

УДК 66.011 + 66.097 + 661.25

**Исследования внутренней структуры,
аэродинамики потоков и массообмена
в многослойных упаковках
стекловолоконистого катализатора
в пилотном реакторе окисления диоксида серы***

А.Н. ЗАГОРУЙКО¹, В.Д. ГЛОТОВ², С.А. ЛОПАТИН³, Ю.Н. ЖУКОВ⁴

¹ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, Институт катализа СО РАН, ведущий научный сотрудник; 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, профессор; 634050, г. Томск, ул. Ленина, 30, Томский политехнический университет, профессор; 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Научно-образовательный центр «Энергоэффективный катализ» Новосибирского государственного университета, профессор; доктор технических наук. E-mail: zagor@catalysis.ru

² 659315, Алтайский край, г. Бийск, промзона, ФКП «Бийский олеумный завод», начальник серноокислительного цеха. E-mail: root@boz.biysk.ru

³ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, Институт катализа СО РАН, ведущий инженер; 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Научно-образовательный центр «Энергоэффективный катализ» Новосибирского государственного университета, научный сотрудник. E-mail: isa@catalysis.ru

⁴ 659315, Алтайский край, г. Бийск, промзона, ФКП «Бийский олеумный завод», главный инженер. E-mail: root@boz.biysk.ru

Работа посвящена изучению гидродинамических особенностей многослойных упаковок стекловолоконистого катализатора (СВК) и их влияния на массообменные процессы в реакторе пилотного масштаба в условиях, максимально приближенных к условиям реальных промышленных процессов. Объектом исследования стали многослойные упаковки Pt-СВК в процессе окисления SO₂. Показано, что многослойные упаковки СВК имеют сложную внутреннюю геометрию и сложную картину течений реакционного потока. Наблюдаемый порядок зависимости коэффициента массообмена от расхода газового потока при средней величине 0,93 изменяется от 0,5 при низких и умеренных скоростях и достигает величин до 1,0 и даже более при скоростях газа более 0,5 м/с. Последнее выражается в наблюдаемом повышении конверсии диоксида серы при снижении времени контакта в области высоких расходов газа. Это достаточно парадоксальное наблюдение может быть объяснено увеличением доли потока, фильтрующегося непосредственно сквозь нити СВК, с ростом скорости газа, что приводит к суще-

* Статья получена 30 марта 2016 г.

Исследование выполнено в рамках совместных работ Научно-образовательного центра «Энергоэффективный катализ» Новосибирского государственного университета и Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН при финансовой поддержке РАН и ФАНО РФ (проект V.46.5.6).

ственной интенсификации внешнего и внутреннего массообмена в слоях СВК. Данное предположение подтверждено результатами детального гидродинамического моделирования. Порядок изменения гидравлического сопротивления упаковок СВК от скорости потока также демонстрирует существенную переменность (от 0,3...0,5 до величин выше 1 со средним значением ~0,8), что также связано с изменением внутренней структуры потоков при изменении скорости газа. Кроме того, под действием потока упаковка СВК может самопроизвольно изменять свою внутреннюю структуру с формированием зон со сниженным гидравлическим сопротивлением и ухудшенным массообменом. Актуальной задачей является более подробное изучение данных систем с целью выработки технических решений по формированию геометрически однородных многослойных упаковок СВК. До решения этой задачи для практического применения на сегодняшний день более предпочтительны аксиальные картриджи на основе СВК, в которых регулярность геометрической структуры формируется с помощью дополнительных структурных элементов.

Ключевые слова: катализатор, платина, стекловолоконный носитель, окисление, диоксид серы, перепад давления, массообмен, гидродинамика

DOI: 10.17212/1814-1196-2016-3-161-177

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время весьма актуальной стала разработка новых каталитических процессов, использующих катализаторы на основе микроволокнистых носителей. Такие катализаторы используют в качестве носителя микроволокна различных материалов (стекло, углерод, полимеры, минеральные волокна), структурированные в виде различных тканей [1, 2]. На сегодняшний момент наибольшее распространение в практических работах и исследованиях получили стекловолоконные катализаторы (СВК) [3, 4]. В качестве активных компонентов в СВК могут использоваться благородные металлы (Pt, Pd) [3–13] или оксиды переходных металлов [14–18], благодаря чему такие катализаторы имеют весьма широкий спектр потенциальных применений на практике.

К особенностям микроволокнистых катализаторов относятся их оригинальная геометрическая форма, высокая механическая прочность и гибкость, а также возможность организации структурированных слоев различной геометрии и размеров, позволяющая реализовать принципиально новые варианты осуществления каталитических процессов.

Существует два основных варианта организации слоев СВК [19]: а) многослойные упаковки с поперечной фильтрацией потока сквозь слои СВК и б) аксиальные картриджи с продольным движением потока вдоль поверхности каталитической ткани. Геометрическая структура различных упаковок СВК, их гидравлического сопротивления и массообмена были предметом более ранних исследований лабораторного уровня применительно к аксиальным картриджам [19, 20] и многослойным упаковкам [19, 21, 22].

Основной задачей настоящего исследования является изучение гидродинамических особенностей многослойных упаковок стекловолоконного катализатора и их влияния на массообменные процессы в реакторе пилотного масштаба в условиях, максимально приближенных к условиям реальных промышленных процессов. Объектом исследования стали многослойные упаковки платиносодержащего стекловолоконного катализатора в процессе окисления диоксида серы.

1. ПИЛОТНАЯ УСТАНОВКА

Для проведения экспериментов на ФГУП «Бийский олеумный завод» была создана пилотная установка с номинальной мощностью по газу до 200 нм³/ч.

Установка была установлена в байпас основному каталитическому реактору окисления диоксида серы. Исходный горячий газ отбирался из реального газового потока, направляемого на первый слой основного аппарата. Прореагировавший газ после пилотного реактора сбрасывался в выходной газоток контактного аппарата. Установка была обеспечена системой КИПиА, позволявшей контролировать температуры реакционного газа в пилотном реакторе, перепад давления на слое катализатора, а также составы исходного и прореагировавшего газа.

Для испытаний использовался СВК с массовым содержанием платины около 0,02...0,03 %, продемонстрировавший свою высокую эксплуатационную стабильность и повышенную активность в низкотемпературной области [10–13]. Носитель катализатора был выполнен в виде стеклоткани, сплетенной из пучков, каждый из которых состоял из трех нитей (рис. 1), причем каждая из нитей скручивалась из элементарных стекловолокон диаметром 7–9 микрон. Толщина каждой нити при этом составляла около 1 мм, толщина пучка – около 3 мм, проход между пучками представлял собой квадрат со стороной около 1 мм. СВК располагался в нижней части цилиндрического пилотного реактора с внутренним диаметром 0,5 м, в виде горизонтально расположенных дисков (от 10 до 86 слоев).

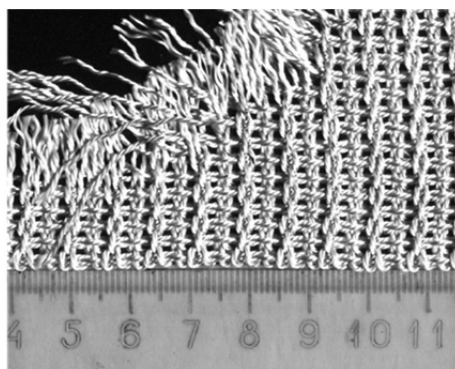


Рис. 1. Внешний вид катализатора

Расход газа в экспериментах варьировался в диапазоне 20...150 м³/ч, температура газа на входе в реактор составляла от 340 до 450 °С, температура в слое СВК 320...536 °С. Исходная концентрация диоксида серы была сильно переменной во времени и колебалась от 6,9 до 9,7 % об. Конверсия диоксида серы поддерживалась на среднем уровне (не выше 50 %), далеко от равновесных значений, что позволяло получать достоверные сведения о наблюдаемой активности катализатора.

Необходимо отметить, что исходные параметры работы установки (расход и температура газа, исходная концентрация диоксида серы) были подвержены весьма существенным колебаниям во времени, в связи с чем для объективного исследования характеристик работы катализатора потребовался более детальный анализ результатов.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ОТСЕВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Исходный экспериментальный массив был весьма значительным по объему, кроме того, в нем наблюдался широкий разброс результатов. По этой причине на первой стадии анализа был проведен выбор наиболее информативных экспериментальных данных.

Для этого было проведено сопоставление данных по наблюдаемому адиабатическому разогреву реакции и фактической конверсии диоксида серы. Результаты сопоставления приведены на рис. 2.

Видно, что разброс данных достаточно велик, однако линейная аппроксимация данных дает угол наклона, весьма близкий к теоретическому (усредненный наблюдаемый адиабатический разогрев составляет $31,1^\circ\text{C}$ против теоретического $30,8^\circ\text{C}$ на 1 % об. снижения концентрации SO_2 в газе), причем средняя линия проходит примерно на 17°C ниже теоретической во всем диапазоне конверсий. Очевидно, что эти 17° являются достаточно точной характеристикой величины теплотерии на отрезке реактора между термопарами.

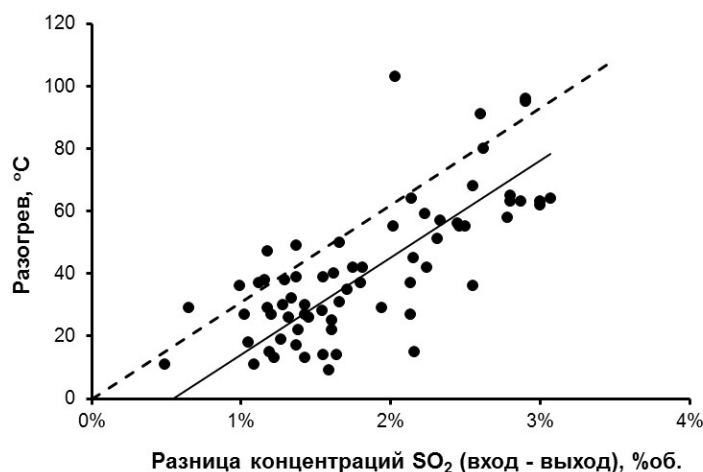


Рис. 2. Сопоставление адиабатического разогрева и результатов анализа (точки – экспериментальные данные, сплошная линия – линейная аппроксимация экспериментальных данных, пунктирная линия – теоретический разогрев)

Локальные отклонения полученных данных были достаточно велики, чтобы их можно было приписать исключительно погрешностям отбора проб и проведения анализов. Наиболее разумным объяснением здесь является нестационарность состояния катализатора в условиях быстрых колебаний исходной концентрации SO_2 в подаваемых газах, связанная с наличием у исследуемого катализатора значительной сорбционной емкости по отношению к диоксиду серы [13].

Для дальнейшего анализа массообмена из всех экспериментальных точек были выбраны 50 % точек с наименьшим показателем по абсолютному отклонению результатов от усредненной прямой на рис. 3 (с учетом поправки на теплотерии в 17°C).

2.2. НАБЛЮДАЕМАЯ КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ И ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕДИФУЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ

Учитывая малую высоту слоя (не более 4 см) и относительно небольшие линейные скорости газа, для анализа кинетических и массообменных параметров реакции было предложено использовать приближение реактора идеального смешения по теплу и массе. Кроме того, при оценке кинетических констант было также принято приближение реакции первого порядка по концентрации SO_2 [0]. Наблюдаемая константа скорости реакции первого порядка K рассчитывалась по уравнению

$$K = \frac{C_{\text{SO}_2}^{\text{ВХ}} - C_{\text{SO}_2}^{\text{ВЫХ}}}{C_{\text{SO}_2}^{\text{ВЫХ}} \tau} \quad (\text{с}^{-1}), \quad (1)$$

где τ – время контакта (с);

C_{SO_2} – концентрации SO_2 на входе и выходе реактора.

Детальный анализ показал, что наиболее низкие значения констант наблюдаются для случаев с низким расходом газа, и, напротив, наиболее высокие – для высоких расходов газа. Очевидным объяснением наблюдаемой картины является существенное внешнедиффузионное торможение реакции в области малых скоростей газа. Была проведена группировка данных по расходам с разбивкой на три основных диапазона расхода: низкий ($20 \dots 25 \text{ м}^3/\text{ч}$), средний ($35 \dots 60 \text{ м}^3/\text{ч}$) и высокий ($75 \dots 125 \text{ м}^3/\text{ч}$). Данные по каждому из этих диапазонов удовлетворительно линеаризуются в Аррениусовских координатах (рис. 3). Видно, что с ростом расхода газа наблюдается повышение энергии активации реакции: с величины порядка 25 кДж/моль при расходах газа $20 \dots 25 \text{ м}^3/\text{ч}$ до ~ 60 кДж/моль при расходах около $90 \dots 100 \text{ м}^3/\text{ч}$. Дальнейший рост скорости газа в диапазоне $100 \dots 150 \text{ м}^3/\text{ч}$ не приводил к изменению наблюдаемой энергии активации, что может свидетельствовать о реализации режимов, близких к кинетическим.

На основании полученных кинетических данных были оценены значения коэффициента массообмена β в зависимости от условий осуществления реакции. Расчет производился по уравнению

$$\beta = \frac{1}{1/K - 1/k} \quad (\text{с}^{-1}), \quad (2)$$

где K – наблюдаемая константа скорости реакции;

k – наблюдаемая константа скорости реакции в кинетической области (при высоких скоростях газа).

Для аппроксимации получаемых значений были использованы известные безразмерные критериальные зависимости [0] типа

$$Sh = A Re^n Sc^{1/3}, \quad (3)$$

где $Sh = \beta d_{\text{экв}}/DS_{\text{уд}}$ – безразмерный критерий Шервуда;

$Sc = \mu/\rho D$ – безразмерный критерий Шмидта;

$Re = u d_{\text{экв}} \rho/\mu_{\text{г}}$ – безразмерный критерий Рейнольдса;

$d_{\text{экв}}$ – эквивалентный (гидродинамический) диаметр прохода в слое катализатора (м);

D – коэффициент диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$);

μ и ρ – вязкость (Па · с) и плотность газа (кг/м³) соответственно;

u – линейная скорость газа (м/с);

$S_{\text{уд}}$ – удельная внешняя (геометрическая) поверхность слоя катализатора (м⁻¹);

ε – порозность слоя катализатора.

Значения ε , $S_{\text{уд}}$ и $d_{\text{экв}}$ оценивались на основании известных геометрических характеристик стеклотканого материала. Значения D , μ и ρ определялись по справочным данным [24] с учетом поправок на реальную температуру слоя катализатора.

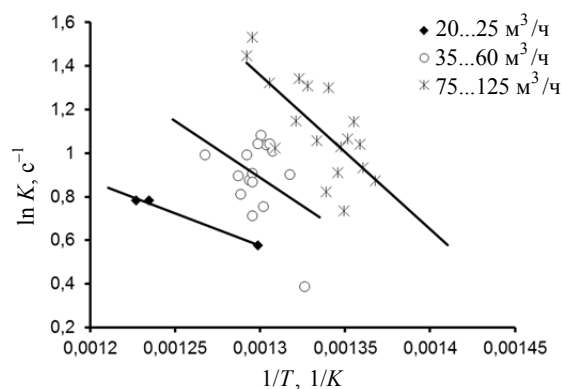


Рис. 3. Аппроксимация кинетических данных в Аррениусовских координатах для трех диапазонов расхода газа

Аппроксимация экспериментальных данных (рис. 4) дала наилучшее описание значений β при использовании степенного параметра n в уравнении (3), равного 0,93. В целом средняя относительная погрешность определения наблюдаемых констант скорости реакции по уравнению (2) с использованием этой аппроксимации не превышает 10...15 % для всех выборок с различным расходом газа.

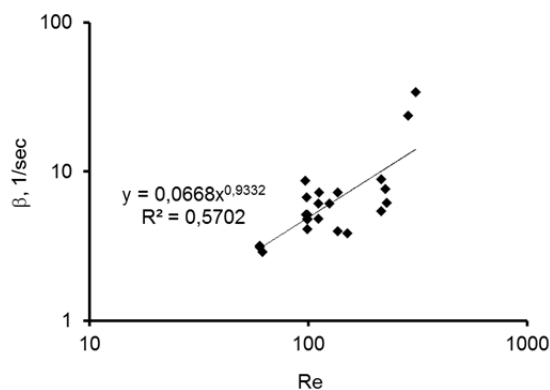


Рис. 4. Зависимость коэффициента массообмена от величины критерия Рейнольдса в логарифмических координатах (♦ – экспериментальные точки, сплошная линия – степенная аппроксимация по уравнению (3))

Столь высокое значение степени n существенно превышает максимальный показатель для зернистых слоев (0,64 по данным [23]), а также выше теоретического значения для упаковок СВК (0,81 при скоростях потока выше 0,75 м/с), полученного в работе [22]. Более детальный анализ показал, что для расходов 20...100 м³/ч наблюдаемый порядок значения β от Re равен 0,50, что с весьма хорошей точностью соответствует экспериментальным данным (0,50...0,51) для многослойных упаковок СВК, по данным работы [21]. Общий высокий порядок обеспечивается чрезвычайно быстрым ростом β при расходах более 100 м³/ч (соответствующих реальной скорости газа в реакторе 0,4 м/с), причем в этой области показатель степени n даже превышает единицу, что физически выражается в парадоксальном росте конверсии SO₂ с ростом расхода газа (т. е. со снижением времени контакта). Предположительно такой рост n может быть вызван изменением структуры потоков в слое с повышением скорости потока и связанным с этим увеличением оmyваемой потоком площади поверхности катализатора.

2.3. ПЕРЕПАД ДАВЛЕНИЯ В СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Экспериментальные результаты были получены при различных температурах газового потока и на разном числе слоев катализатора, в связи с чем необходимо было провести стандартную процедуру по их приведению к единым условиям. Для этого в качестве характеристики перепада давления использовали значения полного (на всю загрузку катализатора) и удельного (на один слой) безразмерного коэффициента сопротивления, которые рассчитывали по формулам:

$$\xi_{\text{полн}} = \frac{\Delta P}{\rho u^2}, \quad \xi_{\text{уд}} = \frac{\xi_{\text{полн}}}{n_{\text{сл}}}, \quad (4)$$

где ΔP – перепад давления в слое (Па);

ρ – плотность газа (кг/м³);

u – линейная скорость газа (м/с);

$n_{\text{сл}}$ – количество слоев катализатора в реакторе.

На рис. 5 представлена зависимость $\xi_{\text{полн}}$ от числа слоев.

Видно, что в целом она носит линейный характер и практически не зависит от $n_{\text{сл}}$, хотя отклонения от средней линии могут быть значительными (до 20 %), особенно в области большого числа слоев. Последнее говорит о том, что отклонения являются не результатом случайных погрешностей измерения (которые, напротив, должны уменьшаться с ростом числа слоев), а носят достаточно закономерный характер, заслуживающий более подробного обсуждения.

На рис. 6 приведена зависимость удельного коэффициента сопротивления $\xi_{\text{уд}}$ от значения критерия Рейнольдса Re.

Видно, что экспериментальные данные неплохо укладываются в логарифмических координатах на прямую, причем степенная аппроксимация дает зависимость $\xi_{\text{уд}}$ от Re в степени около –1,2. Важно отметить, что качество описания является одинаково хорошим для всех испытанных загрузок (от 10 до 86 слоев катализатора). Среднее относительное отклонение экспериментальных данных от расчетного перепада давления, определенного по полученным зависимостям, составляет 16,7 %, что является приемлемой величиной для экспериментов такого типа.

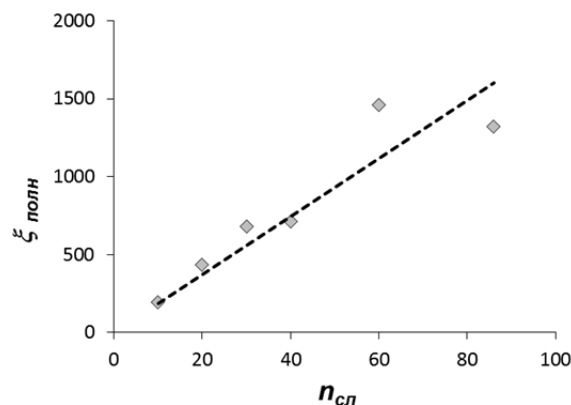


Рис. 5. Зависимость коэффициента сопротивления упаковки $\xi_{\text{полн}}$ от числа слоев в упаковках с различным количеством слоев катализатора (точки – эксперимент, линия – линейная аппроксимация)

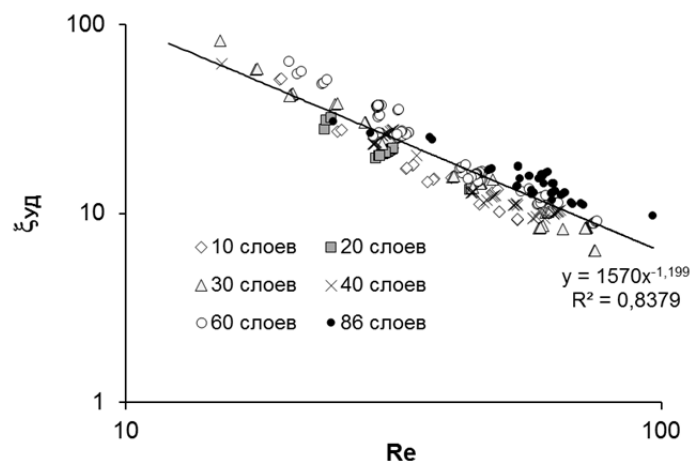


Рис. 6. Зависимость среднего значения $\xi_{\text{уд}}$ от значения Re в упаковках с различным количеством слоев катализатора

При анализе экспериментальных данных по перепаду давления в слое катализатора было обнаружено, что степенные аппроксимации в области малых и средних расходов газа дают средний наблюдаемый порядок ΔP от скорости (расхода) газа на уровне 0,3...0,5, что нетипично для традиционных насыпных слоев катализатора (где этот порядок близок к двум). При высоких расходах газа эта величина достигает единицы и даже более высоких значений.

Судя по полученной выше корреляции между скоростью и перепадом давления в слое, усредненный наблюдаемый порядок зависимости ΔP от скорости должен составлять $2 - 1,2 = 0,8$, что находится в неплохом согласии с экспериментальными данными. Столь аномально низкое значение порядка при низких скоростях потока, а также его рост в области высоких расходов, по всей видимости, также связаны с изменением структуры течения газа в

слоях катализатора и структуры упаковки катализатора с ростом скорости газа, как это было описано в предыдущем разделе. Мы предполагаем, что в области малых скоростей газа может доминировать обтекание газом внешней поверхности пучков нитей. Здесь должен наблюдаться довольно высокий порядок зависимости ΔP от скорости (>1), однако с достоверностью этого утверждать нельзя в связи с малым объемом экспериментальных данных, а также с низким общим значением ΔP . С ростом скорости потока возможно протекание газа внутри нитей, что фактически приводит к увеличению гидравлической проницаемости катализатора и компенсирует рост перепада давления с ростом скорости. Кроме того, здесь возможно даже изменение самой структуры слоя, например, принудительное перемещение нитей током газа в положение, соответствующее минимальному гидравлическому сопротивлению. С дальнейшим ростом скорости газа потенциал такой компенсации исчерпывается и наблюдаемый порядок зависимости ΔP от скорости может вновь стать более единицы.

Весьма интересный результат был получен при обработке данных по перепаду давления во время пусковых периодов непосредственно сразу после загрузки катализатора (рис. 7).

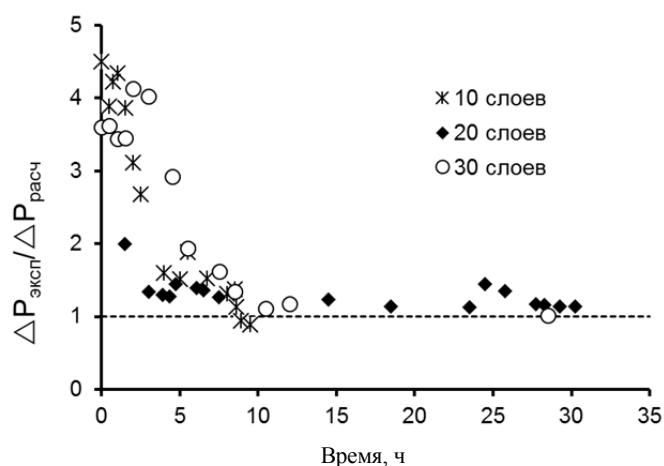


Рис. 7. Соотношение экспериментально измеренного и рассчитанного значений перепада давления при пуске реактора с различным числом слоев катализатора

Видно, что в начальный период работы реактора после загрузки катализатора наблюдаемая величина ΔP существенно (в 4–5 раз) превышает расчетное значение. Затем это отклонение постепенно уменьшается и после 15–20 часов работы реактора практически исчезает. Интересно, что отмеченная закономерность хорошо воспроизводится на различных загрузках катализатора. В пусковых режимах, не связанных с перегрузкой катализатора, аномального повышения ΔP не наблюдается либо оно носит малозаметный характер.

Очевидно, что наблюдаемое явление носит объективный характер и описанные отклонения не являются результатом ошибок измерения. По всей видимости, непосредственно после пуска происходит вынужденное изменение структуры упаковки слоев катализатора под действием газового

потока: поток смещает слои катализатора относительно друг друга, формируя проходы, подобные каналам в сотовых катализаторах. Это приводит к постепенному снижению сопротивления слоя. Созданная в результате этого процесса структура довольно устойчива и сохраняется как в процессе работы реактора, так и во время его остановок (если последнее не связано с перегрузкой катализатора).

3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для теоретического анализа структуры потоков в единичном слое СВК использовался метод гидродинамического моделирования.

Ранее [21, 22] такой анализ был проведен для ткани плотного плетения (сатин), в которой нити СВК упрощенно представлялись в виде двумерных множеств прямоугольного сечения из ~65 единичных микроволокон. В этих работах было показано, что большая часть реакционного потока в таких тканях проходит через каналы между нитями, а меньшая часть фильтруется сквозь волокна, при этом с ростом скорости потока относительная доля сквозных течений возрастает. Это объясняет возможность роста порядка наблюдаемого коэффициента массообмена скорости от величины 0,45 для умеренных скоростей потока до 0,81 для скоростей выше 0,75 м/с. В целом это находится в некотором соответствии с результатами, полученными в настоящей работе, однако не было очевидным, что результаты, полученные для сатиновой ткани, могут быть адекватно перенесены на использованную нами ткань ажурной структуры. В частности, интуитивно предполагалось, что в ажурной ткани подавляющая часть потока будет проходить через отверстия между нитями, а поток сквозь нити будет незначительным.

В нашей модели ткань ажурной структуры была представлена в виде 3-мерного фрагмента, состоящего из двух продольных и двух поперечных нитей, переплетенных между собой (рис. 8).

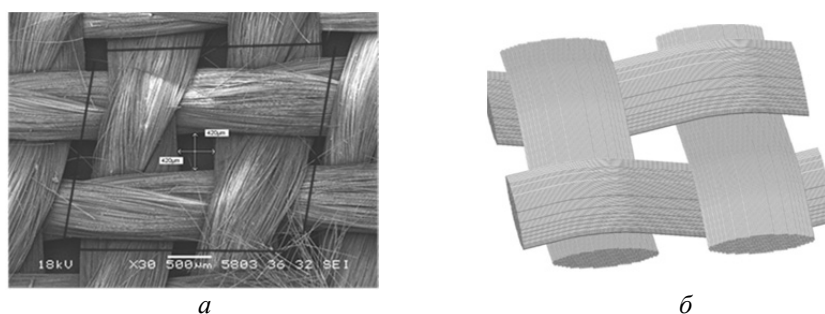


Рис. 8. Внешний вид моделируемой ткани (а) и геометрическая модель единичного фрагмента (б) (границы фрагмента показаны черной линией на рисунке слева)

При этом каждая нить имела эллиптическое сечение шириной 1 мм и высотой 0,2 мм, отверстие между нитями имело квадратное сечение со стороной 0,42 мм. Каждая такая нить состояла из 2612 цилиндрических микроволокон. На основании данных электронной спектроскопии средний диаметр

волокон был принят равным 6,0 мкм, среднее расстояние между осями волокон 9,4 мкм, доля свободного объема в нити 0,71. Такая модель максимально точно воспроизводит реальную стеклоткань ажурной структуры. По своей геометрии она несколько отличается от ткани, использованной в экспериментах, однако позволяет проследить общие закономерности течения реакционного потока через слои СВК.

Гидродинамическое моделирование проводилось с помощью программного комплекса ANSYS CFX. На рис. 9 показан пример моделирования гидродинамики потоков в слое СВК при линейной скорости потока газа 0,4 м/с.

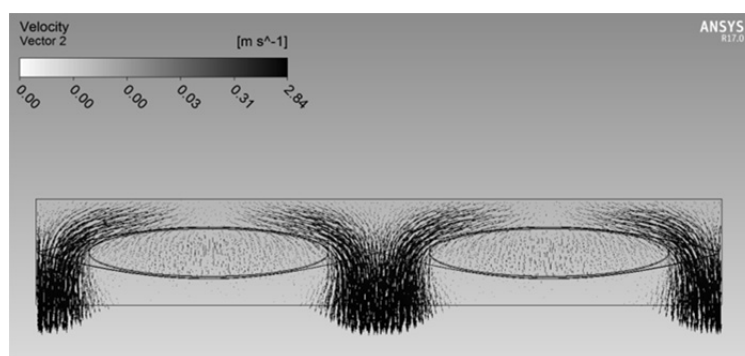


Рис. 9. Поле скоростей реакционного потока в слое СВК по данным гидродинамического моделирования. Исходный поток движется в направлении сверху вниз со скоростью 0,4 м/с

Видно, что происходит интенсивное течение потока через каналы между нитями, в которых скорость газа достигает 0,6 м/с. В то же время наблюдается достаточно активное течение газа сквозь нити со скоростью до 0,2...0,3 м/с. Учитывая, что площадь горизонтального сечения нитей больше площади каналов, можно считать, что объем газа, протекающий через каналы, больше, чем поток через нити, разница между ними невелика, и, по меньшей мере, сквозной поток не может считаться незначительным.

С ростом скорости потока доля газа, фильтрующегося через внутренний объем нитей, возрастает. При этом также растет эффективность транспорта реагентов из потока к поверхности каталитических волокон в нитях, который в этой ситуации носит не только и не столько диффузионный, сколько конвективный характер, отличающийся намного большей интенсивностью массообмена. С точки зрения традиционного подхода к описанию массообмена это можно также рассматривать как рост эффективно омываемой потоком внешней поверхности нитей.

Можно резюмировать, что результаты гидродинамического моделирования дают достаточно убедительное объяснение наблюдаемому в экспериментах экстремально быстрому росту коэффициента массообмена с ростом скорости потока. Также описанная картина хорошо объясняет наблюдаемое в экспериментах изменение порядка зависимости гидравлического сопротивления многослойных упаковок СВК от скорости потока.

Разумеется, использованная модель дает скорее качественное, чем количественное описание экспериментальных данных, учитывая, что стеклоткань подвижна и имеет нерегулярную структуру как в нити, так и в самой ткани.

Для более точного моделирования необходимо не только учесть более сложную и нестабильную геометрию использованной в экспериментах ткани, но и, что даже более важно, учесть влияние соседних слоев СВК в многослойной упаковке на структуру потоков в каждом из слоев.

Эта задача достаточно нетривиальна в связи с неоднозначностью геометрии расположения слоев друг относительно друга. На рис. 10 показаны различные возможные варианты суперпозиции двух слоев СВК. Условно такие варианты можно разделить на симметричные шахматные (рис. 10, а), асимметричные (рис. 10, б) и симметричные коридорные (рис. 10, в) структуры.

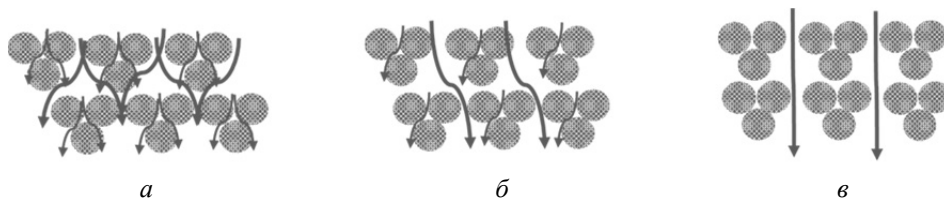


Рис. 10. Шахматная (а), асимметричная (б) и коридорная (в) укладка слоев ткани относительно друг друга (стрелками показаны возможные направления движения реакционного потока)

С точки зрения массообмена наиболее эффективна шахматная структура, в которой пучок нитей расположен напротив межпучкового отверстия предыдущего слоя. Такая структура максимально стимулирует внешнее обмывание всех нитей и течение газа сквозь нити. Наименее эффективна коридорная структура, где недоступными для потока могут стать не только большая часть внутреннего объема нитей, но также и существенная часть их внешней поверхности. Асимметричные структуры занимают промежуточное положение в этом ряду.

К сожалению, в настоящее время нет надежных методик формирования многослойных упаковок с четким формированием шахматного взаиморасположения слоев. Более того, как было показано в экспериментах (см. раздел 2.3 и рис. 7), под действием потока взаимное расположение слоев может само-трансформироваться в сторону образования структуры с наименьшим гидравлическим сопротивлением, т. е. в сторону формирования если не чисто коридорных, то как минимум асимметричных структур. Иными словами, самоструктуризация слоев СВК под действием потока будет направлена в сторону снижения эффективности массообмена.

Следует отметить, что реальная геометрия многослойных упаковок СВК в условиях реакции существенно сложнее представленного здесь описания. Вполне логично предположить, что помимо образования двумерных структур, представленных на рис. 10, в слоях СВК возможно формирование локальных объемных областей и неоднородностей различного масштаба с повышенной проницаемостью для потока. Это видно в том числе и по экспериментальным данным (рис. 5), демонстрирующим существенное различие удельного гидравлического сопротивления в теоретически аналогичных упаковках. Кроме того, об этом свидетельствует весь наш опыт работ с многослойными упаковками СВК, которые устойчиво демонстрируют низкую воспроизводимость результатов в самых различных экспериментах.

В целом, на наш взгляд, такие системы заслуживают существенно более подробного изучения с целью выработки технических решений по формированию геометрически однородных упаковок СВК. При этом в плане практического применения на сегодняшний день более предпочтительными выглядят аксиальные картриджи, в которых регулярность геометрической структуры формируется с помощью дополнительных структурных элементов [8, 19, 20].

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают свою искреннюю благодарность Н.Н. Меняйлову, М.Г. Слинько, В.М. Янкилевичу, В.В. Барелко, И.А. Золотарскому, В.П. Захарову, В.А. Кузьмину, В.П. Меняйло и С.В. Ванагу за помощь при выполнении работ, а также полезное обсуждение полученных результатов. Авторы также чрезвычайно благодарны персоналу серно-кислотного цеха Бийского олеумного завода за обеспечение проведения пилотных экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fiber based structured materials for catalytic applications / E. Reichelt, M.P. Heddrich, M. Jahn, A. Michaelis // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 476. – P. 78–90.
2. Matatov-Meytal Y., Sheintuch M. Catalytic fibers and cloths // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Vol. 231. – P. 1–16.
3. Загоруйко А.Н., Бальжинимаев Б.С. Каталитические процессы на основе стекловолоконных катализаторов // *Химическая промышленность сегодня*. – 2011. – № 2. – С. 2–11.
4. Glass-fiber catalysts: novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection / B.S. Balzhinimaev, E.A. Paukshtis, S.V. Vanag, A.P. Suknev, A.N. Zagoruiko // *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 151. – P. 195–199.
5. Каталитические системы на основе стекловолоконных аморфных матриц, легированных металлами и их оксидами, в восстановлении оксидов азота / В.В. Барелко, И.А. Юранов, А.Ф. Черашев, А.П. Хрущ, В.А. Матышак, Т.И. Хоменко, О.Н. Сильченкова, О.В. Крылов // *Доклады Академии наук*. – 1998. – Т. 361 (4). – С. 485–488.
6. Pd/Fiber glass and Pd/5% γ -Al₂O₃/Fiber glass catalysts by surface self-propagating thermal synthesis / O.O. Mironenko, N.B. Shitova, Y.S. Kotolevich, M.R. Sharafutdinov, N.O. Struikhina, N.S. Smirnova, D.I. Kochubey, O.V. Protasova, M.V. Trenikhin, O.A. Stonkus, V.I. Zaikovskii, V.B. Goncharov, P.G. Tsyrl'nikov // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2012. – Vol. 21. – P. 139–145.
7. Каталитический процесс дожигания отходящих газов с использованием платинового стекловолоконного катализатора ИК-12-С102 / А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин, Б.С. Бальжинимаев, Н.Р. Гильмутдинов, Г.Г. Сибатуллин, В.П. Погребцов, И.Ф. Назмиева // *Катализ в промышленности*. – 2010. – № 2. – С. 28–32.
8. Структурированный стеклотканый катализатор ИК-12-С111 для глубокого окисления органических соединений / С.А. Лопатин, П.Г. Цырульников, Ю.С. Котолевич, П.Е. Микенин, Д.А. Писарев, А.Н. Загоруйко // *Катализ в промышленности*. – 2015. – № 3. – С. 67–72.
9. Каталитический нагревательный элемент на основе платинового стекловолоконного катализатора ИК-12-С111 / А.В. Куликов, А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин, А.В. Порсин // *Научный вестник НГТУ*. – 2015. – № 1 (58). – С. 257–270.
10. Пилотные испытания платинового стекловолоконного катализатора на реальных газах сернокислотного производства / А.Н. Загоруйко, В.Д. Глотов, Н.Н. Меняйлов, Ю.Н. Жуков, В.М. Янкилевич, Б.С. Бальжинимаев, В.А. Чумаченко, Т.В. Борисова, Л.Г. Симонова // *Труды XVI Всероссийской конференции по химическим реакторам (с международным участием) «ХИМПЕАКТОР-16»*, Казань, 17–20 июня 2003. – Казань, 2003. – С. 173–176.
11. Catalytic flue gas conditioning in electrostatic precipitators of coal-fired power plants / A. Zagoruiko, S. Vanag, B. Balzhinimaev, E. Paukshtis, L. Simonova, A. Zykov, S. Anichkov, N. Hutson // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – Vol. 154 (1–3). – P. 325–332.

12. Novel catalytic process for flue gas conditioning in electrostatic precipitators of coal-fired power plants / A. Zagoruiko, B. Balzhinimaev, S. Vanag, V. Goncharov, S. Lopatin, A. Zykov, S. Anichkov, Yu. Zhukov, V. Yankilevich, N. Proskokov, N. Hutson // Journal of the Air & Waste Management Association. – 2010. – Vol. 60. – P. 1002–1008.
13. Vanag S.V., Paukshtis E.A., Zagoruiko A.N. Properties of platinum-containing glass-fiber catalysts in the SO₂ oxidation reaction // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2015. – Vol. 116. – P. 147–158.
14. Ванадийоксидные катализаторы на основе структурированных микроволокнистых носителей для селективного окисления сероводорода / П.Е. Микенин, П.Г. Цырульников, Ю.С. Котолевич, А.Н. Загоруйко // Катализ в промышленности. – 2015. – № 1. – С. 65–70.
15. Preparation of CuO-CeO₂ catalysts deposited on glass cloth by surface self-propagating thermal synthesis / I.V. Desyatikh, A.A. Vedyagin, Y.S. Kotolevich, P.G. Tsyrlunikov // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2011. – Vol. 47. – P. 677–682.
16. Влияние природы топливной добавки при поверхностном самораспространяющемся термосинтезе на свойства катализаторов (CuO CeO₂)/стеклоткань для селективного окисления СО в присутствии H₂ / Т.Н. Афонасенко, П.Г. Цырульников, Т.И. Гуляева, Н.Н. Леонтьева, Н.С. Смирнова, Д.И. Кочубей, О.О. Мироненко, Д.А. Свиницкий, А.И. Боронин, Ю.С. Котолевич, Е.А. Супрун, А.Н. Саланов // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54, № 1. – С. 61–70.
17. Supported palladium catalysts prepared by surface self-propagating thermal synthesis / Y.S. Kotolevich, E.V. Khramov, O.O. Mironenko, Ya.V. Zubavichus, V.Yu. Murzin, D.I. Frey, S.E. Metelev, N.B. Shitova, P.G. Tsyrlunikov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – Vol. 23. – P. 9–17.
18. Characterization of vanadia catalysts on structured micro-fibrous glass supports for selective oxidation of hydrogen sulfide / T.V. Larina, S.V. Cherepanova, N.A. Rudina, B.A. Kolesov, A.N. Zagoruiko // Catalysis for Sustainable Energy. – 2015. – Vol. 2. – P. 87–95.
19. Lopatin S.A., Zagoruiko A.N. Pressure drop of structured cartridges with fiber-glass catalysts // Chemical Engineering Journal. – 2014. – Vol. 238. – P. 31–36.
20. Pressure drop and mass transfer in the structured cartridges with fiber-glass catalyst / S. Lopatin, P. Mikenin, D. Pisarev, D. Baranov, S. Zazhigalov, A. Zagoruiko // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol. 282. – P. 58–65.
21. Чуб О.В. Исследование процессов массообмена в стеклотканых каталитических системах: дис. ... канд. техн. наук / Институт катализа им. Г.К. Борескова. – Новосибирск, 2009.
22. Research of mass-transfer in fibrous sorption-active materials / O.V. Chub, E.S. Borisova, O.P. Klenov, A.S. Noskov, A.V. Matveev, I.V. Koptyug // Catalysis Today. – 2005. – Vol. 105. – P. 680–688.
23. Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем: гидравлические и тепловые основы работы. – Л.: Химия, 1979.
24. Perry J.H. Chemical engineering handbook. – New York: McGraw-Hill Company, 1963.

Загоруйко Андрей Николаевич, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Института катализа СО РАН, профессор кафедры химии и химической технологии Новосибирского государственного технического университета, профессор кафедры химии и химической технологии Томского политехнического университета, профессор Научно-образовательного центра «Энергоэффективный катализ» Новосибирского государственного университета. Основные направления научных исследований: математическое моделирование и инжиниринг каталитических процессов, разработка катализаторов новых геометрических форм. Имеет более 250 публикаций. E-mail: zagor@catalysis.ru

Глотов Виктор Дмитриевич, начальник серно-кислотного цеха ФКП «Бийский олеумный завод». E-mail: root@boz.biysk.ru

Лопатин Сергей Алексеевич, ведущий инженер Института катализа СО РАН, научный сотрудник Научно-образовательного центра «Энергоэффективный катализ» Новосибирского государственного университета. Основные направления научных исследований: инжиниринг каталитических процессов, разработка катализаторов новых геометрических форм. Имеет более 30 публикаций. E-mail: lsa@catalysis.ru

Жуков Юрий Николаевич, кандидат технических наук, главный инженер* ФКП «Бийский олеумный завод». E-mail: root@boz.biysk.ru

* Должности указаны на момент выполнения работ.

Investigation of the internal structure, fluid flow dynamics and mass transfer in the multi-layered packing of glass-fiber catalyst in the pilot reactor for sulfur dioxide oxidation*

A.N. ZAGORUIKO¹, V.D. GLOTOV², S.A. LOPATIN³, Yu.N. ZHUKOV⁴

¹ Boreskov Institute of Catalysis, 5 Lavrentiev Prospekt, Novosibirsk, 630090, Russian Federation; Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation; Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Square, Tomsk, 634050, Russian Federation; Research and Educational Center for Energy Efficient Catalysis, Novosibirsk State University, 2 Pirogov Street, Novosibirsk, 630090, Russian Federation; D. Sc. (Eng.), leading researcher, professor. E-mail: zagor@catalysis.ru

² Byisk Oleum Plant, industrial zone, Byisk, Altai Region, 659315, Russian Federation; head of the sulfuric acid department. E-mail: root@boz.biysk.ru

³ Boreskov Institute of Catalysis, 5 Lavrentiev Prospekt, Novosibirsk, 630090, Russian Federation; Research and Educational Center for Energy Efficient Catalysis, Novosibirsk State University, 2 Pirogov Street, Novosibirsk, 630090, Russian Federation; leading engineer, research worker. E-mail: lsa@catalysis.ru

⁴ Byisk Oleum Plant, industrial zone, Byisk, Altai Region, 659315, Russian Federation; chief engineer. E-mail: root@boz.biysk.ru

The work is dedicated to the investigation of hydrodynamic features of multilayered packing of the glass-fiber catalyst (GFC) and their influence on the mass transfer phenomena in the pilot scale reactor under conditions similar to real commercial processes. The subject of investigation was a multi-layered packing of Pt-GFC for SO₂ oxidation. Multilayered GFC packing has both a complicated internal geometry and fluid flow patterns. The apparent order of dependence between the mass transfer coefficient and the gas flow rate, having an average value of 0.93, varies from 0.5 at low moderate flow rates to 1.0 and even higher at gas velocity above 0.5 m/sec. It is expressed in the observed increase in the SO₂ conversion under a decrease in the residence time at high gas flow rates. This rather paradoxical observation is explained by an increase in the flow fraction which is filtered directly through GFC fibers, resulting in significant intensification of external and internal mass transfer in GFC beds. A detailed fluid dynamics simulation confirms this assumption. The order of dependence between a pressure drop of GFC packing and the flow velocity demonstrates a significant variability (from 0.3-0.5 up to more than 1 with an average value of ~0.8) due to the changing of the internal fluid flow pattern under variation of the gas velocity. Besides, under the influence of the flow, the GFC packing may change its internal structure with the formation of zones with a decreased pressure drop and mass transfer. A more detailed investigation of the above systems is required to elaborate technical decisions on the formation of the geometrically uniform multi-layered GFC packing. Until this problem is solved, axial GFC cartridges, using additional structuring elements to form a regular geometrical structure, are more preferable for practical application.

Keywords: Catalyst, platinum, glass-fiber support, oxidation, sulfur dioxide, pressure drop, mass transfer, fluid dynamics

DOI: 10.17212/1814-1196-2016-3-161-177

REFERENCES

1. Reichelt E., Heddrich M.P., Jahn M., Michaelis A. Fiber based structured materials for catalytic applications. *Applied Catalysis A: General*, 2014, vol. 476, pp. 78–90.
2. Matatov-Meytal Y., Sheintuch M. Catalytic fibers and cloths. *Applied Catalysis A: General*, 2002, vol. 231, pp. 1–16.

* Received 30 March 2016.

3. Zagoruiko A.N., Bal'zhinimaev B.S. Kataliticheskie protsessy na osnove steklovoloknistykh katalizatorov [Catalytic processes on the base of glass-fiber catalysts]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya – Chemical Industry Today*, 2011, no. 2, pp.2–11.
4. Balzhinimaev B.S., Paukshtis E.A., Vanag S.V., Suknev A.P., Zagoruiko A.N. Glass-fiber catalysts: novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection. *Catalysis Today*, 2010, vol. 151, pp. 195–199.
5. Barelko V.V., Yuranov I.A., Cherashev A.V., Khrushch A.P., Matyshak V.A., Khomenko T.I., Sil'chenkova O.N., Krylov O.V. Catalytic systems based of glass fiber amorphous matrices doped with metals and their oxides in reduction of nitrogen oxides. *Doklady Physical Chemistry*, 1998, vol. 361, pp. 233–236. Translated from *Doklady Akademii nauk*, 1998, vol. 361, pp. 485–488.
6. Mironenko O.O., Shitova N.B., Kotolevich Y.S., Sharafutdinov M.R., Struikhina N.O., Smirnova N.S., Kochubey D.I., Protasova O.V., Trenikhin M.V., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Goncharov V.B., Tsyurul'nikov P.G. Pd/Fiber glass and Pd/5% γ -Al₂O₃/Fiber glass catalysts by surface self-propagating thermal synthesis. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2012, vol. 21, pp. 139–145.
7. Zagoruiko A.N., Lopatin S.A., Bal'zhinimaev B.S., Gil'mutdinov N.R., Sibagatullin G.G., Pogrebtsov V.P., Nazmieva I.F. The process for catalytic incineration of waste gas on IC-12-S102 Platinum glass fiber catalyst]. *Catalysis in Industry*, 2010, vol. 2, pp. 113–117. Translated from *Kataliz v promyshlennosti*, 2010, no. 2, pp. 28–32.
8. Lopatin S.A., Tsyurul'nikov P.G., Kotolevich Y.S., Mikenin P.E., Pisarev D.A., Zagoruiko A.N. Structured woven glass-fiber IC-12-S111 catalyst for the deep oxidation of organic compounds. *Catalysis in Industry*, 2015, vol. 7, pp. 329–334. Translated from *Kataliz v promyshlennosti*, 2015, no. 3, pp. 67–72.
9. Kulikov A.V., Zagoruiko A.N., Lopatin S.A., Porsin A.V. Kataliticheskii nagrevatel'nyi element na osnove platinovogo steklovoloknistogo katalizatora IK-12-S111 [Catalytic heating element based on the platinum-containing glass-fiber catalyst IC-12-S111]. *Nauchnyi vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta – Science bulletin of the Novosibirsk state technical university*, 2015, vol. 1 (58), pp. 257–270.
10. Zagoruiko A.N., Glotov V.D., Menyailov N.N., Zhukov Yu.N., Yankilevich V.M., Bal'zhinimaev B.S., Simonova L.G. Glass fiber catalysts for SO₂ oxidation: pilot tests at real gases of sulphuric acid plant. *Proceedings of XVI International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-16)*, Berlin, Germany, 1–5 December 2003, pp. 395–398. Translated from *Trudy XVI-oi Vserossiiskoi konferentsii po khimicheskim reaktoram (s mezhdunarodnym uchastiem) "Khim-reaktor-16"*, Kazan', 17–20 June 2003, pp. 173–176.
11. Zagoruiko A., Vanag S., Balzhinimaev B., Paukshtis E., Simonova L., Zykov A., Anichkov S., Hutson N. Catalytic flue gas conditioning in electrostatic precipitators of coal-fired power plants. *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 154 (1–3), pp. 325–332.
12. Zagoruiko A., Balzhinimaev B., Vanag S., Goncharov V., Lopatin S., Zykov A., Anichkov S., Zhukov Yu., Yankilevich V., Proskokov N., Hutson N. Novel catalytic process for flue gas conditioning in electrostatic precipitators of coal-fired power plants. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2010, vol. 60, pp. 1002–1008.
13. Vanag S.V., Paukshtis E.A., Zagoruiko A.N. Properties of platinum-containing glass-fiber catalysts in the SO₂ oxidation reaction. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2015, vol. 116, pp. 147–158.
14. Mikenin P.E., Tsyurul'nikov P.G., Kotolevich Yu.S., Zagoruiko A.N. Vanadium oxide catalysts on structured microfiber supports for the selective oxidation of hydrogen sulfide. *Catalysis in Industry*, 2015, no. 2, pp. 155–160. Translated from *Kataliz v promyshlennosti*, 2015, no. 1, pp. 65–70.
15. Desyatikh I.V., Vedyagin A.A., Kotolevich Y.S., Tsyurul'nikov P.G. Preparation of CuO-CeO₂ catalysts deposited on glass cloth by surface self-propagating thermal synthesis. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2011, vol. 47, pp. 677–682.
16. Afonassenko T.N., Tsyurul'nikov P.G., Gulyaeva T.I., Leont'eva N.N., Smirnova N.S., Kochubei D.I., Mironenko O.O., Svintsitskii D.A., Boronin A.I., Kotolevich Yu.S., Suprun E.A., Salanov A.N. (CuO-CeO₂)/glass cloth catalysts for selective CO oxidation in the presence of H₂: the effect of the nature of the fuel component used in their surface self-propagating high-temperature synthesis on their properties. *Kinetics and Catalysis*, 2013, vol. 54, pp. 59–68. Translated from *Kinetika i kataliz*, 2013, vol. 54, no. 1, pp. 61–70.
17. Kotolevich Y.S., Khramov E.V., Mironenko O.O., Zubavichus Ya.V., Murzin V.Yu., Frey D.I., Metelev S.E., Shitova N.B., Tsyurul'nikov P.G. Supported palladium catalysts prepared by

surface self-propagating thermal synthesis. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2014, vol. 23, pp. 9–17.

18. Larina T.V., Cherepanova S.V., Rudina N.A., Kolesov B.A., Zagoruiko A.N. Characterization of vanadia catalysts on structured micro-fibrous glass supports for selective oxidation of hydrogen sulfide. *Catalysis for Sustainable Energy*, 2015, vol. 2, pp. 87–95.

19. Lopatin S.A., Zagoruiko A.N. Pressure drop of structured cartridges with fiber-glass catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 238, pp. 31–36.

20. Lopatin S., Mikenin P., Pisarev D., Baranov D., Zazhigalov S., Zagoruiko A. Pressure drop and mass transfer in the structured cartridges with fiber-glass catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 282, pp. 58–65.

21. Chub O.V. *Issledovanie protsessov massoobmena v steklotkanykh kataliticheskikh sistemakh*. Diss. kand. tekhn. nauk [Investigation of mass transfer processes in glass woven catalytic systems. Dr. eng. sci. diss.]. Boreskov Institute of Catalysis. Novosibirsk, 2009.

22. Chub O.V., Borisova E.S., Klenov O.P., Noskov A.S., Matveev A.V., Koptug I.V. Research of mass-transfer in fibrous sorption-active materials. *Catalysis Today*, 2005, vol. 105, pp. 680–688.

23. Aerov M.E., Todes O.M., Narinskii D.A. *Apparaty so statsionarnym zernistym sloem: gidravlicheskie i teplovye osnovy raboty* [Granular fixed bed apparatuses: hydraulic and thermal principles of operation]. Leningrad, Khimiya Publ., 1979.

24. Perry J.H. *Chemical Engineering handbook*. New York, McGraw-Hill Company, 1963.