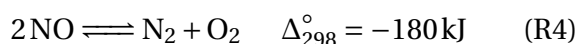
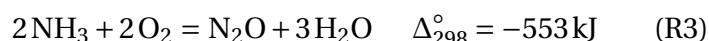
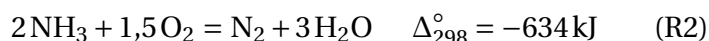
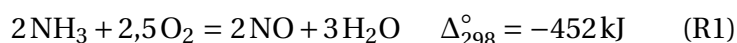
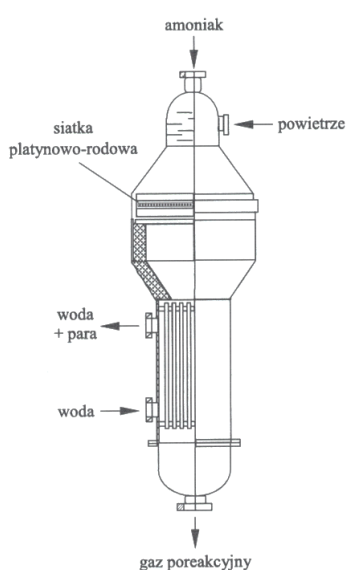


Otrzymywanie tlenków azotu przez utlenianie amoniaku

Głównymi produktami spalania amoniaku w powietrzu są azot i para wodna. Stosując metale szlachetne będące selektywnymi katalizatorami, można w procesie utleniania amoniaku otrzymać tlenek azotu. Na siatkach platynowo-rodowych stosowanych jako katalizatory przemysłowe zachodzi wiele reakcji, z których najważniejsze to:



W wysokiej temperaturze, w której zachodzi utlenianie amoniaku ($800\text{--}900^\circ\text{C}$), wartości stałej równowagi (K_p) reakcji (R1), (R2) i (R3) są tak duże, że reakcje można uznać za nieodwracalne. Reakcja (R4) ma charakter odwracalny. Jeśli układ znajduje się w stanie równowagi, to przy nadmiarze tlenu w gazach znajduje się azot i para wodna, a stężenie tlenku azotu jest bardzo małe. Celem procesu technologicznego jest uzyskanie produktu pośredniego tego złożonego procesu. Jest nim tlenek azotu(II) NO. Przez zastosowanie katalizatorów platynowych można uzyskać duży stopień przemiany NH_3 w NO (95-98%). Pozostała część amoniaku utlenia się do N_2 , a także do N_2O . Gazy opuszczają katalizator w temperaturze przekraczającej 800°C . Zawarte w nich ciepło wykorzystuje się do wytwarzania pary wysokoprężnej w kotle połączonym z reaktorem (rys. 1).



Rysunek 1: Schemat reaktora do konwersji tlenku węgla z parą wodną

Stosowane wielkości

- Natężenia przepływu strumieni [kmol/h]: amoniaku, tlenu, azotu i pary wodnej wchodzących w skład strumienia **E** wprowadzanego do reaktora: $W_E[\text{NH}_3]$, $W_E[\text{N}_2]$, $W_E[\text{O}_2]$ i $W_E[\text{H}_2\text{O}]$, produktów wchodzących w skład strumienia **Y** odprowadzanego z reaktora: $W_Y[\text{NO}]$, $W_Y[\text{N}_2\text{O}]$, $W_Y[\text{N}_2]$, $W_Y[\text{H}_2\text{O}]$ i $W_Y[\text{O}_2]$.
- Stopień przemiany amoniaku zawartego w strumieniu **E** w tlenek azotu(II) [reakcja (R1)]:

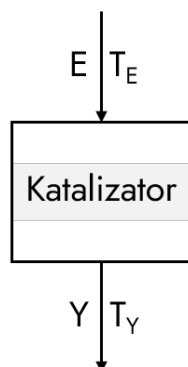
$$x = \frac{W_Y[\text{NO}]}{W_E[\text{NH}_3]}$$

- Stopień przemiany amoniaku zawartego w strumieniu **E** ($W_E[\text{NH}_3]$) w N_2O [reakcja (R3)]:

$$h = \frac{2W_Y[\text{N}_2\text{O}]}{W_E[\text{NH}_3]}$$

- Udział molowy tlenku azotu(II) NO w strumieniu **Y** odprowadzanym z reaktora:

$$a = \frac{W_Y[\text{NO}]}{W_Y}$$



Rysunek 2: Strumienie reagentów w reaktorze do katalitycznego utleniania amoniaku

Zadanie 1. Udział molowy NO w produktach reakcji

Założenia

1. Katalityczne utlenianie amoniaku (rys. 2) prowadzi się w trybie ciągłym w warunkach stacjonarnych.
2. Do reaktora wprowadza się mieszaninę amoniaku z powietrzem zawierającą 10% mol. NH_3 .
3. Stopień przemiany amoniaku w N_2O jest równy 2%.

4. Stosunek molowy azotu (łącznie z gazami szlachetnymi) do tlenu w powietrzu:

$$\frac{W_E[N_2]}{W_E[O_2]} = 3,76$$

5. Zawartość pary wodnej w gazie wprowadzanym do reaktora 0,8% mol.

6. Amoniak ulega całkowitej przemianie w NO, N₂O i N₂.

Cel zadania:

Należy wyznaczyć zależność między udziałem molowym tlenku azotu(II) w produktach reakcji (strumień Y) i wielkością stopnia przemiany amoniaku w NO: $a = a(x)$.

Rozwiązanie:

Podstawa bilansu:

Natężenie strumienia reagentów E wprowadzanych do reaktora: $W_E = 1000$ kmol/h.

Bilans masy w obszarze reaktora

Przychód

Z założeń 2, 4-6 wynika następujący skład gazu wprowadzanego do reaktora:

$W_E[NH_3] = 100$ kmol/h, $W_E[O_2] = 187,4$ kmol/h, $W_E[N_2] = 704,6$ kmol/h i $W_E[H_2O] = 8$ kmol/h.

Rozchód

1. Z definicji stopnia przemiany amoniaku w tlenek azotu(II) wynika

$$W_Y[NO] = 100 \cdot x \quad [\text{kmol/h}] \quad (1)$$

2. Z założenia 3 obliczono natężenie strumienia N₂O w produktach reakcji:

$$W_Y[N_2O] = 1 \quad [\text{kmol/h}] \quad (2)$$

3. Z pierwiastkowego bilansu wodoru [H] wynika, że natężenie strumienia pary wodnej w produktach reakcji:

$$W_Y[H_2O] = 1,5W_E[NH_3] + W_E[H_2O] = 150 + 8 = 158 \quad [\text{kmol/h}] \quad (3)$$

4. Na podstawie pierwiastkowego bilansu azotu [N] obliczono natężenie strumienia azotu w produktach reakcji:

$$W_E[NH_3] + 2W_E[N_2] = W_Y[NO] + 2W_Y[N_2O] + 2W_Y[N_2]$$

$$W_Y[N_2] = 0,5W_E[NH_3] + W_E[N_2] - 0,5W_Y[NO] - W_Y[N_2O]$$

$$W_Y[N_2] = 753,6 - 50x \quad [\text{kmol/h}] \quad (4)$$

5. Na podstawie pierwiastkowego bilansu tlenu [O] obliczono natężenie strumienia tlenu w produktach reakcji:

$$2W_E[O_2] + W_E[H_2O] = W_Y[NO] + W_Y[N_2O] + W_Y[H_2O]2W_Y[O_2]$$

$$W_Y[O_2] = W_E[O_2] + 0,5W_E[H_2O] - 0,5W_Y[NO] - 0,5W_Y[N_2O] - 0,5W_Y[H_2O]$$

$$W_Y[O_2] = 111,90 - 50x \quad [\text{kmol/h}] \quad (5)$$

Bilans reaktora przedstawiono w tabeli 1

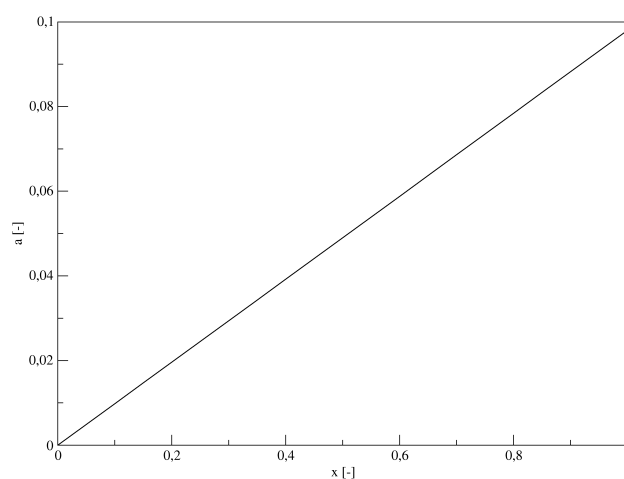
Tablica 1: Bilans procesu utleniania amoniaku

Przychód [kmol/h]		Rozchód [kmol/h]	
NH ₃	100	NO	100x
O ₂	187,4	N ₂ O	1
N ₂	704,6	N ₂	753,6-50x
H ₂ O _G	8	O ₂	111,9-50x
		H ₂ O _G	158
Suma przychodu	1000	Suma rozchodu	1024,5

Zależność $a = a(x)$ ma postać:

$$a = \frac{100x}{1024,5} = 0,098x \quad (6)$$

Wynik przedstawiono na rys. 3



Rysunek 3: Zależność molowego udziału tlenku azotu(II) w gazie opuszczającym reaktor od stopnia przemiany amoniaku w tlenek azotu(II)

Zadanie 2. Temperatura gazów opuszczających reaktor

Założenia

1. Założenia 1 - 6 jak poprzednio
7. Temperatura mieszanki amoniakalno-powietrznej wprowadzanej do reaktora $T_E = 125^\circ\text{C}$.
8. Proces zachodzi w warunkach adiabatycznych.

Potrzebne dane

Entalpia tworzenia w temperaturze 25°C [kJ/kmol]

NH_3	$-46 \cdot 10^3$
NO	$-90 \cdot 10^3$
N_2O	$82 \cdot 10^3$
H_2O_G	$-242 \cdot 10^3$

Średnie ciepło molowe [kJ/(kmol · K)]

NH_3	36
O_2	28
N_2	28
NO	30
N_2O	38
H_2O_G	38

Cel zadania:

Należy wyznaczyć zależność między temperaturą T_Y produktów reakcji opuszczających reaktor a stopniem przemiany amoniaku w NO: $T_Y = T_Y(x)$.

Rozwiązanie:

Podstawa bilansu:

Natężenie strumienia reagentów E wprowadzanych do reaktora: $W_E = 1000 \text{ kmol/h}$.

Temperatura odniesienia $T_0 = 25^\circ\text{C}$.

Skład gazu wprowadzanego i odprowadzanego z reaktora przedstawiono w tabl. 1.

Bilans entalpii w obszarze reaktora

Przychód

1. Entalpia ogrzania [kJ/h] składników strumienia W_E o temperaturze $T_E = 125^\circ\text{C}$:

$$\begin{array}{ll} \text{NH}_3 & 100 \cdot 36 \cdot (125 - 25) \\ \text{O}_2 & 187,4 \cdot 28 \cdot (125 - 25) \\ \text{N}_2 & 704,6 \cdot 28 \cdot (125 - 25) \\ \text{H}_2\text{O}_G & 8 \cdot 38 \cdot (125 - 25) \end{array}$$

2. Ciepło reakcji utleniania amoniaku Q_r [kJ/h]

$$\begin{aligned} Q_r &= W_E[\text{NH}_3] \cdot (-46) \cdot 10^3 + W_E[\text{H}_2\text{O}] \cdot (-240) \cdot 10^3 - \\ &\quad - W_Y[\text{NO}] \cdot 90 \cdot 10^3 - W_Y[\text{N}_2\text{O}] \cdot 82 \cdot 10^3 - \\ &\quad - W_Y[\text{H}_2\text{O}] \cdot (-240) \cdot 10^3 = \\ &= -4600 \cdot 10^3 - 1920 \cdot 10^3 - 9000 \cdot x \cdot 10^3 - 82 \cdot 10^3 + 37920 \cdot 10^3 \\ Q_r &= (31072 - 9000x) \cdot 10^3 \quad \text{kJ/h} \end{aligned}$$

Rozchód

Entalpia ogrzania [kJ/h] strumienia gazu W_Y o temperaturze T_Y :

$$\begin{array}{ll} \text{NO} & 100 \cdot x \cdot 30 \cdot (T_Y - 25) \\ \text{N}_2\text{O} & 1 \cdot 38 \cdot (T_Y - 25) \\ \text{H}_2\text{O} & 158 \cdot 38 \cdot (T_Y - 25) \\ \text{N}_2 & (753,6 - 50x) \cdot 28 \cdot (T_Y - 25) \\ \text{O}_2 & (111,9 - 50x) \cdot 28 \cdot (T_Y - 25) \\ \text{Suma} & \Delta H_Y = 30276 \cdot (T_Y - 25) \cdot 10^3 + 200 \cdot x \cdot (T_Y - 25) \end{array}$$

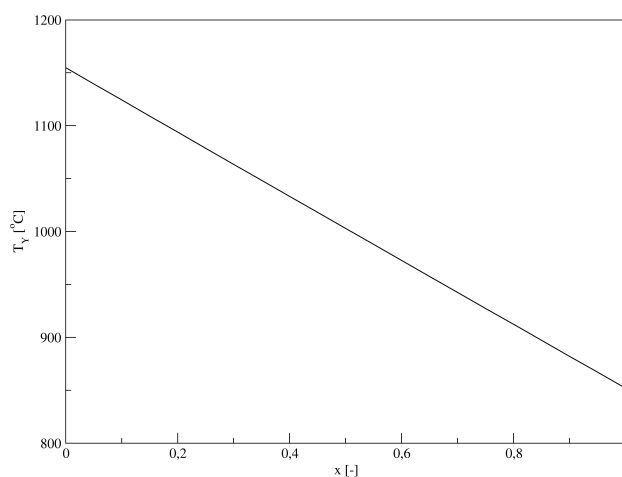
Równanie bilansu entalpii w reaktorze:

$$\Delta H_E + Q_r = \Delta H_Y \quad (7)$$

$$2888 \cdot 10^3 + (31318 - 9000 \cdot x) \cdot 10^3 = 30276 \cdot (T_Y - 25) \cdot 10^3 + 200 \cdot x \cdot (T_Y - 25)$$

$$T_Y = \frac{(34206 - 9000x) \cdot 10^3}{30276 + 200x} + 25 \quad (8)$$

Otrzymaną zależność przedstawiono na rys. 4



Rysunek 4: Zależność temperatury gazów opuszczających katalizator od stopnia przemiany NH_3 w NO

Z założenia 3 wynika, że stopień przemiany amoniaku w N_2O jest równy 2%. Część amoniaku reaguje zgodnie z reakcją (R2), w której tworzy się azot. Jeżeli zmniejsza się stopień przemiany amoniaku w NO i wzrasta stopień przemiany amoniaku w azot, to wzrasta temperatura produktów reakcji. Wynika to z większej entalpii reakcji (R2) niż reakcji (R1).