

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И ОКСИДОВ АЗОТА В РЕЖИМЕ ДВИЖУЩЕЙСЯ ТЕПЛОВОЙ ВОЛНЫ

УДК 66.011

А. С. Носков

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск

*Приведены результаты исследования методами математического моделирования процессов каталитической очистки газов от органических примесей и оксидов азота в режиме движущейся тепловой волны. Показано существование пяти циклических режимов в слое катализатора при периодическом реверсе потока и протекании двух реакций с существенно различающимися кинетическими параметрами. Результаты теоретических исследований подтверждаются данными реализации каталитических процессов в промышленных условиях.*

### ВВЕДЕНИЕ

В середине 70-х годов профессором Ю. Ш. Матросом с сотрудниками был разработан способ осуществления гетерогенных каталитических реакций в нестационарных условиях [1, 2]. Наибольшее распространение получил созданный на основе этих идей нестационарный метод очистки газов.

В разработку теоретических основ очистки газов от органических примесей в нестационарных условиях, создаваемых периодическими изменениями направления пропускания очищаемых газов через слой катализатора, определяющий вклад в 80–90-е годы внесли работы Ю. Ш. Матроса с соавторами [1–4] и Г. Айгенбергера [5, 6]. В последнее время в этой области активно ведутся работы под руководством Р. Вестертерпа [7].

Очистка газов от оксидов азота  $\text{NO}_x$  путем их селективного каталитического восстановления аммиаком в нестационарных условиях характеризуется рядом существенных отличий от процессов глубокого окисления. Это потребовало проведения дополнительных теоретических и экспериментальных исследований процесса селективного каталитического восстановления в нестационарном режиме [8–10]. Особенностью процесса селективного каталитического восстановления является хемосорбция аммиака на поверхности катализатора, что может существенно повысить эффективность очистки газов от  $\text{NO}_x$  при переходе к нестационарным режимам.

Настоящая статья посвящена моделированию и промышленному использованию нестационарных каталитических процессов для очистки газов от летучих органических соединений путем их окисления до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также удаления  $\text{NO}_x$  на основе реакций селективного каталитического восстановления.

## РЕВЕРС-ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Для каталитической очистки газов наибольшее распространение получил нестационарный способ, основанный на периодических изменениях направления пропускания очищаемых газов через слой катализатора, — реверс-процесс, принципиальная схема которого приведена на рис. 1. Процесс очистки газов на основе данной схемы подробно описан в литературе [1–7] и осуществляется следующим образом. Вначале слои катализатора и инертного материала нагревают до температуры, при которой каталитическая реакция превращения примесей может протекать со значительной скоростью ( $\sim 200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ ). После этого в реактор подаются очищаемые газы. Температура реакционной смеси может быть сколь угодно низкой (например,  $20\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$ ). Участок слоя инерта, прилегающий к входу, начинает остывать, а в слое катализатора выделяется тепло от реакций превращения примесей. Через некоторое время (обычно  $15\text{--}20$  мин) направление пропускания газов через реактор с помощью переключателей 1 и 2 изменяют на противоположное. После этого начинает остывать участок слоя инертного материала, бывший ранее выходным. Входной участок слоя начинает нагреваться, так как на него поступает горячая очищенная реакционная смесь из катализатора. Через несколько переключений в реакторе устанавливаются периодически повторяющиеся температурные и концентрационные поля. Регенеративные процессы основаны на использовании свойств твердого материала (инерта и катализатора) как регенератора тепла. Теплоемкость твердого материала обычно в 1000 раз больше, чем теплоемкость газа. Поэтому очищаемую смесь можно подавать как топливо в медленно движущуюся по слою инерта (катализатора) тепловую волну.

При снижении концентрации окисляемых примесей в исходном газе и соответственно понижении температуры в слое катализатора автоматически включается подогреватель газов 3. Обычно бывает достаточно подогреть очищаемые газы всего на  $5\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$ .

Традиционно для моделирования реверс-процесса очистки газов от токсичных примесей используется двухфазная математическая модель нестационарных процессов в адиабатическом слое катализатора [1, 5]. Все основные теоретические результаты получены в предположении протекания в слое катализатора одной реакции первого порядка [2]. Это позволило выяснить основные свойства реверс-процесса, оценить области его наиболее эффективного применения. Однако в ряде случаев для процессов каталитической очистки газов характерно одновременное протекание нескольких реакций с существенно различающимися кинетическими характеристиками.

В настоящей статье основное внимание уделяется двум теоретическим аспектам

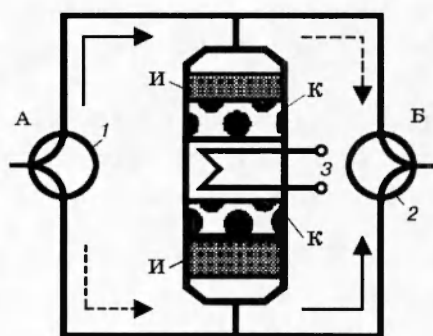


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема очистки газов от токсичных примесей на основе реверс-процесса:

1, 2 — переключающие клапаны; 3 — электронагреватель; А — газ на очистку; Б — очищенный газ; К — слой катализатора; И — слой инертного теплоаккумулирующего материала

реверс-процесса:

- нестационарным режимам при протекании двух параллельных реакций;
- особенностям пуска и работы реактора для очистки слабоконцентрированных газов при дополнительном подогреве газов в центре слоя катализатора.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕВЕРС-ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Как показывают расчеты для двух параллельных реакций при периодическом реверсе потока (см. рис. 1), варьируя начальный разогрев слоя катализатора, можно получить три устойчивых режима с существенно отличающимися параметрами. На рис. 2 показано изменение максимальной температуры в слое катализатора при установлении циклических режимов.

При первоначальном нагреве слоя катализатора до температуры  $T_{\text{нач}} \leq 60^\circ\text{C}$  скорости химических реакций и соответственно тепловыделения невелики; степени превращения обоих компонентов близки к нулю и через определенное время в реакторе устанавливается *низкая температура*, практически равная входной ( $27^\circ\text{C}$ ). При повышении  $T_{\text{нач}}$  формируется *среднетемпературный* периодический режим. Он характеризуется высокой степенью превращения легкоокисляемого компонента и малой скоростью превращения трудноокисляемого компонента. Одно из необходимых условий существования среднетемпературного режима — существенное различие в скоростях протекания реакций. Дальнейшее увеличение начальной температуры вплоть до  $430^\circ\text{C}$  не приводит к изменению характеристик установившегося режима. При  $T_{\text{нач}} = 450^\circ\text{C}$  в реакторе устанавливается *высокотемпературный* периодический режим с высокими степенями превращения по обоим компонентам.

Для детальных теоретических исследований циклических режимов в слое катализатора при протекании двух реакций была использована техника «скользящих» режимов [11]. Термин «скользящий режим» применяется для обозначения теоретического установившегося состояния реактора, работающего при периоде между переключениями направлений подачи реакционной смеси, стремящемся к нулю. Модель «скользящих» режимов применима при интервале периодов переключения, много меньших времени прохождения теплового импульса через слой катализатора, но значительно превышающих время контакта реакционной смеси с катализатором — порядка десятков секунд. Модель «скользящих» режимов может быть получена из квазигомогенной модели адиабатического реактора в предпо-

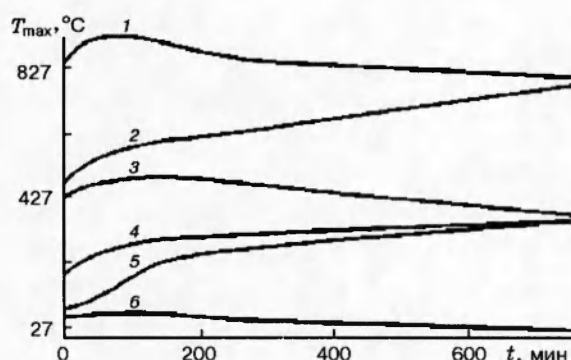


Рис. 2. Зависимость максимальной температуры в реакторе в ходе установления периодических режимов от начального разогрева реактора:

$\Delta T_{\text{ад}}^{(1)} = 50^\circ\text{C}$ ;  $\Delta T_{\text{ад}}^{(2)} = 40^\circ\text{C}$ ;  $\tau_{\text{к}} = 1,9$  с,  $\tau_{\text{и}} = 2$  с; время между переключениями 1 мин;  $T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$ : 800 (1); 450 (2); 430 (3); 180 (4); 80 (5); 60 (6)

ложении, что профиль температуры относительно середины реактора симметричный, а профили степеней превращения компонентов в противоположных направлениях совпадают с точностью до направления фильтрации газовой смеси [12]. В этом случае система уравнений имеет вид

$$\lambda_k \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\Delta T_{ад}^{(1)}}{2} \left( 1 - X_1 - \frac{1 - X_{1к}}{1 - X_1} \right) + \frac{\Delta T_{ад}^{(2)}}{2} \left( 1 - X_2 - \frac{1 - X_{2к}}{1 - X_2} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial X_1}{\partial \tau} = K_1(\theta)(1 - X_1) = W_1, \quad (2)$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial \tau} = K_2(\theta)(1 - X_2) = W_2 \quad (3)$$

с граничными условиями

$$\tau = 0: \quad \theta_0 = T_{вх} + (\Delta T_{ад}^{(1)} X_{1к} + \Delta T_{ад}^{(2)} X_{2к}) \left( 1 + \frac{\tau_{и}}{2\lambda_{и}} \right), \quad (4)$$

$$\tau = \tau_k/2: \quad X_1 = 1 - \sqrt{1 - X_{1к}}, \quad X_2 = 1 - \sqrt{1 - X_{2к}}. \quad (5)$$

Здесь  $\theta$  — температура в слое катализатора;  $\Delta T_{ад}^{(1)}$ ,  $\Delta T_{ад}^{(2)}$  — адиабатический разогрев при полной степени превращения соответствующего реагента;  $X_1$ ,  $X_2$  — текущие степени превращения реагентов;  $X_{1к}$ ,  $X_{2к}$  — параметры;  $K_1(\theta)$ ,  $K_2(\theta)$  — аррениусовские зависимости скорости реакции от температуры при окислении соответствующего реагента;  $\tau$  — текущее время контакта;  $\tau_k$ ,  $\tau_{и}$  — время контакта газа в слое катализатора и инертного материала соответственно,  $\tau_k = L_k/u$ ,  $\tau_{и} = L_{и}/u$ ;  $\lambda_k$ ,  $\lambda_{и}$  — эффективная теплопроводность слоя катализатора и инертного материала соответственно;  $L_k$ ,  $L_{и}$ ,  $L$  — высота слоя катализатора, инерта и общая высота соответственно, м;  $u$  — скорость фильтрации газов в слое, м/с.

Данная система уравнений записана для половины слоя катализатора, так как решение обладает свойством симметрии:  $\theta(\tau) = \theta(\tau_k - \tau)$ ,  $\theta(\tau_k/2) = T_{max}$  ( $T_{max}$  — максимальная температура в реакторе).

Решение системы уравнений (1)–(5) зависит от параметров  $X_{1к}$  и  $X_{2к}$  и находится интегрированием неявным разностным методом до выполнения условий (5). Результаты некоторых расчетов при типичных для процессов очистки газов параметрах приведены на рис. 3 и 4.

Из рис. 3 видно, что при одном и том же времени контакта по катализатору  $\tau_1^*$  возможно существование пяти ( $a-d$ ) решений системы (1)–(5), отличающихся друг от друга значениями  $X_{1к}$ ,  $X_{2к}$ ,  $T_{max}$ . Характерный вид температурных профилей по длине слоя катализатора, соответствующих сечению  $\tau_2^*$ , приведен на рис. 4. Для режима  $d$  характерна низкая (практически входная) температура по всей длине слоя катализатора. Степени превращения обоих компонентов близки к нулю ( $X_{1к} = 0$ ,  $X_{2к} = 0,8\%$ ). В режиме  $z$   $X_{1к} < 0,1\%$ , а  $X_{2к} = 28\%$ . Режим  $в$  реализуется при незначительной степени превращения  $X_{1к}$  (9%) и полном превращении легкореагирующего компонента  $X_2$  менее чем на половине слоя катализатора. Режим  $б$  отличается неполным превращением первого компонента (52,8%) и полным превращением второго. Достаточно полные степени превращения обоих компонентов достигаются в режиме  $а$ . Легкореагирующий компонент  $X_2$  превращается практически полностью при времени контакта  $\tau_k = 0,56$  с. Труднореагирующий компонент  $X_1$  реагирует с меньшей скоростью и только на выходе из слоя катализатора достигает значения  $X_{1к} = 96,9\%$ .

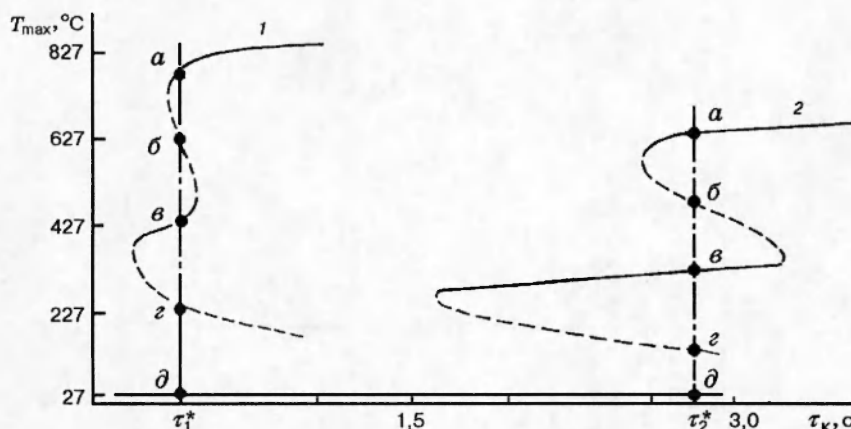


Рис. 3. Зависимость максимальной температуры от времени контакта в «скользящих» циклических режимах:

сплошные линии — устойчивые режимы, штриховые — неустойчивые;  $\Delta T_{ад}^{(1)} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T_{ад}^{(2)} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau_{и} = 2 \text{ с}$  (1) и 0 (2)

Как можно заметить из данных рис. 3, увеличение времени контакта газа в слое инертного материала ( $\tau_{и}$ ) приводит к большему нагреву реакционной смеси и возрастанию  $T_{max}$ . Из-за увеличения скорости реакции уменьшается время контакта  $\tau_{к}$ , необходимое для существования как высокотемпературного (а), так и среднетемпературного (d) режима. Происходит сужение диапазона значений  $\tau_{к}$ , при котором существуют пять режимов. При достаточно большом времени контакта в слое инерта газ нагревается в нем до таких температур, при которых скорости двух химических реакций достаточно велики. В зависимости от начального разогрева реактора реализуются только два устойчивых режима: низкотемпературный, когда оба компонента практически не превращаются, и высокотемпературный, когда оба превращаются полностью.

Сравнение результатов расчетов по двухфазной модели (см. рис. 2) и по модели «скользящих» режимов показывает, что, по-видимому, режимы d, v и a являются устойчивыми, а z и б — неустойчивыми. По модели «скользящих» режимов можно находить все циклические решения, а по двухфазной модели — только устойчивые.

Приведенные результаты дают возможность оценить области начальных условий, которые в итоге приводят к тому или иному устойчивому циклическому режиму. Для прак-

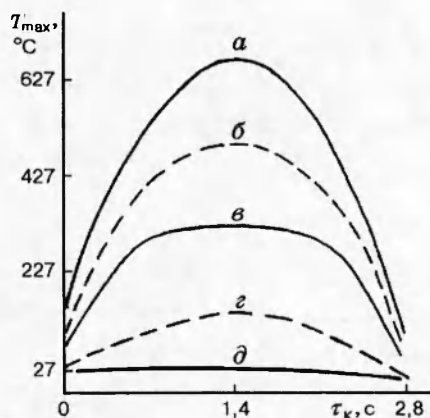


Рис. 4. Профили температуры по длине слоя катализатора в различных (а-д) «скользящих» режимах:

сплошные линии — устойчивые режимы, штриховые — неустойчивые;  $\Delta T_{ад}^{(1)} = 50$ ,  $\Delta T_{ад}^{(2)} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau_{и} = 0$

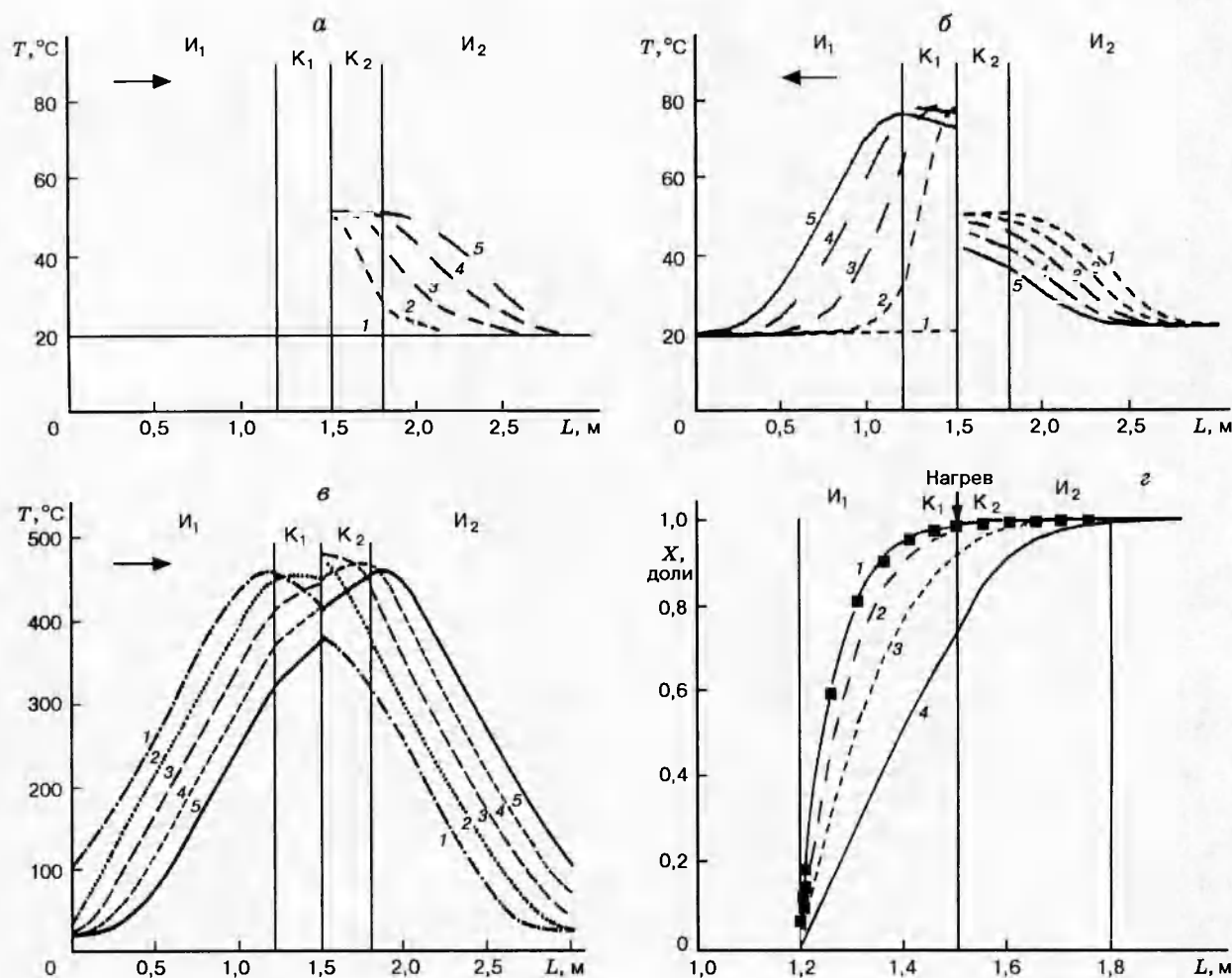


Рис. 5. Профили температуры по высоте реактора в различные моменты времени при периодическом реверсе потока и размещении электронагревателя в центре слоя катализатора: *a* — первый полуцикл; *б* — второй полуцикл; *в* — установившийся температурный режим; *г* — профили степеней превращения по длине слоя катализатора в установившемся режиме (соответствующие профили температуры см. на рис. 5, *a, б*),  $t$  — время с момента реверса газа,  $t = 0$  (1); 2,5 (2); 5 (3); 7,5 (4); 10 мин (5);  $L_k = 2 \times 0,3$  м;  $L_n = 2 \times 1,2$  м;  $u = 0,6$  м/с;  $t_{0,5} = 10$  мин;  $T_{\text{нач}} = 20$  °С;  $T_{\text{вх}} = 20$  °С;  $\Delta T_{\text{нагр}} = 30$  °С — тепловой разогрев воздуха за счет электронагревателя; *г* — профили степеней превращения по длине слоя катализатора в установившемся режиме (соответствующие профили температуры см. на рис. 5, *a, б*),  $t = 0$  (1); 2,5 (2); 7,5 (3); 10 мин (4)

тики эти оценки очень полезны, так как позволяют определить первоначальный разогрев системы для пуска реактора.

С полученными оценками качественно согласуются экспериментальные результаты по совместному окислению пропана и пропанола в реверс-процессе [6]. В данной работе установлено существование трех различных устойчивых циклических режимов, отличающихся степенями превращения и изменением температуры по высоте слоя в зависимости от начального (пускового) разогрева слоя.

При очистке слабоконцентрированных газов тепла, выделяющегося в ходе реакции, оказывается недостаточно и требуется дополнительный ввод энергии. Это можно сделать за счет размещения электронагревателя в центре слоя катализатора, разделенного на две части (см. рис. 1). Такая технологическая схема обладает рядом особенностей. Для их рассмотрения используем методы математического моделирования нестационарных процессов в адиабатическом слое.

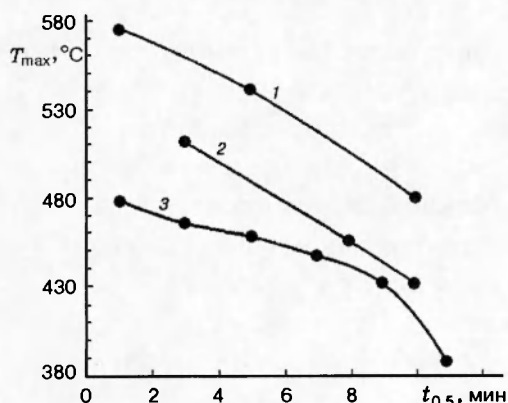


Рис. 6. Зависимость максимальной температуры от времени полуцикла (степень очистки газов от примесей более 99,4 %):  
 1 —  $\Delta T_{нагр} = 30$  °C;  $\Delta T_{ад} = 0$ ; 2 —  $\Delta T_{нагр} = 25$  °C,  $\Delta T_{ад} = 5$  °C; 3 —  $\Delta T_{нагр} = 0$ ,  $\Delta T_{ад} = 30$  °C,  $u = 0,6$  м/с;  $T_{зх} = 20$  °C

Первоначально опишем особенности пускового нагрева реактора. Перед пуском слои инерта  $I_1$ ,  $I_2$  и катализатора  $K_1$ ,  $K_2$  имеют температуру, равную температуре входящего воздуха (например, 20 °C). Между слоями катализатора размещен электронагреватель заданной мощности, позволяющий при скорости газа 0,6 м/с нагревать поток газа на 30 °C. Исходный воздух с температурой 20 °C проходит слой инерта и катализатора, после чего его подогревают на 30 °C и с температурой 50 °C подают на вторые по ходу газа слои катализатора и инерта (кривые 1–5 на рис. 5,а). Через 10 мин направление пропускания газа изменяют на противоположное. Теперь газ, перед тем как попасть в электронагреватель, уже нагрет до температуры 50 °C, а на выходе из него будет иметь температуру 80 °C. Газ с такой температурой подается на слои  $I_1$  и  $K_1$  (рис. 5,б). Таким образом происходит аккумуляция тепла в слоях катализатора и инерта. Тепло практически не выводится из реактора, а служит для его нагрева. Через несколько переключений в реакторе установятся температурные профили, показанные на рис. 5,в.

После достижения в слое катализатора необходимой температуры вместо воздуха в реактор на очистку могут быть поданы слабokonцентрированные газы. Температурный режим в случае малого содержания примесей определяется характеристиками электронагревателя. На рис. 5,г показаны соответствующие температурам рис. 5,в профили степени превращения ксилола при его содержании в очищаемых газах 30 мг/м<sup>3</sup>. Как можно заметить, при подогреве газа между слоями катализатора всего на 30 °C максимальная температура в установившемся режиме достигает значения 480 °C.

При увеличении содержания примесей в очищаемых газах мощность нагревателя может быть уменьшена. Таким образом, при сохранении общего количества тепла, выделяющегося в реакторе, соотношение между теплом, выделившимся за счет окисления примесей ( $\Delta T_{ад}$ ), и теплом, полученным от электронагревателя ( $\Delta T_{нагр}$ ), будет изменяться. На рис. 6 показана зависимость максимальной температуры от времени полуцикла при различных соотношениях  $\Delta T_{ад}$  и  $\Delta T_{нагр}$ . Видно, что в случае электронагрева (кривая 1) максимальные температуры в слое оказываются выше, чем в случае только окисления примесей (кривая 3). Электроподогрев обеспечивает осуществление очистки при больших временах между переключениями (см., например, кривые 1–3). Это объясняется сосредоточенным вводом энергии за счет электронагрева по сравнению с распределенным тепловыделением за счет окисления реагентов на катализаторе.

## ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ТОКСИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

В настоящее время в России уже работают в промышленности или прошли опытно-промышленные испытания свыше полутора десятков установок очистки газов от органических примесей на основе реверс-процесса, причем их число быстро растет.

Можно выделить два направления, по которым идут создание и использование установок реверс-процесса: очистка технологических (как правило концентрированных по органическим веществам) газов и очистка низкоконцентрированных вентиляционных газов. Рассмотрим особенности применения реверс-процесса для обоих случаев.

Первая установка очистки газов на основе реверс-процесса была построена в России в 1984 г. на химическом заводе (г. Новосибирск) для обезвреживания выбросов от вакуумных насосов в производстве пластификаторов. Процесс производства пластификаторов носит периодический характер, что обуславливает значительные колебания расхода очищаемого газа (от 0,4 до 0,8 тыс. м<sup>3</sup>/ч) и состава примесей (от 0,5 ÷ 1,0 до 7 ÷ 10 г/м<sup>3</sup>). В таких условиях использование реверс-процесса оказалось весьма эффективным. При создании установок был разработан специальный оксидный алюмомеднохромовый катализатор в виде крупных колец диаметром 20–25 мм, обеспечивающий температуру в слое катализатора не более 700 °С, даже если концентрация примесей повышалась до 7 г/м<sup>3</sup>. Это достигается за счет более широкой зоны реакции и, как следствие, за счет понижения температуры. Управление режимом переключений осуществлялось с помощью изменения температуры на границе между инертном и катализатором. При понижении температуры в этой точке до 180–230 °С направление фильтрации газов в слое изменялось на противоположное. При значительных колебаниях максимальных температур в слое катализатора (от 400 до 700 °С), что является следствием изменений расхода газа и/или состава примесей, технологический режим работы установок оказывается стабильным. Выбранная система управления обеспечивает автоматическое увеличение длительности времени между переключениями при росте и сокращение при уменьшении концентрации примесей. Это гарантирует стабильно эффективную (99–99,6 %) очистку газов.

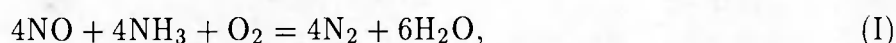
При очистке низкоконцентрированных вентиляционных газов, содержащих горючие примеси в малых концентрациях, применение реверс-процесса имеет некоторые особенности, связанные с необходимостью ввода дополнительной энергии. В ходе испытаний и опытно-промышленной эксплуатации был проверен способ дополнительного ввода энергии путем подачи в очищаемые газы органических соединений (природный газ, керосин и др.). Эти соединения окисляются на катализаторе, что приводит к дополнительному выделению тепла в реакторе и обеспечивает устойчивые высокотемпературные режимы с практически полным превращением как примесей в исходном газе, так и компонентов топлива.

Более универсальны установки с подогревом газа в центре слоя катализатора. В них система управления предусматривает автоматическое включение электроподогревателя в зависимости от содержания примесей в газах и температуры в слое катализатора. Необходимая мощность электронагревателя для установки производительностью 10–14 м<sup>3</sup>/ч при концентрации органических примесей в очищаемых газах 0,1–0,4 г/м<sup>3</sup> не превышает 50–60 кВт. При содержании стирола в отходящих газах 0,26 г/м<sup>3</sup> расход энергии составляет 24 МДж/1000 м<sup>3</sup> газа. Это обеспечивает максимальную температуру в слое ~ 400 °С и эффективность очистки газов от стирола 98,6 %. Такая установка производительностью до 14 тыс. м<sup>3</sup> газа в час эксплуатируется на заводе измерительных приборов в г. Чапаевске.



## ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

В последнее время для удаления оксидов азота наибольшее распространение получил процесс селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком. Его особенностью является взаимодействие восстановителя с оксидами азота в присутствии кислорода. Для осуществления процесса селективного каталитического восстановления предпочтительнее температуры 200–400 °С, наиболее распространены ванадийсодержащие катализаторы —  $V_2O_5/WO_3/TiO_2$  или  $V_2O_5/Al_2O_3$ . Основные реакции, протекающие на катализаторе при восстановлении оксидов азота в кислородсодержащей среде, следующие:



Особенностью промышленных ванадийсодержащих катализаторов является их значительная адсорбционная емкость по аммиаку. Для типичных катализаторов селективного каталитического восстановления она достигает 3–10 объемов аммиака на объем катализатора. Исследование этого явления для осуществления процесса селективного каталитического восстановления в нестационарных условиях, в частности, предпринято в работе [8]. Нестационарные режимы в изотермическом случае создавались периодическим реверсом потока газа и изменением концентрации аммиака в очищенном газе. В [9] рассмотрен случай, когда очистке подвергается газ с низкой температурой, а необходимый температурный режим обеспечивался за счет выделения тепла по реакциям (I), (II) и периодического реверса потока газа.

С целью безопасности процесса вводить аммиак следует в газы, нагретые до температуры 220–250 °С. Разогрев установки проводится в течение 6–8 ч до достижения на слое катализатора температур 220–250 °С. После этого электроподогреватель и пусковую воздухоудувку отключают и очищаемые газы подают в реактор. Очищаемые газы с температурой 30–50 °С пропускают через нагретый зернистый материал (инерт и катализатор), где происходит их нагрев. Далее в нагретую исходную реакционную смесь вводится распылением аммиачная вода. За счет контакта с горячими газами происходит доиспарение и нагрев аммиачной воды до температуры, при которой реакция восстановления  $NO_x$  аммиаком протекает с высокой скоростью. Перемешанная с аммиачной водой исходная реакционная смесь поступает на слой катализатора, где протекает реакция взаимодействия оксидов азота с аммиаком, сопровождающаяся выделением тепла. Далее горячие очищенные газы пропускают через слой инерта, где они, отдавая тепло инертной насадке, сами остывают. Очищенные газы выбрасываются в атмосферу. Отдавая тепло исходному очищаемому газу, входные слои инерта и катализатора постепенно остывают. При понижении температуры до заданного значения (180–270 °С) клапаны переключают и исходная реакционная смесь подается на ранее нагретые слои инерта и катализатора, где теперь осуществляется ее нагрев. Затем в исходную реакционную смесь вводится аммиачная вода, и далее на слое катализатора протекает экзотермическая реакция восстановления. Расход аммиачной воды устанавливается в зависимости от концентрации оксидов азота в отходящих газах.

Отметим некоторые особенности эксплуатации этой установки. При значительных колебаниях входных концентраций (4–14 г/м<sup>3</sup>) в течение суток остаточное содержание оксидов азота на выходе из реактора не превышает 80 мг/м<sup>3</sup>. Этого удается добиться (помимо оптимальной дозировки аммиачной воды), управляя процессом изменением на-

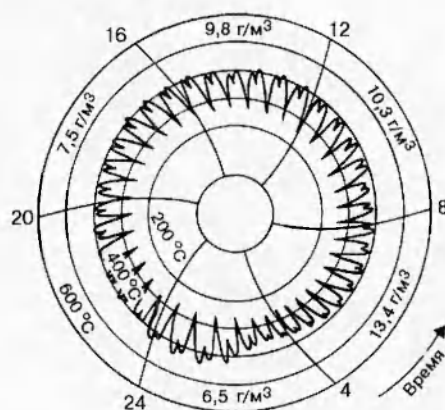


Рис. 7. Суточная диаграмма изменения температуры на управляющей термопаре промышленной установки

правлений фильтрации газа. При понижении концентрации происходит автоматическое сокращение времени между переключениями, и за счет этого максимальная температура в слое катализатора поддерживается на уровне не ниже 280–300 °С, что обеспечивает глубокие степени очистки.

На рис. 7 приведена суточная диаграмма изменения температуры на одной из управляющих термопар. Это позволяет наглядно связать изменение времени полуцикла с колебаниями концентрации  $\text{NO}_x$  в очищаемом газе. В начале суток концентрация  $\text{NO}_x$  составила 6,5 г/м<sup>3</sup>, соответственно время цикла сократилось с 45 до 27 мин. Максимальные температуры понизились с 415 до 360 °С. Переключение проводилось при понижении температуры на управляющей термопаре до 240 °С. Постепенное дальнейшее увеличение концентрации  $\text{NO}_x$  до 13,4 г/м<sup>3</sup> вызвало рост температуры (до 400 °С) и времени цикла (до 40 мин). Ввиду инерционности системы при снижении концентрации  $\text{NO}_x$  температура и время между переключениями изменяются со значительной задержкой. Следует отметить, что первоначально сокращается время цикла, а только затем понижается максимальная температура. Например, к 17 часам концентрация  $\text{NO}_x$  понизилась с 10,3 до 7,5 г/м<sup>3</sup>, время цикла уменьшилось с 45 до 40 мин, а максимальная температура практически сохранила свое значение — 400 °С. Только к 20 часам произошло понижение температуры до 390–380 °С.

Выше было сказано о значительной адсорбционной емкости катализаторов селективного каталитического восстановления по аммиаку. За счет этого происходит накопление адсорбированного аммиака в слое катализатора и его расходование при изменении концентрации  $\text{NO}_x$ . В режиме реверс-процесса это свойство катализатора используется наиболее эффективно.

Основные показатели работы установки за период эксплуатации с 1989 г. приведены в таблице. Отметим прежде всего практически полное отсутствие  $\text{NH}_3$  на выходе из установки, что объясняется его адсорбцией в слое катализатора.

## ВЫВОДЫ

В настоящей статье приведены результаты теоретического анализа методами математического моделирования процесса очистки газов от многокомпонентных примесей при

Показатели промышленной установки очистки газов от оксидов азота

Характеристика	Диапазон	Среднее значение
Объем газов на очистку, тыс. м <sup>3</sup> /ч	9,0–10,8	10,0
Концентрация NO <sub>x</sub> на входе, г/м <sup>3</sup>	2–11	5,7
Расход аммиачной воды, л/ч	90–220	160
Содержание NO <sub>x</sub> на выходе, г/м <sup>3</sup>	0,02–0,3	0,07
Степень очистки, %	94,0–99,5	96,7
Содержание NH <sub>3</sub> на выходе, г/м <sup>3</sup>	Отсутствие аммиака в 90 % проб; C <sub>max</sub> = 0,08	—
Температура газа на входе, °С	20–40	30
Температура в реакторе, °С	300–450	350
Гидравлическое сопротивление установки, мм вод. ст.	550–600	580
Энергозатраты на подогрев газа	Отсутствуют	Отсутствуют
Время между переключениями, мин	5–25	18

периодическом реверсе потока в слое катализатора (реверс-процесс).

При одновременном протекании двух параллельных реакций с отличающимися кинетическими характеристиками показана возможность существования пяти циклических режимов, три из которых являются устойчивыми. Для обезвреживания вентиляционных газов выполнено моделирование реверс-процесса с дополнительным подогревом смеси в центре слоя катализатора. Описана динамика пускового разогрева такого реактора, и приведено сравнение технологических режимов при различном соотношении тепловых эффектов за счет окисления примесей и подогрева газов.

Результаты применения реверс-процесса для очистки газов от NO<sub>x</sub> на основе метода селективного каталитического восстановления продемонстрированы на примере промышленной установки производительностью до 11 тыс. м<sup>3</sup>/ч.

Особенность реверс-процесса для очистки газов от оксидов азота заключается в эффективном использовании адсорбционной емкости катализаторов селективного каталитического восстановления по аммиаку. Это позволяет сохранять степень очистки газов от оксидов азота при временных нарушениях стехиометрического соотношения NO<sub>x</sub>/NH<sub>3</sub> в очищаемых газах. В промышленных условиях достигнуто остаточное содержание NO<sub>x</sub> в очищенных газах менее 50 млн<sup>-1</sup>.

Низкие энергозатраты и простота технологического оформления обуславливают применение реверс-процесса в производстве продуктов органического синтеза, резинотехнических изделий, полимеров и смол, красителей и растворителей, минеральных удобрений и взрывчатых веществ, при переработке пластмасс и нефти, получении защитных покрытий и пленок, лакокрасочных покрытий для мебели, в черной и цветной металлургии. В целом число промышленных установок на основе реверс-процесса, применяемых при очистке газов в России, превысило три десятка, а их производительность составляет от 0,5 до 100 тыс. м<sup>3</sup>/ч.

На наш взгляд, в развитии реверс-процесса в настоящее время достигнуто определенное «стационарное» состояние. Дальнейшее развитие теории и практики реверс-процесса может заключаться в разработке методов целенаправленного воздействия на состояние поверхности катализатора и поддержании его в нестационарном состоянии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Matros Yu. Sh., Noskov A. S., Chumachenko V. A., Goldman O. V.** Theory and application of unsteady catalytic detoxication of effluent gases from sulfur dioxide, nitrogen oxides and organic compounds // *Chem. Eng. Sci.* 1988. V. 43. P. 2061–2066.
2. **Matros Yu. Sh.** Catalytic process under unsteady-state conditions // Elsevier. 1989.
3. **Matros Yu. Sh., Noskov A. S., Chumachenko V. A.** Progress in reverse-process application to catalytic incineration problems // *Chem. Eng. Sci.* 1993. V. 32. P. 89–98.
4. **Matros Yu. Sh., Bunimovich G. A., Noskov A. S.** The decontamination of gases by unsteady-state catalytic method. Theory and practice // *Cat. Today.* 1993. V. 17. P. 261–274.
5. **Eigenberger G., Nieken U.** Catalytic combustion with periodic flow reversal // *Chem. Eng. Sci.* 1988. V. 42. P. 2109–2115.
6. **Nieken U., Koils G., Eigenberger G.** Fixed-bed reactors with periodic flow reversal: experimental results for catalytic combustion // *Cat. Today.* 1994. V. 20. P. 335–350.
7. **Bert van de Beld, Westerterp K. Roel.** Air purification by catalytic oxidation in a reactor with periodic flow reversal // *Chem. Eng. Technol.* 1994. V. 17. P. 217–226.
8. **Agar D. W., Ruppel W.** Extended reactor concept for dynamic DeNO<sub>x</sub> design // *Chem.-Ing.-Techn.* 1988. Bd 43. S. 2073–2078.
9. **Noskov A. S., Bobrova L. N., Matros Yu. Sh.** Reverse-process for NO<sub>x</sub>-off gases decontamination // *Cat. Today.* 1993. V. 17. P. 293–300.
10. **Heiden K., Rao B. R., Schon N.** Selektive katalytische reduktion von stickstoffmonoxid mit ammoniak unter periodisch wechselnden reaktionsbedingungen // *Chem.-Ing.-Techn.* 1993. Bd 65. S. 1506–1508.
11. **Боресков Г. К., Бунимович Г. А., Матрос Ю. Ш., Золотарский И. А., Киселев О. В.** Циклические режимы в неподвижном слое катализатора при переключениях направления подачи газовой смеси // *Докл. АН СССР.* 1983. Т. 268. С. 646–650.
12. **Матрос Ю. Ш., Носков А. С., Чумаченко В. А.** Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств. Новосибирск: Наука, 1991.

*Поступила в редакцию 30/1 1997 г.*

---