

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta strojního inženýrství
Ústav procesního inženýrství

Ing. Vladimír BRUMMER

**ZAŘÍZENÍ PRO ZNEŠKODŇOVÁNÍ ODPADNÍCH PLYNŮ
KATALYTICKOU OXIDACÍ**

**EQUIPMENT FOR DISPOSAL OF WASTE GASES BY CATALYTIC
OXIDATION**

Zkrácená verze Ph.D. Thesis

Obor:	Konstrukční a procesní inženýrství
Školitel:	doc. Ing. Ladislav Bébar, CSc.
Oponenti:	Ing. Pavel Leštinský, Ph.D. Ing. Jan Martinec, Ph.D.
Datum obhajoby:	22. 6. 2017

KLÍČOVÁ SLOVA

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

KEY WORDS

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

MÍSTO ULOŽENÍ DISERTAČNÍ PRÁCE

Ústav procesního inženýrství, FSI, VUT v Brně

Tato práce vznikla jako školní dílo na Vysokém učení technickém v Brně, Fakultě strojního inženýrství. Práce je chráněna autorským zákonem a její užití bez oprávnění autorem je nezákonné, s výjimkou zákonem definovaných případů.

OBSAH

1 ÚVOD.....	5
2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	5
3 PLATNÉ LEGISLATIVNÍ EMISNÍ LIMITY PRO VOC A CO.....	6
4 SOUČASNÝ STAV V ODSTRAŇOVÁNÍ VOC A CO Z PRŮMYSLOVÝCH ODPLYNŮ	6
5 KATALYTICKÁ OXIDACE	7
6 MATEMATICKÝ MODEL KINETIKY KATALYTICKÉHO REAKTORU.....	8
6.1 Volba typu reaktoru pro model	8
6.2 Algoritmus vytvořeného modelu	8
6.3 Materiálová a energetická bilance.....	9
6.4 Srovnání výsledků experimentálních zkoušek a výsledků matematického modelu	10
7 NÁVRH PROTOTYPU POLOPROVOZNÍ JEDNOTKY KATALYTICKÉ OXIDACE	13
8 PŘÍPADOVÉ STUDIE VYUŽITÍ TECHNOLOGIE KATALYTICKÉ OXIDACE PRO CHEMICKÝ PRŮMYSL.....	15
9 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	16
10 ZÁSADY PRO NAVRHOVÁNÍ ZAŘÍZENÍ PRO ODSTRAŇOVÁNÍ VOC A CO V PRŮMYSLU	18
11 ZÁVĚR A BUDOUCÍ PRÁCE.....	20
LITERATURA	22
PUBLIKACE A TVŮRČÍ ČINNOST AUTORA.....	23
ABSTRAKT	27
ABSTRACT	28
ŽIVOTOPIS.....	29

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].

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 výroбах 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.

2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Pro předkládanou práci byly vytyčeny následující cíle:

- Úvodní rešerše – platné legislativní limity pro emise, zdůvodnění odstraňování uhlovodíků, obecné cesty odstraňování plyných uhlovodíků z exhalací.
- Metody katalytické oxidace, vlastnosti a rozdělení katalyzátorů, možnosti a výhody jejich využití, základní matematický model procesu.
- 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.
- Návrh prototypu poloprovozní jednotky katalytické oxidace (reaktoru vč. periférií), realizace a ověření funkce jednotky.
- Ekonomické zhodnocení provozního použití katalytické oxidace pro čištění odpadních plynů v porovnání s klasickým spalováním odpadních plynů.
- Vypracování zásad pro navrhování zařízení pro odstraňování VOC a CO.

3 PLATNÉ LEGISLATIVNÍ EMISNÍ LIMITY PRO VOC A CO

V průběhu roku 2012 a později byly v ČR přijaty následující 3 nové zákony spolu se souborem podzákonných právních norem určených k řešení otázky ochrany ovzduší. Předpisy vznikající v ČR jsou postupně harmonizovány s legislativou EU, jak dokumentuje i směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2016/2284 [3].

Specifické emisní limity, emisní stropy VOC a CO a technické podmínky provozu jsou součástí „emisní“ vyhlášky č. 415/2012 Sb. [4], která byla dále změněna vyhláškou č. 171/2016 Sb. [5]. 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. [6] ke zpoplatněným znečišťujícím látkám se poplatkem 2 700 Kč / 1 tunu emisí VOC za rok. Povinnosti spojené s vypouštěním VOC do ovzduší jsou spojeny se sankcemi, které teoreticky mohou dosáhnout až 10 mil. Kč.

4 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 spalín 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 (viz tab. 1).

Tab. 1 *Dostupné techniky pro likvidaci VOC z průmyslových odplynů*

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

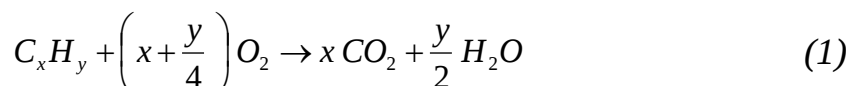
Jednotlivé metody se liší svou použitelností pro různé koncentrace VOC a průtoky odplynu, účinností pro různé zatížení VOC, investičními a provozními náklady a dalšími vlastnostmi, které mohou limitovat použitelnost pro danou procesní aplikaci [7],[8],[9].

5 KATALYTICKÁ OXIDACE

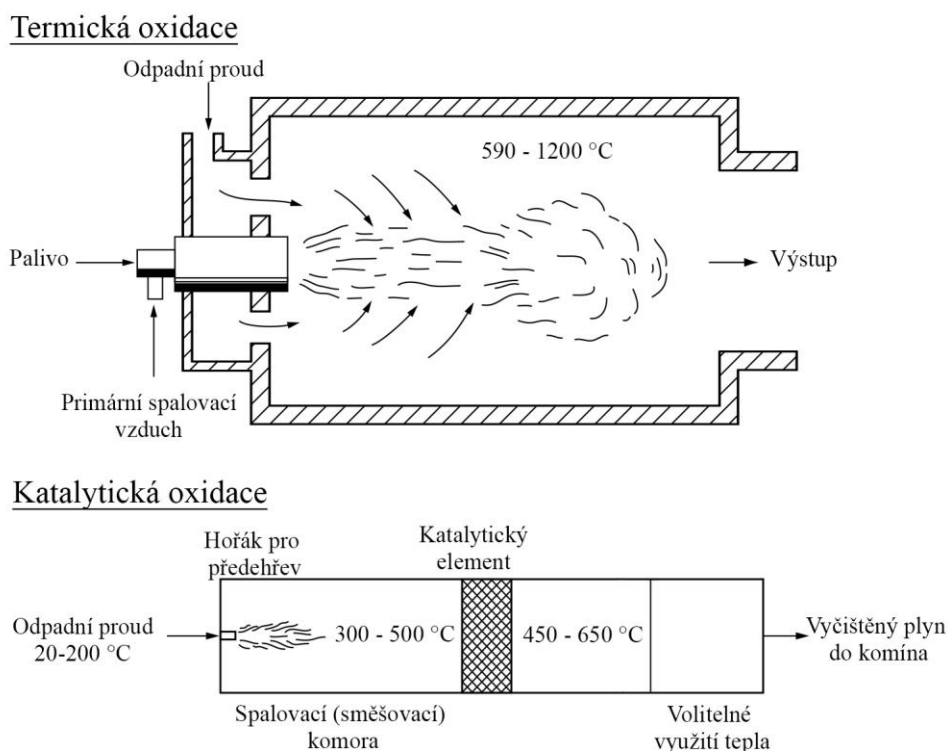
Oxidace je nejčastěji používaná technika k odstranění VOC z odpadních plynů [10]. V současnosti je termická oxidace v mnoha případech nahrazována katalytickou oxidací. Důvodem je to, že použití katalytické oxidace jako spalovacího procesu skýtá mnoho výhod v porovnání s konvenčním termickým spalováním.

Katalytické spalování 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 [8],[10],[11].

Principem katalytického spalování je oxidace VOC na vodu a oxid uhličitý, kterou můžeme zapsat obecnou rovnicí:



Destrukce většiny organických látek probíhá s použitím termického spalování při $590 - 650^\circ\text{C}$, pokud je spalován nebezpečný plynný odpad, může se provozní teplota pohybovat až na hranici $1\,000 - 1\,200^\circ\text{C}$ pro zajištění téměř dokonalého spálení [12]. S použitím katalyzátorů je možné provozní teploty radikálně snížit až na $300 - 450^\circ\text{C}$. Rozdílné základní procesní uspořádání pro termickou a katalytickou oxidaci je možné vidět na obr. 1.



Obr. 1 Základní procesní uspořádání pro termickou a katalytickou oxidaci

6 MATEMATICKÝ MODEL KINETIKY KATALYTICKÉHO REAKTORU

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 přidavku hmotnosti použitého katalyzátoru.

Vytvořený model slouží jako pomocný a směrodatný nástroj pro návrh plněprovozní 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 [A1].

6.1 VOLBA TYPU REAKTORU PRO MODEL

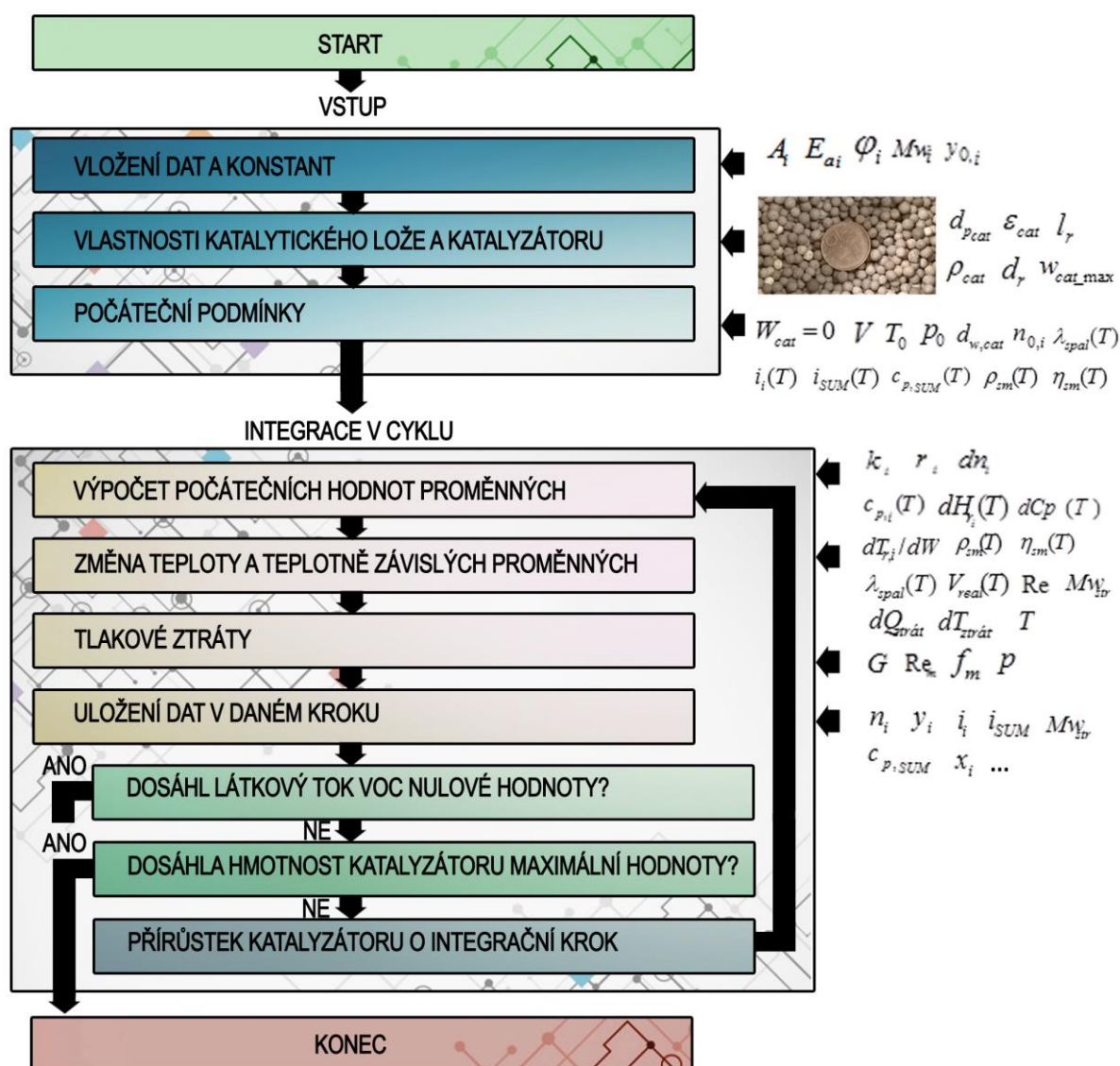
Protože reaktory pro katalytickou likvidaci VOC a CO jsou kontinuální, charakter toku bude pravděpodobně nejbližší pístovému toku. Obvykle bývají reaktory pro katalytickou oxidaci relativně dobře izolované, nicméně vysoké teploty procesu znamenají nezanedbatelné tepelné ztráty. Proto byl pro matematický model použit 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**

6.2 ALGORITMUS VYTVOŘENÉHO MODELU

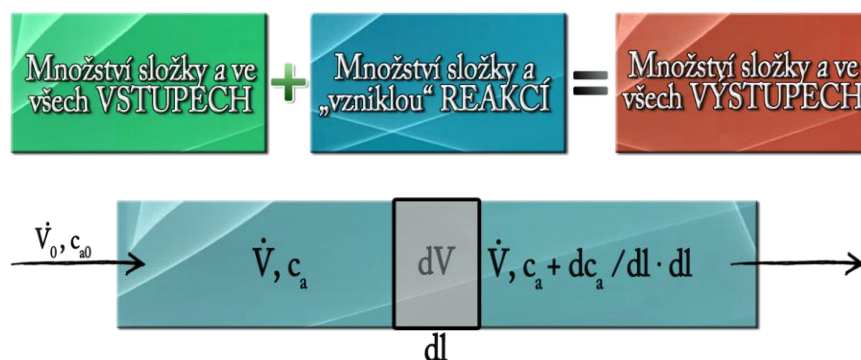
Model reaktoru byl vytvořen v programu Matlab (R2013a 8.1.0.604). V modelu byly diferenciální rovnice pro výpočet změny složení, teploty a tlaku řešeny numerickou integrací s krokem dW . Všechny teplotně závislé proměnné (hustota, viskozita, tepelné kapacity, tepelné vodivosti, entalpie atd.) byly počítány v každém kroku pro nově získanou teplotu respektující ohřev vlivem oxidačních reakcí a tepelné ztráty reaktoru. Postup výpočtu je zjednodušeně zobrazen na obr. 2.



Obr. 2 Zjednodušené zobrazení algoritmu vytvořeného modelu

6.3 MATERIÁLOVÁ A ENERGETICKÁ BILANCE

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



Obr. 3 Materiálová bilance pro průtočný trubkový reaktor

Pro kontinuální adiabatický reaktor s pístovým tokem plynu a sypané lože katalyzátoru byly numerickou integrací řešeny následovné diferenciální bilanční rovnice:

- bilance složek plynu:
$$\frac{dn_i}{dW} = r_i \quad (2)$$

- tlaková ztráta (Levy) [13]:
$$\frac{dp}{dL} = \frac{f_m \cdot 2 \cdot G^2 \cdot (1 - \varepsilon)^{3-n}}{D_p \cdot \rho \cdot \phi_s^{3-n} \cdot \varepsilon^3} \quad (3)$$

- nárůst teploty reakcí:
$$\frac{dT_{r,i}}{dW} = \frac{\sum (-\Delta H_{r,i}(T) \cdot (-r_i))}{\sum (c_{p,i} \cdot \dot{n}_i)} \quad (4)$$

- pokles teploty tepelnými ztrátami:
$$\frac{dT_{ztr}}{dW} = \frac{dQ_{ztr}}{m_{SUM} \cdot cp_{SUM}} \quad (5)$$

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 [14]. Pro model byl využit mocninový typ rychlostní rovnice ve tvaru:

$$r_a = k_a \cdot p_a^n \cdot p_b^m \quad (6)$$

Podle odborné literatury se volí obvykle 1. řád reakce vzhledem k VOC [12],[15],[16] a 0. řád reakce vzhledem ke kyslíku [14],[16] pro katalyzátory se vzácnými kovy, protože to odpovídá naměřeným výsledkům pouze s malými odchylkami [16].

Vliv teploty na reakční rychlost je vyjádřen pomocí rychlostní konstanty, kterou můžeme vypočítat pomocí Arrheniovy rovnice:

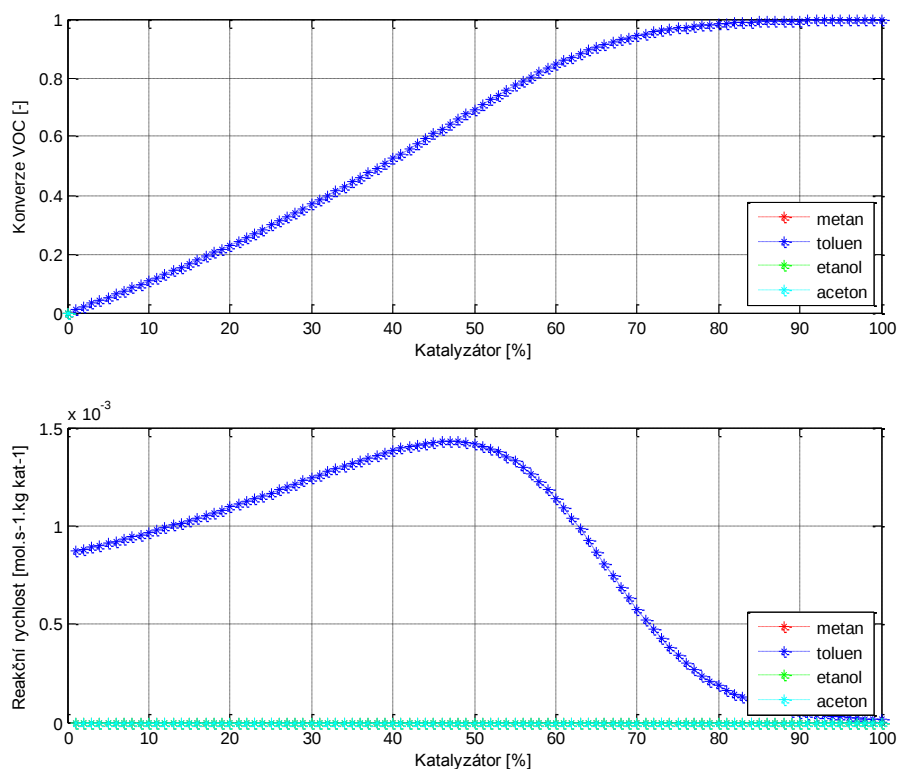
$$k_a = A_a \cdot e^{-\frac{E_{Aa}}{R \cdot T}} \quad (7)$$

Model obsahuje stechiometrické a rychlostní rovnice pro výpočet katalytického spalování metanu, toluenu, etanolu a acetonu.

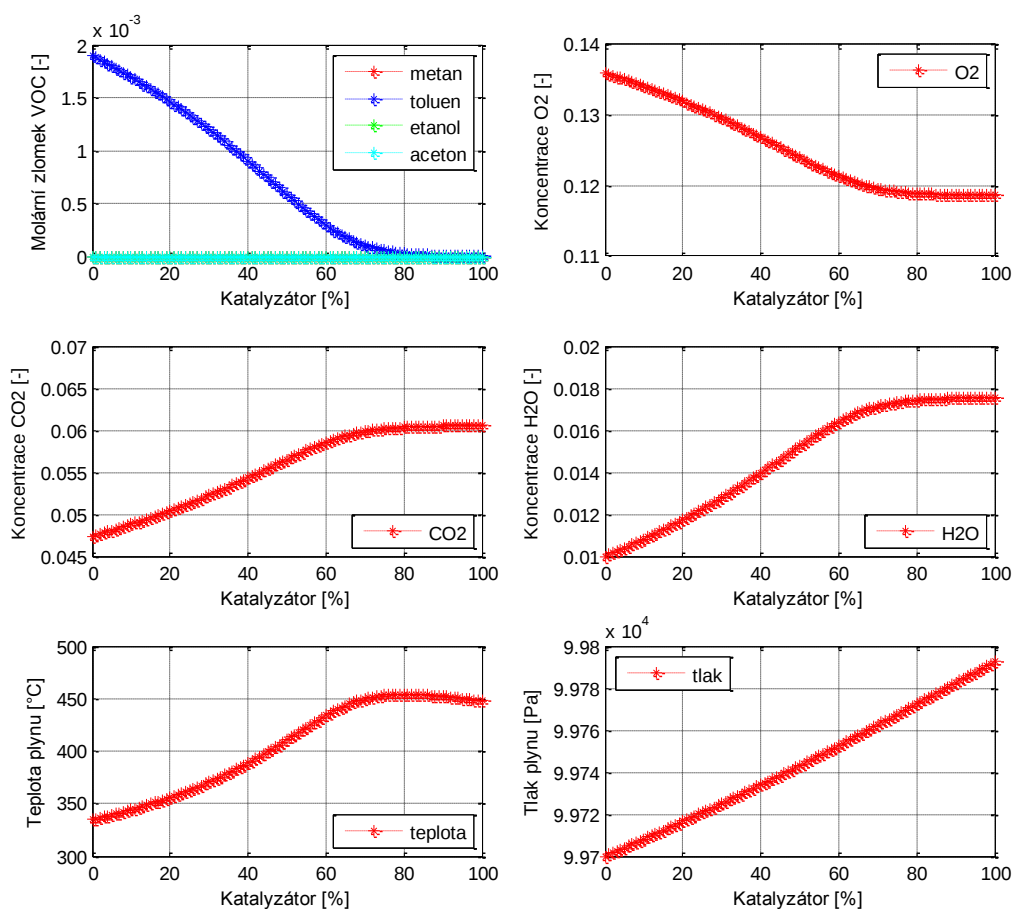
6.4 SROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ EXPERIMENTÁLNÍCH ZKOUŠEK A VÝSLEDKŮ MATEMATICKÉHO MODELU

Pro model byla použita získaná kinetická data z literatury. 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 (kapitola 7).

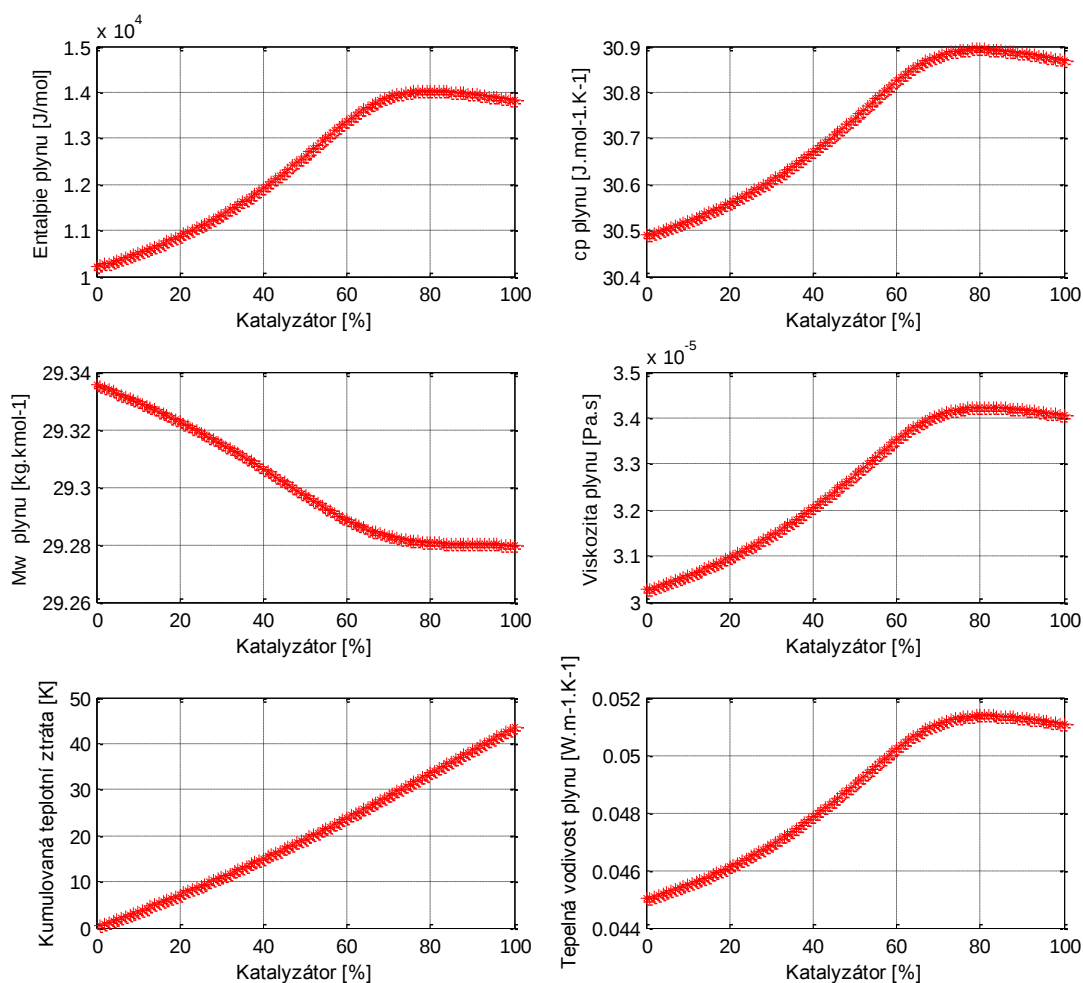
Pro toluen byly nalezeny v literatuře kinetická data, proto bylo provedeno srovnání při nástřiku toluenu. Výsledky modelu jsou ukázány na obr. 4, obr. 5 a obr. 6. Experimentálně naměřené parametry (na jednotce v kapitole 7) jako je konverze VOC, výstupní teplota a tlaková ztráta reaktoru byly porovnány s výstupy navrženého modelu reaktoru (tab. 2).



Obr. 4 Průběh konverze a reakční rychlosti VOC v katalytickém loži – model



Obr. 5 Průběh koncentrací složek plynu, teploty a tlaku – model



Obr. 6 Průběh vlastností plynu a teplotních ztrát – model

Tab. 2 Porovnání výstupních parametrů – model vs experiment

		EXPERIMENT		MODEL	
konverze VOC	x_a	0,9820	[-]	0,9986	[-]
počáteční teplota	T_{IN}	334,8	[°C]	334,8	[°C]
výstupní teplota	T_{OUT}	440,0	[°C]	454,2	[°C]

		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]

Výsledky pro modelované katalytické spalování toluenu jsou v dobré shodě s naměřenými výsledky. Konverze VOC vykazuje 2 % odchylku, výstupní teplota 3 % a tlaková ztráta lože -62 %. 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.

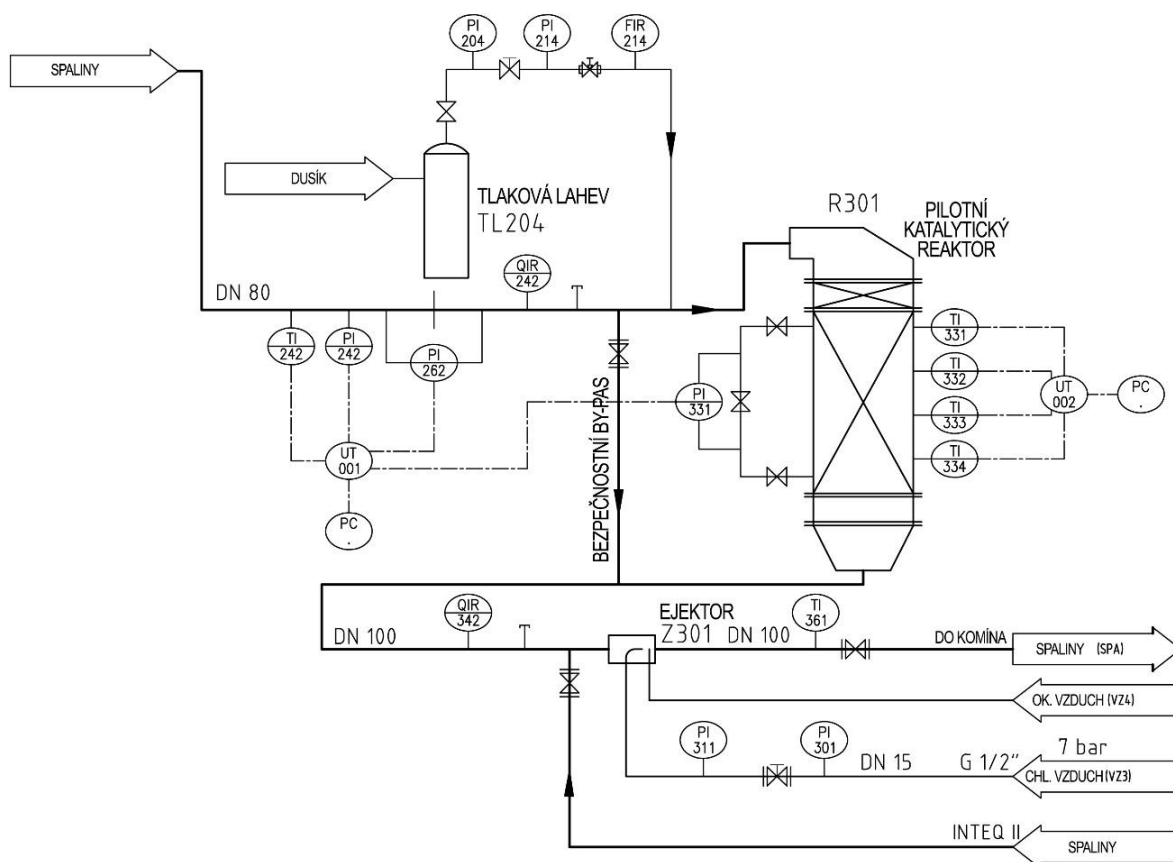
Pro model reaktoru v poloprovozním měřítku již není vhodné zanedbat tepelné ztráty konstrukcí reaktoru, protože by teploty získané z modelu bez uvažování tepelných ztrát byly značně nadhodnocené, což ovlivňuje samozřejmě i samotnou konverzi sledovaných VOC. V sledovaném případě by u modelu bez tepelných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

7 NÁVRH PROTOTYPU POLOPROVOZNÍ JEDNOTKY KATALYTICKÉ OXIDACE

Navrhovaná experimentální jednotka pro ověřování technologií čištění plynů je variabilní jednotka zejména z důvodu použitého modulárního konstrukčního řešení. Jednotka je zaměřena na zkoušení a provádění krátkodobých i dlouhodobých testů katalyzátorů.

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 spalín



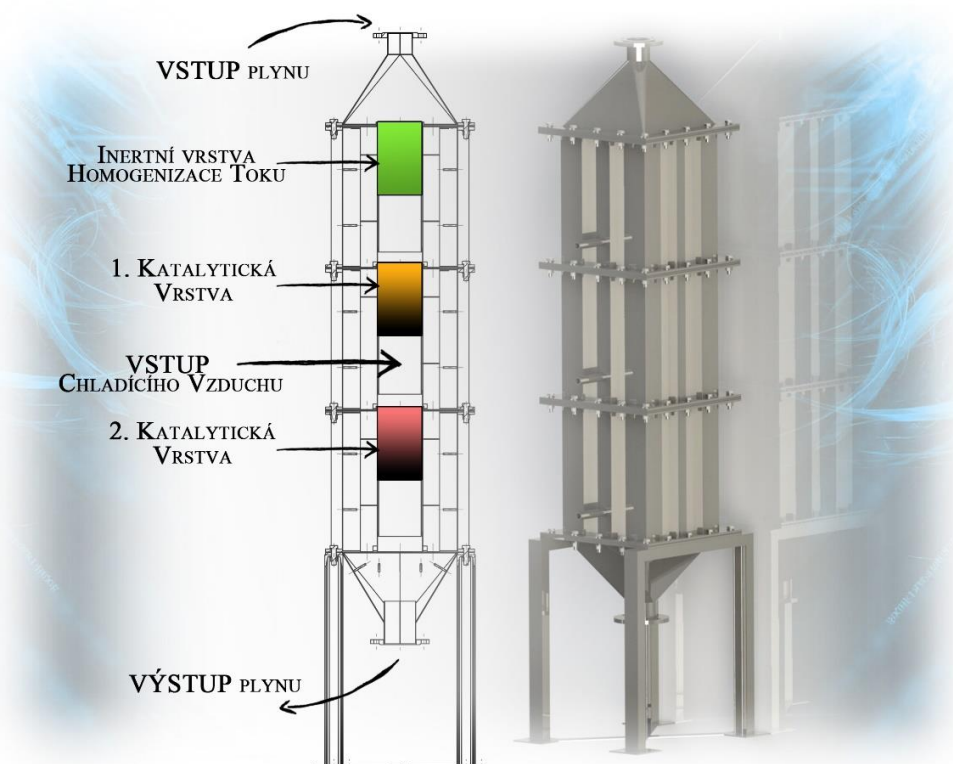
Obr. 7 Technologické schéma provozního souboru PS3

Jádro technologie (modulární reaktor) je součástí PS3. Technologické schéma tohoto provozního souboru je znázorněno na obr. 7.

Průtok spalin je monitorován pomocí měřené tlakové difference (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 (analýzátory VOC s FID detekcí, spalinové analyzátory s IČ detekcí pro většinu složek a elektromagnetickou detekcí pro O₂ apod.)

Byly vypracovány materiálové a tepelné bilance uvažované jednotky v prostředí programu ChemCAD (verze 6.5.2) pro varianty použití monolitických a sypaných katalyzátorů za kterých vyplynuly okrajové provozní podmínky jednotky, které byly podkladem pro definování parametrů zařízení.

Vizualizace jednotky se znázorněnými vrstvami katalyzátoru a inertu a směru proudění spalin je na obr. 8. Jednotka byla realizována v prostorech výzkumného centra Netme a je v ČR chráněna užitným vzorem č. 26827 [A2].

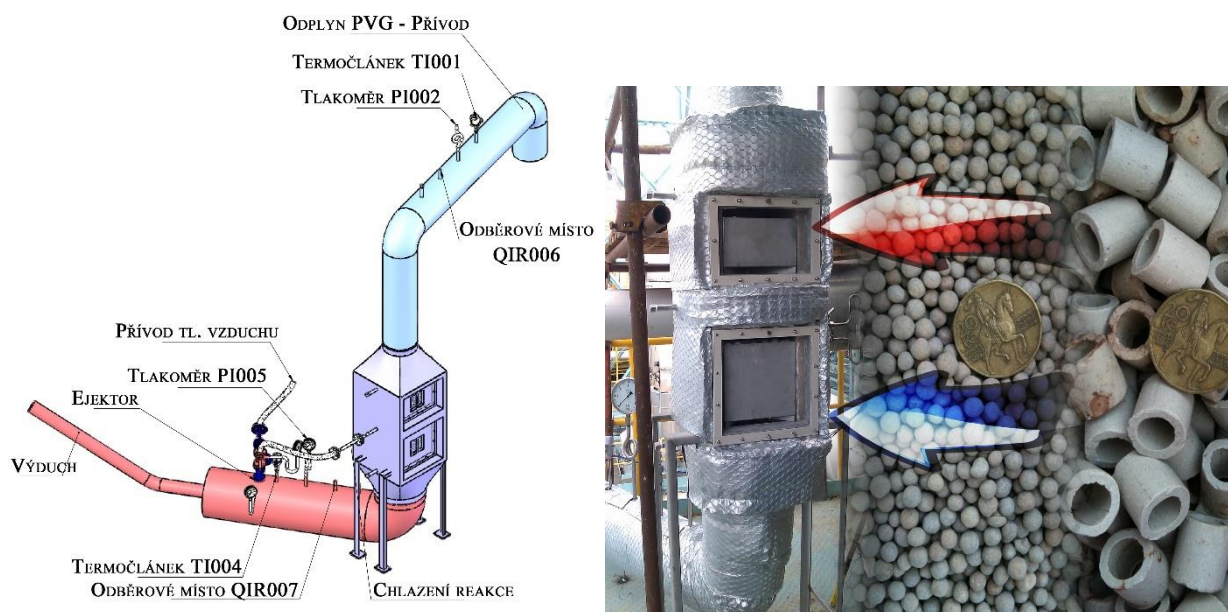


Obr. 8 *Průřez reaktorem (vlevo) a vizualizace reaktoru (vpravo) [A3]*

8 PŘÍPADOVÉ STUDIE VYUŽITÍ TECHNOLOGIE KATALYTICKÉ OXIDACE PRO CHEMICKÝ PRŮMYSL

Na zcela konkrétních podmínkách dvou různých průmyslových výrob 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.

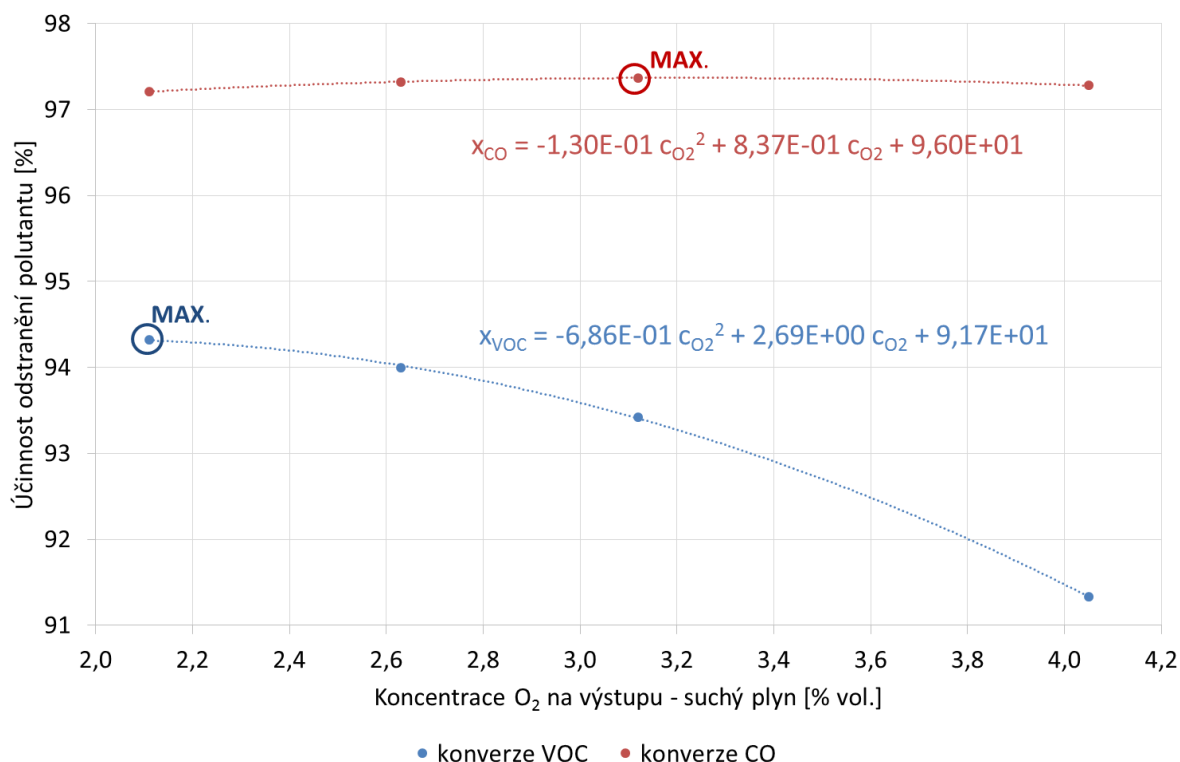
V prvním případě (Sokolov) bylo vykonáno technické měření, materiálové a energetické bilance, byla navržena a realizována poloprovozní jednotka (viz obr. 9), která byla použita na ověření navržené technologie formou dlouhodobého testu, zátěžových testů, testů najíždění jednotky a optimalizace provozních stavů. Dále byly vyčísleny provozní a investiční náklady řešení. Prostá doba návratnosti investice byla vyčíslena na 3,8 roku (s katalyzátorem) resp. 3,1 roku (bez katalyzátoru). Po poloprovozním ověření byla technologie doporučena k plně provoznímu nasazení.



Obr. 9 Vizualizace (vlevo), skutečné provedení poloprovozní jednotky katalytické oxidace Sokolov, katalyzátor a inertní materiál (vpravo)

Za nejprínosnější je považována možnost posuzovat vliv technologických podmínek vedení katalytického reaktoru, kde bylo lože rozděleno na dvě části s přivedením chladicího vzduchu mezi tyto lože (obr. 10). 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 výstupu 2,1 % obj. v suchém plynu (1,5 % obj. ve vlhkém plynu) pro optimální odstranění VOC.



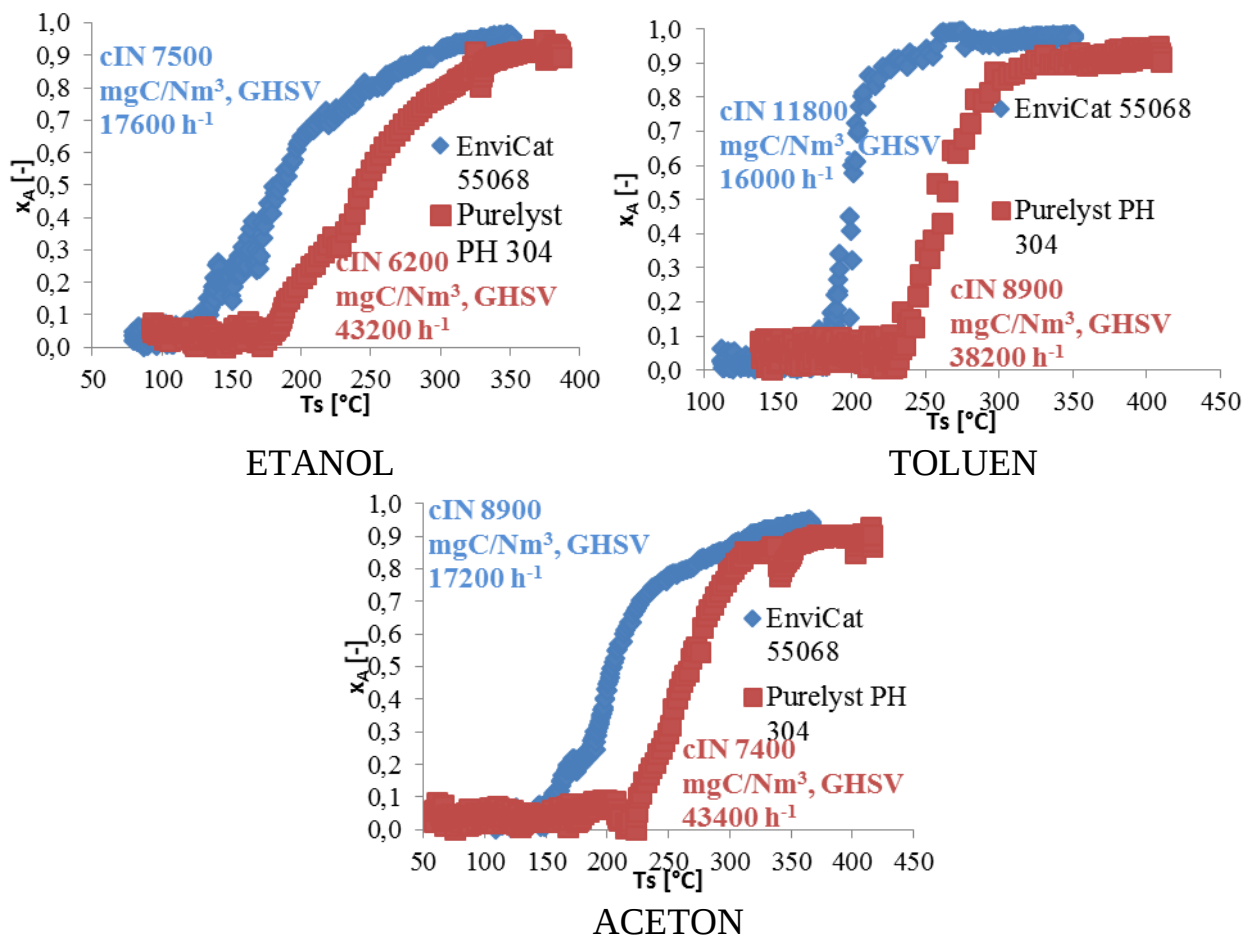
Obr. 10 Závislosti konverzí VOC a CO na koncentraci kyslíku na výstupu (v suchém plynu) [A4]

V druhém případě (Leuna) byl zásadní nevýhodou pro uplatnění technologie katalytické oxidace 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. Na základě vysokých investičních a provozních nákladů a negativních hodnot ekonomických parametrů (IRR a NPV) a dlouhé doby návratnosti investice byla technologie katalytické oxidace pro tuto aplikaci zamítnuta.

9 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci testování základní funkčnosti jednotky (kapitola 7) 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.

Byly proměřeny „light-off“ křivky (obr. 11) pro látky reprezentující různou skupinu chemických látek: etanol (alkohol), aceton (keton) a toluen (aromatický uhlovodík) a metan (alkán) pro katalyzátory EnviCat® 55068 (sypaný) a Purelyst PH-304 (monolitický), které velmi dobře popisují katalytickou aktivitu katalyzátorů. Z naměřených dat byly sestaveny rovnice popisující „light-off“ křivky.



Obr. 11 „Light-off“ křivky - srovnání katalyzátorů

Z rovnic regresních závislostí stupně konverze na střední teplotě v reaktoru by vypočítány hodnoty teplot T_{50} (teplota při dosažení 50 % konverze) a T_{90} (teplota při dosažení 90 % konverze) pro testované katalyzátory a tyto hodnoty jsou shrnuty v tab. 3.

Tab. 3 Porovnání T_{50} a T_{90} pro katalyzátory EnviCat 55068 a Purelyst PH-304

		EnviCat 55068	Purelyst PH-304
Etanol	T_{50}	188 °C	246 °C
	T_{90}	294 °C	373 °C
Toluen	T_{50}	201 °C	262 °C
	T_{90}	235 °C	336 °C
Aceton	T_{50}	207 °C	267 °C
	T_{90}	319 °C	394 °C
Metan	T_{50}	-	388 °C
	T_{90}	-	501 °C

Stejného stupně konverze se dosáhne s monolitickým katalyzátorem Purelyst PH 304 za vyšší teploty lože než se sypaným katalyzátorem 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.

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

Dle získaných teoretických vědomostí a praktických zkušeností je možné shrnout zásady pro návrh zařízení pro odstraňování VOC a CO katalytickou oxidací do následujících bodů:

- Prvním bodem při návrhu nové technologie katalytické oxidace je důkladné změření koncentrací VOC a průtoku plynu ve všech variantech výroby a používaných výrobních postupech a surovinách.
- Podle získaných dat se vytvoří 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. Při nerovnoměrném zatížení je nutné v konstrukčním řešení navrhnout chlazení reaktoru, aby se zabránilo poškození katalyzátoru v případě rázových zvýšení koncentrací VOC.
- Pro výpočet potřebného množství katalyzátoru a funkčního objemu reaktoru je nutno vycházet z návrhové prostorové rychlosti (GHSV) pro daný katalyzátor a průtoku zpracovávaného odplynů. GHSV se pro katalyzátory pohybuje v dost širokém rozsahu (10^3 - 10^5 h⁻¹). V práci používané sypané katalyzátory vykazovaly 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 vlastního zvoleného katalyzátoru nebo katalyzátoru navrženého dodavatelem je vhodné ověřit a potvrdit zátěžovým testem na poloprovozní jednotce.

- Abychom nebyli jednostranně vázáni 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 model je vhodné použít pro reaktory větších rozměrů (poloprovozní a plně provozní aplikace).
- Volba typu a složitost modelu záleží na jeho uživateli, nicméně výsledky modelu (zejména výsledná konverze a výstupná teplota z reaktoru) by měly s dostatečnou přesností kopírovat výsledky dosažitelné v poloprovozním nebo plně provozním 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 předloženým 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 nepříjemnému 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 [14]. V práci byl zvolen mocninový tvar rychlostních rovnic. Pokud není dostupné vyhodnocení měření řádů reakce na vhodném reaktoru laboratorního měřítka, tak se podle odborné literatury volí obvykle 1. řád reakce vzhledem k VOC [12],[15],[16] a nultý řád reakce vzhledem ke kyslíku [14],[16] pro katalyzátory se vzácnými kovy, protože to odpovídá naměřeným výsledkům pouze s malými odchylkami [16].
- Technologie katalytické oxidace skýtá různá rizika spojená zejména s možností vratného, nebo nevratného poškození katalyzátoru (zanášení, polymerace, katalytické jedy atd.). Pro minimalizaci rizika se vždy doporučuje navrhovanou technologii ověřit v poloprovozním měřítku, před plně provozním nasazením.
- Pro 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 odplynů 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 odplyně. 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.

- Minimalizaci spotřeby přídatného 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.

11 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 a specifické emisní limity 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.

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 věnovaná katalytické oxidaci rozdělena část popisující 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 poloprovozní jednotky katalytické oxidace, určené pro testování monolitických i sypaných katalyzátorů, která byla kompletně navrhnutá a postavená a proto může být plně popsána. Pro dimenzování samotného reaktoru, potrubí a periferií 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.

Jednou z hlavních oblastí pro aplikaci technologie katalytické oxidace je její využití jako environmentálního sekundárního opatření pro čištění odplynů a spalin 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 poloprovozním reaktoru katalytické oxidace realizovaném 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 sloužily i pro ověření teoretických předpokladů pro návrh pilotní jednotky na testování katalyzátorů v prostorech NETME Centra (kapitola 7).

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 vlastností zpracovávaného odplynů. 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 (kapitola 7), 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.

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). Získané výsledky budou sloužit pro porovnání účinnosti komerčně dostupných katalyzátorů různých výrobců a pro další plánované publikování.

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.

LITERATURA

- [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.
- [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] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] ZÁKON ze dne 2. května 2012 o ochraně ovzduší. In: 201/2012. 2012.
- [7] BABAR, Zaeem Bin a Zarook 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.
- [8] SCHNELLE, Karl B. a C.A. BROWN. *Air pollution control technology handbook*. Boca Raton: CRC Press, 2002, 386 s. ISBN 08-493-9588-7.
- [9] CRAWFORD, Martin. *Air pollution control theory*. New York: McGraw-Hill, c1976, xv, 624 p. ISBN 0-471-43624-0.
- [10] 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.
- [11] HAYES, R. E. a S.T. KOLACZKOWSKI. *Introduction to catalytic combustion*. Amsterdam: Gordon and Breach, c1997, xxxi, 681 s. ISBN 90-569-9092-6.
- [12] THEODORE, Louis. *Air pollution control equipment calculations*. Hoboken, N.J.: John Wiley, c2008, xii, p. ISBN 978-047-0209-677.

- [13] PERRY, Robert H. a Don W. GREEN. *Perry's chemical engineers' handbook*. 7th ed. /. New York: McGraw-Hill, c2008. ISBN 978-007-1422-949.
- [14] 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>.
- [15] 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.
- [16] 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.

PUBLIKACE A TVŮRČÍ ČINNOST AUTORA

Publikace a tvůrčí činnost vztahující se k tématu dizertační práce

Články v časopise s impakt faktorem

JECHA, David, Vladimír BRUMMER, Pavel LESTINSKY, Jan MARTINEC a Petr STEHLÍK. Effective abatement of VOC and CO from acrylic acid and related production waste gas by catalytic oxidation. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2014, **16**(7), 1329-1338. DOI: 10.1007/s10098-014-0750-7. ISSN 1618-954x.

LESTINSKY, Pavel, Vladimír BRUMMER, David JECHA, Pavel SKRYJA a Petr STEHLÍK. 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>.

Patenty a užité vzory

[A2] JECHA, David, Vladimír BRUMMER a Pavel SKRYJA. *Multifunkční poloprovodní jednotka pro snižování polutantů z odpadního plynu*. Užité vzor, 26 827. Uděleno 24. 04. 2014.

SKRYJA, P.; JECHA, D.; BRUMMER, V.; VUT v Brně, Brno, CZ: *Zkušební ejektor s regulací průtoku*. 26197, užité vzor. (2013)

Tvůrčí aktivity

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)

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

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

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

Články ostatní

[A3] 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.

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.

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.

JECHA, David, Vladimír BRUMMER, Pavel LEŠTINSKÝ a Pavel SKRYJA. Návrh multifunkční poloprovozní jednotky pro snižování polutantů z odpadního plynu. In: *CHISA 2013*. Smí: ČSCHI, 2013, B 4 5 s. ISBN 978-80-02-02500- 9.

JECHA, David, Jan MARTINEC, Vladimír BRUMMER, Petr STEHLÍK a LEŠTINSKÝ. 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.

JECHA, David, Vladimír BRUMMER, Pavel SKRYJA a Filip JEDLIČKA. *Studie poloprovozní jednotky technologie katalytické oxidace na jednotce 2U-600*. 2012, 106 s.

JECHA, David, Vladimír BRUMMER a Pavel SKRYJA. *Feasibility study of using catalytic oxidation technology or other solutions for thermal incineration unit*. 2013, 139 s.

JECHA, David, Vladimír BRUMMER, Pavel SKRYJA a Pavel LEŠTINSKÝ. *Technické měření poloprovozní jednotky technologie katalytické oxidace na jednotce 2U-600*. 2014, 79 s.

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.

JECHA, David, Vladimír BRUMMER a Pavel LEŠTINSKÝ. Snižování polutantu 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.

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.

[A4] 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.

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.

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.

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.

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].

[A1] BRUMMER, Vladimír, Pavel LEŠTINSKÝ a David JECHA. Matematický model poloprovozního reaktoru pro odstranění VOC. In: TVIP 2017. Hustopeče: CEMC, 2017, 106 (1-11).

Publikace ostatní

Články v časopise s impakt faktorem

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.

BRUMMER, Vladimír, Pavel SKRYJA, Tomas JURENA, Viliam HLAVACEK a Petr STEHLIK. 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.

BRUMMER, Vladimír, David JECHA, Pavel LEŠTINSKY, 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.

LEŠTINSKY, 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.

Patenty a užité vzory

JECHA, D.; BÉBAR, L.; BRUMMER, V.; LEŠTINSKÝ, P.; Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ: *Homogenizační zařízení s nástřikem kapaliny*. 28048, užité vzor. (2015)

Tvůrčí aktivity

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

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

Články ostatní

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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. periferií) 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 navržena 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 těžby firmy v Leuna 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.

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

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.

ŽIVOTOPIS

Osobní informace

Jméno: Vladimír
Příjmení: Brummer
Titul: Ing.
Datum narození: 26. 06. 1986
E-mail: brummer@fme.vutbr.cz

Vzdělání

2012 – současnost Doktorské studium (kombinované)
Škola: Vysoké učení technické v Brně – Fakulta strojního inženýrství
Ústav: Ústav procesního inženýrství
Disertační práce: Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací

2008 – 2010 Magisterské studium (prezenční)
Škola: Vysoké učení technické v Brně – Fakulta chemická
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií
Diplomová práce: Enzymatická hydrolýza odpadní papíroviny - zdroj suroviny pro výrobu kapalných biopaliv

2005 – 2008 Bakalářské studium (prezenční)
Škola: Vysoké učení technické v Brně – Fakulta chemická
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií

2001 – 2005
Škola: Gymnázium Andreja Sládkoviča v Banskej Bystrici, SR

Pracovní zkušenosti

2012 – současnost
Zaměstnavatel: VUT v Brně – FSI, Ústav procesního inženýrství
Pozice: Výzkumný pracovník

2012 – 2015
Zaměstnavatel: VUT v Brně – Útvar transferu technologií
Pozice: Výzkumný pracovník

2010 – 2012
Zaměstnavatel: VUCHZ a.s., Brno
Pozice: Technolog

9/2010
Zaměstnavatel: DRU a.s., Zvolen, SR
Pozice: Provozní laborant a interní auditor systému řízení kvality (absolventská praxe)

Znalosti a dovednosti

Jazykové znalosti

Čeština (C2), Angličtina (B2-C1), Němčina – základy, Ruština – základy

Počítačová gramotnost

MS Office, AutoCAD, ChemCAD, Maple, Minitab, Matlab, Solidworks, Adobe Acrobat Professional, Adobe Photoshop, Adobe InDesign, Adobe Premiere Pro

Další dovednosti

Řidičský průkaz – A,B, aktivní řidič

Vědeckovýzkumná činnost

Spolupráce při řešení projektů:

- Projekt OP VaVpI - "VUT Energetické zdroje" - CZ.1.05/3.1.00/13.0274 (2012-2015)
- NETME Centre PLUS (LO1202) (2014-dosud)
- Projekt Op VaVpI - "NETME Centre – New Technologies for Mechanical Engineering" - CZ.1.05/2.1.00/01.0002 (2012-2013)
- Projekt OPVK 2.3 - "Věda pro praxi" - CZ.1.07/2.3.00/20.0020 (2012-2014)
- Projekt TAČR Centra kompetence reg. č. TA13401000, "Waste-to-Energy (WtE) Competen-ce Centre" (2015-dosud)
- Projekt TAČR ozn. TA04020217, Inovativní způsob čištění odpadních vod se zaměřením na zisk nutrientů v čisté formě (2015-dosud)

Další výsledky vědecké činnosti

Citace dle SCOPUSu: 20 Citace dle ISI Web of Knowledge: 17

Užitné vzory: 3 Funkční vzorky: 4 Poloprovoz: 2

Pedagogická činnost

- Inženýrská termodynamika (KS1) – vedení cvičení
- Technologické linky zpracovatelského průmyslu (KS2) – vedení cvičení

Členství v organizacích

- Česká společnost chemického inženýrství

Ocenění (O), certifikáty (C)

- Čestné uznání děkana FCH VUT za nejlepší diplomovou práci v obore Potravinářská chemie a biotechnologie v akademickém roku 2009/2010 (O)
- Interní auditor systému řízení kvality podle standardu ISO 9001:2008 (C)
- Interní auditor systému kritických bodů (HACCP) (C)
- Matlab I, II, III – Humusoft s.r.o.
- Odborná způsobilost v elektrotechnice podle vyhlášky 50/1978 Sb. (§ 6 / § 11) – FSI VUT