

二氧化硫转化器优化设计中一些问题的探讨

张 力 黄世民

(化工与生化工程系)

摘要 提出用解析法求解反应器中各段出口转化率的最佳分配时, 应满足的两类条件式可采用牛顿迭代法和数值积分法解之。本方法可用来筛选出适合两转两吸系统设计用的国产钒催化剂的动力学方程, 所设计的反应器更能切合生产实际。

关键词 二氧化硫, 转化炉, 优化, 迭代法, 数值计算, 钒催化剂, 转化率

0 前言

二氧化硫转化器是硫酸生产过程中的心脏。其设计的好坏, 关系到装置的正常运转与否, 硫利用率的大小和维持热平衡与否。要进行二氧化硫转化器的设计, 关键在于能否有较好地反映国产钒催化剂特性的化学动力学方程, 以及相应的转化器优化设计的方法。本文就国产钒催化剂动力学模型的筛选, 以适合于两转两吸流程的转化器优化设计的若干问题, 进行探讨。

1 国产钒催化剂化学动力学模型的筛选

环境保护对二氧化硫尾气排空提出更高的要求 and 硫价格不断上涨, 要求二氧化硫转化器出口转化率达到99.5%以上, 以提高硫的利用率。因此, 目前国内外设计的硫酸厂和原有老厂都有转向两转两吸流程的趋势。为了能够找出适合于两转两吸系统转化器设计用的动力学方程, 我们对国内已发表的国产钒催化剂动力学模型^[1, 2]进行筛选。

(1) 分别求取不同动力学方程的最适宜温度曲线。考虑到内表面利用率 ξ 时, 按本征动力学速率 r_{SO_2} 乘以 ξ 值即表现反应速率来确定最适宜温度。其步骤是在钒催化剂耐热和燃起温度区间内, 用0.618法确定不同转化率下, 最大反应速度下所对应的温度即最催温度, 然后用最小二乘法将这些离散点回归成最佳温度曲线。(2) 用解析法求解绝热催化反应器

本文1988-12-14收到。

各段进口温度、出口转化率的最佳分配,使目标函数触媒用量最小。本法特点是全部采用电算代替过去繁杂的图解法。(3)在这个基础上,用辛浦生积分求得不同动力学方程下,所对应催化反应器各段和总的触媒用量。(4)比较这些数据可以看出,用不同的动力学方程计算触媒用量差异是较大的。若各段触媒用量分配比例合理且总用量与生产实际较为接近,则该动力学方程比较适合于两转两吸系统转化器设计用。下面进行详细介绍。

1)将不同动力学方程结合内表面和用率 ξ 求得的最佳温度回归成对应的最优温度曲线文献[1]南化院的 S_{101} 钒催化剂的本征动力学方程

$$(r_{SO_2}) = -\frac{dN_{SO_2}}{dw} = \frac{k p_{SO_2} \cdot p_{O_2} \cdot \left(1 - \frac{p_{SO_2}^2}{K_{SO_2}^2 \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}}\right)}{(1 + K_{O_2} \cdot p_{O_2} + K_{SO_3} \cdot p_{SO_3})^2} \text{mol/g} \cdot \text{h}, \quad (1)$$

式中

$$K = 3600 \times 1936.3 \times \exp(-214.29/RT),$$

$$K_{O_2} = 0.11299 \times 10^{-3} \times \exp(12816/RT),$$

$$K_{SO_3} = 0.55931 \times 10^{-8} \exp(24305/RT).$$

考虑到内表面和用率 ξ 时,其西勒模数 φ_s [7]:

$$\varphi_s = \frac{R_p}{3} \sqrt{\frac{K_w}{D_{eff}}} = \frac{ds}{6} \sqrt{\frac{R_g \cdot T \cdot \rho_b \cdot K \cdot Y_{O_2,s} \left(1 - \frac{Y_{SO_3}^2}{K_{SO_2}^2 \cdot Y_{SO_2,s} \cdot Y_{O_2,s}}\right)}{(1 + K_{O_2} \cdot Y_{O_2,s} + K_{SO_3} \cdot Y_{SO_2,s}) p (1 - \varepsilon) D_{eff}}},$$

则内表面利用率 ξ 为

$$\xi = \frac{1}{\varphi_s} \left(\frac{1}{\text{th}(3\varphi_s)} - \frac{1}{3\varphi_s} \right).$$

将本征动力学速率 r_{SO_2} 乘以 ξ 值即表观速率,用0.618法搜索法求每一转化率下所对应的最大速度下的温度即最适宜温度,然后再用最小二乘法,将这些离散点回归成曲线。其多项式为

$$T_{opt} = 4861.244 - 21866.021 \cdot x + 32059.284 \cdot x^2 + 33603.402 \cdot x^3 - 142762.76 \cdot x^4 + 133802.617 \cdot x^5 - 17695.781x^6 - 34030.929x^7 + 12685.2x^8 (\text{K}). \quad (3)$$

太原工学院郭汉贤等在文[2]中,回归出钾钒系、钾钠钒系触媒的动力学方程。该方程根据在钒触媒作用下, SO_2 转化反应的活化能在高低温区不同特点,方程也有高低温之分。故此方程不论在高温区和低温区都适用,其动力学方程为

$$r = \frac{k_{10} \exp(-E/RT) \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot (1 - \beta)}{p_{SO_2} + K_2 \cdot \exp(Q_2/RT) \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}} + K_3 \cdot \exp(Q_3/RT) \cdot p_{SO_3}}, \quad (2)$$

式中, β 为平衡因子, $\beta = \frac{p_{SO_3}}{K_p \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$; K_p 为平衡常数; r 为反应速度, $\text{mol/s} \cdot \text{g cat.}$ 方程的参数如表1所示。

根据文献[4]所介绍的方法,可得出下列内表面利用率为

$$\varphi_s = \frac{ds}{6} \sqrt{\frac{R_g \cdot T \cdot \rho_b \cdot K_0 p_{SO_2}^{\frac{1}{2}} \cdot \left(1 - \frac{p_{SO_2}}{K_p \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{SO_2}}\right)}{(p_{SO_2} + K_{20} \cdot \exp\left(\frac{Q_2}{RT}\right) \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}} + K_{30} \cdot \exp\left(\frac{Q_3}{RT}\right) p_{SO_2}) p (1 - \varepsilon) D_{eff}}},$$

表1 钒系触媒动力学方程参数

参数	钒 系		钾 钠 钒 系	
	380—470(°C)	470—580(°C)	370—440(°C)	440—550(°C)
k_0	3.035×10^7	15.63	9.310×10^6	18.12
$E, \text{J/mol}$	169131.8	78971	148672	78093.9
$K_{2,0}$	1.943×10^{-7}	1.111×10^{-5}	0	1.839×10^{-5}
$Q_2, \text{J/mol}$	72146.2	55754	—	55626.4
$K_{3,0}$	3.021×10^4	5.019×10^4	0	2.889×10^{-4}
$Q_3, \text{J/mol}$	-69168.4	-69019.3	—	-68820.9
l	0.65	0.55	0.50	0.63

$$\xi = -\frac{1}{\varphi_s} \left(\frac{1}{\ln(3\varphi_s)} - \frac{1}{3\varphi_s} \right).$$

同样, 用最小二乘法回归的 ξ 曲线, 其钾钒系(S_{101})为: $T > 743.15\text{K}(470^\circ\text{C})$, $T_{opt} = 1431.300 - 1733.374x + 499.600x^2 - 5052.164x^3 + 29734.853x^4 - 31763.780x^5 - 33964.160x^6 + 76373.360x^7 - 35075.587x^8(\text{K})$; $T < 743.15\text{K}$, $T_{opt} = 35275.058 - 88161.592x + 86861.796x^2 - 28921.871x^3 - 34690.328x^4 - 16345.729x^5 - 9259.229x^6 + 75850.151x^7 - 52670.60x^8(\text{K})$.

其钾钠钒系(S_{107}): $T > 470^\circ\text{C}$, SO_2 初始浓度 = 7.5%, O_2 的初始浓度 = 11%, $T_{opt} = 1135.172 - 702.731x - 528.231x^2 + 2525.127x^3 + 1219.498x^4 - 5600.027x^5 + 2014.204x^6 + 4871.088x^7 - 3257.746x^8(\text{K})$.

由于经过一次反应, 一次吸收后的气体初始组成起了变化, 这就导致二次转化的最适宜温度曲线与一次转化的曲线有所不同这是因为平衡常数与初始组成有关, 通过 K_p 搭桥可以建立平衡转化率 x_e 与平衡温度 T_e 的关系. 再由最适宜温度 T_{opt} 与 T_e 关系式

$$(T_{opt} = \frac{1}{\frac{1}{T_e} + \frac{R_g}{E_2 - E_1} \ln \frac{E_2}{E_1}}), \text{ 即在动力学控制时), 求出 } T_{opt} \text{ 建立 } x - T_{opt} \text{ 关系曲线. 由}$$

此可见, T_{opt} 也是与初始组成有关. 例如, 若一次转化率达0.938, 则一次吸收后, 进入二次转化系统的气体组成为

$$\text{SO}_2 = \frac{7.5 \times (1 - 0.9382)}{100 - 1.5 \times 7.5 \times 0.9382} \times 100\% = 0.518\% \text{ 或 } 0.00518 \text{ 摩尔分率},$$

$$\text{O}_2 = 11 - \frac{7.5 \times 0.9382}{2} = 7.48\% \text{ 或 } 0.0748 \text{ 摩尔分率},$$

$$\text{N}_2 = 92.0\% \text{ 或 } 0.92 \text{ 摩尔分率},$$

二转的最适宜温度曲线回归如下:

$$S_{107}: T > 743.15\text{K},$$

$$T_{opt} = 986.948 + 57.529x - 904.758x^2 - 337.866x^3 + 4505.129x^4 - 3704.986x^5 - 5761.153x^6 + 10151.02x^7 - 4307.107x^8(\text{K});$$

$$T > 743.15\text{K},$$

$$T_{ofi} = 855.694 + 1863.822x - 1905.073x^2 - 2539.717x^3 + 920.888x^4 \\ + 450.655x^5 + 2421.440x^6 + 1600.067x^7 - 3006.279x^8 (\text{K}).$$

由于 S_{107} 系低温触媒,主要用在二转系统即第四层触媒层上,而本文以下的优化分配主要是对一转的三段转化,二转由于出口转化率已固定就不再进行优化计算。故对于 S_{101} 只做出一转组成下的最适宜浓度曲线。

2) 用解析法求各段进出口转化率和温度的最佳分配:用解析法优化分配多段间接换热式反应器各段进出口温度、转化率时,若采用不同的动力学方程来计算,其结果是有所不同的,对于触媒用量影响很大。解析法求各绝热层进出口温度和转化率的最佳分配,其实质就是以催化剂总用量最小为目标函数,用求极值的办法得出优化分配的各段进口温度、出口转化率^[4]。最佳分配时应满足两类条件:

$$(i) \frac{\partial \tau_{oi}}{\partial x_{i\text{出}}} = - \frac{\partial \tau_{oi+1}}{\partial x_{i\text{出}}(x_{i+1\text{进}})}, \text{ 即}$$

$$\frac{1}{(-r_A)_i} = - \frac{1}{(-r_A)_{i+1}},$$

$$(ii) \frac{\partial \tau_{oi}}{\partial T_{i\text{进}}} = 0, \text{ 以 } \tau_{oi} = \int_{x_{Ai-1}}^{x_{Ai}} \frac{d\tau_0}{dx_A} dx_A \text{ 代入, 则}$$

$$\int_{x_{Ai-1}}^{x_{Am}} \left[\frac{\partial \left(\frac{d\tau_0}{dx_A} \right)}{\partial T} \right]_{x_A} dx_A + \int_{x_{Am}}^{x_{Ai}} \left[\frac{\partial \left(\frac{d\tau_0}{dx_A} \right)}{\partial T} \right]_{x_A} dx_A = 0.$$

式中 x_{Am} 是操作线与最佳温度曲线的交点。

第(i)类条件用牛顿迭代法求解。由于方程 $f(x)$ 比较复杂,则用五点差分近似代替 $f'(x)$,即

$$f'(x) = \frac{1}{12H} [f(x-2H) - 8 \cdot f(x-H) + 8 \cdot f(x+H) - f(x+2H)].$$

式中 H 为步长或两观测数据之间的间隔。

对于第(ii)类条件,如果用图解积分十分繁杂,计算工作量大,且准确度不高。首先用牛顿迭代法求得绝热操作线方程与最佳温度曲线方程的交点 x_m ;然后采用辛浦生积分求得积分值

$$\int_{x_{Ai\text{进}}(x_{Ai-1})}^{x_{Am}} \left[\frac{\partial \left(\frac{d\tau_0}{dx_A} \right)}{\partial T} \right]_{x_A} dx_A = s_1,$$

再通过定步长改变 x_A 值求不同

$$\int_{x_{Am}}^{x_{Ai\text{出}}} \left[\frac{\partial \left(\frac{d\tau_0}{dx_A} \right)}{\partial T} \right]_{x_A} dx_A = s_2$$

的值. 式中 $\left[\frac{\partial \left(\frac{d\tau_0}{dx_A} \right)}{\partial T} \right]_{x_A}$ 值也是以差分代换微分.

通过改变 x_{Ai} (i 段出口转化率), 每求得一次 s_2 值就与 s_1 比较, 直至满足 $|s_1| - |s_2| \leq \varepsilon$ (允许误差, 比如 $\varepsilon = 10^{-5}$) 为止.

整个计算过程都是编成程序上机运算, 故具有快捷、准确、方便之优点.

3) 用解析法求得不同动力学方程所对应的各段进出口温度、转化率优化分配数据后, 再用辛浦生积分求得不同动力学方程下, 各段触媒用量和总用量. 比较这些数据就可以看出哪个动力学方程用来优化设计转化器具有各段触媒分配合理, 总的触媒用量与实际生产数据较为接近, 则该动力学方程适合用于两转两吸流程的 SO_2 转化器的设计.

4) 通过多方案比较得出各段进出口温度和转化率的优化分配以及各段触媒混装优化方案. 然后, 通过建立一阶常微分方程组, 用龙格-库塔法解之, 求出随着床层高度变化, 床层温度、浓度和压降的分布.

2 计算触媒用量的数学模型

本文用解析法求得各段进口温度和出口转化率优化分配后, 要求各段触媒用量和反应器触媒总用量所用的数学模型及计算方法, 于下阐述.

1) 动力学方程见方程 (1), (2).

2) 反应热 $(\Delta H_r) = 101346 - 9.253(Tb + 273) \text{ J/mol}$, 平衡常数为

$$\lg K_p = -4.6455 + 4905.5 / (Tb + 273).$$

3) 内表面利用率: 由于二氧化硫在催化剂颗粒内部进行氧化反应过程时, 经实验及实际生产都证明内扩散影响严重^[7]. 因此必须同时考虑分子扩散和努森扩散以求得有效扩散系数. 双组分的分子扩散系数为

$$D_{ij} = \frac{0.36 \times 0.001 \times T^{1.75} \times \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{0.5}}{p(V_i^{1/3} + V_j^{1/3})^2} \quad (\text{m}^2/\text{h}),$$

二氧化硫在混合气体中的多组分分子扩散系数为

$$D_{\text{SO}_2, m} = \frac{1 - Y_{\text{SO}_2}}{(Y_{\text{O}_2}/D_{\text{SO}_2, \text{O}_2} + Y_{\text{SO}_3}/D_{\text{SO}_2, \text{SO}_3} + Y_{\text{H}_2}/D_{\text{SO}_2, \text{N}_2})} \quad (\text{m}^2/\text{h}),$$

二氧化硫在触媒微孔中的努森扩散系数为

$$D_{\text{SO}_2, K} = 3.6 \times 9700 \sqrt{T/M_{\text{SO}_2}} \quad (\text{m}^2/\text{h}).$$

二氧化硫在混合气体中的有效扩散系数为

$$D_{eff} = \frac{\theta}{\delta} \left(\frac{1}{D_{\text{SO}_2, m}} + \frac{1}{D_{\text{SO}_2, K}} \right)^{-1} \quad (\text{m}^2/\text{h}),$$

式中, θ —催化剂孔隙率, δ —催化剂曲折因子.

由于使用环状催化剂, 所以将其换算成为等比表面积的球形颗粒, 球形直径 $d_p = \frac{6V_p}{S_p} =$

$\frac{3h(d_1-d_2)}{(2h+d_1-d_2)}$, 在颗粒中取一微元体作物料衡算, 将本反应当做近似一级反应可解出西勒模数^[8].

方程(1), (2)的 φ_s 分别为

$$\varphi_s = \frac{d_s}{6} \sqrt{\frac{R_g T \rho_b \cdot K \cdot Y_{O_2, s} \left(1 - \frac{Y_{SO_2}^2}{K_p^2 \cdot Y_{SO_2, s} \cdot Y_{O_2, s}} \right)}{(1 + K_{O_2} \cdot Y_{O_2, s} + K_{SO_3} \cdot Y_{SO_3, s}) p (1 - \varepsilon) D_{eff}}}$$

$$\varphi_s = \frac{d_s}{6} \sqrt{\frac{R_g \cdot T \rho_b \cdot K_0 p_{SO_2} \cdot \left(1 - \frac{p_{SO_3}}{K_p p_{O_2}^2 p_{SO_2}} \right)}{(p_{SO_2} + K_{20} \cdot \exp\left(-\frac{Q_2}{RT}\right) \cdot p_{O_2} + K_{30} \cdot \exp\left(-\frac{Q_3}{RT}\right) p_{SO_3}) p (1 - \varepsilon) D_{eff}}}$$

则内表面利用率

$$\xi = \frac{1}{\varphi_s} \left[\frac{1}{th(3\varphi_s)} - \frac{1}{3\varphi_s} \right].$$

4) 考虑内表面利用率后, 触媒用量

$$s_1 = \int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{(-r_A) \cdot \xi} dx_A,$$

$$V_R = G_0 \cdot s \times \frac{1}{p_B},$$

其中, G_0 = 气体摩尔流率 kmol/h ; p_B — 催化剂堆密度 kg/m^3 ; V_R — 催化剂总体积, m^3 .

3 计算实例

某硫酸厂规模为 $10 \times 10^4 \text{ t H}_2\text{SO}_4(100\%)$ /年, 采用一转三段, 二转一段即简称为“3+1”(Ⅲ、I—ⅣⅡ换热)流程。二氧化硫反应器采用四段间接换热式固定床反应器, 触媒为国产 S_{101} 和 S_{107} 型钒催化剂, 环状 $\phi 9/\phi 3 \times 12$ 当量直径为 0.072 m , 触媒空隙率 $\theta = 0.639$, 平均孔径 $\bar{r} = 4 \times 10^{-5} \text{ cm}$, 曲折因子 $\delta = 4$, 堆积密度 $\rho_b = 489 \text{ kg/m}^3$, 床层空隙率 $\varepsilon = 0.47$, 操作压力为常压, 进口气量为 479.58 mol/s , 混合气体的初始浓度为 $\text{SO}_2 7.5\%$, $\text{O}_2 11\%$, $\text{N}_2 81.5\%$ 中间吸收率为 99.95% , 要求最终转化率为 99.5% 。用解析法筛选出适合于两转两吸系统转化器设计用的国产钒催化剂动力学方程。

在优化设计中, 对一转三段的进出口温度和转化率进行优化分配, 而二转一段(即第四段)的转化率是根据总转化率(99.5%)及第三段出口转化率决定, 不是由优化分配来决定的。因此仅列出一转初始组成下, $x-T_{opt}$ 关系曲线。当考虑采用混装触媒方案即第四段用 S_{107} 其它一、二、三段用 S_{101} 时, 才列出二转初始组成不同于一转而 T_c-x $T_{opt}-x$ 也引起变化。

关于二转一段的转化率与最终总转化率关系, 是由 $(1-x_3)(1-x_4) = 1-x_{\text{总}}$ 决定的, 则

$$x_4 = 1 - \frac{1-x_{\text{总}}}{1-x_3},$$

式中, x_3 为第一次吸收前的转化率; x_4 为第二次吸收前的转化率(即第四段); $x_{\text{总}}$ 为总的

转化率(即99.5%)。计算结果见表2, 3。

表2 用动力学方程(1)进行各段转化率和温度优化分配时各段触媒用量及总用量(仅列出三个方案)

方案1

段数	型号	转化率		操作温度(°C)		内表面 利用率	触媒用 量(m ³)	分配率 (%)
		进	出	进	出			
一转	1 S ₁₀₁ (环)	0	0.72	430	591.62	0.585	13.54	14.24
	2 S ₁₀₁ (环)	0.72	0.825	524.6	548.1	0.539	4.61	4.85
	3 S ₁₀₁	0.825	0.885	503.0	516.4	0.637	5.89	6.21
二转4	S ₁₀₁	0	0.957	440	469.3	0.768	71.02	74.7
总计		x总为0.995					95.06	100

方案2

段数	型号 (环)	转化率		操作温度(°C)		内表面 利用率	触媒用量 (m ³)	分配率 (%)
		进	出	进	出			
一转	1 S ₁₀₁	0	0.73	430	593.9	0.585	13.93	13.87
	2 S ₁₀₁	0.73	0.876	494	527.7	0.613	10.0	9.96
	3 S ₁₀₁	0.876	0.936	471.1	484.5	0.745	14.64	14.58
二转4	S ₁₀₁	0	0.923	440	455.95	0.780	61.83	61.58
总计		x总为0.995					100.4	100

方案3

段数	型号 (环)	转化率		操作温度(°C)		内表面 利用率	触媒用量 (m ³)	分配率 (%)
		进	出	进	出			
一转	1 S ₁₀₁	0	0.737	430	595.4	0.588	8.45	7.99
	2 S ₁₀₁	0.737	0.928	454.1	497.1	0.724	19.06	18.01
	3 S ₁₀₁	0.928	0.973	431.8	442.0	0.867	40.63	38.45
二转4	S ₁₀₁	0	0.811	440	445.8	0.801	37.62	35.55
总计		x总为0.995					105.82	100

以上计算, 一转三段采用解析法优化分配各段出口转化率和进口温度; 二转一段由一转三段出口转化率和总转化率决定该段转化率, 不再进行优化计算。以上计算尚未计入各段触媒的寿命因子。三个方案最终转化率均为99.5%。

从上表可看出, 用方程(1)进行优化设计时, 触媒用量比实际消耗定额偏大, 且各段触媒用量的分配率也不合理。当 $0.737 < X_{一段} < 0.72$ 计算表明或一段出口温度超温($>600^{\circ}\text{C}$)或引起四段触媒用量剧增就不一一列出。

表3 利用动力学方程(2)进行各段出口温度、转化率优化分配与触媒用量比较(仅列出三个方案)*

方案一S ₁₀₁ (环)钾钨系								
段数	型号	转 化 率		操作温度(°C)		内表面 利用率	触媒用量 (m ³)	分配率 (%)
		进	出	进	出			
一 转	1 S ₁₀₁	0	0.685	430	583.8	0.607	13.53	20.12
	2 S ₁₀₁	0.685	0.885	464.	509	0.62	13.53	20.12
	3 S ₁₀₁	0.886	0.962	443.5	460.8	0.745	23.75	35.33
二转4	S ₁₀₁	0	0.87	430.0	433.3	0.608	16.42	24.42
总计		x总为0.995					67.23	100

方 案 2

一 转	1 S ₁₀₁	0	0.69	430.	584.3	0.607	13.72	19.82
	2 S ₁₀₁	0.69	0.891	457.7	506.7	0.624	14.14	20.42
	3 S ₁₀₁	0.891	0.964	442.4	458.8	0.745	25.03	36.22
二转4	S ₁₀₁	0	0.86	430.	433.3	0.493	16.30	23.54
总计		x总为0.995					69.24	

方 案 3

一 转	1 S ₁₀₁	0	0.70	430	587.1	0.607	14.17	18.04
	2 S ₁₀₁	0.70	0.906	456.1	502.4	0.641	16.76	21.34
	3 S ₁₀₁	0.906	0.971	435.1	449.6	0.789	32.81	41.77
二转4	S ₁₀₁	0	0.833	430	437.3	0.513	14.80	18.84
总计		x总为0.995					78.54	100

*三个方案均为一转三段,二转一段,Ⅰ,Ⅱ—Ⅳ,Ⅴ换热两转两吸流程;气体成分SO₂7.5%, O₂ 11%, N₂81.5%气量1.726×10⁵mol/h;四段全部采用S₁₀₁钾钨系催化剂(动力学方程(2));四段总转化率为99.5%;未计入催化剂的寿命因子。

表4 利用动力学方程(2)优化设计,采用混装触媒方案触媒用量

1、2、3段采用S₁₀₁(钾钨系),4段采用S₁₀₇(钾钨钼系)

段数	型号	转 化 率		操作温度		内表面 利用率	触媒用量 (m ³)	分配率 (%)
		进	出	进	出			
方 案 1								
一 转	1 S ₁₀₁ (环)	0	0.68	430	582.6	0.607	13.33	20.84
	2 S ₁₀₁	0.68	0.879	466.1	496.8	0.614	12.67	19.81
	3 S ₁₀₁	0.879	0.959	446.1	464.3	0.717	21.55	33.70
二转4	S ₁₀₇	0	0.83	430.0	440.3	0.514	16.40	25.05
总计		x总为0.995					63.95	100

方 案 2

一 转	1	S107	0	0.3	405	472.3	0.788	9.605	16.3
		S101	0.3	0.715	472.3	565.5	0.527	8.522	14.5
	2	S101	0.715	0.86	478.2	510.7	0.603	8.963	15.2
	3	S101	0.86	0.946	453.9	473.2	0.684	16.298	27.6
二转	4	S107	0	0.907	380	394.7	0.496	15.555	26.4
总计			x总为0.935					58.943	100

* 1, 2, 3段采用S101(钾钒系), 4段采用S107(钾钠钒系);

** 1段采用S107与S101混装, 4段用S107, 2、3段用S101(均用动力学方程(2)计算, S101为钾钒系S107为钾钠钒系)。

从表3、4可以看出用方程(2)优化设计得出的各段触媒用量和总用量都较切合生产实际。尤其是采用混装触媒的方法, 不仅可降低第一段进口温度20—30℃有利于热平衡, 而且触媒用量也可较大降低。这对于指导生产具有实际意义。

此外我们也对文献〔6〕波任所介绍的动力学方程进行优化设计, 各段分配也较合理, 只是触媒用量偏低太多, 触媒适用温度范围又太窄, 不切合国情, 就不在这里介绍了。

4 结语

(2) 本文提出用解析法对不同动力学方程进行各段进口温度、出口转化率优化分配, 进而进行触媒用量计算。从多方案比较中可以看出: 用哪一个动力学方程进行优化设计时, 具有触媒用量较为合理, 反应器触媒总用量较为符合实际生产用量, 则该动力学方程适合用来放大设计。从表1, 2, 3比较可以看出: 太原工学院郭汉贤等测出的本征动力学方程较适合用于两转两吸流程的SO₂转化器设计。两转两吸设计的关键是热平衡, 用该方程设计, 热平衡也较好, 限于篇幅所限, 不在这里赘述。

(2) 解析法求各段进口温度、出口转化率优化分配, 使目标函数触媒用量最小, 解法较为直观、明瞭、快捷。而采用直接搜索法进行优化设计时, 由于解多元函数可能会出现局部好点。在这点上, 解析法可避免之。

(3) 解析法主要难点在于(ii)类优化条件的解比较困难。若用图解法求速度倒数对

温度求偏导, 以及用图解积分求 $\int_{x_{A1-1}}^{x_{A1}} \left[\frac{\partial \left(\frac{d\tau_0}{dx_A} \right)}{\partial T} \right] dx_A$ 值 都是比较繁杂, 不但计算工作量

大, 且不准确。因此解析法的应用受到了限制。本文采用数值微分、牛顿迭代法和辛浦生积分, 编成程序上机计算, 取代了过去繁杂的图解法。本方法具有程序简单、易懂、快捷、准确的特点。对于其它工业绝热式固定床反应器设计也可采用此法放大、设计。

(4) 硫酸生产过程中, SO₂ 催化氧化时内扩散影响严重。本文参照文献〔7〕的方法, 在本征动力学基础上, 计及内表面利用率。因此本法具有工业放大意义。

参 考 文 献

- [1] 陆重庆等, 钒催化剂上 SO_2 氧化过程的本征动力学模型, 化工学报 1 (1983), 58.
- [2] 郭汉贤、韩镇海、谢克昌, 钾钒系和钾钠钒系催化剂 SO_2 氧化反应机理和反应动力学(Ⅱ) 反应动力学研究, 化工学报 3 (1984), 224.
- [3] 谢克昌、郭汉贤、韩镇海, SO_2 在钒催化剂上氧化反应活化能的变异, 太原工学院学报, 4 (1981), 38.
- [4] 朱炳辰主编, 无机化工反应工程, 化学工业出版社, (1981).
- [5] 刘少武, SO_2 的转化与尾气处理, 化学工业出版社, (1982).
- [6] M·E·波任等(丁德承等译), 无机物工艺计算, 化学工业出版社, (1981).
- [7] 房鼎业、朱炳辰, S101型钒催化剂内表面利用率的多组扩散模型, 硫酸工业, 3 (1982), 37.
- [8] 房鼎业等, SO_2 氧化用环状钒催化剂的最佳尺寸, 硫酸工业, 6 (1984), 1.
- [9] K. M. 马林(李敦化等译), 硫酸工学, 高等教育出版社, (1956).
- [10] D. A. 利恩, BASIC 大全, 科学普及出版社, (1986).
- [11] Livbjerg, H. and Villadsen, J., *Chem. Eng. Sci.*, 27, (1972), 21.

Some Problems on the Optimum Design of a SO_2 Converter

Zhang Li

Huang Shimin

Department of Chemical and Biochemical Engineering

Abstract on optimum distribution of entrance temperature and exit conversion rate at each section of a reactor originally solved by analytical method; the authors suggest to make use of Newton iteration and numerical integration for solving its two kinds of conditions. The computation of the whole procedure is computerized and the precision is ensured. The kinetic equation, screened out by numerical computation and optimum distribution as above, is suit to the domestic vanadium catalysts used for designing a system of twice conversion and twice absorption. With this kinetic equation as the core, a mathematical model of SO_2 oxidation reactor is set up. The reactor designed by analogue computing is well fit in with practical production.

Key words sulfur dioxide, converters, optimization, iteration method, numerical computation, vanadium catalyst, fractional conversion