



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

ZAŘÍZENÍ PRO ZNEŠKODŇOVÁNÍ ODPADNÍCH PLYNŮ KATALYTICKOU OXIDACÍ

EQUIPMENT FOR DISPOSAL OF WASTE GASES OF CATALYTIC OXIDATION

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Vladimír Brummer

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Ing. Ladislav Bébar, CSc.

BRNO 2017

Prohlášení o původnosti práce

Prohlašuji, že dizertační práci jsem vypracoval samostatně pod vedením školitele Doc. Ing. Ladislava Bébara, CSc. a školitele specialistu Ing. Davida Jechu, Ph.D. s použitím uvedené literatury.

V Brně 24. 5. 2017

Ing. Vladimír Brummer

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

BRUMMER, V. *Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 161 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Ladislav Bébar, CSc.

Poděkování

Děkuji tímto svému školiteli doc. Ing. Ladislavu Bébarovi, CSc. a školiteli specialistovi Ing. Davidovi Jechovi, Ph.D. za odborné vedení a množství cenných rad a připomínek. Dále bych rád poděkoval za cenné rady, odborné konzultace Ing. Bohuslavovi Kilkovskému, Ph.D. Další poděkování patří Ing. Tomášovi Osičkovi, kterého diplomovou práci jsem vedl. Jeho úsilí a vytrvalost u měření dokazovala, že zdaleka ne všichni studenti jsou dnes neschopní a líní. V neposlední řadě chci poděkovat Ing. Pavlovi Skyjovi a prof. Ing. Petrovi Stehlíkovi, CSc., dr. h. c. za možnost na ústavu studovat a pracovat. Bez jejich práce a přičinění by vznik této práce pravděpodobně nebyl možný.

KLÍČOVÁ SLOVA

Katalytická oxidace, poloprovozní jednotka, VOC, CO, odpadní plyn, návrh

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá návrhem zařízení pro odstraňování těkavých organických látek (VOC) a oxidu uhelnatého (CO) metodou katalytické oxidace a volbou vhodných technologických podmínek pro tuto technologii.

Úvod práce je věnován seznámení se s problematikou katalytické oxidace, používaných katalyzátorů, nosičů katalyzátorů a jejich aktivních složek. Jsou nastíněny výhody a nevýhody využití katalytické oxidace proti termickému zpracování a shrnuty aktuálně platné legislativní podmínky pro emise VOC a CO.

V další části práce je uveden základní matematický aparát a řešerše dostupných poznatků pro model katalytického reaktoru. Předložený vypracovaný kinetický model uvažuje kontinuální reaktor s pístovým tokem plynu a adiabatickým ohřevem oxidačními reakcemi s korekcí na teplotní ztráty reaktoru.

Další kapitola pojednává o návrhu nového prototypu poloprovozní jednotky katalytické oxidace (tj. reaktoru vč. periférií) primárně určeného pro monolitické katalyzátory a sypané katalyzátory formou pevného lože. Podkladem pro konstrukční návrh a dimenzování zařízení jsou materiálové a energetické bilance v programu ChemCAD pro různé plánované použití jednotky, z kterých byly definovány okrajové podmínky provozních parametrů jednotky.

Poloprovozní jednotka byla navrhována a postavena, byla otestována její základní funkčnost a následně bylo získáno rozsáhlé množství experimentálních dat nejenom pro kinetický model reaktoru. Výsledky modelu pro katalytické spalování byly v dobré shodě s naměřenými výsledky.

V další části práce jsou uvedeny dvě případové studie využití katalytické oxidace pro chemický průmysl, konkrétně byla řešena změna režimu nekatalytického spalování odplynů z chemické výroby závodů firmy Momentive Speciality Chemicals v Sokolově a v závodě téže firmy v Leuna (Německo) na katalytický proces.

Tyto případové studie přinesly mnoho cenných experimentálních a technologických poznatků z dlouhodobých poloprovozních testů i ověření návrhové koncepce, díky kterým bylo později možné navrhnout pilotní jednotku odstranění polutantů v prostorech NETME Centra a mimo jiné i ekonomicky zhodnotit provozní použití katalytické oxidace pro čištění odpadních plynů v porovnání s klasickým spalováním odpadních plynů na dvou zcela odlišných konkrétních případech. Tyto informace byly cenné a nutné z hlediska ověření předpokladů teoretické části práce na zcela konkrétních podmínkách dvou různých průmyslových výrobních procesů.

Dle získaných praktických zkušeností a teoretických poznatků byly vypracovány zásady pro navrhování zařízení pro odstraňování VOC a CO v průmyslu.

KEY WORDS

Catalytic oxidation, pilot plant, VOC, CO, waste gas, design

ABSTRACT

This thesis deals with the design of the equipment and documentation for the design of equipment for the removal of volatile organic compounds (VOC) and carbon monoxide (CO) by catalytic oxidation and the selection of appropriate technological conditions for this technology.

Introduction is devoted to familiarization with the field of the catalytic oxidation, used catalysts, catalyst supports and their active components. Advantages and disadvantages of the use of catalytic oxidation versus thermal incineration are outlined and currently applicable legislative terms for VOC and CO emissions are listed.

In the next part of the thesis the fundamental mathematical tools and research findings available for catalytic reactor model designed primarily for monolithic catalysts are summarized. Presented kinetic model considers continuous reactor with plug flow of gas and adiabatic heating by oxidation reactions corrected for the heat loss of the reactor.

The next chapter discusses the design of the new prototype of the catalytic oxidation pilot plant (i.e. the reactor incl. peripherals) primarily intended for monolithic catalysts and bulk catalysts in the form of the fixed bed. The basis for the design and sizing are material and energy balances in the ChemCAD for different intended use of the unit, from which boundary conditions of the unit operating parameters arises.

Pilot plant has been designed and built, functionality tests was scheduled also with consecutive obtaining of experimental data not only for the reactor kinetic model. Results of the model for the catalytic combustion were in good agreement with measured data.

The next part includes two industrial case studies of the catalytic oxidation process usage for the chemical industry. In particular it was dealt with a replacement of the non-catalytic combustion for the catalytic for VOC abatement from chemical production plants off-gas streams of the company Momentive Specialty Chemicals in Sokolov and German city Leuna.

These case studies have brought many valuable experimental and technological knowledge from long-term pilot tests and also verification of design concept, thanks to which it was later possible to design a pilot unit for removal of pollutants in premises of NETME Centre and among other to economically evaluate the usage of catalytic oxidation for the off gas cleaning, in comparison with traditional combustion, in two completely different individual cases. This information was valuable and necessary for the verification of theoretical assumptions of the thesis on specific conditions of two different industrial productions.

Based on acquired practical experience and theoretical background, guidelines for designing of devices for VOC and CO removal in the industry were developed.

OBSAH

1	ÚVOD	9
2	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE.....	10
3	DEFINICE A VYMEZENÍ POUŽITÝCH POJMŮ	11
3.1	DEFINICE VOC.....	11
3.2	DEFINICE TOC	11
4	PLATNÉ LEGISLATIVNÍ EMISNÍ LIMITY PRO VOC A CO.....	12
4.1	AKTUÁLNĚ PLATNÁ LEGISLATIVA PRO EMISE VOC A CO.....	13
4.2	SPECIFICKÉ EMISNÍ LIMITY PRO VOC DLE	
	VYHLÁŠKY 415/2012 SB. [11].....	15
4.2.1	Specifické emisní limity pro VOC a CO pro stacionární zdroje tepelně	
	zpracovávající odpad.....	16
4.2.2	Specifické emisní limity pro VOC a CO pro stacionární zdroje, ve kterých	
	dochází k používání organických rozpouštědel	16
4.2.3	Emisní strop pro stacionární zdroje, ve kterých dochází k používání	
	organických rozpouštědel	22
4.2.4	Specifické emisní limity VOC a CO pro ostatní stacionární zdroje	23
5	SOUČASNÝ STAV V ODSTRAŇOVÁNÍ VOC A CO	
	Z PRŮMYSLOVÝCH ODPLYNŮ	24
5.1	DESTRUKTIVNÍ METODY	24
5.1.1	Nekatalytická oxidace VOC a CO	24
5.1.2	Katalytická oxidace VOC a CO	26
5.1.3	Katalytická filtrace (odstranění VOC a TZL).....	26
5.1.4	Biofiltrace VOC	26
5.1.5	Fotokatalytická oxidace VOC	27
5.2	NEDESTRUKTIVNÍ METODY.....	27
5.2.1	Absorpce VOC	27
5.2.2	Adsorpce VOC	28
5.2.3	Kondenzace.....	29
5.2.4	Membránová separace	29
5.3	TRENDY VÝVOJE V ODSTRAŇOVÁNÍ VOC A CO Z	
	PRŮMYSLOVÝCH ODPLYNŮ	30
5.4	VÝBĚR VHODNÉ TECHNOLOGIE V ODSTRAŇOVÁNÍ VOC A CO	
	Z PRŮMYSLOVÝCH ODPLYNŮ.....	30
6	KATALYTICKÁ OXIDACE.....	32
6.1	VÝHODY A NEVÝHODY VYUŽITÍ KATALYTICKÉ OXIDACE.....	32

6.2	POUŽÍVANÉ KATALYZÁTORY	34
6.2.1	Nosiče katalyzátorů.....	34
6.2.2	Aktivní složky katalyzátorů pro nespecifickou oxidaci <i>VOC</i> a <i>CO</i>	35
6.2.3	Sypaná katalytická náplň	36
6.2.4	Monolitické a voštinové katalyzátory	36
7	MATEMATICKÝ MODEL KINETIKY KATALYTICKÉHO REAKTORU [A30]	39
7.1	ZÁKLADNÍ ČLENĚNÍ TYPŮ REAKTORŮ	39
7.1.1	Volba typu reaktoru pro model	40
7.2	NEIDEÁLNÍ CHOVÁNÍ REAKTORŮ.....	40
7.3	MATERIÁLOVÁ BILANCE REAKTORU PRO KATALYTICKOU OXIDACI.....	42
7.3.1	Kontinuální adiabatický reaktor s pístovým tokem	43
7.4	VYJÁDŘENÍ REAKČNÍ RYCHLOSTI.....	44
7.5	VLASTNOSTI PLYNU A ENERGETICKÁ BILANCE	47
7.6	ALGORITMUS VYTVOŘENÉHO MODELU	53
7.7	SROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ EXPERIMENTÁLNÍCH ZKOUŠEK A VÝSLEDKŮ MATEMATICKÉHO MODELU.....	57
8	NÁVRH PROTOTYPU POLOPROVOZNÍ JEDNOTKY KATALYTICKÉ OXIDACE	61
8.1	MOTIVACE K NÁVRHU JEDNOTKY	61
8.2	TECHNOLOGICKÝ POPIS, SCHÉMATA A MEŘENÍ A REGULACE.....	64
8.2.1	PS1 - Vytváření plynu určeného k čištění	64
8.2.2	PS2 - Znečištění plynu polutanty	65
8.2.3	PS3 - Katalytický reaktor, odvod a chlazení spalin	66
8.3	DEFINICE OKRAJOVÝCH PODMÍNEK PROVOZNÍCH PARAMETRŮ ZAŘÍZENÍ.....	67
8.4	MATERIÁLOVÁ A ENERGETICKÁ BILANCE, SIMULACE PROCESU .	68
8.5	KONSTRUČNÍ NÁVRH JEDNOTKY [A14].....	71
9	PŘÍPADOVÉ STUDIE VYUŽITÍ TECHNOLOGIE KATALYTICKÉ OXIDACE PRO CHEMICKÝ PRŮMYSL	76
9.1	MOMENTIVE SPECIALITY CHEMICALS SOKOLOV ČESKÁ REPUBLIKA [A9], [A11].....	76
9.1.1	Popis současného stavu.....	76
9.1.2	Navrhované řešení	78
9.1.3	Experimentální poloprovozní jednotka [A6]	80
9.1.4	Najíždění poloprovozní jednotky [A23]	82

9.1.5 Zátěžový test poloprovodní jednotky [A3],[A9].....	84
9.1.6 Testování a optimalizace provozních stavů [A23]	89
9.1.7 Dlouhodobý test [A9]	91
9.1.8 Ekonomické zhodnocení navrhované technologie katalytické oxidace.....	96
9.2 MOMENTIVÉ SPECIALITY CHEMICALS	
LEUNA NĚMECKO [A10],[A29]	98
9.2.1 Specifikace vstupního plynu	98
9.2.2 Složení vstupního proudu pro navržení nové technologie.....	99
9.2.3 Ekonomické zhodnocení navrhované technologie katalytické oxidace.....	104
10 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	108
10.1 SLEDOVÁNÍ PRŮBĚHU REAKCÍ NA KOMERČNĚ DOSTUPNÝCH KATALYZÁTORECH [A25], [A26], [97]	108
10.1.1 Materiál a metody	108
10.1.2 Výsledky a závěr ze sledování průběhu reakcí na komerčně dostupných katalyzátorech	109
10.2 MĚŘENÍ „LIGHT-OFF“ KŘIVEK [97]	111
10.2.1 Materiál a metody	111
10.2.2 Výsledky a diskuze	112
10.2.3 Závěr z měření „light-off“ křivek	120
11 ZÁSADY PRO NAVRHOVÁNÍ ZAŘÍZENÍ PRO	
ODSTRAŇOVÁNÍ <i>VOC</i> A <i>CO</i> V PRŮMYSLU	121
12 ZÁVĚR A BUDOUCÍ PRÁCE	124
13 SEZNAM OBRÁZKŮ	126
14 SEZNAM TABULEK	128
15 SEZNAM ZKRATEK	130
16 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ	132
17 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	136
18 PUBLIKACE AUTORA	143
19 PŘEHLED TVŮRČÍCH AKTIVIT	146
20 PŘÍLOHY	147

1 ÚVOD

Zneškodňování odpadních plynů obsahujících těkavé organické látky (dále jen VOC) tvoří spolu se zneškodňováním kapalných a tuhých paliv, jednu z důležitých aktivit pro ochranu životního prostředí. V posledních letech dochází k zpřísnění emisních limitů pro plynné polutanty v rámci změn legislativních předpisů, které reflektují celosvětovou snahu o redukci emisí, které se promítá i na úroveň EU a jednotlivých států včetně ČR. V rámci těchto zpřísnění existuje tlak i na snížení emisí pro VOC [1]. Důvodem nejsou pouze jejich nežádoucí fotochemické oxidační reakce s NO_x , jejichž produkty zhoršují stav životního prostředí, ale i samotné individuální VOC vykazují různý stupeň toxicity a někdy i karcinogenity a negativně působí na zdraví člověka a na životní prostředí [2].

V průmyslu emise VOC vznikají zejména při zpracování organických látek, např. při výrobě barev a laků, rozpouštědel, při výrobě a manipulaci s palivy, výrobě čistících prostředků a pod. [3]. Vzhledem k tomu, že průmyslová výroba tohoto typu je plošně rozšířená a potřebná, je obtížné redukovat emise VOC snížením výroby a primárními opatřeními. Spíše je snaha redukovat emise dalším zpracováním a zneškodňováním odpadních proudů z výrob sekundárními opatřeními.

Práce je orientovaná na návrh zařízení a podmínky jejich provozu s využitím metody odstraňování VOC a CO procesem katalytické oxidace. Katalytická oxidace je perspektivní metodou odstraňování VOC a CO z odplynů vznikajících ve výrobních chemického průmyslu a to hlavně z důvodu nízkých provozních nákladů v porovnání s široce používanou termickou oxidací. Změnou technologického řešení odstraňování průmyslových odplynů z technologie termické oxidace na technologii s katalytickým reaktorem je možné dosáhnout výrazných úspor přídavného paliva pro vedení procesu a zároveň splnit zpřísnující se emisní limity, protože zejména katalyzátory s aktivní složkou vzácných kovů dosahují konverzí blížících se 100 %.

2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Pro předkládanou práci byly vytýčeny následující cíle:

- o Úvodní rešerše – platné legislativní limity pro emise, zdůvodnění odstraňování uhlovodíků, obecné cesty odstraňování plynných uhlovodíků z exhalací.
- o Metody katalytické oxidace, vlastnosti a rozdělení katalyzátorů, možnosti a výhody jejich využití, základní matematický model procesu.
- o Experimentální činnost – technické měření na poloprovozních reaktorech s katalytickou oxidací s eventuálním využitím pevného lože katalyzátoru i monoliticky vázaného katalyzátoru, monitorování provozních podmínek a možných úskalí technologie, vyhodnocení účinnosti katalytické oxidace. Porovnání výsledků simulace procesu s naměřenými údaji.
- o Návrh prototypu poloprovozní jednotky katalytické oxidace (reaktoru vč. periférií), realizace a ověření funkce jednotky.
- o Ekonomické zhodnocení provozního použití katalytické oxidace pro čištění odpadních plynů v porovnání s klasickým spalováním odpadních plynů.
- o Vypracování zásad pro navrhování zařízení pro odstraňování VOC a CO.

3 DEFINICE A VYMEZENÍ POUŽITÝCH POJMŮ

V této kapitole jsou definovány základní používané pojmy.

3.1 DEFINICE VOC

Definice podle zákona 201/2012 Sb. ze dne 2. května 2012 o ochraně ovzduší

„Těkavou organickou látkou (VOC) se rozumí jakákoli organická sloučenina nebo směs organických sloučenin, s výjimkou metanu, která při teplotě 20 °C má tlak par 0,01 kPa nebo více nebo má odpovídající těkavost za konkrétních podmínek jejího použití“ [4].

Důvody pro nezahrnutí metanu do skupiny VOC jsou zejména jeho nízká fotochemická oxidační aktivita, odlišné chemické vlastnosti a přírodní původ. Metan je monitorován v rámci skleníkových plynů.

V zahraniční literatuře je často ekvivalentem VOC zkratka NMVOC (non-methane volatile organic compounds)

Definice UNECE (United Nations Economic Commission for Europe):

VOC jsou všechny organické sloučeniny antropogenního původu, jiné než metan, které jsou schopné vytvářet fotochemické oxidanty reakcí s NO_x v přítomnosti slunečního záření [5].

Definice US EPA:

VOC jsou takové organické látky, které se zúčastňují atmosférických fotochemických reakcí, kromě těch určených EPA, které mají zanedbatelnou fotochemickou reaktivitu [6].

3.2 DEFINICE TOC

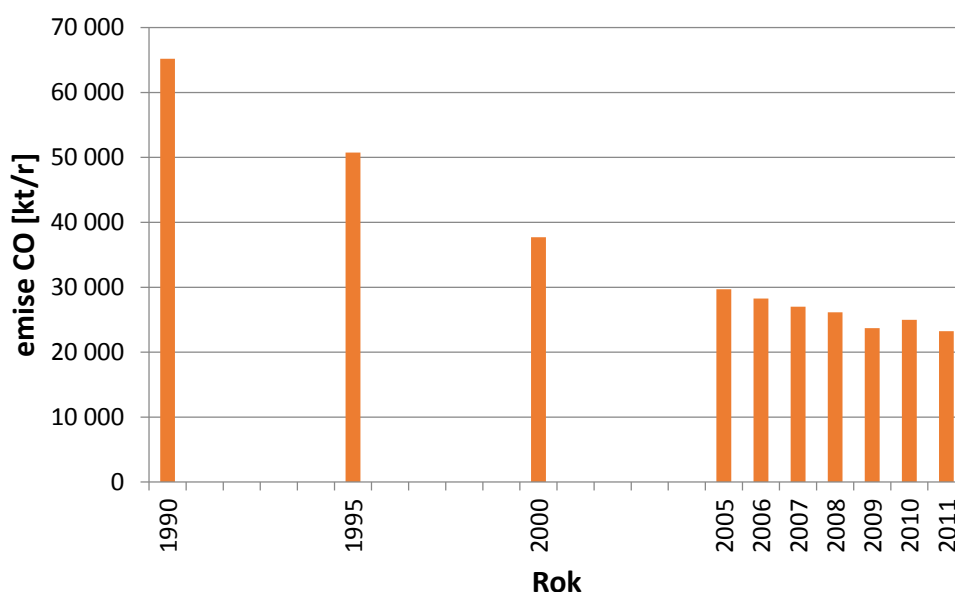
TOC je anglickou zkratkou pro „Total Organic Carbon“, což znamená „celkový organický uhlík“. TOC se používá pro vyjádření obsahu uhlíku ve VOC. Toto vyjádření koncentrace VOC se používá například při měření emisí, které neumožňuje stanovit koncentraci individuálních organických látek, ale umožňuje stanovení celkového množství uhlíku v těchto látkách.

4 PLATNÉ LEGISLATIVNÍ EMISNÍ LIMITY PRO VOC A CO

Ze spektra nežádoucích látek, které jsou emitovány zdroji znečištění ovzduší, přichází v případě odstraňování VOC v úvahu zejména emise těkavých uhlovodíků a oxidu uhelnatého. VOC a CO spadají do širšího spektra znečišťujících látek, pro které z důvodu potřeby ochrany ovzduší jsou stanoveny trvale se zpříšňující emisní limity a stropy.

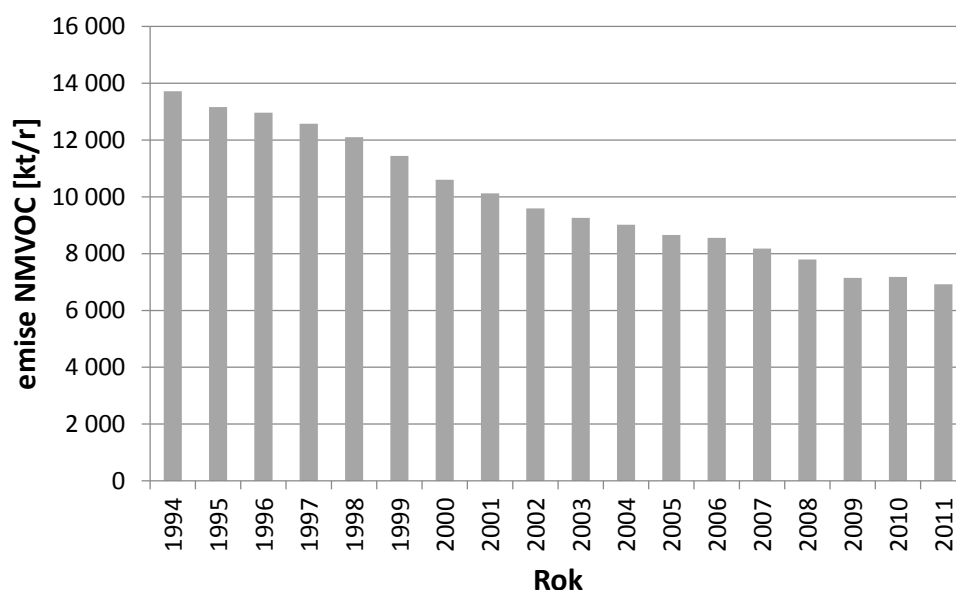
Oxid uhelnatý (CO) vykazuje vícero negativních vlastností ve vztahu k lidskému zdraví, přispívá k redukci ozónové vrstvy a ovlivňuje globální klima. Jeho toxicita je způsobena jeho 200 krát vyšší afinitou ke krevnímu barvivu - kyslíkovému přenašeči hemoglobinu než vykazuje kyslík. CO se na hemoglobin váže ireverzibilní vazbou a tvoří karboxyhemoglobin (COHb) a zabraňuje tak navázání a přenosu kyslíku [7]. CO dále snižuje přebytek radikálů $\cdot\text{OH}$ v troposféře, co vede k nárůstu koncentrací a životnosti skleníkových plynů v troposféře a jejich větší průnik do stratosféry, kde poškozují stratosférický ozón [7]. Z těchto důvodů jsou emise CO sledovány a legislativně kontrolovány. Emise CO v EU mají v posledních letech klesající tendenci, co dokumentuje i obr. 1 [8]. Největší podíl emisí vzniká v oblastech: institucí a domácnosti (41 %) transportu (26 %), energetickém využití v průmyslu (13 %) a průmyslových procesech (12 %) [8].

Emise CO se u spalovacích procesů regulují ve valné většině případů regulací podmínek hoření a redukce tohoto polutantu obvykle není primárně řešena katalytickou oxidací. V práci jsou tedy shrnuty emisní limity zejména pro VOC a emise CO jsou zmíněny pouze okrajově.



Obr. 1 Trend emisí CO v EU27 v letech 1990 až 2011 [8]

Těkavé organické látky (VOC) představují širokou skupinu látek s různými účinky. VOC jsou prekurzorem pro vznik zvýšených koncentrací přízemního ozónu, přispívají k úbytku stratosférického ozónu a přispívají ke skleníkovému efektu. Některé z těchto skupiny látek mají karcinogenní, teratogenní a mutagenní účinky [9]. Z těchto důvodů je i tato skupina látek sledována a emisní limity jsou určeny legislativou. Hlavně z důvodu legislativních limitací emisí VOC mají tyto emise v EU za posledních 20 let klesající tendenci [1], což dokumentuje i obr. 2 [10]. Hlavním příspěvkem k redukci totálního množství emisí VOC jsou vykonaná opatření zejména v oblastech: transportu (52 %), výroby a použití rozpouštědel (23 %), výroby a distribuce energie (10 %), institucí a domácnosti (9 %) a průmyslových procesů (4 %) [10].



Obr. 2 Trend emisí NMVOC v EU28 v letech 1994 až 2011 [10]

4.1 AKTUÁLNĚ PLATNÁ LEGISLATIVA PRO EMISE VOC A CO

Vývoj legislativy pro ochranu životního prostředí a přidružené podzákoné právní formy je nutno neustále sledovat na lokální i mezinárodní úrovni, protože prochází neustálými změnami a reflektují vývoj v politologických a environmentálních přístupech k ochraně životního prostředí.

V průběhu roku 2012 a později byly v ČR přijaty následující 3 nové zákony spolu se souborem podzákoných právních norem určených k řešení otázky ochrany ovzduší:

- Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší [4]
- Vyhláška č. 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší [11]
- Změna vyhlášky č. 415/2012 Sb., vyhláškou č. 171/2016 Sb. [12]
- Nařízení vlády č. 351/2012 Sb. o kritériích udržitelnosti biopaliv [13]
- Nařízení vlády č. 56/2013 Sb. o stanovení pravidel pro zařazení silničních motorových vozidel do emisních kategorií a o emisních plaketách [14]
- Vyhláška č. 312/2012 Sb. o stanovení požadavků na kvalitu paliv používaných pro vnitrozemská a námořní plavidla z hlediska ochrany ovzduší [15]
- Vyhláška č. 330/2012 Sb. o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích [16]
- Zákon č. 73/2012 Sb. o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, a o fluorovaných skleníkových plynech [17]
- Vyhláška č. 257/2012 Sb. o předcházení emisím látek, které poškozují ozonovou vrstvu, a fluorovaných skleníkových plynů [18]

- Zákon č. 383/2012 Sb., o podmínkách obchodování s povolenkami na emise skleníkových plynů [19]

Předpisy vznikající v ČR jsou postupně harmonizovány s legislativou EU, jak dokumentuje i směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2016/2284 [20]. Soubor emisních národních stropů daný směrnicí 2001/81/ES [21] bude revidován tak, aby národní závazky kopírovali závazky přijaté v rámci unie podle revidovaného Göteborgského protokolu.

Specifické emisní limity, emisní stropy VOC a CO a technické podmínky provozu jsou součástí „emisní“ vyhlášky č. 415/2012 Sb. Stacionární zdroje znečištění jsou rozděleny na vyjmenované a nevyjmenované, platí pro ně odlišné obecné a specifické emisní limity, emisní stropy a technické podmínky provozu. Těkavé organické látky pro vyjmenované zdroje (příloha č. 2 Zákona č. 201/2012 Sb.) patří podle přílohy č. 9 Zákona č. 201/2012 Sb. ke zpoplatněným znečišťujícím látkám se poplatkem 2 700,- Kč / 1 tunu emisí VOC za rok. Poplatek se platí při roční výši překračující 50 000,- Kč. Podle § 16 odst. 3 musí být výrobek obsahující více než 3 % hm. VOC označen údaji o VOC [4],[11]. Povinnosti spojené s vypouštěním VOC do ovzduší jsou spojeny se sankcemi, které teoreticky mohou dosáhnout až 10 mil. Kč.

Vyhodnocení úrovně znečišťování ovzduší je zabezpečováno ve většině případů měření, výjimečně výpočtem. V další části je v zkratce shrnuta legislativní oblast pro měření emisí VOC a CO, požadavky na měření, vyhodnocování výsledků apod., dle vyhlášky č. 415/2012 Sb.

Jednorázové měření emisí se provádí při prvním uvedení stacionárního zdroje do provozu, při změně paliva, suroviny nebo tepelně zpracovávaného odpadu a každém zásahu do konstrukce nebo vybavení stacionárního zdroje, který by mohl vést ke změně emisí s lhůtou 3 měsíce od změny. Dále se vykonávají jednorázová měření v intervalech jedenkrát za kalendářní rok, dvakrát za kalendářní rok nebo 3 kalendářní roky podle typu stacionárního zdroje [11].

Jednorázové měření emisí musí být reprezentativní a průkazné, jsou určeny metody pro měření. Pro zmínku jsou dále vyjmenována tematicky relevantní stanovení: stanovení rychlosti proudění a objemového toku odpadního plynu měření rychlosti proudění a průřezu; stanovení vlhkosti odpadního plynu kondenzační nebo adsorpční metodou; stanovení koncentrace kyslíku paramagneticky, nebo elektrochemickým článkem; stanovení hmotnostní koncentrace PZL (oxid siřičitý, oxidy dusíku, oxid uhelnatý) automatizovanými analyzátory spektroskopicky nebo chemiluminiscencí; stanovení úhrnné hmotnostní koncentrace organických látek vyjádřených jako celkový organický uhlík (TOC) automatizovanými analyzátory plamenioionizační detekcí (FID) a stanovení koncentrace organických látek GC. Pro všechny tyto metody a postupy je vyžadováno osvědčení o akreditaci [11].

Při jednorázovém měření manuálními metodami se provádí nejméně 3 jednotlivá měření u stacionárních zdrojů s neměnnými provozními podmínkami a nejméně 6 jednotlivých měření pro proměnlivé podmínky, u šaržovitěho způsobu výroby musí měření postihnout celý časový interval cyklu nebo šarže. U kontinuálního měření je minimální doba měření obvykle 6 hodin, pro šaržovitou nebo cyklickou výrobu je to měření 3 cyklů nebo šarží pokud šarže trvá pod 4 hodiny a měření pouze jednoho cyklu, pokud šarže trvá víc než 4 hodiny [11].

Výsledky pro manuální metody se vyhodnotí jako vážený průměr z doby odběru jednotlivých vzorků za celé měření z výsledků jednotlivých měření vyjádřených po přepočtu na stanovené stavové a referenční podmínky, pro kontinuální měření se stanoví 30 min. (resp. 15 min. pro měření s elektrochemickými články) průměry po přepočtu na stanovené stavové a referenční podmínky a výsledkem je aritmetický průměr těchto hodnot. Emisní limit jednorázového měření se považuje za dodrženy, pokud celkový průměr výsledků je menší nebo roven hodnotě emisního limitu a současně každá hodnota koncentrace znečišťující látky zjištěná jednotlivým měřením je menší než 120 % emisního limitu [11].

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

Pro kontinuální měření se aritmetickým průměrem středních hodnot vypočte půlhodinová průměrná hodnota koncentrace polutantu, z půlhodinových průměrných hodnot koncentrace se vypočte průměrná denní hodnota, z denních hodnot průměrná měsíční hodnota atd. [11].

Emisní limit na *spalovacích stacionárních zdrojích* (s výjimkou stacionárních zdrojů tepelně zpracovávajících odpad) je považován za splněný pokud:

- žádná platná **měsíční** průměrná hodnota nepřekročí **100 %** hodnoty specifického emisního limitu
- žádná platná **denní** průměrná hodnota nepřekročí **110 %** hodnoty specifického emisního limitu (pro spalování černého uhlí do 50 MW platí 150 %)
- a žádná platná **půlhodinová** průměrná hodnota nepřekročí **200 %** specifického emisního limitu. [11]

Emisní limit na stacionárních zdrojích *používajících organická rozpouštědla* se považuje za splněný, pokud:

- žádná z **denních** průměrných hodnot **nepřekročí** hodnoty specifických emisních limitů a
- žádný **hodinový** průměr nepřekročí **150 %** hodnoty specifických emisních limitů

U stacionárních zdrojů **dosud neuvedených** je emisní limit splněn pokud:

- žádná **roční** průměrná hodnota koncentrace, **nepřekročí** hodnotu specifického emisního limitu
- žádná **denní** průměrná hodnota koncentrace nepřekročí **120 %** hodnoty specifického emisního limitu
- a žádná platná **půlhodinová** průměrná hodnota koncentrace nepřekročí **200 %** hodnoty specifického emisního limitu [11]

4.2 SPECIFICKÉ EMISNÍ LIMITY PRO VOC DLE VYHLÁŠKY 415/2012 SB. [11]

V další části jsou shrnuty specifické emisní limity různých stacionárních zdrojů. Shrnuty jsou pouze emisní limity pro případy, pro které jsou stanoveny limity pro VOC (TOC).

Protože se disertační práce zabývá podmínkami katalytického odstraňování VOC, jsou z hlediska emisních limitů uváděny především takové technologie, pro které potenciálně přichází v úvahu využití katalytické oxidace pro odstranění těchto látek.

Pro **kotle** jsou specifické emisní limity vztaženy k celkovému jmenovitému tepelnému příkonu a na **normální stavové podmínky** a **suchý plyn** při **referenčním obsahu kyslíku** v odpadním plynu **6 %** v případě **pevných paliv** obecně, **11 %** v případě **biomasy** a **3 %** v případě kapalných a plyných paliv.

4.2.1 Specifické emisní limity pro VOC a CO pro stacionární zdroje tepelně zpracovávající odpad

Tab. 1 Specifické emisní limity pro spalovny odpadu zjišťované primárně kontinuálním měřením [11]

Znečišťující látka	Specifické emisní limity [mg.m ⁻³]			
	Denní průměr	Půlhodinové průměry		10 min. průměr
		97 %	100 %	
TOC	10	10	20	-
CO	50	-	100 ^a	150 ^a

Platí pro normální stavové podmínky a suchý plyn při referenčním obsahu kyslíku v odpadním plynu 11 % (resp. 3 % pro spalování odpadních olejů).

a) Pro spalovny odpadu s fluidním ložem může příslušný orgán povolit výjimky z emisních limitů pro CO, pokud v povolení provozu současně stanoví emisní limit vyjádřený jako průměrná hodinová hodnota nejvýše 100 mg.m⁻³.

Tab. 2 Specifické emisní limity pro cementářské pece tepelně zpracovávající odpad společně s palivem [11]

Znečišťující látka	Specifický emisní limit [mg.m ⁻³]
	Denní průměr
TOC	10 ^a

Platí pro normální stavové podmínky, suchý plyn a referenční obsah kyslíku 10 %.

a) V případě, že při spalování odpadu prokazatelně nevznikají emise celkového organického uhlíku spalováním odpadu, může krajský úřad stanovit emisní limity pro tyto znečišťující látky podle přílohy č. 8 vyhlášky 415/2012 Sb.

4.2.2 Specifické emisní limity pro VOC a CO pro stacionární zdroje, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel

Emisní limity v této kapitole se uplatňují za normálních stavových podmínek ve vlhkém plynu.

Tab. 3 Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – polygrafie [11]

Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]	Emisní limity [mg.m ⁻³]					
	Ofset		Publikační hlubotisk		Knihtisk	
	TOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]	TOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]	TOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]
0,6 - 15	50	-	50	-	50	-
> 15	20	30	50	10	50	15

a) Podíl hmotnosti fugitivních emisí a hmotnosti vstupních organických rozpouštědel.

Tab. 4 Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – polygrafie pokračování [11]

			Emisní limity					
Činnost			Rotační sítotisk na textil a lepenku					
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]			TOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]	TOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]	TOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]
0,6- 15	>15-30	>30	50	-	50	25	50	20
Činnost			Rotační válcový sítotisk, jiné hlubotisky, gumo tisk, laminování, natírání, lakování					
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]			TOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]	TOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]	TOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]
0,6- 15	>15-25	>25	50	-	50	25	50	20

a) Podíl hmotností fugitivních emisí a hmotnosti vstupních organických rozpouštědel.

Tab. 5 Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – odmašťování a čištění povrchů [11]

			Emisní limity					
Činnost			Odmašťování a čištění povrchů prostředky s obsahem těkavých organických látek podle § 21					
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]			VOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]	hmotnostní tok [g/h]	VOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]	hmotnostní tok [g/h]
>1-5	>5		20 (2) ^b	15	100 (10) ^b	20 (2) ^b	10	100 (10) ^b
Činnost			Odmašťování a čištění povrchů prostředky s obsahem těkavých organických látek, které nejsou uvedeny pod kódem 2.1.					
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]			TOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]		TOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]	
> 2-10	>10		75 ^c	20		50 ^c	15	

a) Podíl hmotností fugitivních emisí a hmotnosti vstupních organických rozpouštědel.

b) Platí pro stacionární zdroje používající organická rozpouštědla s obsahem těkavých organických látek podle § 21 písm. a).

c) Emisní limit se neuplatňuje v případě, že jsou při provozu zdroje používány výhradně čisticí prostředky, jejichž průměrný obsah organických rozpouštědel nepřesahuje 30 % hmotnostních.

Tab. 6 Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – chemické čištění a aplikace nátěrových hmot [11]

		Emisní limity [mg.m ⁻³]			
Činnost		Chemické čištění			
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]		VOC ^a [g/kg]			
>0		20			
Činnost		Nanášení nátěrových hmot			
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]		TOC ^b [g/m ²]	VOC ^c [%]	TOC ^b [g/m ²]	VOC ^c [%]
0,6-5	>5	90	-	60	20
Činnost		Nanášení nátěrových hmot - hromadné či kontinuální			
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]		TOC ^b [g/m ²]		VOC ^c [%]	
>5		45		20	
Činnost		Nátěry dřevěných povrchů			
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]		TOC [mg/m ³]	VOC ^c [%]	TOC [mg/m ³]	VOC ^c [%]
0,6- 5	>5	100	-	50 ^d (75) ^e	20
Činnost		Přestříkávání vozidel			
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]		TOC [mg/m ³]		VOC ^c [%]	
> 0,5		50 ^f		25 ^f	

a) Podíl hmotnosti emisí těkavých organických látek a celkové hmotnosti vyčištěného a vysušeného výrobku.

b) Podíl hmotnosti emisí těkavých organických látek vyjádřených jako TOC a celkové velikosti plochy finálního výrobku opatřeného nátěrem bez ohledu na počet aplikovaných nátěrů.; Nelze-li technicky a ekonomicky dosáhnout stanoveného hodnoty emisního limitu v g/m², nebo pokud technicky nelze stanovit velikost upravovaného povrchu, nesmí být překročen emisní limit TOC 50 mg/m³ v žádném z výtlačků pro odpadní plyn z jednotlivých prostorů - nanášení, vytékání, sušení, vypalování.

c) Podíl hmotnosti fugitivních emisí a hmotnosti vstupních organických rozpouštědel.

d) Platí pro sušící procesy.

e) Platí pro proces nanášení nátěrových hmot.

f) Emisní limit se neuplatňuje v případě nanášení nátěrů na silniční a kolejová vozidla nebo na jejich části prováděné jako součást oprav, konzervace nebo dekorace vozidla mimo původní výrobní zařízení jsou-li při provozu zdroje používány výhradně vybrané výrobky uvedené v části I kategorie B přílohy č. 7, splňující limitní hodnoty obsahu VOC stanovené pro tyto výrobky v bodu 2. části II přílohy č. 7.

Tab. 7 Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – nanášení plastů a nátěry [11]

	Emisní limity [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	
Činnost	Nanášení práškových plastů	
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]	TOC ^a [mg/m^3]	
≥ 1	50	
Činnost	Nátěry kůže	
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]	VOC ^b [g/m^2]	
> 5	75 (150) ^c	
Činnost	Nátěry pásů a svitků	
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]	TOC [mg/m^3]	VOC ^e [%]
> 5	50 (150) ^d	5

a) Týká se vypalování a chlazení výrobků.

b) Podíl hmotnosti emisí těkavých organických látek a celkové plochy výrobku.

c) Platí pro nátěry bytových doplňků a malých kožených předmětů jako jsou tašky, peněženky, opasky a jiné.

d) Platí pro stacionární zdroje, které opětovně využívají regenerovaná organická rozpouštědla.

e) Podíl hmotnosti fugitivních emisí a hmotnosti vstupních organických rozpouštědel.

Tab. 8 Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – automobilní nátěry [11]

Činnost		Nátěry nových osobních automobilů	
Roční produkce [ks]		VOC ^a [g/m^2]	VOC ^a [g/m^2]
$\leq 5\,000$ samonosných karosérií nebo $> 3\,500$ karosérií upevněných na podvozek	$> 5\,000$	45	90
Činnost		Nátěry nových kabin nákladních automobilů a dodávek	
Roční produkce [ks]		VOC ^a [g/m^2]	VOC ^a [g/m^2]
$\leq 5\,000$	$> 5\,000$	65	55
Činnost		Nátěry nových nákladních automobilů	
Roční produkce [ks]		VOC ^a [g/m^2]	VOC ^a [g/m^2]
$\leq 2\,500$	$> 2\,500$	90	70
Činnost		Nátěry nových autobusů, trolejbusů a kolejových vozidel	
Roční produkce [ks]		VOC ^a [g/m^2]	VOC ^a [g/m^2]
$\leq 2\,000$	$> 2\,000$	90	70

a) Podíl hmotnosti emisí těkavých organických látek a celkové plochy výrobku. Hodnota podílu je vztažena na všechny fáze procesu provozovaného ve stejném zařízení elektroforetickým nanášením nebo jakýmkoli jiným typem procesu aplikace nátěrových hmot, včetně konečné konzervace voskem a leštění vrchního nátěru, včetně použití organických rozpouštědel k čištění provozního zařízení.;

Nelze-li této hodnoty dosáhnout, potom nesmí být překročen emisní limit TOC 50 mg/m^3 .

Tab. 9 Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – další [11]

Činnost		Navalování navíjených drátů			
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]		VOC ^a [g/kg]			
> 5		10 ^b (5 ^c)			
Činnost		Nanášení adhesivních materiálů			
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]		TOC [mg/m ³]	VOC ^e [%]	TOC [mg/m ³]	VOC ^e [%]
> 5 - 15	> 15	50 (150 ^d)	25	50 (150 ^d)	20
Činnost		Impregnace dřeva			
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]		VOC ^f [kg/m ³]	TOC ^g [mg/m ³]	VOC ^h [%]	
0,6 - 5		11	100	-	
> 5		11	100	45	
Činnost		Laminování dřeva a plastů			
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]		VOC ⁱ [g/m ²]		TZL ^j [mg/m ³]	
> 5		30		3	

a) Podíl hmotnosti emisí těkavých organických látek a celkové hmotnosti výrobku.

b) Platí pro nátěry drátů o průměru menším než 0,1 mm.

c) Platí v ostatních případech.

d) Platí pro stacionární zdroje, které opětovně využívají regenerovaná organická rozpouštědla.

e) Podíl hmotnosti fugitivních emisí a hmotnosti vstupních organických rozpouštědel.

f) Podíl hmotnosti emisí těkavých organických látek a celkového objemu impregnovaného dřeva. Tento emisní limit se neuplatňuje zároveň s ostatními emisními limity TOC a VOC.

g) Uvedený emisní limit TOC neplatí pro zařízení využívající k impregnaci dřeva kreosot.

h) Podíl hmotnosti emisí VOC a hmotnosti vstupních organických rozpouštědel.

i) Podíl hmotnosti emisí těkavých organických látek a celkové velikosti povrchu finální nalaminované plochy, ze které dochází k uvolňování těkavých organických látek do ovzduší.

j) Platí v případech broušení a řezání laminátů v rámci daného zdroje.

Tab. 10 Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – výroba kompozitů [11]

Činnost	Výroba kompozitů za použití kapalných nenasycených polyesterových pryskyřic s obsahem styrenu		
	VOC ^b [kg/t]	TOC [mg/m ³]	TZL ^c [mg/m ³]
Projektovaná spotřeba VOC ^a [t/rok]			
0,6 - 5	180 ^d	85 ^d	3 ^d
> 5 - 20	160 (140 ^d)	85	3 ^d
> 20-200	120 (100 ^d)	85	3 ^d
> 200	100 (80 ^d)	85	3 ^d

a) Do projektované spotřeby VOC se započítává také celkové množství styrenu obsaženého ve vstupních surovinách.

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

- b) Podíl hmotnosti emisí VOC a celkového množství spotřebovaných vstupních surovin s obsahem VOC (pryskyřice, gelcoaty, aceton a další).
- c) Platí v případech broušení a řezání kompozitových výrobků v rámci daného zdroje.
- d) Platí od 1. ledna 2013.

Tab. 11 Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – další [11]

Činnost	Výroba nátěrových hmot, adhesivních materiálů a tiskařských barev		
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]	TOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]	VOC ^b [%]
> 100 - 1000	150	5	5
> 1000	150	3	3
Činnost	Výroba obuvi		
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]	VOC ^c [g/pár]		
> 5	25		
Činnost	Výroba farmaceutických směsí		
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]	TOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]	VOC ^b [%]
> 50	20 (150) ^d	5	5
Činnost	Zpracování kaučuku, výroba pryže		
Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]	TOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]	VOC ^b [%]
> 15	20 (150) ^d	25	25

a) Podíl hmotnosti fugitivních emisí a hmotnosti vstupních organických rozpouštědel, přičemž hmotnost organických rozpouštědel, která jsou součástí nátěrových hmot prodaných v hermeticky uzavřených nádobách, se nepovažuje za součást fugitivních emisí.

b) Podíl hmotnosti emisí VOC a hmotnosti vstupních organických rozpouštědel. Tento emisní limit se neuplatňuje zároveň s ostatními emisními limity TOC a VOC.

c) Podíl hmotnosti emisí těkavých organických látek a počtu vyrobených párů.

d) Platí pro stacionární zdroje, které opětovně využívají regenerovaná organická rozpouštědla.

Tab. 12 *Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – extrakce a rafinace olejů a tuků [11]*

Činnost		Extrakce a rafinace rostlinných olejů a živočišných tuků
Extrakce a rafinace z materiálů	Projektovaná spotřeba organických rozpouštědel [t/rok]	VOC ^a [kg/t]
živočišný tuk	> 10	1,5
ricin	> 10	3,0
řepková nebo slunečnicová semena	> 10	1,0
sójové boby- normální drť	> 10	0,8
sójové boby- bílé vločky	> 10	1,2
ostatní semena a jiný rostlinný materiál	> 10	3,0
ostatní semena a jiný rostl. materiál - procesy frakcionace vyjma odstraň. klovatiny či pryskyřic z olejů	> 10	1,5
ostatní semena a jiný rostlinný materiál - odstraňování klovatiny či pryskyřice z olejů	> 10	4,0

a) Podíl hmotnosti emisí těkavých organických látek a celkové hmotnosti zpracované suroviny.

4.2.3 Emisní strop pro stacionární zdroje, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel

Emisní strop nepřesáhne maximální množství emisí těkavých organických látek za období jednoho roku, jaké by byly zdrojem vyprodukovány v případě uplatnění emisních limitů pro stacionární zdroje, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel. Emisní strop nemůže nahrazovat stanovený emisní limit.

Emisní strop se vypočte následovně:

$$E_{\text{emisní strop}} = K_1 \cdot K_2 \cdot m_{\text{netěk}} \quad (1)$$

K_1 je faktor dle tab. 13 [-]; $m_{\text{netěk}}$ celková hmotnost netěkavých látek ve spotřebovaných materiálech; K_2 faktor [-], který se vypočítá podle vztahu:

$$K_2 = \frac{E_{\text{lim}}^{\text{fug em}} + 15}{100} \quad (2) \quad \text{nebo} \quad K_2 = \frac{E_{\text{lim}}^{\text{fug em}} + 5}{100} \quad (3)$$

kde $E_{\text{lim}}^{\text{fug em}}$ je emisní limit pro fugitivní emise.

Platnost jednotlivých vzorců je rozdělena pro jednotlivé činnosti v příloze č. 5 vyhlášky 415/2012 Sb.

Tab. 13 Faktory K_1 pro výpočet emisních stropů pro stacionární zdroje, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel [11]

Činnost	Faktor K_1
publikační hlubotisk	4,0
rotační válcový sítotisk	1,5
ostatní polygrafické činnosti (s výjimkou publikačního hlubotisku a rotačního válcového sítotisku)	2,5
aplikace nátěrových hmot na dřevo, textil, tkaniny, filmy, fólie a papír	4,0
nanášení adhesivních materiálů	3,0
nátěry a lakování pásových a svitkových materiálů	2,5
přestříkávání vozidel - opravárenství	2,5
nátěry pro styk s potravinami; nátěry v leteckém průmyslu	2,33
aplikace nátěrových hmot na ostatní materiály	1,5

4.2.4 Specifické emisní limity VOC a CO pro ostatní stacionární zdroje

Pro ostatní stacionární zdroje jsou uvedeny pouze specifické emisní limity pro VOC a CO

Tab. 14 Specifické emisní limity VOC a CO pro ostatní stacionární zdroje [11]

Činnost	Sanační zařízení (odstraň. ropných a chlorovaných uhl. z kontam. zemin) > 1t/r VOC
Vztažné podmínky	VOC [mg/m ³]
za obvyklých provozních podmínek	50
Činnost	Tepelná úprava uhlí (briketárny, nízkoteplotní karbonizace, sušení)
Vztažné podmínky	VOC [mg/m ³]
za obvyklých provozních podmínek; od 1.1 2020 za normálních stavových podmínek, ve vlhkém plynu	50

5 SOUČASNÝ STAV V ODSTRAŇOVÁNÍ VOC A CO Z PRŮMYSLOVÝCH ODPLYNŮ

Pro likvidaci VOC z průmyslových odplynů existuje řada dostupných technologií. Důvodem pro zavádění opatření pro snižování VOC a CO je snížení koncentrace polutantu pod emisní limit daný legislativou s možností následovného vypuštění zpracovaného odplynu nebo spalin do atmosféry.

Metody pro odstraňování VOC je možné rozdělit na dvě velké skupiny a to nedestruktivní metody, kde VOC nereagují, tj. zůstávají v původní formě a jsou zachytávány, a destruktivní metody. Výhodou nedestruktivních metod je, že VOC mohou být zachyceny, regenerovány a navraceny do procesu. Další velkou skupinou jsou destruktivní procesy, s jejichž použitím jsou VOC likvidovány a teplo uvolněné oxidačními reakcemi je možné využít na výrobu páry, její ohřev, nebo pro ohřev jiných procesních proudů. Dostupné techniky pro likvidaci VOC z průmyslových odplynů jsou shrnuty v tab. 15.

Tab. 15 Dostupné techniky pro likvidaci VOC z průmyslových odplynů

Destruktivní metody	Nedestruktivní metody
termická oxidace	adsorpce
katalytická oxidace	adsorpce
biofiltrace	kondenzace
fotokatalytická oxidace	membránová separace
katalytická filtrace	

Jednotlivé metody se liší svou použitelností pro různé koncentrace VOC a průtoky odplynu, účinností pro různé zatížení VOC, investičními a provozními náklady a dalšími vlastnostmi, které mohou limitovat použitelnost pro danou procesní aplikaci [22],[23],[24].

Ve všeobecnosti se v praxi prosadily zejména následující technologie k odstranění VOC z odpadních plynů nebo spalin lišící se zejména použitelností pro různé rozsahy koncentrací VOC v plynech [22],[23],[24] :

- o termická oxidace
- o katalytická oxidace
- o adsorpce
- o kondenzace
- o biofiltrace

Výběr vhodné technologie je ovlivněn mnoha faktory, jako jsou teplota a objem plynu určeného k čištění, kvalitativní a kvantitativní složení plynu, dále přítomnost pevných znečišťujících částic, katalytických jedů, typ technologie (vsádkový nebo kontinuální) a další [23],[25].

5.1 DESTRUKTIVNÍ METODY

5.1.1 Nekatalytická oxidace VOC a CO

Nekatalytická (termická) oxidace probíhá za teplot, při kterých jsou VOC téměř dokonale zoxidovány, obvykle při teplotách 650 °C a vyšších. Metoda je vhodná pro vyšší koncentrace VOC a není citlivá na kolísání koncentrací VOC v odplynu. Udržování potřebného teplotního režimu se děje regulací výkonu pomocného hořáku spalujícího přidavné palivo v závislosti na aktuální

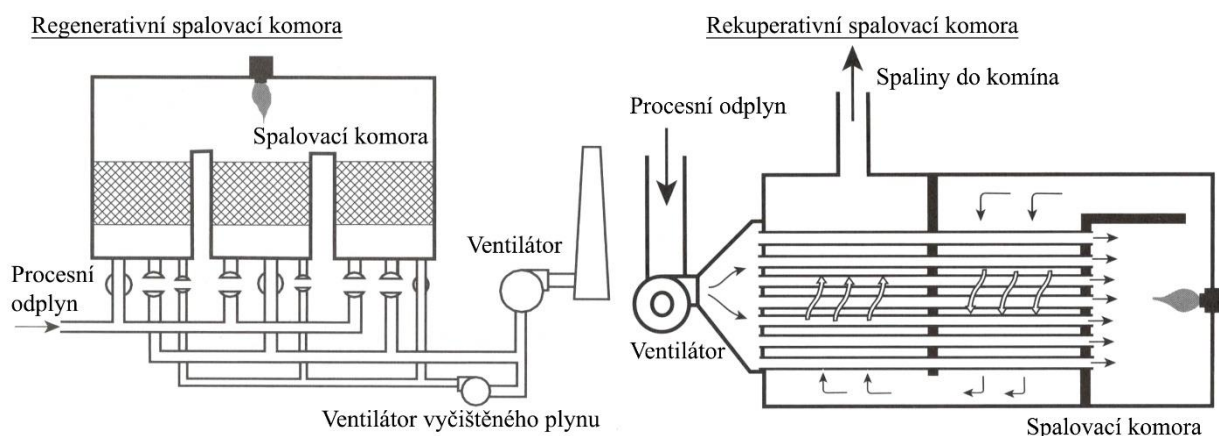
koncentraci uhlovodíků v surovém plynu. Při poklesu koncentrace VOC se zvyšuje spotřeba pomocného paliva a tudíž i provozní náklady. Přítomnost pevných částic v odplynu nevytváří závažné technologické problémy.

Účinnost odstranění VOC závisí na teplotě (obvykle v rozsahu 650 – 1100 °C), na době zdržení (obvykle v rozsahu 0,2 – 2,0 s), intenzitě promíchávání reakčního prostoru plynu a koncentraci kyslíku. Dosažitelná konverze VOC se pohybuje na úrovni více jak 99 % [23].

Pro využití tepla vznikajícího reakcemi spalování jsou často používána dvě řešení a to s rekuperativním využitím tepla a řešení s regenerativní spalovací komorou. Návrh technologie nekatalytické oxidace je nutno provést tak, aby v co největší míře bylo využito zjevné teplo proudu vystupujících plynů s cílem minimalizovat spotřebu přídavného paliva pro dosažení potřebného teplotního režimu.

Při technologii s rekuperativním využitím tepla spaliny předávají teplo vstupujícímu odplynu, který je tak přehřát před oxidací. Pro snížení teploty výstupního plynu může být zařazen před komínem ještě dodatečný výměník tepla [24].

Pro regenerativní spalovací komoru se využívá převážně vícekomorový systém, obvykle tříkomorové provedení spalovacích komor. Důvodem použití tří a vícekomorového systému je odstranění nerovnoměrností (píků) koncentrace VOC ve výstupním plynu způsobenou změnou toku plynu ložem (střídání funkcí komor). V horní části komory je instalován hořák pro udržování teplotního režimu. Komory jsou vyplněny např. keramickými vestavbami, které fungují jako integrovaný výměnný tepelný systém – akumulace a předávání tepla střídáním reaktorových komor (princip periodického přepínání proudění čištěné vzdušiny mezi reaktorovými komorami). Reaktorové komory jsou propojeny pomocí propojovacích kanálů s armaturami s ventilátorem k transportu vzdušiny. Jedna komora je vždy ve fázi předávání tepla, druhá ve fázi akumulace tepla vyprodukovaného plynovým hořákem a oxidací VOC a třetí je vyplachována vyčištěným vzduchem. Schematické uspořádání regenerativní a rekuperativní spalovací komory je znázorněno na obr. 3 [23]. Podmínky použitelnosti různých konstrukčních řešení spalovacích komor pro různé koncentrace VOC a průtoky odplynu pro termickou oxidaci jsou shrnuty v příloze č. 1 [26].



Obr. 3 Schematické znázornění regenerativní spalovací komory a komory využívající rekuperaci [23]

Technologie termické oxidace uhlovodíků je využívána i pro polní hořáky (fléry), kde tyto plní buď bezpečnostní funkci pro zneškodnění krátkých, ale často nečekaných a koncentračně silných odpadních proudů plynu, nebo je zneškodňován kontinuální tok plynu. Spalování na flérách může

být podpořeno vstříkem páry nebo tlakového vzduchu, pro zlepšení oxidace a snížení tvorby černého kouře [23].

5.1.2 Katalytická oxidace VOC a CO

Katalytická oxidace je modernější variantou termické oxidace, kde pro snížení teploty spalování je použit katalyzátor. Koncentrační rozsah použitelnosti katalytické oxidace je položen níž, než rozsah pro termickou oxidaci. Vzhledem k tomu, že předkládaná práce je zaměřená na využití katalytické oxidace, je tato metoda popsána podrobněji v samostatné kapitole č. 6.

5.1.3 Katalytická filtrace (odstranění VOC a TZL)

V procesu katalytické filtrace je odstranění VOC katalytickou oxidací spojeno s odstraněním tuhých znečišťujících látek (TZL). Na porézní materiál, který funguje současně jako filtr pro zachyt tuhých částic, je nanášena vrstva katalyticky aktivního kovu, např. Pt. Velikost pórů katalytických filtrů (např. Pt/ γ -Al₂O₃) se pohybuje v rozmezí 10-15 μ m. Používané filtry jsou teplotně odolnější než látkové filtry [27], nicméně jedná se o ekonomicky náročné řešení.

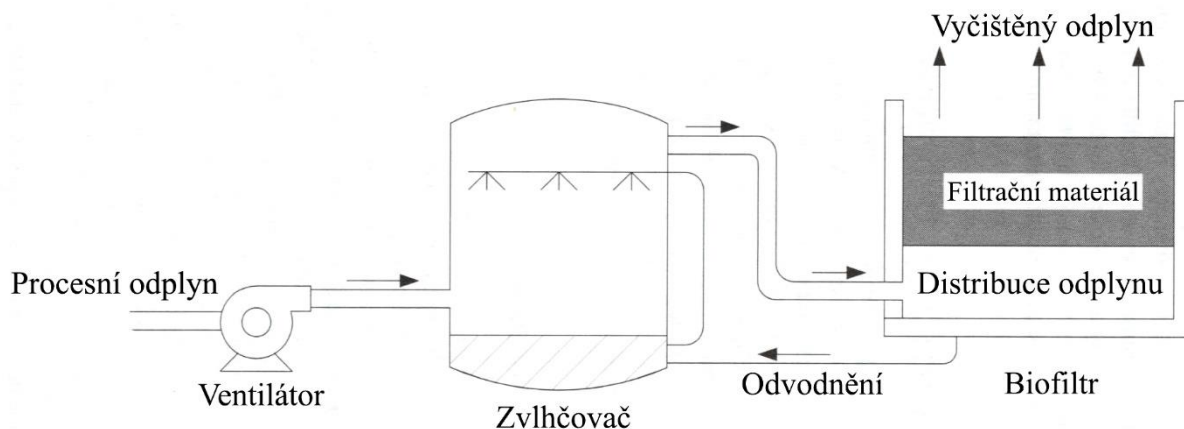
5.1.4 Biofiltrace VOC

Biofiltrace je efektivní pro zpracování odplynů s relativně vysokým průtokem plynu s nízkou koncentrací VOC, pohybující se do 1 500 ppmv s účinností v rozsahu 65 – 99 %. Dále je používána pro snížení zápachu s účinností odstranění sloučenin způsobujících zápach 98 – 99 % [23]. Biofiltrace se vyznačuje relativně nízkými investičními i provozními náklady a pokud se udržují vhodné podmínky pro mikroorganismy (MO) může být životnost biofiltru vysoká. Biofiltr je tvořen kompostem nebo zeminou, jež vytváří substrát pro MO a poskytuje potřebné soli a mikronutrienty, výživu získávají MO tvořící biofilm na substrátu přímo z procházejícího zpracovávaného odplynu [23],[28]. V procesu biofiltrace je využíváno i adsorpce a absorpce. Obvykle jsou v biofiltru přítomny adsorbenty a výplně jako aktivní uhlí, vápno, Al₂O₃ a SiO₂, jejichž sorpční schopnost filtru není velká, ale sorbent je průběžně regenerován činností MO. Degradabilita různých skupin sloučenin se výrazně liší, např. velmi dobře jsou mikrobiálně odbouratelné alkoholy, ketony, aldehydy, organické kyseliny, estery, aminy, thioly, obecně sloučeniny obsahující prvky O, N, a S. Na druhou stranu, velmi špatně jsou odbourávány halogenované uhlovodíky, polyaromatické uhlovodíky a fenoly [23].

Tloušťka aktivní vrstvy biofiltru se pohybuje v rozsahu 0,5 – 2,5 m, typicky bývá 1 m [23]. Tlaková ztráta lože závisí na použitém substrátu, půdy mají vyšší tlakovou ztrátu než kompost, ale kompost není stabilní a časem se rozkládá [28]. Doporučované podmínky pro biofiltry jsou:

- o aerobní podmínky (dostatečný přísun kyslíku)
- o hmotnostní poměr mezi prvky O, N, a P v substrátu 100:5:1 (někdy je nutno dodat fosfor)
- o zvlhčení vstupujícího odplynu na 95 – 100 % relativní vlhkosti
- o teplota v rozsahu 10 – 40 °C
- o pH biofiltru 7 – 8 (rozkladem vznikají kyselé meziprodukty snižující pH proto se pH upravuje přidávkem vápna)
- o objemové zatížení filtrační plochy 18 – 96 m³.h⁻¹.m⁻²
- o Minimální doporučené retenční časy 30 s pro kompostové média a 60 s pro zemité média [5], [28]

Otevřený systém biofiltrace je znázorněn na obr. 4.



Obr. 4 Schematické znázornění otevřeného systému biofiltrace [23]

5.1.5 Fotokatalytická oxidace VOC

V procesu fotokatalytické oxidace VOC je využíváno energie fotonů ze světelných zdrojů (např. UV světlo) pro aktivaci katalyzátoru a po sorpci VOC na povrchu katalyzátoru látky reagují s kyslíkem nebo hydroxylovými radikály na produkty CO_2 a H_2O [29].

5.2 NEDESTRUKTIVNÍ METODY

5.2.1 Absorpce VOC

Při použití technologií založených na absorpci je polutant (VOC) odstraňován z odpadního plynu rozpuštěním do rozpouštědla. Hnací silou přestupu hmoty je gradient koncentrace polutantu v plynné fázi a na mezifázovém povrchu. Hnací síla může být vyjádřena rozdílem parciálního tlaku látky v plynu a rovnovážného tlaku, který odpovídá podle Henryho zákona aktuální koncentraci této složky v roztoku:

$$p_{i,G} = H_i \cdot x_{i,L}^* \quad (4)$$

kde $p_{i,G}$ je parciální tlak složky i nad roztokem [Pa]; H_i Henryho konstanta [Pa];

$x_{i,L}^*$ je rovnovážný (dosažitelný) molární zlomek složky “ i ” v roztoku [1]

$$\Delta p_i = p_{i,G} - p_{i,L} \quad (5)$$

kde $p_{i,G}$ je parciálního tlaku látky v plynu; $p_{i,L}$ je aktuální parciální tlak složky i , který odpovídá aktuální koncentraci této složky na mezifázovém rozhraní

$$\frac{dn_A}{dt} = k_g \cdot S \cdot (p_{i,G} - H_i \cdot x_{i,L}) \quad (6)$$

k_g je součinitel přenosu hmoty [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]

S mezifázová plocha [m^2]

Pro intenzivní přestup hmoty při absorpci je účelné zajistit dobrou distribuci rozpouštědla do tenkého filmu nebo kapiček [23]. Pro absorpci VOC lze využít organická rozpouštědla, např. těžké oleje. Při výběru rozpouštědla je nutno brát ohled na jeho těkavost, aby se samo rozpouštědlo nestalo zdrojem emisí.

Pro absorpci jsou používány patrové kolony, kolony s výplní, sprejové věže, nebo komory, cyklónové sprejové komory, nebo jejich kombinace [23].

5.2.2 Adsorpce VOC

Adsorpce VOC je založená na schopnosti porézních látek s velkými specifickými povrchy zadržet sloučeniny na svém povrchu. U fyzikální adsorpce jsou po difúzi polutantů k mezní vrstvě adsorbentu polutanty zadrženy působením slabých vazebních interakcí, zejména Van der Waalsových sil. Uplatňuje se i kapilární kondenzace. V kapilárách sorbentu je adsorpčními silami snižena tlak par a ty kondenzují [23],[30]. Fyzikální vazba je vratná a zvýšením teploty nebo snížením tlaku dochází k desorpci látky, čehož je využíváno pro regeneraci adsorbentu [31]. Hnací silou přestupu hmoty u adsorpce je diference mezi koncentrací polutantu v plynu a rovnovážnou koncentrací tohoto polutantu na mezifázovém povrchu, což je dáno adsorpční izotermou.

Adsorpce se skládá z několika dílčích dějů, jako je promíchávání tekutiny obsahující složku, která má být adsorbovaná, transport této složky k povrchu zrn adsorbentu, difuze plynu v pórech uvnitř částic adsorbentu, reakce na fázových rozhraních a difuze v sorbovaném stavu. Dílčí děj, který probíhá nejmenší rychlostí je tzv. „řídícím dějem adsorpce“ [31].

Adsorpci jsou upravovány obvykle proudy s velkými objemovými průtoky, ale s nízkou koncentrací VOC. Důvodem je nutnost výměny nebo regenerace náplně adsorbentu po jeho nasycení VOC. Touto metodou je možné dosáhnout relativně vysokých účinností, pokud je zařízení správně navrženo pro dané provozní podmínky [23].

Použitelnost této metody může komplikovat autooxidace zachycovaných látek vlivem vedlejšího účinku katalytické aktivity adsorbentu, co vede ke zvyšování teploty adsorpční náplně a následně poškození náplně, nebo dokonce k požáru nebo výbuchu zařízení. Rovněž je nutno nejdříve přiváděný proud zbavit pevných částic, aby se neusazovaly na adsorbentu. Další komplikací může být polymerace organických látek (např. styrenu) a vzniklé polymery již nelze z náplně úspěšně desorbovat. Používané adsorbenty jsou porózní pevné látky s velkým specifickým povrchem schopné adsorbovat VOC na svůj povrch. Používané adsorbenty jsou hlavně aktivní uhlí, zeolity, silikagel a molekulové síta [23],[32].

V praxi se používají adsorbéry se sypaným ložem, nebo je adsorbent uložen ve vyměnitelných patronách. Z hlediska konstrukce adsorbérů se jedná o aparáty, v nichž plyn proudí sypaným ložem v axiálním nebo radiálním směru, přičemž adsorbéry s radiálním tokem se s výhodou používají v případech, kdy je kladen důraz na snížení hydraulických odporů. Některá řešení adsorpce používají např. adsorbér ve formě rotačního kola, kde na části výseče kola probíhá adsorpce a na druhé části regenerace. Další moderní metodou adsorpce je technologie označovaná „Pressure Swing Adsorption“ – PSA, kde je využíváno střídání vysokého a nízkého tlaku pro adsorpci a desorpci [23],[32].

Adsorpci je možné spojit s katalytickou, nebo termickou oxidací, při nichž jsou VOC po zachycení (např. na zeolitovém rotačním koncentrátoru) a desorbování oxidačně likvidovány. Tímto způsobem je možné zpracovat velké průtoky odplynů s nízkou koncentrací VOC s vysokou účinností odstranění VOC.

5.2.3 Kondenzace

Částečná kondenzace přítomných uhlovodíků v plynech se obvykle používá pro předběžné snížení koncentrace VOC před použitím jiné metody. Důvodem je relativně nízká účinnost v porovnání s ostatními metodami pohybující se na úrovni 50 - 90 %. Vyšších účinností je dosahováno až při koncentracích VOC vyšších než 10 000 ppmv. Kondenzace je dosahováno buď zvýšením tlaku, nebo snížením teploty. VOC kondenzují ve formě filmu, nebo kapek, přičemž filmová kondenzace je typičtější [23]. Pro nízké koncentrace VOC v plynu klesá velmi rychle účinnost kondenzace a směs je nutno chladit až na teploty okolo $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [24].

Při kondenzaci dojde pouze k takovému snížení obsahu uhlovodíků v plynech, které odpovídá teplotní závislosti tlaku nasycených par přítomných látek. K výraznému snížení obsahu uhlovodíků může tudíž dojít jen při ochlazení na hluboké teploty, což bylo dříve v řadě případů použito na stáčištích paliv pomocí kapalného dusíku nebo pro částečné snížení obsahu zkondenzovatelných složek z plynů s vysokým obsahem těchto složek.

Kondenzátory se rozdělují na kontaktní a povrchové. V kontaktních kondenzátorech je chladicí kapalina, obvykle voda rozstříkována do proudu plynu. Distribuce chladicí kapaliny musí být na téměř dokonalé úrovni, aby nedocházelo k obtokovým proudům, což by snižovalo účinnost kondenzátoru. V povrchových kondenzátorech nedochází k přímému kontaktu chladicí kapaliny a plynu. Pro povrchové kondenzátory jsou používány horizontální nebo vertikální trubkové výměníky a VOC mohou kondenzovat v trubkách nebo i v mezitrubkovém prostoru [23]. Jako kontaktní kondenzátory mohou složit cyklónové a venturiho pračky [24].

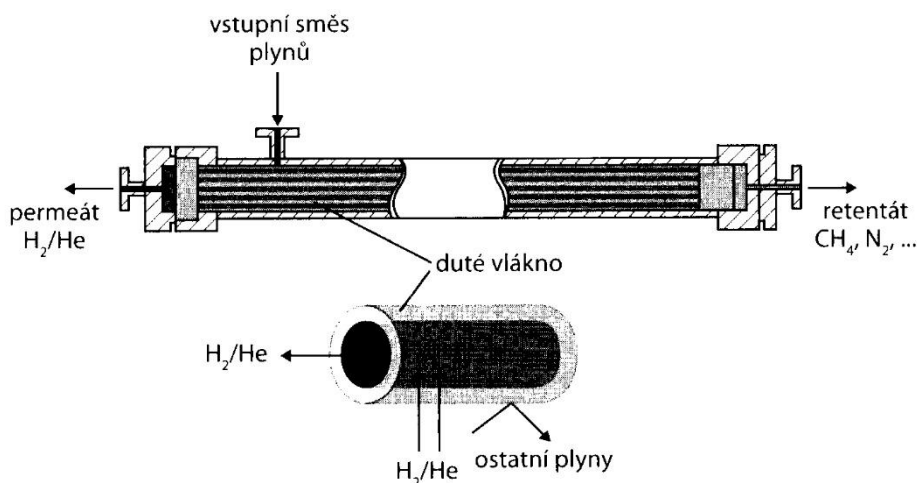
5.2.4 Membránová separace

Membránová separace plynů a par probíhá na polymerních membránách mechanismem rozpouštění a difuze. Afinita složek plynu k materiálu membrány určuje, který z těchto mechanismů převládá. Pokud mají plyny při separaci zanedbatelnou afinitu k materiálu membrány, převládá při dělení mechanismus difuze a selektivita membrány je určena poměrem difuzních koeficientů dělených plynů. Pokud je velký rozdíl v afinitách jednotlivých složek plynu, dominantní je naopak vliv poměru rozpustnostních koeficientů na selektivitu membrány [33].

Vzhledem k tomu, že VOC jsou vesměs hydrofobní, lze pro dělení použít membránu, která je taktéž hydrofobní (např. polypropylen) a páry VOC propouští, nebo dělit na základě různé velikosti částic [33].

Membránová separace bývá spojena často a kondenzací, s technologickým uspořádáním kompresor, kondenzace a membránová separace nezkondenzovaného plynu. Membránou jsou děleny permanentní plyny a uhlovodíky C_2 - na jedné straně a uhlovodíky C_{3+} na straně druhé. Dosažitelná účinnost odstranění VOC je 90 – 99 % s výstupní koncentrací VOC zhruba 100 ppmv [23].

V průmyslových separátorech je nutno pro dosažení potřebné propustnosti a selektivity vytvořit řešení s velkou separační plochou. Buď se používá kombinace neporézní separační vrstvy s membránou, nebo kompozitní membrány ve formě dutého porézního vlákna s nanosenou separační vrstvou. Vysoká plocha je dosažena kombinací i několika milionů dutých vláken ve svazku, nebo svinutím plochých listů do spirálových modulů, případně sériové zapojení separátorových bloků. Hnací silou při dělení je rozdíl tlaků na obou stranách membrány, který bývá vcelku vysoký (někdy až 10 MPa). Na obr. 5 je ukázka membránového separátoru plynů a par v provedení se svazkem dutých vláken [33].



Obr. 5 Membránový separátor plynů a par v provedení se svazkem dutých vláken

5.3 TRENDY VÝVOJE V ODSTRAŇOVÁNÍ VOC A CO Z PRŮMYSLOVÝCH ODPLYNŮ

Výhledově se budou používat techniky pro odstranění VOC a CO, které budou jednak schopné dlouhodobě garantovat výstupní hodnoty koncentrací splňujících emisní limity a zároveň se budou vyznačovat přijatelnými investičními a provozními náklady. V rámci zpřísnění emisních limitů bude prostor pro podniky pro výměnu zastaralé technologie za novější s nižšími provozními náklady, nebo alespoň doplnění rekuperace tepla a pod. Legislativní podmínky se za poslední roky v EU zpřísnily a budou se pravděpodobně nadále zpřísnovat, což se odráží i v stále klesajících celkových emisích VOC a CO jak je dokumentováno i v kapitole 4.

5.4 VÝBĚR VHODNÉ TECHNOLOGIE V ODSTRAŇOVÁNÍ VOC A CO Z PRŮMYSLOVÝCH ODPLYNŮ

Výběr nejvhodnější technologie čištění spalin pro konkrétní aplikaci není vždy jednoduchý, protože každá aplikace je jedinečná svými provozními podmínkami, složením, objemovými průtoky odpadních plynů a dalšími faktory.

Pro volbu optimálního řešení problému odstraňování VOC a CO z exhalací je potřebné provést posouzení charakteru a množství přítomných znečišťujících látek a provedení posouzení všech alternativních řešení na základě materiálových, energetických a ekonomických bilancí. Zmapování často neznámého složení odplynů technickým měřením, vytvoření energetických a materiálových bilancí pro různé varianty řešení, „basic design“ zvolených řešení a srovnání jejich provozních a investičních nákladů tvoří základní podklady pro finální rozhodnutí.

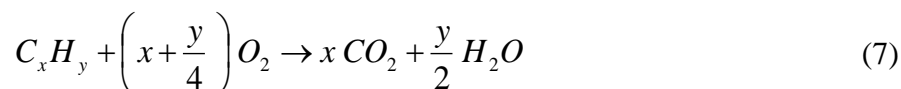
Vytvoření kinetických modelů pro spalovací technologie je přístup bezesporu rigorózní, který může pomoci při návrhu reaktoru a zejména pro správně zvolené dělení katalytického lože na víc dílů z důvodu nutnosti chlazení reakční směsi mezi loži, aby nedošlo k poškození katalyzátoru. Na druhou stranu ne vždy existuje dostatečný časový prostor pro vytvoření modelu, který se stává značně komplexním pro odplyny se složitým složením, což je běžné u průmyslových aplikacích.

Výhodou je vždy ověření navržené technologie přímo na konkrétním odplynu, čímž se minimalizuje provozní a ekonomické riziko plně provozní aplikace technologie a mohou být optimalizovány provozní stavy technologie.

Záměrem disertační práce je zrekapitulovat poznatky průběhu dějů oxidačního odstraňování VOC, vypracovat vhodný kinetický model, který by bylo možné použít jako pomocný nástroj pro návrh a ověření technologie v poloprovozním měřítku, zdokumentovat postup návrhu pro reálné průmyslné podmínky a nasazení a porovnat ekonomickou stránku návrhů technologií katalytické i nekatalytické oxidace.

6 KATALYTICKÁ OXIDACE

Proces katalytické oxidace neumožňuje znovu zpětně získávat organické látky z plynu. Principem katalytického spalování je oxidace VOC na vodu a oxid uhličitý, kterou můžeme zapsat obecnou rovnicí:



CO je oxidováno na CO₂ podle rovnice:



$$\Delta H_{r,298,15K}^0 = -282,94 \text{ KJ/mol}; -10,10 \text{ MJ/kg}; -4,33 \text{ MJ/kgC}$$

Reakce jsou exotermní, je při nich uvolňováno teplo. Spálením 1 kg uhlovodíkových látek se podle složení uvolní teplo v rozsahu cca 25 až 45 MJ/kg. K oxidaci složek plynu dochází na povrchu katalyzátoru, který je obvykle dispergován na porózní pevný nosič, který má vysoký specifický povrch. Katalytické přeměny jsou komplexní pochod sestávající jak z dějů difuzních, tak z vlastních chemických reakcí.

Nejdříve jsou reaktanty v plynu transportovány k vnějšímu povrchu katalyzátoru. (externí přestup hmoty), následně difundují do porózní struktury k dispergované aktivní složce (interní přestup hmoty). Reakce probíhají v reakčních místech v porózní struktuře. Produkty reakcí difundují k externímu povrchu katalyzátoru a poté jsou transportovány do proudu plynu. Sledované reakční rychlosti jsou tedy závislé na kinetických parametrech i koeficientech přestupu hmoty [30].

Reakční mechanismy oxidace paliv nejsou stále do detailů prostudovány a ve všeobecnosti jsou mechanismy chemických reakcí popisovány jednoduchými schémata s pouze minimálním počtem reakčních kroků [30].

6.1 VÝHODY A NEVÝHODY VYUŽITÍ KATALYTICKÉ OXIDACE

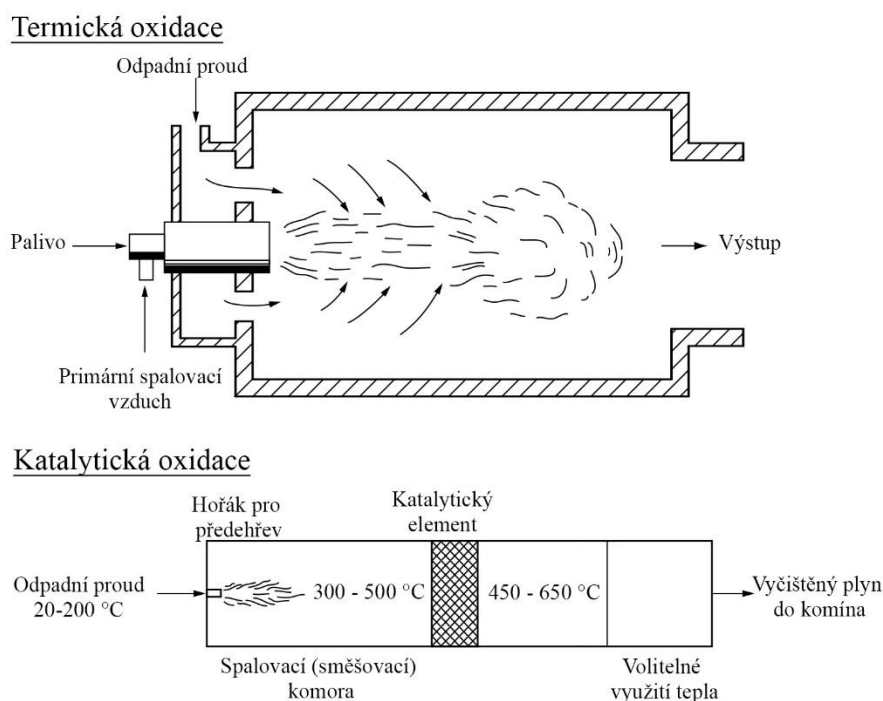
Oxidace je nejčastěji používaná technika k odstranění VOC z odpadních plynů [34]. V současnosti je termická oxidace v mnoha případech nahrazována katalytickou oxidací. Důvodem je to, že použití katalytické oxidace jako spalovacího procesu skýtá mnoho výhod v porovnání s konvenčním termickým spalováním.

Katalytické spalování je bezplamenný proces, který na rozdíl od konvenčního spalování není vázán podmínkou striktního dodržení poměru vzduch : palivo v mezích hořlavosti. Lze tedy spalovat i plyny s nízkou výhřevností (LHV), které by nevytvářely stabilní plamen konvenčním spalováním a musely by být zlikvidovány v polním hořáku, nebo spalovány s použitím pomocného paliva, což zhoršuje ekonomičnost procesu.

Katalytická oxidace nevyžaduje přítomnost plamene ani zapalovacího zdroje (jiskra nebo pilotní plamen), ale na druhou stranu je požadována minimální vstupní teplota plynu (závislá na použitém katalyzátoru) pro dosažení konverze blížící se 100 %.

Katalytické spalování ve všeobecnosti probíhá za nižších teplot než termické spalování, což přináší mnoho výhod, např. v nižší tvorbě termických emisí NO_x, úspoře pomocného paliva, nižší materiálové náročnosti konstrukcí (ocel a vystýlka) a menších rozměrů spalovacích komor [23],[30],[34].

Pokud je dosaženo konstantního toku plynu s nízkou koncentrací VOC, mohou katalytické spalovací jednotky dosahovat ekonomicky přijatelného odstraňování VOC s vysokou účinností [23]. Destrukce většiny organických látek probíhá s použitím termického spalování při 590 – 650 °C, pokud je spalován nebezpečný plynný odpad, může se provozní teplota pohybovat až na hranici 1 000 – 1 200 °C pro zajištění téměř dokonalého spálení [35]. S použitím katalyzátorů je možné provozní teploty radikálně snížit až na 300 – 450 °C. Procesní teplota pro oxidaci je spojená s časovým faktorem, který je vyjádřen ve formě doby zdržení ve spalovací komoře. Zvýšením doby zdržení je možné snížit teplotu spalování pro dosažení stejné konverze spalovaných látek, ale je třeba brát v úvahu i finanční stránku věci, protože zvyšováním doby zdržení rostou investiční náklady na spalovací komoru. Obvykle se doba zdržení pro termickou oxidaci pohybuje v rozmezí 0,2 – 2,0 s a obvyklé rychlosti plynu činí 3-15 m.s⁻¹ [35]. Rozdílné základní procesní uspořádání pro termickou a katalytickou oxidaci spolu s použitelnými koncentračními a průtokovými rozsahy je možné vidět na obr. 6. U katalytického systému je možné přehřev proudu spojit s katalytickým elementem, nebo řešit samostatně v oddělené spalovací komoře. Použitelnosti pro různé koncentrace VOC a průtoky odplynu pro katalytickou oxidaci jsou shrnuty v příloze č. 1 [26].



Obr. 6 Základní procesní uspořádání pro termickou a katalytickou oxidaci

Pro úsporu provozních nákladů je vhodné pro rekuperaci tepla zařadit rekuperační výměník tepla. Pozornost je však nutno věnovat spodní mezi výbušnosti (LEL) vstupujícího plynu, je možné, že bude nutno plyn naředit na bezpečnou hranici (obvykle 25 % LEL). Všeobecně sestává technologická linka ze spalovací komory pro přehřev plynu a najíždění zařízení na pracovní režim, samotného katalytického reaktoru, rekuperačního výměníku, pro využití tepla spalin a komínu. Nutností je často možnost chlazení přímo v reaktoru, pro ochranu katalyzátoru. To je možné řešit např. rozdělením katalytického lože reaktoru ve vhodném poměru na více částí a přivedením chladícího vzduchu mezi tyto části [23].

Použití katalytické oxidace (odstranění VOC a CO z proudu odpadního plynu nebo spalin) je dále možné spojit s odstraněním NO_x využitím třicestného katalyzátoru, čehož je plošně využíváno v automobilovém průmyslu [36],[37].

6.2 POUŽÍVANÉ KATALYZÁTORY

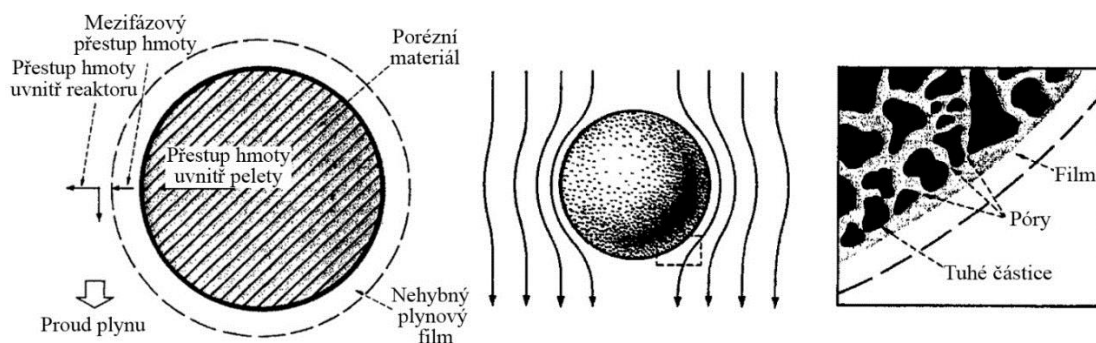
Katalyzátor snižuje aktivační energii exotermických reakcí a zvyšuje reakční rychlost. Ve všeobecnosti se jedná o katalyzátor v pevné fázi a katalýza je klasifikována jako heterogenní, protože je spalována plynná fáze. Oxidační reakce probíhají na rozhraní mezi plynnou fází a pevným katalyzátorem [30], [35].

Použití katalyzátorů je omezeno eventuální přítomností látek ve zpracovávaném plynu, které působí jako katalytické jedy. Katalyzátory v dnešní době jsou již odolnější vůči některým typům katalytických jedů, např. vůči sloučeninám síry a halogenovaným uhlovodíkům. Zejména katalyzátory se vzácnými kovy jsou náchylnější na kontaminanty a podléhají katalytické otravě [23]. Problémem pro současné katalytické náplně jsou ale stále organokřemičité sloučeniny, organické sloučeniny fosforu a některé těžké kovy [38]. Potencionálními katalytickými jedy jsou Pb, Zn, Hg, As, P, Bi, Sb, oxidy železa a Sn. Dalšími katalytickými jedy jsou halogenidy, sloučeniny síry a NO_2 , některé lze však odstranit kyselými nebo zásaditými roztoky. Vysokomolekulární nespálené uhlovodíky a uhelný prach mají tendenci se usazovat na povrchu a snižovat tak katalytickou účinnost [23]. Někdy je možné dosáhnout určité regenerace katalyzátoru přehřátou párou [35].

Údržba katalyzátoru spočívá v periodickém čištění katalyzátoru (např. každých 3-12 měsíců) buď tlakovým vzduchem, působením vakua, promytím vodou nebo slabým detergentem. Oxidy železa lze odstranit slabou kyselinou a promytím vodou [35].

6.2.1 Nosiče katalyzátorů

Pokud je struktura matrice aktivní složky katalyzátoru nesoudržná a nemůže vytvořit pelety, nebo je materiál příliš drahý pro vytvoření pelet, je aktivní složka katalyzátoru nanášena ve formě tenkého filmu na povrch inertního nosiče [39], což je v praxi většina případů. Nosiče katalyzátorů se obecně vyznačují komplexní pórovitou strukturou a velkým vnitřním povrchem. Po nanášení aktivní složky je dosaženo vysoké aktivní plochy na jednotky objemu katalyzátoru. Použitý nosič ovlivňuje výslednou aktivitu, selektivitu a odolnost katalyzátoru, proto je nutno brát ohled i na fyzikální vlastnosti nosiče [3],[39]. Nosiče katalyzátorů ve formě pelet (kuličky, válečky apod.) jsou vesměs vysoce porózní materiály poskytující vysoký vnitřní specifický povrch, který se běžně pohybuje v rozmezí 10 až 200 m^2 na gram katalyzátoru [30]. Pelety by se měly vyznačovat vysokou odolností vůči otěru a odolávat kompresním silám, aby nedocházelo k abrazi a drcení pelet s následkem zvyšující se tlakové ztráty lože. Pevnost v tlaku pelet „BCS – bulk crushing strength“ determinuje maximální výšku lože. BCS klesá se zvyšující se porozitou pelet. Velikost pórů se pro optimální aktivitu katalyzátoru volí tak, aby se dosáhlo dostatečné difuzní rychlosti (roste se zvětšujícími se póry) a dostatečného specifického povrchu (roste se zmenšujícími se póry). Reaktivita vztažená na objem reaktoru roste se zmenšujícími se rozměry pelet, na druhou stranu ale roste tlaková ztráta lože [39]. Mechanismus transportu hmoty pro pelety katalyzátoru je znázorněn na obr. 7.



Obr. 7 Mechanismus transportu hmoty pro pelety katalyzátoru [39]

Používané nosiče jsou např. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , zeolity, aktivní uhlí, křemelina (až 90 % SiO_2), CaCO_3 , BaSO_4 a další [3],[39],[40]. Nejčastěji používaným nosičem pro environmentální aplikace je bezesporu alumina (Al_2O_3). Vysrážením z roztoků o různém pH je možné získat různé krystalické hydráty aluminy (pH ~ 11 vede k $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – bayerit; pH ~ 9 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – pseudobayerit a pH ~ 6 k amorfni struktuře). Kyselý roztok s kationty Al^{3+} je zneutralizován roztokem NaOH, ionty Na^+ jsou odstraněny promytím, nosič je sušen obvykle při 110 °C pro odstranění vody a těkavých látek. Kalcinací (např. při 500 °C) je dosažena finální krystalická struktura s vysokým specifickým povrchem. Zahříváním aluminy dochází postupně k dehydrataci a ke snížení specifického povrchu, ztrátě povrchových OH^- skupin, zvyšování hydrofobicity povrchu a přechodu na další – jiné krystalické struktury, což je nežádoucí a ovlivňuje to maximální použitelné teploty pro katalyzátor s tímto nosičem. Příměsi v řádu procent - La_2O_3 , CeO_2 , BaO , SiO_2 a ZrO_2 zvyšují teplotní stabilitu aluminy [3],[41]. Teplotní závislost přechodů krystalických struktur hydrátů aluminy je znázorněna v tab. 16.

Tab. 16 Teplotní závislost přechodů krystalických struktur hydrátů aluminy [3]

Souhrnný název	Krystalická forma	Souhrnný název	Krystalická forma	Teplotní rozsah [°C]
bayerit	η -trihdrát	boehmit	γ -monohdrát	500-850
	θ -trihdrát		δ -monohdrát	850-1050
			θ -monohdrát	1050-1150
	α -trihdrát		α -monohdrát	> 1150

Alumina je náchylná na přítomnost oxidů síry, reaguje s SO_3 a produkty reakce negativně ovlivňují povrch nosiče [3].

Dalším používaným nosičem je SiO_2 . Roztoky křemičitanu s pH >12 po neutralizaci kyselinou vytvoří roztok kyseliny křemičité, který po polymerizaci vytváří materiál s vysokým specifickým povrchem. Materiál je dále promyt, sušen a kalcinován a může dosáhnout specifický povrch až 300-400 m^2/g [3].

TiO_2 je preferován jako nosič pro V_2O_5 pro proces selektivní katalytické redukce NO_x (SCR) Anatas je krystalická přírodní forma TiO_2 s největším specifickým povrchem 50-80 m^2/g s termickou stabilitou do 500 °C [3].

U zeolitů je Al_2O_3 a SiO_2 vázane do tetrahedrální struktury, střídavě je Al a Si vázáno se 4 atomy kyslíku, přičemž na AlO^- je vázán H^+ nebo Na^+ . Velikost pórů u zeolitů se pohybuje v oblasti 3-8 Å, co řadí zeolity mezi molekulové síta. Syntetické zeolity jako modernit $\text{Na}_8(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ jsou připravovány z alkalických solí Al a Si, někdy i s přísávkem organického aminu při 150 až 180 °C [3].

6.2.2 Aktivní složky katalyzátorů pro nespecifickou oxidaci VOC a CO

Pro nespecifickou oxidaci VOC a CO se používají aktivní složky katalyzátorů z dvou velkých skupin - vzácné kovy a oxidy přechodných kovů.

Vzácné kovy

Používané vzácné kovy pro katalyzátory jsou zejména platina (Pt), paládium (Pd), rhodium (Rh) a zlato (Au). Každý typ katalyzátoru má svůj použitelný teplotní rozsah. Ve všeobecnosti jsou katalyzátory ze vzácných kovů uzpůsobeny pro vyšší teploty než katalyzátory oxidů přechodných kovů [23].

Katalyzátory se vzácnými kovy vykazují obecně nízké „light-off“ teploty (tj. teploty, kdy se oxidační reakce začíná výrazně projevovat) [42]. Další výhodou tkví ve vyšší selektivitě oxidačních reakcí vedoucích k tvorbě CO₂ s menším množstvím bočních produktů, než je tomu u oxidů přechodných kovů [43]. Nevýhodou je nebezpečí deaktivace katalyzátoru v průběhu času, což negativně ovlivňuje provozní náklady i z důvodu vysoké ceny katalyzátorů se vzácnými kovy [44]. K deaktivaci dochází z mnoha možných důvodů: spékání kovů (metal sintering), spékání nosiče (support sintering), zanesení aktivního povrchu jemnými pevnými částicemi a otrava katalytickými jedy. Příměsi oxidů prvků skupiny lantanoidů (La₂O₃ a CeO₂) redukuje nežádoucí spékání kovů [41].

Pro environmentální aplikace odstraňování VOC z odplynů jsou v praxi nejčastěji používány Pt katalyzátory, nebo směsné Pt-Pd katalyzátory [45]. Pt vykazuje termickou stabilitu do 650 °C. Množství vzácných kovů se v katalyzátorech pohybuje v řádu desetin hmotnostních procent [34], množství větší než 1,5 % není obvyklé. Cena komerčních Pt,Pd monolitických katalyzátorů se pohybuje obvykle v rozsahu 350 – 700 € za (150 x 150 x 150 mm) blok monolitu a značně záleží na množství nanesených vzácných kovů.

Oxidy přechodných kovů a lanthanoidů

Pro hlubokou neselektivní oxidaci lze využít oxidy např. těchto přechodných kovů a lanthanoidů: Cu, Ti, Va, Co, Ni, Mn, Ce, Zr, Mg, Al, Fe [45],[46],[47]. Výhodou je nízká cena prekurzorů pro výrobu katalyzátorů a jejich dobrá tepelná odolnost. Velkou nevýhodou je nízká aktivita při nízkých teplotách, což vede k nižší rozšířenosti katalyzátorů na bázi oxidů přechodných kovů a lanthanoidů vzhledem k použití katalyzátorů s vzácnými kovy [47]. Množství oxidů přechodných kovů se v katalyzátoru pohybuje obvykle v řádu procent [34], obvykle do deseti procent.

6.2.3 Sypaná katalytická náplň

Pokud pelety vznikly kompresí malých částic, výsledný nosič obsahuje mikro-póry (póry samotných částic) a makro-póry, které tvoří prostor mezi stlačenými částicemi. Volbou malých průměrů pelet nebo kuliček nedochází k tomu, že rychlost reakce je difuzně limitovaná a část katalyzátoru není využita, ale proudění je spojeno s vyšší tlakovou ztrátou. Při aplikaci fluidního lože namísto pevného, jsou používány ještě menší velikosti částic katalyzátoru. Výhoda fluidního lože je v lepším promíchání a snazší kontrole teploty pro silně exotermické procesy. Použití fluidního lože má však i řadu nevýhod, např. vyšší tlakovou ztrátu, otěr částic a částice katalyzátoru mohou být uneseny až do výstupního potrubí [30].

Použití sypaných katalyzátorů přináší několik nevýhod v porovnání s monolitickými a voštinovými katalyzátory:

- z důvodu pohybu pelet a tlaku lože na pelety dochází k jejich otěru
- mohou tak vznikat mezery v loži a dochází potom ke zkratovým tokům „bypassing“ a k nerovnoměrnému zatížení lože a následně k odlišné rychlosti deaktivace katalyzátoru v daném místě a tím ke snížení účinnosti
- musí být umístěné ve větší vzdálenosti od spalovacího zdroje
- tlaková ztráta je výrazně vyšší (hlavním důvodem je charakter toku plynu, u sypaného katalytického lože je tok plynu turbulentní, kdežto u monolitů je laminární) [30]

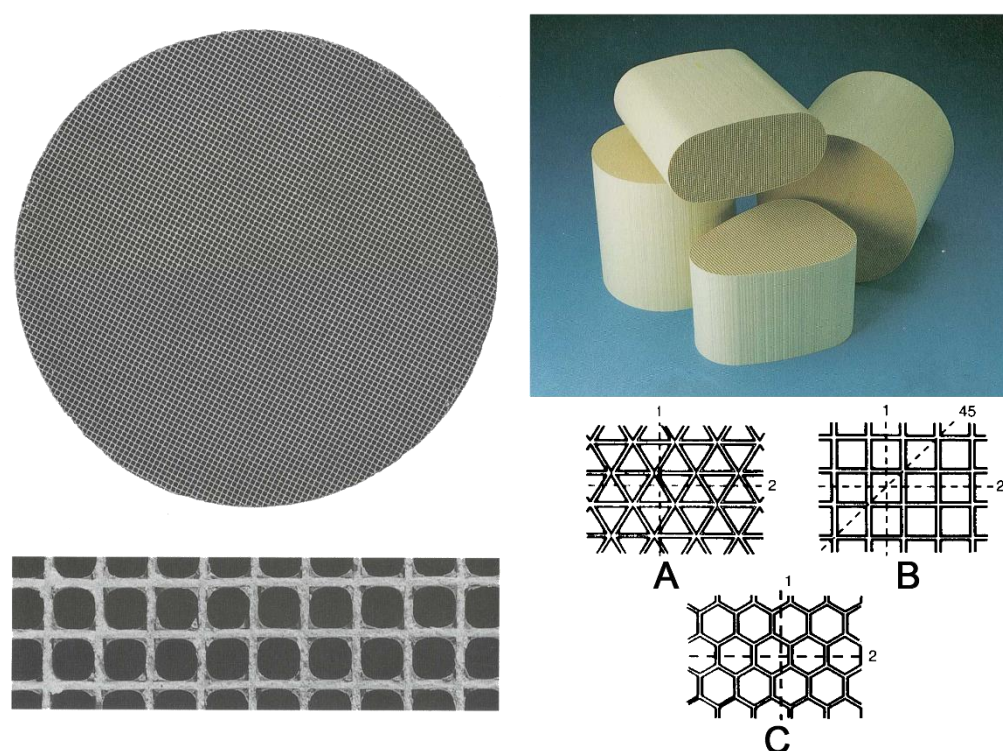
6.2.4 Monolitické a voštinové katalyzátory

Monolitické, resp. voštinové katalyzátory tvoří katalytické bloky různého tvaru a použitého materiálu s paralelními kanálky vytvářejících mřížku. Základním materiálem bloků jsou

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

anorganické oxidy, kovy, nebo keramika. Na základním bloku jsou ukotveny nosiče katalyzátorů spolu s aktivními složkami. Kanálky mohou mít různý tvar průřezu, např. čtvercový, trojúhelníkový, hexagonální, kruhový apod. Pro hustotu kanálků monolitu je běžně používaná jednotka „cps“ (cells per square inch) a obvyklá hustota kanálků je 400, 200 nebo 100 cps. Hlavní výhodou použití monolitických/voštinových katalyzátorů je nízká tlaková ztráta spojená s vysokými reálnými průtoky plynu. Další výhodou je výborná odolnost vůči otěru, nízké vibrace, kompaktnost, dobrá manipulovatelnost a volnost při volbě orientace reaktoru [3].

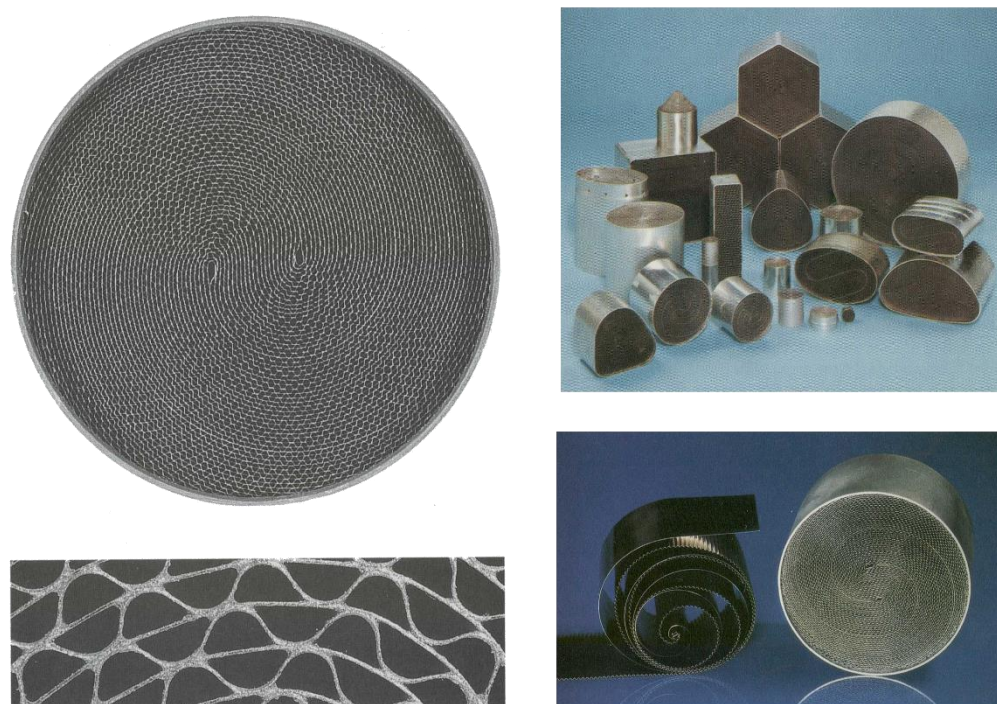
Pro keramické monolity se používá nejčastěji syntetický cordierit ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) s možnými příměsemi kaolínu, mastku, oxidu hlinitého a hydroxidu hlinitého. Mechanická odolnost a odolnost proti tepelným šokům je u keramických monolitů velmi dobrá, bod tání se pohybuje nad $1300\text{ }^\circ\text{C}$, což je více než dostačující pro environmentální aplikace [3]. Struktura a tvary keramických monolitů a geometrické provedení jejich buněk jsou znázorněny na obr. 8.



Obr. 8 Keramické monolity [3],[30]

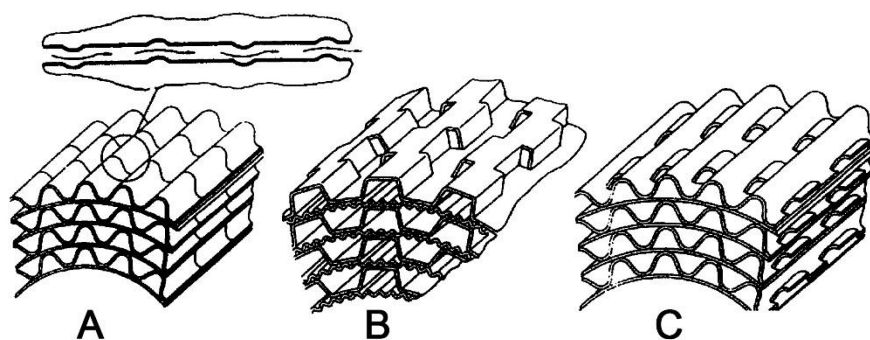
(vpravo – struktura keramického monolitu a detail (průřez), vlevo – různé tvary monolitů a geometrie kanálků: A – trojúhelníková; B – čtvercová; C – hexagonální)

Pro kovové monolity se používají např. oceli s příměsí hliníku. Kovové monolity se vyznačují slabší stěnou než keramické monolity, proto frontální plocha pro proudění je větší [3],[48] a tlaková ztráta nižší u kovových monolitů než u keramických monolitů pro stejnou hustotu kanálků. Kovový povrch musí být upraven pro omezení koroze a nedostatečné adheze nosiče. Výhodou je rychlejší zahřátí z důvodu dobré tepelné vodivosti, nevýhodou je vyšší cena v porovnání s keramickými monolity [3]. Struktura a tvary keramických monolitů jsou znázorněny na obr. 9. Samotná struktura kovových monolitů může zvyšovat turbulentnost proudění, typy těchto struktur jsou znázorněny na obr. 10.



Obr. 9 Kovové monolity [30]

(vpravo – struktura kovového monolitu a detail (průřez), vlevo - různé tvary monolitů a "S" provedení z vlnité fólie)



Obr. 10 Příklady struktury kovových monolitů zvyšující turbulenci proudění plynu [3]

(A – vlnitá struktura s příčným mikro-zvlněním; B – hranatá struktura rozdělující tok plynu; C – struktura s násobným vlněním)

Monolitické/voštinové katalyzátory jsou připravovány ponořením bloku monolitu do kyselého roztoku rozmixovaného nosiče s koncentrací namletých 5-20 μm částic 30 - 50 %. Kanálky jsou profouknuté vzduchem, monolit sušen při 110 $^{\circ}\text{C}$ a poté pomalu zahřát a kalcinován při 300 -500 $^{\circ}\text{C}$ pro dobré ukotvení nosiče s aktivní složkou („washcoat“) [3].

Monolitické/voštinové katalyzátory jsou používány i ve formě třicestných katalyzátorů v automobilovém průmyslu [48].

7 MATEMATICKÝ MODEL KINETIKY KATALYTICKÉHO REAKTORU [A30]

Matematické modelování je možné provádět na několika úrovních, od zjednodušeného popisu až k využitím modelů uvažujících kaskádu různě propojených reaktorů. Dále je také možné pracovat s modely, v nichž jednotlivé buňky představují samostatné ideální reaktory, které mezi sebou vyměňují hmotu a teplo.

Vytvořený model uvažuje reaktor katalytické oxidace jako celek, kde všechny vlastnosti zpracovávaného plynu, reakční rychlosti, konverze apod. jsou získávány v průběhu průtoku plynu ložem numerickou integrací diferenciálních bilančních rovnic po kroku přídatku hmotnosti použitého katalyzátoru.

Vytvořený model slouží jako pomocný a směrodatný nástroj pro návrh plně-provozní aplikace katalytické oxidace VOC. Testování katalytické oxidace na poloprovozní jednotce před samotným projektem a instalací reaktoru v provozu vede k minimalizaci rizika investice do této technologie, nebo minimálně k úspoře času při optimalizaci provozu takového zařízení [A30].

7.1 ZÁKLADNÍ ČLENĚNÍ TYPŮ REAKTORŮ

Reaktory mohou být rozčleněny na jednotlivé typy podle různých hledisek. Jedná se však o teoretické a mezní stavy, u kterých se uvažuje s absolutním a okamžitým přestupem tepla a hmoty, nebo naopak s nulový přestupem tepla a hmoty. Reálné aplikace se budou nacházet někde mezi těmito stavy a je na řešiteli, aby zvolil vhodný model, který bude nejbližší reálným podmínkám v reaktoru.

Podle **vstupních a výstupních proudů** je možné reaktory rozčlenit následovně:

Batch reaktor (vsádkový reaktor)

Po dobu reakce nevstupují do reaktoru ani nevystupují z reaktoru žádné proudy. Reaktor je nejdříve naplněn reaktanty (substrátem), poté započne reakce a po jejím skončení je reaktor vyprázdněn [30].

Fed-Batch reaktor

Po dobu reakce jednorázově nebo pozvolně vstupují do reaktoru vstupní proudy nebo proud, ale nevystupují žádné výstupní proudy. Po skončení reakce je reaktor vyprázdněn [30].

Kontinuální reaktor

Kontinuální reaktor má vstupní i výstupní proudy. Pro spalovací reakce jsou ve všeobecnosti používány kontinuální reaktory. Kontinuální reaktor může být provozován v ustáleném stavu (procesní veličiny jsou konstantní v čase) nebo v neustáleném stavu (některé nebo všechny veličiny – např. teplota, koncentrace, tlak, průtok apod. jsou proměnné v čase) [30].

Z hlediska **charakteru toku a míchání** je možné reaktory rozdělit následovně:

Dokonale míchaný reaktor

Reaktor vsádkový, nebo kontinuální je dokonale promícháván, tj. neexistují gradienty koncentrace složek ani teplotní gradienty. Dokonale míchaný reaktor je vhodný mezní stav pro vyjádření charakteru toku u termických nekatalytických procesů.

Reaktory s pístovým (zátkovým) tokem

Uvažuje se pouze dokonalé promíchávání v radiálním směru, v axiálním směru promíchávání neexistuje. Pro krátký délkový element dl je uvažováno konstantní složení i teplota. Reaktor s pístovým tokem je vhodným mezním stavem pro vyjádření charakteru toku katalytických procesů.

Nepromíchávaný reaktor

Reaktor není promíchávan, radiálně i axiálně existují gradienty teploty a složení.

Z hlediska **výměny tepla s okolím** je možné reaktory rozdělit následovně:

Adiabatický reaktor

Jedná se o reaktor dokonale izolovaný z hlediska přestupu tepla. Pokud v reaktoru probíhají exotermní reakce, teplota v reaktoru narůstá díky adiabatickému ohřevu, pokud v reaktoru probíhají endotermní reakce, teplota v reaktoru se snižuje.

Isotermní reaktor

Uvažuje se, že teplota v reaktoru se nemění. V případě exotermických reakcí je nutné intenzivní chlazení, v případě endotermických reakcí intenzivní ohřev tak aby se teplota reakční směsi vyrovnala s teplotou média přenášejícího teplo [49]. Ohřev a chlazení bývá technicky řešeno duplikátory nebo topnými hady s párou nebo jiným teplosměnným médiem, nebo topnými spirálami, nebo může být obsah reaktoru čerpán a chlazen externě ve výměnících tepla.

Neizotermní reaktor

S probíhajícími chemickými reakcemi dochází ke změně teploty v reaktoru. Reálně reaktory vykazují vždy určitou výměnu tepla s okolím a chlazení nebo ohřev nejsou tak účinné, aby zajistily rovnoměrnou teplotu v celém profilu reaktoru.

7.1.1 Volba typu reaktoru pro model

Protože reaktory pro katalytickou likvidaci VOC a CO jsou kontinuální, charakter toku bude pravděpodobně nejbližší pístovému toku. Obvykle bývají reaktory pro katalytickou oxidaci relativně dobře izolované, nicméně vysoké teploty procesu znamenají nezanedbatelné tepelné ztráty. Proto byl pro matematický model uvažován kontinuální trubkový neizotermní reaktor s pístovým tokem a s uvažováním adiabatického ohřevu směsi vlivem oxidačních reakcí a korekce na tepelné ztráty.

Pro model byl tedy po posouzení vhodnosti použití zvolen následovný typ reaktoru:

- hledisko vstupních a výstupních proudů ---> **kontinuální reaktor**
- charakteru toku a míchání ---> **reaktor s pístovým (zátkovým) tokem**
- hledisko výměny tepla s okolím ---> **neizotermní reaktor**

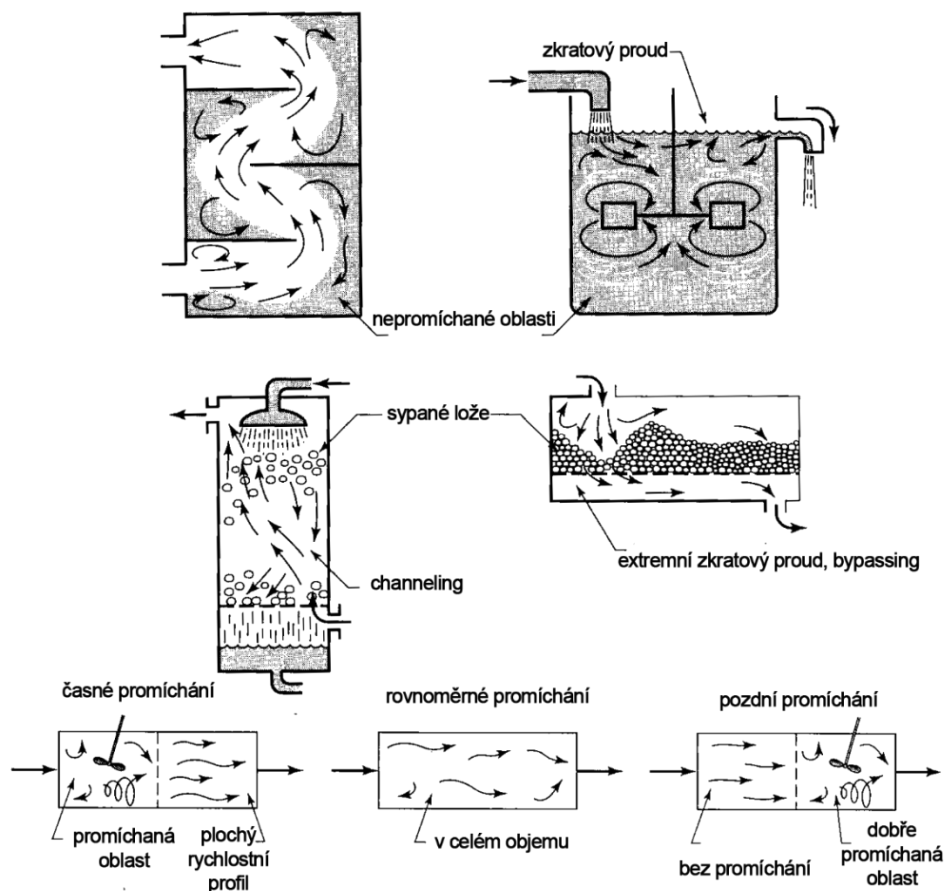
7.2 NEIDEÁLNÍ CHOVÁNÍ REAKTORŮ

Reální chování reaktorů se od idealizovaných zvolených typů reaktorů obvykle menší nebo větší měrou liší a ovlivňuje teplotu v reaktoru a obvykle negativně i výslednou konverzi sledovaných polutantů.

Z hlediska výměny tepla s okolím, navzdory tomu, že reaktory katalytické oxidace jsou relativně dobře izolované, dochází z důvodu vysokých rozdílů teplot v reaktoru a okolí k výrazným tepelným ztrátám. Z důvodu tepelných ztrát a akumulace tepla do konstrukce reaktoru není dosažen v katalytickém loži předpokládaný (teoretický) nárůst teploty vlivem oxidačních reakcí a nárůst

teploty v profilu katalytického lože je pozvolnější. Kinetika reakcí je negativně ovlivněna nižší dosaženou teplotou, což vede k nižším než predikovaným konverzím sledovaných polutantů. Proto je vhodné pro modelování tohoto procesu v zařízeních většího než laboratorního měřítka počítat s korekcí na tepelné ztráty reaktoru.

Z hlediska charakteru toku a míchání může v reaktorech docházet k různým neidealitám toku ve formě zkratových proudů, "channelingu" a "bypassingu", nepromíchaných částí reaktoru, nebo různé míry promíchání znázorněných na obr. 11 [50]. V navržených poloprovozních jednotkách (kap. 8 a kap. 9) se předpokládá, že bude docházet při použití sypaného katalyzátoru zejména ke zkratovým proudem podél stěn reaktoru vzhledem k malému poměru objemu katalyzátoru k ploše stěn reaktoru. Zvětšením měřítka u plně provozních jednotek je tento jev míň výrazný, protože poměr objemu katalyzátoru a plochy stěn reaktoru zde bude větší. Zkratové proudy se projeví nižší hodnotou konverze a výstupní teploty z reaktoru, než je očekávaná. Při použití monolitického katalyzátoru a jeho dobrém ukotvení, by ke zkratovým tokům nemělo docházet.

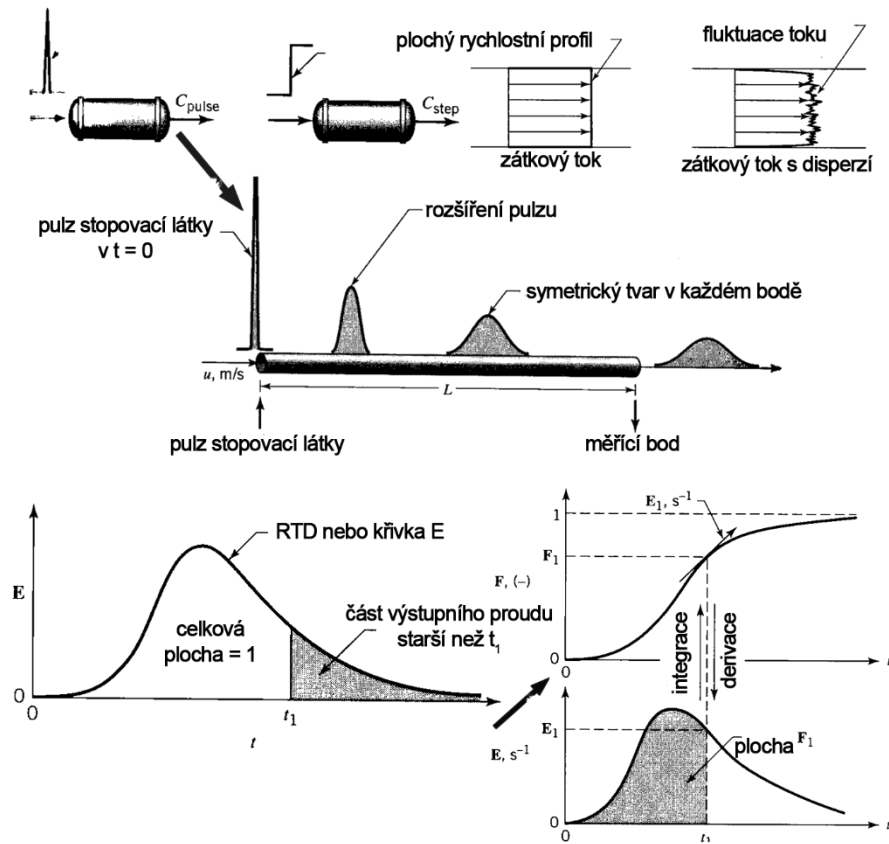


Obr. 11 Neideality toku v reaktorech [50]

Neideality toku, distribuci a zdržení tekutiny v reaktoru lze ověřit experimentálně metodami RTD (residence time distribution). Po nástřiku inertní stopovací látky ve formě pulzu nebo skokovou změnou koncentrace na vstupu do reaktoru se měří koncentrační odezva v čase na výstupu z reaktoru. Zpracováním odezvy se vytvoří tzv. E neboli RTD křivka, kterou pak můžeme integrovat a získat tak F křivku. Podle tvaru těchto křivek se může posoudit míra odlišnosti od idealizovaných charakterů toku a zjistit přítomnost a rozsah různých typů neideality toku v reaktoru. Postup při RTD metodice je ve zkratce ukázán na obr. 12 [50]. Očekávané neideality byly zvažovány při návrhu poloprovozní jednotky, popsáném v kapitole č. 8. Dospělo se k názoru, že v tomto případě se nepředpokládá, že bude docházet k výrazným neidealitám toku plynu. Vzhledem k malému

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

funkčnímu objemu reaktoru (krátké časové zdržení plynu na výstupu z reaktoru) je nepravděpodobné, že bude možné experimentálně ověřit neideální chování metodikou RTD.



Obr. 12 Metodika zjišťování neideality toku v reaktorech - RTD [50]

7.3 MATERIÁLOVÁ BILANCE REAKTORU PRO KATALYTICKOU OXIDACI

Obecně je možné vyjádřit materiálovou bilanci reaktoru za ustáleného stavu s probíhající chemickou reakcí pro složku *a* následovně:



Obr. 13 Obecné vyjádření pro materiálovou bilanci reaktoru za ustáleného stavu s probíhající chemickou reakcí pro složku *a*

Pro stanovení velikosti katalytické náplně v reaktoru, se v praxi často vychází z doporučených hodnot objemového zatížení katalyzátoru (prostorových rychlostí), které poskytuje dodavatel katalyzátoru na základě svých vlastních laboratorních kinetických experimentů.

Exaktnější je přístup využívající kinetický model zvoleného typu reaktoru, v případě katalytického procesu se v zjednodušeném případě bude jednat o model trubkového neizotermického reaktoru s pístovým tokem, ohřevem vlivem oxidačních reakcí a poklesem teploty vlivem tepelných ztrát do okolí. Kinetický model oproti použití prostorových rychlostí dovoluje

výpočet složení reakční směsi v jednotlivých místech reaktoru při různých podmínkách, na druhou stranu vyžaduje zvolení vhodného tvaru rychlostní rovnice a znalost kinetických dat (aktivační energie, předexponenciální faktor, řád reakce) [35]. Jedním z cílů předložené práce bylo upřesnit přístup a získat další nástroj k navržení potřebné velikosti a uspořádání katalytické náplně, aby nebylo nutné se jednostranně spoléhat na sdělení dodavatele katalyzátoru.

Děje katalytické oxidace uhlovodíků jsou často popisovány rychlostní rovnicí 1. řádu pro nevratnou reakci [35], [68]. Nicméně pokud je k dispozici vhodný laboratorní reaktor pro měření, je možné řád reakce upřesnit a získat kinetická data v ucelené formě: řád reakce pro VOC, předexponenciální faktor, aktivační energie.

7.3.1 Kontinuální adiabatický reaktor s pístovým tokem

Materiálovou bilanci daného typu reaktoru je možné vyjádřit pro reaktant a následovně:



Obr. 14 Materiálová bilance pro průtočný trubkový reaktor, ve kterém nedochází k akumulaci bilancované složky a

K akumulaci složky a nedochází a uvažuje se pístový tok plynu.

Vstupující množství složky a je vyjádřeno jako:

$$\dot{V}_0 \cdot c_{a0} \cdot (1 - x_a) \cdot dt \quad (9)$$

\dot{V}_0 počáteční objemový průtok [$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$]; C_{a0} počáteční koncentrace složky a [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$]; x_a stupeň konverze složky a [1].

Množství složky a „vzniklé“ reakcí:

$$-r_a \cdot dV \cdot dt \quad (10)$$

r_a reakční rychlost složky a [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$]

dV elementární objem [m^3]

Vystupující množství složky a je vyjádřeno jako:

$$\left[\dot{V}_0 \cdot c_{a0} \cdot (1 - x_a - dx_a) \right] \cdot dt \quad (11)$$

Bilanční rovnice pro kontinuální reaktor s pístovým tokem tedy bude mít tvar:

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

$$\dot{V}_0 \cdot c_{a0} \cdot (1 - x_a) - r_a \cdot dV = \dot{V}_0 \cdot c_{a0} \cdot (1 - x_a - dx_a) \quad (12)$$

Úpravami dostaneme rovnici, která definuje reakční rychlost pro složku a v kontinuálním reaktoru s pístovým tokem:

$$\frac{r_a}{c_{a0}} = \frac{dx_a}{d\left(\frac{V}{\dot{V}_0}\right)} \quad (13)$$

V objem reaktoru nebo objem katalyzátoru [m^3]

Stupeň konverze dx_a se mění se změnou délkové souřadnice l .

Někdy je výhodnější vyjádřit reakční rychlost vztahenou na hmotnost katalyzátoru, rozměr reakční rychlosti bude poté odlišný:

$$\frac{r_a}{c_{a0}} = \frac{dx_a}{d\left(\frac{W}{\dot{V}_0}\right)} \quad (14)$$

W hmotnost katalyzátoru [kg]

r_a reakční rychlost složky a [$\text{kmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$] / [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$].

Materiálová a energetická bilance reaktoru je řešena numerickou integrací diferenciálních rovnic s krokem hmotnosti katalyzátoru dW , který byl zvolen na 1/1000 celkové hmotnosti katalyzátoru v sypaném loži.

Změnu látkových toků VOC reaktorem popisuje rovnice:

$$dn_a = \int_{w_1}^{w_2} r_a \cdot dW \quad (15)$$

kde r_a reakční rychlost složky a [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$].

7.4 VYJÁDŘENÍ REAKČNÍ RYCHLOSTI

Reakční rychlost nebo též rychlost reakce je definovaná jako časová změna rozsahu reakce v jednotkovém objemu:

$$r = \frac{d\xi}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{V \cdot d\tau}, \quad (16) \quad \text{kde rozsah reakce je } \xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} \quad (17)$$

ξ rozsah reakce [kmol]; ν_i stechiometrický koeficient [1] (záporné znaménko pro reaktanty a kladné pro produkty); r reakční rychlost [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$]

Rychlost reakce je vztahená k jedné složce reakce, která je přítomna v nejmenším množství vzhledem k stechiometrii reakce.

Reakční rychlost je ovlivněna teplotou, koncentrací složek účastnících se reakce a termodynamickou rovnováhou, kterou je možné za daných podmínek dosáhnout, nebo se k ní přiblížit. Pro katalytické reakce se často bere do úvahy ještě adsorpce reagujících složek na povrch

katalyzátoru a desorpce po uskutečnění reakcí. Pro získání vyjádření reakční rychlosti katalyzovaných reakcí je možné postupovat více cestami. Je možné vzít v úvahu několika krokový mechanismus, který může zahrnovat i adsorpci a desorpci a vytvořit model typu Langmuir Hinshelwood Hougen Watsonův (LHHW). Použití LHHW modelů může být někdy sporné, protože použitý mechanismus, nebo přijaté předpoklady a zjednodušení, nemusí být správné a respektovat reálný proces, nicméně i navzdory tomu může v některých případech takový model dobře predikovat reakční rychlost. Vytváření LHHW modelů pro složitější složení plynů je však časově značně náročné. Dalšími používanými kinetickými mechanismy jsou dle Mars–van Krevelen (MVK) nebo Eley–Rideal (E–R) [88]. Další možností je vytvoření empirického modelu (mocninový typ rychlostní rovnice), kde adsorpce a desorpce nefiguruje ve vyjádření reakční rychlosti a vyjádřená reakční rychlost „obsahuje“ i tyto procesy [30]. Pro model byl využit mocninový typ rychlostní rovnice.

Vliv teploty na reakční rychlost

Vliv teploty na reakční rychlost může být vyjádřen pomocí rychlostní konstanty, kterou můžeme vypočítat pomocí Arrheniovy rovnice: [51]

$$k_a = A_a \cdot e^{-\frac{E_{A_a}}{RT}} \quad (18)$$

k rychlostní konstanta [rozměr záleží na vyjádření a řádu reakce]

A predexponenciální faktor, resp. frekvenční faktor reakce [má rozměr stejný jako rychlostní konstanta]

E_A aktivační energie [$\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$] představuje energii nutnou pro vytvoření aktivovaného komplexu.

Katalytické reakce vykazují nižší hodnoty aktivačních energií než nekatalyzované reakce.

Pro změnu teploty z T_0 na T_1 se změní rychlostní konstanta dle rovnice:

$$k_1 = k_0 \cdot e^{\frac{E_A}{R} \cdot \frac{T-T_0}{T \cdot T_0}} \quad (19)$$

Protože oxidační reakce VOC jsou exotermické, je nutno uvažovat s adiabatickým ohřevem reaktoru. Dále uvažujeme pokles teploty vlivem tepelných ztrát. Pro aktuální teplotu reakčního prostředí platí:

$$T = T_0 + \Delta T_{reakce} + \Delta T_{ztráty} \quad [\text{neizoterm.}] \quad (20)$$

T aktuální teplota [K]; T_0 počáteční teplota [K]; ΔT_{reakce} změna teploty vlivem reakce [K]; $\Delta T_{ztráty}$ pokles teploty vlivem tepelných ztrát [K]

Změna teploty vlivem reakce je závislá na stupni konverze a adiabatickém ohřevu:

$$\Delta T_{reakce} = \Delta T_{ad} \cdot x_a \quad (21)$$

Adiabatický ohřev reakcí lze vypočítat podle vztahu:

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H_T^\circ) \cdot \dot{n} \cdot x_{kl}}{C} \quad (22)$$

kde ΔH_T° je změna reakční entalpie vztažená na klíčovou složku [$\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$],

\dot{n} je látkový průtok reakční směsi [$\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$],

x_{kl} je molární zlomek klíčové složky ve vstupní reakční směsi [1] a

C je tepelná kapacita reakční směsi $[kJ \cdot K^{-1}]$.

Dosazením vyjádření adiabatického ohřevu (21) do rovnice (19) a logaritmováním získáme vztah:

$$\ln k_1 = \ln k_0 \cdot \left[\frac{E_A}{R} \cdot \frac{\Delta T_{ad} \cdot x_a}{(T_0 + \Delta T_{ad} \cdot x_a)} \cdot \frac{1}{T_0} \right] \quad (23)$$

Stupeň konverze vyjadřuje podíl zreagovaného látkového množství zvolené složky k původnímu látkovému množství této složky:

$$x_a = \frac{c_{a0} - c_a}{c_{a0}} \quad (24)$$

x_a stupeň konverze složka a [1]

c_{a0} počáteční koncentrace složky a v systému $[kmol \cdot m^{-3}]$

c_a koncentrace složky a v systému po reakci $[kmol \cdot m^{-3}]$

Pokud uvažujeme výrazně nadstechiometrický přebytek kyslíku (tato podmínka je obecně v reaktorech splněna), může být reakce vzhledem ke kyslíku uvažována nultého řádu. Pro VOC je řád reakce obecně n , dostaneme vztah:

$$r_a = k_a \cdot c_a^n \quad (25)$$

Úpravou a dosazením rovnice (24) do rovnice (25) dostaneme:

$$r_a = k_a \cdot [c_{a0}^n \cdot (1 - x_a)^n] \quad (26)$$

Dosazením rovnice (26) do rovnice (14), která definuje reakční rychlost pro složku a v kontinuálním reaktoru s pístovým tokem dostaneme:

$$\frac{W}{\dot{V}} \cdot k_a \cdot c_{a0}^{n-1} = \int_{x_a=0}^{x_a} (1 - x_a)^{-n} \cdot dx_a \quad (27)$$

Dosazením vztahu (19) do rovnice (27) dostaneme:

$$\frac{W}{\dot{V}} = k_{a0} \cdot c_{a0}^{n-1} \cdot \int_{x_a=0}^{x_a} \exp \left[\frac{E_A}{R} \cdot \frac{\Delta T_{ad} \cdot x_a}{(T_0 + \Delta T_{ad} \cdot x_a)} \cdot \frac{1}{T_0} \right] \cdot (1 - x_a)^{-n} dx_a \quad (28)$$

Spojením a úpravou rovnic (25) a (28) dostáváme rovnici pro okamžitou reakční rychlost nevratné reakce adiabatického reaktoru s pístovým tokem obecného řádu n :

$$r_a = k_{a0} \cdot c_{a0}^n \cdot (1 - x_a)^n \cdot \exp \left[\frac{E_A}{R} \cdot \frac{\Delta T_{ad} \cdot x_a}{(T_0 + \Delta T_{ad} \cdot x_a)} \cdot \frac{1}{T_0} \right] \quad (29)$$

Pokud vyjádříme reakční rychlost v závislosti na parciálních tlacích reaktantů, můžeme použít vztah:

$$r_a = k_a \cdot p_a^n \cdot p_b^m \quad (30)$$

Uvažováním prvního řádu u VOC a nultého řádu u kyslíku [35], můžeme rovnici změnit na tvar, který odpovídá reakční rychlost monomolekulární nevratné reakce:

$$r_a = k_a \cdot y_a \cdot p \quad (31)$$

Diferenciální rovnice pro bilanci složek plynu bude:

$$\frac{d\dot{n}_a}{dW} = r_a \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1}] \quad (32)$$

Změna látkového toku reagující složky v daném kroku tedy bude:

$$d\dot{n}_a = k_a \cdot y_a \cdot p \cdot \int_{W_1}^{W_2} dW \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (33)$$

Vliv termodynamické rovnováhy na reakční rychlost

Oxidační reakce jsou posuzovány jako reakce nevratné, proto vliv termodynamické rovnováhy na reakční rychlost bude zanedbán.

7.5 VLASTNOSTI PLYNU A ENERGETICKÁ BILANCE

Pro energetické bilance je potřebné mít informace jednak o velikosti tepla uvolněného oxidačními reakcemi a i další vlastnosti plynů, které jsou závislé na měnící se teplotě a složení v reaktoru.

Hodnoty standardních slučovací entalpií pro různé látky jsou zjištěné a tabelované. Můžeme je najít např. v [53] nebo v databázi NIST [54]. Změna reakční entalpie při chemických reakcích se řídí podle Hessova zákona:

$$\left(\Delta H_T^0\right)_r = \sum_{\text{produkty}} \varphi_i \cdot \left(\Delta H_T^0\right)_f - \sum_{\text{reaktanty}} \varphi_i \cdot \left(\Delta H_T^0\right)_f \quad (34)$$

$\left(\Delta H_T^0\right)_r$ změna standardní reakční entalpie [$\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$]; φ_i stechiometrický koeficient [1]; $\left(\Delta H_T^0\right)_f$ standardní slučovací entalpie [$\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$]

Reakční rovnice a stechiometrické koeficienty pro oxidaci uvažovaných látek (metan, toluen, etanol a aceton) jsou shrnuty v kapitole 8.4.

Teplotní závislost změny standardní reakční entalpie je vyjádřena Kirchhoffovým zákonem, zde v integrálním tvaru:

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p \cdot dT \quad \rightarrow \quad \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_2} \Delta c_p \cdot dT \quad (35) \text{ a } (36)$$

Δc_p rozdíl měrného tepla produktů a výchozích látek [$\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$].

Polynomické rozvoje c_p a jejich koeficienty by získány pro různé složky ze zdrojů [54], [55], [56] a [57] s následujícími tvar rozvoje:

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

$$c_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad [54] \quad (37)$$

$$c_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + \frac{E}{T^2} \quad [55] \quad (38)$$

$$\frac{c_p}{R} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 \quad [56] \quad (39)$$

$$c_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 \quad [57] \quad (40)$$

získáme koeficienty rozvoje respektující stechiometrii reakce:

$$\Delta A = \sum_i \varphi_i \cdot A_i ; \Delta B = \sum_i \varphi_i \cdot B_i \dots \quad (41)$$

a rozdíl měrného tepla produktů a výchozích látek pro rozvoj ze zdroje [54] se bude rovnat:

$$\Delta c_p = \Delta A + \Delta B \cdot T + \Delta C \cdot T^2 + \Delta D \cdot T^3 \quad (42)$$

Analogicky získáme rozdíl měrného tepla i pro jiné tvary polynomických rozvoju. Po integraci má rovnice pro výpočet standardní změny reakční entalpie tvar (analogicky bylo odvozeno pro jiné tvary c_p rozvoju):

$$\begin{aligned} (\Delta H_T^0)_r &= (\Delta H_{298,15}^0)_r + \Delta A \cdot (T - 298,15) + \Delta B \cdot \frac{(T^2 - 298,15^2)}{2} + \Delta C \cdot \frac{(T^3 - 298,15^3)}{3} + \\ &+ \Delta D \cdot \frac{(T^4 - 298,15^4)}{4} \end{aligned} \quad (43)$$

Entalpii složek plynu a entalpii plynní směsi získáme podle vztahů:

$$i_i = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p \cdot dT \quad i_{sm} = \sum_i i_i \cdot y_i \quad (44) \text{ a } (45)$$

Proces katalytické oxidace vyžaduje pouze nízké tlaky (blízké atmosférickému tlaku), proto pro tyto pracovní podmínky je postačující použití stavové rovnice ideálního plynu:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (46)$$

Z rovnice ideálního plynu vyplývá vztah pro výpočet hustoty plynu:

$$\rho = \frac{p \cdot M_{rstr}}{R \cdot T} \quad (47)$$

Střední molekulová hmotnost plynu je definovaná:

$$M_{rstr} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot M_i \quad (48)$$

Parciální tlak složky je definován jako:

$$p_i = y_i \cdot p \quad (49)$$

Pro potřeby výpočtu některých vlastností plynu pro model (viskozita, tepelná vodivost, molekulová hmotnost, hustota apod.), byla použita zjednodušená směs plynu (CO₂, CO, H₂O s dopočtem N₂ do 100 %)

Pro výpočet viskozit složek plynu při dané teplotě byly z tabelovaných dat [52] vytvořeny závislosti viskozit na teplotě ve tvaru:

$$\eta_{T,i} = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 \quad (50)$$

Viskozita směsi byla počítána podle vztahu [58]:

$$\eta_T = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{\eta_{T,i}}} \quad [\text{Pa}\cdot\text{s}] \quad (51)$$

Pro výpočet tepelných vodivostí složek plynu při dané teplotě byly z tabelovaných dat [59] a [60] vytvořeny závislosti tepelných vodivostí na teplotě ve tvaru:

$$\lambda_{T,i} = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 + D_i \cdot T^3 \quad (52)$$

Tepelná vodivost směsi byla počítána podle vztahu [61]:

$$\lambda_T = \frac{\sum y_i \cdot \lambda_{T,i} \cdot M_i^{\frac{1}{3}}}{\sum y_i \cdot M_i^{\frac{1}{3}}} \quad [\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}] \quad (53)$$

Tepelná kapacita směsi v daném kroku:

$$dC_p = c_{p,i} \cdot \dot{n}_i \quad [\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}] \quad (54)$$

kde $c_{p,i}$ je tepelná kapacita složky i [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] a \dot{n}_i je látkový tok složky i [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$]

Nárůst teploty reakční směsi reakcí:

$$\frac{dT_{r,i}}{dW} = \frac{\sum (-\Delta H_{r,i}(T)) \cdot (-r_i)}{\sum (c_{p,i} \cdot \dot{n}_i)} \quad [\text{K}\cdot\text{kg}_{\text{kat}}^{-1}] \quad (55)$$

Pro výpočet tepelných a tlakových ztrát bylo nutno vypočítat další parametry plynu:

Reálný průtok plynu:

$$V_{real} = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} \quad [\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}] \quad (56)$$

Rychlost plynu:

$$w = \frac{V_{real}}{A_{reaktor}} \quad [\text{m}\cdot\text{s}^{-1}] \quad (57)$$

Reynoldsovo číslo:

$$\text{Re} = \frac{d_{p,cat} \cdot w \cdot \rho}{\eta} \quad [-] \quad (58)$$

Pro výpočet korekce tepelných ztrát na délkovém elementu dl resp. plošném elementu dS byl uvažován rozdíl mezi teplotou stěny reaktoru a plynu $\Delta T = 10$ K, teplota okolí 25 °C (298,15 K).

Pro vedení a přestup tepla materiálem bylo uvažováno s $\lambda_{ocel} = 22$ W·m⁻¹·K⁻¹, což je přibližná

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

hodnota pro použitou ocel 1.4541 (Cr 18 % Ni 10,5 %) a tloušťkou plechu $d_{ocel} = 0,002$ m a dále s $\lambda_{sibral} = 0,095$ W.m⁻¹.K⁻¹ pro použitou izolaci Sibral o tloušťce $d_{sibral} = 0,03$ m. Pro součinitel přestupu tepla pro vzduch za podmínek v laboratoři byla zvolena hodnota $\alpha_{air} = 5$ W.m⁻².K⁻¹.

Objemový element reaktoru pro integrační krok je:

$$dV = \frac{dw_{cat}}{\rho_{cat}} \quad [\text{m}^3_{\text{kat}}] \quad (59)$$

Délkový element reaktoru:

$$dl = \frac{dV}{A_{reaktor}} \quad [\text{m}] \quad (60)$$

Plošný element reaktoru:

$$dS = 4 \cdot dl \cdot d_{reaktor} \quad [\text{m}^2] \quad (61)$$

Přepočet měrné tepelné kapacity vztažené na kg směsi:

$$c_{p,kg} = \frac{c_{p,mol} \cdot 1000}{M_{w,str}} \quad [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (62)$$

Výpočet bezrozměrných kritérií pro výpočet součinitele přestupu tepla pro spaliny:

Prandtlovo číslo:

$$\text{Pr} = \frac{c_{p,kg} \cdot \eta}{\lambda_{T,spaliny}} \quad [-] \quad (63)$$

Grashofovo číslo:

$$\text{Gr} = \frac{d_{reaktor}^3 \cdot \rho^2 \cdot g \cdot \Delta T}{\eta^2 \cdot T} \quad [-] \quad (64)$$

Vzhledem k tomu, že Re indikuje oblast laminárního proudění ($\text{Re} < 2300$), výpočet Nusseltova čísla závisí na tom, zda se uplatňuje volná konvekce. Pokud se volná konvekce významně uplatňuje ($\text{Gr} \cdot \text{Pr} > 2 \cdot 10^5$), tak se Nusseltovo číslo vypočte podle vztahu:

$$\text{Nu} = 0,74 \cdot (\text{Re} \cdot \text{Pr})^2 \cdot 0,2 \cdot (\text{Gr} \cdot \text{Pr})^{0,1} \quad (65)$$

Pokud se volná konvekce významně neuplatňuje, tak se Nusseltovo číslo vypočte podle vztahu:

$$\text{Nu} = 1,86 \cdot (\text{Re} \cdot \text{Pr}) \cdot \left(\frac{d_{reaktor}}{l_{reaktor}}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{\eta}{\eta_w} \quad [-] \quad (66)$$

kde η_w je viskozita při teplotě stěny, hodnota poměru $\frac{\eta}{\eta_w}$ byla odhadnuta na 0,9.

Dále byl vypočítán součinitel přestupu tepla pro spaliny podle vztahu:

$$\alpha_{spaliny} = \frac{Nu \cdot \lambda_{spaliny}}{d_{reaktor}} \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (67)$$

Součinitel přestupu tepla byl počítán podle vztahu:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{spaliny}} + \frac{d_{ocel}}{\lambda_{ocel}} + \frac{d_{sibral}}{\lambda_{sibral}} + \frac{1}{\alpha_{vzduch}}} \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (68)$$

Tepelné ztráty na délkovém elementu dl budou:

$$dQ_{ztraty} = (T - T_{okoli}) \cdot k \cdot dS \quad [\text{W}] \quad (69)$$

Byla spočítána teplota směsi při uvažování tepelných ztrát

$$T_{out} = - \left(\frac{dQ_{ztraty}}{m_{sm} \cdot c_{p,sm,kg}} - T \right) \cdot k \cdot dS \quad [\text{K}] \quad (70)$$

a pokles teploty díky tepelným ztrátám na krokovém elementu dW resp. dl nebo dS

$$dT_{ztraty} = T - T_{out} \quad [\text{K}] \quad (71)$$

Reaktor je veden v podtlaku. Byly změna tlaku vlivem tlakových ztrát na sypaném katalytickém loži. Pro výpočet tlakových ztrát byl použit vztah podle Levyho [61]:

$$\frac{|\Delta p|}{L} = \frac{f_m \cdot 2 \cdot G^2 \cdot (1 - \varepsilon)^{3-n}}{D_p \cdot \rho \cdot \phi_s^{3-n} \cdot \varepsilon^3} \quad \left[\frac{\text{Pa}}{\text{m}} \right] \quad (72)$$

kde	G...	hmotnostní průtok plynu ložem	[kg.s ⁻¹]
	μ...	dynamická viskozita plynu	[Pa.s]
	D _p ...	charakteristický rozměr částice sypaného lože	[m]
	ρ...	hustota tekutiny (za p,T)	[kg.m ⁻³]
	D _{ax} ...	průměr sypaného lože (válcovitého tvaru)	[m]
	H...	výška sypaného lože	[m]
	ε...	mezerovitost sypaného lože	[-]
	D _p /L...	tlakový spád v sypaném loži	[Pa.m ⁻³]
	Φ _s ...	tvarový faktor	[-]
	n...	exponent získaný odečtením z obr. 15 v závislosti na modifikovaném Re	
	f _m ...	parametr získaný odečtením z obr. 15 v závislosti na modifikovaném Re	

Tvarový faktor Φ_s je definovaný jako povrch koule s ekvivalentním průměrem D_p podělený reálným povrchem částice katalyzátoru:

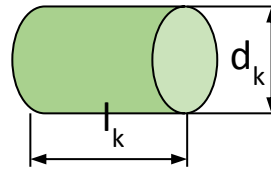
$$\phi_s = \frac{S_{koule}}{S_{real}} = \frac{\pi \cdot d_p^2}{S_{real}} \quad [-] \quad (73)$$

, pro kulaté částice katalyzátoru platí Φ_s = 1, pro peletizovaný katalyzátor platí:

$$\phi_s = \frac{\pi \cdot d_p^2}{\pi \cdot d_k \cdot (l_k + 0,5 \cdot d_k)} \quad [-] \quad (74)$$

a ekvivalentní průměr částic katalyzátoru se vypočítá:

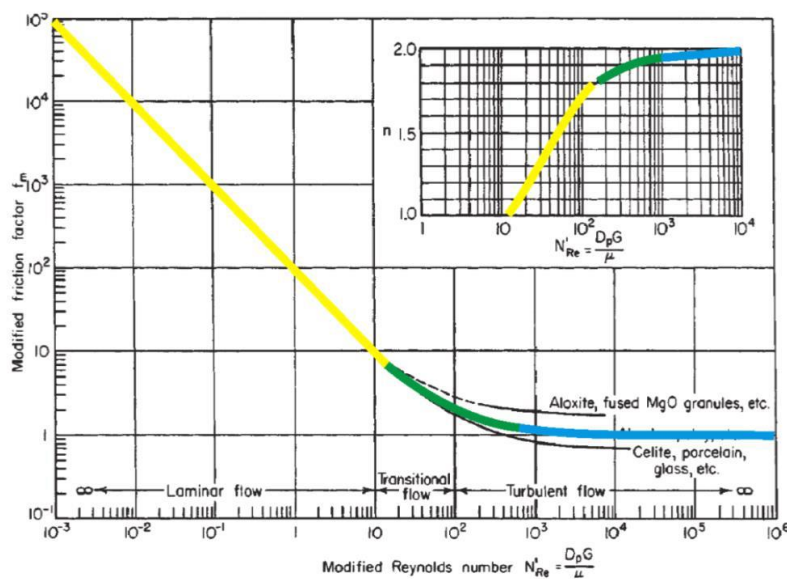
$$d_p = \frac{3 \cdot d_k \cdot l_k}{d_k + 2 \cdot l_k} \quad [-] \quad (75)$$



Modifikované Reynoldsovo číslo se počítá podle vztahu [61]:

$$\text{Re}_m = \frac{D_p \cdot G}{\mu} \quad [-] \quad (76)$$

Z grafu závislosti parametru n a modifikovaného třecího koeficientu f_m na Re_m (Obr. 15) byly získány rovnice pro výpočet těchto parametrů pro různé intervaly Re_m :



Obr. 15 Graf závislosti parametru n a modifikovaného třecího koeficientu f_m na Re_m [61]

Výpočet parametru n :

$$\bullet \quad 10 < \text{Re}_m < 170 \quad \Rightarrow \quad n = 0,3168 \cdot \ln(\text{Re}_m) + 0,2216 \quad (77)$$

$$\bullet \quad 170 < \text{Re}_m < 1000 \quad \Rightarrow \quad n = 0,0735 \cdot \ln(\text{Re}_m) + 1,4429 \quad (78)$$

$$\bullet \quad 1000 < \text{Re}_m < 10\,000 \quad \Rightarrow \quad n = 0,0168 \cdot \ln(\text{Re}_m) + 1,8313 \quad (79)$$

Výpočet modifikovaného třecího koeficientu f_m :

$$\bullet \quad 0,001 < \text{Re}_m < 20 \quad \Rightarrow \quad f_m = 106,7 \cdot \text{Re}_m^{-0,988} \quad (80)$$

$$\bullet \quad 20 < \text{Re}_m < 600 \quad \Rightarrow \quad f_m = 17,271 \cdot \text{Re}_m^{-0,418} \quad (81)$$

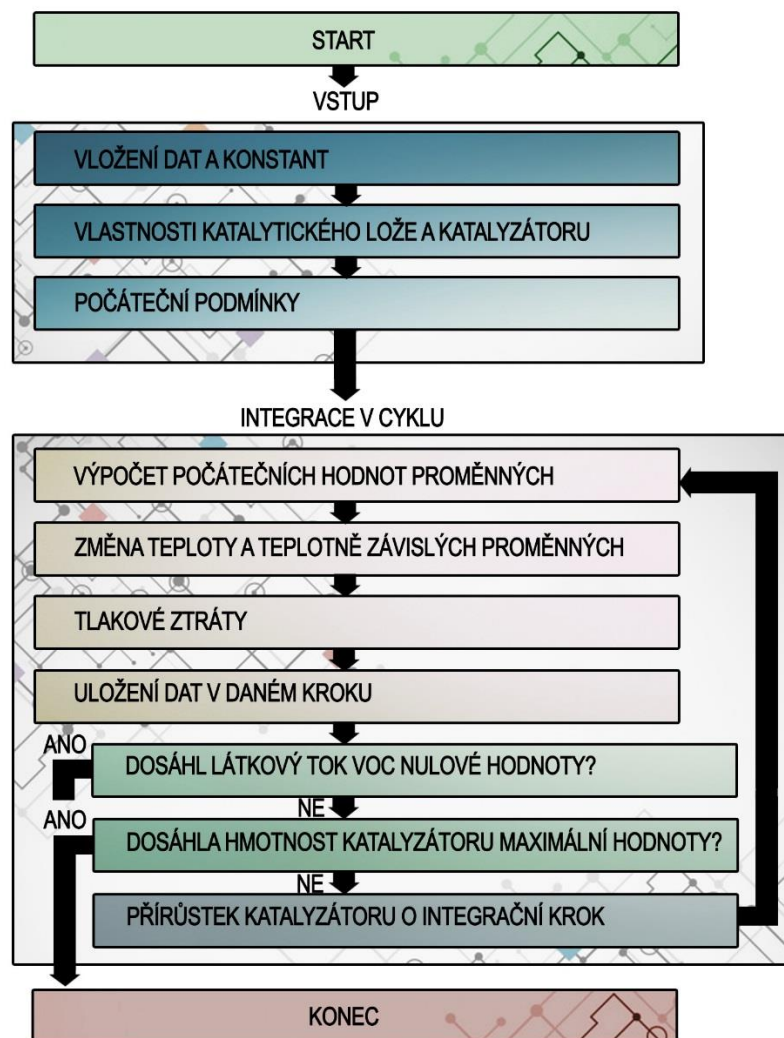
$$\bullet \quad 600 < \text{Re}_m < 10\,000 \quad \Rightarrow \quad f_m = 1,8704 \cdot \text{Re}_m^{-0,065} \quad (82)$$

Byla vypočtena tlaková ztráta v integračním kroku (dW):

$$\frac{dp}{dW} = \frac{\frac{dp}{L} \cdot l_{reaktor} \cdot dW_{cat}}{W_{cat,max}} \quad [\text{Pa}] \quad (83)$$

7.6 ALGORITMUS VYTVOŘENÉHO MODELU

Model reaktoru byl vytvořen v programu Matlab (R2013a 8.1.0.604). V modelu byly diferenciální rovnice pro výpočet změny složení, teploty a tlaku řešeny numerickou integrací s krokem dW . Všechny teplotně závislé proměnné (hustota, viskozita, tepelné kapacity, tepelné vodivosti, entalpie...) byly počítány v každém kroku pro nově získanou teplotu respektující ohřev vlivem oxidačních reakcí a tepelné ztráty reaktoru. Postup výpočtu zhrnut na obr. 16 a také dále v následujícím textu, zdrojový kód a pomocné výpočty jsou součástí elektronické přílohy.



Obr. 16 Zjednodušené zobrazení algoritmu vytvořeného modelu

VSTUP

VLOŽENÍ DAT A KONSTANT

kinetická data	$A_i; E_{a_i}$	← zadání
stechiometrie oxidačních reakcí	φ_i	← zadání
molekulové hmotnosti složek plynu	MW_i	← zadání
počáteční složení plynu	$y_{0,i}$	← zadání
počáteční střední molekulová hmotnost	$MW_{str,0_i}$	← výpočet

VLASTNOSTI KATALYTICKÉHO LOŽE A KATALYZÁTORU

množství katalyzátoru	w_{cat_max}	← zadání
průměr reaktoru	d_r	← zadání
měrná hmotnost katalyzátoru	ρ_{cat}	← zadání
výška lože katalyzátoru	l_r	← zadání
porozita katalyzátoru	ε_{cat}	← zadání
velikost částic katalyzátoru	$d_{p_{cat}}$	← zadání

POČÁTEČNÍ PODMÍNKY

začátek lože	$W_{cat} = 0$	← zadání
průtok plynu za normálních podmínek	V	← zadání
teplota na začátku lože	T_0	← zadání
počáteční tlak	p_0	← zadání
integrační krok (hmotnost katalyzátoru)	$d_{w,cat}$	← zadání
počáteční látkové toky	$n_{0,i}$	← výpočet
počáteční entalpie složek plynu	$i_i(T)$	← výpočet
počáteční entalpie směsi	$i_{SUM}(T)$	← výpočet
tepelná kapacita směsi	$c_{p,SUM}(T)$	← výpočet
hustota směsi	$\rho_{sm}(T)$	← výpočet
viskozita směsi	$\eta_{sm}(T)$	← výpočet
součinitel tepelné vodivosti spalin	$\lambda_{spal}(T)$	← výpočet

INTEGRACE V CYKLU

VÝPOČET POČÁTEČNÍCH HODNOT

rychlostní konstanty	k_i	← výpočet
reakční rychlosti	r_i	← výpočet
změna látkových toků	dn_i	← výpočet

PŘÍRŮSTEK TEPLoty VLIVEM REAKČNÍHO TEPLA A POKLES

TEPLoty VLIVEM TEPELNÝCH ZTRÁT

tepelné kapacity	$c_{p,i}(T)$	← výpočet
změna reakčních tepel	$dH_i(T)$	← výpočet
změna tepelné kapacity směsi	$dC_p(T)$	← výpočet
nárůst teploty vlivem oxidačních reakcí	$dT_{r,i}/dW$	← výpočet
hustota směsi	$\rho_{sm}(T)$	← výpočet
viskozita směsi	$\eta_{sm}(T)$	← výpočet
součinitel tepelné vodivosti spalin	$\lambda_{spal}(T)$	← výpočet
reální průtok plynu	$V_{real}(T)$	← výpočet
Reynoldsovo číslo	Re	← výpočet
střední molekulová hmotnost	MW_{str}	← výpočet
tepelné ztráty na integračním kroku	$dQ_{ztráty}$	← výpočet
teplotní ztráty na integračním kroku	$dT_{ztráty}$	← výpočet
nová teploty směsi	T	← výpočet

TLAKOVÉ ZTRÁTY

hm. průtok vztažený na průtočnou plochu	G	← výpočet
modifikované Reynoldsovo číslo	Re_m	← výpočet
parametr n	n	← výpočet
modifikovaný třecí koeficient	f_m	← výpočet
tlaková ztráta	$ \Delta p /L$	← výpočet
tlaková ztráta na integračním kroku	$ \Delta p /dW$	← výpočet
nový tlak směsi	p	← výpočet

ULOŽENÍ DAT V DANÉM KROKU

vypočtené látkové toky	n_i	← výpočet
vypočtené složení směsi (molární zlomky)	y_i	← výpočet
vypočtená střední molekulová hmotnost	MW_{str}	← výpočet
vypočtené entalpie složek plynu	i_i	← výpočet
vypočtená entalpie směsi	i_{SUM}	← výpočet
vypočtená tepelná kapacita směsi	$c_{p,SUM}$	← výpočet
vypočtený stupeň konverze reakcí	x_i	← výpočet

...

PŘÍRŮSTEK KATALYZÁTORU O INTEGRAČNÍ KROK $W_{cat} = W_{cat} + dW_{cat}$

Cyklus je ukončen, až množství odstraňovaných polutantů klesne na nulu. Jinak cyklus pokračuje, až množství katalyzátoru dosáhne zadaného maxima (hmotnost katalyzátoru v katalytickém loži).

Účelem poloprovozní jednotky (viz. kap 8) je získání informací o očekávaném chování katalytického kontaktu v provozních podmínkách. Její použití pro získání kinetických dat (aktivační energie a předexponenciální faktory) pro katalyzátory a sledované těkavé organické látky není vhodné vzhledem k rozměrům jednotky a neizotermní režim [A25], [A26]. Proto byla snaha o získání kinetických dat z literatury pro katalyzátory podobného typu, aktivních složek, množství aktivní složky, sledované VOC a mocninový typ modelu. Kinetická data jsou v literatuře uvedena s různými jednotkami, proto bylo nutno konstanty rozměrově sjednotit. V publikované literatuře se obvykle nepovede dohledat kinetická data přímo pro testovaný katalyzátor a zároveň je výpočet velice citlivý na zadaná kinetická data, takže získané výsledky se budou pravděpodobně od výsledků získaných experimentem značně lišit a validace modelu je tímto ztížena. Získaná kinetická data z literatury jsou shrnuta v tab. 17. Další potřebné data pro model (složení plynu, průtok plynu za normálních podmínek, teplota a tlak na začátku lože apod.) byly získány v průběhu experimentů na zařízení (kap 8). Vstupní data jsou shrnuta v tab. 18.

Tab. 17 Kinetická data pro model získané z literatury

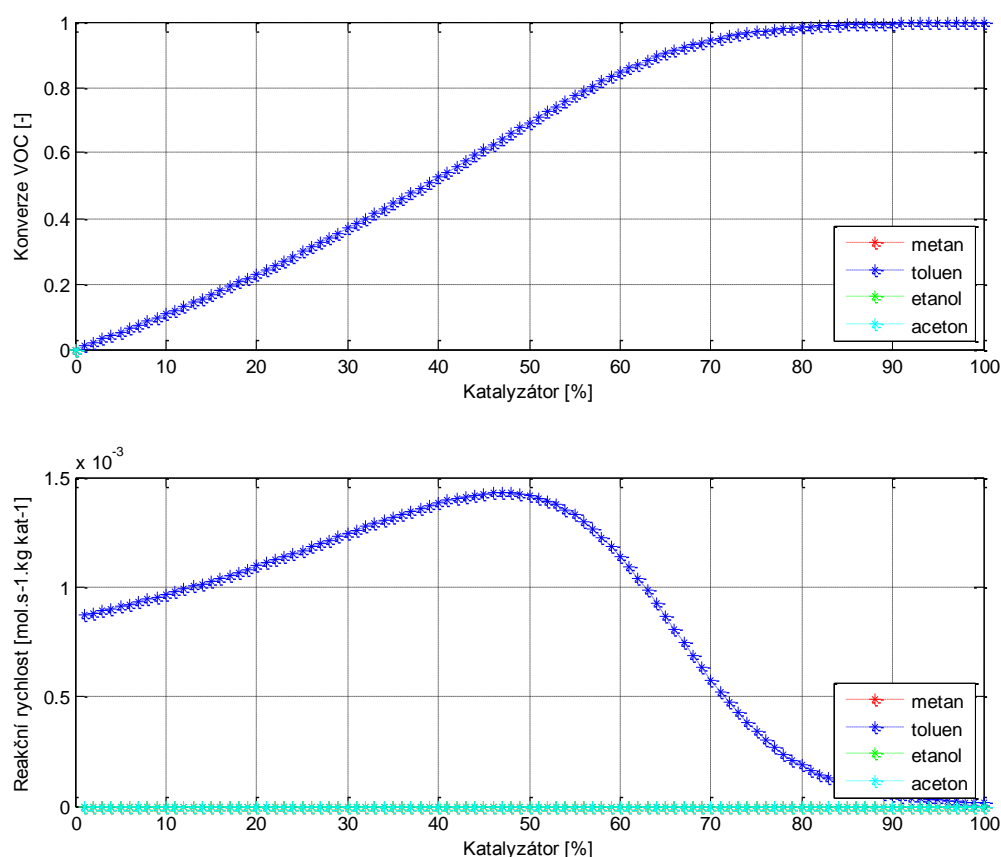
Polutant	Předexponenciální faktor A	Aktivační energie E_a	Katalyzátor	Autor	Reference
[-]	$[mol \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1} \cdot kg^{-1}_{cat}]$	$[J \cdot mol^{-1}]$	[-]	[-]	[-]
toluen	-	75 500	Pt/Al ₂ O ₃	(Radic et al., 2004)	[62]
toluen	14,08	88 000	5 % Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	(Masui et al. 2010)	[63]
toluen	47,42	62 000	7 % Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	(Masui et al. 2010)	[63]
toluen	5,57	42 000	9 % Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	(Masui et al. 2010)	[63]
toluen	0,03307	99 600	Pt/Al ₂ O ₃	(Ordonez et al., 2002)	[64]
aceton	28,85	96 700	Cu _{0,13} Ce _{0,87} O _y	Hu et al. 2011	[65]
metan	0,21	86 400	Pd-Co/ χ -Al ₂ O ₃	Stefanov et al. 2015	[66]

Tab. 18 Experimentálně získaná data použita jako vstupní data pro model

EXPERIMENT			
složení plynu (molární zlomky) y_0	toluen	0,0019	[-]
	CO ₂	0,0474	[-]
	CO	0,0000	[-]
	O ₂	0,1360	[-]
	H ₂ O	0,0100	[-]
	N ₂	balance	[-]
katalyzátor (sypaný)	EnviCat 55068 Sph 4-6mm (Pt/Al ₂ O ₃ , CeO ₂)		
celková hmotnost katalyzátoru	$W_{kat,max}$	0,675	[kg]
průtok plynu za normálních podmínek	V_N	24,3	[mN ³ /h]

7.7 SROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ EXPERIMENTÁLNÍCH ZKOUŠEK A VÝSLEDKŮ MATEMATICKÉHO MODELU

Byl vytvořen matematický model trubkového adiabatického reaktoru s pístovým tokem, pro výpočet katalytické oxidace vybraných VOC. Data získaná z modelu byla porovnána s experimentálními údaji získanými na poloprovozní jednotce katalytické oxidace popsané v kapitole 8. Byla použita aktivační energie pro typ katalyzátoru se stejným nosičem i aktivní složkou podle [62]. Výsledky modelu jsou ukázány na obr. 17, obr. 18 a obr. 19.

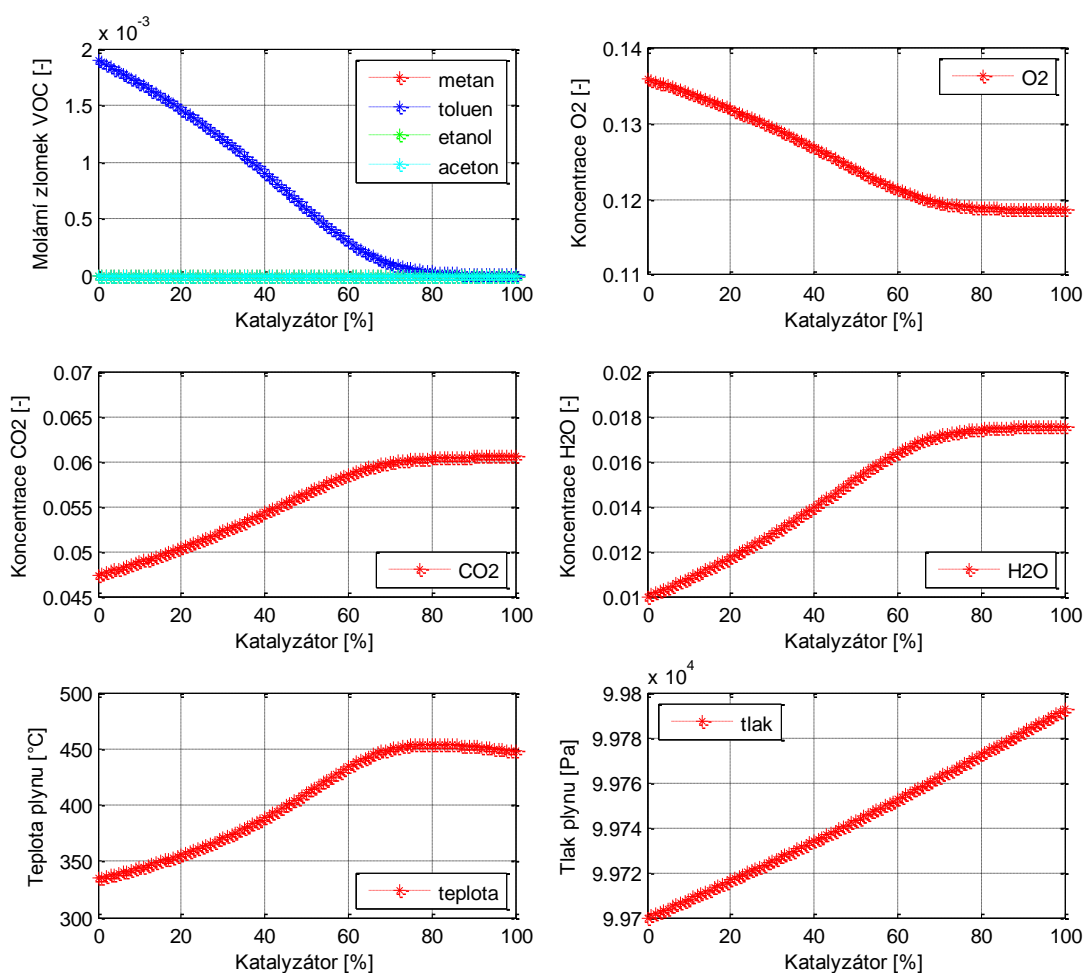


Obr. 17 Průběh konverze a reakční rychlosti VOC v katalytickém loži – model

Je provedeno srovnání při nástřiku toluenu, vzhledem k tomu, že pro toluen se povedlo dohledat kinetická data pro podobný typ katalyzátoru. Model obsahuje stechiometrické a rychlostní rovnice pro výpočet katalytického spalování metanu, toluenu, etanolu a acetonu. V zobrazeném případě byl nástřikován pouze toluen jako jediný polutant, proto na obr. 17 je zobrazena jenom závislost konverze na množství katalyzátoru, kterým plyn protekl a reakční rychlost pro toluen, kdežto pro ostatní složky (metan, etanol, aceton) je reakční rychlost nulová, protože nejsou přítomny v nástřikovaném plynu.

Tvar konverzní křivky v katalytickém loži a křivky reakční rychlosti je velkou mírou ovlivněný použitými kinetickými daty. Reakční rychlost (obr. 17) stoupá až do 47 % katalytického lože (z důvodu rostoucí teploty (obr. 18)), kde dosahuje maximum a dále již navzdory stále rostoucí teplotě klesá, protože velká část VOC byla již zreagovaná (obr. 18). Podle modelu je dosahovaná téměř 100 % konverze VOC.

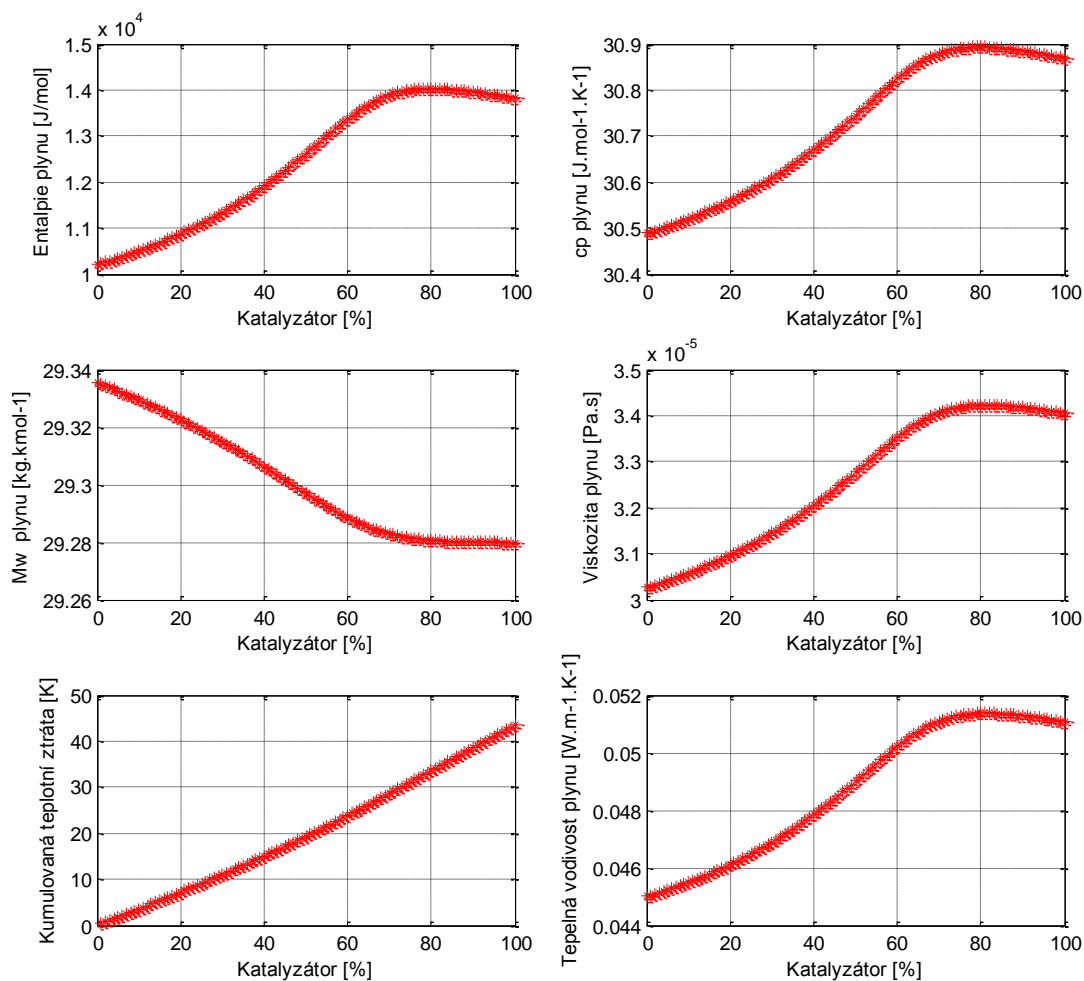
Na obr. 18 je vidět pokles koncentrace reaktantů (toluen a O₂), oxidační reakce vyvolá pokles koncentrace kyslíku ve spalínách o cca 2 %. Naopak je vidět nárůst koncentrace produktů spalování CO₂ a H₂O a dále teploty, který postupně zvolňuje z důvodu nízké koncentrace VOC na konci lože. Nárůst teploty je "brzděn" i tepelnými ztrátami reaktoru. Vlivem tlakových ztrát stoupá tlak plynu, protože reaktor je veden v mírném podtlaku. Výsledná tlaková ztráta na katalyzátoru za použití mírného podtlaku systému a hmotnosti katalyzátoru do 1 kg je minimální, nicméně model byl navrhnout obecně tak, aby byl schopen pokrýt i případy, kdy tlaková ztráta na katalyzátoru bude výraznější. Na obr. 19 je ve spodní části znázorněné kumulované snížení teploty v loži vlivem tepelných ztrát reaktorem. Jak je vidět, tepelné ztráty způsobují značný pokles teploty v loži, a je tedy vhodné použít korekci na tepelné ztráty v modelu reaktoru daného měřítka.



Obr. 18 Průběh koncentrací složek plynu, teploty a tlaku – model

Na obr. 19 jsou shrnuty další vlastnosti plynu protékajícího reaktorem jako jeho entalpie, tepelná kapacita, molekulová hmotnost, dynamická viskozita a tepelná vodivost.

Experimentálně naměřené parametry (na jednotce v kapitole 8) jako je konverze VOC, výstupní teplota a tlaková ztráta reaktoru byly porovnány s výstupy navrženého modelu reaktoru. Porovnání těchto parametrů je shrnuto v tab. 19.



Obr. 19 Průběh vlastností plynu a teplotních ztrát – model

Tab. 19 Porovnání výstupních parametrů – model vs experiment

		EXPERIMENT		MODEL	
konverze VOC	x_a	0,9820	[-]	0,9986	[-]
počáteční teplota	T_{IN}	334,8	[°C]	607,95	[K]
výstupní teplota	T_{OUT}	440,0	[°C]	713,15	[K]
		EXPERIMENT		MODEL	
počáteční tlak	p_0	99 700	[Pa]	99 700	[Pa]
konečný tlak	p_{OUT}	99 849	[Pa]	99 792	[Pa]
tlaková ztráta lože	d_p	149	[Pa]	92	[Pa]

Tab. 20 Relativní odchylky výstupních parametrů – model vs experiment

MODEL		relativní odchylka	
konverze VOC	x_a	2	[%]
výstupní teplota	T_{OUT}	3	[%]
tlaková ztráta lože	dP	- 62	[%]

Výsledky pro modelované katalytické spalování toluenu jsou v dobré shodě s naměřenými výsledky. Experimentálně zjištěná tlaková ztráta reaktoru je vyšší než tlaková ztráta z modelu, ale to mohlo být způsobeno umístěním odběrových bodů pro diferenční tlakoměr. Ty nejsou umístěny přímo na vstupu do a výstupu z katalytického lože. Tlaková ztráta vytvořená ložem je ve sledovaném případě značně nízká (řádově 10^2 Pa), což souvisí s nízkou hmotností katalyzátoru v loži (0,675 kg). Lze se domnívat, že relativní odchylka tlakové ztráty bude nižší, pokud katalytickým ložem bude vygenerována vyšší tlaková ztráta, než ve sledovaném případě.

Pro model reaktoru v poloprovazném měřítku již není vhodné zanedbat tepelné ztráty konstrukcí reaktoru, protože by teploty získané z modelu bez uvažování tepelných ztrát byly značně nadhodnocené, což ovlivňuje samozřejmě i samotnou konverzi sledovaných VOC. V sledovaném případě by u modelu bez tepelných ztrát byla výstupní teplota nadhodnocena o 43 K.

Predikce konverze VOC a výstupní teploty z reaktoru modelem je značně citlivá na použité kinetické data (aktivační energie a predexponenciální faktor), rozdíl v řádu 10^3 J.mol⁻¹ u aktivační energie již poskytuje výrazné odlišné výsledky. Proto je nutno podotknout, že je kladen velký důraz na potřebnou přesnost při měření kinetických parametrů katalyzátoru, pokud budou použity pro model.

Další validaci modelu je možné provést naměřením a použitím kinetických dat přímo pro měření katalyzátor a sledované VOC na vhodném reaktoru pro kinetické měření a použití těchto naměřených dat místo kinetických dat získaných z literatury, což je součástí dalších plánovaných prací.

Pro model byl zvolen mocninový typ rychlostní rovnice. Jeho výhodou je, že oproti rychlostním rovnicím LHHW kinetiky není nutno znát koncentraci aktivních míst katalyzátoru [67], což použití značně zjednodušuje. Pokud není znám rád reakce vzhledem k O₂ a VOC, doporučuje se podle odborné literatury pro nevratné oxidační reakce s výrazným stechiometrickým přebytkem kyslíku použít 0. řád vzhledem k O₂ a 1. řád vzhledem k VOC [35], [68]. V odborné literatuře jsou reportovány u oxidace VOC řády vzhledem ke kyslíku blížící se 0 nebo záporné [69], [88] a přibližně 1. řádu vzhledem k VOC pro katalyzátory se vzácnými kovy [69]. Tyto výsledky z různých zdrojů tedy podporují doporučení volby zmíněných řádů reakce vzhledem k reaktantům pro oxidační reakce na katalyzátorech se vzácnými kovy.

8 NÁVRH PROTOTYPU POLOPROVOZNÍ JEDNOTKY KATALYTICKÉ OXIDACE

V současné době vzrůstá zájem o nové technologie čištění plynů z důvodů snižování emisních limitů. Proto již v dnešní době dodavatelé zařízení nebo technologií usilují o vývoj, zavádění a testování různých technologií čištění plynů, které budou splňovat náročnější technické normy, standardy, resp. nové legislativní a technické předpisy.

Navrhovaná experimentální jednotka pro ověřování technologií čištění plynů je variabilní jednotka zejména z důvodu použitého modulárního konstrukčního řešení. Zejména bude zaměřena na zkoušení a provádění dlouhodobých testů katalyzátorů. Hlavní výhodou zařízení jsou široké možnosti nasazení v praxi do různých podmínek a i těžkých chemických provozů. Předpokládá se široké uplatnění a nasazení v laboratorním i průmyslovém prostředí. Předpokládané využití jednotky pro různé potencionální subjekty je vizuálně shrnuto na obr. 20.



Obr. 20 Předpokládané využití poloprovozní jednotky katalytické oxidace pro různé potencionální subjekty

8.1 MOTIVACE K NÁVRHU JEDNOTKY

Pro porovnání výsledků matematického modelu kinetiky katalytického reaktoru s experimentálními výsledky na komerčních katalyzátorech byl zpracován ideový návrh pro experimentální jednotku, který byl rozpracován tak, aby vznikla testovací jednotka, ve které by se simulovaly reálné průmyslové podmínky vytvořením spalnin znečištěných polutanty. Jednotka byla následně realizována v prostorech výzkumného centra.

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

Motivací k návrhu jednotky je i očekávaný zájem komerčních subjektů o takovéto zařízení. O daný typ pilotní jednotky mohou mít zájem např. chemické závody, které potřebují odzkoušet technologii čištění plynů před investicí do nového technologického celku. Mnoho chemických podniků řeší otázku modernizace technologií pro odstranění VOC a CO z odplynů nebo spalin. V případě použití termické oxidace je zvažován přechod na katalytickou oxidaci, která přináší často výraznou finanční úsporu provozních nákladů. Z důvodu technologické spolehlivosti a odladění technických problémů je velice výhodné využití poloprovozního zařízení, na kterém se tyto problémy odhalí a doporučí se postup odstranění. Při zkouškách na poloprovozní jednotce lze odhalit i provozní problémy, které mohou být při laboratorních testech nezjistitelné. Zkoušení katalyzátorů v provozním měřítku je velice finančně náročné, proto je odzkoušení těchto materiálů v poloprovozním měřítku výhodnější.

Mezi významné uživatele katalyzátorů (a tedy i poloprovozní jednotky) patří obzvláště chemické podniky. V oblasti chemického průmyslu jsou nejvýznamnější podniky, zabývající se petrochemií a rafinací ropy. Za důležitý subjekt lze označit Svaz chemického průmyslu České republiky, který sdružuje 90 nejvýznamnějších podniků v ČR. Lze předpokládat, že v určité míře mají všechny podniky vyjmenované v tab. 21 řešenou problematiku odstraňování polutantů.

Tab. 21 Významní potenciální uživatelé poloprovozní jednotky odstraňování polutantů v ČR

Významní potenciální uživatelé katalyzátorů v ČR	Předmět činnosti
Unipetrol RPA, s.r.o.	rafinace, petrochemie
Paramo, a.s. (Unipetrol)	rafinace, petrochemie
Deza, a.s.	zpracování černouhelného dehtu a surového benzolu
Lovochemie, a.s.	dušíkatá a vícesložková hnojiva
Momentive Speciality Chemicals, a.s. (aktuálně již Hexion a.s.)	produkty kyseliny akrylové, jejích esterů a akrylátových polymerů
Synthesie, a.s.	produkty z nitrocelulózy, organická chemie
Fatra, a.s.	výroba plastových produktů
Explosia, a.s.	výroba výbušnin a aplikace energetických materiálů
Gascontrol Plast, a.s.	výroba plastových tlakových potrubních systémů

Za nejdůležitější uživatele v rámci evropského trhu lze označit společnost BASF SE a Süd-Chemie (dnes již Clariant), které působí obzvláště v Německu. Významní zahraniční potenciální uživatelé poloprovozní jednotky jsou shrnuti v tab. 22.

Tab. 22 Významní potenciální uživatelé poloprovozní jednotky odstraňování polutantů v zahraničí

Významní potenciální uživatelé katalyzátorů v zahraničí	Předmět činnosti
BASF SE (Německo)	rafinace, petrochemie
Süd-Chemie – Clariant (Německo)	rafinace, petrochemie
Haldor Topsoe (Dánsko)	rafinace, petrochemie
Johnson Matthey (Velká Británie)	environmentální technologie
Axens (Francie)	rafinace, petrochemie
Grace Catalysts Technologies (Velká Británie)	rafinace, krakování, chemické katalyzátory
UOP Honeywell (USA)	rafinace, petrochemie
Criterion (USA)	rafinace
Albermarle (USA)	rafinace, petrochemie
ExxonMobil Chemical (USA)	rafinace, petrochemie

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

Předpokládá se, že využití služeb ověřovací jednotky bude nabídnuto výrobcům katalyzátorů, kteří pomocí této jednotky mohou odzkoušet účinnost a provozní spolehlivost své produktové řady katalyzátorů, jak v laboratorních, tak po dohodě s např. chemickým závodem i průmyslových podmínkách. Přehled výrobců katalyzátorů v ČR je uveden v tab. 23 a zahraniční výrobci jsou uvedeni v tab. 24. Jednotku budou moci využít i dodavatelské a projekční organizace zabývající se oblastí čištění plynů a spalin.

Tab. 23 Výrobci katalyzátorů v ČR

Výrobce katalyzátorů v ČR	Předmět činnosti
Bosal ČR, spol. s.r.o.	výroba spotřebních a průmyslových předmětů a konstrukcí z kovových materiálů pro použití v automobilovém průmyslu
Euro Support Manufacturing Czechia, s.r.o.	zpracování specifických odpadů - použití heterogenních katalyzátorů
Autometal, spol. s.r.o.	výfukové soustavy a jejich součásti
ASTIN Catalysts and Chemicals, s.r.o.	nebezpečné odpady, produkty z nebezpečných chemických přípravků výzkum, vývoj a výroba katalyzátorů, zeolitů a sorbentů včetně jejich komponent.

Tab. 24 Výrobci katalyzátorů v zahraničí

Výrobce katalyzátorů	Předmět činnosti
Clariant (Süd-Chemie) (Německo)	průmyslové katalyzátory
Ecocat Oy (Finsko)	výfukové soustavy a jejich součásti
Fischer Abgastechnik (Německo)	průmyslové katalyzátory
Katalizator Spółka z o.o. (Polsko)	průmyslové katalyzátory
ENETEX GmbH (Německo)	průmyslové katalyzátory

Byla provedena zejména patentová rešerše v celosvětové databáze Espacenet s cílem zjistit, zda již existuje patentované zařízení podobného typu a použití. Dle porovnání s již s publikovanými články a podanými užitnými vzory a patenty bylo zjištěno, že se jedná koncepčně a konstrukčně pravděpodobně o unikátní zařízení v daném měřítku [72-85].

Důraz při navrhování jednotky byl kladen zejména na možnost upravit reaktor pro potřebné množství katalyzátoru odebráním nebo přidáváním bloků reaktoru, dále vestavbový systém, který zabezpečuje jednak široké možnosti použití pro různé tvary monolitických katalyzátorů nebo sypaný katalyzátor díky možnosti jednoduché výměny vestaveb a dále konstrukční řešení zamezující nežádoucí přisávání vzduchu, které by mohlo ovlivňovat měření. Konstrukční návrh realizované testovací jednotky je blíže popsán v kapitole 8.5.

Z hlediska zpracovatelského výkonu odpovídá měřítko experimentální jednotky velikosti mezi laboratorním zařízením a čtvrt-provozním, je kapacitně v měřítku od 1:100 do 1:1000 v poměru k provozním aplikacím. Čtvrt-provozní až poloprovozní jednotky navrhovaného typu prozatím nejsou běžně rozšířené. Běžně dostupné jednotky pro testování katalyzátorů jsou značně menších rozměrů a účinnost katalyzátorů je testována pouze na velmi malém množství vyrobeného (často namletého, což ovlivní původní vlastnosti) zrna katalyzátoru, co však neodráží další problémy, které mohou vzniknout na průmyslném nasazení katalyzátoru, zejména zanášení, případná ztráta aktivity a účinnosti katalyzátoru a negativního účinku katalytických jedů, které může obsahovat zpracováváný odpadní plyn, resp. spaliny.

Negativní vlastností běžných poloprovodných jednotek je nízká kompaktnost, s níž souvisí obtížná mobilita jednotky. Navrhnutá patrová konstrukce jednotky má kompaktní rozměry, její silnou stránkou je univerzálnost a její snadný transport na místo testování.

K navrhované experimentální jednotce (reaktoru), která tvoří jádro celé technologie, musely být navrženy i periferie, které řeší vytváření spalin, měření jejich složení a průtoku, a jejich odvod do atmosféry.

8.2 TECHNOLOGICKÝ POPIS, SCHÉMATA A MEŘENÍ A REGULACE

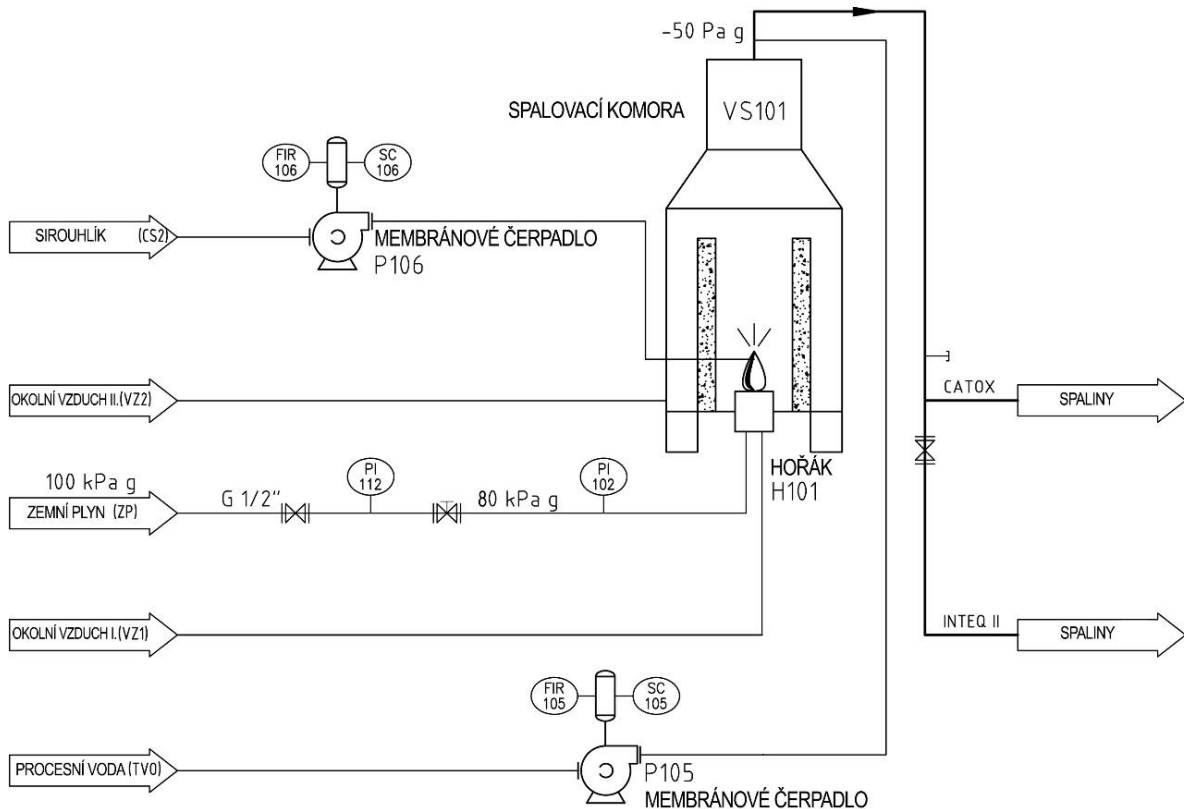
Celá technologie byla z důvodu přehlednosti rozdělena na tyto provozní soubory:

- PS1 – Vytváření plynu určeného k čištění
- PS2 – Znečištění plynu polutanty
- PS3 – Katalytický reaktor, odvod a chlazení spalin

Zařízení bude vybaveno měřicí a záznamovou technikou pro získání dat potřebných k řízení provozu a vyhodnocení experimentů.

8.2.1 PS1 - Vytváření plynu určeného k čištění

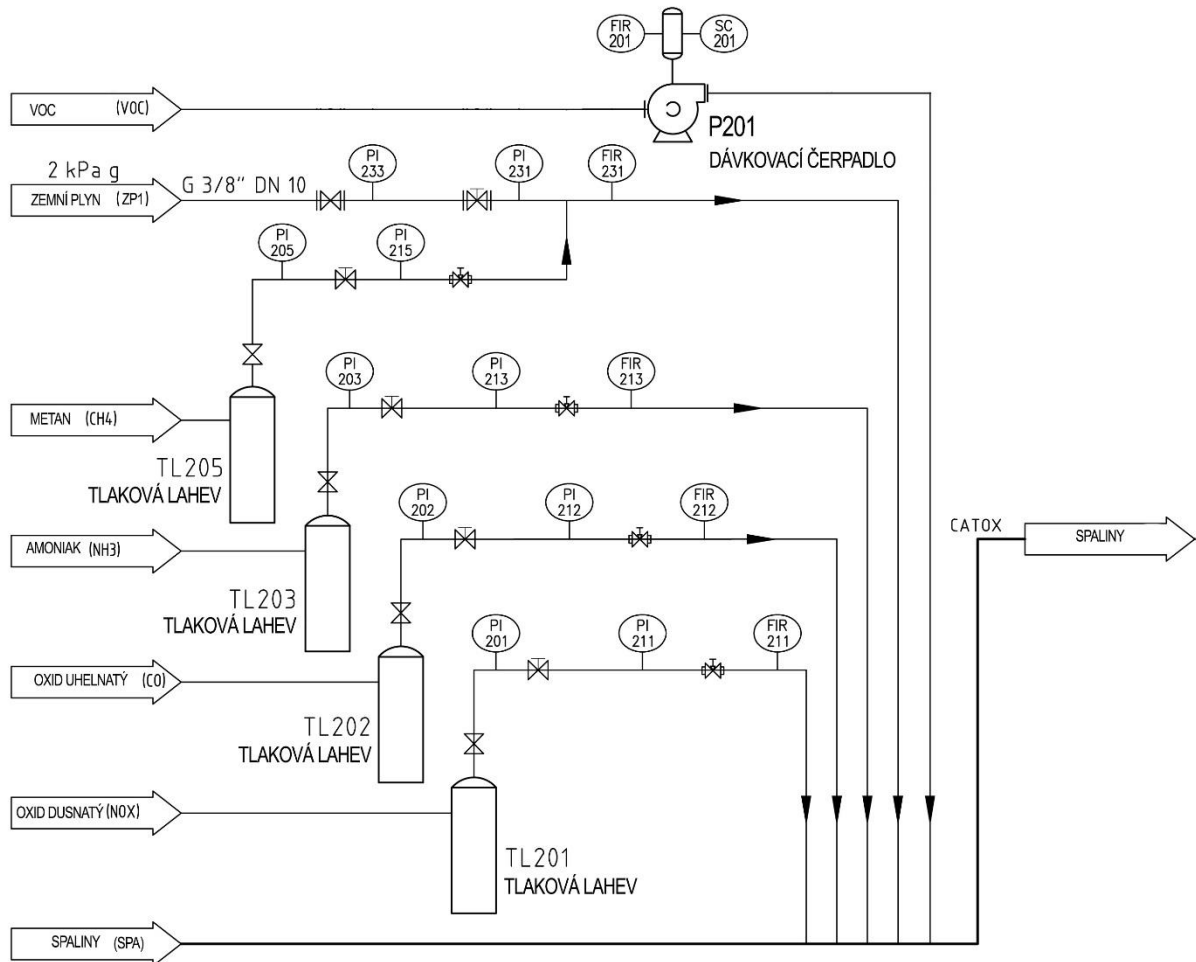
Technologické schéma části technologie pro vytváření spalin je znázorněno na obr. 21. Pro vytvoření potřebného množství spalin pro další část technologie je navržena spalovací jednotka s injektorovým hořákem na zemní plyn s výkonem max. 12 kW. Spaliny ze spalovací komory jsou ochlazeny na požadovanou teplotu primárně přísávaným vzduchem a případně sekundárně vstříkem vody. Pro návrh se uvažovalo s maximální vlhkostí spalin 30 obj. %. Možnost vytvoření znečištění spalin SO₂ z důvodu simulace přítomnosti tohoto katalytického jedu ve spalinách je umožněna nástřikem sirouhlíku (CS₂) rozpuštěného v toluenu do plamene a jeho následným spálením. Chlazení spalin vodou je uvažováno hlavně pro vysoké průtoky spalin.



Obr. 21 Technologické schéma PS1 se spalovací komorou a injektorovým hořákem pro vytváření plynu určeného k čištění

8.2.2 PS2 - Znečištění plynu polutanty

Technologické schéma části technologie pro vytvoření simulovaného složení odpadního plynu pomocí přidání kontaminantů do proudu vytvořených spalin je znázorněno na obr. 22. Simulované znečištění spalin bude docíleno smícháním technických plynů z tlakových lahví s proudem primárně vzniklých spalin v PS1. Přívod technických plynů z tlakových lahví je uskutečněn trasami opatřenými měření průtoku pomocí rotametrů. Znečištění VOC nebo metanem je možné simulovat přidáním zemního plynu, nebo namícháním směsi požadovaných individuálních VOC z tlakové láhve nebo vstřikováním rozpouštědel do proudu spalin pomocí dávkovacího čerpadla. Složení vzniklé modelové plyné směsi bude sledováno analyzátor (QIR 242).



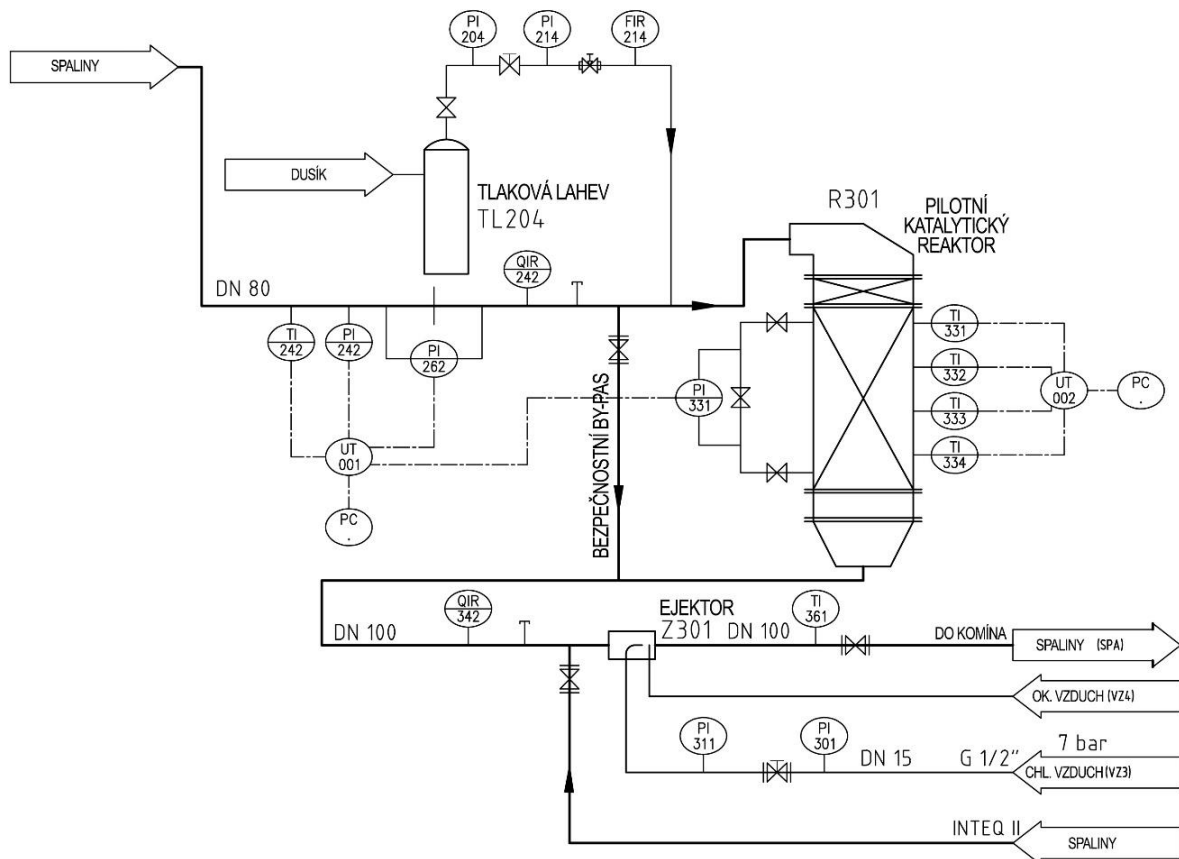
Obr. 22 Technologické schéma provozního souboru PS2 pro vytvoření umělého znečištění plynu určeného k zneškodnění

8.2.3 PS3 - Katalytický reaktor, odvod a chlazení spalin

Technologické schéma provozního souboru PS3 s poloprovozním katalytickým reaktorem je znázorněno na obr. 23.

Průtok spalin je monitorován pomocí měřené tlakové diference (PI 262) na nainstalované cloně na trati spalin. V každém bloku reaktoru je měřena teplota (TI 331 až 334) a tlaková ztráta reaktoru (PI 331). Podtlak až -3,5 kPa,g na spalinové trase je vytvářen přívodem tlakového vzduchu o provozním přetlaku 100 kPa,g do ejektoru Z301 navrhnutého speciálně pro tuto aplikaci. Ejektor je možné variabilně přestavět buď výměnou dýzy, změnou velikosti a tvaru trysky, nebo změnou polohy trysky vůči dýze. Tímto způsobem bude možné měnit (optimalizovat) účinnost sání spalin a účinnost chlazení spalin. Před vstupem do reaktoru je měřena teplota (TI 242) a pro vyhodnocení složení spalin jsou na vstupu (QIR 242) a výstupu (QIR 342) instalována odběrová místa pro připojení analytické techniky (analyzátoři VOC s FID detekcí, spalinové analyzátoři s IČ detekcí pro většinu složek a elektromagnetickou detekcí pro O₂ apod.)

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací



Obr. 23 Technologické schéma provozního souboru PS3 pro katalytický reaktor, odvod a chlazení spalin

Je měřena teplota ochlazených spalin do komína (TI 361), která nesmí přesáhnout 200 °C, spaliny jsou chlazené naředěním vzduchem. Chlazení plynu probíhá buď tlakovým vzduchem pomocí ejektoru. Data nejdůležitějších měřených veličin pro proces jsou ukládány průběžně do PC. Použité převodníky umožňují kontinuální měření a odesílání dat s odezvou 500 ms. Napojení jednotlivých měřených veličin na převodníky je znázorněno na obr. 23.

Bezpečnostní prvky tvoří možnost inertizace spalinových tras dusíkem (není běžně používaná metoda) a bezpečnostní by-pass spalinové trasy reaktoru, který může být použit, pokud akutně hrozí přehřátí katalytického lože nad dovolenou teplotu použitého katalyzátoru, nebo teplota spalin do komína přesáhla 200 °C.

Technologické schéma celé technologie je přiloženo jako příloha č. 2.

8.3 DEFINICE OKRAJOVÝCH PODMÍNEK PROVOZNÍCH PARAMETRŮ ZAŘÍZENÍ

Technologická jednotka je umístěná do vědecko-technologického centra NETME, proto musí respektovat prostorové možnosti a technologické a množství parametry dostupných médií a připojení.

Byly vypracovány materiálové a tepelné bilance uvažované jednotky v prostředí programu ChemCAD (verze 6.5.2), ze kterých vyplynulo, že dostupné množství chladicího vzduchu je hlavním limitujícím faktorem pro návrh velikosti jednotky. V případě nedostačujícího množství

tlakového vzduchu z řádu v budově je použit kompresor ORL 15 CX (s výkonností 95 m³/h a max. tlakem 13 bar) jako zdroj tlakového vzduchu.

Primárně je jednotka určená pro testování monolitických katalyzátorů, proto se pro návrhový výpočet průtoků spalin se pro jednotlivé varianty použití uvažovalo s prostorovým časem 7.30E-04 h, použitelným pro monolity 0,15 m x 0,15 m x (0,30 – 0,45 m) s platností pro průtoky do 100 m³/h [86]. Vzhledem k tomu, že doporučené hodinové prostorové rychlosti plynu (GHSV) pro jednotlivé reakce a katalyzátory se pohybují ve velice širokém rozsahu (1 000 - 100 000 h⁻¹), návrhové GHSV je na „bezpečné“ straně. Výsledky návrhového iteračního výpočtu průtoků spalin pro různé varianty počtu použitých monolitů jsou shrnuty v tab. 25.

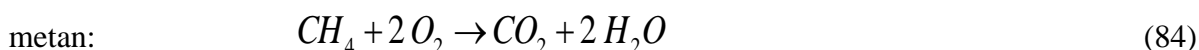
Tab. 25 Výsledky návrhového výpočtu průtoků spalin

Převrácená prostorová rychlost pro dimenzování kat. lože	Prostorová rychlost pro dimenzování kat. lože - GHSV	Rozměry monolitu			Objem monolitu
		a	b	c	V _{monolit}
[h]	[m ³ /(m ³ _{kat.} h)]	[m]			[m ³]
7,3 E-04	1400	0,15	0,15	0,05 – 0,45	0,00675*
Počet monolitů		Celkový objem monolitů		Průtok spalin	
	[ks]		[m ³]		[m ³ /h]
	1		0,0068		9,3
	2		0,0135		18,5
	4		0,0270		37,0
	8		0,0540		74,0

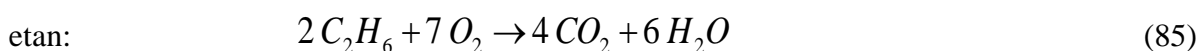
* platí pro c = 0,30 m

8.4 MATERIÁLOVÁ A ENERGETICKÁ BILANCE, SIMULACE PROCESU

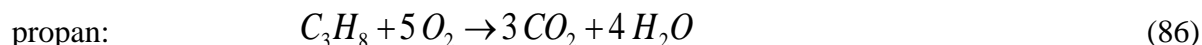
Pro návrh reaktorového uzlu bylo nutno jednoznačně definovat parametry zařízení, ale také odhadnout velikosti aparátů, navrhnout strategii testování spalin, či způsob analytické kontroly celého procesu. Samotnému konstrukčnímu řešení předcházelo provedení materiálových a energetických bilancí. Jednotlivé modelované provozní stavy byly vybrány dle počtu použitých monolitů, dále pak podle již postavené poloprovozní jednotky pro odstraňování VOC katalytickou oxidací s využitím sypaného katalyzátoru a alternativně pro vytváření spalin pro jednotku INTEQ II (jsou brány technologické podmínky a průtok spalin dle specifikací pro jednotku INTEQ II). Pro bilance bylo uvažováno znečištění spalin 10 000 vppm CH₄, 7 400 vppm CO a 200 vppm NO, toto složení bylo zvoleno s ohledem na složení odpadního plynu v případové studii Momentive Speciality Chemicals Sokolov (kapitola 9.1). Dále byla uvažována totální oxidace metanu, VOC a sirouhlíku v plameni hořáku dle následovných reakcí:



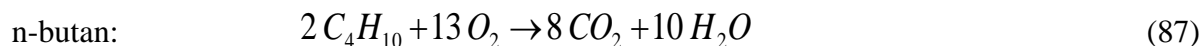
$$\Delta H_{r,298,15K}^0 = -802,6 \text{ KJ/mol}; -50,03 \text{ MJ/kg}; -37,45 \text{ MJ/kgC}$$



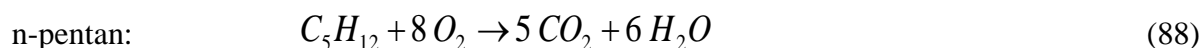
$$\Delta H_{r,298,15K}^0 = -1428,6 \text{ KJ/mol}; -47,51 \text{ MJ/kg}; -37,95 \text{ MJ/kgC}$$



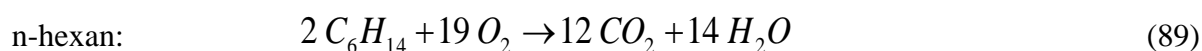
$$\Delta H_{r,298,15K}^0 = -2043,3 \text{ KJ/mol}; -46,34 \text{ MJ/kg}; -37,86 \text{ MJ/kgC}$$



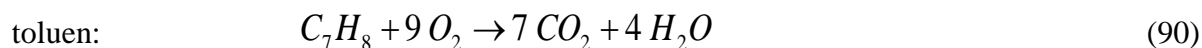
$$\Delta H_{r,298,15K}^0 = -2657,2 \text{ KJ/mol}; -45,72 \text{ MJ/kg}; -37,79 \text{ MJ/kgC}$$



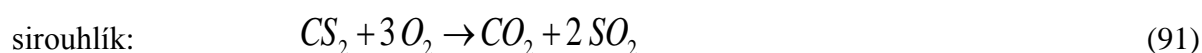
$$\Delta H_{r,298,15K}^0 = -3271,5 \text{ KJ/mol}; -45,34 \text{ MJ/kg}; -37,74 \text{ MJ/kgC}$$



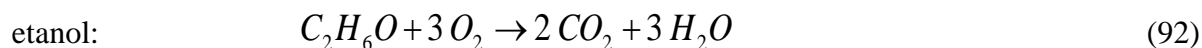
$$\Delta H_{r,298,15K}^0 = -3886,7 \text{ KJ/mol}; -45,10 \text{ MJ/kg}; -37,71 \text{ MJ/kgC}$$



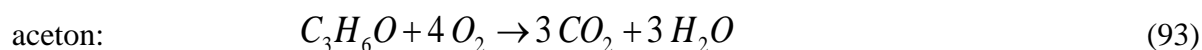
$$\Delta H_{r,298,15K}^0 = -3771,61 \text{ KJ/mol}; -40,93 \text{ MJ/kg}; -37,35 \text{ MJ/kgC}$$



$$\Delta H_{r,298,15K}^0 = -276,37 \text{ KJ/mol}; -3,63 \text{ MJ/kg}; -0,57 \text{ MJ/kgC}$$

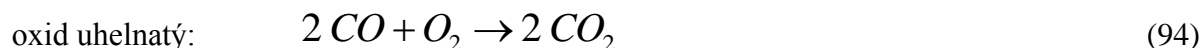


$$\Delta H_{r,298,15K}^0 = -1278,41 \text{ KJ/mol}; -27,75 \text{ MJ/kg}; -14,47 \text{ MJ/kgC}$$



$$\Delta H_{r,298,15K}^0 = -1688,79 \text{ KJ/mol}; -29,08 \text{ MJ/kg}; -18,04 \text{ MJ/kgC}$$

Oxidace metanu a VOC byla v katalytickém reaktoru uvažována podle výše uvedených reakcí s konverzí 98,5 %, což vzhledem k účinnosti komerčně dostupných katalyzátorů mělo odpovídat skutečnosti, protože katalytickým spalováním je možné dosáhnout stupeň konverze VOC na CO₂ a H₂O i nad 99 % [87]. Oxidace CO byla taktéž uvažována s účinností 98,5 % podle rovnice:



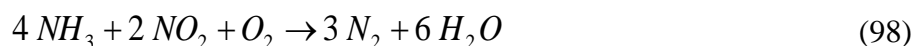
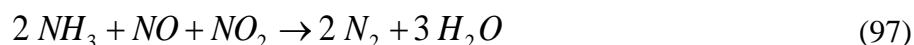
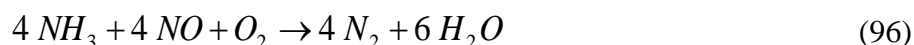
$$\Delta H_{r,298,15K}^0 = -282,94 \text{ KJ/mol}; -10,10 \text{ MJ/kg}; -4,33 \text{ MJ/kgC}$$

V případě použití třicestného katalyzátoru (přídavek aktivní složky Rh) [30] je oxid dusný redukován na dusík, pro potřeby bilance je uvažována 50 % konverze NO na dusík dle reakce:



V procesu SCR (selektivní katalytické redukce) se NO_x redukují pomocí nastříkovaného přídatku NH₃ např. ve formě vodného roztoku amoniaku, nebo močoviny dle rovnic:

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací



Močovina se rozkládá za zvýšené teploty (>150 °C) dle rovnice



Změny ve složení vzniklé v důsledku průběhu SCR nejsou zahrnuty v bilancích, protože reaktor je primárně určený pro testování hluboké oxidace VOC.

Startovací teplota katalyzátorů je různá, proto byla uvažována teplota na vstupu do reaktoru ve variantech 200 °C a 300 °C.

Bilance pro jeden blok monolitického katalyzátoru je přiložena jako příloha č. 3, bilance pro sypaný katalyzátor tvoří přílohu č. 4. Pokud je uvažováno chlazení vstřikem vody do proudu spalin, je pro bilanci počítáno s max. 30 % obj. H₂O. Přisun chladícího vzduchu a resp. vody vychází pro průtok 100 m³ značný, proto bude reálně pro sypané katalyzátory pravděpodobně využíván nižší průtok spalin než 100 m³ a spotřeby chladícího vzduchu a vody je možné dopočítat z jednotkového množství (100 m³). Bilanční specifikace jsou shrnuty v tab. 26 a tab. 27.

Tab. 26 Bilanční specifikace pro různý počet monolitů

Proud	Jednotky	1x	2x	4x	8x	1x	2x	4x	8x
		Monolit sp. 200 °C	Monolit sp. 200 °C	Monolit sp. 200 °C	Monolit sp. 200 °C	Monolit sp. 300 °C	Monolit sp. 300 °C	Monolit sp. 300 °C	Monolit sp. 300 °C
ZP	[m ³ /h]	0,06	0,12	0,24	0,48	0,095	0,19	0,38	0,76
Vzduch hořák	[m ³ /h]	0,69	1,38	2,76	5,51	1,09	2,18	4,36	8,72
Teplota spalin	[°C]	200	200	200	200	300	300	300	300
Vzduch chlazení	[m ³ /h]	8,3	16,6	33,2	66,5	8,0	15,9	31,8	63,5
Průtok spalin	[m ³ /h]	9,2	18,4	36,9	73,9	9,3	18,5	37,2	74,4
Teplota za reaktorem	[°C]	527	527	527	527	616	617	617	617
Vzduch chlazení komín*	[m ³ /h]	17,8	35,6	71,2	142,5	23,2	46,2	92,6	185,2
Průtok komínem*	[m ³ /h]	27,0	54,0	108,0	216,0	32,4	64,7	129,7	259,3

* Teplota na komíně 200 °C

Tab. 27 Bilanční specifikace pro sypaný katalyzátor a výrobu spalin pro jednotku INTEQ II

Proud	Jednotky	Sypaný katalyzátor	Sypaný katalyzátor - chlazení H ₂ O	INTEQ II
ZP	[m ³ /h]	1,06	2,4	0,18
Vzduch hořák	[m ³ /h]	12,17	27,54	2,07
Voda	[dm ³ /h]	-	19,0	-
Teplota spalin	[°C]	310	310	360
Vzduch chlazení	[m ³ /h]	85,0	43,8	11,9
Průtok spalin	[m ³ /h]	100,1	99,1	14,2
Teplota za reaktorem	[°C]	625**	545**	361
Vzduch chlazení komín *	[m ³ /h]	254,9	213,0	-
Průtok spalin odváděných komínem *	[m ³ /h]	354,6	312,1	-

* Teplota na komíně 200 °C

** Teplota před chlazením může být až 700 °C, tím se zvýší i průtok

Z bilančních specifikací vyplynuly okrajové provozní podmínky jednotky, které jsou podkladem pro definování parametrů zařízení a jsou shrnuty v tab. 28.

Tab. 28 Okrajové provozní podmínky jednotky

Provozní podmínky jednotky			
Proud	Jednotky	Minimum	Maximum
Zemní plyn	[mN ³ /h]	0,06	1,06
Vzduch - hořák	[mN ³ /h]	0,7	12,2
Výkon hořáku	[kW]	0,6	15,0
Teplota spalin	[°C]	200	360
Vzduch - chlazení	[mN ³ /h]	8,3	85
Průtok spalin	[mN ³ /h]	9,2	100
Teplota za reaktorem	[°C]	527	700
Vzduch - chlazení komín	[mN ³ /h]	18	215
Průtok komínem	[mN ³ /h]	27	300

8.5 KONSTRUČNÍ NÁVRH JEDNOTKY [A14]

Díky patrové konstrukci s vyjmutelnými vestavbami je možné na navrhované jednotce testovat různé druhy technologií používaných k odstraňování polutantů z odpadních plynů nebo spalin. Je možné testovat katalytické odstraňování VOC, CO, průběh odstraňování NOx s použitím sypaných i monolitických katalyzátorů.

V základním provedení je reaktor složen z pěti dílů. Horní a spodní díl slouží k přivodu a odvodu spalin a k vytvoření přechodů z kruhového potrubí na čtvercový průřez. Spaliny vstupují shora přes přechod (směr proudění plynu se volí shora dolů, aby nedocházelo ke fluidizaci a úletu katalyzátoru [39]) **6** do těla reaktoru čtvercového půdorysu, které je složeno ze tří stejných dílů **7a** až **7c** o půdorysu 534 x 534 mm a výšce 510 mm. Při konkrétní modifikaci může být první díl (bráno shora) využit jako homogenizátor toku a zbylé dva využity pro katalyzátor. Mezi jednotlivé díly těla reaktoru **7a** až **7c** a přechodové díly **6** a **9** se vkládají těsnění **16a** až **16d** odolné vůči teplotě max. 800 °C. Každý díl těla reaktoru **7a** až **7c** má univerzální vstup **17a** až **17c** např. pro přívod chladícího vzduchu, pro zchlazení spalin v případě rozdělení katalytického lože na víc částí, nebo pro další měřicí techniku. Každý díl těla reaktoru **7** má dále z vnitřní strany 16 bajonetových trnů **18** pro vnitřní izolaci a žebrování **19** pro udržení tvarové stálosti konstrukce při provozní teplotě. Uvnitř každého dílu těla reaktoru jsou v případě použití monolitického nebo sypaného katalyzátoru umístěny vestavby **8a** až **8c**.

Prostor pro vnitřní vestavbu katalyzátoru je 300x300 mm o výšce 380 mm. Vnitřní vestavba je upravena pro monolitický katalyzátor o půdorysu 150x150 mm a výšce 150-450 mm. Jednotlivé díly a vestavby jsou navzájem oddělitelné a jsou spojeny šrouby. V případě použití sypaného katalyzátoru je katalyzátor vsypán do dutého prostoru vestaveb **8a** až **8c**. Na každou vrstvu sypaného katalyzátoru je nasypána vrstva inertního materiálu (kroužky nebo kuličky) pro ochranu katalyzátoru a homogenizaci toku plynu. Monolitický katalyzátor je pevně přichycen do dutého prostoru vestavby **8** pomocí šroubů **20** na boční straně vestavby.

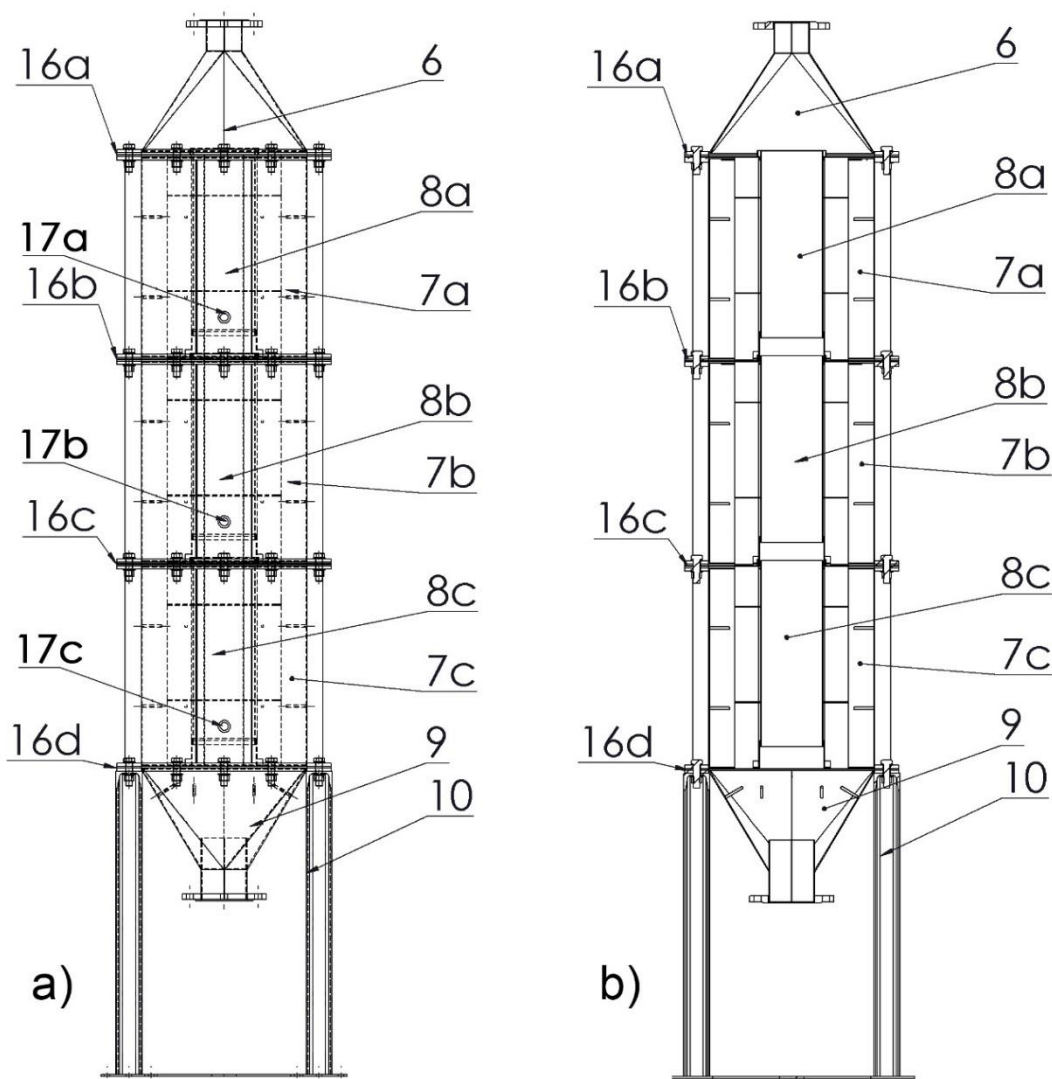
V případě použití sypaného katalyzátoru se na šrouby **20** umístí síťka **21**, která brání propadnutí katalyzátoru danou vestavbou. Po ukotvení sítěky vespod vestavby je možné nasypat sypaný katalyzátor. Vyčištěné spaliny po průchodu celým reaktorem vystupují přechodovým kusem **9**

z reaktoru. Reaktor je umístěn na podstavci **10**. Při průchodu reaktorem je měřena tlaková ztráta spalin na katalyzátoru měřením tlakové difference **11**. Dále je v každém bloku reaktoru měřena teplota.

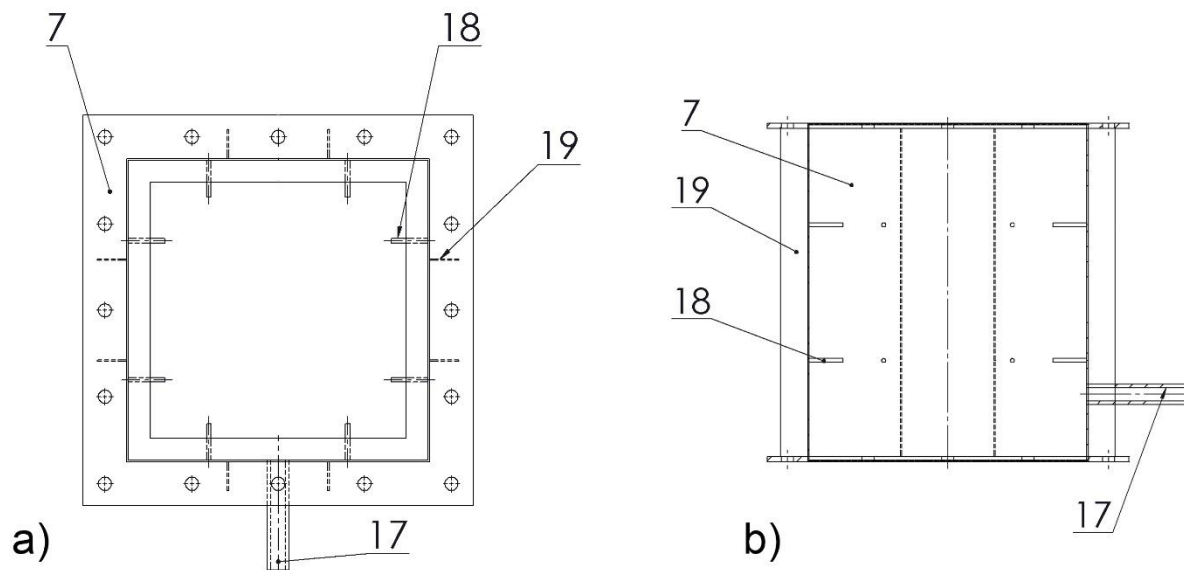
Při použití monolitického katalyzátoru jsou monolity vkládány do prostoru vestaveb **8a** až **8c**.

Teplotní ochrana katalyzátoru je u oxidačních dějů důležitá, protože po dobu experimentu s oxidací se zvyšuje teplota oxidačními reakcemi plynu a hrozí, že by po dobu testování mohla teplota překročit nejvyšší přípustnou teplotu pro katalyzátor a ten by mohl být poškozen nebo i zničen. Katalytické lože je možné rozdělit libovolně na víc dílů, což se výrazně doporučuje, a podle použité aplikace se zavede mezi tyto díly chladicí vzduch, aby se předešlo možnému ohrožení použitého katalyzátoru.

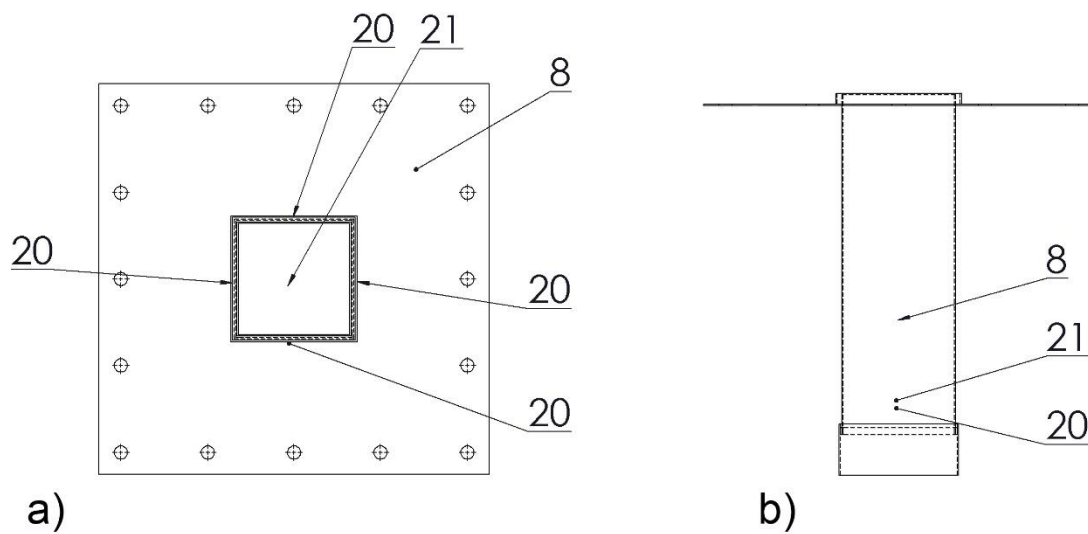
Multifunkční experimentální jednotka je znázorněna na obr. 24. Díly těla reaktoru jsou znázorněny na obr. 25. Vestavby jsou znázorněny na obr. 26 a přechodové díly na obr. 27. Kótované výkresy konstrukčního řešení jednotky jsou přílohou č. 4. Navržená jednotka je v ČR chráněna užitným vzorem č. 26827 [A14].



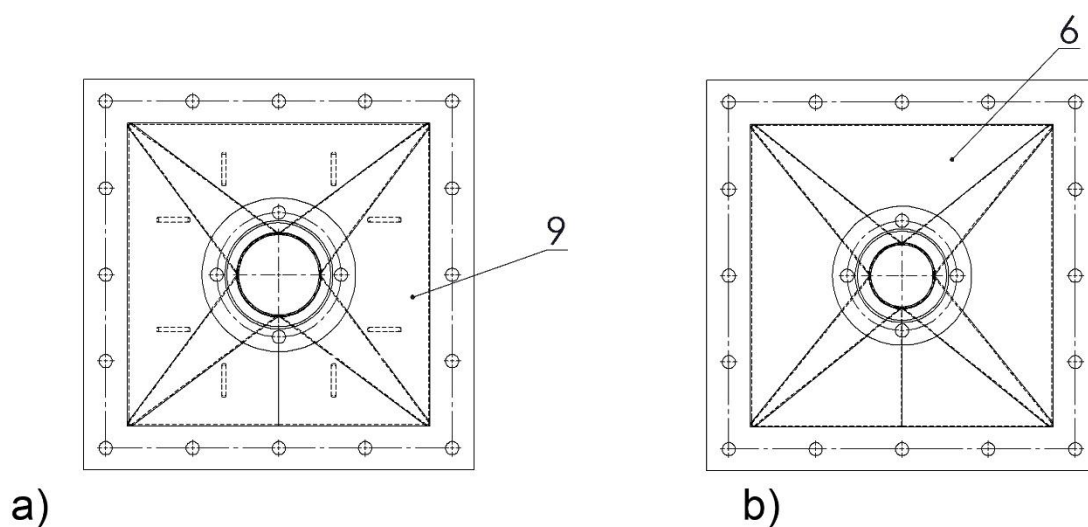
Obr. 24 Multifunkční experimentální jednotka (reaktor) – a) boční pohled, b) řez [A14]



Obr. 25 Díly těla reaktoru 7 a) pohled shora, b) řez [A14]

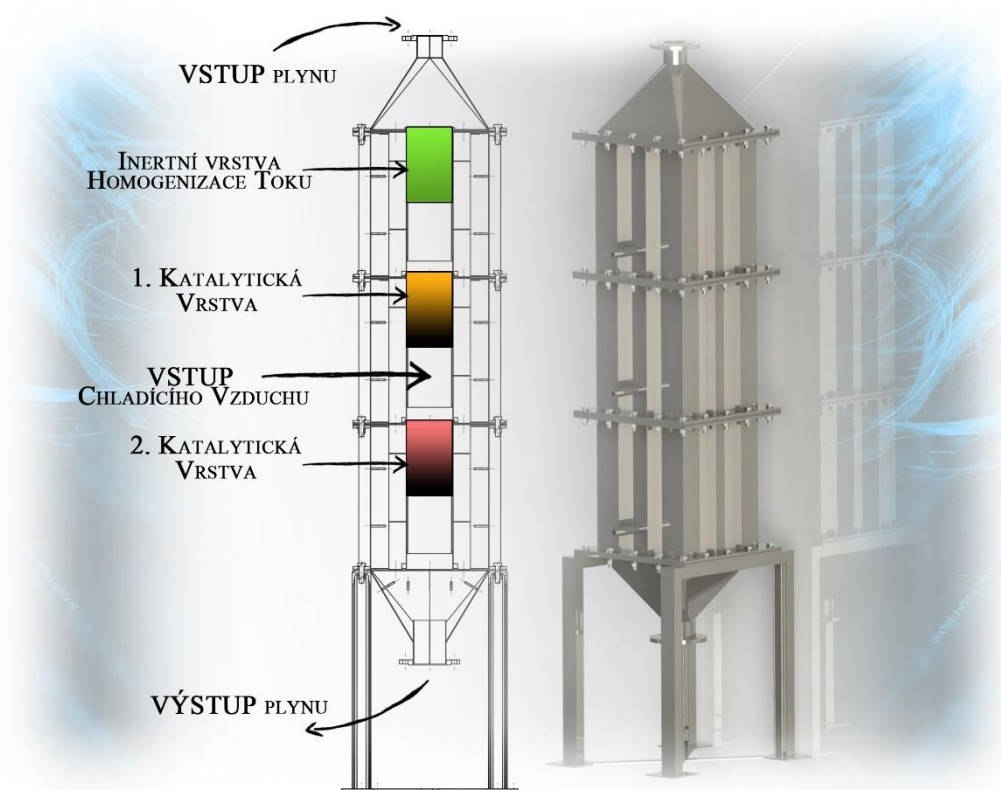


Obr. 26 Vestavby a) pohled shora, b) pohled z boku [A14]



Obr. 27 Přechodové díly a) vrchní pohled shora, b) spodní pohled zespodu [A14]

Vizualizace jednotky se znázorněnými vrstvami katalyzátoru a inertu a směru proudění spalin je na obr. 28.



Obr. 28 Průřez reaktorem (vlevo) a vizualizace reaktoru (vpravo) [A2]

Vizualizace díla reaktoru, vestavby a ejektoru je znázorněna na obr. 29.



Obr. 29 Vizualizace díla těla reaktoru, vestavby a ejektoru

9 PŘÍPADOVÉ STUDIE VYUŽITÍ TECHNOLOGIE KATALYTICKÉ OXIDACE PRO CHEMICKÝ PRŮMYSL

V této kapitole jsou shrnuty informace z případových studií využití katalytické oxidace pro chemický průmysl, konkrétně byla řešena náhrada nekatalytického spalování odplynů z chemické výroby závodů firmy Momentive Speciality Chemicals v Sokolově a městě Leuna za katalytické. Tyto případové studie přinesly mnoho cenných experimentálních a technologických poznatků z dlouhodobých poloprovozních testů i ověření návrhové koncepce, díky kterým bylo možné navrhnout pilotní jednotku odstranění polutantů v prostorech NETME Centra a mimo jiné i ekonomicky zhodnotit provozní použití katalytické oxidace pro čištění odpadních plynů v porovnání s klasickým spalováním odpadních plynů na dvou zcela odlišných konkrétních případech.

Tyto informace jsou cenné a nutné z hlediska ověření předpokladů teoretické části práce na zcela konkrétních podmínkách dvou různých průmyslových výrobních.

9.1 MOMENTIVE SPECIALITY CHEMICALS SOKOLOV ČESKÁ REPUBLIKA [A9], [A11]

V areálu Momentive Specialty Chemicals, a.s. jsou v provozu dvě termické spalovny kapalných a plyných odpadů z výroby kyseliny akrylové, jejích esterů a z výroby disperzí – jednotky U-600 a 2U-600. Spalovny zpracovávají odpadní vody, destilační zbytky a několik druhů odplynů. Provoz těchto jednotek je však energeticky nákladný, protože pro svůj provoz spotřebovávají velké množství zemního plynu.

9.1.1 Popis současného stavu

Z důvodu značných provozních nákladů jsou provozovatelem hledány technologie, které by spotřebu zemního plynu snížily, při dodržení stávajících emisních limitů. Jako vhodné se v tomto případě jeví nahradit stávající spalovací komoru (pec) 2F-630 jednotky 2U-600 (zobrazenou na obr. 30) technologií s katalytickým reaktorem. V současnosti tato spalovací komora 2F-630 zpracovává dva druhy odplynů – procesní odplyn PVG a vedlejší odplyn VG. Smíchaný odpadní proud obsahuje VOC v rozmezí 6 000 – 10 000 mg TOC/mN³.

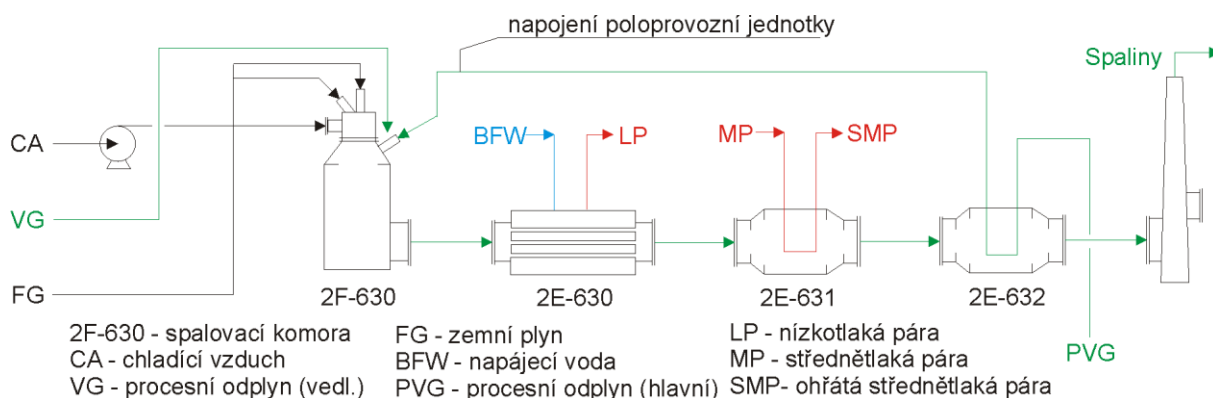


Obr. 30 Spalovací komora 2F-630 a další zařízení spalovny 2U-600

(PVG – procesní odplyn, LP – nízko-tlaká pára, MP – střednětlaká pára, SMP – ohřátá střednětlaká pára, 2F-630 – spalovací komora, 2E – výměník tepla)

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

Rozložení současné technologie s termickou oxidací je znázorněno na obr. 31. Na tomto obrázku je také znázorněno místo napojení poloprovozní jednotky, na které probíhaly experimenty.



Obr. 31 Technologické schéma současné spalovny 2U-600, Sokolov [A5]

Odplyn PVG vstupuje do výměníku 2E-632, kde přijímá teplo ze spaliny. Před vstupem do spalovací komory 2F-630, je odplyn PVG smíchán se sekundárním odplynem VG. Palivem pro hořáky je zemní plyn – FG, který je přiváděn spolu se vzduchem CA. Spaliny jsou vedeny do výměníků 2E-630 a 2E-631, kde předávají teplo nízkotlaké a střednětlaké páře. Před vstupem spaliny do komína ještě předávají teplo k předehřevu procesního odplynu PVG.

Pro potřeby analýzy aktuálního stavu a návrh nových technologií bylo potřebné znát složení odplynů PVG a VG. Koncentrace VOC byla měřena analyzátozem s FID detekcí, CO a CO₂ bylo měřeno analyzátozem s IR detekcí a kyslík byl detekován elektrochemicky. S využitím simulace technologie v programu Hysys poskytnuté provozovatelem a odezev analyzátozu FID, byly vypočítané koncentrace konkrétních VOC. Výslední složení zpracovávaných odplynů jsou shrnuty v tab. 29 a tab. 30.

Tab. 29 Složení odplynu PVG (vlhký plyn) [A5]

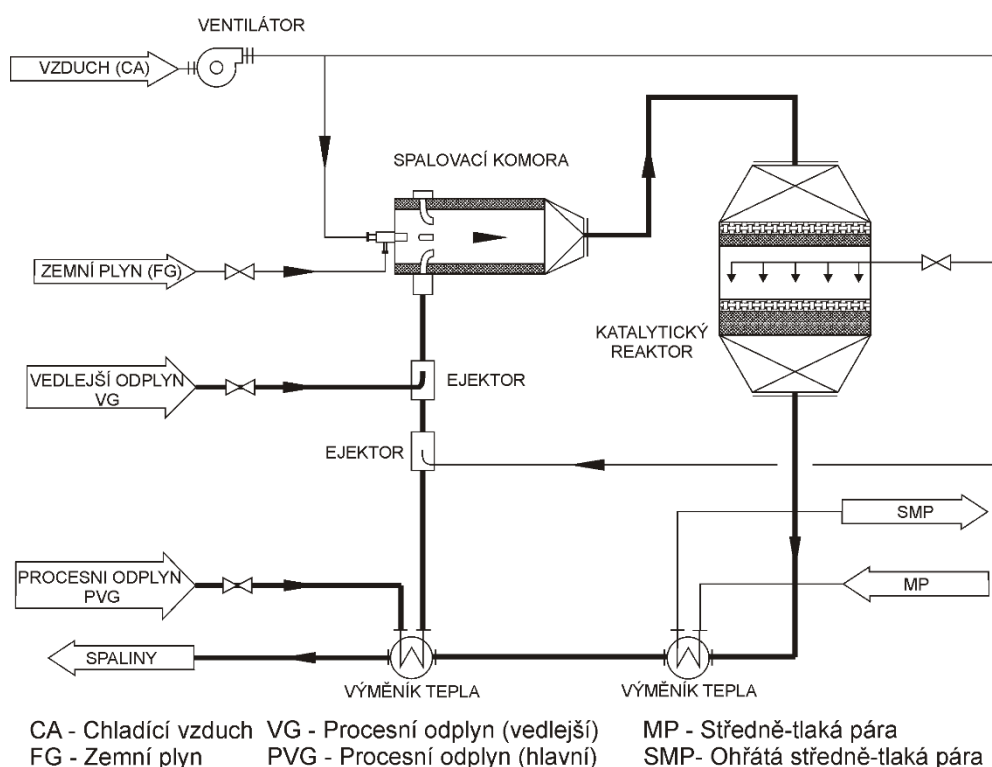
Složení	N ₂ ,H ₂ O [obj. %]	VOC [vppm]	VOC [mg _{TOC} /mN ³]	CO, CO ₂ , O ₂ [obj. %]	[obj. %]
O ₂				3,576	3,567
N ₂	63,568				63,568
H ₂ O	31,1				31,100
Kyselina akrylová (AA)		558	897,0		0,056
CO				0,522	0,522
CO ₂				0,524	0,524
Kyselina octová (ACA)		1 295	1 388,2		0,130
Propylen		1 058	1 700,8		0,106
Propan		1 108	1 781,2		0,111
Formaldehyd (FAL)		2 763	1 480,4		0,276
Akrolein (ACR)		318	511,2		0,032
SUMA	94,668	7 100	7 758,9	4,622	100,000
Teplota	73 °C				
Absolutní tlak	106,325 kPa				
Průtok	18 280 mN ³ /h				

Tab. 30 Složení odplynu VG (vlhký plyn) [A5]

Složení	vzdušina [obj. %]	VOC [vppm]	VOC [mg _{TOC} /mN ³]	[obj. %]
N ₂	77,10			76,773
O ₂	20,70			20,612
Ar	0,90			0,896
CO ₂	0,10			0,100
H ₂ O	1,20			1,195
Toluen (C ₇ H ₈)		3,602	13,513	0,360
Metyl akrylát (C ₄ H ₆ O ₂)		636	1,363	0,064
SUMA	100	4,238	14,876	100,000
Teplota	22 °C			
Absolutní tlak	106,325 kPa			
Průtok	1 821 mN ³ /h			

9.1.2 Navrhované řešení

Dle zjištěného složení odplynů byla navržena plně provozní jednotka katalytické oxidace s uspořádáním technologie na obr. 32 [A9].



Obr. 32 Návrh uspořádání plně provozní jednotky katalytické oxidace Sokolov

Procesní odplyn je podobně jako v původní technologii ohříván ve výměníku rekuperací tepla spalin a je veden do spalovací komory pomocí ejektorového účinku tlakového vzduchu CA a míchán s vedlejším odplynem VG. Směs vstupuje do spalovací komory, kde je dohřata spalováním zemního

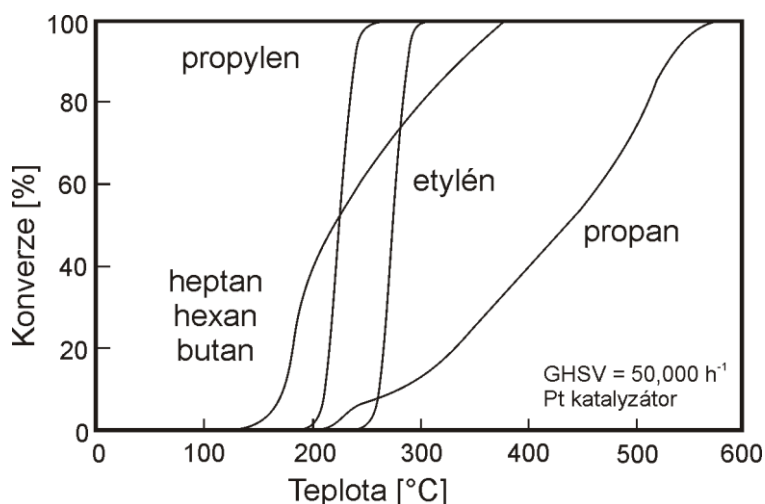
plynu na startovací teplotu (pro návrh 320 °C) použitého katalyzátoru a vstupuje do katalytického reaktoru. Teplu spalin je využito postupně pro ohřev středně-tlaké páry a vstupujícího odplynu PVG.

Dle složení odplynů a technologických podmínek byl zvolen katalyzátor EnviCat®VOC-5565 firmy Südchemie. Jedná se o sypaný směsný Pt-Pd katalyzátor na nosiči Al₂O₃ s přidavkem CeO₂ ve formě kuliček. Katalyzátory daného typu se běžně používají v průmyslu pro čištění plynů obsahujících VOC a CO [87]. Parametry katalyzátoru jsou shrnuty v tab. 31. Podrobné složení zvoleného katalyzátoru a FE-SEM obrázky byly publikované Matějovou a kol. [34].

Tab. 31 Parametry katalyzátoru EnviCat®VOC-5565 [91]

Startovací teplota katalyzátoru	290-340	[°C]
Minimální teplota na výstupu z reaktoru	550	[°C]
Maximální pracovní teplota katalyzátoru	680	[°C]
Prostorová rychlost pro návrh katalytického lože (GHSV)	10,000	[h ⁻¹]
Lineární rychlost pro návrh katalytického lože	0.56	[mN.s ⁻¹]
Měrná hmotnost katalyzátoru	600	[kg.m ⁻³]
Výrobce garantovaná výstupní hodnota emisí VOC	20	[mg/mN3]
Výrobce garantovaná výstupní hodnota emisí CO	100	[mg/mN3]
Doba garance vlastností katalyzátoru	12000 h nebo 2 roky	

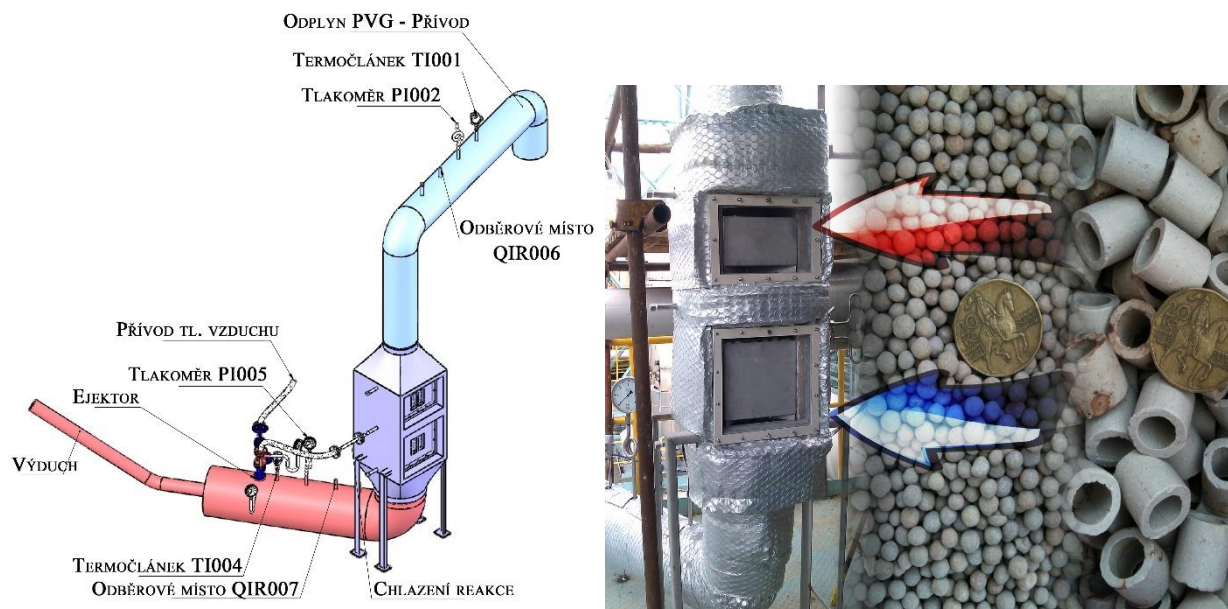
Z materiálových a energetických bilancí oxidace vytvořených v programu ChemCAD (verze 6.5.2) bylo zjištěno, že teplota plynu vlivem oxidačních reakcí přesáhne maximální povolenou teplotu pro katalyzátor 680 °C, což bylo později potvrzeno i na kinetickém modelu reaktoru [A4]. Většina přítomných VOC a CO se ve zpracovávaném odplynu bude oxidovat velice dobře již při nízkých teplotách na rozdíl od propanu, jak je vidět i na obr. 33. Propan je nejhůř oxidovatelnou složkou a bude se oxidovat výrazněji až u značně vyšších teplot. Z těchto důvodů a dle výsledků modelu procesu [A4] bylo rozhodnuto rozdělit katalytické lože v poměru 1:3 s přívodem chladícího vzduchu mezi tyto lože. Snížení koncentrace CO v prvním loži navíc zvyšuje konverzi VOC v druhém loži, neboť CO působí na katalytickou oxidaci VOC jako inhibitor [88].



Obr. 33 Závislost konverze propanu a dalších VOC na teplotě v katalytickém loži [89]

9.1.3 Experimentální poloprovozní jednotka [A6]

Pro ověření dlouhodobé funkčnosti navržené technologie, sledování ztráty aktivity katalyzátoru v čase, zejména z důvodu zanášení pevnými částicemi, zpřesnění provozních a ekonomických parametrů eventuální budoucí provozní jednotky a později i optimalizace provozních stavů byla navržena a postavena poloprovozní jednotka pro danou aplikaci. Vizualizaci a skutečné provedení jednotky je možné vidět na obr. 34.



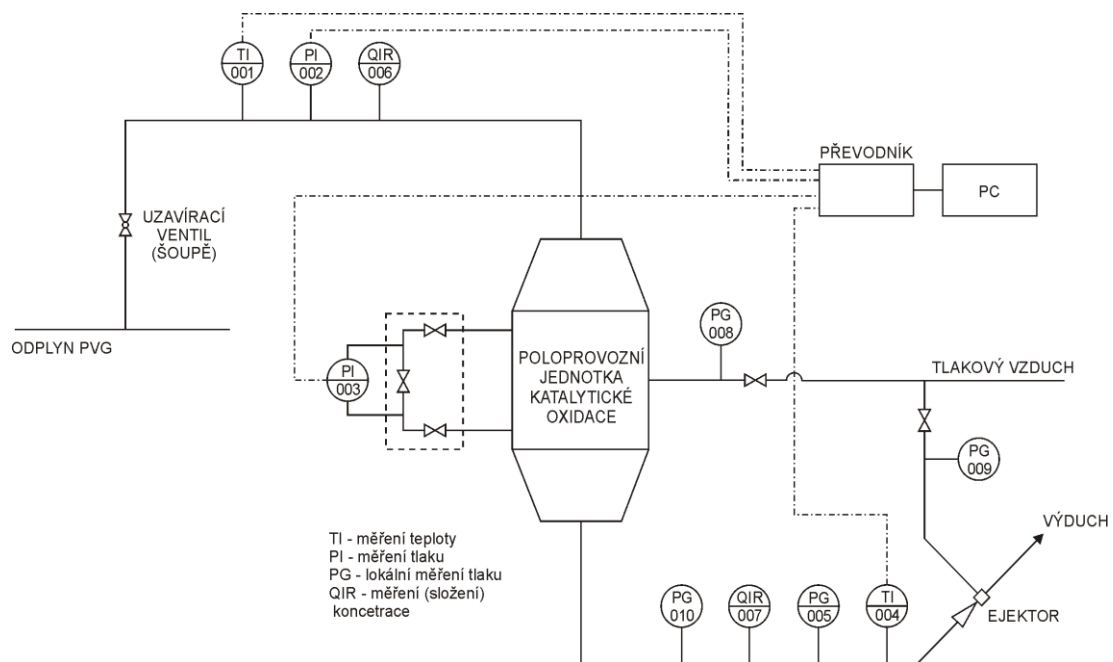
Obr. 34 Vizualizace (vlevo), skutečné provedení poloprovozní jednotky katalytické oxidace Sokolov, katalyzátor a inertní materiál (vpravo)

Návrh poloprovozní jednotky probíhal souběžně s návrhem plně provozní jednotky a uspořádání je obdobné. Napojení jednotky na stávající technologii je vidět na obr. 31. Jak je vidět na obr. 31, odbočkou do jednotky vstupuje pouze odplyn PVG bez příměsi VG, ale vzhledem k poměru průtoků PVG a VG se složení směsi PVG+VG nebude výrazně lišit od složení proudu PVG. Experimentální jednotka se skládá z přívodního potrubí osazeného měřicími armaturami ke stanovení vstupních parametrů, jako jsou tlak, teplota a složení procesního odplynu, viz. obr. 35. Část dat byla sledována a ukládána online, část byla zaznamenávána obsluhou, viz i tab. 32.

Tab. 32 Měřicí prvky na poloprovozní jednotce katalytického reaktoru [A9]

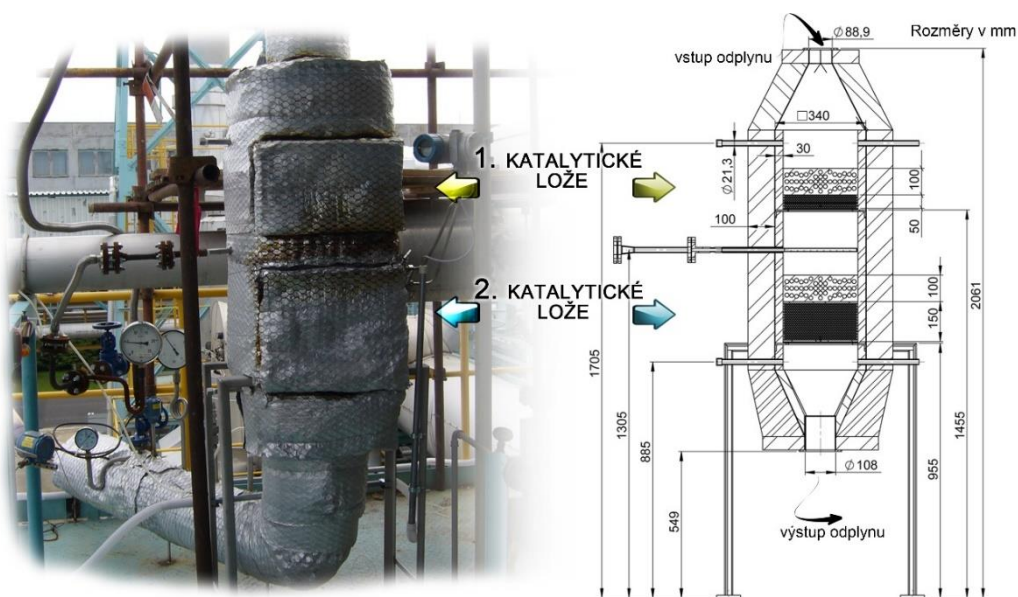
Měřicí prvek	Popis	Provedení	Typ měření	Měřicí rozsah
TI/001	Teplota na vstupu	Termočlánek	online	0 - 350 °C
PI/002	Tlak na vstupu	Snímač tlaku	online	0 - 6 kPa
PI/003	Tlaková diference lože	Snímač tlaku	online	0 - 10 kPa
TI/004	Teplota na výstupu	Termočlánek	online	0 - 650 °C
PG/005	Tlak na výstupu	Manometr	místní	-5 - +10 kPa
QIR/006	Složení plynu na vstupu	Analyzátor	místní	-
QIR/007	Složení plynu na výstupu	Analyzátor	místní	-
PG/008	Tlak chladícího vzduchu	Manometr	místní	0 - 25 kPa
PG/009	Tlak vzduchu do ejetoru	Manometr	místní	0 - 600 kPa
PG/010	Tlak na výstupu	U-manometr	místní	0 - 350 Pa

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací



Obr. 35 Schéma MaR a odběrových míst – poloprovozní jednotka katal. oxidace Sokolov [A9]

Pro poloprovozní jednotku byl použit katalyzátor EnviCat[®] VOC-5565 ve formě kuliček o průměru 4 až 6 mm. Katalytické lože reaktoru 2R-601 bylo rozděleno z důvodu potřeby ředění odplynu na dvě katalytické lože v poměru 1 : 3 s výškou prvního katalytického lože CB01 h_{CB01} přibližně 50 mm a výškou lože CB02 h_{CB02} přibližně 150 mm. Z důvodu ochrany katalyzátoru umístěného v katalytickém loži a homogenizaci toku je vhodné před toto lože umístit ještě ochrannou vrstvu inertního materiálu. Tato inertní vrstva může být ve formě např. kuliček, Rashigových kroužků, apod. Výška ochranné inertní vrstvy h_{inert} byla zvolena 100 mm. Tato vrstva inertního materiálu byla umístěna před každým katalytickým ložem. Jako inertní materiál byly použity keramické Rashigové kroužky 15x15 mm vid' obr. 34. Průřez katalytickým reaktorem a jeho rozměry ukazují obr. 36.

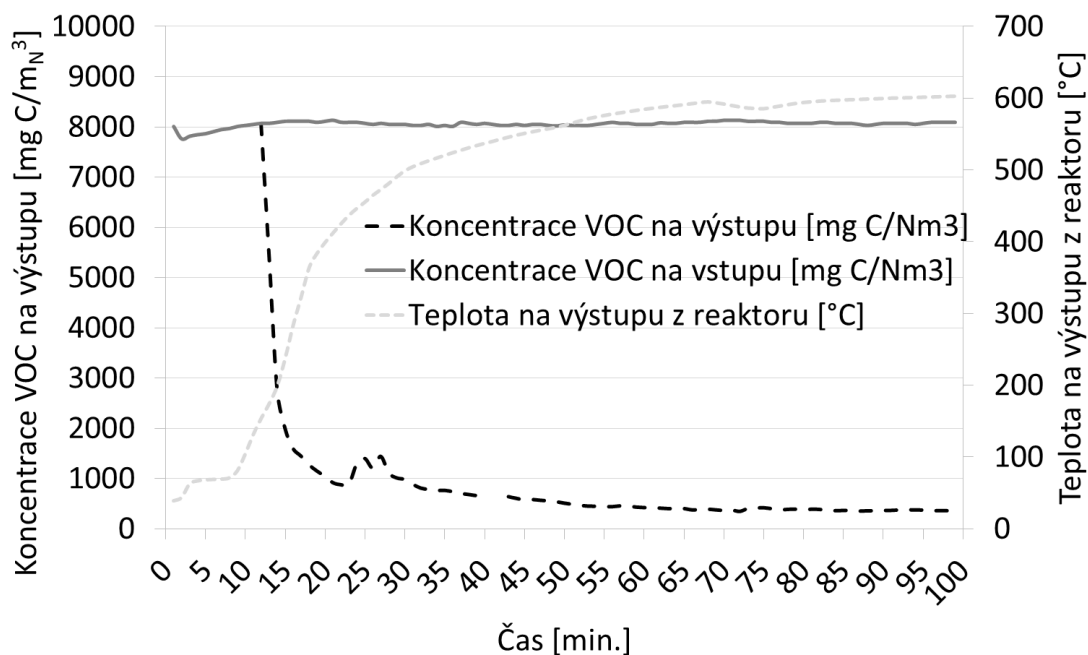


Obr. 36 Průřez katalytickým reaktorem a jeho rozměry – poloprovozní jednotka katalytické oxidace Sokolov [A3]

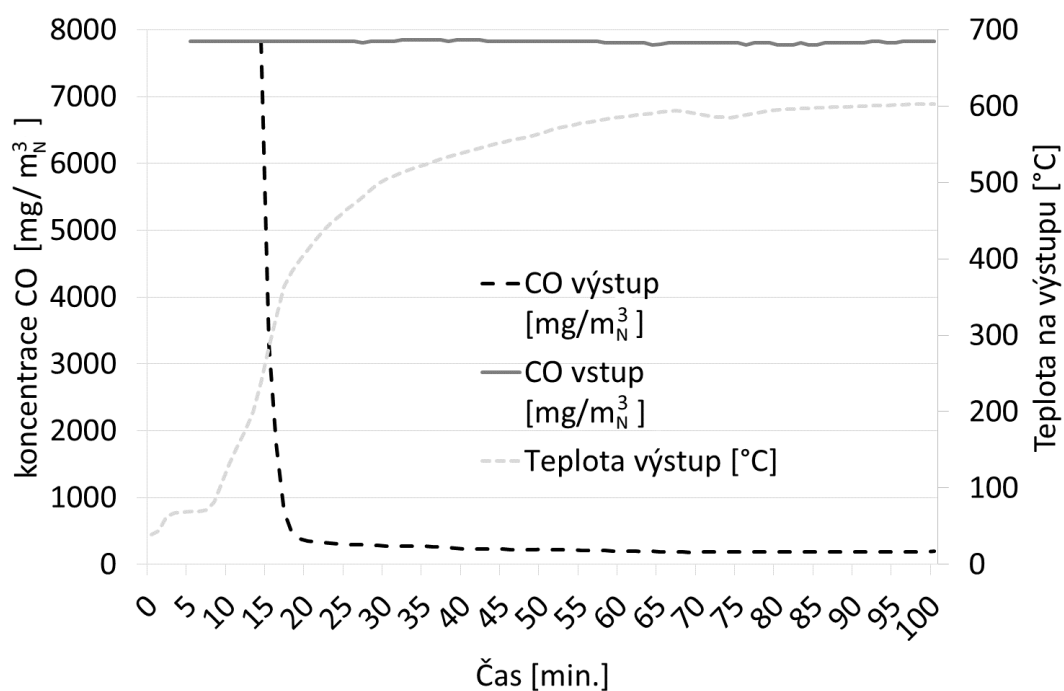
9.1.4 Najíždění poloprovozní jednotky [A23]

Najíždění poloprovozní jednotky bylo zkušeno čtyři-krát, včetně jednoho najíždění s předehřátým ložem. Najíždění s nepředehřátým ložem trvalo 1,5 hodiny, výstupní teplota vystoupila nad 600 °C. Prudký pokles výstupní koncentrace VOC a CO byl sledován v čase 15 - 20 min od startu. Start s předehřátým ložem byl veden na reaktoru předehřátém na startovací teplotu 300 °C. U najíždění s přehřátým ložem byl prudký pokles výstupní koncentrace VOC a CO byl sledován v čase 5 - 7 min od startu. Najíždění s předehřátým ložem trvalo 40 min.

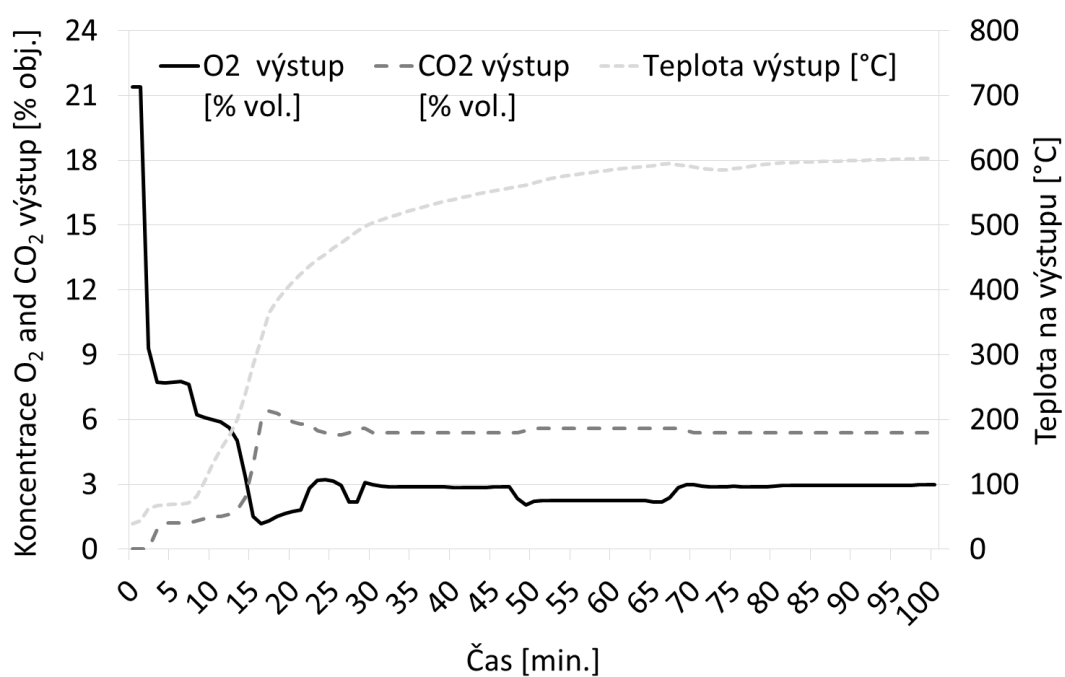
Ukázka najížděcích křivek pro najíždění s nepředehřátým ložem (koncentrace VOC, CO, O₂ a CO₂) je znázorněna na obr. 37, obr. 38, obr. 39, obr. 40.



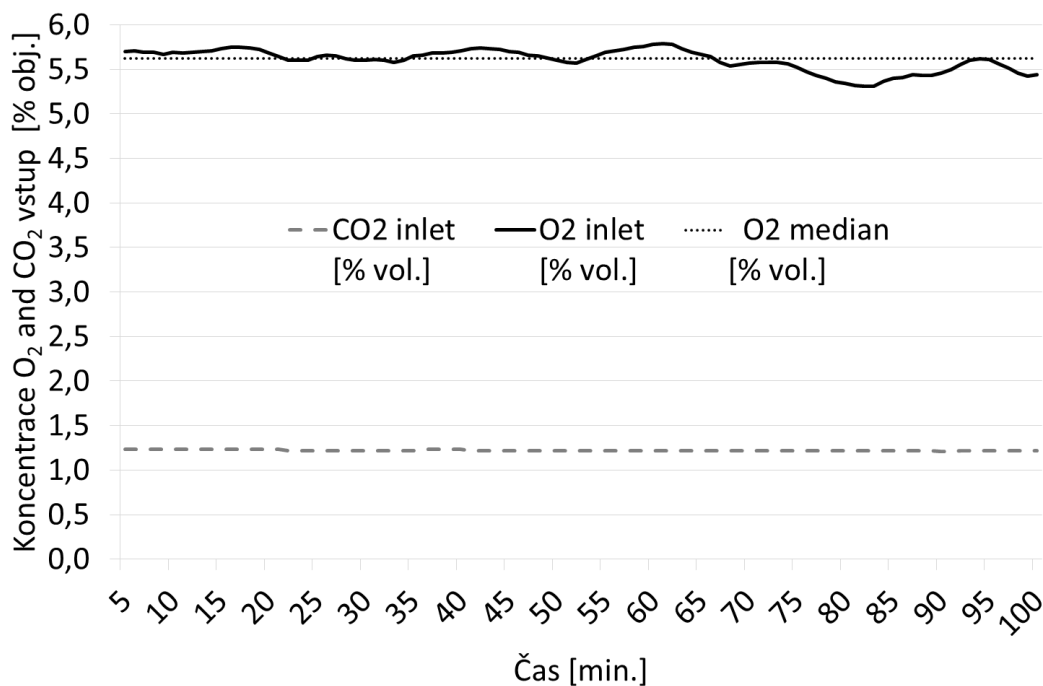
Obr. 37 Najížděcí křivka pro VOC (najíždění reaktoru s nepředehřátým ložem)



Obr. 38 Najížděcí křivka pro CO (najíždění reaktoru s nepředehřátým ložem)



Obr. 39 Najížděcí křivka pro CO₂ a O₂ na výstupu (najíždění reaktoru s nepředehřátým ložem)



Obr. 40 Najížděcí křivka pro CO₂ a O₂ na vstupu (najíždění reaktoru s nepředehřátým ložem)

Pro jakoukoli plně-provozní aplikaci je nutno počítat po dobu najíždění s dodávkou paliva pro redukci emisí po dobu nutnou k nahřátí katalyzátoru. Je důležité zabránit kontaktu zpracovávaného odplynu po dobu nahřívání katalyzátoru na startovací teplotu, jinak hrozí snížení účinnosti katalyzátoru.

9.1.5 Zátěžový test poloprovozní jednotky [A3],[A9]

Cílem zátěžového testu bylo vyhodnotit základní provozní parametry jako je vstupní a výstupní teplota, tlaková diference katalytického lože, průtok odplynu reaktorem a složení vstupního a výstupního toku odplynu za zátěžových podmínek. Postupně v deset minutových intervalech byl otvírán ventil odplynu PVG na vstupu do reaktoru až do úplného otevření, tj. bylo dosaženo maximálního průtoku odplynu PVG katalytickým reaktorem. Dále bylo testováno uzavření přívodu chladícího vzduchu. Za těchto podmínek nebylo dosaženo 2 % vol. nadstechiometrické množství kyslíku doporučené výrobcem katalyzátoru. Bylo sledováno, zda teplota plynu po oxidačních reakcích za těchto podmínek nepřekročí teplotu kritickou pro katalyzátor. Byly vyhodnoceny účinnosti zneškodňování CO a VOC z odplynu při těchto neoptimálních podmínkách. Na závěr testu byl otevřen přívod vzduchu pro dosažení 2 % vol. nadstechiometrické množství kyslíku a sledovány účinnosti odstranění CO a VOC za těchto podmínek. Po celou dobu průběhu zátěžového testu byly sledovány základní parametry poloprovozní jednotky.

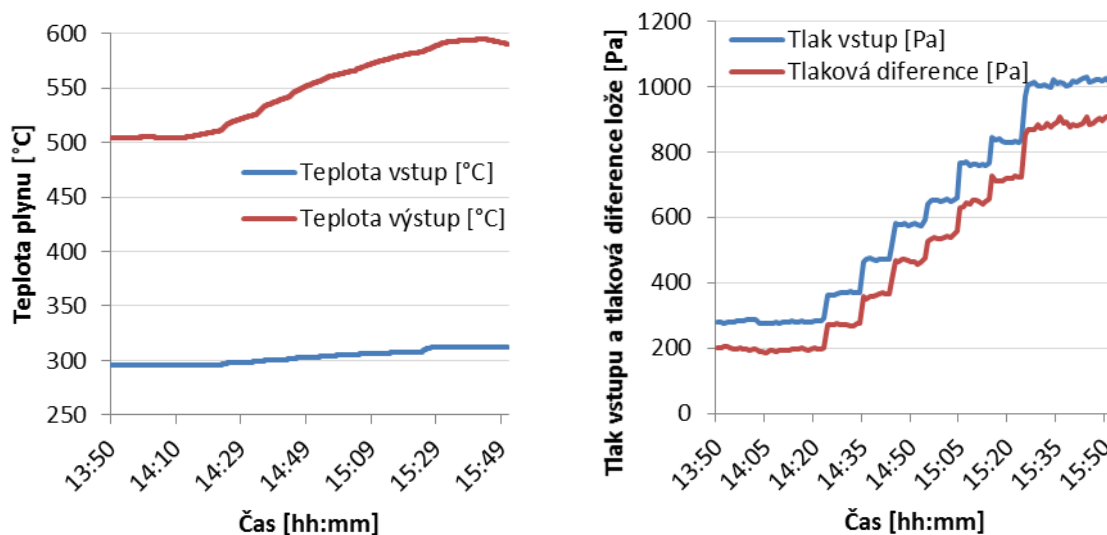
Kontinuální měření obsahu organických látek (VOC) v procesním odplynu PVG bylo provedeno ze vzorku odebíraném na potrubí do reaktoru (QIR006), které bylo napojeno na potrubní trasu PVG před vstupem do spalovací pece 2F-630 a na potrubí za reaktorem (QIR007). Vzorek odpadního plynu byl odebírán pomocí otápěného teflonového potrubí do analyzátoru FID s rozsahem 0 až 10 000 ppm CH₄. Kalibrace byla prováděna pomocí tlakové láhve s obsahem CH₄ v syntetickém vzduchu v koncentraci 8 800 vppm CH₄. Nulování analyzátoru bylo prováděno vzduchem.

Měření obsahu CO, CO₂ a O₂ v procesním odplynu PVG bylo provedeno ze vzorku odebíraném na potrubí do a z reaktoru. Vzorek odpadního plynu byl veden pomocí teflonového otápěného potrubí do kondenzační jednotky s filtrem, kde byla odloučena voda a tuhé částice. Dále byl vzorek

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

veden do IR analyzátoru s rozsahem: 0 až 20 obj. % CO; 0 až 20 obj. % CO₂; 0 až 22 obj. % O₂ (kyslík byl měřen elektrochemicky).

Teplotní průběhy a průběhy měření tlaku po dobu testu jsou znázorněny na obr. 41. Při postupném přetěžování reaktoru stoupala teplota na vstupu a výstupu z reaktoru. Nejvyšší dosažená teplota na vstupu byla 312,3 °C a na výstupu 593,0 °C, která pro funkci reaktoru není kritická, protože maximální pracovní teplota katalyzátoru je 680 °C.

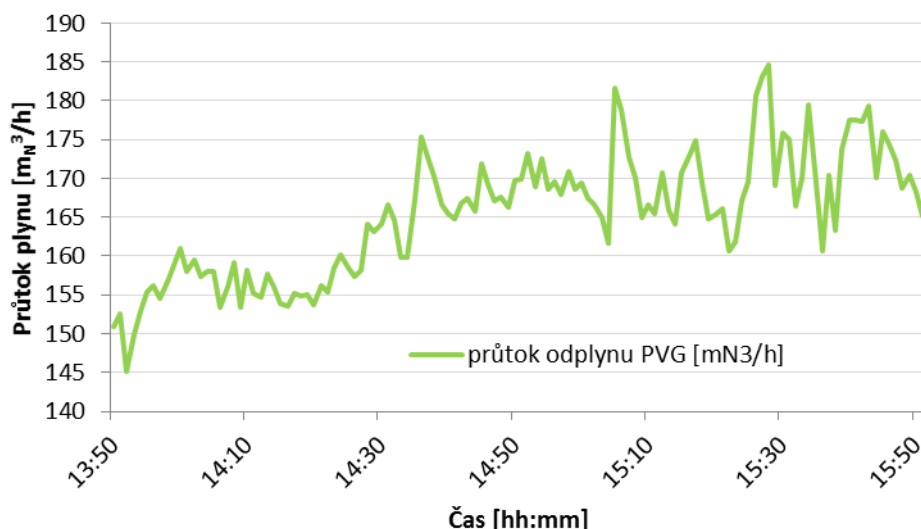


Obr. 41 Průběhy hodnot vstupní a výstupní teploty plynu na poloprovozní jednotce (vlevo), průběhy hodnot vstupního tlaku a tlakové diference na katal. loži (vpravo) - zátěžový test [A3]

V době testu ještě na jednotce nebyla instalována clona pro zjištění průtoku měřením tlakové ztráty na cloně, průtok byl počítán na základě naměřených hodnot (tlaku na vstupu, tlakové diference a teploty na výstupu) podle vztahu:

$$\dot{V}_{IN} = \sqrt{\frac{(p_{IN} - p_{dif} + p_{PIPE}) \cdot 2 \cdot 0,7^2 \cdot \left[\left(\pi \cdot \frac{d^2}{4} \right)^2 \right] \cdot 3600^2 \cdot 273,15^2}{1,251 \cdot \frac{273,15}{273,15 + T_{OUT}} \cdot (273,15 + T_{OUT})^2}} \quad (100)$$

Vypočtený průtok jednotkou po dobu zátěžového testu je znázorněn na obr. 42. Nejvyšší spočtená hodnota průtoku byla 172,8 m_N³/h, hodnota mediánu průtoku byla určena na 166,2 m_N³/h se směrodatnou odchylkou 7,9 m_N³/h. Návrhová hodnota průtoku reaktorem byla 100 m_N³/h.



Obr. 42 Průběh průtoku plynu reaktorem - zátěžový test [A3]

Byly změřeny koncentrace složek plynu vstupujícího do reaktoru, viz tab. 33 a koncentrace složek plynu vystupujícího z reaktoru, viz tab. 34 a tab. 35.

Tab. 33 Souhrnný přehled hodnot koncentrací složek plynu na vstupu do katalytického reaktoru - zátěžový test [A3]

typ plynu	Koncentrace složek v procesním plynu PVG			
	VOC _N [mg TOC/m ³]	VOC _{NR} ** [mg TOC/m ³]	CO _N [mg/mN ³]	CO _{NR} ** [mg/mN ³]
vlhký	-	-	7131	4061
suchý	-	-	10350	6465
vlhký	5015* ± 82	2856	-	-
suchý	7279	4546	-	-
	CO [% obj.]	CO ₂ [% obj.]	O ₂ [% obj.]	H ₂ O*** [% obj.]
vlhký	0,57	1,4	3,44	31,1
suchý	0,83*	2,03*	4,99*	0

* naměřené hodnoty; ** přepočtená hodnota na referenční obsah kyslíku 11 % obj.; *** hodnota určená z bilance provozovatele

Tab. 34 Souhrnný přehled hodnot koncentrací složek plynu na výstupu do katalytického reaktoru - zátěžový test [A3]

čas měření [hh:mm]	typ plynu	Koncentrace látek v plynu z reaktoru			
		VOC _N [mg TOC/m ³]	VOC _{NR} ** [mg TOC/m ³]	CO _N [mg /mN ³]	CO _{NR} ** [mg /mN ³]
13:50-14:02	vlhký	86,4* ± 3,5	45,2	97,4	50,9
	suchý	125,4	65,6	141,3*	77,4
14:04-14:23	vlhký	95,3* ± 1,2	47,7	104,25	52,2
	suchý	138,3	70,9	151,30*	77,5
14:24-14:33	vlhký	109,2* ± 1,4	54,7	120,6	60,4
	suchý	158,5	79,4	175,0*	89,7

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

14:35-14:43	vlhký	118,4*±3,6	59,3	122,3	61,2
	suchý	171,8	88,1	177,50*	91
14:44- 14:53	vlhký	129,6*±6,5	64,9	130,1	65,1
	suchý	188,1	96,4	188,8*	96,8
14:55-15:03	vlhký	139,1*±2,1	69,6	139,52	69,9
	suchý	201,9	103,5	202,50*	103,8
15:05-15:23	vlhký	147,9*±2,8	74	145,6	72,9
	suchý	214,7	110	211,3*	108,3
15:25-15:39	vlhký	156,1*±3,7	78,2	159,37	79,8
	suchý	226,6	116,1	231,30*	118,6
15:43-15:52	vlhký	144,6*±1,8	72,4	149,9	76,9
	suchý	209,9	107,6	217,50*	115,7

* naměřené hodnoty; ** přepočtená hodnota na referenční obsah kyslíku 11 % obj.; *** hodnota určená z bilance provozovatele

Tab. 35 Souhrnný přehled hodnot koncentrací složek plynu na výstupu do katalytického reaktoru, pokračování - zátěžový test [A3]

čas měření [hh:mm]	typ plynu	Koncentrace látek v plynu z reaktoru		
		CO ₂ [% obj.]	O ₂ [% obj.]	H ₂ O*** [% obj.]
13:55-14:00	vlhký	3,3	1,89	31,1
	suchý	4,79* ± 0,01	2,74* ± 0,03	0
14:02-15:38	vlhký	3,55	1,03	31,1
	suchý	5,15* ± 0,06	1,49* ± 0,19	0
15:41-15:54	vlhký	3,41	1,52	31,1
	suchý	4,95* ± 0,04	2,20* ± 0,15	0

* naměřené hodnoty; ** přepočtená hodnota na referenční obsah kyslíku 11 % obj.; *** hodnota určená z bilance provozovatele

Po celou dobu průběhu zátěžového testu byly sledovány základní parametry poloprovodní jednotky. Základní parametry poloprovodní jednotky jsou shrnuty spolu s účinnostmi zneškodňování VOC a CO v tab. 36.

Tab. 36 Souhrnný přehled vybraných sledovaných provozních parametrů a účinnostmi zneškodňování VOC a CO - zátěžový test [A3]

Čas měření [°C]	Teplota vstup [°C]	Veličina Teplota výstup [°C]	Průtok plynu [mN ³ /h]	Účinnost zneškodňování	
				VOC [%]	CO [%]
13:50-14:02	296,0	504,6	154,7	98,28**	98,63**
14:04-14:23	296,1	506,2	155,8	98,10*	98,54*
14:24-14:33	298,1	520,2	161,7	97,82*	98,31*
14:35-14:43	300,3	535,7	168,5	97,64*	98,29*
14:44-14:53	302,5	549,9	169	97,42*	98,18*
14:55-15:03	304,5	562,1	168,2	97,23*	98,04*
15:05-15:23	306,7	575,7	168,8	97,05*	97,96*
15:25-15:39	311,7	590,2	172,8	96,89*°	97,77*°
15:43-15:52	312,3	593	171,6	97,12**°	97,90**°

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

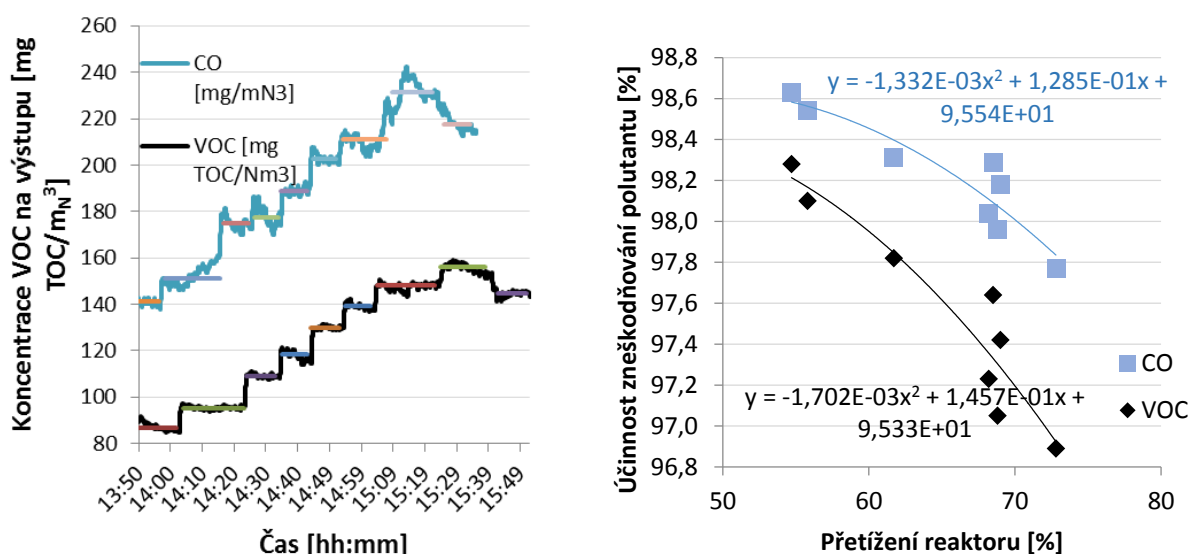
* hodnota při nedostatečném nadstechiometrickém obsahu kyslíku; ** hodnota při dostatečném nadstechiometrickém obsahu kyslíku; ° hodnota při maximálním možném nastavení průtoku odplynu

Účinnost konverze CO a VOC klesala se zvyšujícím se zatížením reaktoru. Při maximálním možném průtoku odplynu PVG reaktorem a dostatečném nadstechiometrickém obsahu kyslíku byla účinnost zneškodňování VOC 97,12 % a CO 97,90 %. Dle lokální platné legislativy [90] jsou emisní limity pro organické látky 50 mg TOC/mN³ a emisní limity pro CO 800 mg/mN³ (platí pro koncentrace ve vlhkém plynu a referenční obsah kyslíku 11 % obj.).

Emisní limity pro CO [90] byly splněny pro celý rozsah experimentu přetížení reaktoru. Emisní limity pro VOC byly dodrženy pro průtok nejvýše 155,8 mN³/h, tj. pro 55,8 % přetížení reaktoru oproti návrhové hodnotě průtoku plynu reaktorem. Jednalo se o měření, kde nebyla dodržena min. hodnota nadstechiometrického kyslíku daná výrobcem katalyzátoru. Pro případný budoucí provoz bude patrně možné částečně přetížít reaktor a dodržet při tom emisní limity pro CO a VOC.

Po větší část doby experimentu byl úplně uzavřen přívod chladicího tlakového vzduchu. Koncentrace O₂ ve výstupním plynu se pohybovala na úrovni zhruba 1,5 % obj. v suchém plynu. Při nepřilíš vysokém zatížení VOC (nástřík "polymer grade"), není odstavení chladicího vzduchu v poloprovozním reaktoru považováno za technologickou obtíž.

Průběhy měření koncentrace VOC a CO ve výstupním plynu z reaktoru jsou znázorněny vlevo na obr. 43. Pro dané experimentální podmínky byla vynesena závislost účinnosti zneškodňování polutantů na přetížení reaktoru, které jsou znázorněny vpravo na obr. 43. Ze závislostí je možné vidět, že účinnost odstranění VOC klesá strměji než účinnost odstranění CO s rostoucím průtokem reaktorem.



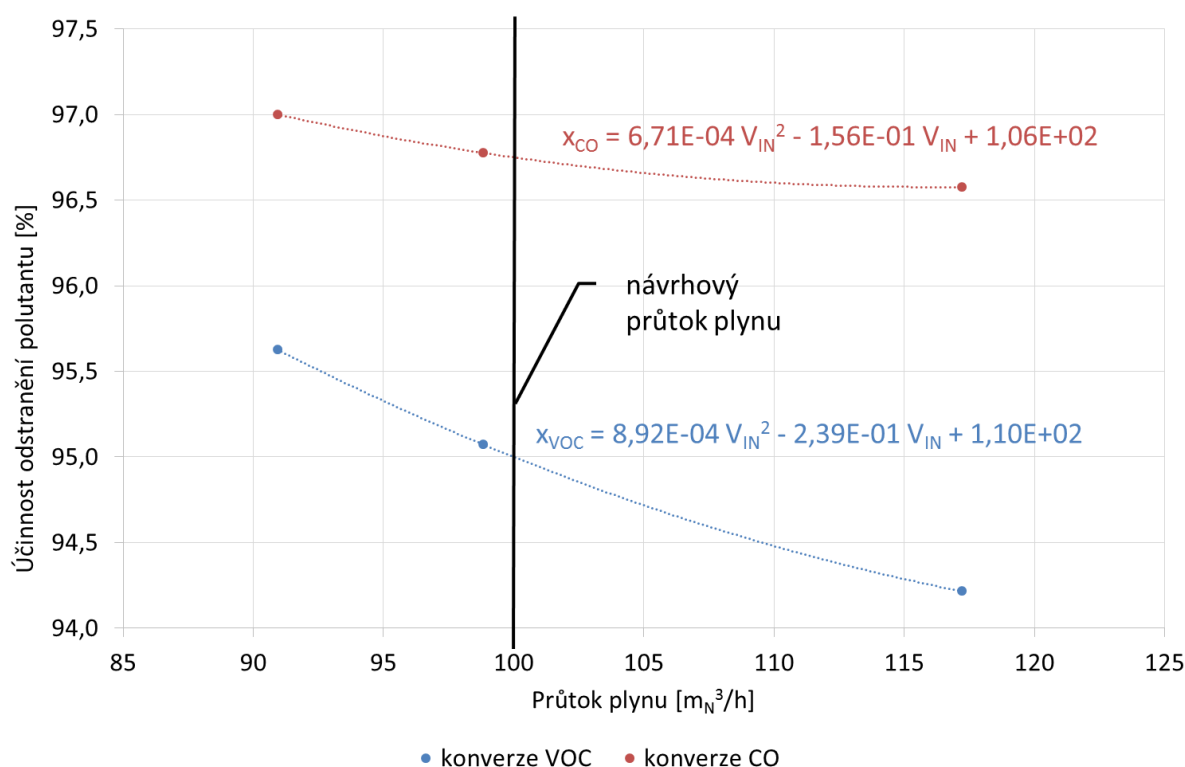
Obr. 43 Průběh hodnot koncentrací VOC a CO na výstupu z katalytického reaktoru (vlevo) a Závislost účinnosti zneškodňování polutantů na přetížení reaktoru (vpravo) - zátěžový test [A3]

9.1.6 Testování a optimalizace provozních stavů [A23]

Byly testovány různé provozní stavy na poloprovozní jednotce, zejména vliv koncentrace kyslíku v odplyně a průtok plynu reaktorem na konverzi VOC a CO. Z naměřených dat bylo možno odvodit optimální podmínky pro vedení technologie se sypaným katalyzátorem.

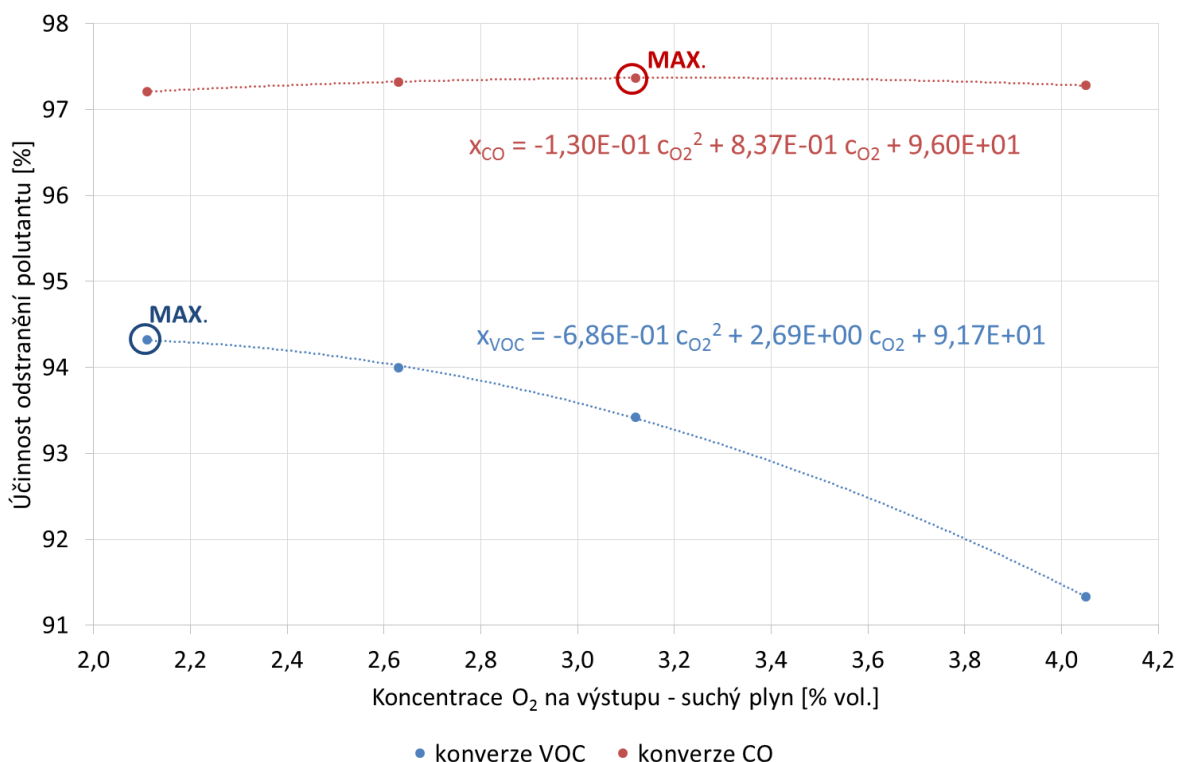
V technologické části poloprovozního reaktoru bylo doplněna do potrubní větve na výstupu z reaktoru (před ejektorem) clona a pomocí měření tlakové diference na nainstalované cloně bylo nyní možné vykonat technické měření na jednotce s přesnějším měřením a řízením průtoku reaktorem na jeho návrhovou i jinou volitelnou hodnotu. Response technologie byla sledována po skokovém zvýšení průtoku odplyně.

Zvýšením průtoku zpracovávaného odplyně klesala konverze VOC výrazněji než konverze CO. Závislosti konverzí VOC a CO na průtoku zpracovávaného odplyně jsou znázorněny na obr. 44.



Obr. 44 Závislosti konverzí VOC a CO na průtoku zpracovávaného odplyně [A23]

Dále byl sledován vliv koncentrace kyslíku ve výstupním plynu na konverzi VOC a CO. Výrobce katalyzátoru doporučuje vést technologii tak, aby ve zpracovávaném odplyně byla koncentrace kyslíku 2 % obj (tj. vést technologii s dostatečným stechiometrickým nadbytkem kyslíku). Koncentrace kyslíku byla ovlivňována přidávkem tlakového vzduchu mezi dvě katalytické lože. Minimální koncentrace kyslíku byla měřena bez přidávku tlakového vzduchu mezi lože. Závislosti konverzí VOC a CO na koncentraci kyslíku na výstupu (v suchém plynu) jsou znázorněny na obr. 45.



Obr. 45 Závislosti konverzí VOC a CO na koncentraci kyslíku na výstupu (v suchém plynu) [A23]

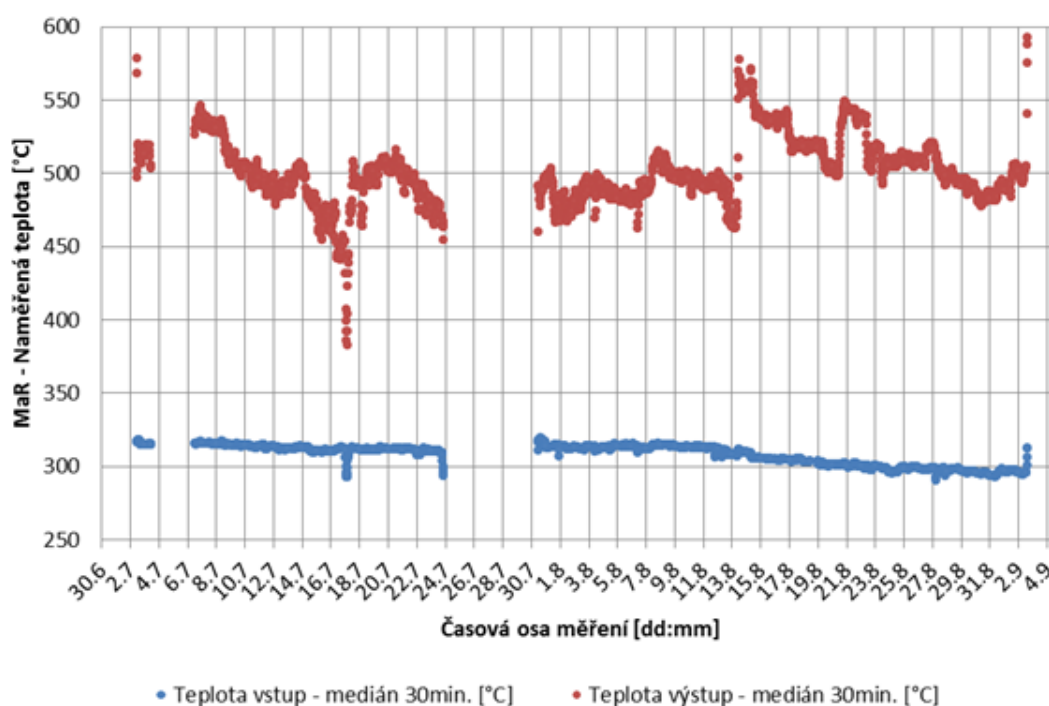
Zvyšování dávkování tlakového vzduchu mezi katalytické lože nepřispívá k lepší oxidaci VOC, z důvodu naředení VOC a redukci teploty odpadního proudu, které negativně ovlivňuje konverzi VOC. Bylo tedy potvrzeno, že pro oxidační reakce VOC je důležitějším pozitivním faktorem teplota odpadního proudu než vyšší nadbytek kyslíku ve směsi. Z tohoto důvodu jakékoliv navýšení koncentrace kyslíku nad 2,1 % obj. ve směsi vede k redukci konverze VOC a je z hlediska konverze VOC nežádoucí.

Na druhou stranu zvyšování nadstechiometrického nadbytku kyslíku vede k zvyšování konverze CO až do optima při koncentraci 3,1 % obj. (suchý plyn). Další zvyšováním poměru kyslíku konverze CO klesá. Závislosti konverze CO na koncentraci kyslíku na výstupu je nicméně značně plochá, takže změnou dávkování kyslíku nevznikne velký rozdíl v konverzi CO. Z hlediska spalování je vhodné tedy podle výsledků testu volit koncentraci kyslíku ve výstupu 3,1 % obj. pro CO a 2,1 % pro VOC. Z důvodu vyšší obtížnosti dodržet emisní limity pro VOC než pro CO, je vhodné podle výsledku testu vést katalytický proces při koncentraci kyslíku na výstupu 2,1 % obj. v suchém plynu (1,5 % obj. ve vlhkém plynu).

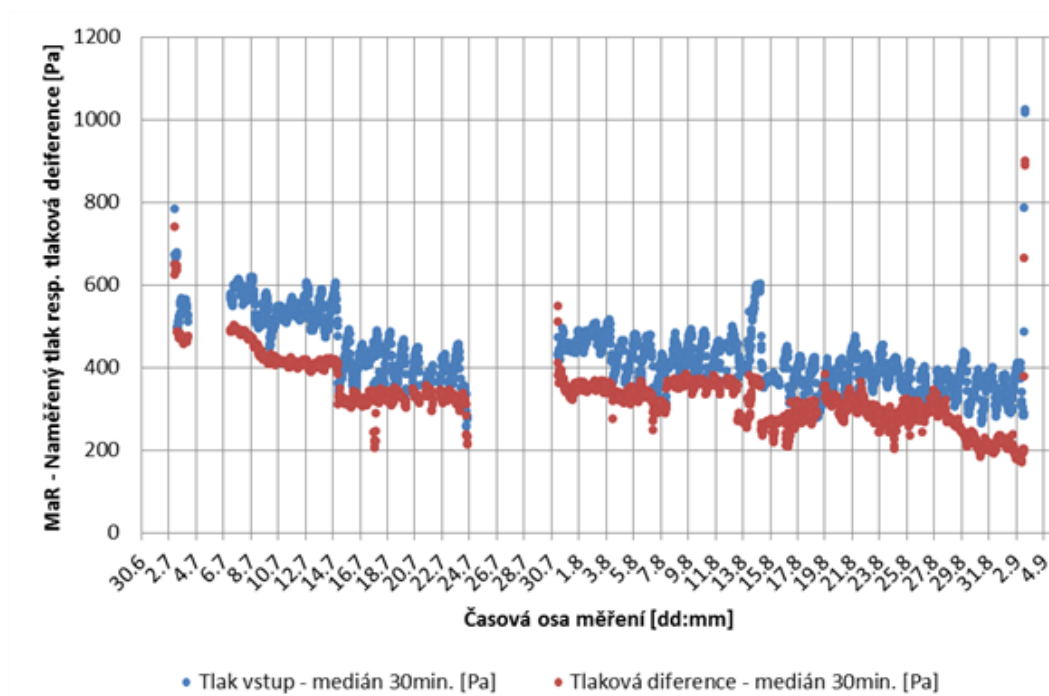
9.1.7 Dlouhodobý test [A9]

Dlouhodobý provozní test byl realizován na poloprovozní jednotce s cílem ověření použitelnosti navrhovaného řešení v dlouhodobém měřítku. Cílem bylo ověřit, zda účinnost katalyzátoru bude stabilní, bez větších poklesů vlivem případného zanášení složkami zpracovávaného odplynu nebo účinkem katalytických jedů. Dále mohlo být upřesněno, v jakých intervalech se budou pohybovat parametry technologie a zda nebude docházet k netypickým stavům a zda budou dodrženy emisní limity pro polutanty v celém rozsahu testu. Dlouhodobý test umožnil výrazně snížit případné riziko realizace nové technologie.

Po dobu činnosti poloprovozní jednotky katalytické oxidace byly zaznamenávány a ukládány data základních parametrů poloprovozní jednotky. Sledované veličiny byly: teplota na vstupu do reaktoru, výstupní teplota spalin z reaktoru, tlak na vstupu do reaktoru a tlaková diference lože reaktoru. Průběhy jednotlivých sledovaných veličin vyhodnocených jako 30 min. mediány z uložených dat jsou zobrazeny na obr. 46 a obr. 47.

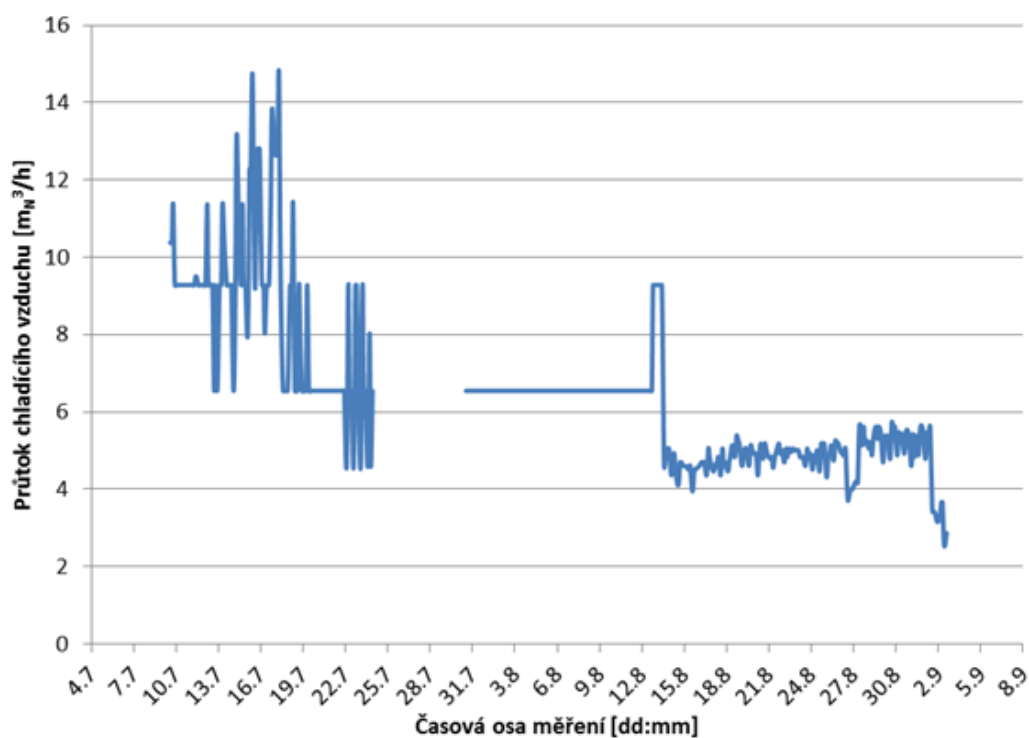


Obr. 46 Závislost teploty na vstupu a výstupu z poloprovozního reaktoru katalytické oxidace na čase – dlouhodobý test [A9]



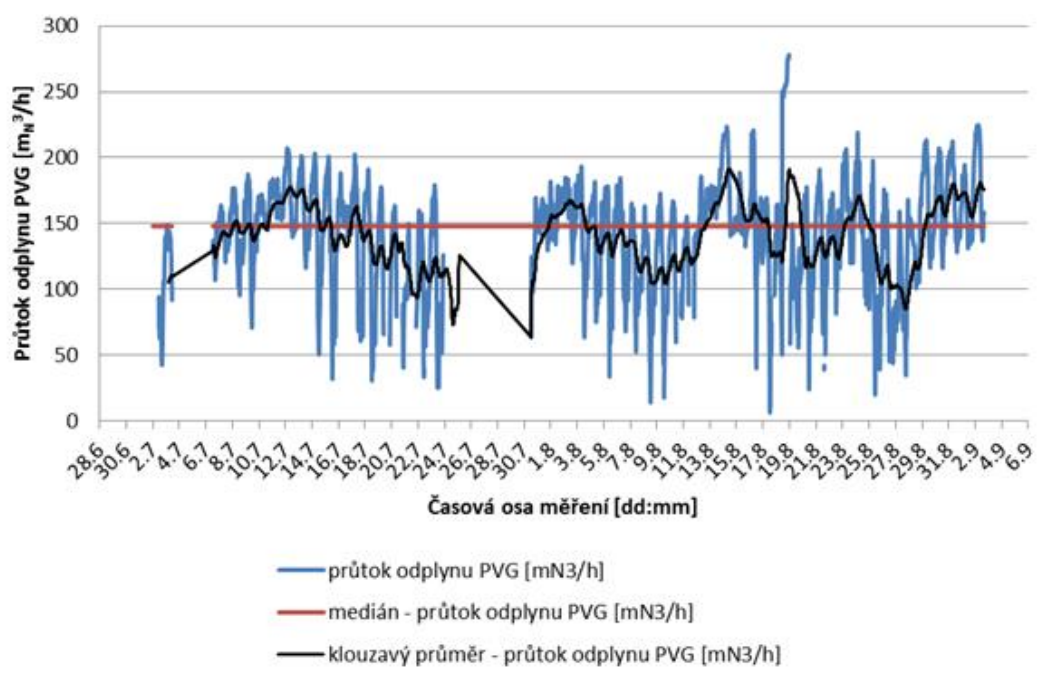
Obr. 47 Závislost tlaku na vstupu do poloprovozního reaktoru a tlakové difference lože poloprovozního reaktoru katalytické oxidace na čase – dlouhodobý test [A9]

Průběh průtoku chladicího vzduchu (dávkovaného mezi katalytické lože) je zobrazen na obr. 48. Hodnota mediánu průtoku chladicího vzduchu byla stanovena až od 13. 8. 2012, kdy byl vyměněn tlakoměr pro měření tlaku chladicího vzduchu za tlakoměr vhodnějšího rozsahu a byla možná lepší regulace tlaku vzduchu.



Obr. 48 Průběh průtoku chladicího tlakového vzduchu – dlouhodobý test [A9]

Průběh průtoku plynu reaktorem po dobu činnosti poloprovozní jednotky katalytické oxidace je zobrazen na obr. 49.



Obr. 49 Průběh průtoku plynu reaktorem – dlouhodobý test [A9]

Souhrnné informace měření základních parametrů poloprovozní jednotky jsou uvedeny v tab. 37.

Tab. 37 Souhrnný přehled vybraných sledovaných provozních parametrů - dlouhodobý test [A9]

datum, čas měření	veličina, jednotka	medián	směrodatná odchylka
2.7.2012 0:00 - 2.9.2012 16:00	Teplota vstup [°C]	311,3	6,9
	Teplota výstup [°C]	497,3	22,4
	Tlak vstup [Pa]	410,4	80,2
	Tlaková diference [Pa]	327,0	71,8
	Průtok plynu [mN ³ /h]	147,9	40,3
13.8.2012 14:00 - 2.9.2012 14:00	Průtok chladicího vzduchu [mN ³ /h]	4,9	0,6

V průběhu dlouhodobého testu bylo také stanoveno složení plynů před a za reaktorem. Z těchto údajů byla určena koncentrace sledovaných látek: VOC a TOC a účinnost jejich odstranění touto technologií (tab. 38).

Tab. 38 Souhrn přepočtených koncentrací VOC a CO na normální podmínky, vlhký plyn a 11 % obj. O₂ a z nich určena účinnost technologie - dlouhodobý test [A9]

datum	čas měření	typ plynu	Naměřené hodnoty				Účinnost odstranění			
			VOC _{NR*,IN} [mg TOC/m ³ _N]	VOC _{NR*,OUT} [mg TOC/m ³ _N]	CO _{NR*,IN} [mg/m ³ _N]	CO _{NR*,OUT} [mg/m ³ _N]	VOC [%]	CO [%]		
28.5.2012	15:07-17:15	vlhký	3368,1	77,7	-	-	97,7	**	-	
2.7.2012	9:48-16:00	vlhký	3230,4	43,1	4043,0	93,2	98,7	***	97,7	***
2.7.2012	12:59-17:01	vlhký	3167,3	36,9	4026,0	91,7	98,8	***	97,7	***
13.8.2012	9:23-12:08	vlhký	4963,7	106,3	3948,0	46,5	97,9	***	98,8	***
13.8.2012	12:10-14:30	vlhký	5164,6	89,4	3967,0	67,1	98,3	***	98,3	***
13.8.2012	14:35-17:20	vlhký	4274,2	80,3	3943,0	80,3	98,1	***	98,0	***
13.8.2012	17:22-18:24	vlhký	3971,5	83,7	3954,0	62,0	97,9	***	98,4	***
1.9.2012	14:28-17:37	vlhký	3386,5	45,9	4038,0	53,9	98,6	***	98,7	***
1.9.2012	16:43-18:13	vlhký	3272,4	46,6	4041,0	56,9	98,6	***	98,6	***
2.9.2012	9:50-11:42	vlhký	2962,3	43,6	4019,0	52,9	98,5	***	98,7	***
2.9.2012	11:46-13:37	vlhký	2966,7	47,9	4061,0	56,5	98,4	***	98,6	***

Z uskutečněných poloprovozních testů bylo vyvozeno:

Minimální hodnota vstupní teploty byla 210 °C a maximální 319 °C (medián 311 °C). Vstupní teplota v některých časových úsecích byla měřena dlouhodobě i pod hranicí 295 °C, po dobu provozu při této teplotě nebyly sledovány žádné provozní problémy spojené s nízkou vstupní teplotou plynu. Dle výrobce katalyzátoru by se vstupní teplota plynu měla pohybovat v intervalu 290-340 °C.

Minimální hodnota výstupní teploty byla 383 °C a maximální 592 °C (medián 497 °C). Výstupní teplota plynu závisela od množství polutantů v odplynu PVG. Množství polutantů záviselo od použitého nástřiku pro výrobu kyseliny akrylové a jejích esterů. Při používání nástřiku "polymer grade", bylo množství polutantů v odplynu PVG nižší a výstupní teplota se pohybovala na úrovni 480 - 510 °C. Při používání nástřiku "chemical grade" nebo směsného nástřiku se výstupní teploty pohybovaly na úrovni 500 – 560 °C. Dále výstupní teplota závisela od průtoku tlakového chladícího vzduchu a od průtoku odplynu reaktorem, zvyšování průtoku odplynu PVG způsobovalo zvyšování výstupní teploty.

Medián vstupního tlaku byl stanoven na 410 Pa. Minimální hodnota vstupního tlaku byla 256 Pa a maximální 1024 Pa. Medián tlakové difference tlaku byl stanoven na 327 Pa. Minimální hodnota tlakové difference byla 169 Pa a maximální 899 Pa. Sledovaný parametr tlakové difference

katalytického lože se v průběhu provozu poloprovozní jednotky výrazně nezvýšil. Proto můžeme možné usoudit, že nedošlo k obávanému výraznému zanášení systému odplynem PVG.

Medián průtoku za celou dobu testů poloprovozního reaktoru byl $147,9 \text{ mN}^3/\text{h}$. Reaktor byl konstruován pro průtok $100 \text{ mN}^3/\text{h}$. Reálný průtok reaktorem byl teda o 47,9 % vyšší než návrhový. S provozováním poloprovozní jednotky při vyšším průtoku plynu byl obeznámen investor a bylo odsouhlaseno v pokračování dlouhodobého testu.

U poloprovozní jednotky docházelo k částečnému obtékání katalyzátoru podél stěn. U provozního reaktoru předpokládáme tyto obtokové proudy v reaktoru nižší, protože bude lepší poměr obvodu reaktoru k ploše reaktoru. Tím pádem by bylo dosaženo vyšší účinnosti odstranění VOC a vyšší teploty plynu na výstupu. Výstupní teplota $550 \text{ }^\circ\text{C}$ požadovaná v datasheetu výrobcem katalyzátoru [91] nebyla dosažena z důvodu příliš nízkého obsahu polutantů v plynu a nutností přidávání tlakového chladícího vzduchu z důvodu dosažení potřebného 2 % nadstechiometrického obsahu kyslíku ve výstupním plynu pro oxidační reakce, co způsobovalo snižování výstupní teploty plynu.

Dle v dané době platné legislativy [90] jsou emisní limity pro CO $800 \text{ mg}/\text{mN}^3$ (platí pro koncentrace ve vlhkém plynu a referenční obsah kyslíku). Obsah CO ve výstupním vlhkém plynu přepočítaném na referenční obsah kyslíku 11 % obj. byl stanoven na $66,6 \text{ mg}/\text{mN}^3$ (průměr denních průměrů), resp. $59,7 \text{ mg}/\text{mN}^3$ (medián denních průměrů). Dle naměřených hodnot, byl emisní limit pro CO splněn s několika násobnou rezervou. Účinnost odstranění CO byla 98,3 % (průměr denních průměrů).

Dle v dané době platné legislativy [90] jsou emisní limity pro organické látky $50 \text{ mg TOC}/\text{mN}^3$ (platí pro koncentrace ve vlhkém plynu a referenční obsah kyslíku). Obsah VOC ve výstupním vlhkém plynu přepočítaném na referenční obsah kyslíku 11 % obj. byl stanoven na $59,9 \text{ mg TOC}/\text{m}^3$ (průměr denních průměrů), resp. $46,3 \text{ mg}/\text{mN}^3$ (medián denních průměrů). Dle naměřených hodnot, se pohybujeme mírně nad emisním limitem pro VOC, nicméně je nutno vzít v úvahu nedosažení optimálních podmínek provozu - příliš vysoký průtok plynu reaktorem, nedodržení požadované hodnoty teploty na výstupu min. $550 \text{ }^\circ\text{C}$ a obtokové proudění ložem vznikající vzhledem k rozměrům reaktoru. Účinnost odstranění VOC byla 98,3 % (průměr denních průměrů).

Ale ani při zvýšeném průtoku procesního plynu nedocházelo k zanášení katalyzátoru nebo inertní vrstvy po dobu od 2.7.2012 do 2.9.2012. Byly pouze sledovány občasné nánosy na inertní vrstvě a katalyzátoru první vrstvy obr. 50.



Obr. 50 Fotografie katalyzátoru (vlevo) a inertního materiálu (vpravo) po dlouhodobém testu [A9]

Na základě dlouhodobého testu na zrealizované poloprovozní jednotce v Sokolově bylo zjištěno, že technologie katalytické oxidace je vhodná pro zpracování odplynů z výroby kyseliny akrylové a odvozené produkce pro dané koncentrace VOC a CO v odplynu.

9.1.8 Ekonomické zhodnocení navrhované technologie katalytické oxidace

Pro rozhodnutí, zda přistoupit k realizaci nové technologie je důležité vytvořit odhad provozních a investičních nákladů a dále stanovit návratnost investice, která je jedním z nejdůležitějších faktorů při rozhodování, zda přistoupit k realizaci projektu nebo ne. Provozní náklady současné spalovací komory odplynů (2F-630) byly převzaty od provozovatele a byly odhadnuty provozní a investiční náklady pro novou spalovací komoru (2F-631) a novou technologii k katalytickým reaktorem (2R-601). Při určování investičních nákladů se počítalo podle obvyklých sazeb a aktuálních cen. Pro výpočet současných provozních nákladů se brali v úvahu náklady na zemní plyn, elektrickou energii pro dmyhadlo spalovacího vzduchu (2B-630) a zisk z generované páry z výměníku (2E-630). Pro současný stav je počítáno s náklady na periodické obměňování katalyzátoru (2R-601). Není uvažována nová spalovací komora, ale pouze rekonstrukce stávající (2F-630). Náklady na údržbu současné technologie jsou obdobné jako náklady na údržbu nové technologie, proto nebyly uvažovány.

Rozpis investičních nákladů na novou technologii je shrnut v tab. 39.

Tab. 39 Rozpis investičních nákladů na novou technologii s katalytickým reaktorem [A9]

	Cena investice [Kč bez DPH]
Realizace katalytického reaktoru 2R-601 včetně ocelové konstrukce	9 548 000 Kč
Spalovací komora 2F-631 (rekonstrukce stávající 2F-630)	377 000 Kč
Potrubní trasy	1 972 000 Kč
Armatury	200 000 Kč
Plynová přípojka	100 000 Kč
Dmyhadlo na spalovací a ředící vzduch (použije se současné dmyhadlo 2B-630)	0 Kč
MaR a elektro	625 000 Kč
Montáž strojní	1 540 000 Kč
Montáž MaR a elektro	275 000 Kč
Ostatní náklady	1 720 000 Kč
Cena investice bez katalyzátoru celkem	16 357 000 Kč*
Katalyzátor EnviCat® VOC-5565 (1619 kg, cena 91 EUR/kg, počítán kurz 24,5 Kč/EUR, garant. životnost 12 000 h [92])	3 610 000 Kč
Cena investice s katalyzátorem celkem	19 967 000 Kč*

* ceny bez zahrnutí zisku dodavatele

Bilance ročních provozních nákladů současného řešení a nové technologie s katalytickým reaktorem jsou shrnuty v tab. 40 a tab. 41. Prostá doba návratnosti investice byla vyčíslena na **3,8 roku (s katalyzátorem) resp. 3,1 roku (bez katalyzátoru)**. Pokud by byla vypočtená

návratnost investice pro investora přijatelná, doporučilo se v daném případě přistoupit k realizaci projektu.

Tab. 40 Roční provozní náklady současné spalovací komory 2F-630 [A9]

			průměrná spotřeba zemního plynu	cena zemního plynu	fond pracovní doby	roční provozní náklad
			m_N^3/h	Kč/ m_N^3	h/rok	Kč/rok
spotřeba ZP na 2F-630			218,8	8,0 Kč	8000	14 003 200 Kč
	průměrná dodávka vzduchu	příkon dmyhadla 2B- 630	příkon motoru dmyhadla 2B- 630	cena el.	fond pracovní doby	roční provozní náklad
	m_N^3/min	MW	MW	Kč/MWh	h/rok	Kč/rok
spotřeba dmyhadla 2B-630	36,045	0,035	0,042	2 084,0 Kč	8000	700 224 Kč
	výroba páry na 2E-630	energie na výrobu páry	cena energie	cena páry	fond pracovní doby	zisk z výroby páry na 2E-630
	t/h	GJ/t	Kč/GJ	Kč/t	h/rok	Kč/rok
výroba páry na 2E-630	2,6238	2,42	123	297,66	8000	-6 248 002 Kč
Celkem						8 455 422 Kč

Tab. 41 Roční provozní náklady technologie s katalytickým reaktorem 2R-601 (teplota nastartování oxidační reakce 300°C) [A9]

			průměrná spotřeba zemního plynu	cena zemního plynu	fond pracovní doby	roční provozní náklad
			m_N^3/h	Kč/ m_N^3	h/rok	Kč/rok
spotřeba ZP na 2F-631			1,175	8,0 Kč	8000	75 200 Kč
	průměrná dodávka vzduchu	příkon dmyhadla 2B-630	příkon motoru dmyhadla 2B- 630	cena el.	fond pracovní doby	roční provozní náklad
	m_N^3/min	MW	MW	Kč/MWh	h/rok	Kč/rok
spotřeba dmyhadla 2B-630	46,803	0,0365	0,0438	2 084,0 Kč	8000	730 234 Kč
						roční provozní náklad
						Kč/rok
náklady na obměňování katalyzátoru v 2R-601						2 406 374 Kč
Celkem						3 211 807 Kč

Rozdíl (roční úspora)
nákladů oproti 2F-630

5 243 615 Kč

9.2 MOMENTIVE SPECIALTY CHEMICALS LEUNA NĚMECKO [A10],[A29]

V areálu Momentive Specialty Chemicals, a.s. je v provozu termická spalovna plyných odpadů z výroby produktů na bázi butadien-styrenu a styren-akrylátu. Při výrobě těchto směsí jsou odváděny plyné výpary do spalovny odpadů. Plyny s obsahem organických látek vznikají zejména při transportu směsi do reaktoru a následně při jednotlivých fázích procesu v reaktoru (přidávání chemikálií, stripování atd.) Provoz spalovny odpadů je však energeticky nákladný, protože pro svůj provoz spotřebovává velké množství zemního plynu.

Proto jsou provozovatelem hledány technologie, které by spotřebu zemního plynu snížily, při dodržení stávajících emisních limitů. Dalším problémem je, že v dnešní době má stávající spalovna problémy s dodržением emisních limitů pro NO_x.

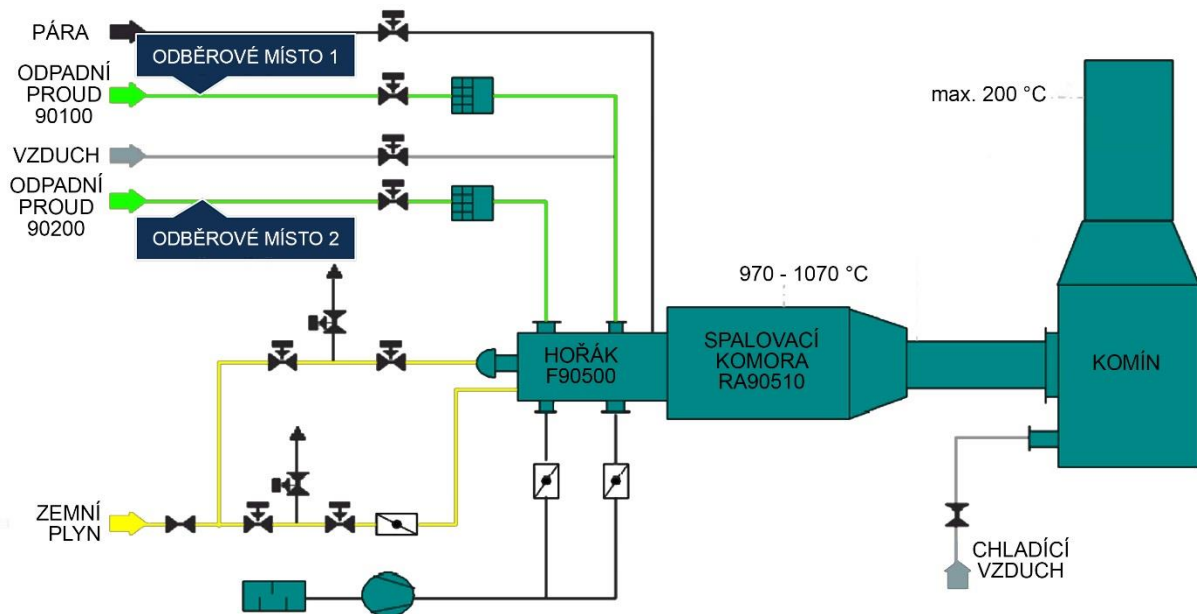
Jako vhodné se v tomto případě jeví nahradit stávající spalovací komoru F90500 buď technologií s katalytickým reaktorem, nebo novou jednotkou termické likvidace VOC s cílem splnit emisní limity (zejména pro VOC a NO_x) a dosáhnout úspory z hlediska provozních nákladů. V současnosti spalovací komora F90500 zpracovává dva druhy odplynů – procesní odplyn 90100 a 90200. Tyto proudy byly podrobeny technickému měření, které bylo podkladem pro vytvoření návrhů řešení dané situace.

Na základě těchto naměřených a zpracovaných dat, dat a simulace procesu v prostředí Hysys od provozovatele, byly navrženy okrajové podmínky tj. zadávací hodnoty složení, teplot, tlaků a průtoků odplynů větvemi 90100 a 90200 pro návrh technologie. Byly zkoumány možnosti buď použití katalytické oxidace pro tuto aplikaci, nebo modernizace spalovny, k dosažení přiměřených provozních nákladů za plnění platných emisních limitů pro VOC a NO_x.

Složení a celkový tok VOC v odpadních plynech je různý v každé průmyslové aplikaci, proto je nutný individuální přístup u každé aplikace při odstranění VOC [43]. Zda bude výhodnější použití katalytické oxidace nebo termické likvidace, popřípadě jiného způsobu odstranění VOC, je závislé na několika vstupních podmínkách. Nejvíce je daný způsob odstranění VOC závislý na celkové koncentraci VOC, obsahu individuálních VOC, průtoku odpadního plynu a časovém průběhu koncentrace VOC [93]. Jestliže se jedná o nerovnoměrné zatížení reaktoru, např. na základě vsázkového technologického postupu, je nutné v konstrukčním řešení navrhnout chlazení reaktoru, aby se zabránilo poškození katalyzátoru v případě rázových zvýšení koncentrací VOC [A29].

9.2.1 Specifikace vstupního plynu

V rámci posouzení vhodnosti použití technologie katalytické oxidace místo stávající spalovny v prostorách Momentive Specialty Chemicals bylo provedeno technické měření koncentrací vybraných sloučenin v odpadním plynu proudu 90100 a 90200. Odběr jednotlivých vzorků je znázorněn na zjednodušeném schématu stávající spalovny odplynů na obr. 51. V proudu 90100 a 90200 byly online sledovány koncentrace O₂, CO, CO₂, SO₂, NO_x a VOC. Dále byl průběžně měřen průtok, teplota a vlhkost v jednotlivých proudech. Další potřebné informace byly převzaty z řídicího systému technologie.



Obr. 51 Technologické schéma spalovny F90500 s umístěním odběrových míst [A29]

9.2.2 Složení vstupního proudu pro návržení nové technologie

Daný typ výroby je diskontinuální (vsázkový) a dále se dělí na několik druhů produktů, které jsou vyráběny dle potřeb odběratelů. Pro zjednodušení lze výrobní program rozdělit do dvou skupin výrobků, které se skládají především z butadien – styrenu (B-S) a styren – akrylátu (S-A). Nová technologie musí být navržena s ohledem na minimální a maximální koncentrace těkavých organických látek v odpadních plynech. Koncentrace jednotlivých těkavých organických látek pro složení proudů 90100 a 90200 pro obě produktové řady (B-S a S-A) byly získány pomocí simulací procesů v programu HYSYS. Měření a posouzení aktuálního stavu bylo velice obtížné, protože je vyráběno mnoho produktů a pro každý produkt je jiné složení a průtok odpadního plynu, které se ještě velice mění s časem. Další komplikací bylo skutečnost, že koncentrace VOC v odpadním plynu 90100 se mění v rozmezí 0 až 100 %. Tato skutečnost vedla k nutnosti použití dynamického ředění daného vzorku, protože použitý typ analyzátoru FID je měřicího rozsahu 0 až 10 000 ppm propanu.

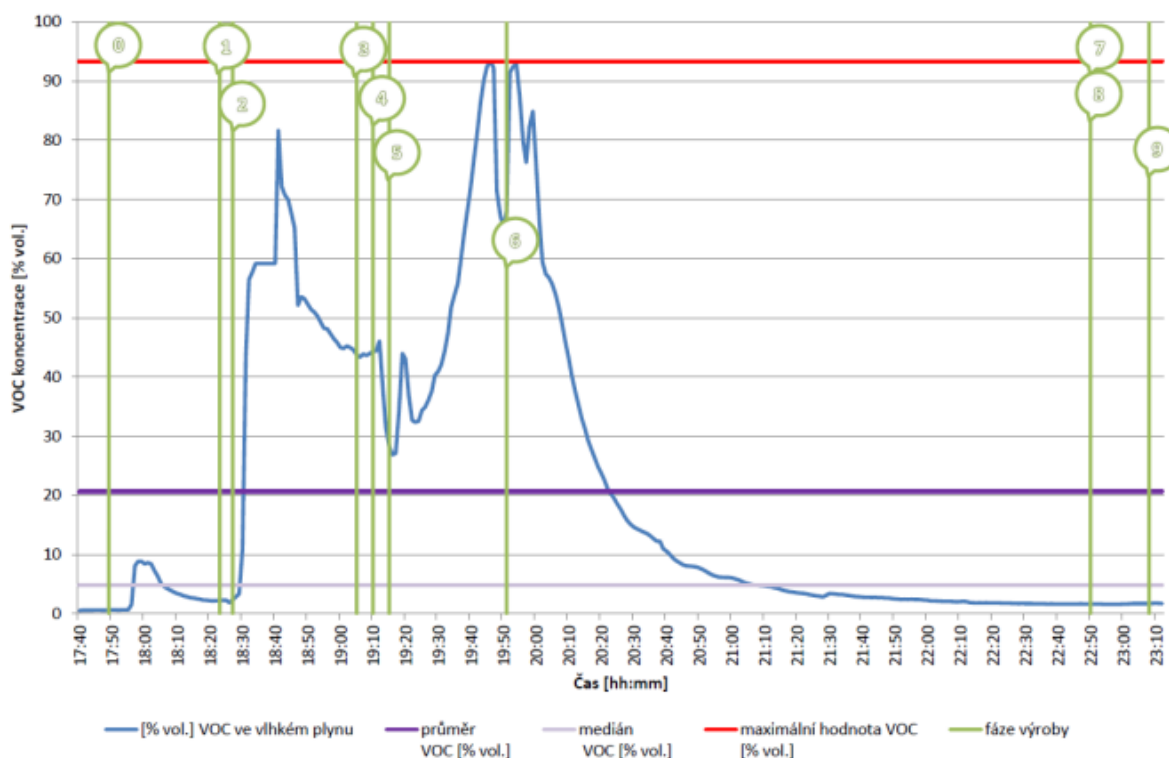
Pro názornost je uvedeno měření proudu 90100 pro výrobní řadu butadien – styren. Fáze výroby jsou uvedeny v tab. 42. Souhrnné informace z technického měření zpracovávaného plynu jsou uvedeny v tab. 43. Vývoj sledované koncentrace VOC je zobrazen na obr. 52.

Tab. 42 Přehled fází výroby [A29]

Čas	Fáze	Poz.
17:50:00	Začátek přesunu latexu	0
18:23:00	Konec přesunu latexu	1
18:27:00	Přidání chemických činidel	2
19:05:00	Začátek vakuového stripování	3
19:10:00	Výpadek vývěvy	4
19:15:00	Zapnutí vývěvy	5
19:51:00	Začátek stripování parou	6
22:51:00	Konec stripování parou	7
22:51:00	Začátek chlazení ve vakuu	8
23:07:00	Konce chlazení	9

Tab. 43 Průtok a koncentrace látek v odpadním plynu 90100 [A29]

Hodnota	Typ plynu	Průtok a koncentrace látek v odpadním plynu 90100							
		Průtok [m _N ³ /h]	VOC [mg VOC/m _N ³]	CO [vppm]	SO ₂ [vppm]	CO ₂ [vol. %]	NO [vppm]	O ₂ [vol. %]	H ₂ O* [vol. %]
Medián	vlhké	22,2	103 871	76	842	0,00	Nestanoveno	3,37	4,02
	suché	21,3	108 222	79	877	0,00		3,51	0
Průměr	vlhké	23,2	444 111	135	1 007	0,05		5,08	Nestanoveno
	suché	22,3	462 712	138	1 031	0,05		5,20	
Max.	vlhké	46,2	2 011 821	961	2 266	0,62		14,10	
	suché	44,3	2 096 084	984	2 320	0,63		14,44	
Min.	vlhké	0,0	10 720	0	0	0,00		2,74	
	suché	0,0	11 169	0	0	0,00		2,80	



Obr. 52 Průběh koncentrace VOC v odpadním plynu 90 100 - ukázka [A29]

Na žádost investora byla nová technologie navržena na dvojnásobnou výrobní kapacitu, což především znamená dvojnásobnou koncentraci VOC v proudu 90 100. Proud 90 100 je již zcela nasycen VOC v určitých fázích výroby a v případě zvýšení produkce bude mít tento proud značný

vliv na chod technologie. Při současném stavu je maximální průtok dán průtokem směsi do reaktoru cca 36 mN³/h. U nového zařízení bude předpokládán průtok 72 mN³/h a koncentrace VOC dle naměřených dat. Maximální koncentrace v proudě 90100 je při současném stavu při průtoku 25 mN³/h, budoucí technologie bude proto projektována pro průtok 50 mN³/h. Pro proud 90 200 je situace obrácená, průtok toho proudy je dán dmychadlem, jehož výkon se zásadně nemění v průběhu výrobního procesu. V tomto proudě je současná koncentrace VOC 0,21 obj. %, v budoucí technologii bude počítáno s dvojnásobnou koncentrací (0,42 obj. % VOC). Pro návrh nové technologie je primárně důležitá maximální koncentrace znejišťující látky (v tomto případě VOC). Z proudů 90100 a 90200 byl vytvořen směsný proud, který bude likvidován v dané technologii. Směsný proud byl vytvořen pro výrobní produktovou řadu butadien – styren a styren – akrylát, jeho parametry jsou uvedeny v tab. 44.

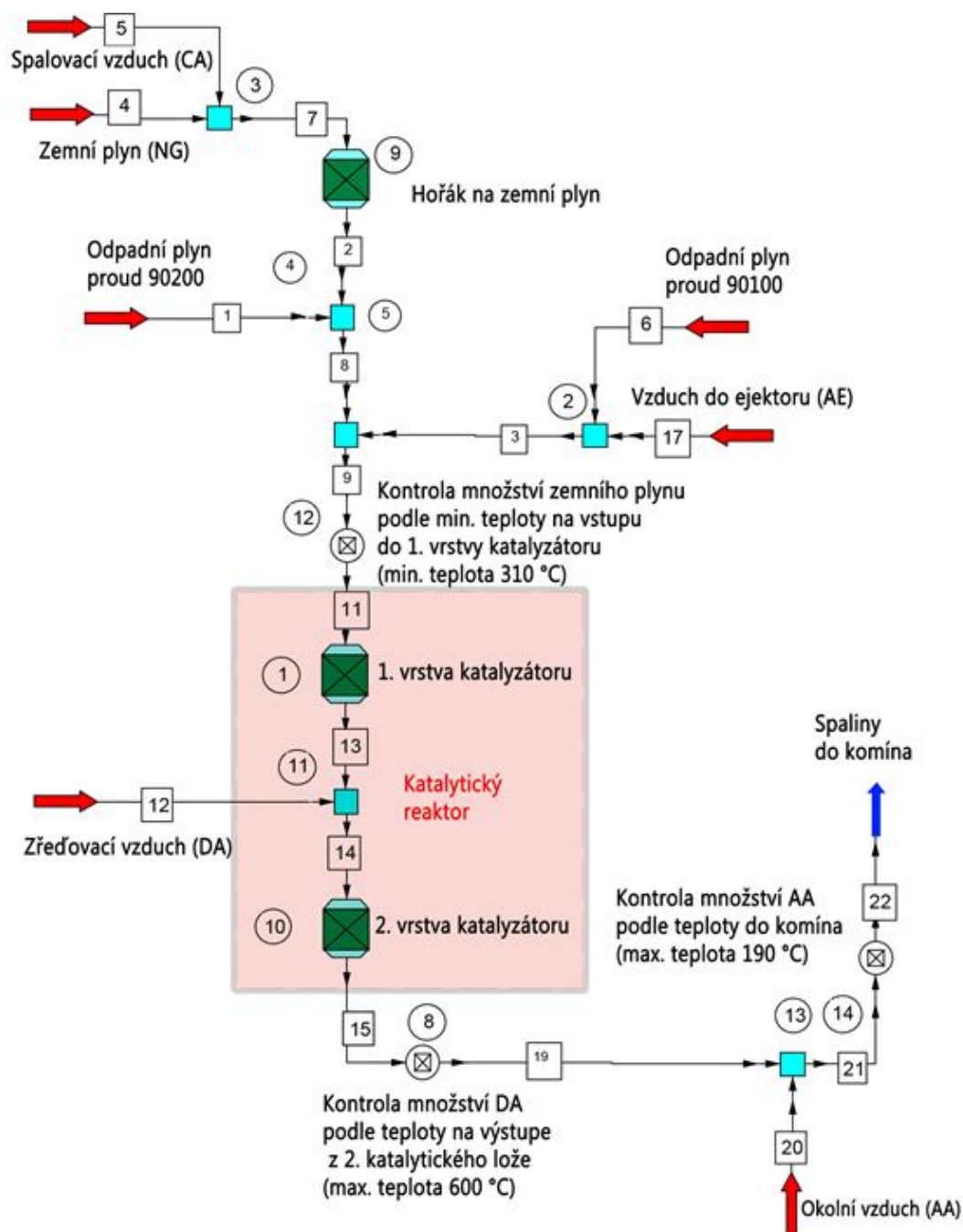
Tab. 44 Souhrnné informace směsného proudy (90100 a 90200) pro obě výrobní řady [A29]

Butadien-styren produktová řada				Styren-akrylát produktová řada			
Vlastnosti		Koncentrace [mol. %]		Vlastnosti		Koncentrace [mol. %]	
Teplota [°C]	26,6	Dusík	69,7696	Teplota [°C]	26,1	Dusík	77,6476
TLak [kPa]	100,995	Kyslík	18,5284	TLak [kPa]	100,995	Kyslík	18,5286
		Argon	0,8497			Argon	0,8497
		Oxid uhličitý	0,0886			Oxid uhličitý	0,0886
Průtok [kmol/h]	26,382	Voda	2,4432	Průtok [kmol/h]	26,382	Voda	2,4432
Průtok [kg/h]	816,6	Oxid uhelnatý	0,0252	Průtok [kg/h]	763,9	Oxid uhelnatý	0,0252
Průtok std L [mN ³ /h]	0,988	Oxid dusnatý	0,0009	Průtok std L [m ³ /h]	0,882	Oxid dusnatý	0,0009
		Oxid siřičitý	0,0248			Oxid siřičitý	0,0248
Průtok std V [mN ³ /h]	591,32	Styren	0,2912	Průtok std V [m ³ /h]	591,32	Akrylát	0,1196
		1,3-Butadien	7,9487			Styren	0,2518
		Vinylcyclohexen	0,0297			N-Butanol	0,0198

Možnosti odstranění VOC z odpadních plynů jsou různé. Jednou z možností je použití biologické filtrace, které je ale v daném případě nereálné, protože koncentrace VOC jsou vyšší než 5 g/m³ a hydrofobní těkavé organické látky jako je styren, jsou špatně degradovány mikroorganismy [94].

Pro návrh nové technologie bylo počítáno s možností použití katalytické oxidace nebo termické likvidace VOC z odpadního plynu. Pro tyto dvě varianty a pro stávající stav byly v programu ChemCAD vytvořeny materiálové a energetické bilance, které se zabývaly fungováním technologie v okrajových podmínkách při minimální a maximální koncentraci VOC. Simulační schéma pro katalytickou oxidaci je znázorněna na obr. 53.

Podle výsledků měření, bylo stanoveno složení proudů odpadního plynu 90100 a 90200 pro okrajové stavy technologie pro návrh nových technologií s katalytickým reaktorem R90500 (pro katalytickou oxidaci), nebo spalovací komory 2F90500 (pro termickou oxidaci). Výsledné specifikace, které vzešly z bilancí pro minimální a maximální zatížení VOC jsou shrnuty v tab. 45.



Obr. 53 Simulační schéma technologie katalytické oxidace pro maximální zatížení (ChemCAD) [A29]

Tab. 45 Specifikace proudů pro návrh zařízení katalytické oxidace pro minimální a maximální koncentrace VOC [A29]

Vlastnosti	Jednotky	Maximální koncentrace VOC	Minimální koncentrace VOC
Průtok proudů 90 100	[m _N ³ /h]	50	0
Průtok proudů 90 200	[m _N ³ /h]	532	532
Teplota před spalovací komorou 1F90500	[°C]	26	26
Spotřeba zemního plynu (NG)	[m _N ³ /h]	9	20
Spotřeba spalovacího vzduchu (CA)	[m _N ³ /h]	100	380
Průtok odpadního plynu za spalovací komorou 1F90500	[m _N ³ /h]	700,5	941,5
	[m ³ /h]	1 503	2 923
Teplota odpadního plynu do reaktoru	[°C]	310,9	572,0
Průtok ředícího vzduchu (DA)	[m _N ³ /h]	6 686	0
	[m ³ /h] při 45 °C	7 421*	0
Teplota spalin na výstupu z katalytického reaktoru R90500	[°C]	600	572
Teoretická teplota na výstupu z katalytického reaktoru R90500 bez ředění vzduchem (DA)	[°C]	1 663	572
Průtok spalin za reaktorem	[m _N ³ /h]	7 413*	942
	[m ³ /h]	23 781*	2 924
Průtok chladícího vzduchu do komína (AA)	[m _N ³ /h]	20 391	2 403
	[m ³ /h] při 30 °C	21 562	2 541
Teplota spalin na výstupu do atmosféry	[°C]	190	190
Průtok spalin v komíně	[m _N ³ /h]	27 803	3 344
	[m ³ /h]	47 321	5 692

* hodnoty použité pro návrh konstrukce katalytického reaktoru R90500, spalovací komory 1R90500 a potrubí

Na základě bilančních výsledků a provozních podmínek byl proveden konstrukční návrh jednotlivých částí technologie s katalytickým reaktorem. Konkrétně se jednalo o výpočtový návrh katalytického reaktoru R90500, spalovací komory 1F90500 pro předehřev proudů 90100 a 90200 a potrubí. Pro daný proces odstranění organických látek doporučila katalyzátor firma Süd-Chemie. Na základě získaných údajů byl proveden základní návrh a odhad provozních a investičních nákladů.

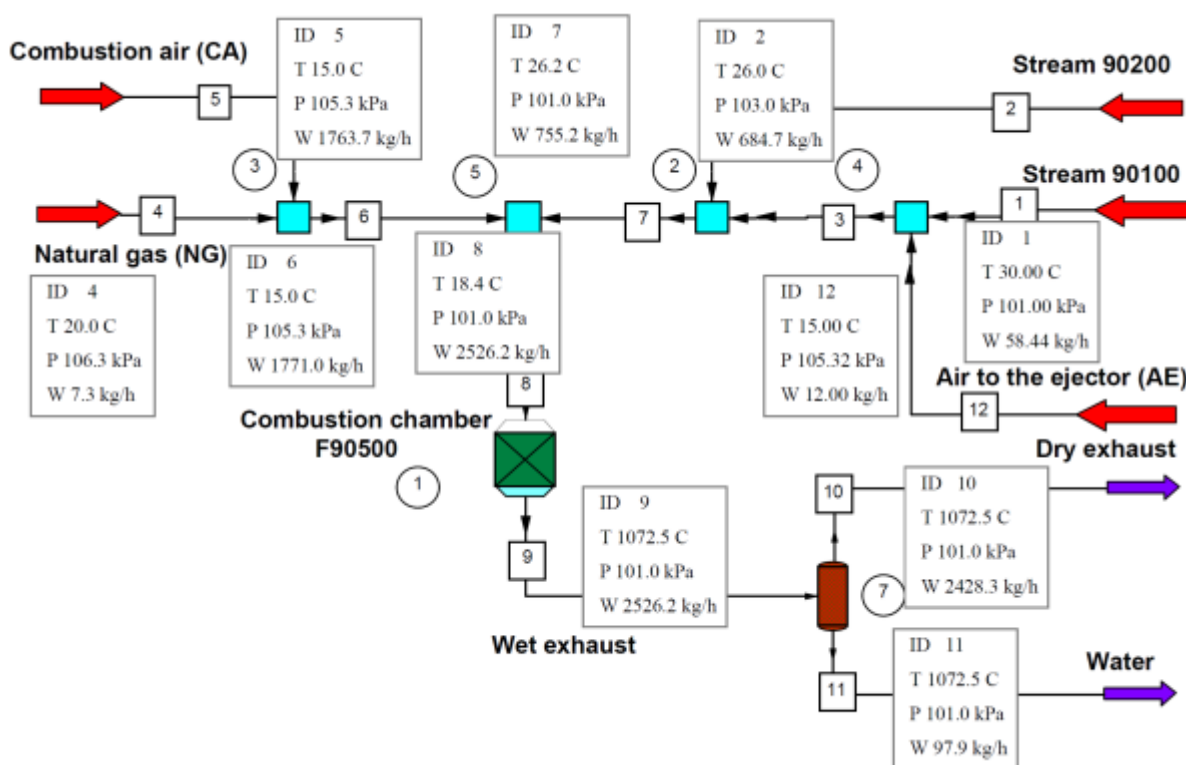
9.2.3 Ekonomické zhodnocení navrhované technologie katalytické oxidace

Pro ekonomické vyhodnocení nového řešení bylo nejprve nutné spočítat provozní náklady současného řešení. Spotřeba zemního plynu (ZP) byla určena podle měsíční spotřeby zemního plynu provozovatele. Uvažování fondu pracovní doby 8 000 hodin/rok byla stanovena spotřeba ZP na 35,73 m³/h. Ze štítku ventilátoru pro spalovací vzduch byl zjištěn maximální průtok spalovacího vzduchu 0,583 m³/s (2 098,8 m³/h), výkon ventilátoru je řízen frekvenčním měničem, bez on-line měření průtoku vzduchu.

Teplota za spalovací komorou je měřena on-line a pohybuje se v rozmezí 970 °C až 1072 °C. Vysoká potřebná teplota v spalovací komoře je nutná pro 99,9 % odstranění VOC a je daná VOC vyskytujícími se v zpracovávaných odplynech. Např. pro 100 % konverzi 1,3-butadienu je nutno dosáhnout teploty až 927 °C [95] a pro 100 % konverzi n-butalolu až 977 °C [96], proto je dosažení min. teploty 970 °C důležité pro dosažení emisních limitů pro VOC.

Pro bilanci spalovací komory i nové technologie byly uvažovány dva krajní stavy, stav s minimálním zatížením VOC (90 % fondu pracovní doby) a stav s maximální zatížením VOC (10 % fondu pracovní doby) vyplývající z vykonaného technického měření.

Pro dopočet spotřeby spalovacího vzduchu byla vytvořena bilance v ChemCADu (verze 6.5.2), ukázka simulace pro stav s maximální koncentrací VOC viz. obr. 54.



Obr. 54 Simulační schéma současné spalovací komory F90500 pro maximální zatížení (ChemCAD) [A10]

Výsledné bilanční informace jsou pro současnou spalovací komoru (F90500) shrnuty v tab. 46.

Tab. 46 Bilanční informace jsou pro současnou spalovací komoru (F90500) [A10]

Proud / veličina	VOC – minimální koncentrace		VOC – maximální koncentrace	
	Průtok	Koncentrace VOC	Průtok	Koncentrace VOC
	[m ³ _N /h]	[vol. %]	[m ³ _N /h]	[vol. %]
Odplyn 90100	0	0	25	93,34
Vzduch - ejektor	9,32	-	9,32	-
Odplyn 90200	532	0	532	0,209
Zemní plyn	38,4	-	10,0	-
Spalovací vzduch	410	-	1 370	-
Teplota za spalovací komorou	970	[°C]	1 072	[°C]

Podle materiálových bilancí byly stanoveny provozní náklady pro současnou spalovací komoru (F90500), viz tab. 47 a provozní náklady nové technologie s katalytickým reaktorem, které jsou shrnuty v tab. 48.

Tab. 47 Provozní náklady pro současnou spalovací komoru (F90500) [A10]

	průměrná spotřeba ZP	cena ZP	cena ZP	fond pracovní doby	roční provozní náklad
	m _N ³ /h	€/MWh	€/m _N ³	h/rok	Kč/rok
spotřeba ZP na F90500	35,73	55,5	0,5828 €	8000	166 561 €
	průměrná dodávka vzd.	příkon motoru	cena el.	fond pracovní doby	roční provozní náklad
	m _N ³ /h	MW	€/MWh	h/rok	Kč/rok
spotřeba ventilátoru spalovacího vzduchu	505	0,004	180 €	8000	5 760 €
*uvažován kurz € = 25,64 Kč					
Celkem				4 418 310 Kč*	172 321 €

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

Tab. 48 Provozní náklady nové technologie s katalytickým reaktorem (R90500 a F90500, startovací teplota oxidačních reakcí 320 °C) [A10]

		průměrná spotřeba ZP	cena ZP	cena ZP	fond pracovní doby	roční provozní náklad
		m_N^3/h	€/MWh	€/m $_N^3$	h/rok	Kč/rok
spotřeba ZP na 2F-631		17,80	55,5	0,58 €	8000	82 984 €
		průměrná dodávka vzd.	příkon motoru	cena el.	fond pracovní doby	roční provozní náklad
		m_N^3/h	MW	€/MWh	h/rok	Kč/rok
spotřeba ventilátoru spalovacího vzduchu		280	0,003	180 €	8000	4 320 €
	četnost	průměrná dodávka vzd.	příkon motoru	cena el.	fond pracovní doby	roční provozní náklad
	-	m_N^3/h	MW	€/MWh	h/rok	Kč/rok
spotřeba ventilátoru ředícího vzduchu	0,5	7484	0,015	180 €	8000	10 800 €
						roční provozní náklad
						Kč/rok
náklady na obměňování katalyzátoru v R90500						39 288 €
uvažován kurz € = 25,64 Kč					Celkem	3 522 714 Kč
						137 391 €

Rozdíl (roční úspora) nákladů oproti F90500

895 597 Kč***34 930 €**

Tab. 49 Investiční náklady nové technologie s katalytickým reaktorem (R90500 a F90500) [A10]

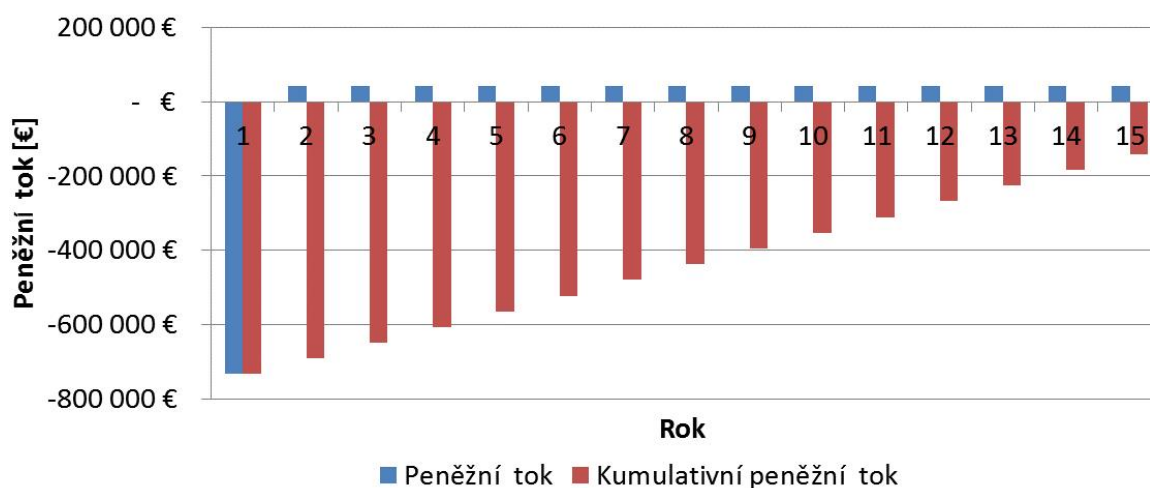
	Investiční náklady [Kč bez DPH]	Investiční náklady [€ bez DPH]
Realizace katalytického reaktoru R90500 včetně ocelové konstrukce	6 507 400 Kč	253 800 €
Spalovací komora 1F90500	1 679 400 Kč	65 500 €
Potrubní trasy a komín	2 269 100 Kč	88 500 €
Armatury	492 300 Kč	19 200 €
Plynová přípojka	184 600 Kč	7 200 €
Dmychadlo na spalovací a ředící vzduch	276 900 Kč	10 800 €
MaR a elektro a měření spalin	3 235 800 Kč	126 200 €
Montáž strojní	2 928 100 Kč	114 200 €
Montáž MaR a elektro	812 800 Kč	31 700 €
Ostatní náklady	1 507 600 Kč	58 800 €
Cena investice bez katalyzátoru celkem	19 894 100 Kč*	775 900 €*
Katalyzátor (garantovaná životnost 12 000 h)	1 510 200 Kč	58 900 €
Cena investice s katalyzátorem celkem	21 404 300 Kč*	834 800 €*

* ceny bez zahrnutí zisku dodavatele

Byly vyhodnoceny další parametry - vnitřní výnosové procento (IRR - Internal Rate of Return), čistá současná hodnota (NPV - Net Present Value) a prostá návratnost investice, viz. tab. 50. Peněžní tok a kumulativní tok investice je znázorněn na obr. 55. Pro výpočet bylo počítáno s dobou odpisu 15 let a zdaněním zisku.

Tab. 50 Parametry ekonomického zhodnocení navrhované technologie katalytické oxidace [A10]

Parametr	Hodnota	Jednotka
IRR	-2,73	[%]
NPV	-314 900	[€]
Návratnost investice	18,34	[roky]



Obr. 55 Peněžní tok a kumulativní tok investice [A10]

Zásadní nevýhodou pro uplatnění této technologie je používaný vsázkový typ výroby. Důsledkem vsázkové výroby je značné kolísání průtoku a i koncentrace organických látek v likvidovaných odplynech. Následkem toho by vznikalo i nerovnoměrné zatížení reaktoru, který musí být navržen na maximální zatížení. Takto navržený reaktor je pro danou aplikaci rozměrově velký, což vede k velkým investičním i provozním nákladům a negativním hodnotám parametrů IRR a NPV a dlouhé doby návratnosti investice. Na základě těchto závěrů byla tato technologie zamítnuta. Výsledek byl tedy značně odlišný jako u spalovny v Sokolově, kde byla spočtena návratnost technologie katalytické oxidace na 3,1/3,8 roků.

Investorovi byly navrženy další dvě varianty řešení daného technologického celku, buď stavbou nové spalovací komory a příslušenství pro dvojnásobnou výrobní kapacitu nebo při zachování stávající výrobní kapacity by přicházela v úvahu rekonstrukce stávající spalovací komory.

10 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

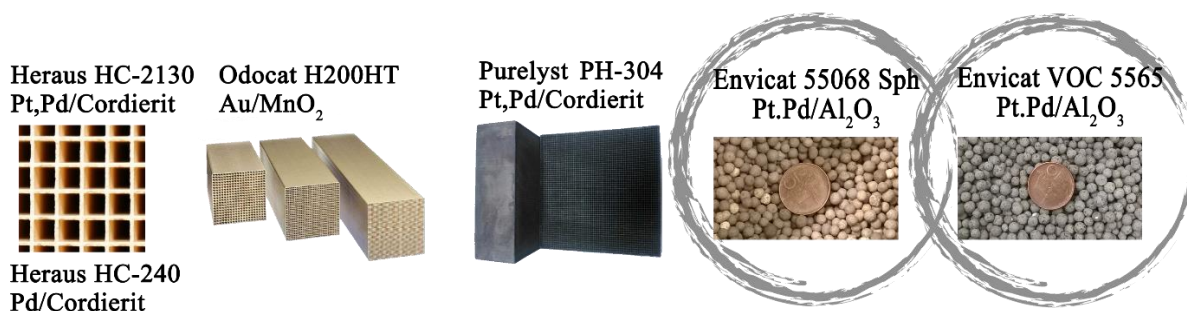
Po realizaci jednotky v prostorech Netme centra (viz. kapitola 8) byla testována její základní funkčnost. Bylo zjištěno, že průtok tlakového vzduchu z řádu NETME centra je limitující, jako náhradní zdroj tlakového vzduchu bylo možné zvolit i kompresor ORL 15 CX. Maximální průtok spalin s optimálním nastavením ejektoru je při použití tlakového vzduchu z řádu 38 mN³/h, což pro prostorové rychlosti dostupných komerčních katalyzátorů odpovídá použití max. 1 ks monolitického katalyzátoru (150x150x150 mm, 150x150x100 mm nebo 150x150x50 mm). Pro dosažení vhodné prostorové rychlosti byly pro každý katalyzátor spočítány a vyrobeny mřížky pro redukci využitelného objemu katalyzátoru na dostupný průtok tlakového vzduchu.

10.1 SLEDOVÁNÍ PRŮBĚHU REAKCÍ NA KOMERČNĚ DOSTUPNÝCH KATALYZÁTORECH [A25], [A26], [97]

V rámci testování základní funkčnosti jednotky (kapitola 8) a odladění byla vykonána úvodní měření sledováním průběhu reakcí na komerčně dostupných katalyzátorech. S použitím různých režimů (různé VOC, koncentrace polutantu, průtok plynu a katalyzátory) bylo použito realizované zařízení pro získání kinetických parametrů oxidačních reakcí v izotermním režimu.

10.1.1 Materiál a metody

Pro měření byly použity zakroužkované sypané katalyzátory na obr. 56, konkrétně Envicat 55068 Sph (Clariant) a Envicat VOC 5565 (Clariant). Parametry katalyzátoru EnviCat[®]VOC-5565 jsou shrnuty v tab. 31. Byl použitý poškozený katalyzátor EnviCat[®]VOC-5565 (dosažení maximální konverze na úroveň cca 70 % původní hodnoty). Složení a parametry katalyzátoru Envicat 55068 Sph jsou obdobné, protože se jedná o následnou generaci téhož katalyzátoru s novým označením. Katalyzátor Envicat 55068 byl nový (nepoškozený).



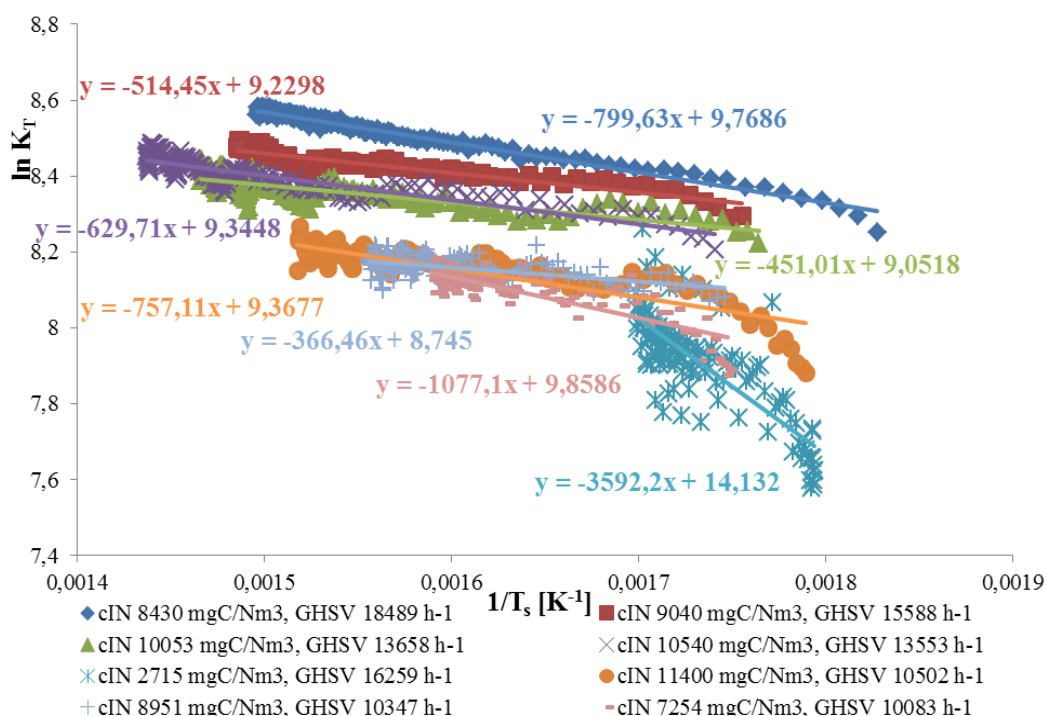
Obr. 56 Komerční monolitické a sypané katalyzátory určené k testování – sledování průběhu oxidačních reakcí

Spaliny ze spalovací komory byly vedeny měřicí trati. Průtok procházejících spalin byl počítán z hodnoty tlakové diference na cloně. Do spalin je nastříkováno dávkovacím čerpadlem vybrané rozpouštědlo. Rozpouštědla pro testování byla volena tak, aby každé reprezentovalo jinou skupinu chemických látek: etanol (alkohol), aceton (keton) a toluen (aromatický uhlovodík). Dojde k odpaření rozpouštědla a dokonalému promíchání VOC ve spalinách. Před vstupem do reaktoru je měřena koncentrace VOC analyzátozem s FID detekcí. Teplota je měřena před a za ložem s reaktorem a je měřena i tlaková ztráta lože s katalyzátorem. Katalyzátor je uložen ve vnitřních vestavbách určených pro katalyzátor v reaktoru ve dvou ložích na kovových mřížkách. Hmotnost katalyzátoru je 0,675 kg a hmotnostní rozdělení katalyzátoru v jednotlivých ložích je v poměru 1:3.

Cílem testů bylo mimo testování základní funkčnosti jednotky a odladění její parametrů zjistit vliv poškození katalyzátoru na kinetické parametry. Nicméně předpokládalo se, že jednotka dané velikosti nebude optimální pro získání kinetických konstant (v publikované literatuře se nepovedlo najít žádnou zmínku o použití reaktoru podobných rozměrů pro získání kinetických dat), ale bylo uvažováno za vhodné to ověřit. Nebyl testován vliv vnější a vnitřní difuze.

10.1.2 Výsledky a závěr ze sledování průběhu reakcí na komerčně dostupných katalyzátorech

Pro jednotlivé testované režimy (různé koncentrace polutantu a průtok plynu) byla vypočítaná prostorová rychlost, aktivační energie a předexponenciální faktor. Na obr. 57 je znázorněna ukázka zpracovaných naměřených dat: závislost přirozeného logaritmu rychlostní konstanty na převrácené hodnotě střední teploty v reaktoru pro různé testované režimy. Na tab. 51 je ukázka výsledků měření různých režimů pro etanol a katalyzátor EnviCat 55068.



Obr. 57 Etanol - Závislost $\ln k_r$ na $1/T_s$ (izotermický režim) - katalyzátor EnviCat 55068

Tab. 51 Etanol - Výsledky měření různých režimů - katalyzátor EnviCat 55068

látko	nástřík VOC - čerpadlo	nástřík VOC - dle FID	nástřík VOC - dle FID	průtok spalin (norm.)	dávkování VOC na spaliny	prostorová rychlost	předexp. faktor	aktiv. energie
	V_{VOC} [ml/h]	$V_{VOC,FID}$ [ml/h]	$V_{VOC,FID}$ [mg C/m ³]	V_{sp} [m ³ /h]	$V_{VOC,sp}$ [ml/m ³]	GHSV [h ⁻¹]	A [mol/kg/s]	E_a [J/mol]
etanol	450	491	8430	20,8	23,6	18489	7,2	6648
etanol	400	443	9040	17,5	25,3	15588	4,2	4277
etanol	380	431	10053	15,4	28,1	13658	3,5	3750
etanol	400	449	10540	15,2	29,5	13553	4,7	5235
etanol	320	378	11400	11,8	32,0	10502	4,8	6295
etanol	250	290	8951	11,6	25,0	10347	2,6	3047
etanol	250	229	7254	11,3	20,2	10083	7,9	8955
průměr	321	356	8548	15,3	23,9	13560	5,0	5458
směr. odch.	73	88	1287	3,3	3,6	2907	1,8	1872
IS	58	70	1030	2,6	2,9	2326	1,4	1498

- Na jednotce byla měřením získané kinetické parametry oxidace v průmyslu běžně používaných rozpouštědel reprezentujících různé skupiny chemických látek (etanol - alkohol, aceton - keton, toluen - aromatický uhlovodík) na částečně poškozeném sypaném katalyzátoru Pt-Pd/Al₂O₃ - EnviCat® VOC-5565 s konverzí VOC zhruba 70 % a novém katalyzátoru EnviCat® 55068 obdobného složení.
- Pro izotermický režim byly vypočteny následné průměrné hodnoty aktivačních energií a předexponenciálních faktorů pro částečně poškozený sypaný katalyzátor typu Pt-Pd/Al₂O₃ - EnviCat® VOC-5565 a nový katalyzátor EnviCat® 55068 obdobného složení:

Tab. 52 Porovnání kinetických parametrů pro testované sypané katalyzátory

Polutant	Katalyzátor		Envicat VOC-5565	Envicat 55068 Sph
	Parametr	Jednotka	Hodnota	
Etanol	E_a	[J/mol]	6 913 ± 2 978	5 458 ± 1 498
	A	[mol.kg ⁻¹ .s ⁻¹]	2,7 ± 1,4	5,0 ± 1,4
Toluen	E_a	[J/mol]	5 817 ± 1 571	2 735 ± 1 347
	A	[mol.kg ⁻¹ .s ⁻¹]	2,0 ± 0,6	3,7 ± 1,3
Aceton	E_a	[J/mol]	4 725 ± 2 730	4 227 ± 1 103
	A	[mol.kg ⁻¹ .s ⁻¹]	1,7 ± 1,2	5,3 ± 4,3

- Nejvyšší aktivační energie vykazují režimy s nízkým zatížením (nízkou koncentrací VOC).
- Z porovnání částečně poškozeného katalyzátoru EnviCat VOC-5565 a nového EnviCat 55068 je zřejmé, že při obdobných režimech jsou hodnoty aktivační energie nižší u nového katalyzátoru EnviCat 55068.
- Podobných výsledků aktivačních energií bylo dosahováno během měření na poloprovodní experimentální jednotce Koax (Ing. Radek Dvořák Ph.D.) [99].
- Experimentální výsledky jiných pracovišť zkoumající kinetiku katalytické oxidace VOC na rektorech laboratorního měřítka a nižších použitých koncentrací vstupních VOC jsou

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

výrazně odlišné (40 až 120 kJ/mol pro toluen na Pt katalyzátorech)[62],[63],[64],[65],[66],[98].

- Z důvodu neideální chování reaktoru spojené s jeho velikostí vykazují výsledky široké intervaly spolehlivosti (viz tab. 52) – není tedy možno doporučit jednotku dané velikosti pro měření kinetických parametrů reakcí.

10.2 MĚŘENÍ „LIGHT-OFF“ KŘIVEK [97]

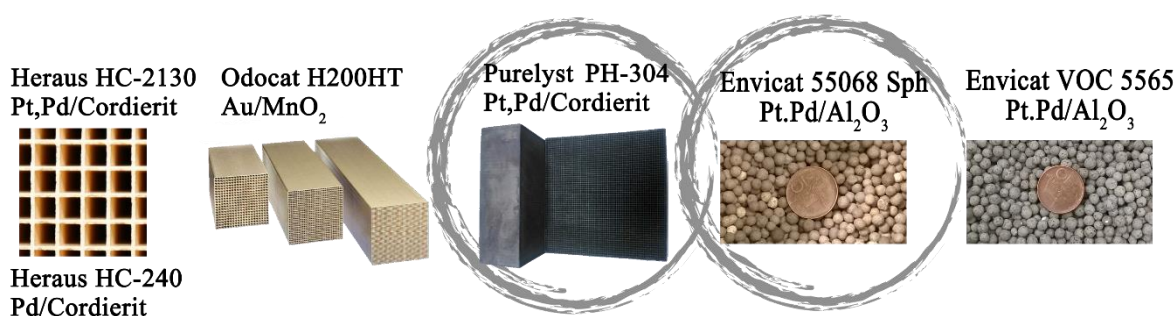
"Light-off" křivka je křivka popisující závislost konverze na teplotě reaktoru. Light-off křivky složí jednak pro vývoj katalyzátoru [68], pro parametrické studie chování různých katalyzátorů [70] porovnání katalyzátorů vzhledem k jejich aktivitě [71] a i jako nástroj pro návrh vhodného řešení reaktoru a výběru vhodného katalyzátoru pro konkrétní průmyslovou realizaci katalytické oxidace VOC. Tvar "Light-off" křivek může indikovat také přítomnost kinetiky nevratných reakcí 1. řádu, -1. řádu a menší mírou i absenci nebo přítomnost vnější limitace přestupu hmoty [68].

Pro nevratné reakce jsou "light-off" křivky typicky ve tvaru písmene S v přítomnosti i bez přítomnosti katalyzátoru. Náhlý vzrůst aktivity zahřátím plynu je v důsledku exponenciální závislosti rychlostní konstanty na teplotě s následným zpomalením z důvodu nedostatku reaktantů [68].

Je nutno brát ohled na to, že získané "light-off" křivky jsou svázané s reakčními podmínkami a naměřené data je obtížné extrapolovat pro jiné reakční podmínky [68].

10.2.1 Materiál a metody

Pro měření „light-off“ křivek byly použity sypaný katalyzátor Envicat 55068 Sph a monolitický katalyzátor Purelyst PH-304 (viz i obr. 58). Složení a parametry katalyzátoru Envicat 55068 Sph jsou obdobné jako katalyzátoru EnviCat[®]VOC-5565, protože se jedná o následnou generaci téhož katalyzátoru s novým označením. Parametry EnviCat[®]VOC-5565 jsou shrnuty v tab. 31. Parametry katalyzátoru Purelyst PH-304 jsou shrnuty v tab. 53.



Obr. 58 Komerční monolitické a sypané katalyzátory vybrané k testování – měření „light-off“ křivek

Tab. 53 Parametry katalyzátoru Purelyst PH-304

charakteristika	hodnota	jednotka
označení katalyzátoru	Purelyst PH-304	-
výrobce, dodavatel	PureSphere Co	-
rozměry	150x150x50	mm
délka	50	mm
hustota kanálků	200	CPSI

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

počet kanálků	6 889	ks/monolit
aktivní složky	Pt-Pd	-
teplotní odolnost	950	°C
materiál monolitu	Cordierite, SiC	-
rozteč kanálku	1,81	mm
tloušťka steny kanálku	0,43	mm
otevřený prostor	58,3	%
kontaktní plocha	1,6901	m ² /m ³
"catalyst coating"	4 453	g/m ³
váha katalyzátoru	720	g
prostorová rychlost (GHSV)	50 000	h ⁻¹

Reaktor a katalytické lože bylo postupně vyhříváno spalinami ze spalovací komory. Po překročení teploty varu použitého VOC v každém místě potrubní trasy a reaktoru bylo zahájeno nastříkávání polutantu dávkovacím čerpadlem, v případě metanu rozvodem do proudu spalin. Průtok metanu byl řízen rotametrem s regulací průtoku. Za neustálého ohřevu injektorovým hořákem byly měřeny koncentrace VOC na vstupu a výstupu z reaktoru.

Po dosažení teploty, při které dojde k iniciaci oxidačních reakcí, dochází k nárůstu stupně konverze uhlovodíků doprovázené zrychleným růstem teplot v důsledku průběhu oxidačních reakcí. Když se teplota v loži reaktoru i stupeň konverze přiblíží maximálním dosažitelným hodnotám je měření ukončeno. Prostorové rychlosti (GHSV) byly voleny podle doporučených hodnot v technických listech dodaných spolu s katalyzátory.

Po sestrojení grafické podoby „light-off“ křivek byly získány aproximace těchto křivek pro každou látku. Každá křivka byla vhodně rozdělena na tři části:

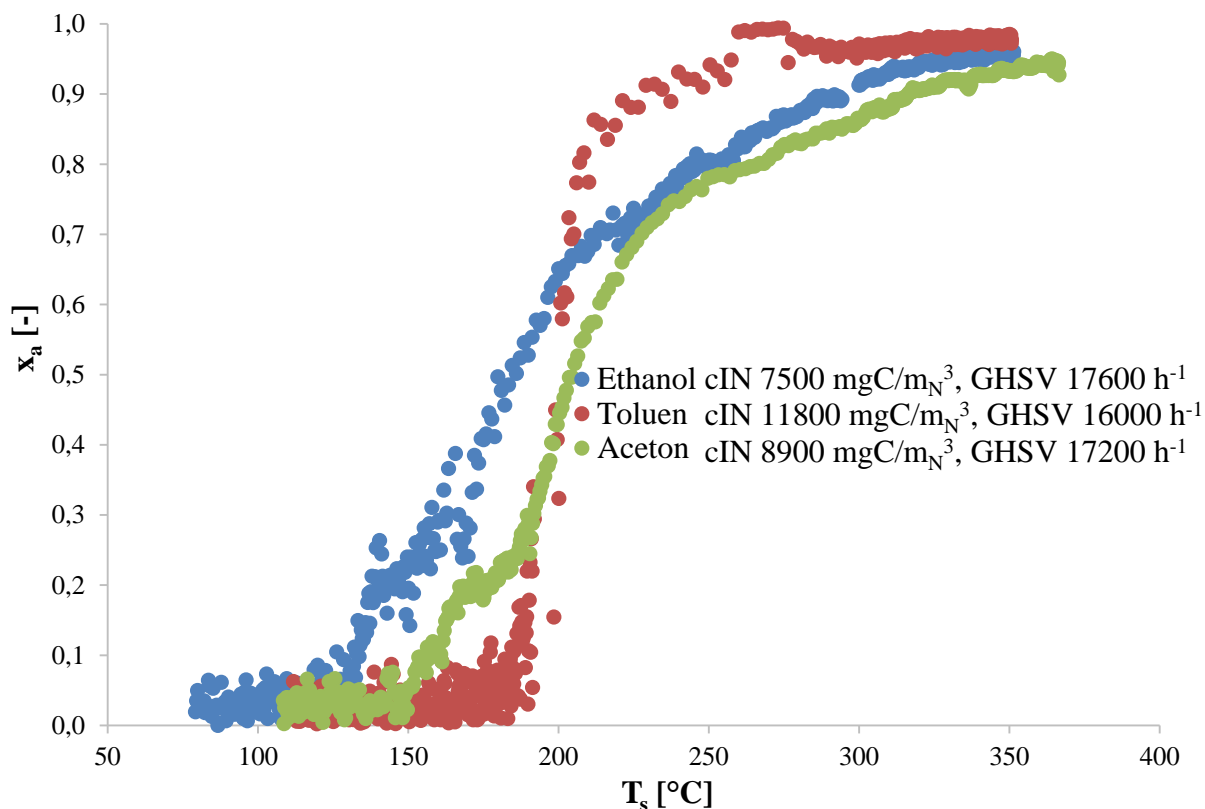
- Náběh, kdy byla teplota v reaktoru nedostatečná pro oxidaci VOC.
- Počátek reakce, kdy je závislost x_A (konverze složky a) na T_s (střední teplota v reaktoru) přibližně lineárně rostoucí.
- Dosažení maxima, dochází k pozvolnému zvyšování konverze za vyšších teplot.

Pomocí získaných rovnic byly následně stanoveny teploty T50 (teplota při dosažení 50 % konverze) a T90 (teplota při dosažení 90 % konverze).

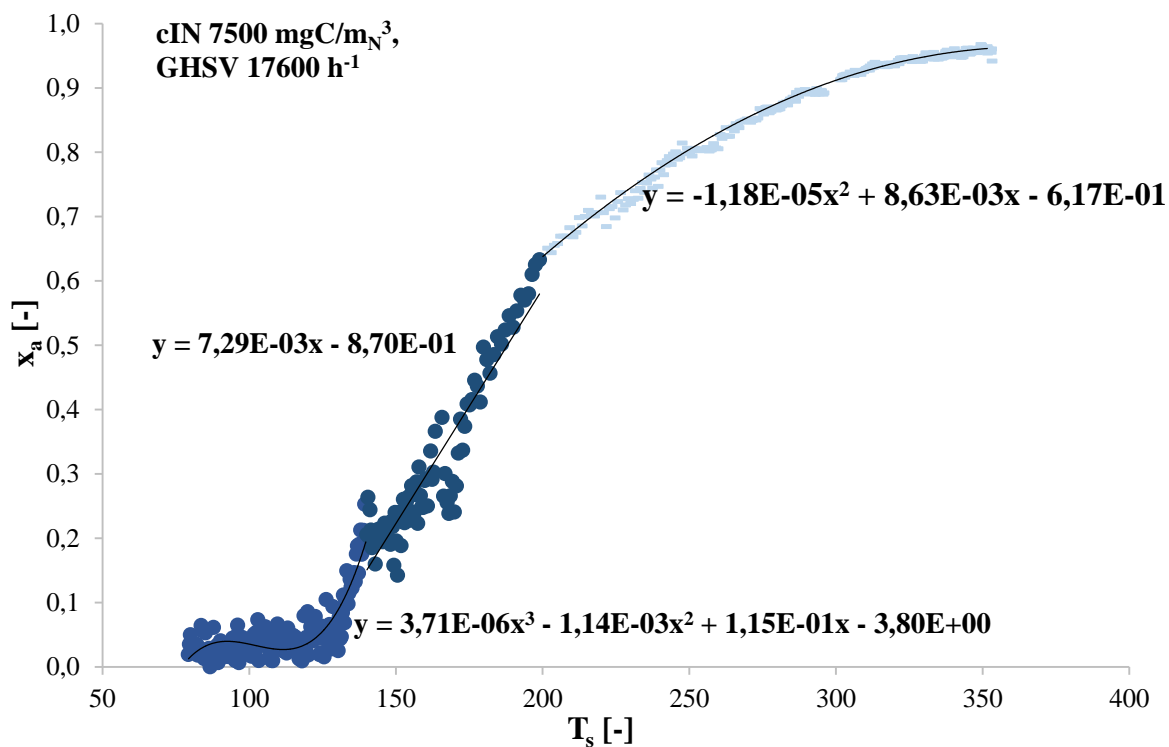
10.2.2 Výsledky a diskuze

Katalyzátor EnviCat 55068 (sypaný)

Výsledné „light-off“ křivky pro sypaný katalyzátor EnviCat 55068 jsou znázorněny na obr. 59. Následně byly tyto závislosti pro každou látku rozděleny na tři charakteristické úseky a proloženy vhodnou funkcí.



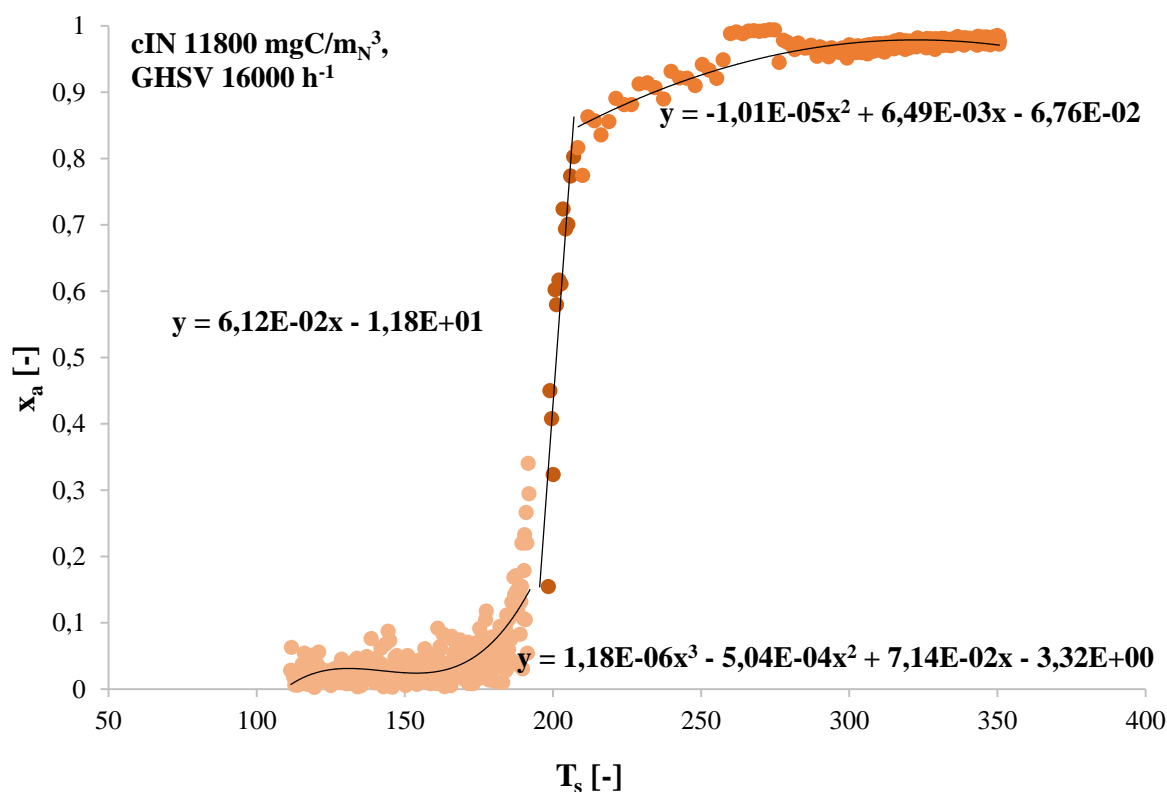
Obr. 59 „Light-off“ křivky - katalyzátor EnviCat 55068



Obr. 60 „Light-off“ křivka - etanol - katalyzátor EnviCat 55068

Tab. 54 Rovnice popisující závislost stupně konverze na střední teplotě v reaktoru - etanol - katalyzátor EnviCat 55068

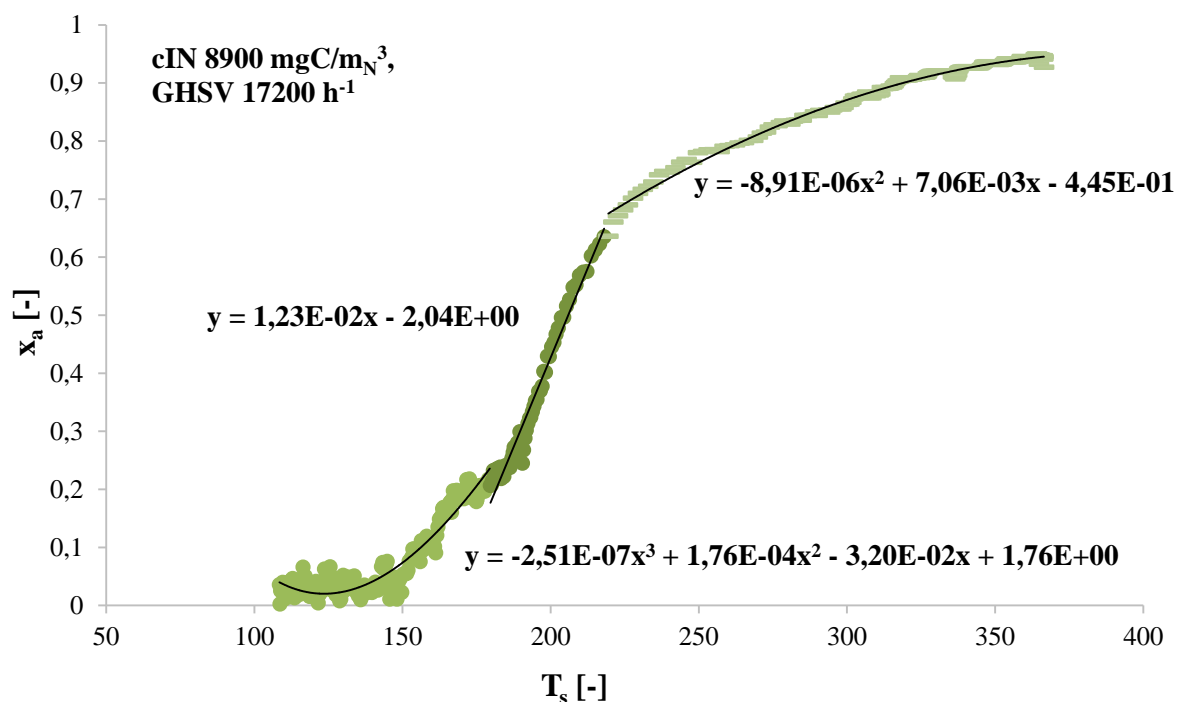
Interval [°C]	Rovnice
80 - 140	$x_a = 3,71 \cdot 10^{-6} \cdot T_S^3 - 1,14 \cdot 10^{-3} \cdot T_S^2 + 0,115 \cdot T_S - 3,80$
140 - 200	$x_a = 7,29 \cdot 10^{-3} \cdot T_S - 0,870$
200 +	$x_a = -1,18 \cdot 10^{-5} \cdot T_S^2 + 8,63 \cdot 10^{-3} \cdot T_S - 0,617$



Obr. 61 „Light-off“ křivka - toluen - katalyzátor EnviCat 55068

Tab. 55 Rovnice popisující závislost stupně konverze na střední teplotě v reaktoru - toluen - katalyzátor EnviCat 55068

Interval [°C]	Rovnice
112 - 190	$x_a = 1,18 \cdot 10^{-6} \cdot T_S^3 - 5,04 \cdot 10^{-4} \cdot T_S^2 + 7,14 \cdot 10^{-2} \cdot T_S - 3,32$
190 - 210	$x_a = 0,0612 \cdot T_S - 11,813$
210 +	$x_a = -1,01 \cdot 10^{-5} \cdot T_S^2 + 0,00649 \cdot T_S - 0,0676$



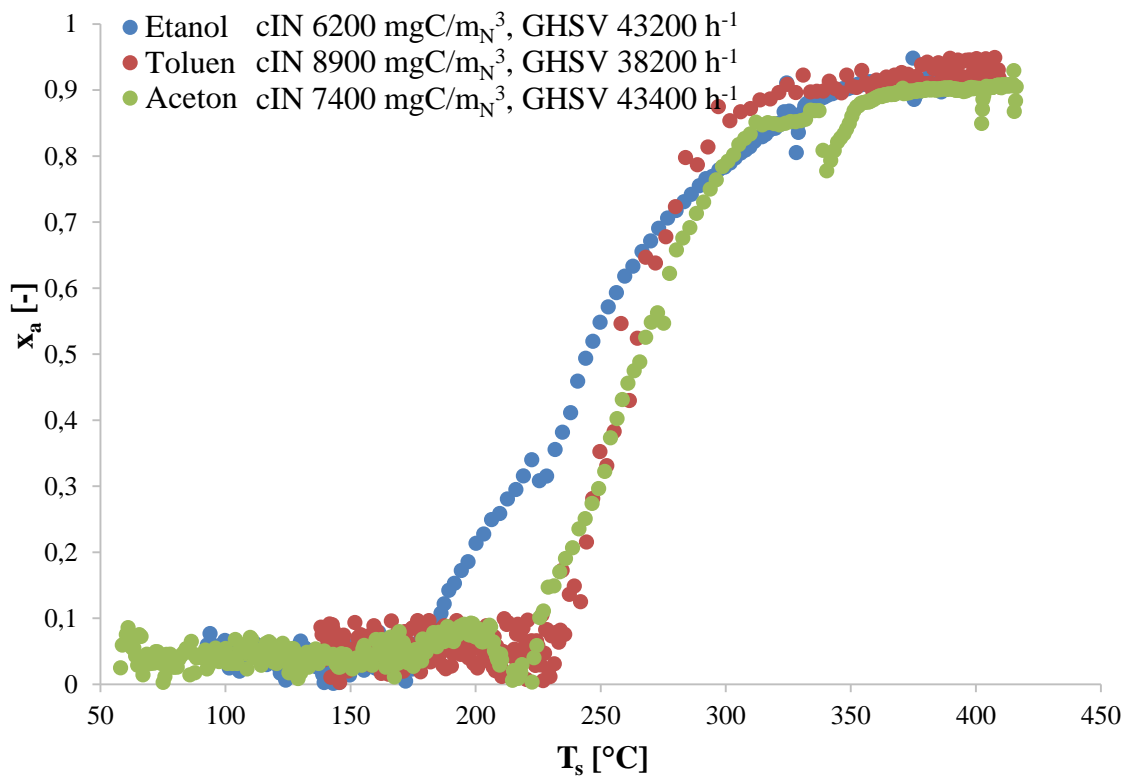
Obr. 62 „Light-off“ křivka - aceton - katalyzátor EnviCat 55068

Tab. 56 Rovnice popisující závislost stupně konverze na střední teplotě v reaktoru - aceton - katalyzátor EnviCat 55068

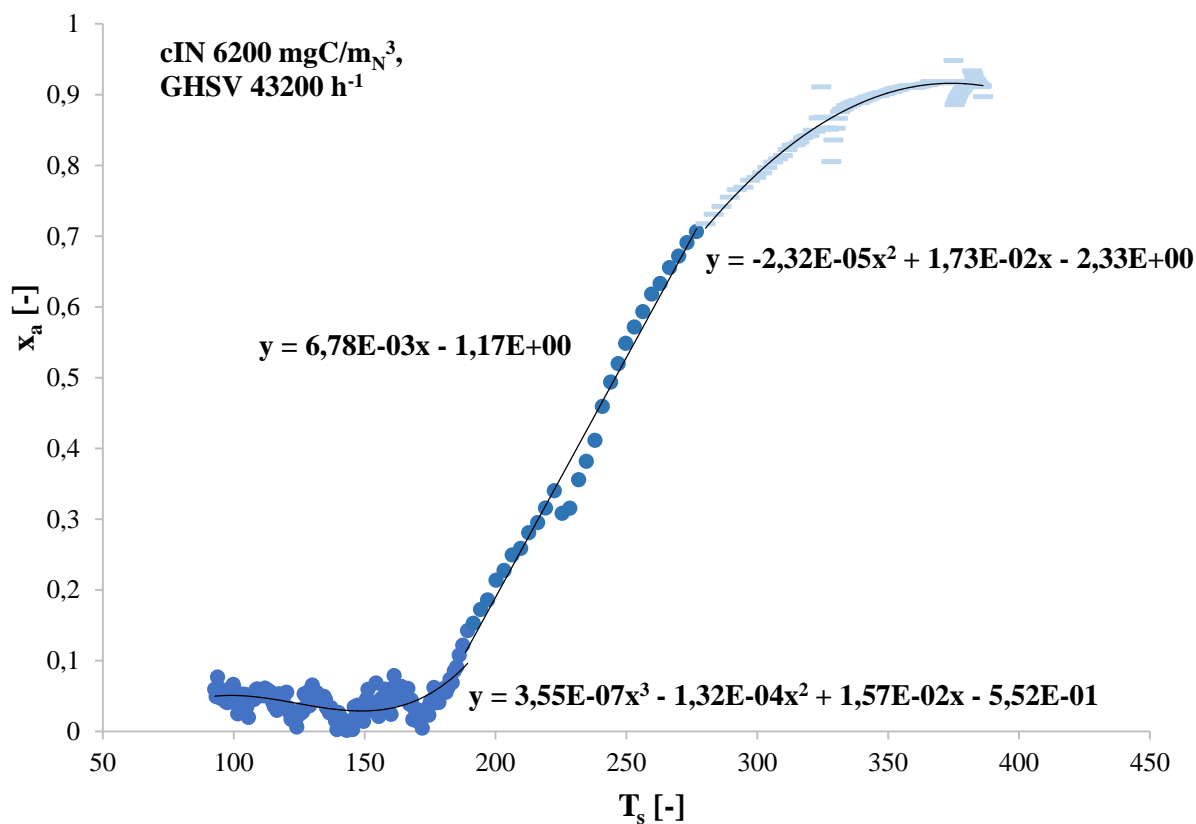
Interval [°C]	Rovnice
110 - 180	$x_a = -2,51 \cdot 10^{-7} \cdot T_s^3 + 1,76 \cdot 10^{-4} \cdot T_s^2 - 0,032 \cdot T_s + 1,7599$
180 - 220	$x_a = 0,0123 \cdot T_s - 2,0357$
220 +	$x_a = -8,91 \cdot 10^{-6} \cdot T_s^2 + 0,00706 \cdot T_s - 0,4447$

Katalyzátor Purelyst PH-304 (monolitický)

Výsledné „light-off“ křivky pro VOC a monolitický katalyzátor Purelyst PH-304 jsou znázorněny na obr. 63. Následně byly tyto závislosti pro každou látku rozděleny na tři charakteristické úseky a proloženy vhodnou funkcí. Byla proměřena „light-off“ křivka pro metan, je znázorněna na obr. 67.



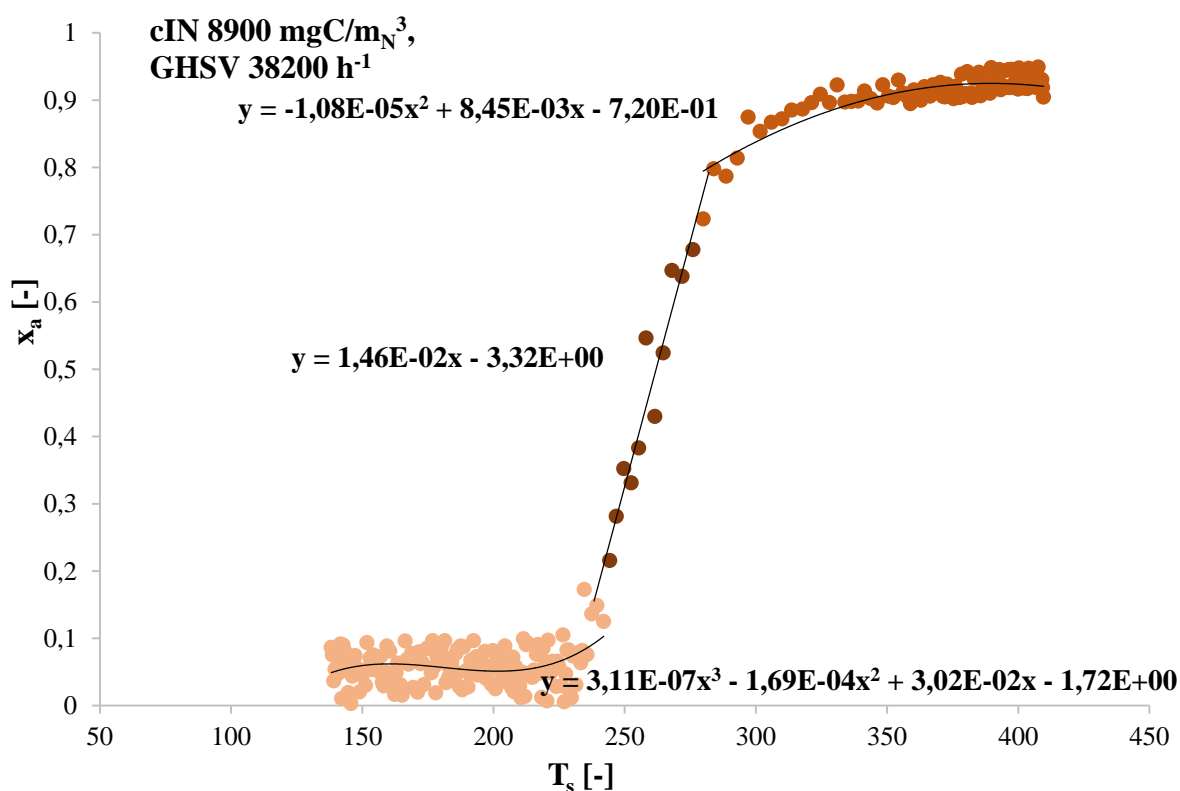
Obr. 63 „Light-off“ křivky - katalyzátor Purelyst PH-304



Obr. 64 „Light-off“ křivka - etanol - katalyzátor Purelyst PH-304

Tab. 57 Rovnice popisující závislost stupně konverze na střední teplotě v reaktoru - etanol - katalyzátor Purelyst PH-304

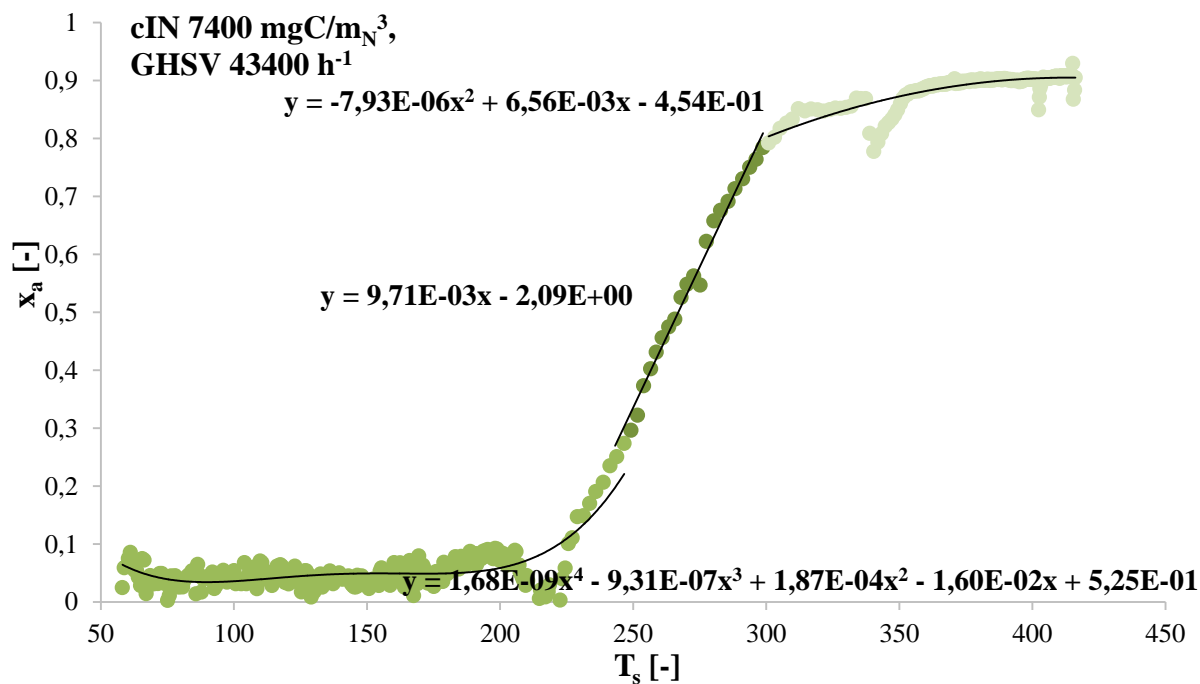
Interval [°C]	Rovnice
95 - 190	$x_a = 3,55 \cdot 10^{-7} \cdot T_s^3 - 1,32 \cdot 10^{-4} \cdot T_s^2 + 0,0157 \cdot T_s - 0,5524$
190 - 280	$x_a = 0,00678 \cdot T_s - 1,1662$
280 +	$x_a = -2,32 \cdot 10^{-5} \cdot T_s^2 + 0,0173 \cdot T_s - 2,3287$



Obr. 65 „Light-off“ křivka - toluen - katalyzátor Purelyst PH-304

Tab. 58 Rovnice popisující závislost stupně konverze na střední teplotě v reaktoru - toluen - katalyzátor Purelyst PH-304

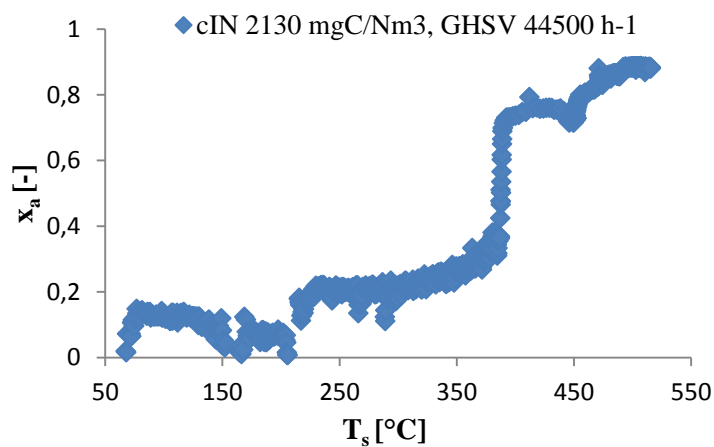
Interval [°C]	Rovnice
140 - 240	$x_a = 3,11 \cdot 10^{-7} \cdot T_s^3 - 1,69 \cdot 10^{-4} \cdot T_s^2 + 0,0302 \cdot T_s - 1,7195$
240 - 280	$x_a = 0,0146 \cdot T_s - 3,3183$
280 +	$x_a = -1,08 \cdot 10^{-5} \cdot T_s^2 + 0,00845 \cdot T_s - 0,7204$



Obr. 66 „Light-off“ křivka - aceton - katalyzátor Purelyst PH-304

Tab. 59 Rovnice popisující závislost stupně konverze na střední teplotě v reaktoru - aceton - katalyzátor Purelyst PH-304

Interval [°C]	Rovnice
60 - 245	$x_a = 1,68 \cdot 10^{-9} \cdot T_s^4 - 9,31 \cdot 10^{-7} \cdot T_s^3 + 1,87 \cdot 10^{-4} \cdot T_s^2 - 0,016 \cdot T_s - 0,5246$
245 - 300	$x_a = 0,00971 \cdot T_s - 2,0911$
300 +	$x_a = -7,93 \cdot 10^{-6} \cdot T_s^2 + 0,00656 \cdot T_s - 0,454$



Obr. 67 „Light-off“ křivka - metan - katalyzátor Purelyst PH-304

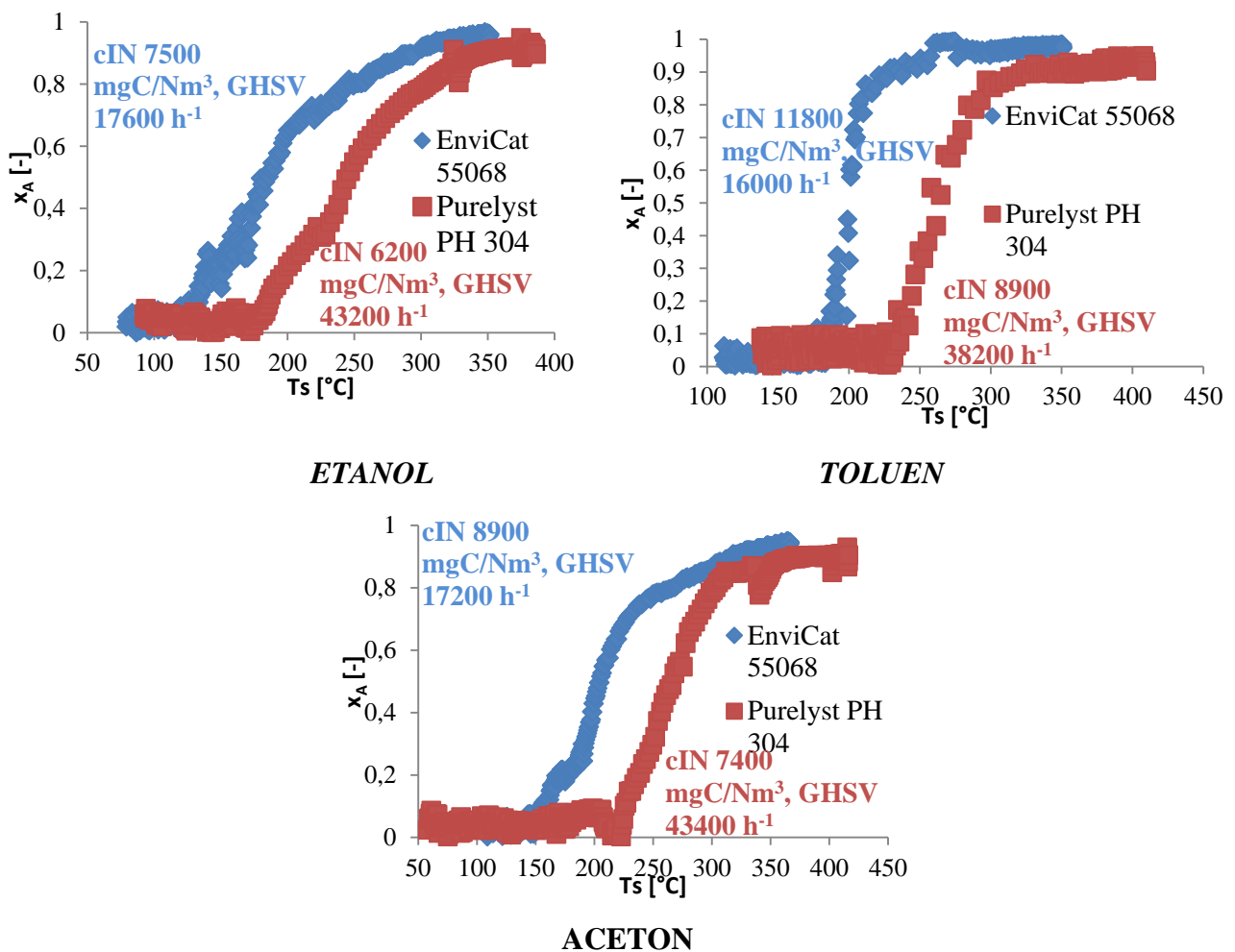
Z rovnic regresních závislostí stupně konverze na střední teplotě v reaktoru by vypočítány hodnoty teplot T50 (teplota při dosažení 50 % konverze) a T90 (teplota při dosažení 90 % konverze) pro testované katalyzátory a tyto hodnoty jsou shrnuty v tab. 60.

Tab. 60 Porovnání T50 a T90 pro katalyzátory EnviCat 55068 a Purelyst PH-304

		EnviCat 55068	Purelyst PH-304
Etanol	T50	188 °C	246 °C
	T90	294 °C	373 °C
Toluen	T50	201 °C	262 °C
	T90	235 °C	336 °C
Aceton	T50	207 °C	267 °C
	T90	319 °C	394 °C
Metan	T50	-	388 °C
	T90	-	501 °C

„Light-off“ křivky - Srovnání katalyzátorů

Na obr. 68 jsou zobrazena porovnání „light-off“ křivek pro látky etanol, toluen a aceton na testovaných katalyzátorech EnviCat 55068 a Purelyst PH-304.



Obr. 68 „Light-off“ křivky - srovnání katalyzátorů

10.2.3 Závěr z měření „light-off“ křivek

- Z naměřených dat byly sestaveny rovnice popisující „light-off“ křivky.
- Pomocí těchto rovnic byly získány teploty T50 a T90 reprezentující aktivitu katalyzátoru.
- Stejněho stupně konverze dosáhneme s monolitickým katalyzátorem Purelyst PH-304 za vyšší teploty lože než se sypaným EnviCat 55068.
- Pro konverzi 90 %, jsou rozdíly teplot pro tyto katalyzátory 79 °C pro etanol, 101 °C pro toluen a 75 °C pro aceton.
- Tyto hodnoty reprezentují potenciál úspory tepla použitím různých katalyzátorů.
- Je třeba ovšem zdůraznit, že prostorové rychlosti pro monolitický katalyzátor jsou 2-3 krát vyšší než pro sypaný katalyzátor a monolitický katalyzátor vykazuje nižší tlakovou ztrátu.
- Je možné pozorovat podobnost tvarů křivek pro stejné látky, ale rozdílné použité katalyzátory.
- Teploty T50 vzrůstají pro látky v pořadí etanol < toluen < aceton < metan a teploty T90 v pořadí toluen < etanol < aceton < metan. Toluén vykazuje strmý nárůst v lineární části "light-off" křivek. Metan následovaný acetonem byl podle měření nejobtížněji oxidovatelný ze sledovaných látek.
- V rámci budoucích prací se plánuje proměření light-off křivek dalších, zejména monolitických katalyzátorů, aby bylo možné porovnat jejich katalytickou aktivitu na běžně používaných rozpouštědlech reprezentující různé skupiny chemických látek za zvolených podmínek blízkých se podmínkám v průmyslových provozech.

11 ZÁSADY PRO NAVRHOVÁNÍ ZAŘÍZENÍ PRO ODSTRAŇOVÁNÍ VOC A CO V PRŮMYSLU

Z důvodu zaměření práce na katalytickou oxidaci tato kapitola pojednává o přístupu k návrhu technologického zařízení využívajících metodu katalytické oxidace. Dle získaných teoretických vědomostí a praktických zkušeností je možné shrnout zásady pro návrh zařízení pro odstraňování do následujících bodů:

- Úroveň on-line měření a dostupných informací o složení a průtoku odplynů bývá obvykle v provozech minimální, nebo značně omezená. Proto prvním bodem při návrhu nové technologie katalytické oxidace by mělo být důkladné změření koncentrací VOC a průtoku plynu ve všech variantech výroby a používaných výrobních postupech a surovinách. Vstupní data pro návrh zařízení pro odstraňování VOC a CO v průmyslu jsou tedy zejména koncentrace polutantů a průtok zpracovávaného odplynu.
- Po vykonání technického měření je nutno předložené data zpracovat a vytvořit materiálové energetické a ekonomické bilance. Pro návrh nového zařízení je směrodatná maximální dosažená koncentrace VOC v odplynech. Tato hodnota se stává návrhovou hodnotou, protože reaktor musí zvládnout veškeré výkyvy technologie a s nimi spojené koncentrační píky tak, aby byly plněny emisní limity.
- Podle zjištěné koncentrace a průtoku je možné uvažovat o vhodné technologii pro odstranění VOC a CO. Pokud je technologie vsádková a dochází k velkým výkyvům koncentrace polutantů, nebo výkyvům průtoku plynu, je velká pravděpodobnost, že využití katalytické oxidace nebude ekonomicky přijatelné.
- Pokud by měl být katalytický reaktor nerovnoměrně zatížen, např. vzhledem k vsádkovému provozu výrobní technologie, je nutné v konstrukčním řešení navrhnout chlazení reaktoru, aby se zabránilo poškození katalyzátoru v případě rázových zvýšení koncentrací VOC.
- Dalším bodem by mělo být oslovení dodavatele komerčních katalyzátorů, kterým již je možné vyspecifikovat průtok a koncentraci VOC v odplynu. Podle podmínek dodavatel navrhne vhodný katalyzátor, GHSV, garanční podmínky, cenu katalyzátoru a vyspecifikuje vlastnosti katalyzátoru formou datasheetu. GHSV se pro katalyzátory pohybuje v dost širokém rozsahu (10^3 - 10^5 h⁻¹). V práci používané sypané katalyzátory měli GHSV = 10^4 h⁻¹ a monolitické katalyzátory ve výše položeném a širším rozsahu $2 \cdot 10^4$ - $5 \cdot 10^4$ h⁻¹. Návrhovou prostorovou rychlost je vhodné ověřit a potvrdit zátěžovým testem na poloprovozní jednotce.
- Pro výpočet potřebného množství katalyzátoru a funkčního objemu reaktoru je nutno vycházet z návrhové prostorové rychlosti (obvykle je zadána dodavatelem katalyzátoru) pro daný katalyzátor a průtoku zpracovávaného odplynu. Požadovaná úroveň odstranění VOC je daná legislativním limitem a maximální zatížení reaktoru vyplývá z provedeného technického měření nebo on-line měření.
- Abychom nebyly jednostranně vázání na sdělení dodavatele katalyzátoru ohledem volby technologických podmínek pro vedení katalytického procesu, je vhodné podpořit "basic design" katalytického reaktoru matematickým kinetickým modelem reaktoru zejména pro výpočet konverze VOC a teplotního profilu v katalytickém loži. V práci předložený

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

model je vhodné použít pro reaktory větších rozměrů (poloprovozní a plně provozní aplikace). V každé konkrétní aplikaci figurují ale jiné VOC, které je potřeba odstranit. Model musí být proto doplněn o stechiometrické rovnice oxidace, rychlostní rovnice apod. pro VOC figurující v konkrétní aplikaci.

- Volba typu a složitost modelu záleží na jeho navrhovateli, nicméně výsledky modelu (zejména výsledná konverze a výstupná teplota z reaktoru) by měli s dostatečnou přesností kopírovat výsledky dosažitelné v poloprovozním nebo plněprovozním měřítku.
- Typově se jedná o kontinuální reaktor. Z hlediska charakteru toku se obvykle používá idealizovaný stav - reaktor s pístovým tokem, případně je možné korigovat na neidealitu toku plynu. Z hlediska výměny tepla se dle výsledků práce doporučuje použít model pro neizotermní reaktor, kde teplota vzrůstá vlivem oxidačních reakcí a klesá vlivem tepelných ztrát. Vzhledem k výsledkům v práci předloženého modelu a jejich porovnáním s experimentálně získanými hodnotami na navržené jednotce poloprovozního měřítka bylo zjištěno, že použitím pouze adiabatického modelu reaktoru bez korekce na tepelné ztráty reaktoru by docházelo k nepřijatelnému nadhodnocení výstupní teploty a konverze polutantů.
- Rychlostní rovnice oxidačních reakcí lze volit v různém tvaru. Neexistuje konsenzus, který tvar rychlostních rovnic je nejvhodnější použít. Nejčastěji používané jsou mocninový tvar ("Power law"), tvary LHHW kinetiky, tvary dle Mars–van Krevelen nebo Eley–Rideal [88]. V práci byl zvolen mocninový tvar rychlostních rovnic. Pokud není dostupné měření řádů reakce na vhodném reaktoru laboratorního měřítka, tak se podle odborné literatury volí obvykle 1. řád vzhledem k VOC [35],[68],[69] a 0. vzhledem ke kyslíku [69],[88] pro katalyzátory se vzácnými kovy, protože to odpovídá naměřeným výsledkům pouze s malými odchylkami [69].
- Technologie katalytické oxidace skýtá různá rizika spojená zejména s možností vratného, nebo nevratného poškození katalyzátoru. Pro minimalizaci rizika se vždy doporučuje navrhovanou technologii ověřit v poloprovozním měřítku, před plně provozním nasazením. Účinnost katalyzátoru může být snížena v průběhu času různými vlivy. Může docházet k zanášení katalyzátoru pevnými částicemi nebo polymerací složek odplynu v reaktoru. Jako částečnou ochranu katalyzátoru se doporučuje navrhnout umístění inertní vrstvy před vrstvou katalyzátoru.
- Na provedených případových studiích bylo možno posuzovat vliv technologických podmínek vedení katalytického reaktoru, kde bylo lože rozděleno na dvě části s přivedením chladícího vzduchu mezi tyto lože. Bylo zjištěno, že zvyšování dávkování tlakového vzduchu mezi katalytické lože nepřispívá k lepší oxidaci VOC, z důvodu naředění VOC a redukci teploty odpadního proudu. Bylo zjištěno, že zvýšení koncentrace kyslíku nad 2,1 % obj. v suchém plynu (1,5 % obj. ve vlhkém plynu) ve směsi vede k redukci konverze VOC a je z hlediska konverze VOC nežádoucí. Bylo potvrzeno, že pro oxidační reakce VOC je důležitějším pozitivním faktorem teplota odpadního proudu než vyšší nadbytek kyslíku ve směsi. Naopak zvyšování nadstechiometrického nadbytku kyslíku vedlo k zvyšování konverze CO až do optima při koncentraci 3,1 % obj. (suchý plyn). Podle výsledků je tedy vhodné vést katalytický proces při koncentraci kyslíku na

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

výstupu 2,1 % obj. v suchém plynu (1,5 % obj. ve vlhkém plynu) pro optimální odstranění VOC.

- Pokud jsou v odplynu přítomny katalytické jedy, může docházet k nevratnému snížení aktivity katalyzátoru. Důsledkem zvýšení teploty nad hranici životnosti katalyzátoru, také dochází k jeho poškození. Navrhovatel technologie, by měl mít dobrou představu o tepelných poměrech v profilu reaktoru. Vhodným nástrojem je vypracování matematického modelu k simulačním výpočtům. Pokud by hrozilo přehřátí katalyzátoru, lze tohle řešit rozdělením katalytického lože a zavedením chlazení, mezi tyto lože.
- Technologie by měla být ověřena v dostatečně dlouhém horizontu dlouhodobým testem a následným vypracováním studie proveditelnosti spolu s vyčíslením provozních a investičních nákladů a dobu návratnosti investice.
- Pro plně-provozní aplikaci je nutno počítat po dobu najíždění s dodávkou paliva pro redukcí emisí po dobu nutnou k nahřátí katalyzátoru. Je důležité zabránit kontaktu zpracovávaného odplynu s katalyzátorem po dobu nahřívání katalyzátoru na startovací teplotu. V návrhu projektu plně-provozní jednotky musí být počítáno s ohřevem katalyzátoru na startovací teplotu jiným médiem, než zpracovávaným odplynem.
- Startovací teplota katalyzátoru závisí kromě složení katalyzátoru a provozních podmínek na charakteru odstraňovaných VOC a jejich koncentraci v odplynu. Pro určení startovací teploty pro komplexní směsi VOC může mimo kinetický model sloužit i proměření "light off" křivek pro průtok a podmínky dané aplikace. Light-off křivky pro látky reprezentující různou skupinu chemických látek: etanol (alkohol), aceton (keton), toluen (aromatický uhlovodík) a metan (alkan) na monolitickém a sypaném komerčně dostupném katalyzátoru byly v rámci práce provedeny. Startovací teplota může být poskytnuta také dodavatelem katalyzátoru, který garantuje dodržení emisních limitů za zadaných podmínek.
- Spotřeba přídavného paliva závisí na konkrétní aplikaci. Někdy je možné dosáhnout autotermního režimu, ale tento případ bude spíš výjimečný. Při nízké koncentraci VOC je potřebné dodávat přídavné palivo, v případě vysoké koncentrace VOC směs naopak chladit. Pokud je to možné, je výhodné využít jiného média na ohřev zpracovávaného odplynu na startovací teplotu, ale je nutno brát ohled na výbušnost směsi a bezpečnost provozu. Minimalizaci spotřeby přídavného paliva je možné dosáhnout účinnou rekuperací tepla mezi produkty a vstupním plynem, tj. zařazením rekuperačního výměníku tepla.
- Jako demonstrace jak postupovat při návrhu technologie odstraňování VOC jsou uvedeny dva případy návrhů modernizace technologických jednotek pro zpracování odplynů z chemické výroby.

12 ZÁVĚR A BUDOUCÍ PRÁCE

Předkládaná dizertační práce je zaměřená na zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací.

V úvodu dizertační práce jsou stručně uvedeny aktuálně platné legislativní podmínky ochrany ovzduší zejména ve vztahu k emisím VOC a CO, protože roku 2012 byly v ČR přijaty nové zákony spolu se souborem podzákonných právních norem určených k řešení otázky ochrany ovzduší. Dále je zde shrnut kompilát specifických limitů VOC a CO pro různé aplikace platných v ČR.

Další kapitola je věnovaná samotnému procesu katalytické oxidace, jsou zmíněny výhody použití katalytické oxidace jako modernější metody v porovnání s použitím termické oxidace. V současné době existuje trend nahrazovat spalovny využívající termickou oxidaci technologií s katalytickou oxidací z důvodu nižších provozních nákladů. Základním prvkem technologie katalytické oxidace jsou samotné katalyzátory. Pro přehlednost byla kapitola rozdělena na nosiče katalyzátorů, jejich aktivní složky, sypané a monolitické/voštinové katalyzátory.

Součástí dalších prací bylo vytvoření modelu kinetiky oxidačních reakcí a jeho aplikace pro vyhodnocování experimentálních dat, resp., pro predikci očekávaných výsledků. Je popsán kinetický model reaktoru pro katalytickou oxidaci VOC a uveden základní matematický popis pro bilanci reaktorového uzlu, vyjádření reakční rychlosti a určování fyzikálně-chemických vlastností plynu. Pro model je uvažován katalytický reaktor jako kontinuální, neizotermický, s adiabatickým ohřevem vlivem oxidačních reakcí, s pístovým tokem plynu a s uvažováním korekce na tepelné ztráty do okolí. Model byl vytvořen v prostředí programu Matlab.

Následující část práce je věnována návrhu prototypu poloprovodní jednotky katalytické oxidace, určené pro testování monolitických i sypaných katalyzátorů, která byla kompletně navrhována a postavena a proto může být plně popsána. Pro dimenzování samotného reaktoru, potrubí a periférií bylo nutno určit okrajové podmínky provozu, které vyplynuly z provedených materiálových a energetických bilancí procesu hluboké oxidace v programu ChemCAD pro různé počty monolitů a objemu sypaného katalyzátoru a pro další použití jednotky.

Jedno z hlavních využití technologie katalytické oxidace je její využití jako environmentálního sekundárního opatření pro čištění odplynů a spalín pro chemický průmysl, i proto další kapitola obsahuje případové studie využití katalytické oxidace pro čištění odplynů z výroby kyseliny akrylové, jejich esterů a akrylátů společnosti Momentive Speciality Chemicals v Sokolově a odplynů z výroby produktů na bázi butadien-styrenu a styren-akrylátu v závodě Leuna, Německo. Na poloprovodním reaktoru katalytické oxidace postavené v Sokolově bylo získáno mnoho cenných experimentálních dat – průběhy najíždění reaktoru, dlouhodobý test stability technologie a katalyzátoru, zátěžový test, optimalizace provozních nastavení a stavů – vliv nastavení koncentrace kyslíku, průtoku apod., které je možno využít pro optimální nastavení provozu eventuální plněprovozní jednotky v tomto závodě a sloužili i pro ověření teoretických předpokladů pro návrh pilotní jednotky na testování katalyzátorů v prostorech NETME Centra.

Podkladem ekonomického zhodnocení provozního použití katalytické oxidace pro čištění odpadních plynů v porovnání s klasickým spalováním odpadních plynů bylo provedeno přímo na dvou konkrétních případech z průmyslu. Úspora provozních nákladů, návratnost investic a použitelnost katalytické oxidace se může dost výrazně lišit podle konkrétních podmínek a vlastnostech zpracovávaného odplynu. Proto pro zvážení investice do nové technologie je nutno nejprve specifikovat zpracovávané technologické proudy, vytvořit materiálovou a energetickou bilanci a podle vyčíslených provozních a investičních nákladů nového řešení zvážit, zda je pro investora přínosné a vhodné do nového řešení investovat.

Další práce spočívaly v ověření provozních nastavení postavené experimentální jednotky katalytické oxidace v prostorech NETME Centra, testech na objednaných monolitických katalyzátorech různých typů a získání experimentálních dat katalytickým spalováním vybraných VOC reprezentujících různé skupiny VOC. Získané experimentální data sloužila i jako vstupní data pro kinetický model reaktoru. Výsledky matematického modelu pro katalytické spalování zpočátku nebyla v dobré shodě s experimentálně získanými hodnotami, výstupní teplota a konverze VOC dle modelu byly nadhodnocené. Toto zjištění vedlo k nutnosti úpravy modelu reaktoru z adiabatického na neizotermní s uvažováním tepelných ztrát do okolí. Po této úpravě již bylo dosaženo dobré shody výstupních dat modelu s experimentálně získanými hodnotami na postavené jednotce.

Součástí dalších prací je získání kinetických dat pro katalyzátor EnviCat® 55068 na vhodném reaktoru "laboratorního" měřítka a využití těchto dat k další validaci navrženého matematického modelu.

Byly proměřeny „light-off“ křivky pro látky reprezentující různou skupinu chemických látek: etanol (alkohol), aceton (keton) a toluen (aromatický uhlovodík) a metan (alkan) pro katalyzátory EnviCat® 55068 (sypaný) a Purelyst PH-304 (monolitický), které velmi dobře popisují katalytickou aktivitu katalyzátorů.

Dle získaných praktických zkušeností a teoretických poznatků byly vypracovány zásady pro navrhování zařízení pro odstraňování VOC a CO v průmyslu.

V současné době jsou proměřovány na realizované poloprovozní jednotce další „light-off“ křivky pro monolitické katalyzátory s aktivními složkami (Pt, Pd, Au) vyobrazené na obr. 58. Získané výsledky budou sloužit pro porovnání účinnosti komerčně dostupných katalyzátorů různých výrobců a pro další plánované publikování.

13 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Trend emisí CO v EU27 v letech 1990 až 2011 [8].....	12
Obr. 2 Trend emisí NMVOC v EU28 v letech 1994 až 2011 [10].....	13
Obr. 3 Schematické znázornění regenerativní spalovací komory a komory využívající rekuperaci [23].....	25
Obr. 4 Schematické znázornění otevřeného systému biofiltrace [23].....	27
Obr. 5 Membránový separátor plynů a par v provedení se svazkem dutých vláken	30
Obr. 6 Základní procesní uspořádání pro termickou a katalytickou oxidaci	33
Obr. 7 Mechanismus transportu hmoty pro pelety katalyzátoru [39]	34
Obr. 8 Keramické monolity [3],[30].....	37
Obr. 9 Kovové monolity [30]	38
Obr. 10 Příklady struktury kovových monolitů zvyšující turbulenci proudění plynu [3]	38
Obr. 11 Neidealita toku v reaktorech [50]	41
Obr. 12 Metodika zjišťování neidealit toku v reaktorech - RTD [50]	42
Obr. 13 Obecné vyjádření pro materiálovou bilanci reaktoru za ustáleného stavu s probíhající chemickou reakcí pro složku a	42
Obr. 14 Materiálová bilance pro průtočný trubkový reaktor, ve kterém nedochází k akumulaci bilancované složky a	43
Obr. 15 Graf závislosti parametru n a modifikovaného třecího koeficientu f_m na Re_m [61].....	52
Obr. 16 Zjednodušené zobrazení algoritmu vytvořeného modelu	53
Obr. 17 Průběh konverze a reakční rychlosti VOC v katalytickém loži – model	57
Obr. 18 Průběh koncentrací složek plynu, teploty a tlaku – model.....	58
Obr. 19 Průběh vlastností plynu a teplotních ztrát – model	59
Obr. 20 Předpokládané využití poloprovozní jednotky katalytické oxidace pro různé potencionální subjekty.....	61
Obr. 21 Technologické schéma PS1 se spalovací komorou a injektorovým hořákem pro vytváření plynu určeného k čištění.....	65
Obr. 22 Technologické schéma provozního souboru PS2 pro vytvoření umělého znečištění plynu určeného k zneškodnění	66
Obr. 23 Technologické schéma provozního souboru PS3 pro katalytický reaktor, odvod a chlazení spalin	67
Obr. 24 Multifunkční experimentální jednotka (reaktor) – a) boční pohled, b) řez [A14].....	72
Obr. 25 Díly těla reaktoru 7 a) pohled shora, b) řez [A14]	73
Obr. 26 Vestavby a) pohled shora, b) pohled z boku [A14].....	73
Obr. 27 Přechodové díly a) vrchní pohled shora, b) spodní pohled zespodu [A14]	74
Obr. 28 Průřez reaktorem (vlevo) a vizualizace reaktoru (vpravo) [A2].....	74
Obr. 29 Vizualizace díla těla reaktoru, vestavby a ejektoru.....	75
Obr. 30 Spalovací komora 2F-630 a další zařízení spalovny 2U-600	76
Obr. 31 Technologické schéma současné spalovny 2U-600, Sokolov [A5].....	77
Obr. 32 Návrh uspořádání plně provozní jednotky katalytické oxidace Sokolov	78
Obr. 33 Závislost konverze propanu a dalších VOC na teplotě v katalytickém loži [89]	79
Obr. 34 Vizualizace (vlevo), skutečné provedení poloprovozní jednotky katalytické oxidace Sokolov, katalyzátor a inertní materiál (vpravo).....	80
Obr. 35 Schéma MaR a odběrových míst – poloprovozní jednotka katal. oxidace Sokolov [A9]	81
Obr. 36 Průřez katalytickým reaktorem a jeho rozměry – poloprovozní jednotka katalytické oxidace Sokolov [A3]....	81
Obr. 37 Najížděcí křivka pro VOC (najíždění reaktoru s nepředehřátým ložem).....	82
Obr. 38 Najížděcí křivka pro CO (najíždění reaktoru s nepředehřátým ložem)	83
Obr. 39 Najížděcí křivka pro CO ₂ a O ₂ na výstupu (najíždění reaktoru s nepředehřátým ložem)	83
Obr. 40 Najížděcí křivka pro CO ₂ a O ₂ na vstupu (najíždění reaktoru s nepředehřátým ložem).....	84
Obr. 41 Průběhy hodnot vstupní a výstupní teploty plynu na poloprovozní jednotce (vlevo), průběhy hodnot vstupního tlaku a tlakové difference na katal. loži (vpravo) - zátěžový test [A3]	85
Obr. 42 Průběh průtoku plynu reaktorem - zátěžový test [A3]	86
Obr. 43 Průběh hodnot koncentrací VOC a CO na výstupu z katalytického reaktoru (vlevo) a Závislost účinnosti zneškodňování polutantů na přetížení reaktoru (vpravo) - zátěžový test [A3].....	88
Obr. 44 Závislosti konverzí VOC a CO na průtoku zpracovávaného odplynů [A23].....	89
Obr. 45 Závislosti konverzí VOC a CO na koncentraci kyslíku na výstupu (v suchém plynu) [A23]	90
Obr. 46 Závislost teploty na vstupu a výstupu z poloprovozního reaktoru katalytické oxidace na čase – dlouhodobý test [A9].....	91

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

Obr. 47 Závislost tlaku na vstupu do poloprovozního reaktoru a tlakové difference lože poloprovozního reaktoru katalytické oxidace na čase – dlouhodobý test [A9].....	92
Obr. 48 Průběh průtoku chladícího tlakového vzduchu – dlouhodobý test [A9].....	92
Obr. 49 Průběh průtoku plynu reaktorem – dlouhodobý test [A9]	93
Obr. 50 Fotografie katalyzátoru (vlevo) a inertního materiálu (vpravo) po dlouhodobém testu [A9].....	95
Obr. 51 Technologické schéma spalovny F90500 s umístěním odběrových míst [A29]	99
Obr. 52 Průběh koncentrace VOC v odpadním plynu 90 100 - ukázka [A29].....	100
Obr. 53 Simulační schéma technologie katalytické oxidace pro maximální zatížení (ChemCAD) [A29]	102
Obr. 54 Simulační schéma současné spalovací komory F90500 pro maximální zatížení (ChemCAD) [A10]	104
Obr. 55 Peněžní tok a kumulativní tok investice [A10]	107
Obr. 56 Komerční monolitické a sypané katalyzátory určené k testování – sledování průběhu oxidačních reakcí	108
Obr. 57 Etanol - Závislost $\ln k_T$ na $1/T_s$ (izotermický režim) - katalyzátor EnviCat 55068	109
Obr. 58 Komerční monolitické a sypané katalyzátory vybrané k testování – měření „light-off“ křivek.....	111
Obr. 59 „Light-off“ křivky - katalyzátor EnviCat 55068.....	113
Obr. 60 „Light-off“ křivka - etanol - katalyzátor EnviCat 55068	113
Obr. 61 „Light-off“ křivka - toluen - katalyzátor EnviCat 55068	114
Obr. 62 „Light-off“ křivka - aceton - katalyzátor EnviCat 55068	115
Obr. 63 „Light-off“ křivky - katalyzátor Purelyst PH-304	116
Obr. 64 „Light-off“ křivka - etanol - katalyzátor Purelyst PH-304.....	116
Obr. 65 „Light-off“ křivka - toluen - katalyzátor Purelyst PH-304.....	117
Obr. 66 „Light-off“ křivka - aceton - katalyzátor Purelyst PH-304.....	118
Obr. 67 „Light-off“ křivka - metan - katalyzátor Purelyst PH-304	118
Obr. 68 „Light-off“ křivky - srovnání katalyzátorů	119

14 SEZNAM TABULEK

Tab. 1	Specifické emisní limity pro spalovny odpadu zjišťované primárně kontinuálním měřením [11]	16
Tab. 2	Specifické emisní limity pro cementářské pece tepelně zpracovávající odpad společně s palivem [11]	16
Tab. 3	Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – polygrafie [11]	16
Tab. 4	Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – polygrafie pokračování [11]	17
Tab. 5	Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – odmašťování a čištění povrchů [11]	17
Tab. 6	Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – chemické čištění a aplikace nátěrových hmot [11]	18
Tab. 7	Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – nanášení plastů a nátěry [11]	19
Tab. 8	Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – automobilní nátěry [11]	19
Tab. 9	Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – další [11]	20
Tab. 10	Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – výroba kompozitů [11]	20
Tab. 11	Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – další [11]	21
Tab. 12	Specifické emisní limity stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel – extrakce a rafinace olejů a tuků [11]	22
Tab. 13	Faktory K_1 pro výpočet emisních stropů pro stacionární zdroje, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel [11]	23
Tab. 14	Specifické emisní limity VOC a CO pro ostatní stacionární zdroje [11]	23
Tab. 15	Dostupné techniky pro likvidaci VOC z průmyslových odplynů	24
Tab. 16	Teplotní závislost přechodů krystalických struktur hydrátů aluminu [3]	35
Tab. 17	Kinetická data pro model získané z literatury	56
Tab. 18	Experimentálně získaná data použita jako vstupní data pro model	56
Tab. 19	Porovnání výstupních parametrů – model vs experiment	59
Tab. 20	Relativní odchylky výstupních parametrů – model vs experiment	60
Tab. 21	Významní potenciální uživatelé poloprovozní jednotky odstraňování polutantů v ČR	62
Tab. 22	Významní potenciální uživatelé poloprovozní jednotky odstraňování polutantů v zahraničí	62
Tab. 23	Výrobci katalyzátorů v ČR	63
Tab. 24	Výrobci katalyzátorů v zahraničí	63
Tab. 25	Výsledky návrhového výpočtu průtoku spalin	68
Tab. 26	Bilanční specifikace pro různý počet monolitů	70
Tab. 27	Bilanční specifikace pro sypaný katalyzátor a výrobu spalin pro jednotku INTEQ II	70
Tab. 28	Okrajové provozní podmínky jednotky	71
Tab. 29	Složení odplynu PVG (vlhký plyn) [A5]	77
Tab. 30	Složení odplynu VG (vlhký plyn) [A5]	78
Tab. 31	Parametry katalyzátoru EnviCat [®] VOC-5565 [91]	79
Tab. 32	Měřicí prvky na poloprovozní jednotce katalytického reaktoru [A9]	80
Tab. 33	Souhrnný přehled hodnot koncentrací složek plynu na vstupu do katalytického reaktoru - zátěžový test [A3]	86
Tab. 34	Souhrnný přehled hodnot koncentrací složek plynu na výstupu do katalytického reaktoru - zátěžový test [A3]	86
Tab. 35	Souhrnný přehled hodnot koncentrací složek plynu na výstupu do katalytického reaktoru, pokračování - zátěžový test [A3]	87
Tab. 36	Souhrnný přehled vybraných sledovaných provozních parametrů a účinnostmi zneškodňování VOC a CO - zátěžový test [A3]	87
Tab. 37	Souhrnný přehled vybraných sledovaných provozních parametrů - dlouhodobý test [A9]	93
Tab. 38	Souhrn přepočtených koncentrací VOC a CO na normální podmínky, vlhký plyn a 11 % obj. O ₂ a z nich určena účinnost technologie - dlouhodobý test [A9]	94
Tab. 39	Rozpis investičních nákladů na novou technologii s katalytickým reaktorem [A9]	96

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

Tab. 40	Roční provozní náklady současné spalovací komory 2F-630 [A9].....	97
Tab. 41	Roční provozní náklady technologie s katalytickým reaktorem 2R-601 (teplota nastartování oxidační reakce 300°C) [A9].....	97
Tab. 42	Přehled fází výroby [A29].....	100
Tab. 43	Průtok a koncentrace látek v odpadním plynu 90100 [A29].....	100
Tab. 44	Souhrnné informace směsného proudu (90100 a 90200) pro obě výrobní řady [A29].....	101
Tab. 45	Specifikace proudů pro návrh zařízení katalytické oxidace pro minimální a maximální koncentrace VOC [A29].....	103
Tab. 46	Bilanční informace jsou pro současnou spalovací komoru (F90500) [A10].....	105
Tab. 47	Provozní náklady pro současnou spalovací komoru (F90500) [A10].....	105
Tab. 48	Provozní náklady nové technologie s katalytickým reaktorem (R90500 a F90500, startovací teplota oxidačních reakcí 320 °C) [A10].....	106
Tab. 49	Investiční náklady nové technologie s katalytickým reaktorem (R90500 a F90500) [A10].....	106
Tab. 50	Parametry ekonomického zhodnocení navrhované technologie katalytické oxidace [A10].....	107
Tab. 51	Etanol - Výsledky měření různých režimů - katalyzátor EnviCat 55068.....	110
Tab. 52	Porovnání kinetických parametrů pro testované sypané katalyzátory.....	110
Tab. 53	Parametry katalyzátoru Purelyst PH-304.....	111
Tab. 54	Rovnice popisující závislost stupně konverze na střední teplotě v reaktoru - etanol - katalyzátor EnviCat 55068.....	114
Tab. 55	Rovnice popisující závislost stupně konverze na střední teplotě v reaktoru - toluen - katalyzátor EnviCat 55068.....	114
Tab. 56	Rovnice popisující závislost stupně konverze na střední teplotě v reaktoru - aceton - katalyzátor EnviCat 55068.....	115
Tab. 57	Rovnice popisující závislost stupně konverze na střední teplotě v reaktoru - etanol - katalyzátor Purelyst PH-304.....	117
Tab. 58	Rovnice popisující závislost stupně konverze na střední teplotě v reaktoru - toluen - katalyzátor Purelyst PH-304.....	117
Tab. 59	Rovnice popisující závislost stupně konverze na střední teplotě v reaktoru - aceton - katalyzátor Purelyst PH-304.....	118
Tab. 60	Porovnání T50 a T90 pro katalyzátory EnviCat 55068 a Purelyst PH-304.....	119

15 SEZNAM ZKRATEK

AA – ambient air – okolní vzduch

AE – air to ejector – vzduch do ejektoru

BCS – bulk crushing strength

CA – combustion air – spalovací vzduch

COHb – karboxyhemoglobin

cpsi – cells per square inch

ČR – Česká republika

DA – dilution air – zředovací vzduch

E-R – Eley-Rideal

FE-SEM – field-emission scanning electron microscopy

FID – flame ionization detection – plamenoionizační detekce

GC – gas chromatography – plynová chromatografie

GHSV – Gas hourly space velocity – hodinová prostorová rychlost plynu

IRR – internal rate of return - vnitřní výnosové procento

IS – interval spolehlivosti

Kč – Koruna česká

LEL – Lower explosive limit – spodní mez výbušnosti

LHHW – Langmuir Hinshelwood Hougen Watson

LHV – lower heating value – výhřevnost

MaR – měření a regulace

MO – mikroorganizmy

MVK – Mars-van Krevelen

NETME – New Technologies for Mechanical Engineering

NG – natural gas – zemní plyn

NM VOC – non-methane volatile organic compounds – těkavé organické látky s výjimkou metanu

NO_x – oxidy dusíku

NPV – net present value – čistá současná hodnota

PC – personal computer

PS – provozní soubor

PSA – Pressure Swing Adsorption

PZL – plynné znečišťující látky

SCR – selektivní katalytické redukce

SSZ – spalovací stacionární zdroje

TOC – total organic carbon – celkový organický uhlík

TZL – tuhé znečišťující látky

VOC (VOCs) – volatile organic compounds – těkavé organické látky

ZP – zemní plyn

16 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

symboly využívající **latinská** písmena:

Symbol	Význam	Jednotka
A	předexponenciální faktor, plocha	[různé]
A, B, C..	koeficienty polynomického rozvoje	[různé]
c	koncentrace	[kmol.m ⁻³]
c	molární tepelná kapacita	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
C	tepelná kapacita	[J.K ⁻¹]
Δc	rozdíl měrného tepla	[kJ.kmol ⁻¹ .K ⁻¹]
dV	elementární objem	[m ³]
E	energie (aktivační)	[kJ.kmol ⁻¹]
f _m	modifikovaný třecí koeficient	[1]
G	hmotnostní tok plynu ložem vztažen na průtočnou plochu	[kg.s ⁻¹]
Gr	Grashofovo číslo	[1]
H	entalpie, reakční entalpie	[kJ.kmol ⁻¹]
H	výška sypaného lože	[m]
H	Henryho konstanta	[Pa]
i	entalpie	[kJ.kmol ⁻¹]
K	faktor pro emisní strop	[1]
k	rychlostní konstanta	[různé]
k	součinitel přestupu tepla	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
k _g	koeficient přenosu hmoty	[mol.s ⁻¹]
l	délka	[m]
M	molární hmotnost	[kg.kmol ⁻¹]
n	exponent pro výpočet tlaková ztráty	[1]
n	látkové množství	[kmol]
\dot{n}	látkový průtok	[mol.s ⁻¹]
Nu	Nusseltovo číslo	[1]
p	tlak	[Pa]
Pr	Prandtlovo číslo	[1]
Q	teplo	[J]
r	reakční rychlost	[kmol.m ⁻³ .h ⁻¹]
R	univerzální plynová konstanta	[kJ.kmol ⁻¹ .K ⁻¹]
Re	Reynoldsovo číslo	[1]

Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

S	mezifázová plocha, plocha	[m ²]
t	čas	[různé]
T	teplota	[K]
T50	teplota při dosažení 50 % konverze	[K]
T90	teplota při dosažení 90 % konverze	[K]
V	objem; objem reaktoru	[m ³]
\dot{V}	objemový průtok	[m ³ .h ⁻¹]
W	hmotnost katalyzátoru	[kg]
x	stupeň konverze, molární zlomek	[1]
\dot{x}	rovnovážný (dosažitelný) molární zlomek (kapalná fáze)	[1]
y	molární zlomek (plynná fáze)	[1]

symboly využívající **řecká** písmena:

Symbol	Význam	Jednotka
ρ	hustota	[kg.m ⁻³]
ε	mezerovitost sypaného lože	[1]
ξ	rozsah reakce	[kmol]
α	součinitel přestupu tepla	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
$\nu; \varphi$	stechiometrický koeficient	[1]
λ	tepelná vodivost	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
Δ	změna	[různé]
$\eta; \mu$	dynamická viskozita	[Pa.s]
Φ_s	tvarový faktor	[1]

horní indexy:

Symbol	Význam
*	rovnovážná
0	počáteční, standardní
ref	při vztažných podmínkách

dolní indexy:

Symbol	Význam
0	počáteční
A	aktivační
a	složka a
a0	složka a, počáteční
ad	adiabatická
ax	axiální
cat, kat	charakteristika katalyzátoru
f	slučovací
G	plynná fáze
i	složka i
in	vstupní
kg	vztaženo na kilogram
kl	klíčová složka
L	kapalná fáze
m	modifikovaný
max	maximální
ocel	charakteristika oceli
okoli	okolí
out	výstupní
p	izobarická; charakteristika částic
r	reakční, reaktoru
reakce	reakce
reaktor	charakteristika reaktoru
real	reální
sibral	charakteristika izolačního materiálu
sm	charakteristika směsi
spal	charakteristika spalin
spaliny	charakteristika spalin
str	střední
SUM	sumární charakteristika, charakteristika směsi

T	při teplotě T
vzduch	charakteristika vzduchu
w	charakteristika stěny
ztráty	ztráty

17 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MONKS, P.S., C. GRANIER, S. FUZZI et al. Atmospheric composition change – global and regional air quality. *Atmospheric Environment*. 2009, vol. 43, issue 33, s. 5268-5350. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.08.021. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231009007109>
- [2] KOPPMANN, Ralf. *Volatile organic compounds in the atmosphere*. 1st ed. Ames, Iowa: Blackwell Pub., 2007, xii, 500 p. ISBN 14-051-3115-2.
- [3] HECK, Ronald M., Robert J. FARRAUTO a Suresh T. GULATI. *Catalytic technology for air pollution control*. New York (USA): Wiley-Interscience, c2002. 2nd ed. ISBN 0-471-43624-0.
- [4] ZÁKON ze dne 2. května 2012 o ochraně ovzduší. In: *201/2012*. 2012.
- [5] United nations economic commission for europe. *Protocol to the 1979 convention on long-range transboundary air pollution concerning the control of emissions of volatile organic compounds or their transboundary fluxes*. 1979, 43 s. Dostupné z: http://www.unece.org/env/lrtap/vola_h1.html
- [6] EPA's Terms of Environment Glossary, Abbreviations, and Acronyms. US EPA. *Terminology Services* [online]. [cit. 2014-03-20]. Dostupné z: http://iaspub.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/termsandacronyms/search.do
- [7] BARD, O. a S.D. PROBERT. Sinks and environmental impacts for atmospheric carbon monoxide. *Applied Energy*. 1995, vol. 50, issue 4, s. 339-372. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0306-2619\(95\)98803-a](http://dx.doi.org/10.1016/0306-2619(95)98803-a).
- [8] EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. *European Union emission inventory report 1990–2011 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP): EEA Technical report*. 2013, 142 s. Dostupné z: <http://www.eea.europa.eu/publications/eu-emission-inventory-report-lrtap>
- [9] THELOKE, J. a R. FRIEDRICH. Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe. *Atmospheric Environment*. 2007, vol. 41, issue 19, s. 4148-4160. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.12.026. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231006012866>
- [10] Non-methane volatile organic compounds (NMVOC) emissions (APE 004). EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. *European Environment Agency* [online]. 2014 [cit. 2014-06-25]. Dostupné z: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-non-methane-volatile-1/assessment-4>
- [11] VYHLÁŠKA ze dne 21. listopadu 2012 o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. In: *415/2012*. 2012.
- [12] VYHLÁŠKA ze dne 23. května 2016, kterou se mění vyhláška č. 415/2012 Sb., o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší, ve znění pozdějších předpisů. In: *171/2016*. 2016.
- [13] NAŘÍZENÍ VLÁDY ze dne 3. října 2012 o kritériích udržitelnosti biopaliv. In: *351/2012*. 2012.
- [14] NAŘÍZENÍ VLÁDY ze dne 6. února 2013 o stanovení pravidel pro zařazení silničních motorových vozidel do emisních kategorií a o emisních plaketách. In: *56/2013*. 2013.

- [15] VYHLÁŠKA ze dne 21. září 2012 o stanovení požadavků na kvalitu paliv používaných pro vnitrozemská a námořní plavidla z hlediska ochrany ovzduší. In: 312/2012. 2012.
- [16] VYHLÁŠKA ze dne 8. října 2012 o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích. In: 330/2012. 2012.
- [17] ZÁKON ze dne 7. února 2012 o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, a o fluorovaných skleníkových plynech. In: 73/2012. 2012.
- [18] VYHLÁŠKA ze dne 12. července 2012 o předcházení emisím látek, které poškozují ozonovou vrstvu, a fluorovaných skleníkových plynů. In: 257/2012. 2012.
- [19] ZÁKON ze dne 24. října 2012 o podmínkách obchodování s povolenkami na emise skleníkových plynů. In: 383 / 2012. 2012.
- [20] Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2016/2284 ze dne 14. prosince 2016 o snížení národních emisí některých látek znečišťujících ovzduší, o změně směrnice 2003/35/ES a o zrušení směrnice 2001/81/ES, 2016. . Úřední věstník Evropské unie, EU.
- [21] Směrnice Evropského parlamentu a Rady č. 2001/81/ES ze dne 23. října 2001 o národních emisních stropcích pro některé látky znečišťující ovzduší, 2001. Evropský parlament a rada Evropské unie, EU.
- [22] BABAR, Zaeem Bin a Zaroook SHAREEFDEEN. Management and control of air emissions from electronic industries. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2014, vol. 16, issue 1, s. 69-77. DOI: 10.1007/s10098-013-0594-6. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10098-013-0594-6>
- [23] SCHNELLE, Karl B. a C.A. BROWN. *Air pollution control technology handbook*. Boca Raton: CRC Press, 2002, 386 s. ISBN 08-493-9588-7.
- [24] CRAWFORD, Martin. *Air pollution control theory*. New York: McGraw-Hill, c1976, xv, 624 p. ISBN 0-471-43624-0.
- [25] LI, Junhua, Hong HE, Chun HU a Jincai ZHAO. The abatement of major pollutants in air and water by environmental catalysis. *Frontiers of Environmental Science*. 2013, vol. 7, issue 3, s. 302-325. DOI: 10.1007/s11783-013-0511-6. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11783-013-0511-6>
- [26] ELVAC EKOTECHNIKA S.R.O. *Prospekty firmy*. Ostrava, 2013.
- [27] SARACCO, Guido a Vito SPECCHIA. Catalytic filters for the abatement of volatile organic compounds. *Chemical Engineering Science*. 2000, vol. 55, issue 5, s. 897-908. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00361-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00361-9)
- [28] MUDLIAR, Sandeep, Balendu GIRI, Kiran PADOLEY, Dewanand SATPUTE, Rashmi DIXIT, Praveena BHATT, Ram PANDEY, Asha JUWARKAR a Atul VAIDYA. Bioreactors for treatment of VOCs and odours – A review. *Journal of Environmental Management*. 2010, vol. 91, issue 5, s. 1039-1054. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.01.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479710000071>
- [29] DE_RICHTER, Renaud a Sylvain CAILLOL. Fighting global warming: The potential of photocatalysis against CO₂, CH₄, N₂O, CFCs, tropospheric O₃, BC and other major contributors to climate change. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2011, vol. 12, issue 1, s. 1-19. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.05.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556711000281>

- [30] HAYES, R. E. a S.T. KOLACZKOWSKI. *Introduction to catalytic combustion*. Amsterdam: Gordon and Breach, c1997, xxxi, 681 s. ISBN 90-569-9092-6.
- [31] VŠCHT ÚSTAV CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ. *Adsorpce*. 2013. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/uchi/ped/chi/chi.ii.materialy.html>
- [32] CIAHOTNÝ, Karel. Metody likvidace VOC z průmyslových procesů. In: *Sborník přednášek konference VOC 2013: Emise organických látek z technologických procesů a metody jejich snižování*. Pardubice: VŠCHT, Elvac Ekotechnika a IUAPPA ČR, 2013, s. 5-13.
- [33] PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. *Membránové procesy*. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5.
- [34] MATĚJOVÁ, Lenka, Pavel TOPKA, Květuše JIRÁTOVÁ a Olga ŠOLCOVÁ. Total oxidation of model volatile organic compounds over some commercial catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2012, 443-444, s. 40-49. DOI: 10.1007/s11244-011-9747-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X12004693>
- [35] THEODORE, Louis. *Air pollution control equipment calculations*. Hoboken, N.J.: John Wiley, c2008, xii, p. ISBN 978-047-0209-677.
- [36] ZHENG, Tingting, Junjun HE, Yunkun ZHAO, Wenzheng XIA a Jieli HE. Precious metal-support interaction in automotive exhaust catalysts. *Journal of Rare Earths*. 2014, vol. 32, issue 2, s. 97-107. DOI: 10.1016/S1002-0721(14)60038-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002072114600387>
- [37] *Pollution: Causes, effects and control*. 4th ed. Editor Roy M Harrison. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001, xxi, 579 s. ISBN 08-540-4621-6.
- [38] Elvac ekotechnika. DOLEŽAL, Lionel a Jiří ŠVRČULA. ELVAC EKOTECHNIKA S.R.O. *Metody použití katalytického spalování při odstraňování VOC z emisí* [online]. c 2014 [cit. 2014-06-17]. Dostupné z: <http://www.elvac.cz/Default.aspx?tabid=512>
- [39] SILLA, Harry. *Chemical process engineering: design and economics*. New York: Marcel Dekker, 2003, 482 s. Chemical industries. ISBN 08-247-4274-5.
- [40] JOHNSON MATTHEY CATALYSTS. *The catalyst technical handbook*. c2008, 93 s.
- [41] NEYESTANAKI, Ahmad Kalantar, Fredrik KLINGSTEDT, Tapio SALMI a Dmitry Yu MURZIN. Deactivation of postcombustion catalysts, a review. *Fuel*. 2004, vol. 83, 4-5, s. 395-408. DOI: 10.1016/j.fuel.2003.09.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236103003004>
- [42] CENTI, Gabriele. Supported palladium catalysts in environmental catalytic technologies for gaseous emissions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001, vol. 173, 1-2, s. 287-312. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s1381-1169\(01\)00155-8](http://dx.doi.org/10.1016/s1381-1169(01)00155-8).
- [43] OJALA, Satu, Satu PITKÄÄHO, Tiina LAITINEN, Niina NISKALA KOIVIKKO, Rachid BRAHMI, Jana GAÁLOVÁ, Lenka MATEJOVA, Alexei KUCHEROV, Sanna PÄIVÄRINTA, Christian HIRSCHMANN, Tuomas NEVANPERÄ, Markus RIIHIMÄKI, Minna PIRILÄ a Riitta L. KEISKI. Catalysis in VOC Abatement. *Topics in Catalysis*. 2011, vol. 54, 16-18, s. 1224-1256. DOI: 10.1007/s11244-011-9747-1. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11244-011-9747-1>
- [44] ARANZABAL, Asier, Beñat PEREDA-AYO, M. Pilar GONZÁLEZ-MARCOS, José A. GONZÁLEZ-MARCOS, Rubén LÓPEZ-FONSECA a Juan R. GONZÁLEZ-VELASCO. State of the art in catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds. *Chemical*

- Papers.* 2013. DOI: 10.2478/s11696-013-0505-7. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.2478/s11696-013-0505-7>
- [45] HERMIA, J., S. VIGNERON, Tom BARTON, Ir.A. JOL a Ir.D. JANSEN. Catalytic incineration for odour abatement and VOC destruction. *Catalysis Today*. 1993, vol. 17, 1-2, s. 209-215. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0166-1116\(08\)70697-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0166-1116(08)70697-6).
- [46] AZALIM, S., R. BRAHMI, M. AGUNAOU, A. BEAURAIN, J.-M. GIRAUDON a J.-F. LAMONIER. Washcoating of cordierite honeycomb with Ce–Zr–Mn mixed oxides for VOC catalytic oxidation. *Chemical Engineering Journal*. 2013, vol. 223, s. 536-546. DOI: 10.1016/j.cej.2013.03.017. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894713003410>
- [47] PÉREZ, Alejandro, Jean-François LAMONIER, Jean-Marc GIRAUDON, Rafael MOLINA a Sonia MORENO. Catalytic activity of Co–Mg mixed oxides in the VOC oxidation: Effects of ultrasonic assisted in the synthesis. *Catalysis Today*. 2011, vol. 176, issue 1, s. 286-291. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.11.088. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586110008540>
- [48] MOULIJN, Jacob A a Freek KAPTEIJN. Monolithic reactors in catalysis: excellent control. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2013, vol. 2, issue 3, s. 346-353. DOI: 10.1016/j.coche.2013.05.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221133981300052X>
- [49] HORÁK, Josef a Josef PAŠEK. *Návrh průmyslových chemických reaktorů z laboratorních dat*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1980, 486 s.
- [50] LEVENSPIEL, Octave. *Chemical reaction engineering*. 3rd ed. New York: Wiley, c1999, xvi, 668 p. ISBN 04-712-5424-X.
- [51] DACOSTA, Herbert a Maohong FAN. *Rate constant calculation for thermal reactions: methods and applications*. Hoboken, N.J.: Wiley, c2012, xvi, 341 p. ISBN 04-705-8230-8.
- [52] Viscosities of liquids. *NPL* [online]. [cit. 2016-09-20]. Dostupné z: http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_2/2_2_3.html
- [53] Active Thermochemical Tables. ARGONNE NATIONAL LABORATORY. *Active Thermochemical Tables - Home* [online]. Last update: 10/09/2013 [cit. 2014-06-16]. Dostupné z: <http://atct.anl.gov/>
- [54] NIST WebBook Chemie. NIST. *NIST Standard Reference Database Number 69* [online]. c 2011 [cit. 2014-06-16]. Dostupné z: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [55] JELÍNEK, J. Výzkum a vývoj modernizovaných bloků konverze metanu - doporučené postupy pro výpočet látkových vlastností: Výzkumná zpráva č. 1/010/86. Brno: VÚCHZ Brno, 1986.
- [56] RIAZI, M. R. *Characterization and properties of petroleum fractions*. W. Conshohocken, PA: ASTM International, 2005. ISBN 08-031-3361-8.
- [57] *Physical Properties Of Liquids And Gases: TABLE C-4 Heat Capacity of Gas*.
- [58] J.W. Moore, Fyzikální chemie.1. SNTL Praha, 1979. 974 s.
- [59] Tepelná vodivost plynů. *E-tabulky*, © ÚCHI VŠCHT Praha [online]. [cit. 2016-09-21]. Dostupné z: <http://uchi.vscht.cz/uploads/etabulky/tepvodplyn.html>

- [60] Thermal Conductivity of Gases Chart: Heat Transfer Table of Content. *Engineers edge* [online]. [cit. 2016-09-21]. Dostupné z: http://www.engineersedge.com/heat_transfer/thermal-conductivity-gases.htm
- [61] PERRY, Robert H. a Don W. GREEN. *Perry's chemical engineers' handbook*. 7th ed. /. New York: McGraw-Hill, c2008. ISBN 978-007-1422-949.
- [62] RADIC, Nenad, Bosko GRBIC a Ana TERLECKI-BARICEVIC. Kinetics of deep oxidation of n-hexane and toluene over Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004, **50**(3), 153-159. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.01.011. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092633730400044X>
- [63] MASUI, Toshiyuki, Hayato IMADZU, Naoto MATSUYAMA a Nobuhito IMANAKA. Total oxidation of toluene on Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃ catalysts prepared in the presence of polyvinyl pyrrolidone. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, **176**(1-3), 1106-1109. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.108. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409019086>
- [64] ORDÓÑEZ, Salvador, Lisardo BELLO, Herminio SASTRE, Roberto ROSAL a Fernando V. Díez. Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ-alumina catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002, **38**(2), 139-149. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00036-X. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092633730200036X>
- [65] HU, Chaoquan. Catalytic combustion kinetics of acetone and toluene over Cu_{0.13}Ce_{0.87}O_y catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2011, **168**(3), 1185-1192. DOI: 10.1016/j.cej.2011.02.006. ISSN 13858947. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711001744>
- [66] STEFANOV, P., S. TODOROVA, A. NAYDENOV, et al. On the development of active and stable Pd-Co/γ-Al₂O₃ catalyst for complete oxidation of methane. *Chemical Engineering Journal*. 2015, **266**, 329-338. DOI: 10.1016/j.cej.2014.12.099. ISSN 13858947. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894714017227>
- [67] KRAUS, Miloš, Petr SCHNEIDER a Ludvík BERÁNEK. *Chemická kinetika pro inženýry*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1978. Teoretická knižnice inženýra.
- [68] DUPRAT, Françoise. Light-off curve of catalytic reaction and kinetics. *Chemical Engineering Science*. 2002, **57**(6), 901-911. DOI: 10.1016/S0009-2509(01)00409-2. ISSN 00092509. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250901004092>
- [69] ARYAFAR, M. a F. ZAERA. Kinetic study of the catalytic oxidation of alkanes over nickel, palladium, and platinum foils. *Catalysis Letters*. 1997, **48**(3/4), 173-183. DOI: 10.1023/A:1019055810760. ISBN 10.1023/A:1019055810760. ISSN 1011372x. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1019055810760>
- [70] MATTHESS, N., D. SCHWEICH, B. MARTIN a F. CASTAGNA. From light-off curves to kinetic rate expressions for three-way catalysts. *Topics in Catalysis*. 2001, **16/17**(1/4), 119-124. DOI: 10.1023/A:1016695101135. ISSN 10225528. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1016695101135>
- [71] MACHIN, N.E., E.E. CAKIRCA a A. ATES. Catalytic Combustion of Methane. In: *6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)*. Elazığ, Turkey, 2011, s. 253-256.

- [72] SUN, Tiedong, Lanxin ZHANG a Xiaoxiang ZHONG. *Catalytic cracking tester* [patent]. Utility model, CN2538415. Uděleno 2003-03-05.
- [73] BAEK, Woon-Suk. *Endurance tester for catalyst converter* [patent]. Utility model, KR100164303. Uděleno 1999-05-15.
- [74] AVELINO, Canos CormA, Alfaro Jose Manuel SERRA a Juan Hernandez FENOLLOSA. *Catalytic testing device and method for its use in material testing* [patent]. Patent of invention, US2003040116. Uděleno 2003-02-27.
- [75] HAYASHI, Tatsuya, Shingo MINAMI a Takayuki YASHIRO. *Catalyst evaluating and testing apparatus* [patent]. Patent of invention, JP2003126658. Uděleno 2007/02/27.
- [76] CARNAHAN, James Claude. *Systems and methods for parallel testing of catalyst performance* [patent]. Patent of invention, US2003012700. Uděleno 2001/07/16.
- [77] XIANWEI, Li, Yang HUAMING, Yu YONGMEI, Ou YANGJING, Nie SHA a He XIAOLEI. *Gas catalysis efficiency testing apparatus* [patent]. Utility model, CN201047837. Uděleno 2008/04/16.
- [78] STAIB, Joerg, Lothar DIEHL, Jochen DOMSCHEIT a Helge SCHICHLEIN. *Method for testing oxidation catalyst flowed through by exhaust gas of internal-combustion engine for reducing portion of hydrocarbons at exhaust gas, involves evaluating a influence of exothermically running reaction of hydrocarbons* [patent]. Patent of invention, DE102009000138. Uděleno 2010-07-15.
- [79] CHEN, Hai-Ying, Paul J. ANDERSEN a Todd H. BALLINGER. *Catalyst testing method* [patent]. Patent of invention, US2004033609. Uděleno 2004-02-19.
- [80] DOUGLAS, Roy a Andrew WOODS. *Method and apparatus for testing a catalyst material* [patent]. Patent of invention, US2011251050. Uděleno 2011/06/10.
- [81] HSU, Ning-Yih, Chun Ching CHIEN a Chao YU. *Apparatus for Testing Catalyst* [patent]. Patent of invention, US2013011299. Uděleno 2011-07-04.
- [82] BONIFER, MarcuS, Martin LUCAS a Peter CLAUS. *Reactor for heterogeneous gas phase reactions, apparatus for testing catalysts for heterogeneous gas phase reactions, and method for testing such catalysts* [patent]. Patent of invention, WO2007104290. Uděleno 2007-09-20.
- [83] SLOMKIEWICZ, Piotr M. WYZSZA SZKOLA PED IM JANA KOCH. *Laboratory reactor for testing catalyst in particular those of variable volume* [patent]. Patent, PL333802. Uděleno 2000-12-18.
- [84] Inst Francais Du Petrole. *Pilot plant reactor for developing e.g. refining processes* [patent]. Patent, FR2733166. Uděleno 1996-10-25.
- [85] PENQUITE, Charles R a George BARKER. MONSANTO CO. *Apparatus and process for testing exhaust gas catalyst system* [patent]. Patent, US3667914. Uděleno 1972-06-06.
- [86] SMEJKAL, Quido. *Inženýrský projekt/návrh předprojektové bilanční dokumentace pro realizaci katalytického testovacího systému na výzkum čištění odpadních plynů*. Berlin, 2014.
- [87] CORDI, Eric M a John L FALCONER. Oxidation of Volatile Organic Compounds on Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, and PdO/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Catalysis*. 1996, vol. 162, issue 1, s. 104-117. DOI: 10.1006/jcat.1996.0264. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002195179690264X>

- [88] LIOTTA, L.F. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010, vol. 100, 3-4, s. 403-412. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.023>.
- [89] CHEREMISINOFF, Paul N. *Thermal treatment of hazardous wastes*. Houston: Gulf Pub. Co., c1989, xii, 827 p. ISBN 08-720-1241-7.
- [90] VYHLÁŠKA ze dne 23. června 2009 o zjišťování emisí ze stacionárních zdrojů a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší In: *205/2009*. 2009.
- [91] SÜD-CHEMIE. Bulk Oxidation Catalyst EnviCat® VOC-5565: Datasheet (Schüttgut - Technische Daten). Hargesheim, 2011, 1 s.
- [92] SÜD-CHEMIE. Catalyst for VOC Removal: Warranty PN 14478 B. 2011.
- [93] GOSIEWSKI, Krzysztof a Anna PAWLACZYK. Catalytic or thermal reversed flow combustion of coal mine ventilation air methane: What is better choice and when? *Chemical Engineering Journal*. 2014, **238**, 78-85. DOI: 10.1016/j.cej.2013.07.039. ISSN 13858947. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894713009467>
- [94] MUÑOZ, Raúl, Andrew J. DAUGULIS, María HERNÁNDEZ a Guillermo QUIJANO. Recent advances in two-phase partitioning bioreactors for the treatment of volatile organic compounds. *Biotechnology Advances*. 2012, **30**(6), 1707-1720. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2012.08.009. ISSN 07349750. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734975012001486>
- [95] LASKIN, Alexander, Hai WANG a Chunk K. LAW. Detailed kinetic modeling of 1,3-butadiene oxidation at high temperatures. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2000, **32**(10), 589-614. DOI: 10.1002/1097-4601(2000)32:10<589::AID-KIN2>3.0.CO;2-U.
- [96] SARATHY, S.M., M.J. THOMSON, C. TOGBÉ, P. DAGAUT, F. HALTER a C. MOUNAIM-ROUSSELLE. An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion. *Combustion and Flame*. 2009, **156**(4), 852-864. DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.11.019. ISSN 00102180. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010218008003805>
- [97] OSIČKA, T. *Katalytická oxidace VOC na komerčně dostupných katalyzátorech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 89 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Vladimír Brummer.
- [98] BEHAR, Siham, Noel-Andrés GÓMEZ-MENDOZA, Miguel-Ángel GÓMEZ-GARCÍA, Dariusz ŚWIERCZYŃSKI, Françoise QUIGNARD a Nathalie TANCHOUX. Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu–Mn spinels prepared via an alginate route. *Applied Catalysis A: General*. 2015, **504**, 203-210. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.12.021. ISSN 0926860x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X14007728>
- [99] DVOŘÁK, Radek. *Výzkum a vývoj zařízení pro termické zpracování plynných odpadů*. Brno, 2006. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Ladislav Bébar, Csc.

18 PUBLIKACE AUTORA

- [A1] BRUMMER, Vladimír, Tomas JURENA, Viliam HLAVACEK, Jirina OMELKOVA, Ladislav BEBAR, Petr GABRIEL a Petr STEHLIK. Enzymatic hydrolysis of pretreated waste paper – Source of raw material for production of liquid biofuels. *Bioresource Technology*. 2014, vol. 152, s. 543-547. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.11.030. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096085241301746X>
- [A2] BRUMMER, Vladimír, David JECHA, Pavel SKRYJA a Pavel LEŠTINSKÝ. Design of multifunctional pilot unit for waste gases pollutants reduction. In: *MCS-8 Eighth mediterranean combustion symposium*. Cesme, Izmir, Turkey: International centre for heat and mass transfer, 2013, s. 1-11.
- [A3] BRUMMER, Vladimír, David JECHA, Pavel SKRYJA a Pavel LEŠTINSKÝ. Stress test of pilot unit for removal of VOCs and CO by catalytic oxidation. In: *6th European combustion meeting*. Lund: CI, 2013, P1-77 6 s. ISBN 978-91-637-2150- 2.
- [A4] LESTINSKY, Pavel, Vladimír BRUMMER, David JECHA, Pavel SKRYJA a Petr STEHLIK. Design of an Catalytic Oxidation Unit for Elimination of Volatile Organic Compound and Carbon Monoxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2014, vol. 53, issue 2, s. 732-737. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie402158c>.
- [A5] JECHA, David, Vladimír BRUMMER, Pavel LESTINSKY, Jan MARTINEC a Petr STEHLIK. Effective abatement of VOC and CO from acrylic acid and related production waste gas by catalytic oxidation. *Clean Technologies and Environmental Policy*. s. -. DOI: 10.1007/s10098-014-0750-7. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10098-014-0750-7>
- [A6] JECHA, David, Vladimír BRUMMER, Jan MARTINEC a Pavel SKRYJA. Exchange of incineration unit by catalytic oxidation unit for VOC removal. In: *1st International Conference on Chemical Technology*. Mikulov: ČSPCH, 2013, C3.2-6 s. ISBN 978-80-86238-37- 1.
- [A7] JECHA, David, Vladimír BRUMMER, Pavel LEŠTINSKÝ a Pavel SKRYJA. Návrh multifunkční poloprovozní jednotky pro snižování polutantů z odpadního plynu. In: *CHISA 2013*. Srní: ČSCHI, 2013, B 4 5 s. ISBN 978-80-02-02500- 9.
- [A8] JECHA, David, Jan MARTINEC, Vladimír BRUMMER, Petr STEHLIK a LESTINSKY. Modernization of Unit for Elimination of VOCs by Catalytic Oxidation. *Modernization of Unit for Elimination of VOCs by Catalytic Oxidation*. 2013, roč. 35, č. 2013, s. 745-750. DOI: 10.3303/CET1335124.
- [A9] JECHA, David, Vladimír BRUMMER, Pavel SKRYJA a Filip JEDLIČKA. *Studie poloprovozní jednotky technologie katalytické oxidace na jednotce 2U-600*. 2012, 106 s.
- [A10] JECHA, David, Vladimír BRUMMER a Pavel SKRYJA. *Feasibility study of using catalytic oxidation technology or other solutions for thermal incineration unit*. 2013, 139 s.
- [A11] JECHA, David, Vladimír BRUMMER, Pavel SKRYJA a Pavel LEŠTINSKÝ. *Technické měření poloprovozní jednotky technologie katalytické oxidace na jednotce 2U-600*. 2014, 79 s.
- [A12] JECHA, David, Vladimír BRUMMER a Pavel SKRYJA. *Technické měření v odsávané vzdušině z rotační sušárny v Lovochemii a.s., provozovna Městec Králové*. 2013, 87 s.
- [A13] JECHA, David, Pavel LEŠTINSKÝ, Vladimír BRUMMER a Pavel SKRYJA. *Poloprovozní zařízení na filtraci vzdušiny z rotační sušárny v Lovochemii a.s., provozovna Městec Králové*. 2014, 156 s.

- [A14] JECHA, David, Vladimír BRUMMER a Pavel SKRYJA. *Multifunkční poloprovozní jednotka pro snižování polutantů z odpadního plynu* [patent]. Užitný vzor, 26 827. Uděleno 24.04.2014.
- [A15] BRUMMER, Vladimír, Pavel SKRYJA, Tomas JURENA, Viliam HLAVACEK a Petr STEHLÍK. Suitable Technological Conditions for Enzymatic Hydrolysis of Waste Paper by Novozymes® Enzymes NS50013 and NS50010. *Applied Biochemistry and Biotechnology* [online]. 2014 [cit. 2014-09-05]. DOI: 10.1007/s12010-014-1119-4. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12010-014-1119-4>
- [A16] JECHA, David, Vladimír BRUMMER, Pavel SKRYJA, Jan MARTINEC a Petr STEHLÍK. Optimal Design and Modernization of Small Incineration Unit for VOC Abatement. Italská republika: Chemical Engineering Transactions, 2014. ISBN 978-88-95608-30-3. ISSN 2283-9216.
- [A17] LEŠTINSKÝ, Pavel, David JECHA, Vladimír BRUMMER, Ladislav BÉBAR, Petr STEHLÍK. Removal of SO₂ from flue gases using a new design of a Venturi scrubber. 2014.
- [A18] JECHA, David, Vladimír BRUMMER a Leštinský PAVEL. Multifunkční jednotka pro snižování polutantů z odpadních plynů. In: Ochrana Ovzdušia 2014. Kongres STUDIO, s.r.o., 2014, s. 120-123. ISBN 978-80-89565-17-7.
- [A19] JECHA, David, Vladimír BRUMMER, Pavel LEŠTINSKÝ a Pavel SKRYJA. Feasibility study of the particulate matter filtration from the air stream in granulated fertilizer production. In: Sborník konference ICCT 2015. 2015, s. 1-6. ISBN 978-80-86238-73-9.
- [A20] LEŠTINSKÝ, Pavel, David JECHA, Vladimír BRUMMER a Petr STEHLÍK. Wet Flue Gas Desulfurization Using a New O-Element Design Which Replaces the Venturi Scrubber. In: . New York: World Academy of Science, Engineering and Technology, 2015, s. 130-134. ISSN 1307-6892.
- [A21] BRUMMER, Vladimír, David JECHA, Pavel LEŠTINSKÝ, Pavel SKRYJA a Igor HUDAK. Pilot plant long-term test of particulate matter removal from the air stream emerging from granulated fertilizers production (stationary source). In: Air Pollution XXIII. Southampton, UK: WIT Press, s. 419-430. DOI: 10.2495/AIR150361. ISBN 978-1-84564-964-7. Dostupné také z: <http://library.witpress.com/viewpaper.asp?pcode=AIR15-036-1>
- [A22] JECHA, David, Vladimír BRUMMER a Pavel LEŠTINSKÝ. Snižování polutantů VOC na multifunkční jednotce. In: Sborník přednášek - VOC 2015 - Emise organických látek z technologických procesů a metody jejich snižování. Pardubice: Český svaz vědeckotechnických společností, 2015, s. 49-53. ISBN 978-80-02-02597-9.
- [A23] BRUMMER, Vladimír, David JECHA, Jan MARTINEC, Pavel SKRYJA a Petr STEHLÍK. Impact of catalytic oxidation operating conditions on VOC and CO conversions on the Pt-Pd/Al₂O₃ catalyst. In: Proceedings of the 18th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES 2015). Milan, Italy: Aidic Servizi S.r.l., 2015, s. 1-6. DOI: 10.3303/CET1545197. ISBN 978-88-95608-36-5.
- [A24] JECHA, David, Vladimír BRUMMER, Pavel SKRYJA a Petr STEHLÍK. Měření emisí VOC a CO v proudu odpadního plynu z výroby kyseliny akrylové. Chemagazin. Pardubice, Česká republika, 2015, XXV (2015)(6), 8-11. ISSN 1210-7409.
- [A25] BRUMMER, Vladimír, David JECHA, Tomáš OSIČKA a Pavel LEŠTINSKÝ. Měření kinetiky oxidace VOC na poškozeném sypaném katalyzátoru Pt-Pd/Al₂O₃. In: TVIP 2016. Hustopeče: CEMC, 2016, 113(1-9). ISBN 978-80-85990-28-7.

- [A26] BRUMMER, Vladimír, David JECHA a Petr STEHLÍK. Měření kinetiky oxidace VOC na poškozeném sypaném katalyzátoru Pt-Pd/Al₂O₃. Waste forum. Praha: CEMC – České ekologické manažerské centrum, 2016, 2016(1), 38-46. ISSN 1804-0195.
- [A27] LESTINSKY, Pavel, David JECHA, Vladimír BRUMMER a Petr STEHLIK. Wet flue gas desulphurization using a new O-element design. Clean Technologies and Environmental Policy. Berlin, Německo: Springer Berlin Heidelberg, 2016, 2016(1), -. DOI: 10.1007/s10098-016-1227-7. ISSN 1618-9558. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10098-016-1227-7>
- [A28] BRUMMER, Vladimír, David JECHA, Pavel LESTINSKY, Pavel SKRYJA, Jiri GREGOR a Petr STEHLIK. The treatment of waste gas from fertilizer production - An industrial case study of long term removing particulate matter with a pilot unit. Powder Technology. Švýcarská konfederace: Elsevier, 2016, 2016(297), 374-383. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.04.042. ISSN 00325910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003259101630208X>
- [A29] JECHA, David, Vladimír BRUMMER, Jan MARTINEC a Pavel SKRYJA. Optimalizace provozu a modernizace malé spalovací jednotky na odstranění VOC. In: TVIP 2014 [online]. Hustopeče: CEMC, 2014, s. 1-8 [cit. 2017-01-20]. Dostupné z: <http://www.tretiruka.cz/konference/archiv-tvip-2014/>
- [A30] BRUMMER, Vladimír, Pavel LEŠTINSKÝ a David JECHA. Matematický model poloprovozního reaktoru pro odstranění VOC. In: TVIP 2017. Hustopeče: CEMC, 2017, 106 (1-11).
- [A31] BRUMMER, Vladimír, Petr BĚLOHRADSKÝ a Vítězslav MÁŠA. Optimization of Egg White Removal from Waste Egg Shells and Membranes by Design of Experiments for their Refinement. In: PRES 2017. Milan, Italy: Aidic Servizi S.r.l., 2017, s. 1-6. Přijato, čeká se na vydání.
- [A32] JECHA, D.; BÉBAR, L.; BRUMMER, V.; LEŠTINSKÝ, P.; Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ: *Homogenizační zařízení s nástríkem kapaliny*. 28048, užitný vzor. (2015)
- [A33] SKRYJA, P.; JECHA, D.; BRUMMER, V.; VUT v Brně, Brno, CZ: *Zkušební ejektor s regulací průtoku*. 26197, užitný vzor. (2013)

19 PŘEHLED TVŮRČÍCH AKTIVIT

JECHA, D.; SKRYJA, P.; JEDLIČKA, F.; BRUMMER, V.: KatOx Sokolov; *Poloprovozní jednotka technologie katalytické oxidace na jednotce 2U- 600*. Momentive Specialty Chemicals, a.s. Sokolov. (poloprovoz)

SKRYJA, P.; JECHA, D.; BRUMMER, V.; LEŠTINSKÝ, P.: Filtr; *Filtrační jednotka na čištění plynů*. FSI, VUT, Budova C3. (poloprovoz)

SKRYJA, P.; JECHA, D.; BRUMMER, V.: Ejektor KatOx Sokolov; *Ejektor spalin pro jednotku katalytické oxidace*. Momentive Specialty Chemicals, a.s. Sokolov. (funkční vzorek)

JECHA, D.; BRUMMER, V.; SKRYJA, P.; PAČÍSKA, T.; STEHLÍK, P.: KatOX Brno; *Multifunkční jednotka pro snižování polutantů z odpadního plynu*. FSI, D5/ 110. (funkční vzorek)

SKRYJA, P.; JECHA, D.; BRUMMER, V.: Ejektor KatOx; *Zkušební ejektor s regulací průtoku*. FSI, D5/ 110. (funkční vzorek)

JECHA, D.; BÉBAR, L.; BRUMMER, V.; LEŠTINSKÝ, P.: O- element 4R; *Homogenizační zařízení s nástřikem kapaliny - O- element*. laboratoře UPEI. (funkční vzorek)

20 PŘÍLOHY

Příloha 1 :

Použitelnost metod termické a katalytické oxidace pro různé koncentrace VOC a průtoky odplynu [26]

Příloha 2 :

Technologické schéma poloprovozní jednotky pro testování katalyzátorů a periferií

Příloha 3 :

Hmotnostní a energetická bilance pro 1 blok monolitického katalyzátoru – ChemCAD (kap. 8)

Příloha 4 :

Hmotnostní a energetická bilance pro sypaný katalyzátor – ChemCAD (kap. 8)

Příloha 5 :

Datasheet – katalyzátor Sudchemie – Envicat VOC-5565

Příloha 6 :

Datasheet – katalyzátor Clariant – Envicat 55068 SPH 4-6mm

pouze elektronická příloha: (z důvodu velkého rozsahu příloh)

Příloha 7 :

Specifikace použitých monolitických katalyzátorů

Příloha 8 :

Hmotnostní a energetická bilance pro 1 ks, 2 ks, 4 ks, 8 ks monolitického katalyzátoru a startovací teploty 200 °C a 300 °C – ChemCAD (kap. 8)

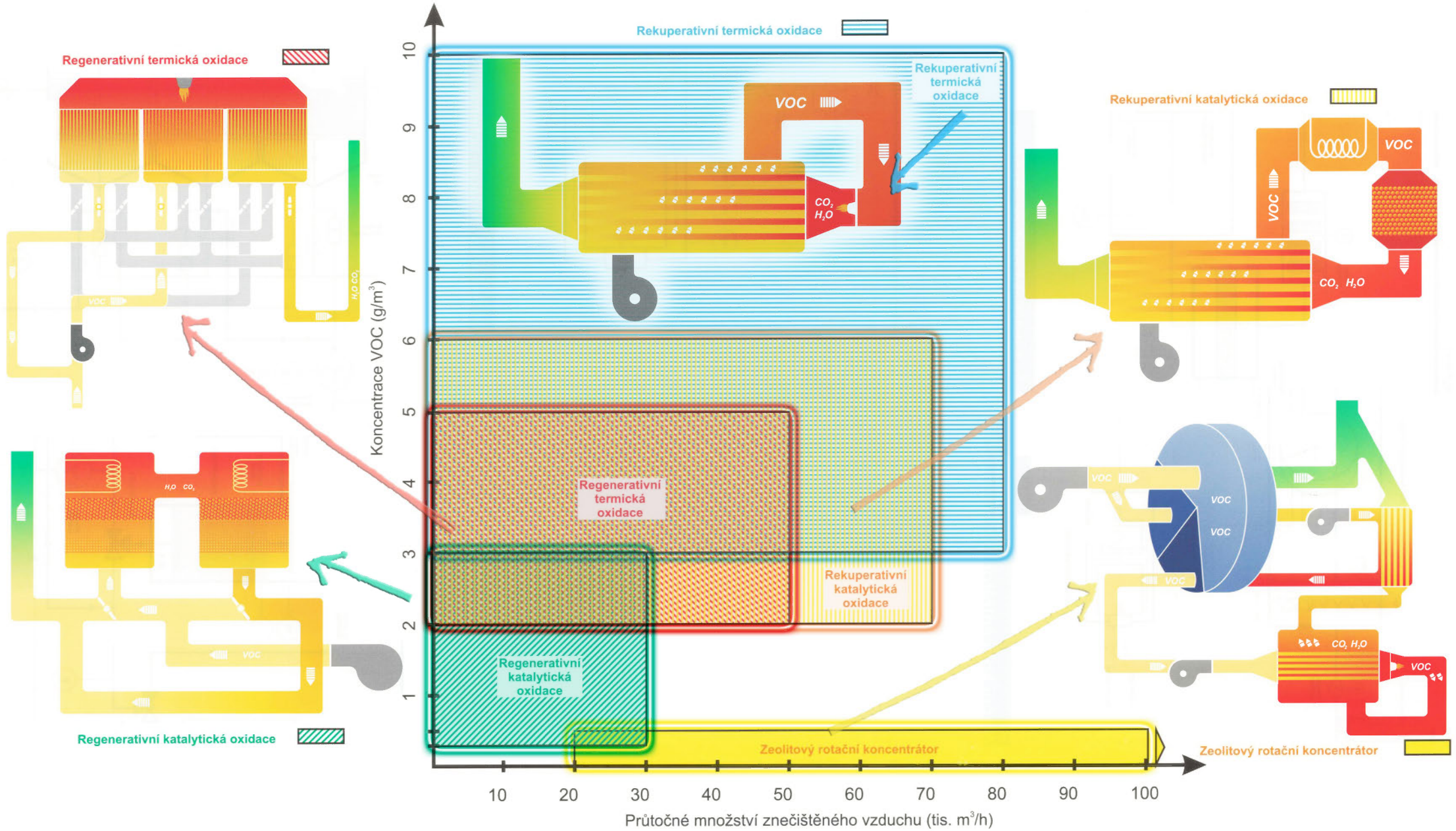
Příloha 9 :

Tepelné závislosti fyzikálně chemických vlastností plynu z tabelovaných dat pro model (kap. 7)
(tepelná kapacita, tepelná vodivost, viskozita)

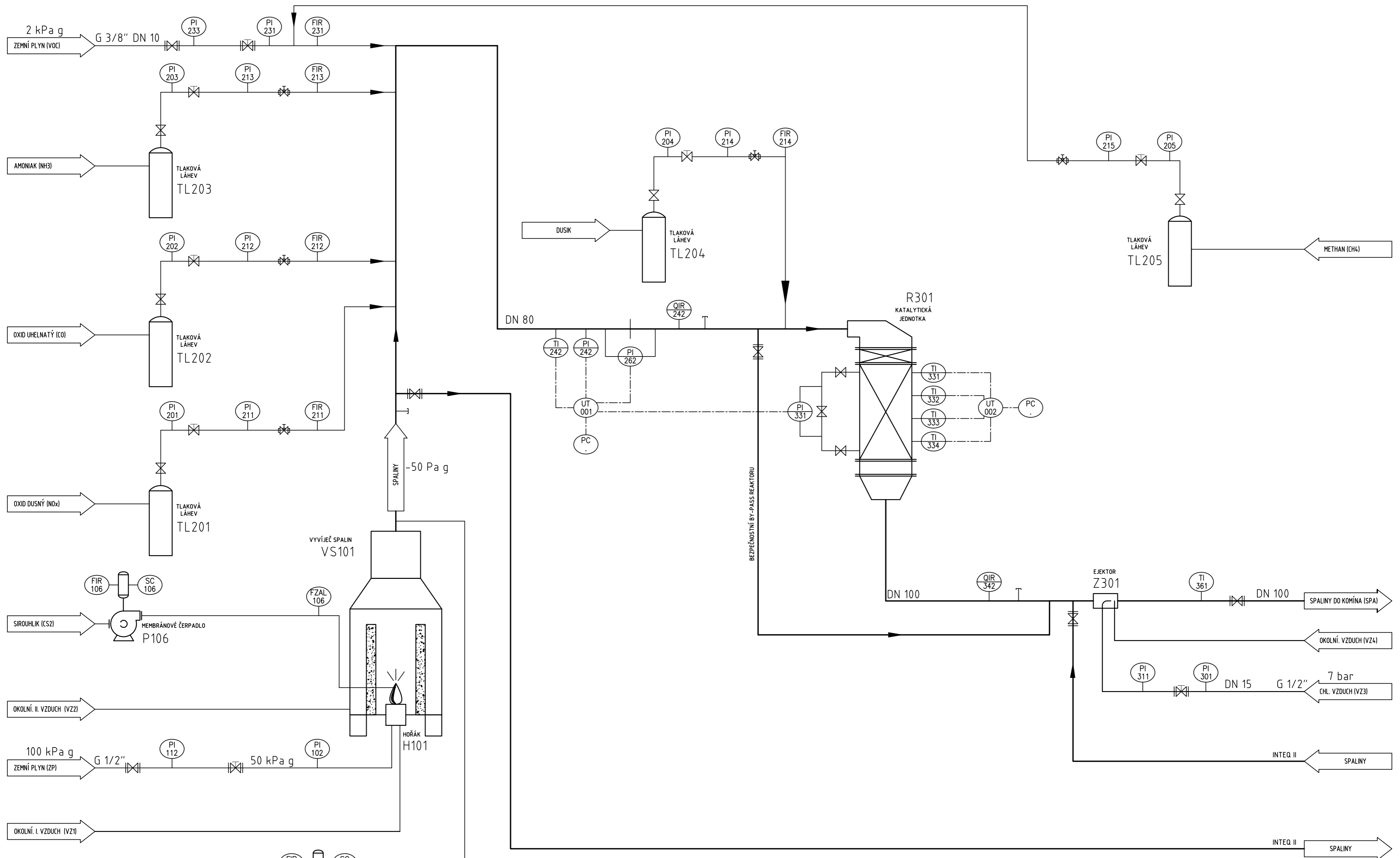
Příloha 10 :

Zdrojový kód matematického modelu kinetiky katalytického reaktoru (kap. 7) včetně skriptů potřebných podfunkcí – Matlab (R2013a 8.1.0.604)

**PŘÍLOHA Č. 1 – POUŽITELNOST METOD TERMICKÉ A
KATALYTICKÉ OXIDACE PRO RŮZNÉ KONCENTRACE VOC A
PRŮTOKY ODPLYNU**



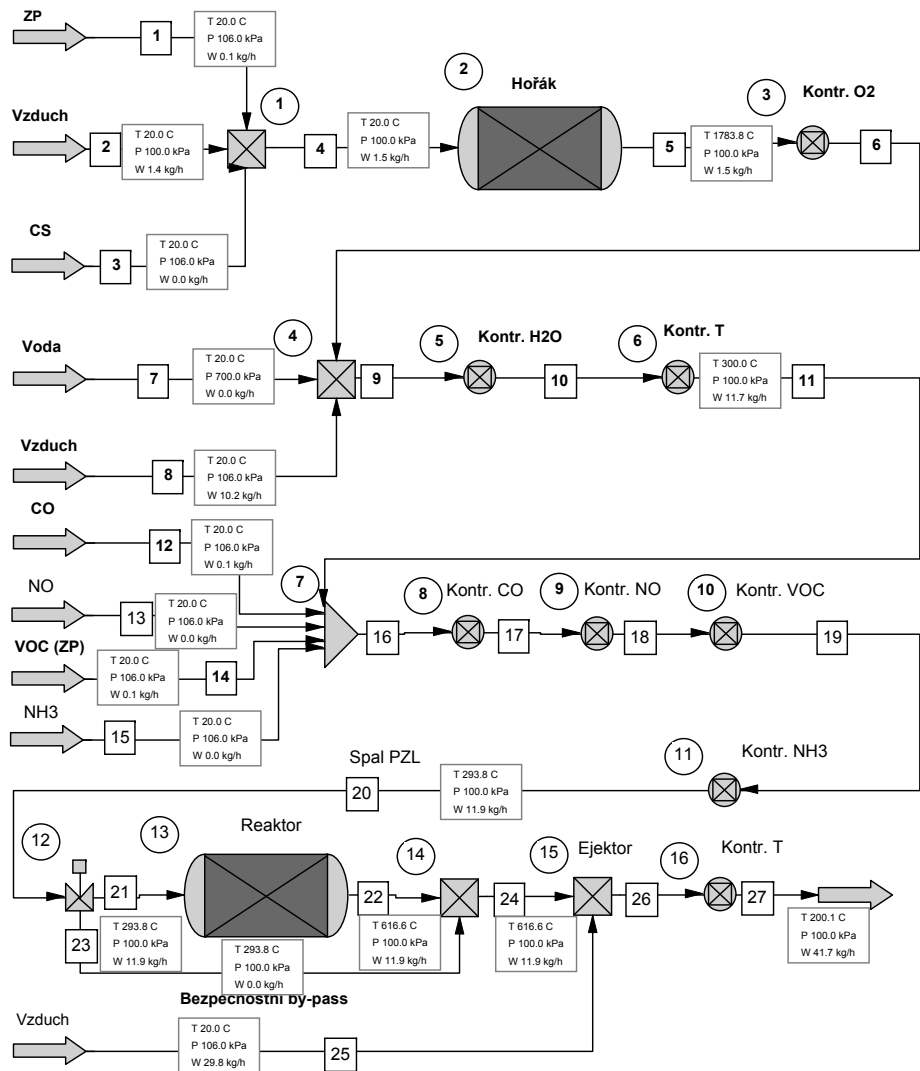
**PŘÍLOHA Č. 2 – TECHNOLOGICKÉ SCHÉMA POLOPROVOZNÍ
JEDNOTKY PRO TESTOVÁNÍ KATALYZÁTORŮ A PERIFERIÍ**



				Přesnost ISO 2768-mH	Materiál	T.O.
				Tolerování ISO 8015	Polotovar	
				Promítání	Hrubá hmotnost	kg
Ústav procesního a ekologického inženýrství Vysoké učení technické v Brně - Fakulta strojního inženýrství						
Změna	Datum	Index	Podpis	Název		
Navrhl BRUMMER	Poznámka	Měřítko		KATALYTICKÁ_JEDNOTKA		
Přezkoušel				Číslo výkresu		
Technolog	Starý výkres					
Normalizace	Č.seznamu					
Schválil JECHA						
Datum 18.12.2012	Č.sestavy			Listů 1		

**PŘÍLOHA Č. 3 – HMOTNOSTNÍ A ENERGETICKÁ BILANCE PRO 1
BLOK MONOLITICKÉHO KATALYZÁTORU – CHEMCAD**

1 ks MONOLIT (bez chlazení H2O, 300 °C do reaktoru)

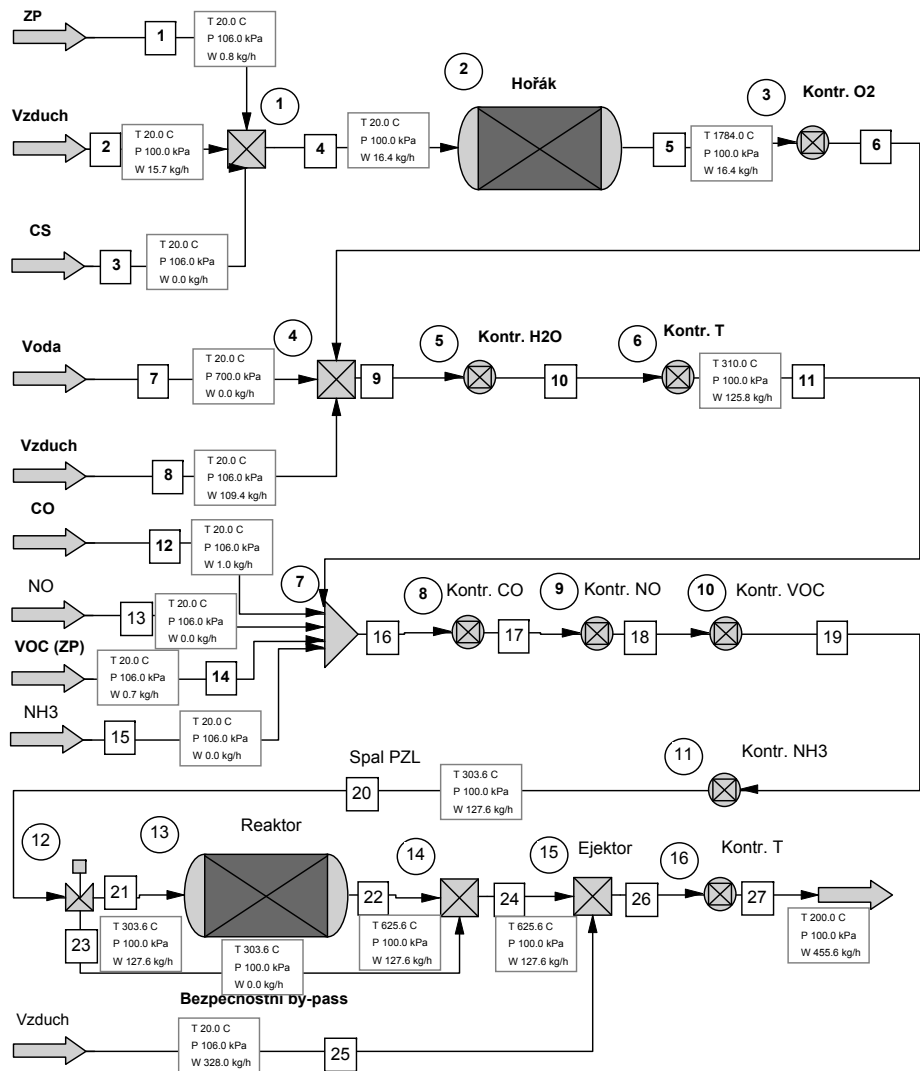


Stream No.	5	11	20	22	27
Name	Spal hořák	Spal voda T	Spal PZL	Spal reaktó	Spal komin
-- Overall --					
Molar flow kmol/h	0.0529	0.4074	0.4151	0.4134	1.4465
Mass flow kg/h	1.4724	11.6952	11.8614	11.8614	41.6543
Temp C	1783.7920	300.0088	293.7820	616.6373	200.0573
Pres kPa	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
Vapor mole fraction	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Actual vol m3/h	9.0506	19.4195	19.5712	30.5910	56.9247
Std liq m3/h	0.0018	0.0135	0.0138	0.0138	0.0480
Std vap 0 C m3/h	1.1861	9.1313	9.3037	9.2662	32.4212
Component mole ppm					
Nitrogen	710167.348385	763707.756996	749639.987946	752718.031406	766276.180744
Argon	8633.086458	9291.582741	9119.400755	9156.233631	9323.147126
Oxygen	30008.876696	183972.388506	180563.196540	157182.216644	192731.872201
Water	170470.461249	32281.771302	31683.560461	51839.347929	23136.349395
Carbon Dioxide	80720.245838	10746.459477	10554.442182	28829.490766	8453.941904
Carbon Monoxide	0.000000	0.000000	8161.244914	22.511755	6.434030
SO2	0.000023	0.000003	0.000003	0.000003	0.000001
Nitric Oxide	0.000000	0.000000	199.994101	100.400939	28.695347
Methane	0.000000	0.000000	10000.802577	150.617547	43.047632
Ethane	0.000000	0.000000	17.305960	0.260638	0.074492
Propane	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
N-Butane	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
I-Butane	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
N-Pentane	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
N-Hexane	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Carbon Disulfide	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Toluene	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
NH3	0.000000	0.000000	0.000011	0.000011	0.000003

Stream No.	1	2	3	7	8	12	13	14	15	25	23
Name	ZP	Vzduch	CS	Voda	Vzduch	CO	NO	VOC (ZP)	NH3	Vzduch	By-pass
-- Overall --											
Molar flow kmol/h	0.0042	0.0487	0.0000	0.0000	0.3545	0.0034	0.0001	0.0042	0.0000	1.0331	0.0000
Mass flow kg/h	0.0693	1.4032	0.0000	0.0000	10.2228	0.0949	0.0025	0.0688	0.0000	29.7930	0.0000
Temp C	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000
Pres kPa	106.0000	100.0000	106.0000	700.0000	106.0000	106.0000	106.0000	106.0000	106.0000	106.0000	106.0000
Vapor mole fraction	1.000	1.000	0.0000	0.0000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.0000
Actual vol m3/h	0.0973	1.1854	0.0000	0.0000	8.1473	0.0779	0.0019	0.0969	0.0000	23.7443	0.0000
Std liq m3/h	0.0002	0.0016	0.0000	0.0000	0.0117	0.0001	0.0000	0.0002	0.0000	0.0342	0.0000
Std vap 0 C m3/h	0.0950	1.0905	0.0000	0.0000	7.9451	0.0759	0.0019	0.0946	0.0000	23.1550	0.0000

**PŘÍLOHA Č. 4 – HMOTNOSTNÍ A ENERGETICKÁ BILANCE PRO
SYPANÝ KATALYZÁTOR – CHEMCAD**

Sypaný katalyzátor Envicat (bez chlazení H2O, 310 °C do reaktoru, 100 Nm3/h)



Stream No.	5	11	20	22	27
Name	Spal hořák	Spal voda T	Spal PZL	Spal reaktó	Spal komin
-- Overall --					
Molar flow kmol/h	0.5904	4.3836	4.4664	4.4484	15.8224
Mass flow kg/h	16.4262	125.8193	127.6070	127.6070	455.6239
Temp C	1784.0284	310.0263	303.5643	625.5897	200.0115
Pres kPa	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
Vapor mole fraction	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Actual vol m3/h	100.9802	212.6067	214.2201	332.4702	622.6079
Std liq m3/h	0.0195	0.1453	0.1490	0.1482	0.5252
Std vap 0 C m3/h	13.2326	98.2525	100.1075	99.7048	354.6384
Component mole ppm					
Nitrogen	710157.334805	763413.250446	749351.978302	752428.591251	766283.333302
Argon	8632.970974	9287.958033	9115.856141	9152.672254	9323.239326
Oxygen	29979.571700	183122.664690	179729.476571	156347.140670	192729.249597
Water	170496.657491	33043.406904	32431.125641	52588.190883	23159.496486
Carbon Dioxide	80733.515322	11132.737622	10933.578946	29208.611697	8427.509107
Carbon Monoxide	0.000000	0.000000	8160.552010	22.489927	6.322930
SO2	0.000002	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Nitric Oxide	0.000000	0.000000	200.017981	100.412894	28.230581
Methane	0.000000	0.000000	9999.942966	150.604945	42.341824
Ethane	0.000000	0.000000	60.056711	0.904486	0.254292
Propane	0.000000	0.000000	17.304475	0.260616	0.073271
N-Butane	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
I-Butane	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
N-Pentane	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
N-Hexane	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Carbon Disulfide	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Toluene	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
NH3	0.000000	0.000000	0.000001	0.000001	0.000000

Stream No.	1	2	3	7	8	12	13	14	15	25	23
Name	ZP	Vzduch	CS	Voda	Vzduch	CO	NO	VOC (ZP)	NH3	Vzduch	By-pass
-- Overall --											
Molar flow kmol/h	0.0473	0.5428	0.0000	0.0000	3.7932	0.0364	0.0009	0.0454	0.0000	11.3740	0.0000
Mass flow kg/h	0.7728	15.6535	0.0000	0.0000	109.3931	1.0209	0.0268	0.7400	0.0000	328.0169	0.0000
Temp C	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000	20.0000
Pres kPa	106.0000	100.0000	106.0000	700.0000	106.0000	106.0000	106.0000	106.0000	106.0000	106.0000	106.0000
Vapor mole fraction	1.000	1.000	0.0000	0.0000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.0000
Actual vol m3/h	1.0852	13.2242	0.0000	0.0000	87.1837	0.8379	0.0205	1.0422	0.0000	261.4217	0.0000
Std liq m3/h	0.0025	0.0180	0.0000	0.0000	0.1257	0.0013	0.0000	0.0024	0.0000	0.3770	0.0000
Std vap 0 C m3/h	1.0600	12.1659	0.0000	0.0000	85.0199	0.8169	0.0200	1.0180	0.0000	254.9336	0.0000

**PŘÍLOHA Č. 5 – DATASHEET – KATALYZÁTOR SUDCHEMIE –
ENVICAT VOC-5565**



Kunde: Brno University of Technology
Kunden-Ref.: "Catalyst for VOC Removal"
H+H-Ref.: PN 14478 B

Tel: +49 95 65 / 61 62 - 27
Fax +49 95 65 / 61 62 - 28

27. September 2011

Kundenangaben / Customer input

Abgasvolumenstrom / Exhaust gas flow 10.000 Nm³/h

Schadstoffe im Rohgas / Pollutants raw gas

Propane 6.110 mg/Nm³
Div. VOC acc. to inquiry 7.000 mg/Nm³
Carbon monoxide 9.500 mg/Nm³

Emissionsgrenzen / Emission limits

Gesamt NMHC / Total NM-VOC 20 mg/Nm³
Carbon monoxide 100 mg/Nm³

Auslegung Oxidationskatalysator / Design oxidation catalyst

Katalysator-Typ / Type of catalyst **EnviCat® VOC-5565**
Träger / Substrate Aluminiumoxidkugeln/alumina spheres, ø 4-6 mm
Aktive Komponenten / Active components Platin und Palladium/Platinum and Palladium

Katalysator-Temperaturen / Catalyst temperatures

Eintritt / Inlet 290 - 310 °C (start of run)
320 - 340 °C (end of run)
Exothermie ca. / Exothermic approx. 348 K
Austritt max VOC / Outlet max VOC 638 °C (auf Basis Kundenangaben / based on exhaust composition)
Austritt min / Outlet min 550 °C <-- !!!
Max Kat-Temp. / Max catalyst temp. 680 °C *zulässig / allowed*

Katalysator-Dimensionierung / Catalyst dimensions

Raumgeschwindigkeit / Space velocity 10.000 1/h
Katalysatorvolumen **1,000 m³**
Katalysatormasse **600 kg**
Lin. Geschwindigkeit / Linear velocity 0,56 Nm/s
Anströmfläche / Leading area 5,00 m²
Schütthöhe / Bulk height 200 mm

Druckverlust / Pressure drop 13 mbar

Bemerkungen / Remarks

To achieve high Propane conversion rate a high catalyst temperature has to be ensured. Therefore the CO concentration given is necessary to reach the required reaction temperature. Please take care of the MINIMUM OUTLET temperature of 550°C.

Warranty



Contract-Partner of Süd-Chemie AG
D-96489 Niederfüllbach
Bergstr. 1

Customer: Brno University of Technology
Customer-Ref.: "Catalyst for VOC Removal"
H+H-Ref.: PN 14478 B

Tel: +49 95 65 / 61 62 - 27
Fax +49 95 65 / 61 62 - 28

The following warranty terms and conditions apply to the catalyst only. The customer is responsible for the proper design and construction of the catalytic system, particular the catalytic reactor.

H+H Umwelt- und Industrietechnik GmbH (H+H GmbH) guarantees compliance for VOC catalysts with regard to emission limits specified in above mentioned proposal for a maximum of **12.000 operating hours or 2 years from start up of the plant, however not longer than 2,5 years after signing the purchase contract for the catalyst.**

If the catalyst fails to meet the foregoing warranty, H+H GmbH reserves the right to inspect the plant to remedy the problem. Subsequently, H+H GmbH may either supply another catalyst batch free of charge, or may refund the original purchase price to the purchaser against the old batch. The replaced catalyst batch will only be warranted for the remainder of the originally specified time period. **Any failure of the catalyst to comply with above proposal shall be proven by and at the expense of the purchaser.**

Should purchaser claim that the supplied catalyst does not meet the emission requirement, purchaser is requested to increase the inlet temperature of the catalytic reactor by up to 50° C above the temperature specified in the above proposal. In case the catalyst then meets the emission requirement, no warranty claim can be filed. If the purchaser requests analyses of the catalytic material and the results show that H+H is not responsible for the failure, the purchaser has to take over the costs for the analyses.

This warranty and H+H GmbH's obligations thereunder shall become null and void, and H+H GmbH disclaims any warranty with respect to catalyst, if:

1. on a representative catalyst sample the maximum allowable concentrations of various catalyst poisons as specified below are higher than (calculated as element, present as element, inorganic or organic compound):

Phosphorus:	1000	ppm
Silicon:	1500	ppm
Sulfur:	700	ppm
Heavy metals:	1000	ppm

2. the oxygen content of the raw gas is lower than 2 % by vol. over the content stoichiometrically required.
3. the total amount of catalyst poisons (above mentioned poisons plus others) is higher than 4000 ppm (0,4 wt.-%).
4. the outlet temperature is higher than **680 °C.**
5. aerosols, particulates and halogens have not been removed from the raw gas.

Raw gas gets in contact with the catalyst only once the minimum temperature – as stated in this proposal – has been reached. Cooling down the catalyst bed likewise is done under fresh air only.

H+H GmbH emphasises that acids may be formed when oxidising sulphur or nitrogen containing compounds, if the temperature downstream of the catalyst bed drops below the dew point of the system. H+H GmbH can not be held liable for corrosion e.g. due to the presence of acids.

The foregoing warranty and remedies are exclusive. To the fullest extent permitted by applicable law, H+H GmbH disclaims any implied warranty, including warranty of merchantability, and, any warranty of fitness for a particular purpose.

H+H GmbH will not be held liable for any incidental or consequential damages, loss of time or profits, or any inconvenience. H+H GmbH shall not be liable for any damage which is based upon negligence, breach of warranty, strict liability or any other theory of liability other than the exclusive warranty set forth in this paper. Incidental and consequential damages shall not be recoverable even if the remedies or the action provided for herein fail of their purpose.

Measurements of emission limits and their subsequent compliance or non-compliance with this warranty are only accepted when analysed with methods well defined in the start-up procedures / manuals of the catalytic oxidiser.

The information contained in leaflets, brochures etc. are the result of our research and experience. It is given in good faith, but under no circumstances does it constitute any guarantee, representation or warranty. Any responsibility and/or liability of H+H GmbH is subject to written contractual terms and conditions as agreed by H+H GmbH.

Product Data Sheet

SÜD-CHEMIE
Creating Performance Technology



Business Unit Energy and Environment

SÜD-CHEMIE AG
Waldheimer Str. 15
83052 Bruckmühl
www.sud-chemie.com

EnviCat[®] VOC-5565

High performance catalyst for the total oxidation of VOC (volatile organic compounds)

Hochleistungskatalysator zur Totaloxidation von VOC
(flüchtige organische Komponenten)

Catalyseur à grand rendement pour oxydation totale des COV
(composés organiques volatils)

Carrier: Träger / Support:	Alumina spheres Aluminiumoxidkugeln / Sphères d'alumine
Size: Größe / Dimension:	ø 4-6 mm
Active components: Aktivkomponenten / Composants actifs:	Platinum and palladium Platin und Palladium / Platine et palladium
Bulk density: Schüttdichte / Mass volumique apparente:	0,6 kg/l
Max catalyst temperature: Max Katalysatortemperatur / Température maximale du catalyseur:	680°C

On our Product Data Sheets we specify typical values, deviations are possible.

Auf unseren Produktdatenblättern geben wir typische Werte an, Abweichungen sind möglich.

Sur nos fiches des données nous spécifions des valeurs typiques, des écarts sont possibles.

Former product name:
Vorheriger Produktname / Ancien nom de ce produit:

EnviCat[®] EF2065SC

The information contained in this leaflet is the result of our research and experience. It is given in good faith, but under no circumstances does it constitute any guarantee, representation or warranty. Any responsibility and / or liability of SC-Group Companies is subject to written contractual terms and conditions as agreed by SC-Group Companies.

**PŘÍLOHA Č. 6 – DATASHEET – KATALYZÁTOR CLARIANT –
ENVICAT 55068 SPH 4-6MM**

Catalysis & Energy

Clariant Produkte
(Deutschland) GmbH
Waldheimer Str. 15
83052 Heufeld / Germany
www.clariant.com

EnviCat[®] 55068 SPH 4-6mm

High performance catalyst for the total oxidation of VOC (volatile organic compounds)

Hochleistungskatalysator zur Totaloxidation von VOC
(flüchtige organische Komponenten)

Cataliseur à grand rendement pour oxydation totale des COV
(composés organiques volatils)

Carrier: Träger / Support:	Alumina spheres Aluminiumoxidkugeln / Sphères d'alumine
Size: Größe / Dimension:	ø 4-6 mm
Active components: Aktivkomponenten / Composants actifs:	Palladium and platinum Palladium und Platin / Palladium et platine
Bulk density: Schüttdichte / Mass volumique apparente:	0,6 kg/l
Max catalyst temperature: Max Katalysatortemperatur / Température maximale du catalyseur:	680°C

On our Product Data Sheets we specify typical values, deviations are possible.

Auf unseren Produktdatenblättern geben wir typische Werte an, Abweichungen sind möglich.

Sur nos fiches des données nous spécifions des valeurs Typiques, des écarts sont possibles.

Former product name :
Vorheriger Produktname / Ancien nom de produit :

EnviCat[®] VOC 5565

The information contained in this leaflet is the result of our research and experience. It is given in good faith, but under no circumstances does it constitute any guarantee, representation or warranty. Any responsibility and / or liability of Clariant-Group Companies is subject to written contractual terms and conditions as agreed by Clariant-Group Companies.