Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель д.т.н. Загоруйко Андрей Николаевич

Новосибирск - 2019

Оглавление

Введение 5

Глава 1 Литературный обзор 13

1.1 Технологические основы адсорбционно-каталитического процесса 19

1.2 Пути усовершенствования адсорбционно-каталитического процесса 25

1.2.1 «Ступенчатый» нагрев катализатора при регенерации 26

1.2.2 Регенерация в волне фильтрационного горения 27

1.2.3 Оптимизация размера гранул катализатора-сорбента 28

1.2.4 Применение технологических схем с использованием пост-реактора 29

1.2.5 Спиральный реактор с системой внутреннего теплообмена 30

1.2.6 Адсорбционно-каталитический реверс-процесс 32

1.3 Математическое моделирование адсорбционно-каталитического процесса 33

1.3.1 Механизм и кинетическая модель процесса 34

1.3.2 Моделирование процессов в зерне катализатора 36

1.3.3 Моделирование процессов в слое адсорбента-катализатора 38

1.4 Выводы по главе 1 40

Глава 2 Модификации и экспериментальные исследования адсорбционно-каталитического процесса.. 43

2.1 Модификации процесса 43

2.1.1 Точечный поджиг 43

2.1.2 Мультидисперсная система 46

2.1.3 Секционирование реактора 46

2.2 Экспериментальные исследования адсорбционно-каталитического процесса 49

2.2.1 Точечный поджиг 52

2.2.2 Секционирование реактора 53

2.3 Результаты экспериментальных исследований адсорбционно-каталитического процесса 54

2.3.1 Точечный поджиг 54

2.3.1.1 Толуол 55

2.3.1.2 Стирол 58

2.3.2 Секционирование реактора 60

2.4 Выводы по главе 2 62

Глава 3 Математическая модель и методы решения 64

3.1 Математическая модель гранулированного слоя 64

3.1.1 Алгоритм численного решения модели 67

3.1.2 Определение параметров модели 74

3.2 Математическая модель комбинированного слоя 77

3.2.1 Алгоритм численного решения модели

3.2.2 Определение параметров модели 79

3.3 Модель секционированного слоя 80

3.4 Расчет показателей процесса 80

3.5 Результаты математического моделирования 83

3.5.1 Модель точечного поджига 83

3.5.2 Мультидисперсный слой 90

3.5.3 Секционированная система 93

3.6 Валидация модели 95

3.6.1 Точечный поджиг 98

3.7 Выводы по главе 3 103

Глава 4 Исследование влияния параметров процесса методом математического моделирования на его основные показатели 105

4.1 Варьирование параметров катализатора и процесса 105

4.1.1 Варьирование формы и размера зерна 106

4.1.2 Варьирование адсорбционной емкости катализатора 112

4.1.3 Варьирование времени контакта 116

4.1.4 Варьирование входной температуры очищаемого газа 122

4.2 Расчет энергозатрат 126

4.3 Варьирование геометрических параметров слоя с помощью 3D моделирования в COMSOL

Multiphysics 128

4.3.1 Описание модели 129

4.3.2 Моделирование процесса с цилиндрическим слоем 130

4.3.2.1 Первый цикл адсорбции 131

4.3.2.2 Первый цикл регенерации 133

4.3.2.3 Повторяющиеся циклы адсорбции-регенерации 135

4.3.3 Моделирование процесса со входной частью слоя в виде усеченного конуса 136

4.3.3.1 Первый цикл адсорбции 136

4.3.3.2 Первый цикл регенерации 137

4.3.3.3 Повторяющиеся циклы адсорбции-регенерации 139

4.3.4 Варьирование расхода газа на входе в слой 141

4.4 Рекомендуемые схемы и характеристики процесса 142

Глава 5 Оценка сравнительной технико-экономической эффективности предлагаемой адсорбционно-каталитической технологии 144

5.1 Секционированная система с внутренним расположением нагревателя 144

5.2 Адсорбционно-каталитический процесс с внешним нагревом 148

5.3 Стационарный каталитический процесс 150

5.4 Каталитический реверс-процесс 151

5.5 Сравнение рассмотренных процессов очистки 153

Заключение 156

Выводы 158

Список обозначений 160

Индексы 162

Список Литературы 163

Приложение А 174

ВЫВОДЫ

0. 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/м3) содержанием ЛОС при сохранении высокой (до 99 %) степени очистки.

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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°.

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 м3 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