

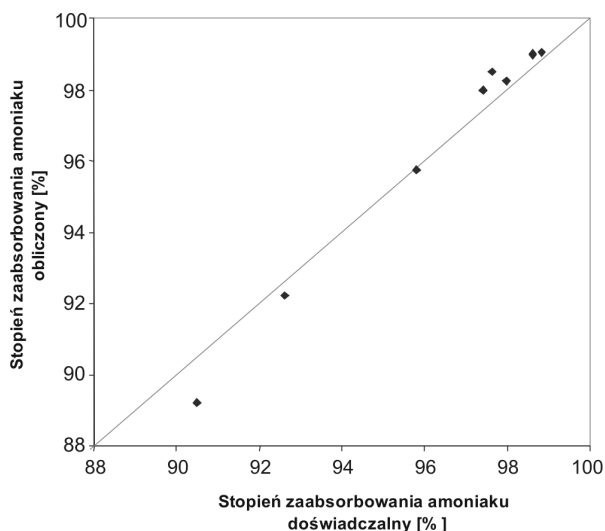
RYSZARD POHORECKI
WŁADYSŁAW MONIUK
PIOTR MACHNIEWSKI

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Modelowanie nieizotermicznej absorpcji w kolumnie ze zwilżaną ścianką

Wprowadzenie

Proces syntezy amoniaku, powszechnie stosowany w przemyśle, prowadzony jest pod ciśnieniem przekraczającym 100 bar na katalizatorze żelazowym, aktywnym w temperaturach wyższych od 350°C. W *Instytucie Nawozów Sztucznych* w Puławach prowadzone są badania nad nowymi katalizatorami rutenowymi, umożliwiającymi prowadzenie procesu syntezy amoniaku pod znacznie niższymi ciśnieniami (ok. 60 bar). W procesie tym przewiduje się odzyskanie amoniaku z gazu posyntezyowego drogą absorpcji w wodzie amoniakalnej w kolumnie ze zwilżaną ścianką. W poprzedniej pracy [1] opracowano model matematyczny procesu absorpcji (desorpcji) amoniaku w kolumnie ze spływającą warstwą cieczy. Model uwzględnia, w formie odpowiednich warunków brzegowych, wymianę masy oraz ciepła zarówno pomiędzy kontaktującymi się fazami jak i chłodzenie zewnętrzne, a także efekty cieplne związane z absorpcją amoniaku oraz odparowaniem rozpuszczalnika. Model ten zweryfikowany został doświadczalnie w laboratoryjnej kolumnie w INS Puławy, pracującej pod ciśnieniem atmosferycznym [1]. Pomiary wykonano w pojedynczej rurze ze spływającą warstwą cieczy o wysokości 3 m i średnicy wewnętrznej 2,5 cm, zasilanej od góry strumieniem wody o natężeniu przepływu: 0,1–0,2 kg/(m·s). Prędkość gazu w strumieniu wlotowym zmieniana była w zakresie 1–4 m/s, zaś zawartość NH₃ w gazie wlotowym zmieniała się w zakresie 0,05–0,2 (uł. mol.). Na rys. 1 przedstawiono porównanie obliczonych i doświadczalnych wartości stopnia zaabsorbowania amoniaku. Jak widać uzyskuje się dobrą zgodność obliczonych i doświadczalnych wartości stopnia zaabsorbowania.



Rys. 1. Porównanie obliczonych i doświadczalnych wartości stopnia zaabsorbowania amoniaku w kolumnie laboratoryjnej

Modelowanie absorpcji amoniaku w warunkach przemysłowych

Jak wspomniano we wstępie, w ramach modernizacji procesu syntezy amoniaku, proponuje się odzyskanie amoniaku z gazu posyntezyowego w dwustopniowej kolumnie absorpcyjnej, składającej się z kilkuset rurek ze zwilżaną ścianką. Proces prowadzony jest pod ciśnieniem 60 bar. Schemat bilansowy pojedynczej rurki przedstawiono na rys. 2. Średnica rurki wynosi 2,5 cm, a wysokość rurek po 3 m w każdej części. Gaz doprowadzany jest do dolnej części kolumny, a ciecz podawana jest zarówno do górnej jak i do dolnej części.

Równania bilansu masowego dla amoniaku i wody są następujące:

$$\frac{dX_{NH_3}}{dz} \frac{L}{\pi d} = -K_y (y_{NH_3} - y_{NH_3}^*) \quad (1)$$

$$\frac{dY_{NH_3}}{dz} \frac{G}{\pi d} = -K_y (y_{NH_3} - y_{NH_3}^*) \quad (2)$$

$$\frac{dY_{H_2O}}{dz} \frac{G}{\pi d} = -k_g (y_{H_2O} - y_{H_2O}^*) \quad (3)$$

$$L_2 X_{NH_3,1b} + L_1 X_{NH_3,1} = L_{1a} X_{NH_3,1a} \quad (4)$$

Równania bilansu cieplnego są następujące:

$$L \cdot C_{CL} (1 + X_{NH_3}) \frac{dT_c}{dz} = -\alpha \pi d (T_g - T_c) + G \left(q_w \frac{dY_{H_2O}}{dz} + q_r \frac{dY_{NH_3}}{dz} \right) - k_{ch} \pi d (T_{ch} - T_c) \quad (5)$$

$$G \cdot C_{PG} (1 + Y_{NH_3} + Y_{H_2O}) \frac{dT_g}{dz} = -\alpha \pi d (T_g - T_c) \quad (6)$$

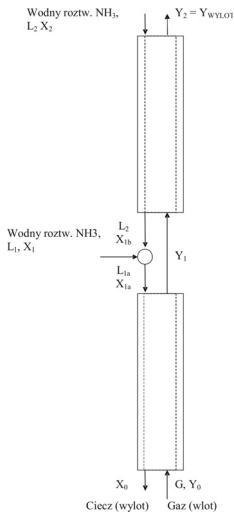
$$L_2 (1 + X_{NH_3,1b}) C_L (T_{c,1b} - 273,2) + L_1 (1 + X_{NH_3,1}) C_L (T_{c,1} - 273,2) = L_{1a} (1 + X_{NH_3,1a}) C_L (T_{c,1a} - 273,2) \quad (7)$$

$$\text{gdzie: } K_y = \left(\frac{1}{k_g} + \frac{m}{k_c} \right)^{-1} \quad (8)$$

Stan odniesienia entalpii roztworu ciekłego: 273,2 K

Przyjęto stałą wartość temperatury medium chłodzącego zewnętrzną powierzchnię rurek: $T_{ch} = 283$ dla rury górnej i $T_{ch} = 298$ dla rury dolnej.

Równanie (5) opisuje zmianę temperatury cieczy spowodowaną wymianą ciepła między fazą gazową i ciekłą, efektem cieplnym odparowania wody, efektem cieplnym rozpuszczenia amoniaku w cieczy i efektem cieplnym chłodzenia. Równanie (6) opisuje zmianę temperatury gazu spowodowaną wy-



Rys. 2. Schemat bilansowy pojedynczej rurki

mianą ciepła między gazem i cieczą. Równanie (7) opisuje ogólny bilans ciepły węzła mieszania (Rys. 2).

Opracowano program zaimplementowany w środowisku pakietu *MATLAB*, w którym wykorzystano metodę kolokacji do numerycznego rozwiązania równań bilansowych w obu częściach kolumny. Metody obliczania własności fizykochemicznych fazy gazowej i ciekłej podano w pracy [1]. Wartości współczynnika wnikania masy w fazie gazowej obliczano z bezwymiarowej korelacji *Borisowa* [2].

$$St_g = 0,125 \left(0,11 + 0,9 \left(\frac{\mu_c u_c}{\sigma} \right)^{2/3} \right) Re_g^{-0,16} Sc_g^{-2/3} \left(\frac{P}{P_s} \right)^{-0,67} \quad (9)$$

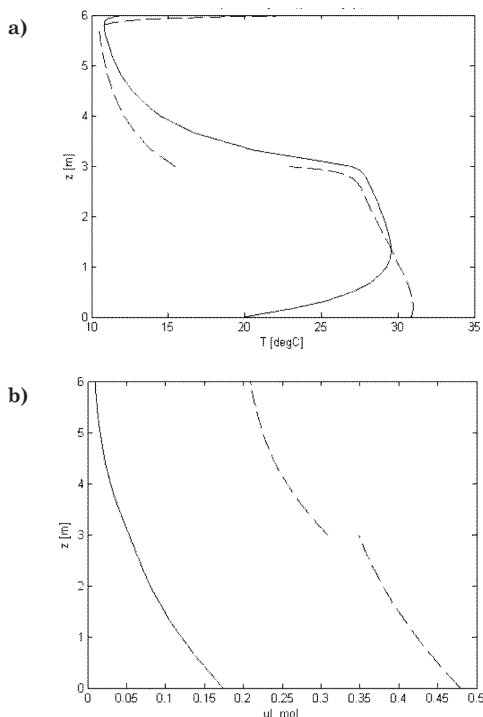
Wartości współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej obliczano z zależności:

$$Nu = A Re_c^m Sc_c^n \left(\frac{\vartheta}{z} \right)^p \quad \text{gdzie: } \vartheta = \left(\frac{\mu_c^2}{\rho_c g} \right)^{1/3} \quad (10)$$

wykorzystując wartości stałych *A*, *m*, *n* i *p* podane przez *Brötza* [2]. Współczynnik wnikania ciepła obliczano z analogii *Chiltona-Colburna* [2].

Wyniki obliczeń i wnioski

Przeprowadzono serię obliczeń symulacyjnych rozkładu stężeń amoniaku w fazie gazowej i ciekłej, jak i temperatur wzdłuż wysokości kolumny dla różnych wartości parametrów



Rys. 3. Rozkład temperatury (a) oraz ułamka molowego NH₃ wzdłuż wysokości kolumny [faza gazowa (—) ; faza ciekła (- - -)]

procesu. Typowy przykład wyników obliczeń przedstawiono na rys. 3. Stosunek strumieni cieczy obojętnej (wody) wynosi $L_1/L_2 = 1,9$. Od góry podawana jest woda amoniakalna o stężeniu 20% wag. NH₃, zaś do dolnej kolumny podawana jest woda o stężeniu 40% wag. NH₃. W obliczeniach przyjęto ponadto: $L_1 = 4,36 \cdot 10^{-4}$ kmol wody/s; $u_g = 1$ m/s; współczynnik przenikania ciepła $k_{ch} = 2$ kW/(m²·K). W tych warunkach stopień zaabsorbowania NH₃ wynosi 95%. Uzyskane w niniejszej pracy wyniki zostały wykorzystane przez *Instytut Nawozów Sztucznych* w Puławach do opracowania „Schematu technologicznego syntezy amoniaku z absorpcją NH₃ w wodzie amoniakalnej”.

Oznaczenia

- C_L – ciepło molowe fazy ciekłej, [kJ/(kmol·K)],
- C_{PG} – ciepło molowe fazy gazowej, [kJ/(kmol·K)],
- d – średnica wewnętrzna rury, [m],
- D – współczynnik dyfuzji, [m²/s],
- G – strumień molowy gazu obojętnej, [kmol/s],
- k_c – współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej, [kmol/(m²·s)],
- k'_c – współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej, [m/s],
- k_{ch} – współczynnik przenikania ciepła pomiędzy warstwą cieczy i cieczą chłodzącą, [kW/(m²·K)],
- k_g – współczynnik wnikania masy w fazie gazowej, [kmol/(m²·s)],
- k'_g – współczynnik wnikania masy w fazie gazowej, [m/s],
- L – strumień molowy cieczy obojętnej, [kmol/s],
- L_m – strumień masowy cieczy, [kg/s],
- Nu – liczba *Nusselta* ($Nu = k'_c \vartheta / D$),
- m – stała równowagi (stała *Henry'ego*) ($y_i = mx_i$),
- p – ciśnienie ogólne, [Pa],
- p_s – średnie ciśnienie cząstkowe gazów inertnych, [Pa],
- q_r – ciepło rozpuszczania amoniaku w cieczy, [kJ/(kmol·NH₃)],
- q_w – ciepło parowania wody, [kJ/kmol],
- Re_c – liczba *Reynoldsa* dla cieczy [$Re_c = 4L_m / (\pi d \mu_c)$],
- Re_g – liczba *Reynoldsa* dla gazu ($Re_g = u_g d \rho_g / \mu_g$),
- Sc – liczba *Schmidta* [$Sc = \mu / (\rho D)$],
- St – liczba *Stantona* ($St = k'_g / u_g$),
- T_c – temperatura cieczy, [K],
- T_{ch} – temperatura medium chłodzącego, [K],
- T_g – temperatura gazu, [K],
- u – średnia prędkość liniowa, [m/s],
- X – zawartość składnika w fazie ciekłej, [kmol/kmol cieczy obojętnej],
- x_i – ułamek molowy w cieczy,
- Y – zawartość składnika w fazie gazowej, [kmol/kmol gazu obojętnej],
- y_i – ułamek molowy w gazie,
- z – wysokość kolumny, [m],
- α – współczynnik wnikania ciepła, [kW/(m²·K)],
- μ – lepkość, [Pa·s],
- ρ – gęstość, [kg/m³],
- σ – napięcie powierzchniowe, [kg/m³].

Indeksy

- c* – ciecz,
- g* – gaz.

LITERATURA

1. *R. Pohorecki, P. Machniewski, W. Moniuk, Z. Mordecka*: Chem. Proc. Eng., 28, nr 3, 373 (2007).
2. *W.M. Ramm*: Absorpcja gazow, Moskwa, Chimija (1976).