

На правах рукописи



Зажигалов Сергей Валерьевич

**РАЗРАБОТКА И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕГО АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ПРОЦЕССА И АППАРАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ
ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа — 2019

Работа выполнена в отделе технологии каталитических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: доктор технических наук
Загоруйко Андрей Николаевич

Официальные оппоненты: **Губайдуллин Ирек Марсович**
доктор физико-математических наук, доцент
Институт нефтехимии и катализа –
обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного
научного учреждения Уфимский федеральный
исследовательский центр Российской академии
наук / старший научный сотрудник лаборатории
математической химии

Иванчина Эмилия Дмитриевна
доктор технических наук, профессор
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»/
профессор отделения химической инженерии
Школы базовой инженерной подготовки

Ведущая организация: ФГБУН «Федеральный исследовательский
центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук» (г. Москва)

Защита диссертации состоится «18» декабря 2019 года в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат разослан «___» _____ 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Абдульминев Ким Гимадиевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Охрана атмосферного воздуха от вредных воздействий антропогенных факторов подвергается государственному надзору во многих странах мира, в том числе и в России. Существующая система такого надзора предусматривает, среди прочих мер, организацию государственного, производственного и общественного контроля за выбросами промышленных предприятий и стимулирует их деятельность по снижению количества и токсичности технологических выбросов. Разработка новых научно-технических подходов к повышению эффективности очистки отходящих газов промышленных предприятий от летучих органических соединений (ЛОС) (углеводороды, спирты, кислоты, эфиры, альдегиды, кетоны и пр.) является частью такой системы.

Если для обезвреживания выбросов с относительно высокой концентрацией ЛОС экономически оправданы традиционные методы (адсорбционные, конденсационные, мембранные и др.), то для выбросов с низкой концентрацией ЛОС предпочтительно использование термических и каталитических методов. Последние предполагают высокий уровень энергопотребления и капитальных затрат. Назревшей и широкораспространенной проблемой является обезвреживание больших объемов выбросов с чрезвычайно низкой концентрацией ЛОС, менее 0.1 г/м^3 . В этом случае адсорбционно-каталитические процессы можно рассматривать как вполне эффективную и разумную альтернативу другим известным процессам обезвреживания ЛОС.

Разработка новых и совершенствование действующих технологий очистки отходящих газов от примесей ЛОС должны идти по пути увеличения степени обезвреживания при одновременном снижении энергоемкости и капитальных вложений. В этом смысле адсорбционно-каталитические процессы имеют большой потенциал в плане повышения их экономической и экологической эффективности.

В последние десятилетия возросший интерес к адсорбционно-каталитическим процессам выявил проблему недостатка теоретических научных данных и разработанных на их основе технических рекомендаций, способствующих практической реализации таких технологий. Важным инструментом в разработке теоретических основ адсорбционно-каталитических процессов является создание математических моделей, позволяющих наиболее полно описать происходящие процессы.

Актуальность данной работы заключается в комплексном, сочетающем теоретические и экспериментальные исследования, подходе к разработке новых высокоэффективных вариантов адсорбционно-каталитического процесса окисления ЛОС в низкоконтрированных выбросах в безвредные вещества (углекислый газ и воду). Такой подход, основанный на методах математического моделирования, позволит разработать рекомендации по оптимальным организации и технологическим параметрам адсорбционно-каталитического процесса и создать новые конструкции аппаратов для его осуществления.

Работа выполнялась в рамках Программ фундаментальных научных исследований государственных академий наук, проект V.46.5.6 «Разработка научных основ каталитических методов трансформации антропогенных загрязнителей в безопасные или безвредные соединения» (2013-2016), а также по текущему проекту государственного задания № 0303-2017-0017 «Разработка методов моделирования каталитических процессов с учетом детального механизма реакций, изменяющейся активности катализаторов и гидродинамики».

Степень разработанности темы. С середины прошлого века адсорбционно-каталитические процессы привлекают внимание исследователей в области химической технологии и экологии. Открытие самого принципа адсорбционно-каталитического обезвреживания ЛОС стимулировало развитие работ по разным направлениям, необходимым для практической реализации этого принципа на промышленном уровне. Основные направления связаны с созданием эффективных катализаторов, их структурированием в виде единых блоков, удобных для применения, технологической организацией процесса и совершенствованием процессов с целью снижения энергоемкости и материалоемкости. основополагающий вклад в изучение и разработку адсорбционно-каталитических процессов внесли А.С. Носков, А.Н. Загоруйко, П.Г. Цырульников, О.В. Костенко (Институт катализа СО РАН) и др. Также процесс разрабатывался компаниями UOP, Haldor Topsoe и Дзержинским филиалом НИИОГАЗа. В последнее время появилось большое количество работ, связанных с созданием компактных устройств, основанных на адсорбционно-каталитическом принципе.

В то же время, широкому применению адсорбционно-каталитических процессов очистки газов препятствует ряд проблем. К проблемам

практического плана можно отнести недостаточно низкий расход энергии при проведении регенерации катализатора и снижение степени очистки вследствие десорбции ЛОС с поверхности катализатора при его регенерации. В то же время для разработки теоретических подходов к изучению адсорбционно-каталитических процессов существует дефицит данных и результатов изучения таких процессов не только экспериментальными методами, но и методами математического моделирования. В этой области еще остается много белых пятен от создания математических моделей разных вариантов адсорбционно-каталитического процесса с вариацией его параметров с целью их оптимизации до экспериментальных исследований, позволяющих верифицировать модель.

Объект исследования. Адсорбционно-каталитический процесс очистки отходящих газов, содержащих примеси летучих органических соединений в низких (менее 0.1 г/м^3) концентрациях.

Предмет исследования. Математическое моделирование адсорбционно-каталитического процесса с целью оптимизации его параметров и снижения энергопотребления для создания новых высокоэффективных вариантов данного процесса.

Цель и задачи. Цель настоящей работы – разработка высокоэффективных адсорбционно-каталитических процессов для очистки газов от летучих органических соединений и аппаратов для их осуществления, а также исследование влияния параметров процесса на его основные показатели.

В ходе работы для достижения поставленной цели решался ряд научно-инженерных, теоретических, вычислительных и экспериментальных задач, в частности:

1. Разработка новых модификаций адсорбционно-каталитического процесса.
2. Создание математической модели адсорбционно-каталитического процесса в неподвижных слоях гранулированных адсорбентов-катализаторов, разработка численного метода и программного обеспечения для построения решения и моделирования процесса.
3. Создание пилотной экспериментальной установки и проведение экспериментальных исследований адсорбционно-каталитического процесса обезвреживания ЛОС. Верификация математической модели на основе полученных экспериментальных данных.

4. Исследование влияния параметров процесса методом математического моделирования на его основные показатели.

5. Выдача рекомендаций по реализации промышленного адсорбционно-каталитического процесса очистки отходящих газов и конструкциям аппаратов для его осуществления.

Научная новизна.

1. Впервые предложена, теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность формирования теплового фронта экзотермических реакций в слое адсорбента-катализатора, насыщенного сорбированными ЛОС, за счет инициации экзотермических реакций окисления сорбированных ЛОС с помощью теплового инициатора их окисления, расположенного непосредственно в слое адсорбента-катализатора. Показано, что такой подход позволяет значительно (до 10 раз) снизить удельное потребление энергии в адсорбционно-каталитическом процессе очистки газовых выбросов от ЛОС.

2. Разработана математическая модель адсорбционно-каталитического процесса в неподвижных слоях гранул катализатора-адсорбента, учитывающая динамические процессы переноса энергии и массы как в объеме слоя, так и внутри гранул, использующая методику моделирования динамических явлений в пилотном реакторе на основе учета переменной теплоемкости адсорбента-катализатора. Предложен и реализован эффективный численный метод решения уравнений модели и впервые проведена верификация модели такого уровня сложности на основе данных пилотных экспериментов с использованием толуола и стирола в качестве ЛОС.

3. Впервые методами 3D-моделирования исследовано распространение теплового фронта регенерации адсорбента-катализатора, возникающего за счет тепловой инициации процессов окисления сорбированных ЛОС в небольшой части слоя адсорбента-катализатора, в аппаратах сложной геометрии и обосновано, что входная часть слоя адсорбента-катализатора должна быть выполнена в виде расширяющегося по ходу движения газа усеченного конуса.

Теоретическая значимость. Теоретическая значимость работы заключается:

1. В установлении теоретическими методами исследования зависимостей основных показателей процесса от его технологических параметров и используемого катализатора: времени контакта, длины слоя адсорбента-

катализатора, температуры адсорбции, размера и формы каталитического зерна, а также его адсорбционной емкости;

2. В развитии методологии создания энергосберегающего адсорбционно-каталитического процесса, заключающейся в параллельном использовании теоретических и экспериментальных методов изучения данного процесса. Основу данной методологии составляет разработанная математическая модель, учитывающая процессы массо- и теплопереноса как в зерне, так и в слое адсорбента-катализатора;

3. В установлении предпосылок для применения разработанной математической модели и её модификаций при моделировании различных процессов (адсорбция, регенерация) в гранулированных слоях.

Практическая значимость.

1. Предложена принципиально новая модификация адсорбционно-каталитического процесса для очистки газов от летучих органических соединений, с расположением источника энергии – инициатора окисления сорбированных ЛОС – непосредственно в слое адсорбента-катализатора, обеспечивающая снижение энергопотребления до 10 раз относительно процесса с внешним нагревом подаваемого газового потока и на 1-3 порядка по сравнению с известными каталитическими технологиями при сохранении высокой (до 99 %) степени очистки при очистке газов с низким (менее 0.1 г/м³) содержанием органических примесей.

2. Установлен положительный эффект разделения слоя адсорбента-катализатора на несколько параллельных слоев с неодновременной регенерацией, который заключается в снижении как максимальной концентрации ЛОС, так и температуры газа на выходе из системы. Согласно проведенным расчетам снижение максимальной концентрации и температуры может быть более, чем пропорционально количеству секций. Так, при использовании 5 секций, концентрация ЛОС в выходном потоке может быть снижена в 6 раз.

3. Определены рекомендуемые значения технологических параметров адсорбционно-каталитического процесса (размер, форма и адсорбционная ёмкость гранул катализатора, время контакта и исходная температура газа) для опытно-промышленных и промышленных установок очистки газов.

4. Показано, что при реализации процесса очистки газов от примесей ЛОС, расположение инициатора регенерации непосредственно в слое адсорбента-

катализатора и секционирование слоя позволяют снизить удельные общие затраты на очистку 1 м³ газа в 1.5 раза относительно затрат в традиционном адсорбционно-каталитическом процессе, в 12 раз относительно затрат в стационарном каталитическом процессе и в 5 раз относительно затрат в реверс-процессе.

Методология и методы исследования. В исследовании разработан подход к изучению адсорбционно-каталитического процесса, основанный на экспериментальных исследованиях процесса в пилотном масштабе и методах математического моделирования. Результаты математического моделирования способствовали уточнению параметров процесса для экспериментальных исследований.

Настоящая работа выполнена методами экспериментальных исследований и математического моделирования описанных модификаций адсорбционно-каталитической системы для очистки газов от примесей ЛОС. Уравнения математической модели были решены численными методами с последующим написанием программного кода для осуществления расчетов

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение о снижении удельного энергопотребления в адсорбционно-каталитическом процессе до 10 раз относительно процесса с внешним нагревом подаваемого газового потока и на 1-3 порядка по сравнению с известными каталитическими технологиями очистки за счет расположения источника энергии непосредственно внутри слоя адсорбента-катализатора.

2. Положение о снижении пиковой концентрации в исходящих газах и температуры выходного потока в ходе регенерации в случае использования секционированной адсорбционно-каталитической системы, более, чем пропорционально числу секций.

3. Положение об адекватном описании разработанной математической моделью результатов, полученных в ходе пилотных испытаний адсорбционно-каталитического процесса с внутренним расположением источника энергии – инициатора окисления сорбированных ЛОС.

4. Положение о рекомендуемых параметрах используемого катализатора: сферические зерна радиуса 3-6 мм и адсорбционной емкостью 2-2.5 масс. %.

5. Положение о рекомендуемых технологических параметрах процесса: диапазон времен контакта 1-3 с, более высокая температура очищаемых газов является предпочтительной.

6. Положение об эффективности конструкции слоя со входной частью в виде усеченного конуса при внутреннем расположении источника энергии.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов, полученных в ходе диссертационного исследования, подтверждена проведенной верификацией математической модели. Показано, что модель адекватно описывает проведенные экспериментальные исследования, как с количественной, так и с качественной точек зрения.

Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых зарубежных и российских журналах и были обсуждены на различных конференциях:

XI и XII Всероссийской конференции молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям (Красноярск, 2010; Новосибирск 2011), International Conference “Nanostructured catalysts and catalytic processes for the innovative energetics and sustainable development” (Новосибирск, 2011), The Second French-Russian Workshop on Catalysis, Petrochemistry and Renewable Energy for Young Scientists (Лион, 2011), Всероссийской научной школе-конференции молодых ученых "Катализ: от науки к промышленности" (Томск, 2011), XX, XXI, XXII International Conference on Chemical Reactors (Люксембург, 2012; Дельфт 2014; Лондон, 2016), II Scientific-Technological Symposium “Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining” (Белград, 2016), III Международной Российско-Казахстанской школе-конференции «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2017), 8th Asian-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (Шанхай, 2017), Международной конференции по вычислительной математике и математической геофизике, посвящённой 90-летию со дня рождения академика А.С. Алексеева (Новосибирск, 2018).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 21 работа, включая 6 статей в рецензируемых российских и международных журналах, 12 тезисов российских и международных конференций и 3 патента РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 98 наименований. Работа изложена на 175 страницах и содержит 16 таблиц и 92 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимости работы.

В первой главе, представляющей собой литературный обзор по теме диссертации, описаны технологические основы адсорбционно-каталитического процесса, его преимущества относительно иных процессов очистки газов от примесей летучих органических соединений, а также известные недостатки. Рассмотрены различные пути усовершенствования и преодоления недостатков процесса, описанные как в отечественной, так и зарубежной литературе. В главе уделено внимание основам математического моделирования адсорбционно-каталитического процесса в неподвижных слоях катализатора. Многовариантность и неидеальность предложенных в научно-технической литературе способов повышения эффективности адсорбционно-каталитических процессов позволяет заключить, что усовершенствование этой технологии является важной и актуальной задачей, как с научной, так и с практической точек зрения.

Во второй главе описаны методы и методология исследования адсорбционно-каталитического процесса, предложены модификации процесса, направленные на улучшение его характеристик и преодоление недостатков, дано описание экспериментальной установки и аппаратов для реализации описанных модификаций процесса и результаты экспериментальных исследований описанных модификаций.

В работе предложено несколько путей усовершенствования адсорбционно-каталитического процесса. Первое решение заключается в расположении нагревательного элемента непосредственно в слое адсорбента-катализатора, во входной его части. В таком варианте процесса при осуществлении регенерации производится нагрев не исходного газового потока, а непосредственно слоя адсорбента-катализатора. При этом поток очищаемых газов продолжает поступать в слой с естественной температурой, без предварительного нагрева. Подводимая энергия не расходуется на нагрев подводящих трубопроводов и корпуса реактора, а идет непосредственно на нагрев адсорбента-катализатора, за счет этого достигается снижение энергоемкости процесса.

Второе решение заключается в применении мультидисперсной (комбинированной) системы, в которой слой адсорбента-катализатора состоит

из относительно крупных гранул адсорбента-катализатора, пространство между которыми заполнено микроволокнистым катализатором, например, на основе стекловолокнистых носителей. Удельная поверхность волокон существенно выше, чем у гранул. Таким образом во время нагрева системы для проведения регенерации микроволокна катализатора будут нагреваться при контакте с горячим газовым потоком намного быстрее, чем гранулы сорбента-катализатора. Соответственно, десорбирующиеся при регенерации ЛОС будут попадать в среду уже разогретого микроволокнистого катализатора, который обеспечит их эффективное окисление.

Третья модификация заключается в разделении каталитического слоя на несколько несообщающихся между собой параллельных секций, объединённых общим входом потока очищаемых газов и общим выходом потока очищенных газов. Каждая из секций имеет свой независимый нагревательный элемент внутри слоя для инициации регенерации катализатора, т.е. представляет собой самостоятельную адсорбционно-каталитическую систему. Эти системы могут располагаться в одном общем реакторном корпусе с разделением теплоизолирующими перегородками либо в отдельных корпусах. В ходе адсорбции поток очищаемых газов пропускается параллельно через все секции, регенерация проводится в секциях поочередно. В таком процессе газовый поток, выходящий из регенерируемой секции, смешивается с потоками, выходящими из секций, работающих в режиме адсорбции, и содержащими незначительное количество ЛОС. В результате такого разбавления значительно снижается пиковая концентрация десорбирующихся ЛОС в общем газовом потоке на выходе из адсорбционно-каталитической системы, а также температура газа выходящего потока. Тем самым существенно снижается риск термической деформации вентиляционных коробов.

Экспериментальные исследования адсорбционно-каталитического процесса в различных его вариациях проводились на лабораторной установке пилотного масштаба. Модельная смесь формировалась смешением воздушного потока с парами ЛОС в токе гелия. В качестве ЛОС были использованы толуол и стирол. Использовался гранулированный алюмо-медно-хромовый катализатор ИКТ-12-8 в форме колец размером 10.5x10.5x2.5 мм.

Реактор имел объем реакционной зоны до 3 л, представляющей собой цилиндр диаметром 9.5 см и высотой до 40 см. Между стенками реактора и реакционной зоной был проложен слой теплоизоляции толщиной 5 см. Нагрев

слоя проводился нагревательным элементом, представляющим собой нихромовую спираль, расположенную во входной части слоя адсорбента-катализатора. Максимальная мощность источника энергии составляла 1.3 кВт.

Общие схемы аппаратов для реализации модификаций процесса представлены на рис. 1. Секционированная система (б) была реализована на примере двух секций в одном корпусе, разделенных изолирующей перегородкой.

В процессе испытаний варьировалась входная концентрация ЛОС и газовый расход на стадиях адсорбции и регенерации. Было показано, что в процессе регенерации весь слой прогрелся до температуры, необходимой для эффективной регенерации.

Секционированная система на примере двух секций показала, что пиковая концентрация толуола снижается примерно вдвое, соответственно разбавлению потока из регенерируемой секции холодным потоком из соседней секции. То же можно сказать и о температуре выходящего газового потока.

В **третьей главе** поставлена математическая модель, описывающая процесс и его вариации, результаты теоретических исследований процесса методами математического моделирования с валидацией математической модели – сопоставлением расчетных результатов с экспериментальными.

Для моделирования нестационарных режимов в неподвижном адиабатическом адсорбционно–каталитическом слое использовалась двумерная двухтемпературная математическая модель, учитывающая протекание реакционных и сорбционных процессов, тепло– и массообмен как между потоком газа и поверхностью катализатора, так и внутри гранул сорбента–катализатора.

Для описания базового химизма протекающих процессов использована ранее описанная упрощенная брутто–схема, включающая стадии обратимой физической адсорбции летучих органических соединений (А), перехода физически сорбированных ЛОС ([А]) в необратимо сорбированную

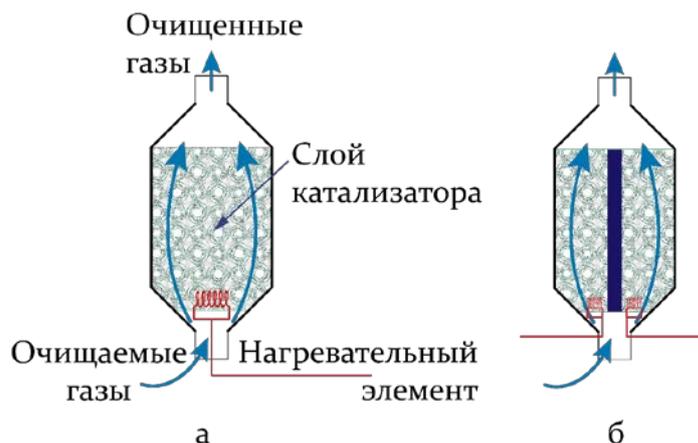
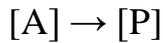
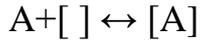


Рис. 1. Схемы используемых реакторов для реализации процесса с внутренним нагревом слоя (а) и секционированной системы (б).

хемосорбированную форму ([P]) и окисление хемосорбированных продуктов кислородом из газовой фазы:



с соответствующими кинетическими выражениями для скоростей отдельных стадий:

$$W_1 = k_1 C_A^p \theta_O - k_{-1} \theta_A, \quad W_2 = k_2 \theta_A, \quad W_3 = k_3 C_O^p \theta_P.$$

Изменение концентраций реагентов в газовой смеси по длине слоя с учетом процессов внешнего массообмена описывалось уравнениями:

$$u \frac{\partial C_A}{\partial l} = \beta_p^A S_p (C_{A_{r=R}}^p - C_A)$$

$$u \frac{\partial C_O}{\partial l} = \beta_p^O S_p (C_{O_{r=R}}^p - C_O)$$

С учетом внутридиффузионного торможения и химического превращения на внутренней поверхности гранул, нестационарные реакционные процессы внутри гранул адсорбента–катализатора описывались системой уравнений:

$$\varepsilon_c \frac{\partial C_A^p}{\partial t} = D_A \left(\frac{\partial^2 C_A^p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A^p}{\partial r} \right) - (1 - \varepsilon) \rho_c W_1,$$

$$\varepsilon_c \frac{\partial C_O^p}{\partial t} = D_O \left(\frac{\partial^2 C_O^p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_O^p}{\partial r} \right) - \nu (1 - \varepsilon) \rho_c W_3,$$

$$a \frac{\partial \theta_A}{\partial t} = (1 - \varepsilon) \rho_c (W_1 - W_2),$$

$$a \frac{\partial \theta_P}{\partial t} = (1 - \varepsilon) \rho_c (W_2 - W_3),$$

$$\theta_O = 1 - \theta_A - \theta_P.$$

Уравнения теплового баланса для потока газовой смеси и гранул учитывали конвективный перенос тепла потоком газа и тепловыделение в ходе химических реакций:

$$u c_p \frac{\partial T}{\partial l} = \alpha_p S_p (T_p - T),$$

$$(1 - \varepsilon) \gamma_p \rho_c \frac{\partial T_p}{\partial t} = -\alpha_p S_p (T_p - T) + \lambda_l \frac{\partial^2 T_p}{\partial l^2} + (1 - \varepsilon) \rho_c \frac{1}{V} \int_V \sum_{j=1}^3 W_j Q_j dV + H(t, l).$$

Система дифференциальных уравнений дополнялась граничными и начальными условиями:

$$t > 0, r = 0, 0 < l < L: \frac{\partial C_A^p}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial C_O^p}{\partial r} = 0,$$

$$t > 0, r = R, 0 < l < L: SD_A \frac{\partial C_A^p}{\partial r} = S_p \beta_p^A (C_A - C_A^p), \quad SD_O \frac{\partial C_O^p}{\partial r} = S_p \beta_p^O (C_O - C_O^p),$$

$$t>0, r=R, l=0: C_A(t, R, 0) = C_{A,in}, C_O(t, R, 0) = C_{O,in}, T(t, R, 0) = T_{in}(t),$$

$$t>0, r=R, l=0 \text{ \& } l=L: \lambda_l \frac{\partial T_p}{\partial l} = 0.$$

$$t=0, 0<r<R, 0<l<L: C_A^p(0, r, l) = C_{A0}^p(r, l), C_O^p(0, r, l) = C_{O0}^p(r, l),$$

$$\theta_A(0, r, l) = \theta_A^0(r, l), \theta_P(0, r, l) = \theta_P^0(r, l),$$

$$t=0, r=R, 0<l<L: T_p(0, R, l) = T_p^0(l).$$

При моделировании мультидисперсной системы предполагалось, что микроволокнистый катализатор не обладает адсорбционными свойствами и на нем протекает только реакция глубокого окисления ЛОС:



скорость которой описывается уравнением: $W_4 = k_4 C_A^f C_O^f S_f$.

В модель были добавлены уравнения для описания реакционных процессов на микроволокнистом катализаторе:

$$\beta_f^A S_f (C_A^f - C_A) = -W_4(T_f, C_A^f, C_O^f),$$

$$\beta_f^O S_f (C_O^f - C_O) = -W_4(T_f, C_A^f, C_O^f).$$

Уравнения массопереноса по длине слоя были переписаны с учетом массообмена между газовым потоком и волокнистым катализатором:

$$u \frac{\partial C_A}{\partial l} = \beta_p^A S_p (C_{A,r=R}^p - C_A) + \beta_f^A S_f (C_A^f - C_A),$$

$$u \frac{\partial C_O}{\partial l} = \beta_p^O S_p (C_{O,r=R}^p - C_O) + \beta_f^O S_f (C_O^f - C_O).$$

В уравнения теплового баланса введен учет теплообмена газового потока с фазой волокон и добавлено уравнение для температуры микроволокнистого катализатора, учитывающее теплопроводность волокон и тепловыделение в ходе химических реакций:

$$u c_p \frac{\partial T}{\partial l} = \alpha_p S_p (T_p - T) + \alpha_f S_f (T_f - T),$$

$$\chi_f \gamma_f \frac{\partial T_f}{\partial t} = -\alpha_f S_f (T_f - T) + \lambda_f \frac{\partial^2 T_f}{\partial l^2} + W_4 Q_4.$$

При моделировании секционированной системы был дополнительно введен учет повышения перепада давления в регенерируемой секции и связанное с этим перераспределение расходов газа между секциями слоя. Предполагалось, что скорости газового потока во всех секциях изменяются таким образом, что перепады давления в каждой из секций остаются равными между собой.

Для построения численного решения рассматриваемой модели была введена сетка по переменным r, l, t . Нахождение решения полной модели заключалось в последовательном построении решения на каждом временном слое. При

аппроксимации уравнений модели неявными монотонными разностными схемами была получена дискретная задача, уравнения которой решались численно – была написана программа на Fortran.

При расчете удельного энергопотребления при инициации регенерации от внутреннего инициатора окисления адсорбированных ЛОС предполагалось, что необходимо нагреть некоторую входную область слоя относительно небольшого объема (~ 1 л) до температуры окисления ЛОС (300-400 °С) для того, чтобы регенерация в дальнейшем проходила в автотермичном режиме за счет тепла реакций и распространения теплового фронта по слою.

В разделе, описывающем результаты математического моделирования, представлены графики зависимостей, демонстрирующих вид профилей концентрации ЛОС в газовом потоке, а также отражающих динамику концентраций веществ на внутренней поверхности зерна по длине слоя в различные моменты времени на стадии адсорбции. На стадии регенерации представлены графики зависимостей, показывающих движение концентрационного и температурного фронтов вдоль слоя, концентрацию ЛОС на выходе из слоя, а также динамику концентраций веществ на внутренней поверхности гранул адсорбента-катализатора.

Моделирование процесса с внутренним источником энергии показало, что использование мультидисперсной системы позволяет достичь более высокой степени очистки за счет окисления десорбирующихся примесей в среде СВК. Расчеты секционированной системы показали, что с ростом количества секций регенерация проводится чаще, однако пиковая концентрация ЛОС на выходе снижается более, чем пропорционально количеству секций в силу падения газового расхода в регенерируемой секции.

При валидации математической модели её параметры были максимально приближены к экспериментальным. Концентрация ЛОС на выходе из слоя в модели и эксперименте представлена для стадий адсорбции (насыщение до 100 % проскока) и регенерации на рис. 2. Как видно, кривые достаточно близки в обоих случаях.

Температура слоя в различные моменты времени на стадии регенерации показана на рис. 3 для эксперимента и модели.

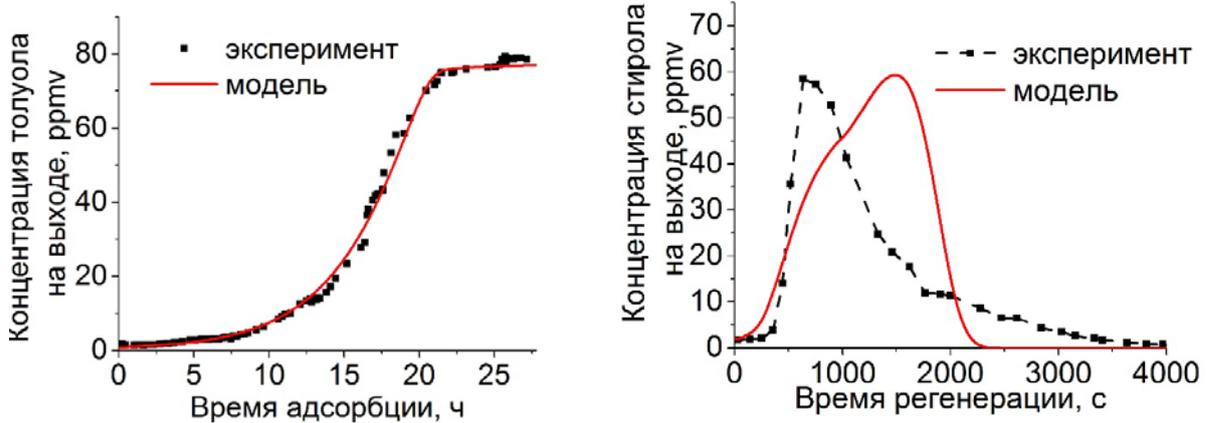


Рис. 2. Концентрация ЛОС на выходе из слоя в модели и эксперименте для стадии адсорбции (слева) и регенерации (справа).

Нестационарные каталитические процессы отличаются высокой сложностью и ограниченной воспроизводимостью, поэтому можно заключить, что в целом модель хорошо описывает стадии адсорбционно-каталитического процесса на примере лабораторного реактора с учетом теплотерь на нагрев его изоляции и корпуса. Методика учета теплотерь заключается во включении теплоемкостей изоляции и корпуса реактора с соответствующими объемами в теплоемкость катализатора. Описанная модель адекватно качественно воспроизводит температурные профили и основные параметры, такие, как максимальная температура и длительность стадий адсорбции и регенерации, количественно. Таким образом модель может быть применена для оптимизации процесса путем варьирования его параметров.

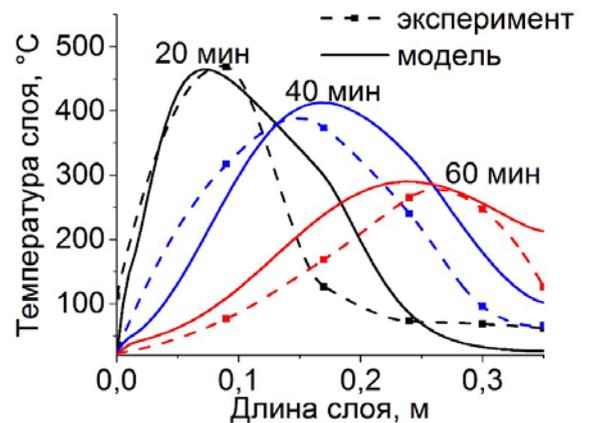


Рис. 3. Температура слоя в различные моменты времени

В четвертой главе проведено варьирование параметров процесса методом математического моделирования и оценено их влияние на основные показатели процесса. Проведен расчет удельных энергозатрат на очистку газа в процессах с применением термического и каталитического дожигов ЛОС, каталитическом реверс-процессе и адсорбционно-каталитическом процессе с использованием, как внешнего, так и внутреннего источника энергии. Также в главе представлено 3D-моделирование адсорбционно-каталитического процесса с

внутренним расположением нагревательного элемента для оптимизации геометрических параметров слоя.

В качестве варьируемых параметров были выбраны форма и размер зерна, адсорбционная емкость катализатора, время контакта и входная температура очищаемого газа. При этом оценивалось их влияние на длительность стадии адсорбции, минимально необходимое время работы нагревательного элемента для проведения регенерации, максимальную температуру в процессе регенерации, степень очистки и удельное энергопотребление.

Результаты расчетов показали, что рекомендуемым зерном катализатора является шар радиуса 3-6 мм с адсорбционной емкостью в диапазоне 2-2.5 масс. %. Более высокое время контакта при постоянной линейной скорости газа приводит с одной стороны к росту длительности стадии адсорбции и степени очистки, с другой – к росту капитальных затрат. Таким образом, рекомендуемым является диапазон 1-3 с. Более высокая температура очищаемого газа является предпочтительной, но специальный подогрев нецелесообразен ввиду значительно возрастающей энергоемкости процесса.

При расчетах энергетических затрат в различных типах процессов очистки газов от ЛОС были оценены удельное энергопотребление, т.е. количество энергии, которое необходимо затратить на нагрев и продувку 1 м³ газа, и необходимая мощность нагревательного элемента.

Показано (Рис. 4), что удельное энергопотребление в случае использования внешнего источника энергии, т.е. в традиционном адсорбционно-каталитическом процессе, в среднем на порядок выше, чем при использовании нагревательного элемента, расположенного в слое катализатора. При сравнении с процессами термического и каталитического дожигов и каталитического реверс-процесса, адсорбционно-каталитический процесс с расположением инициатора окисления адсорбированных ЛОС внутри слоя обладает на 1-3 порядка меньшим удельным энергопотреблением при концентрации толуола менее 6000, 800 и 220 ppmv, соответственно.

В случае нагревательного элемента, локализованного внутри слоя, мощность нагревателя не зависит от расхода газа, а её рост наблюдается за счёт роста необходимой мощности вентилятора, и на несколько порядков ниже мощности, необходимой в случае иных рассмотренных процессов. При этом важно заметить, что необходимая мощность внутреннего источника энергии по абсолютной величине (до 10 кВт) находится в диапазоне энергопотребления,

типичного для домашних бытовых приборов. В традиционном же адсорбционно-каталитическом процессе необходимая мощность достигает значений нескольких сотен кВт.

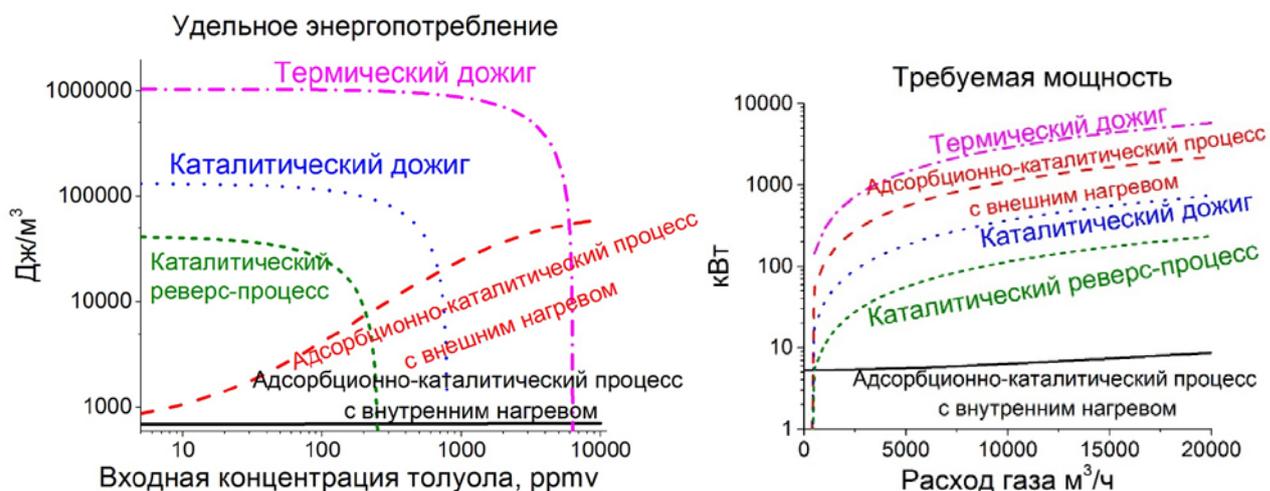


Рис. 4. Удельное энергопотребление на очистку 1 м^3 газа (расход газа $20\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$) в зависимости от входной концентрации толуола и необходимая мощность установки в зависимости от расхода газа (входная концентрация толуола – 100 ppmv) для случаев традиционного адсорбционно-каталитического процесса, процесса с внутренним расположением источника энергии, термического и каталитического дожигов и каталитического реверс-процесса.

3D-моделирование адсорбционно-каталитического процесса в ПО COMSOL Multiphysics показало, что при расположении нагревательного элемента в слое наиболее эффективно регенерация может быть проведена в слоях, входная часть которых имеет коническую форму с зоной зажигания в меньшем основании усеченного конуса.

В пятой главе дана оценка технико-экономической эффективности предлагаемой адсорбционно-каталитической технологии в сравнении с иными технологиями очистки: традиционным адсорбционно-каталитическим процессом, стационарным каталитическим процессом и каталитическим реверс-процессом.

Исходя из минимизации удельных затрат на очистку 1 м^3 газа за 6 лет эксплуатации предлагаемой модификации были определены оптимальное количество используемых аппаратов в секционированной системе, время контакта и размеры аппаратов. Аппараты в остальных процессах строились дополнительно с ограничением, чтобы диаметр аппарата был не больше его высоты. На рис. 5 изображены 3D-модели рассматриваемых аппаратов. При этом было получено, что предложенный в данной работе процесс позволяет

снизить металлоемкость установки в ~ 2 раза по сравнению с традиционной версией адсорбционно-каталитического процесса и в 3-6 раз по сравнению с традиционными каталитическими процессами дожига. Снижение металлоемкости, а также исключение сложных и дорогостоящих элементов оборудования, таких как, например, переключающих клапанов в реверс-процессе, приводит и к аналогичному снижению капитальной стоимости установок очистки. Удельные же затраты на очистку 1 м^3 газа в предлагаемой модификации процесса в 1.5 раза ниже, чем в случае традиционного адсорбционно-каталитического процесса, а также в 12 раз ниже, чем в стационарном каталитическом процессе и в 5 раз ниже затрат в реверс-процессе.

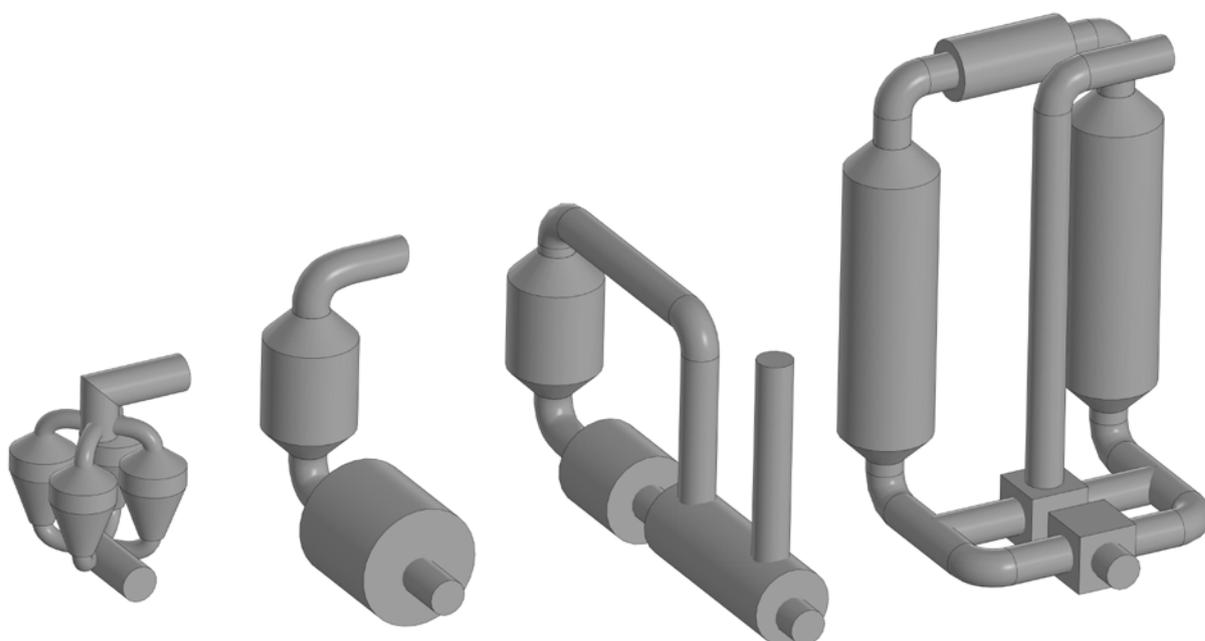


Рис. 5. 3D-модели аппаратов для адсорбционно-каталитического процесса с внутренним нагревателем (секционированная система), с внешним нагревом, каталитического стационарного дожига и каталитического реверс-процесса.

ВЫВОДЫ

1. Предложена новая модификация адсорбционно-каталитического процесса для очистки газов от летучих органических соединений с возможностью формирования теплового фронта экзотермических реакций в слое адсорбента-катализатора, насыщенного сорбированными ЛОС, за счет инициации экзотермических реакций окисления сорбированных ЛОС с помощью теплового инициатора их окисления, расположенного непосредственно в слое адсорбента-катализатора. Показано, что такой подход позволяет значительно (до 10 раз) снизить удельное потребление энергии в

адсорбционно-каталитическом процессе очистки газовых выбросов с низким (менее 0.1 г/м^3) содержанием ЛОС при сохранении высокой (до 99 %) степени очистки.

2. Разработана математическая модель адсорбционно-каталитического процесса в неподвижных слоях гранул катализатора-адсорбента, учитывающая динамические процессы переноса энергии и массы как в объеме слоя, так и внутри гранул, использующая методику моделирования динамических явлений в реакторе переходного масштаба на основе учета переменной теплоемкости адсорбента-катализатора. Предложен и реализован эффективный численный метод решения уравнений модели и впервые проведена верификация модели такого уровня сложности на основе данных пилотных экспериментов.

3. Моделирование и экспериментальные исследования показали, что предложенная модификация секционирования системы приводит к снижению как максимальной концентрации ЛОС в выходящих газах, так и температуры выходящего газа. Так, при использовании 5 секций, пиковая концентрация в выходном потоке может быть снижена в 6 раз.

4. Наибольшая эффективность очистки газов в предложенном процессе достигается при использовании адсорбента-катализатора в виде насыпного слоя сферических гранул радиусом 3-6 мм с адсорбционной ёмкостью 2.0-2.5 масс. %, при этом рекомендуемый диапазон времён контакта 1-3 с, а температур очищаемого газа 20-60 °С.

5. Для полной регенерации адсорбента-катализатора в циклическом режиме работы при сохранении низкого удельного энергопотребления, тепловой инициатор регенерации должен располагаться во входной части слоя адсорбента-катализатора, выполненной в виде расширяющегося по ходу газа усеченного конуса, имеющего боковой угол более 60°.

6. По данным оценки технико-экономической эффективности, применение предлагаемой технологии вместо традиционных процессов очистки газов от ЛОС позволяет существенно снизить как эксплуатационные затраты (в 7-20 раз), так и капитальные затраты (в 2-3 раза). При этом удельные затраты на очистку 1 м^3 газа в предлагаемой модификации процесса в 1.5 раза ниже, чем в случае традиционного адсорбционно-каталитического процесса, а также в 12 раз ниже, чем в стационарном каталитическом процессе и в 5 раз ниже затрат в реверс-процессе.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

A – молекула ЛОС; [] – окисленный центр на внутренней поверхности катализатора; [A] – продукт обратимой адсорбции; [P] – продукт перехода слабо адсорбированных ЛОС [A] в необратимую хемосорбированную форму; **a** – адсорбционная емкость катализатора; C_A , C_O – концентрации ЛОС и кислорода в газовом потоке, мольная доля; C_A^p , C_O^p – концентрации ЛОС и кислорода в порах зерна, мольная доля; C_{in} – входная концентрация ЛОС в очищаемых газах, ppmv; c_p – теплоемкость газа, кДж/м³/К; D_A , D_O – эффективные коэффициенты диффузии для ЛОС и кислорода, м²/с; **H** – тепловой источник в слое катализатора, кДж/м³/с; k_i – константа скорости химической реакции, м³ЛОС/кг_{кат}/с; **l** – координата вдоль длины слоя, м; **L** – длина слоя, м; Q_i – тепловые эффекты, кДж/м³; **R** – радиус зерна, м; **r** – координата вдоль радиуса зерна, м; **S** – удельная внешняя поверхность катализатора на единицу объема катализатора, 1/м; S_p – удельная внешняя поверхность катализатора на единицу объема слоя, 1/м; **T** – температура газового потока, К; T_p – температура зерен катализатора, К; **t** – время, с; **u** – линейная скорость газа, м/с; **V** – объем зерна катализатора, м³; W_i – скорость реакции, 1/с; α – коэффициент теплообмена газового потока с зерном, кДж/м²/с/К; β – коэффициент массообмена газового потока с зерном м/с; γ_p – теплоемкость катализатора, кДж/кг/К; ε – порозность слоя; ε_c – пористость зерна; θ_A , θ_P , θ_O – доли внутренней поверхности катализатора, занятые обратимо адсорбированным ЛОС, хемосорбированной формой ЛОС и окисленными центрами; λ_l – эффективный коэффициент продольной теплопроводности слоя, кДж/м/с/К; ν – стехиометрический коэффициент по кислороду в реакции окисления молекулы ЛОС; ρ_c – плотность катализатора, кг/м³; χ – доля объема в слое, занятая катализатором; **Индексы:** **p** – зерно катализатора, **f** – микроволокнистый катализатор.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1. Зажигалов С.В.** Математическое моделирование мультидисперсной адсорбционно-каталитической системы для очистки отходящих газов от органических примесей / Зажигалов С.В., Чумакова Н.А., Загоруйко А.Н. // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – т. 12/2. – С. 38-43.
- 2. Zazhigalov S.V.** Modeling of the multidispersed adsorption-catalytic system for removing organic impurities from waste gases / S.V. Zazhigalov, N.A. Chumakova, A.N. Zagoruiko // Chemical Engineering Science. – 2012. – V.76. – p. 81-89.
- 3. Зажигалов С.В.** Моделирование мультидисперсной адсорбционно-каталитической системы для очистки отходящих газов от органических примесей / С.В. Зажигалов, Н.А. Чумакова, А.Н. Загоруйко // Теоретические основы химической технологии. – 2013. – т. 47. – №. 2. – с. 224-234.
- 4. Зажигалов С.В.** Усовершенствованный адсорбционно-каталитический процесс для очистки отходящих газов от примесей летучих органических соединений / Зажигалов С.В., Микенин П.Е., Лопатин С.А., Баранов Д.В., Писарев Д.А., Чумакова Н.А., Загоруйко А.Н. // Катализ в промышленности. – 2016. – т. 16. – №. 3. – С. 38-48.

5. Zazhigalov S. Modifications of the adsorption-catalytic system for organic impurities removal / Zazhigalov S., Mikenin P., Pisarev D., Baranov D., Lopatin S., Chumakova N., Zagoruiko A. // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2017. – V.122. – p. 538-549.

6. Zazhigalov S. Adsorption-Catalytic Process for Removal of Volatile Organic Compounds from Lean Waste Gases: Optimization of the Adsorbent-Catalyst Bed Geometry / Zazhigalov S., Chumakova N., Zagoruiko A. // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2018. – V.132. – p. 1-10.

ПАТЕНТЫ

1. Патент на полезную модель RU163350U1. МПК В01D 53/86, В01D 53/04. Адсорбционно-каталитический реактор / Загоруйко А.Н., Лопатин С.А., Зажигалов С.В., Писарев Д.А., Баранов Д.В., Микенин П.Е. – 2015148460/05, заявл. 11.11.2015, опубл. 20.07.2016, Бюл. № 20.

2. Патент на полезную модель RU164557U1. МПК В01D 53/34. Адсорбционно-каталитический реактор для очистки газов от летучих органических примесей / Зажигалов С.В., Загоруйко А.Н., Лопатин С.А., Писарев Д.А., Баранов Д.В., Микенин П.Е., Елышев А.В. – 2015148451/04, заявл. 11.11.2015, опубл. 10.09.2016, Бюл. № 25.

3. Патент на изобретение RU2637118C2. МПК В01D 53/34. Способ очистки газов от летучих органических соединений / Зажигалов С.В., Загоруйко А.Н., Лопатин С.А., Писарев Д.А., Баранов Д.В., Микенин П.Е., Елышев А.В. – 2015148453, заявл. 11.11.2015, опубл. 30.11.2017, Бюл. № 34.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

1. С.В. Зажигалов. Об одной модели адсорбционно-каталитического процесса / С.В. Зажигалов // Тезисы докладов: XI Всероссийская конференция молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям. – Красноярск. – 2010. – С. 24.

2. Zazhigalov S. Modelling of the adsorption-catalytic processes in the multi-dispersed bed / Zazhigalov S., Chumakova N., Zagoruiko A. // Abstracts: Nanostructured catalysts and catalytic processes for the innovative energetics and sustainable development. – Novosibirsk. – 2011. – P. 77.

3. Zazhigalov S. Mathematical modelling of the adsorption-catalytic processes in the multi-dispersed bed / Zazhigalov S., Chumakova N., Zagoruiko A. // Abstracts: The Second French-Russian Workshop on Catalysis, Petrochemistry and Renewable Energy for Young Scientists. – Lyon. – 2011. – P. 25.

4. Зажигалов С.В. Математическое моделирование адсорбционно-каталитического процесса в мультидисперсном слое / Зажигалов С.В., Чумакова Н.А., Загоруйко А.Н. // Тезисы докладов: XII Всероссийская конференция молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям. – Новосибирск. – 2011. – С. 55.

5. Зажигалов С.В. Математическое моделирование мультидисперсной адсорбционно-каталитической системы для очистки отходящих газов от органических примесей / Зажигалов С.В., Чумакова Н.А., Загоруйко А.Н. //

Сборник трудов: Всероссийская научная школа-конференция молодых ученых "Катализ: от науки к промышленности". – Томск. – 2011. – С. 143.

6. Zazhigalov S. Mathematical modeling of the multidispersed adsorption-catalytic system for removing organic impurities from waste gases / Zazhigalov S., Chumakova N., Zagoruiko A // Abstracts: XX International Conference on Chemical Reactors "CHEMREACTOR-20". – Luxemburg. – 2012. – P. 79-80.

7. Zazhigalov S.V. Mathematical modelling and pilot tests of the adsorption-catalytic process for abatement of organic pollutants in lean waste gases / Zazhigalov S.V., Mikenin P., Lopatin S., Chumakova N.A., Zagoruiko A.N. // Abstracts: XXI International Conference on Chemical Reactors "CHEMREACTOR-21". – Delft. – 2014. – P. 374-375.

8. Zazhigalov S. Improvement of the Adsorption-Catalytic System for Organic Impurities Removing / Zazhigalov S., Mikenin P., Pisarev D., Baranov D., Lopatin S., Zagoruiko A. // Abstracts: II Scientific-Technological Symposium "Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining". – Belgrade. – 2016. – P. 111-112.

9. Zazhigalov S. Modifications of the Adsorption-Catalytic System for Organic Impurities Removing / Zazhigalov S., Mikenin P., Pisarev D., Baranov D., Lopatin S., Chumakova N., Zagoruiko A. // Abstracts: XXII International Conference on Chemical Reactors "CHEMREACTOR-22". – London. – 2016. – P. 110-111.

10. Зажигалов С.В. Модификации адсорбционно-каталитического процесса для очистки отходящих газов от примесей летучих органических соединений / Зажигалов С.В., Микенин П.Е., Баранов Д.В., Писарев Д.А., Лопатин С.А., Чумакова Н.А., Загоруйко А.Н. // Материалы III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции "Химические технологии функциональных материалов". – Новосибирск. – 2017. – С. 208-211.

11. Zazhigalov S. Modifications of the Adsorption-Catalytic System for Organic Impurities Removal / Zazhigalov S., Mikenin P.E., Pisarev D.A., Baranov D.V., Lopatin S.A., Chumakova N.A., Zagoruiko A.N. // В сборнике Book of abstracts of 8th Asian-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE 2017). – Shanghai. – 2017. – P. 40-41.

12. Зажигалов С.В. Моделирование комбинированной адсорбционно-каталитической системы для очистки газовых выбросов от примесей ЛОС / Зажигалов С.В., Загоруйко А.Н., Чумакова Н.А. // Тезисы международной конференции "Вычислительная математика и математическая геофизика". – Новосибирск. – 2018. – С. 45-46.