

14 januari,
9.30

FVO Nr. **3183**

Fabrieksvoorontwerp
Vakgroep Chemische Procestechnologie

Onderwerp

Katalytische verwijdering van N_2O (lachgas) uit het afgas van een salpeterzuurfabriek van 100.000 ton/jaar (60 gewichtsprocent HNO_3 in water)

Auteurs

Telefoon

Mw. M. (Marjolijne) Luijt	015-2159549
R. (Remko) van der Meijden	010-4379551
M.J. (Marco) in het Veld	015-2625722
D.E. (Dennis) Zandijk	0180-681837

Keywords

Selective Catalytic Reduction (SCR), Afgas, Salpeterzuur, Lachgas (N_2O), monoliet reactor

Datum opdracht : 12 september 1996
Datum verslag : 16 december 1996

FVO Nr.

3183

Fabrieksvoorontwerp
Vakgroep Chemische Procestechnologie

Onderwerp

Katalytische verwijdering van N₂O (lachgas) uit het
afgas van een salpeterzuurfabriek van 100.000
ton/jaar (60 gewichtsprocent HNO₃ in water)

Auteurs

Telefoon

Mw. M. (Marjolijne) Luijt	015-2159549
R. (Remko) van der Meijden	010-4379551
M.J. (Marco) in het Veld	015-2625722
D.E. (Dennis) Zandijk	0180-681837

Keywords

*Selective Catalytic Reduction (SCR), Afgas,
Salpeterzuur, Lachgas (N₂O), monoliet reactor*

Datum opdracht : 12 september 1996
Datum verslag : 16 december 1996

Samenvatting

In dit fabrieksvoorontwerp wordt de selectieve reductie van lachgas toegepast op de afgasstroom van een salpeterzuurfabriek. De fabriek wordt ontworpen op 100,000 ton per jaar 60 gewichtsprocent salpeterzuur in water, het uiteindelijke productievolume bedraagt 108,000 ton per jaar.

Uit de mogelijke katalysatoren die lachgas selectief reduceren, namelijk hydrotalcieten, metaaloxides en zeolieten, wordt gekozen voor een cobalt-zeoliet. Deze zeoliet, Co-ZSM-5, wordt gecoat op een dragermateriaal, namelijk een monoliet, om inpassing in het proces te vergemakkelijken.

De toepassing van deze zeoliet in de afgasstroom leidt tot een vermindering van de uitstoot van lachgas met 99.3%. De totale uitstoot van stikstofoxides en lachgas samen bedraagt dan 21 ppmv.

De economische haalbaarheid blijft gehandhaafd wanneer deze extra reactor aan het proces wordt toegevoegd. De *Pay Out Time* van deze fabriek bedraagt 1.6 jaar, de *Return On Investment* 12.7%, de *Internal Rate of Return* 19.8% en de *cash flow* 15.29 miljoen gulden per jaar.

Een HAZOP-analyse brengt naar voren, dat de extra reactor in het proces geen groter risico met zich meebrengt.

Inhoudsopgave

1	Inleiding	1-1
2	Uitgangspunten	2-1
2.1	Basispunten van het proces	2-1
2.2	Reactie-systeem	2-2
2.3	Overzicht van de stoffen en fysische eigenschappen	2-3
2.4	Specificatie van grondstofstromen en productstromen	2-4
2.4.1	Specificatie van de NH_3 -voeding	2-4
2.4.2	Specificatie van de lucht	2-4
2.4.3	Specificatie van het HNO_3	2-4
2.4.4	Specificatie van het afgas	2-4
2.5	Katalysatoren	2-4
2.5.1	Platina-rhodium gaas	2-4
2.5.2	Cobalt-ZSM-5	2-4
2.6	Specificatie van de utilities	2-5
2.6.1	Specificatie van de stoom	2-5
2.6.2	Specificatie van het water	2-5
2.6.3	Specificatie van de elektriciteit	2-5
2.7	Lokatie van de fabriek	2-5
3	Processtructuur en Process Flowsheet	3-1
3.1	Processtructuur	3-1
3.2	Algemene beschrijving van het proces	3-2
3.3	Thermodynamica	3-3
4	Apparaatontwerp	4-1
4.1	Ontwerp van de monolietreactor	4-1
4.2	Ontwerp van de NH_3 -oxidatiereactor	4-7
4.3	Ontwerp van de absorptiekolom	4-8
4.3.1	Berekening van het aantal schotels	4-9
4.3.2	Schotelontwerp	4-11
4.3.2.1	Contactplaten	4-11
4.3.2.2	Weeping	4-11
4.3.2.3	Flooding	4-12
4.3.2.4	Gatdiameter en gatafstand	4-13
4.3.2.5	Drukval over een schotel	4-13
4.3.2.6	Valpijponterp	4-14
4.4	Ontwerp van de warmtewisselaars	4-15
4.5	Ontwerp van pompen, compressoren, expander en make-up-driver	4-19
4.6	Ontwerp van de gas-vloeistofscheider	4-21
4.7	Ontwerp van de NH_3 -lucht mixer	4-22
4.8	Ontwerp van de NH_3 -verdampert	4-23

5	Procesregeling	5-1
5.1	Voedingssectie	5-1
5.1.1	NH ₃ -verdamp(er)	5-1
5.1.2	NH ₃ -lucht-mixer	5-2
5.2	NH ₃ -oxidatie-reactor	5-2
5.3	Warmtewisselaars	5-2
5.4	Compressoren	5-3
5.5	Absorptiekolom en stripkolom	5-3
6	Procesveiligheid	6-1
6.1	Giftigheid van chemicaliën	6-1
6.2	De Dow-fire and explosion index	6-2
6.3	De HAZOP-analyse	6-2
7	Economie	7-1
7.1	Algemeen	7-1
7.2	Investeringskosten	7-1
7.2.1	Investeringskosten volgens Zevnik-Buchanan-Jansen	7-1
7.2.2	Investeringskosten volgens Taylor	7-2
7.3	Loonkosten	7-3
7.4	Productievolume afhankelijke kosten	7-3
7.5	Totale kosten	7-4
7.6	Afschrijvingen en Rente over de lening	7-4
7.6.1	Afschrijvingen	7-4
7.6.2	Rente over de lening	7-4
7.7	Opbrengsten	7-5
7.8	Berekening van winst en cash flow	7-5
7.9	Winstgevendheid-analyse	7-5
7.9.1	Pay Out Time	7-5
7.9.2	Return On Investment	7-6
7.9.3	Internal Rate of Return	7-6
7.10	Gevoeligheidsanalyse	7-7
8	Conclusies en aanbevelingen	8-1
9	Symbolenlijst	9-1
9.1	Griekse symbolen	9-1
9.2	Algemene symbolen	9-1
10	Literatuur	10-1
10.1	Artikelen	10-1
10.2	Boeken	10-3
10.3	Diktaten	10-4

Bijlagen

I	Process flowsheet
II	HAZOP-studie / Dow-Fire and explosion index
III	Specificatie pompen, compressoren en expander
IV	Specificaties van reactoren en scheidingsvat
V	Globale specificatie stripkolom
VI-A	Specificatieformulier absorptiekolom
VI-B	Schotelberekening volgens Chilton
VI-C	Kolomontwerp
VII	Specificatieformulieren warmtewisselaars
VIII	Massa- en warmtebalans
IX	Massabalans per component
X-A	Investeringskosten volgens Zevnik-Buchanan-Jansen
X-B	Investeringskosten volgens Taylor
XI	PSI/c model van de monolietreactor
XII	PSI/c resultaten monolietreactor
XIII	Heat-curve koeler-condensor
XIV	Thermodynamica

1 Inleiding

Salpeterzuur, ook bekend als *aqua fortis*, *aqua valens* en nitryl hydroxide, is als chemische substantie van groot industrieel belang. Het productievolume van salpeterzuur in West-Europa wordt geschat op 19 miljoen ton per jaar (1993) (zie *Kirk-Othmer* [54]).

Salpeterzuur is een sterk zuur en bezit sterke reductieve eigenschappen. De stof is van essentieel belang bij de productie van vele chemicaliën zoals farmaceutische stoffen, synthetische vezels, insecticides en schimmelbestrijdingsmiddelen. De grootste afnemer van salpeterzuur is de kunstmestindustrie (ammoniumnitraat).

De eerste vermeldingen over salpeterzuur verschenen in de achtste eeuw. Arabische alchemisten waren verantwoordelijk voor deze vondst. Sindsdien werd salpeterzuur geproduceerd uit *saltpeter* (kaliumnitraat) en zwavelzuur. In de negentiende eeuw werd kaliumnitraat vervangen door natriumnitraat (Chileense saltpeter) uit Zuid-Amerika.

Sinds het begin van de twintigste eeuw wordt salpeterzuur gevormd via oxidatie van ammoniak door middel van luchtzuurstof. De eerste fabriek die deze productiemethode hanteerde, werd in gebruik genomen in 1917.

In het moderne ammoniak-oxidatie proces wordt zwak (50 tot 65 gewichtsprocent) salpeterzuur geproduceerd. De salpeterzuurfabrieken, gebouwd in de jaren zeventig en tachtig, hebben een *single train* capaciteit tot 2000 ton per dag.

In Nederland produceert onder andere **Hydro Agri** salpeterzuur. In Sluiskil staan twee installaties van **Hydro Agri**, de AN 6 en AN 7. De AN 6 is gebouwd in 1977 en heeft een capaciteit van 1600 ton per dag (gebaseerd op 100 gewichtsprocent HNO_3), de AN 7 is gebouwd in 1986 en heeft een capaciteit van 2000 ton per dag (gebaseerd op 100 gewichtsprocent HNO_3).

Wegens de vergrote aandacht voor het milieu wordt veel onderzoek gedaan naar de uitstoot van broeikasgassen bij chemische processen, waaronder die bij de salpeterzuurproductie. Naast het uitgebreide onderzoek naar kooldioxide en stikstofoxiden is er vandaag de dag vergrote aandacht voor lachgas.

De hoeveelheid lachgas (een in de natuur voorkomende stof) in de atmosfeer neemt de laatste jaren sterk toe. Een groot deel van deze toename is afkomstig van menselijke activiteiten. Deze toename heeft een grote invloed op het broeikas-effect. De stratosferische ozonafbraak wordt bevorderd door hoge concentraties lachgas.

Lachgas heeft een ^{uv} *Global Warming Potential* van 270 (kooldioxide heeft een *Global Warming Potential* gelijk aan 1). Dit betekent dat lachgas een veel sterker broeikasgas is dan kooldioxide (bij gelijke hoeveelheden in de atmosfeer). ~~Ongeveer 4 tot 6% van de huidige stralingskracht wordt veroorzaakt door lachgas.~~ De mate van afbraak van stratosferisch ozon door lachgas is tot op heden echter nog niet duidelijk.

De kennis over lachgas-emissies neemt toe. Tot 1987 werd geloofd dat fossiele kolenverbranding de grootste bron van niet-natuurlijk geproduceerd lachgas was. Dit bleek echter

onwaar. De grootste uitstoot van niet-natuurlijk lachgas vindt plaats bij de productie van adipinezuur en salpeterzuur. Andere bronnen van niet-natuurlijk geproduceerd lachgas zijn de vorming bij verbranding van afval, vorming in verontreinigde lucht, gebruik van lachgas in spuitbussen en het gebruik van lachgas als verdovingsmiddel bij operaties.

In de natuur wordt lachgas onder andere geproduceerd tijdens de biogene processen in de grond en in waterrijke systemen. Vorming van lachgas in de natuur kan echter ook opgewekt worden door menselijke activiteiten. Voorbeelden hiervan zijn de behandeling van afvalwater, gebruik van meststoffen en verbranding van biomassa.

Rond 1990 werd er wereldwijd 26.6 Mton lachgas per jaar uitgestoten, waarvan 61.9% afkomstig van natuurlijke bronnen en 38.1% van niet-natuurlijke bronnen. In hetzelfde jaar was de lachgas-uitstoot bij de productie van salpeterzuur 0.3 Mton per jaar. De uitstoot bij de productie van adipinezuur bedroeg 0.5 Mton lachgas per jaar (zie *Kroeze* [66]).

De Nederlandse uitstoot van lachgas in 1990 afkomstig van de salpeterzuur productie bedroeg 16.5 kton lachgas per jaar. In Nederland wordt geen adipinezuur geproduceerd.

Om de uitstoot van lachgas te verminderen, vindt vandaag de dag veel onderzoek plaats naar de mogelijkheid om lachgas katalytisch te verwijderen (via *Selective Catalytic Reduction* naar stikstof en zuurstof). Momenteel worden drie soorten katalysatoren onderzocht, namelijk de hydrotalcieten (klei), metaaloxiden en zeolieten.

Bij de productie van salpeterzuur vindt de uitstoot van lachgas in lage concentraties plaats (400-4000 ppm), een groot deel van het afgas bestaat uit stikstof. Om de kleine hoeveelheid lachgas te kunnen verwijderen, moet de katalysator bestand zijn tegen grote hoeveelheden inerte componenten waaronder stikstof en kleine hoeveelheden zuurstof en water.

2 Uitgangspunten

De selectieve verwijdering van N_2O uit de afgasstroom van een salpeterzuurfabriek en het ontwerp van deze fabriek zijn uitgangspunten voor dit fabrieksvoorontwerp.

De salpeterzuurfabriek produceert 100,000 ton per jaar HNO_3 in water (60 gewichtsprocent HNO_3).

Het aantal bedrijfsuren per jaar bedraagt 8,000. De *plant life* bedraagt 20 jaar, de *economical plant life* bedraagt 15 jaar.

2.1 Basispunten van het proces

HNO_3 (salpeterzuur) kan op verschillende manieren geproduceerd worden, de meest toegepaste methode is de oxidatie van NH_3 (ammoniak) naar NO (stikstofmonoxide), de verdere oxidatie naar NO_2 (stikstofdioxide) en de absorptie van NO_2 in H_2O (water), waarna er HNO_3 gevormd wordt.

Deze methode van productie heet het Uhde-proces. Het Uhde-proces voor de productie van HNO_3 kan op drie verschillende manieren worden uitgevoerd, namelijk bij lage druk (oxidatie van NH_3 en absorptie van NO_2 bij 3-5 bar), dubbel-druk (oxidatie van NH_3 bij 3-5 bar, absorptie van NO_2 bij 10 bar) en hoge druk (oxidatie van NH_3 en absorptie van NO_2 bij 8 bar).

Voor dit fabrieksvoorontwerp is gekozen voor het dubbel-druk proces. Het dubbel-druk proces heeft een aantal significante voordelen. Ten opzichte van het lage druk proces zijn deze voordelen:

- betere absorptie van NO_2 en N_2O_4 in de absorber,
- energetisch gunstiger,
- lagere NO_x -uitstoot,
- lagere investeringskosten.

De voordelen ten opzichte van het hoge druk-proces zijn:

- langere katalysator levensduur door minder fysische desactivering,
- energetisch gunstiger,
- minder katalysatorverlies door minder mechanische slijtage,
- grotere selectiviteit,
- lagere investeringskosten,
- lagere NH_3 -oxidatie-temperatuur.

De grondstoffen voor het productieproces zijn NH_3 (aangevoerd in de vloeistoffase), O_2 (in vorm van luchtzuurstof) en H_2O (in de vorm van gedemineraliseerd water). Een stoomnetwerk rond de fabriek behoort ook tot de vereisten voor het afvoeren van geproduceerd stoom.

Conversietechnologie.

2.2 Reactiesysteem

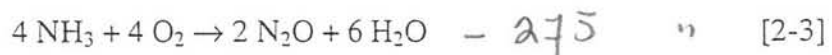
De vorming van HNO_3 uit NH_3 , O_2 en H_2O verloopt via de reacties 2-1 tot en met 2-9 (zie *Ammonia Plant Safety* [20]). De oxidatie van NH_3 naar NO is een gasfase-reactie en verloopt als volgt :



Deze reactie wordt gekatalyseerd door een platina/rhodium katalysator, die een samenstelling heeft in de verhouding 90 gewichtsprocent platina en 10 gewichtsprocent rhodium. Bij een werkdruk en werktemperatuur van 3.4 bar en 865°C bedraagt de conversie van NH_3 100% en bedraagt de selectiviteit naar het NO 96%.

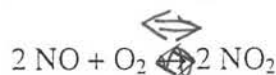
De reactiewarmte bij de standaard-omstandigheden (25°C en 1 bar) bedraagt -226.5 kJ per mol NH_3 , bij een temperatuur en druk van 865°C en 3.4 bar bedraagt deze -227.4 kJ per mol NH_3 .

De rest van het NH_3 (4% van de voedingsstroom NH_3) wordt via gasfase reacties omgezet naar bijproducten, namelijk N_2 en N_2O . Deze reactievergelijkingen zijn als volgt:



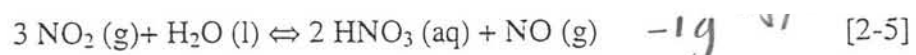
Deze twee bijreacties worden verondersteld elk 50% van de resterende hoeveelheid NH_3 te gebruiken (er is geen uitsluitsel gevonden in de literatuur wat betreft het percentage NH_3 dat naar beide bij-reacties gaat, daarom wordt verondersteld dat elk 50% van de resterende NH_3 omzetten in bijprodukten). De reactiewarmte van reacties 2-2 en 2-3 onder standaard-omstandigheden bedragen respectievelijk -316.8 en -275.8 kJ per mol NH_3 . Bij 865°C en 3.4 bar bedragen deze respectievelijk -317.6 en -275.8 kJ per mol NH_3 .

Na de oxidatie van NH_3 naar NO vindt er verdere oxidatie van NO naar NO_2 plaats via reactie 2-4. Bij lage temperatuur (lager dan 50°C) en 3 bar nadert de conversiegraad 100%, dit wordt mede door het wegnemen van NO_2 (voor de vorming van HNO_3) bevorderd.



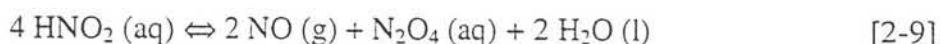
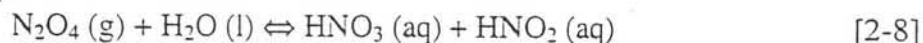
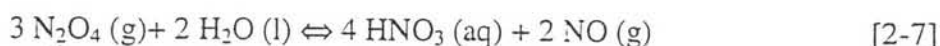
De reactiewarmte van reactie 4 bedraagt onder standaardomstandigheden -57.1 kJ per mol NO . Bij 45°C en 3 bar bedraagt de reactiewarmte -92.4 kJ per mol NO . 114

Na de oxidatie van NO tot NO_2 , vindt er absorptie van NO_2 in water plaats, waarbij HNO_3 wordt gevormd via reactie 2-5. Deze (reactieve) absorptie vindt plaats bij 9.8 bar (topdruk) en een temperatuur variërend van 18°C (toptemperatuur) tot 50°C (bodentemperatuur).



De reactiewarmte van reactie 2-5 bedraagt onder standaardomstandigheden -58.7 kJ per mol NO_2 . Bij 50°C en 9.86 bar bedraagt de reactiewarmte -18.8 kJ per mol NO_2 .

De vorming van HNO₃ verloopt in werkelijkheid niet via de absorptie van NO₂. Het NO₂ dimeriseert bij lage temperaturen in de gasfase naar N₂O₄ (stikstofperoxide), onder de 38 °C ligt het evenwicht volledig aan de rechter kant (reactie 2-6). Het dimeer wordt dan geabsorbeerd in het water, waarna volgens reactie 2-7 HNO₃ gevormd wordt (de deelreacties die deze overall reactie geven, worden gegeven door reacties 2-8 en 2-9). Waarbij reactie 2-8 de snelheidsbepalende stap is.



Om het schadelijke bijproduct dat geproduceerd wordt bij de vorming van NO te verwijderen wordt SCR (Selective Catalytic Reduction) toegepast. In deze fabriek wordt een cobalt-zeoliet (Co-ZSM-5) gebruikt om het gasvormige N₂O te reduceren tot N₂ en O₂. Deze reductie vindt plaats bij 522 °C en 8.5 bar. De reactievergelijking van de reductie van N₂O wordt gegeven door vergelijking 2-10.



De reactiewaarde van deze reactie bij standaard-omstandigheden bedraagt -82.1 kJ per mol N₂O.

2.3 Overzicht van voorkomende stoffen en fysische eigenschappen

Een overzicht van de stoffen die voorkomen in het HNO₃-productieproces en hun eigenschappen staan gegeven in de volgende tabel 2-1.

Tabel 2-1. Voorkomende stoffen en eigenschappen

Stof	molgewicht [g/mol]	Kookpunt [°C]	Smeltpunt [°C]	Dichtheid [kg/l @ T]	Prijs [Hfl/ton]
N ₂	28.02	-195.8	-209.9	0.8081 @ -195.8°C	gratis
Ar	39.95	-185.7	-189.2	1.783*10 ⁻³ @ 0°C	gratis
O ₂	32.00	-183.0	-218.4	1.1490 @ -183°C	gratis
NO	30.01	-151.8	-163.6	1.2690 @ -150°C	* ¹
N ₂ O	44.02	-88.5	-90.8	1.2260 @ -89°C	* ¹
NH ₃	17.04	-33.4	-77.7	0.8170 @ -79°C	348.00
NO ₂	46.01	+21.2	-11.2	1.4910 @ 0°C	* ¹
HNO ₃	63.01	+83.0	-42.0	1.5027 @ 25°C	458.00
N ₂ O ₄	92.01	+29.1	-11.3	0.4988 @ 25°C	* ¹
H ₂ O	18.02	+100.0	0.0	1.0000 @ 0°C	2.50

Heavy Ends

*¹ Deze component is een tussenproduct en wordt in minimale gasvormige hoeveelheden uitgestoten, en niet verkocht

N.B. De aangevoerde lucht heeft een luchtvochtigheidsgraad van 70%

2.4 Specificatie van grondstofstromen en productstromen

2.4.1 Specificatie van de NH₃-voeding

* commerciële specificaties
* ontwerp specs.

Vloeibaar NH₃ wordt aangevoerd vanuit een opslag of via een pijpleiding. De aanvoertemperatuur bedraagt 15°C, de druk waarop het NH₃ aangevoerd wordt bedraagt 10.5 bar. De samenstelling van het NH₃ is als volgt: de vloeibare voeding bestaat voor 99.7 gewichtsprocent uit NH₃, voor 0.3 gewichtsprocent uit H₂O en 5-10 ppm (*parts per million*) aan zware componenten (bij het doorrekenen van het proces is als zware component naftaleen, zie *Ammonia Part IV* [68]).

2.4.2 Specificatie van de lucht

De ontwerptemperatuur voor de lucht bedraagt 30°C. De druk bedraagt 1 atmosfeer. De samenstelling van de lucht is als volgt: 78 volumeprocent N₂, 21 volumeprocent O₂, 1 volumeprocent Ar², de luchtvochtigheid bedraagt 70 %.

van wat? verzadigingsdruk?

2.4.3 Specificatie van het HNO₃

De temperatuur van het HNO₃ dat de fabriek verlaat bedraagt 30°C, bij een druk van 3.5 bar. De samenstelling is 60 gewichtsprocent HNO₃ (Hydro Agri hanteert als toelaatbare grenzen 59.50-60.62%) en 40 gewichtsprocent H₂O.

2.4.4 Specificatie van het afgas

Om de toekomstige milieu-eisen te halen dient de gezamenlijke uitstoot van NO_x en N₂O lager te zijn dan 100 ppmv (*parts per million by volume*).

2.5 Katalysatoren

E eis

HSE

2.5.1 Platina-rhodium gaas

De katalysator voor de oxidatie van NH₃ tot NO bevat 90 gewichtsprocent platina, 10 gewichtsprocent rhodium en moet elke 4 tot 6 maanden (bij een werkdruk en -temperatuur van 3.4 bar en 865 °C) verversen c.q. aangevuld worden.

2.5.2 Cobalt-ZSM-5

De katalysator voor de reductie van N₂O naar N₂ en O₂ moet indien nodig om het jaar geregenereerd en/of bijgevuld worden. De katalysator wordt gecoat op een monoliet en is daardoor een zeer stabiel geheel. Daarom hoeft deze katalysator maar eens in de 10 jaar geheel vervangen te worden.

² Eigenlijk is de concentratie Ar in lucht 0.93 volumeprocent, om de andere inerte/zeer weinig voorkomende componenten mee te nemen is de concentratie Ar verhoogd tot 1%.

2.6 Specificatie van de utilities

2.6.1 Specificatie van de stoom

Er wordt in het proces hoge druk stoom geproduceerd en gebruikt. Stoom wordt geproduceerd uit *boiler feed water*. De specificatie van het stoom staat gegeven in tabel 2-2.

Tabel 2-2. Stoomspecificatie hoge druk stoom

Bedrijfsconditie	Waarde
Temperatuur	410 °C
Druk	40 bar
Condensatietemperatuur.	250°C

2.6.2 Specificatie van het water

Er worden twee soorten water gebruikt, gedemineraliseerd water voor de absorber en boiler feed water. Gedemineraliseerd water wordt bij 7 bar en 20 °C aangevoerd. *Boiler feed water* wordt bij 3 bar en 20°C aangevoerd (de maximale toelaatbare uitlaat-temperatuur van het koelwater bedraagt 40°C). $\rightarrow T_{in} = 20^{\circ}\text{C}$

2.6.3 Specificatie van de elektriciteit

De benodigde voltages zijn: 220 VAC, 380V driefasendraaistroom en 10,000 V driefasendraaistroom voor grotere vermogens.

2.7 Lokatie van de fabriek

Gezien het feit dat voor de aanvoer van voedingen en afvoer van producten de nabijheid van andere fabrieken gewenst is, wordt als voorkeurslokatie de Botlek in Nederland gekozen. Door de HNO₃-fabriek te plaatsen in Nederland is de aanwezigheid van enkele NH₃-producenten en HNO₃-afnemers gegarandeerd.

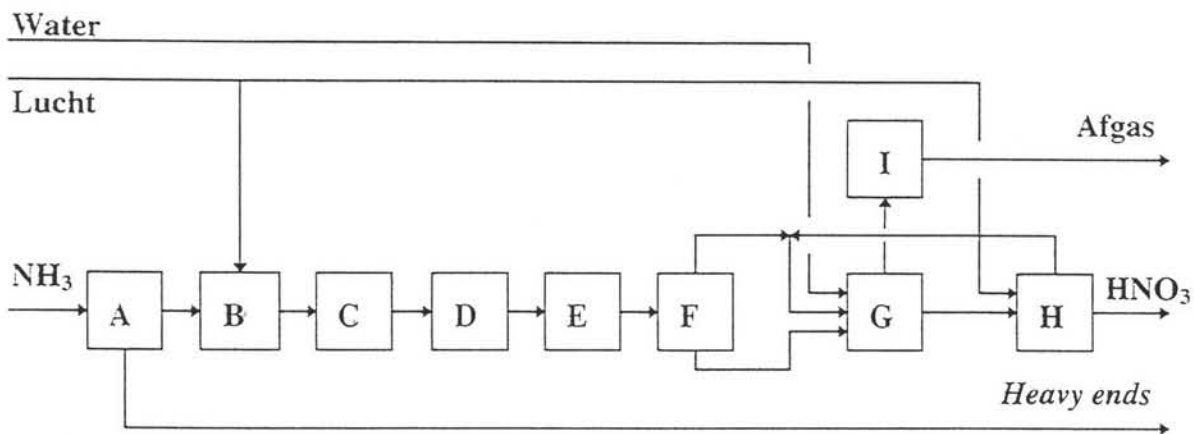
3 Processtructuur en Process Flowsheet

In dit hoofdstuk komt de motivatie van de processtructuur aan de orde en wordt de *process flowsheet* nader uitgelegd.

3.1 Processtructuur

De opzet van de fabriek is gebaseerd op de literatuur over de productie van HNO_3 door middel van katalytische oxidatie van NH_3 . Al deze literatuurstukken beschreven nagenoeg hetzelfde proces, er waren alleen verschillen te bespeuren in de procescondities.

Het Uhde-proces, uitgevoerd bij dubbel-druk, is gebruikt als basis voor dit fabrieksvoorontwerp. Het blokschema van dit proces staat gegeven in figuur 3-1.



Figuur 3-1. Blokschema van de HNO_3 -productie met N_2O -reductie

De verklaring van de letters in het blokschema in figuur 3-1 staat in de volgende tabel.

Tabel 3-1. Verklaring blokschema-letters

Letter	Betekenis
A	NH_3 -verdamper
B	NH_3 -lucht-mixer
C	NH_3 -oxidatiereactor
D	<i>Waste heat boiler</i> ¹
E	Koeler-condensor
F	Gas-vloeistofscheider
G	Absorptiekolom
H	Stripkolom
I	N_2O -reductie reactor

¹ Tussen de *waste heat boiler* en de koeler-condensor komen nog twee warmtewisselaars, namelijk nog een stoomgenerator en een afgasvoorverhitter. Deze twee apparaten staan ten behoeve van de duidelijkheid niet in het blokschema vermeld.

De processen gevonden in de literatuur en het proces van Hydro Agri bevatten nog geen N_2O -reductiereactor. De plaatsing van deze reactor is afhankelijk van het type katalysator, de mogelijke vergiftiging van deze katalysator door aanwezige componenten, corrosiviteit, druktemperatuur en de grootte van de te behandelen stroom.

Voor deze HNO_3 -fabriek is gekozen om een Co-ZSM-5 katalysator, gecoat op een monoliet, te plaatsen voor de expander in de afgasstroom. Deze plaats is gekozen vanwege het feit dat de omzetting van N_2O afhankelijk is van de druk, temperatuur en de samenstelling (weinig H_2O , geen HNO_3) van de te behandelen stroom. De druk, temperatuur en samenstelling zijn vòòr de expander het meest ideaal voor deze katalysator.

3.2 Algemene beschrijving van het proces

In deze paragraaf vindt een algemene beschrijving van het proces plaats. De apparaatcodes die vermeld worden, verwijzen naar de apparaten, zoals deze getekend zijn in het *process flow-sheet* in bijlage I.

Om de NH_3 -voedingsstroom te ontdoen van verontreinigingen en NH_3 in de gasfase te verkrijgen wordt het vloeibare NH_3 (aangevoerd bij 10.5 bar en $15^\circ C$) verdampt in verdamper V1. Hierbij worden water, zware componenten en een deel nog vloeibaar NH_3 bij $7^\circ C$ en 5.5 bar afgevoerd naar een afval-verwerkingsbedrijf. Het gasvormige NH_3 , eveneens $7^\circ C$ en 5.5 bar, wordt met behulp van stoom oververhit tot $76^\circ C$ in warmtewisselaar H1. (de druk van de uitgaande stroom is dan 5.4 bar) en naar de gasmixer M1 gestuurd.

Het benodigde zuurstof voor de oxidatie van NH_3 wordt verkregen door atmosferische lucht ($30^\circ C$ en 1 atmosfeer) te comprimeren met behulp van compressor C1 tot 3.5 bar en $219^\circ C$, waarna deze stroom gesplitst wordt in twee stromen. De eerste stroom is de primaire luchtstroom die met het gasvormig NH_3 gemengd wordt (uitgaande druk en temperatuur 3.4 bar en $199^\circ C$) en naar de oxidatiereactor gevoerd wordt. De tweede stroom, de secundaire luchtstroom, wordt in de stripkolom T2 gevoerd.

Na de oxidatie van NH_3 tot NO in de oxidatie-reactor R1 (zie hiervoor de vergelijkingen 2-1 tot en met 2-9) wordt het gasmengsel (3.4^2 bar en $865^\circ C$) afgekoeld om de vorming van NO_2 te laten verlopen, hierbij wordt hoge druk stoom en afgas verder opgewarmd. Het afkoelen gebeurt achtereenvolgens in de *waste heat boiler* W1 (uitgaande druk en temperatuur van 3.4 bar en $560^\circ C$), de stoom generator H2 (3.3 bar en $280^\circ C$), de afgasvoorverhitter H3 (Engels: *tailgas-preheater*; 3.3 bar en 135°) en de koeler-condensor H4 (3.2 bar en $45^\circ C$). Tijdens het afkoelen reageert NO verder tot NO_2 .

In de koeler-condensor (uitgaande druk en temperatuur 3.2 bar en $45^\circ C$) ontstaat uit de gasfase een licht-zure waterfase, dit komt omdat bij deze temperatuur een deel van het water condenseert en daarmee samen een deel van het gasvormige NO_2 oplost en zodoende HNO_3 vormt. De condensatiecurve van deze condenser wordt gegeven in bijlage XIII.

² Door afronden van de druk op 1 decimaal lijkt het of er geen drukval over de oxidatie-reactor is.

Het gas-vloeistofmengsel wordt hierna bij de heersende druk en temperatuur (3.2 bar en 45°C) gescheiden in de gas-vloeistofscheider S1. Het gas wordt gemengd met het recyclegas afkomstig uit de stripkolom, omdat deze recyclestream nog veel NO_x bevat. Hierna wordt deze gasstroom in twee stappen met tussenkoeling gecompriëerd tot 10.2 bar met behulp van compressor C2 (de temperatuur loopt dan op tot 247°C). Hierna wordt deze stroom met behulp van warmtewisselaar H5 afgekoeld tot 50°C en in absorptiekolom T1 gevoerd.

De uitgaande vloeistofstroom van de gasvloeistofscheider wordt verpompt met pomp P2 (daarmee vindt een verhoging van de druk plaats tot 10.1 bar) en in het midden van de absorptiekolom gevoerd. Een stroom water verpompt met behulp van pomp P1 (druk en temperatuur van de waterstroom komend uit de pomp 9.8 bar en 15°C) is de derde voedingsstroom van deze kolom, de waterstroom wordt op de bovenste schotel van de kolom binnengevoerd. In deze absorptiekolom vindt absorptie van NO₂ (lees: N₂O₄, zie hoofdstuk 2) tot HNO₃ plaats.

De vloeistofstroom (50°C en 10.1 bar) die onderuit de absorptiekolom komt, wordt boven in de stripkolom T2 gevoerd om de opgeloste gassen zoals N₂, O₂ en NO te verwijderen (tussentijds vindt er nog een drukverlaging naar 3.3 bar plaats). De secundaire luchtstroom (net zoals de primaire luchtstroom 219°C en 3.5 bar) wordt onderin deze kolom gevoerd om dit te bewerkstelligen.

Het gas, dat uit de top van de absorptiekolom komt, wordt in twee stappen verhit van 18°C tot 522°C (eerst vindt er verhoging plaats in de afgasvoorverhitter H4, daarna verdere verhoging in de *waste heat boiler* W1). Over deze twee warmtewisselaars daalt de druk van het afgas van 9.8 bar tot 8.5 bar. De reductie van N₂O vindt hierna plaats in de monoliet-reactor R2 bij 522°C en 8.5 bar.

De volgende stap is de expansie van het afgas om energie terug te winnen. De expander E1 staat samen met de twee compressoren op één as, de expander levert echter niet de totale hoeveelheid arbeid die benodigd is om de compressoren aan te drijven, daarom is een *make-up-driver* nodig. De *make-up-driver* is een elektromotor die de resterende hoeveelheid arbeid levert.

De productstroom, die 60 gewichtsprocent HNO₃ bevat en die uit de stripkolom T2 komt, is te warm om opgeslagen en vervoerd te worden. De temperatuur bedraagt namelijk 86°C (bij 3.5 bar). Deze stroom wordt daarom afgekoeld met behulp van warmtewisselaar H6 tot 30°C, waarna transport of opslag ervan mogelijk is.

3.3 Thermodynamica

Een groot deel van het proces vindt plaats in de gasfase; in het gedeelte waar HNO₃ gevormd wordt, is er een vloeistoffase aanwezig.

Als thermodynamisch model, dat gebruikt wordt voor simulatie van het proces in Chemcad III, wordt gekozen voor het Wilson-model. Het Wilson-model vereist binaire interactie parameters om de wisselwerking tussen twee soorten moleculen te kunnen voorspellen. Aangezien een groot deel van het proces in de gasfase plaats vindt, is gekozen om de interactie parameters van de stoffen, die (bij de heersende drukken en temperaturen) in de gasfase zijn, op 0 te stellen. Er wordt dus aangenomen dat de gasfase zich ideaal gedraagt; bij de drukken en temperaturen, respectievelijk tussen 1 en 10.3 bar en tussen 30°C en 865°C, is deze aanname redelijk.

Alleen voor de interactie tussen HNO_3 en H_2O is een binaire interactie parameter geschat. Het HNO_3 - H_2O -systeem bevat namelijk een azeotroop³ bij 67 gewichtsprocent HNO_3 , 1 atm. en 122°C (zie Miles [57]). Om Chemcad III deze azeotroop goed te kunnen laten berekenen moesten de binaire interactie parameters van deze twee stoffen geschat worden, aangezien er in de literatuur geen parameters gevonden konden worden. Om deze azeotroop toch goed te benaderen werden aan de hand van de T-x-y-curve van het HNO_3 - H_2O -systeem de binaire interactie parameters geschat op 3 en 5.5. Uit deze schattingen volgde dat de azeotroop en de kooklijn c.q. condensatielijn goed benaderd werden (zie bijlage XIV).

³ De azeotroop is niet van belang voor het proces, aangezien er geen scheidings- of zuiveringsstappen in het proces plaatsvinden. De ligging van de azeotroop is alleen een aanwijzing naar de juistheid van het model.

4 Apparaatontwerp

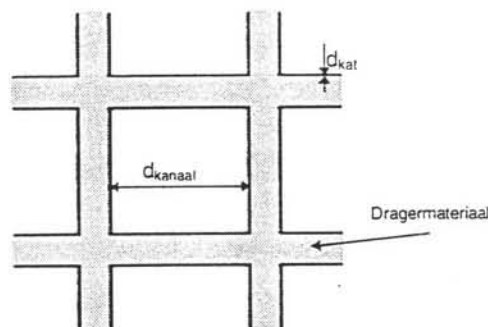
Het ontwerp van de verschillende apparaten, benodigd in het Uhde-proces, wordt beschreven in de volgende paragrafen. De behandelde apparaten zijn respectievelijk de N_2O -reductie-reactor (ookwel monoliet-reactor), de NH_3 -oxidatiereactor, de absorptiekolom, de warmtewisselaars, de pompen, de compressoren, de *expander* en de *make-up-driver*, het gas-vloeistofscheidingsvat, de NH_3 -lucht mixer en de NH_3 -verdampers

4.1 Ontwerp van de monoliet-reactor

Om het N_2O uit de afgas-stroom (Engels: *tailgas*) van de HNO_3 -fabriek te verwijderen is gekozen om een monoliet-reactor toe te passen. Deze monoliet-reactor is gecoat met een katalysator die N_2O reduceert tot N_2 en O_2 . Als katalysator wordt een cobalt-zeoliet gebruikt, namelijk de cobalt-ZSM-5. Deze katalysator heeft in vergelijking tot andere katalysatoren die N_2O reduceren (andere zeolieten, hydrotalcieten en metaaloxides) de beste eigenschappen. Deze eigenschappen zijn hoge omzetting bij relatief lage temperatuur, geringe desactivatie door adsorptie van water en goede mechanische eigenschappen (zie *Li, Armor* [31,33] en *Kapteijn* [25,26]).

De Co-ZSM-5 katalysator wordt gedeeltelijk gedeactiveerd door water. Deze desactivatie gebeurt volgens *Armor and Farris* [3] snel. De omzettingsgraad daalt de eerste vierentwintig uur met 30%, waarna de omzettingsgraad constant blijft. Regeneratie van de katalysator is mogelijk door watervrije lucht door de reactor te leiden. Bij het ontwerp van de reactor is uitgegaan van het optimaliseren van de katalysator, waardoor de waterresistentie nog beter zal worden.

In figuur 4-1 is schematisch een kanaal van een monoliet weergegeven in een dwarsdoorsnede.



Figuur 4-1. Schematische weergave van de dwarsdoorsnede van een kanaal van een monoliet, met de 2 voornaamste afmetingen.

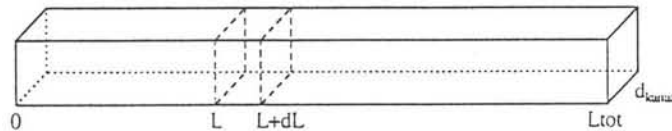
De reductiereactie (ook wel ontledingsreactie) die aan het oppervlak van de katalysator in deze reactor plaats vindt, luidt als volgt (vergelijking 2-10):



Een monoliet-reactor heeft een aantal voordelen, namelijk:

- erg lage drukval (in de orde van tien millibar),
- een goed definieerbare stroom door de reactor en
- grote stabiliteit bij hogere temperatuur en druk.

Om de reactor te kunnen doorrekenen moeten de veranderingen in druk, temperatuur en N_2O -concentratie bepaald worden. Dit kan gedaan worden aan de hand van respectievelijk de krachten-, energie- en massabalans over één kanaal van de monoliet. Figuur 4-2 geeft schematisch een monolietkanaal weer.



Figuur 4-2. Schematische weergave van een monoliet-kanaal

componentbalans

De massabalans over een vierkant stukje kanaal met lengte dL (zie figuur 4-2) wordt gegeven door vergelijking 4-1:

van

$$0 = \phi_v * C_{N_2O}|_L - \phi_v * C_{N_2O}|_{L+dL} - (-r_{N_2O}) * d_{kanaal}^2 * dL \quad [4-1]$$

Hierin is :	ϕ_v	volumedebiet in m^3/s
	$C_{N_2O} _L$	concentratie N_2O op plaats L in mol/m^3
	$C_{N_2O} _{L+dL}$	concentratie N_2O op plaats $L+dL$ in mol/m^3
	r_{N_2O}	reactiesnelheidsconstante in $mol/(s \cdot m^3)$
	d_{kanaal}	breedte van een monolietkanaal in m
	dL	integratiestap [m]

Aangenomen wordt dat de verandering van het volumedebiet (ϕ_v) in de reactor verwaarloosbaar klein is (door de zeer lage drukval, ≈ 10 mbar, is deze aanname gerechtvaardigd). Bij de werkdruk en -temperatuur is de omzetting diffusie-snelheid gelimiteerd, dit wil zeggen dat de reactiesnelheid groter is dan de massa-overdracht. De omzettingssnelheid wordt bepaald door de snelheid van het massatransport.

De massaoverdracht is dan bepalend voor de omzetting, de omzettingsterm in vergelijking 4-1 kan daarom vervangen worden door een massa-overdrachtsterm, wat leidt tot vergelijking 4-2.

$$u * d_{kanaal}^2 * \frac{dC_{N_2O}}{dL} = -(-r_{N_2O}) * d_{kanaal}^2 = -k * (C_{N_2O} - C_{N_2O, oppervlak}) * 4 * d_{kanaal} \quad [4-2]$$

Hierin is:	u	superficiële gassnelheid in de kanalen in m/s
	k	massaoverdracht-snelheid in m/s
	$C_{N_2O, oppervlak}$	concentratie N_2O aan het katalysatoroppervlak in mol/m^3

Voor lange kanalen ($L_{tot} \gg D_{kanaal}$), bijvoorbeeld in een monoliet, geldt dat het Sherwood-getal gelijk is aan 3.65 (bij laminaire stroming). Het Sherwood-getal is als volgt gedefinieerd (vergelijking 4-3) :

$$Sh = \frac{\text{Totale massaoverdracht}}{\text{Diffusieve massaoverdracht}} = \frac{k * d_{kanaal}}{Diff} = 3.65 \quad [4-3]$$

Hierin is :
 Sh Sherwood-getal, dimensieloos
 Diff Diffusiecoëfficiënt in m^2/s

Het invullen van vergelijking 4-3 in 4-2 levert de volgende vergelijking 4-4 voor het concentratie-profiel in de monoliet-reactor.

$$\frac{dC_{N_2O}}{dL} = \frac{-4 * Sh * Diff * C_{N_2O}}{u * d_{kanaal}^2} \quad [4-4]$$

$C_{N_2O, opp} = ?$
 \downarrow
 $C_{N_2O, oppervl} \ll C_{N_2O}$

De energiebalans over hetzelfde stukje kanaal wordt gegeven door vergelijking 4-5.

$$\phi_v \rho c_p T|_L - \phi_v \rho c_p T|_{L+dL} + (-r_{N_2O}) * (-\Delta_r H) * ((2 * d_{kat} + d_{kanaal})^2 - d_{kanaal}^2) * dL = 0 \quad [4-5]$$

Hierin is:
 ρ dichtheid in kg/m^3
 c_p soortelijke warmte in $J/kg.K$
 $T|_L$ Temperatuur op plaats L in K
 $T|_{L+dL}$ Temperatuur op plaats L+dL in K
 $\Delta_r H$ reactiewarmte in J/mol
 d_{kat} dikte van de katalysatorlaag in m

Door de aanname dat de verandering van het volumedebiet in de reactor verwaarloosbaar klein is, kan vergelijking 4-5 omgezet worden tot vergelijking 4-6. Deze differentiaal-vergelijking beschrijft het temperatuurprofiel in de reactor als functie van de lengte.

$$\frac{dT}{dL} = \frac{(-r_{N_2O}) * (-\Delta_r H) * ((2 * d_{kat} + d_{kanaal})^2 - d_{kanaal}^2)}{u * d_{kanaal}^2 * \rho * c_p} \quad [4-6]$$

De drukval over de reactor kan worden bepaald aan de hand van een krachtenbalans die wordt gegeven door vergelijking 4-7.

$$\phi_v (\rho u)|_L - \phi_v (\rho u)|_{L+dL} + (Pd_{kanaal}^2)|_L - (Pd_{kanaal}^2)|_{L+dL} + \tau_{wf} * 4 * d_{kanaal} * dL = 0 \quad [4-7]$$

Hierin is:
 τ_{wf} schuifspanning in Pa; N.B. $\tau_{wf} = 0.5 * f * \rho * u^2$.
 f Fanning frictiefactor, dimensieloos

Het drukprofiel in de monoliet-reactor wordt dan beschreven door vergelijking 4-8.

$$\frac{dP}{dL} = \frac{-4 * f * \rho * u^2}{2 * d_{\text{kanaal}}} \quad [4-8]$$

De Fanning frictiefactor f wordt bij laminaire stroming gegeven door $f = 16/Re$, waarin Re het Reynoldsgetal is.

De reactiesnelheid r_{N_2O} wordt gegeven door $r_{N_2O} = -k * \rho_{\text{kat}} * P_{N_2O}$ [mol/(s.m³_{kat})]. Volgens *Kapteijn et al.* [26] bedraagt de reactiesnelheidsconstante k bij 400°C en 1 bar 0.3091 mol/(s.kg_{kat}.bar). De monoliet-reactor opereert echter niet bij 400°C, maar bij een hogere temperatuur (namelijk bij 522°C). Vanwege het feit dat er inhibitie plaats kan vinden door adsorptie van water aan het katalysator-oppervlak en er desactivatie plaats vindt, wordt aangenomen dat de reactiesnelheidsconstante bij 522°C gelijk is aan de reactiesnelheidsconstante bij 400°C.

Door integratie van vergelijkingen 4-4, 4-6 en 4-8 over de gehele kanaallengte (aangegeven met L_{tot}) met behulp van een computerprogramma zoals PSI/c kunnen de concentratie-, temperatuur- en drukprofielen worden berekend.

De verandering van het volumedebiet in de reactor wordt verwaarloosd, maar om deze (eventuele) verandering te controleren (zie ook tabel 4-3) moet rekening worden gehouden met de heersende druk en temperatuur. Verondersteld wordt dat de gasstroom zich ideaal gedraagt, het volumedebiet wordt dan gegeven door vergelijking 4-9.

$$\phi_v = \phi_{v0} \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \quad [4-9]$$

Hierin is:

ϕ_{v0}	ingående volumedebiet in m ³ /s
P	druk in Pa
P_0	ingående druk in Pa
T	temperatuur in K
T_0	ingående temperatuur in K

Om een goede verdeling van de ingaande gasstroom over alle kanalen van de monoliet te krijgen worden *baffles* aangebracht. *Baffles* zorgen voor een gelijkmatige verdeling van de gasstroom, hiermee wordt ook het aanwezige N₂O gelijkmatig verdeeld over alle kanalen.

De waarden van de verschillende variabelen aan de ingang van de monoliet-reactor staan gegeven in tabel 4-1.

Tabel 4-1. Ingaande waarden monoliet-reactor

Grootheid	Symbool	Eenheid	Waarde
Temperatuur	T	°C	522
Druk	P	bar	8.53
Concentratie N ₂ O	C _{N₂O}	mol/m ³	74.09*10 ⁻³

Design specs?

□ conversie
□ laminair
L/D?

De reactorgrootte en de hoeveelheden katalysator en dragermateriaal zijn vermeld in tabel 4-2.

Tabel 4-2. Reactordimensionering

Grootheid	Symbool	Eenheid	Waarde
Reactorlengte	L_{tot}	m	0.50
Reactordiameter	D	m	1.15
Dwarsoppervlak	A	m^2	1.04
Reactorvolume	V_R	m^3	0.52
Aantal kanalen	N	aantal/inch ²	400
Breedte kanaal	d_{kanaal}	m	$1.1 \cdot 10^{-3}$
Katalysatorlaagdikte	d_{kat}	m	$20 \cdot 10^{-6}$
Porositeit katalysator	ϵ_{kat}	-	0.45
Porositeit dragermateriaal	ϵ_{drager}	-	0.15
Massa katalysator	W_{kat}	kg	28.6
Massa dragermateriaal	W_{drager}	kg	164.1
Relatieve gasdebiet	GHSV	hr^{-1}	$25.1 \cdot 10^3$

$Re = 340$

De eigenschappen en condities van de stromen die de reactor ingaan en verlaten staan vermeld in tabel 4-3.

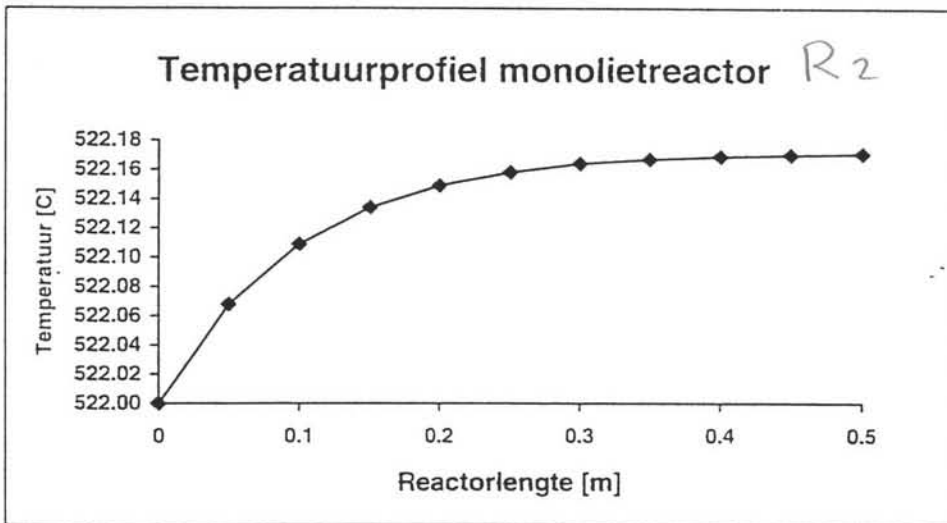
Tabel 4-3. Stroomeigenschappen en condities

Grootheid	Symbool	Eenheid	Ingaande stroom	Uitgaande stroom
Debiet	ϕ_v	m^3/hr	9078.2	9078.2^1
Druk	P	bar	8.53	8.52
Temperatuur	T	$^{\circ}C$	522	522
Concentratie N_2O	C_{N_2O}	mol/m^3	$74.09 \cdot 10^{-3}$	$0.50 \cdot 10^{-3}$
Concentratie N_2O	C_{N_2O}	ppm	576	4
Dichtheid	ρ	kg/m^3	3.61	3.61

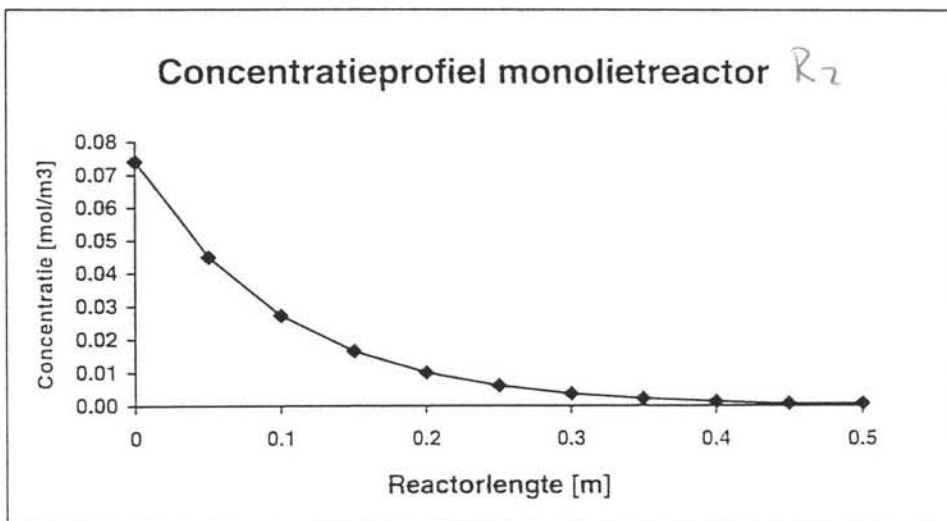
Zoals uit de bovenstaande tabel blijkt, bedraagt de conversie van het N_2O 99.3%.

De volgende drie grafieken laten respectievelijk het temperatuurprofiel, het concentratieprofiel en het drukprofiel zien welke de reactor beschrijven.

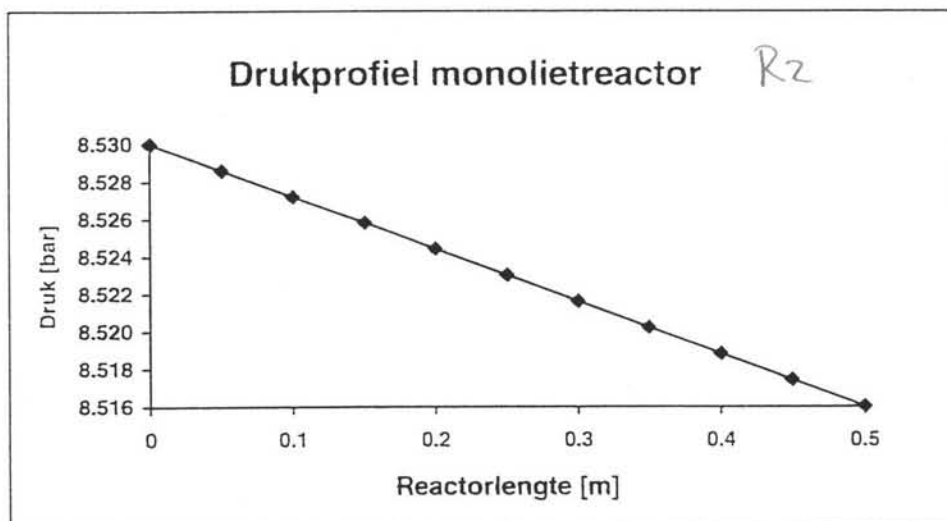
¹ De aanname dat het volumedebiet niet verandert is dus volkomen gerechtvaardigd; ~~druk~~ verandert nauwelijks.



Figuur 4-3. Temperatuurprofiel over de monolietreactor



Figuur 4-4. Concentratieprofiel over de monoliet-reactor



Figuur 4-5. Drukprofiel over de monoliet-reactor

4.2 Ontwerp van de NH₃-oxidatiereactor

De oxidatie van NH₃ tot NO met behulp van zuurstof uit lucht is een zeer exotherme reactie die gekatalyseerd wordt door een katalysator die voor 90 gewichtsprocent bestaat uit platina en voor 10 gewichtsprocent bestaat uit rhodium. Deze reactie is gevoelig voor ijzerdeeltjes, die de reactie van NH₃ naar N₂ en H₂ katalyseren. Om deze reactie te voorkomen mogen de apparaten, die voor de NH₃-oxidatiereactor staan niet gemaakt zijn van *Mild Steel*. Deze apparaten zijn dan ook gemaakt van *Stainless Steel*². De platina/rhodium-katalysator is gevoelig voor de organische componenten (naftaleen) in de NH₃-voeding. Om desactivatie van de katalysator te beperken moet bij de zuivering van de NH₃-voeding de nadruk worden gelegd op de verwijdering van de organische componenten.

De oxidatie van NH₃ is een reactie die volledig in de gasfase plaats vindt, deze reactie verloopt als volgt (vergelijking 2-1):



De reactie vindt plaats in een reactor gevuld met lagen katalysator gaas. De gazen zijn gemaakt van gewoven platina/rhodium-draden met een diameter van 0.06 mm en 1024 mazen per cm².

Door verruwing van de draden zal de activiteit van de katalysator in eerste instantie toenemen. Dit is een gevolg van het vergroten van het actieve oppervlak van de katalysator door de verruwing. Hierna zal de katalysator desactiveren door oxidatie van het rhodium en het platina en door versplintering van het gaas. Het verlies van katalysator door *hot spots* op het gaas en door wrijving met het langsstromende NH₃-gas is ongeveer 0.1 g/ton geproduceerd 100 gewichtsprocent HNO₃. De terugwinning van het platina wordt uitgevoerd door middel van het plaatsen van een gaas van een goud-palladium-legering achter de NH₃-oxidatiereactor. Deze legering vangt het platina-oxide op, waarna 70% van het verloren platina terug kan worden gewonnen.

De ruimte tussen de gazen bedraagt 15 cm, hierdoor is de drukval laag en blijft de reactor-grootte beperkt. De reactor bevat 20 gazen, waardoor de hoogte van de reactor 3.15 m bedraagt. Om in de reactor een goede oxidatie te laten plaats vinden dient de superficiële gassnelheid 0.3 m/s te zijn. Hier uit volgt dat het dwarsoppervlak van de reactor 31.97 m² moet bedragen. De reactordiameter komt dan op 6.38 m. De reactor is dus 2 maal zo breed als hoog.

De omzetting van NH₃ is volledig, dit houdt echter niet in dat al het NH₃ omgezet wordt naar NO. Bij de druk en temperatuur is de selectiviteit van de omzetting 96%, de resterende hoeveelheid NH₃ wordt in gelijke hoeveelheden gebruikt voor de bijreacties. In tabel 4-4 staan de reactie-omstandigheden van deze reactor.

² Wanneer als constructiemateriaal *Stainless Steel* wordt vermeld, wordt bedoeld *Molybdenum Stainless Steel SS18/8*

Tabel 4-4. Reactie-omstandigheden NH₃-oxidatiereactor

Grootheid	Symbool	Eenheid	Waarde
Temperatuur	T	°C	865
Druk	P	bar	3.4
Concentratie NH ₃	C _{NH3}	volumeprocent	10.9

outlet
inlet

De reactordimensionering en de hoeveelheid katalysator zijn vermeld in tabel 4-5.

Tabel 4-5. Reactordimensionering

Grootheid	Eenheid	Waarde
Reactorhoogte	m	3.15
Reactordiameter	m	6.38
Dwarsoppervlak	m ²	31.97
Reactorvolume	m ³	100.71
W _{kat}	kg	20
GHSV	hr ⁻¹	345.29
Materiaal	-	Stainless steel

De eigenschappen en condities van de stromen die de reactor ingaan en verlaten staan vermeld in tabel 4-6

Tabel 4-6. Stroomeigenschappen en condities

Grootheid	Symbool	Eenheid	Ingaande stroom	Uitgaande stroom
Gasdebiet	ϕ_v	m ³ /s	3.87	9.59
Druk	P	bar	3.4	3.4
Temperatuur	T	°C	199	865
Concentratie NH ₃	C _{NH3}	volumeprocent	10.9	0.0
Dichtheid	ρ	kg/m ³	2.41	0.97

0.12
0.3 m/s

4.3 Ontwerp van de absorptiekolom

Het ontwerp van de reactieve absorptiekolom kan onverdeeld worden in een twee deelproblemen, te weten: de bepaling van het aantal schotels en het schotelontwerp zelf. Deze twee deelproblemen worden hieronder nader uitgewerkt.

In het gekozen procesontwerp wordt de absorber bij 50°C en 9.8 bar topdruk bedreven. De processen die zich in de absorber afspelen zijn nogal complex en daarom werd voor het doorrekenen ervan de methode uit het boek van Chilton [58] gebruikt. Deze houdt geen rekening met druk- en temperatuurverschillen per schotel, maar wel met de aanwezigheid van N₂O₄, dat van de aanwezige stikstofoxides de reactiefste component is.

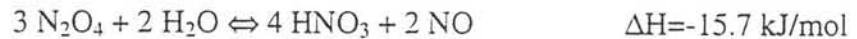
De op deze manier verkregen gegevens omtrent de absorptie zijn dus slechts een schatting omdat de druk en temperatuur wel degelijk veranderen per schotel.

De processen die zich in de absorber afspelen zijn als volgt :

- absorptie van N₂O₄ (en NO₂) in water

[2.7]

- reactie van N_2O_4 (en NO_2) met water tot HNO_3 in de vloeistoffase onder vorming van NO volgens:



- oxidatie van NO tot NO_2 tussen de schotels in de gasfase:



- evenwichtinstelling van NO_2 en N_2O_4 volgens:



De evenwichtsrelatie tussen NO en N_2O_4 is:

$${}^{10}\log K_4 = 7.412 - 20.28921 w + 32.47322 w^2 - 30.87 w^3 \quad T \approx 50^\circ C \quad [4-10]$$

met $K_4 = p_{NO}/p_{N_2O_4}^{3/2}$ in $\text{atm}^{-1/2}$
 $w =$ gewichtsfractie HNO_3 in kg/kg

De evenwichtsrelatie tussen NO_2 en N_2O_4 is:

$${}^{10}\log K_3 = 2993/T - 9.226 \quad [4-11]$$

met $K_3 = p_{N_2O_4}/p_{NO_2}^2$ in atm^{-1}
 $T =$ temperatuur in K

- Verder moet de nodige koeling plaatsvinden om het evenwicht tussen NO_2 en N_2O_4 aan de N_2O_4 kant te houden en om de absorber niet te laten oververhitten, want alle optredende reacties zijn exotherm.
- De eerder afgesplitste stroom waterig zuur (26 gewichtsprocent HNO_3) uit de koeler-condenser moet op de juiste hoogte in de kolom worden ingevoerd.

Chilton's methode werkt niet met mol-stromen, maar met partiëlespanningen en gaat ervan uit dat op elke schotel evenwicht wordt bereikt (dat wil zeggen: schotelefficiency $\eta=1$).

zie bijlage 6.B

4.3.1 Berekening aantal schotels

De beginwaarden voor de partiëlespanningen op de onderste schotel worden berekend aan de hand van de door Chemcad III berekende molenstroom naar de absorber en omgerekend naar de eenheid atmosfeer (de evenwichtsrelaties zijn in atmosfeer gegeven).

Door combinatie van bovenstaande vergelijkingen 4-10 en 4-11 wordt de volgende werkvergelijking verkregen:

$$3(p_{NO,2} - p_{NO,1}) = [(p_{NO_2,1} + 2p_{N_2O_4,1}) - (p_{NO_2,2} + 2p_{N_2O_4,2})] \quad [4-12]$$

waarin de aanduiding 1 duidt op de partiëlespanning voor de schotel en de aanduiding 2 op de partiëlespanning na de schotel (na de absorptie en de reactie).

Vervolgens kan door oplossen van vergelijking 4-12 met het rekenprogramma *Mercury* uit de verandering in partiëlespanning van de stikstofperoxiden (NO_2 en N_2O_4 samen) het aantal mol gevormd HNO_3 en dus ook de verandering in molstroom gas uitgerekend worden. Ook kan worden uitgerekend hoeveel water voor de reactie nodig is en dus hoeveel water en zuur er van de bovenliggende schotel komt, omdat de uitgaande waarden uit Chemcad III bekend zijn. Ook de zuursterkte op de tweede schotel is dus bekend.

Aangenomen wordt dat de re-oxidatie van het NO tot NO_2 (vergelijking 2-4) in de ruimte tussen de schotels plaatsvindt. Volgens *Gilliland et al.* [19] zijn de gassen boven de schotel (producten en reactanten) goed gemengd en dan geldt de volgende relatie voor de tijd, t , benodigd voor oxidatie:

$$t = \frac{\left[1 + \left(\frac{x}{2} - 1\right)(p_{\text{NO}_2} x)\right]^3 p_{\text{NO}_2} x}{K_1 p_{\text{NO}_2} (1-x) \left(p_{\text{O}_2} - \frac{p_{\text{NO}_2} x}{2}\right)} \quad [4-13]$$

Hieruit kan de fractie x geoxideerd NO en dus de hoeveelheid gevormd NO_2 berekend worden als het volume tussen twee schotels en het gasdebiet (waaruit de tijd gehaald kan worden) bekend zijn.

Het gasdebiet is bekend uit Chemcad III en het volume kan berekend worden met behulp van de volgende parameters: de gassnelheid, het gasdebiet, de kolomdoorsnede en de schotelafstand.

Als schatting voor de gassnelheid werd de gassnelheid genomen waarbij net geen *entrainment* optreedt.

Bij bekende schotelafstand, l_t (gekozen als 0.5 m), is de maximaal toegestane superficiële gassnelheid, u_v , dan volgens *Coulson and Richardson* [60] :

$$u_v = \left(-0.1711l_t^2 + 0.271l_t - 0.047\right) \left[\frac{(p_L - p_v)}{p_v}\right]^{0.5} \quad [4-14]$$

Het debiet gedeeld door de superficiële snelheid levert het dwarsoppervlak. De kolomdiameter D_k komt hiermee op 1.61 m.

Nu zijn de partiëlespanningen voor de tweede schotel bekend en kan de berekening herhaald worden met nieuwe waarden, alleen bij het toevoegen van het waterige zuur op de desbetreffende schotel moeten de partiëlespanningen allemaal opnieuw uit de molenstromen berekend worden.

Indien de molstroom zuur op een schotel nul bereikt heeft, is de berekening van het aantal theoretische schotels voltooid.

Het aantal theoretische schotels is 11.86. Aangezien een schotefficiëncy van 1 irreëel is, nemen we aan dat de efficiëncy 0.8 is, waardoor het afgeronde aantal benodigde schotels op 15 komt.

4.3.2 Schotelontwerp

Aangezien er in deze absorber een extra voedingsstroom (het gecondenseerde 26 gewichtsprocent HNO_3) halverwege binnenkomt, is het vloeistofdebiet in het deel van de kolom boven deze voedingschotel kleiner dan daaronder. Hiermee moet met het schotelontwerp rekening gehouden worden.

Voor alle schotels gelden de ontwerpvergelijkingen (*Coulson and Richardson*) beschreven in de volgende paragrafen. Deze vergelijkingen zijn ook van toepassing op de stripkolom (deze wordt daarom niet verder besproken in dit verslag).

4.3.2.1 Contactplaten

Er wordt gekozen voor een zeefschotelkolom, omdat deze in vergelijking met andere kolommen relatief goedkoop is. Dit is een belangrijk punt, want vanwege de noodzakelijke resistentie van het constructiemateriaal tegen het corrosieve HNO_3 , zal het constructiemateriaal duurder zijn dan staal. Verder is goede koeling van het reactiemengsel van belang, vanwege de evenwichtsligging van reactie 2-5. Bij een zeefschotelkolom zijn vrij gemakkelijk koelspiralen tussen de schotels te installeren.

Bij zeefschotels houdt de opgaande gasstroom de vloeistof op de plaat, zodat deze pas bij de valpijp (Engels: *downcomer*) naar beneden komt. Het is van belang dat het gas-vloeistof contact goed is. Er mag geen zogenaamde *weeping* of *flooding* optreden, want dit beïnvloedt de kolomefficiëncy nadelig.

4.3.2.2 Weeping

Bij *weeping* is de gassnelheid door de gaatjes van de schotel te laag, zodat de vloeistof door de gaten lekt en er geen goed contact optreedt. Dit kan voorkomen worden door ervoor te zorgen dat de gassnelheid door de gaten, u_h , groter is dan die berekend met onderstaande vergelijking:

$$u_h = \frac{K_b - 0.90(25.4 - d_h)}{\rho_V^{1/2}} \quad [4-15]$$

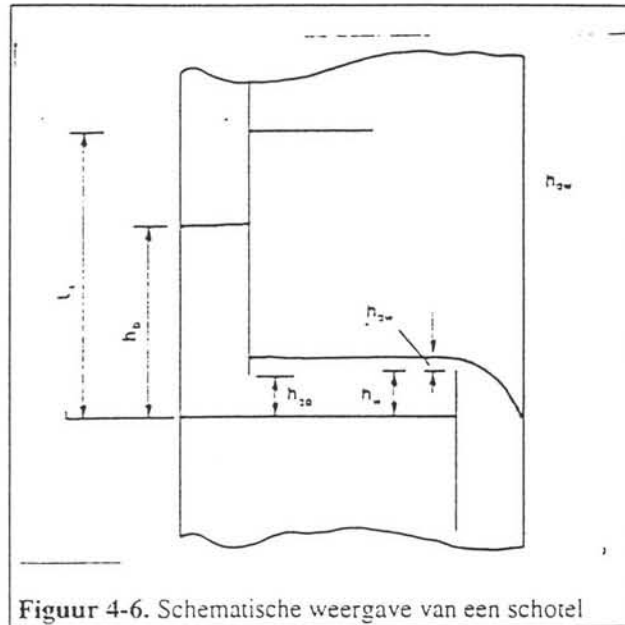
Hierin is: d_h diameter van een gat in mm
 K_b parameter, afhankelijk van de diepte van de laag heldere vloeistof op de schotel.

De waarde van K_b is af te lezen uit figuur 11.30 in *Coulson and Richardson* als de hoogte van de overlooprand h_w (Engels: *weir height*) en de hoogte van de laag vloeistof die boven de overlooprand uitkomt h_{ow} , bekend zijn. Voor h_w zijn waarden tussen 40 en 90 mm normaal; er is gekozen voor h_w is 50 mm (zie figuur 4-6).

Een schatting voor h_{ow} is te verkrijgen met de zogenaamde *Francis weir formula*:

$$h_{ow} = 750 \left[\frac{\phi_{m,L}}{\rho_L l_w} \right]^{2/3} \quad [4-16]$$

Hierin is: $\phi_{m,L}$ vloeistof massadebiet in kg/s
 l_w lengte overlooprاند in m
 h_{ow} in mm vloeistof



Figuur 4-6. Schematische weergave van een schotel

De lengte van de overlooprاند legt het oppervlak van de valpijp A_d vast. Deze lengte ligt normaal gesproken tussen 0.6-0.85 keer de kolomdiameter D_k .

4.3.2.3 Flooding

Bij *flooding* wordt er te veel water met het gas mee omhoog gevoerd of wordt door de druk van de vloeistofkolom in de valpijp te veel vloeistof van de plaat over de overlooprاند geduwd, wat eveneens nadelig is voor de stofoverdracht. De bovengrens voor de gassnelheid is dus de *flooding* gassnelheid u_f :

$$u_f = K_a \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad [4-17]$$

hierin is u_f in m/s gebaseerd op de kolomdoorsnede $A_n (= A_c - A_d)$ en K_a een constante die bepaald kan worden uit figuur 11.27 in *Coulson and Richardson*. De in deze figuur gevraagde vloeistof-gas factor F_{LV} wordt gegeven door:

$$F_{LV} = \frac{\phi_{m,L}}{\phi_{m,V}} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} \quad [4-18]$$

met $\phi_{m,V}$ = gas massadebiet (kg/s)

Als de oppervlaktespanning van de vloeistof σ afwijkt van 0.02 N/m dan moet K_a nog vermenigvuldigd worden met factor [4-19]:

$$\left[\frac{\sigma}{0.02} \right]^{0.2} \quad [4-19]$$

4.3.2.4 Gatdiameter en gatafstand

De gatdiameter varieert normaliter tussen de 2.5-12 mm. De gekozen gatdiameter is de gangbare gatdiameter d_h 5 mm.

De afstand tussen de centra van de gaten (Engels: *pitch*) mag niet kleiner zijn dan 2 maal de gatdiameter en ligt normaal gesproken tussen de 2.5-4 maal de gatdiameter.

Voor een zogenaamde *equilateral triangular pitch* kan de gatafstand l_p berekend worden volgens:

$$\frac{A_h}{A_p} = 0.9 \left[\frac{d_h}{l_p} \right]^2 \quad [4-20]$$

met A_h = totale gatoppervlak (m^2)
 A_p = geperforeerde oppervlak (m^2)

Het totale gatoppervlak wordt gekozen als een percentage van het actieve oppervlak A_a (zie bijlage VI-C) Het geperforeerde oppervlak is het actieve oppervlak verminderd met het oppervlak van de 'kalmeezones' (waar de vloeistof die net gevallen is tot rust komt) en de ongeperforeerde randen langs de kolomwand. Voor de schotels boven de tweede voedingsstroom geeft *Coulson and Richardson* als oplossing voor het verschil in vloeistofstroom onder en boven om het geperforeerde oppervlak te reduceren.

4.3.2.5 Drukval over een schotel

De drukval over een schotel is samengesteld uit de som van een aantal deeldrukvalen en wordt uitgedrukt in mm vloeistof.

De totale drukval over en schotel h_t bestaat uit de droge drukval h_d (gasstroom door de gaten), de druk van de heldere vloeistof $h_w + h_{ow}$ op de schotel en het restdrukverlies h_r dat kleinere drukvalen in rekening brengt.

De droge drukval wordt als volgt berekend:

$$h_d = 5l \left[\frac{u_h}{C_o} \right]^2 \frac{\rho_v}{\rho_L} \quad [4-21]$$

met u_h gassnelheid door de gaten in m/s
 C_o orifice coëfficiënt uit *Coulson and Richardson* figuur 11.34

De restdruk wordt geschat met:

$$h_r = \frac{12.5 \cdot 10^3}{\rho_L} \quad [4-22]$$

De totale drukval in mm vloeistof wordt dan:

$$h_t = h_d + (h_w + h_{ow}) + h_r \quad [4-23]$$

Per schotel wordt dit in Pascal:

$$\Delta P_t = 9.81 \cdot 10^{-3} h_t \rho_L \quad [4-24]$$

4.3.2.6 Valpijponwerp

De opslag van vloeistof in de valpijp (Engels: *downcomer back-up*) mag niet zodanig zijn dat de vloeistof op de plaat door de druk van de vloeistofkolom over de overlooprand wordt geduwd (*flooding*).

In druktermen wordt de *back-up* (mm):

$$h_b = (h_w + h_{ow}) + h_t + h_{dc} \quad [4-25]$$

h_{dc} de *head loss* in de valpijp wordt gegeven door :

$$h_{dc} = 166 \left[\frac{\phi_{m,Ld}}{\rho_L A_m} \right]^2 \quad [4-26]$$

met $\phi_{m,Ld}$ vloeistof massadebiet in de valpijp in kg/s
 A_m of het valpijppoppervlak A_d of het *clearance area* onder de valpijp A_{ap} , van deze twee de kleinste (m^2)

A_{ap} wordt gegeven door:

$$A_{ap} = h_{ap} l_w \quad [4-27]$$

met $h_{ap} = h_w - 10 \text{ mm}$

In de valpijp moet er genoeg tijd zijn voor meegevoerde lucht om te ontsnappen. De minimum verblijftijd in de valpijp is 3 s. De verblijftijd in seconden in de valpijp is dan als volgt:

$$t_r = \frac{A_d h_{bc} \rho_L}{L_{wd}} \quad [4-28]$$

Voor het uiteindelijke ontwerp wordt verwezen naar bijlage VI.

4.4 Ontwerp van de warmtewisselaars

Bij het proces om van NH_3 HNO_3 te maken ontstaat een groot overschot aan energie. Om deze energie uit de processtroom te halen zijn in het proces zes warmtewisselaars opgenomen. De processtroom, die uit de oxidatiereactor komt, wordt in vier stappen afgekoeld van 865°C naar 45°C . Hierbij wordt het afgas opgewarmd en wordt er stoom gemaakt. De overige twee warmtewisselaars zijn er om de stroom, die de absorber ingaat af te koelen en om het uiteindelijke product af te koelen.

Om een warmtewisselaar te ontwerpen aan de hand van *Coulson and Richardson* wordt de drijvende kracht achter de warmtewisselaar, het logaritmisches gemiddelde temperatuurverschil, ΔT_{lm} , bepaald volgens 4-29.

$$\Delta T_{\text{lm}} = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{(T_1 - t_2)}{(T_2 - t_1)}} \quad [4-29]$$

Hierin is	T_1	Ingaande temperatuur van de <i>shell-side</i> stroom ($^\circ\text{C}$)
	T_2	Uitgaande temperatuur van de <i>shell-side</i> stroom ($^\circ\text{C}$)
	t_1	Ingaande temperatuur van de <i>tube-side</i> stroom ($^\circ\text{C}$)
	t_2	Uitgaande temperatuur van de <i>tube-side</i> stroom ($^\circ\text{C}$)

Hier uit wordt met behulp van de correctiefactor F_t , die via twee dimensieloze temperatuurratio's R en S bepaald wordt, de *true temperature difference* ΔT_m uitgerekend.

$$R = \frac{(T_1 - T_2)}{(t_2 - t_1)} \quad [4-30]$$

$$S = \frac{(t_2 - t_1)}{(T_1 - t_1)} \quad [4-31]$$

De F_t kan uit grafieken 12.19 en 12.20 van *Coulson and Richardson* worden afgelezen en de ΔT_m wordt berekend door de F_t te vermenigvuldigen met de ΔT_{lm} . Voor warmtewisselaar H3 geeft dit de volgende resultaten:

$$\Delta T_{\text{lm}} = \frac{(17.8 - 135) - (215 - 280)}{\ln \frac{(17.8 - 135)}{(215 - 280)}} = -88.55^\circ\text{C}$$

$$R = \frac{(17.8 - 215)}{(135 - 280)} = 1.36$$

$$S = \frac{(135 - 280)}{(17.8 - 280)} = 0.55$$

F_t wordt dan 0.85 waarmee de $\Delta T_m = 0.85 * 88.55 = 75.27 \text{ }^\circ\text{C}$ wordt.

Met behulp van de geschatte warmteoverdrachtscoëfficiënt U is het oppervlak van de warmtewisselaar te bepalen.

$$A = \frac{Q}{U * \Delta T_m} \quad [4-32]$$

De *tube-side inside fluid film coefficient* h_i is te bepalen via de dimensieloze getallen Re , Pr en Nu .

$$Re = \frac{\rho * u * d_i}{\mu} \quad [4-33]$$

$$Pr = \frac{C_p * \mu}{k_f} \quad [4-34]$$

$$Nu = j_h * Re * Pr^{\frac{1}{4}} \quad [4-35]$$

$$h_i = Nu * \frac{k_f}{d_i} \quad [4-36]$$

De waarde voor j_h , de *tube-side heat-transfer factor*, is uit grafiek 12.23 uit *Coulson and Richardson* af te lezen.

Voor warmtewisselaar H3 leiden deze vergelijkingen tot de volgende waarden :

$$Re = \frac{2.20 * 17.71 * 0.03}{2.43 * 10^{-5}} = 4.81 * 10^4$$

$$Pr = \frac{1143 * 2.43 * 10^{-5}}{0.038} = 0.73$$

$$Nu = 3.1 * 10^{-3} * 4.81 * 10^4 * 0.73^{\frac{1}{4}} = 134.26$$

$$h_i = 134.26 * \frac{0.038}{0.03} = 169.73 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$$

Aan de *shell-side* moeten de bundeldiameter d_b , de *shell diameter* D_s , de *baffle spacing* L_b , de A_s (*area for cross flow*) en de externe diameter D_e worden bepaald via de formules [4-37] tot [4-41].

$$d_b = d_o * \left(\frac{N_{\text{tubes}}}{K_1} \right)^{\frac{1}{n_1}} \quad [4-37]$$

$$D_s = d_b + C_1 \quad [4-38]$$

$$L_b = \frac{D_s}{C_2} \quad [4-39]$$

$$A_s = \frac{d_p - d_o}{d_p} * L_b * D_s \quad [4-40]$$

$$D_e = \frac{1.10}{D_o} * (d_p^2 - 0.917 * D_o^2) \quad [4-41]$$

Hierin is C_2 een constante die te schatten is volgens *Coulson and Richardson*, C_1 is af te lezen uit grafiek 12.10 en d_p is de *triangular pitch*. Voor warmtewisselaar H3 leidt dit tot de volgende waarden:

$$d_b = 0.034 * \left(\frac{678}{0.249} \right)^{\frac{1}{2.207}} = 1.22 \text{ m}$$

$$D_s = 1.22 + 0.075 = 1.30 \text{ m}$$

$$L_b = \frac{1.30}{3.75} = 0.35 \text{ m}$$

$$A_s = \frac{0.0425 - 0.034}{0.0425} * 0.35 * 1.30 = 0.091 \text{ m}^2$$

$$D_e = \frac{1.10}{0.034} * (0.0425^2 - 0.917 * 0.034^2) = 0.024 \text{ m}$$

De *shell-side outside fluid film coefficient*, h_s , is te berekenen met behulp van de dimensieloze getallen Reynolds en Prandtl.

$$h_s = \left(\frac{k_f}{D_e} \right) * j_h * Re * Pr^{\frac{1}{4}} \quad [4-42]$$

De j_h , de *shell-side heat-transfer factor*, is te bepalen uit de grafiek 12.29. Voor warmtewisselaar H3 levert dit de volgende resultaten op:

$$Re = \frac{9.67 * 10.45 * 0.024}{2.01 * 10^{-5}} = 1.21 * 10^5$$

$$Pr = \frac{1041 * 2.01 * 10^{-5}}{0.029} = 0.72$$

$$h_s = \left(\frac{0.029}{0.024} \right) * 1.4 * 10^{-3} * 1.21 * 10^5 * 0.72^{\frac{1}{3}} = 182.82 \frac{W}{m^2 \text{ } ^\circ C}$$

Met behulp van deze parameters kan de warmteoverdrachtscoëfficiënt worden berekend.

$$\frac{1}{U_{\text{berekend}}} = \frac{1}{h_o} + \frac{1}{h_{od}} + \frac{d_o \ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)}{2 * k_w} + \frac{d_o}{d_i} * \frac{1}{h_{id}} + \frac{d_o}{d_i} * \frac{1}{h_i} \quad [4-43]$$

Hierin zijn: h_{od} *outside dirt coefficient (fouling factor)* in $W/(m^2 \text{ } ^\circ C)$
 h_{id} *inside dirt coefficient* in $W/(m^2 \text{ } ^\circ C)$
 k_w *thermal conductivity of the tube wall material* in $W/(m \text{ } ^\circ C)$

Wanneer de berekende warmteoverdrachtscoëfficiënt en de geschatte warmteoverdrachtscoëfficiënt met elkaar overeenkomen is het ontwerp van de warmtewisselaar afgerond.

De berekende warmteoverdrachtscoëfficiënt voor warmtewisselaar H3 is:

$$\frac{1}{U_o} = \frac{1}{182.82} + \frac{1}{10^4} + \frac{0.034 * \ln\left(\frac{0.034}{0.03}\right)}{2 * 16} + \frac{0.034}{0.03} * \frac{1}{7500} + \frac{0.034}{0.03} * \frac{1}{169.73} = 0.0125$$

Hieruit volgt dat $U_{\text{berekend}} = 80 W/(m^2 \text{ } ^\circ C)$

De geschatte U is ook $80 W/(m^2 \text{ } ^\circ C)$, de warmtewisselaarberekening is dus goed uitgevoerd.

De drukval over beide kanten van de warmtewisselaar moet alleen nog bepaald worden. Voor de *tube-side* kan de drukval bepaald worden via formule [4-44].

$$\Delta P_t = N_p * \left[8j_f \frac{L}{d_i} + 2.5 \right] \frac{\rho u_t^2}{2} \quad [4-44]$$

Voor de drukval over de *shell-side* geldt de volgende formule [4-45]

$$\Delta P_s = 8j_f \left(\frac{D_s}{D_e} \right) \left(\frac{L}{L_b} \right) \frac{\rho u_s^2}{2} \quad [4-45]$$

Hierin is: j_f *Tube-side (of shell-side) friction factor*

Voor warmtewisselaar H3 komt dit neer op de volgende drukvallen:

$$\Delta P_t = 2 * \left(8 * 3.2 * 10^{-3} * \left(\frac{5}{0.03} \right) + 2.5 \right) * \frac{2.20 * 17.71^2}{2} = 4669 \text{ Pa} = 0.047 \text{ bar}$$

$$\Delta P_s = 8 * 2.1 * 10^{-2} * \left(\frac{1.30}{0.024} \right) * \left(\frac{5}{0.35} \right) * 9.67 * \frac{10.45^2}{2} = 68639 \text{ Pa} = 0.69 \text{ bar}$$

4.5 Ontwerp van pompen, compressoren, expander en make-up-driver

In het HNO₃-productieproces zijn twee compressoren en een *expander* opgenomen. De eerste compressor dient er voor om de aangevoerde lucht (30°C, 1 atmosfeer) op de juiste werkdruk (3.5 bar) te brengen. De tweede compressor brengt de gasstroom uit de gas-vloeistofscheider gemengd met het recyclegas op de druk waarbij de absorber werkt. De *expander* in het proces heeft als functie energie te winnen uit het afgas.

Om het benodigde compressorvermogen te berekenen, wordt er uitgegaan van isentrope compressie. Hiervoor geldt formule 4-46.

$$P_{S,isen} = -W_{S,isen} = \phi_m * \int v dp \quad [4-46]$$

Om het werkelijke vermogen uit te rekenen wordt het isentropisch vermogen gedeeld door de mechanische efficiency (η_{mech}) en de hydraulische efficiency (η_h).

$$P_C = \frac{P_{S,isen}}{\eta_{mech} * \eta_h} = \frac{\phi_m \int v dp}{\eta_{mech} * \eta_h} \quad [4-47]$$

Voor een ideaal gas bij gematigde druk en temperatuur geldt:

$$\frac{P}{\rho^\kappa} = \text{constant, waarin } \kappa = \frac{C_p}{C_v} \quad [4-48]$$

Uitgaande van formule 4-48 geldt er voor de benodigde vermogen bij isentropische compressie van een ideaal gas de formule 4-49.

$$P_{S,isen} = \phi_m * \frac{P_{in}}{\rho_{in}} * \frac{\kappa}{\kappa - 1} * \left[\left[\frac{P_{uit}}{P_{in}} \right]^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \quad [4-49]$$

Voor het werkelijke vermogen moet het isentropische vermogen gedeeld worden door de compressorefficiency, dat het product is van de hydraulische efficiency en de mechanische efficiency. Deze efficiency ligt in het algemeen tussen de 70 en 80%. Voor de in het proces

gebruikte compressoren is uitgegaan van een efficiency van 70%. Voor de gebruikte *expander* is uitgegaan van een efficiency van 80%.

Bij de *expander* moet de isentropische waarde echter niet gedeeld worden door de efficiency, maar vermenigvuldigd worden. Het levert immers minder energie op dan theoretisch mogelijk is.

De compressoren en de *expander* worden op een as gezet, zodat de door de *expander* geleverde energie gelijk weer gebruikt kan worden. Er is echter meer energie nodig voor de compressoren dan er door de *expander* geleverd wordt. Om dit verschil te compenseren, wordt er op de as een *make-up-driver* bijgezet, die de nog benodigde energie (1312.7 kJ/s) levert. De *make-up-driver* heeft een efficiency van 75%.

Voor de in het proces gebruikte compressoren, *expander* en *make-up-driver* leverde dit de volgende resultaten op:

Tabel 4-7. Resultaten compressor en *expander*berekeningen

Grootheid	Eenheid	compressor 1	compressor 2 ³	<i>Expander</i> 1	<i>Make-up-driver</i>
$P_{S,isen}$	kJ/s	1497.6	1313.0	-3377.9	-1750.3
P_{real}	kJ/s	2139.4	1875.7	-2702.4	-1312.7
efficiency	%	70	70	80	75

De in het proces gebruikte pomp brengt de vloeistof van 3.23 naar 10.14 bar (de werkdruk van de absorber).

Voor het isentropische pompvermogen geldt formule 4-50.

$$P_{S,isen} = -W_{S,isen} = \phi_m * \frac{\Delta p}{\rho} = \phi_v * \Delta p \quad [4-50]$$

Om het werkelijke vermogen uit te rekenen, moet het isentropische vermogen gedeeld worden door de mechanische efficiency en de hydraulische efficiency. Het product van deze twee efficiencies is de pompefficiency. Dus het werkelijke pompvermogen is gedefinieerd als:

$$P_p = \frac{\phi_v * \Delta p}{\eta_h * \eta_m} = \frac{\phi_v * \Delta p}{\eta_p} \quad [4-51]$$

Voor de pompefficiency is uitgegaan van een waarde van 70%. Voor een pomp moet verder de opvoerhoogte (h_{man}) berekend worden volgens vergelijking 4-52.

$$h_{man} = \frac{p_{pers} - p_{zuig}}{\rho * g} \quad [4-52]$$

De resultaten van pomp 2 staan vermeld in tabel 4-8.

³ Compressor C2 is een twee-stapscompressor, in verband met de mate van drukvergroting.

Tabel 4-8. Resultaten pompberekeningen van pomp 2

Grootheid	Eenheid	Waarde
P_p	kJ/s	1.4
efficiency	%	70
h_{man}	m	60.9

4.6 Ontwerp van de gas-vloeistof scheider

Vergelijking 4-53 kan gebruikt worden om de ontwerp superficiële gassnelheid in de gas-vloeistof scheider te schatten, ter bepaling van de grootte van verticale scheidingsvaten (zie figuur 4-6).

$$\hat{u} = 0.035 \sqrt{\frac{\rho_l}{\rho_v}} \quad [4-53]$$

Als voorzorgsmaatregel ter voorkoming van overlopen moet de *disengagement space* (waar de scheiding tussen gas en vloeistof plaats vindt) boven het vloeistofniveau gelijk zijn aan de diameter van het vat.

Het dwarsoppervlak van het vat kan berekend worden uit het gasvolume debiet en de superficiële snelheid, zoals gegeven wordt door vergelijking 4-54.

$$A = \frac{\dot{Q}_v}{\hat{u}} \quad [4-54]$$

De bijbehorende diameter volgt dan uit vergelijking 4-55.

$$D = \sqrt{\frac{4 * A}{\pi}} \quad [4-55]$$

Het vloeistofniveau is afhankelijk van de *hold-up* tijd die vereist is voor een evenwichtige bedrijfsvoering. Gewoonlijk wordt een *hold-up* van 10 minuten gebruikt. De effectiviteit van de scheiding kan worden verhoogd door het aanbrengen van platen of *baffles* in de *disengagement space*.

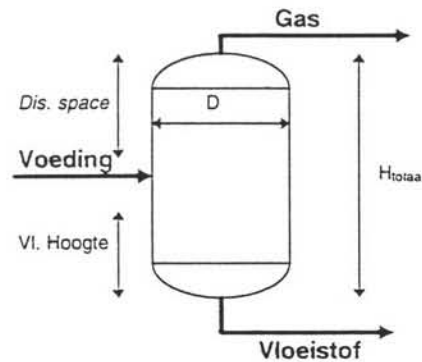
Het benodigde volume voor een vloeistof-*hold-up* van 10 minuten kan berekend worden met het vloeistofdebiet en de *hold-up* tijd, zoals gegeven in vergelijking 4-56.

$$V_l = \phi_l * 10 * 60 \quad [4-56]$$

De benodigde vloeistofhoogte in het scheidingsvat volgt uit het benodigde vloeistof-*hold-up*volume en de dwarsdiameter van het scheidingsvat, zoals gegeven staat in vergelijking 4-57.

$$H_L = \frac{V_L}{A} \quad [4-57]$$

Indien bovenstaande vergelijkingen worden toegepast op de gas-vloeistof scheider S1, worden de afmetingen, vermeld in tabel 4-9 gevonden.



Figuur 4-7. Schematische weergave van een L/V-scheidingsvat

Tabel 4-9. Afmetingen van de gas-vloeistofscheider

Grootheid	Symbool	Eenheid	Waarde
Superficiële snelheid	\hat{u}	m/s	0.62
Oppervlak	A	m ²	3.49
Diameter	D	m	2.11
Disengagement space	-	m	2.11
Hold-up volume	$V_{hold-up}$	m ³	0.82
Vloeistofhoogte	H_L	m	0.23
Totale hoogte	H_{totaal}	m	2.50 ⁴
Totaal volume	V_{totaal}	m ³	8.73

4.7 Ontwerp van de NH₃-lucht mixer

Het is van groot belang dat het mengsel dat de NH₃-oxidatiereactor in gaat in de goede verhouding gemengd wordt. Het percentage NH₃ in lucht mag vanwege de veiligheid niet groter zijn dan 11 volumeprocent. De onderste explosiegrens ligt bij heersende druk en temperatuur bij 12 % NH₃ in lucht.

Als de menging niet goed is, kan er plaatselijk een hogere concentratie aan NH₃ ontstaan, die binnen de explosiegrenzen kan vallen. Een hogere concentratie aan NH₃ kan tot plaatselijke oververhitting van het katalysatorgas leiden, waardoor de katalysator sneller vervangen moet worden en de opbrengst aan NO minder wordt. Dit laatste komt doordat de nevenreacties naar N₂ en N₂O sneller verlopen bij hogere temperatuur.

Door de homogene menging wordt ook alle NH₃ omgezet, zodat er geen NH₃ doorgaat naar de volgende apparaten.

De voordelen van een NH₃-luchtmixer zijn dus de grotere veiligheid en de langere levensduur van de platina/rhodium-katalysator (zie *Wetter* [46]).

De mixer bestaat uit een brede buis met daarin een pakking van schuine plaatjes roestvrijstaal in een bepaalde configuratie. Door deze brede buis stroomt de lucht. Het NH₃ wordt door

⁴ Om er voor te zorgen dat variaties in de voeding opgevangen kunnen worden wordt de berekende totale hoogte (= disengagement space + vloeistofhoogte) vergroot tot 2.5 m.

middel van een smallere buis, de doseerbuis die haaks op de brede buis staat, in de luchtstroom gebracht.

4.8 Ontwerp van de NH₃-verdamp(er)

Het ontwerp van de NH₃-verdamp(er) is te vergelijken met het ontwerp van de warmte-wisselaars. Er wordt aangenomen dat in de verdamp(er) alleen de vloeibare fase overgaat in de dampfase (het oververhitten gebeurt in de *superheater*).

De hoeveelheid warmte, die aan de verdamp(er) moet worden toegevoegd door middel van stoom is 757.2 kJ/s. Dit komt overeen met een hoeveelheid hoge druk stoom van 898.1 kg/hr. Het benodigde warmteuitwisselingsoppervlak wordt berekend met de formule 4-58 en 4-32, wat leidt tot:

$$\Delta T_m = bp_{\text{stoom}} - bp_{\text{NH}_3} = 250 - 6.84 = 243.2^\circ \text{C} \quad [4-58]$$

$$A = \frac{Q}{U * \Delta T_m} = \frac{757.2}{90 * 243.2} = 34.6 \text{ m}^2$$

De resultaten van het volledige ontwerp van de verdamp(er) staan in bijlage VII.

5 Procesregeling

In dit hoofdstuk worden de regelingen beschreven van de verschillende delen van het productieproces van HNO_3 . De belangrijkste delen die geregeld moeten worden, zijn de voedingssectie, de NH_3 -oxidatie reactor, de warmtewisselaars, de compressoren en de absorptietoren. Hierbij komen aan de orde het soort regelaar en de motivatie van de keuze van de regeling.

5.1 Voedingssectie

De regeling van de voedingssectie is van groot belang voor het verkrijgen van een goed mengsel van NH_3 en lucht (onder de onderste explosiegrens). Onder de voedingssectie wordt verstaan de verdamper van NH_3 en de luchtcompressor.

5.1.1 NH_3 -verdamper

Het debiet van de vloeistofstroom NH_3 die de verdamper in gaat wordt geregeld met behulp van een *feed-forward-flow*controller. Op de verdamper zelf zijn drie regelsystemen van toepassing: een temperatuur-regeling, druk-regeling en een vloeistofniveau-regeling.

De temperatuur-regelaar is aangesloten op de klep die het debiet van de stoom bepaalt. Indien de werktemperatuur van de verdamper afwijkt van de instelwaarde, wordt de klep door de regelaar verder open of dicht gezet opdat de werktemperatuur de instelwaarde weer bereikt.

De vloeistofniveau-regeling is aangesloten op de klep die het debiet van de *heavy-ends*-stroom bepaalt. Deze regeling kan op een aantal manieren zijn ingesteld, te weten:

- klep continu deels open;
- klep met intervallen open en dicht.

Als de klep continu deels open staat kunnen de *heavy-ends* en water continu verwijderd worden. Dit heeft als voordeel dat de gasstroom geen zware componenten bevat. Het nadeel hierbij is dat er bij het continue spuien ook een deel aan NH_3 mee gaat.

Als de klep met intervallen open en dicht gaat, hopen zich water en de *heavy-ends* op en worden zij om de zoveel tijd gespuid. Het voordeel hiervan is dat er minder NH_3 met deze stroom meegaat. Het nadeel hiervan is dat deze verontreinigingen via de NH_3 -dampstroom meegaan in kleine hoeveelheden.

In het proces is gekozen voor de eerste mogelijkheid, de klep continu deels open te houden. Het voordeel bij deze manier van opereren (zuiverheid van NH_3 -gasstroom) telt zwaarder dan het nadeel (verlies van NH_3 in de spuistroom).

De druk van de uitgaande NH_3 -gasstroom wordt geregeld met een druk-controller, deze drukcontroller stuurt dan de regelklep in de NH_3 -gasstroom aan.

Zowel de druk-controller als de niveau-controller zijn *feed-forward*-controllers.

5.1.2 NH₃-lucht-mixer

De regeling van de mixer is erg belangrijk, omdat er een mengsel van NH₃ en lucht net onder de onderste explosiegrens verkregen moet worden voor een goede oxidatie van NH₃ tot NO. De juiste samenstelling van dit mengsel wordt bereikt door de toepassing van een *flow-ratio*-controller.

Deze controller meet de debieten van NH₃ en lucht, bepaalt de verhouding, vergelijkt deze met de instelwaarde en stuurt dan indien nodig een signaal naar de regelklep in de NH₃-stroom.

De *flow-ratio*-controller is een *feed-forward*-controller, wat als voordeel heeft dat het mengsel niet binnen de explosiegrenzen kan komen, in tegenstelling tot een *feed-back*-controller. Bij een *feed-back*-controller zit de regelklep *voor* de meetflens. Mocht er nu een groter debiet NH₃ zijn dan eigenlijk toegestaan, ontstaat er, vanwege de dode tijd die de regelaar heeft, tijdelijk een mengsel dat zich binnen de explosiegrenzen van NH₃ bevindt.

5.2 NH₃-oxidatie-reactor

De regeling van de NH₃-oxidatie-reactor, de temperatuurregeling, is een zeer kritische regeling. De temperatuur van deze reactor mag namelijk niet uit de hand lopen, dit in verband met een mogelijke *runaway* of zelfs explosie van het NH₃.

De temperatuur van de reactor wordt gemeten met behulp van een temperatuursensor. Deze sensor geeft zijn signaal weer door aan een temperatuurregelaar die de hoeveelheid lucht die de mixer ingaat regelt. Indien de temperatuur te hoog wordt, vergroot de regelaar de toevoer van lucht. De bedoeling hiervan is een grote hoeveelheid inerte componenten in de reactor te brengen, dit is mogelijk door voor dit doel lucht te gebruiken. Lucht bevat voor 79 volume% inerte gassen (N₂ en Ar).

Een aparte N₂-stroom direct in de reactor is ook een mogelijkheid om een eventuele *runaway* te beheersen. Deze methode staat niet aangegeven op de *flowsheet*.

5.3 Warmtewisselaars

De regeling die van toepassing is op de warmtewisselaars is een flowcontroller op het koelwater. Hiervoor wordt een *feed-back*-controller gebruikt. Het debiet van het ingaande koelwater wordt geregeld aan de hand van de temperatuur van de uitgaande processtroom.

De dode tijd die deze regelaar heeft moet zo klein mogelijk zijn om de verandering in temperatuur zo snel mogelijk ongedaan te maken.

Speciale attentie moet gegeven worden aan de *waste heat-boiler*. Deze heeft een tweeledige functie: het verhitten van het afgas en het omzetten van *boiler feed water* tot stoom.

De regeling van het *boiler feed water* dat de *waste heat boiler* ingaat wordt geregeld met behulp van een controller die gestuurd wordt door een temperatuursensor die de temperatuur van de ingaande processtroom meet. Deze controller is dus een *feed-forward*-controller.

Er moet hierbij aangenomen worden dat de energie die nodig is om het afgas op te warmen

constant blijft en dat de rest van de energie naar de productie van stoom gaat. De instelling van de controller is hierbij van belang.

5.4 Compressoren

In het proces zijn twee compressoren aanwezig. De eerste compressor comprimeert lucht. De druk van de uitgaande stroom van deze compressor wordt geregeld met behulp van een controller die een recyclestroom-klep bedient. Deze recyclestroom-klep regelt de recyclestroom van na de compressor naar voor de compressor, hiermee kunnen variaties in de druk van de uitgaande stroom opgevangen worden.

De tweede compressor is twee-staps compressor met tussenkoeling. Dit komt omdat de druktoename van de processtroom te groot is om dit met behulp van een compressiestap te bewerkstelligen.

De regeling van de compressoren in de twee-staps compressor is hetzelfde als bij een enkele compressor, zoals hierboven staat vermeld.

5.5 Absorptiekolom en stripkolom

De absorptiekolom, waarin absorptie van NO_2 in H_2O plaats vindt, is een toren met een zogenaamde *internal cooling*, dat wil zeggen dat er zowel in de topsectie als de bodemsectie gekoeld wordt. Er wordt gekoeld omdat bij de absorptie van NO_2 en daarmee de omzetting naar HNO_3 veel warmte vrij komt. Om deze warmte af te voeren vindt er tussentijdse koeling plaats.

De koelwaterstromen die hiervoor benodigd zijn, worden beide geregeld met aparte controllers die aangesloten is op een temperatuursensor. Indien de temperatuursensor een te hoge temperatuur registreert, zal de regelaar de klep die het debiet van het koelwater controleert verder open zetten.

Een *feed back* controller wordt hier gebruikt, dit houdt in dat de regeling van het koelwater-debiet plaatsvindt **nadat** de uitgaande temperatuur van de processtroom gemeten is.

Het debiet van de waterstroom die de absorptiekolom ingaat, wordt geregeld aan de hand van het debiet van de processtroom die de gasvloeistofscheider ingaat. Dit gebeurt met behulp van een *feedforward*-controller met een redelijke dode tijd, want de gas- en vloeistofstromen krijgen in de gas-vloeistofscheider een zekere *hold-up*.

Bij de bodem van de absorptiekolom is (net als bij de stripkolom) een niveau-controller aanwezig, deze houdt het vloeistofniveau in de kolom in de gaten. Indien het vloeistof niveau te hoog is, zet de controller de klep die de vloeistofuitstroom regelt, verder open. Deze niveau-controller is een *feed-forward*-controller, de processtroom die uit de kolom komt wordt geregeld nadat het vloeistofniveau in de kolom is gemeten.

6 Procesveiligheid

6.1 Giftigheid van chemicaliën

Om te kunnen bepalen of een stof giftig is, wordt vaak gebruik gemaakt van de MAC-waarden en LD/LC-waarden.

In tabel 6-1 worden de MAC-waarden gegeven van de componenten die voorkomen in het HNO₃-productieproces. De MAC-waarde is zowel in ppm (*parts per million*) als in mg/m³ gegeven.

Tabel 6-1: MAC-waarden

Stof	MAC-waarde	
	ppm	mg/m ³
Ar	niet vastgesteld	
HNO ₃	2	5
H ₂ O	niet vastgesteld	
N ₂	niet vastgesteld	
NH ₃	25	18
N ₂ O	80	152
NO	25	30
NO ₂	2	4
O ₂	niet vastgesteld	

In tabel 6-2 zijn de *Lethal doses* en de *Lethal Concentrations* gegeven van de in het proces voorkomende componenten.

Tabel 6-2: LD/LC-waarden

Stof	Soort	waarde
HNO ₃	orl-hmn LD _{Lo}	430 mg/kg
	unr-hmn LD _{Lo}	110 mg/kg
H ₂ O	orl-man TD _{Lo}	42.86 g/kg CNS
NH ₃	ihl-hmn LC _{Lo}	30000 ppm/5 min
	ihl-hmn TC _{Lo}	20 ppm IRR
NO	ihl-rat LC ₅₀	1068 mg/m ³
	ihl-mouse LC _{Lo}	320 ppm
NO ₂	inh-man TC _{Lo}	6200 ppb/10 min PUL
	inh-man TC _{Lo}	90 ppm/40 min PUL
O ₂	ihl-wmn TC _{Lo}	12 pph/10 min TER
	ihl-hmn TC _{Lo}	100 pph/14 min PUL

Daarnaast zijn er nog enige andere eigenschappen van NH₃, NO₂, en HNO₃ die van belang zijn:

De explosiegrenzen van NH₃ onder standaardomstandigheden zijn : LEL=16 vol-%, UEL=25 vol-%. De *auto ignition temperature* bij 1 atmosfeer bedraagt 651.1°C

Het HNO_3 is corrosief, hiermee moet dus rekening worden gehouden bij de keuze van het constructiemateriaal.

Verklaring van gebruikte termen

ORL	<i>Oral</i>	WMN	<i>Woman</i>
HMN	<i>Human</i>	CNS	<i>Central Nervous System</i>
IRR	<i>Irritant effects</i>	PUL	<i>Pulmarry system effects</i>
TER	<i>Teratogenic effects</i>		

6.2 De Dow-fire and explosion index

Een manier om het risico van het proces te bepalen is door middel van de *Dow-fire and explosion index*. In het proces de NH_3 oxidatiereactor het meest risicovol. Alleen van het NH_3 is het nodig de *Dow-fire and explosion index* te bepalen.

Een stof wordt gerangschikt in oplopende mate van risico met behulp van tabel 6-1:

Tabel 6-3. *Dow-fire and explosion index*

<i>Dow-fire and explosion index</i>	Risico
1-50	<i>light</i>
51-81	<i>moderate</i>
82-107	<i>intermediate</i>
108-133	<i>heavy</i>
≥ 134	<i>severe</i>

In het geval van de NH_3 -oxidatiereactor is de *Dow-fire and explosion index* 19.8. De reactoroxidatie is dus niet risicovol (zie bijlage II-B).

6.3 De HAZOP-analyse

Om te kunnen bepalen of het proces om van NH_3 HNO_3 te maken risicovol is moet er een HAZOP-analyse uitgevoerd worden (zie bijlage II-A). Uit deze analyse blijkt, dat de oxidatiereactor het meest risicovol is. Van deze reactor is daarom ook een extra analyse gemaakt met behulp van de *Dow-fire and explosion index*.

Uit de HAZOP-analyse blijkt dat het belangrijk is dat een mengsel van NH_3 en lucht buiten de explosiegrenzen blijft. Hiertoe zijn de flow- en ratiocontrollers aangebracht bij de NH_3 -oxidatie reactor.

7 Economie

Bij een fabrieksvoorontwerp zijn niet alleen de technische aspecten van de fabriek van belang, maar ook de economische haalbaarheid van het project. De gebruikte methoden bij de economieberekeningen komen uit *Montfoort* [73].

7.1 Algemeen

De totale kosten van een onderneming zijn als volgt weer te geven:

$$K_T = K_A + K_F = K_A + K_O + K_P + K_I + K_L \quad 7-1$$

met	K_T	totale kosten
	K_A	algemene kosten
	K_F	fabricagekosten
	K_O	indirecte fabricagekosten of <i>plant overhead</i>
	K_P	productievolume-afhankelijke kosten
	K_I	kosten die van de investeringen afhangen
	K_L	semi-variabele kosten, bijvoorbeeld loon

Hier wordt gebruik gemaakt van het volgende vereenvoudigde model waarin K_A en K_O ook op de investeringen en productiekosten betrokken worden, zodat vergelijking 7-1 wordt:

$$K_T = aK_P + fI + dL$$

met	I	investeringskosten
	L	loonkosten

7-2
wat omvat f?

De coëfficiënten a , f en d hebben in het gebruikte **Beste Model** de waarden: $a=1.13$, $f=2.6$ en $d=0.13$.

Dit model neemt echter de rente en afschrijvingen niet mee waardoor deze alsnog apart berekend moeten worden.

7.2 Investeringskosten

De berekening van de investeringen gebeurt op twee manieren, namelijk op de wijze van Zevnik-Buchanan-Jansen en met de methode van Taylor.

7.2.1 Investeringskosten volgens Zevnik-Buchanan-Jansen

De methode van Zevnik-Buchanan gaat uit van het aantal functionele eenheden in het proces, de procescapaciteit, de *complexity factor* C_F en de *Chemical Engineering Plant Cost Index* C_I .

De procedure is als volgt:

- 1 Schat de maximaal te bereiken procestemperatuur en lees de temperatuurfactor F_t af uit figuur III-16.
- 2 Schat de maximaal te bereiken procesdruk en lees de drukfactor F_p af uit figuur III-17 uit.
- 3 Bepaal uit figuur III-18 de materiaalfactor F_m aan de hand van het gekozen constructiemateriaal.
- 4 Bereken de *complexity factor* C_f volgens:

$$C_f = 2 * 10^{(F_t + F_p + F_m)} \quad 7-3$$

- 5 Lees uit figuur III-21 de investeringen per functionele eenheid I_E af.
- 6 Zoek de *Chemical Engineering Plant Cost Index* C_I op. Deze is voor juli 1996 (*Chem. Eng.*): 381.1
- 7 Bereken de investeringen:

$$I = 0.1 * N * C_f * p^m * C_I \quad 7-4$$

Nauwkeuriger is echter het berekenen van de *Complexity Factor* en de productie per functionele eenheid (methode van Zevnik-Buchanan-Jansen). Dit is hier de gebruikte methode. De investeringen worden dan berekend met:

$$I = 0.1 * \left(\sum_{i=1}^N C_{fi} * p_i^m \right) * C_I \quad 7-5$$

De exponent m heeft voor een fabriek met een productie van meer dan 4500 ton per jaar een waarde van 0.6.

Het aantal functionele eenheden is 7, namelijk de voedingssectie, de NH_3 -oxidatiereactor, de koeltrein, de gas-vloeistofscheider, de absorptiekolom, de stripkolom en de N_2O -reactor.

De investeringen per jaar volgens Zevnik-Buchanan-Jansen bedragen 58.8 MHfl. (Voor berekening zie bijlage X-A).

7.2.2 Investerings volgens Taylor

De methode van Taylor gaat uit van het aantal processtappen, dus niet van het aantal apparaten. Voor de berekening zijn nodig: de *Costliness Index* f , de productiecapaciteit p en de *Engineering & Process Economy Index* C_I . De investeringen worden berekend met:

$$I = 93 * f * p^{0.39} * \frac{C_I}{300} \quad 7-6$$

Waarin het getal 300 het indexcijfer van januari 1978 is. Voor 1996 is de indexcijferlijst uit *Montfoort* geëxtrapoleerd en teruggerekend op 1978. De waarde van C_I wordt dan 976.

De *Costliness Index* f houdt rekening met relatieve doorzet van de processtap, de reactant-, product- en recyclestromen, de procesdruk en -temperatuur, de materiaalkeuze, de opslag en reactietijd en met speciale risico-elementen zoals explosiegevaar. Aan elk van de genoemde zaken wordt een bepaalde score S_i toegekend. Vervolgens levert sommatie over alle processtappen de *Costliness Index* f :

$$f = \sum_1^N (1.3)^{S_i} \quad 7-7$$

In dit geval is gevonden dat $f=26.7$, waardoor de investeringen volgens Taylor per jaar 87.4 MHfl bedragen. (Voor berekening zie bijlage X-B).

De investeringskosten waarmee doorgerekend wordt zijn de gemiddelde investeringskosten van de twee methoden, wat neerkomt op 73.1 MHfl per jaar.

7.3 Loonkosten

Het bepalen van de loonkosten (kHfl/a) gebeurt met de omschreven Wessel-relatie. Deze gaat uit van de situatie van 1986 toen de loonkosten per functieplaats 350,000 gulden waren en de arbeidsproductiviteitsfactor k 1.7 bedroeg. Inmiddels zijn de loonkosten per functieplaats gestegen naar 480,000 gulden per jaar. Door een arbeidsproductiviteitsstijging van 6% per jaar is k in 1996 0.916 geworden. Om hiervoor te corrigeren zijn de laatste twee termen in vergelijking 7.8 toegevoegd.

$$L = 32 * N * C^{0.24} * \frac{k(1996)}{k(1986)} * \frac{L_f(1996)}{L_f(1986)} \quad 7-8$$

Hierin is N het aantal productiestappen (7) en C de capaciteit in kilotonnen per jaar. De totale loonkosten zijn 0.51 MHfl/a

7.4 Productievolume afhankelijke kosten

De productievolume afhankelijke kosten K_p bestaan uit de benodigde hoeveelheid grond- en hulpstoffen maal hun prijs per eenheid. De berekening van de totale productievolume afhankelijke kosten staat in tabel 7.1. De hoge druk stoom die nodig is voor het verdampen van NH_3 is gratis, omdat deze in dit proces zelf geproduceerd wordt. De prijs van NH_3 is 200 dollar per ton (*Chemical Marketing Reporter*) en met een dollarkoers van 1.74 Hfl komt dit op 348 per ton. De kosten van de opwerking van de zware fractie zijn geraamd op 300 Hfl per ton.

Tabel 7-1. Berekening productievolume afhankelijke kosten.

Grond- of hulpstof	Eenheid	Hfl /eenheid	hoeveelheid/a	MHfl/a
NH ₃ (99.7 %)	t	348	19,542	6.80
Lucht	m ³	0.00	327,356	0.00
Demi-water	m ³	2.50	24,530	0.06
Koelwater	m ³	0.10	3.56·10 ⁶	0.36
Hoge druk stoom	t	0.00	8066	0.00
Elektriciteit	kWh	0.13	5.22·10 ⁶	0.68
Opwerking heavies	t	300	1,359	0.41
Totaal				8.30

7.5 Totale kosten

De totale kosten van de onderneming, exclusief rente en afschrijvingen worden nu volgens vergelijking 7-2 per jaar:

$$K_T = 1.13 * K_p + 2.6 * I + 0.13 * L = 20.21 \text{ MHfl}$$

capital charge included

7.6 Afschrijvingen en Rente over de lening

7.6.1 Afschrijvingen

Er is gekozen voor rechte lijnige afschrijving. De periode waarover wordt afgeschreven is voor een chemische fabriek 11 jaar. De economische levensduur van de fabriek is 15 jaar.

De jaarlijkse rechte lijnige afschrijving R_r bedraagt:

$$R_r = \frac{I - I_w}{n} \quad 7-9$$

Het werkkapitaal I_w is normaliter 10% van de investeringskosten en n is het aantal jaren. De afschrijvingen bedragen per jaar 5.98 MHfl.

7.6.2 Rente over de lening

Aangenomen wordt dat al het benodigde kapitaal geleend moet worden. Als het rentepercentage 8% is gedurende 11 jaar dan wordt er in totaal aan rente betaald:

$$0.08 (I + (I - R_r) + (I - 2R_r) + (I - 3R_r) + \dots + (I - (n-1)R_r)) \quad 7-10$$

De totaal te betalen rente bedraagt 38.01 MHfl.
In het eerste jaar bedraagt de rente 5.85 MHfl.

7.7 Opbrengsten

De opbrengsten komen uit de verkoop van HNO₃ (60 gewichtsprocent in water) en de gemaakte hoge-druk stoom.

Tabel 7-2. Berekening van de opbrengsten.

product	Hfl / t	t/a	MHfl / a
60% HNO ₃ (aq)	458	108,410	49.69
Hoge-druk stoom	35	27,279	0.95
		Totaal	50.65

De prijs van HNO₃ is 11.95 Sc/lb (*PEP Yearbook*) voor 60 gewichtsprocent zuur. Omgerekend naar guldens per ton is dit dan: 458 Hfl/t.

7.8 Berekening van winst en cash flow

De berekeningen van winst en *cash flow* in het eerste jaar staan in de tabel hieronder weergegeven. De belastingen over de winst zijn genomen als 50%.

Tabel 7-3. Winst en *cash flow* in het eerste jaar

	MHfl/a
Opbrengsten uit verkoop	50.65
- totale productiekosten	- 20.21
- afschrijvingen	- 5.98
- rente	- 5.85
Bruto winst	18.61
- belastingen (50 %)	- 9.31
Netto winst	9.31
+ afschrijvingen	+ 5.98
<i>Cash flow</i>	15.29

7.9 Winstgevendheidsanalyse

De winstgevendheid van een onderneming kan op een aantal wijzen bepaald worden. De hier gebruikte manieren zijn: de *Pay Out Time*, de *Return On Investment* en de *Internal Rate of Return*.

7.9.1 Pay Out Time (POT)

De *Pay Out Time* is het minimum aantal jaren dat nodig is om de oorspronkelijke investering terug te verdienen. In formulevorm :

$$POT = \frac{I - I_w}{\text{opbrengsten} - (a K_p + d L)} \quad 7-11$$

De POT na belastingen bedraagt hier 1.6 jaar.

7.9.2 Return On Investment (ROI)

Bij de *Return on Investment* berekening wordt de jaarlijkse netto winst W gedeeld door de totale investering I :

$$ROI = \frac{W}{I} * 100\% \quad 7-12$$

Het nadeel van deze methode is dat er geen rekening wordt gehouden met de waarde van het geld in de tijd en met de variatie van opbrengsten en kosten in de tijd.

De ROI bedraagt hier 12.7%.

7.9.3 Internal Rate of Return (IRR)

Bij deze methode worden de *cash flows* voor ieder jaar (de NFW=*Net Future Worth*= toekomstige waarde), waaronder inbegrepen de investering, over de looptijd van het project omgerekend op de huidige waarde met een zodanig *return percentage* r , dat de som van deze verdisconteerde *cash flows* over de looptijd t gelijk is aan nul:

$$\sum_{n=0}^t \frac{NFW}{(1+r)^n} = 0 \quad 9.31 \quad 7-13$$

Het gevonden *return percentage* r is dan dus de maximale interest die een onderneming zou kunnen betalen. Als dit percentage lager is dan het rentepercentage dat een bank over dezelfde geldsom zou uitkeren, is investeren in dit project niet verstandig.

Bij deze methode wordt dus wel rekening gehouden met de waarde van het geld in de tijd.

Het nadeel van deze methode is het tijdsintensieve karakter, waardoor rangschikken van projecten naar aantrekkelijkheid door paarsgewijze vergelijking veel tijd kost. Bovendien zijn projecten met verschillende looptijd niet direct te vergelijken.

Door middel van iteratie wordt gevonden dat de *Internal Rate of Return* 19.8% is. Het loont dus om in deze fabriek te investeren.

7.10 Gevoeligheidsanalyse

In tabel 7.4 hieronder zijn een aantal parameters steeds 10 % gevarieerd om de invloed op de *cash flow* te bepalen.

Tabel 7-4. Gevoeligheidsanalyse

	Ontwerp	Delta	Nieuwe waarde	Effect op <i>Cash flow</i> (%)
\$ koers	1.74	- 10 %	1.57	-10.4
		+10 %	1.91	+10.4
prijs NH ₃	348	- 10 %	313	+2.5
		+10 %	383	-2.5
prijs HNO ₃	458	- 10 %	412	-16.2
		+10 %	504	+16.2

Het blijkt dat de prijs van NH₃ een kleine invloed op het bedrijfsresultaat heeft. De prijs van HNO₃ doet er echter veel meer toe, omdat dit om een veel grotere hoeveelheid gaat. De koers van de dollar ten opzichte van de gulden is ook een belangrijke factor, omdat de wereldmarktprijzen in dollars zijn en dus prijzen van grondstof en eindproduct in guldens beide hierdoor bepaald worden.

8 Conclusies en aanbevelingen

Conclusies

Het inpassen van een reductiereactor in de afgasstroom van een salpeterzuurfabriek om N_2O om te zetten in zijn elementen is een goede investering. De volgende punten geven dit weer.

- De uitstoot van N_2O daalt tot een waarde van 3 ppmv (bij een conversie van 99.3%). Daarnaast daalt de totale uitstoot van N_2O , NO en NO_2 samen tot onder de gestelde eis van 100 ppmv, namelijk tot 21 ppmv.
- De economische haalbaarheid van het proces blijft gehandhaafd ondanks het inpassen van de extra reactor. De investeringskosten voor de totale fabriek met een productie van 108,000 ton per jaar bedragen 73.1 miljoen gulden. De *Pay Out Time*, de *Return On Investment* en de *Internal Rate of Return* zijn respectievelijk: 1.6 jaar, 12.7%, 19.8%.

Er wordt uiteindelijk 108,000 ton salpeterzuur per jaar geproduceerd met een zuursterkte van 60 gewichtsprocent salpeterzuur in water. Bovendien levert de fabriek 27 kton per jaar aan stoom op. Dit komt neer op een *cash flow* van 15.29 miljoen gulden per jaar.

Wanneer deze N_2O -reductie-reactor ingebouwd wordt in elke bestaande salpeterzuurfabriek zal de totale N_2O -uitstoot wereldwijd hoogstwaarschijnlijk dalen van 26.6 Mton per jaar tot 0.19 Mton per jaar. Dit is een duidelijke vermindering in de uitstoot van N_2O als broeikasgas.

De inbouw van een extra reactor in het proces levert volgens de HAZOP-analyse geen extra risico op, waardoor de invoering van deze reactor in het proces wordt vergemakkelijkt.

Aanbevelingen

- Ten behoeve van de verwijdering van N_2O uit de afgasstroom zou meer onderzoek naar de mogelijke katalysatoren (hydrotalcieten, metaaloxiden en zeolieten) bij verschillende drukken en temperaturen gedaan moeten worden.
- Eventueel zou de optimale plaats van deze katalysator in het proces onderzocht kunnen worden. De plaats van deze reductiereactor is afhankelijk van de samenstelling van de te behandelen stroom.
- De toepassing van een professionelere simulatiemethode zal hoogstwaarschijnlijk een realistischer beeld geven van de uitgaande stromen van de absorber. De hier gebruikte methode om de absorptiekolom door te rekenen is waarschijnlijk te simpel aangezien er geen rekening wordt gehouden met de verandering in druk en temperatuur per schotel.
- De toepassing van de reductiereactor bij een fabriek met een grotere jaarlijkse productie (groter dan 100,000 ton per jaar) zou onderzocht kunnen worden. De economische haalbaarheid en de uitstoot van N_2O zal hierbij zwaar mee moeten tellen.

9 Symbolenlijst

9.1 Griekse symbolen

ρ	kg/m ³	dichtheid
σ	N/m	oppervlaktespanning
ϵ_{drager}	-	Porositeit dragermateriaal
η_h	-	hydraulisch rendement
ϵ_{kat}	-	Porositeit katalysator
ϕ_l	m ³ /s	vloeistofdebiet
$\phi_{m,L}$	kg/s	vloeistof massadebiet
$\phi_{m,Ld}$	kg/s	vloeistof massadebiet in de valpijp
$\phi_{m,V}$	kg/s	gas massadebiet
ϕ_v	m ³ /s	volumedebiet
ϕ_{v0}	m ³ /s	ingaaende volumedebiet
η_{mech}	-	mechanische rendement
ΔP_s	Pa	<i>shell side</i> drukval
ΔP_t	Pa	<i>tube side</i> drukval
$\Delta_r H$	J/mol	reactiewarmte
ΔT_{lm}	°C	logaritmisch gemiddelde temperatuurverschil,
ΔT_m	°C	<i>true temperature difference</i>
τ_{wf}	Pa	schuifspanning

9.2 Algemene symbolen

A	m ²	Dwarsoppervlak
A	m ²	dwarsoppervlak
A _a	m ²	actieve oppervlak
A _d	m ²	oppervlakte valpijp
A _h	m ²	totale gatoppervlak
A _m	m ²	oppervlak
A _n	m	kolomdoorsnede
A _p	m ²	geperforeerde oppervlak
A _s	m ²	<i>area for cross flow</i>
C ₁	-	parameter
C ₂	-	constante
C _{N₂O,oppervlak}	mol/m ³	concentratie N ₂ O aan het katalysatoroppervlak
C _{N₂O,L}	mol/m ³	concentratie N ₂ O op plaats L
C _{N₂O,L+dL}	mol/m ³	concentratie N ₂ O op plaats L+dL
C _{NH₃}	volumeprocent	Concentratie NH ₃
C _o	-	orifice coëfficiënt
c _p	J/kg.K	soortelijke warmte
D	m	diameter
D	m	reactordiameter
d _b	m	bundeldiameter
D _e	m	externe diameter
d _h	mm	diameter van een gat

Diff	m^2/s	Diffusiecoëfficiënt
D_k	m	kolomdiameter
d_{kanaal}	m	Breedte kanaal
d_{kanaal}	m	breedte van een monolietkanaal
d_{kat}	m	dikte van de katalysatorlaag
d_{kat}	m	Katalysatorlaagdikte
dL	m	integratiestap
d_p	m	<i>triangular pitch</i>
D_s	m	<i>shell</i> diameter
f	-	Fanning frictiefactor
F_{LV}	-	vloeistof gas factor
F_t	-	correctiefactor
GHSV	hr^{-1}	relatieve gasdebit
h_d	Pa	droge drukval
h_i	$W/(m^2 \cdot ^\circ C)$	<i>tube side inside fluid film coefficient</i>
h_{id}	$W/(m^2 \cdot ^\circ C)$	<i>inside dirt coefficient</i>
H_L	m	vloeistofhoogte
h_{man}	m	opvoerhoogte
h_{od}	$W/(m^2 \cdot ^\circ C)$	<i>outside dirt coefficient (fouling factor)</i>
h_{ow}	m	hoogte van de laag vloeistof die boven de overlooprand uitkomt
h_r	Pa	restdrukverlies
h_s	$W/(m^2 \cdot ^\circ C)$	<i>shell side outside fluid film coefficient</i>
h_t	Pa	totale drukval over een schotel
h_w	m	hoogte overlooprand
j_f	-	<i>Tube-side (of shell-side) friction factor</i>
j_h	-	<i>shell-side heat-transfer factor</i>
j_h	-	<i>tube-side heat-transfer factor</i> ¹
k	m/s	massaoverdracht-snelheid
K_3	atm^{-1}	evenwichtsparameter
K_4	$atm^{-1/2}$	evenwichtsparameter
k_w	$W/(m \cdot ^\circ C)$	<i>thermal conductivity of the tube wall material</i>
L_b	m	<i>baffle spacing</i>
l_p	m	gatafstand
l_t	m	schotelafstand
L_{tot}	m	reactorlengte
l_w	m	lengte overlooprand
N	aantal/inch ²	Aantal kanalen
Nu	-	Nusseltgetal
P	Pa	druk
P0	Pa	ingaande druk
P_c	kW	vermogen
$p_{N_2O_4,1}$	atm	partiaalspanning N_2O_4
$p_{NO,1}$	atm	partiaalspanning NO
$p_{NO,2}$	atm	partiaalspanning NO
$p_{NO_2,2}$	atm	partiaalspanning N_2O_4
Pr	-	Prandtlgetal
$P_{s,isen}$	kW	Isentropische vermogen
R	-	temperatuurratio
Re	-	Reynoldsgetal

r_{N_2O}	$\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^3)$	reactiesnelheidsconstante
S	-	temperatuurratio
Sh	-	Sherwood-getal
T	$^{\circ}\text{C}/\text{K}$	Temperatuur
t	s	tijd benodigd voor oxidatie
T_L	K	Temperatuur op plaats L
T_{L+dL}	K	Temperatuur op plaats L+dL
T_0	K	ingående temperatuur
\hat{u}	m/s	ontwerp superficiële gassnelheid
u	m/s	superficiële gassnelheid in de kanalen
U	$\text{W}/(\text{m}^2\cdot^{\circ}\text{C})$	warmteoverdrachtscoëfficiënt U
u_f	m/s	flooding gassnelheid
u_h	m/s	gassnelheid door de gaten
u_h	m/s	gassnelheid door de gaten
u_v	m/s	maximaal toegestane superficiële gassnelheid
$V_{\text{hold-up}}$	m^3	vloeistof-holdup volume
V_L	m^3	vloeistof-holdup volume
V_r	m^3	reactorvolume
w	kg/kg	gewichtsfractie HNO_3
W_{drager}	kg	Massa dragermateriaal
W_{kat}	kg	Massa katalysator
x	-	fractie geoxideerd NO

10 Literatuur

10.1 Artikelen

- [1] Akbar, S. and Joyner, R.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 77, 1981, 803
- [2] Amphlett, C.B., *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, 273
- [3] **Armor, J.N., and Farris, T.S., *Appl. Catal. B: Env*, 4, 1994 , L 11**
- [4] Chang, Y.-F., McCarthy, J.G., Wachsman, E.D. and Wong, V.L., *Appl. Catal. B: Env.*, 4, 1994, 283
- [5] Chang, Y.-F., McCarthy, J.G. and Zhang, Y.L., *Catal. Lett.*, 34, 1995, 163
- [6] Chang, Y.-F., Somorjai, G.A. and Heinemann, H., *J. Catal.*, 154, 1995, 24
- [7] **Chem. Eng., oct 1996, 192**
- [8] **Chem. Mark. Rep. , 1994**
- [9] Christopher, J. and Swamy, C.S., *J. Mol. Catal*, 62, 1990, 69
- [10] Cimino, A., Bosco, R., Indovina, V., Schiavello, M., *J. Catal.*, 5, 1966, 271
- [11] Cimino, A., Indovina, V., Pepe, F. and Schiavello, M., *J. Catal.*, 14, 1969, 49
- [12] Cimino, A. and Pepe, F., *J. Catal.*, 25, 1972, 362
- [13] Dell, R.M., Stone, F.S. and Tiley, P.F., *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, 201
- [14] Denbigh, K.G and Prince, A.J., *J. Chem. Soc.*, 1947, 790
- [15] Egerton, T.A., Stone, F.S. and Vickerman, J.C., *J. Catal*, 33, 1974, 299
- [16] Egerton, T.A., Stone, F.S. and Vickerman, J.C., *J. Catal*, 33, 1974, 307
- [17] Fu, C.M., Korchak, V.N. and Hall, W.K., *J. Catal*, 68, 1981, 166
- [18] Garten, R.L., Delgan, W.N. and Boudart, M., *J. Catal.*, 18, 1970, 90
- [19] **Gilliland, E.R., Mason, E.A. and Oliver, R.C., *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1953 , 1177**
- [20] Harvin, R.L. and Leray, D.G., *Ammonia Plant Saf.*, 21, 1979 , 173
- [21] Hinshelwood, C.N and Prichard, C.R, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, 327

- [22] Indovina, V., Cordischi, D., Occhiuzzi, M. and Arieti, A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **75**, 1979, 2177
- [23] Iwamoto, M., Maruyana, K., Yamazoe, N. and Seiyama, T., *J. Phys. Chem.*, **81**, 1977, 622
- [24] Kannan, S. and Swamy, C.S., *Appl. Catal. B: Env.*, **3**, 1994, 109
- [25] **Kapteijn, F., Rodriguez-Mirasol, J. and Moulijn, J.A., *Appl. Catal. B: Env.*, **9**, 1996, 25**
- [26] **Kapteijn, F, Marbán, G, Rodriguez-Mirasol, J, and Moulijn, J.A., submitted**
- [27] Keenan, A.G. and Iyengar, R.D., *J. Catal.*, **5**, 1966, 301
- [28] Kordulis, C., Latsios, H., Lycourghiotis, A. and Pomonis, P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **86**, 1990, 185
- [29] Leglise, J. and Petunchi, J.O. and Hall, W.K., *J. Catal*, **86**, 1984, 392
- [30] Lei, G.D., Adelman, B.J., Sarkany, J. and Sachtler, W.M.H., *Appl. Catal. B: Env*, **5**, 1995, 245
- [31] **Li, Y and Armor, J.N., *Appl. Catal. B: Env*, **1**, 1992, L21**
- [32] Li, Y. and Armor, J.N., *Appl. Catal. B: Env.*, **1**, 1992, L31
- [33] **Li, Y. and Armor, J.N., *Appl. Catal. B: Env.*, **3**, 1993, 55**
- [34] Li, Y and Hall, W.H., *J. Catal.*, **129**, 1991, 202
- [35] Lintz, H.-G., *Surface Science*, **108**, 1981, L486
- [36] Lintz, H.-G., *J. Catal.*, **88**, 1984, 244
- [37] Panov, G.I., Sobolev, V.I. and Kharitonov, A.S., *J. Mol. Catal*, **61**, 1990, 85
- [38] Petunchi, J.O. and Hall, W.K., *J. Catal.*, **78**, 1982, 327
- [39] Ramanujachari, K.V., Kameswari, N. and Swamy, C.S., *J. Catal*, **86**, 1984, 121
- [40] Slinkin, A.A., Lavroskaya, T.K., Lokter, M.I., Mishin, I.V. and Rubinstein, A.M., *Kinet. Katal.(Engl.)*, **20**, 1979, 424
- [41] Sobolev, J.O., Panov, G.I., Kharitonov, A.S., Romannikov, V.N., Volodin, A.M. and Ione, K.G., *J. Catal.*, **139**, 1993, 435
- [42] Steacie, E.W.R and McCubbin, J.W., *J. Chem. Phys.*, **2**, 1934, 585

- [43] Takoudis, C.G. and Schmidt, L.D., *J. Catal.*, *80*, 1983, 274
- [44] Valyon, J. and Hall, W.K., *J. Catal.*, *143*, 1993, 520
- [45] Valyon, J., Millman, W.S. and Hall, W.K., *Catal. Lett.*, *24*, 1994, 215
- [46] **Wetter, R., *Chem.-Tech.*, *13-3*, 1984, 59**
- [47] Winter, E.R.S., *J. Catal.*, *15*, 1969, 144
- [48] Winter, E.R.S., *J. Catal.*, *19*, 1970, 32
- [49] Winter, E.R.S., *J. Catal.*, *34*, 1974, 431
- [50] Yamazoe, N. and Teraoka, Y., *Catal. Today*, *8*, 1990, 175
- [51] Zhang, X., Walters, A.B. and Vannice, M.A., *Appl. Catal. B: Env.*, *4*, 1994, 237

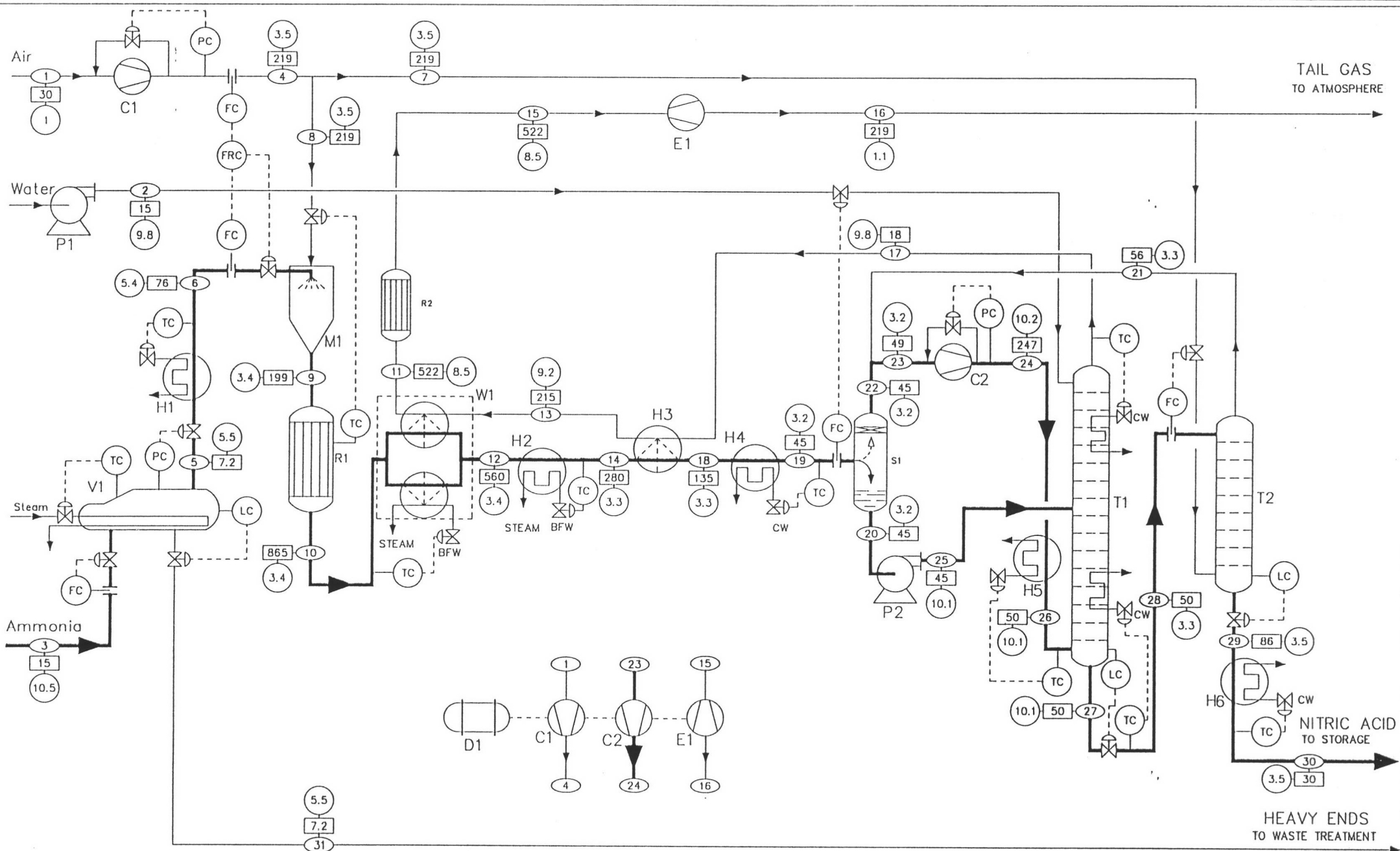
10.2 Boeken

- [52] Meyers, R.A., *Handbook of Chemical Production Processes*, McGraw Hill Book Company New York, 1986 3.4
- [53] Chinchin, G. *et al.*, Anderson, J.R. and Boudart, M., *Catalysis, Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin, 8, 1987, 28-41
- [54] **Clarke, S.I. and Mazzafro, W.J., *Kirk-Othmer*, *17*, *4*, 1996, 80-107**
- [55] Ullmans Encyclopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Basel, 20, 305-363
- [56] Twigg, M.V., *Catalyst Handbook*, 2, 471
- [57] **Miles F.D., *Nitric Acid ; manufacture and uses*, Imperial Chemical Industries LTD. London, *1*, 1961**
- [58] **Chilton, T.H., *Manufacture of nitric acid by the oxidation of ammonia*, American Institute of Chem. Engineers, New York, 1960**
- [59] Smith J.M. and Van Ness H.C., *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, 4th ed., McGraw-Hill int., 1987.
- [60] **Sinnott, R.K., *Coulson and Richardson's Chemical Engineering, Volume 6, 2nd edition*, Pergamon Press, 1993**
- [61] Stephanopoulos G., *Chemical Process Control: An introduction to theory and practice*, Prentice Hall Int. ed. 1984.
- [62] Douglas J.M., *Conceptual design of chemical processes*, McGraw-Hill int. ed. 1988.

- [63] Janssen L.P.B.M. and M.M.C.G. Warmoeskerken, Transport phenomena data companion, Delftse Uitgevers Maatschappij, tweede druk, 1987.
- [64] Scott Fogler H., Elements of chemical reaction engineering, 2nd ed., Prentice Hall Int. ed. 1992
- [65] Handbook of Chemistry and Physics, special student edition, Lide D.R., 72nd ed. CRC Press, 1992
- [66] **Kroeze, C., Nitrous Oxide (N₂O) Emission inventory and options for control in the Netherlands, RIVM rapport nr. 773001004, november 1994**
- [67] **PEP Yearbook International, Vol. 2, SRI International, 1988**
- [68] **Slack, A.V. and Russell James, G., Ammonia Part IV, Fertilizer Science and Technology Series Vol. 2, 1979**

10.3 Diktaten en handleidingen

- [69] Diktaat behorende bij het college 'Katalyse en katalysatoren', Moulijn, J.A., Kapteijn F., Xiaoding, F en van Langeveld A.D., Delft, januari 1996.
- [70] Diktaat behorende bij het college 'Reactorkunde I', Verzamelde handouts (st205), van den Bleek, C.M. and Gerritsen A.W. Delft, januari 1995
- [71] Diktaat behorende bij het college 'Reactorkunde II', van den Bleek, C.M., Gerritsen A.W. and Schouten, J.C., Delft, september 1995.
- [72] Diktaat behorende bij het college 'Risicobeheersing', Chemical Risk Management (st303), Bibo, B.H. en Lemkowitz, S.M., Delft 1995.
- [73] **Diktaat behorende bij het college 'De chemische fabriek' Deel II: Cost engineering en economische aspecten, Montfoort, A.G., Delft, 1991**
- [74] Hand-outs behorende bij het college 'Chemische fabriek'
- [75] Hand-outs behorende bij het college 'Apparaten voor de Proces Industrie'
- [76] Diktaat behorende bij het college 'Thermodynamica II', de Swaan Arons J. and De Loos, Th. W., 1994
- [77] College-aantekeningen behorende bij het college 'Procesregeling'
- [78] Diktaat 'Pompen en Compressoren'
- [79] Chemcad III gebruikershandleiding
- [80] Gebruikershandleiding PSI/c



C 1	COMPRESSOR	H 2	STEAM CREATER	M 1	GASMENGER
C 2	COMPRESSOR	H 3	TAILGAS PREHEATER	P 1	CENTRIFUGAALPOMP
D 1	MAKEUP-DRIVER	H 4	COOLER/CONDENSOR	P 2	CENTRIFUGAALPOMP
E 1	EXPANDER	H 5	KOELER	R 1	OXIDIETREACTOR
H 1	NH3 SUPERHEATER	H 6	KOELER	R 2	MONOLIETREACTOR
				S 1	L/V SCHEIDER
				T 1	ABSORPTIE KOLOM
				T 2	STRIPPER
				V 1	VERDAMPER
				W 1	WASTE HEAT BOILER

Salpeterzuurfabriek met selectieve N₂O-reductie
 FVO 3183
 M. Luijt
 R. van der Meijden

December 1996
 M.J. in het Veld
 D.E. Zandijk

○ Stroomnr. □ Temp. in C ● Abs. druk in bar

Bijlage II-A. HAZOP-analyse

NH₃-verdamp(er)

		Oorzaak	Gevolg	Reactie
MORE	Flow	Flowcontroller werkt niet	<ul style="list-style-type: none"> - Er verdampt te weinig NH₃ - De verdamp(er) loopt over en er stroomt vloeistof naar de reactor. 	<ul style="list-style-type: none"> -Controleschema opstellen voor operators. -Levelcontroller inbouwen
LESS/NO	Flow	Geen toevoer van NH ₃ Flowcontroller werkt niet	<ul style="list-style-type: none"> - Te hoge temperatuur in de verdamp(er). - Verhouding NH₃/lucht te laag dus te weinig opbrengst. 	<ul style="list-style-type: none"> -Controleschema opstellen voor operators. -Levelcontroller inbouwen
REVERSE	Flow	Pomp defect	<ul style="list-style-type: none"> - Damp naar de opslag van NH₃. 	<ul style="list-style-type: none"> -Controleschema opstellen voor pomp-operators.
MORE	T	Temperatuur van het stoom te hoog.	<ul style="list-style-type: none"> - te veel NH₃-gas naar de oxidizer waardoor het mengsel binnen de explosiegrenzen kan komen. 	<ul style="list-style-type: none"> -Flowcontroller stoomtoevoer inbouwen
LESS	T	Temperatuur van het stoom te laag.	<ul style="list-style-type: none"> - Te weinig NH₃-gas naar de oxidizer. 	<ul style="list-style-type: none"> - Flowcontroller stoomtoevoer inbouwen
MORE	P	Leiding verstopt of pomp draait te hard.	<ul style="list-style-type: none"> - Er verdampt te weinig NH₃ waardoor er vloeistof in de oxidizer kan komen. - In extreme gevallen zou de verdamp(er) kunnen exploderen. 	<ul style="list-style-type: none"> -Controleschema opstellen voor operators.
LESS	P	Pomp defect	<ul style="list-style-type: none"> - Er verdampt te weinig NH₃ zodat de opbrengst te laag wordt. 	<ul style="list-style-type: none"> -Controleschema opstellen voor operators.

Luchtcompressor

MORE	Flow	Pressurecontroll failure	<ul style="list-style-type: none"> - Via ratiocontroller ook meer NH₃ in de oxidizer de reactiesnelheid gaat omhoog en dus ook de temperatuur. 	<ul style="list-style-type: none"> -Controleschema opstellen voor operators.
LESS/NO	Flow	Compressor fails en/of Pressurecontroll failure	<ul style="list-style-type: none"> - Compressor draait in het luchtledige waardoor het te heet wordt en/of stuk gaat. 	<ul style="list-style-type: none"> -Onderhoudsschema opstellen -Controleschema opstellen voor

REVERSE	Flow	Compressor fails	<ul style="list-style-type: none"> - Er komt teveel NH₃ in de reactor waardoor het mengsel binnen de explosiegrenzen kan komen. - NH₃(g) in de compressor waardoor er explosiegevaar bestaat. Kans op corrosie in de compressor. 	<ul style="list-style-type: none"> operators. -Onderhoudsschema opstellen.
<u>NH₃-oxidizer</u>				
MORE	Flow	Flowcontroller failure	<ul style="list-style-type: none"> - De reactiesnelheid gaat omhoog, waardoor de temperatuur zal stijgen. 	<ul style="list-style-type: none"> -Controleschema opstellen voor operators. -”shut down” van de reactor in het uiterste geval.
MORE	Flow NH ₃	Ratiocontroller failure	<ul style="list-style-type: none"> - volume% NH₃ te groot, waardoor er kans is op explosies. 	<ul style="list-style-type: none"> -Controleschema opstellen voor operators. -”shut down” van de reactor in het uiterste geval.
MORE	Flow lucht	Ratiocontroller failure	<ul style="list-style-type: none"> - Te weinig omzetting 	<ul style="list-style-type: none"> -Controleschema opstellen.
LESS/NO	Flow	Flowcontroller failure	<ul style="list-style-type: none"> - De reactiesnelheid gaat omlaag. 	<ul style="list-style-type: none"> -Controleschema opstellen.
LESS/NO	Flow NH ₃	Ratiocontroller failure	<ul style="list-style-type: none"> - De reactiesnelheid gaat omlaag. 	<ul style="list-style-type: none"> -Controleschema opstellen.
LESS/NO	Flow lucht	Ratiocontroller failure	<ul style="list-style-type: none"> - Het mengsel kan binnen de explosiegrenzen komen, er is dus kans op explosies. 	<ul style="list-style-type: none"> -Controleschema opstellen voor operators. -”shut down” van de reactor in het uiterste geval.
REVERSE	Flow	Pomp defect	<ul style="list-style-type: none"> - Kans op corrosie in de vaporiser en de compressor. 	<ul style="list-style-type: none"> -Pomp onderhoud optimaliseren
MORE	T	Overmaat reactanten in de reactor	<ul style="list-style-type: none"> - De reactiesnelheid gaat omhoog, waardoor de temperatuur ook omhoog gaat. - Kans op decompositie van NH₃ - Een groter verlies van Pt van de katalysator. Deze deeltjes zouden de pijpen kunnen verstopen. 	<ul style="list-style-type: none"> -Controleschema opstellen voor operators. -”shut down” van de reactor in het uiterste geval.
LESS	T	Te weinig reactanten in de	<ul style="list-style-type: none"> - De reactiesnelheid gaat omlaag, waardoor de 	<ul style="list-style-type: none"> -Controleschema opstellen

MORE	P	reactor. Te snelle reactie (T hoog) Te grote toevoer reactanten	temperatuur zakt. - De LEL zou kunnen zakken tot onder de werksamenstelling. - De reactiesnelheid gaat omhoog, waardoor de temperatuur stijgt.	-Meer reactanten in reactor doen -Flow(ratio)controller inbouwen (is er al) -Koeling inbouwen
LESS	P	Te weinig reactanten in de reactor	- De reactiesnelheid gaat omlaag.	-Meer reactanten in reactor doen.

Koeler-condensor

MORE	Flow	Upstream is de flow te groot	- Er condenseert te weinig (De warmte wordt nu onttrokken aan meer gas → er condenseert dus minder)	-Flowcontroller inbouwen voor de condensor
LESS/NO	Flow	Upstream is de flow te klein Buizen verstopt	- Er condenseert te veel, waardoor de fractie in verkeerde trappen in de absorber binnenkomen.	-Flowcontroller inbouwen voor de condensor
REVERSE	Flow	Druk na de condensor te hoog	- Er loopt vloeistof in de oxidiser. - Kans op corrosie in de oxidiser en de apparaten daarvoor.	-Teruslagklep inbouwen na de condensor
MORE	T	Temperatuur koelwater te hoog.	- Te weinig vloeistof naar de absorber, die daardoor droog kan komen te staan. - De pomp pompt te weinig, waardoor het kapot kan gaan. - Er condenseert te veel gas, waardoor er te weinig gas naar de absorber gaat.	-Koelwaterflowcontroller inbouwen
LESS	T	Temperatuur koelwater te laag.	-Absorber kan overlopen. - Te veel vloeistof, waardoor de pomp en de compressor niet goed zullen werken.	-Koelwaterflowcontroller inbouwen

Vloeistofpomp

MORE	Flow	Upstream is de flow te groot	- Drukopbouw aan de zuigkant van de pomp, waardoor de pomp de stroom niet meer aankan.	-De pomp moet groot genoeg zijn voor dit soort uitschieters
LESS/NO	Flow	Upstream is de flow te klein	- Cavitatie	-Controleschema opstellen voor de

		Buizen kunnen verstopt zitten		operators.
REVERSE	Flow		- Pomp defect	-Controleschema opstellen voor de operators.

Absorber

MORE	Flow H ₂ O	Flowcontroller failure	- Absorber kan overlopen.	-Controleschema opstellen voor de operators
LESS	Flow H ₂ O	Flowcontroller failure	- Er vindt geen of te weinig reactie plaats. - De temperatuur kan oplopen.	-Extra water toevoegen
NO	Flow H ₂ O	Pomp defect	- Absorber loopt droog.	-Extra water toevoegen

Stripkolom

MORE	Flow air	Flowcontroller failure	- Flooding, waardoor er zuur in de compressor komt → corrosie.	-Flowcontroller in luchttoevoer plaatsen
MORE	Flow liquid	Flowcontroller failure	- Bleacher loopt over, waardoor er zuur in de compressor komt → corrosie.	-Flowcontroller in de stroom plaatsen

N₂O-reactor

MORE	Flow	Absorber werkt niet goed	- Minder N ₂ O omgezet per volume-eenheid. De emissie van N ₂ O wordt dus groter.	-Reductiereactor niet te klein ontwerpen om deze pieken op te kunnen vangen.
MORE	P	Kanalen monoliet-reactor verstopt	- Monoliet gaat kapot.	-Controleschema opstellen voor de operators

FIRE & EXPLOSION INDEX

AREA / COUNTRY	DIVISION	LOCATION	DATE
SITE	MANUFACTURING UNIT	PROCESS UNIT	
PREPARED BY:	APPROVED BY: (Superintendent)	BUILDING	
REVIEWED BY: (Management)	REVIEWED BY: (Technology Center)	REVIEWED BY: (Safety & Loss Prevention)	
MATERIALS IN PROCESS UNIT			
STATE OF OPERATION <input type="checkbox"/> DESIGN <input type="checkbox"/> START UP <input type="checkbox"/> NORMAL OPERATION <input type="checkbox"/> SHUTDOWN		BASIC MATERIAL(S) FOR MATERIAL FACTOR Ammoniak	
MATERIAL FACTOR (See Table 1 or Appendixes A or B) Note requirements when unit temperature over 140 °F (60 °C)			4
1. General Process Hazards		Penalty Factor Range	Penalty Factor Used(1)
Base Factor		1.00	1.00
A. Exothermic Chemical Reactions		0.30 to 1.25	0.50
B. Endothermic Processes		0.20 to 0.40	
C. Material Handling and Transfer		0.25 to 1.05	
D. Enclosed or Indoor Process Units		0.25 to 0.90	
E. Access		0.20 to 0.35	
F. Drainage and Spill Control _____ gal or cu.m.		0.25 to 0.50	
General Process Hazards Factor (F ₁)			1.50
2. Special Process Hazards			
Base Factor		1.00	1.00
A. Toxic Material(s)		0.20 to 0.80	0.6
B. Sub-Atmospheric Pressure (< 500 mm Hg)		0.50	
C. Operation in or Near Flammable Range _____ Inerted _____ Not Inerted			
1. Tank Farms Storage Flammable Liquids		0.50	
2. Process Upset or Purge Failure		0.30	
3. Always in Flammable Range		0.80	0.8
D. Dust Explosion (See Table 3)		0.25 to 2.00	
E. Pressure (See Figure 2) Operating Pressure <u>35.02</u> psig or kPa gauge + 20% Relief Setting <u>42.02</u> psig or kPa gauge			0.20
F. Low Temperature		0.20 to 0.30	
G. Quantity of Flammable/Unstable Material: Quantity _____ lb or kg H _c = <u>9.31.10</u> BTU/lb or kcal/kg			
1. Liquids or Gases in Process (See Figure 3)			
2. Liquids or Gases in Storage (See Figure 4)			
3. Combustible Solids in Storage, Dust in Process (See Figure 5)			
H. Corrosion and Erosion		0.10 to 0.75	0.10
I. Leakage - Joints and Packing		0.10 to 1.50	0.10
J. Use of Fired Equipment (See Figure 6)			
K. Hot Oil Heat Exchange System (See Table 5)		0.15 to 1.15	
L. Rotating Equipment		0.50	0.50
Special Process Hazards Factor (F ₂)			3.30
Process Unit Hazards Factor (F ₁ x F ₂) = F ₃			4.95
Fire and Explosion Index (F ₃ x MF = F&EI)			19.80

(1) For no penalty use 0.00.

Figure 8.18 Dow Fire and Explosion Index: assessment form for Fire and Explosion Index and other quantities (Dow Chemical Company, 1994) (Courtesy of the Dow Chemical Company). (Figure and table references are to the Dow Guide)

Bijlage III. Specificatie voor pompen, compressoren en expander

Apparaat no.	C1	C2	P1	E1
Benaming Type	Compressor	Compressor	Pomp Centrifugaal	<i>Expander</i>
Te verpompen medium	Lucht	Nitreuze lucht	Zurig condensaat	Afgas
Capaciteit [t/d]	982.06	910.63	133.46	785.48
Dichtheid [kg/m ³]	2.46	6.88	1134.5	0.7578
Zuig-/persdruk abs. [bar]	1.01/3.50	3.23/10.25	3.2/10.1	8.9/1.1
Temp. In / Uit [°C]	30.0/219.8	49.4/247.8	45/45.3	522/215.9
Vermogen [kW]				
theorie	1497.6	1313.0		-3377.94
praktijk	2139.4	1875.7	1.34	-2702.35
Aantal	1	2	1	1
serie	-	-	-	-
parallel	-	2	-	-
Speciale constructie- materialen	<i>Steel</i>	<i>Stainless steel</i>	<i>Stainless steel</i>	<i>Steel</i>
Overig	-	-	-	-

Bijlage IV. Specificaties van reactoren en scheidingsvat

Apparaatnummer	R1	R2	S1
Benaming	Oxidatiereactor	N ₂ O-reductiereactor	V/L -scheidingsvat
Type	Reactor	Monolietreactor	Vat
Absolute druk [bar]	3.4	8.9	3.23
Temperatuur [°C]	865 (exit)	522	45
Inhoud [m ³]	100.71	0.52	8.73
Diameter [m]	6.38	1.15	2.11
L of H [m]	3.15	0.50	2.50
Vulling	Katalysatorgas (20)	Katalysator	Geen
Schotels (+ aantal)	-	-	-
Vaste pakking	-	Monoliet	-
Kat. Type	Pt/Rh (90/10)	Co-ZSM-5	-
Kat. Vorm	Gaas	Zeoliet	-
Kat. Massa (kg)	20.0	28.6	-
Dragermassa (kg)	-	164.1	-
Speciale constructie-materialen	<i>Stainless Steel</i>	<i>Steel</i>	<i>Stainless Steel</i>
Aantal in serie	1	1	1
parallel	-	-	-
Overig	-	<i>Baffles</i>	-

Bijlage V. Globale specificatie stripkolom

Apparaat no.	T2
Benaming Type	Stripkolom Schotelkolom
Abs. Druk [bar]	3.31
Temp.[°C]	56 (top) 86 (bodem)
Inhoud [m ³] Diameter [m] H [m]	2.30 0.91 3.50
Vulling Schotels (+ aantal) Vaste pakking Kat. Type Kat. Vorm	Zeefschotels, 5 - - -
Speciale constructie materialen	<i>Stainless steel</i>
Aantal in serie parallel	1 -
Overig	

Bijlage VI-A. Specificatieformulier van de absorptiekolom

APPARAATNUMMER : T1					
Algemene eigenschappen					
Functie :	absorptie				
Type toren :	schotel				
Type schotel :	zeefplaat				
Aantal schotels:					
- theoretisch :	11.89				
- praktisch :	15				
Voedingschotels(practisch) :	1, 7				
Schotelafstand (HETS) :	0.5 m				
Materiaal schotel :	<i>Stainless Steel</i>				
Diameter toren :	1.61 m				
Hoogte toren :	8.5 m				
Materiaal toren :	<i>Stainless Steel</i>				
Verwarming :	geen (koeling)				
Bedrijfscondities					
	Voeding 1	Voeding 2	Top	Bodem	Absorptie- middel
	Nitreus gas	Waterig zuur	Afgas	HNO ₃	Demi-water
Temp. [°C]	50	45.3	17.8	50	15
Druk [bar]	10.14	10.14	9.86	10.14	9.86
Dichtheid [kg/m ³]	11.13	1135	9.88	1147	999
Massastroom [kg/s]	10.54	1.54	9.09	3.84	0.85
	wt%	wt%	wt%	wt%	
Samenstelling					
N ₂	80.60	2.5·10 ⁻³	93.48	4.6·10 ⁻³	
O ₂	4.98	0.00	3.14	4.2·10 ⁻⁴	
Ar	1.47	1.1·10 ⁻⁴	1.71	2.7·10 ⁻⁴	
NO	0.08	1.9·10 ⁻⁴	1.3·10 ⁻³	2.3·10 ⁻⁴	
N ₂ O	0.08	8.6·10 ⁻⁵	0.09	4.6·10 ⁻⁵	
NO ₂	10.89	14.85	1.0·10 ⁻³	0.99	
H ₂ O	1.43	59.16	1.58	39.21	100.00
HNO ₃	0.43	25.99	3.3·10 ⁻⁵	59.79	
Ontwerp					
	topsectie	bodemsectie			
Aantal zeefgaten *	6224	7857			
Actief schoteloppervlak : [m]	1.54	1.75			
Lengte overlooprand : [mm]	1.06	1.24			
Diameter valpijp / gat / : [mm]	145	419			

* Zie bijlage VI-C

Bijlage VI-B. Schotelberekening volgens Chilton

Voorbeeldberekening voor de onderste schotel (schotel 1)

Aannames: evenwicht

schotelefficiëncy = 1

complete menging van gasen boven een schotel

Procescondities: $p = 9.86 \text{ bar (9.73 atm)}$, constant

$T = 323.15 \text{ K (50 °C)}$, constant

Voor de berekening is gebruikt:

$a = p_{\text{NO}}$

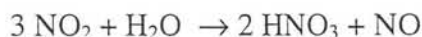
$b = p_{\text{NO}_2}$

$c = p_{\text{N}_2\text{O}_4}$

$d = p_{(\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_4)}$

$s = p_{\text{O}_2}$

Overall reactie



Werkvergelijking

$$3 (a_2 - a_1) = (d_1 - d_2) = [(b_1 + 2 c_1) - (b_2 + 2 c_2)] \leftarrow$$

1 = naar schotel 1 toe

2 = van schotel 1 af

2' = naar schotel 2 toe, na reoxidatie van NO

Evenwichtsrelaties

Carberry's correlation

$$^{10}\log(K_4) = 7.412 - 20.28921 w + 32.47322 w^2 - 30.87 w^3$$

$$K^4 = a/c^{1.5}$$

$$a = K_4 c^{1.5}$$

w = gewichtsfractie HNO₃

Bodensteins relatie

$$^{10}\log(K_3) = (2993/T) - 9.226$$

$$K_3 = c/b^2$$

$$c = K_3 b^2$$

Nu wordt de werkvergelijking $3 (K_4 K_3^{1.5} b_2^3 - a_1) = d_1 - (b_2 + 2 K_3 b_2^2)$

Deze derde graads vergelijking kan worden opgelost met *Mercury* en dit programma kan dan met bovenstaande evenwichtsrelaties ook de nieuwe partiaalspanningen (dus na absorptie van NO₂ / N₂O₄) berekenen.

Schotel 1 (Bodemschotel)

w = 0.60

K₄ = 1.824

K₃ = 1.086

Tabel VI-B-1. Overzicht van stromen voor reactie, na reactie en na reoxidatie.

	gas in kmol/h	p 1 atm	p 2 atm	p 2' atm
N ₂	1092.17	8.33	8.41	8.43
O ₂	59.15	0.45	0.46	0.43
Ar	13.99	0.11	0.11	0.11
NO	1.02	0.008	0.06	0.01
N ₂ O	0.67	0.005	0.005	0.005
H ₂ O	22.84	0.17	0.18	0.18
NO ₂			0.31	0.35
NO ₂ +N ₂ O ₄	84.08	0.64	0.50	0.55
HNO ₃	2.48	0.02	0.02	0.02
N ₂ O ₄			0.10	
totaal	1276.40	9.73	9.73	9.73

Het aantal mol HNO₃ dat door reactie ontstaat is:

$$(d_1 - d_2) / p * \phi_m * 2/3 = (0.64 - 0.50) / 9.73 * 1276.40 * 2/3 = 12.29 \text{ kmol/h}$$

De waarden van a₂, b₂, c₂ en d₂ werden al door *Mercury* berekend. De molenstromen van de andere componenten in het mengsel veranderen niet, maar er moet wel correctie van de partiëlespanningen plaatsvinden omdat de totale gasflow ϕ_m door de reactie in 1276.40-12.29 = 1264.11 kmol/h veranderde.

s₂ wordt nu bijvoorbeeld $p_1 * \phi_{m,1} / \phi_{m,2} = 0.46 \text{ atm}$.

Massastroom (Mw = 29.5) wordt nu 37291.1 kg/h en het debiet ($\rho = 11.13 \text{ kg/m}^3$) 0.93 m³/s.

Als lt 0.5 m is, mag de maximale gassnelheid u_{max} 0.46 m/s zijn, waardoor het dwarsoppervlak van de kolom 2.025 m² wordt. De kolomdiameter D_k is dan 1.61 m, waardoor het volume 1.01 m³ wordt en de verblijftijd van het gas tussen twee schotels 1.09 s .

Als bovenstaande gegevens worden ingevuld in

$$t = \frac{\left[1 + \left(\frac{x}{2} - 1 \right) (P_{NO,2} X) \right]^3 P_{NO,2} X}{K_1 P_{NO,2} (1-x) \left(P_{O_2,2} - \frac{P_{NO,2} X}{2} \right)}$$

dan komt daaruit dat de fractie geoxideerd NO 0.82 is.

De partiëlespanningen na reoxidatie van NO zijn berekend met

$$a_2' = (1-x) a_2$$

$$b_2' = b_2 + x a_2$$

$$s_2' = s_2 - x a_2/2$$

en de voor de andere componenten is weer een correctie voor de veranderde molenstroom gas toegepast. ($\Delta \phi_m = 3.02 \text{ kmol/h}$ door verdwijnen van O₂). De gasstroom ϕ_m die naar de tweede schotel gaat, is nu 1261.1 kmol/h geworden.

De stromen water en zuur die onderuit de absorber komen zijn uit ChemCad bekend. De hoeveelheid op schotel 1 gevormd zuur werd hierboven berekend. Voor de vorming van 12.29 kmol zuur per uur verdwijnt de helft van deze hoeveelheid aan water.

De stromen die van de tweede schotel naar beneden komen zijn dus nu ook bekend (zie tabel 3). De zuursterkte op schotel 2 ($7490.33 / 13110.77 * 100 \% = 57 \%$).

Tabel VI-B-2. Overzicht van stromen water en zuur van en naar de eerste schotel

	Van schotel 1 af		Delta op schotel		Van schotel 2 af	
	kmol/h	kg/h	kmol/h	kg/h	kmol/h	kg/h
water	306.10	5509.82	6.15	110.63	312.25	5620.44
zuur	131.19	8264.72	12.29	774.39	118.89	7490.33
totaal	437.29	13774.54	18.44	885.02	431.14	13110.77

De zuursterkte op schotel 2 is $7490.33 \text{ kg/h zuur} / 13110.77 \text{ kg/h totaal} * 100 \% = 57 \%$

Alle gegevens voor het doorrekenen van de tweede schotel zijn nu dus bekend en de berekening kan herhaald worden met andere getallen.

Bijlage VI-C. Kolomontwerp

De berekeningen betreffende het kolomontwerp volgens *Coulson and Richardson* staan in deze bijlage. Omdat op schotel 7 een zijstroom binnenkomt, is een berekening gemaakt voor de onderste schotel (schotel 1) en voor de bovenste schotel (schotel 15).

Ontwerpgassnelheid

Met formule 4-14 werd de ontwerpgassnelheid in de kolom bepaald. Met $l_t = 0.50$ m, $\rho_L = 1147$ kg/m³ en $\rho_v = 11.13$ kg/m³ wordt $u_v = 0.46$ m/s.

$$u_v = (-0.1711l_t^2 + 0.271l_t - 0.047) \left[\frac{(\rho_L - \rho_v)}{\rho_v} \right]^{0.5} \quad [4-14]$$

Flooding

De *flooding* gassnelheid in m/s gebaseerd op de kolomdoorsnede A_n werd berekend met:

$$u_f = K_a \left(\frac{\sigma}{0.02} \right)^{0.2} \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_v}{\rho_v}}$$

De vloeistof-gas factor F_{LV} die nodig is voor het bepalen van K_a wordt gegeven door:

$$F_{LV} = \frac{\phi_{m,L}}{\phi_{m,v}} \sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_L}} \quad [4-18]$$

Onderin geldt:

$\phi_{m,v}$	=	10.43 kg/s
$\phi_{m,L}$	=	3.84 kg/s
ρ_L	=	1147 kg/m ³
ρ_v	=	11.13 kg/m ³
F_{LV}	=	0.00365
K_a	=	$8.0 \cdot 10^{-2}$
σ	=	0.05 N/m
u_f	=	0.59 m/s

Bovenin geldt

$\phi_{m,v}$	=	9.09 kg/s
$\phi_{m,L}$	=	0.85 kg/s
ρ_L	=	1147 kg/m ³
ρ_v	=	9.88 kg/m ³
F_{LV}	=	0.00868
K_a	=	$5.9 \cdot 10^{-2}$
σ	=	0.045 N/m
u_f	=	1.03 m/s

Beide snelheden zijn hoger dan de ontwerp-gassnelheid van 0.46 m/s. Er treedt dus geen *flooding* op.

Weeping

De gassnelheid door de gaten, u_h , gebaseerd op A_h (zie tabel VI-C-1) is

$$u_h = \frac{K_b - 0.90(25.4 - d_h)}{\rho_V^{1/2}} \quad [4-15]$$

d_h = gatdiameter = 5 mm

Om K_b uit figuur 11.30 te bepalen zijn h_w en h_{ow} , nodig. h_w is 50 mm. Uit vergelijking 4-16 volgt h_{ow} :

$$h_{ow} = 750 \left[\frac{\phi_{m,L}}{\rho_L l_w} \right]^{2/3} \quad [4-16]$$

Onderin geldt:

$$\begin{aligned} l_w &= 0.77 D_k = 1.24 \text{ m} \\ h_{ow} &= 14.55 \text{ mm vloeistof} \\ h_w + h_{ow} &= 64.55 \text{ mm vloeistof} \\ K_b &= 30.4 \\ u_h &= 3.6 \text{ m/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{actuele } u_h &= 0.93 (\text{m}^3/\text{s})/A_h (\text{m}^2) = 6.0 \text{ m/s} \\ \text{met } A_h &= 0.10 A_a \end{aligned}$$

Bovenin geldt:

$$\begin{aligned} l_w &= 0.66 D_k = 1.06 \text{ m} \\ h_{ow} &= 5.90 \text{ mm vloeistof} \\ h_w + h_{ow} &= 45.90 \text{ mm vloeistof} \\ K_b &= 29.9 \\ u_h &= 3.67 \text{ m/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{actuele } u_h &= 0.93/A_h = 7.6 \text{ m/s} \\ \text{met } A_h &= 0.07 A_a \end{aligned}$$

Tabel VI-C-1. Oppervlakten van de kolom

Grootheid	Symbool	Waarde onderin (m ²)	Waarde bovenin (m ²)
Dwars oppervlak	$A_c = \pi/4 D_k^2$	2.025	2.025
Valpijp oppervlak	A_d	0.243	0.140
Netto oppervlak	$A_n = A_c - A_d$	1.782	1.885
Actief oppervlak	$A_a = A_c - 2A_d$	1.539	1.745
Totaal gatoppervlak	A_h	0.154	0.122
Geperforeerd oppervlak	A_p	1.319	1.227

Gatafstand

Voor een zogenaamde *equilateral triangular pitch* kan de gatafstand l_p berekend worden volgens:

$$\frac{A_h}{A_p} = 0.9 \left[\frac{d_h}{l_p} \right]^2 \quad [4-20]$$

Voor de berekening van A_p uit tabel 1 moet de hoek θ uit figuur 11.32 worden afgelezen. Deze is 102° .

De *mean length of imperforated edge strips* is $(D_k - 50 \cdot 10^{-3}) \pi (180^\circ - \theta) / 180 = 2.12 \text{ m}$.

Het oppervlak van de ongeperforeerde rand van 50 mm is $50 \cdot 10^{-3} * 2.12 = 0.106 \text{ m}^2$

De *area of calming zones* is $2 (50 \cdot 10^{-3})(l_w - 2 \cdot 50 \cdot 10^{-3}) = 0.114 \text{ m}^2$

Het geperforeerde oppervlak in het onderste deel van de kolom is nu :
 $A_a - (0.106 + 0.114) = 1.319 \text{ m}^2$.

De afstand tussen twee gaten is dan volgens vergelijking 4-20: $l_p = 14 \text{ mm}$ en $l_p/d_h = 2.78$ (tussen 2.5 en 4)

Bovenin

Voor de schotels bovenin geeft *Coulson and Richardson* als oplossing voor het verschil in vloeistofstroom onder en boven om het geperforeerde oppervlak te reduceren. Daarom zijn de ongeperforeerde randen breder gemaakt. Ook is het gatoppervlak niet gekozen als 10 % van het actieve oppervlak, maar als 7%.

Voor l_w is 1.06 m, is de hoek θ 83° .

De *mean length of imperforated edge strips* is $(D_k - 100 * 10^{-3}) \pi (180^\circ - \theta) / 180 = 2.56 \text{ m}$.

Het oppervlak van de ongeperforeerde rand van 100 mm is $100 * 10^{-3} * 2.56 = 0.26 \text{ m}^2$

De *area of calming zones* is (als breedte van de zone 150 mm is) $2 * 150 * 10^{-3} * (l_w - 2 * 100 * 10^{-3}) = 0.258 \text{ m}^2$

Het geperforeerde oppervlak in het bovenste deel van de kolom is nu $A_a - (0.26 + 0.258) = 1.227 \text{ m}^2$.

l_p is nu volgens vergelijking 4-20 15 mm. $l_p/d_h = 3.01$. Dus ook in het goede gebied.

Aantal gaten

Oppervlak van een gat met $d_h = 5 \text{ mm}$ is $1.96 * 10^{-5} \text{ m}^2$.

Aantal gaten = $A_h / 1.96 \cdot 10^{-5}$

Onderin: $0.154/1.96 \cdot 10^{-5} = 7857$ gaten.
Bovenin: $0.122/1.96 \cdot 10^{-5} = 6224$ gaten.

Drukval over een schotel

De totale drukval in mm vloeistof wordt berekend via:

$$h_t = h_d + (h_w + h_{ow}) + h_r \quad [4-23]$$

met:

$$h_d = 51 \left[\frac{u_h}{C_o} \right]^2 \frac{\rho_v}{\rho_L} \quad [4-21]$$

De C_o (*orifice coefficient*, figuur 11.34) wordt bepaald met behulp van de schoteldikte (3 mm) en de gatdiameter en is 0.745.

De restdruk wordt geschat met:

$$h_r = \frac{12.5 \cdot 10^3}{\rho_L} \quad [4-22]$$

In Pa:

$$\Delta P_t = 9.81 \cdot 10^{-3} h_t \rho_L \quad [4-24]$$

Onderin:

$$\begin{aligned} h_d &= 35.6 \text{ mm vloeistof} \\ h_w + h_{ow} &= 64.55 \text{ mm vloeistof} \\ h_r &= 10.90 \text{ mm vloeistof} \\ h_t &= 111.01 \text{ mm vloeistof} = 1249 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Bovenin:

$$\begin{aligned} h_d &= 22.02 \text{ mm vloeistof} \\ h_w + h_{ow} &= 45.90 \text{ mm vloeistof} \\ h_r &= 10.90 \text{ mm vloeistof} \\ h_t &= 78.82 \text{ mm vloeistof} = 887 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Valpijontwerp

De vloeistof back-up (mm) in de valpijp is:

$$h_b = (h_w + h_{ow}) + h_t + h_{dc} \quad [4-25]$$

met h_{dc} :

$$h_{dc} = 166 \left[\frac{\phi_{m,Ld}}{\rho_L A_m} \right]^2 \quad [4-26]$$

Voor A_m moet van het valpijoppervlak A_d en de *clearance area* onder de valpijp de kleinste genomen worden.

A_{ap} wordt gegeven door:

$$A_{ap} = h_{ap} l_w \quad [4-27]$$

met $h_{ap} = h_w - 10 \text{ mm} = 40 \text{ mm}$

Onderin:

$$A_{ap} = 40 \cdot 10^{-3} * 1.24 = 0.05 \text{ m}^2$$

$$A_d = 0.243 \text{ m}^2$$

Neem A_{ap} .

$$h_{dc} = 0.76 \text{ mm vloeistof}$$

$$h_b = 176.32 \text{ mm vloeistof}$$

en dit is niet groter dan $0.5(l_t + h_w) = 0.5(500 + 5) = 275 \text{ mm}$ dus is acceptabel.

Bovenin:

$$A_{ap} = 40 \cdot 10^{-3} * 1.06 = 0.04 \text{ m}^2$$

$$A_d = 0.140 \text{ m}^2$$

Neem A_{ap} .

$$h_{dc} = 0.05 \text{ mm vloeistof}$$

$$h_b = 124.77 \text{ mm vloeistof}$$

en dit is ook niet groter dan 275 mm dus ook acceptabel.

Verblijftijd in de valpijp

De verblijftijd in seconden in de valpijp is als volgt:

$$t_r = \frac{A_d h_{bc} \rho_L}{L_{wd}} \quad [4-28]$$

De verblijftijd in de valpijp is onderin 13 s en bovenin 24 s en dus groter dan de minimaal vereiste 3 s.

Bijlage VII. Specificatieformulieren warmtewisselaars

Apparaat no.	V1
Benaming Type	Verdamper <i>Kettle-reboiler</i>
Medium - pijpen - mantel	stoom NH ₃
Capaciteit Uitgewisselde warmte [kW]	757.2
Warmtewisselend oppervlak [m ²]	34.6
Aantal - serie - parallel	1 - -
Absolute druk [bar] - pijpen - mantel	40 5.5
Temperatuur in/uit [°C] - pijpen - mantel	420/20 15/7
Speciale constructie materialen	<i>Stainless steel</i>
Overig	-

APPARAATNUMMER: H1 <i>Superheater</i>		
Aantal serie	1	
Aantal parallel	1	
Algemene eigenschappen		
Type :	warmtewisselaar	
Uitvoering :	<i>floating head</i>	
Positie :	horizontaal	
Capaciteit :	92.75[kW]	
Warmtewisselend oppervlak :	8.49 [m ²]	
Overall warmteoverdrachts-coëfficiënt :	120 (water) 60.00 (stoom) [W/m ² .K] (globaal)	
Logaritmisch temperatuursverschil (LMTD)	73.67/275.07 [°C]	
Aantal passages pijpzijde :	2	
Aantal passages mantelzijde :	1	
Correctiefactor LMTD:	0.9/1	
Gecorrigeerde LMTD :	66.31/275.07 [°C]	
Bedrijfscondities		
	Mantelzijde	Pijpzijde
Soort fluidum	water/stoom	processtroom
Massastroom [kg/s]	0.028	0.632
Massastroom te verdampen [kg/s]	-	-
Massastroom te condenseren [kg/s]	0.028	-
Gemiddelde soortelijke warmte [kJ/kg.°C]	4.57/ 3.09	2.14
Condensatiewarmte [kJ/kg]	1710	
Temperatuur IN [°C]	410	7.2
Temperatuur UIT [°C]	20	76
Druk [bar]	40	5.5
Materiaal	<i>Stainless Steel</i>	<i>Stainless Steel</i>

APPARAATNUMMER: H2 Stoomgenerator		
Aantal serie :	1	
Aantal parallel :	1	
Algemene eigenschappen		
Type :	warmtewisselaar	
Uitvoering :	<i>floating head</i>	
Positie :	horizontaal	
Capaciteit :	3129 [kW]	
Warmtewisselend oppervlak :	161.7 [m ²]	
Overall warmteoverdrachts-coëfficiënt :	120 (water) 60 (stoom) [W/m ² .K]	
Logaritmisch temperatuursverschil (LMTD) :	245.5/187.8 [°C]	
Aantal passages pijpzijde :	2	
Aantal passages mantelzijde :	1	
Correctiefactor LMTD:	0.88/0.86	
Gecorrigeerde LMTD :	216.0/161.5 [°C]	
Bedrijfscondities		
	Mantelzijde	Pijpzijde
Soort fluïdum	water/stoom	processtroom
Massastroom [kg/s]	0.961	9.333
Massastroom te verdampen [kg/s]	0.961	-
Massastroom te condenseren [kg/s]	-	-
Gemiddelde soortelijke warmte [kJ/kg.°C]	4.57/ 3.09	1.20
Verdampingswarmte [kJ/kg]	1710	
Temperatuur IN [°C]	20	560
Temperatuur UIT [°C]	410	280
Druk [bar]	40	3.4
Materiaal	<i>Stainless Steel</i>	<i>Stainless Steel</i>

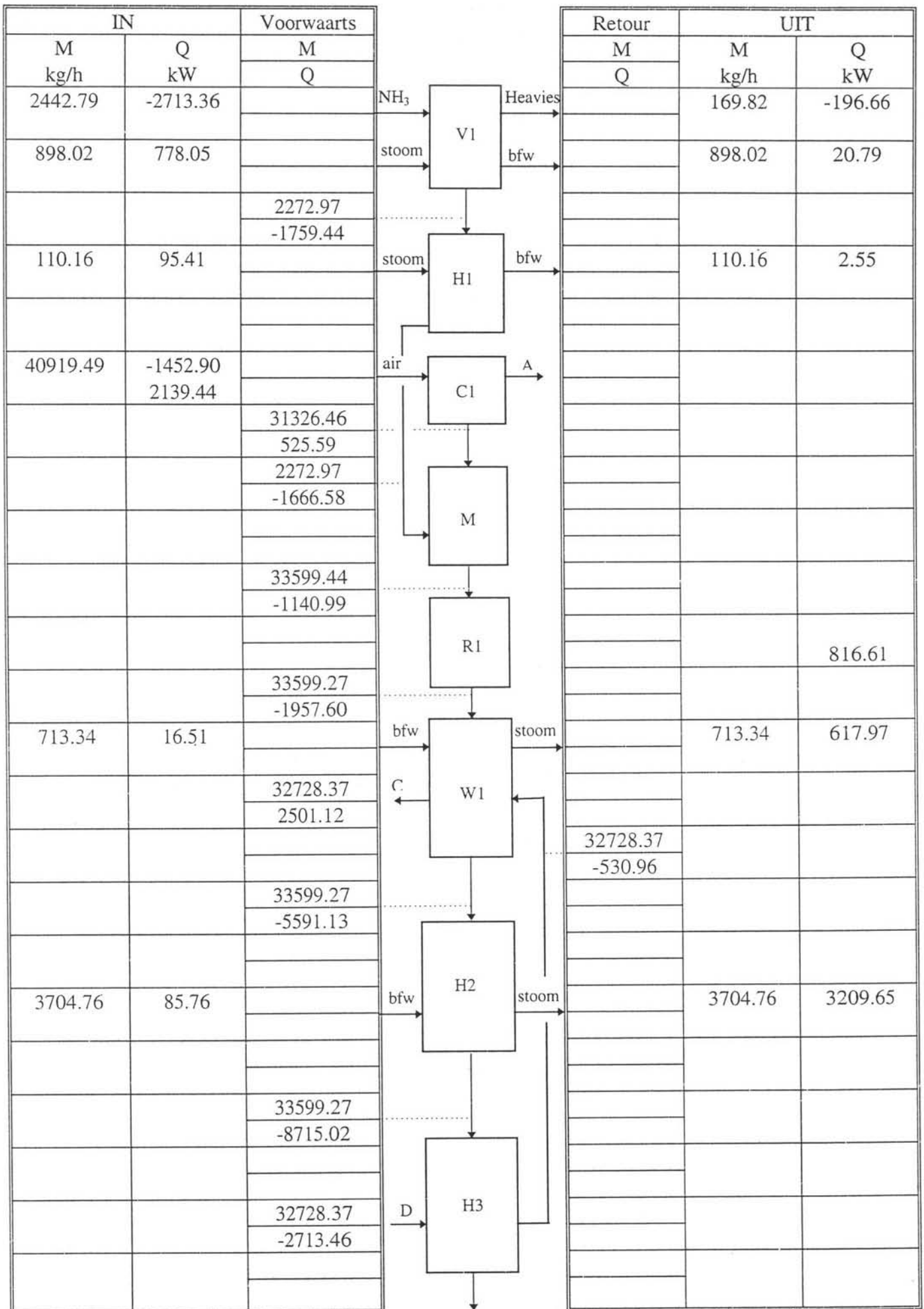
APPARAATNUMMER: H3 Afgasvoorverwarmer		
Aantal serie : 1		
Aantal parallel : 1		
Algemene eigenschappen		
Type :	warmtewisselaar	
Uitvoering :	<i>floating head</i>	
Positie :	horizontaal	
Capaciteit :	2179 [kW]	
Warmtewisselend oppervlak :	362 [m ²]	
Overall warmteoverdrachts-coëfficiënt :	80 [W/m ² .K]	
Logaritmisch temperatuursverschil (LMTD) :	88.6 [°C]	
Aantal passages pijpzijde :	2	
Aantal passages mantelzijde :	1	
Correctiefactor LMTD :	0.85	
Gecorrigeerde LMTD :	75.3 [°C]	
Bedrijfscondities		
	Mantelzijde	Pijpzijde
Soort fluïdum	afgas	processtroom
Massastroom [kg/s]	9.092	9.333
Massastroom te verdampen [kg/s]	-	-
Massastroom te condenseren [kg/s]	-	-
Gemiddelde soortelijke warmte [kJ/kg.°C]	1.04	1.14
Verdampingswarmte [kJ/kg]	-	-
Temperatuur IN [°C]	17.8	280
Temperatuur UIT [°C]	215	135
Druk [bar]	9.86	3.34
Materiaal	<i>Stainless Steel</i>	<i>Stainless Steel</i>

APPARAATNUMMER: H4 Koeler-condensor		
Aantal serie	1	
Aantal parallel	1	
Algemene eigenschappen		
Type :	koeler-condensor	
Uitvoering :	<i>floating head</i>	
Positie :	horizontaal	
Capaciteit :	4667 [kW]	
Warmtewisselend oppervlak :	416 [m ²]	
Overall warmteoverdrachts-coëfficiënt :	800 (liq) /150 (gas) [W/m ² .K]	
Logaritmisch temperatuursverschil (LMTD) :	52.4 [°C]	
Aantal passages pijpzijde :	2	
Aantal passages mantelzijde :	1	
Correctiefactor LMTD :	0.88	
Gecorrigeerde LMTD :	46.1 [°C]	
Bedrijfscondities		
	Mantelzijde	Pijpzijde
Soort fluïdum	water	processtroom
Massastroom [kg/s]	55.710	9.333
Massastroom te verdampen [kg/s]	-	-
Massastroom te condenseren [kg/s]	-	0.91 (H ₂ O) 0.40 (HNO ₃)
Gemiddelde soortelijke warmte [kJ/kg.°C]	4.19	3.46/ 1.02
Condensatiewarmte [kJ/kg]	1710	2172/427
Temperatuur IN [°C]	20	135
Temperatuur UIT [°C]	40	45
Druk [bar]	3	3.29
Materiaal	<i>Stainless Steel</i>	<i>Stainless Steel</i>

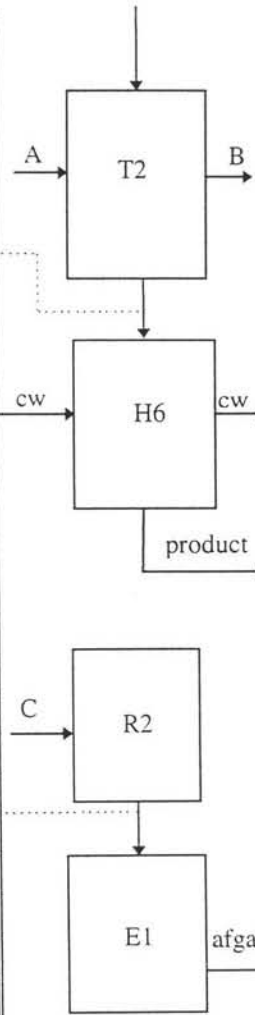
APPARAATNUMMER: H5		
Aantal serie	1	
Aantal parallel	1	
Algemene eigenschappen		
Type :	koeler	
Uitvoering :	<i>floating head</i>	
Positie :	horizontaal	
Capaciteit :	2946 [kW]	
Warmtewisselend oppervlak :	122 [m ²]	
Overall warmteoverdrachts-coëfficiënt :	260 [W/m ² .K]	
Logaritmisch temperatuursverschil (LMTD) :	101.8 [°C]	
Aantal passages pijpzijde :	2	
Aantal passages mantelzijde :	1	
Correctiefactor LMTD :	0.91	
Gecorrigeerde LMTD :	92.7 [°C]	
Bedrijfscondities		
	Mantelzijde	Pijpzijde
Soort fluïdum	water	processtroom
Massastroom [kg/s]	35.159	10.611
Massastroom te verdampen [kg/s]	-	-
Massastroom te condenseren [kg/s]	-	-
Gemiddelde soortelijke warmte [kJ/kg.°C]	4.19	1.04
Verdampingswarmte [kJ/kg]	1710	-
Temperatuur IN [°C]	20	283
Temperatuur UIT [°C]	40	50
Druk [bar]	3	10.25
Materiaal	<i>Stainless Steel</i>	<i>Stainless Steel</i>

APPARAATNUMMER: H6 Productkoeler		
Aantal serie	1	
Aantal parallel	1	
Algemene eigenschappen		
Type :	koeler	
Uitvoering :	<i>floating head</i>	
Positie :	horizontaal	
Capaciteit :	572 [kW]	
Warmtewisselend oppervlak :	32.3 [m ²]	
Overall warmteoverdrachts-coëfficiënt :	800 [W/m ² .K]	
Logaritmisches temperatuursverschil (LMTD) :	23.6 [°C]	
Aantal passages pijpzijde :	2	
Aantal passages mantelzijde :	1	
Correctiefactor LMTD :	0.94	
Gecorrigeerde LMTD :	22.2 [°C]	
Bedrijfscondities		
	Mantelzijde	Pijpzijde
Soort fluïdum	water	productstroom
Massastroom [kg/s]	0.754	3.757
Massastroom te verdampen [kg/s]	-	-
Massastroom te condenseren [kg/s]	-	-
Gemiddelde soortelijke warmte [kJ/kg.°C]	4.19	2.72
Verdampingswarmte [kJ/kg]	-	-
Temperatuur IN [°C]	20	86
Temperatuur UIT [°C]	40	30
Druk [bar]	3	3.5
Materiaal	<i>Stainless Steel</i>	<i>Stainless Steel</i>

APPARAATNUMMER: W1 <i>Waste-heat boiler</i>		
Aantal serie	1	
Aantal parallel	2	
Algemene eigenschappen		
Type :	warmtewisselaar	
Uitvoering :	<i>floating head</i>	
Positie :	horizontaal	
Capaciteit :	3623 [kW]	
Warmtewisselend oppervlak :	11.2/130.2 [m ²]	
Overall warmteoverdrachts-coëfficiënt :	120 (water) /60 (stoom) 80 (afgas) [W/m ² .K]	
Logaritmisches temperatuursverschil (LMTD) :	534.7/ 491.3/ 344.0 [°C]	
Aantal passages pijpzijde :	2	
Aantal passages mantelzijde :	1	
Correctiefactor LMTD :	0.97/0.97/0.85	
Gecorrigeerde LMTD :	518.7/476.6/292.4 [°C]	
Bedrijfscondities		
	Mantelzijde	Pijpzijde
Soort fluïdum	water/stoom/afgas	processtroom
Massastroom [kg/s]	0.178(H ₂ O)/9.083(gas)	9.333
Massastroom te verdampen [kg/s]	0.178	-
Massastroom te condenseren [kg/s]	-	-
Gemiddelde soortelijke warmte [kJ/kg.°C]	4.57/3.09/1.09	1.27
Verdampingswarmte [kJ/kg]	1710	-
Temperatuur IN [°C]	20/215	865
Temperatuur UIT [°C]	410/522	560
Druk [bar]	40/9.17	3.44
Materiaal	<i>Stainless Steel</i>	<i>Stainless Steel</i>



IN		Voorwaarts
M	Q	M
		Q
		9593.02
		160.95
		13526.61
		-29340.60
24948.00	577.50	
		32728.37
		2501.12
		32728.37
		2485.81



Retour	UIT	
M	M	Q
Q		
9904.59		
-471.68		
	24948.00	1155.00
	13526.61	-29918.10
		15.37
	32728.37	-216.54
		2702.35

494445.73	-2455.55	← TOTAAL →	494445.70	-2455.51
-----------	----------	------------	-----------	----------

Bijlage IX. Massabalans per component

De gegeven waarden voor de massastromen zijn gegeven in kg/hr. De gegeven waarden voor de energiehoud zijn gegeven in kJ/s.

Comp.\Stroom	ⁱⁿ (1)	ⁱⁿ (2)	ⁱⁿ (3)	4	5	6
HNO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NH ₃	0.00	0.00	2435.43	0.00	2268.05	2268.05
H ₂ O	405.34	3062.55	7.33	405.34	4.92	4.92
NO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N ₂	30558.01	0.00	0.00	30558.01	0.00	0.00
O ₂	9397.47	0.00	0.00	9397.47	0.00	0.00
Ar	558.66	0.00	0.00	558.66	0.00	0.00
Heavy ends	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
Massa totaal	40919.49	3062.55	2442.79	40919.49	2272.97	2272.97
Q	-1452.90	-13526.80	-2713.36	686.54	-1759.44	-1666.58

Comp.\Stroom	7	8	9	10	11	12
HNO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
NH ₃	0.00	0.00	2268.05	0.00	0.00	0.00
H ₂ O	95.03	310.31	315.23	3913.87	517.24	3913.87
NO	0.00	0.00	0.00	3874.87	0.41	3874.87
NO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00
N ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00 29.60	29.60	29.60
N ₂	7163.92	23394.10	23394.10	23431.78	30595.53	23431.78
O ₂	2203.11	7194.36	7194.36	1921.45	1026.60	1921.45
Ar	130.97	427.69	427.69	427.69	558.65	427.69
Heavy ends	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Massa totaal	9593.02	31326.46	33599.44	33599.27 99.44	32728.38	33599.27
Q	160.95	525.59	-1140.99	-1957.60	2501.12	-5591.13

Comp.\Stroom	13	14	15	16	17	18
HNO ₃	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
NH ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂ O	517.23	3913.87	517.23	517.23	517.23	517.23
NO	0.41	3874.87	0.41	0.41	0.41	2719.79
NO ₂	0.33	0.00	0.33	0.33	0.33	1787.13
N ₂ O	29.60	29.60	0.15	0.15	29.60	29.60
N ₂	30595.53	23431.78	30614.27	30614.27	30595.53	23431.78
O ₂	1026.60	1921.45	1037.31	1037.31	1026.60	1285.62
Ar	558.65	427.69	558.65	558.65	558.65	427.69
Heavy ends	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Massa totaal	32728.37	33599.27	32728.37	32728.37	32728.37	33595.49
Q	-530.96	-8715.02	2485.81	-216.54	-2713.46	-10894.02

Comp.\Stroom	19	20	21	22	23	24
HNO ₃	1463.05	1445.49	144.58	17.56	162.14	162.14
NH ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂ O	3704.73	3289.64	129.23	415.10	544.33	544.33
NO	619.66	0.01	0.03	619.65	619.68	619.68
NO ₂	3922.71	825.70	132.28	3097.02	3229.30	3229.30
N ₂ O	29.60	0.00	0.01	29.60	29.60	29.60
N ₂	23431.78	0.14	7164.38	23431.65	30596.03	30596.03
O ₂	0.00	0.00	2203.08	0.00	2203.08	2203.08
Ar	427.69	0.00	131.00	427.68	558.68	558.68
Heavy ends	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Massa totaal	33599.23	5560.98	9904.59	28038.25	37942.84	37942.84
Q	-15749.70	-15514.80	-471.68	-235.00	-706.68	1169.01

Comp.\Stroom	25	26	27	28	29	30
HNO ₃	1445.49	162.14	8273.29	8273.29	8128.71	8128.71
NH ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂ O	3289.64	544.33	5426.52	5426.52	5392.32	5392.32
NO	0.01	619.68	0.03	0.03	0.00	0.00
NO ₂	825.70	3229.30	137.59	137.59	5.31	5.31
N ₂ O	0.00	29.60	0.01	0.01	0.00	0.00
N ₂	0.14	30596.03	0.64	0.64	0.18	0.18
O ₂	0.00	2203.08	0.06	0.06	0.09	0.09
Ar	0.00	558.68	0.04	0.04	0.01	0.01
Heavy ends	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Massa totaal	5560.98	37942.84	13838.17	13838.17	13526.61	13526.61
Q	-15513.40	-1248.25	-29973.30	-29973.30	-29340.60	-29918.10

Comp.\Stroom	(31) out
HNO ₃	0.00
NH ₃	167.38
H ₂ O	2.41
NO	0.00
NO ₂	0.00
N ₂ O	0.00
N ₂	0.00
O ₂	0.00
Ar	0.00
Heavy ends	0.02
Massa totaal	169.82
Q	-196.70

Bijlage X-A. Investeringskosten volgens Zevnik-Buchanan-Jansen

Apparaat	T (K)	p (bar)	M of C	Ft	Fp	Fm	Ftot	Cf	P (kt/a)	P ^{0.6}	Cf*P ^{0.6}
verdamer	349.15	5.50	SS	0.011	0.08	0.2	0.291	3.906	270.15	28.77	112.37
oxidator	1173.2	3.50	SS	0.159	0.06	0.2	0.419	5.248	268.85	28.69	150.56
koeltrein	1173.2	3.50	SS	0.159	0.06	0.2	0.419	5.248	268.84	28.69	150.56
V/L scheider	318.15	2.63	SS	0.005	0.05	0.2	0.255	3.598	268.84	28.69	103.23
absorber	333.15	10.14	SS	0.008	0.10	0.2	0.308	4.063	372.59	34.89	141.75
stripkolom	493.15	3.31	SS	0.037	0.06	0.2	0.297	3.959	187.66	23.12	91.54
N ₂ O-reactor	823.15	8.53	SS	0.096	0.09	0.2	0.386	4.864	261.68	28.23	137.30
<u>Som</u>											<u>887.3</u>

Investeringskosten zijn: $I = 0.1 * \text{som}(C_f * P^{0.6}) * C_i$ $C_i(1996) = 381.1$
 $I = 33815 \text{ k\$}$
 $I = 58838 \text{ kHfl} = 58.8 \text{ MHfl}$
 $\$ = 1.74 \text{ Hfl}$

Bijlage X-B. Investeringskosten volgens Taylor

Geextrapoleerde Ci(1996), teruggerekend op basisjaar 1978 is: 976

Berekening *costliness index* f

Productie = 108.41 kt/a

Stappen	rel. Q	M of C	T (C)	p(atm)	tijd	extra	Q	M of C	T	p	tijd	extra	Si	$f_i=1.3^{Si}$
verdamer	2.49	SS	76	5.4			-3	1	0	0	0	0	-3	0.59
oxidator	2.48	SS	900	3.4		explosie	2	1	2	0	0	1	6	4.83
koeltrein	2.48	SS	900	3.4			2	1	2	0	0	0	5	3.71
V/L scheider	2.48	SS	45	2.6			2	1	0	0	0	0	3	2.20
absorber	3.44	SS	60	10.0			3	1	0	1	0	0	5	3.71
stripkolom	1.73	SS	220	3.3			1	1	0	0	0	0	2	1.69
N ₂ O-reactor	2.41	SS	550	8.4			2	1	1	1	0	0	5	3.26
<hr/>														
Stoffen														
NH ₃	2.49		15	10.4	3		-3	0	0	1	2	0	0	1.00
lucht	3.02		30	1.0	0		2	0	0	0	0	0	2	1.69
H ₂ O	0.23		10	6.9	0		-3	0	0	0	0	0	-3	0.46
heavies	0.01		7.2	5.4	3		-3	0	0	0	2	0	-1	0.77
afgas	2.41		216	1.1	0		2	0	0	0	0	0	2	1.48
HNO ₃	1.00		30	3.4	2		0	0	0	0	1	0	1	1.30
													Som	26.68

Investeringen:

$$I = 93 * f * p^{(0.39)} * Ci / 300$$

$$I = 50205 \text{ k\$}$$

$$I = 87357 \text{ kWhfl} = 87.4 \text{ MHfl}$$

I gemiddeld is: 73.1 MHfl

Bijlage XI. PSI/c-Model van de monoliet-reactor

% Balansen

C=INT(-4*Sh*Diff*C/(U*Dkanaal^2) PAR:C0);
 T=INT((-RA)*(-dHr)*Akatkanaal/(U*Dkanaal^2*RhoGas*cpgas) PAR:T0);
 P=INT(-(4*f*RhoGas*U^2)/(2*Dkanaal) PAR:P0);

% Composed variabelen

Conv=(C0-C)/C0*100;	% Conversie in %
RA=-k1*PN2O*RhoKat;	% mol/(s.m3kat)
PN2O=(C*1E-3)*(PhivHr/PhiMolTot)*(P*1E-5);	% bar
RhoGas=P*M/(R*T);	% kg/m3
Phiv=Phiv0*(P0/P)*(T/T0);	% m3/s
U=Phiv/A;	% m/s
Re=RhoGas*U*Dkanaal/Eta;	% -
f=16/Re;	% -
Tau=Ltot/U;	% s

% Ingaande stromen (uit ChemCad III)

PhiMolN2O=0.6726;	% kmol/hr
PhiMolTot=1167.6232;	% kmol/hr
PhivHr=9078.1837;	% m3/hr bij T en P

% Constanten

k1=0.3091;	% mol/(s.bar.kgkat)
	% Reactiesnelheidsconstante
Sh=3.65;	% - Stofoverdracht
Diff=2.5E-6;	% m2/s Diffusiecoefficient
dHr=-82050;	% J/mol Reactie-warmte
cpgas=PAR(31.5552*M*1E3);	% J/kg.K Cp van het gas
C0=PAR(1E3*PhiMolN2O/PhivHr);	% mol/m3 Beginconcentratie N2O
M=28.0299E-3;	% kg/mol Molmassa van het ingaande gas
gas	
R=8.3144;	% J/mol.K Gasconstante
Phiv0=PhivHr/3600;	% m3/s Debiet ingaande gasstroom
P0=8.53E5;	% Pa Begindruk
T0=PAR(273.15+522);	% K Begintemperatuur
Ltot=0.50;	% m Total lengte van de Monolietreactor
D=1.15;	% m Diameter van de reactor;
Ar=pi/4*D^2;	% m2 Dwarsoppervlakte van de reactor
A=N*Cf*Ar*(2*Dk+Dkanaal)^2;	% m2 Dwarsopp. alle kanalen samen
Akatkanaal=((2*Dk+Dkanaal)^2-Dkanaal^2);	% m2 Dwarsopp. vd kat in 1 kanaal
Dkanaal=1.1E-3;	% m Breedte ve kanaal in de monoliet
Dk=20E-6;	% m Katalysatorlaagdikte
N=400;	% - Aantal kanalen per vierkante inch
Vr=Ar*Ltot;	% m3 Reactorvolume
Eta=3.5E-5;	% Pa.s Viscositeit van het gas
RhoKat=1800;	% kg/m3 Soortelijke massa vd kat

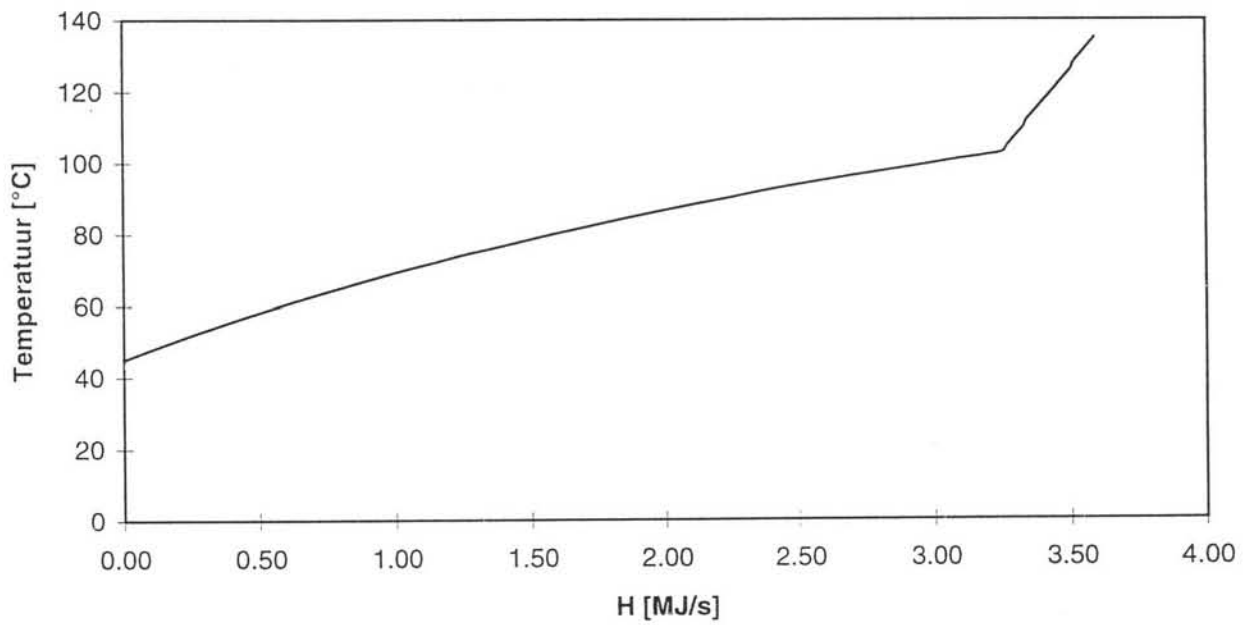
EpsKat=0.45;	% - Porositeit van de Co-ZSM-5
Cf=1550;	% in ² /m ² Omreken factor in.2 naar m ²
Vkat=N*Cf*Ar*Vkatkanaal;	% m ³ Volume van de katalysator
Vkatkanaal=Akatkanaal*Ltot;	% m ³ Volume van de kat in 1 kanaal
VLucht=N*Cf*Ar*Ltot*(Dkanaal-2*Dk)^2;	% m ³ Volume van de lucht in de kanalen
WKat=Vkat*RhoKat*(1-EpsKat);	% kg Massa van de katalysator
Vdrager=Vr-Vkat-N*Cf*Ar*Ltot*(dkanaal-2*Dk)^2;	%m ³ Volume van het dragermateriaal
RhoDrager=1500;	% kg/m ³ Dichtheid vh dragermateriaal
EpsDrager=0.15;	% - Porositeit van de drager
Wdrager=Vdrager*(1-EpsDrager)*RhoDrager;	% kg Massa dragermateriaal
GHSV=PHIVhr/VLucht;	% 1/hr Gas hourly space velocity

Bijlage XII. PSI/c resultaten monolietreactor

Name	:	output;	inputs; parameters
time	:	.5	
A	:	.836926;	.836926
Akatkanaal	:	8.95999E-8;	8.95999E-8
Ar	:	1.03869;	1.03869
C	:	5.03332E-4;	-5.0298E-3; 7.40897E-2
CO	:	7.40897E-2;	7.40897E-2
Cf	:	1550;	1550
Conv	:	99.3206;	99.3206
cpgas	:	884.489;	884.489
D	:	1.15;	1.15
dHr	:	-82050;	-82050
Diff	:	2.5E-6;	2.5E-6
Dk	:	2.E-5;	2.E-5
Dkanaal	:	1.1E-3;	1.1E-3
EpsDrager	:	.15;	.15
EpsKat	:	.45;	.45
Eta	:	3.5E-5;	3.5E-5
f	:	4.67192E-2;	4.67192E-2
GHSV	:	25092.3;	25092.3
k1	:	.3091;	.3091
Ltot	:	.5;	.5
M	:	2.80299E-2;	2.80299E-2
N	:	400;	400
P	:	8.51604E5;	-2794.13; 8.53E5
P0	:	8.53E5;	8.53E5
PhiMolN2O	:	.6726;	.6726
PhiMolTot	:	1167.62;	1167.62
Phiv	:	2.52639;	2.52639
Phiv0	:	2.52172;	2.52172
PhivHr	:	9078.18;	9078.18
PN2O	:	3.33264E-5;	3.33264E-5
R	:	8.3144;	8.3144
RA	:	-1.8542E-2;	-1.8542E-2
Re	:	342.472;	342.472
RhoDrager	:	1500;	1500
RhoGas	:	3.60982;	3.60982
RhoKat	:	1800;	1800
Sh	:	3.65;	3.65
T	:	795.321;	1.16887E-2; 795.15
T0	:	795.15;	795.15
Tau	:	.165636;	.165636
U	:	3.01866;	3.01866
Vdrager	:	.128702;	.128702
Vkat	:	2.88506E-2;	2.88506E-2
Vkatkanaal	:	4.47999E-8;	4.47999E-8
VLucht	:	.361792;	.361792
Vr	:	.519345;	.519345
Wdrager	:	164.095;	164.095
WKat	:	28.5621;	28.5621

Bijlage XIII. Heat-curve koeler-condensor

Heat-curve koeler-condensor



Bijlage XIV. Thermodynamica

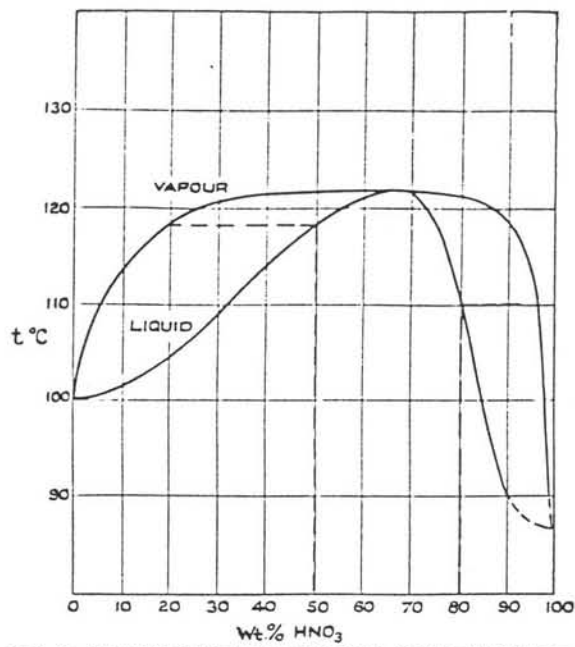
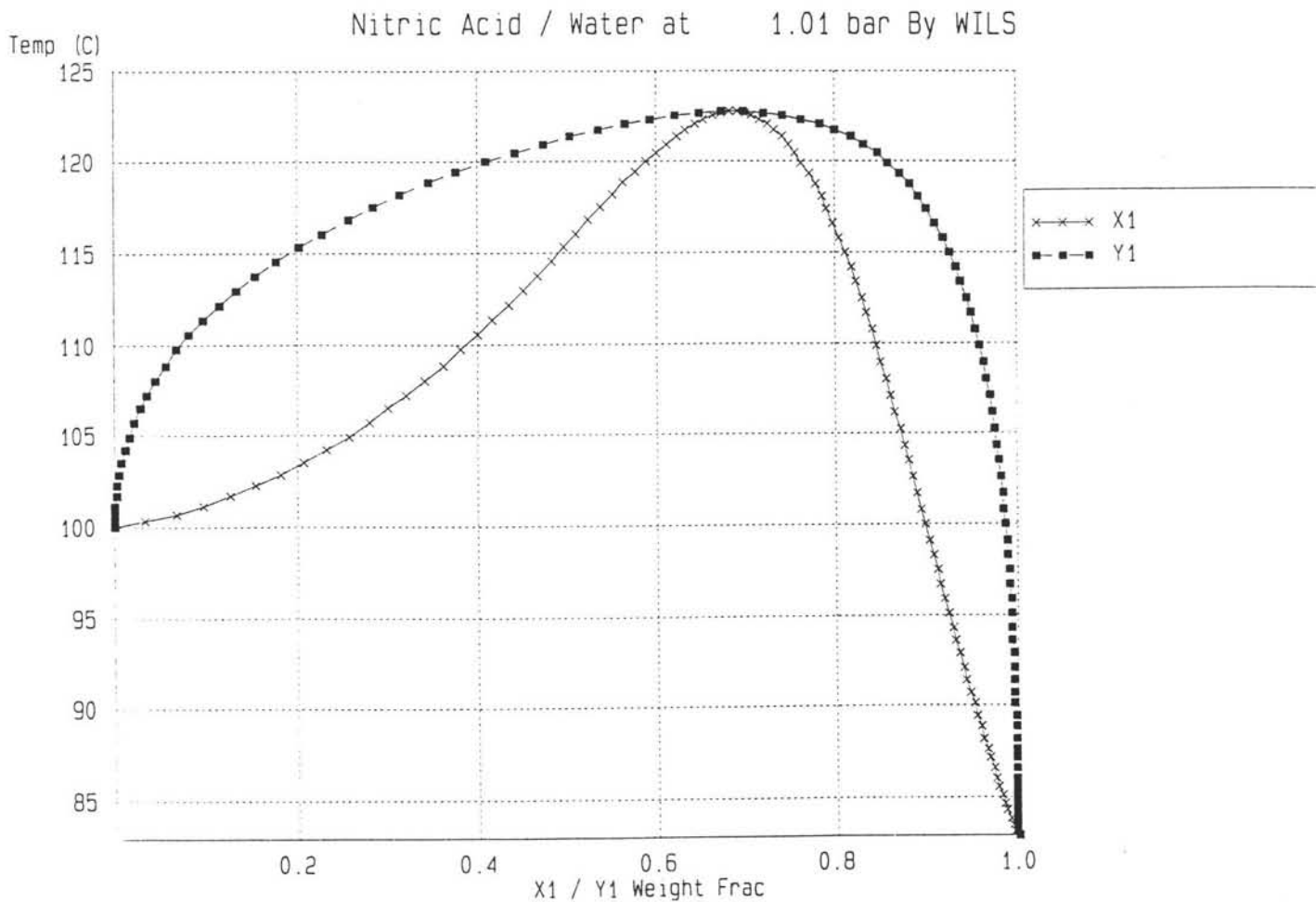
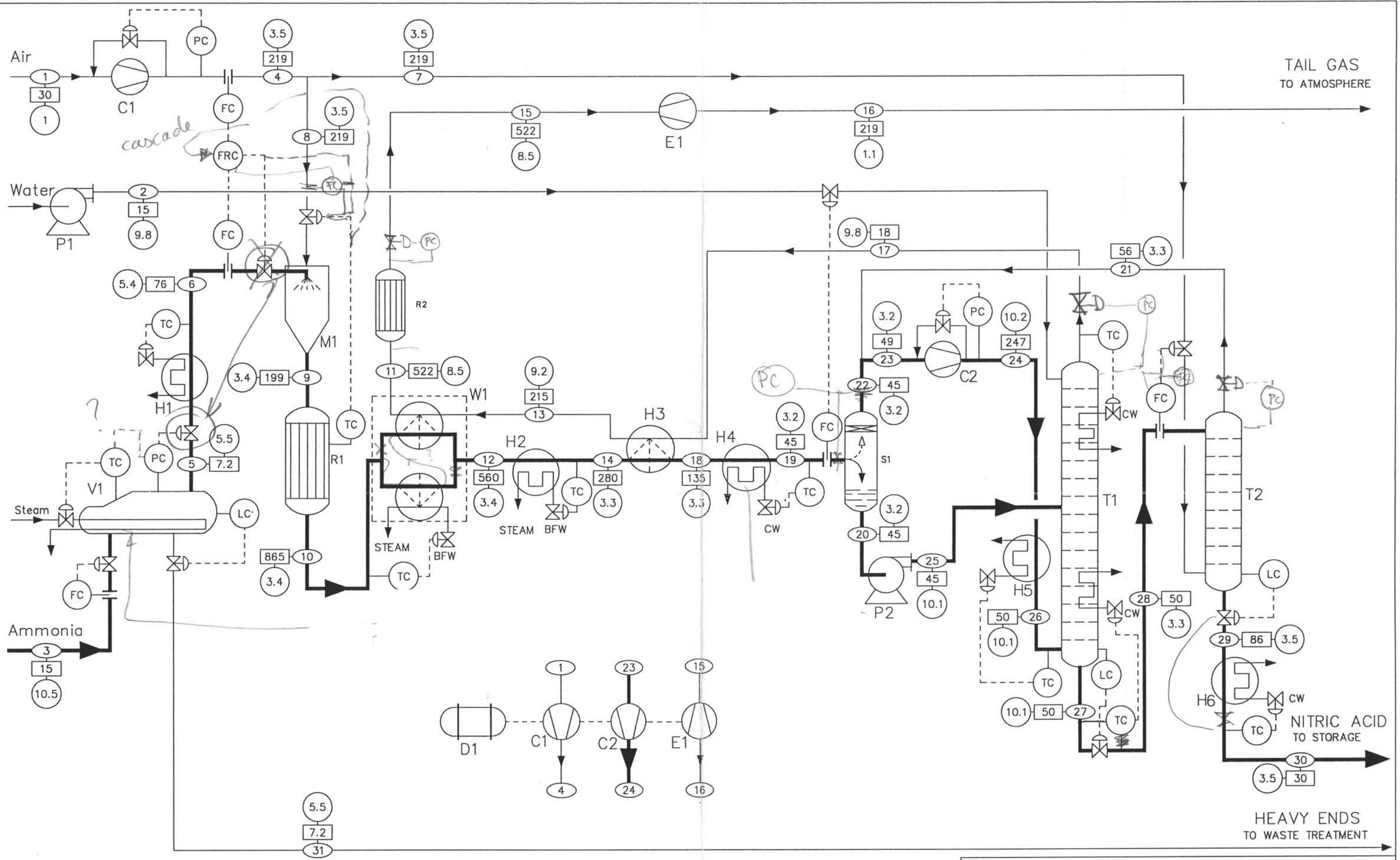


FIG. 1. BOILING-POINTS AND VAPOUR COMPOSITIONS OF NITRIC ACID-WATER MIXTURES bij 1 atm. D. van Mules (57)



Figuur 2. T-x,y diagram voor het salpeterzuur-water systeem.



C 1	COMPRESSOR	H 2	STEAM CREATER	M 1	GASMENGER	S 1	L/V SCHEIDER
C 2	COMPRESSOR	H 3	TAILGAS PREHEATER	P 1	CENTRIFUGAALPOMP	T 1	ABSORPTIE KOLOM
D 1	MAKEUP-DRIVER	H 4	COOLER/CONDENSOR	P 2	CENTRIFUGAALPOMP	T 2	STRIPPER
E 1	EXPANDER	H 5	KOELER	R 1	OXIDIATREACTOR	V 1	VERDAMPER
H 1	NH3 SUPERHEATER	H 6	KOELER	R 2	MONOLIETREACTOR	W 1	WASTE HEAT BOILER

Salpeterzuurfabriek met selectieve N₂O-reductie
 FVO 3183
 M. Luijt
 R. van der Meijden

December 1996
 M.J. in het Veld
 D.E. Zandijk

○ Stroomnr. □ Temp. in C ○ Abs. druk in bar