

УДК 66074.38

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ В ШИРОКИХ ПРЕДЕЛАХ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2014 г. **С.С. Нестеренко,**
Е.В. Овчинникова,
В.А. Чумаченко

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

Введение

Промышленные газовые выбросы от покрасочных, пропиточных, печатных производств и многих других стационарных источников часто сопровождаются значительными колебаниями расхода и/или температуры отходящих газов, содержания в них примесей летучих органических соединений (ЛОС). Причинами отклонения этих параметров от номинальных величин могут быть, в частности, периодичность процесса, неравномерность выделения примесей, объединение в одном коллекторе выбросов от нескольких источников с разными характеристиками. К примеру, на производстве электроизоляционных материалов в отходящих газах линии пропитки ленты толуольным раствором каучука концентрация растворителя — толуола может составлять от 1 до 15 г/м³. Задача обезвреживания отходящих газов в широком диапазоне концентраций примесей представляется весьма актуальной.

Каталитическая очистка газов от ЛОС заключается в их глубоком окислении до нетоксичных Н₂О и СО₂. Тепловой характеристикой экзотермических реакций окисления служит величина адиабатического разогрева смеси при полном превращении реагента ($\Delta T_{\text{Ад}}$). В среднем, полное окисление 1 г/м³ ЛОС кислородом воздуха соответствует $\Delta T_{\text{Ад}} \approx 30$ градусов. Методы каталитического окисления наиболее эффективны, если содержание ЛОС составляет

0,8—15 г/м³ [1]. При этом менее калорийные газовые выбросы с $\Delta T_{\text{Ад}} = 24 \div 50$ градусов ($\approx 0,8 \div 5$ г/м³) целесообразно очищать методом «Реверс-процесс», а более калорийные с $\Delta T_{\text{Ад}} = 150 \div 450$ градусов ($\approx 5 \div 15$ г/м³) — термокаталитическим методом. Для переработки газов с $\Delta T_{\text{Ад}} < 20$ градусов применяют адсорбционные и иные методы концентрирования примесей, а газы с $\Delta T_{\text{Ад}} > 450$ градусов могут быть использованы для генерирования вторичных энергоресурсов [2].

Особенности технологических приемов и аппаратурного оформления различных методов очистки газовых выбросов становятся серьезной проблемой, если содержание ЛОС в одном потоке может изменяться в широком диапазоне. При низких концентрациях выделяющегося тепла будет недостаточно для ведения каталитического процесса в автотермическом режиме, а при высоких концентрациях избыточное тепло может приводить к превышению допустимых температур катализатора и материала реактора. Однозначного подхода к решению этой проблемы пока не выработано.

В настоящей работе проблема разработки установки термокаталитической очистки в условиях значительных колебаний концентрации ЛОС в выбросах анализируется на примере очистки от толуола отходящих газов линии производства электроизоляционных материалов.

1. Исходные данные и постановка задачи

Характеристики газовых выбросов, подлежащих очистке, представлены в табл. 1.

Содержание паров толуола в выбросах после установки очистки (C_K) должно удовлетворять требо-

Нестеренко С.С. — ведущий инженер. Тел.: (383) 32-69-656.
E-mail: ssn@catalysis.ru.

Овчинникова Е.В. — канд. техн. наук, науч. сотрудник.
Тел.: (383) 32-69-412. E-mail: evo@catalysis.ru.

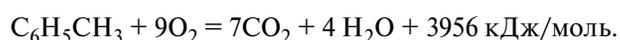
Чумаченко В.А. — канд. техн. наук, науч. сотрудник, руководитель группы комплексных технологических проектов. Тел.: (383) 32-69-412.
E-mail: vachum@catalysis.ru

Таблица 1
Основные параметры газовых выбросов

Наименование	Обозначение	Значение	$\Delta T_{Ад}$, градус
Концентрация толуола в исходных выбросах, г/м ³ :	C_0	1–15	
номинальная	$C_{НОМ}$	12	396
минимальная	$C_{МИН}$	1	33
максимальная	$C_{МАХ}$	15	495
Температура, °С	$T_{ВХ}$	30–100	
Объемный расход, н. м ³ /ч	Q	1500	

ваниям ПДК в воздухе рабочей зоны, т.е. быть менее 50 мг/м³. Такое значение обеспечивается при глубине очистки $X \approx 95\text{--}99\%$.

Экзотермическая реакция глубокого окисления толуола описывается уравнением



Адиабатический разогрев при полном окислении 1 г/м³ толуола кислородом воздуха составляет $\Delta T_{Ад} = 33$ градуса.

В литературе глубокое окисление толуола преимущественно рассматривается на катализаторах, содержащих благородные металлы Pt и Pd на носителях из оксидов Al, Nb, Ta [3], и на катализаторах, содержащих оксиды переходных металлов типа Cu, Cr, Mn, Ce и т.д. Как правило, в интервале рабочих температур оксидные катализаторы менее активны [4, 5]. Сведений о применении промышленных катализаторов в процессах глубокого окисления толуола крайне мало.

Отметим ряд факторов, осложняющих условия процесса очистки при высоких концентрациях толуола.

— Температура начала реакции $T_{ВХ}$ на большинстве катализаторов, содержащих драгоценные металлы, и оксидных катализаторов составляет 150–250 и 300–400 °С соответственно. В результате при концентрации толуола $C_{МАХ} = 15$ г/м³ температура на выходе реактора $T_{ВЫХ}$ в среднем может достичь 730–880 °С, что превышает пределы термической стабильности большинства промышленных катализаторов глубокого окисления (700–730 °С).

— Диапазон рабочих температур на катализаторах, содержащих драгоценные металлы, и оксидных катализаторах, как правило, составляет 200 и 400 градусов соответственно, что заметно ниже ади-

абатического разогрева смеси при $C_{МАХ}$. Диапазон работы некоторых высокотемпературных катализаторов, в частности алюмомарганцевого, может достигать 700 градусов [6]. Однако активность алюмомарганцевого катализатора может оказаться недостаточной для полного окисления толуола в рассматриваемых условиях.

Вследствие этих факторов для соблюдения ограничений по допустимым рабочим температурам катализатора и конструкционных материалов необходимо регулировать выделение тепла в реакторе.

Традиционно для снижения чрезмерных температурных нагрузок уменьшают концентрацию горючих веществ путем разбавления потока выбросов Q воздушным потоком $Q_{ВОЗД}$. Более экономичным методом регулирования температур является последовательная загрузка реактора низкотемпературным и высокотемпературным катализаторами. Комбинированная загрузка позволяет уменьшить общий объем катализатора, увеличить диапазон рабочих температур в реакторе, снизить концентрацию ЛОС на входе во второй слой катализатора и ограничить максимальную температуру на выходе из второго слоя. Кроме того, при таком варианте загрузки можно предупредить затухание процесса в случае низких концентраций примесей. В настоящей работе проанализированы особенности и ограничения применения Pd-содержащего катализатора в первом слое.

Очистка выбросов с низкой концентрацией ЛОС сопровождается иными трудностями: при малом адиабатическом разогреве реакционной смеси для поддержания реакции необходим ввод дополнительного топлива [1] либо постоянный нагрев исходной смеси. На практике такие решения не всегда технически реализуемы.

Постоянное разбавление потока выбросов как способ контроля перегрева катализатора увеличивает общий объем очищаемых газов и усугубляет проблему очистки смеси при низком содержании примесей, так как после разбавления содержание ЛОС может оказаться недостаточным для начала реакции окисления. При вариации содержания ЛОС в очень широких пределах целесообразно автоматическое регулирование входных параметров в зависимости от концентрации ЛОС.

Современные программируемые контроллеры позволяют установить несколько диапазонов значений управляющих параметров. Так, управление входными параметрами «поток воздуха на разбав-

Таблица 2

Характеристики катализаторов глубокого окисления

Обозначение	Состав, мас. %	Марка	Размер колец ($D \times H \times \delta$), мм	Интервал температур, °С	Назначение
Pd/Al ₂ O ₃	Pd – 0,15	АОК-78-22	10,0 × 10,0 × 2,5	200–400	Низкотемпературный
Cu ₂ CrO ₄ /Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ * – 10,4 CuO* – 10,2	ИКТ-12-8	10,0 × 10,0 × 2,5	300–700	Среднетемпературный
MnO _x /Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃ * – 10,8	ИКТ-12-40	15,0 × 15,0 × 3,5	300–1000	Высокотемпературный

* В пересчете на указанные соединения.

ление» $Q_{\text{ВОЗД}}$ или «температура входа реакционной смеси в реактор» $T_{\text{ВХ}}$ может производиться по показаниям датчика концентрации толуола в газовых выбросах C_0 . Возможно плавное или ступенчатое регулирование значений $Q_{\text{ВОЗД}}$ и $T_{\text{ВХ}}$ в зависимости от значения C_0 , что значительно повышает гибкость системы управления при обезвреживании выбросов с широким интервалом исходных концентраций.

Регулирование объема воздуха на разбавление $Q_{\text{ВОЗД}}$ в зависимости от концентрации ЛОС позволяет адаптировать режимы устойчивой работы установки очистки к колебаниям состава газовых выбросов.

Регулирование входной температуры $T_{\text{ВХ}}$ в соответствии с содержанием примесей в выбросах позволяет достичь аналогичных результатов, однако такой канал управления процессом обладает большой инерционностью и на практике реализуем лишь в случае прогнозируемого периодического изменения концентраций во времени соответственно режиму работы источника эмиссии. В данной работе вопросы автоматического управления процессом очистки не обсуждаются.

Под концентрациями толуола $C_{\text{МАХ}}$, $C_{\text{МИН}}$ и $C_{\text{НОМ}}$ здесь понимаются их значения в исходных выбросах до разбавления воздухом. Отметим, что после разбавления исходного потока «требуемая» степень очистки увеличивается, поэтому в качестве основного показателя эффективности работы системы обезвреживания нами принята концентрация толуола на выходе из реактора $C_{\text{К}}$.

Выбор наиболее подходящего технического решения для установки термokatалитического окисления в зависимости от концентрации толуола в исходной смеси основывался на результатах математического моделирования каталитического процес-

са, при этом исследована роль входных параметров при нескольких вариантах расположения катализатора в реакторе.

2. Катализаторы

Катализаторы глубокого окисления на основе благородных металлов проявляют высокую активность в области низких температур [7]. Однако для большинства промышленных катализаторов газоочистки, содержащих Pt и Pd, максимально допустимая температура ограничена значением 400–450 °С [8–11], что особенно справедливо при использовании отработанных в основном процессе Pd- и Pt-содержащих катализаторов [11]. Активность оксидных катализаторов глубокого окисления ниже, а температура начала работы выше, зато оксидные системы позволяют проводить процесс при температурах вплоть до 700–900 °С. Экзотермические процессы глубокого окисления предпочтительно проводить на катализаторах с широким диапазоном рабочих температур.

Для исследования кинетики окисления толуола были выбраны промышленные катализаторы глубокого окисления: алюмопалладиевый АОК-78-22 (носитель — гамма-оксид алюминия), алюмомеднохромовый ИКТ-12-8 и алюмомарганцевый ИКТ-12-40 (все — производства ОАО «Катализатор», г. Новосибирск) [8, 10]. Некоторые характеристики катализаторов, выпускаемых в форме колец, приведены в табл. 2.

3. Кинетика окисления толуола

Исследование активности катализаторов в реакции глубокого окисления толуола проводилось на проточно-циркулярной установке с хромато-

графическим анализом компонентов реакционной смеси (ПЦУ). Условия экспериментов: объемный расход исходной реакционной смеси (ИРС) 7–15 л/ч, кратность циркуляции 500–700 л/ч, температура ИРС 200–500 °С, навеска катализатора в виде гранул промышленного зёрнения 1,6–7,7 г. Размер гранул катализатора указан в табл. 2. Концентрация толуола в ИРС варьировалась от 16,4 до 69,9 г/м³, для этого часть потока воздуха насыщалась толуолом при температуре 0 °С. Контроль температуры проводился непосредственно в слое катализатора. Высокая кратность циркуляции создает в реакторе условия, близкие к проточному режиму идеального смешения, что позволяет непосредственно измерять наблюдаемую скорость реакции окисления толуола.

В ходе кинетических экспериментов исследовано влияние концентрации толуола и температуры на скорость реакции. Установлено, что скорость реакции окисления толуола на всех исследованных катализаторах может быть описана уравнением первого порядка относительно концентрации толуола.

Температурные зависимости констант скоростей реакции окисления толуола приведены на рис. 1 в аррениусовских координатах. При температурах ≈270 и ≈375 °С на катализаторах Pd/Al₂O₃ и Cu₂CrO₄/Al₂O₃ соответственно наблюдается изменение значений наблюдаемой энергии активации *E* (табл. 3), что свидетельствует о переходе процесса из кинетической области в область, контролируруемую внутренней диффузией.

Как и ожидалось, в диапазоне низких температур (200–300 °С) наиболее активным оказался катализатор Pd/Al₂O₃, его активность была примерно на

Таблица 3

Кинетические параметры реакции окисления толуола

Катализатор	<i>T</i> , °С	<i>E</i> , кДж·моль ⁻¹	<i>K</i> ₀ , С ⁻¹
Pd/Al ₂ O ₃	200–270	8,1	1,02·10 ⁴
	270–350	1,2	1,73·10
MnO _x /Al ₂ O ₃	300–480	4,0	2,38·10
Cu ₂ CrO ₄ /Al ₂ O ₃	300–375	14,2	1,17·10 ⁵
	375–480	3,9	3,56·10

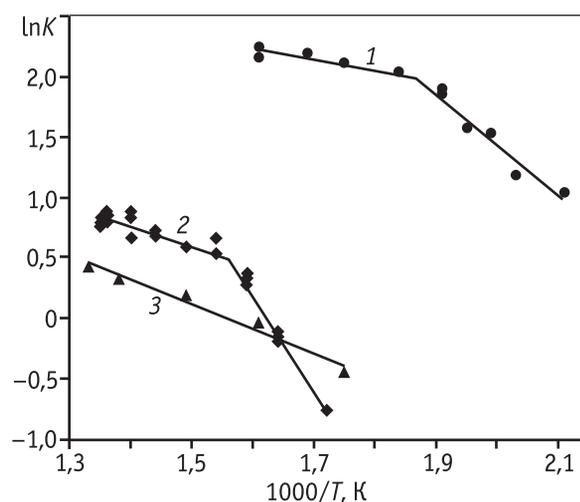


Рис. 1. Активность промышленных гранулированных катализаторов (см. табл. 2) в окислении толуола: 1 – Pd/Al₂O₃; 2 – Cu₂CrO₄/Al₂O₃; 3 – MnO_x/Al₂O₃

порядок выше активности оксидных катализаторов. Среди оксидных систем в узком интервале средних температур 300–335 °С несколько большую активность проявил катализатор MnO_x/Al₂O₃, а в области повышенных температур (335–480 °С) активнее был катализатор Cu₂CrO₄/Al₂O₃.

4. Математическое моделирование процесса каталитической очистки

Математическое моделирование процесса окисления толуола в адиабатическом реакторе при различных комбинированных загрузках катализаторов позволило найти наилучшее с точки зрения поставленной цели сочетание катализаторов. Расчеты проводились по одномерной математической модели массо- и теплопереноса в реакторе [12] с использованием приведенных выше кинетических параметров реакции окисления толуола на Pd/Al₂O₃, MnO_x/Al₂O₃ и Cu₂CrO₄/Al₂O₃ катализаторах.

В настоящем разделе рассмотрена однослойная загрузка реактора средне- и высокотемпературными катализаторами MnO_x/Al₂O₃ и Cu₂CrO₄/Al₂O₃, а также двухслойная загрузка этими же катализаторами совместно с низкотемпературным катализатором Pd/Al₂O₃ в качестве первого слоя. Схема загрузки показана на рис. 2. Максимальный объем общей загрузки был ограничен 1,2 м³. Диаметр аппарата был принят равным 1,3 м, что позволяет обеспечить допустимое гидравлическое сопротивление в диапазоне линейных скоростей газа 0,3–0,7 м/с, т.е. с

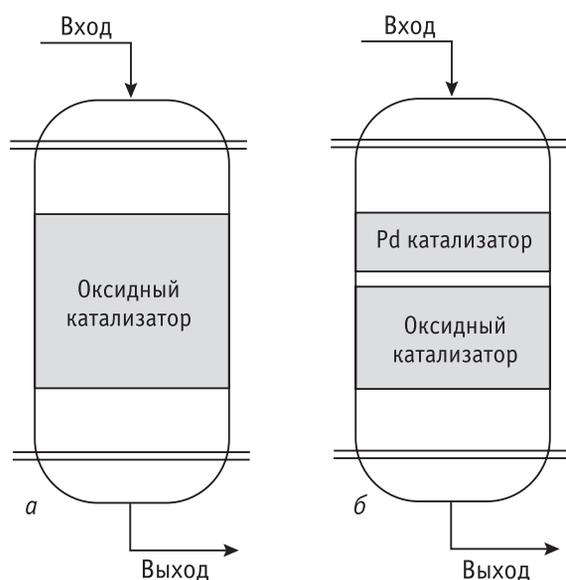


Рис. 2. Схема загрузки реактора:
а – однослойная; б – двухслойная

учетом возможного разбавления воздухом исходного потока.

В зависимости от концентрации толуола расход воздуха на разбавление составлял от 0 до 700 м³/ч, начальную температуру изменяли от 300 до 350 °С при однослойной загрузке и от 200 до 250 °С при двухслойной загрузке. Предел максимально допустимой температуры для катализатора Pd/Al₂O₃ принят 400 °С, а для реактора в целом температурный предел, обусловленный термостойкостью материала корпуса, составил 650 °С.

4.1. Катализатор Pd/Al₂O₃

Простые расчеты показывают, что обезвреживание концентрированных толуол-воздушных смесей ($C_0 \approx 12\div 15$ г/м³) с применением только алюмопалладиевого катализатора невозможно из-за перегрева катализатора до температур, выходящих за пределы допустимого температурного диапазона. В связи с высокой активностью этого катализатора на небольшой длине слоя развиваются значительные градиенты температуры, более чем на 300 °С превышающие допустимые. Для предотвращения перегрева Pd/Al₂O₃ катализатора потребовалось бы примерно 2,5-кратное разбавление воздухом исходного потока при соответствующем многократном увеличении объема дорогостоящего катализатора.

Вместе с тем высокая «низкотемпературная» активность Pd/Al₂O₃ катализатора позволяет окис-

лять часть толуола даже при низких температурах, что создает возможность его применения в качестве первого слоя при комбинированной загрузке (рис. 2, б). Результаты расчета реактора при двухслойной загрузке с применением на первом слое Pd/Al₂O₃ катализатора рассмотрены ниже.

4.2. Катализатор MnO_x/Al₂O₃

Однослойная загрузка. Температура газа на входе в реактор при загрузке катализатором MnO_x/Al₂O₃ определяется температурой начала работы этого катализатора и должна быть не ниже 300 °С (см. табл. 2), а максимальная температура в реакторе должна быть не выше 650 °С, что обусловлено свойствами материала корпуса реактора. Чтобы температура $T_{\text{ВЫХ}}$ не превышала 650 °С, при концентрациях толуола C_0 свыше 10,6 г/м³ исходный поток следует разбавлять воздухом в количестве приблизительно 700 м³/ч до общего расхода смеси 2200 м³/ч.

В этих условиях степень превращения толуола составляет всего 97 %, а концентрация толуола на выходе из реактора в пять раз превышает норму ПДК. При снижении концентрации толуола в исходной реакционной смеси от $C_{\text{МАХ}}$ до $C_{\text{НОМ}}$ степень очистки также снижается, что приводит к еще большему отклонению от требований ПДК (табл. 4).

Таким образом, на катализаторе MnO_x/Al₂O₃ при заданных условиях процесса не достигается требуемая степень очистки до уровня ПДК в области высоких концентраций толуола из-за температурных ограничений, а в области низких концентраций для этого требуется увеличить объем катализатора MnO_x/Al₂O₃ в 1,5–2 раза. В связи с этим была про-

Таблица 4

Показатели процесса окисления толуола на катализаторе MnO_x/Al₂O₃ при $T_{\text{ВХ}} = 300$ °С

C_0 , г/м ³	C_1^* , г/м ³	$T_{\text{ВЫХ}}$, °С	C_K , г/м ³	X , %
15 ($C_{\text{МАХ}}$)	10,31	640	0,230	97
14	9,48	616	0,272	97
13	8,87	591	0,313	96
12 ($C_{\text{НОМ}}$)	7,84	566	0,355	95

* Концентрация толуола в разбавленном потоком воздуха выбросах на входе в первый слой катализатора.

анализирована комбинированная двухслойная загрузка разными катализаторами.

Двухслойная загрузка. Первый слой катализатора Pd/Al₂O₃ используется для окисления части толуола перед вторым слоем с катализатором MnO_x/Al₂O₃. В расчетах принималось, что температура на входе составляет 200 °С, максимальные температуры T_{МАХ} для Pd/Al₂O₃ и MnO_x/Al₂O₃ катализаторов соответственно 400 и 650 °С. Для снижения температуры в реакторе при окислении C_{МАХ} толуола расход воздуха Q_{ВОЗД} = 200 м³/ч, при этом общий расход реакционной смеси составил 1700 м³/ч.

Расчетный объем катализатора Pd/Al₂O₃ должен быть таким, чтобы температура на выходе слоя не превышала допустимое значение. Для этого слой катализатора Pd/Al₂O₃ должен быть объемом приблизительно 0,06 м³, в котором окислялось бы приблизительно 50 % (отн.) толуола, а остальное количество толуола должно превращаться во втором слое MnO_x/Al₂O₃ катализатора в интервале 400—650 °С. Однако вследствие сравнительно низкой активности MnO_x/Al₂O₃ катализатора требуемая глубина очистки достигается только при максимальных концентрациях толуола, а в основном диапазоне концентраций наблюдается значительное превышение ПДК. Очевидно, что для соблюдения требований к содержанию толуола в очищенных газах требуется значительно увеличить объем катализатора или поднять входную температуру.

Расчет процесса при C₀ = 14 г/м³ и T_{ВХ} = 220 °С без разбавления исходной смеси воздухом показал, что остаточное содержание толуола и в этом случае превышает ПДК и составляет 75 мг/м³. Увеличение T_{ВХ} до 250 °С в этих же условиях приводит к недопустимому перегреву слоя Pd-катализатора — выше 430 °С.

Таким образом, двухслойная загрузка реактора катализаторами Pd/Al₂O₃ и MnO_x/Al₂O₃ нецелесообразна в связи с тем, что из-за недостаточно высокой активности катализатора MnO_x/Al₂O₃ при номинальных режимах эксплуатации не удается достичь требуемой глубины очистки от толуола, а при высоких входных температурах превышает допустимый температурный предел работы катализатора Pd/Al₂O₃.

4.3. Катализатор Cu₂CrO₄/Al₂O₃

Как и в предыдущем разделе, рассмотрено два варианта использования катализатора Cu₂CrO₄/Al₂O₃: однослойная загрузка и двухслойная в сочетании с

катализатором Pd/Al₂O₃. Общий объем загрузки составлял 1,2 м³.

С целью нахождения условий стабильной работы реактора во всем диапазоне концентраций толуола проанализированы способы регулирования начальных условий в зависимости от концентрации толуола: а) путем варьирования расхода воздуха на разбавление при фиксированной входной температуре, б) путем варьирования входной температуры при фиксированном разбавлении смеси воздухом.

4.3.1. Варьирование расхода воздуха Q_{ВОЗД} при фиксированной T_{ВХ}

Однослойная загрузка. Режимы работы реактора производительностью Q = 1500 м³/ч с однослойной загрузкой катализатора Cu₂CrO₄/Al₂O₃ при входной температуре T_{ВХ} = 300 °С приведены на рис. 3. Из диаграммы на рис. 3 видно, как в зависимости от концентрации толуола на входе изменяются концентрация его на выходе (линия 1) и температура на выходе из реактора (линия 2) при различных объемах воздуха на разбавление. Так как концентрация толуола на входе в реактор изменяется в зависимости от вариации степени разбавления исходного потока воздухом, для удобства сравнения результатов моделирования здесь и далее на диаграммах режимов работы реактора приведена концентрации толуола в исходном потоке без учета разбавления.

В диапазоне входных концентраций толуо-

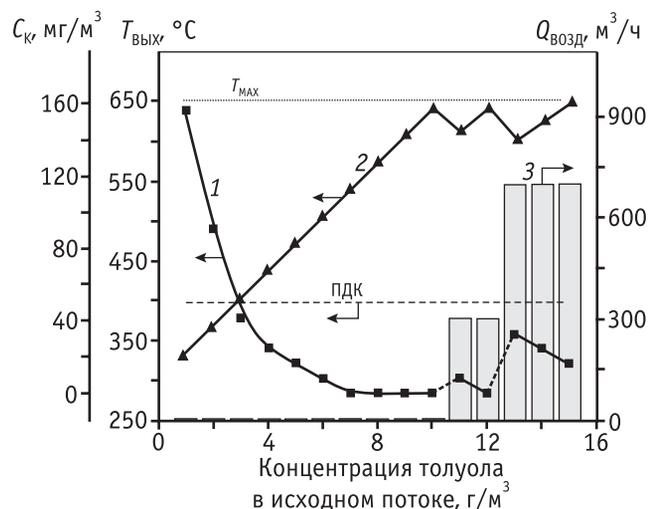


Рис. 3. Диаграммы режимов работы реактора с катализатором Cu₂CrO₄/Al₂O₃ при T_{ВХ} = 300 °С и варьировании Q_{ВОЗД}:

1 – C_K толуола; 2 – T_{ВЫХ}; 3 – гистограмма Q_{ВОЗД}

ла от C_{MIN} приблизительно до $2,5 \text{ г/м}^3$ выделение тепла в слое не обеспечивает достаточно высоких температур и степеней превращения, поэтому содержание толуола в очищенных газах превышает ПДК и достигает приблизительно 1,5ПДК при $C_0 = C_{\text{MIN}}$. В диапазоне входных концентраций от $2,5$ до $10,6 \text{ г/м}^3$ температура в реакторе обеспечивает содержание толуола на выходе ниже ПДК, однако на верхней границе этого диапазона $T_{\text{ВЫХ}}$ реактора уже достигает значения ограничения $T_{\text{МАХ}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$.

По этой причине для стабильной очистки наиболее концентрированных смесей необходим ввод дополнительного воздуха в количестве, минимально необходимом для соблюдения ограничения на $T_{\text{МАХ}}$ в реакторе. Расчетами показано (см. гистограммы на рис. 3), что при близкой к номинальной концентрации толуола в исходных выбросах $C_0 \approx 10,5 \div 12 \text{ г/м}^3$ расход воздуха $Q_{\text{ВОЗД}}$ составляет $300 \text{ м}^3/\text{ч}$, а для наиболее высоких значений $C_0 \approx 13 \div 15 \text{ г/м}^3$ он должен быть увеличен до $Q_{\text{ВОЗД}} = 700 \text{ м}^3/\text{ч}$. В таких режимах выполняются ограничения по $T_{\text{МАХ}}$ и ПДК, а суммарный расход смеси с учетом разбавления увеличивается соответственно до 1800 и $2200 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Двухслойная загрузка. Расчеты проводились при температуре газа на входе в первый слой катализатора $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ $T_{\text{ВХ}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, основные результаты приведены в табл. 5. В диапазоне входных концентраций толуола от $C_{\text{НОМ}}$ до $C_{\text{МАХ}}$ и при незначительном разбавлении исходного потока воздухом $Q_{\text{ВОЗД}} = 200 \text{ м}^3/\text{ч}$ степень окисления толуола приближается к $99,9 \%$, что обеспечивает содержание толуола в очищенных газах не выше ПДК. Температура $T_{\text{ВЫХ}}$ не превышает $640 \text{ }^\circ\text{C}$, что также находится в допустимых пределах.

Таблица 5
Характеристики процесса окисления толуола на катализаторах $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

C_0 , мг/м ³	$T_{\text{ВХ}}$, °C	$T_{\text{ВХ}}^2$, °C	$Q_{\text{ВОЗД}}$, м ³ /ч	$T_{\text{ВЫХ}}$, °C	Примечание
8–15	200	310–400	200	470–640	$X \approx 99,9 \%$, $C_{\text{К}} < 50 \text{ мг/м}^3$
1–7	200	< 300	–	200–295	$X \approx 0$
Примечание. $T_{\text{ВХ}}^2$ – температура на выходе из первого слоя и на входе во второй слой катализатора.					

Недостатки данного варианта загрузки проявляются при очистке смесей с низкими концентрациями паров толуола в диапазоне от C_{MIN} до $C_{\text{НОМ}}$. Выделяющегося тепла в первом слое недостаточно для создания необходимой температуры газа на входе во второй слой катализатора $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{ВХ}}^2$, см. табл. 5), поэтому заметного окисления толуола во втором слое не происходит.

Эффективная очистка от толуола при концентрациях, близких к C_{MIN} , возможна, если повысить среднюю температуру в слое катализатора $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ за счет увеличения $T_{\text{ВХ}}$ примерно до $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако при такой входной температуре и содержании толуола, близком к $C_{\text{МАХ}}$, температура на выходе из слоя катализатора $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ значительно превысит $400 \text{ }^\circ\text{C}$, как было показано ранее в подразд. 4.1. Чтобы избежать избыточного выделения тепла в первом слое, необходимо очень сильно разбавить воздухом исходный поток, что приведет к увеличению объемов катализаторов для сохранения необходимого времени контакта.

Таким образом, если процесс каталитической очистки управляется путем варьирования степени разбавления смеси воздухом $Q_{\text{ВОЗД}}$ в зависимости от концентрации толуола в исходной смеси при фиксированной входной температуре, то наиболее предпочтителен вариант полной загрузки реактора среднетемпературным катализатором $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. Он обеспечивает устойчивую высокоэффективную очистку до норм ПДК практически во всем диапазоне концентраций толуола, за исключением области $1\text{--}2,5 \text{ г/м}^3$, в которой возможно небольшое превышение ПДК.

В то же время комбинированная двухслойная загрузка катализаторами $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ либо катализаторами $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ нецелесообразна, поскольку заданные ограничения на общий объем катализатора и максимальную температуру в реакторе не позволяют вести каталитический процесс с соблюдением норм ПДК во всем диапазоне возможных концентраций толуола.

4.3.2. Варьирование $T_{\text{ВХ}}$ при фиксированном расходе воздуха $Q_{\text{ВОЗД}}$

Однослойная загрузка. Расчетные режимы работы реактора с однослойной загрузкой катализатора $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ при фиксированном расходе воздуха на разбавление $Q_{\text{ВОЗД}} = 700 \text{ м}^3/\text{ч}$ приведены на рис. 4. Общий расход смеси на очистку составляет

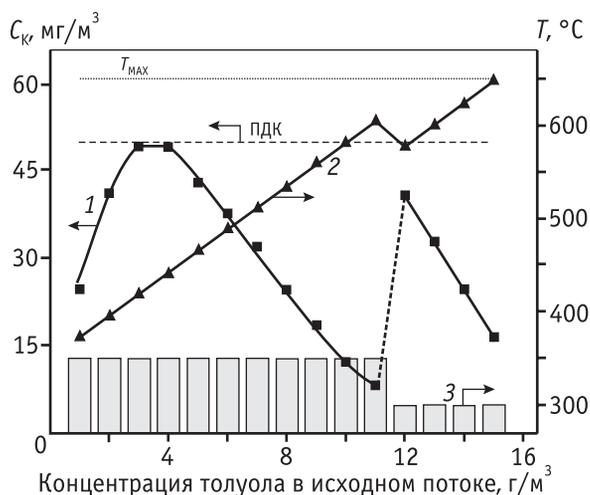


Рис. 4. Диаграммы режимов работы реактора с катализатором $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ при $Q_{\text{возд}} = 700 \text{ м}^3/\text{ч}$ и варьировании $T_{\text{вх}}$:

1 – C_k толуола, мг/м³; 2 – $T_{\text{вых}}$, °C; 3 – гистограмма $T_{\text{вх}}$

2200 м³/ч и остается неизменным при любых концентрациях толуола. Из диаграммы рис. 4 видно, как в зависимости от исходной концентрации толуола C_0 изменяется его концентрация на выходе (C_k , линия 1) и температура на выходе из реактора ($T_{\text{вых}}$, линия 2) при варьировании входной температуры.

В диапазоне высоких концентраций толуола $C_0 \approx 12\text{--}15 \text{ г/м}^3$ при температуре на входе не ниже 300°C расхода воздуха $700 \text{ м}^3/\text{ч}$ на разбавление достаточно для работы в пределах ограничений по $T_{\text{MAX}} \leq 650^\circ\text{C}$ и $C_k \leq \text{ПДК}$, степень превращения толуола не менее 99,3 %.

В диапазоне средних и низких входных концентраций $C_0 \approx 1\text{--}12 \text{ г/м}^3$ для создания достаточно высоких температур в слое катализатора, которые необходимы для обеспечения требований ПДК, следует увеличить температуру на входе до 350°C .

При этом в интервале концентраций толуола $1\text{--}7 \text{ г/м}^3$ наблюдается немонотонная зависимость остаточного содержания толуола C_k от его входной концентрации C_0 (левая часть линии 1). Такой вид зависимости можно объяснить особенностью кинетики реакции полного окисления толуола на катализаторе $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$: наблюдаемая энергия активации при температурах $375\text{--}480^\circ\text{C}$ значительно ниже, чем при температурах менее 375°C .

Результаты расчетов показывают, что при однослойной загрузке реактора катализатором $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивается соблюдение требований к температурному режиму процесса и к глубине

очистки от паров толуола как при фиксированной температуре на входе $T_{\text{вх}} = 300^\circ\text{C}$ (см. подразд. 4.3.1, рис. 3), так и фиксированном расходе воздуха на разбавление $Q_{\text{возд}} = 700 \text{ м}^3/\text{ч}$ (см. подразд. 4.3.2, рис. 4). Однако на практике управление процессом очистки путем изменения $T_{\text{вх}}$ сопряжено с техническими трудностями из-за значительной инерционности этого канала. В связи с этим предпочтительным является вариант управления процессом путем варьирования расхода воздуха на разбавление.

Двухслойная загрузка. Варианты режимов при двухслойной загрузке реактора катализаторами $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ рассчитаны при температуре на входе в реактор, равной 200°C . Для окисления смеси с концентрацией толуола C_{MAX} также требуется разбавление потока, однако за счет снижения $T_{\text{вх}}$ на 100 градусов требуемый $Q_{\text{возд}} = 200 \text{ м}^3/\text{ч}$, что более чем в три раза меньше по сравнению с вариантом однослойной загрузки. Общий расход смеси составляет $1700 \text{ м}^3/\text{ч}$. При высоких концентрациях толуола ($C_0 \approx 9\text{--}15 \text{ г/м}^3$) температура должна быть $T_{\text{вх}} = 200^\circ\text{C}$.

По мере снижения содержания толуола в выбросах необходимо повышать температуру $T_{\text{вх}}$. Для очистки газов с содержанием толуола от 5 до 8 г/м^3 достаточно $T_{\text{вх}} = 250^\circ\text{C}$, а при содержании менее 5 г/м^3 $T_{\text{вх}}$ нужно увеличить до 300°C (рис. 5). Как и в рассмотренных выше случаях, концентрация толуола на выходе C_k может незначительно превысить

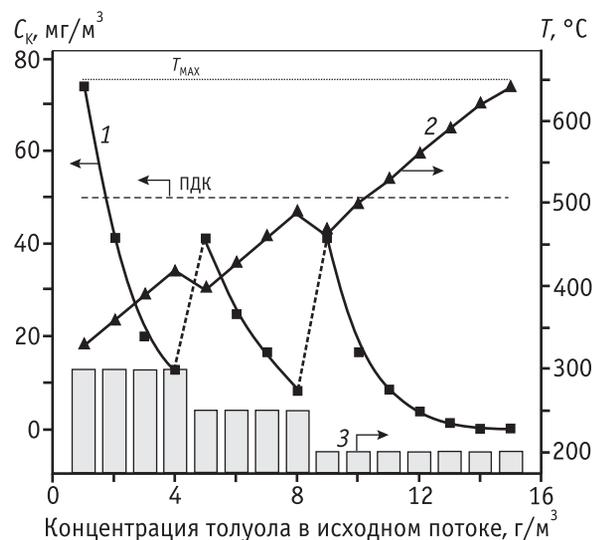


Рис. 5. Диаграммы режимов работы реактора с катализаторами $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ при $Q_{\text{возд}} = 200 \text{ м}^3/\text{ч}$ и варьировании $T_{\text{вх}}$:

1 – C_k толуола, мг/м³; 2 – $T_{\text{вых}}$, °C; 3 – гистограмма $T_{\text{вх}}$

Таблица 6
Сравнительный анализ эффективности каталитического обезвреживания при использовании катализатора $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

№ п/п	Варианты загрузки катализатора и способ управления процессом	C_{0r} г/м ³	$Q_{\text{возд}}$ м ³ /ч	$T_{\text{вх}}$ °С	C_K мг/м ³
1	Один слой $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ Варьирование $Q_{\text{возд}}$	1–2,9	0	300	157
		3–10	0	300	91
		11–12	300	300	<50
		13–15	700	300	<50
2	Один слой $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ Варьирование $T_{\text{вх}}$	1–11	700	350	<50
		12–15	700	300	<50
3	1-й слой $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2-й слой $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ Варьирование $T_{\text{вх}}$	1–1,8	200	300	74
		1,9–4	200	300	<50
		5–8	200	250	<50
		9–15	200	200	<50

нормы ПДК только при очистке смесей с малым содержанием толуола $C_{\text{MIN}} \approx 1 \text{ г/м}^3$.

Результаты сопоставления показателей эффективности реактора каталитической очистки (C_K) при различных вариантах загрузки катализатора $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ и способах управления процессом сведены в табл. 6.

Таким образом, если изменение исходной концентрации толуола в выбросах носит ступенчатый характер и его можно заранее прогнозировать, то двухслойная загрузка реактора катализаторами $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ при постоянном разбавлении $Q_{\text{возд}} = 200 \text{ м}^3/\text{ч}$ и управлении температурой входа $T_{\text{вх}}$ представляется наиболее предпочтительным вариантом см. (табл. 6, № 3). В этом случае эксплуатационные затраты на работу установки очистки за счет снижения $T_{\text{вх}}$ от 300 до 200 °С и $Q_{\text{возд}}$ от 700 до 200 м³/ч будут наименьшими по сравнению с ранее рассмотренными вариантами.

Заключение

В статье рассмотрены проблемы термokatалитической очистки в условиях значительного изме-

нения концентрации примесей на примере газовых выбросов производства электроизоляционных материалов, содержащих толуол. С помощью методов математического моделирования и на основании полученных экспериментально кинетических характеристик рассчитано поведение адиабатического реактора при однослойной загрузке катализаторами $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ и двухслойной загрузке, где в качестве первого слоя используется Pd-содержащий, а второго — оксидные катализаторы. Исследовано влияние комбинации варьируемых и фиксированных параметров на каталитический процесс в зависимости от исходного содержания толуола в выбросах. Рассмотрены варианты управления по каналу «входная температура — исходная концентрация» при фиксированной степени разбавления смеси воздухом и по каналу «степень разбавления смеси воздухом — исходная концентрация» при фиксированной входной температуре. Показано, что управление входными параметрами реакционной смеси в зависимости от исходной концентрации примеси позволяет решить задачу очистки как при низких, так и при высоких концентрациях примеси в газе, а также избежать постоянного нагрева потока до высоких температур, значительного увеличения общего потока реакционной смеси на очистку, значительного увеличения объема катализатора и габаритов установки каталитической очистки.

Как показано на частном примере обезвреживания отходящих газов с широким интервалом изменения содержания примесей в зависимости от прогнозируемого режима работы источника выбросов, вариант управления по каналу «входная температура — исходная концентрация» в реакторе с двухслойной загрузкой катализаторами $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ наиболее целесообразен по технико-экономическим показателям. Он позволяет достичь для большинства режимов требуемой глубины очистки при наименьшем разбавлении исходных выбросов и при наиболее низких температурах на входе в слой катализатора, однако этот канал обладает значительной инерционностью. По этой причине, если нет строгой зависимости между содержанием примесей и режимом работы источника, более предпочтительным становится управление по каналу «степень разбавления смеси воздухом — исходная концентрация». Однако в этом случае для устойчивой работы установки рекомендуется однослойная загрузка $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатором.

Результаты расчетов наглядно продемонстрировали, что при использовании высокоактивного Pd-содержащего катализатора в качестве первого слоя следует учитывать особенности его работы в условиях значительного колебания содержания примесей. Так, в условиях низких концентраций сочетание высокоактивного катализатора в первом слое с катализатором меньшей активности во втором может не обеспечить требуемую температуру для начала реакции во втором слое, а в условиях высоких концентраций — привести к термической дезактивации катализатора первого слоя. Следствием обеих указанных причин будут недостаточно эффективное обезвреживание токсичных примесей и связанные с этим экономические и экологические проблемы.

Оптимальный путь решения сложных задач каталитического обезвреживания токсичных выбросов должен быть основан на детальном математическом моделировании процесса при всех предполагаемых условиях эксплуатации и базироваться на правильном выборе катализаторов глубокого окисления и подробном экспериментальном исследовании кинетики процессов окисления примесей.

Авторы выражают признательность ст. научн. сотр., канд. хим. наук Г.Я. Поповой (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) за проведение экспериментальных исследований кинетики окисления толуола на промышленных катализаторах.

Литература

1. Носков А.С., Чумаченко В.А. // Химическая промышленность. 1996. № 4. С. 215—222.
2. Матрос Ю.Ш., Носков А.С., Чумаченко В.А. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1991. 224 с.
3. Rooke J.C., Barakat T., Siffert S., Su B.-L. // Catal. Today 192(1) (2011) p. 183—188.
4. Tidahy H.L., Siffert S., Wyrwalski F., Lamonier J.-F., Aboukais A. // Catal. Today 119 (2007). P. 317—320.
5. Menon U., Galvita V.V., Marin G.B. // J. Catal. 283(1) (2011). P. 1—9.
6. Цырульников П.Г. // Химическая промышленность. 1996. № 4. С. 258—264.
7. Поповский В.В., Сазонов В.А., Чермошнцева Г.К., Панарина Т.Л., Елисеева Л.Ф. // Материалы III всесоюзной конференции «Каталитическая очистка газов промышленных предприятий и выхлопных газов автотранспорта». 1 (1981) С. 80—100.
8. Катализаторы, носители и сорбенты России для промышленных процессов. Справочник. Новосибирск: ИК СО РАН, 2005. 104 с.
9. Катализаторы. Драгоценные металлы. Носители. Справочник. М.: Редкинский катализаторный завод; ЮНВИСТ, 2007. 60 с.
10. Промышленные катализаторы газоочистки. Рекламный проспект / Под ред. Поповского В.В. и Сазонова В.А. Новосибирск: ИК СО РАН, 1989. 112 с.
11. Александрович Е.В., Чумаченко В.А., Бондарева В.М., Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В., Мирославский Г.Ю., Мустафин Х.В., Носков А.С. // Химическая промышленность. 2001. № 7. С.18—24.
12. Слинко М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2004. 448 с.