavými materiály. Je to silné oxidační činidlo, které se po zahřátí rozkládá na dusík a kyslík. Protože jedna třetina uvolněného plynu je kyslík, oxid dusný podporuje spalování lépe než vzduch. Všechny oxidy dusíku jsou ve skutečnosti dobrá oxidační činidla. Oxid dusičný reaguje s kovy, nekovy a organickými materiály viz rovnice 2.6 [3].



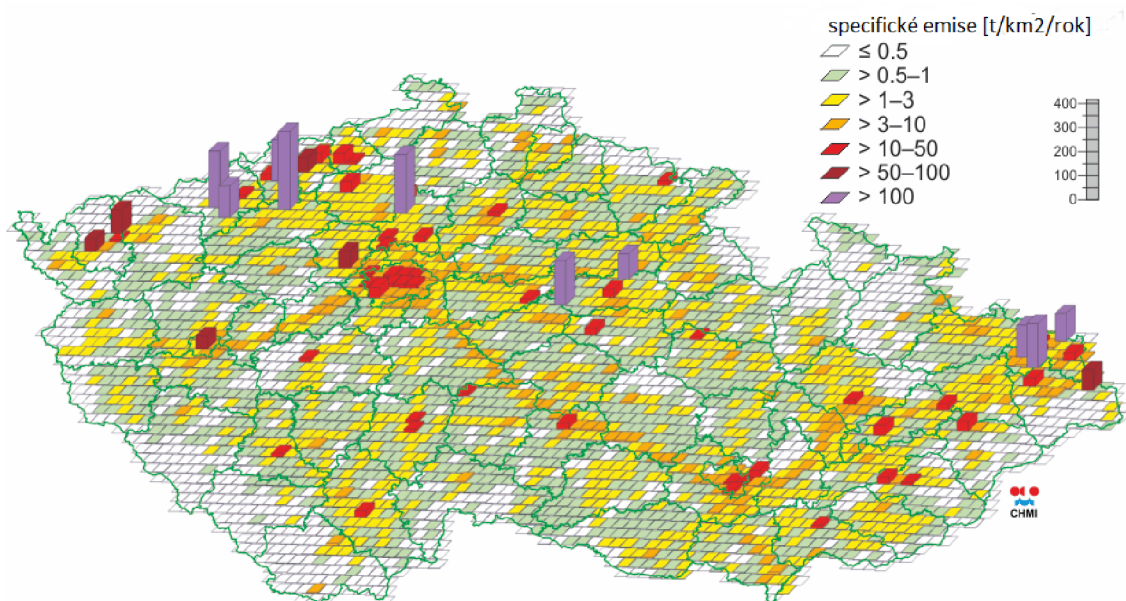
V následující tabulce 2.1 je přehled všech známých oxidů dusíků [3].

Tabulka 2.1: Přehled oxidů dusíku

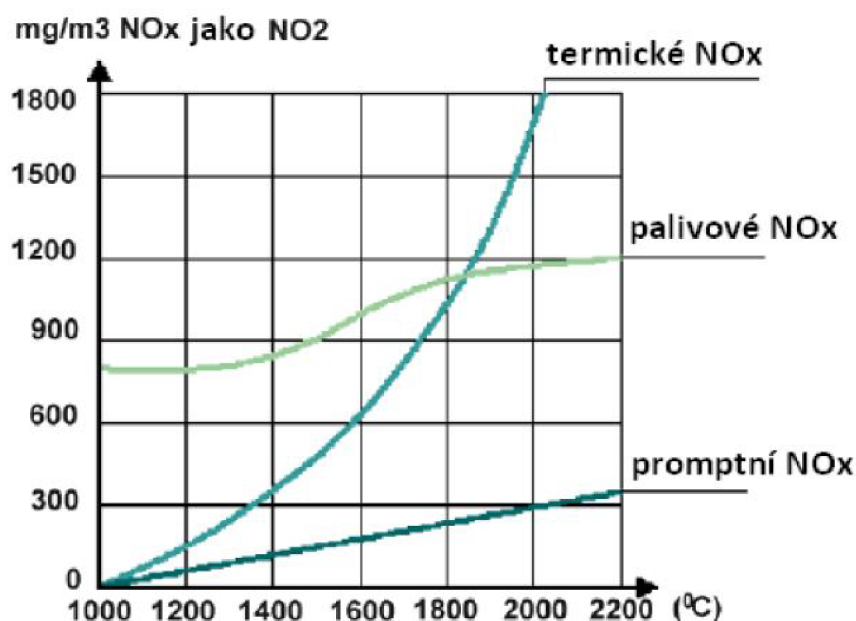
Oxidy dusíku		
Název	Vzorec	Popis
Oxid dusný	N_2O	Bezbarvý plyn
Oxid dusnatý	NO	Bezbarvý plyn, bezbarvá kapalina a pevná látka v čistém složení
Oxid dusitý	N_2O_3	Modrá pevná látka
Oxid dusičitý	NO_2	Hnědý plyn
	N_2O_4	Bezbarvá kapalina
Oxid dusičný	N_2O_5	Bezbarvá iontová pevná látka
	NO_3	Nestabilní radikál

Na obrázku 2.1 je znázorněno znečištění České Republiky oxidy dusíku z roku 2014. Jednotlivé úseky jsou měřeny na rozloze $5 \times 5 \text{ km}^2$. Nejvíce zasažené oblasti jsou v okolí velkých průmyslových měst - Ostrava, Most, Teplice, Mladá Boleslav, Pardubice a další [3].

¹Příkladem disproportionace je například $2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$. Toto není příklad redoxní reakce [5]



Obrázek 2.1: Emise oxidů dusíku na území České republiky. Převzato z [6].



Obrázek 2.2: Rozdělení oxidů dusíku. Převzato z [7].

Obrázek 2.2 znázorňuje rozdělení oxidů dusíku v závislosti na způsobu vzniku. **Termické NO_x** vznikají vlivem vysoké teploty, kdy dojde k rozštěpení dusíku. Sloučením dusíku s kyslíkem vznikají NO_x . **Palivové NO_x** vznikají spalováním dusíkatých paliv, kdy je dusík oxidován na oxidy dusíku. **Promptní NO_x** vznikají tak, že se dusík přeměňuje přes meziprodukty na oxidy dusíku [7].

Následující podkapitoly obsahují detailní popis oxidů dusíků označovaných jako NO_x .

2.1.1. Oxid dusnatý

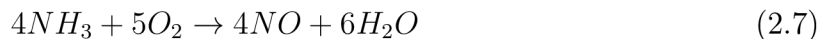
Oxid dusnatý (NO) je bezbarvý toxický plyn, který vzniká oxidací dusíku. NO je generován výfukovými plyny z aut, tepelnými elektrárnami aj. [8].

Oxid dusnatý kapalní při $-151,7\text{ }^{\circ}C$ ($-241,2\text{ }^{\circ}F$) a tuhle při $-163,6\text{ }^{\circ}C$ ($-262,5\text{ }^{\circ}F$). Kapalina i tuhá fáze mají modrou barvu. Plyn je nerozpustný ve vodě, ale rychle se rozpouští v mírně alkalickém roztoku siřičitanu sodného, čímž vzniká sloučenina dinitrososulfit sodný $Na_2(NO)_2SO_3$. Ten rychle reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu dusičného NO_2 . Oxid dusnatý je nestabilní dvouatomová molekula, která má volný radikál (tj. nepárový elektron). Molekula může získat nebo ztratit jeden elektron za vzniku iontů NO^- nebo NO^+ [8].

Při spalování směsi vzduchu a uhlovodíkových paliv v motoru se obvykle inertní dusík ve vzduchu kombinuje s kyslíkem při velmi vysokých teplotách za vzniku NO . Páry oxidu dusnatého a uhlovodíků podstupují ve spodní atmosféře fotochemické reakce, které vytvářejí různé sekundární znečišťující látky nazývané fotochemické oxidanty. Ty tvoří tzv. *fotochemický smog*. Oxid dusnatý je spojen s vodní párou v atmosféře za vzniku kyseliny dusičné, která je jednou ze složek kyselého deště. Zvýšené hodnoty oxidu dusnatého v atmosféře z průmyslové činnosti jsou jednou z příčin postupného vyčerpání ozonové vrstvy v horní atmosféře. Sluneční světlo způsobuje, že oxid dusnatý chemicky reaguje s ozonem (O_3), čímž přeměňuje ozon na molekulární kyslík (O_2) [8].

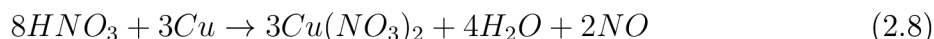
Příprava

Oxid dusnatý je vyráběn katalytickou oxidací čpavku za vysoké teploty mezi $750 - 900\text{ }^{\circ}C$. Katalyzátorem bývá platina [8].

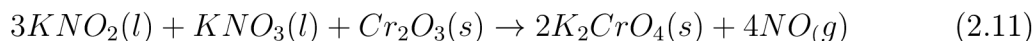
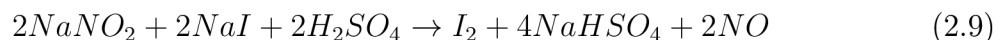


Reakcí čtyř molekul čpavku a pěti molekul kyslíku vzniknou čtyři molekuly oxidu dusnatého a šest molekul vody [8].

Laboratorní příprava oxidu dusnatého se provádí redukcí zředěné kyseliny dusičné s mědí viz rovnice 2.8 [8].



Redukce kyseliny dusičné ve formě dusitanu sodného nebo dusitanu draselného viz rovnice 2.9, 2.10 a 2.11 popisují danou přípravu [8].



Symbol l znamená v angličtině liquid (kapalina), s je solid (pevná látka) a g je z anglického překladu gas (plyn) [8].

2.1.2. Oxid dusičitý

Oxid dusičitý (NO_2) je důležitý atmosferický stopový plyn, a to nejen kvůli jeho enviromentálním účinkům, ale také proto, že

- absorbuje viditelné sluneční záření a přispívá k narušení atmosferické viditelnosti,
- jako absorbér viditelného ozařování má přímou úlohu v globální klimatické změně, pokud by se jeho koncentrace staly dostatečně vysokými,
- hraje důležitou roli při určování koncentrace ozónu (O_3) v troposféře, protože fotolýza oxidu dusičitého je jediným klíčovým iniciátorem fotochemické tvorby ozonu, ať už v znečištěném nebo neznečištěném ovzduší [9].

Dýchání vzduchu s vysokou koncentrací NO_2 dráždí dýchací cesty. Taková expozice v krátkých časových intervalech může zhoršit respirační onemocnění. NO_2 a další NO_x reagují s vodou, kyslíkem a jinými chemickými látkami v atmosféře za vzniku kyselého deště. Tyto deště pak poškozují citlivé ekosystémy, jako jsou jezera, lesy aj. [10, 9].

Hlavním zdrojem emisí oxidů dusíku je spalování fosilních paliv ve stacionárních zařízeních a v motorových vozidlech. Oxidace oxidu dusnatého oxidačními látkami, jako je ozon, probíhá ve velmi krátkém čase, i při nízké hladině reaktantů přítomných v atmosféře. Oxid dusičitý vzniká také při kouření tabáku, používání plynových spotřebičů a olejových kamen. Rozdíly v emisích oxidu dusnatého a oxidu dusičitého jsou způsobeny především v rozdílu spotřeby fosilních paliv. Další forma vzniku oxidu dusičitého je ze specifických nespalovacích procesů, jako jsou například výroba kyseliny dusičné, používání výbušnin a svařování [12, 9].

Příprava

Oxid dusičitý vzniká oxidací oxidu dusnatého kyslíkem ve vzduchu [13].



Reakcí dvou molekul oxidu dusnatého a jedné molekuly kyslíku vzniknou dvě molekuly oxidu dusičitého. Oxid dusičitý se vytváří ve většině spalovacích procesů za použití vzduchu jako okysličovadla. Při zvýšených teplotách se dusík kombinuje s kyslíkem za vzniku oxidu dusnatého [13].



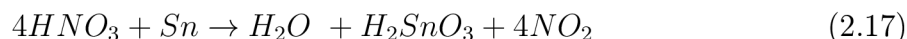
V laboratoři se připravuje NO_2 tak, že kyselina dusičná dehydratuje oxid dusný, který prochází tepelným rozkladem [13].



Kyselinu dusičnou lze redukovat také za přítomnosti kovu, jako je například měď [13].



Jedním z kroků přípravy je přidání koncentrované kyseliny dusičné na cín. Jako vedlejší produkt vznikne oxid cíničitý [13].



2.2. Legislativní požadavky

Legislativní požadavky řeší zákon č. 201/2012 Sb., neboli **zákon o ochraně ovzduší**.
”Ochranou ovzduší se rozumí předcházení znečišťování ovzduší a snižování úrovně znečišťování tak, aby byla omezena rizika pro lidské zdraví způsobená znečištěním ovzduší, snížení zátěže životního prostředí látkami vnášenými do ovzduší a poškozujícími ekosystémy a vytvoření předpokladů pro regeneraci složek životního prostředí postižených v důsledku znečištění ovzduší [14].”

Přípustné emisní limity na území ČR spravuje vyhláška č. 415/2012 Sb., neboli **vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší [15]**.

Tabulka 2.2: Emisní limity pro znečišťující látky zjišťované primárně kontinuálním měřením

Znečišťující látka	Emisní limit [mg/m^3]			
	Denní průměr	Půlhodinové průměry		10 minutový průměr
		97 %	100 %	
<i>TZL</i>	10	10	30	
<i>NO_x</i>	400* (200)	200	400	
<i>SO₂</i>	50	50	200	
<i>TOC</i>	10	10	20	
<i>HCl</i>	10	10	60	
<i>HF</i>	1	2	4	
<i>CO</i>	50		100	150

Vysvětlivka: *) *”Vztahuje se pouze na stacionární zdroje tepelně zpracovávající odpad o celkové jmenovité kapacitě nižší než 6 t/h povolené pro tepelné zpracování odpadu před 28. listopadem 2002 a uvedené do provozu nejpozději 28. prosince 2003 nebo pokud provozovatel podal úplnou žádost o povolení před 28. prosincem 2002 za podmínky že stacionární zdroj byl uveden do provozu nejpozději 28. prosince 2004. Na tyto stacionární zdroje se nevztahuje povinnost plnit půlhodinové průměry koncentrací *NO_x* [15].”*

”Emisní limity pro spalovny odpadu jsou vztaženy k celkové jmenovité kapacitě a na normální stavové podmínky a suchý plyn při referenčním obsahu kyslíku v odpadním plynu 11 %. Pro spalování odpadních olejů jsou emisní limity vztaženy k referenčnímu obsahu kyslíku v odpadním plynu 3 %. v případě jednorázového měření emisí látek uvedených v tabulce 2.2 se za emisní limit považují hodnoty denních průměrů [15].”

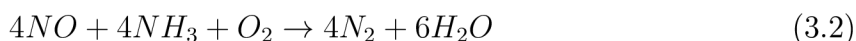
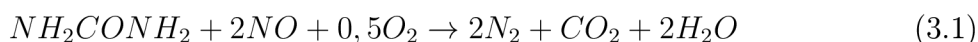
3. Metody čištění spalin

Ve většině spalovacích procesů atmosférický dusík reaguje s kyslíkem při vysokých teplotách za vzniku oxidů dusíku (NO_x). Celková produkce NO_x je součtem oxidu dusnatého NO a oxidu dusičitého NO_2 . Stanovením emisních limitů pro elektrárny a spalovny se hlídá jejich úroveň znečištění. Množství oxidů dusíku ve výfukových plynech může být účinně sníženo pomocí reakce s amoniakem NH_3 při vysokých teplotách. Amoniak reaguje s oxidem dusnatým NO a oxidem dusičitým NO_2 za vzniku molekulárního dusíku N_2 a vodní páry H_2O . Uvolňování plynného amoniaku je řízeno orgány pro životní prostředí stanovením mezní hodnoty emisních limitů. Neúměrné dávkování amoniaku zvyšuje tvorbu solí. To vede k blokaci například výměníků tepla a následným prostojům elektráren [16].

3.1. Selektivní nekatalytická redukce

Selektivní nekatalytická redukce (SNCR) snižuje emise oxidů dusíku v konvenčních elektrárnách, které spalují biomasu, odpad a uhlí. Amoniak nebo močovina se vstříkují do ohniště kotle v místě, kde jsou spaliny v rozmezí od 1400 do 2000 °F (760 a 1090 °C), aby reagovaly s termickými oxidy dusíku. Výsledným produktem chemické reakce je molekulární dusík (N_2), oxid uhličitý (CO_2) a voda (H_2O) [17, 18].

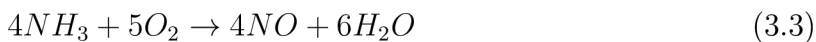
Močovina (NH_2CONH_2) a amoniak (NH_3) mají podobný průběh reakce, avšak s močovinou se snadněji manipuluje a je lépe skladovatelná [17].



Rovnice 3.1 a 3.2 ukazují stechiometrický průběh reakcí za vzniku dusíku a vody, případně oxidu uhličitého [17].

Aby byla reakce účinná, vyžaduje potřebnou reakční dobu v určitém teplotním rozsahu. Při nižších teplotách NO_x s amoniakem nereagují. Nezreagovaný amoniak (proces se nazývá **čpavkový skluz**) je nežádoucí, protože může reagovat s jinými složkami vzniklých při spalování, jako je oxid sírový (SO_3), za vzniku amonných solí [17].

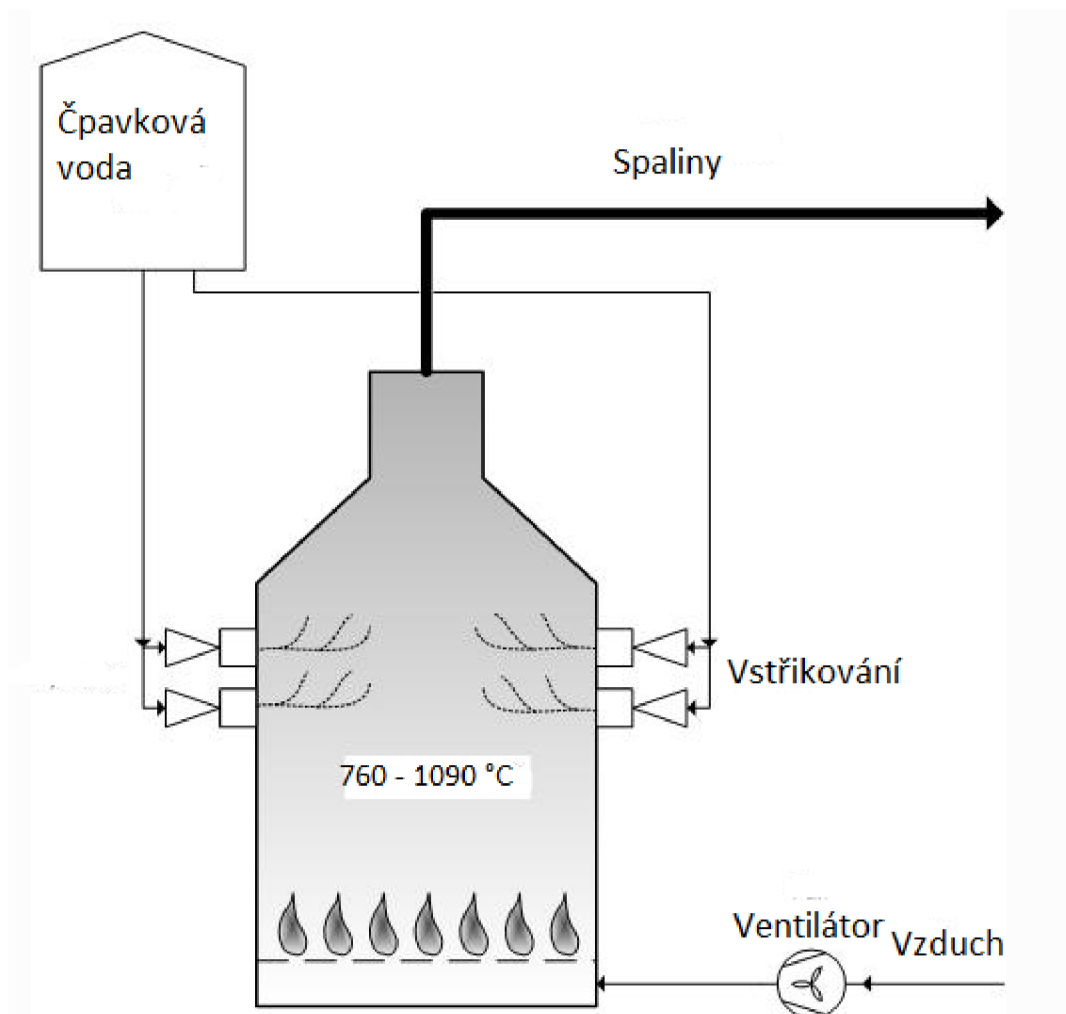
Při teplotách nad 1093 °C se čpavek rozkládá, viz rovnice 3.3, ovšem za nežádoucího vzniku NO [17].



Komplikací je nerovnoměrné rozložení koncentrací NO a čpavku v oblasti spalovací komory. Stěny mívají nižší teplotu, proto musí být více čpavku koncentrováno ve středu a méně u stěn. V negativním případě dochází ke čpavkovému skluzu [17].

Nejdůležitějšími parametry SNCR jsou:

- teplota,
- molární poměr NH_3/NO_x ,
- a doba setrvání.



Obrázek 3.1: Zjednodušené schéma principu SNCR [18].

Obrázek 3.1 znázorňuje schéma selektivní nekatalytické redukce. Účinnost SNCR je v rozmezí 40 až 70 %. Molární poměr NH_3/NO_x je v rozmezích 0,5 až 0,9. Při vyšších poměrech je nezreagovaný čpavek unášen do spalin. Optimální doba zdržení je 1 až 2 vteřiny [18].

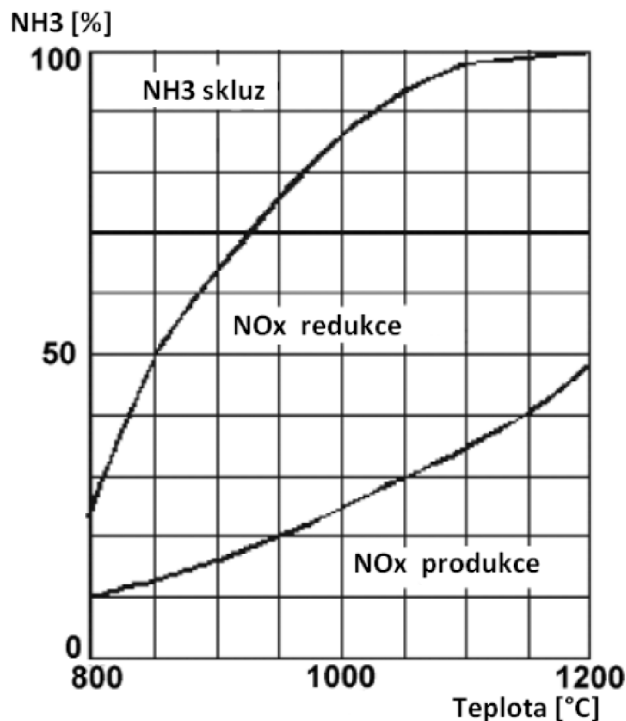
Výhody SNCR jsou:

- za ideálních podmínek je účinné snížení NO_x ,
- relativně jednoduchá instalace,
- nízké investiční náklady,
- nízká spotřeba energie a
- malá zastavěná plocha [18].

Nevýhody SNCR jsou:

- vyžadují se vysoké teploty,

- optimální reakční teplota leží v úzkém rozmezí,
- mimo optimální rozmezí se uvolňuje čpavek nebo se zvýší emise NO_x a
- další fáze systému čištění spalin by mohly být zatěžovány čpavkem [18].



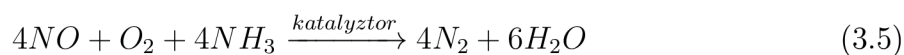
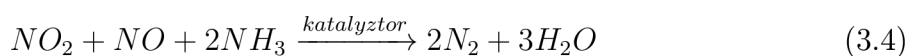
Obrázek 3.2: Graf závislosti teploty na poměru čpavku [19].

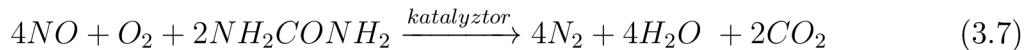
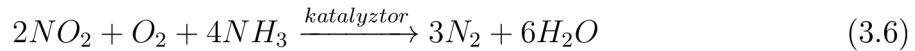
Obrázek 3.2 znázorňuje možné průběhy selektivní nekatalytické redukce.

3.2. Selektivní katalytická redukce

Selektivní katalytická redukce (SCR) je proces redukce oxidů dusíku na katalyzátoru za vzniku N_2 a H_2O . Plynné redukční činidlo (bezvodý amoniak, vodný amoniak nebo močovina) se přidává do proudu spalin a adsorbuje se na katalyzátoru. Pokud se jako redukční činidlo použije močovina, je reakčním produktem oxid uhličitý (CO_2). Komerčně selektivní katalytické redukční systémy se používají u kotlů na tuhá paliva. NO_x jsou redukovány o 70 – 95 %. SCR se v současnosti používá u dieslových motorů, jako jsou například ty, které se nacházejí na velkých lodích, dieslových lokomotivách, plynových turbínách a v automobilech [17, 19].

Redukční reakce NO_x probíhá při průschodu spalin ložem katalyzátoru. Před vstupem do katalyzátoru se amoniak nebo jiné redukční činidlo vstříkuje a mísí s plyny. Stechiometrické reakce za použití bezvodného amoniaku, vodného amoniaku a močoviny viz 3.4, 3.2, 3.6 a 3.7 [17, 19].





Optimální teplota procesu je v intervalu 320 až 500 °C. Jako katalyzátor se často používají oxidy vanadu, wolframu, molybdenu nebo jiných kovů, přičemž nosný materiál katalyzátoru je oxid titaničitý. Optimální směs v loži katalyzátoru a molární poměr $NH_3/NO_x = 1,1$ jsou nejdůležitějšími parametry procesu pro zajištění redukce. Tím se zabrání nežádoucím emisím amoniaku (čpavkovému skluzu). Životnost katalyzátoru je určena mírou eroze způsobené spalinami, deaktivacemi způsobenými otravami (NH_4HSO_4) a s rostoucím znečištěním katalyzátoru. Při poklesu teploty pod určitou úroveň je nutné zastavit vstřikování NH_3 , aby se zabránilo tvorbě síranu amonného na katalyzátoru. Přivádění spalin s vyšší teplotou vede k tepelným ztrátám na filtru [20, 19].

Pro co nejvyšší efektivitu je nutná správná distribuce amoniaku v proudu spalin a rovnoměrné rychlosti spalin skrze katalyzátor. Bez vyladění mohou SCR vykazovat neefektivní snížení emisí NO_x spolu s nadměrným čpavkovým skluzem, protože nepoužívají efektivně plochu katalyzátoru. Dalším aspektem je stanovení správného průtoku amoniaku pro všechny provozní podmínky. Průtok amoniaku je obecně řízen na základě měření NO_x odebraných z proudu spalin [17, 19].

Obecně se jednotka SCR nachází mezi ekonomizérem pece a ohříváčem vzduchu. Stejně jako u jiných aplikací SCR je významná hodnota teploty. Dalším aspektem je tvorba síranu amonného a hydrogensíranu amonného v důsledku obsahu síry v palivu. U kotlů dochází k zanášení katalyzátoru popílkem. SCR katalyzátory mají provozní životnost zhruba 16000 až 40000 hodin v uhelných elektrárnách v závislosti na složení spalin a až 80000 hodin v čistějších plynových elektrárnách [17, 19].

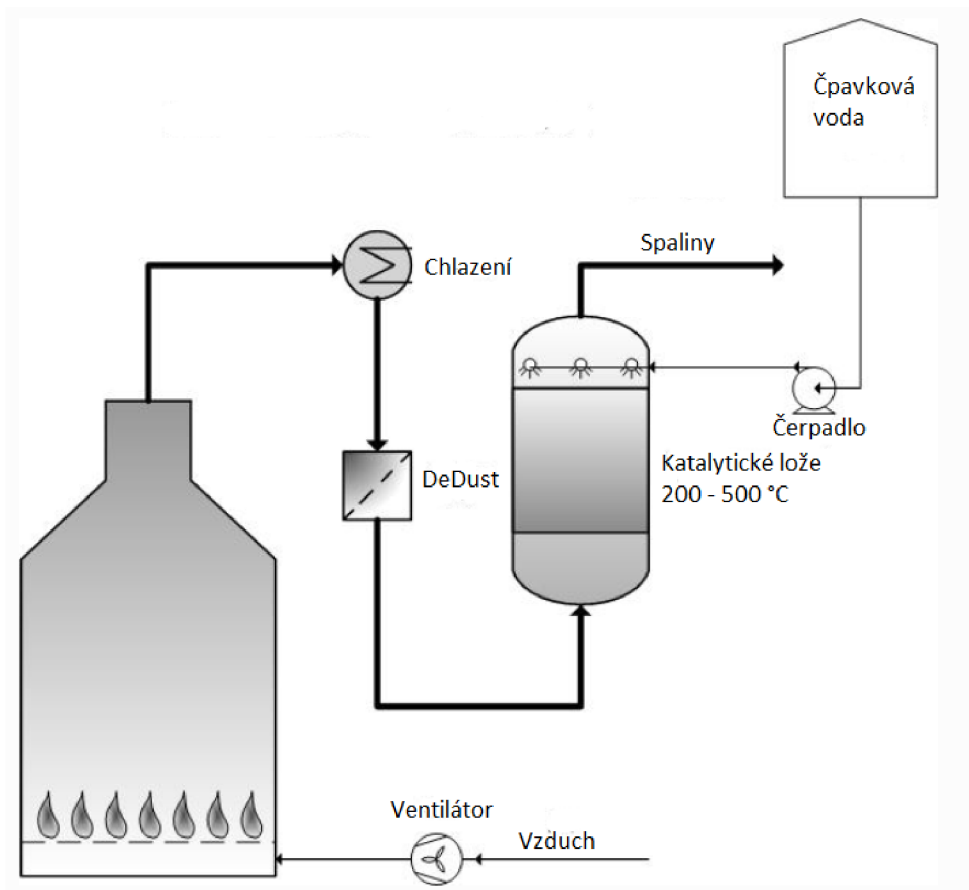
Výhody SCR jsou:

- vyšší redukce NO_x než u SNCR a
- relativně jednoduchá instalace.

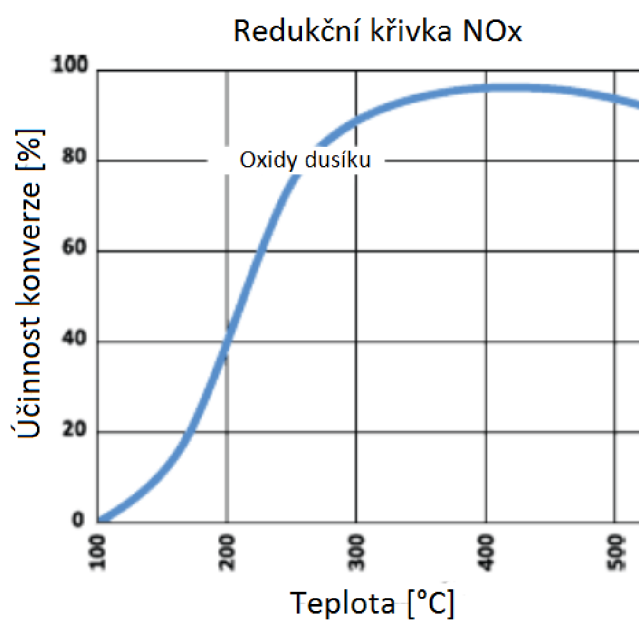
Nevýhody SCR jsou:

- pro relativně vysoký obsah SO_3 musí být proces prováděn při poměrně vysoké teplotě, aby nedošlo ke kondenzaci,
- ve vysoko prachovém zapojení jsou spalinové nanosy naneseny NH_3 ,
- vyšší cena katalyzátoru,
- možnost zablokování nebo otrávení katalyzátoru,
- při nízko prachovém zapojení je zapotřebí vyšší teploty spalin,
- katalyzátor může trpět erozí způsobenou spalinami a
- vysoké investiční náklady s porovnáním s SNCR.

Obrázek 3.4 zobrazuje průběh čištění spalin pro různé hodnoty teplot.



Obrázek 3.3: Zjednodušené schéma selektivní katalytické redukce. Převzato z [20].



Obrázek 3.4: Graf závislosti teploty na účinnosti konverze. Převzato z [21].

4. Vliv provozních podmínek na účinnost DeNO_x

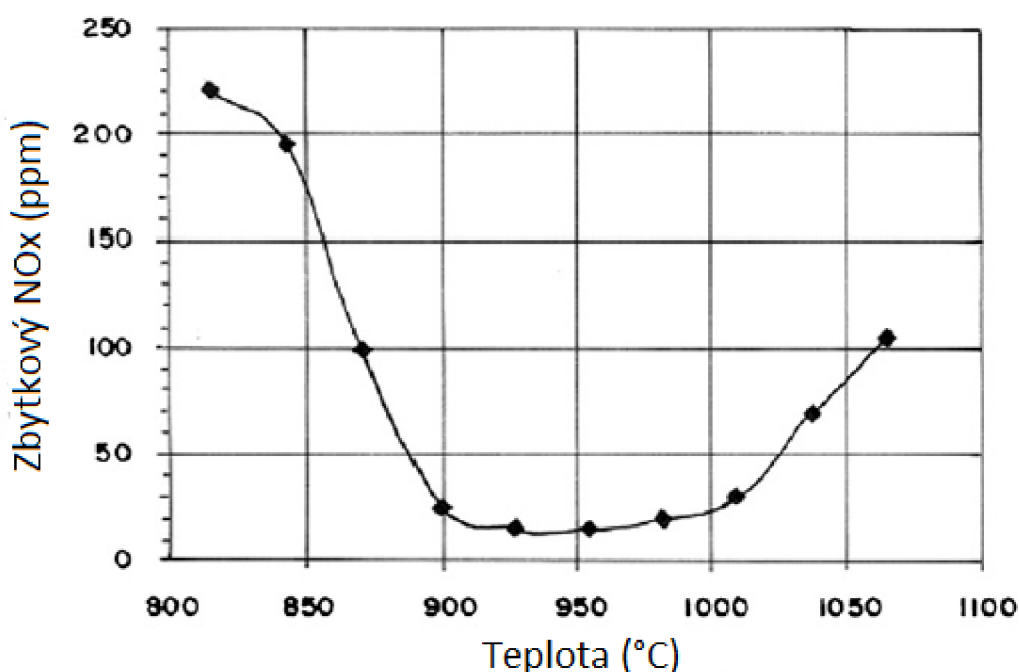
Selektivní katalytická i nekatalytická redukce je závislá na mnoha proměnných parametrech, které je nutné dodržet za určitých podmínek. Při nedodržení základních parametrů k redukci oxidů dusíku, redukční reakce neproběhne, ba naopak vzniknou nežádoucí efekty, které mohou systému uškodit. V následujících podkapitolách je popsáno několik základních provozních parametrů a jejich podmínky pro úspěšné vyčištění spalin od *NO_x*.

4.1. SNCR

Vliv teploty

Teplotní okno je jedno z nejdůležitějších parametrů, při kterém probíhá čištění *NO_x*. Jedná se o velmi úzký interval, protože teplota pod cca 800 °C probíhá velice pomalu k dosažení redukce a většina injektované čpavkové vody zůstane nezreagovaná (čpavkový skluz). Na druhou stranu při teplotách vyšších než 1200 °C má čpavek tendenci oxidovat. To má za následek tvorbu *NO* [30].

Rozsah, v němž se dosahuje významných rychlostí odstraňování *NO_x*, se mění v závislosti na mnoha proměnných. Záleží zde hlavně na složení spalin, gradientech rychlostí spalin a na samostatné geometrii systému, která ovlivňuje míšení mezi činidlem a spalinami [30].

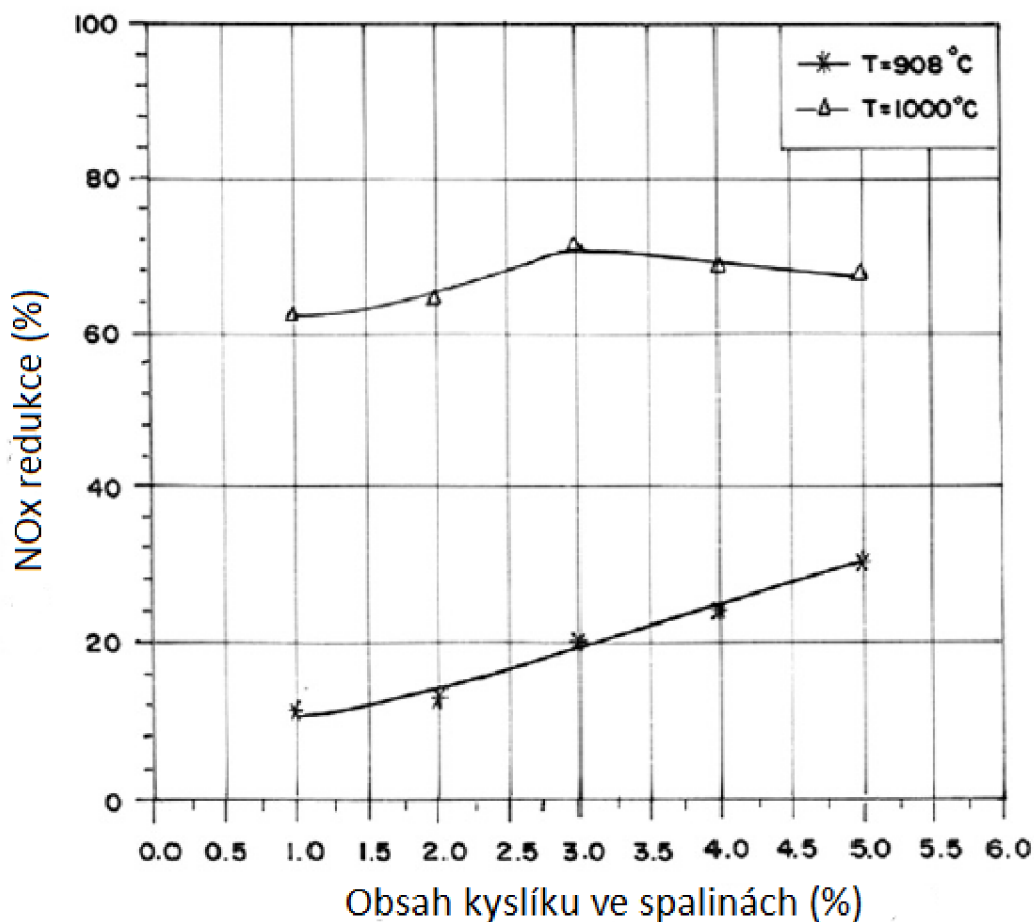


Obrázek 4.1: Teplotní rozsah SNCR za použití čpavkové vody při molárním poměru $NH_3/NO=1,5$. Převzato z [30].

Na obrázku 4.1 lze vidět optimální teplotní rozsah SNCR, který v tomto případě je kolem $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ [30]. Obdobný graf lze vidět v podkapitole 3.1 na obrázku 3.2.

Vliv kyslíku ve spalinách

Přítomnost kyslíku je důležitým parametrem pro SNCR proces. V reaktoru s pístovým tokem je redukční reakce bez přístupu kyslíku neproveditelná. Dalším zjištěním je, že při zvýšení koncentrace kyslíku ve spalinách ze 2 % na 4 % zůstala redukce na stejné účinnosti. Avšak při vyšších nadbytcích kyslíku čpavková voda byla více účinná při odstraňování NO_x . Na obrázku 4.2 je zobrazena odlišnost účinnosti redukce při různých teplotách a různých obsazích kyslíku [30].

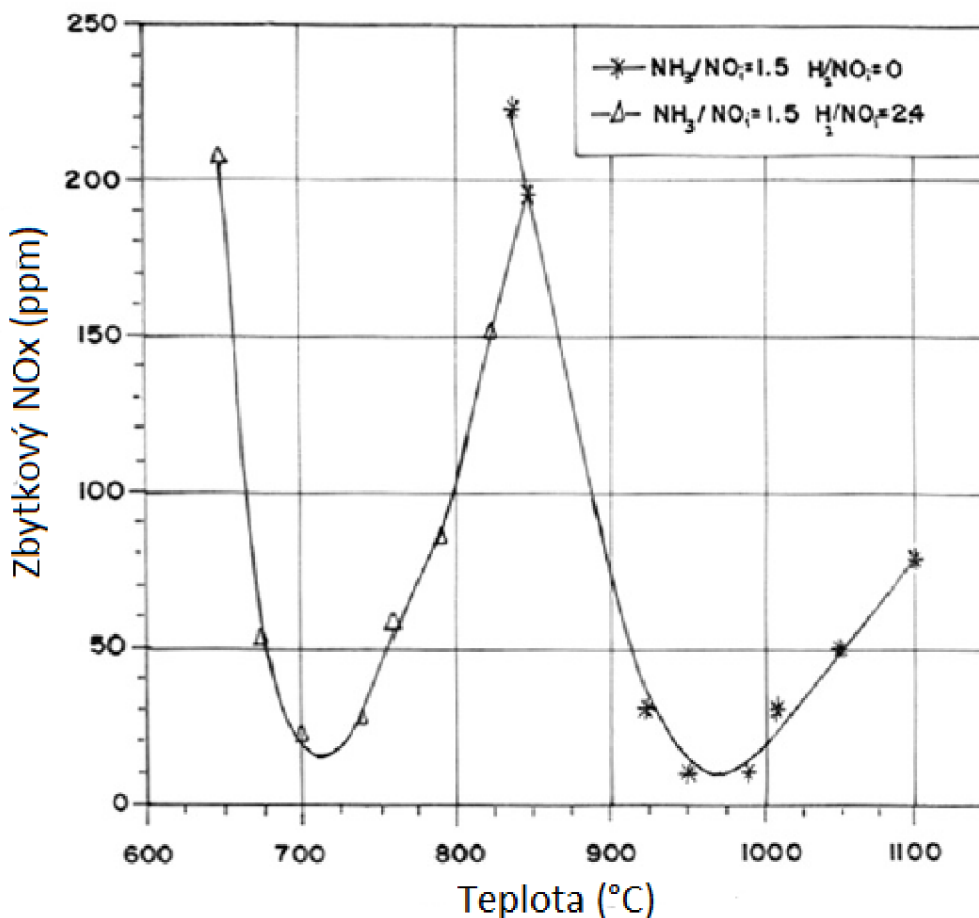


Obrázek 4.2: Efekt kyslíku obsaženého ve spalinách v teplotních oknech $908\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Převzato z [30].

Z obrázku 4.2 lze vyčíst, že při $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ účinnost redukce nezávisí na koncentraci kyslíku. Při teplotě $908\text{ }^{\circ}\text{C}$, kde je účinnost nižší, se redukce kyslíku zvyšuje s rostoucí koncentrací. Nicméně v rozsahu kyslíku, který se vyskytuje na průmyslovém kotli s práškovým palivem (3 až 4 %), odstranění NO_x není silně závislá na koncentraci kyslíku. Přidáním dalšího kyslíku se sice minimalizuje jakýkoliv čpavkový skluz, ale může také zvýšit emise NO_x [30].

Vliv aditiv

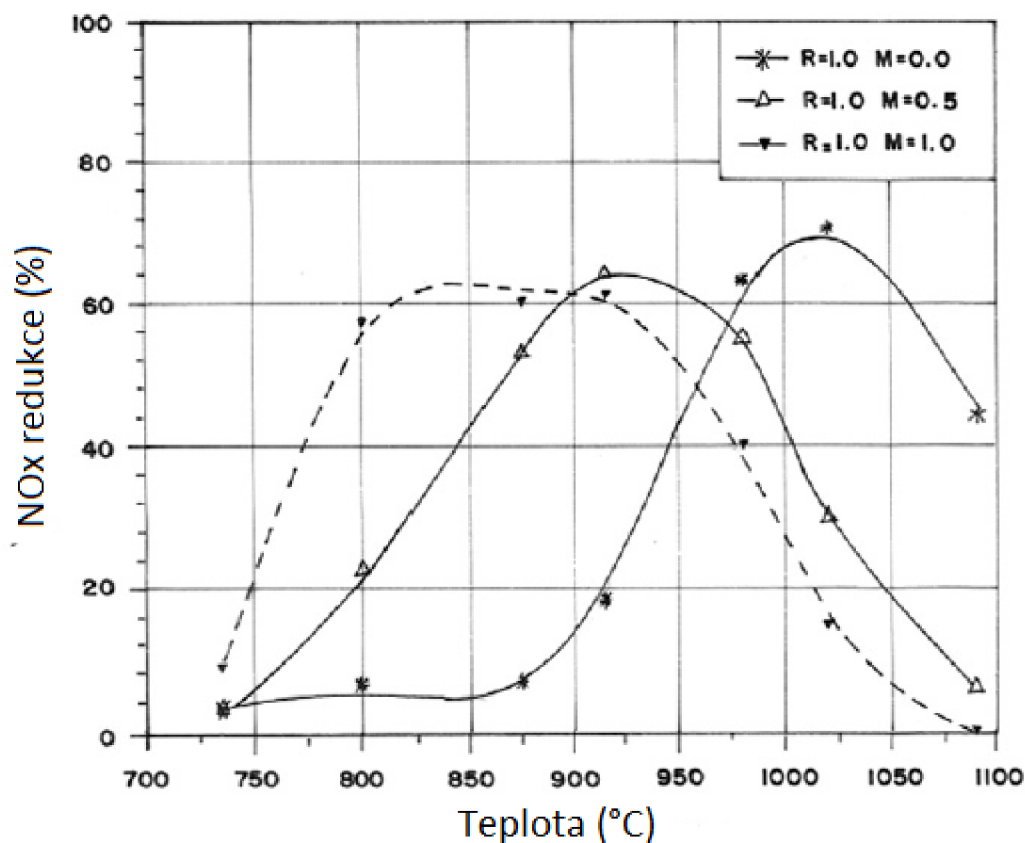
Vodík a jeho přidání do procesu umožní snížení teploty v místě promíchávání až na $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bylo dokázáno, že přidáním malého množství vodíku může zvýšit redukci NO_x a zároveň snížit NH_3 emise při teplotě nižší než optimální. Dále bylo zjištěno, že při určité teplotě a molárnímu poměru existuje optimální poměr injekce vodíku, který se zvyšuje s klesající teplotou v místě střiku. Nadbytečné množství vodíku způsobuje horší selektivitu a způsobuje oxidaci čpavku na NO , proto nejvýhodnější poměr vodíku ku čpavku by neměl překročit hodnotu 3. Na obrázku 4.3 lze vidět posun redukčního píku v závislosti na koncentraci vodíku [30].



Obrázek 4.3: Efekt přidání vodíku s čpavkem v poměru $\text{NH}_3/\text{NO}_x=1$ a $\text{H}_2/\text{NO}_x=2, 4$. Převzato z [30].

Peroxid vodíku je rozložen na OH radikály. Selektivní nekatalytická redukce je iniciována reakcí čpavku s OH . To je důvod, proč se uvádí i vliv peroxidu vodíku na SNCR. Byl zjištěn vliv peroxidu vodíku na systém $\text{NH}_3\text{-NO-O}_2$. Experiment byl prováděn na průtočném reaktoru při teplotách 500 až $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ a atmosferickém tlaku. Bylo zjištěno, že peroxid vodíku zrychlil redukci NO pomocí čpavku při teplotě $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. V nepřítomnosti kyslíku bylo dosaženo snížení emisí NO_x o více než 90 % při molárním poměru peroxidu vodíku ku NO rovno jedné. Za přítomnosti kyslíku nebo přebytku peroxidu vodíku byla redukce NO_x menší [30].

Uhlovodíky ovlivňují redukci NO_x se snižující se teplotou, při které čpavek reaguje s NO . Byl zjištěn pokles o 150 až 200 °C. Rovněž bylo zjištěno, že maximální účinnost odstraňování NO_x (tj. 75 %) nebyla aditivu silně ovlivněna. Množství etanu potřebné k dosažení maximální redukce NO_x bylo malé ve srovnání s množstvím spotřebovaného zemního plynu. To znamená, že ethan byl více účinný v podpoře redukce NO_x čpavkem než zemním plynem. Článek [30] uvádí, že přidavek uhlovodíků způsobil posun teploty teplotního okna směrem dolů a mírné snížení stupně redukce v závislosti na koncentraci aditiv. Na obrázku 4.4 lze vidět vliv odstraňování NO_x při různých molárních poměrech [30].



Obrázek 4.4: Efekt přidání methanu s čpavkem v poměru R (NH_3/NO)=1 a M (CH_4/NO)=0.5 a 1. Převzato z [30].

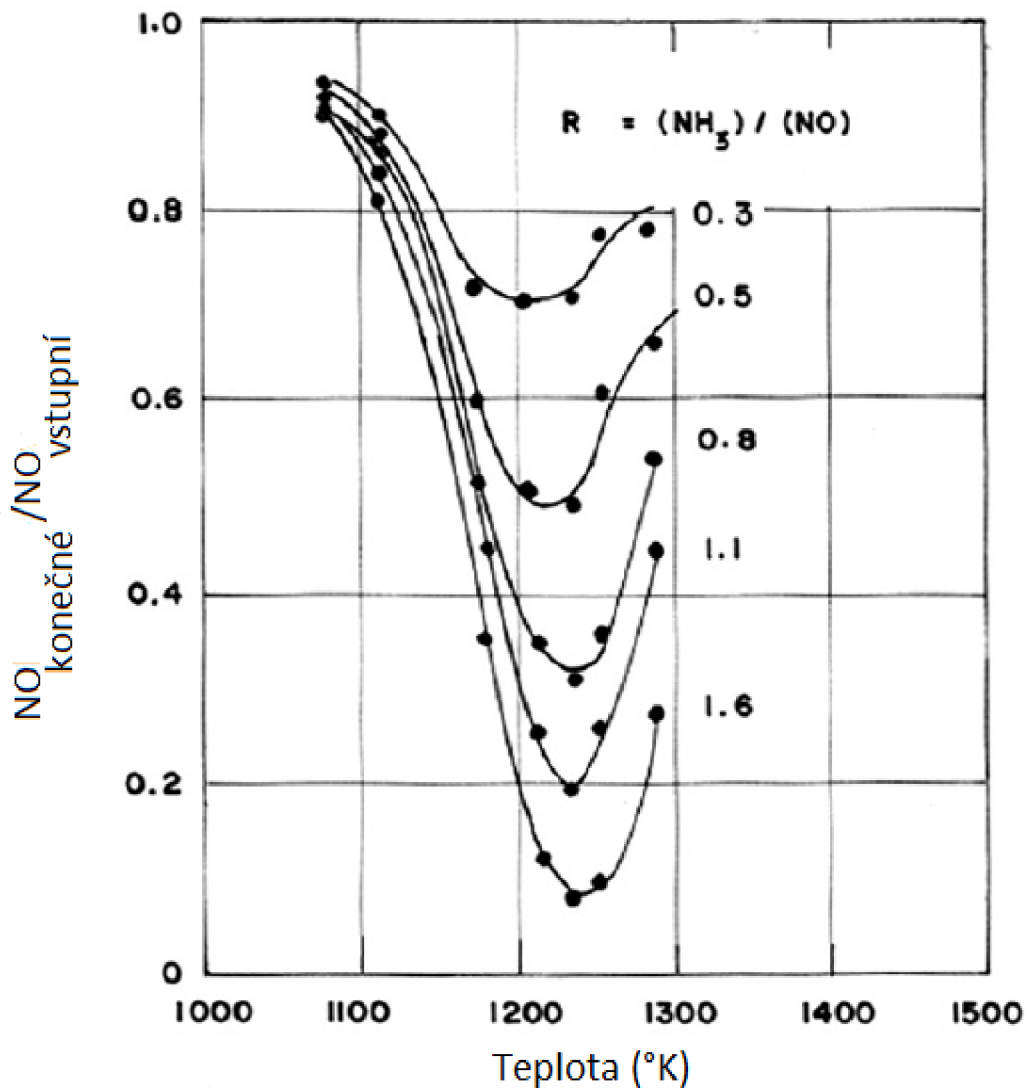
Oxid uhelnatý a jeho vliv na redukci NO_x již není tak významný, jako předchozí aditiva. Pokles reakční teploty je pouze o 50 °C. Oxid uhelnatý snižuje množství nezreagovaného čpavku, který je přítomen v reakci. V systému NH_3-NO-O_2 zvyšuje reaktivitu. Na druhou stranu se snižuje selektivita. Při vhodné reakční době zdržení je rychlost reakce je vyšší [30].

Vliv molárního poměru čpavku a oxidů dusíku

Molární poměr ve většině zkoušek je definován jako poměr počtu molů vstřikovaného čpavku vůči molům počátečního NO_x přítomného ve spalinách. Podle [30] je dokázáno, že nejvyšší redukce NO ve spalovacím reaktoru je v poměru $NH_3/NO = 1,6$. Závislosti poměru NH_3/NO a teploty na celkové účinnosti lze vidět na obrázku 4.5. Zvýšením

poměru na hodnotu 3 se snížily emise NO_x o více než 90 %. Další studie prokázaly, že při pevném ekvivalentním poměru se optimální redukční teplota zvyšuje s rostoucím molárním poměrem. Rozsah optimální redukční teploty se pohyboval od $875\text{ }^\circ\text{C}$ do hodnot vyšších než $975\text{ }^\circ\text{C}$ [30].

Výsledky injekce NH_3 ukázaly, že zvýšení molárního poměru významně nezmění optimální redukční teplotu, ale rozšíří teplotní okno a zvýší maximální stupeň redukce. V [30] dokázali, že u poměru rovno 1 bylo snížení o 65 % během 75 ms při hladině 4 % O_2 . Za stejných podmínek se redukce zvýšila na 85 až 90 % při poměru rovno 2,5. Nicméně jejich experimenty v poměrech až do 10 ukázaly, že jakékoliv zvýšení NH_3/NO nad 2,5 má jen malý účinek na snížení NO_x [30].



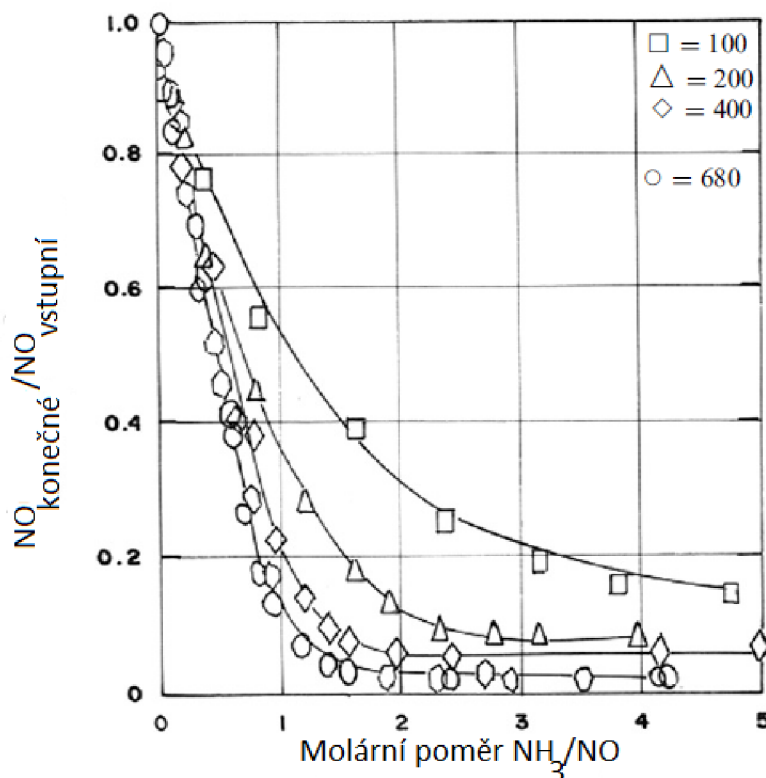
Obrázek 4.5: Efekt molárního poměru a teploty na účinnosti ($O_2 = 4\text{ } \%, NO_x = 300\text{ ppm}$). Převzato z [30].

Vliv síry

Uhlí nebo oleje používané v pecích, kotlích a jiných hořácích obsahují malé množství síry. Ve většině případů je poměrně drahé a technicky obtížné odstranit síru před spalováním paliva. Běžnou praxí je tedy spalovat palivo, které ještě obsahuje část původní síry. Při spalování se síra objevuje ve spalovacím plynu hlavně jako SO_2 , ale jsou zde také stopy SO_3 , obvykle 1-2 % z celkové síry. Ačkoli se v [30] objevuje kontroverze, zdá se, že část SO_3 pochází přímo z plamene a některé jsou produkovány oxidací SO_2 na trubkách výměníku tepla. Experimenty dokázaly, že došlo ke změně teplotní závislosti procesu redukce NO_x při přítomnosti produktů spalování síry. Rozsah redukce NO_x se významně nezměnil, ale optimální teplota pro snížení se posunula na vyšší hodnoty [30].

Vliv vstupní koncentrace oxidů dusíku ve spalinách

Účinnost SNCR NO_x je malá při nízké počáteční koncentraci NO_x . Podle experimentu s počáteční hladinou NO_x menší než 400 ppm se vstříkovaný NH_3 stává méně účinným jako redukční činidlo při daném molárním poměru. Malý vliv na účinnost má koncentrace NO_x větší než 400 ppm. Toto snížení účinnosti SNCR při nízké počáteční koncentraci NO_x zabraňuje dosažení velmi nízkého (tj. pod 100 ppm) NO_x . Obrázek 4.6 popisuje tuto závislost [30].



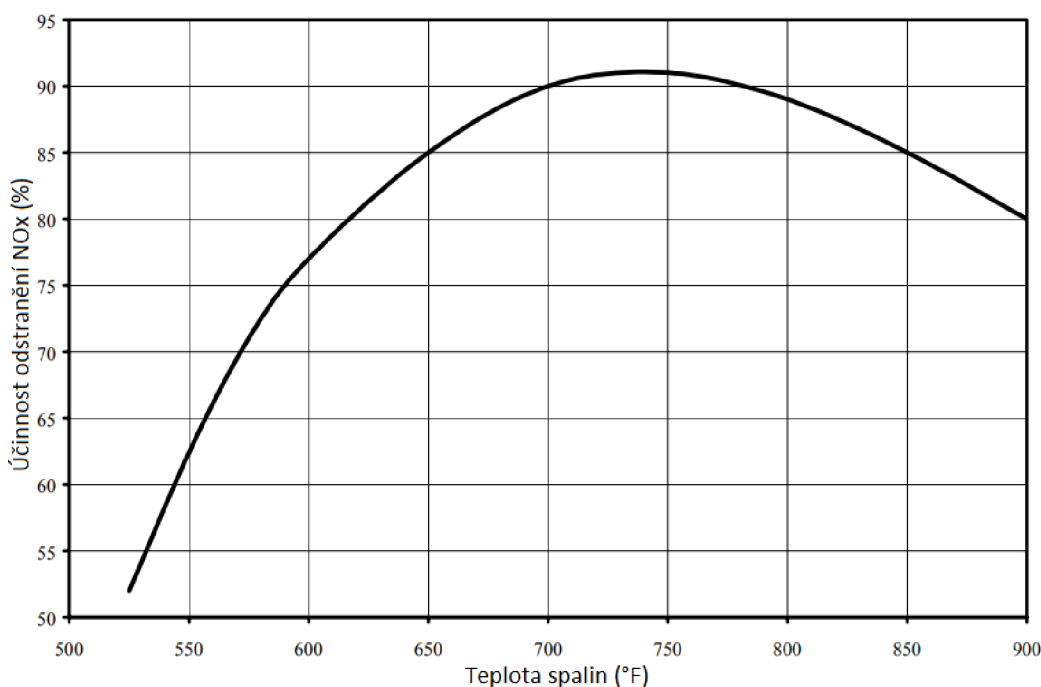
Obrázek 4.6: Efekt vstupních NO_x koncentrací při 963 °C a 2 % O_2 , NO (ppm). Převzato z [30].

4.2. SCR

Vliv teploty

Redukční reakce NO_x je účinná pouze v určitém teplotním rozmezí. Použití katalyzátoru v procesu SCR snižuje teplotní rozsah potřebný pro maximalizaci redukce NO_x . Při teplotách pod stanoveným rozmezím kinetika reakční směsi klesá a amoniak prochází skrze katalyzátor (skluz amoniaku). Při teplotách nad stanoveným rozmezím vzniká oxid dusný (N_2O) a dochází k deaktivaci katalyzátoru [1].

V systému SCR optimální teplota závisí, jak na typu použitého katalyzátoru, tak i na složení spalin. U většiny komerčních katalyzátorů jsou optimální teploty v rozmezí od $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $427\text{ }^{\circ}\text{C}$. Obrázek 4.7 znázorňuje efektivitu odstraňování NO_x jako funkci teploty. Obrázek ukazuje, že rychlost odstraňování NO_x se zvyšuje s teplotou až do maxima mezi $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jak teplota stoupá nad $750\text{ }^{\circ}\text{F}$, začne se snižovat reakční rychlost a výsledná účinnost odstraňování NO_x klesá [1]. Obdobný graf lze vidět v kapitole 3.2.

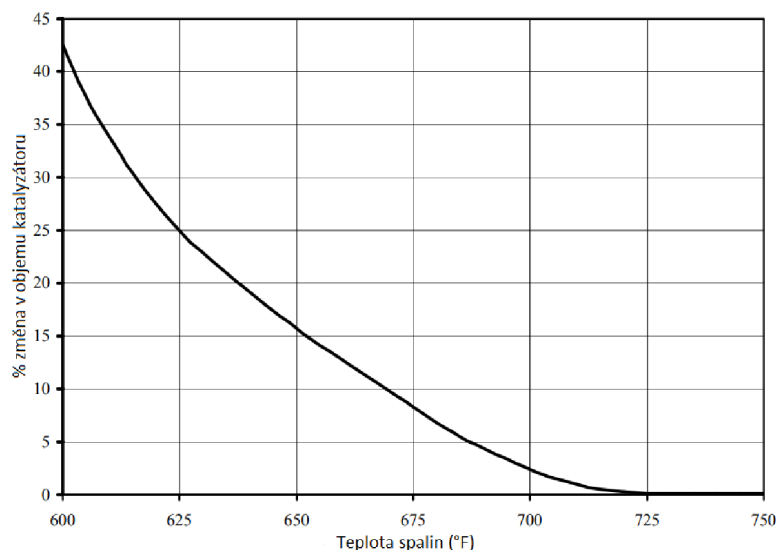


Obrázek 4.7: Účinnost odstranění NO_x v závislosti na teplotě. Převzato z [1].

Když se teplota spalin blíží optimálním hodnotám, reakční rychlost se zvyšuje a je dosaženo stejné účinnosti redukce NO_x . Obrázek 4.8 ukazuje změnu požadovaného objemu katalyzátoru oproti teplotě. Při požadovaném objemu katalyzátoru se přibližně 40 % sníží, protože teplota spalin vzroste z $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ na optimální rozmezí $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Toto snížení objemu katalyzátoru také vede k významnému snížení celkových nákladů pro systém SCR [1].

Vztahy mezi teplotou spalin, objemem katalyzátoru a odstraněním NO_x jsou komplikované funkce. Fyzikální a chemické vlastnosti každého katalyzátoru jsou optimalizovány pro různé provozní podmínky. Každý výrobce katalyzátoru může uvádět jiné

teplotní rozsahy pro stejný objem katalyzátoru. Výběr katalyzátoru je proto rozhodující pro provoz a výkon systému SCR [1].



Obrázek 4.8: Změna objemu katalyzátoru v závislosti na teplotě. Převzato z [1].

Existuje několik možností pro umístění reaktoru SCR. Teplota spaliny v každém z těchto míst je odlišná. Ve většině případů se instaluje reaktor za proud ekonomizéru a před přehříváč vzduchu, kde jsou spaliny na vhodné teplotě pro katalyzátory na bázi oxidu kovu. Pro reaktory umístěné za přehříváčem vzduchu je zapotřebí ohřívání spaliny. Ohřev výrazně zvyšuje provozní náklady SCR [1].

Doba zdržení a prostorová rychlost

Doba zdržení je vyjadřuje, za jak dlouho reaktanty projdou reaktorem. Vyšší doby zdržení obvykle vedou k vyšší míře odstraňování NOx . Teplota ovlivňuje požadovanou dobu zdržení. Požadovaná doba klesá s optimalizací teploty. Doba se často vyjádřena jako prostorová rychlost. Prostorová rychlost reaktoru se experimentálně stanoví z naměřeného průtoku spaliny ku povrchového objemu katalyzátoru. Účinnost odstraňování NOx se zvyšuje s klesající prostorovou rychlostí, tj. zvyšujícím se objemem katalyzátoru, pro daný průtok spaliny [1].

Optimální doba zdržení pro systém SCR je funkcí počtu pórů aktivního katalyzátoru a rychlosti průtoku spaliny. Zvýšení specifického povrchu katalyzátoru se zvyšuje redukce NOx pro daný průtok spaliny. Toho lze dosáhnout buď zvýšením objemu katalyzátoru, což zvyšuje velikost reaktoru, nebo zvýšením počtu pórů katalyzátoru, což obecně zvyšuje náklady na katalyzátor [1].

Stupeň promísení

Aby byl zajištěn dostatečný kontakt mezi reakčními látkami, musí být činidlo rozptýleno v celém objemu spaliny. Míchání se provádí vstřikovacím systémem, který vstřikuje stlačený plynný amoniak do spaliny. Injekční systém řídí úhel stříkání, rychlost a směr vstřikovaného činidla. Některé systémy vstřikují amoniak s nosnou tekutinou, jako je

pára nebo vzduch, aby se zvýšila penetrace do spalín. Vstřikovací systémy jsou specifické pro jednotlivé aplikace [1].

Před vstupem do reaktoru SCR dochází k míchání spalín a amoniaku. Není-li stupeň promísení dostatečný, je redukce NOx neúčinná. Míchání lze zlepšit například:

- instalací statických směšovačů před reaktorem,
- zvýšením energie přiváděnou do vstřikovaných kapalin,
- zvýšením počtu vstřikovačů nebo
- úpravou návrhu trysky pro zlepšení distribuce činidla [1].

Aktuální stechiometrický poměr

Skutečný stechiometrický poměr (počet molů činidla vstřikovaného na jeden mol nekontrolovaného NOx) definuje množství činidla potřebného k dosažení požadované úrovně redukce NOx . Podle rovnice 3.5 je teoretický stechiometrický poměr pro redukci NH_3/NO roven 1. Tento předpoklad lineárního vztahu je použitelný až do hodnoty redukce 85 % NOx . Nad 85 % je účinnost odstraňování konstantní a pro další odstraňování NOx je zapotřebí více než teoretické množství amoniaku. To je způsobeno podílem NOx , který je ve formě NO_2 spíše než NO a omezením reakční rychlosti. SCR systémy obvykle používají stechiometrický poměr 1,05 molů čpavku na 1 mol NOx . Vzhledem k tomu, že investiční a provozní náklady závisí na množství spotřebovaného činidla, je skutečný stechiometrický poměr důležitým konstrukčním parametrem určeným konstruktérem SCR [1].

Nekontrovaná koncentrace NOx

Koncentrace reakčních složek ovlivňuje reakční rychlost redukce NOx . Obecně platí, že vyšší koncentrace nekontrolovaných vstupních NOx vedou k vyšší efektivitě odstraňování NOx v důsledku kinetiky reakce. Úroveň NOx vyšší než 150 ppm nevede ke zvýšení výkonu. Nízké průtoky NOx vedou ke snížení účinnosti redukce NOx , protože reakční rychlosti jsou pomalejší, zejména u poslední vrstvy katalyzátoru. Obecně platí, že SCR je lepší než SNCR na zdrojích s nízkými nekontrolovanými úrovněmi NOx , jako jsou kotle na zemní plyn [1].

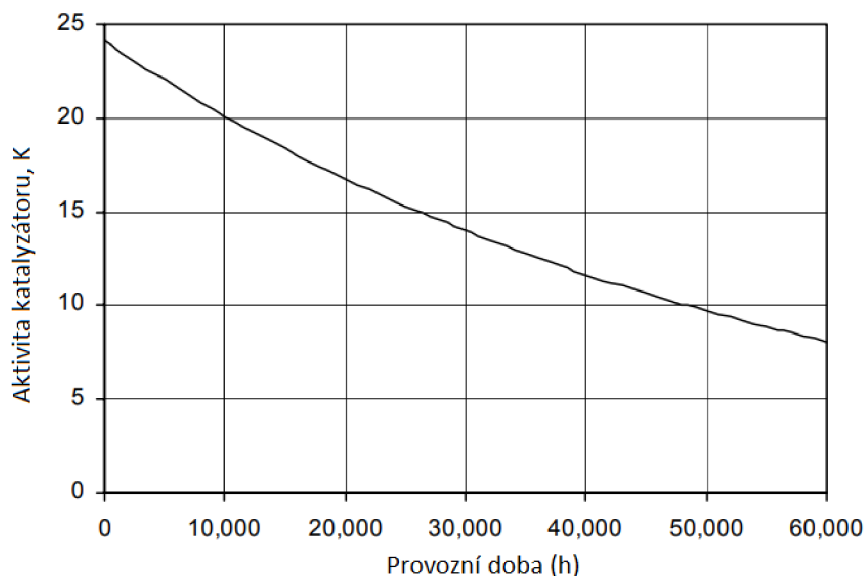
Aktivita katalyzátoru

Aktivita katalyzátoru je měřítkem toho, kolik procent katalyzátoru zrychluje reakční rychlost. Vyšší aktivita katalyzátoru vede k rychlejší reakční rychlosti a většímu odstranění NOx . Aktivita katalyzátoru je funkcí mnoha proměnných, včetně složení a struktury katalyzátoru, rychlosti difúze, rychlosti přenosu hmoty, teploty plynu a složení plynu. Jak katalytická aktivita klesá, klesá i redukční rychlost. To vede k nižší efektivitě redukce NOx a vyšší úrovni skluzu amoniaku [1].

Rovnice 4.1 popisuje deaktivaci aktivity katalyzátoru K na čase.

$$K = K_0 e^{(1/\tau)} \quad (4.1)$$

Kde K_0 je původní aktivita katalyzátoru a τ je doba životnosti katalyzátoru. Obrázek 4.9 ukazuje typickou křivku deaktivace katalyzátoru založenou na rovnici 4.1. Když aktivita katalyzátoru klesá, efektivita odstraňování NOx je obvykle udržována konstantním vstřikováním amoniaku, čímž se zvyšuje amoniakální skluz. Při dosažení maximálního povolené hladiny amoniaku musí být instalován nový katalyzátor [1].



Obrázek 4.9: Typická deaktivace katalyzátoru dle rovnice 4.1, kde $K_0 = 24.12$ a $\tau = 55,000$. Převzato z [1].

Selektivita katalytické reakce

Každý katalyzátor má různé selektivní vlastnosti chemické reakce. Katalyzátory obecně podporují tvorbu dvou nežádoucích sloučenin, oxidu sírového (SO_3) a oxidu dusného (N_2O). SO_3 je tvořen oxidací SO_2 na SO_3 . SO_3 reaguje s amoniakem ve spalinách za vzniku síranu amonného. Soli způsobí deaktivaci a usnutí katalyzátorů [1].

Tlaková ztráta

Tlak spalin se snižuje, protože spaliny proudí napříč katalyzátorem. Tlaková ztráta závisí na délce a konfiguraci katalyzátoru. Usazování popílku a jiných částic na katalyzátoru v průběhu času zvyšuje tlakový pokles napříč katalyzátorem. Tlak spalin lze zvýšit instalací nových ventilátorů nebo modernizací stávajících ventilátorů. Aby se snížila tlaková ztráta v katalyzátoru, musí se potrubí reaktoru SCR expandovat. Poté mohou být instalovány průtokové usměrňovače a otočné lopatky [1].

Rozteč katalyzátoru

Rozteč katalyzátoru je termín používaný ve spojení s katalyzátorem voštinových a kovových desek a ovlivňuje rychlost spalin v intersticiálních prostorech. Pro daný průtok bude mít širší rozteč nižší rychlost spalin. Vhodná rozteč katalyzátoru je důležitá, aby se

zajistilo, že se popel nebude ukládat a ucpávat katalytické póry. Zanesení katalyzátoru snižuje efektivní plochu. Dochází ke snížení počtu aktivních míst, která jsou k dispozici pro redukci NOx [1].

Deaktivace katalyzátoru

Katalyzátory ztrácejí aktivitu z různých důvodů. Primární mechanismy pro deaktivaci katalyzátoru a ztrátu povrchu jsou diskutovány níže [1].

Otrava - Některé složky paliva, které se uvolňují během spalování, působí jako katalyzátorové jedy. Katalytické jedy jsou oxid vápenatý a oxid hořečnatý, draslík, sodík, arsen, chlor, fluor a olovo. Tyto složky deaktivují katalyzátor tak, že difundují do míst aktivních pórů. Tyto změny jsou nevratné. Otravy představují hlavní příčinu deaktivace katalyzátoru [1].

Tepelné slinování - Vysoká teplota spalin v reaktoru způsobuje slinování. Ztráta aktivity katalyzátoru způsobená změnou struktury pórů katalyzátoru je trvalá. Tepelné slinování může nastat při teplotách až $232\text{ }^{\circ}C$. Množství tepelného slinování závisí na složení a struktuře katalyzátoru. Novější katalyzátorové materiály jsou méně citlivé na tepelné slinování, což zvyšuje jejich životnost [1].

Zaslepení, znečištění, zanášení - Sířany amoniaku, síry, popílku a jiných částic ve spalinách způsobují zaslepení, znečištění nebo zanášení katalyzátoru. Částice se ukládají na povrchu a v místech aktivního póru katalyzátoru. Výsledkem je snížení počtu pórů, která jsou k dispozici pro snížení emisí NOx a zvýšení ztráty tlaku spalin v katalyzátoru [1].

Eroze - Pohyb částic a vysoké rychlosti intersticiálního plynu erodují materiál katalyzátoru. Katalyzátory s tvrdými předními hranami nebo zvýšená pevnost konstrukce jsou méně náchylné k erozi. Zvýšení pevnosti katalyzátoru při vytvrzování však snižuje počet aktivních pórů [1].

Stárnutí - Stárnutí katalyzátoru je způsobena změnou fyzikálních a chemických vlastností pórů, ke kterým dochází v průběhu času [1].

5. Typy katalyzátorů

Tato kapitola je zaměřena na katalyzátory pro SCR. Tyto katalyzátory jsou popsány a rozebrány do detailů v jednotlivých podkapitolách.

Katalytické filtry

Katalytické filtry pro SCR se dělí do hlavních tří skupin, a to:

- voštiny,
- sypané lože a
- rukávcový látkový nebo keramický filtr.

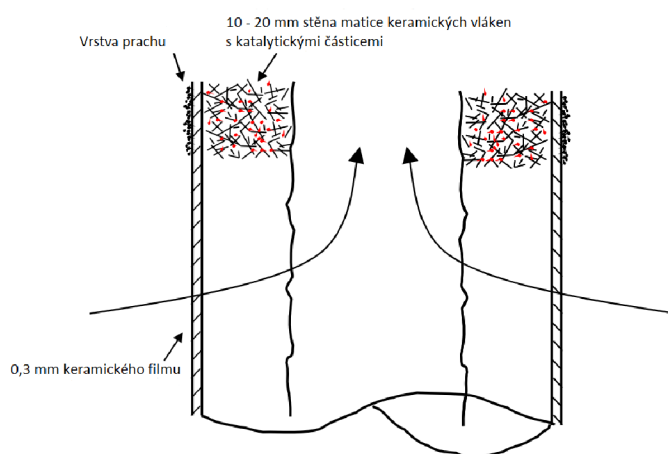
Pro případ čištění oxidů dusíku se využívají voštiny nebo sypaná lože. Rukávcový filtr se spíše používá pro zachycení dioxinů a furanů, avšak najde i malé uplatnění pro DeNOx [22].

Katalyticky aktivní keramický prachový filtr

Částice katalyzátoru jsou mikroporézní a vzhledem k jejich malé velikosti, katalyzují v plynné fázi bez difúzního omezení (tj. téměř 100 % využití vnitřního objemu katalyzátoru), na rozdíl od obvyklých peletových nebo monolitických katalyzátorů. V průmyslových závodech běžné typy katalyzátorů pracují s 5-15 % účinností a ještě nižším využitím katalyzátoru při ničení dioxinů (polychlorované dibenzo-p-dioxiny) a furanů (dibenzofurany). Složky V a Ti katalyzátoru jsou rovnoměrně rozděleny po stěně v požadovaném atomovém poměru pro optimální katalytickou aktivitu [23].

V/Ti katalyzátory jsou nejlepší pro DeNOx a DeDiox aplikace. Další katalytické formulace vyvinuté pro vestavbu keramicky aktivních prachových filtrů jsou aktivnější při nižších teplotách, ale méně vhodné pro DeNOx procesy [23].

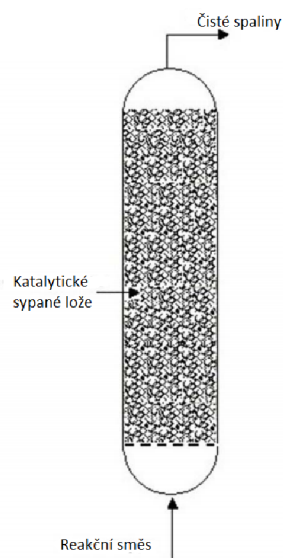
Na obrázku 5.1 lze vidět řez rukávcovým filtrem na zachytávání prachových částic a zároveň DeNOx a DeDiox procesů [23].



Obrázek 5.1: Schématický řez prachovým filtrem [23].

Sypané lože

Sypané lože je systém náhodně uspořádaných částic viz obr 5.3, které jsou obtékány reakční směsí. Schéma reaktoru s pevným ložem je na obrázku 5.2. Katalytické reaktory s pevným ložem nacházejí široké uplatnění v chemickém průmyslu. Několik vysoce exotermických procesů, jako je oxidace ethylenu, naftalenu, syntézy vinylacetátu a hydrogenační reakce, se provádějí v reaktorech s pevným ložem. V závislosti na požadavcích se obvykle používají tři hlavní typy konfigurací reaktoru, a to adiabatický trubkový reaktor, izotermický neadiabatický trubkový reaktor a reaktory s pevným ložem. Ovšem pro případy čištění NO_x se využívají převážně reaktory se sypaným ložem [24].



Obrázek 5.2: Schéma reaktoru se sypaným ložem. Převzato z[25].



Obrázek 5.3: Typy výplní sypaných loží. Převzato z [24].

Voštiny

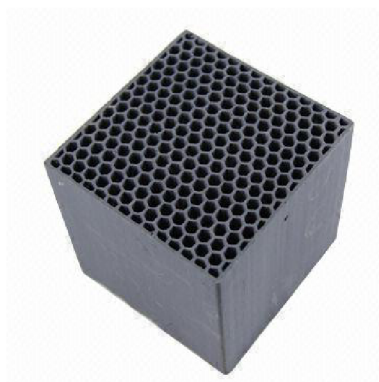
Voštinový filtr obsahuje velké množství pórů, procházejících podél axiálního směru filtru s voštinovým pláštěm. Když spaliny prochází filtrem, stěny buněk zachycují jemné částice. Tím k odstranění škodlivých složek ze spalin. Voštinový filtr, který je vyroben ze slinutého porézního karbidu křemíku, je vystaven tepelným nárazům. Větší filtry proto

mohou prasknout. Nově navržená technologie výroby velké keramické filtrační sestavy se skládá z několika malých filtrů, aby se zabránilo prasknutí katalyzátoru [26].

Výroba voštiny se provede tak, že se nejprve keramická surovina vytlačuje kontinuálně z formy extrudéru a vytvoří podlouhlý čtvercově tvarovaný výrobek. Poté, co je voštinový filtr rozřezán na kusy o stejné délce, jsou kusy spékány za vzniku filtru. Po procesu spékání je několik filtrů spojeno a integrováno přilepením vnějších povrchů filtrů navzájem keramickou těsnicí vrstvou o tloušťce 4 až 5 mm. Tím je sestava keramického filtru kompletní [26].

Výhody voštin jsou:

- vysoká pórovitost díry na stěně s vysokou porézností, dobrá likvidita a rovnoměrné rozložení,
- vysoká odolnost proti teplotám, odolnost proti chemické korozi, odolnost proti tepelnému rázu,
- tlaková ztráta je malá,
- vysoká filtrační účinnost, schopná přizpůsobit se všem druhům regenerace a
- nízký koeficient tepelné roztažnosti [27].



Obrázek 5.4: "Honeycomb" katalytický filtr [28].

Na obrázku 5.4 je běžně používaný katalytický filtr typu "honeycomb" (podoba s včelími plástvemi).

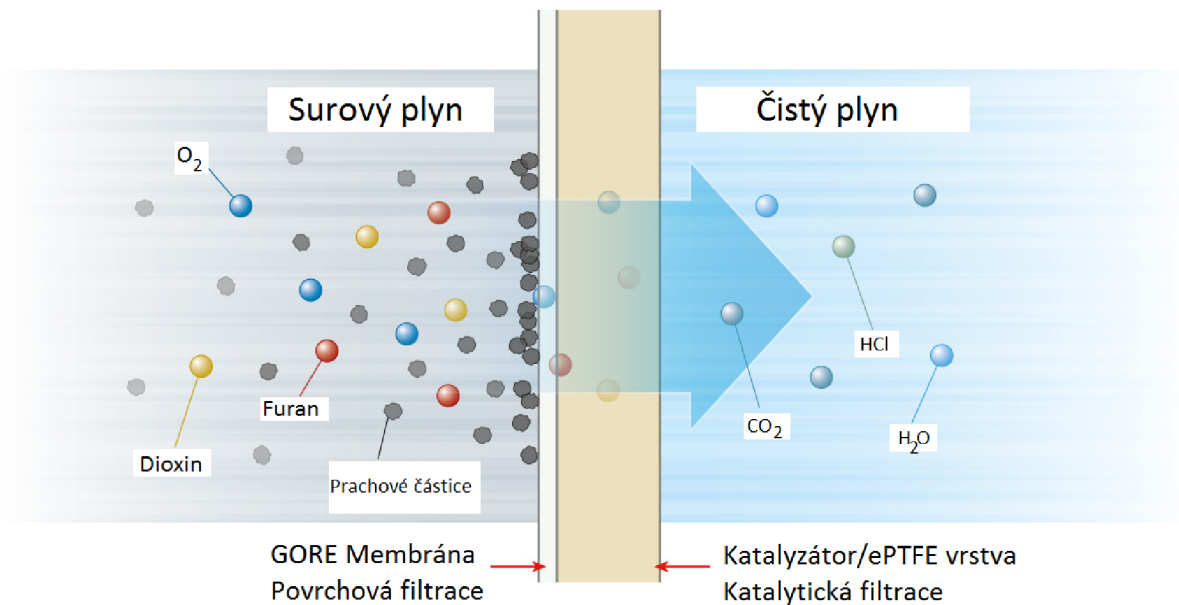
Látkový rukávcový filtr

Výrobce rukávcových látkových filtrů GORE REMEDIA vyvinul spolehlivý způsob čištění dioxinů a furanů. Výhody oproti vstřikovacím systémům a dalším technologiím pro řízení dioxinů jsou například:

- ničení plynných dioxinů,
- nižší celkové náklady,
- není zapotřebí pořizovat nová zařízení,

- zajišťuje neprostupnost prachových částic a
- redukuje korozi [29].

Rukávcové filtry GORE REMEDIA se skládají z membrány (vyrobené z expandovaného polytetrafluorethylenu - ePTFE), laminované na katalyzátor. Membrána zachycuje jemné částice na povrchu filtru. Jak je filtr vyčištěn, pevné látky se uvolňují z povrchu a shromažďují se v dolní části násypky. Plynné dioxiny a furany procházejí membránou do katalyzátorové vrstvy. Katalyzátor okamžitě reaguje s dioxinovými a furanovými molekulami, aby je přeměnil na zanedbatelné množství CO_2 , H_2O a HCl viz obrázek 5.5 [29].



Obrázek 5.5: Kombinace povrchové a katalytické filtrace. Převzato z [29].

6. Matematický model reaktoru

Matematický model je popis systému, který používá matematické pojmy a funkce. Proces vývoje matematického modelu se nazývá matematické modelování. Matematické modely se používají v přírodních vědách, inženýrských oborech a v sociálních vědách. Fyzici, matematici, inženýři, statistici, analytici operačního výzkumu a ekonomové používají nejrozsáhlejší matematické modely. Model může vysvětlit systém a studovat účinky různých komponent a predikovat chování [31].

Matematické modely se obvykle skládají ze vztahů a proměnných parametrů. Vztahy mohou být popsány operátory, jako jsou algebraické operátory, funkcemi, diferenciálními operátory atd. Proměnné jsou abstrakcemi systémových parametrů, které lze kvantifikovat. Pro matematické modely je možné podle jejich struktury použít několik klasifikačních kritérií [31].

- **Lineární vs. nelineární** - Pokud všechny operátory v matematickém modelu vykazují linearitu, výsledný matematický model je definován jako lineární. Model je jinak považován za nelineární. Pokud je jedna nebo více objektivních funkcí nebo omezení reprezentováno nelineární rovnicí, je model známý jako nelineární model [31].
- **Statický vs. dynamický** - Dynamický model představuje změny závislé na čase ve stavu systému, zatímco statický (ustálený) model vypočítává systém v rovnováze. Dynamické modely jsou typicky reprezentovány diferenciálními rovnicemi nebo rozdílovými rovnicemi [31].
- **Explicitní vs. implicitní** - Pokud jsou známy všechny vstupní parametry celkového modelu a výstupní parametry mohou být vypočítány konečnou sérií výpočtů, model je explicitní. Pokud jsou známé výstupní a vstupní parametry, řešení se provádí iteračním postupem. V takovém případě je model považován za implicitní [31].

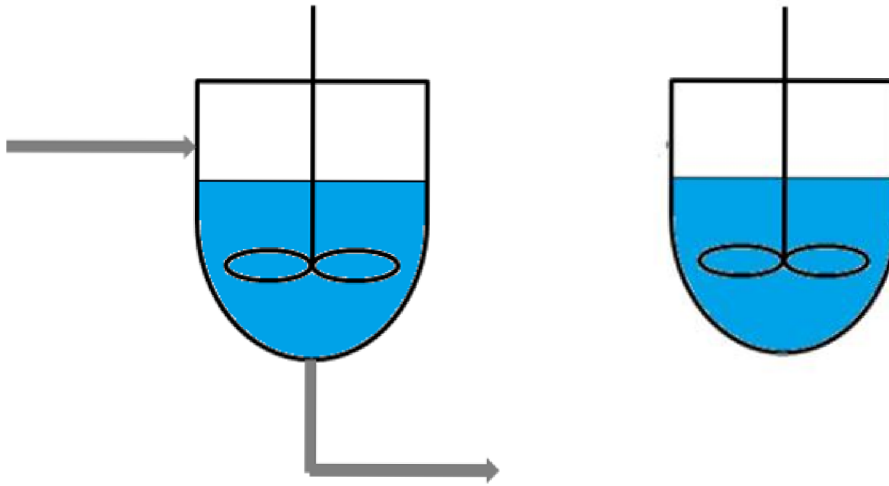
6.1. Typy reaktorů

Vybrání matematického modelu je podstatným kritériem pro predikci chování katalytického filtru. Proto jsou reaktory rozděleny do různých skupin.

Dělení podle způsobu průtoku

- Průtočné (kontinuální)
- Vsázkové (diskontinuální)

Tento způsob dělení hodnotí, zda je reaktor zcela uzavřen během reakce nebo zda reaktorem reakční směs pouze protéká. Rozdíl mezi těmito dvěma reaktory lze vidět na obrázku 6.1 [32].

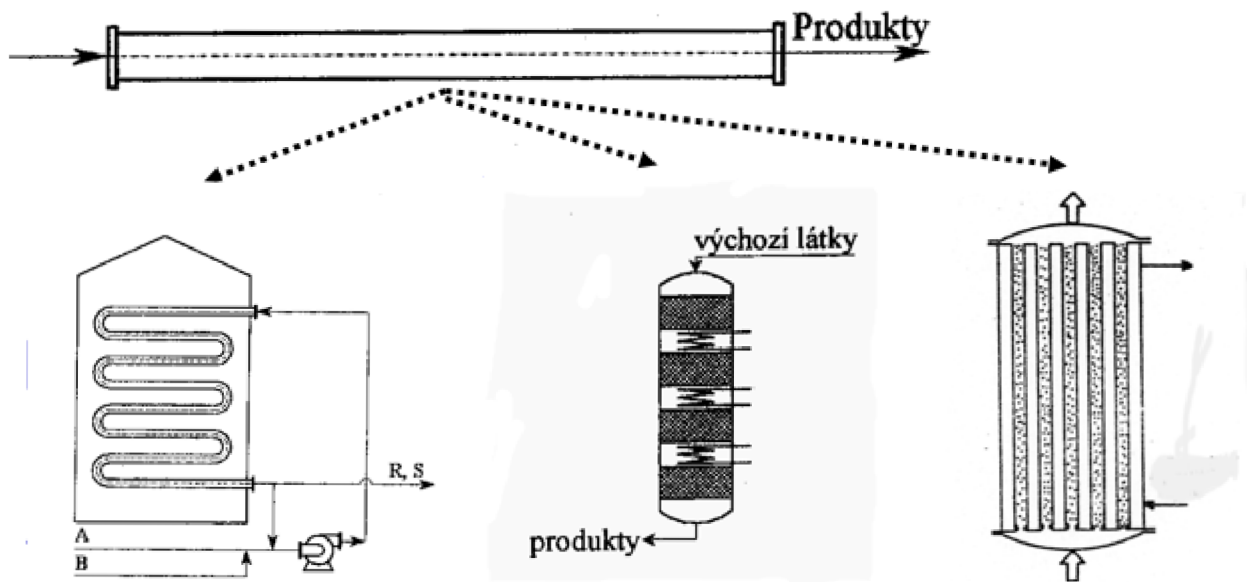


Obrázek 6.1: Rozdíl mezi průtočným (vlevo) a vsázkovým (vpravo) reaktorem. Převzato z [32]

Dělení podle způsobu promíchávání

- S vyloučeným promícháváním
- Dokonalé promíchávání

Tento způsob dělení hodnotí, zda dochází k přenosu hmoty a tepla v reakční směsi nebo ne. Hlavními parametry jsou teplotní gradienty a koncentrační gradienty. Na obrázku 6.1 lze vidět dokonalé promíchávání reakční směsi a na obrázku 6.2 lze vidět reaktory s vyloučeným promícháváním [32].

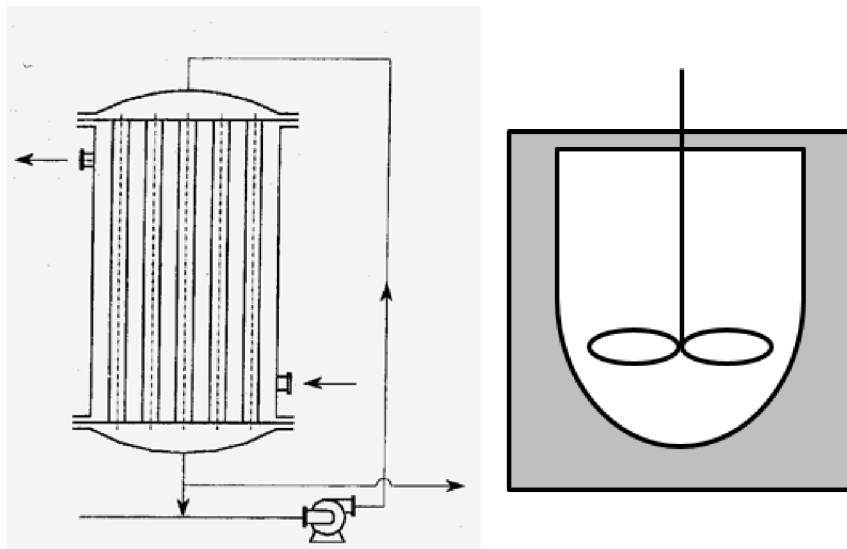


Obrázek 6.2: Reaktory s vyloučeným promícháváním. Převzato z [32].

Dělení podle výměny tepla s okolím

- Izotermní
- Adiabatický

Tento způsob dělení hodnotí, zda dochází k výměně tepla mezi okolním a reakční směsí. Na obrázku 6.3 vlevo lze vidět, že izotermní reaktor vyžaduje velmi intenzivní výměnu tepla, kdežto na obrázku vpravo lze vidět dokonale izolovaný reaktor, kde nedochází k přenosu tepla. Toho však v reálném reaktoru nelze nikdy dosáhnout, protože žádný reaktor není dokonale izolován [32].



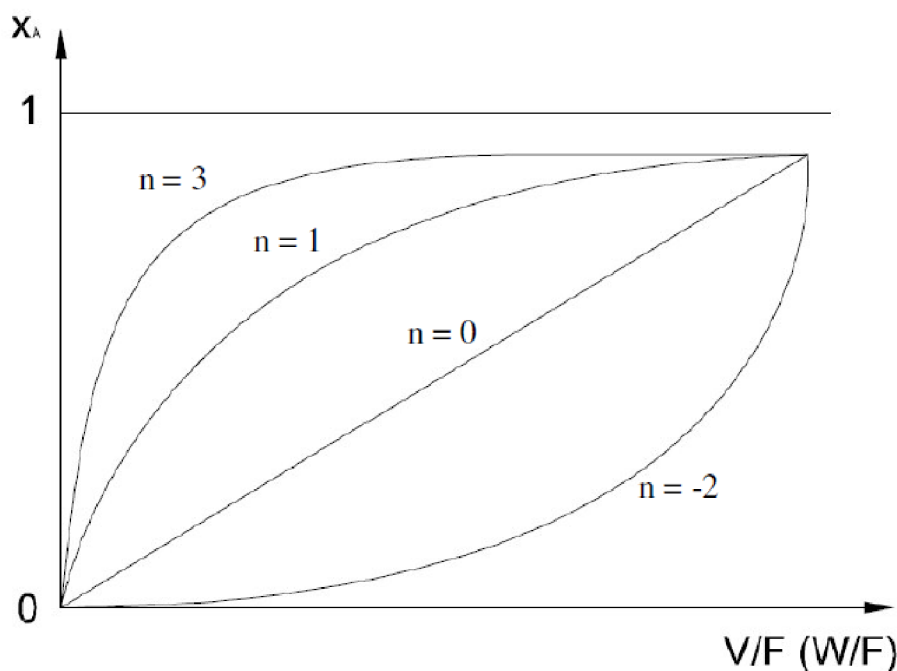
Obrázek 6.3: Rozdíl mezi izotermním (vlevo) a adiabatickým (vpravo) reaktorem. Převzato z [32]

6.2. Průtočný trubkový reaktor s pístovým tokem

Průtočný trubkový reaktor s pístovým tokem nejlépe vystihuje matematický model experimentální jednotky INTEQ II (blíže popsána v kapitole 7). Je to z důvodu, že spaliny prochází přes katalyzátor kontinuálně a tudíž probíhá redukce NO_x (mění se stupeň konverze). Předpokládá se chod soustavou s válcovou gemoetrií [32].

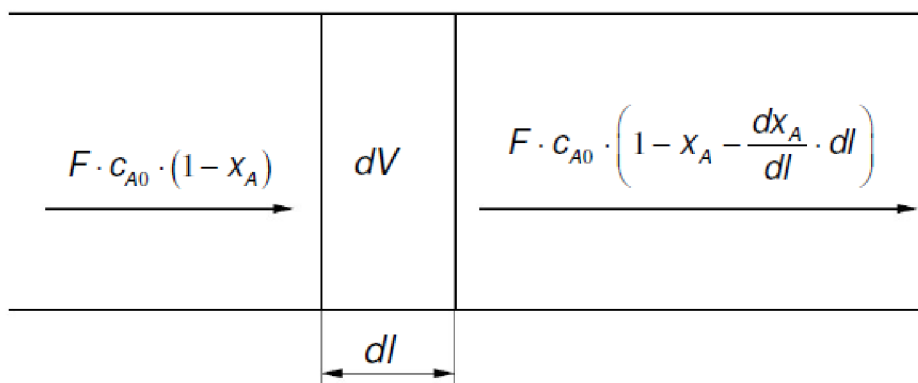
Model se používá k predikci chování chemických reaktorů. Lze odhadnout klíčové proměnné parametry reaktoru, jako jsou rozměry reaktoru. Reakční směs procházející reaktorem může být modelována tak, že proudí skrz reaktor jako série nekonečně tenkých koherentních "vláken", z nichž každá má jednotné složení, pohybující se v axiálním směru reaktoru, přičemž každé vlákno má jiné složení v každém bodě. Klíčovým předpokladem je to, že když vlákno protéká reaktorem, reakční směs je dokonale smíchána v radiálním směru. Každé vlákno diferenciálního objemu je považována za samostatnou entitu, což je prakticky nekonečně malý kontinuálně míchaný pístový reaktor, který je omezen na nulový objem. Při průtoku trubkového reaktoru je doba zdržení vlákna funkcí jeho polohy v reaktoru [35].

Doba reakce, resp. doba zdržení, je čas potřebný částici dostat se ze vstupu reaktoru k výstupu. U průtočného trubkového reaktoru s pístovým tokem závisí na poměru objemu volného katalyzátoru (W) ku průtoku směsi (F) na stupni konverze na výstupu z reaktoru (x_A) [35].



Obrázek 6.4: Závislost poměru objemu katalyzátoru ku průtoku směsi na stupni konverze na výstupu z reaktoru pro různé řády reakce. Převzato z [37].

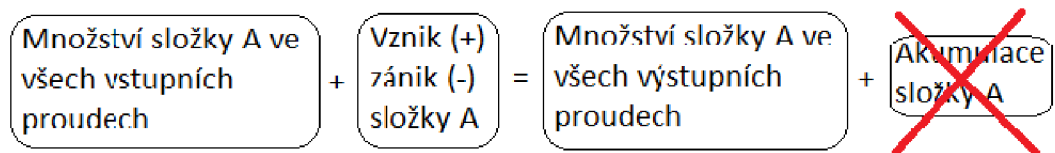
6.2.1. Bilance systému



Obrázek 6.5: Bilance systému v elementárním objemu dV . Převzato z [37].

Obrázek 6.6 znázorňuje bilanci systému s pístovým tokem. Množství přiváděné suroviny F je nepřetržitě dávkováno do trubkového reaktoru s reagující složkou o známé koncentraci c_A^0 . Objem reaktoru (katalyzátoru) značí reakční prostor V . Délka reaktoru, resp. příspěvek délky, je vyznačena na obrázku 6.6 jako dl .

Obrázek 6.6 vykazuje značné zjednodušení bilance při ustáleném stavu, kde nedochází k akumulaci složky A. Bilanci složky A je třeba dále zjednodušit o jisté předpoklady.



Obrázek 6.6: Bilance jedné složky A za ustáleného stavu. Převzato z [32].

V axiálním směru nedojde k míchání, kdežto v radiálním směru je promíchání dokonalé. Do diferenciálního objemu dV vstupuje jen z části zreagovaná směs s dosaženým stupněm konverze složky A s hodnotou x_A . V elementárním objemu dochází ke změně konverze o dx_A a změně zreagovaného množství složky A za časový příspěvek dt a to ve výši $dV \cdot r_a \cdot dt$. Toto lze popsat rovnicí 6.1 [32].

$$F \cdot c_A^0 \cdot (1 - x_a) \cdot dt = r_a \cdot dV \cdot dt + [F \cdot c_A^0 \cdot (1 - x_A - dx_a)] \cdot dt \quad (6.1)$$

Úpravou rovnice 6.1 se dostane vztah vyjadřující základní bilanční rovnici pro průtočný trubkový reaktor s pístovým tokem za ustáleného stavu. Rovnice 6.2 a 6.3 jsou mezikroky ke konečné bilanci 6.4 [32].

$$0 = r_a \cdot dV - F \cdot c_A^0 \cdot dx_a \quad (6.2)$$

$$\frac{r_A}{c_A^0} = \frac{F \cdot dx_A}{dV} \quad (6.3)$$

$$\frac{r_A}{c_A^0} = \frac{dx_A}{d(V/F)} \quad (6.4)$$

Rovnici 6.4 se vyjadřuje pomocí jednotky povrchu katalyzátoru. Toto se hojně využívá při selektivní katalytické redukci spalín. Nejčastější filtry totiž bývají voštiny, které jsou charakteristické malou tlakovou ztrátou a s tím spojené i čištění během provozu. Rovnice 6.5 je upravený tvar rovnice 6.4, ale vztažený na jednotku plochy katalyzátoru [32].

$$r_{A,S} = \frac{dx_A}{d(S/F)} \quad (6.5)$$

Kde

- $r_{A,S}$ je reakční rychlost vztaženou na jednotku plochy katalyzátoru [$mol_A/(m^2 \cdot h)$],
- x_A je stupeň konverze složky A [-],
- c_A^0 je počáteční koncentrace složky a v nástřiku [mol_a/m_N^3],
- F je průtok reakční směsi [m_N^3/h] a
- S je celková plocha katalyzátoru [m^2] [32].

6.2.2. Nelinearita procesu

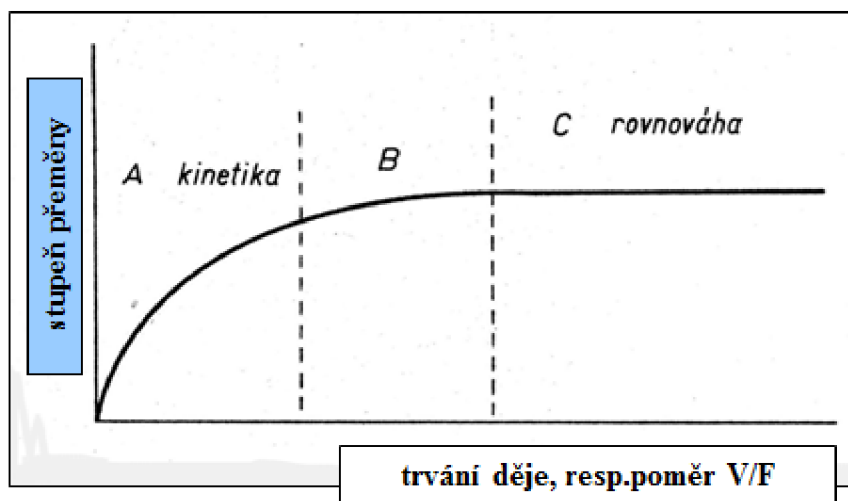
Pro určení výsledku chemické reakce je třeba zvažovat mnoho faktorů, které ovlivní výsledek. Faktory lze rozdělit do dvou hlavních skupin, a to jsou:

- kinetická stránka
 - intenzita srážek molekul
 - četnost srážek molekul
- termodynamická stránka
 - rovnováha [32].

Intenzita srážek je ovlivněna rychlostí pohybujících se molekul (atomů). Rychlost pohybu molekul závisí především na teplotě, $r = f(T)$. Jedná se tedy o teplotní člen procesu [32].

Četnost srážek molekul (atomů) je ovlivněna počtem částic, které jsou přítomny v jednotce objemu, týká se především koncentrace a tlaku (u plynů). Jedná se tedy o koncentrační člen procesu [32].

Rovnováha se ustaví, když chemická reakce je dějem vratným a reakce probíhá oběma směry. Reakce se nezastaví, pokud nedojde k vyrovnání rychlostí oběma směry [32].



Obrázek 6.7: Vliv trvání děje na stupni přeměny. Převzato z [32].

Na obrázku 6.7 je znázorněna závislost stupně přeměny na době trvání děje. V oblasti A je výsledek dějů určen hlavně vlivem kinematiky, kdy pomalé procesy probíhají kratší dobu. V oblasti B je výsledek dějů určen jak kinetickými, tak termodynamickými faktory. V oblasti C je výsledek dějů určen hlavně vlivem rovnováhy, kdy rychlé procesy probíhají delší dobu [32].

6.2.3. Rychlostní rovnice

Vyjádření rychlostní rovnice je důležitým krokem pro vyřešení bilanční rovnice. Pro SCR lze tuto rovnici vyjádřit pomocí koncentrací látek a konstant, které jsou závislé na

teplotě. Rovnice 6.6 se nazývá izotermní rychlostní reakce, která je závislá na teplotním členu, koncentračním členu a rovnováze. Pro plynnou fázi platí, že koncentrační člen může být nahrazen členem parciálních tlaků složek. Pro výpočet rychlostní konstanty se bude předpokládat izotermní trubkový reaktor s pístovým tokem [32].

$$r = k \cdot c_{A,B,\dots,S}^{a,b,\dots,s} \cdot (1 - \beta) = k \cdot p_{A,B,\dots,S}^{a,b,\dots,s} \cdot (1 - \beta) \quad (6.6)$$

Katalytická redukce je nevratný proces, tudíž lze rovnovážný člen (β) zanedbat. Předpoklad izotermního reaktoru (tzn. rychlostní konstanta k je konstantní a závislá pouze na teplotě) zjednoduší výpočet následovně, kde $\beta = 0$. Řád reakce vyjadřuje symbol n [32].

$$r_a = k_T \cdot p_A^n \quad (6.7)$$

První řád reakce

Pro nejjednodušší konfiguraci je proveden vzorový obecný postup pro vyjádření rychlostní konstanty reakce prvního řádu.

$$r_a = k_T \cdot p_A \quad (6.8)$$

Z Daltonova zákona lze vyjádřit parciální tlak složky A [32].

$$p_a = c_a \cdot P \quad (6.9)$$

Koncentrace složky A se získá z počáteční koncentrace a stupně konverze [32].

$$c_a = c_A^0 \cdot (1 - x_A) \quad (6.10)$$

Spojením rovnic 6.8, 6.9 a 6.10 a dosazením do rovnice 6.4 vznikne po úpravách:

$$\frac{k_T \cdot c_A^0 \cdot (1 - x_A) \cdot P}{c_A^0} = \frac{dx_A}{d(W/F)} \quad (6.11)$$

Provede se úprava na integrační tvar [32].

$$k_T \cdot P \cdot \int_0^W d(W/F) = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)} \quad (6.12)$$

První stupeň konverze v závislosti na parciálních tlacích vypadá následovně [32].

$$x_a = 1 - e^{(-k_T \cdot P \cdot \frac{W}{F})} \quad (6.13)$$

Kde

- k_T je rychlostní konstanta závislá na teplotě (teplotní člen) [$mol.m/h$],
- W je objem katalyzátoru [m^3],
- c_A je molární koncentrace složky A na výstupu [m_N^3/h],
- P je celkový tlak směsi [kPa]

- p_A je parciální tlak složky a ve směsi $[kPa]$ [32].

Reakční rychlost je mimo jiné ovlivňována i dalšími makrokinetickými a mikrokinetickými faktory, jako jsou například vlastnosti výchozích a konečných látek, vlastnosti a množství katalyzátoru, vlastnosti reakčního prostředí, koncentrace výchozích a konečných látek, teplota a tlak. Konečné omezení reakční rychlosti se rozdělí na proměnné parametry a na parametry konstantní. Proměnné parametry jsou koncentrace výchozích a konečných látek, množství katalyzátoru, teplota a tlak. Konstantní zůstanou vlastnosti látek, vlastnosti katalyzátoru a vlastnosti reakčního prostředí [32].

N-tý řád reakce

Obecný n -tý řád reakce se určí obdobně jako řád první.

$$\frac{k_T \cdot c_A^0{}^n \cdot (1 - x_A)^n \cdot P^n}{c_A^0} = \frac{dx_A}{d(W/F)} \quad (6.14)$$

Provede se úprava na integrační tvar [32].

$$k_T \cdot P^n \cdot c_A^0{}^{n-1} \int_0^W d(W/F) = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)^n} \quad (6.15)$$

Zintegrovaná rovnice má tvar:

$$\frac{(1 - x_A)^{1-n} - 1}{n - 1} = k_T \cdot P^n \cdot c_A^0{}^{n-1} \cdot \frac{W}{F} \quad (6.16)$$

Tento tvar rovnice lze libovolně upravovat, v závislosti na tom, co je a není známé. Následující tvar platí pro známý průtok směsi a objemu reaktoru (katalyzátoru) [32].

$$x_A = 1 - \sqrt[n-1]{k_T \cdot P^n \cdot c_A^0{}^{n-1} \cdot \frac{W}{F} \cdot (n - 1) + 1} \quad (6.17)$$

Výpočet izotermního trubkového reaktoru s pístovým tokem závisí na určení závislosti stupně konverze x_A složky A a na poměru objemu katalyzátoru (reaktoru) vůči průtoku směsi. Z tohoto vztahu lze určit požadovaný stupeň konverze, je-li znám objem katalyzátoru a průtok směsi nebo jakýkoliv parametr při známosti dvou jiných. Parametr W/F , stupeň konverze x_A a jejich vzájemný vztah lze buď analyticky vypočítat dle postupu výše nebo přímo z experimentu [32].

Rovnice pro experiment

Pro výpočet rovnovážné konstanty této diplomové práce jsou použity následné vzorce, jejichž vyhodnocení je v podkapitole 7.3.

Rovnice 6.4 je převedena na následující tvar:

$$\frac{d(W/F)}{c_A^0} = \frac{dx_A}{r_A} \quad (6.18)$$

Rychlostní rovnici lze zapsat mnoho způsoby, buď jako funkcí parciálních tlaků viz 6.8, nebo jako například funkcí koncentrací s určitým stupněm konverze [32].

$$r_a = k \cdot c_A^0 \cdot (1 - x_A) \quad (6.19)$$

Dosažením a upravením rovnic se obdrží tvar:

$$\frac{W}{F} = \int_{x_a=0}^{x_A} \frac{dx_A}{k \cdot (1 - x_A)} \quad (6.20)$$

Zde se provede jistá zjednodušení výpočtu, a to předpoklad izotermického chování reaktoru. To sice výpočet zjednoduší, ale jeho realizace v praxi je obtížná a náročná.

$$k \cdot \left(\frac{W}{F}\right) = \int_{x_a=0}^{x_A} \frac{dx_A}{1 - x_A} [T] \quad (6.21)$$

Po integraci v případě izotermického trubkového reaktoru s pístovým tokem, v němž se uskuteční nevratná reakce prvního řádu, je závislost poměru objemu katalyzátoru (reaktoru) na průtoku směsi a na rychlostní konstantě vyjádřen stupeň konverze [32].

$$x_a = 1 - e^{-k \cdot \frac{W}{F}} \quad (6.22)$$

Kinetický experiment

Institut enviromentálních technologií uvádí ve své práci [34] kinetický experiment pro vyjádření kinetické rovnice. Pro poměr $NH_3/NO = 1$ je řád reakce blízký nule. Experiment ověřuje vliv vstupní koncentrace NOx na konverzi NOx při různých teplotách. Koncentrace NOx je v rozmezí 200 až 500 ppm. Vliv difúze je zredukován kvůli neměnné rychlosti spalin v katalyzátoru. V experimentu je prokázáno, že s rostoucí koncentrací NOx konverze NOx klesá při každé teploty a zatížení viz obrázky 6.8. Pro popis kinetických dat je použita kinetická rovnice v mocninném tvaru viz rovnice 6.23.

$$r = k \cdot c_{NOx}^n \quad (6.23)$$

Pro výpočet kinetické konstanty je použit integrovaný tvar látkové bilance NOx v reaktoru s pístovým tokem podle rovnice 6.24, do které se dosazuje objemový průtok při teplotě v reaktoru. [34].

$$k \cdot \frac{V}{\dot{V}} = \frac{c_{NOx}^{1-n}}{1-n} \{1 - (1 - x_{NOx})^{1-n}\} \quad (6.24)$$

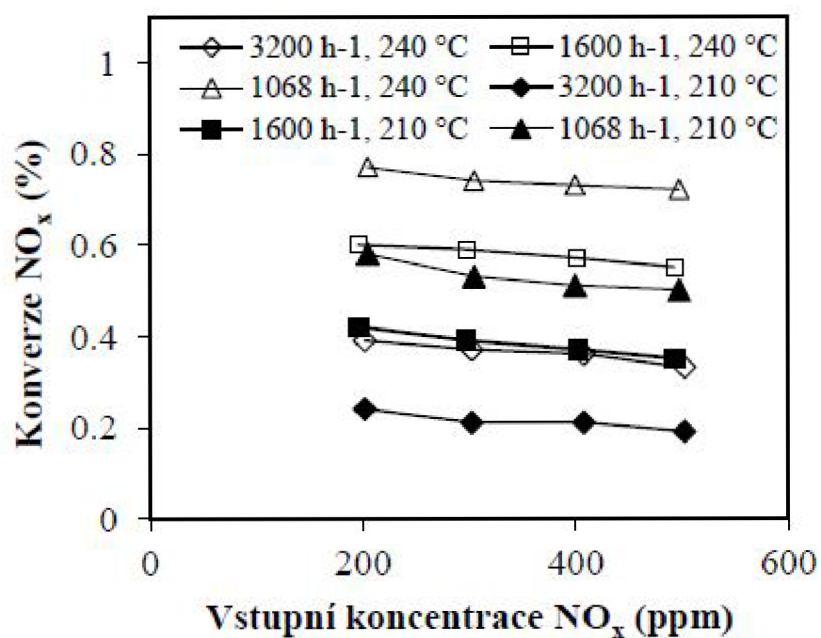
V [34] vyhodnocují data pro řád reakce v intervalu $n = 0$ až 2. Z obdržených výsledků nejlépe vychází hodnota řádu reakce $n = 0,83$. Pomocí Arrheinovy rovnice 6.25 se vypočítá zdánlivá aktivační energie (E_A) a předexponenciální faktor (k_0) [34].

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (6.25)$$

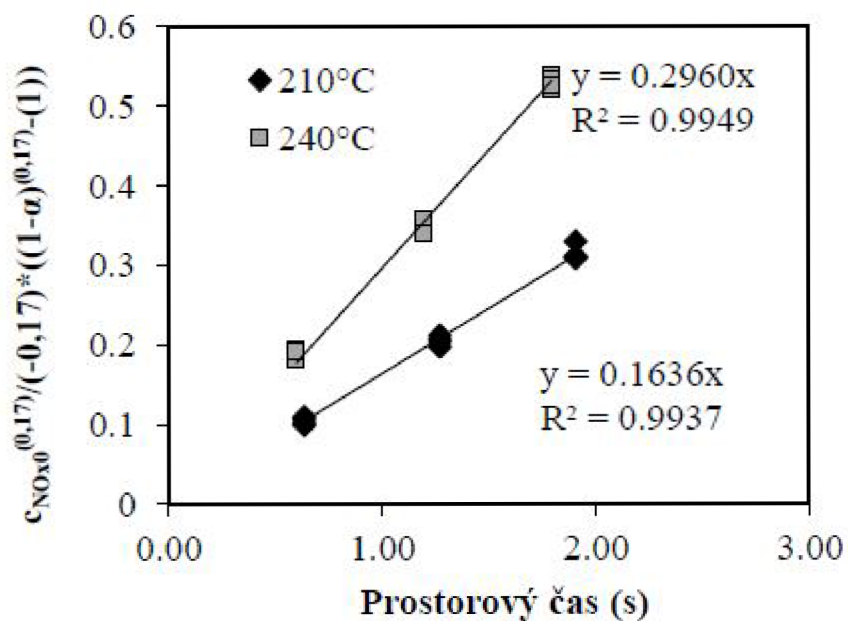
Obrázek 6.9 porovnává konverzi NOx naměřených a vypočítaných z látkové bilance pro $n = 0,83$.

E_A a k_0 lze považovat za fixní parametry. V experimentu je vyčíslena aktivační energie na $E_A = 40740 [J/mol]$ a předexponenciální faktor na $k_0 = 4153,8 [mol^{0,17} m^{-0,51} s^{-0,17}]$. Pro $T = 210 \text{ } ^\circ C$ se hodnota rychlostní konstanty rovná $k = 0,1636 [mol^{0,17} m^{-0,51} s^{-0,17}]$ a pro $T = 240 \text{ } ^\circ C$ vyjde $k = 0,2960 [mol^{0,17} m^{-0,51} s^{-0,17}]$.

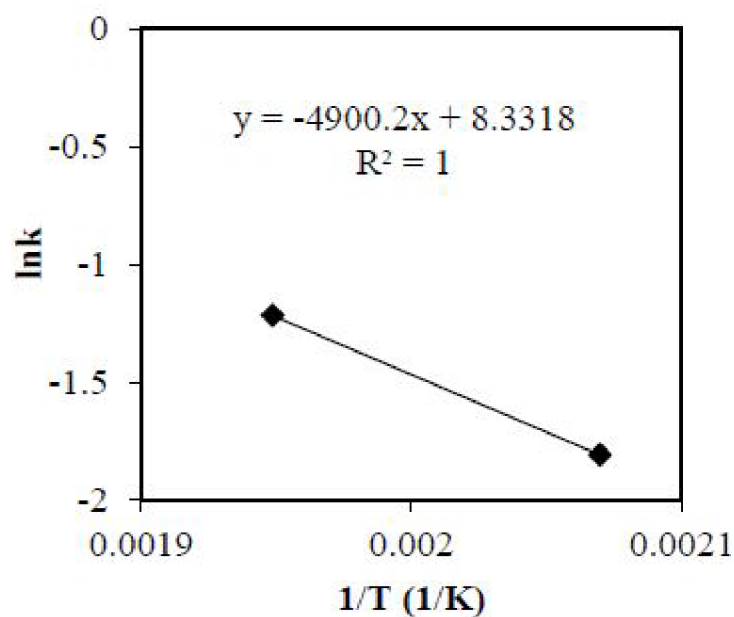
Z obrázku 6.11 je zřejmé, že naměřená hodnoty konverze NOx a vypočtené hodnoty konverze NOx při řádu reakce $n = 0,83$ jsou shodné, tj. koeficient determinace $R^2 = 1$.



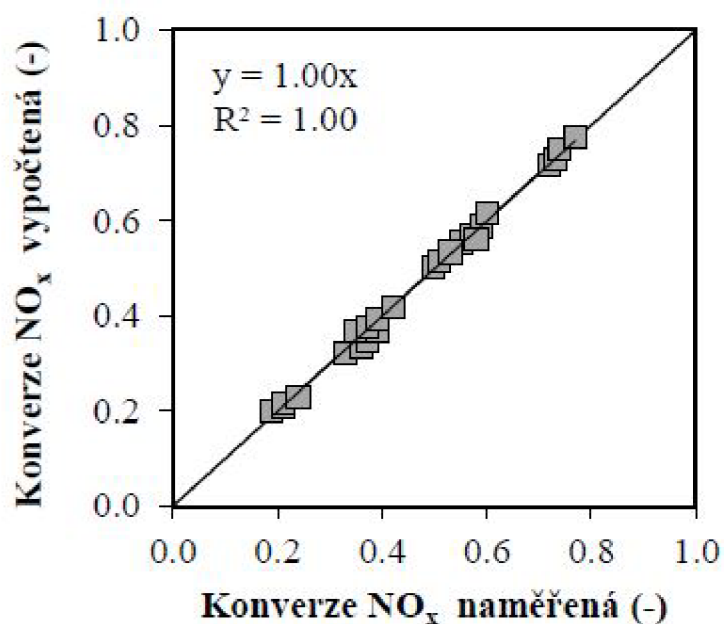
Obrázek 6.8: Vliv vstupní koncentrace NO_x na konverzi NO_x za podmínek experimentu. Převzato z [34].



Obrázek 6.9: Vyhodnocení kinetického experimentu integrální metodou pro řád reakce vzhledem k $NO_x = 0,83$ za podmínek experimentu. Převzato z [34].



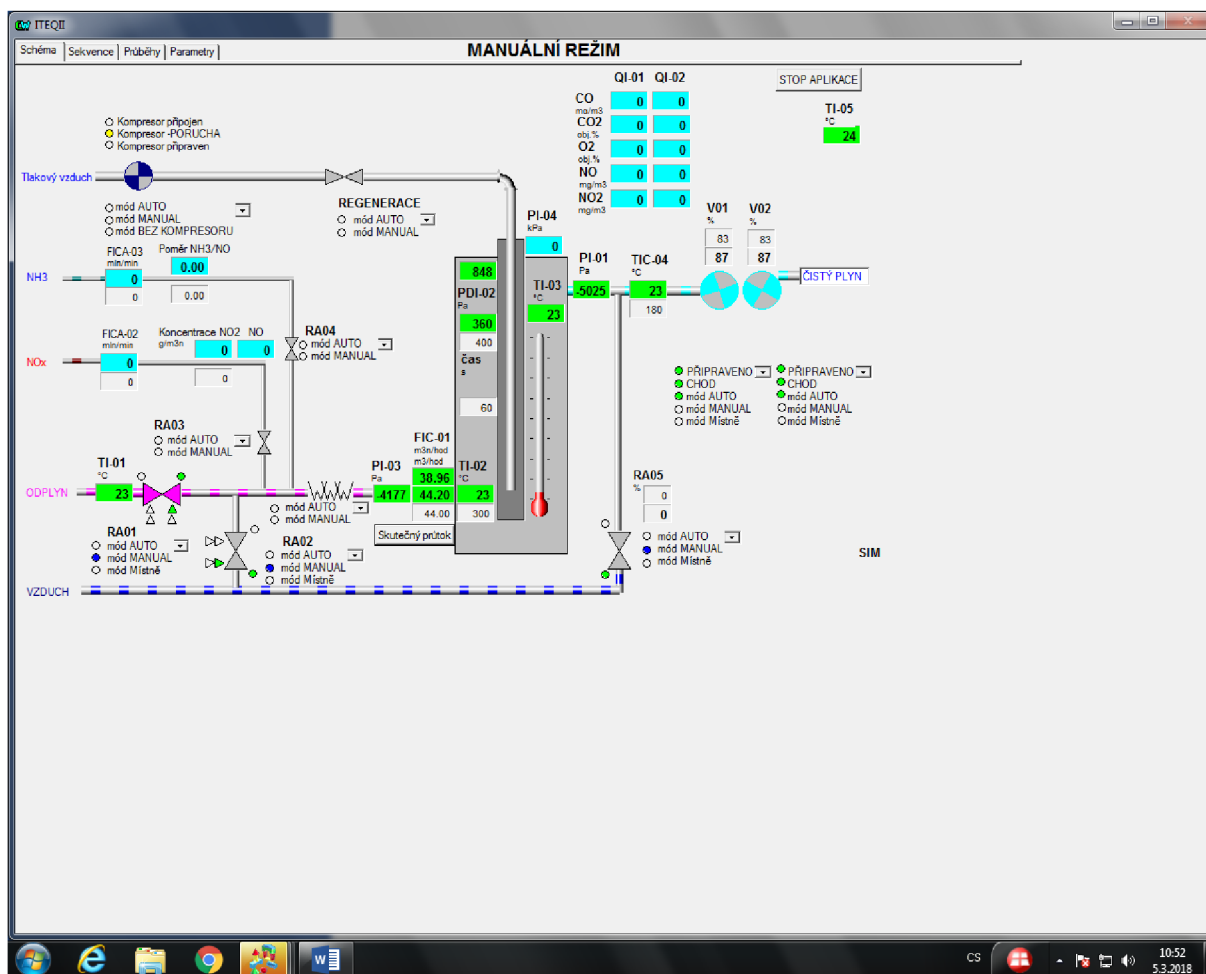
Obrázek 6.10: Vyhodnocení kinetického experimentu – Arrheniovy rovnice za předpokladu 0,83 řádu reakce vzhledem k NO_x za podmínek experimentu. Převzato z [34].



Obrázek 6.11: Porovnání naměřených dat a dat vypočtených podle kinetického modelu $r = k \cdot c_{NO_x}^{0,83}$ za podmínek experimentu. Převzato z [34].

7. INTEQ II

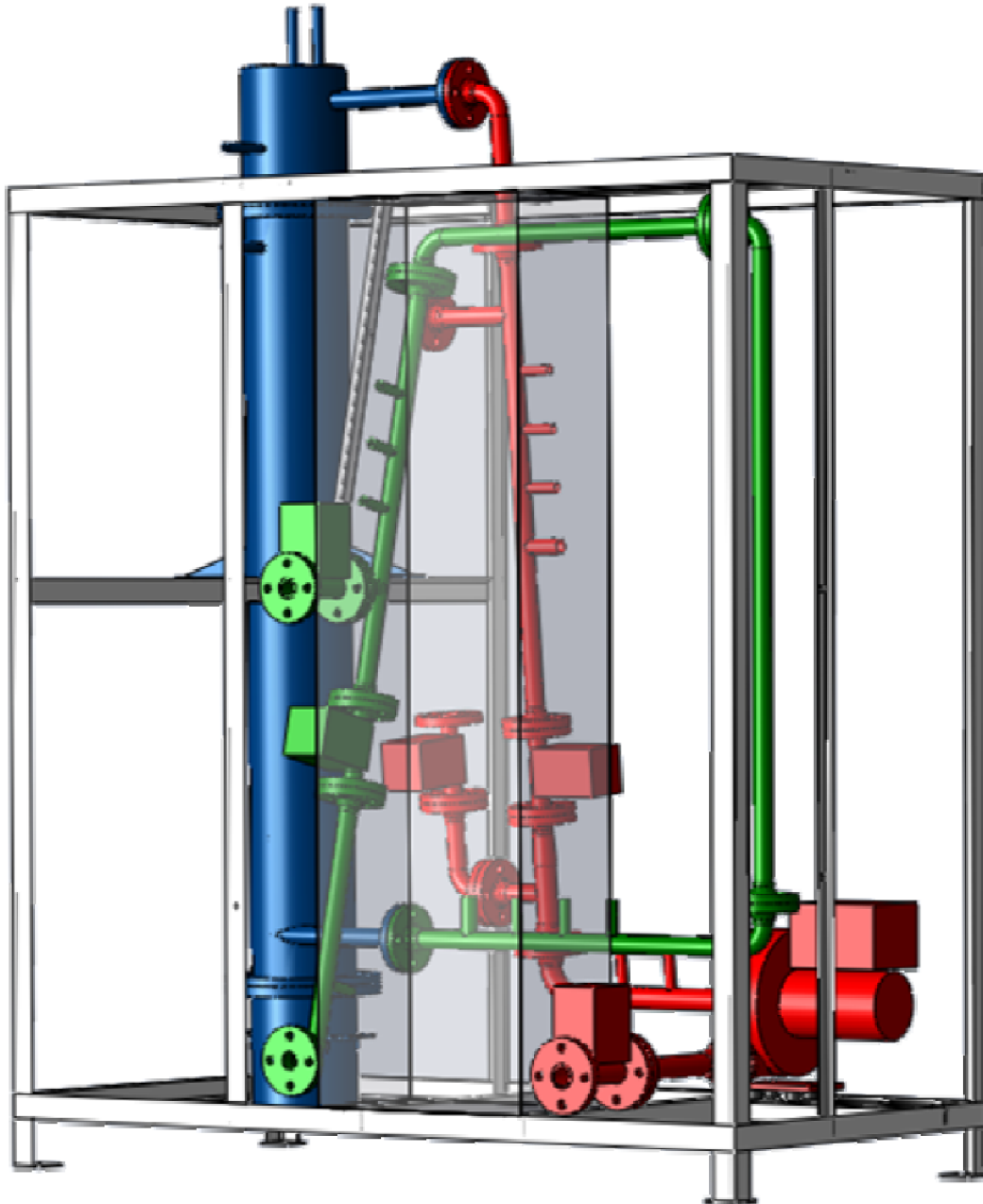
Jednotka INTEQ II je navržena z důvodu snadné montáže a demontáže. Hlavním důvodem je snadná manipulace bez použití techniky pro těžká zařízení k přesunu na místa, kde je třeba měření provést. Jedná se o zařízení, které má sloužit k použití selektivní katalytické redukce pro čištění spalin. INTEQ II je víceúčelová jednotka, ve které se dají měnit vstupní parametry, samostatně výplně filtračního materiálu (od keramických a látkových filtračních rukávců, až po různé druhy voštin). Zařízení je kompletně vyrobené z nerezové oceli, což umožňuje provoz v agresivním prostředí. Jednotka je plně automatizovaná. Popis softwaru pro řízení filtračního zařízení INTEQ II popisuje ve své práci Ing. Ondřej Grolig viz. [36]. Na obrázku 7.1 je snímek obrazovky, na které je zobrazen software ovládající jednotku.



Obrázek 7.1: Automatizovaná jednotka INTEQ II.

7.1. Konstrukční provedení

V následující podkapitole je popsáno konstrukční provedení jednotky INTEQ II, kterou provedli Ing. Filip Jedlička a Ing. Libor Hanák ve svých diplomových pracích viz [37] a [38]. Popis slouží pouze pro představu. Veškeré výpočty a návrh jednotky nebudou prezentovány.

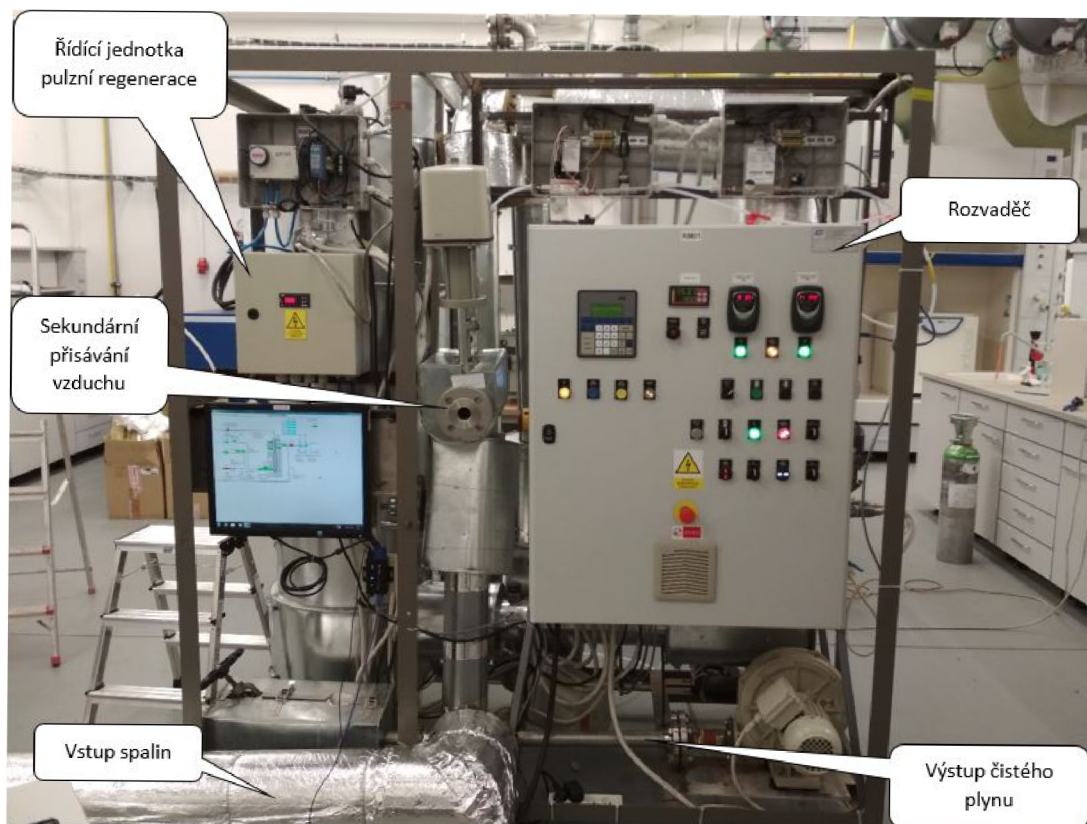


Obrázek 7.2: 3D návrh jednotky INTEQ II. Převzato z [37].

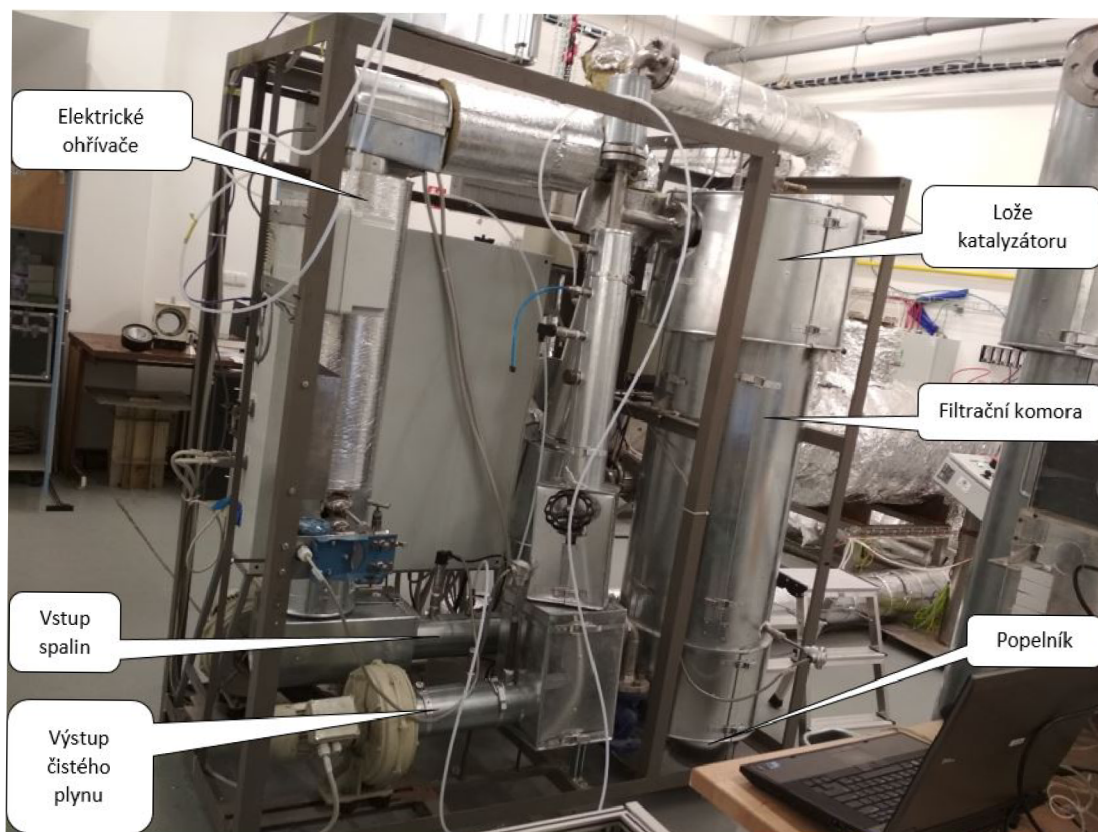
Na obrázku 7.2 je zobrazen 3D model experimentální jednotky INTEQ II, který vytvořil Ing. Jedlička 7.2. Modře zvýrazněné části znamenají hlavní části těla komory. Červeně zvýrazněné části jsou výstupní potrubí a ventilátory. Zeleně zvýrazněné části jsou vstupní rozvody potrubí [38].

Zařízení INTEQ II se skládá z filtrační komory [tvořena tělem komory, hlavou a výsypkou (na obrázku 7.2 vyznačeno modře)], potrubního systému obohaceného měřicími čidly, řídicí jednotky a dvou ventilátory.

Ventilátory HRD 1T/FUK-105/0,55 mají 0,55 kW výkon a jejich maximální tlakový spád je 4,9 kPa. K regulaci množství protékajících spalin slouží frekvenční měniče nainstalované na ventilátorech. Totéž platí i při odstavování technologie k urychlení ochlazení celé jednotky.

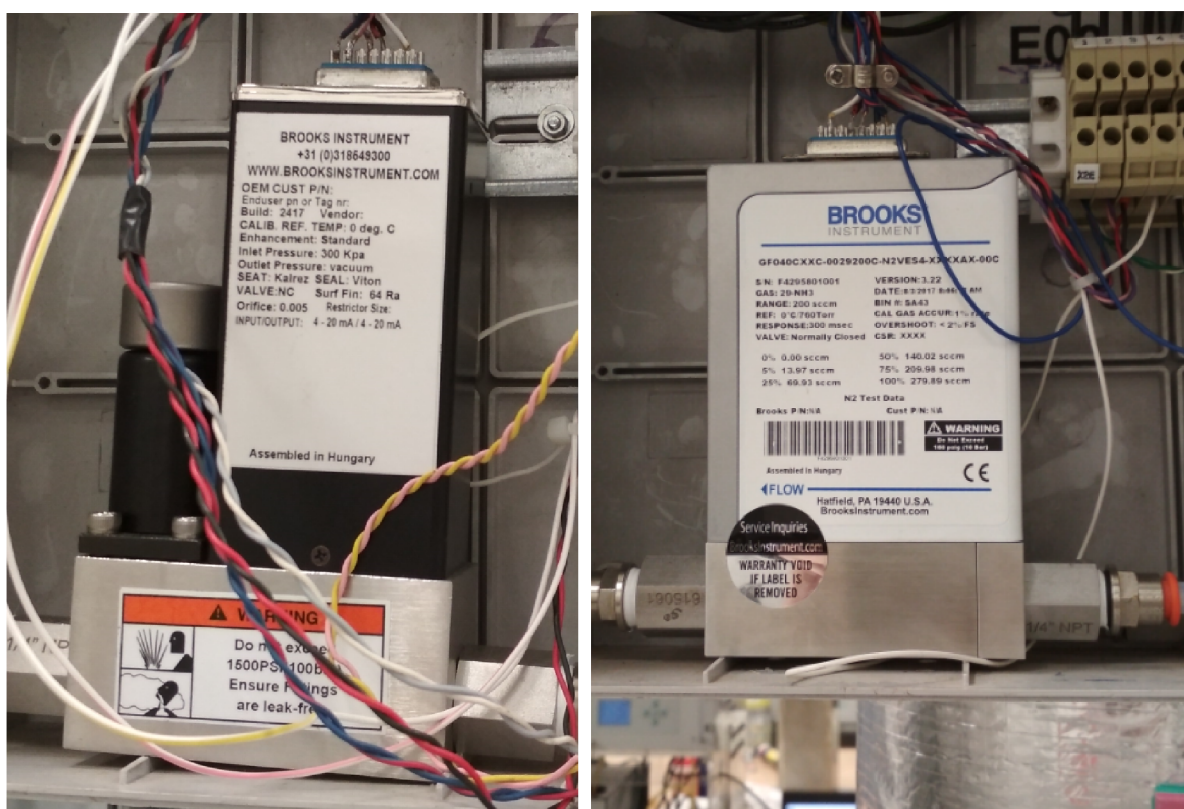


Obrázek 7.3: Pohled od řídicí jednotky zařízení INTEQ II.



Obrázek 7.4: Pohled na hlavní části zařízení INTEQ II.

Na obrázku 7.3 je experimentální zařízení INTEQ II z pohledu od řídicí jednotky. Na obrázku 7.4 je pohled na funkční a hlavní části zařízení INTEQ II. Celé zařízení je kompletně zaizolováno kamennou vlnou Rockwool, aby nedocházelo k vysokým tepelným ztrátám do okolí, a aby zároveň vlna vydržela vysoké teploty. Pracovní režim zařízení dosahuje až k $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, zatímco teplota tání vlny je nad $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [37]. Do zařízení jsou rovněž implementovány dva průtokoměry, aby se daly regulovat průtoky čpavku a NO_x . Průtokoměr pro čpavek je značky BROOKS verze 3.22 od výrobce Hatfield, Pa 19440 U.S.A. Brooks Instrument s přesností do 2 %. Tento typ je omezen vstupním tlakem (max 100 kPa). Průtok NO_x je regulován průtokoměrem též od firmy Brooks Instrument typu BROOKS typ 2417. Tento typ je omezen vstupním tlakem (max 300 kPa). Bližší informace k průtokoměrům lze vidět na obrázku 7.5.



Obrázek 7.5: Průtokoměr NO_x (vlevo) a průtokoměr čpavku (vpravo).

Další komponenty zařízení INTEQ II jsou:

- termočlánky,
- barometry,
- plně automatizované ventily na další regulaci průtoku spalin,
- tři přídavné topné tělesa a
- analyzátoři spalin před a po katalytické redukci.

Celá soustava je zakončená ejektorem, kde je přísáván tlakový vzduch na vytvoření podtlaku v koloně k podpoře průtahu spalin.

7.2. Popis INTEQ II

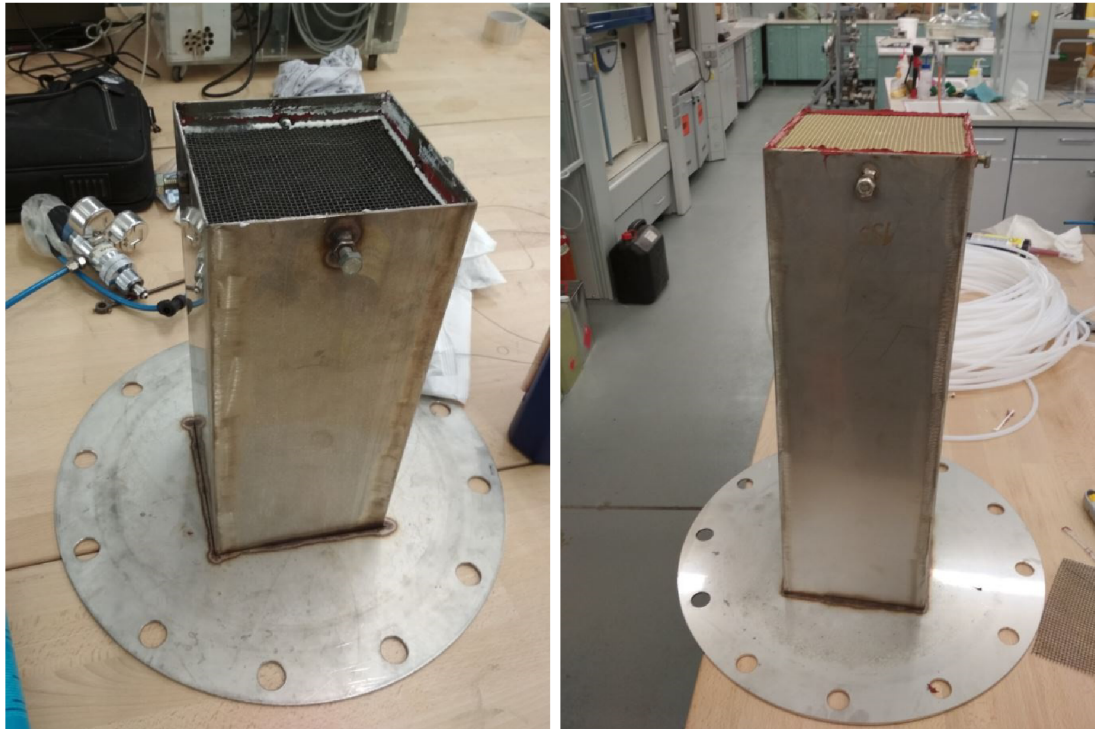
Experimentální zařízení INTEQ II je spojeno se spalovací komorou na zemní plyn. Spaliny se potrubní trasou přivedou do vstupního potrubí přes přírubu, kde je umístěn termočlánek TI-01. Ten je spojen s automatickým ventilem RA01, který se dá na základě vstupní teploty regulovat ke změně průtoku. Na tomto potrubí je taktéž přídavný ventil RA02, který napomáhá k přísávání vzduchu z okolí k urychlení ochlazení soustavy. Před vstupem spalin do hlavy komory, kde je zabudován barometr PI-03 a průtokoměr FIC-01, jsou namontována tři přídavná topná tělesa k urychlení ohřevu spalin. Rovněž jsou zde přiváděny NO_x a čpavek, NO_x ventilem RA03 a průtokoměrem FICA-02 a čpavek ventilem RA04 a průtokoměrem FICA-03. V počítači lze navolit jejich vzájemný poměr mísení a minimální průtočné množství jedné látky a ventily přizpůsobí průtočné množství obou látek. V těle komory, v místech katalyzátoru, je zabudován termočlánek TI-02. V místě hlavy komory se měří tlak PDI-02 a tlak potřebný k regeneraci katalyzátoru PI-04. Na výstupu z komory je další termočlánek TI-03, barometr PI-01 a průtokoměr FIC-04. Před ejektorem je zabudován poslední termočlánek TIC-04 a oba ventilátory V01 a V02. Vše je přehledně vidět na obrázku 7.1.

Na obrázku 7.6 lze vidět analyzátor značky Siemens, který je zapojen do soustavy před katalytickou redukcí. Analyzátor značky ABB je zapojen do soustavy po katalytické redukcí. Obrázek je pouze ilustrační.



Obrázek 7.6: Analyzátor Siemens (vlevo) a analyzátor ABB (vpravo).

Důležitou roli v této diplomové práci hraje vyměnitelná vnitřní vestavba komory, jelikož budou testovány dva případy odlišných katalyzátorů s různými rozměry, je nutné k tomu přizpůsobit rozměr vestavby kolony. Na obrázku 7.7 lze vidět rozdíl mezi menší (starší) vestavbou kolony a větší (novou) vestavbou kolony. V prvním případě se na základě rozměrů vnitřní vestavby pořídil katalyzátor a teprve poté se zkoušely testovací parametry kolony INTEQ II. V druhém případě se nechala zakázkově vyrobit vnitřní vestavba, aby vestavba splňovala parametry pro větší kolony. Čím větší kolona, tím více katalyzátoru, a s tím spojené i množství spalin, které se během procesu redukce vyčistí. Respektive laboratorní vybavení obsahovalo dva typy výstupních komor, které jsou na dané hlavy namontovány a spojené s výstupním potrubím.



Obrázek 7.7: Menší vestavba kolony (vlevo) a větší vestavba kolony (vpravo).

7.3. Volba okrajových podmínek experimentálního měření

V této kapitole je popsán postup volení okrajových podmínek pro měření na INTEQ II. Pro případ této diplomové práce se mění pouze tři vstupní parametry, a to:

- průtok spalin,
- stechiometrický poměr NH_3/NO a
- množství dávkovaných NOx .

Volba průtoku

V této části práce je proveden výpočet ve spolupráci s Ing. Tomášem Krejčím.

Jak bylo popsáno výše, experiment je omezen rozměry reaktoru, tj. vnitřní vestavby, do které je upevněn katalyzátor. Výpočet průtoku je přesně opačný, jak popis výpočtu rychlostní konstanty v podkapitole 6.2. Zde se vychází z předpokladu, že je znám průtok spalin a stupeň konverze. Jelikož je i stupeň konverze závislý na vstupním množství NOx (tudíž i průtoku), byla použita citlivostní analýza. V první řadě se určila rychlostní konstanta z upraveného vztahu 6.22 ze vstupních hodnot a vybraného katalyzátoru z katalogu (více v kapitole 8.2). Rovnice pro výpočet rychlostní konstanty má tvar dle rovnice 7.1 vztáženou na jednotku plochy katalyzátoru [32].

$$k = \frac{F}{S} \cdot \ln \frac{1}{(1 - x_{NO})} \quad (7.1)$$

Povrch katalyzátoru se určuje ze vztahu 7.2, kde s_k je měrný povrch katalyzátoru a W značí objem katalyzátoru.

$$S = s_k \cdot W \quad (7.2)$$

V tabulce 7.1 je vypočten objem katalyzátoru z katalogu.

Tabulka 7.1: Parametry katalyzátoru.

Parametry katalyzátoru		
Šířka	0,15	m
Výška	0,3	m
Hloubka	0,15	m
Volný průřez	74,1	%
Objem katalyzátoru	0,005	m^3

Množství objemu je jedna z výpočetních podmínek pro určení maximálního efektivního průtoku, aby nedocházelo k čpavkovému skluzu, respektive aby nebyl průtok veliký vůči aktivní ploše katalyzátoru.

Úkolem následujícího výpočtu je maximalizace rychlostní konstanty viz tabulka 7.2. Vstupní koncentrace je naměřená hodnota a parametry katalyzátoru jsou voleny z katalogu.

Tabulka 7.2: Výpočet rychlostní konstanty na základě katalogu.

Charakteristika	Jednotka	Hodnota
Vstupní koncentrace NO_2	mg/m_n^3	600
Vstupní koncentrace NO_2	ppm	292
Vstupní koncentrace NO_2	mol/m_n^3	0,013
Očekávaná výstupní koncentrace NO_2	mg/m_n^3	100
Očekávaná výstupní koncentrace NO_2	ppm	48,73
Očekávaná výstupní koncentrace NO_2	mol/m_n^3	0,0022
Stupeň konverze x_{NO_2}	-	0,833
Objem katalyzátoru W	m^3	0,005
Měrný povrch katalyzátoru s_k	m^2/m^3	790
Celkový povrch katalyzátoru S	m^2	3,16
Průtok plynu F	m_n^3/h	21
Rychlostní konstanta k	$mol.m/h$	11,91

Použité rovnice pro výpočet rychlostní konstanty jsou následovné:

$$c_{NO_2} [mg/m_N^3] \cdot \frac{22,414}{MW_{NO_2}} = c_{NO_2} [ppm] \quad (7.3)$$

$$x_{NO_2} = \frac{c_{NO_2, vstup} - c_{NO_2, oek}}{c_{NO_2, vstup}} \quad (7.4)$$

Dalším krokem je výpočet objem katalyzátoru pro danou rychlostní konstantu s maximalizovaným stupněm konverze a zjištění, zda je rychlostní konstanta vypočtena správně.

Tabulka 7.3: Stanovení objemu katalyzátoru

Charakteristika	Jednotka	Hodnota
Vstupní koncentrace NO_2	mg/m_n^3	400
Vstupní koncentrace NO_2	ppm	195
Vstupní koncentrace NO_2	mol/m_n^3	0,0087
Očekávaná výstupní koncentrace NO_2	mg/m_n^3	40
Očekávaná výstupní koncentrace NO_2	ppm	19,49
Očekávaná výstupní koncentrace NO_2	mol/m_n^3	0,0009
Stupeň konverze x_{NO}	-	0,9
Průtok spalin F	m^3/h	21
Rychlostní konstanta k	$mol.m/h$	11,91
Měrný povrch katalyzátoru s_k	m^2/m^3	803
Objem katalyzátoru W	m^3	0,005

V tabulce 7.3 je postup výpočtu objemu katalyzátoru, který odpovídá katalogové hodnotě $0,005 m^3$. Stupeň konverze je zvolen tak, aby splňoval emisní limity čištění, a to 90 %. Objem katalyzátoru je vypočítán dle rovnice 7.5 [32].

$$W = \frac{\frac{F}{k} \cdot \ln \frac{1}{(1-x_{NO_2})}}{s_k} \quad (7.5)$$

V tabulkách 7.2 a 7.3 se již počítá s průtokem spalin $F = 21 m^3/h$ proto, že již byla hodnota průtoku vlhkých spalin na vstupu do reaktoru vyjádřena citlivostní analýzou, aby vycházel daný objem katalyzátoru s co největší rychlostní konstantou. V následující tabulce 7.4 je vyjádřen samostatný průtok spalin, který slouží jako okrajová podmínka experimentu.

Tabulka 7.4: Stanovení průtoku spalin

Charakteristika	Jednotka	Hodnota
Q vlhkých spalin na vstupu do reaktoru F_{vlh}	m_n^3/h	10,93
Q vlhkých spalin na vstupu do reaktoru (skutečné) $F_{vlh,sk}$	m^3/h	20,54
T na vstupu do reaktoru T	$^{\circ}C$	230
P na vstupu do reaktoru p	kPa	-2
Referenční obsah kyslíku	%	8
Skutečný obsah kyslíku	%	12
Obsah vody ve spalinách V_{voda}	%	9,5
Q suchých spalin na vstupu do reaktoru F_{such}	m^3/h	9,9
Q suchých spalin na vstupu do reaktoru (sk) $F_{such,sk}$	m_n^3/h	20,9

Následující rovnice ukazují přepočtení hodnot za normálních podmínek na hodnoty skutečné. Skutečný průtok suchých spalin se počítá s barometrickým tlakem $p_{bar} = 99,5 kPa$.

$$F_{vlh} = F_{vlh,sk} \cdot \frac{273,15 + T}{273,15} \cdot \frac{101,325}{101,325 + p} \quad (7.6)$$

$$F_{such} = F_{vlh} \cdot \frac{100 - V_{voda}}{100} \quad (7.7)$$

$$F_{such,sk} = F_{vlh} \cdot \frac{273,15 + T}{273,15} \cdot \frac{101,325}{p_{bar} + p} \quad (7.8)$$

Volba stechiometrického poměru

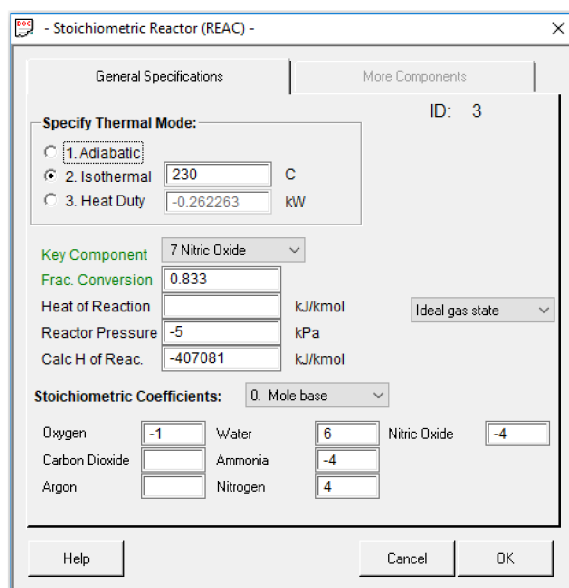
V podkapitole 4.2 **Aktuální stechiometrický poměr** je vysvětleno, že pro větší účinnost než 85 % je zapotřebí více než stechiometrický poměr mezi čpavkem a NO_x roven jedné. z tohoto důvodu se hodnota poměru zvolila na $NH_3/NO = 1, 1$.

Volba koncentrace NO_x

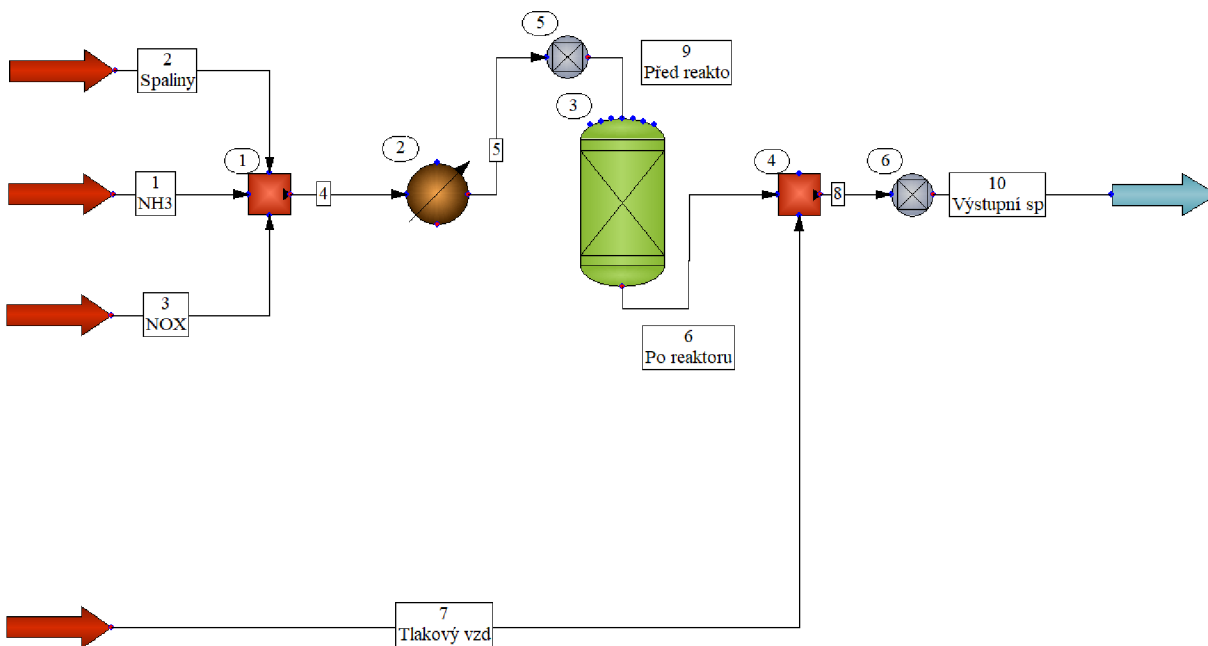
V podkapitole 2.2 je napsáno, že maximální emisní limity pro NO_x redukcí stacionárních zařízení je $400 \text{ mg}/\text{m}_n^3$. To je okrajová podmínka pro experiment diplomové práce.

7.4. Materiálová bilance

Materiálová bilance experimentální jednotky INTEQ II je provedena v softwaru ChemCAD 7. Ze všeho nejdřív je nutné nadefinovat vstupní proměnné parametry. Jelikož je tlakový spád kolony 5 kPa vstupní tlak všech složek je navolen na $96,325 \text{ kPa}$ a vstupní teplota na $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Průtok spalin je nastaven na vypočtených $21 \text{ m}_N^3/\text{h}$, průtok NO_x na $0,1827 \text{ mol}/\text{h}$ a průtok čpavku je pomocí kontroléru jedna dopočítán v poměru 1,1 na $0,20097 \text{ mol}/\text{h}$. Všechny 3 složky vstupují do mísiče, v experimentu se však čpavek a NO_x vstříkují před reaktorem, kde se smíchají. Poté putují do výměníku tepla, kde se spaliny ohřejí na $230 \text{ }^\circ\text{C}$, protože tato hodnota byla použita při výpočtu rychlostní konstanty. Výměník tepla tak nahrazuje reálný kotel na zemní plyn, který spaliny ohřeje na stejnou hodnotu. Následující prvek je stechiometrický reaktor, jehož nastavení lze vidět na obrázku 7.8. Stupeň konverze je nastaven na 0,833, jak je vypočteno v tabulce 7.2. Těsně před vstupem spalin do komína je třeba přidat tlakový vzduch na vytvoření podtlaku v koloně. Ten vstupuje do druhého mísiče a jeho průtok je dopočítán kontrolérem dva, kde je podmínka, aby výstupní teplota byla $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Výsledná hodnota je $20,87 \text{ m}_N^3/\text{h}$ při 100 kPa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Na obrázku 7.9 je zjednodušené schéma celého procesu.



Obrázek 7.8: Nastavení stechiometrického reaktoru v programu ChemCAD 7.



Obrázek 7.9: Schéma procesu jednotky INTEQ II provedeno v programu ChemCAD 7.

Kde:

- 1 a 4 jsou mísiče,
- 2 je výměník tepla,
- 5 a 6 jsou kontroléry a
- 3 je stechiometrický reaktor.

Výsledky materiálové bilance lze vidět na obrázku 7.10.

Stream No.	1	2	3	9	6	7	10
Name	NH3	Spaliny	NOX	Před reaktó	Po reaktoru	Tlakový vzd	Výstupní sp
-- Overall --							
Temp C	25.0000	150.0000	25.0000	230.0000	230.0000	25.0000	130.0511
Pres kPa	96.0000	96.0000	96.0000	96.0000	96.0000	100.0000	96.0000
Enth kW	-0.0011233	-6.7831	0.0020053	-6.1432	-6.1507	-0.85464	-7.0053
Vapor mole fractio	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Molar flow kmol/h	0.0001	0.9369	0.0001	0.9371	0.9371	0.9311	1.8682
Mass flow kg/h	0.0015	27.9882	0.0024	27.9921	27.9921	26.8561	54.8483
Std liq m3/h	0.0000	0.0323	0.0000	0.0323	0.0323	0.0309	0.0632
Std vap 0 C m3/h	0.0020	21.0000	0.0018	21.0038	21.0041	20.8702	41.8743
Flow rates in std v							
Oxygen	0.0000	4.0530	0.0000	4.0530	4.0526	4.3201	8.3727
Carbon Dioxide	0.0000	1.4490	0.0000	1.4490	1.4490	0.0209	1.4699
Argon	0.0000	0.1680	0.0000	0.1680	0.1680	0.1878	0.3558
Water	0.0000	0.2310	0.0000	0.2310	0.2332	0.2504	0.4837
Ammonia	0.0020	0.0000	0.0000	0.0020	0.0005	0.0000	0.0005
Nitrogen	0.0000	15.0990	0.0000	15.0990	15.1005	16.0909	31.1914
Nitric Oxide	0.0000	0.0000	0.0018	0.0018	0.0003	0.0000	0.0003
Component mole							
Oxygen	0.000000	19.300000	0.000000	19.296539	19.294420	20.700003	19.994961
Carbon Dioxide	0.000000	6.900000	0.000000	6.898762	6.898639	0.100000	3.510197
Argon	0.000000	0.800000	0.000000	0.799857	0.799842	0.900000	0.849761
Water	0.000000	1.100000	0.000000	1.099803	1.110450	1.200000	1.155082
Ammonia	100.000000	0.000000	0.000000	0.009391	0.002279	0.000000	0.001143
Nitrogen	0.000000	71.899998	0.000000	71.887100	71.892935	77.100009	74.488133
Nitric Oxide	0.000000	0.000000	100.000000	0.008537	0.001426	0.000000	0.000715

Obrázek 7.10: Výsledky materiálové bilance procesu vytvořené v programu ChemCAD 7.

7.5. Návrh nového otopného zařízení pro ohřev reaktoru

Návrh otopného zařízení je proveden v softwaru MS Excel 2016. Před samostatným výpočtem je zapotřebí určit entalpie složek zemního plynu při teplotách 150 °C (teplota spalin před ohřevem) a 350 °C (po ohřátí). Teoretický výkon ohříváku pouze pro určení množství tepla předaného spalinám se vypočte dle rovnice 7.14. Dále je zapotřebí určit ztrátové množství tepla, které se pomocí přestupu tepla dostane do izolace. Výpočet je následovný.

Tabulka 7.5: Koeficienty pro výpočet entalpie

Koeficienty pro výpočet entalpie					
	a	b	c	d	e
N_2	2,363908e+01	1,254614e-02	-4,13646e-06	4,8023e-10	1,7247e+05
CO_2	3,195636e+01	3,57079e-02	-1,529236e-05	2,3129e-09	-3,75874e+05
Ar	2,080839e+01	0	0	0	0
O_2	2,433747e+01	1,661394e-02	-7,4474e-06	1,24611e-09	6,7779e+04
H_2O	2,536597e+01	1,932883e-02	-3,782e-06	1,7507e-10	2053811e+05

Z tabulky 7.5 se dosadí koeficienty do rovnice 7.9, z které se vypočítají entalpie jednotlivých složek zemního plynu.

$$h_j = (a_j \cdot t_0 + b_j \cdot t_1 + c_j \cdot t_2 + d_j \cdot t_3 - \left(\frac{e_j}{T} - \frac{e_j}{273,15}\right)) \cdot \frac{1}{V_N} \quad (7.9)$$

Kde $V_N = 21 [m_N/h]$ a $T = 150 [^\circ C] = 423,15 [K]$ a rovnice pro výpočet pomocných teplot viz níže.

$$t_0 = T - 273,15 \quad (7.10)$$

$$t_1 = \frac{T^2 - 273,15^2}{2} \quad (7.11)$$

$$t_2 = \frac{T^3 - 273,15^3}{3} \quad (7.12)$$

$$t_3 = \frac{T^4 - 273,15^4}{4} \quad (7.13)$$

Tabulka 7.6: Entalpie spalin před ohřevem.

Složka	Koncentrace [%]	Entalpie [kJ/m_N^3]	Příspěvek složky [kJ/m_N^3]
N_2	71,9	194,15	139,59
CO_2	6,9	263,38	18,17
Ar	0,8	139,25	1,11
O_2	19,3	199,74	38,54
H_2O	1,1	226,41	2,49
Celkem	100	1022,93	199,92

V tabulce 7.6 je výpočet hodnoty entalpie všech složek zemního plynu před ohřátím. Výpočet příspěvku entalpie složky je hodnota koncentrace krát entalpie. Stejný výpočet bude probíhat i pro spaliny po ohřevu. Teplota spalin po ohřevu je $T = 623,15 K$.

Tabulka 7.7: Entalpie spalin po ohřátí.

Složka	Koncentrace [%]	Entalpie [kJ/m_N^3]	Příspěvek složky [kJ/m_N^3]
N_2	71,9	459,90	330,66
CO_2	6,9	667,76	46,08
Ar	0,8	324,93	2,60
O_2	19,3	478,00	92,64
H_2O	1,1	542,41	5,967
Celkem	100	2474,98	477,94

Výpočet teoretického výkonu elektrického ohříváče pouze pro předání tepla spalinám je následovný. Entalpie spalin po ohřátím se odečte od entalpie před ohřátím, vynásobí průtokem spalin a celé podělí 3,6, aby výsledek vyšel ve W .

$$Q_{spal} = (477,944638 - 199,92167) \cdot 21 / 3,6 = 1621,8 W \quad (7.14)$$

Následně je zapotřebí určit množství ztrátového tepla do izolace [39]. Dle katalogu ohříváčů [40] se vyčte hodnota tepelné vodivosti izolace λ_{ISO} a ostatní hodnoty jsou volenými parametry. V tabulce 7.8 se hodnota teploty ohříváku a teploty okolí volí jako fixní parametr. Hodnota výšky ohříváku se vypočítala pomocí řešitele. Původní hodnota je $0,2 m$.

Tabulka 7.8: Výpočet ztrátového tepla do izolace.

Použité parametry			
Charakteristika	Hodnota	Jednotka	Poznámky
λ_{iso}	0,037	$W/m.K$	
tl_{izo}	0,1	m	
D_{kol}	0,35	m	
H_{ohr}	0,021	m	<0,04;0,5>
T_{ohr}	400	$^{\circ}C$	
T_{out}	25	$^{\circ}C$	
P	7	W/cm^2	<6;7>
Q_{ztr}	3,22	W	

Ztrátové teplo se vypočítá dle rovnice 7.15, celkový teoretický výkon ohříváku dle rovnice 7.16 a dopočítaná výška ohříváku se vypočítá vynásobením prvotního výsledku celkového výkonu povrchovým zatížením P . Poté se pomocí řešitele uzpůsobila plocha pomocí změnou výšky a vyšla hodnota $0,257 m$.

$$Q_{ztr} = \frac{\lambda_{iso}}{tl_{iso}} \cdot \pi \cdot D_{kol} \cdot H_{ohr} \cdot (T_{ohr} - T_{out}) \quad (7.15)$$

$$Q_{celk} = Q_{spal} + Q_{ztr} = 1625 W \quad (7.16)$$

Jelikož výsledná potřebná výška ohříváku je menší než minimální katalogová hodnota, výpočet se provedl pro $H_{ohr} = 0,04 m$. Ztrátové teplo $Q_{ztr,h=0,04} = 6,10 W$ a celkový výkon ohříváku se dopočítal na hodnotu $Q_{celk,h=0,04} = 1627,90 W$.

8. Měření vlivu provozních parametrů na účinnost odstranění NO_x

V kapitole je popis praktické části diplomové práce. Experiment proběhl na experimentální jednotce INTEQ II za použití dvou typů katalyzátoru. Při měření se měnily celkem tři proměnné parametry, a to průtok spalin, stechiometrický poměr NH_3/NO_x a množství koncentrace NO_x .

Postup měření

Postup měření v laboratoři je následovný. Nejprve se zapne hlavní přívod plynu, a poté vedlejší přívod plynu do hořáku spalovací komory. Tlakový vzduch se nastaví na ejektoru na 1 bar. Při této hodnotě nedochází ke kolísání plamene hořáku. Zažehne se jiskra pro zapálení plamene na automatickém ovladači. Nastaví se maximální průtok spalin, aby se reaktor vyhřál za co nejkratší dobu. Po nahřátí reaktoru na $250\text{ }^\circ\text{C}$ se zapojí dávkování čpavku a NO_x . Čpavek a NO_x jsou uloženy v tlakových lahvích v digestoři. Tlak lahve s čpavkem je nastaven na 2,5 bar, aby tlak nepoškodil průtokoměr. Tlak pro lahev s NO_x je nastaven na 1 bar ze stejného důvodu. Průtok spalin, poměr NH_3/NO_x a koncentrace NO_x se nastaví na požadovanou hodnotu. Zapne se nahrávání dat na analyzátorech a jednotce samotné. Pokles průtoku spalin způsobí klesání teploty. Po zchlazení spalin na $180\text{ }^\circ\text{C}$ se měření vypne, protože při této hodnotě je dosaženo ustáleného stavu při všech možných kombinacích proměnných parametrů. Data se stáhnou z počítače a analyzují. Výsledkem je zjištění průběhu čištění NO_x . Veškeré grafy začínají maximální účinností redukce NO_x a končí ustáleným stavem.

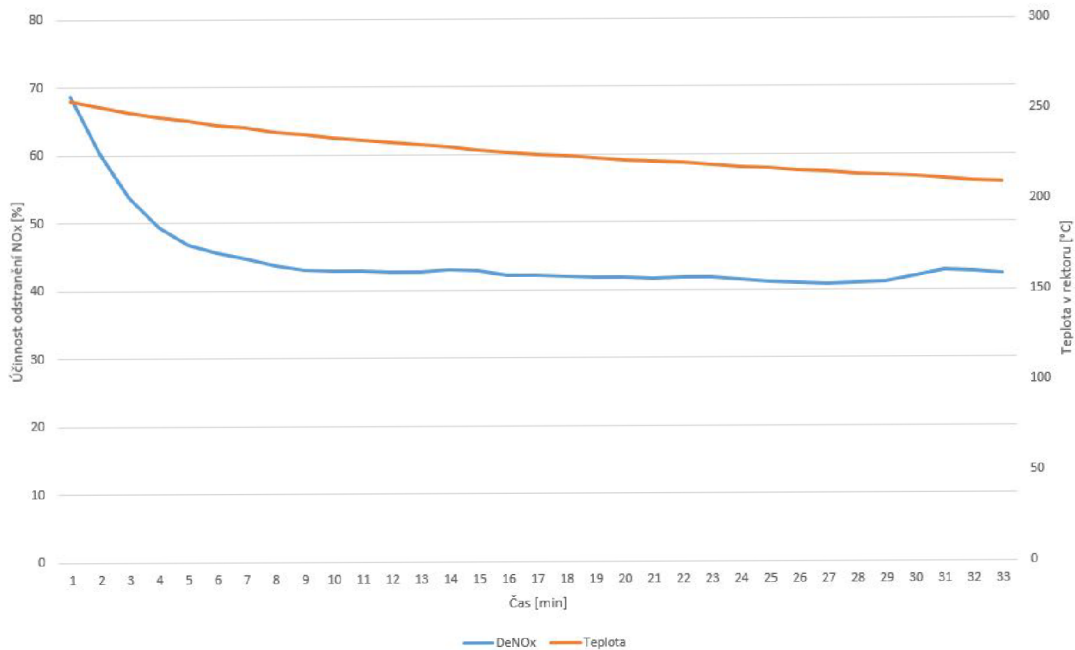
8.1. BASF Catalyst 04-85

BASF nabízí širokou škálu SCR katalyzátorů na bázi vanadu pro stacionární zdroje emisí. V_2O_5 koncentrace a geometrie je přizpůsobena danému složení spalin a konverzi pro danou aplikaci. Na základě poptávky pro nízko teplotní SCR byl firmou BASF vybrán typ Catalyst 04-85. Parametry tohoto katalyzátoru jsou: počet buněk 30×30 , rozteč $p = 4,9\text{ mm}$, průměr průchozí díry $d = 4,29\text{ mm}$, vnitřní tloušťka zdi $t_i = 0,65\text{ mm}$, specifický povrch katalyzátoru $sk = 686\text{ m}^2/\text{m}^3$ a volný průřez katalyzátoru je 73,6 %. Selektivita katalyzátoru degraduje nad $580\text{ }^\circ\text{C}$ a nevratná tepelná deaktivace nastává při teplotě vyšší než $650\text{ }^\circ\text{C}$. Složení katalyzátoru je rozepsáno v tabulce 8.1.

Tabulka 8.1: Složení katalyzátoru BASF

Popis	Látka	hm %
Hlavní surové materiály	TiO_2	72-74
	WO_3	8-9
Aktivní látka	V_2O_5	0 - 3
Vlákna	Al_2O_3	1,5
	etc.	

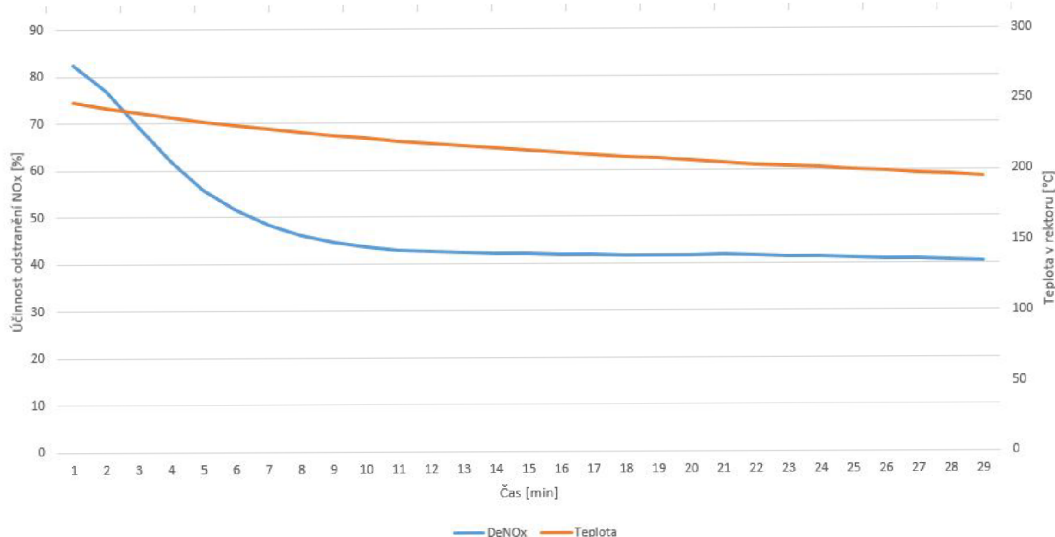
Standardní podmínky pro testování katalyzátoru byly stanoveny na základě informací z technických parametrů a zvolených hodnot při poptávce katalyzátoru. $Q = 21 \text{ m}^3/\text{h}$, $NH_3/NO = 1,1$ a $NOx = 400 \text{ mg}/\text{m}_N^3$. Stanovení těchto parametrů je vysvětleno v kapitole 7. Průběh čištění lze vidět na obrázku 8.1.



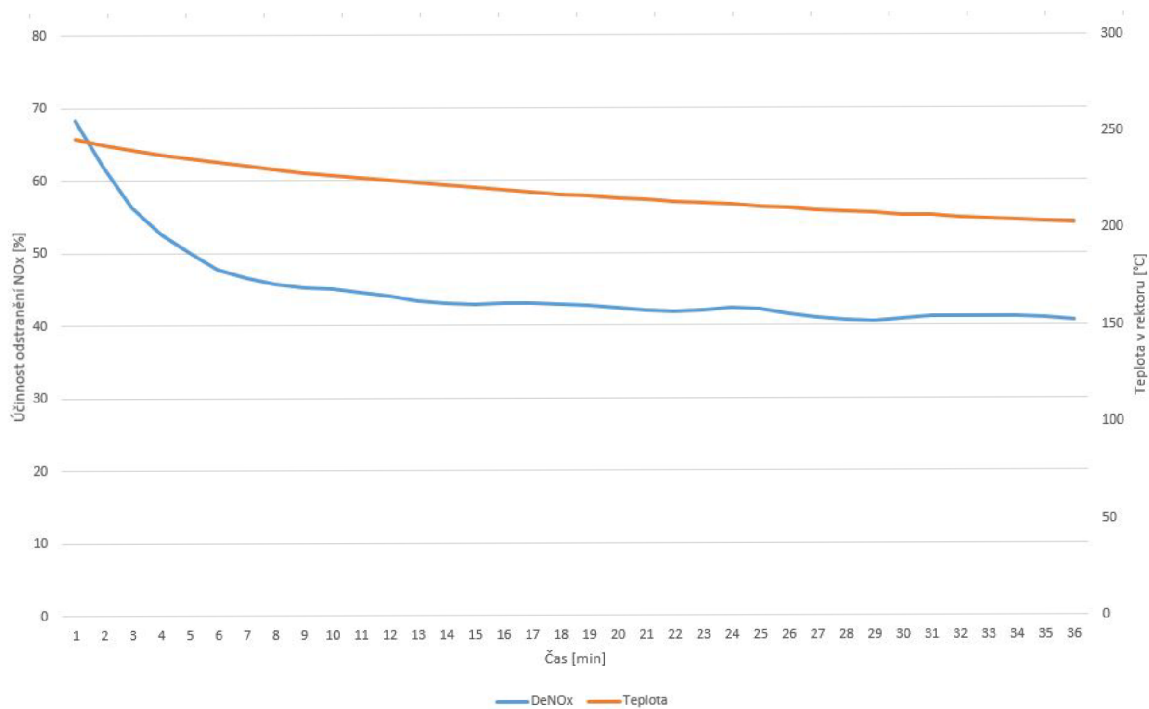
Obrázek 8.1: Závislost odstranění NOx na teplotě při $Q = 21 \text{ m}^3/\text{h}$, $NH_3/NO = 1,1$ a $NOx = 400 \text{ mg}/\text{m}_N^3$.

Proměnný průtok spalin

Experiment se vyhodnocoval pro průtok o 20 % vyšší a o 20 % nižší než standardní hodnota průtoku.



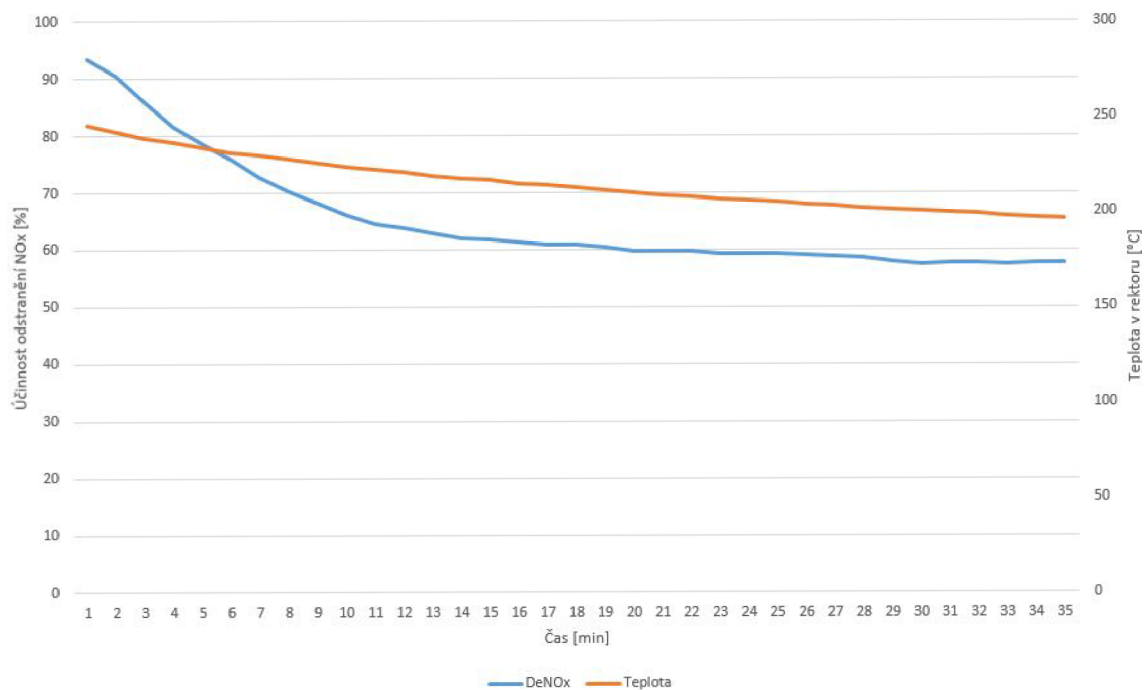
Obrázek 8.2: Závislost odstranění NOx na teplotě při $Q = 16,8 \text{ m}^3/\text{h}$, $NH_3/NO = 1,1$ a $NOx = 400 \text{ mg}/\text{m}_N^3$.



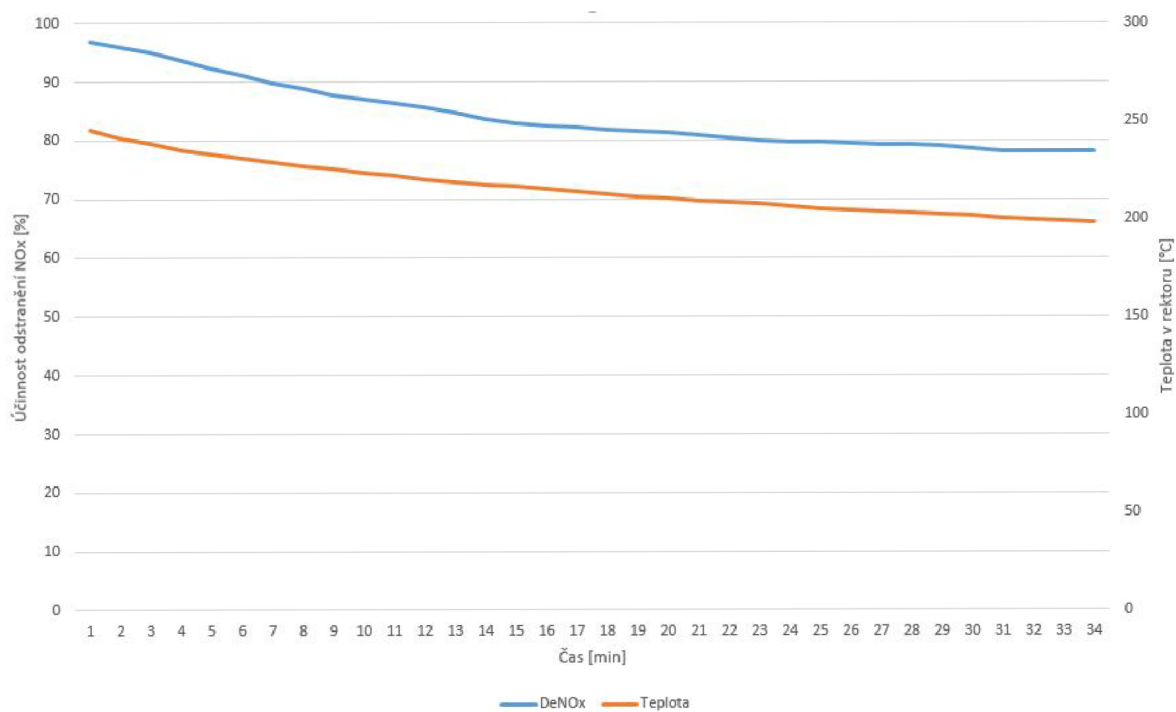
Obrázek 8.3: Závislost odstranění NOx na teplotě při $Q = 25,2 \text{ m}^3/h$, $NH_3/NO = 1,1$ a $NOx = 400 \text{ mg/m}_N^3$.

Proměnný stechiometrický poměr čpavku a NOx

Stechiometrický poměr čpavku ku NOx se zvolil v prvním případě na 1,5 viz obrázek 8.4 a v druhém na 2 viz obrázek 8.5.



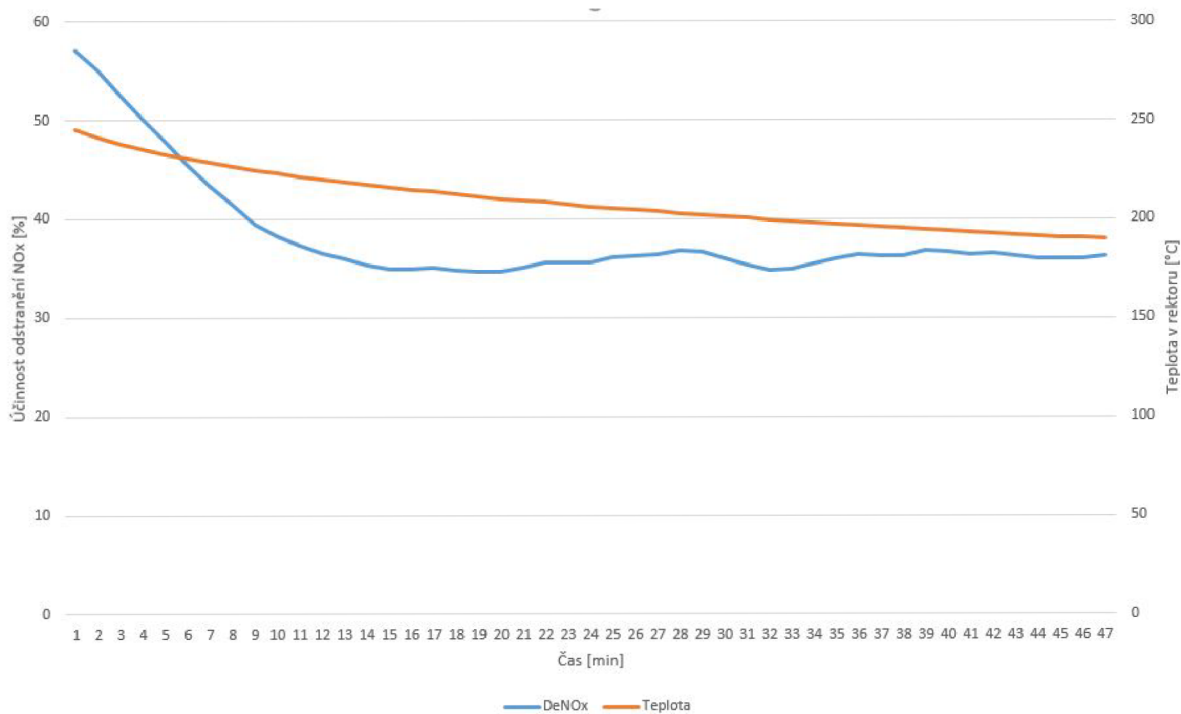
Obrázek 8.4: Závislost odstranění NOx na teplotě při $Q = 21 \text{ m}^3/h$, $NH_3/NO = 1,5$ a $NOx = 400 \text{ mg/m}_N^3$.



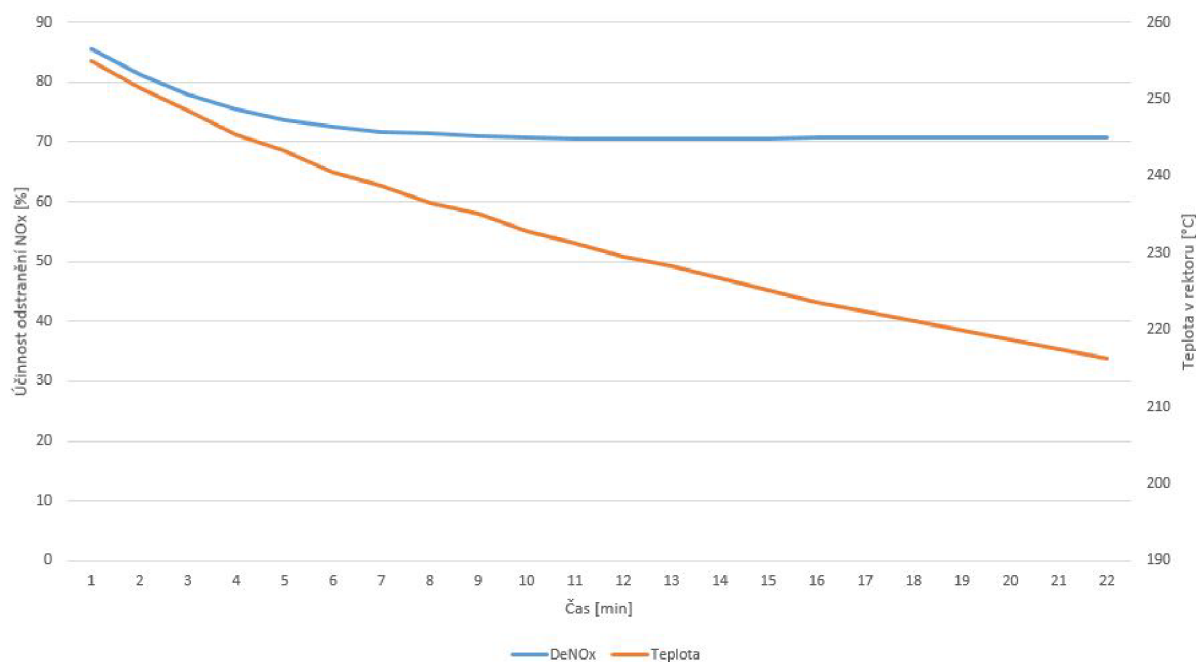
Obrázek 8.5: Závislost odstranění NOx na teplotě při $Q = 21 \text{ m}^3/h$, $NH_3/NO = 2$ a $NOx = 400 \text{ mg}/m_N^3$.

Proměnný dávkování NOx

Dávkování NOx se zvolilo v prvním případě na $150 \text{ mg}/m_N^3$ viz obrázek 8.6 a v druhém případě na $550 \text{ mg}/m_N^3$ viz obrázek 8.7.



Obrázek 8.6: Závislost odstranění NOx na teplotě při $Q = 21 \text{ m}^3/h$, $NH_3/NO = 1,1$ a $NOx = 150 \text{ mg}/m_N^3$.



Obrázek 8.7: Závislost odstranění NOx na teplotě při $Q = 21 \text{ m}^3/h$, $NH_3/NO = 1,1$ a $NOx = 550 \text{ mg/m}_N^3$.

8.2. CERAM

Na základě poptávky pro nízko teplotní SCR byl firmou IBIDEN vybrán katalyzátor CERAM. Z katalogu keramických voštinových katalyzátorů na selektivní katalytickou redukci byl vybrán typ 35/4, 2. Dalšími parametry jsou: počet buněk 35x35, rozteč $p = 4,2 \text{ mm}$, průměr průchozí díry $d = 3,7 \text{ mm}$, vnitřní tloušťka zdi $t_i = 0,6 \text{ mm}$, specifický povrch katalyzátoru $sk = 803 \text{ m}^2/\text{m}^3$ a volný průřez katalyzátoru 74,1 %.

Keramický voštinový katalyzátor na bázi titanu disponuje

- vysokou NOx účinností,
- malými tlakovými ztrátami a čpavkovým skluzem,
- vysokou odolností vůči erozi a otravou a
- vysokou trvanlivostí a stabilitou.

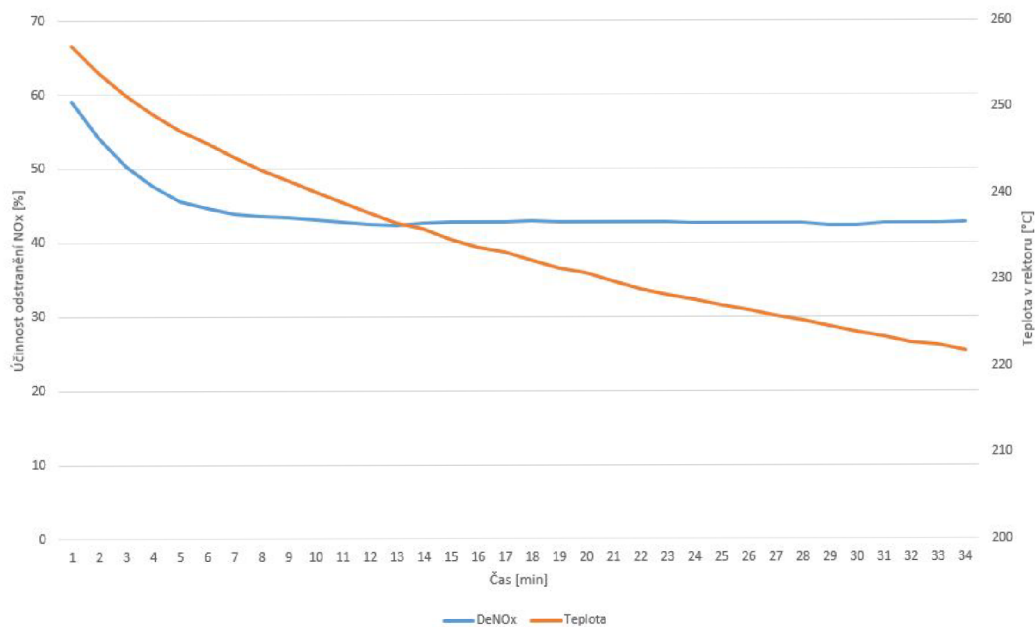
Složení katalyzátoru CERAM, jak po stránce výplně, tak surového materiálu je vypsáno v tabulce 8.2.

Tabulka 8.2: Složení katalyzátoru CERAM

Popis	Látka	hm %
Hlavní surové materiály	TiO_2	78
	WO_3	10
Aktivní látka	V_2O_5	0 - 3
Vlákna	SiO_2	7,5
	Al_2O_3	1,5

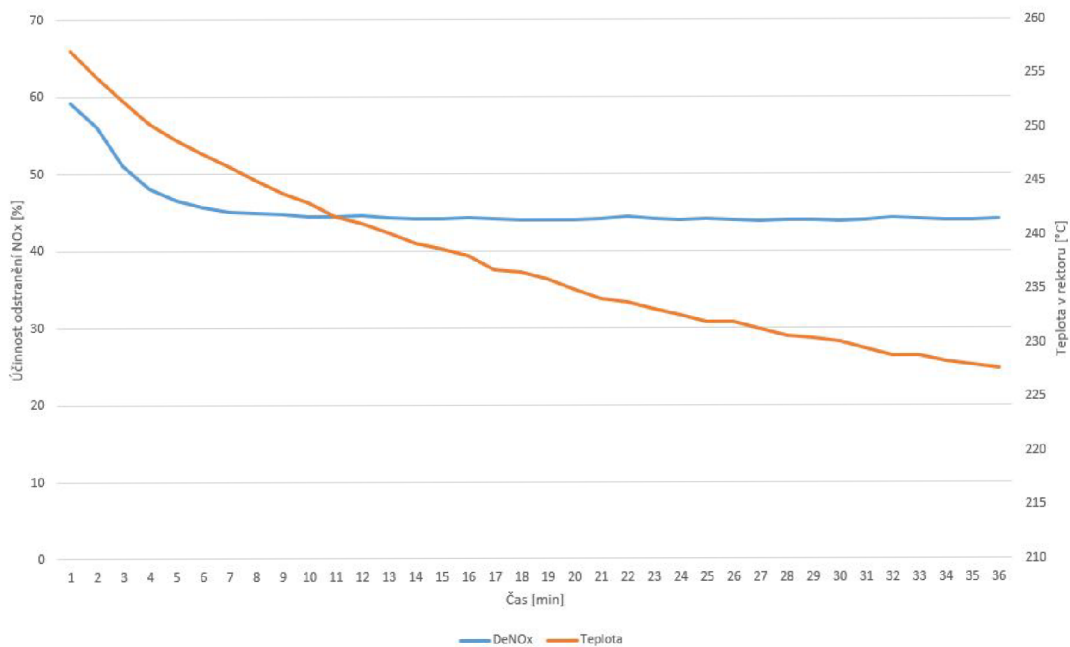
Pro zkvalitnění dosahovaných výsledků bylo vhodné navýšení průtoku spalin. Z toho důvodu byla vytvořena nová vnitřní vestavba, která umožňovala upevnění tří kusů

katalyzátorů. Katalyzátory byly naskládány na sebe a tak bylo dosaženo objemu katalyzátoru $W = 0,0083 \text{ m}^3$, při průtočném průřezu $150 \times 150 \text{ mm}$ a výšce 450 mm . Pro tento objem byl vypočten standardní průtok spalin $Q = 32,5 \text{ m}^3/\text{h}$. Poměr NH_3/NO a koncentrace NOx jsou stejné jak při testování BASF katalyzátoru viz obrázek 8.8.

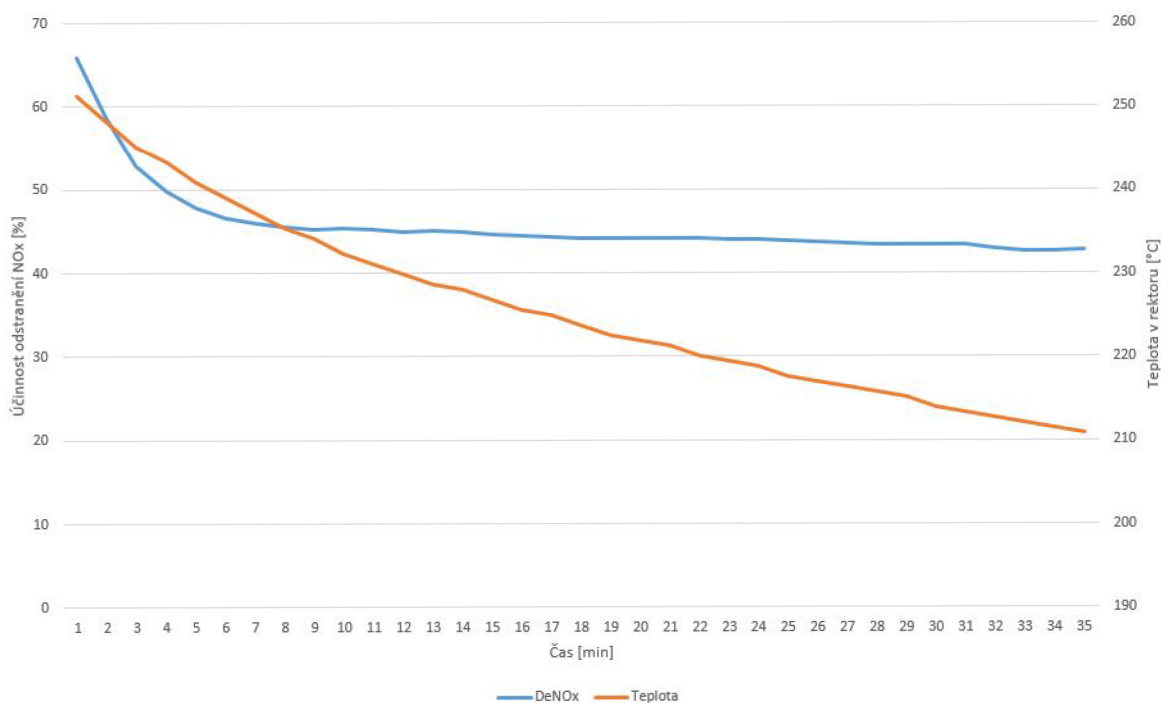


Obrázek 8.8: Závislost odstranění NOx na teplotě při $Q = 32,5 \text{ m}^3/\text{h}$, $NH_3/NO = 1,1$ a $NOx = 400 \text{ mg}/\text{m}_N^3$.

Proměnný průtok spalin



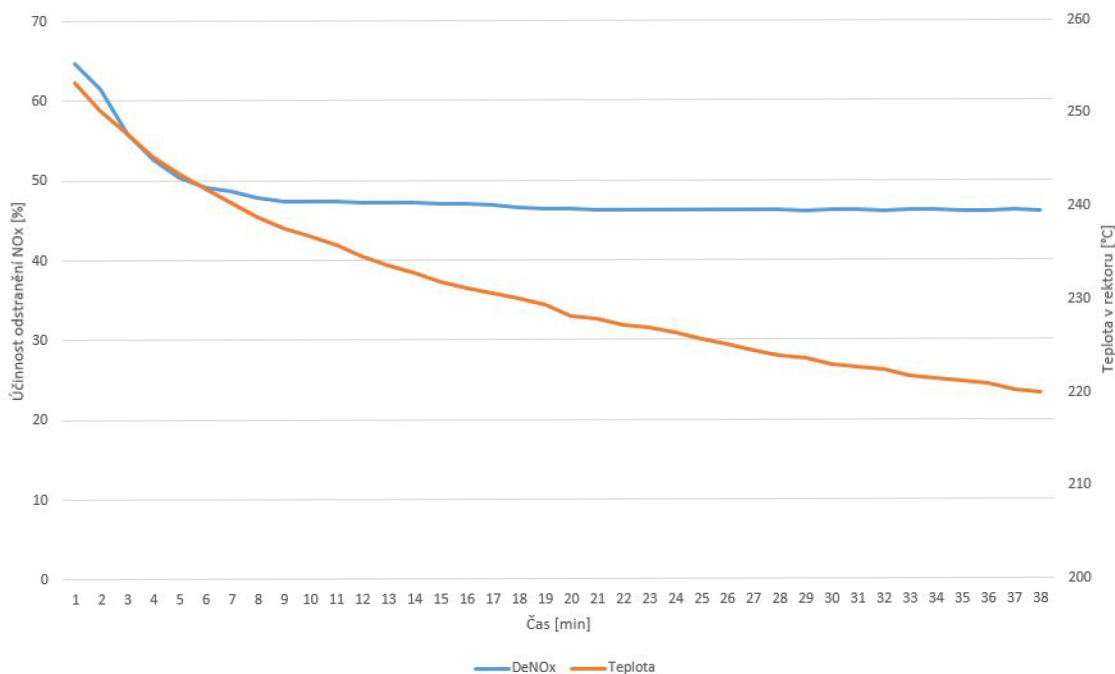
Obrázek 8.9: Závislost odstranění NOx na teplotě při $Q = 37,8 \text{ m}^3/\text{h}$, $NH_3/NO = 1,1$ a $NOx = 400 \text{ mg}/\text{m}_N^3$.



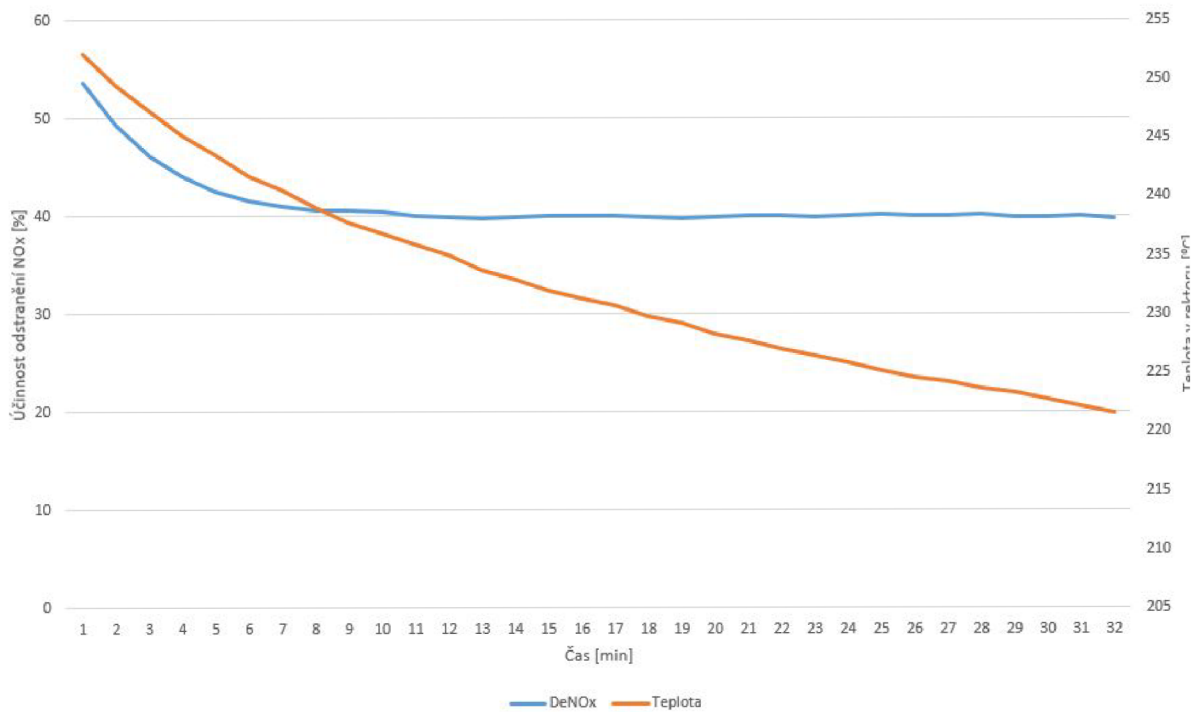
Obrázek 8.10: Závislost odstranění NOx na teplotě při $Q = 26,4 \text{ m}^3/h$, $NH_3/NO = 1,1$ a $NOx = 400 \text{ mg}/m^3_N$.

Proměnný dávkování NOx

Dávkování NOx se zvolilo v prvním případě na $550 \text{ mg}/m^3_N$ viz obrázek 8.11 a v druhém případě na $250 \text{ mg}/m^3_N$ viz obrázek 8.12.



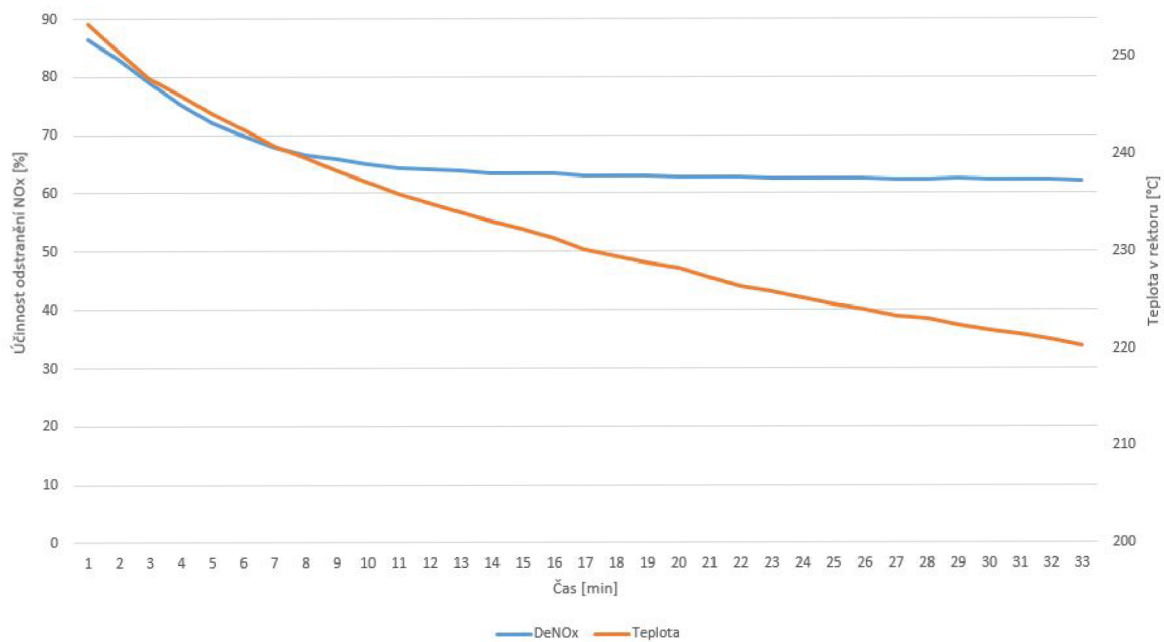
Obrázek 8.11: Závislost odstranění NOx na teplotě při $Q = 32,5 \text{ m}^3/h$, $NH_3/NO = 1,1$ a $NOx = 550 \text{ mg}/m^3_N$.



Obrázek 8.12: Závislost odstranění NOx na teplotě při $Q = 32,5 \text{ m}^3/h$, $NH_3/NO = 1,1$ a $NOx = 250 \text{ mg}/m^3_N$.

Proměnný stechiometrický poměr čpavku a NOx

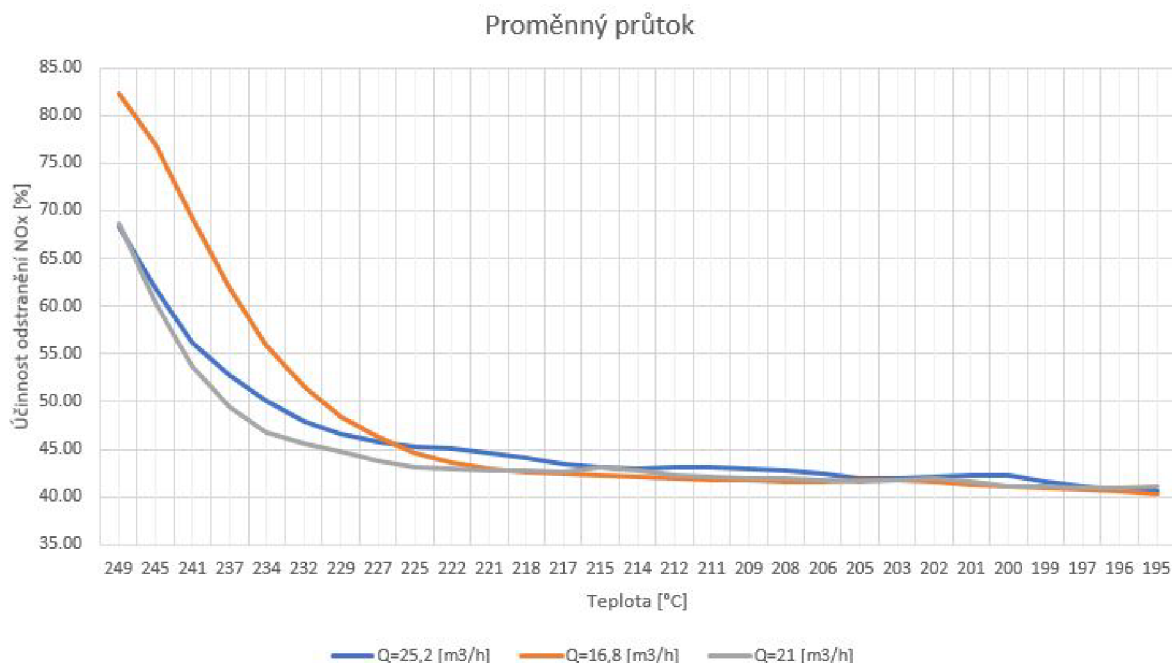
Pro tento případ byl experiment proveden pouze jednou pro hodnotu $NH_3/NO = 1,5$ viz obrázek 8.13.



Obrázek 8.13: Závislost odstranění NOx na teplotě při $Q = 32,5 \text{ m}^3/h$, $NH_3/NO = 1,5$ a $NOx = 400 \text{ mg}/m^3_N$.

9. Vyhodnocení výsledků experimentu

Získané výsledky průběhů čištění NOx je zapotřebí všechna data experimentu mezi sebou porovnat, aby se zjistilo, které provozní parametry jsou nejefektivnější. Obrázky 9.2, 9.1 a 9.3 jsou brány pro katalyzátor **BASF**.



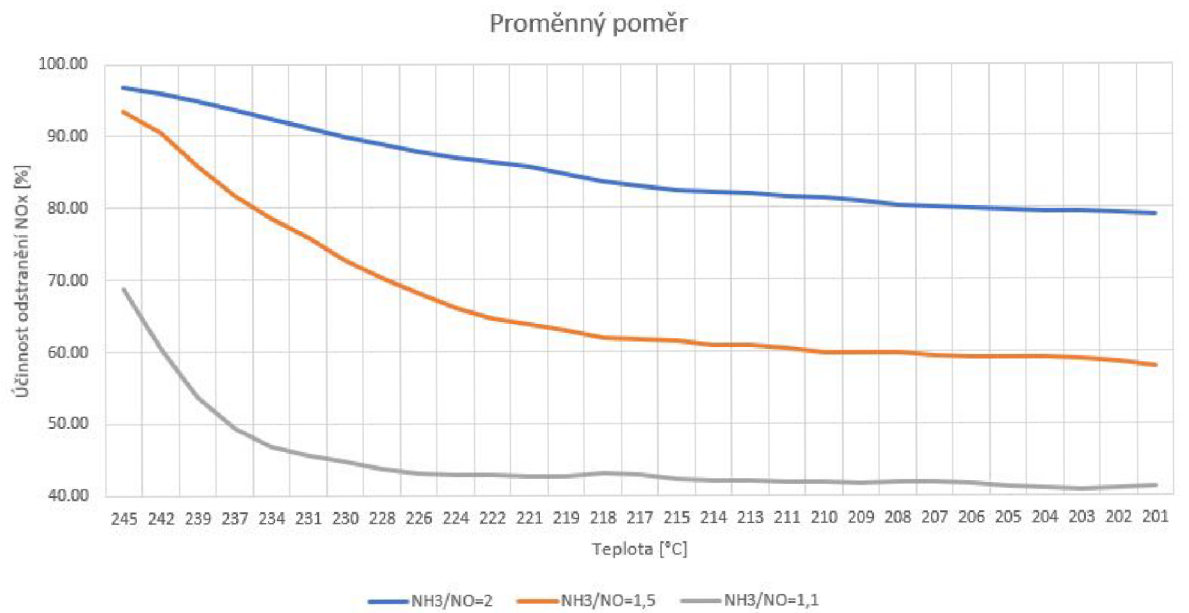
Obrázek 9.1: Porovnání účinnosti čištění při různých průtocích.

Dle provedených měření vyplývá, že snížení průtoku o 20 % než je doporučený průtok, má značný vliv na účinnost odstranění NOx při vyšších teplotách. Oproti nominálnímu průtoku byla účinnost vyšší o 30 % při teplotě 245 °C. Vyšší průtok měl také vyšší účinnost oproti nominálnímu průtoku, může se předpokládat, že vliv vyššího průtoku a jiného proudění v kapilárách voštiny měl větší vliv než kratší doba zdržení. Účinnost reakce byla vyšší o 12 %, ale tato hodnota se již blíží k nejistotě měření kterou můžeme předpokládat ± 2 % z naměřené hodnoty. Graf porovnání účinností odstraňování NOx viz 9.1.

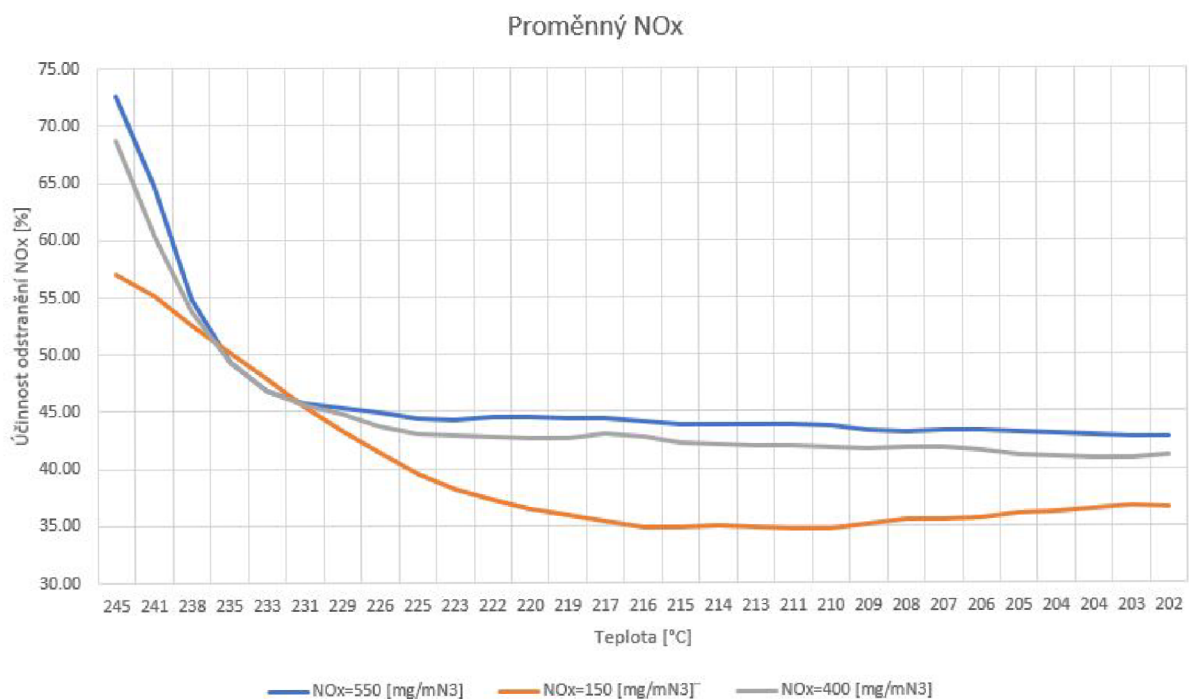
Z provedeného měření při zvýšení poměru NH_3/NO se výrazně zvýšila účinnost odstraňování NOx . Oproti nominálnímu poměru byla účinnost vyšší o 47 % při $NH_3/NO = 1,5$ a vyšší o 50 % při $NH_3/NO = 2$. Je zde prokázáno, že jakékoliv zvýšení poměru zvyšuje účinnost odstraňování NOx . Avšak poměr větší než 1,1 způsobuje čpavkový skluz. Nezaregovaný čpavek je brán jako polutant. Při krátkodobém využití lze poměr navýšit. Při dlouhodobém navýšení nelze provést, protože by došlo k překročení emisních limitů pro čpavek. Graf porovnání účinností odstraňování NOx viz 9.2.

Z měření při proměnném dávkování NOx se odlišnosti účinností projeví až při vyšších teplotách. Účinnost reakce byla vyšší o 4 % pro vyšší koncentraci, ale tato hodnota se již blíží k nejistotě měření kterou můžeme předpokládat ± 2 % z naměřené hodnoty. Jistý předpoklad lze použít i pro účinnosti v bodě pro $T = 233$ °C, kde nejméně efek-

tivní hodnota dávkování převýšila vhodnější koncentrace. Ze širšího úhlu pohledu lze říci, že koncentrace $NO_x = 150 \text{ mg/m}_N^3$ vykazuje nejmenší hodnoty účinností odstraňování NO_x . Účinnost menší koncentrace oproti nominální koncentraci poklesla o 12 %. Graf porovnání účinností odstraňování NO_x viz 9.3.

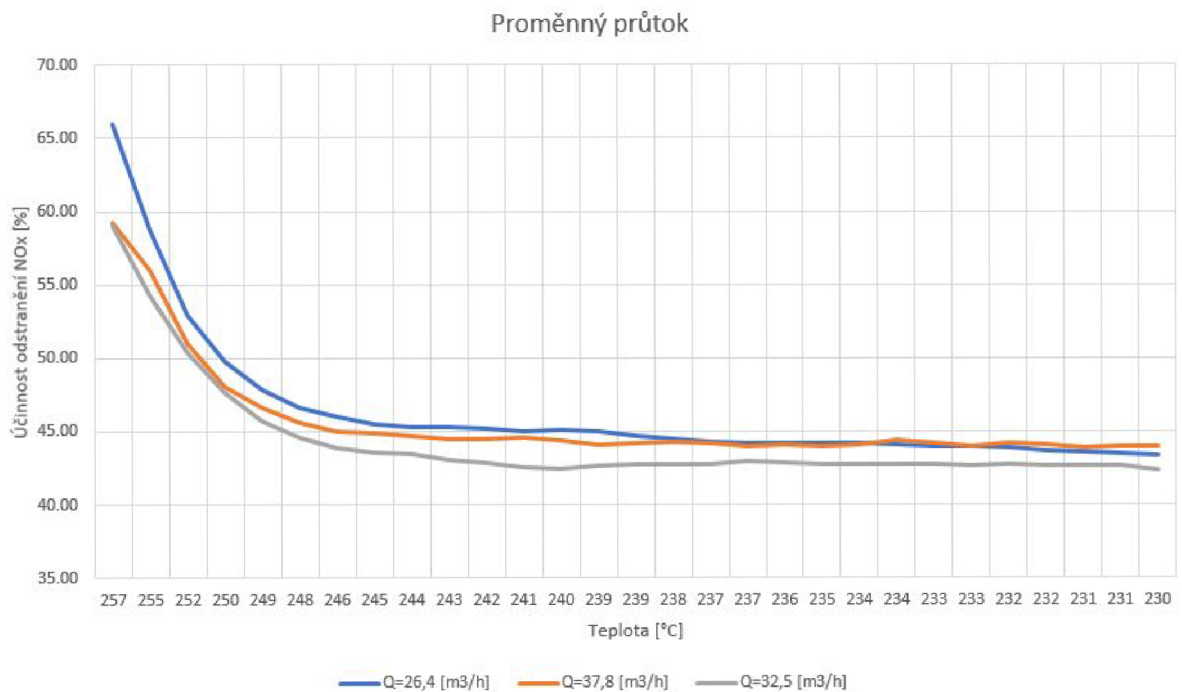


Obrázek 9.2: Porovnání účinnosti čištění při různých stechiometrických poměrech.

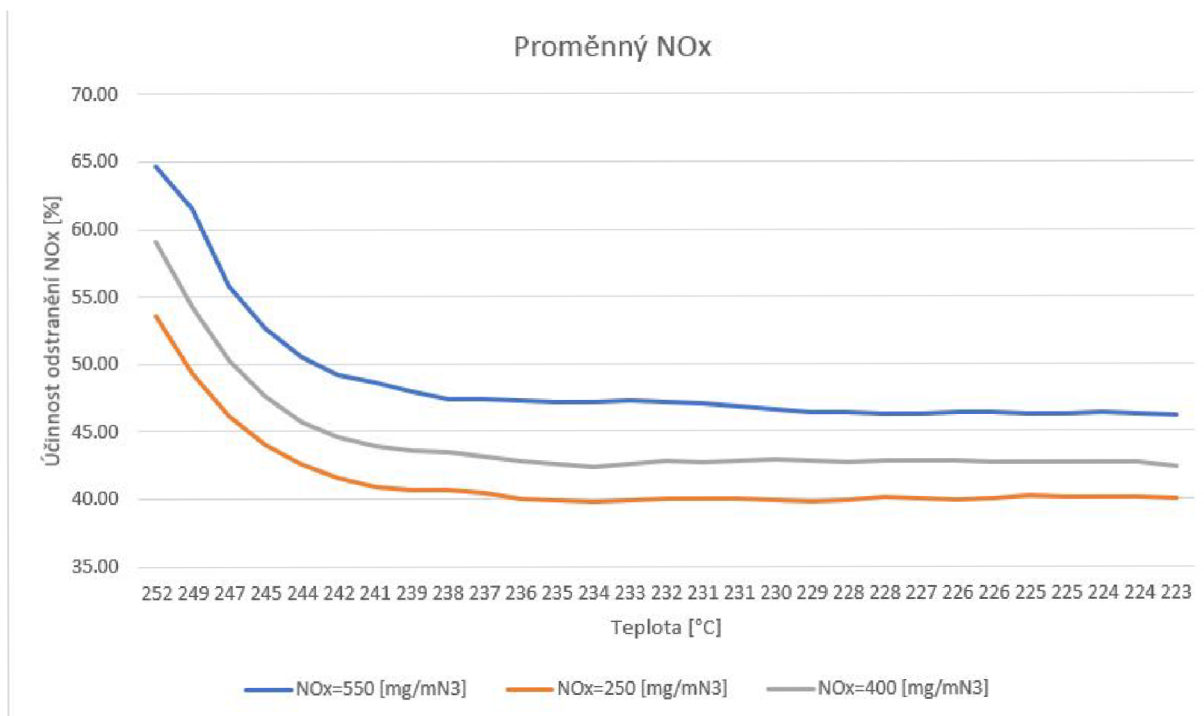


Obrázek 9.3: Porovnání účinnosti čištění při různém dávkování NO_x .

Následující obrázky 9.4, 9.5 a 9.6 vyhodnocují proměnné parametry pro katalyzátor CERAM.



Obrázek 9.4: Porovnání účinnosti čištění při různých průtocích.

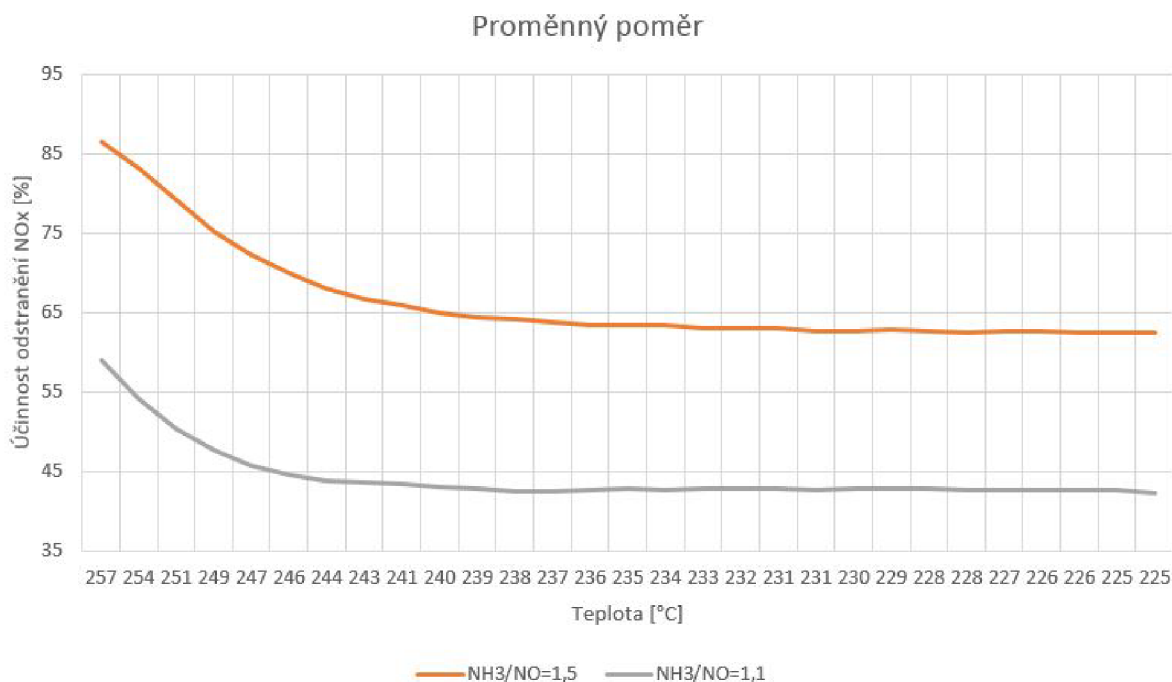


Obrázek 9.5: Porovnání účinnosti čištění při různém dávkování NO_x .

Dle provedených měření vyplývá, že snížení průtoku o 20 % než je doporučený průtok, má účinnost odstranění NO_x při vyšších teplotách. Oproti nominálnímu průtoku byla účinnost vyšší o 7 % při teplotě 255 °C. Vyšší průtok vykazuje stejnou hodnotu účinnosti vůči nominálnímu průtoku. Může se předpokládat, že vliv vyššího průtoku a jiného

proudění v kapilárách voštiny je zanedbatelný. Graf porovnání účinností odstraňování NOx viz 9.4.

Z měření při proměnném dávkování NOx se odlišnosti účinností projeví až při vyšších teplotách. Účinnost reakce byla vyšší o 6 % pro vyšší koncentraci. Účinnost menší koncentrace oproti nominální koncentraci poklesla o 5 %. Zde je prokázán předpoklad, že vyšší koncentrace urychlují čištění a s tím spojenou účinnost. Kdežto menší koncentrace vykazují pokles účinností. Graf porovnání účinností odstraňování NOx viz 9.5.



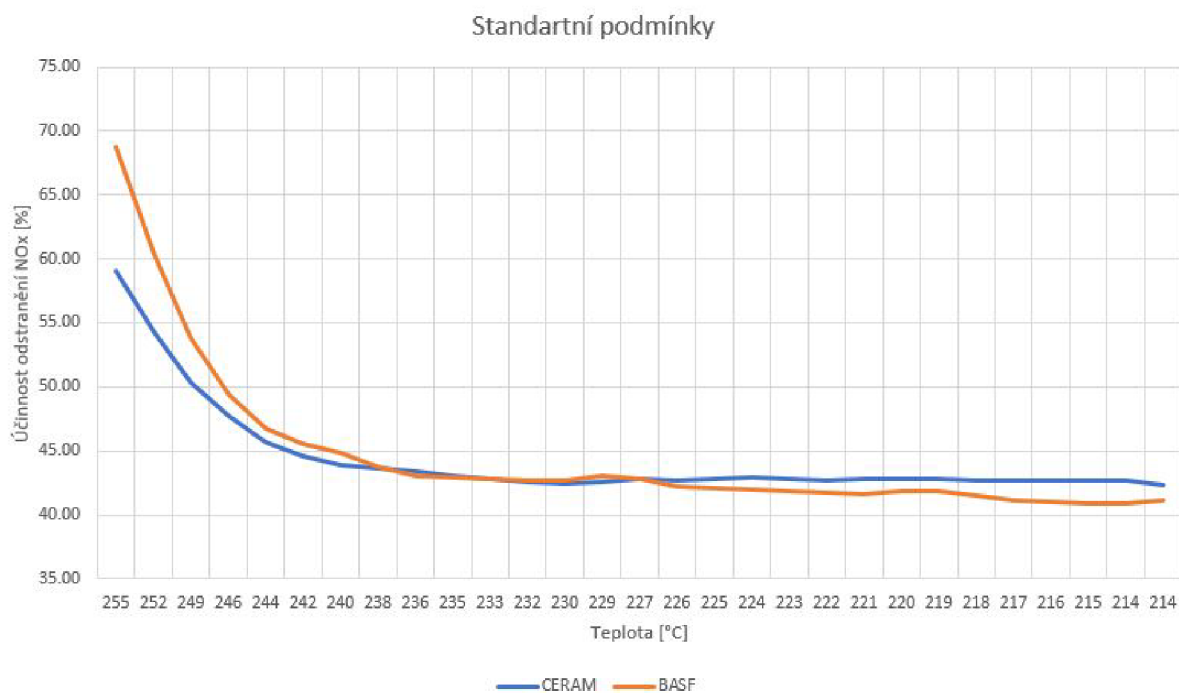
Obrázek 9.6: Porovnání účinnosti čištění při různých stechiometrických poměrech.

Z provedeného měření při zvýšení poměru NH_3/NO se výrazně zvýšila účinnost odstraňování NOx . Oproti nominálnímu poměru byla účinnost vyšší o 27 % při $NH_3/NO = 1,5$. Opět lze vidět, že vyšší hodnoty poměru NH_3/NO vykazují zvýšení účinnosti odstraňování NOx . I zde dochází k čpavkovému skluzu a je třeba měřit hodnotu nezreagovaného čpavku puštěného do ovzduší. Graf porovnání účinností odstraňování NOx viz 9.6.

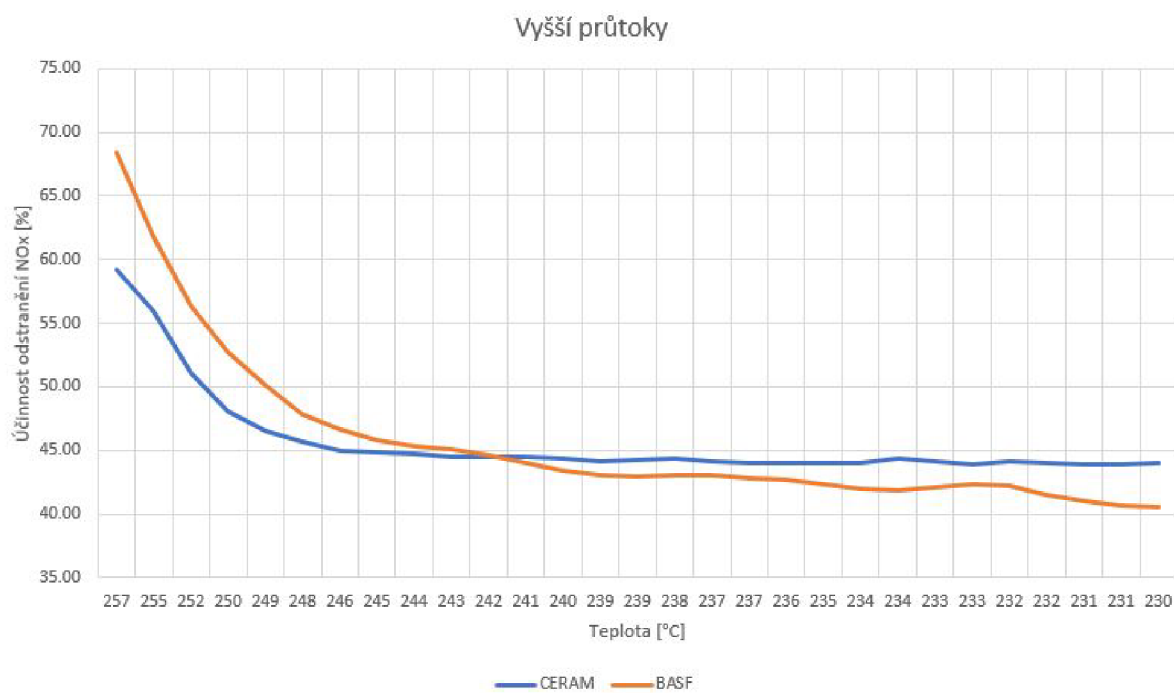
Porovnání CERAM a BASF

Z porovnání výsledků účinností katalyzátoru CERAM a BASF za standardních podmínek je ukázáno, že téměř po celou dobu měření byly stejně efektivní. Při vyšších teplotách se prokázal katalyzátor BASF jako účinnější. Rozdíl účinností odstraňování NOx je 10 % při $T = 255 \text{ }^\circ\text{C}$. To je pravděpodobně způsobeno větším obsahem aktivní látky V_2O_5 v BASF katalyzátorů, který odstraňuje molekul NOx . Porovnání katalyzátorů viz 9.7.

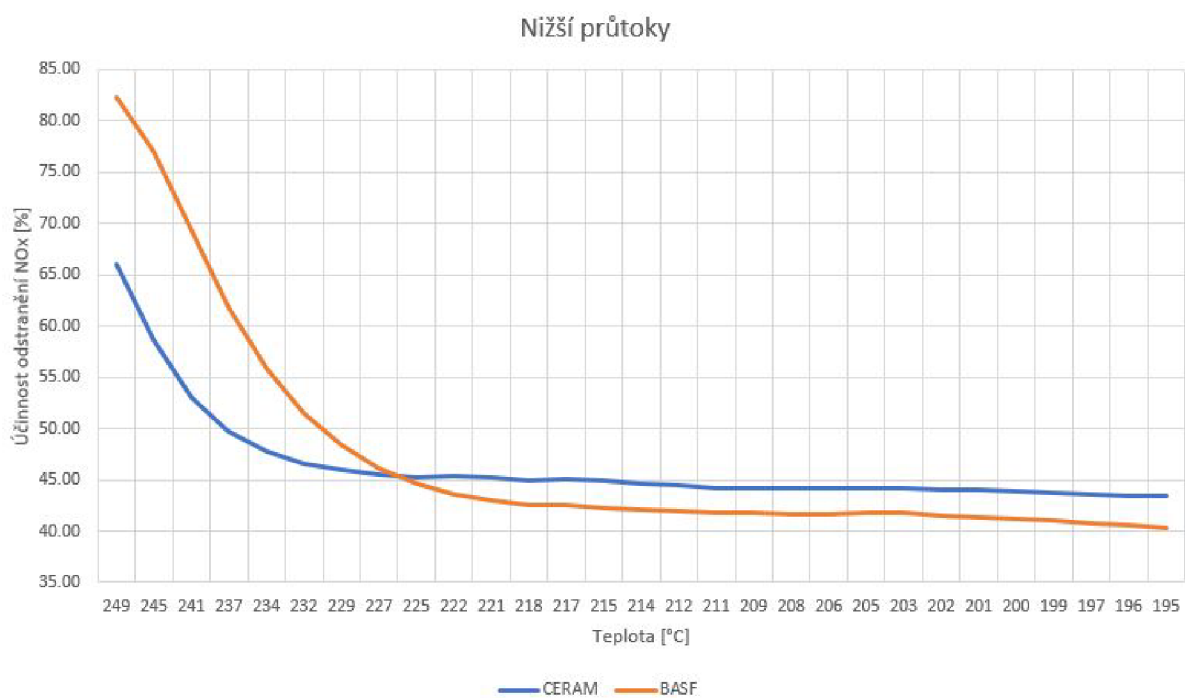
Porovnáním katalyzátorů při navýšení průtoku o 20 % a při snížení o 20 % vyšel pro oba případy výhodnější katalyzátor BASF. Rozdíl účinností při teplotě $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ je při vyšším průtoku roven 9 % a při nižším průtoku roven 16 %. Grafické rozdíly účinnosti při vyšším a nižším průtoku jsou na obrázcích 9.8 a 9.9



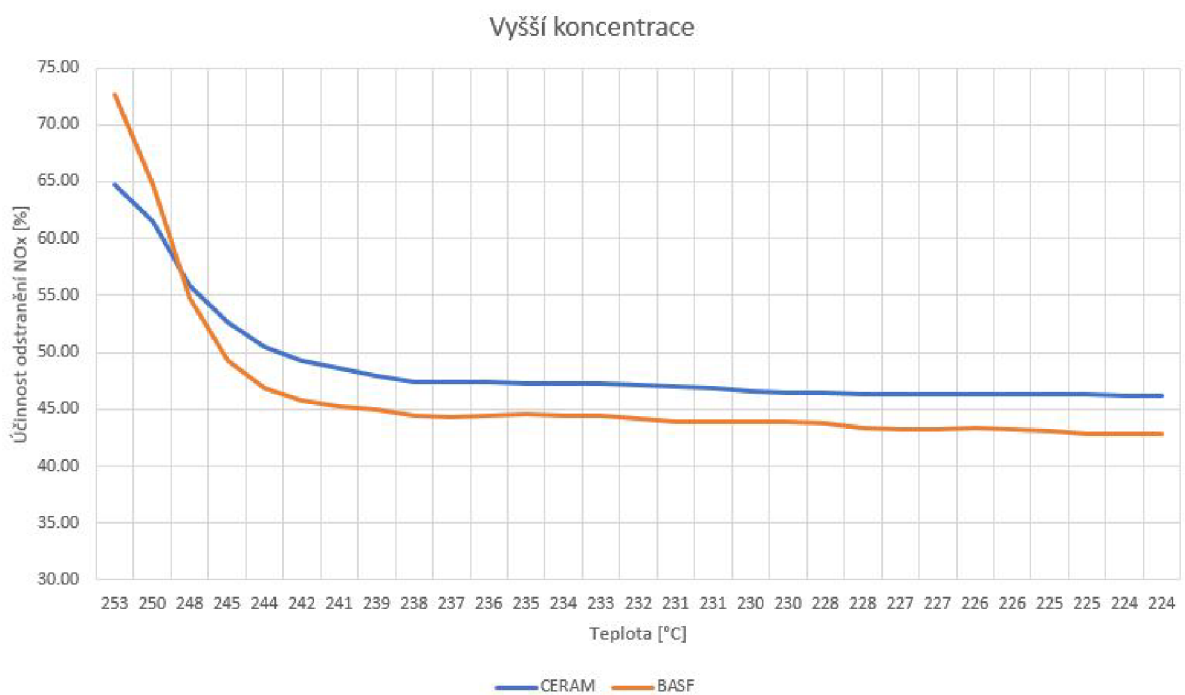
Obrázek 9.7: Porovnání účinnosti odstraňování NO_x obou typů katalyzátoru za standardních podmínek.



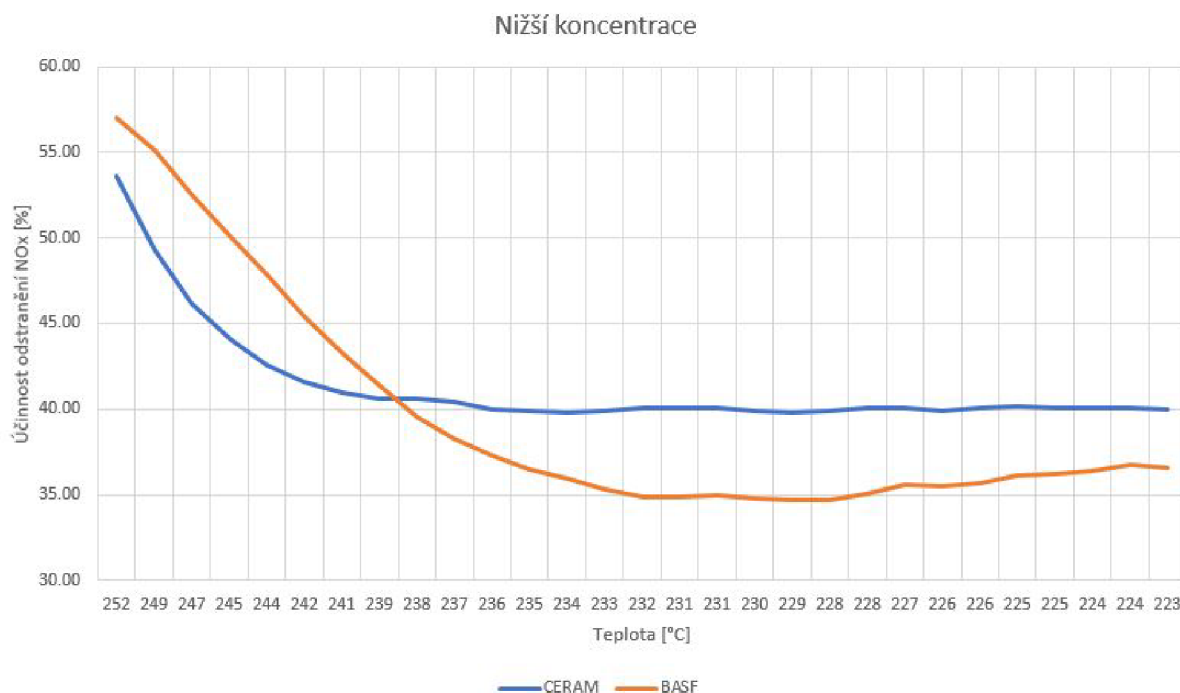
Obrázek 9.8: Porovnání účinnosti odstraňování NO_x pro oba typy katalyzátorů za vyšších průtoků.



Obrázek 9.9: Porovnání účinnosti odstraňování NO_x pro oba typy katalyzátorů za nižších průtoků.



Obrázek 9.10: Porovnání účinnosti odstraňování NO_x pro oba typy katalyzátorů za vyšších koncentrací.

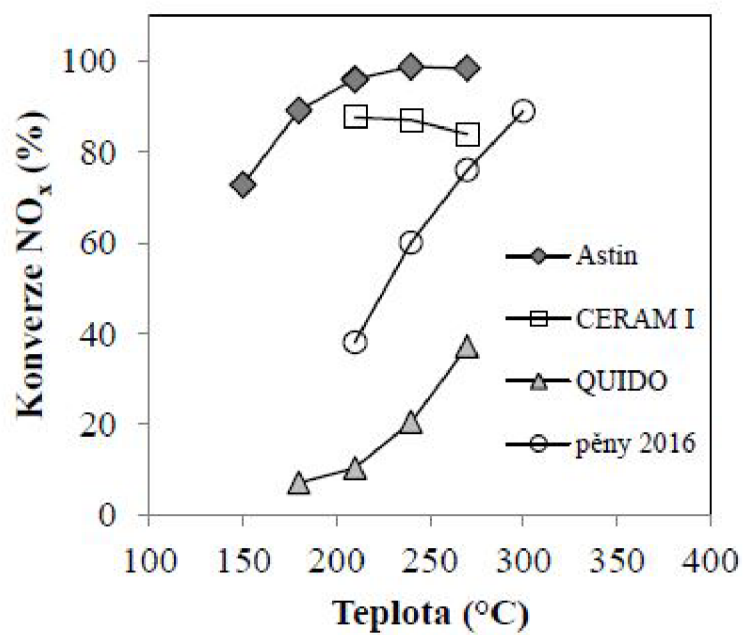


Obrázek 9.11: Porovnání účinnosti odstraňování NO_x pro oba typy katalyzátorů za nižších koncentrací.

Porovnání katalyzátorů BASF a CERAM při vyšší koncentraci byl katalyzátor CERAM lepší při nižších teplotách. Při teplotách nad $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ katalyzátor BASF vykazuje lepší hodnoty účinností redukce NO_x . Rozdíl účinností při $T = 255 \text{ }^\circ\text{C}$ je 8 %. Při nižších koncentracích za vyšších teplot vykazuje efektivnější redukci NO_x katalyzátor BASF. Na obrázku 9.11 lze vidět, že pokud by experiment probíhal za větších teplot, došlo by teoreticky k dalšímu překřížení účinností a tudíž nelze odhadovat závěr, který katalyzátor je efektivnější pro nižší koncentrace. Grafické rozdíly účinnosti při vyšší a nižší koncentraci jsou na obrázcích 9.10 a 9.11.

Kinetický experiment

Navázáním na podkapitolu 6.2.3, kde je Institutem environmentálních technologií vyjádřen řád reakce, uvádí Institut další článek [33], kde je vyhodnocena účinnost katalyzátoru CERAM. Na obrázku 9.12 jsou zobrazeny dosažené účinnosti odstraňování NO_x za různých teplot pro různé typy katalyzátorů. Podmínky jejich experimentů jsou: $NO = 500 \text{ ppm}$, $NH_3 = 500 \text{ ppm}$, 10 mol. % v N_2 a $F = 1600 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. Účinnosti katalyzátoru CERAM se pohybují nad 80 % při nízkoteplotních aplikacích. Na katalyzátoru nedocházelo ke vzniku N_2O [33].



Obrázek 9.12: Výsledky katalytických testů na komerčních vzorcích ve formě monolitu. Převzato z [33].

10. Závěr

Úkolem diplomové práce bylo experimentální stanovení účinnosti odstraňování oxidů dusíku na speciálních katalyzátorech. Experiment probíhal v NETME Centru na jednotce INTEQ II, která je umístěná v laboratoři čištění spalin. Odstraňování NOx z proudu spalin se provádělo selektivní katalytickou redukcí na voštinových katalyzátorech BASF a CERAM.

Jednotlivé cíle diplomové práce (viz zadání) jsou dopodrobna popsány v jednotlivých kapitolách. Popis běžně užívaných typů technologií na zneškodňování NOx je v kapitole 3. Popis jednotlivých filtračních materiálů je v kapitole 5. Vliv provozních podmínek na účinnost redukce NOx , která je rozdělená na selektivní nekatalytickou a katalytickou redukcí, v kapitole 4. Popis experimentální laboratorní filtrační jednotky INTEQ II je rozepsán do detailů v kapitole 7. Praktické měření na experimentální laboratorní jednotce je v kapitole 8. Vyhodnocení naměřených dat je též v kapitole 8 a zhodnocení výsledků a vyvození závěrů je v kapitole 9.

Vyhodnocením výsledků experimentu se ukázalo, že nejefektivnější pro oba katalyzátory je případ s průtokem o 20 % nižším než nominální. Doba zdržení je větší a rychlost proudění v katalyzátoru je menší. Při měnění vstupní koncentrace NOx se prokázalo, že vyšší hodnota než nominální dosahuje vyšší účinnosti redukce NOx . Důvodem jsou stejné kinetické podmínky jako u průtoku spalin. V případě zvýšení poměru NH_3/NO se účinnosti odstranění NOx rapidně zvyšují, ovšem za efektu prokluzu nezreagovaného čpavku katalyzátorem. Při krátkodobém použití je čpavkový skluz přijatelný, avšak při dlouhodobém použití je zapotřebí snížit emise čpavku. Čpavek patří mezi polutanty ovzduší spolu i s dalšími látkami jako jsou oxidy dusíku aj. a je třeba hlídat jeho emisní limity.

Součástí diplomové práce je vzájemné posouzení katalyzátorů. Oba katalyzátory vykazují dobré účinnosti odstranění NOx v nízkoteplotních aplikacích. Při teplotách nad $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ vykazoval katalyzátor BASF vyšší účinnosti než katalyzátor CERAM. Průtoky pro oba katalyzátory byly přizpůsobeny v závislosti na aktivní ploše katalyzátorů. Z tohoto důvodu lze usoudit, že vliv na účinnost mělo chemické složení katalyzátoru a s tím spojené i fyzikálně chemické vlastnosti.

Přínosem diplomové práce, kromě vyhodnocení účinností odstranění NOx obou katalyzátorů, je návrh nového externího ohříváče a provedení materiálové bilance systému. Materiálová bilance je provedena v softwaru ChemCAD 7 a její detailní provedení je v podkapitole 7.4. Návrh otopného zařízení je v podkapitole 7.5 a potřebný výkon pro vyhřátí spalin včetně ztrát do izolace vychází $Q = 1627,9\text{ W}$.

Seznam použitých zdrojů

- [1] EPA: *United States Environmental Protection Agency: Clean Air Technology Center* [online]. [cit. 2018-04-10]. Dostupné z: <https://www3.epa.gov/ttn/catc1/dir1/cs4-2ch2.pdf>
- [2] *ResearchGate: Flue gas cleaning in municipal waste-to-energy plants* [online]. [cit. 2018-05-04]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/313846308_FLUE_GAS_CLEANING_IN_MUNICIPAL_WASTE-TO-ENERGY_PLANTS_PART_I
- [3] *Encyclopedia Britannica: Oxides of nitrogen* [online]. [cit. 2017-11-27]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/oxide/Nonmetal-oxides#ref1002361>
- [4] *SYMPTOMY: Dimerizace* [online]. [cit. 2017-11-27]. Dostupné z: <http://www.symptomy.cz/mesh/kod?id=D019281>
- [5] MCNAUGHT, Alan D. a Andrew WILKINSON. *Compendium of chemical terminology: IUPAC recommendations*. 2nd ed. Malden, MA, USA: Blackwell Science, 1997. ISBN 0865426848.
- [6] Czech hydrometeorological institute: Nitrogen oxides. *Český hydrometeorologický ústav: Resort životního prostředí* [online]. [cit. 2017-11-28]. Dostupné z: <http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/15groc/gr15en/png/fIV3-11.png>
- [7] D. I. Kolaitis a M. A. Founti, „Modeling of the gas–particle flow in industrial classification chambers for design optimization“, *Powder Technology*, roč. 125, čís. 2–3, s. 298–305, 2002.
- [8] *The new encyclopaedia Britannica*. 15th ed. Chicago: Encyclopaedia Britannica, 1995. Micropaedia. ISBN 0852296053.
- [9] World Health Organization: Regional office for Europe. *World Health Organization* [online]. [cit. 2017-11-28]. Dostupné z: http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0017/123083/AQG2ndEd71nitrogendioxide.pdf
- [10] EPA: *United States Environmental Protection Agency* [online]. [cit. 2017-11-28]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/no2-pollution>
- [11] *Journal of the Air Pollution Control Association*. Pittsburgh, Pa.: Air Pollution Control Association, 1986. ISSN 0002-2470.
- [12] *U.S. environmental protection agency: the office of research and development*. Washington: U.S. Environmental protection agency, 1990.
- [13] VÍDEN, Ivan. *Chemie ovzduší*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-571-4.
- [14] Zákon č. 201/2012 Sb., *Zákon o ochraně ovzduší*. Platnost od 13. 06. 2012. [cit. 23. 4. 2018] Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-201?text=ochrana20ovzduC5A1C3AD>

- [15] Vyhláška č. 415/2012 Sb., *Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší*. Platnost od 30. 11. 2012. [cit. 23. 4. 2018] Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-415?text=vyhlC3A1C5A1ka+emisnC3ADch+limitC5AF>
- [16] *Gasmet: DeNOx process control* [online]. [cit. 2017-12-29]. Dostupné z: <https://www.gasmet.com/applications/process/denox-process-control>
- [17] BABCOCK and WILCOX COMPANY a EDITED BY J.B. KITTO AND S.C. STULTZ. *Steam, its generation and use*. 41st ed. Barberton, Ohio: Babcock and Wilcox, 2005. ISBN 0963457012.
- [18] *EMIS: energie- en milieu-informatiesysteem voor het Vlaamse Gewest* [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <https://emis.vito.be/en/techniekfiche/selective-non-catalytic-reduction>
- [19] THE EUROPEAN IPPC BUREAU. *Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration* [online]. 2006 [cit. 2018]. Dostupné z: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/wi`bref0806.pdf>
- [20] *EMIS: energie- en milieu-informatiesysteem voor het Vlaamse Gewest* [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <https://emis.vito.be/en/techniekfiche/selective-catalytic-reduction>
- [21] *Nett technologies inc.: SCR* [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <https://www.nettinc.com/products/selective-catalytic-reduction-scr/bluemax>
- [22] KREJČÍ, T. *Středotonážní spalovna odpadů – systém čištění spalin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 81 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Ladislav Bébar, CSc..
- [23] *Haldor Topsoe: Catalytic Activated Ceramic Dust Filter* [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <https://www.topsoe.com/sites/default/files/catalytic`activated`ceramic`dust`filter`for`removal`of`dust`nox`dioxin`and`vocs`2006.pdf>
- [24] *Encyclopedia of life support system: Unesco - EOLSS* [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <https://www.eolss.net/sample-chapters/C06/E6-34-04-04.pdf>
- [25] *Reaktor na odstranění organických plynných látek: D. Jecha 8. 6. 2016* [online]. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/11517205/>
- [26] OHNO, Kazushige, Koji SHIMATO a Masahiro TSUJI. *Honeycomb filter and ceramic filter assembly*. US 6669751 B1 Patent. Uděleno 30. 12. 2003. Zapsáno 26. 9. 2000.
- [27] *Quality Ceramic Substractes and Honeycomb Ceramic Substrate Manufacturer: Honeycomb Ceramic Substrate* [online]. [cit. 2018-01-15]. Dostupné z: <http://www.ceramic-substrate.com/sale-1301511-honeycomb-ceramic-substrate-100csi-ceramic-catalyst-support-catalytic-filter.html>

- [28] *Global sources: SIC ceramic honeycomb, cylinder shape* [online]. [cit. 2018-01-15]. Dostupné z: <http://www.globalsources.com/si/AS/Pingxiang-Zhongying/6008843489496/pdtl/SIC-ceramic-honeycomb/1077777127.htm>
- [29] *GORE REMEDIA Catalytic Filters: Dioxin and Furan Catalytic Filter Bags* [online]. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://www.gore.com/products/dioxin-furan-filters-for-crematoriums-incinerations-metals-processing>
- [30] Javed Tayyeb M., Irfan Naseem, Gibbs M.B.: *Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction*. [online] [cit. 2018-03-27]. Dostupné z <http://www.elsevier.com/locate/jenvman>.
- [31] ARIS, Rutherford. *Mathematical modelling techniques*. New York: Dover Publications, c1994. ISBN 0-486-68131-9.
- [32] HORÁK, Josef. *Chemická kinetika*. Praha, 1968.
- [33] Optimalizace strukturovaných katalyzátorů V_2O_5 a TiO_2 na nosiči z keramické pěny pro selektivní katalytickou redukci NO_x . Závěrečná výzkumná zpráva k HS č. 7501707. Ostrava, prosinec 2017
- [34] Výzkum kinetického průběhu selektivní katalytické redukce NO_x s využitím strukturovaných katalyzátorů na bázi V_2O_5 a TiO_2 na nosiči z keramické pěny. Závěrečná výzkumná zpráva k HS č. 7501619. Ostrava, prosinec 2016
- [35] SCHMIDT, Lanny D. *The engineering of chemical reactions*. New York: Oxford University Press, 1998. Topics in chemical engineering (Oxford University Press). ISBN 0-19-510588-5.
- [36] GROLIG, O. *Software pro řízení filtračního zařízení Inteq II*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 59 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Macho, Ph.D..
- [37] JEDLIČKA, F. *Zneškodňování spalin znečištěných NO_x II*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 56 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radek Dvořák, Ph.D.
- [38] HANÁK, L. *Zneškodňování spalin znečištěných NO_x* . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 59s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radek Dvořák, Ph.D.
- [39] *Nonstop stavebniny: ROCKWOOL kamenná vata Rockmin Plus 100 mm protipožární izolace* [online]. [cit. 2018-04-27]. Dostupné z: <https://www.nonstopstavebniny.cz/18527-rockwool-kamenna-vata-rockmin-plus-100-mm-protipozarni-izolace.html>
- [40] *Backer elektro a.s.: Keramické topné pásy* [online]. [cit. 2018-04-27]. Dostupné z: <http://www.backer-elektro.cz/produkty/ohrev-valcu-plastikarskych-stroju>

Seznam použitých zkratek a symbolů

Seznam zkratek

CO	Oxid uhelnatý
ČR	Česká Republika
DP	Diplomová práce
DeNO _x	Zařízení na odstraňování oxidů dusíku
ePTFE	Expandovaný polytetrafluorethylen
FSI	Fakulta Strojního Inženýrství
HCl	Chlorovodík
HF	Fluorovodík
NO _x	Oxidy dusíku
SCR	Selektivní katalytická redukce
SNCR	Selektivní nekatalytická redukce
SO ₂	Oxid siřičitý
TOC	Těkavé organické látky
TZL	Tuhé znečišťující látky
VUT	Vysoké Učení Technické

Seznam symbolů

c_{A_0}	Počáteční koncentrace složky A [mol/m_N^3]
c_A	Koncentrace složky A [mol/m_N^3]
D_{kol}	Průměr kolony [m]
dl	Příspěvek délky reaktoru [m]
dV	Příspěvek objemu reaktoru [m^3]
dx_A	Příspěvek stupně konverze složky A [$-$]
E_A	Aktivační energie [J/mol]
F	Průtok spalin [m_N^3/h]
H_{ohr}	Výška ohříváku [m]

h_A	Entalpie složky A [kJ/m_N^3]
K_0	Původní deaktivace katalyzátoru [–]
k	Rychlostní konstanta [$mol.m/h$]
MW_A	Střední molekulová hmotnost složky A [g/mol]
n	Řád reakce [–]
P	Tepelné zatížení [W/cm^2]
p	Tlak [Pa]
Q	Výkon [W]
R	Avogardova konstanta [$K/(mol.K)$]
r_A	Reakční rychlost [$mol_A/(m^2.h)$]
S	Povrch katalyzátoru [m^2]
s_k	Měrný povrch katalyzátoru [m^2/m^3]
T	Teplota [$^{\circ}C$]
tl_{ISO}	Tloušťka izolace [m]
W	Objem katalyzátoru [m^3]
x_A	Stupeň konverze složky A [–]
β	Rovnovážný člen reakce [–]
λ_{ISO}	Tepelná vodivost izolace [$W/(m.K)$]
τ	Doba životnosti katalyzátoru [–]