

Dominik NIEWEŚ¹, Maciej KANIEWSKI¹, Dariusz POPLAWSKI¹
Marta HUCULAK-MAŁCZKA¹, Ewelina KLEM-MARCINIAK¹, Józef HOFFMANN¹
i Krystyna HOFFMANN¹

OPTIMALIZACJA UTLENIANIA NO_x W PROCESIE SYNTEZY HNO₃ Z ZASTOSOWANIEM PROGRAMU ASPEN PLUS

OPTIMALIZATION OF NO_x OXIDATION IN THE PROCESS OF HNO₃ PRODUCTION USING ASPEN PLUS

Abstrakt: Kwas azotowy(V) jest związkem chemicznym, którego większość przemysłowej produkcji jest wykorzystywana do wytwarzania nawozów azotowych. Ze względu na ciągły wzrost zapotrzebowania na produkty azotowe, który podyktowany jest dynamicznym wzrostem populacji ludności świata, produkcja HNO₃ ciągle wzrasta. Istotnym problemem w przypadku syntezy HNO₃ jest kwestia zanieczyszczeń, głównie gazowych, które są generowane w trakcie procesu. Głównym celem badań było wykorzystanie symulacji komputerowej procesu utleniania mieszaniny gazowej tlenków azotu, powstałej po utlenieniu amoniaku, do innych form tlenkowych. Określono optymalne parametry procesowe pozwalające na otrzymanie jak najwyższego stężenia kwasu azotowego(V). Pozwala to na uzyskanie maksymalnego stopnia przereagowania NO_x do końcowego produktu, co jednocześnie minimalizuje ilość gazów odlotowych stanowiących odpad poprodukcyjny. Analizę procesu oparto na symulacji komputerowej wykonanej w programie Aspen Plus. Optymalizowanym parametrem był strumień molowy gazowych produktów utleniania amoniaku, poddawanych dalszemu utlenieniu do NO_x. Wykonana analiza pozwoliła na określenie zależności stężenia kwasu azotowego(V), a także stopnia przereagowania NO_x do HNO₃, od optymalizowanego parametru.

Słowa kluczowe: Aspen Plus, tlenki azotu, optymalizacja, kwas azotowy(V)

Wprowadzenie

Ponad 80% przemysłowej produkcji HNO₃ wykorzystuje się w przemyśle nawozowym, gdzie kwas azotowy poddawany jest zobojętnieniu z wytworzeniem produktów azotowych [1]. Aktualnie przemysłowa synteza kwasu azotowego oparta jest na metodzie Ostwalda. Jej pierwszym etapem jest utlenianie amoniaku tlenem zawartym w powietrzu z wytworzeniem mieszaniny gazów nitrozowych, których głównym składnikiem jest tlenek azotu. W kolejnym etapie ulega on dalszemu utlenieniu do postaci ditlenku azotu. Finalnie mieszanina różnych form tlenków azotu, określanych ogólnie jako NO_x, jest absorbowana w wodzie lub rozcieńczonym kwasie azotowym. Kończącym produktem jest wodny roztwór HNO₃ o stężeniu wynoszącym około 65%, w przeliczeniu na NO_x, co jest wartością wystarczającą, jeżeli chodzi o dalsze wykorzystanie kwasu azotowego(V) jako surowca do produkcji związków nawozowych [2].

W przypadku przemysłowej syntezy kwasu azotowego głównym problemem, obok wytworzenia produktu końcowego o stężeniu umożliwiającym jego dalsze wykorzystanie przy minimalnych kosztach inwestycyjnych oraz procesowych, jest kwestia minimalizacji negatywnego oddziaływania tego procesu na środowisko naturalne. Szczególną uwagę

¹ Zakład Technologii i Procesów Chemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 62 93, fax 71 328 04 25, email: krystyna.hoffmann@pwr.edu.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 17, Polanica Zdrój, 4-7.10.2017

przywiązuje się do zanieczyszczeń gazowych, tzw. gazów odlotowych, które jako niezaabsorbowana faza gazowa opuszczają kolumnę absorpcyjną. Zgodnie z zaleceniami Komisji Europejskiej, zawartymi w BAT dla Przemysłu Wielkotonażowych Związków Nieorganicznych dopuszczalne stężenie NO_x rozumianych jako mieszanina różnych form tlenu azotu, jakie może być emitowane przez przemysłową instalację, nie może przekraczać 0,35% obj. Kluczową rolę, z punktu widzenia procesu syntezy HNO_3 , odgrywa ditlenek azotu, a także jego dimer. W związku z tym dąży się do minimalizacji stężenia innych tlenków, które w toku utleniania NH_3 pojawiają się w strumieniu gazów nitrozowych. Szczególnie niepożądana jest obecność w układzie podtlenu azotu, będącego gazem cieplarnianym. W celu minimalizacji stężenia N_2O w układzie proces utleniania amoniaku do NO_x , a także utleniania powstałych tlenków do wyżej utlenionych form przeprowadza się w reaktorach utleniania specjalnej konstrukcji, przy doborze katalizatora o odpowiedniej selektywności względem NO_2 [3].

Obok kontrolowania procesu utleniania NH_3 w celu minimalizacji ilości tlenków azotu, które w niewielkim stopniu absorbują się w fazie ciekłej, stosuje się także inne metody redukcji ich emisji do atmosfery. Jest to m.in. efektywna redukcja katalityczna powstałego N_2O poprzez dodanie do układu paliwa poniżej temperatury zapłonu. Najczęściej wykorzystywanym reduktorem są paliwa węglowodorowe, rzadziej natomiast wodór czy amoniak. Katalizatorem dla tego procesu jest m.in. zeolit ZSM-5 z dodatkiem żelaza [4-7].

Z punktu widzenia maksymalnego wykorzystania surowca korzystniejszą formą redukcji zanieczyszczeń gazowych jest przeprowadzenie procesów utleniania w warunkach umożliwiających otrzymanie jak najwyższego stężenia form tlenkowych, które zaabsorbują się w fazie ciekłej z wytworzeniem HNO_3 . Kluczowymi parametrami procesowymi umożliwiającymi selektywne utlenianie amoniaku czy NO_x do NO_2 jest temperatura oraz ciśnienie panujące w układzie reakcyjnym.

Empiryczny dobór parametrów procesowych jest czasochłonny, a także kosztowny, dlatego też aktualnie badania tego typu poprzedzane są analizą komputerową. Pozwala to na minimalizację kosztów związanych z wdrożeniem nowego rozwiązania technologicznego. Jednym z programów komputerowych umożliwiających przeprowadzenie symulacji przemysłowego procesu wytwarzania kwasu azotowego(V) jest Aspen Plus. Na podstawie odpowiedniego modelu termodynamicznego program ten ma możliwość wytypowania najkorzystniejszych parametrów procesowych ze względu na optymalizowany parametr. Program umożliwia również przeprowadzenie symulacji procesów pod kątem energetycznym, a także z uwzględnieniem ograniczeń emisji zanieczyszczeń do środowiska [8-12].

Metodyka badań

W symulacji procesu utleniania tlenków azotu przyjęto model termodynamiczny oparty na równaniu stanu Redlicha-Kwonga [13, 14]. Skład strumienia gazów nitrozowych poddanych utlenianiu został określony na podstawie opracowania literaturowego, podającego średni skład mieszaniny gazowej po procesie utleniania amoniaku [15]. Ułamki molowe poszczególnych składników tworzących mieszaninę gazową wprowadzaną do reaktora utleniania podano w tabeli 1.

Średni skład molowy mieszaniny gazowej poddawanej procesowi utleniania

Tabela 1

Average molar composition of gas mixture to oxidation process

Table 1

Symbol związku chemicznego	Wartość ułamka molowego [mol/mol]
N ₂	0,659
H ₂ O	0,18
O ₂	0,06
NO	0,1
N ₂ O	0,001

W celu opisanie kinetyki reakcji zachodzących w układzie utleniania tlenków azotu przeprowadzono studia literaturowe [16-19]. Zestaw parametrów kinetycznych dla poszczególnych reakcji przedstawiono w tabeli 2. Parametry te, zgodnie z równaniem (1), określają zależność stałej szybkości zachodzenia danej reakcji chemicznej od temperatury, w jakiej ta reakcja przebiega

$$k(T) = A \left(\frac{T}{T_0}\right)^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

gdzie: $k(T)$ - temperaturowa zależność stałej szybkości reakcji $[\frac{(\text{dm}^3)^{b-1}}{\text{mol}^{b-1} \cdot \text{s}}]$, gdzie b jest rzędem reakcji, A - czynnik przedwykładniczy $[\frac{(\text{dm}^3)^{b-1}}{\text{mol}^{b-1} \cdot \text{s}}]$, gdzie b jest rzędem reakcji, T - temperatura zachodzenia reakcji chemicznej [K], T_0 - temperatura odniesienia ($T_0 = 298$ K), n - wykładnik potęgi, E_a - energia aktywacji [$\text{J} \cdot \text{kmol}^{-1}$], R - stała gazowa ($R = 8,314472 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Zestawienie wartości parametrów kinetycznych dla przyjętego schematu reakcji

Tabela 2

Kinetic parameters set for the reaction model

Table 2

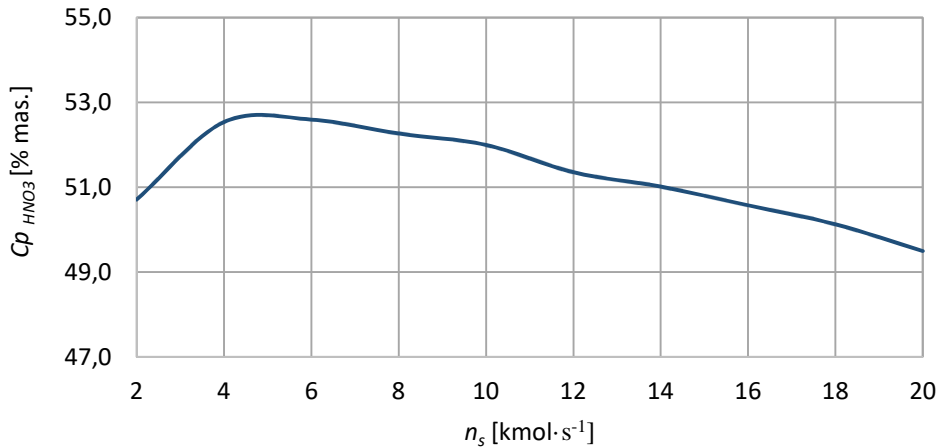
Reakcja	Czynnik przedwykładniczy*	Wykładnik potęgi	Energia aktywacji [J/kmol]
Reakcje podstawowe			
$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$3,17 \cdot 10^{-5}$	2,7	$-13,3 \cdot 10^6$
$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$	$5 \cdot 10^5$	-1,1	$-3,7 \cdot 10^6$
$\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$	$4,71 \cdot 10^6$	1,40	$2,8 \cdot 10^6$
Reakcje odwrotne			
$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$	$1,74 \cdot 10^{15}$	-10	$5,646 \cdot 10^8$
$\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2$	$4,69 \cdot 10^{15}$	0,4	$4,057 \cdot 10^7$

* Czynnik przedwykładniczy wyrażony jest w $[\frac{(\text{m}^3)^{b-1}}{\text{mol}^{b-1} \cdot \text{s}}]$, gdzie b jest rzędem reakcji.

Na podstawie przyjętego modelu termodynamicznego, a także danych zamieszczonych w tabelach 1 oraz 2 dokonano w programie Aspen Plus symulacji komputerowej procesu utleniania tlenków azotu. Badana wartość strumienia molowego wynosiła od 2 do 20 $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$. Poniżej minimalnej wartości otrzymuje się zbyt rozcieńczony produkt, natomiast powyżej 20 $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$ wydajność tworzenia HNO₃ jest za niska.

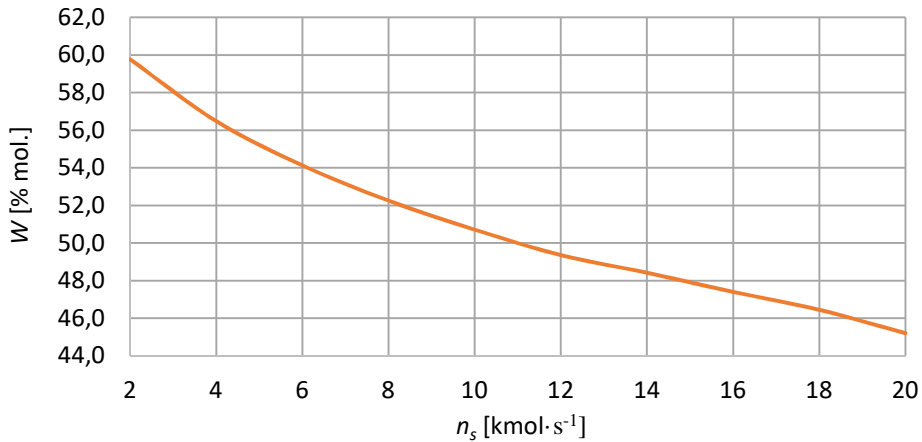
Wyniki badań i ich dyskusja

Na rysunku 1 przedstawiono zależność stężenia procentowego HNO_3 w funkcji strumienia mieszaniny tlenków azotu, które poddano utlenianiu. Rysunek 2 obrazuje natomiast wpływ strumienia molowego gazów nitrozowych poddawanych utlenianiu na wydajność molową tworzenia HNO_3 względem wprowadzanych tlenków.



Rys. 1. Zależność stężenia procentowego HNO_3 w produkcie w funkcji strumienia molowego gazów nitrozowych

Fig. 1. The percentage concentration of HNO_3 in product stream as a function of the nitrous gases molar flow



Rys. 2. Wydajność molowa syntezy HNO_3 w produkcie w funkcji strumienia molowego gazów nitrozowych

Fig. 2. Molar efficiency of HNO_3 synthesis in final stream as a function of nitrous gases molar flow

Na podstawie interpretacji powyższych zależności można stwierdzić, że wraz ze wzrostem strumienia molowego tlenków azotu, które poddaje się utlenianiu, gwałtownie spada stopień przereagowania wprowadzanych tlenków azotu do kwasu azotowego(V). Jednocześnie stężenie HNO₃ w strumieniu końcowym początkowo rośnie, by po osiągnięciu swojego maksimum przy strumieniu molowym tlenków azotu wynoszącym około 4 kmol·s⁻¹ zacząć spadać. Dla strumienia molowego tlenków azotu wynoszącego 4 kmol·s⁻¹ obliczono wartości wydajności molowej syntezy HNO₃, a także stężenia procentowego kwasu azotowego w produkcie końcowym:

$$C_{p_{HNO_3}} = \frac{n_{HNO_3} \cdot M_{HNO_3}}{m_p} \cdot 100\% = \frac{0,2259 \cdot 63,01}{27,0978} \cdot 100\% = 52,53 \text{ \% mas.} \quad (2)$$

$$W = \frac{n_{HNO_3}}{n_s \cdot x_{NO_x}} \cdot 100\% = \frac{0,2259}{4 \cdot 0,1} \cdot 100\% = 56,48 \text{ \% } \frac{\text{mol}}{\text{mol}} \quad (3)$$

gdzie: $C_{p_{HNO_3}}$ - stężenie procentowe HNO₃ w strumieniu produktu końcowego [% mas.], n_{HNO_3} - strumień molowy czystego HNO₃ w produkcie końcowym [kmol·s⁻¹], M_{HNO_3} - masa molowa HNO₃ (63,01 kg·kmol⁻¹), m_p - strumień masowy produktu końcowego [kg·s⁻¹], W - wydajność molowa syntezy HNO₃ względem wprowadzanych tlenków azotu [% mol/mol], n_s - strumień molowy mieszaniny gazowej zawierającej tlenki azotu wprowadzanej do reaktora utleniania [kmol·s⁻¹], x_{NO_x} - udział molowy tlenków azotu w mieszaninie gazowej wprowadzanej do reaktora utleniania [mol/mol].

Wnioski

Zależność analizowanych parametrów od strumienia molowego tlenków azotu poddawanych dalszemu utlenianiu zależy od kinetyki poszczególnych reakcji zachodzących na tym etapie syntezy kwasu.

Przy niewielkim strumieniu molowym surowca, do około 10 kmol·s⁻¹, stężenie procentowe HNO₃ w strumieniu końcowym kształtuje się na poziomie powyżej 50% mas. HNO₃, natomiast wydajność molowa tworzenia HNO₃ wynosi ponad 50% [mol/mol] HNO₃. Przy podawaniu do reaktora utleniania powyżej 10 kmoli surowca na sekundę wartości badanych zmiennych zależnych zaczynają spadać. Przyczyną tego jest wzrost stężenia produktów utleniania, co prowadzi do wzrostu szybkości reakcji odwrrotnych. Spadek stężenia kwasu azotowego(V) w produkcie końcowym, pomimo zwiększenia podawania tlenków azotu do układu, podyktowany jest wzrostem stężenia tritlenku diazotu w fazie gazowej po utlenieniu, którego absorpcja w fazie ciekłej prowadzi do powstania HNO₂, który jedynie w części ulega reakcjom dysproporcjonowania.

Z analizy otrzymanych wyników można wnioskować, że optymalna wartość strumienia molowego tlenków azotu poddawanych utlenianiu wynosi 4 kmol·s⁻¹. Przy tej wartości osiągnięte jest maksymalne stężenie procentowe kwasu azotowego(V) w strumieniu produktu, wynoszące 52,53% mas. HNO₃, natomiast wydajność molowa syntezy HNO₃ względem wprowadzanych tlenków wynosi 56,48% mol/mol.

Podziękowania

Praca sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego RP w ramach działalności statutowej, realizowanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (nr 0401/0261/16-W3/Z14, 2016-2017).

Literatura

- [1] Thiemann M, Scheibler E, Wiegand KW. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Berlin: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2000. DOI: 10.1002/14356007.a17_293.
- [2] Hignett TP. Fertilizer Manual. Dordrecht: Springer Science Business Media; 2013. DOI: 10.1007/978-94-017-1538-6.
- [3] Najlepsze Dostępne Techniki (BAT). Wytyczne dla branży chemicznej w Polsce, Przemysł Wielkotonażowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych, 13-75, 98-111, Warszawa: Ministerstwo Środowiska; 2005. [https://ipcc.mos.gov.pl/ipcc/custom/nawozy_II\(1\).pdf](https://ipcc.mos.gov.pl/ipcc/custom/nawozy_II(1).pdf).
- [4] Xu L, Wu CHG, Hammerle RH. U.S. Patent No. 6,427,439. Method and system for NOx reduction. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office; 2002. <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO2&Sect2=HITOFF&u=%2Fnetacgi%2FPTO%2Fsearch-adv.htm&r=59&f=G&l=50&d=PTXT&p=2&S1=6,427,439&OS=6,427,439&RS=6,427,439>.
- [5] Kang M, Park ED, Kim JM, Yie JE. Appl Catal A. 2007;327:261-269. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.05.024.
- [6] Santiago M, Hevia MA, Pérez-Ramírez J. Appl Catal B. 2009;90:83-88. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.02.017.
- [7] Kögel M, Abu-Zied BM, Schwefer M, Turek T. Catal Commun. 2001;2:273-276. DOI: 10.1016/S1566-7367(01)00046-2.
- [8] Zakrzewska B, Baniukiewicz P, Jaworski Z. Inż Ap Chem. 2010;3:119-120. http://inzynieria-aparatura-chemiczna.pl/pdf/2010/2010-3/InzApChem_2010_3_119-120.pdf.
- [9] Aspen Physical Property System, Methods and Models. 2006;11:417-419. http://web.ist.utl.pt/ist11061/de/ASPEN/Physical_Property_Methods_and_Models.pdf.
- [10] Wang K, Yu Q, Hou L, Zuo Z, Qin Q, Ren HJ. Therm Anal Calorim. 2016;124(3):1555-1560. DOI: 10.1007/s10973-016-5237-9.
- [11] Suzuki K, Hayashi K, Kuribara K, Nakagaki T, Kasahara S. ISIJ Int. 2015;55:340-347. https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/55/2/55_340/_pdf/-char/ja.
- [12] Peters JF, Banks SW, Bridgwater AV, Dufour J. Appl Energy. 2017;188:595-603. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.12.030.
- [13] Redlich O, Kwong JN. Chem Rev. 1949;44:233-244. DOI: 10.1021/cr60137a013.
- [14] Markočič E, Knez Ž. Fluid Phase Equilib. 2016;408:108-114. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.08.021.
- [15] Ryczkowski J. Neutralizacja podtlenku azotu, procesy i katalizatory. Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie, a środowisko. Rzeszów: PAJ-Press; 2002. ISBN: 9788393129287.
- [16] Olbregts J. Int J Chem Kinet. 1985;17(8):835-848. DOI: 10.1002/kin.550170805.
- [17] Baulch DL, Cox RA, Hampson Jr RF, Kerr JA, Troe J, Watson RTJ. Phys Chem Ref Data. 1980;9:295-472. DOI: 10.1063/1.555619.
- [18] Borrell P, Cobos CJ, Luther KJ. Phys Chem. 1988;92:4377-4384. DOI: 10.1021/j100326a027.
- [19] Markwalder B, Gozel P, Van den Bergh HJ. Phys Chem. 1992;97:5472-5479. DOI: 10.1063/1.463780.

OPTIMALIZATION OF NO_x OXIDATION PROCESS IN THE PROCESS OF HNO_3 PRODUCTION USING ASPEN PLUS

Department of Technology and Chemical Processes, Faculty of Chemistry
Wrocław University of Science and Technology, Wrocław

Abstract: Nitric acid is a chemical compound that is mostly used in the nitrate fertilizers production. Due to an increased demand for nitrogen compounds, which is caused by the growth in the global population, the production of nitric acid is increasing. An important issue in HNO_3 production are the gaseous pollutants, which are generated during the process. The main objective of this study was the computer simulation of the oxidation process, where the substrate was a gas mixture formed after ammonia oxidation process. The essence of this process was the oxidation of gaseous mixture comprised of nitrogen oxides and oxygen to other nitrogen oxides. Optimal process parameters to obtain the highest HNO_3 concentration were chosen. This allows to get the maximum NO_x conversion and minimized concentration of NO_x in a waste gas stream. Analysis of process parameters was based on the computer simulation in Aspen Plus. Molar flow of gaseous oxidation products of ammonia was optimized. Obtained results allowed to determine the dependency of the concentration of nitric acid and NO_x to HNO_3 conversion on optimized parameter.

Keywords: Aspen Plus, nitrogen oxides, optimization, nitric acid