

Matematický model poloprovozního reaktoru pro odstranění VOC

Brummer Vladimír¹, Leštinský Pavel^{1,2}, Jecha David¹

¹ Ústav procesního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně, Technická 2896/2, 616 69 Brno, Česká republika

² Institut environmentálních technologií, VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika

www.upei.fme.vutbr.cz

Nástin

- Úvod do katalytické oxidace
- Experimentální činnost pro průmysl
- Poloprovozní jednotka sloužící jako podklad pro model
- Matematický model procesu
 1. Vstupní data pro model
 2. Energetická bilance a fyzikálně-chemické vlastnosti plynů
 3. Algoritmus vytvořeného modelu
 4. Výsledky a diskuze
- Závěr

Úvod do katalytické oxidace

- **Emise VOC** – Vznik – Chemický průmysl – organické látky $C_xH_y + \left(x + \frac{y}{4}\right) O_2 \rightarrow x CO_2 + \frac{y}{2} H_2O$

Katalytická oxidace

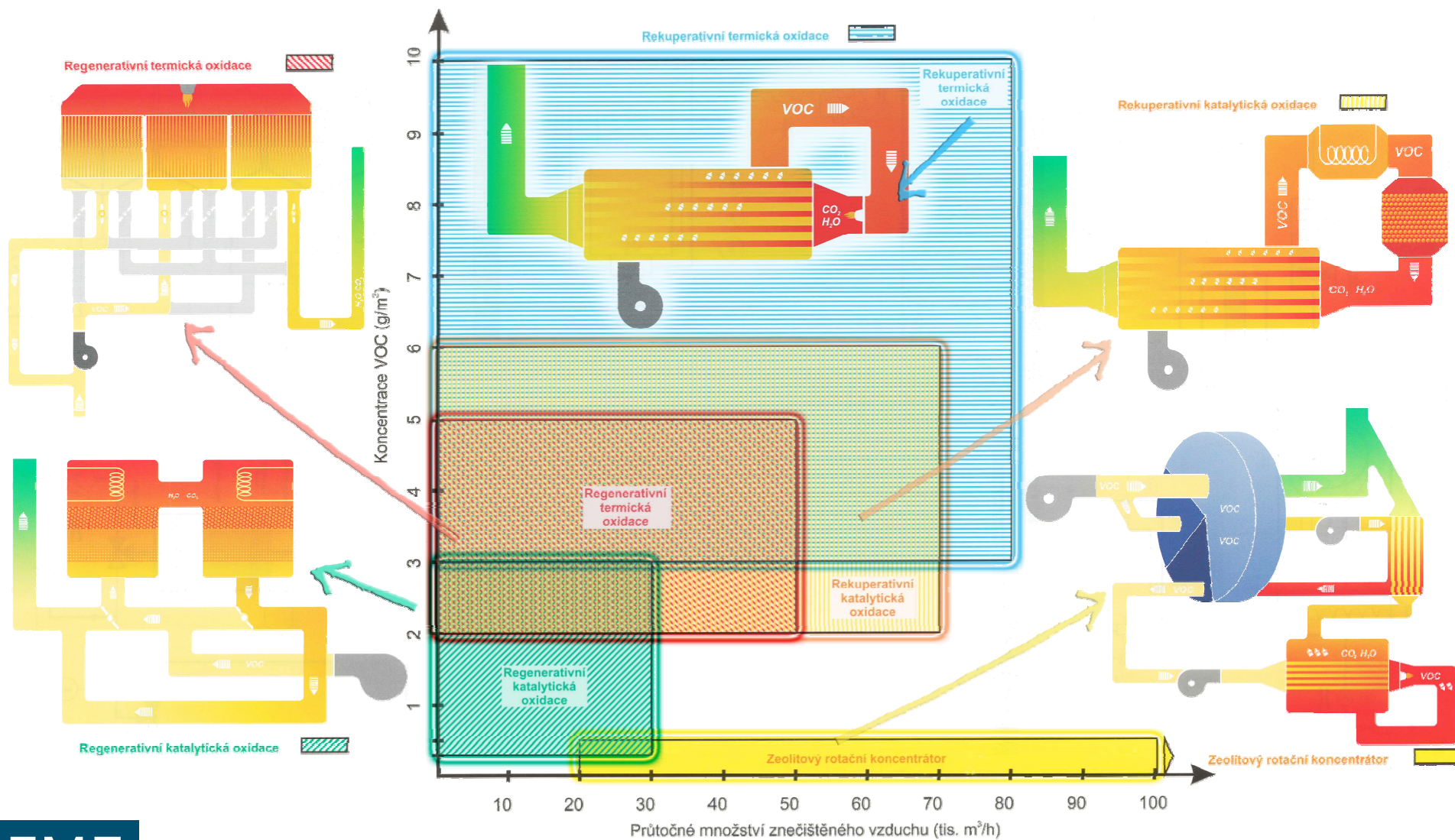
- bezplamenný proces
- vzduch : palivo (meze hořlavosti)
- spalování i plynů s ↓ LHV
- nevyžaduje zapalovací zdroj
- minimální vstupní teplota plynu
- ↓ T
- úspora pomocného paliva
- autotermální režim
- ↓ termické emise NOx
- ↓ materiálové náročnosti konstrukcí
- ↓ rozměrů spalovacích komor
- spojení odstranění VOC, CO a NOx

VS

Konvenční termické spalování

- plamenný proces
- omezení mezemi hořlavosti
- spalování pouze s dostatečnou LHV
- vyžaduje zapalovací zdroj
- ↑ T
- ↑ termické emise NOx
- ↑ materiálové náročnosti konstrukcí
- ↑ rozměrů spalovacích komor

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



Experimentální činnost

Stav technologie

- 2 spalovny kapalných a plyných odpadů – produkce kyseliny akrylové

Technologický problém

- odpadní plyn – spalovací komora – odstranění CO a VOC
- ↓ spotřeby ZP, provozních nákladů

Použitý přístup

Technické měření, Simulační model technologie, Bilance, Basic design, **Dlouhodobý test**, **Zátěžový test**, Studie proveditelnosti



Experimentální činnost

Pilotní jednotka

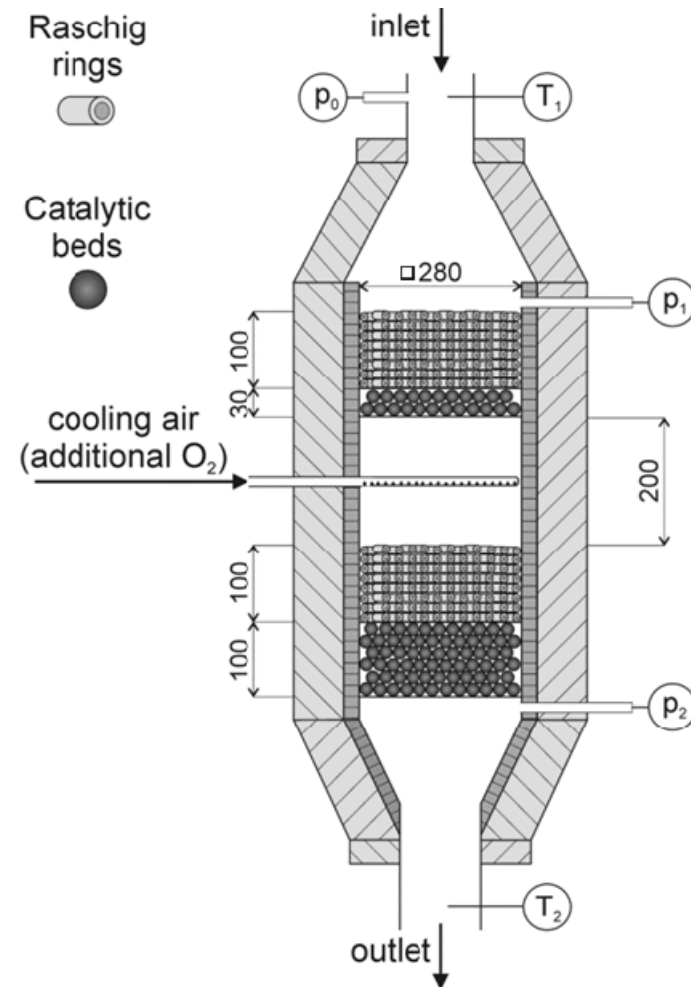
- návrhový průtok -100 m_N³/h
- max. koncentrace VOC 10 000 mg/m_N³

Lože s sypaným katalyzátorem

- Nosič katalyzátoru – Al₂O₃ (4-6 mm kuličky)
- Aktivní komponenty – Pt a Pd
- Vrstvy inertního materiálu (Raschigovy kroužky)
- 2 katalytické lože
- přívod - chladícího vzduch

Experimentální výsledky

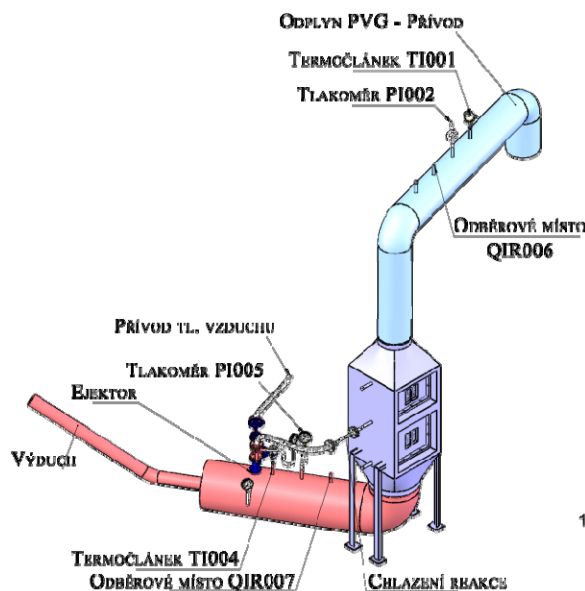
- Konverze VOC 97,1 % a CO 97,9 %
- emisní limity dle vyhlášky č. 205/2009 Sb
- Zanášení katalyzátoru



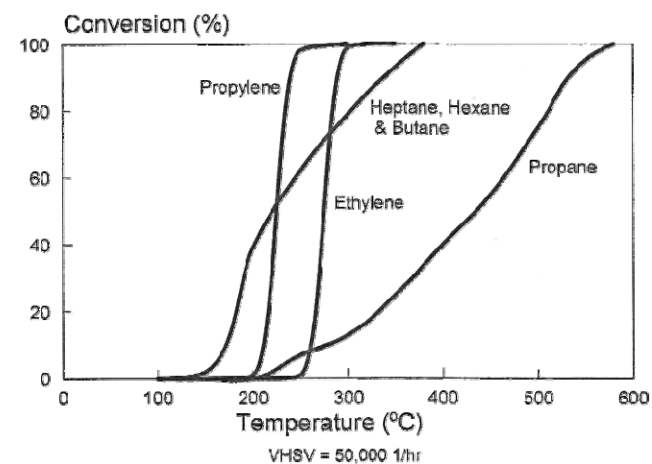
Experimentální činnost

Složení procesního odplynu PVG (data na základě měření 23.8.2011)

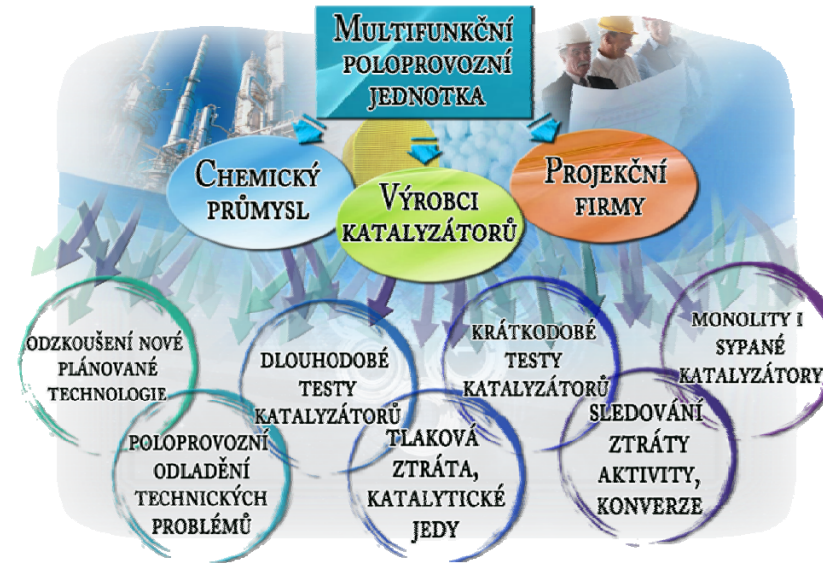
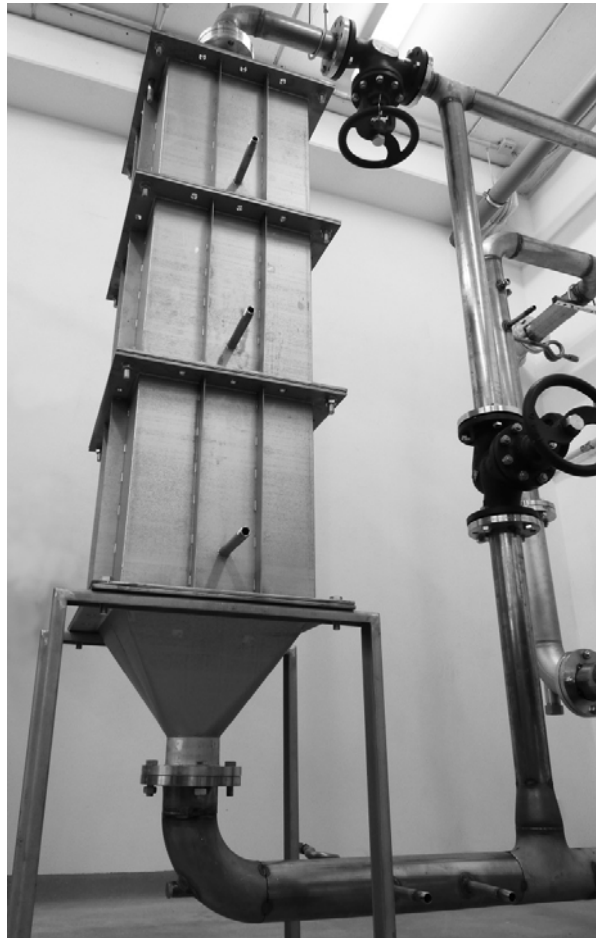
složka plynu	VOC mg TOC/m _N ³ (vlhký plyn)	CO, CO ₂ , O ₂ obj. % (vlhký plyn)	obj. % (vlhký plyn)
O ₂		3,576	3,576
N ₂			63,568
H ₂ O			31,100
Kyselina akrylová (AA)	897,0		0,056
CO		0,522	0,522
CO ₂		0,524	0,524
Kyselina octová (ACA)	1388,2		0,130
Propylen	1700,8		0,106
Propan	1781,2		0,111
Formaldehyd (FAL)	1480,4		0,276
Akrolein (ACR)	511,2		0,032
SUMA	7758,9	4,622	100



- postupné přetěžování až do max. průtoku reaktorem
- Sledovány různé charakteristiky reaktoru (T, p_{dif})
- Sledování ↓ účinnost konverze CO a VOC

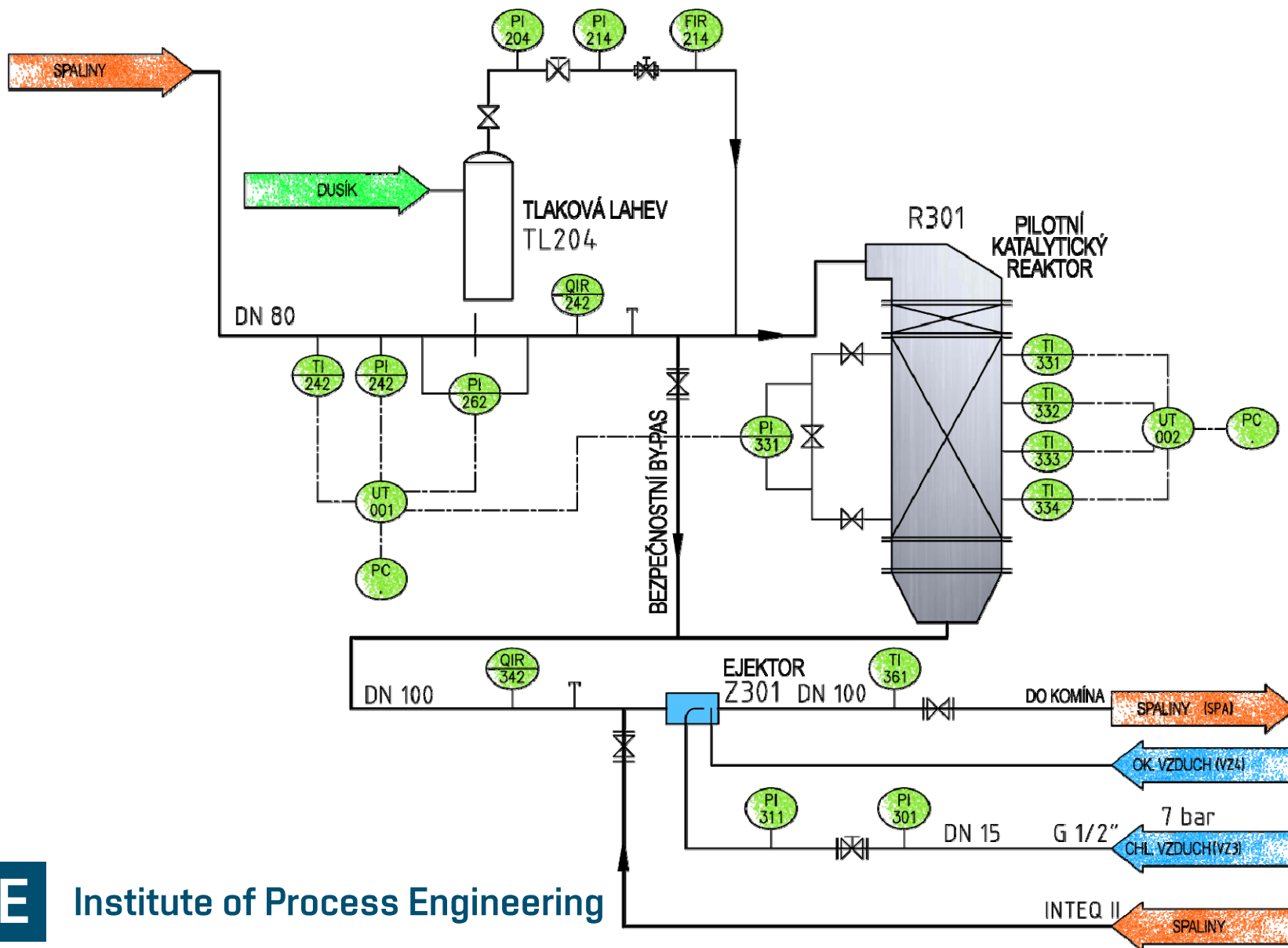


Návrh prototypu poloprovozní jednotky katalytické oxidace

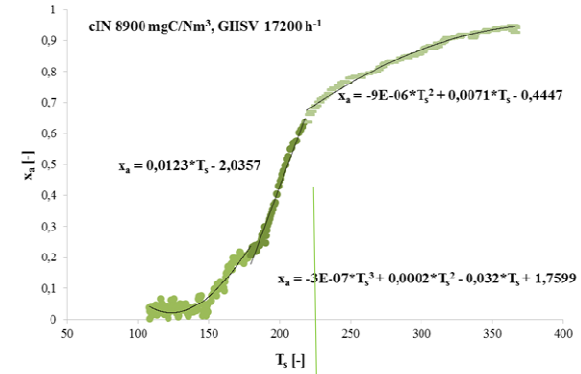
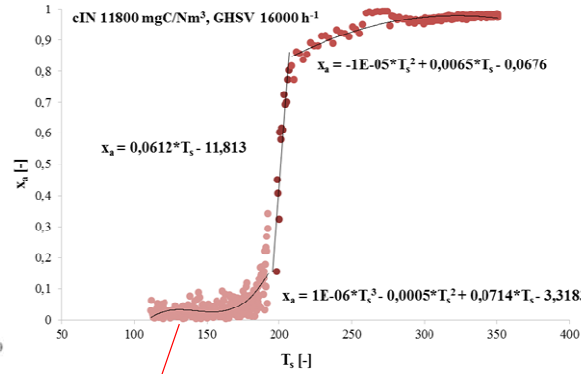
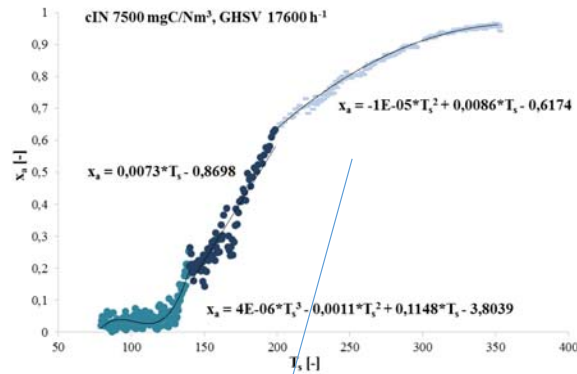


- ❑ základní provedení (5 dílů), tělo reaktoru (3 díly)
- ❑ vestavby pro monolitický katalyzátor nebo sypané lože
- ❑ výměna vestaveb - jiné technickým řešením pro čištění spalin





Měření „light-off“ křivek - ukázka

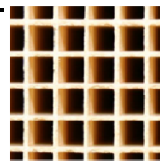


„Light-off“ křivky – sypaný katalyzátor **EnviCat 55068**

Interval [°C]	Rovnice
80 - 140	$x_a = 4 \cdot 10^{-6} \cdot T_s^3 - 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot T_s^2 + 0,1148 \cdot T_s - 3,8039$
140 - 200	$x_a = 0,0073 \cdot T_s - 0,8698$
200 +	$x_a = -1 \cdot 10^{-5} \cdot T_s^2 + 0,0086 \cdot T_s - 0,6174$

Interval [°C]	Rovnice
110 - 180	$x_a = -3 \cdot 10^{-7} \cdot T_s^3 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot T_s^2 - 0,032 \cdot T_s + 1,7599$
180 - 220	$x_a = 0,0123 \cdot T_s - 2,0357$
220 +	$x_a = -9 \cdot 10^{-6} \cdot T_s^2 + 0,0071 \cdot T_s - 0,4447$

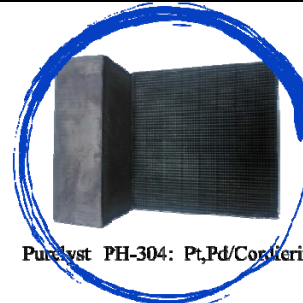
Interval [°C]	Rovnice
112 - 190	$x_a = 1 \cdot 10^{-6} \cdot T_s^3 - 5 \cdot 10^{-4} \cdot T_s^2 + 0,0714 \cdot T_s - 3,3183$
190 - 210	$x_a = 0,0612 \cdot T_s - 11,813$
210 +	$x_a = -1 \cdot 10^{-5} \cdot T_s^2 + 0,0065 \cdot T_s - 0,0676$



Heraus HC-2130: Pt,Pd/Cordierit
Heraus HC-240: Pd/Cordierit



Odocat H200HT: Au/MnO₂



Purelyst PH-304: Pt,Pd/Cordierit

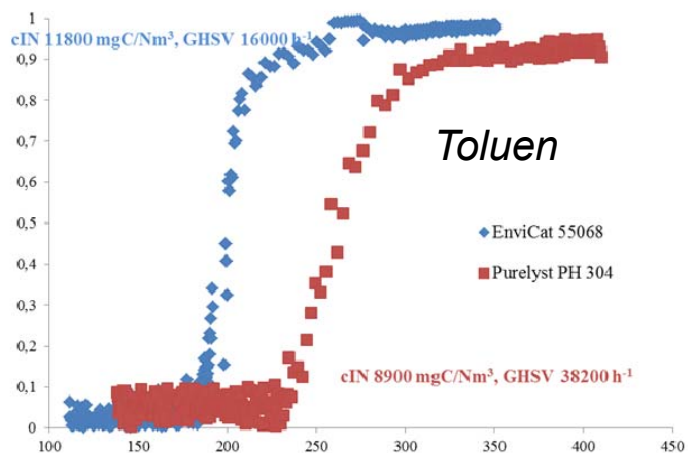
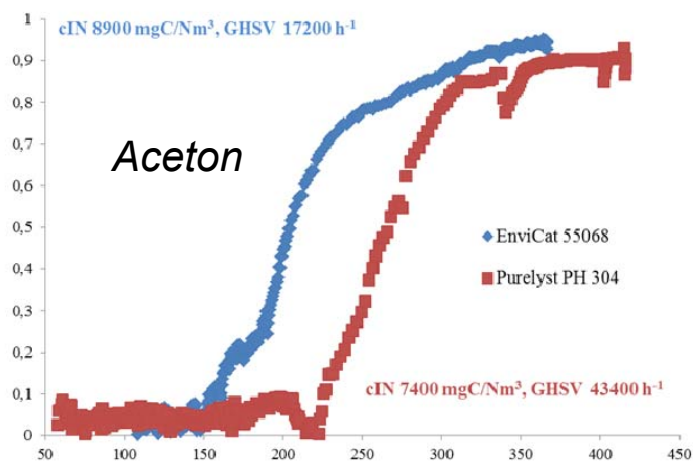
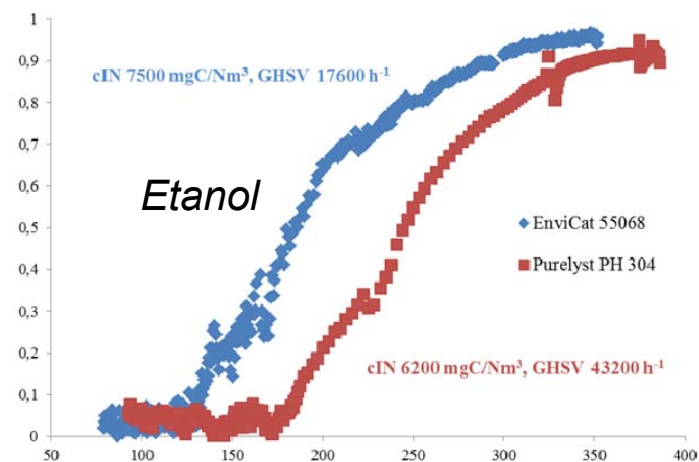


EnviCat 55068 Sph: Pt,Pd/Al₂O₃



EnviCat VOC 5565 Pt,Pd/Al₂O₃

Měření „light-off“ křivek - porovnání katalyzátorů

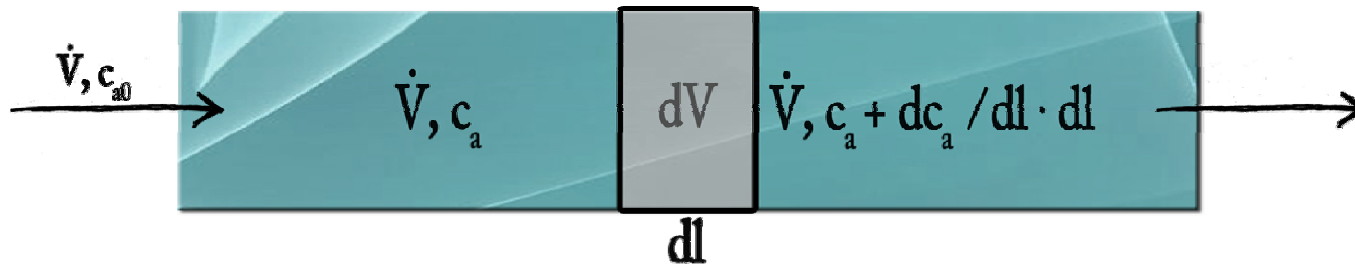


		EnviCat 55068	Purelyst PH-304
Etanol	T50	188 °C	245 °C
	T90	248 °C	272 °C
Toluén	T50	201 °C	262 °C
	T90	231 °C	300 °C
Aceton	T50	206 °C	267 °C
	T90	316 °C	382 °C
Metan	T50	-	385 °C
	T90	-	500 °C

Matematický model kinetiky katalytického reaktoru

Typ reaktoru

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



Matematický model kinetiky katalytického reaktoru

Vlastnosti lože a katalyzátoru

- Sypaný katalyzátor
- Nosič katalyzátoru – Al_2O_3 (4-6 mm kuličky)
- Aktivní komponenty – Pt a Pd



Envicat 55068 Sph: Pt.Pd/ Al_2O_3

- hmotnost katalyzátoru:

$$w_{\text{cat_max}} = 0.675 \text{ [kg_cat]}$$

- délka hrany čtvercového lože:

$$dr = 0.150 \text{ [m]}$$

- velikost částic katalyzátoru:

$$dp_{\text{cat}} = 0.005 \text{ [m}^2\text{]}$$

- krok přírůstku hmotnosti katalyzátoru

$$dw_{\text{cat}} = 0.00675 \text{ [kg_cat]}$$

VOC: toluen/acetone/etanol

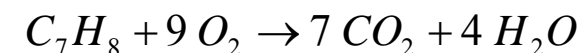
← krok numerické integrace

Matematický model kinetiky katalytického reaktoru

Vstupní data pro model – vstupní složení plynu (příklad)

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	[-]

Vstupní data pro model - kinetické data 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)
toluen	14,08	88 000	Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	(Masui et al. 2010)
toluen	47,42	62 000	Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	(Masui et al. 2010)
toluen	5,57	42 000	Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	(Masui et al. 2010)
toluen	0,03307	99 600	Pt/Al ₂ O ₃	(Ordonez et al., 2002)

Matematický model kinetiky katalytického reaktoru

Parametry plynu

Parametr	
Teplota plynu, T_0	334,8 °C
Tlak plynu, p_0	99700 Pa
Průtok plynu, V_g	24,3 m _N ³ ·h ⁻¹

- systém (reaktor) v podtlaku

- hustota:
$$\rho = \frac{p \cdot M_{r\ str}}{R \cdot T}$$

- entalpie:
$$i_i = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p \cdot dT \quad i_{sm} = \sum_i i_i \cdot y_i$$

- střední molekulová hmotnost:
$$M_{r\ str} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot M_i$$

- viskozita:
$$\eta_T = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{\eta_{T,i}}}$$

- tepelná vodivost:
$$\lambda_T = \frac{\sum y_i \cdot \lambda_{T,i} \cdot M_i^{\frac{1}{3}}}{\sum y_i \cdot M_i^{\frac{1}{3}}}$$

- tepelná kapacita směsi:
$$dC_p = c_{p,i} \cdot \dot{n}_i$$

Matematický model kinetiky katalytického reaktoru

Parametry plynu

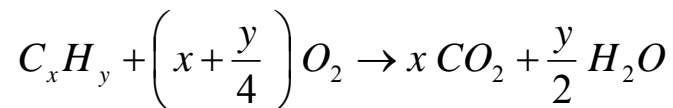
- změna reakční entalpie: $(\Delta H_T^0)_r = \sum_{\text{produkty}} \varphi_i \cdot (\Delta H_T^0)_f - \sum_{\text{reaktanty}} \varphi_i \cdot (\Delta H_T^0)_f$

- a její teplotní závislost: $\Delta H_{T2}^0 = \Delta H_{T1}^0 + \int_{T1}^{T2} \Delta c_p \cdot dT \quad \rightarrow \quad \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T2} \Delta c_p \cdot dT$

- rozdíl měrného tepla produktů a výchozích látek (příklad): $\Delta c_p = \Delta A + \Delta B \cdot T + \Delta C \cdot T^2 + \Delta D \cdot T^3$

$$\Delta A = \sum_i \varphi_i \cdot A_i \quad \Delta B = \sum_i \varphi_i \cdot B_i \quad \dots$$

Reakční kinetika



- oxidační reakce - nevratné reakce
- zanedbáváme reakční rovnováhu
- první řád pro VOC a nultý řád pro O₂

$$r_a = k_a \cdot p_a^n \cdot p_b^m$$

$$r_a = k_a \cdot y_a \cdot p$$

- Vliv teploty na reakční rychlost: $k_a = A_a \cdot e^{-\frac{E_{Aa}}{R \cdot T}}$

Matematický model kinetiky katalytického reaktoru

Model – kontinuální adiabatický reaktor s pístovým tokem plynu, sypané lože katalyzátoru

- bilance složek plynu:

$$\frac{dn_i}{dW} = r_i$$

- uvažujeme i korekci na tepelné ztráty do okolí:

- tlaková ztráta (Levy):

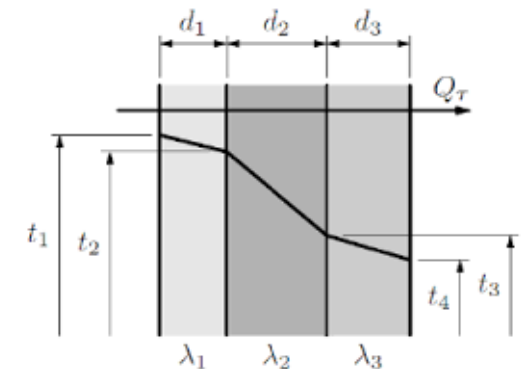
$$\frac{dp}{dW} = \frac{2 \cdot f_m \cdot u_g^2 \cdot \rho_g \cdot L_r \cdot (1 - \varepsilon)^{3-N}}{d_p \cdot \Phi^{3-N} \cdot \varepsilon^3}$$

- nárůst teploty reakcí:

$$\frac{dT_{r_i}}{dW} = \frac{\sum \left(-\Delta H_{r,i}(T) \cdot (-r_i) \right)}{\sum (n_i \cdot c_{p_i})}$$

- pokles teploty tepelnými ztrátami:

$$\frac{dT_{ztr}}{dW} = \frac{dQ_{ztr}}{m_{SUM} \cdot cp_{SUM}}$$



Matematický model kinetiky katalytického reaktoru

Model – Tepelné ztráty (korekce)

• bezrozměrné kritéria:

$$Pr = \frac{c_{p,kg} \cdot \eta}{\lambda_{T,spaliny}} \quad Gr = \frac{d_{reaktor}^3 \cdot \rho^2 \cdot g \cdot \Delta T}{\eta^2 \cdot T}$$

$$Nu = 1,86 \cdot (Re \cdot Pr \cdot \frac{d_{reaktor}}{l_{reaktor}})^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{\eta}{\eta_w}^{0,1}$$

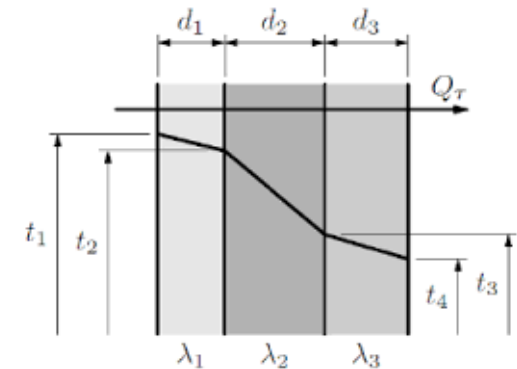
- součinitel přestupu tepla pro spaliny:

$$\alpha_{spaliny} = \frac{Nu \cdot \lambda_{spaliny}}{d_{reaktor}}$$

- součinitel přestupu tepla:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{spaliny}} + \frac{d_{ocel}}{\lambda_{ocel}} + \frac{d_{sibral}}{\lambda_{sibral}} + \frac{1}{\alpha_{vzduch}}}$$

- uvažujeme korekci na tepelné ztráty do okolí:



- tepelné ztráty na délkovém elementu dl :

$$dQ_{ztraty} = (T - T_{okoli}) \cdot k \cdot dS$$

- teplota směsi po tepelných ztrátách:

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

Algoritmus vytvořeného modelu

VSTUP

VLOŽENÍ DAT A KONSTANT

kinetické data	$A_i ; E_{ai}$	← 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 KATALYTICKÉ 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
normálový průtok plynu	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
reakční tepla	$dH_{r_i}(T)$	← výpočet
tepelná kapacita směsi	$dCp(T)$	← výpočet
nárůst teploty vlivem oxidačních reakcí	$\frac{dT_{r,i}}{dW}$	← 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

nové látkové toky	n_i	← výpočet
nové složení směsi (molární zlomky)	y_i	← výpočet
nová střední molekulová hmotnost	Mw_{str}	← výpočet
nové entalpie složek plynu	i_i	← výpočet
nová entalpie směsi	i_{SUM}	← výpočet
nová tepelná kapacita směsi	c_{p-SUM}	← výpočet
nový stupeň konverze reakcí	x_i	← výpočet

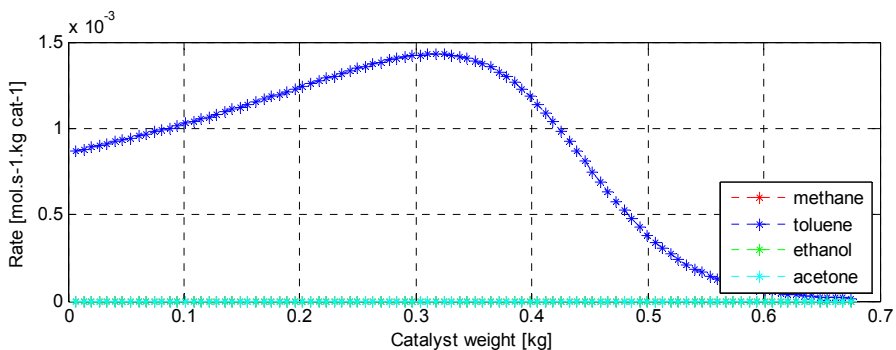
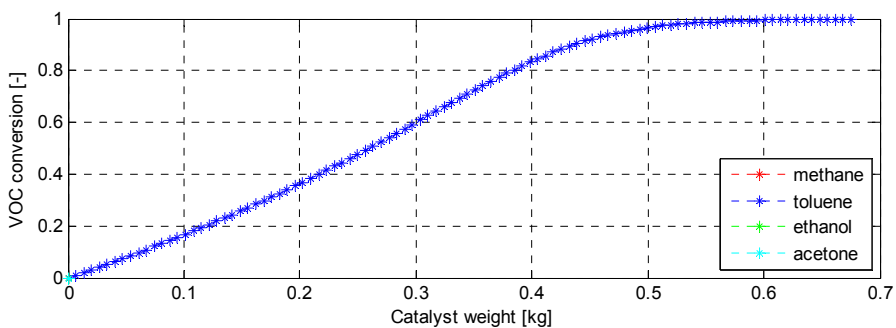
...

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

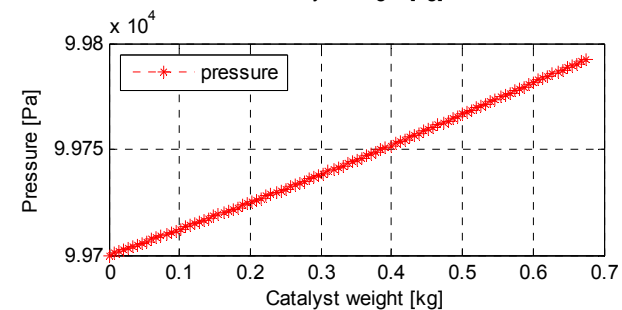
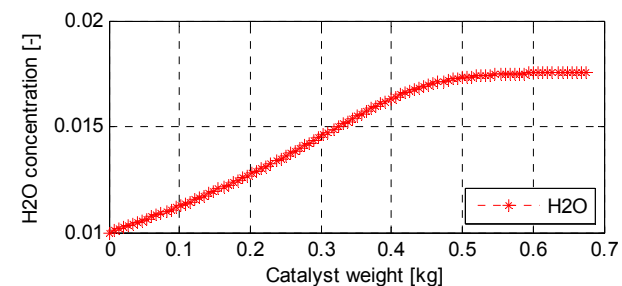
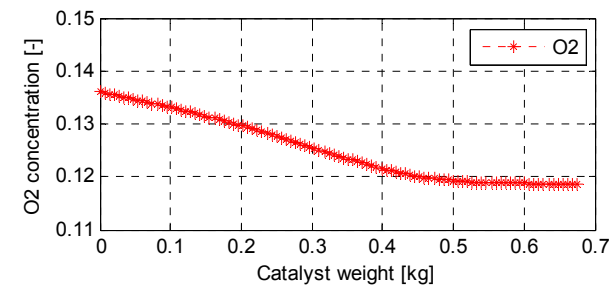
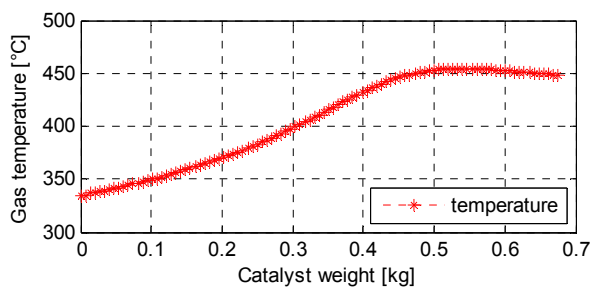
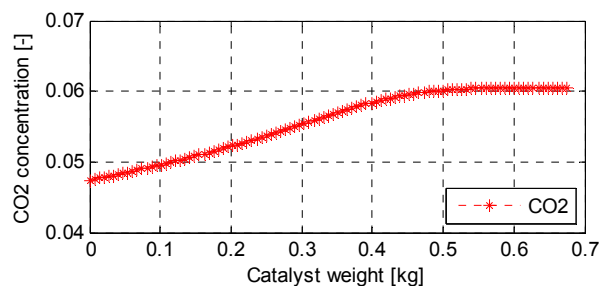
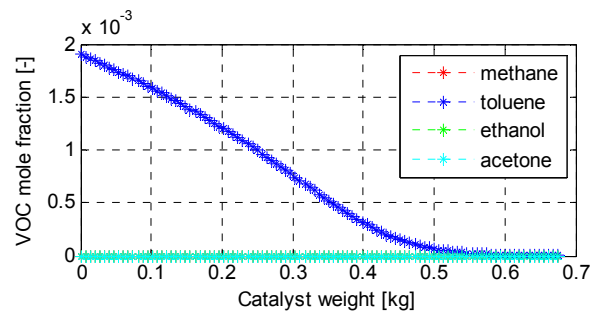


Institute of Process Engineering

Výsledky a diskuze

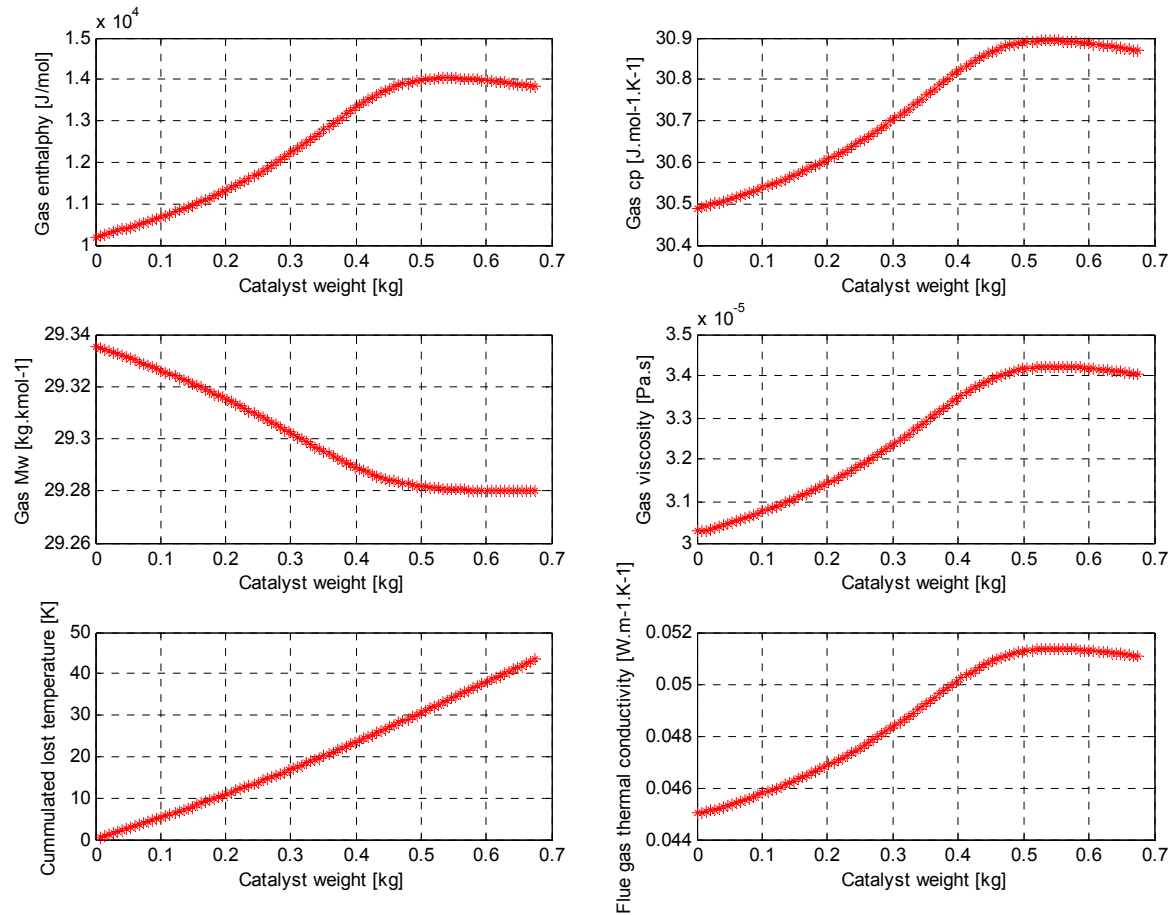


Průběh konverze a reakční rychlosti VOC v katalytickém loži – model



Průběh vlastností plynu a teplotních ztrát – model

Výsledky a diskuze



Průběh vlastností plynu a teplotních ztrát – model

Výsledky a diskuze

		EXPERIMENT		MODEL	
konverze VOC	x_a	0,9820	[-]	0,9986	[-]
počáteční teplota	T_{IN}	334,8	[°C] 607,95 [K]	334,8	[°C] 607,95 [K]
výstupní teplota	T_{OUT}	440,0	[°C] 713,15 [K]	454,2	[°C] 727,35 [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	dp	149	[Pa]	92	[Pa]

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

Porovnání výstupních parametrů – model vs experiment



Institute of Process Engineering

Shrnutí - závěr

- Model
- Srovnávací experimenty
- Experimentální podmínky - vstupní data výpočetního modelu
- Výsledky – dobrá shoda experiment vs model
- Tlaková ztráta reaktoru (experiment) je vyšší než tlaková ztráta (model)
- Model reaktoru (poloprovoz) - není možné zanedbat tepelné ztráty konstrukcí reaktoru
- Další práce

Děkuji za pozornost

Vladimír Brummer
brummer@fme.vutbr.cz

Poděkování

Tento článek byl vytvořen v rámci projektu LO1202 za finanční podpory MŠMT v rámci Národního programu udržitelnosti I, ve spolupráci na projektu Centrum kompetence pro energetické využití odpadů TE0200023.

