

16. Bednařík F., Řezníčková I., Hoffmann J.: *Biodegradability in Waste Waters*. Environmental Statistics and Earth Sciences. Satellite Meeting to the 4th World Congress of the Bernoulli Society, Brno August 20-24, 1996.

**J. Hoffmann, J. Houser, I. Řezníčková and F. Bednařík**  
(Department of Environmental Technology and Chemistry,  
Technical University Brno, Faculty of Technology, Zlín):  
**Utilization of the Manometric Determination of BOD  
for Evaluation the Biodegradability of Xenobiotics**

The possible utilizations of simple manometric devices of the Bial series in investigation of biological decomposition of xenobiotics is described. The study concerns easily decomposing substances and substances potentially degradable. The time course of biological oxygen consumption (BOD) makes possible the determination of final biodegradability from BOD values in the curve maximum, elimination of the potential accompanying processes (nitrification, respiration of protozoa), and calculation of the kinetic constants of biodecomposition from the 1st order or 2nd order kinetics. The possibilities were verified in biodecomposition of model substrates and the positive experience is surveyed. The present OECD, ISO and Czech Standard recommendations and standards were considered in the choice of test conditions.

**SIMULACE KATALYTICKÉ MOKRÉ OXIDACE  
FENOLU PROGRAMEM ASPEN PLUS**

**VRATISLAV TUKAC a JIŘÍ HANIKA**

*Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technická Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6*

Došlo dne 30.VIII. 1996

## Úvod

Využití počítačových programů pro simulaci technologických procesů při projekci (CAD) a intenzifikaci výroby v chemickém průmyslu běžné. Vývoj posledních let však rozšiřuje jejich použití pro vyhodnocování experimentál-

ních dat, optimalizaci provozních podmínek stávajících zařízení a technologických celků i pro jejich operativní řízení. Součástí všech nejnámějších programových kompletů jsou vedle modelů jednotkových chemicko-inženýrských operací a chemických reaktorů také rozsáhlé databáze fyzikálně chemických vlastností látek, včetně jejich neideálních směsí a optimalizační procedury.

Použití programu ASPEN Plus<sup>1</sup> pro vývoj procesu souvisejícího s ochranou životního prostředí přináší jednotné integrované programové prostředí jak pro analýzu laboratorních dat, tak i návrh a optimalizaci jednotky většího měřítka.

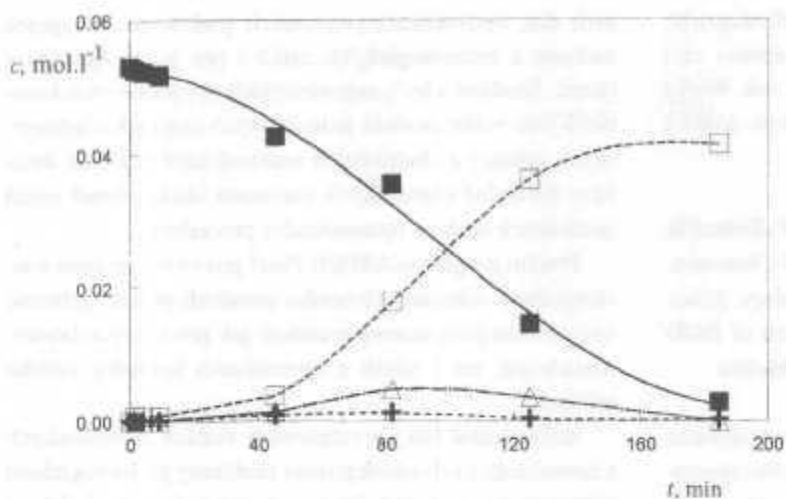
Baktericidní látky v odpadních vodách z chemických a farmaceutických výroby působí problémy při biologickém čištění těchto vod. Jedním z možných řešení je předchozí katalytická oxidace vodných roztoků těchto látek za zvýšené teploty a tlaku, tzv. mokrá oxidace<sup>2</sup>. Jako typická modelová sloučenina se nejčastěji používá fenol<sup>2</sup>, i když proces sám je určen i pro chloro-, nitro-, sulfo- a další deriváty fenolů a aromatických hydroxy sloučenin<sup>2,4</sup>. Proces je vhodný pro odpadní vody s rozmezím koncentrací chemické spotřeby kyslíku CHSK 15-150 kg.m<sup>-3</sup>. Problémy se koncentrují na značnou energetickou náročnost u nekatalytických procesů<sup>2</sup>, stabilitu a aktivitu případného katalyzátoru<sup>4,5</sup> a korozi zařízení atomárním kyslíkem a kyselými reakčními meziprodukty<sup>5,6</sup>.

Při vývoji procesu lze s výhodou použít procesního simulátoru pro vyhodnocení laboratorních dat, přenos měřítka a porovnání variant při optimalizaci a návrhu technologického celku.

Cílem bylo využít procesní simulátor pro identifikaci kinetických parametrů z laboratorních měření a stanovení parametrické citlivosti reakcí vůči tlaku. Dále bylo záměrem porovnat chování dvou variant reaktorového uspořádání (vsádkový autokláv se suspendovaným katalyzátorem a kontinuální trubkový reaktor) z hlediska konverze oxidačního rozkladu polutantu, účinnosti procesu a energetické náročnosti uspořádání reakčního uzlu.

Při vývoji procesu lze s výhodou použít procesního simulátoru pro vyhodnocení laboratorních dat, přenos měřítka a porovnání variant při optimalizaci při návrhu technologického celku.

Cílem bylo využít procesní simulátor pro identifikaci kinetických parametrů z laboratorních měření a stanovení parametrické citlivosti reakcí vůči tlaku. Dále bylo záměrem porovnat chování dvou variant reaktorového uspořádání (vsádkový autokláv se suspendovaným katalyzá-



Obr. 1. Koncentrační profily složek reakční směsi, 141 °C, 5MPa, (□) dikarboxylové kyseliny, (A) hydrochinon, (+)benzochinon a (■) fenol

torem a kontinuální trubkový reaktor) z hlediska konverze oxidačního rozkladu polutantu, účinnosti procesu a energetické náročnosti uspořádání reakčního uzlu.

## Experimentální část

V provedené studii byla zpracována experimentální data naměřená v laboratorním autoklávu a ověřena možnost použití aktivních sazí<sup>3</sup> (Chezacarb SH) jako heterogenního katalyzátoru pro oxidaci fenolu, který představuje modelovou sloučeninu látek toxických pro aktivní kaly biologických čistíren odpadních vod.

Proces byl studován v laboratorním nerezovém autoklávu opatřeném magnetickým míchadlem s horizontálními přepážkami (typu Hoffer) o objemu 1,25 l, celkový tlak se měnil v rozmezí 4,5-5,0 MPa, reakční teplota byla elektronicky řízená v mezích 110-160 °C s přesností na 2 °C. Jako katalyzátor byly použity aktivní saze Chezacarb XE2 SH, granule o průměru 0,5 mm v množství 0,1-1 g na 0,8 l vody. Počáteční koncentrace fenolu činila 5000 ppm. Analýza reakční směsi byla prováděna HPLC s UV detektorem při 254 nm, na Separon SGX C18 7 μm a s mobilní fází 40 % metanolu ve vodě při 0,6 ml.min<sup>-1</sup>. Identifikovány byly kyseliny maleinová a šťavelová, hydrochinon, benzochinon a fenol<sup>5</sup>.

Výsledkem experimentů byly koncentrační profily iden-

tifikovaných látek, odpovídající zvoleným reakčním teplotám a navázkám katalyzátoru. Příklad časového průběhu koncentrací reakčních složek pro 141 °C, 5 MPa a 1 g katalyzátoru je uveden na obr. 1. Konkávní charakter počátku profilu koncentrace fenolu podporuje předpoklad o autokatalytickém charakteru oxidace. Koncentrace meziproductů hydrochinonu a benzochinonu se pohybují na hranici rozlišitelnosti analytické metody. Dikarboxylové kyseliny maleinová a šťavelová jsou na obrázku prezentovány společně, protože se při analýze obtížně separují.

## Z a d á n í a f o r m u l a c e s i m u l a č n í ú l o h y

Cílem bylo vyzkoušení některých funkcí programu ASPEN Plus a to: regresní analýzy pro identifikaci rychlostních konstant kinetického modelu z měření v laboratorním autoklávu, citlivostní analýzy pro stanovení parametrické citlivosti reakčního systému vůči celkovému tlaku, optimalizační procedury pro využití reakčního tepla při návrhu kontinuálního reaktoru s pístovým tokem pro čištění vody.

## Charakteristika použitého software

Vedle specializovaných programů vhodných zvláště pro analýzu a předpověď dílčích procesů se dnes nabízí i řada univerzálních chemicko-inženýrských programů s moduly jednotkových operací. Mezi nejznámější patří ChemCAD, HYSYS, PRO/II, MAX a ASPEN Plus. Jejich výhodami jsou stavebnicový charakter, rozsáhlé databáze fyzikálně chemických vlastností látek i možnost vytvoření specializovaných rozšiřujících modulů např. ve Fortranu. Vestavěné optimalizační procedury umožňují provádět regresi naměřených dat, identifikaci parametrů modelů a optimalizaci zkoumaných systémů podle zvolených kritérií.

Programový komplet ASPEN Plus představuje propracovaný simulátor technologických operací a procesů zahrnující jednotkové chemicko-inženýrské operace včetně separací, transportu látek a modelů základních chemických reaktorů. Vlastní simulační program je však omezen na simulaci ustálených stavů systémů, z čehož plyne i ohraničení jeho použitelnosti. Součástí programu je i rozsáhlá

datová fyzikálně chemických vlastností čistých látek i více-  
 složkových směsí. Vestavěné optimalizační a regresní  
 procedury umožňují např. identifikovat parametry zvo-  
 lených kinetických rovnic.

Formální nevýhodou použité verze 9.2 v českém prostředí  
 je její omezení na angličtinu, tj. nemož-  
 nost užití české diakritiky v textech a po-  
 pisech. Rovněž i prostředí operačního  
 systému DOS komplikuje vzájemný  
 přenos dat s jinými programy, např. ta-  
 bulkovými procesory.

Výhodou programu je grafické uži-  
 vatelské rozhraní v podobě formulářů  
 pro zadávání potřebných vstupních ve-  
 ličin a parametrů. Zadávání nezbytného  
 množství dat je řízeno expertním sys-  
 témem, stručný přehled zadání a výs-  
 tupů je uveden v tabulce I.

Na následujícím příkladě simulace  
 mokré oxidace fenolu bude ukázán pos-

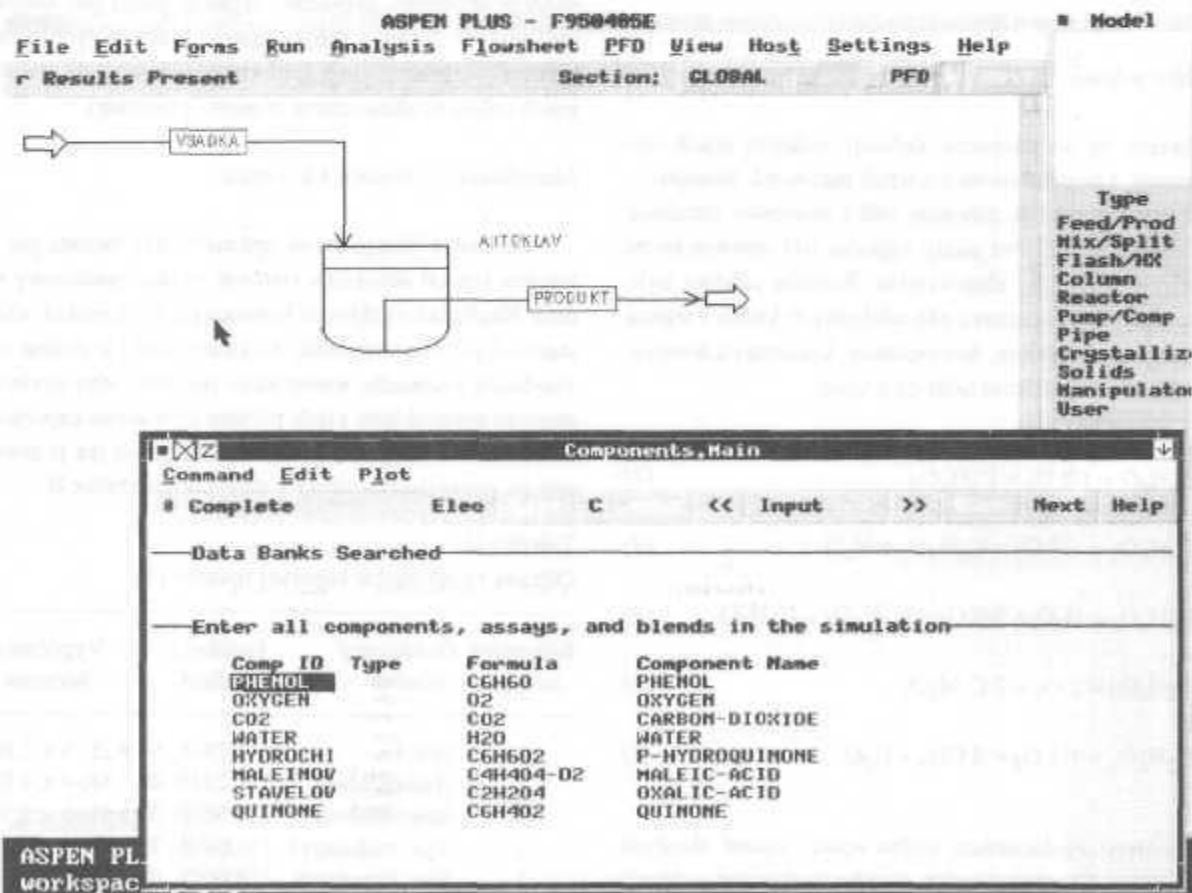
tup zadávání jednotlivých položek do grafických formulářů  
 programu.

### Topologie systému a reakční složky

Pro popis katalytické oxidace zředěných vodných roz-  
 toků fenolu byl v programu ASPEN Plus vytvořen model

Tabulka I  
 Zadání a výstupy programu ASPEN Plus

Vstup	Výstup
Topologie proudového schématu	Parametry, složení a vlastnosti proudů
Chemické složky	Provozní parametry aparátů
Metody odhadu fyz. chem. vlastností	Velikost a cena aparátů
Parametry nástřikových proudů	Materiální a tepelná bilance
Parametry jednotkových operací	Grafy
Provozní podmínky a kritéria optimalizace	Export dat do tabulkových kalkulátorů a projekčních programů CAD



Obr. 2. Kopie obrazovky počítače s grafickou definicí reaktoru a formulářem látek v databázi

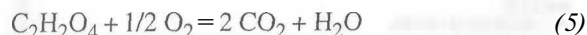
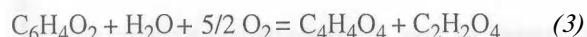
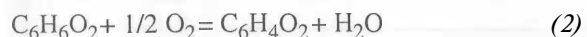
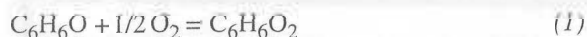
laboratorního autoklávu, zahrnující změnu celkového tlaku během reakce, vypaření reakčních složek a rozpouštění kyslíku a oxidu uhličitého v reakční směsi. Expertní systém programu ASPEN Plus postupně vyzývá uživatele k zadání údajů zmíněných v Tab. I. Na obr. 2 je jako příklad uvedena kopie obrazovky počítače s graficky definovanou topologií systému - modelem vsádkového reaktoru představující laboratorní autokláv a tabulkou reakčních ložek s názvy umožňujícími využívat databázi fyzikálně chemických vlastností.

### Reaktor

Jako model laboratorního autoklávu byl použit model vsádkového reaktoru (modul RBATCH), který umožňuje zahrnout do výpočtu také fázové rovnováhy mezi kapalnou a parní fází vody, fenolu i ostatních látek, jakož i rozpouštění kyslíku v reakční směsi. Parametry reaktoru byly zvoleny následovně: izotermní vsádkový reaktor při 141,5 °C, s počátečním tlakem 5 MPa a 1 g katalyzátoru a vsádkou 0,8 l.

### Reakční schéma

Reakce se do programu definují zadáním jejich stechiometrie, kinetické rovnice a jejich parametrů. Komplikovaný reakční systém zahrnuje velké množství paralelně následných reakcí. Pro účely výpočtu byl omezen počet reakcí na analyticky sledovatelné. Reakční schéma bylo zjednodušeno na soustavu pěti následných kroků s těmito produkty: hydrochinon, benzochinon, kyselina maleinová, kyselina šřavelová, oxid uhličitý a voda.



Uvedené zjednodušení počtu reakcí včetně sloučení koncentrací dikarboxylových kyselin maleinové a šřavelové v jedné sledované veličině může vést ke zhoršení shody vypočtených dat s experimentem.

### Volba kinetických rovnic

Pro kinetický popis reakcí existuje možnost volby mezi empirickými a Langmuirovými-Hinshelwoodovi modely, zde byly zvoleny mocninové rychlostní rovnice ve tvaru rovnice (6). Předpokladem byly jednotkové řády k substrátům a poloviční vůči rozpuštěnému kyslíku.

$$-r_S = k_S c_S c_{O_2}^{1/2} \quad (6)$$

kde  $r_S$  je rychlost oxidace substrátů z rovnic (1–5),  $k_S$  je odpovídající rychlostní konstanta a  $c_S$  jsou molární koncentrace,  $c_S$  odpovídá substrátu a  $c_{O_2}$  kyslíku v reakční směsi.

### Zhodnocení simulací a jejich využití při návrhu procesu

Prostou simulací se získají časové profily koncentrací reakčních složek v kapalně i plynné fázi, profil celkového tlaku ovlivněného spotřebou kyslíku reakcí i vznikajícím oxidem uhličitým, případně i teplotní profil pro neizotermní reaktor. Protože nebyly známy hodnoty rychlostních konstant rovnic (6) pro jednotlivé reakce (1–5), byla pro jejich odhad použita interní regresní procedura.

### Identifikace rychlostních konstant

Vestavěná Marquartova optimalizační metoda pro nelineární regresi umožňuje stanovit zvolené parametry modelů. Například, rychlostní konstanty dílčích reakcí, včetně statistických charakteristik. Kvalita odhadu je ovšem dána vhodností zvoleného kinetického modelu, jeho zjednodušujícími předpoklady a dále počtem a přesností experimentálních hodnot. Výsledky nelineární regrese jak je prezentuje program jsou uvedeny v následující tabulce II.

Tabulka II  
Odhady rychlostních konstant rovnic (6)

Konstanta rovnice	Oxidovaný substrát	Počáteční odhad	Vypočtená hodnota
1	Fenol	9.85281E-5	9.2E-5 ± 2.6E-3
2	Hydrochinon	2.62211E-4	4.5E-4 ± 4.0E-2
3	Benzochinon	1.27300E-3	1.9E-3 ± 5.3E-1
4	Kys. maleinová	1.00000E-7	5.5E-5 ± 9.3E-3
5	Kys. šřavelová	1.00000E-4	1.6E-4 ± 2.2E-2

Interval spolehlivosti určen pro 95 % pravděpodobnost

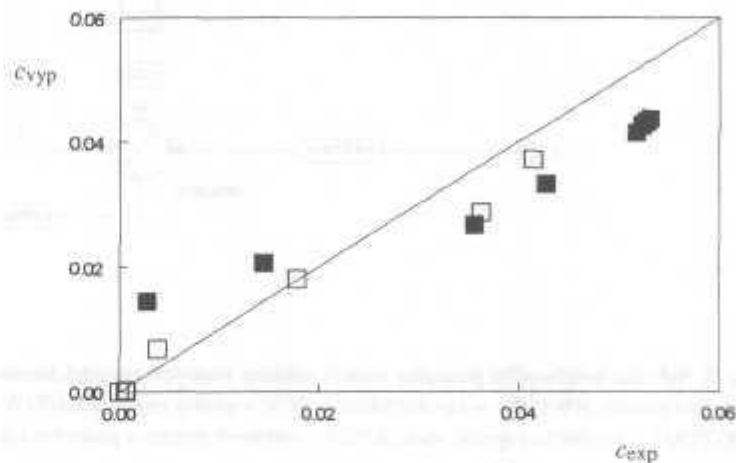
Je zřejmé, že pro jeden experiment konstanty představují řádový odhad zatížený velkou statistickou chybou přibližně o dva řády větší než vlastní hodnota, ale současně ukazuje kvalitu a robustnost systému, který přes malý počet experimentálních dat poskytne realistický odhad chování procesu. Shoda kinetického modelu s experimentem pro výchozí fenol a meziprodukt dikarboxylové kyseliny je uvedena na obr. 3. Pro oxidaci všech složek byl předpokládán první řád vůči koncentraci substrátu, pro autokatalytický charakter oxidace fenolu zmíněný předpoklad není zcela splněn a odchylky jsou řádově desítky procent. Naopak pro dikarboxylové kyseliny vystihuje kinetický model prvního řádu zakřivený průběh jejich koncentrace velmi dobře.

#### Parametrická citlivost

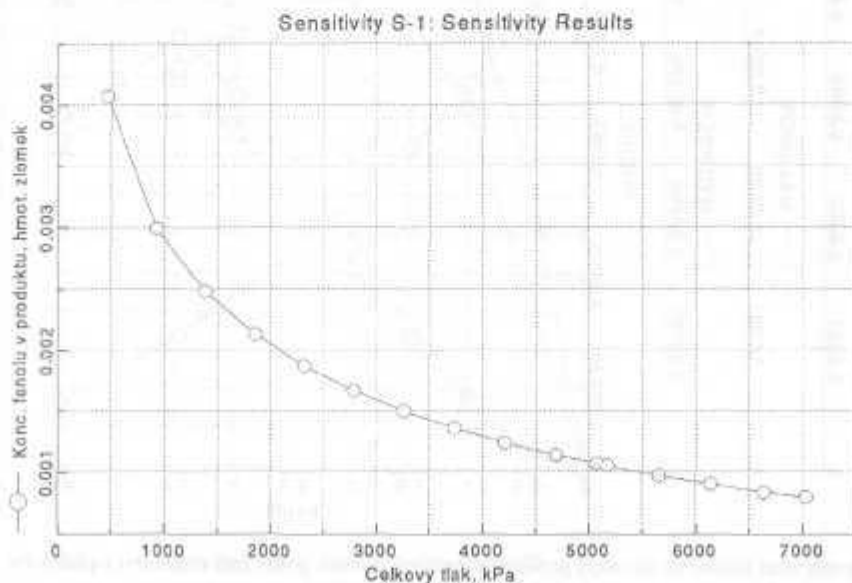
Pro zvolené parametry systému byla stanovena citlivost výsledné koncentrace fenolu na celkovém tlaku viz obr. 4. Z grafické závislosti je zřejmé, že zvolenému tlaku 5 MPa přibližně odpovídá jedna čtvrtina počáteční koncentrace fenolu a představuje počátek oblasti nízké citlivosti koncentrace fenolu k celkovému tlaku v reaktoru.

#### Návrh kontinuální jednotky pro čištění vody mokrou oxidací

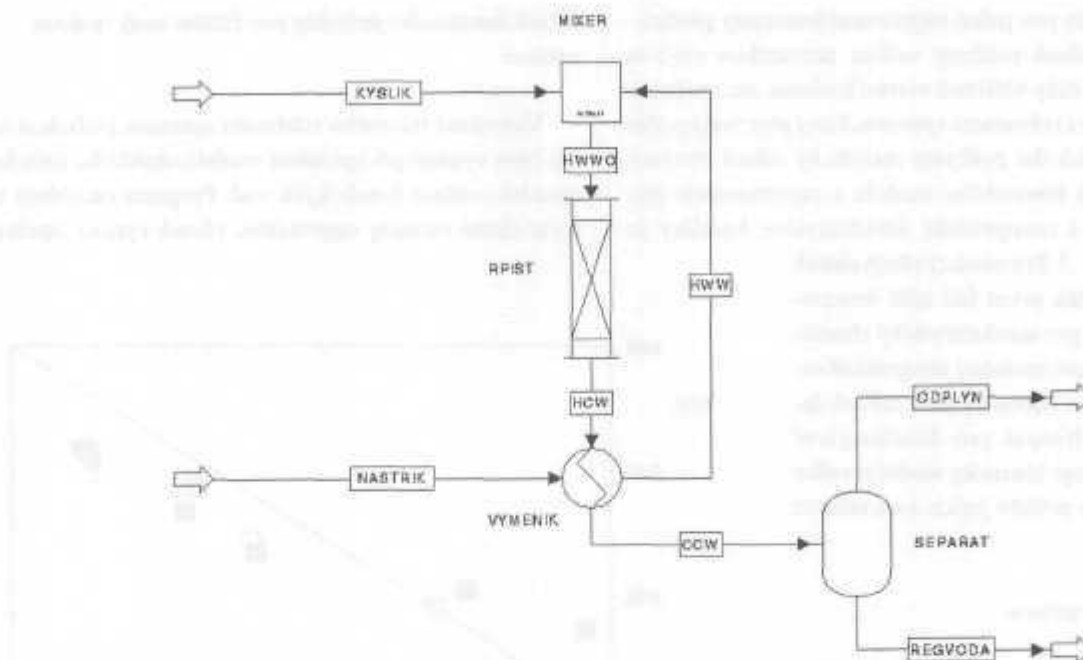
Vytvoření tokového schématu systému grafickou cestou bylo využito při vytváření modelu reakčního uzlu kontinuální oxidace fenolických vod. Program umožňuje testovat různé varianty uspořádání, včetně využití tepelných



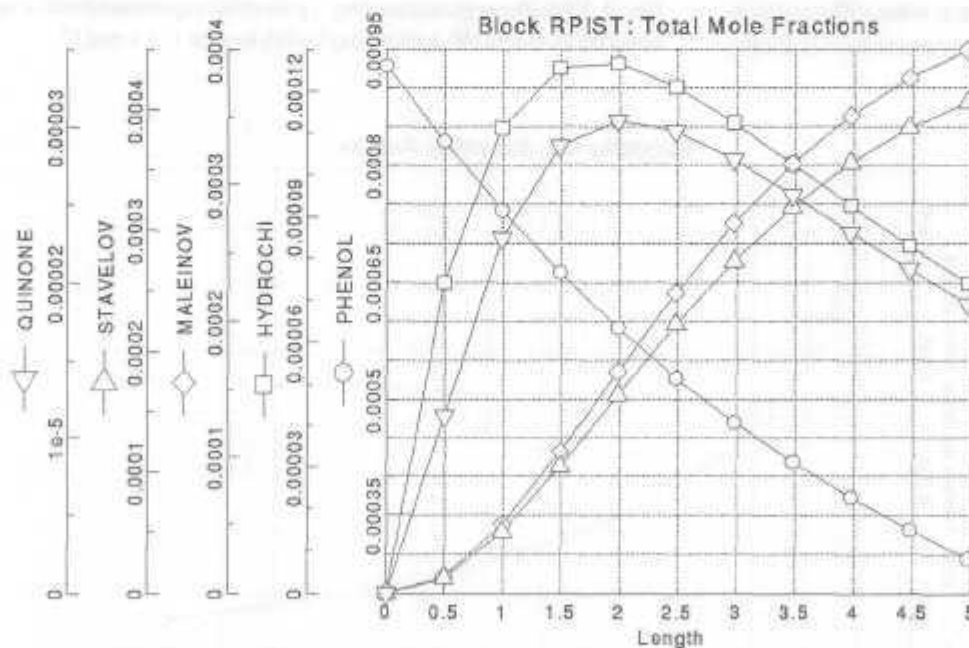
Obr. 3. Výsledky regresní analýzy - porovnání experimentálních a vypočtených koncentrací fenolu (■) a dikarboxylových kyselin (□) v mol.l<sup>-1</sup>



Obr. 4. Citlivost zbytkové koncentrace fenolu k celkovému tlaku, graf je v původním formátu ASPEN Plus



Obr. 5. Schéma kontinuální jednotky mokré oxidace vodných roztoků fenolu (Kopie grafického okna obrazovky)  
 Označení proudů: HWWO - vstup do reaktoru, HCW - výstup z reaktoru, HWW - předehřátý nástřík, CCW - vstup do separátoru fázi, REGVODA - vyčištěná odpadní voda. RPST - trubkový reaktor s pístovým tokem, SEPARAT – separátor fázi



Obr. 6. Vypočtené koncentrační (molární zlomky) profily jednotlivých látek podél (m) reaktoru s pístovým tokem fázi  
 (Kopie grafického okna ve formátu automatického výstupu programu ASPEN Plus s individuálními osami jednotlivých sloučenin: QUINONE - benzochinon, ŠTAVELOV - kys. šťavelová, MALEINOV - kys. maleinová, HYDROCHI –hydrochinon, PHENOL - fenol, Length - délka reaktoru, m)

proudů. Schéma poloprovozního uzlu využívající reaktor s pístovým tokem (modul RPLUG) je uvedeno na obr. 5. Odpadní voda se suspenzí katalyzátoru předeheřtá zoxidovanou reakční směsí se mísí s plynným kyslíkem a nastříkuje se do trubkového reaktoru. Výstup z reaktoru se ochladí tím, že předeheřeje nástřík a v následujícím separátoru fází se z vyčištěné odpadní vody uvolní plyny, zejména oxid uhličitý. Pro srovnání byl objem kontinuálního reaktoru zvolen stejný, jako byl objem laboratorního autoklávu, stejná byla i doba zdržení reakční směsi. Podélné koncentrační profily v molárních zlomcích reakčních složek jsou pro isotermní podmínky uvedeny na obr. 6. Molární zlomek fenolu po průchodu 5 m dlouhou trubkou za zvolených podmínek poklesl cca na jednu třetinu. Vyšší konverze lze dosáhnout např. zvýšením reakční teploty a doby zdržení. Grafy v ASPEN Plus mají předdefinovaný formát, využívající k popisu os vnitřní identifikátory proměnných programu (např. Length), navíc každá reakční složka má v grafu svoji vlastní stupnici, aby všechny křivky grafu byly zobrazeny v optimálním měřítku. Obr. 6 byl pro názornost ponechán v původním formátu, v možnostech programu je však i přeformátování grafů do standardní podoby.

## Závěr

Program ASPEN Plus umožňuje uživatelsky přívětivou formou vytvářet stacionární modely reaktorových systémů a to jak laboratorního, tak i provozního měřítka.

Díky vestavěné databázi fyzikálně-chemických vlastností čistých látek i jejich směsí vytvořené systémové modely postihují i značně neideální reálné podmínky a program je dále využívá pro případnou regresní analýzu, stanovení parametrické citlivosti a optimalizaci provozních parametrů.

Kombinací regresní analýzy, simulace a laboratorních dat byly identifikovány rychlostní konstanty mocninových kinetických rovnic. Citlivostní analýzou modelu reakčního systému byla stanovena parametrická citlivost zbytkové koncentrace fenolu na celkovém tlaku. Model kontinuální čtvrt provozní jednotky pro likvidaci fenolických odpadních vod je možno optimalizovat např. z hlediska nároků na energii, požadované konverze nebo objemu investic

a předpovědět chování reaktoru při zvětšení měřítka z laboratorních do poloprovozních rozměrů.

*Autoři děkují GAČR za podporu poskytnutou v rámci grantu č. 104/96/0456.*

## LITERATURA

1. ASPEN Plus Release 9.2 User Guide, Aspen Technology, Inc., 1995, Cambridge, Massachusetts, USA.
2. Mishra V. S., Mahajani V. V., Joshi J. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 2 (1995).
3. Lederer J., Nečesaný F., Lamač M.: *Sborník konference Aproxchem' 95*, str. 225, Kouty n. Desnou 20.-22. září 1995.
4. Pintar A., Levec J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 3070 (1994).
5. Tukač V. Hanika J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **60**, 482 (1994).
6. Horak O.: *Chem. -Ing. -Tech.* **62**, 555 (1990).

**V. Tukač and J. Hanika** (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Simulation of the Wet Catalytic Phenol Oxidation by Program ASPEN PLUS™**

The capacity of simulation program ASPEN PLUS™ was tested on an example of wet catalytic oxidation of diluted aqueous phenol solution. Phenol was chosen as a representative of bactericidal and difficultly decomposing pollutants of industrial waste waters. The aim consisted in the formulation of a three-phase reaction system including a laboratory autoclave and substances undergoing complicated successive reactions. The program employed the data on liquid-vapour equilibria and dissolution of gaseous components and enabled simulation of a non-isobaric reactor with liquid and gaseous starting components and products. The created model of reaction system was treated by non-linear regression procedures in order to identify selected kinetic parameters of partial reactions, determine parametric sensitivities, optimize reaction conditions, and propose a continuous arrangement of wet oxidation with a tubular reactor.