

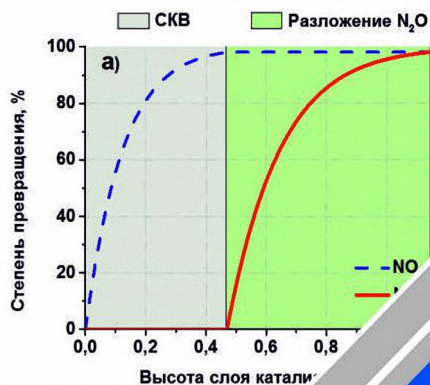


НГТУ
НЭТИ

Факультет
летательных
аппаратов

Н. В. ВЕРНИКОВСКАЯ
А. Г. ШЕБОЛТАСОВ
В. А. ЧУМАЧЕНКО

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА (NO_x и N_2O) В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ



НОВОСИБИРСК
2021

Н.В. ВЕРНИКОВСКАЯ
А.Г. ШЕБОЛТАСОВ
В.А. ЧУМАЧЕНКО

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА
ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ
ОТ ОКСИДОВ АЗОТА (NO_x и N_2O)
В ПРОИЗВОДСТВЕ
НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ
АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

НОВОСИБИРСК
2021



УДК 66.074.5.097:661.98(075.8)
В 636

Рецензенты:

канд. физ.-мат. наук *Е.А. Лашина*
д-р физ.-мат. наук *Т.А. Коротаева*

Работа подготовлена на кафедре
инженерных проблем экологии ФЛА

Верниковская Н.В.

В 636 Каталитическая очистка отходящих газов от оксидов азота (NO_x и N_2O) в производстве неконцентрированной азотной кислоты: учебное пособие / Н.В. Верниковская, А.Г. Шеболтасов, В.А. Чумаченко. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2021. – 96 с.

ISBN 978-5-7782-4364-4

Рассматривается технология комплексной очистки отходящих газов производства неконцентрированной азотной кислоты от оксидов азота (NO_x и N_2O). Обсуждаются вопросы математического моделирования основных процессов рассматриваемой технологии с целью определения условий ее практического использования на промышленных агрегатах азотной кислоты. Последовательность этапов математического моделирования начинается с построения математической модели и заканчивается расчетами оптимального диапазона параметров, обеспечивающих высокую степень удаления NO_x и N_2O из отходящих газов при заданных ограничениях на высоту слоев, максимальную температуру и величину перепада давления.

Пособие адресовано научным сотрудникам, инженерам, студентам и аспирантам, специализирующимся в области инжиниринга и математического моделирования каталитических процессов, в том числе направленных на решение экологических задач.

УДК 66.074.5.097:661.98(075.8)

ISBN 978-5-7782-4364-4

© Верниковская Н.В., Шеболтасов А.Г.,
Чумаченко В.А., 2021

© Новосибирский государственный
технический университет, 2021



ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Введение | 5 |
| 1. Современное состояние проблемы | 7 |
| 1.1. Технология производства азотной кислоты | 7 |
| 1.2. Технологические линии производства азотной кислоты | 8 |
| 1.3. Образование NO_x при производстве азотной кислоты | 9 |
| 1.4. Очистка отходящих газов производства азотной кислоты от NO_x | 10 |
| 1.5. Методы каталитической очистки от оксидов азота (NO_x) | 11 |
| 1.5.1. Неселективное каталитическое восстановление | 11 |
| 1.5.2. Селективное каталитическое восстановление | 12 |
| 1.6. Образование закиси азота при производстве азотной кислоты | 13 |
| 1.7. Способы очистки отходящих газов от закиси азота (N_2O) | 15 |
| 1.7.1. Комплексная очистка отходящих газов от NO_x и N_2O | 16 |
| 1.7.2. Возможность организации комплексной очистки на агрегатах УКЛ-7 | 18 |
| 2. Цели и задачи математического моделирования процесса комплексной каталитической очистки | 21 |
| 3. Математическое моделирование адиабатических реакторов с неподвижным слоем катализатора | 23 |
| Математические модели каталитических процессов в аппаратах с неподвижным зернистым слоем | 23 |
| 4. Математическое моделирование процесса комплексной каталитической очистки | 27 |
| 4.1. Исходные данные для расчетов | 27 |
| 4.2. Кинетические уравнения реакций СКВ оксидов азота аммиаком и разложения N_2O | 28 |
| 4.3. Вывод уравнений баланса массы по веществам | 30 |
| 4.4. Вывод уравнений баланса тепла в газовой и твердой фазе | 33 |



| | |
|--|----|
| 4.5. Определение теплофизических свойств газовой смеси и расчет энтальпий реакций | 35 |
| 4.5.1. Определение плотности, динамической вязкости, теплоем- кости, теплопроводности | 35 |
| 4.5.2. Расчет энтальпии реакции | 37 |
| 4.6. Определение эквивалентных размеров зерен катализатора | 40 |
| 4.7. Расчет эффективного коэффициента диффузии | 41 |
| 4.8. Расчет коэффициентов массо- и теплообмена между наружной поверхностью зерна катализатора и потоком | 44 |
| 4.8.1. Выбор характерного размера | 44 |
| 4.8.2. Определение аэродинамических критериев | 45 |
| 4.8.3. Расчет коэффициентов массообмена | 45 |
| 4.8.4. Расчет коэффициентов теплообмена | 46 |
| 4.9. Расчет эффективного коэффициента теплопроводности по длине слоя | 47 |
| 4.10. Расчет эффективного коэффициента диффузии вещества по длине слоя | 48 |
| 5. Использование программного комплекса COMSOL Multiphysics для реализации разработанной модели и расчета численных значений характеристик исследуемых процессов | 51 |
| 5.1. Начало создания модели | 52 |
| 5.2. Ввод рассчитанных параметров | 58 |
| 5.3. Ввод геометрических форм объекта | 59 |
| 5.4. Ввод коэффициентов в массообменную часть модели | 61 |
| 5.5. Ввод коэффициентов в теплообменную часть модели | 69 |
| 5.6. Задание расчетной сетки | 72 |
| 5.6.1. Запуск расчета | 73 |
| 5.6.2. Обработка результатов расчета | 73 |
| 5.6.3. Экспорт результатов расчета | 76 |
| 6. Результаты расчета процесса комплексной каталитической очистки | 77 |
| 6.1. Результаты расчетов при минимальном расходе газового потока | 77 |
| 6.2. Результаты расчетов при максимальном расходе газового потока | 81 |
| Заключение | 90 |
| Библиографический список | 92 |



ВВЕДЕНИЕ

Каталитические технологии являются основным способом снижения вредного воздействия техногенных газовых выбросов на атмосферу в промышленных мегаполисах [1]. По оценкам зарубежных специалистов [2], около одной трети мирового рынка катализаторов, превышающего 30 млрд долларов, приходится на катализаторы для защиты окружающей среды; этот рынок имеет тенденцию устойчивого роста.

Методы каталитического обезвреживания газов широко применяются в автомобильном транспорте, при производстве продуктов органического и нефтехимического синтеза, минеральных удобрений, серы и многих других. Для соблюдения постоянно ужесточающихся требований государственного законодательства по ограничению эмиссии вредных веществ в атмосферу применяют два различных подхода. Во-первых, разрабатываются более эффективные и селективные базовые технологические процессы, производящие меньшее количество отходов, подлежащих утилизации либо обезвреживанию. Во-вторых, постоянно совершенствуются технологические процессы и конструктивное оформление аппаратов экологического назначения [1].

Оксиды азота (NO , NO_2 , N_2O) – это высокотоксичные химические вещества, они приводят к возникновению фотохимического смога, повышению кислотности атмосферных осадков, образованию тропосферного и сокращению количества стратосферного озона. Следует подчеркнуть, что в части перечисленных процессов оксиды азота выполняют каталитическую функцию, что делает их особо опасными загрязнителями [3].

Одним из крупнейших стационарных источников эмиссии как оксидов азота (NO_x), так и закиси азота (N_2O) являются установки по производству азотной кислоты.

Очистка отходящих газов в производстве азотной кислоты в первую очередь предполагает удаление высокотоксичных оксидов азо-



та $\text{NO}_x (\text{NO} + \text{NO}_2)$, поскольку их среднесуточная ПДК в атмосфере составляет всего 0,06 и 0,04 мг/м³ соответственно [4].

Содержание в атмосфере гемеоксида (закуси) азота N_2O не нормировано, однако, попадая в стратосферу, он образует химически активные соединения, которые вызывают разрушение озонового слоя. Согласно Киотскому протоколу 1997 закись азота классифицируется как опасный парниковый газ с потенциалом глобального потепления (ПГП) относительно CO_2 , равным 298 (на временнóм горизонте 100 лет) [5].

В промышленных условиях удаление токсичных примесей оксидов азота из выхлопных газов осуществляется в реакторах каталитической очистки. Разработка конструкций аппаратов и определение оптимальных технологических режимов ведения процесса являются важнейшими компонентами, обуславливающими эффективную работу реакторного узла. Для решения этих проблем используются методы гидродинамического и математического моделирования, они дают возможность изучать процесс с помощью моделей, которые сохраняют наиболее существенные физические и химические свойства реального объекта и передают их в математической форме. Правильно построенная математическая модель позволяет также управлять многообразными процессами, протекающими в реакторе. Математическое моделирование служит важным инструментом прогнозирования и обеспечивает эффективность практического применения различных технологий, в том числе направленных на решение экологических задач.

Предлагаемое учебное пособие основано на работах, выполненных в Институте катализа СО РАН и НГТУ. В нем показаны методы решения математических проблем, возникающих на соответствующих этапах разработки технологического процесса, на примере разработки системы каталитической очистки от оксидов азота в производствах азотной кислоты.



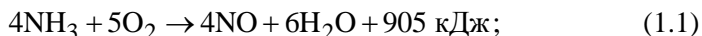
1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

1.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

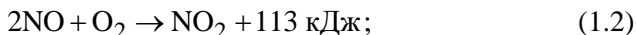
В настоящее время исключительным способом получения азотной кислоты (HNO_3) является окисление аммиака кислородом воздуха в присутствии катализатора на основе благородных металлов. Используемые в процессе каталитические системы представляют собой пакет платиnorodиевых сеток, число которых зависит от рабочего давления и конструкции контактного аппарата [6].

Азотная кислота получается в результате протекания реакций по следующим основным стехиометрическим уравнениям [7]:

1) контактное окисление аммиака до оксида азота:



2) окисление оксида азота до диоксида азота:



3) абсорбция диоксида азота водой:



В процессе получения HNO_3 происходит образование токсичных отходящих газов, типичный состав которых представлен в табл. 1.1.



Таблица 1.1

Типичный состав отходящих газов в производствах азотной кислоты [8]

| Температура, °C | Концентрация компонентов, об. % | | | | |
|--------------------|---------------------------------|-----------------|----------------|------------------|-----------------|
| | N ₂ O | NO _x | O ₂ | H ₂ O | NH ₃ |
| 180...300 | 0,03...0,3 | 0,03...0,3 | 2...4 | 2...3 | 0...0,12* |

* Состав газов после каталитической очистки от NO_x.

1.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЛИНИИ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Промышленное получение азотной кислоты как по общей мощности действующих производств, так и по объему выработки азотной кислоты – один из крупнейших в Российской Федерации комплексов химической промышленности.

Установки делятся на два типа:

- для производства неконцентрированной (слабой) азотной кислоты с концентрацией 55...60 масс. %;
- для производства концентрированной азотной кислоты с концентрацией 98...99,5 масс. % [9].

В зависимости от схемы процесс каталитического окисления аммиака осуществляется при *атмосферном*, *среднем* или *высоком* давлении.

Окисление аммиака в агрегатах малой мощности 45...50 тыс. т/год происходит при атмосферном давлении на стадии конверсии аммиака и давлении 3,5 бар на стадии абсорбции (комбинированные схемы 1/3,5).

Производство азотной кислоты в агрегатах с номинальной мощностью 120 тыс. т/год (УКЛ-7) осуществляется под единым давлением 7,16 бар на стадиях окисления аммиака и абсорбции оксидов азота. В крупнотоннажных агрегатах АК-72 (АК-72М) производительностью 360...380 тыс. т/год, работающих по так называемой «энерготехнологической» схеме, окисление аммиака происходит при давлении 4,2...4,7 бар, а абсорбция – при давлении 10...11 бар (табл. 1.2).



Такие технологические схемы в настоящее время применяются на всех крупных производствах неконцентрированной азотной кислоты в России [1, 10].

Таблица 1.2

Общая мощность установок производства азотной кислоты разных типов

| Схема производства | Количество установок в РФ | Общая мощность, тыс. т/год |
|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Комбинированная 1/3,5 | 43 | 1935 |
| УКЛ-7 | 80 | 9600 |
| АК-72 (АК-72М) | 9 (1) | 3600 |

Основной объем неконцентрированной азотной кислоты производится в агрегатах УКЛ. В дальнейшем мы проанализируем существующее состояние эмиссии оксидов азота на разных агрегатах, а также рассмотрим возможность создания технологии комплексной очистки газовых выбросов от NO_x и N_2O применительно к агрегатам УКЛ.

1.3. ОБРАЗОВАНИЕ NO_x ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

В действующих агрегатах АК-72, АК-72М, УКЛ-7 и комбинированной схеме 1/3,5 кардинально решена проблема минимизации выброса оксидов азота (NO_x) с отходящими газами. На всех производствах осуществляется каталитическая очистка, обеспечивающая содержание NO_x не более 0,005 об. %, что в несколько раз ниже, чем в производствах большинства агрегатов стран Европейского союза и других стран. Средние уровни эмиссий NO_x при производстве азотной кислоты для различных типов установок после очистки приведены в табл. 1.3 [9].



Таблица 1.3

Средние величины выбросов NO_x для установок различных типов

| Схема производства | Количество установок в РФ | Годовая эмиссия NO _x от одной установки, т | Общая годовая эмиссия, т |
|-----------------------|---------------------------|---|--------------------------|
| Комбинированная 1/3,5 | 43 | 36 | 1548 |
| УКЛ-7 | 80 | 17 | 1360 |
| АК-72 (АК-72М) | 9 (1) | 106 (70) | 954 (70) |

1.4. ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ОТ NO_x

Каталитические технологии успешно применяются для решения экологических проблем, связанных с эмиссией опасных азотсодержащих газовых выбросов в промышленном производстве азотной кислоты [1].

Рекомендованные международные нормативы допустимых концентраций примесей в технологических выбросах данной отрасли составляют 200 мг/м³, или не более 160 ppm [11]; они зафиксированы в стандартах и иной нормативно-правовой базе многих стран. В РФ на предприятиях по производству азотной кислоты необходимо учитывать предельно допустимые выбросы (ПДВ) оксидов азота в атмосферу, и для того чтобы им соответствовать, значения концентраций NO_x на выходе из стадии очистки, как правило, не должны превышать 50 ppm (0,005 об. %). Согласно [12] величины удельных выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, соответствующие наилучшим доступным технологиям, в частности для установок УКЛ-7, не должны превышать 0,88 кг/т.

Технологические схемы производства азотной кислоты в общем случае включают: реактор каталитического окисления аммиака (конвертер) с котлом-утилизатором, теплообменники, абсорбционную ко-



лонну, реактор каталитической очистки от оксидов азота и вспомогательное оборудование.

Остаточное содержание NO_x после абсорбционных колонн составляет:

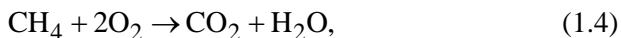
- 0,05...0,08 об. % в системах УКЛ;
- 0,1...0,15 об. % в системах АК-72 [1];
- 0,11...0,16 об. % в комбинированных системах [13].

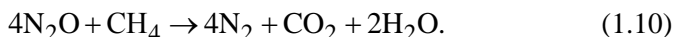
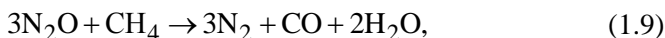
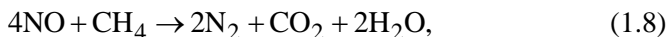
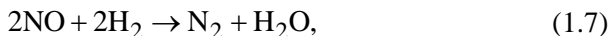
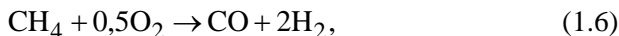
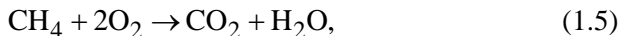
Отходящие из абсорбционной колонны газы проходят сепаратор для отделения брызг кислоты и поступают в узел каталитической очистки газов, в котором происходит восстановление оксидов азота до молекулярного азота [13]. Удаление NO_x из отходящих газов путем их восстановления до молекулярного азота может производиться различными методами, которые обобщенно называются процессами DeNO_x .

1.5. МЕТОДЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА (NO_x)

1.5.1. НЕСЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

В процессе неселективного каталитического восстановления (при отсутствии кислорода) в качестве восстановителей могут использоваться продувочные газы аммиачного цикла (в основном H_2), углеводороды – природный газ, пропан, бутан; при этом восстанавливаются не только NO_x , но и N_2O . Температура процесса зависит от природы катализатора и вида восстановителя [14–16]. В крупнотоннажных агрегатах азотной кислоты АК-72 очистка отходящих газов от NO_x производится методом высокотемпературного восстановления природным газом на Pd-содержащих катализаторах при 720...770 °C [17], при этом уровень N_2O в отходящих газах не превышает 50 ppm, и поэтому дополнительной очистки от N_2O не требуется. При использовании природного газа вначале происходит формирование восстановительной бескислородной среды путем «выжиг» кислорода, а затем восстановление оксидов азота. В результате происходят следующие основные реакции:





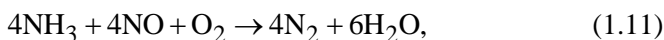
Следует отметить, что при неоптимальном соотношении O_2/CH_4 восстановление оксидов азота метаном может сопровождаться появлением в отходящих газах таких загрязнителей, как парниковые газы CO_2 и CH_4 , а также CO .

1.5.2. СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

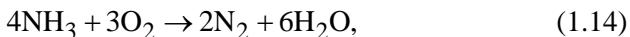
В настоящее время на установках УКЛ-7 применяется технология низкотемпературного селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота аммиаком до молекулярного азота. Этот процесс протекает при температурах 200...400 °С в присутствии кислорода. В литературе описано большое количество катализаторов для низкотемпературного СКВ, в частности, нанесенные на носитель оксиды MnO_2 , CuO , Fe_2O_3 , а также цеолитные системы [18–21].

В России коммерческое применение нашли алюмованадиевые катализаторы типа АВК-10, АОК-78-55 на основе V_2O_5 , в том числе модифицированные MnO_2 [17, 22], а также алюмомедноцинковый катализатор АМЦ-10. Алюмованадиевые катализаторы широко используются для очистки выхлопных газов от NO_x , они наиболее активны и наименее чувствительны к каталитическим ядам [13, 14].

При селективном каталитическом восстановлении оксидов азота аммиаком происходят следующие основные реакции:



Возможны также побочные реакции, приводящие к получению N_2O :



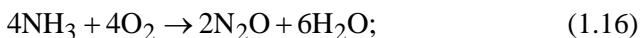
Селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком на ванадиевых катализаторах применяется в схемах УКЛ-7 и в устаревших установках малой мощности, работающих по комбинированной схеме [23].

1.6. ОБРАЗОВАНИЕ ЗАКИСИ АЗОТА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

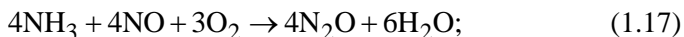
В числе причин, которые приводят к эмиссии N_2O при производстве азотной кислоты, можно назвать следующие:

1) гомогенное взаимодействие NH_3 с O_2 перед платиноидными сетками из-за перегрева реакционной смеси (предкатализ);

2) протекание побочной реакции в процессе окисления аммиака на Pt/Rh сетках:



3) взаимодействие проскочившего через сетки аммиака с NO по реакции



4) избыточная подача NH_3 в реактор селективного восстановления NO_x и протекание реакций (1.13) и (1.15).

Образовавшийся в результате предкатализа, окисления и проскока аммиака через сетки N_2O проходит через всю установку азотной кислоты в неизменном виде и выбрасывается в атмосферу вместе с хвостовым газом [6]. А его количество зависит не только от условий работы конвертера аммиака и типа применяемых сеток, но и от условий каталитической очистки от NO_x [1].



В табл. 1.4 приведены оценки среднегодовых выбросов закиси азота в производстве неконцентрированной азотной кислоты (55...60 %) в РФ и СНГ, а в табл. 1.5 – оценочные данные по содержанию закиси азота с учетом способа каталитической очистки отходящих газов после абсорбера от оксидов азота.

Таблица 1.4

Общая годовая эмиссия N_2O для различных типов установок производства азотной кислоты

| Схема производства | Количество установок в РФ | Годовая эмиссия N_2O от одной установки, т | Общая годовая эмиссия, т |
|-----------------------|---------------------------|--|--------------------------|
| Комбинированная 1/3,5 | 43 | 200 | 8600 |
| УКЛ-7 | 80 | 457 | 36560 |
| АК-72 (АК-72М) | 9 (1) | 10...100 (3000) | 90...900 (3000) |

Согласно проведенному в работе [23] анализу содержания закиси азота в производстве азотной кислоты (табл. 1.5) в схемах, где применяется высокотемпературное восстановление оксидов азота природным газом, содержание закиси азота невысоко и поэтому дополнительной очистки не требуется. В схемах, использующих СКВ аммиаком, концентрация N_2O в отходящих газах может достигать 1500 ppm, и в этом случае очистка от этого загрязняющего вещества необходима.

Таблица 1.5

Уровень эмиссии закиси азота в типовых схемах производства азотной кислоты до и после реактора каталитической очистки от NO_x [23]

| Схема производства | Способ очистки от NO_x | Концентрация N_2O , ppm | |
|-----------------------|--|---------------------------|------------|
| | | вход | выход |
| Комбинированная 1/3,5 | Селективное восстановление NH_3 (~280...300 °C)* | 500...800 | 900...1200 |



Окончание табл. 1.5

| Схема производства | Способ очистки от NO_x | Концентрация N_2O , ppm | |
|--------------------|---|---|------------|
| | | вход | выход |
| УКЛ-7 | Высокотемпературное восстановление CH_4 ($\sim 700^\circ\text{C}$) | 870...1390 | 20...50 |
| УКЛ-7 | Селективное восстановление NH_3 ($\sim 280...300^\circ\text{C}$)* | ~ 560 | ~ 780 |
| УКЛ-7 | Селективное восстановление NH_3 ($\sim 280...300^\circ\text{C}$)** | 900...1200 | 900...1000 |
| АК-72 | Высокотемпературное восстановление CH_4 ($\sim 700^\circ\text{C}$) | 1000...1200 | 3...50 |

* Из-за колебания содержания оксидов азота в отходящих газах при недостаточно прецизионной регулировке дозирования аммиака возможна подача избыточного количества NH_3 для восстановления NO_x ; избыток аммиака приводит к продуцированию в реакторе дополнительного количества закиси азота.

** При точном дозировании аммиака в реактор селективной очистки продуцирования закиси азота практически не происходит.

Таким образом, основными источниками выбросов закиси азота в производстве азотной кислоты в Российской Федерации являются установки УКЛ, комбинированные системы 1/3,5 и агрегаты АК-72М, оснащенные низкотемпературной очисткой от NO_x на основе процесса СКВ аммиаком. На установках с высокотемпературной каталитической очисткой выбросы N_2O весьма малы [1].

1.7. СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ЗАКИСИ АЗОТА (N_2O)

Удаление N_2O из отходящих газов, так же как и удаление NO_x , целесообразно проводить до концентрации не менее 50 ppm, в этом случае степень очистки должна быть не менее 98 %.

Перечисленные выше причины образования закиси азота в производстве азотной кислоты обуславливают разные способы снижения ее



выбросов. Различают *первичные, вторичные и третичные* методы удаления N_2O .

К группе **первичных методов** (*англ.* – Primary abatement), способствующих подавлению образования N_2O в процессе окисления NH_3 и во вторичных процессах взаимодействия продуктов реакции с «проскочившим» аммиаком, относится оптимизация состава пакета платиноидных сеток и условий их работы, создание свободных объемов для гомогенного разложения закиси азота при высоких температурах.

Вторичные методы (*англ.* – Secondary abatement) предусматривают установку катализатора для разложения закиси азота непосредственно после пакета сеток. Компаниями Yara, BASF, J. Matthey, Heraeus [24] предложены высокотемпературные катализаторы на основе драгметаллов или оксидов металлов, нанесенных на керамические носители.

К **третичным методам** (*англ.* – Tertiary abatement) относится удаление закиси азота (при этом также удаляется и NO_x) из хвостовых газов после абсорбционной колонны путем неселективного каталитического восстановления или разложения при умеренных температурах.

Технологическим трендом на сегодняшний день является возможность осуществления комплексной низкотемпературной каталитической очистки хвостовых газов от NO_x и N_2O в двухслойном реакторе СКВ, когда в первом слое происходит каталитическое восстановление NO_x аммиаком, а во втором слое – каталитическое разложения N_2O [14, 25].

1.7.1. КОМПЛЕКСНАЯ ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ NO_x И N_2O

Концепция технологии комплексной очистки разрабатывалась разными фирмами. В частности, она реализована немецкой фирмой ThyssenKrupp Industrial Solutions под торговой маркой «EnviNOx[®]» [26] при средних температурах в двухслойном реакторе, который расположен непосредственно между перегревателем хвостовых газов и турбиной, в двух вариантах – в зависимости от температуры хвостовых газов.



Вариант 1 предусматривает, что в первом слое происходит каталитическое разложение N_2O на железо-цеолитном катализаторе при температурах 425...520 °С по реакции



Затем перед вторым слоем вводится аммиак, и во втором слое на аналогичном катализаторе происходит каталитическое восстановление NO_x аммиаком до N_2 по реакциям (1.11), (1.12). В связи с тем что NO_x способствует разложению N_2O , ступень $DeNO_x$ расположена после ступени DeN_2O . Данный вариант рекомендуется к применению при температуре хвостовых газов выше 425 °С.

Вариант 2 применяют в тех случаях, когда температура хвостовых газов находится в более низком диапазоне 300...500 °С: аммиак вводится вместе с этими газами, в первом слое происходит СКВ оксидов азота аммиаком по реакциям (1.11), (1.12), а перед вторым слоем вводят углеводороды (природный газ или пропан) для восстановления закиси азота по реакциям (1.9), (1.10). В отличие от разложения N_2O при наличии NO_x в хвостовых газах ингибируется реакция восстановления N_2O , в этом случае необходима полная очистка от NO_x .

По обоим вариантам технологии «EnviNOx[®]» хвостовые газы выводятся из реактора с существенно пониженной концентрацией N_2O . Кроме того, выходные концентрации NO_x намного ниже, чем на выходе традиционного агрегата $DeNO_x$. В результате дымовые газы – бесцветны.

В работе [27] для удаления одновременно NO_x и N_2O из дымовых газов двигателей при работе на бедных топливных смесях кроме аналога варианта 2 рассматривается вариант, когда после катализатора СКВ помещается катализатор разложения N_2O .

По такой схеме в первом слое катализатора «Pt на активированном угле» при низких температурах 200...220 °С проводится селективное каталитическое восстановление NO_x пропиленом, в ходе которого образуется N_2O . Во второй слой может быть помещен либо катализатор разложения N_2O , либо катализатор восстановления N_2O (соединения Со на гидротальките, Fe-ZSM-5) углеводородом, в этом случае перед



вторым слоем вводится пропилен. В обоих случаях второй слой работает при 430...480 °С.

Значительное различие оптимальных температурных диапазонов катализаторов не позволяет рассматривать предлагаемые системы как перспективные для очистки хвостовых газов производств азотной кислоты. В системах комплексной очистки от оксидов азота применение во втором слое катализатора разложения закиси азота может быть более целесообразным, хотя и потребует подбора соответствующей каталитической композиции.

1.7.2. ВОЗМОЖНОСТЬ ОРГАНИЗАЦИИ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ НА АГРЕГАТАХ УКЛ-7

На действующих в РФ агрегатах азотной кислоты УКЛ уже имеются реакторы для низкотемпературной каталитической очистки методом СКВ. Габариты свободного объема и конструкция несущих внутренних опор реактора каталитической очистки на установках УКЛ позволяют разместить не только слой катализатора СКВ, но и слой катализатора разложения N_2O высотой 0,5...0,7 м. Поэтому комплексная очистка хвостовых газов может быть реализована в едином аппарате путем создания каталитической системы, обеспечивающей как СКВ NO_x аммиаком, так и разложение N_2O в области температур 250...300 °С [28].

Варианты загрузки катализаторов в адиабатический реактор могут быть следующими (см. рисунок).

Вариант А (см. рисунок, а): в первом по ходу газа слое размещен катализатор разложения N_2O , аммиак вводится перед вторым слоем, где размещен катализатор СКВ NO_x . Такой способ потребует организации точного дозирования аммиака для исключения дополнительного образования закиси азота в процессе СКВ.

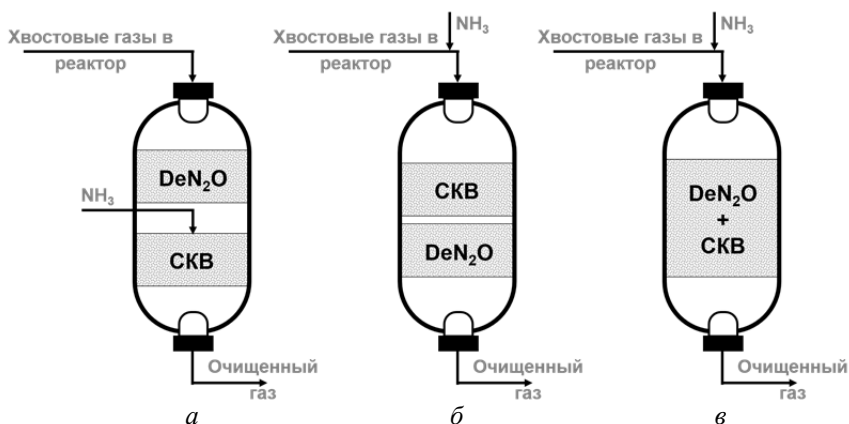
Вариант В (см. рисунок, б): в первом слое расположен катализатор СКВ NO_x (NH_3 вводится вместе с хвостовыми газами), во втором – катализатор разложения N_2O . Для эффективной реализации этого способа нужно, чтобы оба слоя катализатора имели близкие температурные интервалы работы.

Вариант С (см. рисунок, в): очистка от N_2O и NO_x производится на гипотетическом бифункциональном катализаторе (или на смеси катализаторов), NH_3 для СКВ вводится вместе с хвостовыми газами.



При таком способе катализатор разложения N_2O должен быть устойчивым не только к присутствию NO и воды, но также быть стабильным к воздействию аммиака.

Исходя из реальных температурных режимов работы катализаторов СКВ и разложения закиси азота наиболее рациональным представляется вариант *В*, который может быть адаптирован к существующим промышленным условиям.



Варианты размещения двух слоев катализатора для комплексной очистки [1]

В настоящее время в РФ на предприятиях по производству азотной кислоты для снижения уровня NO_x до допустимого по экологическим нормам содержания $NO_x < 50$ ppm применяют селективное каталитическое восстановление NO_x аммиаком на алюмованадиевых катализаторах АВК-10, АОК-78-55 с массовой долей V_2O_5 12...12,5 %, иногда с примесью MnO_2 1...1,5 %. В Институте катализа СО РАН проведены работы по усовершенствованию технологии приготовления V/Al катализаторов СКВ, в результате чего удалось снизить содержание пентаоксида ванадия до 5...7 % [29] по сравнению с 12...15 % [22] при сохранении высокой активности катализатора в СКВ и селективности по молекулярному азоту, что позволяет повысить эффективность его использования.



Температурный интервал работы V/Al катализаторов без снижения селективности по N_2 составляет 220...280 °С, что требует разработки катализатора разложения закиси азота, работающего в близком температурном интервале. В ИК СО РАН для низкотемпературного разложения N_2O предложена каталитическая система на основе соединений Ni и Co, модифицированных щелочными металлами [30, 31].



2. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

Исследование возможности проведения комплексной очистки отходящих газов производства неконцентрированной азотной кислоты от оксидов азота (NO_x и N_2O) является перспективной и актуальной задачей. Значительная часть неконцентрированной HNO_3 производится на агрегатах типа УКЛ-7, при этом осуществляется каталитическая очистка выхлопных газов методом СКВ оксидов азота аммиаком. Модернизация и возможность наращивания мощностей производства влечет за собой увеличение объемов эмиссии закиси азота (N_2O), которая является парниковым газом и оказывает негативное влияние на окружающую среду. На сегодняшний день содержание N_2O в отходящих газах не регламентируется, однако международные соглашения, в которых принимает участие Российская Федерация, обязывают применять методы и технологии для удаления N_2O перед выбросом в атмосферу. Практическому внедрению технологии в промышленный цикл должно предшествовать теоретическое исследование и расчет необходимых параметров данного процесса для достижения оптимальных условий эксплуатации.

В настоящем учебном пособии рассмотрены вопросы определения параметров адиабатического реактора для процесса комплексной очистки отходящих газов производства неконцентрированной азотной кислоты от оксидов азота, который обеспечивает степень удаления NO_x и N_2O не менее 98 %, т. е. до содержания не более 50 ppm.

Достижение поставленной цели базируется на решении следующих задач.



1. Разработка математической модели процесса комплексной каталитической очистки отходящих газов от NO_x и N_2O в двухслойном реакторе, которая позволяет рассчитывать: в первом слое – СКВ NO_x аммиаком, во втором – каталитическое разложение N_2O на азот и кислород. Математическая модель учитывает:

- конвективный перенос массы и тепла в газовой фазе;
- диффузионный перенос массы по длине слоя в газовой фазе;
- наблюдаемую скорость химического превращения NO_x , расчет наблюдаемой скорости разложения N_2O и тепловыделение в результате протекания экзотермических реакций в твердой фазе;
- перенос тепла теплопроводностью по длине слоя в твердой фазе;
- межфазный тепло- и массообмен.

2. Расчет теплофизических и термодинамических параметров, а также коэффициентов тепло- и массопереноса с помощью математической программы Mathcad.

3. Реализация математической модели в программном комплексе COMSOL Multiphysics, в том числе: проведение расчетов при варьировании температуры процесса и расхода исходной смеси, определение высоты слоя и массы загрузки катализатора, обеспечивающих степень очистки отходящих газов от оксидов азота не менее 98 %, расчет перепада давления по слоям.



3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДИАБАТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Адиабатический реактор с неподвижным зернистым слоем катализатора (НСК) имеет теплоизолированные стенки для минимизации потерь тепла в окружающую среду; кроме того, для него характерно небольшое отношение высоты слоя к его диаметру, что позволяет уменьшить гидравлическое сопротивление. Поэтому в математической модели адиабатического реактора с НСК можно не учитывать радиальный тепло- и массоперенос, однако важно учитывать перенос тепла теплопроводностью и перенос вещества диффузией в аксиальном направлении. Вместе с тем для обеспечения требуемого времени контакта смеси с катализатором при небольших высотах слоя линейные скорости газа в реакторе также сравнительно невелики. Таким образом, для расчетов необходимо использовать двухфазную математическую модель, учитывающую конечный тепло- и массообмен между катализатором и газом, особенно в случаях применения активных катализаторов и для расчета высокотемпературных процессов. Основные принципы, методы и этапы математического моделирования каталитических реакторов изложены в работах [32–35].

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В АППАРАТАХ С НЕПОДВИЖНЫМ ЗЕРНИСТЫМ СЛОЕМ

В работах [32–35] приводится стационарная однофазная дисперсионная (диффузионная) модель процессов в адиабатических аппаратах с неподвижным зернистым слоем, которая учитывает конвективный поток реакционной газовой смеси через зернистый слой, продольную дисперсию тепла, а также вещества и химическое превращение вещества на катализаторе. Внутренний тепло- и массоперенос в зерне ката-



лизатора предполагается настолько интенсивным, что градиентами концентраций и температур внутри зерна катализатора можно пренебречь. Предполагается также, что тепло- и массоперенос между поверхностью зерна катализатора и потоком, т. е. внешний тепло- и массоперенос, не влияет на скорость реакции. При постоянных величинах скорости потока и эффективных аксиальных коэффициентов диффузии и теплопроводности математическая модель адиабатического реактора, где протекает единственная экзотермическая реакция, имеет следующий вид:

$$-D_e \frac{d^2 C}{dz^2} + u \frac{dC}{dz} = \rho_{\text{слоя}} \mu r, \quad (3.1)$$

$$-\lambda_e \frac{d^2 T}{dz^2} + u \rho_{\text{газ}} c_p \frac{dT}{dz} = (-\Delta H) \rho_{\text{слоя}} r \quad (3.2)$$

с граничными условиями:

$$z = 0: u(C_0 - C) = D_e \frac{dC}{dz}, \quad u \rho_{\text{газ}} c_p (T_0 - T) = \lambda_e \frac{dT}{dz}, \quad (3.3)$$

$$z = L: \frac{dC}{dz} = 0, \quad \frac{dT}{dz} = 0, \quad (3.4)$$

где C , C_0 – концентрация реагента в слое и на входе в слой, моль/м³;

T , T_0 – температура зернистого слоя и на входе в слой, К;

r – скорость реакции, моль/(кг · с);

$\rho_{\text{газ}}$, $\rho_{\text{слоя}}$ – плотность газа и слоя катализатора, кг/м³;

c_p – удельная теплоемкость газа, Дж/(кг · К);

u – линейная скорость газа на полное сечение зернистого слоя, м/с;

D_e – эффективный аксиальный коэффициент диффузии, м²/с;

λ_e – эффективный аксиальный коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К);

$-\Delta H$ – энтальпия реакции, Дж/моль;

z – продольная координата, м;



L – длина слоя, м;

μ – стехиометрический коэффициент вещества в реакции.

Если нельзя пренебречь влиянием внешнего тепло- и массопереноса, то уравнения модели записываются отдельно для каждой фазы и учитывается межфазный тепло- и массоперенос. Если тепловой и диффузионный критерий Пекле больше двухсот, то можно пренебречь продольной дисперсией тепла и вещества и использовать двухфазную модель идеального вытеснения [32–35]. В случае одной реакции математическая модель имеет следующий вид:

газовая фаза

$$u \frac{dC}{dz} = S_{\text{уд}} \beta (C_s - C), \quad (3.5)$$

$$u \rho_{\text{газ}} c_p \frac{dT}{dz} = \alpha S_{\text{уд}} (T_s - T); \quad (3.6)$$

твердая фаза

$$\rho_{\text{слоя}} \mu r = S_{\text{уд}} \beta (C_s - C), \quad (3.7)$$

$$(-\Delta H) \rho_{\text{слоя}} r = \alpha S_{\text{уд}} (T_s - T) \quad (3.8)$$

с граничными условиями

$$z = 0: C = C_0, \quad T = T_0, \quad (3.9)$$

где C_s – концентрация в твердой фазе, моль/м³;

T_s – температура твердой фазы, К;

α – коэффициент теплообмена между газовой и твердой фазой, Вт/(м² · К);

β – коэффициент массообмена между газовой и твердой фазой, м/с;

$S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность зерен в единице объема слоя, м⁻¹.

Более полная по сравнению с моделями (3.1)–(3.4) и (3.5)–(3.9) стационарная двухфазная дисперсионная модель процессов в адиабатических реакторах с НСК в предположении интенсивного тепло- и массо-



переноса в зерне катализатора, а также при постоянстве скорости потока, эффективных аксиальных коэффициентах диффузии и теплопроводности и при протекании одной реакции имеет следующий вид:

газовая фаза

$$-D_e \frac{d^2 C}{dz^2} + u \frac{dC}{dz} = S_{\text{уд}} \beta (C_s - C), \quad (3.10)$$

$$-\lambda_e \frac{d^2 T}{dz^2} + u \rho_{\text{газ}} c_p \frac{dT}{dz} = \alpha S_{\text{уд}} (T_s - T); \quad (3.11)$$

твердая фаза

$$\rho_{\text{слоя}} \mu r = S_{\text{уд}} \beta (C_s - C), \quad (3.12)$$

$$(-\Delta H) \rho_{\text{слоя}} r = \alpha S_{\text{уд}} (T_s - T) \quad (3.13)$$

с граничными условиями на входе (3.3) или (3.9), на выходе (3.4).

Все приведенные выше модели описывают стационарное состояние неподвижного зернистого слоя катализатора. Примеры нестационарных двухфазных математических моделей, используемых при математическом моделировании нестационарных процессов, можно найти в работах [36–38].



4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

4.1. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ РАСЧЕТОВ

В разделе 2 приведены основные требования к математической модели для описания процесса комплексной каталитической очистки отходящих газов от оксидов азота.

Математическое моделирование процесса проводится при варьировании значений параметров в следующих диапазонах:

- входная температура: 230...270 °С;
- линейная скорость потока: 1,128...1,437 м/с, что соответствует объемному расходу газового потока 46 040...58 670 м³/ч (н. у.).

Фиксированные величины:

- площадь сечения аппарата: 11,34 моль/м³;
- состав смеси перед первым слоем (СКВ): NO_x – 0,15 об. %, аммиак – 0,165 об. %, кислород – 5 об. %, вода – 2 об. %, воздух – по балансу;
- состав смеси перед вторым слоем (разложение закиси азота): N₂O – 0,15 об. %, кислород – 2,5 об. %, воздух – по балансу;
- рабочее давление: 0,65 МПа.

В результате расчетов необходимо найти объемы загрузки катализаторов по слоям, обеспечивающим степени очистки газов от NO_x и N₂O не менее 98 % при следующих ограничениях:

- высота слоев не должна превышать максимально возможной: для СКВ – 0,5 м, для разложения закиси азота – 0,7 м;



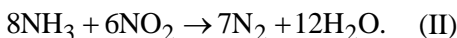
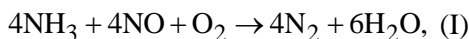
– максимальная температура в слое катализатора СКВ не должна превышать 280 °С, так как при более высокой температуре снижается селективность алюмованадиевых катализаторов;

– общее гидравлическое сопротивление реактора (перепад давления на первом и втором слоях) должно быть минимальным.

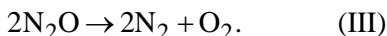
Необходимо также рассчитать суммарный перепад давления в реакторе исходя из полученной высоты слоев.

4.2. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИЙ СКВ ОКСИДОВ АЗОТА АММИАКОМ И РАЗЛОЖЕНИЯ N₂O

При восстановлении оксидов азота аммиаком протекают следующие основные реакции:



Разложение закиси азота происходит по реакции



Ранее экспериментально было установлено, что кинетическая модель процесса селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком на V₂O₅/Al₂O₃-катализаторе описывается уравнением 1-го порядка по NO_x [25]. Кинетическая модель процесса разложения закиси азота на азот и кислород на оксидных Ni/Co-содержащих катализаторах описывается уравнением 1-го порядка по N₂O [30, 39]. Таким образом, скорости каталитических реакций (I) и (III) могут быть представлены в виде уравнений 1-го порядка относительно ключевых компонентов:

$$w = kC_k^s, \quad (4.1)$$

где C_k^s – концентрация веществ в зерне катализатора, моль/м³;

k – константа скорости реакции, с⁻¹, для 1-го слоя k – константа скорости СКВ оксидов азота аммиаком на V/Al катализаторе,



для 2-го слоя k – константа скорости разложения закиси азота на оксидных Ni/Co-содержащих катализаторах.

Зависимость константы скорости реакции от температуры подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT_s}}, \quad (4.2)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ;

E – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К).

В первом слое используется промышленный V/Al катализатор в виде цилиндров $\varnothing 5 \times 15$ мм с кинетическими константами: $k_0 = 252,1 \text{ с}^{-1}$, $E = 13\,390$ Дж/моль [25]. Величина наблюдаемой константы скорости при текущей температуре катализатора рассчитывается по уравнению Аррениуса (4.2) в COMSOL Multiphysics.

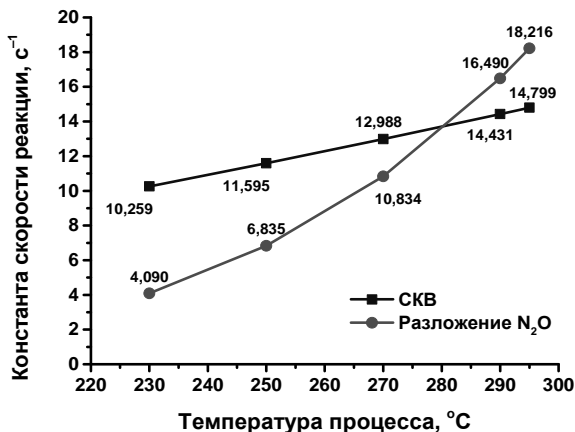
Во втором слое используется Ni/Co катализатор; для фракции 0,25...0,50 мм были экспериментально определены $E = 96\,600$ Дж/моль и константа скорости реакции при температуре $T = 503$ К, $k_{503} = 12,6 \text{ с}^{-1}$ [40]. Предэкспоненциальный множитель вычисляется из уравнения Аррениуса:

$$k_0 = k_{503} e^{\frac{E}{RT_{503}}}. \quad (4.3)$$

Величина константы скорости реакции при текущей температуре катализатора также рассчитывается по уравнению (4.2) в COMSOL Multiphysics. Для расчета наблюдаемой скорости реакции разложения закиси азота в процессе вычислений в COMSOL Multiphysics рассчитывается степень использования зерна катализатора.

На рисунке показаны зависимости наблюдаемых констант скорости реакции СКВ и реакции разложения N_2O от температуры процесса. С учетом данных по активности обоих катализаторов производится расчет необходимых объемов их загрузки, обеспечивающих заданные степени очистки от NO_x и N_2O .





Зависимости наблюдаемых констант скорости реакции СКВ и реакции разложения N₂O от температуры процесса

4.3. ВЫВОД УРАВНЕНИЙ БАЛАНСА МАССЫ ПО ВЕЩЕСТВАМ

Согласно требованиям к математической модели процесса, изложенным в разделе 2, уравнения баланса массы k -го вещества в случае зависимости скорости потока и аксиального коэффициента диффузии вещества от температуры можно записать для газовой и твердой фазы с учетом разницы температур фаз в следующем общем виде [33, 36, 41]:

газовая фаза

$$\frac{-\partial(uC_k^g)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(C^g D_k^e \frac{\partial}{\partial z} y_k^g \right) + S_{уд} \beta_k C^g (y_k^s - y_k^g) = 0; \quad (4.4)$$

твердая фаза

$$-S_{уд} \beta_k C^g (y_k^s - y_k^g) + v_k k C_{NO_x}^s (N_2O) = 0, \quad (4.5)$$

где $k=1(NO_x)$, $k=2(NH_3)$, $k=3(N_2O)$;

$S_{уд}$ — удельная поверхность зерен в единице объема слоя, м⁻¹;

u — скорость на полное сечение слоя, м/с;



D_k^e – эффективный аксиальный коэффициент диффузии k -го вещества в слое катализатора, м²/с;

β_k – коэффициент массообмена между газовой и твердой фазой, м/с;

z – координата по длине слоя, м;

y_k^g – концентрация веществ в газовой фазе, мол. доля;

y_k^s – концентрация веществ в твердой фазе, мол. доля;

ν_k – стехиометрические коэффициенты k -го вещества в реакции;

k – константа скорости реакции, с⁻¹;

$C_{\text{NO}_x(\text{N}_2\text{O})}^s$ – концентрация ключевого компонента в твердой фазе,

моль/м³; для первого слоя $C_{\text{NO}_x(\text{N}_2\text{O})}^s$ – концентрация NO_x;

для второго слоя $C_{\text{NO}_x(\text{N}_2\text{O})}^s$ – концентрация N₂O;

C_k^g – концентрация веществ в газовой фазе, моль/м³;

$$C^g = \sum C_k^g, \text{ или } C^g = \frac{P}{RT_g}, \quad (4.6)$$

где T_g – температура в газовой фазе, К;

P – давление, при котором осуществляется процесс, атм;

R – газовая постоянная, (м³ · атм)/(моль · К).

В дальнейших преобразованиях линейная скорость потока в рабочих условиях u рассчитывается с учетом рабочих давления и температуры, а также линейной скорости u_0 при нормальных условиях (н. у.) по следующему выражению:

$$u = u_0 \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0}, \quad (4.7)$$

где P_0 и T_0 – давление и температура при н. у. соответственно, атм и К;

P и T – рабочая температура и давление процесса, атм и К.



Концентрация веществ в газовой и твердой фазе рассчитывается через общую концентрацию при н. у. и мольную долю веществ по формулам

$$C_k^g = C_0^g \frac{PT_0}{P_0T} y_k^g = \frac{P_0}{RT_0} \frac{PT_0}{P_0T} y_k^g, \quad (4.8)$$

$$C_k^s = C_0^s \frac{PT_0}{P_0T} y_k^s = \frac{P_0}{RT_0} \frac{PT_0}{P_0T} y_k^s, \quad (4.9)$$

где C_0^s и C_0^g – общая концентрация веществ при н. у., моль/м³.

Преобразуем уравнения (4.4) и (4.5) с учетом (4.7)–(4.9):

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial \left(u_0 \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} \frac{P_0}{RT_0} \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} y_k^g \right)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{P}{RT_g} D_k^e \frac{\partial y_k^g}{\partial z} \right) + \\ & + S_{уд} \beta_k \frac{P}{RT_g} (y_k^s - y_k^g) = 0, \\ & -S_{уд} \beta_k \frac{P}{RT_g} (y_k^s - y_k^g) - k \frac{P_0}{RT_0} y_k^s = 0. \end{aligned}$$

Получившиеся выражения разделим на $\frac{P_0}{RT_0}$, в результате чего получим итоговые уравнения массопереноса в газовой и твердой фазе для k -го вещества:

газовая фаза

$$-u_0 \frac{\partial y_k^g}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{P}{T_g} \frac{T_0}{P_0} D_k^e \frac{\partial y_k^g}{\partial z} \right) + S_{уд} \beta_k \frac{P}{T_g} \frac{T_0}{P_0} (y_k^s - y_k^g) = 0; \quad (4.10)$$

твердая фаза

$$-S_{уд} \beta_k \frac{P}{T_g} \frac{T_0}{P_0} (y_k^s - y_k^g) + v_k k y_{\text{NO}_x(\text{N}_2\text{O})}^s = 0, \quad (4.11)$$



где $y_{\text{NO}_x(\text{N}_2\text{O})}^s$ – концентрация ключевого компонента в твердой фазе, мол. доля; для первого слоя $y_{\text{NO}_x(\text{N}_2\text{O})}^s$ – концентрация NO_x ; для второго слоя $y_{\text{NO}_x(\text{N}_2\text{O})}^s$ – концентрация N_2O .

4.4. ВЫВОД УРАВНЕНИЙ БАЛАНСА ТЕПЛА В ГАЗОВОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Согласно требованиям к математической модели процесса, изложенным в разделе 2, уравнения баланса тепла в случае зависимости скорости потока и аксиального коэффициента теплопроводности от температуры можно записать для газовой и твердой фазы в следующем виде [33, 36, 41]:

газовая фаза

$$\rho c_p u \frac{\partial T_g}{\partial z} = S_{\text{уд}} \alpha (T_s - T_g); \quad (4.12)$$

твердая фаза

$$-\frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{ef} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) = S_{\text{уд}} \alpha (T_s - T_g) + (-\Delta H) k C_{\text{NO}_x(\text{N}_2\text{O})}^s, \quad (4.13)$$

где ρ – плотность газа, кг/м^3 ;

c_p – теплоемкость газа, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$;

u – скорость на полное сечение слоя, м/с ;

z – координата по длине слоя, м ;

T_g – температура в газовой фазе, K ;

T_s – температура в твердой фазе, K ;

α – коэффициент теплообмена между газовой и твердой фазой, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{K})$;

$S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность зерен в единице объема слоя, м^{-1} ;

λ_{ef} – эффективный аксиальный коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$;



$-\Delta H$ – энтальпия реакции, Дж/моль;

K – константа скорости реакции, с^{-1} ;

$C_{\text{NO}_x(\text{N}_2\text{O})}^s$ – концентрация ключевого компонента в твердой фазе,

моль/ м^3 ; для первого слоя $C_{\text{NO}_x}^s$ – концентрация NO_x ;

для второго слоя $C_{\text{NO}_x(\text{N}_2\text{O})}^s$ – концентрация N_2O ;

P_0 – давление при нормальных условиях, атм.

Для удобства расчета теплоемкости при $T = T_{\text{раб}}$ (или $T_{\text{оп}}$) и перехода к u_0 воспользуемся следующими преобразованиями:

$$\rho c_p u = \frac{c_p(T_{\text{оп}})}{V_{m0} \frac{T}{T_0} \frac{P_0}{P}} u_0 \frac{T}{T_0} \frac{P_0}{P} = c_p(T_{\text{оп}}) \frac{u_0}{V_{m0}}, \quad (4.14)$$

здесь V_{m0} – объем одного моля газа, равный $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, а $c_p(T_{\text{оп}})$ – молярная теплоемкость смеси при опорной температуре.

Итоговое уравнение теплопереноса для газовой фазы с учетом (4.14) имеет вид

$$c_p(T_{\text{оп}}) \frac{u_0}{V_{m0}} \frac{\partial T_g}{\partial z} = S_{\text{уд}} \alpha (T_s - T_g). \quad (4.15)$$

Преобразуем (4.13) с учетом (4.9) и получим итоговое уравнение теплопереноса для твердой фазы:

$$-\frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{ef} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) = S_{\text{уд}} \alpha (T_s - T_g) + (-\Delta H) k \frac{P_0}{RT_0} y_{\text{NO}_x(\text{N}_2\text{O})}^s. \quad (4.16)$$

Полученная система дифференциальных уравнений в частных производных (4.15) и (4.16) учитывает теплоперенос и выделение тепла в результате каталитических реакций.

Полная математическая модель с соответствующими граничными условиями применяется для описания каталитических процессов, про-



текающих в слоях катализаторов в реакторе комплексной очистки от оксидов азота, она имеет следующий вид:

$$-u_0 \frac{\partial y_k^g}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{P}{T_g} \frac{T_0}{P_0} D_k^e \frac{\partial y_k^g}{\partial z} \right) + S_{\text{уд}} \beta_k \frac{P}{T_g} \frac{T_0}{P_0} (y_k^s - y_k^g) = 0, \quad (4.17)$$

$$-S_{\text{уд}} \beta_k \frac{P}{T_g} \frac{T_0}{P_0} (y_k^s - y_k^g) + v_k k y_{\text{NO}_x(\text{N}_2\text{O})}^s = 0, \quad (4.18)$$

$$c_p(T_{\text{оп}}) \frac{u_0}{V_{m0}} \frac{\partial T_g}{\partial z} = S_{\text{уд}} \alpha (T_s - T_g), \quad (4.19)$$

$$-\frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{ef} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) = S_{\text{уд}} \alpha (T_s - T_g) + (-\Delta H) k \frac{P_0}{RT_0} y_{\text{NO}_x(\text{N}_2\text{O})}^s. \quad (4.20)$$

Граничные условия:

$$z = 0: T_g = T_g^{\text{BX}}, \quad y_k^g = y_k^{g\text{BX}}; \quad (4.21)$$

$$z = L: \frac{\partial T_s}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial y_k^g}{\partial z} = 0. \quad (4.22)$$

В первом слое протекает процесс СКВ оксидов азота аммиаком, во втором слое – разложение закиси азота.

4.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОВОЙ СМЕСИ И РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ РЕАКЦИЙ

4.5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ, ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ, ТЕПЛОЕМКОСТИ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

В связи с тем что в составе отходящих газов примеси оксидов азота составляют не более 1 %, а воздух – остальное, при расчетах таких теплофизических параметров газовой смеси, как плотность ρ , динамическая вязкость μ , теплоемкость c_p и теплопроводность λ можно принять их значения для воздуха. Величины ρ , μ и λ для воздуха при заданных рабочих температурах и давлениях взяты из [42].



Плотность для тех же рабочих температур и давления рассчитывается в Mathcad по формуле

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0 P}{T P_0}, \quad (4.23)$$

где ρ_0 – плотность воздуха при нормальных условиях, кг/м^3 ;

T и P – рабочая температура и давление процесса, К и атм;

P_0 и T_0 – давление и температура при н. у. соответственно атм и К.

Для определения теплоемкости смеси при различных температурах вначале рассчитывается теплоемкость каждого компонента по эмпирической формуле

$$c_{P_i}(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3, \quad (4.24)$$

где c_{P_i} – теплоемкость i -го веществ, $\text{кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$,

A, B, C, D – коэффициенты, приведенные в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Коэффициенты для расчета теплоемкости веществ [43]

| Вещество | A | B | C | D |
|----------------------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|
| H_2O | 7,701 | $4,595 \cdot 10^{-4}$ | $2,521 \cdot 10^{-6}$ | $-0,859 \cdot 10^{-9}$ |
| O_2 | 6,713 | $-0,879 \cdot 10^{-6}$ | $4,170 \cdot 10^{-6}$ | $-2,544 \cdot 10^{-9}$ |
| N_2 | 7,440 | $-0,324 \cdot 10^{-2}$ | $6,400 \cdot 10^{-6}$ | $-2,790 \cdot 10^{-9}$ |
| NH_3 | 6,524 | $5,692 \cdot 10^{-3}$ | $4,078 \cdot 10^{-6}$ | $-2,830 \cdot 10^{-9}$ |
| NO | 7,009 | $-0,224 \cdot 10^{-3}$ | $2,328 \cdot 10^{-6}$ | $-1,000 \cdot 10^{-9}$ |
| N_2O | 5,164 | $1,739 \cdot 10^{-2}$ | $-1,380 \cdot 10^{-5}$ | $4,371 \cdot 10^{-9}$ |



Далее рассчитывается теплоемкость смеси по формуле

$$c_{см_i}(T) = \sum c_{P_i}(T)y_i, \quad (4.25)$$

где y_i – концентрация i -го вещества, мол. доля.

При необходимости выражения теплоемкости в [Дж/(моль · К)] применяют переводной коэффициент, равный 4,184:

$$c_{см_i}(T) = \sum c_{P_i}(T)y_i \cdot 4,184. \quad (4.26)$$

4.5.2. РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ

Расчет энтальпии реакции производится на основании зависимости теплового эффекта от температуры, которая выражается формулой Кирхгофа в виде [44]

$$\Delta H_T = \Delta H_J + \int \Delta c_P(T)dT, \quad (4.27)$$

где ΔH_T – энтальпия реакции при температуре T , кал/моль;

$\Delta c_P(T)$ – разность между суммарной теплоемкостью продуктов и суммарной теплоемкостью исходных веществ при температуре T , [кал/(моль · К)]; количества берутся в числах молей, соответствующих стехиометрическому уравнению. Для вычисления интеграла (4.27) необходимо знать зависимость $\Delta c_P(T)$ от температуры и, следовательно, зависимости теплоемкостей веществ от температуры;

ΔH_J – постоянная интегрирования.

Воспользуемся вторым приближением для вычисления энтальпии реакции при температуре T , в котором $\Delta c_P(T)$ рассчитывается при постоянной температуре T_{const} . В этом случае $\Delta c_P(T)$ можно вынести из-под интеграла:

$$\Delta H_T = \Delta H_J + \Delta c_P(T_{const}) \int dT, \quad (4.28)$$

и, взяв интеграл от dT , получить

$$\Delta H_T = \Delta H_J + \Delta c_P(T_{const})T. \quad (4.29)$$



В качестве T_{const} часто берется температура 298,15 К, при которой значения теплоемкости можно найти в справочниках. Однако можно взять и другую температуру из интервала интегрирования. Основным условием является вычисление Δc_P при постоянной температуре, для того чтобы можно было вынести ее из-под знака интеграла.

Для нахождения постоянной интегрирования ΔH_J воспользуемся уравнением (4.29) при $T = 298,15$ К:

$$\Delta H_{298,15} = \Delta H_J + \Delta c_P(T_{\text{const}})298,15 \text{ К}, \quad (4.30)$$

откуда

$$\Delta H_J = \Delta H_{298,15} - \Delta c_P(T_{\text{const}})298,15 \text{ К}. \quad (4.31)$$

Подставляя правую часть уравнения (4.31) вместо ΔH_J в уравнение (4.29), получим

$$\Delta H_T = \Delta H_{298,15} - \Delta c_P(T_{\text{const}})298,15 + \Delta c_P(T_{\text{const}})T. \quad (4.32)$$

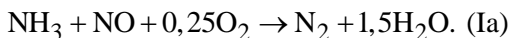
Энтальпия реакции при 298,15 К, т. е. стандартная энтальпия реакции $\Delta H_{298,15}$, вычисляется по формуле

$$\Delta H_{298,15} = \sum \nu_i \Delta H_{\text{об}_i}^0, \quad (4.33)$$

где $\Delta H_{\text{об}_i}^0$ – стандартная энтальпия образования i -го вещества при 298,15 К, Дж/моль; значение которой берется из справочников по теплофизическим и химическим свойствам газов и жидкостей;

ν_i – стехиометрические коэффициенты веществ, берутся со знаком «–» для исходных веществ, со знаком «+» для продуктов реакции.

Далее приводится пример расчета энтальпии реакции восстановления оксида азота аммиаком при 250 °С. Запишем реакцию (I) в виде



1. По уравнению (4.33) рассчитывается стандартная энтальпия реакции с использованием значения стандартных энтальпий образования веществ из табл. 4.2:

$$\Delta H_{298,15} = 1,5\Delta H_{\text{обH}_2\text{O}}^0 + 1,0\Delta H_{\text{обN}_2}^0 - 1,0\Delta H_{\text{обNH}_3}^0 - 1,0\Delta H_{\text{обNO}}^0 - 0,25\Delta H_{\text{обO}_2}^0 = -97,38 \text{ [ккал/моль]}.$$

2. Используя значения теплоемкостей, взятых из табл. 4.2, рассчитывают $\Delta c_P(250^\circ\text{C})$ как разность между суммарной теплоемкостью продуктов и суммарной теплоемкостью исходных веществ при температуре 250°C с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения (Ia):

$$\Delta c_P(250^\circ\text{C}) = c_{P_{\text{N}_2}} + 1,5c_{P_{\text{H}_2\text{O}}} - c_{P_{\text{NH}_3}} - c_{P_{\text{NO}}} - 0,5c_{P_{\text{O}_2}} = 0,422 \text{ кал/(моль} \cdot \text{K)}.$$

3. Энтальпию реакции при 250°C вычисляют по уравнению (4.32):

$$\Delta H_{250^\circ\text{C}} = -97\,380,0 - 0,422 \cdot 298,15 + 0,422(250,0 + 273,15) = -97\,290,0 \text{ [ккал/моль]} = -407\,041,0 \text{ [Дж/моль]}.$$

Т а б л и ц а 4.2

Стандартные энтальпии образования при 298,15 К и теплоемкости веществ – участников реакций

| Вещество | $\Delta H_{\text{об}i}^0$, ккал/моль | $c_{P_i}(T)$, кал/(моль·К) | | |
|------------------|---------------------------------------|-----------------------------|--------|--------|
| | | 230 °C | 250 °C | 270 °C |
| H ₂ O | -57,80 | 8,461 | 8,508 | 8,557 |
| O ₂ | 0,00 | 7,444 | 7,490 | 7,535 |
| N ₂ | 0,00 | 7,075 | 7,097 | 7,121 |
| NH ₃ | -10,92 | 10,028 | 10,180 | 10,331 |
| NO ₂ | 8,09 | 10,350 | 10,480 | 10,606 |
| N ₂ O | 19,49 | 9,863 | 9,859 | 9,838 |



Значения всех теплофизических параметров при трех рабочих температурах приведены в табл. 4.3 для смесей, составы которых соответствуют обоим рассматриваемым реакциям:

– СКВ: NO – 0,15 об. %, NH₃ – 0,165 об. %, O₂ – 5 об. %, H₂O – 2 об. %, воздух – остальное;

– разложение N₂O: N₂O – 0,15 об. %, O₂ – 2,5 об. %, воздух – остальное.

Таблица 4.3

Теплофизические свойства смесей газов на каждой стадии каталитической очистки

| Стадия | $T, ^\circ\text{C}$ | $\mu \cdot 10^{-6},$ кг/(м · с) | $\rho_{(\text{возд.})},$ кг/м ³ | $\lambda_{(\text{возд.})} \cdot 10^{-2},$ Вт/(м · К) | $c_{P(\text{смеси})},$ Дж/(моль · К) | $(-\Delta H),$ Дж/моль |
|--------------------|---------------------|------------------------------------|---|---|---|---------------------------|
| СКВ | 230 | 26,480 | 4,556 | 4,048 | 29,816 | 406 993 |
| DeN ₂ O | | | | | 29,657 | 80 887 |
| СКВ | 250 | 27,167 | 4,382 | 4,176 | 29,918 | 407 041 |
| DeN ₂ O | | | | | 29,755 | 80 923 |
| СКВ | 270 | 27,835 | 4,221 | 4,302 | 30,026 | 407 102 |
| DeN ₂ O | | | | | 29,859 | 80 974 |

4.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ РАЗМЕРОВ ЗЕРЕН КАТАЛИЗАТОРА

Многие катализаторы изготавливаются в форме цилиндров или имеют более сложные геометрические формы. Критериальные зависимости для определения гидродинамических, тепло- и массообменных параметров в дисперсных системах часто в качестве линейного размера частицы несферической формы содержат эквивалентный радиус, который рассчитывается как радиус сферы, имеющей такое же отно-



шение объема к наружной поверхности, как и реальная частица. Его значение вычисляется из соотношения

$$r_{\text{пр}} = \frac{3V_3}{S_3}, \quad (4.34)$$

где V_3 – объем зерна катализатора, м^3 ;

S_3 – площадь поверхности зерна катализатора, м^2 .

В нашем случае формула для расчета эквивалентного радиуса цилиндрических частиц имеет вид

$$r_{\text{пр}} = \frac{3V_3}{S_3} = \frac{3\pi r_{\text{ц}}^2 l_{\text{ц}}}{2\pi(r_{\text{ц}} + l_{\text{ц}})} \Rightarrow r_{\text{пр}} = \frac{3}{2} \frac{r_{\text{ц}} l_{\text{ц}}}{(r_{\text{ц}} + l_{\text{ц}})}, \quad (4.35)$$

где $r_{\text{ц}}$ – радиус зерна катализатора цилиндрической формы, м;

$l_{\text{ц}}$ – высота зерна катализатора цилиндрической формы, м.

В табл. 4.4 приведены размеры зерен катализатора, которые используются на обеих стадиях комплексной очистки от оксидов азота.

Т а б л и ц а 4.4

Размеры зерна катализаторов в форме цилиндров

| Стадия и тип катализатора | Высота зерна (l), м | Диаметр зерна (d), м | Радиус зерна (r), м | Эквивалентный радиус зерна ($r_{\text{пр}}$), м |
|--|-------------------------|--------------------------|-------------------------|---|
| I – $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,010 | 0,0040 | 0,0020 | 0,0025 |
| II – Cs/NiCoO_x | 0,0052 | 0,0030 | 0,0015 | 0,0017 |

4.7. РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ

Внутри катализатора диффузия реагентов и продуктов реакции происходит в порах различного размера. Этот сложный физико-химический процесс, как правило, может быть с достаточной точностью представлен упрощенными моделями. Эффективный коэффициент



ент диффузии вещества в пористом зерне катализатора определяется типом диффундирующих частиц и свойствами среды. Если поры настолько велики, что молекулы сталкиваются между собой чаще, чем со стенками пор, механизм диффузии тот же, что и в объеме газа, т. е. преобладает молекулярная диффузия. Молекулярный коэффициент диффузии характеризует тепловое движение молекул. Его зависимость от температуры T и давления P выражается формулой

$$D_i = D_i^0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \frac{P_0}{P}, \quad (4.36)$$

где D_i^0 – молекулярный коэффициент диффузии i -го вещества в газовой смеси, $\text{м}^2/\text{с}$.

В очень узких порах молекулы сталкиваются со стенками чаще, чем между собой, такой режим называется *кнудсеновским*. Согласно кинетической теории газов, кнудсеновский коэффициент диффузии при температуре T отражает соударение молекул со стенками пор и рассчитывается по формуле

$$D_{Ki} = 97r \sqrt{\frac{T}{M_i}}, \quad (4.37)$$

где r – радиус пор, м;

M_i – молекулярный вес i -го вещества, г/моль;

T – температура, К.

Очевидно, что если один из двух коэффициентов диффузии (D или D_K) намного больше другого, то его не следует принимать во внимание. Однако при наличии в катализаторе широкого спектра пор должны быть учтены оба механизма, и эффективный коэффициент диффузии в пористой частице представляется как

$$D_{ei} = P_e \left(\frac{1}{D_i} + \frac{1}{D_{Ki}} \right)^{-1}, \quad (4.38)$$

где D_i – молекулярный коэффициент диффузии i -го вещества, $\text{м}^2/\text{с}$;

D_{Ki} – кнудсеновский коэффициент диффузии i -го вещества, $\text{м}^2/\text{с}$;

P_e – коэффициент проницаемости.



Коэффициент проницаемости P_e включает в себя ряд геометрических характеристик реальной пористой структуры катализаторов – коэффициенты пористости, формы, извилистости, шероховатости. Если пористость определяется легко, то установить значения остальных величин – задача весьма сложная. Учитывая неопределенность указанных коэффициентов, коэффициент проницаемости катализатора и, следовательно, эффективный коэффициент диффузии следует определять экспериментально. Коэффициенты проницаемости, измеренные различными методами, для большинства промышленных катализаторов находятся в интервале $0,1 \dots 0,2$ [45].

Для катализаторов СКВ и разложения закиси азота было принято, что $P_e = 0,15$. При расчете молекулярных коэффициентов диффузии в бинарных смесях $\text{NO} + \text{N}_2$ и $\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$ значения данных коэффициентов в рабочих условиях соответственно равны $1,75 \cdot 10^{-5}$ и $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. В выражении (4.36) принят показатель степени $n = 1,8$ для NO_x и N_2O . В расчете кнудсеновского коэффициента диффузии для NiCo катализатора разложения закиси азота принят размер пор $r = 30 \text{ нм}$ ($30 \cdot 10^{-9} \text{ м}$).

Примечание. Эффективный коэффициент диффузии определялся и вводился в модель только для расчета модуля Тиле и степени использования внутренней поверхности катализатора разложения закиси азота; они учитывались при расчете наблюдаемых кинетических констант для цилиндров разного размера на основании экспериментальных данных, полученных на мелкой фракции этого катализатора [45]:

$$\psi = r_{\text{пр}} \sqrt{\frac{k}{D_{ei}}}, \quad (4.39)$$

$$\eta = \left(\frac{3}{\psi} \right) \left[\left(\frac{1}{\text{th}(\psi)} \right) - \frac{1}{\psi} \right]. \quad (4.40)$$

В случае катализатора СКВ использовались макрокинетические данные, полученные на цилиндрических зернах промышленного размера, поэтому расчеты эффективных коэффициентов диффузии не проводились.



4.8. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ МАССО- И ТЕПЛООБМЕНА МЕЖДУ НАРУЖНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ЗЕРНА КАТАЛИЗАТОРА И ПОТОКОМ

4.8.1. ВЫБОР ХАРАКТЕРНОГО РАЗМЕРА

В гидро- и аэродинамике обычно рассматривают два предельных случая течения потоков. При обтекании изолированных элементов (одиночной твердой частицы, лопаток турбины, крыла самолета и т. п.) поток является *внешним* по отношению к граничным поверхностям. По трубам и каналам поток течет *внутри* поверхностей, на которых задаются граничные условия. В этом плане исследование течения сквозь зернистые слои является *смешанной* задачей: поток обтекает зерна слоя и в то же время протекает в пространствах между ними. Поэтому выбор характерных размеров и скорости может быть различным в зависимости от подхода к рассматриваемой задаче [46].

1. При решении внешней задачи в качестве характерного размера при обтекании частицы естественно выбрать диаметр зерна катализатора, d .

2. Рассматривая течение в слое как внутреннюю задачу, можно ввести эквивалентный диаметр порового канала d_e (учтенный гидравлический радиус). Газ проходит через зернистый слой по каналам сложного сечения, определяемым поверхностью зерен в единице объема, т. е. удельной поверхностью и долей свободного объема ε :

$$S_{\text{уд}} = \frac{A_3}{V_3}(1 - \varepsilon), \quad (4.41)$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность зерен, м^{-1} ;

A_3 – поверхность зерна, м^2 ;

V_3 – объем зерна, м^3 .

Далее определяем эквивалентный диаметр порового канала:

$$d_e = \frac{4\varepsilon}{S_{\text{уд}}}. \quad (4.42)$$



Эта величина объединяет оба основных параметра стационарного зернистого слоя $S_{уд}$ и ε , поэтому она является наиболее характерным определяющим размером слоя.

4.8.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЭРОДИНАМИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ

Расчет аэродинамических критериев течения потока газа, который приводится ниже, необходим для достоверного описания математической модели. От них зависят коэффициенты массо- и теплообмена между поверхностью зерна катализатора и потоком.

Критерий (число) Рейнольдса – это основной параметр, определяющий структуру потока и гидравлическое сопротивление зернистого слоя. Для одиночного зерна

$$Re = \frac{ud_{пр}\rho}{\mu}. \quad (4.43)$$

Рассматривая течение в слое как внутреннюю задачу, введем скорость скольжения u_e (эквивалентную скорость) потока относительно зерен – это скорость потока в пространстве между зёрнами, она связана со средней скоростью u соотношением

$$u_e = \frac{u}{\varepsilon}. \quad (4.44)$$

Эквивалентный критерий Рейнольдса равен

$$Re_e = \frac{u_e d_e \rho}{\mu}. \quad (4.45)$$

4.8.3. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ МАССООБМЕНА

С помощью полуэмпирических критериальных зависимостей можно рассчитать коэффициенты массообмена между поверхностью зерна катализатора и потоком для разных областей значений чисел Рейнольдса. Так как для всех рассматриваемых скоростей из приведенного в постановке задачи диапазона критерий $Re_e > 30$, то выберем критериальное уравнение согласно [46]:

$$Sh_e = 0,395 Re_e^{0,64} \cdot Sc^{1/3}, \quad (4.46)$$



где Sh_e – диффузионный критерий Шервуда (эквивалентный);
 Sc – критерий Шмидта, который рассчитывается по формуле

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_i}, \quad (4.47)$$

где μ – динамическая вязкость смеси, кг/(м·с).

Диффузионный критерий Шервуда равен

$$Sh_e = \frac{\beta_i d_e}{D_i}, \quad (4.48)$$

где β_i – коэффициент массопереноса (массообмена), м/с;

D_i – молекулярный коэффициент диффузии i -го вещества в газовой смеси, м²/с.

Отсюда можно вычислить коэффициент массообмена между наружной поверхностью зерна катализатора и потоком:

$$\beta_i = \frac{Sh_e D_i}{d_e}. \quad (4.49)$$

4.8.4. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООБМЕНА

Критериальные уравнения для расчета параметров теплообмена аналогичны уравнениям для массообмена. Для определения коэффициента теплообмена между наружной поверхностью зерна катализатора и потоком используют зависимость теплового критерия Нуссельта от чисел Рейнольдса и Прандтля [46]:

$$Nu_e = 0,395 Re_e^{0,64} \cdot Pr^{1/3}, \quad (4.50)$$

где Nu_e – тепловой критерий Нуссельта (эквивалентный);

Pr – критерий Прандтля, который рассчитывается по формуле

$$Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}, \quad (4.51)$$

где c_p – теплоемкость смеси, Дж/(кг·К);

λ – коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К).



Тепловой критерий Нуссельта равен

$$\text{Nu}_e = \frac{\alpha d_e}{\lambda}, \quad (4.52)$$

где α – коэффициент теплообмена, Вт/(м² · К).

Отсюда можно вычислить коэффициент теплообмена между наружной поверхностью зерна катализатора и потоком:

$$\alpha = \frac{\text{Nu}_e \lambda}{d_e}. \quad (4.53)$$

4.9. РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПО ДЛИНЕ СЛОЯ

По аналогии с массопереносом, перенос тепла в движущейся через слой среде подчиняется тем же закономерностям, поэтому эффективный коэффициент теплопроводности по длине слоя [46] рассчитывается на основе следующего уравнения:

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} + B \text{Re}_e \text{Pr} \right), \quad (4.54)$$

где B – постоянный параметр, равный 0,0643;

$\frac{\lambda_0}{\lambda} = 7$ для заданных условий.

Величина λ_0 представляет собой сумму всех компонентов теплопереноса, не зависящих от скорости газового потока, существенной составляющей в которой является теплоперенос в непродуваемом слое. При возникновении естественной конвекции этот компонент теплопереноса также необходимо учитывать. Второй член отражает процесс теплопроводности, возникающий в условиях газового потока, проходящего через слой.



4.10. РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ ВЕЩЕСТВА ПО ДЛИНЕ СЛОЯ

Эффективный коэффициент диффузии в аксиальном направлении можно рассматривать аналогично коэффициенту аксиальной теплопроводности при стационарном поле температур.

Для расчета рекомендуется приближенная формула, которую можно использовать во всем диапазоне чисел Re [46]:

$$\frac{1}{Pe_{0,l}} = \frac{0,28}{Re \cdot Sc} + 0,25 \left(1 + \frac{1}{1 + 750 \cdot Re^{-2}} \right) + 0,03 \frac{\beta^2}{(1 + \beta)} \frac{1}{(Re \cdot Sc)^{-1} + 0,5\beta^{1/2}}, \quad (4.55)$$

где $Pe_{0,l}$ – критерий Пекле для продольного коэффициента диффузии;

β – относительный объем застойных зон, определяемый по формуле

$$\beta = 4,2 Re^{-0,5}. \quad (4.56)$$

Исходя из вышесказанного коэффициент эффективной продольной диффузии может быть рассчитан по выражению

$$D_l^e = D_k^e = u \cdot 2r_{np} \cdot Pe_{0,l}. \quad (4.57)$$

В табл. 4.5 приведены значения коэффициентов эффективной продольной диффузии и межфазного массообмена для NO_x и N_2O , рассчитанные при различных величинах температуры и расхода газового потока.

В табл. 4.6 приведены значения коэффициентов межфазного теплообмена, эффективных коэффициентов теплопроводности по длине слоев катализатора СКВ оксидов азота аммиаком и разложения закиси азота, а также эффективный коэффициент диффузии N_2O в зерне катализатора, рассчитанные при различных величинах температуры и расхода газового потока.



Таблица 4.5

**Значения коэффициентов массопереноса при различных температурах
и расходах газового потока**

| $T, ^\circ\text{C}$ | $Q,$ $\text{м}^3/\text{ч}$ | $U_0,$ $\text{м}/\text{с}$ | $D_l^e(\text{NO}_x) \cdot 10^{-3},$ $\text{м}^2/\text{с}$ | $D_l^e(\text{N}_2\text{O}) \cdot 10^{-4},$ $\text{м}^2/\text{с}$ | $\beta_{\text{NO}_x},$ $\text{м}/\text{с}$ | $\beta_{\text{N}_2\text{O}},$ $\text{м}/\text{с}$ |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|---|---|--|
| 230 | 46 040 | 1,128 | 0,946 | 6,751 | 0,0325 | 0,0318 |
| | 47 038 | 1,152 | 0,966 | 6,901 | 0,0329 | 0,0323 |
| | 55 035 | 1,348 | 1,132 | 8,103 | 0,0364 | 0,0357 |
| | 56 400 | 1,381 | 1,161 | 8,307 | 0,0370 | 0,0362 |
| | 57 600 | 1,411 | 1,185 | 8,487 | 0,0375 | 0,0367 |
| | 58 670 | 1,437 | 1,207 | 8,647 | 0,0379 | 0,0372 |
| 250 | 46 040 | 1,128 | 0,991 | 7,078 | 0,0350 | 0,0343 |
| | 47 038 | 1,152 | 1,012 | 7,236 | 0,0355 | 0,0348 |
| | 55 035 | 1,348 | 1,186 | 8,497 | 0,0392 | 0,0385 |
| | 56 400 | 1,381 | 1,216 | 8,712 | 0,0398 | 0,0391 |
| | 57 600 | 1,411 | 1,242 | 8,900 | 0,0404 | 0,0396 |
| | 58 670 | 1,437 | 1,265 | 9,068 | 0,0409 | 0,0401 |
| 270 | 46 040 | 1,128 | 1,036 | 7,410 | 0,0376 | 0,0369 |
| | 47 038 | 1,152 | 1,059 | 7,576 | 0,0381 | 0,0374 |
| | 55 035 | 1,348 | 1,241 | 8,897 | 0,0422 | 0,0414 |
| | 56 400 | 1,381 | 1,272 | 9,122 | 0,0428 | 0,0420 |
| | 57 600 | 1,411 | 1,299 | 9,319 | 0,0434 | 0,0426 |
| | 58 670 | 1,437 | 1,323 | 9,495 | 0,0439 | 0,0431 |



Таблица 4.6

**Значения коэффициентов теплопереноса и эффективного коэффициента
диффузии N_2O в зерне катализатора при различных температурах
и расходах газового потока**

| $T, ^\circ C$ | $Q,$ $м^3/ч$ | $\alpha_{NO_x},$ $Вт/(м^2 \cdot K)$ | $\alpha_{N_2O},$ $Вт/(м^2 \cdot K)$ | $\lambda_{\text{эф}}^{NO_x},$ $Вт/(м^2 \cdot K)$ | $\lambda_{\text{эф}}^{N_2O},$ $Вт/(м^2 \cdot K)$ | $D_e^{N_2O} \cdot 10^{-7},$ $м^2/с$ |
|---------------|-----------------|--|--|---|---|--|
| 230 | 46 040 | 205,583 | 233,929 | 0,879 | 0,699 | 5,855 |
| | 47 038 | 208,424 | 237,162 | 0,892 | 0,708 | |
| | 55 035 | 230,456 | 262,233 | 0,995 | 0,780 | |
| | 56 400 | 234,098 | 266,377 | 1,013 | 0,793 | |
| | 57 600 | 237,274 | 269,990 | 1,028 | 0,804 | |
| | 58 670 | 240,086 | 273,190 | 1,042 | 0,813 | |
| 250 | 46 040 | 208,521 | 237,272 | 0,890 | 0,710 | 6,154 |
| | 47 038 | 211,402 | 240,551 | 0,903 | 0,719 | |
| | 55 035 | 233,750 | 265,980 | 1,007 | 0,791 | |
| | 56 400 | 237,444 | 270,184 | 1,024 | 0,804 | |
| | 57 600 | 240,665 | 273,849 | 1,040 | 0,815 | |
| | 58 670 | 243,517 | 277,094 | 1,054 | 0,824 | |
| 270 | 46 040 | 211,387 | 240,534 | 0,901 | 0,720 | 6,452 |
| | 47 038 | 214,308 | 243,858 | 0,914 | 0,729 | |
| | 55 035 | 236,963 | 269,637 | 1,018 | 0,802 | |
| | 56 400 | 240,708 | 273,898 | 1,036 | 0,814 | |
| | 57 600 | 243,973 | 277,614 | 1,052 | 0,825 | |
| | 58 670 | 246,864 | 280,903 | 1,066 | 0,835 | |



5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА COMSOL MULTIPHYSICS ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ РАЗРАБОТАННОЙ МОДЕЛИ И РАСЧЕТА ЧИСЛЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ХАРАКТЕРИСТИК ИССЛЕДУЕМЫХ ПРОЦЕССОВ

Математическое моделирование процессов селективного каталитического восстановления аммиаком оксидов азота (NO_x) и каталитического разложения закиси азота (N_2O) проводилось в программном комплексе COMSOL Multiphysics.

Использование пакета COMSOL Multiphysics для моделирования комплексной очистки отходящих газов производства неконцентрированной азотной кислоты от оксидов азота позволяет:

- учитывать связанные, или «мультифизические», явления;
- устанавливать зависимости необходимых параметров, например скоростей реакций от значений, получающихся в процессе моделирования (от значений температуры или констант скорости реакции);
- исследовать процессы в твердой и газовой фазе;
- исследовать влияние тепломассообмена между твердой и газовой фазой по всей длине каталитического слоя;
- исследовать влияние температуры, аксиальных эффективных коэффициентов теплопроводности и диффузии и некоторых теплофизических свойств на характеристики процесса.

При моделировании учитываются все вышеперечисленные возможности программы. В результате получены необходимые конверсии по веществам и показан характер изменения температуры в газовой и твердой фазе каждого слоя.

Подробное описание использования пакета COMSOL Multiphysics в качестве программного обеспечения при математическом моделиро-



вании каталитических процессов, протекающих в реакторах с неподвижным слоем катализатора и на пористом зерне катализатора, с инструкциями по построению моделей дано в учебном пособии [47].

Далее рассмотрим процедуру генерирования в COMSOL Multiphysics модели процесса комплексной очистки отходящих газов от оксидов азота в каталитическом реакторе с двумя последовательно расположенными адиабатическими слоями.

5.1. НАЧАЛО СОЗДАНИЯ МОДЕЛИ

1. После запуска пакета COMSOL Multiphysics появляется окно программы, изображенное на рис. 5.1. Во вкладке *Model Wizard* необходимо выбрать размерность модели и нажать на кнопку *Next*.

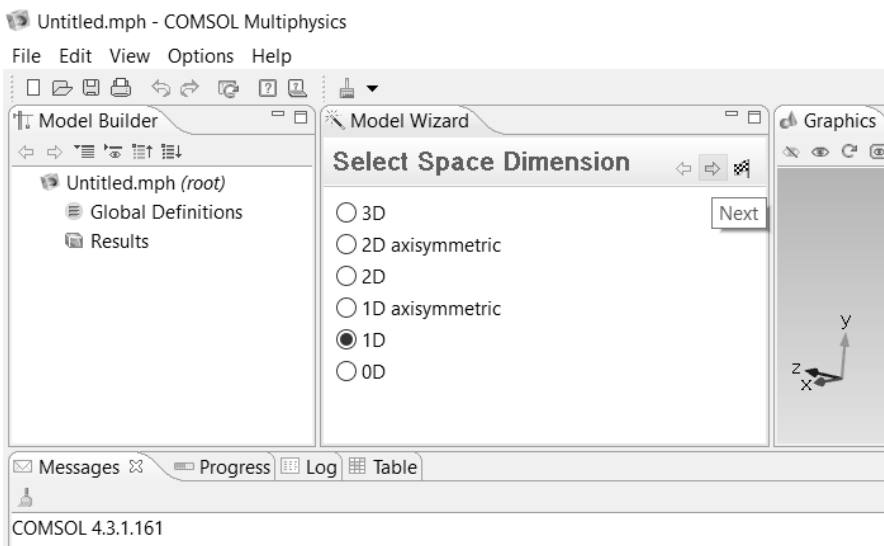


Рис. 5.1. Начало создания одномерной модели

2. Далее добавляется интерфейс *Coefficient Form PDE* (с) (коэффициентная форма ДУ в частных производных) следующим образом: *Mathematics* → *PDE Interfaces* → *Coefficient Form PDE* (с). Выбрав этот пункт в списке, нажимаем кнопку *Add Selected* (рис. 5.2).



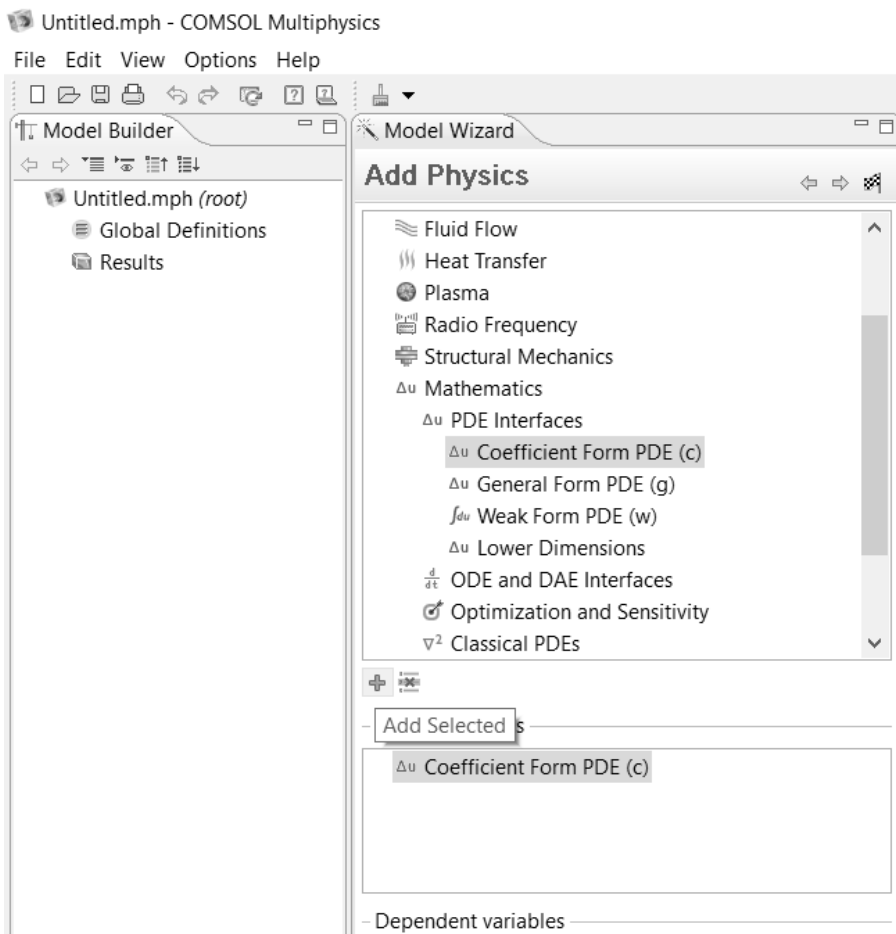


Рис. 5.2. Задание формы уравнений

3. В этой же вкладке в области *Dependent variables*, расположенной ниже, в строке ввода *Field name* записывается переменная u_g . Числу зависимых переменных (*Number of dependent variables*) присваивается значение 3 (соответствует числу концентраций рассматриваемых веществ в газовой фазе), в таблицу *Dependent variables* вводятся названия данных зависимых переменных газовой фазы процесса: u_{g_NOx} , u_{g_NH3} , u_{g_N2O} . Аналогичным образом, начиная с добавления еще



одного интерфейса *Coefficient Form PDE* (с2), задаются три зависимые переменные для твердой фазы процесса: ys_NOx , ys_NH3 , ys_N2O . Заданные переменные показаны на рис. 5.3.

Dependent Variables

Field name: yg

Number of dependent variables: 3

Dependent variables:

- yg_NOx
- yg_NH3
- yg_N2O

Dependent Variables

Field name: ys

Number of dependent variables: 3

Dependent variables:

- ys_NOx
- ys_NH3
- ys_N2O

Рис. 5.3. Вид вкладки *Dependent variables* для первого слоя (концентрации веществ в газе и твердой фазе)

4. Не выходя из вкладки *Model Wizard*, необходимо добавить еще один интерфейс *Coefficient Form PDE* (с), нажав мышкой на соответствующий пункт в списке и затем на кнопку *Add Selected*. Числу зависимых переменных (*Number of dependent variables*) присваивается значение «1», а в таблице *Dependent variables* вводится название данной зависимой переменной – температуры газовой фазы процесса «Tg». Аналогичным образом, начиная с добавления еще одного интерфейса *Coefficient Form PDE* (с4), задается температура твердой фазы процесса «Ts». Заданные переменные показаны на рис. 5.4.



Dependent Variables

Field name:

Number of dependent variables:

Dependent variables:

Dependent Variables

Field name:

Number of dependent variables:

Dependent variables:

Рис. 5.4. Вид вкладки *Dependent variables* для первого слоя (температуры газовой и твердой фаз)

Задание зависимых переменных было выполнено для первого слоя катализатора. Аналогично, начиная с добавления интерфейсов *Coefficient Form PDE* (с5), ..., *Coefficient Form PDE* (с8), выполняется задание зависимых переменных для второго слоя (пункты 2–4). Зависимым переменным для второго слоя необходимо присвоить другие имена, например, для температуры газовой и твердой фазы можно написать Tg2 и Ts2. Для трех концентраций веществ в газовой и твердой фазах – yg2_NOx, yg2_NH3, yg2_N2O и ys2_NOx, ys2_NH3, ys2_N2O соответственно. Вид данных вкладок представлен на рис. 5.5 и 5.6.



Dependent Variables

Field name: yg2

Number of dependent variables: 3

Dependent variables:

yg2_NOx
yg2_NH3
yg2_N2O

Dependent Variables

Field name: ys2

Number of dependent variables: 3

Dependent variables:

ys2_NOx
ys2_NH3
ys2_N2O

Рис. 5.5. Вид вкладки *Dependent variables* для второго слоя (концентрации веществ в газе и твердой фазе)

Dependent Variables

Field name: Tg2

Number of dependent variables: 1

Dependent variables:

Tg2

Dependent Variables

Field name: Ts2

Number of dependent variables: 1

Dependent variables:

Ts2

Рис. 5.6. Вид вкладки *Dependent variables* для второго слоя (температуры газовой и твердой фаз)



5. Затем выбирается тип исследования *Stationary*, после чего нажимается кнопка *Finish* (рис. 5.7). При этом в модель автоматически добавляется одномерная *Model 1 (mod1)* с набором различных «веток»: *Definitions*, *Geometry 1*, *Materials*, восемь *Coefficient Form PDE (c-c8)*, *Mesh 1*, а также *Study 1* с типом исследования *Step 1: Stationary*.

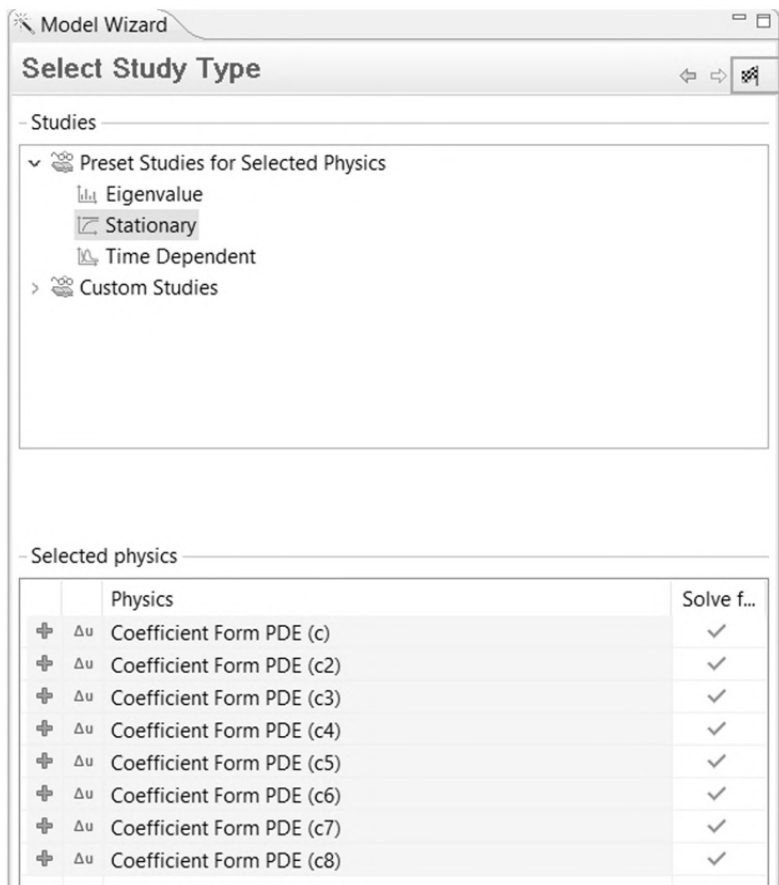


Рис. 5.7. Вид вкладки типа исследования



5.2. ВВОД РАССЧИТАННЫХ ПАРАМЕТРОВ

В первую очередь необходимо ввести все параметры модели, в том числе вычисленные в Mathcad значения теплофизических свойств смеси и коэффициентов теплопереноса, через *Global Definitions* → *Parameters*.

Вводить значения параметров можно в произвольной размерности, но надо иметь в виду, что программа для проведения расчетов автоматически пересчитает их в систему СИ. Если в расчетах необходимо использовать параметр в размерности, отличающейся от системы СИ, то размерность указывать не надо. На рис. 5.8 показан вид данной стадии моделирования.

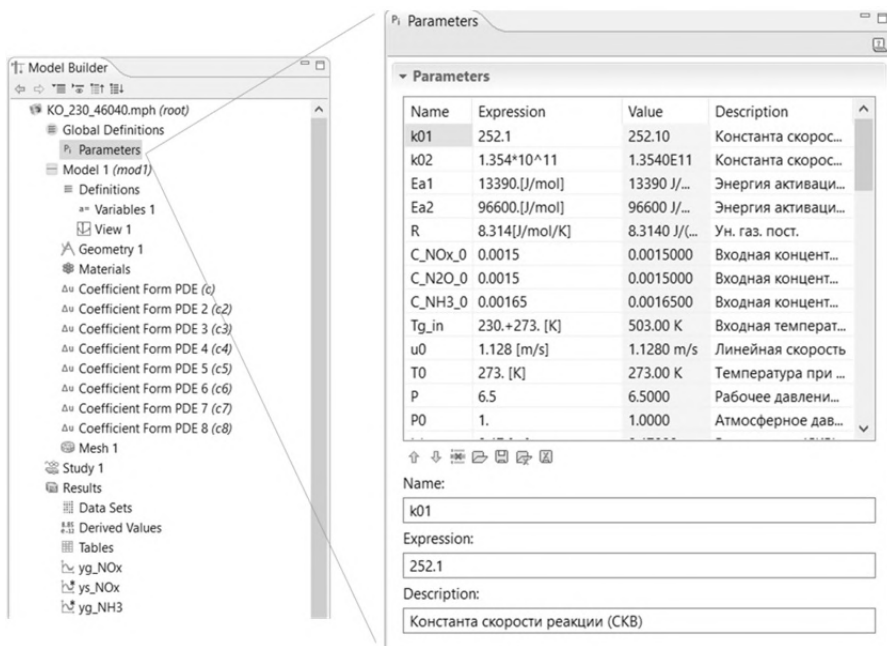


Рис. 5.8. Вид вкладки *Parameters*

Зависимые от температуры параметры рассчитываются во вкладке *Model* → *Definitions* → *Variables* (рис. 5.9).



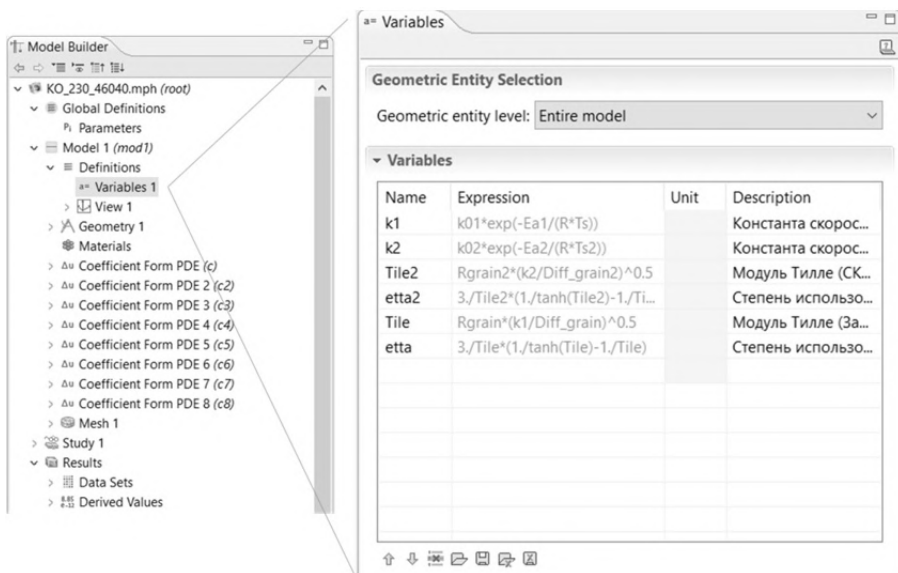


Рис. 5.9. Вид вкладки *Variables*

5.3. ВВОД ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ФОРМ ОБЪЕКТА

1. Для задания геометрии исследуемого объекта рисуется произвольная линия во вкладке *Graphics* с помощью кнопки *Draw Interval*, расположенной в панели инструментов, находящейся под меню (нужная панель инструментов появляется, если во вкладке *Model Builder* выбрана ветка *Geometry 1*). Это можно также сделать, нажав правой кнопкой мышки на ветку *Geometry 1* и затем выбрать в появившемся контекстном меню этой ветки элемент *Interval*. Надо задать два последовательных интервала, где конец первого интервала будет началом второго.

2. Для обозначения размеров, т. е. длины данных интервалов, значение параметра *Left endpoint* задается равным 0, параметра *Right endpoint* – L1 или же *Left endpoint* – L1, а параметра *Right endpoint* – L1+L2 для первого и второго интервала соответственно, где L1, L2 – высота слоя катализатора. Визуальное представление показано на рис. 5.10.



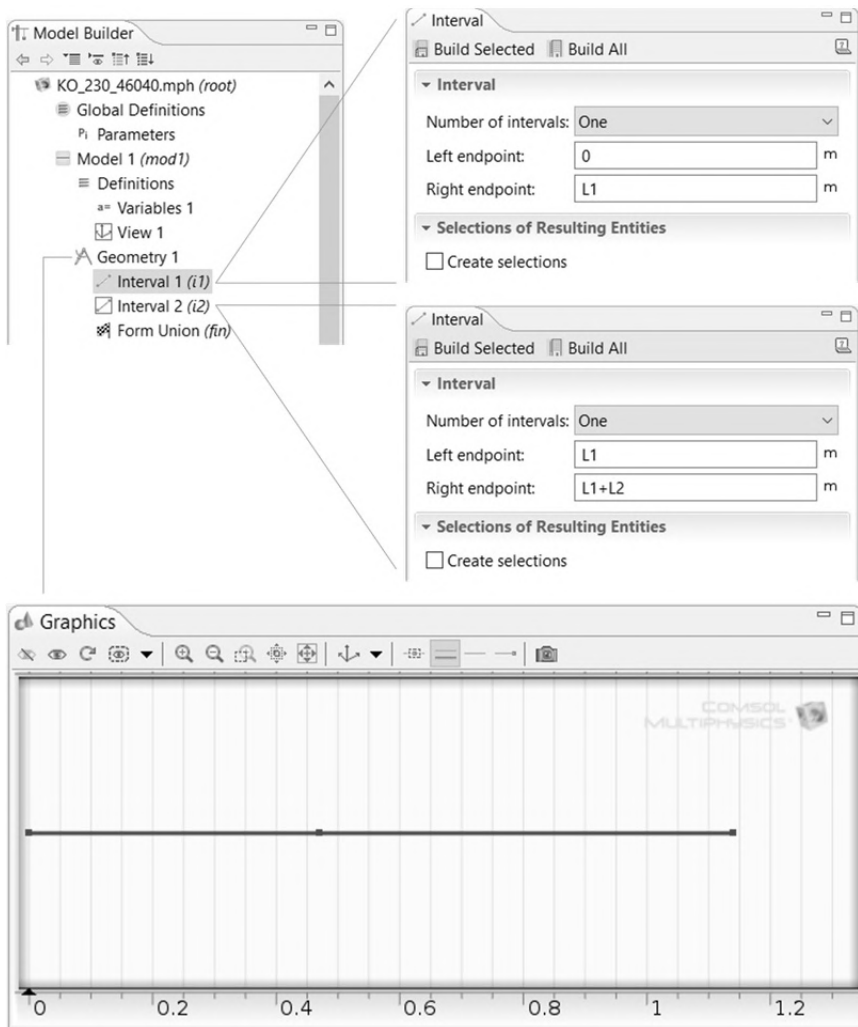


Рис. 5.10. Визуальное представление геометрии одномерной модели для двух слоев катализатора



5.4. ВВОД КОЭФФИЦИЕНТОВ В МАССООБМЕННУЮ ЧАСТЬ МОДЕЛИ

Прежде всего необходимо выбрать интервал, на котором будет задано данное уравнение и коэффициенты этого уравнения. Для этого во вкладках *Coefficient Form PDE* (c–c8) необходимо нажать на нужный интервал(ы), а затем на «+» в окне *Domain Selection* (рис. 5.11). Первый интервал применяется для описания процесса СКВ в первом слое катализатора, второй – для описания процесса разложения закиси азота во втором слое.

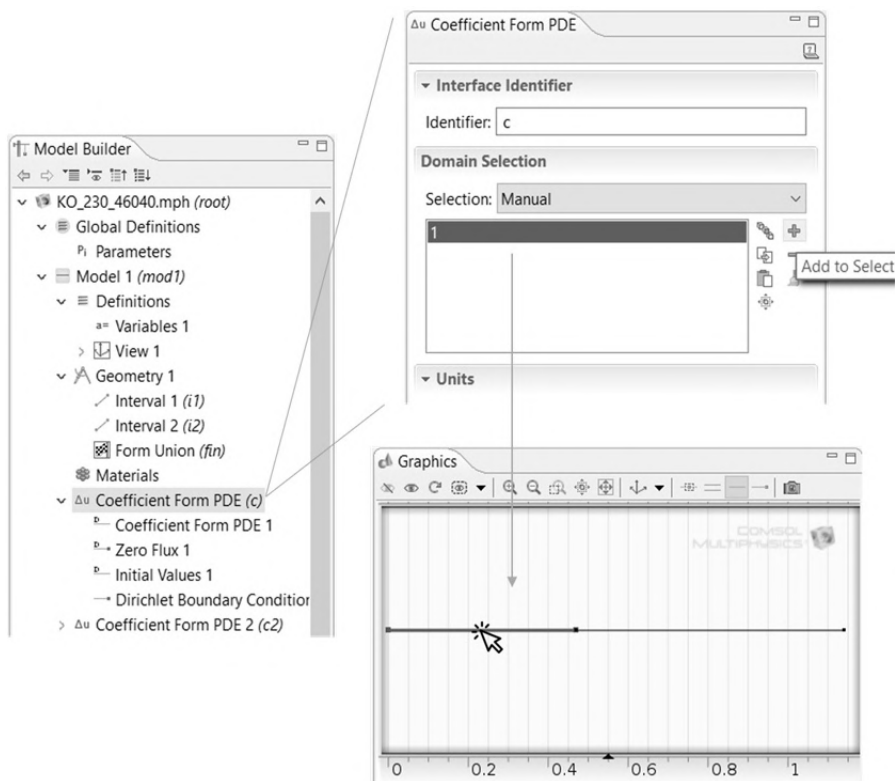


Рис. 5.11. Выбор интервала для расчетов



Для задания уравнения и его коэффициентов заходим в одну из вкладок Модели 1, например во вкладку *Diff Coefficient Form PDE (c) → Coefficient Form PDE 1*. В появившейся вкладке *Equation* представлен общий вид дифференциального уравнения:

$$e_a \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla(-c \nabla u - \alpha u + \gamma) + \beta \nabla u + a u = f, \quad (5.1)$$

где $\nabla = \left[\frac{\partial}{\partial x} \right]$;

e_a – *mass coefficient* (массовый коэффициент), c^2/m^2 ;

d_a – *damping or mass coefficient* (коэффициент затухания), c^2/m^2 ;

c – *diffusion coefficient* (коэффициент диффузии);

α – *conservative flux convection coefficient* (коэффициент сохранения конвективных потоков), m^{-1} ;

γ – *conservative flux source* (коэффициент сохранения источника потока), m^{-1} ;

β – *convection coefficient* (коэффициент конвекции), m^{-1} ;

a – *absorption coefficient* (коэффициент адсорбции), m^{-2} ;

f – *source term* (источник), m^{-2} .

Далее необходимо задать выражения для коэффициентов. Для этого открываем соответствующие группы коэффициентов и вводим для них соотношения.

Уравнения массопереноса в газовой фазе первого слоя

Рассмотрим задание коэффициентов на примере уравнения массопереноса в газовой фазе, выписанных для первого слоя СКВ оксидов азота аммиаком (уравнение (4.17)). Надо иметь в виду, что это уравнение записано для трех веществ (NO , NH_3 , N_2O), в результате чего получается система из трех уравнений.



Diffusion coefficient (c)

Матрица диффузионных коэффициентов выглядит следующим образом:

$$c = \begin{pmatrix} De_1 \cdot T0 \cdot P / (Tg \cdot P0) & 0 & 0 \\ 0 & De_1 \cdot T0 \cdot P / (Tg \cdot P0) & 0 \\ 0 & 0 & De_1 \cdot T0 \cdot P / (Tg \cdot P0) \end{pmatrix}, \quad (5.2)$$

где De_1 – аксиальные коэффициенты диффузии веществ, m^2/c ;
 $T0$ и $P0$ – температура и давление при н. у., 273,15 К и 1 атм;
 T и P – рабочие температура и давление, К и атм.

Convection coefficient (β)

$$\beta = \begin{pmatrix} u0 & 0 & 0 \\ 0 & u0 & 0 \\ 0 & 0 & u0 \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

где $u0$ – линейная скорость потока при н. у., м/с.

Source term (f)

В качестве источника вводится массообменный член уравнения следующим образом:

$$f = \begin{pmatrix} Ssp \cdot betta \cdot T0 \cdot P / (Tg \cdot P0) \cdot (ys_NOx - yg_NOx) \\ Ssp \cdot betta \cdot T0 \cdot P / (Tg \cdot P0) \cdot (ys_NH3 - yg_NH3) \\ Ssp \cdot betta \cdot T0 \cdot P / (Tg \cdot P0) \cdot (ys_N2O - yg_N2O) \end{pmatrix}, \quad (5.4)$$

где Ssp – удельная поверхность зерен в единице объема слоя, m^{-1} ;
 $betta$ – коэффициент массообмена между газовой и твердой фазами, м/с;
 yg_NOx , yg_NH3 , yg_N2O – концентрации веществ в газовой фазе, мол. доля.
 ys_NOx , ys_NH3 , ys_N2O – концентрации веществ в твердой фазе, мол. доля.



Те коэффициенты, которые не представлены в уравнении (4.17), приравниваются нулю. Вид вкладки *Coefficient Form PDE 1* показан на рис. 5.12.

Coefficient Form PDE

$$e_s \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + d_s \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla \mathbf{u} - \alpha \mathbf{u} + \gamma) + \beta \cdot \nabla \mathbf{u} + a \mathbf{u} = f$$

$$\mathbf{u} = [y_{g_{NOx}}, y_{g_{NH3}}, y_{g_{N2O}}]^T$$

$$\nabla = \left[\frac{\partial}{\partial x} \right]$$

▼ Diffusion Coefficient

| | | | | | |
|-------------------|---|---|-------------------|---|-------------------|
| De_I*T0*P/(Tg*P0) | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| c | 0 | 1 | De_I*T0*P/(Tg*P0) | 1 | 0 |
| | 0 | 1 | 0 | 1 | De_I*T0*P/(Tg*P0) |

► Absorption Coefficient

▼ Source Term

| | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Ssp*beta*T0*P/(Tg*P0)*(ys_NOx-yg_NOx) | 1/m ² |
| f | Ssp*beta*T0*P/(Tg*P0)*(ys_NH3-yg_NH3) |
| | Ssp*beta*T0*P/(Tg*P0)*(ys_N2O-yg_N2O) |

► Mass Coefficient

► Damping or Mass Coefficient

► Conservative Flux Convection Coefficient

▼ Convection Coefficient

| | | | | | |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| u0 | 1/m | 0 | 1/m | 0 | 1/m |
| β | 0 | 1/m | u0 | 1/m | 0 |
| | 0 | 1/m | 0 | 1/m | u0 |

► Conservative Flux Source

Рис. 5.12. Вид вкладки *Coefficient Form PDE 1* для массообмена в первом слое для газовой фазы



Далее в этой же вкладке *Δu Coefficient Form PDE (c)* задаются граничные условия *Dirichlet Boundary Condition*. Для этого надо перейти в соответствующую вкладку следующим образом: *Coefficient Form PDE (c)* → *Dirichlet Boundary Condition*. Затем необходимо выбрать точку в окне *Graphics*, на которой будут задаваться граничные условия, и нажать «+» в окне *Boundary selection*. Для первой стадии очистки необходимо отметить крайнюю левую точку (рис. 5.13). В качестве граничных условий задаются входные концентрации исходных веществ.

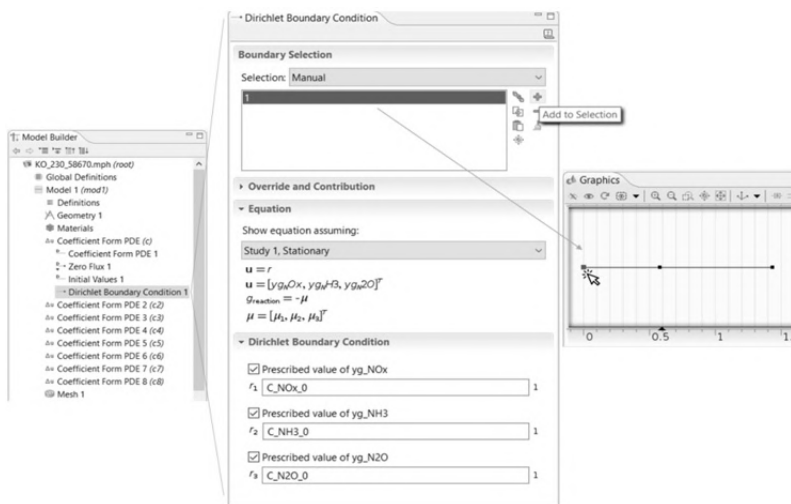


Рис. 5.13. Задание граничных условий первого слоя (*Dirichlet Boundary Condition*)

Далее задаются начальные условия *Initial Values*, в качестве которых также можно взять входные концентрации исходных веществ. Вкладка *Initial Values* изначально находится в *Coefficient Form PDE (c)*, необходимо только отметить интервал, на котором эти начальные условия будут заданы. В нашем случае это первый интервал.

Уравнения массопереноса в твердой фазе первого слоя

Аналогичным образом вводятся коэффициенты для задания уравнений по веществам в твердой фазе (уравнение (4.18) для первого слоя). Заходим во вкладку Модели 1: *Δu Coefficient Form PDE (c2)* → *Coefficient Form PDE 1*.



Source term (f)

$$f = \begin{pmatrix} -Ssp \cdot \beta \cdot T0 \cdot P / (Tg \cdot P0) \cdot (ys_NOx - yg_NOx) - k1 \cdot ys_NOx \\ -Ssp \cdot \beta \cdot T0 \cdot P / (Tg \cdot P0) \cdot (ys_NH3 - yg_NH3) - k1 \cdot ys_NOx \\ -Ssp \cdot \beta \cdot T0 \cdot P / (Tg \cdot P0) \cdot (ys_N2O - yg_N2O) \end{pmatrix}, \quad (5.5)$$

где $k1$ – константа скорости реакции, c^{-1} .

Остальные коэффициенты приравняются нулю.

Вид вкладки *Δu Coefficient Form PDE2 (c2) → Coefficient Form PDE 1* изображен на рис. 5.14.

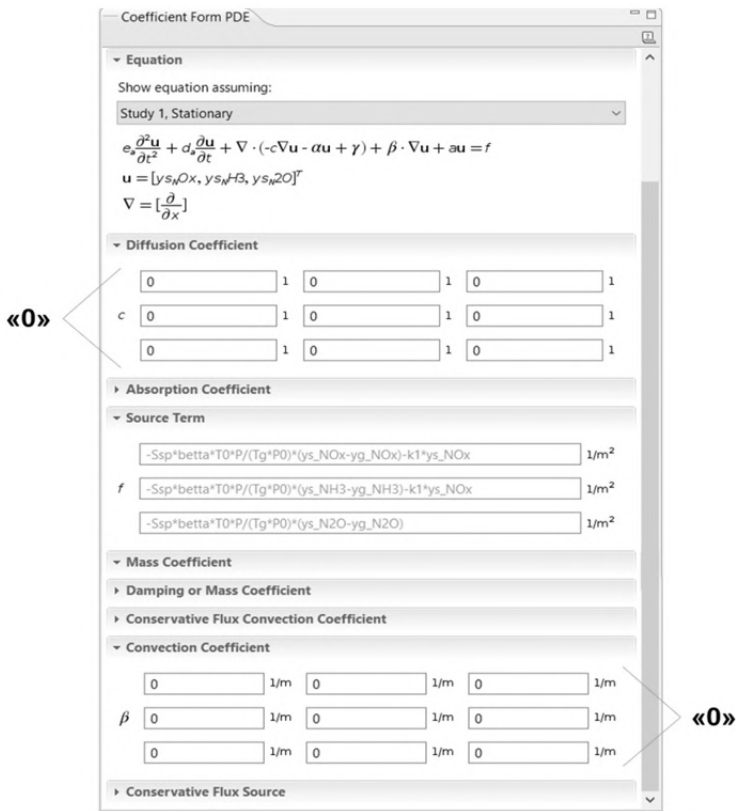


Рис. 5.14. Вид вкладки *Coefficient Form PDE 1* для массообмена в первом слое для твердой фазы



Для твердой фазы граничные условия задавать не надо. В качестве начальных условий также можно взять входные концентрации исходных веществ, отметив первый интервал.

Уравнения массопереноса в газовой и твердой фазе второго слоя

Для второго интервала, т. е. для описания процесса разложения закиси во втором слое коэффициенты уравнений, граничные и начальные условия задаются аналогичным образом. Необходимо только отметить в нужных местах второй интервал. Для задания граничного условия *Dirichlet Boundary Condition* необходимо отметить точку, соединяющую два отрезка и задать в качестве входных значений в этом слое значения концентраций на выходе из первого слоя.

Отличия будут заключаться только в выражениях источника для твердой фазы и в обозначениях переменных, в этом случае *Source term* будет выглядеть следующим образом:

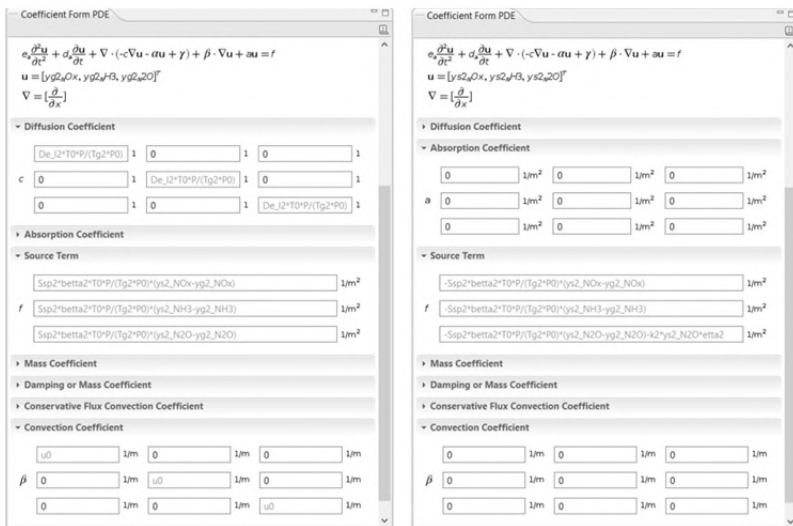
$$f = \left(\begin{array}{l} -Ssp2 \cdot beta2 \cdot T0 \cdot P / (Tg2 \cdot P0) \cdot (ys2_NOx - yg2_NOx) \\ -Ssp2 \cdot beta2 \cdot T0 \cdot P / (Tg2 \cdot P0) \cdot (ys2_NH3 - yg2_NH3) \\ -Ssp2 \cdot beta2 \cdot T0 \cdot P / (Tg2 \cdot P0) \cdot (ys2_N2O - yg2_N2O) - k2 \cdot ys2_N2O \cdot etta2 \end{array} \right), \quad (5.6)$$

где $etta2$ – степень использования катализатора $Cs/NiCoO_x$. $Etta2$ рассчитывается во вкладке *Variables* в зависимости от температуры твердой фазы, которая меняется по высоте слоя.

Вкладки для газовой и твердой фазы второго слоя *Δu Coefficient Form PDE5 (c5) \rightarrow Coefficient Form PDE 1, Δu Coefficient Form PDE6 (c6) \rightarrow Coefficient Form PDE 1* и граничные условия *Dirichlet Boundary Condition* показаны на рис. 5.15 и 5.16.

Таким образом, массообменная часть модели будет содержать две связанные системы уравнений для описания процессов в первом слое и две связанные системы уравнений для описания процессов во втором слое.





a

б

Рис. 5.15. Вид вкладки *Coefficient Form PDE 1* для массообмена во втором слое:

a – для газовой фазы; *б* – для твердой фазы

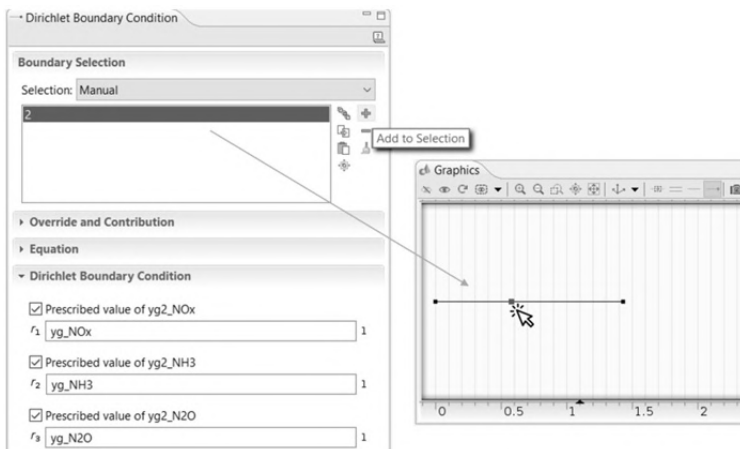


Рис. 5.16. Задание граничных условий второго слоя (*Dirichlet Boundary Condition*)



5.5. ВВОД КОЭФФИЦИЕНТОВ В ТЕПЛООБМЕННУЮ ЧАСТЬ МОДЕЛИ

Задание коэффициентов уравнения теплопереноса в газовой и твердой фазе граничных и начальных условий для первого и второго слоя задаются аналогично уравнениям массопереноса.

Так же, как и в разд. 5.4, все действия выполняются в соответствующих вкладках *Δu Coefficient Form PDE (c)*. Общий вид дифференциальных уравнений для газовой (5.7) и твердой (5.8) фазы:

$$e_a \frac{\partial^2 T_g}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial T_g}{\partial t} + \nabla(-c \nabla T_g - \alpha T_g + \gamma) + \beta \nabla T_g + a T_g = f, \quad (5.7)$$

$$e_a \frac{\partial^2 T_s}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial T_s}{\partial t} + \nabla(-c \nabla T_s - \alpha T_s + \gamma) + \beta \nabla T_s + a T_s = f, \quad (5.8)$$

где T_g – температура газовой фазы, К;

T_s – температура твердой фазы, К.

Уравнение теплопереноса в газовой и твердой фазе первого слоя

Source term (f)

Для газовой и твердой фазы для первого слоя f выглядит следующим образом:

$$f = S_{sp} \cdot \alpha \cdot (T_s - T_g), \quad (5.9)$$

$$f = -S_{sp} \cdot \alpha \cdot (T_s - T_g) + (-\Delta H) \cdot k_1 \cdot P_0 / (R_1 \cdot T_0) \cdot y_{s_NOx}, \quad (5.10)$$

где α – коэффициент теплообмена между газовой и твердой фазой,

Вт/(м² · К);

ΔH – энтальпия реакции СКВ, Дж/моль;

Diffusion coefficient (c)

Вводится только для твердой фазы и равен:

$$c = \lambda_{mda_s}, \quad (5.11)$$

где λ_{mda_s} – эффективный коэффициент аксиальной теплопроводности, Вт/(м · К).

Для газовой фазы $c=0$.



Convection coefficient (β)

Данный коэффициент вводится только для газовой фазы и равен

$$\beta = \text{Cp1} \cdot u_0 / V_{m0}, \quad (5.12)$$

где Cp1 – удельная теплоемкость смеси, Дж/(моль · К);

V_{m0} – объем одного моля газа, равный $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Для твердой фазы $\beta = 0$.

Остальные коэффициенты в обеих фазах равны нулю.

Вид вкладок *Lu Coefficient Form PDE3 (c3) → Coefficient Form PDE*
Iu Lu Coefficient Form PDE4 (c4) → Coefficient Form PDE 1 изображен на рис. 5.17.

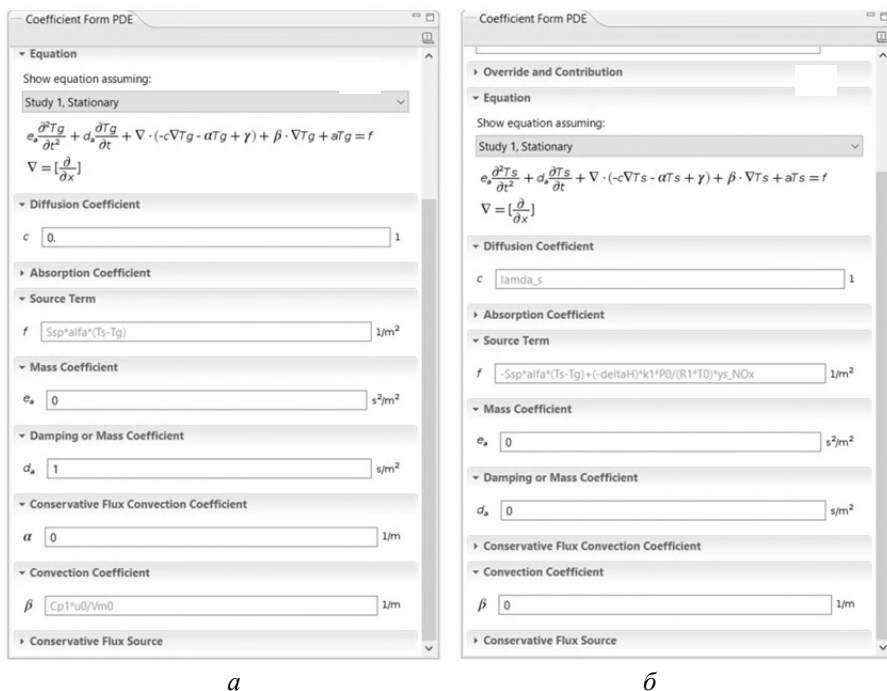


Рис. 5.17. Вид вкладки *Coefficient Form PDE 1* для теплопереноса в первом слое:

a – для газовой фазы; *б* – для твердой фазы



Для газовой фазы задается граничное условие *Dirichlet Boundary Condition*. В качестве граничного условия задается входная температура. Для газовой и твердой фазы задаются начальные условия, в качестве которых также можно взять значение входной температуры.

Уравнение теплопереноса в газовой и твердой фазе второго слоя

Для второго интервала коэффициенты уравнений, граничные и начальные условия задаются аналогичным образом. Отличия будут заключаться только в выражении источника для твердой фазы и в обозначениях переменных:

$$f = -\text{Ssp2} \cdot \text{alfa2} \cdot (\text{Ts2} - \text{Tg2}) + (-\text{deltaH2}) \cdot k2 \cdot P0 / (R1 \cdot T0) \cdot \text{ys2_N2O} \cdot \text{etta2}. \quad (5.13)$$

Вид вкладок *Δu Coefficient Form PDE7 (c7) → Coefficient Form PDE 1u Δu Coefficient Form PDE8 (c8) → Coefficient Form PDE 1* приведен на рис. 5.18.

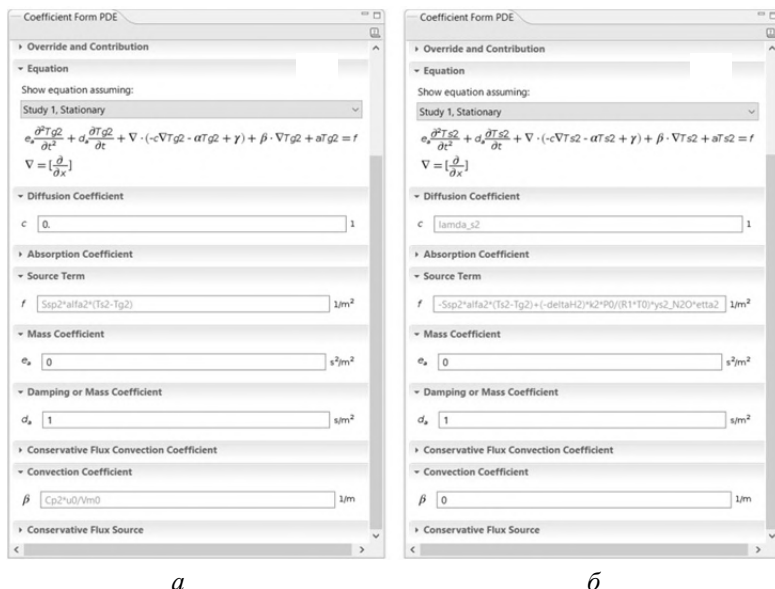


Рис. 5.18. Вид вкладки *Coefficient Form PDE 1* для теплопереноса во втором слое:

a – для газовой фазы; *б* – для твердой фазы



Таким образом, в теплообменную часть модели вводятся 4 уравнения Δu Coefficient Form PDE (c): 2 – для газовой фазы в каждом слое, 2 – для твердой фазы в каждом слое.

Важно помнить, что обозначения переменных (концентраций и температур) должны различаться для первого слоя СКВ и для второго слоя разложения N_2O .

5.6. ЗАДАНИЕ РАСЧЕТНОЙ СЕТКИ

Перед запуском расчета необходимо произвести настройку расчетной сетки *Mesh* в зависимости от количества заданных в расчетной области точек или величины шага (элемента) сетки, результаты вычислений могут отличаться. Шаг сетки необходимо уменьшать до тех пор, пока результаты расчетов не перестанут зависеть от его величины. Настройка размера шага осуществляется следующим образом: *Mesh* → *Element size*. Данная вкладка представлена на рис. 5.19. Выбран тип сетки, который контролируется пользователем *User-controlled mesh*, и минимальный размер шага *Extremely fine*.

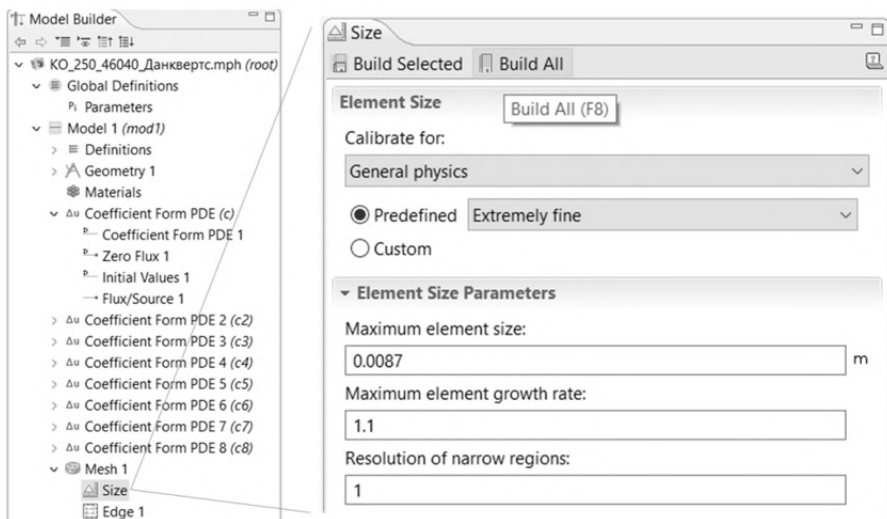


Рис. 5.19. Вид вкладки *Mesh*



5.6.1. ЗАПУСК РАСЧЕТА

Для запуска расчета необходимо перейти во вкладку *Study* и нажать на кнопку *Compute*. После этого начнется расчет уравнений модели. Длительность расчета зависит от мощности компьютера и величины шага сетки. Процедура запуска расчета представлена на рис. 5.20.

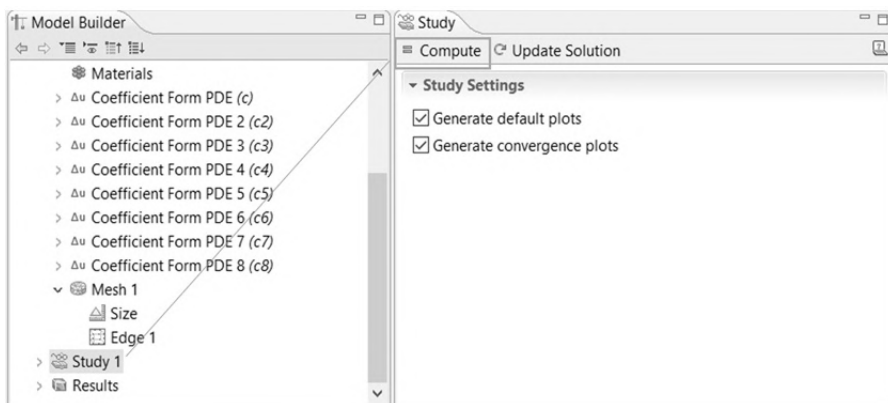


Рис. 5.20. Вид вкладки *Compute*

5.6.2. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

Построение графиков

Для построения графиков по результатам расчетов (рис. 5.21) необходимо правой кнопкой мыши нажать на *Results* и там выбрать *1D Plot Group*. Далее, нажав на появившуюся вкладку правой кнопкой мыши, выбрать *Line Graph*. Во вкладке *Line Graph* в группе параметров *Selection* в списке *Selection:* вместо *Manual* выбираем *All domains*, в группе *y-Axis Data* параметр *Expression:* устанавливаем равным, например, *ug_NOx* (рис. 5.22). Можно также воспользоваться кнопкой *Replace Expression* и в появившемся контекстном меню из всевозможных предлагаемых величин выбрать нужную величину. Из предложенных областей можно убрать ту область, в которой данная переменная определена. Затем нажать *Plot*.



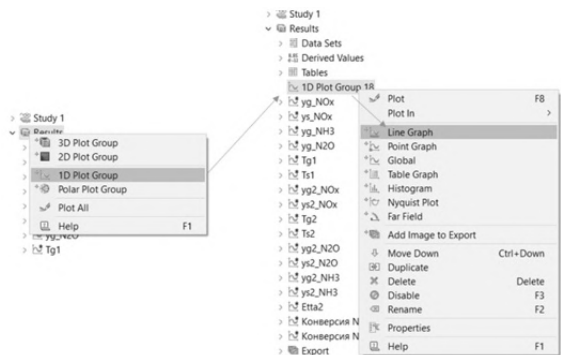


Рис. 5.21. Построение графиков

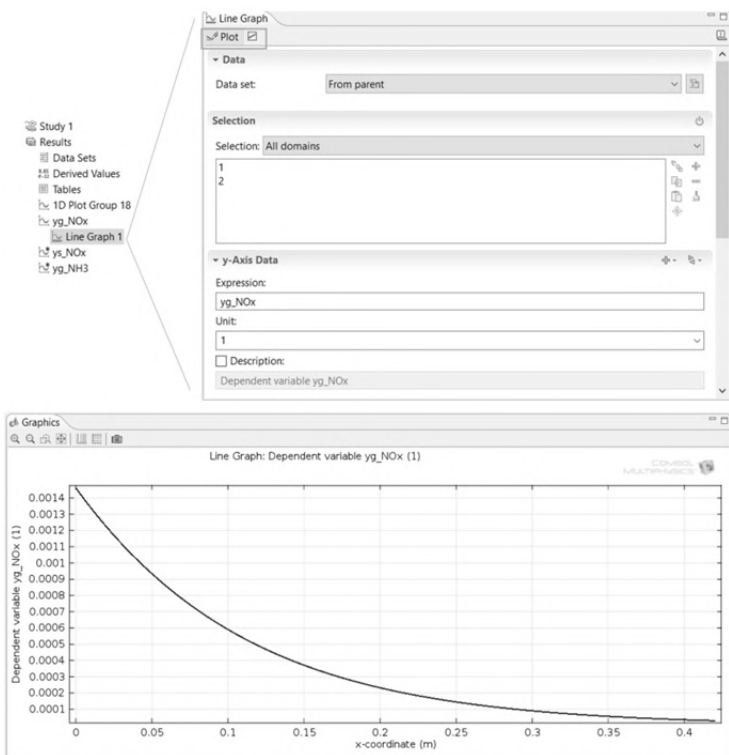


Рис. 5.22. Вид вкладки Line Graph



Вычисления, основанные на результатах расчета

После выполнения расчета в пакете COMSOL Multiphysics возможно проводить различные вычисления с использованием данных решения. Например, можно рассчитать степень превращения реагента (рис. 5.23). Для этого в ветке *Derived values*, которая находится во вкладке *Results*, необходимо добавить элемент *Point Evaluation*, нажав правой кнопкой на *Derived values*. В появившейся группе параметров выбираем раздел *Data*, в котором выбираем *Solution 1*. В разделе *Selection* выбираем *Manual*, затем на *Graphics* отмечаем точку, в которой необходимо выполнить дополнительные вычисления. Далее переходим в раздел *Expression*, в котором вводим необходимую формулу в обозначениях пакета COMSOL, например « $((C_NOx_0 - y_g_NOx)/C_NOx_0) * 100$ », и нажимаем кнопку *Evaluate*. В особом окне появляется результат вычислений.

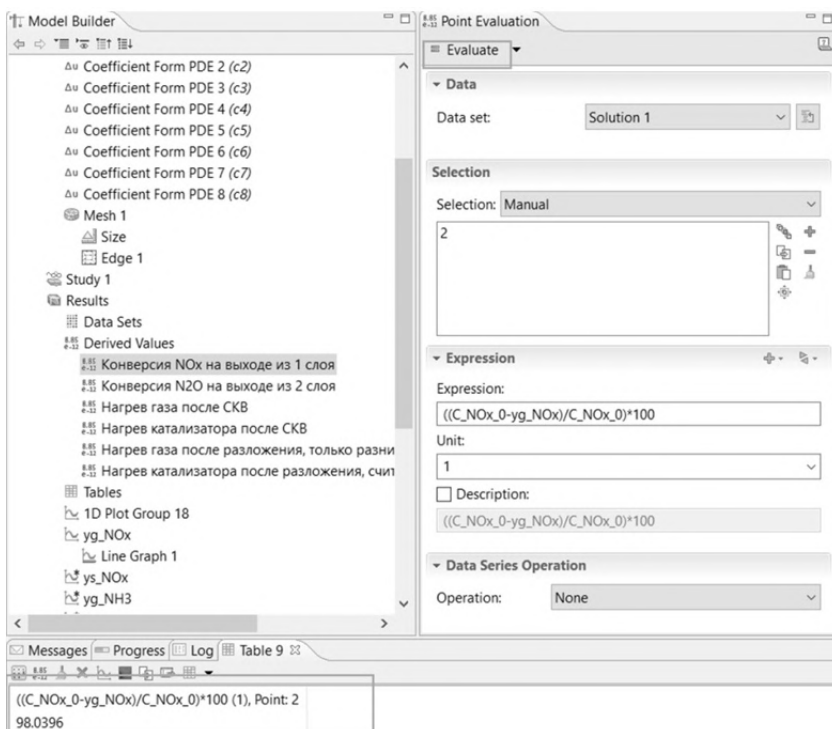


Рис. 5.23. Вид вкладки *Derived Values*



5.6.3. ЭКСПОРТ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

Для того чтобы продолжить работу с результатами вне пакета COMSOL, их можно экспортировать. Для этого необходимо нажать правой кнопкой мыши на ветку *Export* и выбрать вкладку *Data* (рис. 5.24). В появившейся группе параметров *Expression* необходимо ввести или выбрать переменную, значения которой будем экспортировать. Далее в группе параметров *Output* вводим имя файла в строке *Filename*, в *Points to evaluate in* выбираем *Take from data set*, а в *Data format* выбираем *Spreadsheet*, для того чтобы данные вывелись в виде таблицы. После нажатия кнопки *Export* в указанном расположении будет создан текстовый файл (.txt) с необходимыми данными, который удобно экспортировать в Excel, если это необходимо.

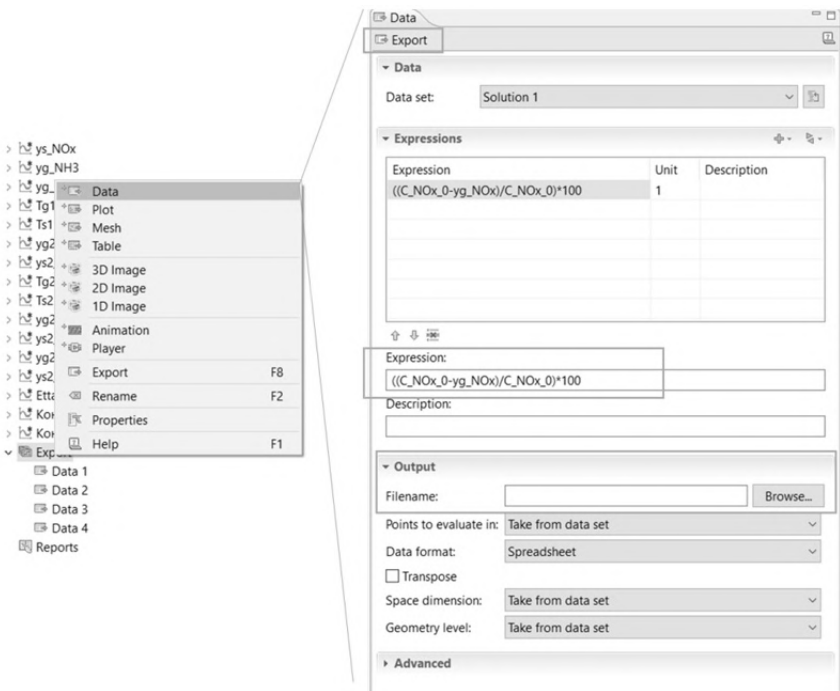


Рис. 5.24. Экспорт результатов



6. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

При математическом моделировании процесса комплексной очистки варьировали значения входной температуры от 230 до 270 °С, а также линейной скорости потока от 1,128 до 1,437 м/с, которая соответствует расходам газового потока 46 040...58 670 м³/ч.

Результаты исследования влияния расхода газа и температуры в указанных диапазонах на показатели процесса, в частности на степени превращения NO_x и N₂O и на температурные профили, представлены графически на рис. 6.1–6.6, а также в табл. 6.1–6.3. Определялись высота первого слоя катализатора, обеспечивающая требуемую конверсию NO_x (≥98 %), и высота второго слоя катализатора, обеспечивающая требуемую степень разложения N₂O (≥98 %).

Реакции СКВ NO_x и разложения N₂O экзотермические, по этой причине происходит повышение температуры по высоте каждого слоя. Адиабатический разогрев на стадии СКВ при заданных величинах начальной концентрации и конверсии NO_x составляет примерно 20,5 °С; адиабатический разогрев на стадии разложения закиси азота составляет примерно 4,1 °С.

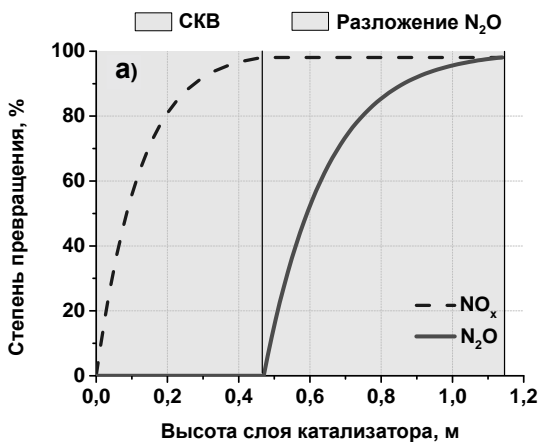
6.1. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ПРИ МИНИМАЛЬНОМ РАСХОДЕ ГАЗОВОГО ПОТОКА

Вначале определяли оптимальные загрузки катализаторов при расходе газового потока $Q = 46040 \text{ м}^3/\text{ч}$.

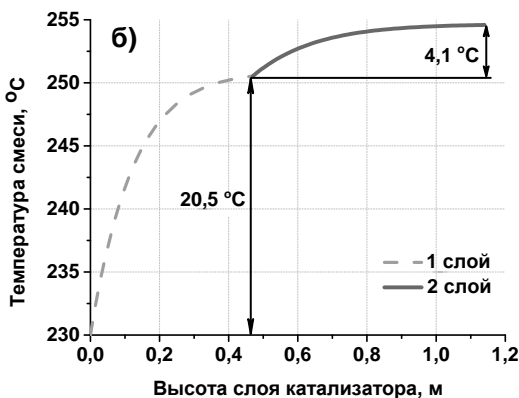
На рис. 6.1 представлены профили степени превращения и температуры по высоте слоев при температуре входа 230 °С и температуре на выходе из реактора 254,6 °С. В этих условиях высота первого слоя со-



ставила 0,47 м, а высота второго слоя 0,67 м (табл. 6.1). Высоты обоих слоев находятся почти на границе допустимых значений (см. раздел 4.1).



а



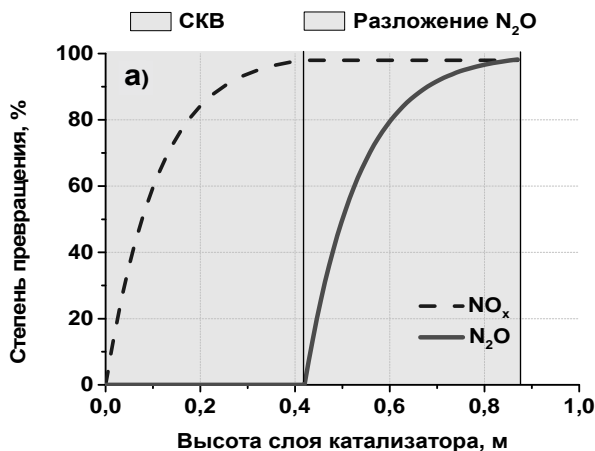
б

Рис. 6.1. Профили степени превращения (а) и температуры (б) по высоте слоев при 230 °C и $Q = 46040 \text{ м}^3/\text{ч}$

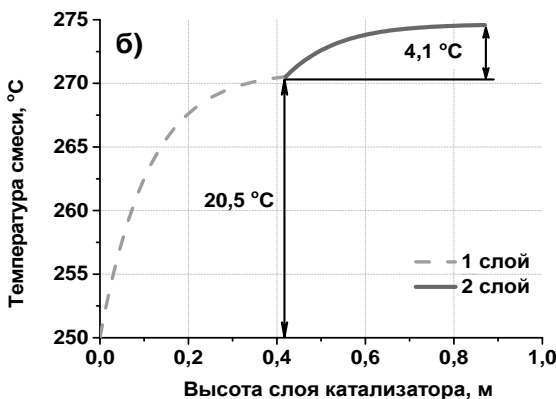
На рис. 6.2 представлены профили степени превращения и температуры по высоте слоев при более высокой температуре входа 250 °C и



температуре на выходе из реактора 274,6 °С. Расчетные высоты слоев составляют 0,42 м для СКВ и 0,45 м для разложения N₂O (табл. 6.2). При такой температуре создаются более благоприятные условия для процесса комплексной очистки.



а



б

Рис. 6.2. Профили степени превращения (а) и температуры (б) по высоте слоев при 250 °С и $Q = 46040 \text{ м}^3/\text{ч}$



На рис. 6.3 показаны профили степени превращения и температуры по высоте слоев при наиболее высокой температуре входа $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ и температуре на выходе из реактора $294,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Расчетная высота слоя катализатора СКВ составляет $0,39\text{ м}$, а катализатора разложения N_2O – $0,31\text{ м}$ (табл. 6.3).

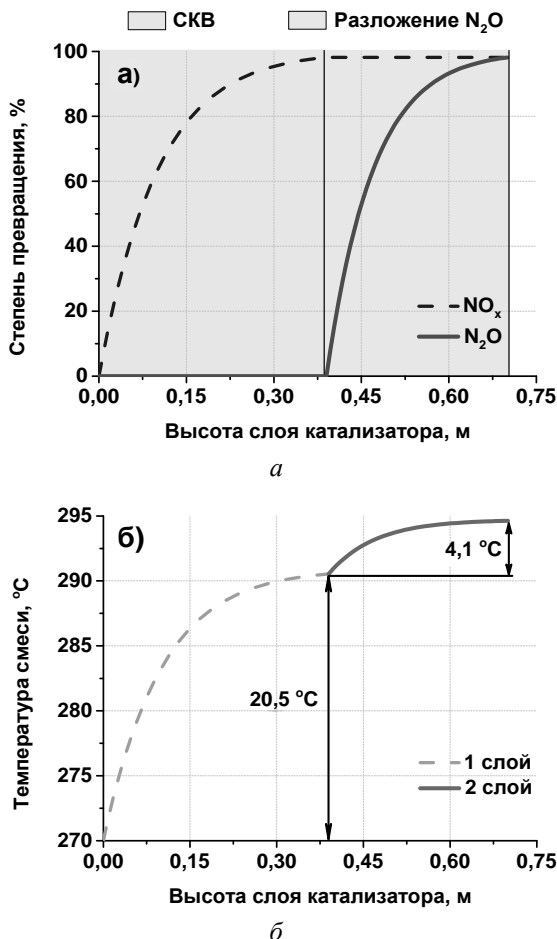


Рис. 6.3. Профили степени превращения (а) и температуры (б) по высоте слоев при $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $Q = 46\ 040\text{ м}^3/\text{ч}$



Снижение высоты слоев происходит в результате роста входной температуры, однако при этом существенно растет температура в слое катализатора СКВ, и уже на высоте 0,1 м температура превышает 280 °С. Таким образом, для очистки газовой смеси при расходе $Q = 46\,040\text{ м}^3/\text{ч}$ может быть рекомендована температура входа 250 °С.

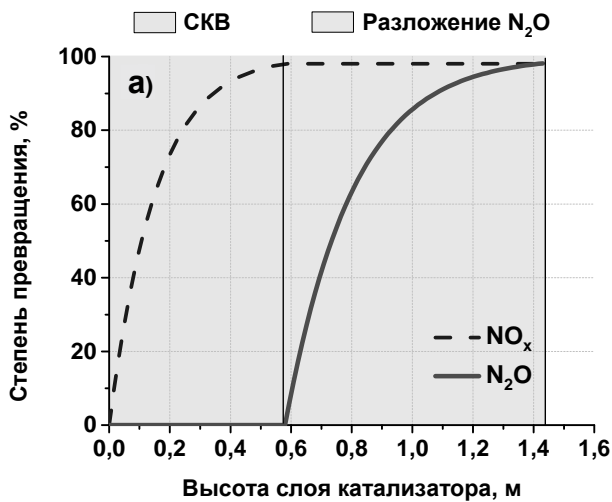
6.2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ПРИ МАКСИМАЛЬНОМ РАСХОДЕ ГАЗОВОГО ПОТОКА

Оптимальные загрузки катализаторов также определяли при более высоком расходе газового потока $Q = 58\,670\text{ м}^3/\text{ч}$. При увеличении скорости газа необходимо пропорционально увеличить высоту слоя, для того чтобы сохранить прежнее время контакта, необходимое для достижения заданной конверсии реагентов. Это показано на рис. 6.4–6.6, где представлены результаты расчета степени превращения и температуры по высоте слоев при значениях входной температуры 230, 250 и 270 °С.

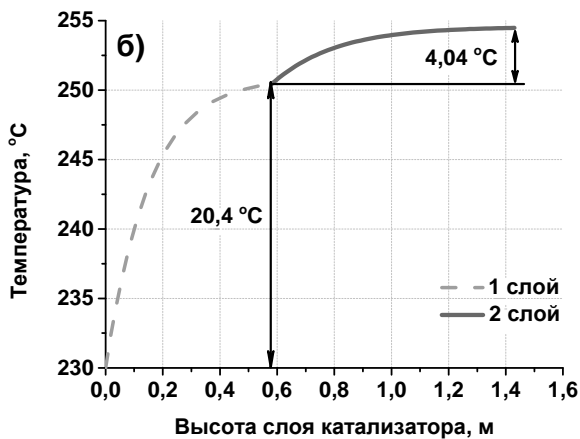
Профили степеней превращения NO_x и N_2O и температуры процесса при 230 °С показаны на рис. 6.4. Видно, что с увеличением расхода заметно увеличиваются и требуемые высоты слоев обоих катализаторов вследствие уменьшения времени контакта реакционной смеси с катализатором. Расчетные высоты первого и второго слоя, равные 0,58 м и 0,85 м соответственно, существенно выше предельных значений (табл. 6.1).

На рис. 6.5, 6.6 представлены профили степеней превращения NO_x и N_2O при 250 и 270 °С. Несмотря на то что в данном случае расход существенно больше, чем $46\,040\text{ м}^3/\text{ч}$, сохраняется тенденция для высоты слоев при 250 °С – они находятся в пределах 0,53...0,56 м, что удовлетворяет ограничениям на высоту слоев. При расходе $58\,670\text{ м}^3/\text{ч}$ и температуре входа 270 °С температура на выходе из первого слоя значительно превышает допустимый предел (табл. 6.2 и 6.3), поэтому для реализации процесса может быть рекомендована температура не более 250 °С.





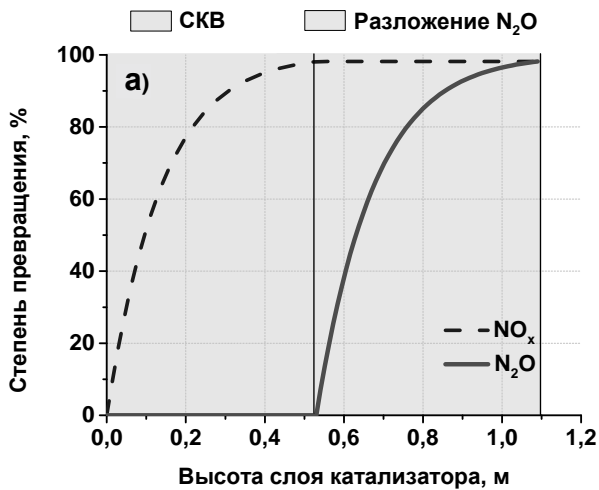
a



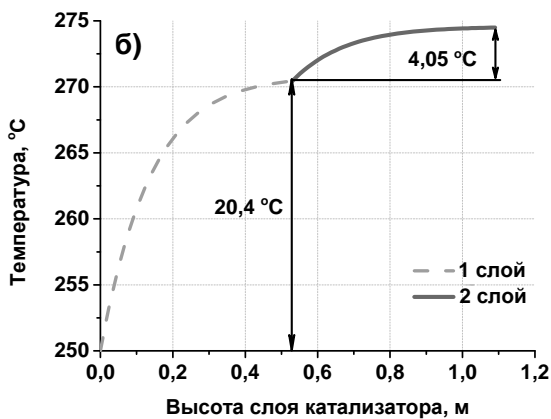
б

Рис. 6.4. Профили степени превращения (а) и температуры (б) по высоте слоев при 230 °С и $Q = 58\,670\text{ м}^3/\text{ч}$





a



б

Рис. 6.5. Профили степени превращения (а) и температуры (б) по высоте слоев при 250 °С и $Q = 58\,670\text{ м}^3/\text{ч}$



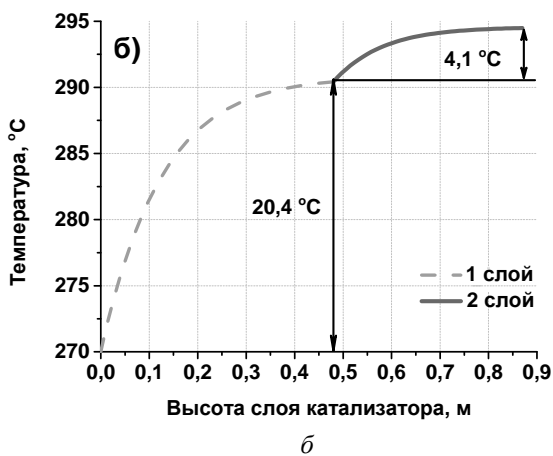
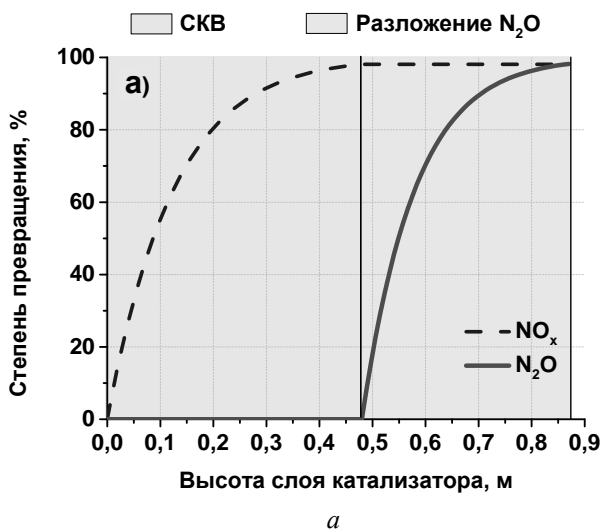


Рис. 6.6. Профили степени превращения (а) и температуры (б) по высоте слоев при 270 °C и $Q = 58\,670\text{ м}^3/\text{ч}$



Расчет гидравлического сопротивления и загрузки катализатора

При промышленном применении катализатора важно знать массу его загрузки в реактор, которая рассчитывается по следующей формуле:

$$G = V\gamma, \quad (6.1)$$

где V – объем слоя катализатора, м³;

γ – насыпная плотность катализатора, кг/м³.

Основную часть энергетических затрат на каталитическую очистку составляют затраты на прокачку газового потока через слой катализатора с помощью газодувок, вентиляторов, компрессоров. Для правильного выбора газодутьевого оборудования необходимо знать гидравлическое сопротивление слоя, эта величина рассчитывается по формуле Эргана [46]:

$$\Delta P = H \left[150 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\mu u}{d_{\text{пр}}^2} + 1,75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho u^2}{d_{\text{пр}}} \right], \quad (6.2)$$

где H – высота слоя катализатора, м;

ε – порозность слоя.

Расчет гидравлического сопротивления производился для условий проведения процесса при атмосферном давлении. Расчетные параметры процесса для всех расходов и температур суммированы в табл. 6.1–6.3. Отметим, что для достижения конверсии NO_x и N_2O не менее 98 % с увеличением расхода необходимо увеличить высоту слоев. Вследствие этого увеличиваются масса загрузки и гидравлическое сопротивление, их максимальные величины будут при 230 °С, а минимальные – при 270 °С.

При температуре процесса **230 °С** и расходе более 55 035 м³/ч высота первого и второго слоя катализатора становится слишком большой и не удовлетворяет ограничению на максимально возможную высоту слоев (0,5 м для СКВ, 0,7 м для разложения N_2O). С учетом ограничений по высоте слоев, а также по температуре можно заключить, что очистка от NO_x и N_2O при 230 °С возможна только при расходах



Таблица 6.1

Рассчитанные параметры процесса при 230 °С

| $T, ^\circ\text{C}$ | Стадия | $Q,$ $\text{м}^3/\text{ч}$ н. у. | $U_0,$ м/с н. у. | $H, \text{м}$ | $X^*, \%$ | $\Delta T_g,$ $^\circ\text{C}$ | $\sum \Delta T_g,$ $^\circ\text{C}$ | $\Delta T_s,$ $^\circ\text{C}$ | $\sum \Delta T_s,$ $^\circ\text{C}$ | $\Delta P^{**},$ Па | $\sum \Delta P^{**},$ Па | $G, \text{кг}$ | $\sum G, \text{кг}$ |
|---------------------|--------------------|--|---------------------------------|---------------|-----------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--|------------------------|-----------------------------|----------------|---------------------|
| 230 | СКВ | 46 040 | 1,128 | 0,47 | 98,094 | 20,539 | 24,594 | 20,571 | 24,597 | 3224 | 10 216 | 4797,2 | 11 635,8 |
| | DeN ₂ O | | | 0,67 | 98,096 | 4,055 | | 4,026 | | 6992 | | 6838,6 | |
| | СКВ | 47 038 | 1,152 | 0,48 | 98,111 | 20,533 | 24,586 | 20,565 | 24,589 | 3424 | 10 796 | 4899,3 | 11 840,0 |
| | DeN ₂ O | | | 0,68 | 98,056 | 4,053 | | 4,024 | | 7372 | | 6940,7 | |
| | СКВ | 55 035 | 1,348 | 0,55 | 98,074 | 20,463 | 24,509 | 20,493 | 24,512 | 5263 | 16 664 | 5613,8 | 13 674,3 |
| | DeN ₂ O | | | 0,79 | 98,053 | 4,046 | | 4,019 | | 11 401 | | 8063,5 | |
| | СКВ | 56 400 | 1,381 | 0,56 | 98,045 | 20,449 | 24,495 | 20,479 | 24,497 | 5607 | 17 826 | 5715,9 | 13 983,5 |
| | DeN ₂ O | | | 0,81 | 98,065 | 4,046 | | 4,018 | | 12 219 | | 8267,6 | |
| | СКВ | 57 600 | 1,411 | 0,57 | 98,031 | 20,438 | 24,484 | 20,468 | 24,487 | 5948 | 18 706 | 5817,9 | 14 289,6 |
| | DeN ₂ O | | | 0,83 | 98,094 | 4,046 | | 4,019 | | 13 025 | | 8471,7 | |
| | СКВ | 58 670 | 1,437 | 0,58 | 98,037 | 20,433 | 24,480 | 20,462 | 24,483 | 6258 | 20 053 | 5920,0 | 14 595,9 |
| | DeN ₂ O | | | 0,85 | 98,143 | 4,047 | | 4,021 | | 13 795 | | 8675,9 | |

* X – степень превращения (конверсия), %.

**Рассчитано при 1 атм.



Таблица 6.2

Расчитанные параметры процесса 250 °С

| $T, ^\circ\text{C}$ | Стация | $Q,$ $\text{м}^3/\text{ч}$ н. у. | $U_0,$ м/с н. у. | $H, \text{м}$ | $X^*, \%$ | $\Delta T_g,$ $^\circ\text{C}$ | $\sum \Delta T_g,$ $^\circ\text{C}$ | $\Delta T_s,$ $^\circ\text{C}$ | $\sum \Delta T_s,$ $^\circ\text{C}$ | $\Delta P^{**},$ Па | $\sum \Delta P^{**},$ Па | $G, \text{кг}$ | $\sum G, \text{кг}$ |
|---------------------|--------------------|--|------------------------|---------------|-----------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--|------------------------|-----------------------------|----------------|---------------------|
| 250 | СКВ | 46 040 | 1,128 | 0,42 | 98,003 | 20,518 | 24,587 | 20,554 | 24,591 | 3008 | 7916 | 4286,9 | 8880,0 |
| | DeN ₂ O | | | 0,45 | 98,196 | 4,069 | | 4,037 | | 4908 | | 4593,1 | |
| | СКВ | 47 038 | 1,152 | 0,43 | 98,043 | 20,516 | 24,578 | 20,551 | 24,582 | 3202 | 8299 | 4389,0 | 8982,1 |
| | DeN ₂ O | | | 0,45 | 98,049 | 4,062 | | 4,031 | | 5097 | | 4593,1 | |
| | СКВ | 55 035 | 1,348 | 0,50 | 98,129 | 20,464 | 24,516 | 20,495 | 24,520 | 4990 | 12 827 | 5103,5 | 10 411,1 |
| | DeN ₂ O | | | 0,52 | 98,038 | 4,052 | | 4,025 | | 7837 | | 5307,6 | |
| | СКВ | 56 400 | 1,381 | 0,51 | 98,114 | 20,451 | 24,501 | 20,482 | 24,505 | 5326 | 13 675 | 5205,5 | 10 615,2 |
| | DeN ₂ O | | | 0,53 | 98,010 | 4,050 | | 4,023 | | 8349 | | 5409,7 | |
| | СКВ | 57 600 | 1,411 | 0,52 | 98,117 | 20,443 | 24,497 | 20,474 | 24,500 | 5654 | 14 666 | 5307,6 | 10 921,4 |
| | DeN ₂ O | | | 0,55 | 98,140 | 4,054 | | 4,026 | | 9012 | | 5613,8 | |
| | СКВ | 58 670 | 1,437 | 0,53 | 98,138 | 20,440 | 24,493 | 20,470 | 24,496 | 5964 | 15 453 | 5409,7 | 11 125,6 |
| | DeN ₂ O | | | 0,56 | 98,148 | 4,053 | | 4,026 | | 9489 | | 5715,9 | |

* X – степень превращения (конверсия), %.

** Расчитано при 1 атм.



Таблица 6.3

Рассчитанные параметры процесса 270 °С

| $T, ^\circ\text{C}$ | Стация | $Q,$ $\text{м}^3/\text{ч}$ н. у. | $U_0,$ м/с н. у. | $H, \text{м}$ | $X^*, \%$ | $\Delta T_g,$ $^\circ\text{C}$ | $\Sigma \Delta T_g,$ $^\circ\text{C}$ | $\Delta T_s,$ $^\circ\text{C}$ | $\Sigma \Delta T_s,$ $^\circ\text{C}$ | $\Delta P^{**},$ Па | $\Sigma \Delta P^{**},$ Па | $G, \text{кг}$ | $\Sigma G, \text{кг}$ |
|---------------------|--------------------|--|------------------------|---------------|-----------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--|------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------------|
| 270 | СКВ | 46 040 | 1,128 | 0,39 | 98,148 | 20,541 | 24,630 | 20,577 | 24,636 | 2910 | 6437 | 3980,7 | 7144,8 |
| | DeN ₂ O | | | 0,31 | 98,107 | 4,089 | | 4,059 | | 3527 | | 3164,1 | |
| | СКВ | 47 038 | 1,152 | 0,39 | 98,005 | 20,501 | 24,592 | 20,540 | 24,597 | 3025 | 6807 | 3980,7 | 7246,9 |
| | DeN ₂ O | | | 0,32 | 98,200 | 4,091 | | 4,057 | | 3782 | | 3266,2 | |
| | СКВ | 55 035 | 1,348 | 0,45 | 98,045 | 20,433 | 24,504 | 20,468 | 24,509 | 4677 | 10 334 | 4593,1 | 8267,6 |
| | DeN ₂ O | | | 0,36 | 98,022 | 4,071 | | 4,041 | | 5657 | | 3674,5 | |
| | СКВ | 56 400 | 1,381 | 0,46 | 98,047 | 20,423 | 24,493 | 20,457 | 24,498 | 5003 | 11 079 | 4695,2 | 8471,8 |
| | DeN ₂ O | | | 0,37 | 98,064 | 4,070 | | 4,041 | | 6076 | | 3776,6 | |
| | СКВ | 57 600 | 1,411 | 0,47 | 98,066 | 20,417 | 24,488 | 20,451 | 24,493 | 5322 | 11 813 | 4797,2 | 8675,8 |
| | DeN ₂ O | | | 0,38 | 98,120 | 4,071 | | 4,042 | | 6491 | | 3878,6 | |
| | СКВ | 58 670 | 1,437 | 0,48 | 98,104 | 20,416 | 24,488 | 20,449 | 24,493 | 5625 | 12 513 | 4899,3 | 8880,0 |
| | DeN ₂ O | | | 0,39 | 98,192 | 4,072 | | 4,044 | | 6888 | | 3980,7 | |

* X – степень превращения (конверсия), %.

** Рассчитано при 1 атм.



газовой смеси 46 040...47 038 м³/ч, когда перепад давления не превышает 10,2...10,8 кПа. Дальнейшее увеличение расхода приводит к увеличению высоты слоев и гидравлического сопротивления, поэтому данный температурный режим можно считать малоэффективным при больших расходах.

Входная температура **250 °С**, исходя из ограничений по высоте слоев катализатора, подходит для расходов 46 040...55 035 м³/ч. Расходы свыше этих требуют большую величину слоя СКВ, чем допустимые 0,5 м. Перепад давления при этом получается в пределах 7,9...12,8 кПа.

Проведение процесса при температуре входа **270 °С** имеет ряд преимуществ: меньшая высота слоев и гидравлическое сопротивление; однако такой режим обладает и существенным недостатком – в слое катализатора СКВ температура свыше 280 °С, что приводит к снижению селективности катализатора.

На основании проведенных расчетов можно сделать вывод, что вследствие габаритных размеров реактора каталитической очистки установок УКЛ-7 и ограничений на высоты слоев катализатора эффективное проведение процесса комплексной очистки в промышленных условиях возможно не при всех рассмотренных температурах и типичных газовых расходах агрегатов УКЛ-7. Оптимальной рабочей температурой можно считать 250 °С, но лишь для минимальных расходов 46 040...47 038 м³/ч. По сравнению с проведением процесса при температуре 230 °С при этих же расходах можно получить выигрыш по перепаду давления в 1,3 раза. Эксплуатация двухслойного реактора при расходах до 58 670 м³/ч должна предусматривать возможность размещения слоя СКВ большей высоты, тогда при 250 °С будут обеспечены условия достижения необходимой конверсии оксидов азота NO_x и N₂O, независимо от объемной скорости газового потока.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксиды азота (NO , NO_2 , N_2O) – это высокотоксичные химические вещества, являющиеся причиной возникновения фотохимического смога, повышения кислотности атмосферных осадков, образования тропосферного и сокращения количества стратосферного озона. Установки по производству азотной кислоты являются одним из крупнейших источников эмиссии этих загрязняющих веществ. Поэтому комплексная очистка отходящих газов производства неконцентрированной азотной кислоты от оксидов азота (NO_x и N_2O) является перспективным направлением развития каталитических технологий защиты окружающей среды.

В настоящем учебном пособии приводятся результаты исследований, выполненных в Институте катализа СО РАН и НГТУ по разработке математической модели процесса комплексной каталитической очистки в двухслойном реакторе. В первом слое происходит очистка от NO_x методом селективного каталитического восстановления аммиаком, во втором слое происходит каталитическое разложение N_2O . В модели учитываются:

- конвективный перенос массы и тепла в газовой фазе;
- диффузионный перенос массы по длине слоя в газовой фазе;
- наблюдаемая скорость химического превращения NO_x , расчет наблюдаемой скорости разложения N_2O , тепловыделение в результате протекания экзотермических реакций в твердой фазе;
- перенос тепла теплопроводностью по длине слоя в твердой фазе;
- межфазный тепло- и массообмен.

Расчеты теплофизических и термодинамических параметров, а также коэффициентов тепло- и массопереноса проведены с помощью математической программы Mathcad.

Математическая модель процесса реализована в программном комплексе COMSOL Multiphysics, проведены расчеты при варьировании



температуры процесса и расхода исходной смеси. С учетом заданных габаритных ограничений определены высоты слоев и массы катализаторов, обеспечивающие степень очистки газов от оксидов азота не менее 98 %, рассчитаны перепады давления по слоям.

Установлено влияние расхода газового потока и температуры на необходимую высоту слоя катализатора. С увеличением расхода высота слоев увеличивается, но при этом с увеличением температуры для одних и тех же расходов высота уменьшается.

Наилучшим из рассмотренных режимов является режим при входной температуре 250 °С. При этой температуре возможно проведение процесса в наиболее широком диапазоне возможных расходов газовой смеси без превышения допустимых температур и при гидравлическом сопротивлении не выше 13 кПа. При минимальных расходах 46 040...47 038 м³/ч перепад давления не превышает 10 кПа.

Осуществление в промышленных условиях процесса комплексной очистки при температурах 230 и 270 °С нецелесообразно. При низкой температуре входа 230 °С требуется повышенная высота слоев, в результате возрастает гидравлическое сопротивление, поэтому такой режим возможен только при очень малых расходах газовой смеси. При высокой входной температуре 270 °С в слое катализатора СКВ происходит разогрев свыше допустимых значений (>280 °С), обеспечивающих эффективную эксплуатацию алюмованадиевого катализатора.

Разработанная модель позволяет проводить анализ большого числа физических и химических факторов, что дает всеобъемлющее представление о протекании процесса комплексной очистки. Результаты расчета могут быть рекомендованы в качестве исходных данных для задания технологических параметров комплексной очистки от оксидов азота на промышленных установках УКЛ-7 производства неконцентрированной азотной кислоты.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чумаченко В. А. Технологии комплексной низкотемпературной каталитической очистки промышленных газовых выбросов от NO_x и N_2O в производстве азотной кислоты / В. А. Чумаченко, Л. А. Исупова, Ю. А. Иванова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – № 4. – С. 2–7.
2. Armor J. N. Review: Environmental Catalysis / J. N. Armor // Applied Catalysis. – 1992. – Vol. 1. – P. 221–256.
3. Шеболтасов А. Г. Очистка отходящих газов производства неконцентрированной азотной кислоты от оксидов азота путем селективного восстановления аммиаком / А. Г. Шеболтасов, Н. В. Верниковская, В. А. Чумаченко // Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр.: в 9 ч., Новосибирск, 2–6 дек. 2019 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – Ч. 9. – С. 405–408.
4. ГН 2.1.6.3492-17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений. – Введ. 22–12–2017. – Москва : Информационное агентство Технорма, 2018. – 50 с. (дата обращения: 16.03.2020).
5. Greenhouse Gas Protocol. Global Warming Potential Values [Электронный ресурс]. – URL: https://www.ghgprotocol.org/sites/default/files/ghgp/Global-Warming-Potential-Values%20%28Feb%2016%202016%29_1.pdf (дата обращения 05.06.2020).
6. Технология производства азотной кислоты (АК) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://studylib.ru/doc/2393458/tehnologiya-proizvodstva-azotnoj-kisloty--ak-> (дата обращения 08.06.2020).
7. Мухленов И. П. Общая химическая технология: учебник для химико-техн. спец. вузов. В 2 т. Т. 2. Важнейшие химические производства / И. П. Мухленов, А. Я. Авербух, Д. А. Кузнецов и др.; под ред. И. П. Мухленова. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 1984. – 263 с.
8. Kapteijn F. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide / F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulijn // Applied Catalysis B: Environmental. – 1996. – Vol. 9. – P. 25–64.
9. ИТС 2-2015. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. – Введ. 01–06–2016. – Москва: Бюро НДТ, 2015. – 909 с.



10. Научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза. – URL: <http://www.giap-m.com/designs/> (дата обращения 03.06.2020).

11. Руководство по охране окружающей среды, здоровья и труда для производства азотных удобрений. – URL: <https://cutt.ly/thyb6hj> (дата обращения 17.06.2020).

12. Об утверждении нормативного документа в области охраны окружающей среды «технологические показатели наилучших доступных технологий производства аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот»: приказ министерство природных ресурсов и экологии РФ от 5 июля 2019 г. N 451 // Собрание законодательства РФ. – 2019. – № 8. – Ст. 778.

13. Справочник азотчика. 2-е изд. / [пред. ред. коллегии академик Н. М. Жаворонков] – Москва : Химия, 1987.

14. *Pérez-Ramírez J.* Formation and control of N_2O in nitric acid production. Where do we stand today? / J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J. A. Moulijn // *Applied Catalysis*. – 2003. – Vol. 44. – P. 117–151.

15. *Li Y.* Simultaneous, catalytic removal of nitric-oxide and nitrous-oxide / Y. Li, J. N. Armor // *Applied Catalysis*. – 1993. – Vol. 3. – P. 55–60.

16. EPA December 2010. Available and emerging technologies for reducing greenhouse gas emissions from nitric acid production industry. – URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/nitricacid.pdf> (дата обращения 09.06.2020).

17. Справочник азотчика / ред. Е. Я. Мельников. – 2-е изд., перераб. – Москва : Химия, 1987. – 464 с.

18. *Grzybek T.* Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia on Fe^{3+} -promoted active carbon / T. Grzybek, H Papp. // *Applied Catalysis B.: Environmental*. – 1992. – Vol. 1. – P. 271–283.

19. *Singoredjo L.* Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia / L. Singoredjo, R. Korver, F. Kapteijn, J. Moulijn // *Applied Catalysis B.: Environmental*. – 1992. – Vol. 1. – P. 297–316.

20. *Zhi-jian K.* Li-modified MnO_2 catalyst and $LiMn_2O_4$ for selective catalytic reduction of NO with NH_3 / K. Zhi-jian, W. Cheng, D. Zheng-nan, C. Yin-fei, Z. Ze-kai // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2014. – Vol. 12. – P. 1447–1454.

21. *Baran R.* High activity of mononuclear copper present in the framework of CuSiBEA zeolites in the selective catalytic reduction of NO with NH_3 / R. Baran, T. Grzybek, T. Onfroy, S. Dzwigaj // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2016. – Vol. – 226. – P. 104–109.

22. Пат. 2167708C1 Российская Федерация, МПК В 01 J 23/22 В 01 D 53/56 В 01 J 37/02 Алюмованадиевый катализатор селективной очистки от оксидов азота аммиаком и способ его получения / Н. В. Кладова, Т. В. Борисова, М. Г. Макаренко, В. А. Чумаченко, заявитель и патентообладатель



закрытое акционерное общество «Катализаторная компания». – № 2000105312/04; заявл. 03.03.01; опубл. 27.05.01. – 7 с.

23. *Бруштейн Е. А.* Изменение концентрации N_2O по газовому тракту агрегата УКЛ-7 в производстве неконцентрированной азотной кислоты / Е. А. Бруштейн, В. И. Ванчурин, А. В. Яценко // Катализ в промышленности. – 2012. – № 4. – С. 7–12.

24. *Boll W.* Prolonged campaign length of high pressure nitric acid plant by optimization of secondary catalyst design for N_2O abatement / W. Boll // Nitrogen+Syngas 2017 Int. Conf. & Exhib., London, 2017.

25. *Овчинникова Е. В.* Обезвреживание нитрозных газов в производстве адипиновой кислоты: технология двухстадийной каталитической очистки / Е. В. Овчинникова, В. А. Чумаченко, Л. В. Пирютко, А. С. Харитонов, А. С. Носков // Катализ в промышленности. – 2009. – № 1. – С. 7.

26. *Groves M. C. E., Sasonow A. Uhde EnviNOx® technology for NO_x and N_2O abatement: a contribution to reducing emissions from nitric acid plants* // Journal of Integrative Environmental Sciences. – 2010. – Vol. 7. – No. S1. – P. 211–222.

27. *Pérez-Ramirez J.* Dual-bed catalytic system for NO_x – N_2O removal: a practical application for lean-burn de NO_x HC-SCR / J. Pérez-Ramirez, J. M. García-Cortés, F. Kapteijn, M. J. Illán-Gómez, A. Ribera [et al] // Applied Catalysis B. – 2000. – Vol. 25. – P. 191–203.

28. *Chumachenko V. A.* Low-temperature abatement of nitrogen oxides (NO_x , N_2O) from the effluent gases in nitric acid production / V. A. Chumachenko, G. A. Zenkovets, A. A. Shutilov, A. S. [et al] // Abstracts XIX International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-19), Vienna. – 2010. – PP-III-13. – P. 462–463.

29. Пат. 2647847C1 Российская Федерация, МПК В 01 J 23/22 В 01 J 21/04 Катализатор, способ его приготовления и способ очистки отходящих газов от оксидов азота / Г. А. Зенковец, А. А. Шутилов, Г. Г. Иванова, заявитель и патентообладатель ИК СО РАН. – № 2017117802; заявл. 22.05.17; опубл. 21.03.18, – 12 с.

30. *Ivanova Yu. A.* One-reactor scheme for NO and N_2O low-temperature abatement from tail gas in nitric acid production / Yu. A. Ivanova, D. A. Ivanov, V. A. Chumachenko, L. S. Isupova, A. S. Noskov // Abstracts XXII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-22), London. – 2016. – PP-33. – P. 242–243.

31. *Иванова Ю. А.* Влияние состава оксидов $Ni_xCo_{3-x}O_4$ ($x=0$ –0.9) на их каталитическую активность в реакции низкотемпературного разложения N_2O / Ю. А. Иванова, Е. Ф. Сутормина, Л. А. Исупова, В. А. Рогов // Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59, № 3. – С. 1–6.

32. *Бесков В. С.* Моделирование каталитических процессов и реакторов / В. С. Бесков, В. М. Флокк. – Москва : Химия, 1991. – 256 с.

33. *Слинько М. Г.* Моделирование химических реакторов. – Новосибирск : Наука, 1968. – 95 с.



34. Моделирование реакторов с неподвижным слоем катализатора / М. Г. Слинько, В. В. Дильман, Б. М. Маркеев, А. Е. Кронберг // Химическая промышленность. – 1980. – № 11. – С. 22 (622).

35. Слинько М. Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов / М. Г. Слинько. – Новосибирск : Ин-т катализа, 2004. – 448 с.

36. Герасев А. П. Моделирование массопереноса в аппаратах со стационарным зернистым слоем с учетом разницы температур фаз / А. П. Герасев // Теоретические основы химической технологии. – 2017. – Т. 51, № 3. – С. 308–314.

37. Froment G. F. Modeling and simulation of the reversed flow operation of a fixed-bed reactor for methanol synthesis / G. F. Froment, K. M. Vanden Bussche, S. N. Neophytides, I. A. Zolotarskii // Chemical Engineering Science. – 1993. – Vol. 48. – P. 3335–3345.

38. Матрос Ю. Ш. Нестационарные процессы в каталитических реакторах / Ю. Ш. Матрос. – Новосибирск : Наука, 1982. – 258 с.

39. Klegovà A. Cobalt oxide catalysts on commercial supports for N_2O decomposition / A. Klegovà, K. Pacultovà, D. Fridrichovà, A. Volodarskaya, F. Kovanda, K. Jiratovà // Chemical Engineering and Technology. – 2017. – Vol. 40. – P. 981–990.

40. Павленко Н. И. Низкотемпературная каталитическая очистка отходящих газов при производстве азотной кислоты: выпускная квалификационная работа / Н. И. Павленко. – Новосибирск : ФЛА НГТУ, 2018. – 69 с.

41. Сафонов М. С. Дифференциальные уравнения сохранения массы, импульса и энергии / М. С. Сафонов. – Москва : Химфак МГУ, 2001.

42. Расчет свойств воздуха. – URL: http://www.k204.ru/exams/test/air_rgor3.htm (дата обращения 07.06.2020).

43. Рид Р. Свойства газов и жидкостей : справочное пособие / Р. Рид, Т. Шервуд ; пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Химия, 1982. – 592 с. ; Нью-Йорк, 1977.

44. Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики : учеб. пособие для вузов / Е. Н. Еремин. – Москва : Высшая школа, 1974. – 341 с.

45. Малиновская О. А. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах / О. А. Малиновская, В. С. Бесков, М. Г. Слинько. – Новосибирск : Наука, 1975. – 265 с.

46. Аэров М. Э. Аппараты со стационарным зернистым слоем / М. Э. Аэров, О. М. Годес, Д. А. Наринский. – Ленинград : Химия, 1979. – 176 с.

47. Верниковская Н. В. Научные основы инженерного катализа : учеб. пособие / Н. В. Верниковская, С. Н. Трухан, С. А. Покровская. – Новосибирск : НГУ, 2016. – 104 с.



**Верниковская Надежда Викторовна
Шеболтасов Артем Геннадьевич
Чумаченко Виктор Анатольевич**

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ
ОТ ОКСИДОВ АЗОТА (NO_x и N_2O) В ПРОИЗВОДСТВЕ
НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ**

Учебное пособие

Редактор *Л.Н. Ветчакова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*
Компьютерная верстка *С.И. Ткачева*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Подписано в печать 02.03.2021. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная. Тираж 50 экз.
Уч.-изд. л. 5,58. Печ. л. 6,0. Изд. № 4. Заказ № 268. Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

