

2302

PROCESVOORONTWERP

SO₂-konverter in een zwavelzuurfabriek

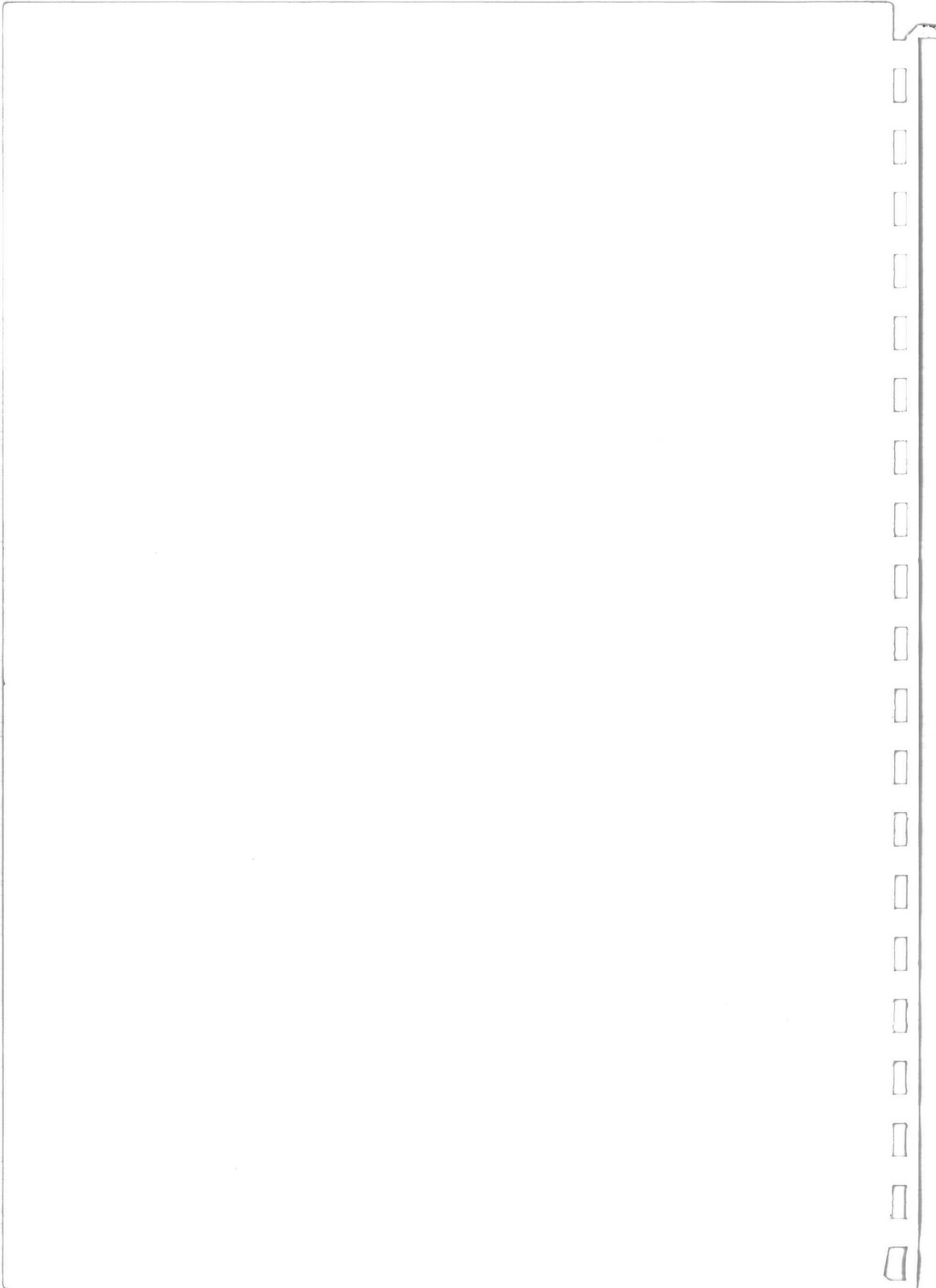
door

W.M. Meijer

SO₂-KONVERTER IN EEN ZWAVELZUURFABRIEK

Delft, november 1972.

W.M. Meijer,
Herman Gorterhof 27,
Delft.



INHOUDBLZ.:

I.	<u>Inleiding en opdracht</u>	1
II.	<u>De zwavelzuurbereiding</u>	
II.1.	Het loden-kamerproces	2
II.2.	Het kontaktproces	4
2.1.	Bereiding SO_2	4
2.2.	De zuivering van SO_2 -houdend gas	7
2.3.	Omzetting SO_2 in SO_3	9
2.4.	Absorptie van SO_3	12
II.3.	Natte katalyse	14
II.4.	Laatste ontwikkelingen	15
II.5.	Economie zwavelzuurprocessen	18
III.	<u>SO_2-SO_3 konverter</u>	
III.1.	Veronderstellingen	25
III.2.	Proceskondities	27
2.1.	Thermodynamica	27
2.2.	Evenwichtsligging	28
2.3.	Kinetiek SO_2 -oxidatie	29
2.4.	De katalysator	30
III.3.	Reaktorontwerp	32
3.1.	Formulering van het rekenmodel	32
3.2.	Temperatuur- en konversieprofielen over het 1 ^e bed	33
3.3.	Grafische weergave energie- en massabalans	35
IV.	<u>Optimalisatie naar maximale omzetting</u>	
IV.1.	Optimalisatie van ieder bed	39
IV.2.	Invloed tussenkoeling, cold shot en tussenabsorptie	42
IV.3.	Optimalisatie tussenabsorptie	44
V.	<u>Konklusies</u>	46
VI.	<u>Lijst gebruikte symbolen</u>	47
VII.	<u>Literatuur</u>	49
	Figuren en grafieken	A-1
	Bijlagen	B-1

Bijlagen

Blz.:

A	Berekening reaktiewarmte	B-1
B	Berekening evenwichtskonstanten	B-3
C	Berekening evenwichtskonversie	B-5
D	Symbolen komputerprogramma's	B-8
E	Berekening evenwichtskonversie bij konstante druk	B-10
F	Berekening evenwichtskonversie bij konstante molenstroom	B-11
G	Historisch overzicht SO_2 -oxidatie	B-12
H	De gebruikte reaktiesnelheidsvergelijking	B-17
I	Berekening reaktiesnelheid bij gegeven conversie	B-19
J	Berekening reaktiesnelheid bij gegeven temperatuur	B-20
K	Eigenschappen van de katalysator	B-22
L	Invloed fysisch transport en chemische kinetiek op het rekenmodel	B-23
M	Opbouw rekenprogramma "BEDSO2"	B-30
N	Procedure "BEDSO2"	B-33
O	Rekenprogramma "temperatuur- en concentratieprofielen"	B-37
P	Resultaten van rekenprogramma "temp.- en konc.-profielen"	B-38
Q	Procedure "lucht"	B-42
R	Enkele voorbeelden om de eindconversie te vergroten	B-43
S	Programma tussenabsorptie	B-45
T	Kondities van tussenabsorptieberekeningen	B-47

I. INLEIDING EN OPDRACHT

De opdracht voor dit procesontwerp was mogelijkheden te onderzoeken om de konversie van SO_2 in SO_3 te maximaliseren. Hiervoor is de invloed van de ingangstemperatuur, werkdruk, samenstelling voeding, tussenkoeling, cold shot en tussenabsorptie op de konversie onderzocht. Hiertoe is een rekenprogramma opgesteld, waarmee genoemde invloeden kwantitatief onderzocht kunnen worden.

Als gevolg van de samenwerking met A.W. Verburg is het ontwerp beperkt tot de SO_2 -konverter. Om toch enig inzicht te geven in de structuur van de H_2SO_4 -fabriek is vrij uitvoerig ingegaan op de verschillende delen van de fabriek, de economie van het proces en de laatste technologische ontwikkelingen om het proces te verbeteren.

Tot slot dient opgemerkt te worden dat door de plotselinge, eenzijdige verbreking van de samenwerking door A.W. Verburg een groot aantal gegevens in het bezit van genoemde persoon gebleven zijn. Het is mogelijk geweest de belangrijkste berekeningen, na een tweede literatuuronderzoek, toch te verrichten. Slechts de voor de berekening van de effectieve benuttingsgraad noodzakelijke katalysatorgegevens ontbreken (zie bijlage K).

II. DE ZWAVELZUUR BEREIDING

II.1. Het loden kamerproces

De bereiding van zwavelzuur is één van de oudste chemische processen, terwijl het tevens een van de basisprocessen van de anorganische chemische industrie is. Bij de ontwikkeling van andere processen, zoals in de rayon-, titaan- pigment- en petrochemische industrie, werd van H_2SO_4 gebruik gemaakt.

Rond 800 werd H_2SO_4 vervaardigd uit aluin, terwijl de alchemisten in de Middeleeuwen het uit pyriet bereidden. Door verbranding van pyriet ontstond "ruwe vitriool steen". Dit werd verhit zonder dat lucht kon toetreden en het aldus ontstane $Fe_2(SO_4)_3$ werd droog gedestilleerd. De vrijkomende SO_3 werd in H_2O geleid.

H_2SO_4 had een kleur vernietigende, een blekende werking.

De katoen-industrie zocht in de 18^e eeuw een dergelijk middel. Omdat de textiel-industrie grote hoeveelheden nodig had, was een industriële produktie noodzakelijk.

Het op industriële schaal bereiden van zwavelzuur lijkt eenvoudig.

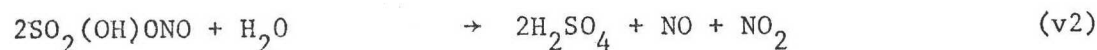
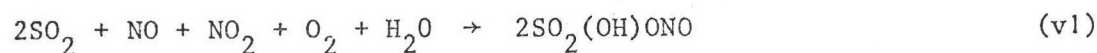
Men verbrandt zwavel en het aldus gevormde gas wordt in water geleid.

Helaas ontstaat dan zwavelig zuur. In 1746 vond Dr. Roebuck, dat NO_2 zwavelig zuur kon oxideren tot zwavelzuur. Dit gebeurde in grote met lood bekleedde vaten; vandaar de naam loden-kamer proces. In 1827 werd de Gay-Lussac toren gevonden, gevolgd door de ontdekking van de Glover-toren in 1859.

In principe verloopt het loden-kamer proces zoals in figuur 1 aangegeven is. Het SO_2 wordt verkregen door verbranding van S of door roosten van zwavelhoudende ertsen, zoals pyriet en zinkblende.

Het SO_2 -gas dient nog gezuiverd te worden voordat het het loden-kamer proces binnentreedt.

Dit proces berust op de vorming en omzetting van een intermediair (nitrosyl zwavelzuur) volgens de reacties:



De belangrijkste onderdelen van het proces zijn:

- de Glover-toren (s)
- de lodenkamer
- de Gay-Lussac toren (s)

In de Glover-toren wordt:

- het in de kamers gevormde zuur geconcentreerd tot handelssterkte (78% H_2SO_4) door verdamping van H_2O
- het zuur uit de Gay-Lussac-toren gedinitreerd, d.w.z. de erin opgeloste nitreuze dampen worden verwijderd
- het SO_2 houdende gas afgekoeld tot de reactietemperatuur in de loden kamer ($110^{\circ}C$).

In de loden kamers wordt SO_2 omgezet in H_2SO_4 . De reactiewarmte wordt afgevoerd door de kamers te koelen met lucht, water of door circulatie van gekoelde zwavelzuur. In deze volgorde worden de kamers kleiner bij gelijkblijvende produktie.

In de Gay-Lussac-toren worden nitreuze dampen in het gas, afkomstig uit de laatste kamer uitgewassen met 78% H_2SO_4 , dat circuleert tussen de Glover- en Gay-Lussac-toren. De nitreuze dampen, die niet geabsorbeerd worden, verdwijnen met het afgas. Deze worden aangevuld door tussen de Glover-toren en de 1^e kamer NO of HNO_3 toe te voegen (1).

De in de vorige eeuw snel opkomende kleurstoffen industrie had behoefte aan een sterker zuur, dan de 78% H_2SO_4 van het loden kamer proces. Het door de markt geëiste sterkere zuur kon met het kontaktproces geproduceerd worden.

II.2. Het kontaktproces

Het kontaktproces berust op de uitvinding van Peregrine Philips, die in 1831 vond dat SO_2 direct reageert met atmosferische O_2 door het mengsel over Pt-draad of fijn verdeelde Pt te leiden.

De zuiverheid van het roostgas stond lange tijd een technische realisering in de weg. Knietsch (BASF) slaagde erin het SO_2 -bevattende gas zorgvuldig te reinigen van zwavelzuur mist en arseenverbindingen (2). Omdat de Pt-katalysator erg gevoelig is voor arseen en halogenen werd vanaf 1920 in toenemende mate een vanadium houdende katalysator gebruikt. Bovendien is de Pt-katalysator duurder dan de V-katalysator.

In het kontaktproces kunnen vier fasen onderscheiden worden:

1. bereiding SO_2
2. zuivering SO_2 -houdend gas
3. omzetting $\text{SO}_2 - \text{SO}_3$
4. absorptie van SO_3 .

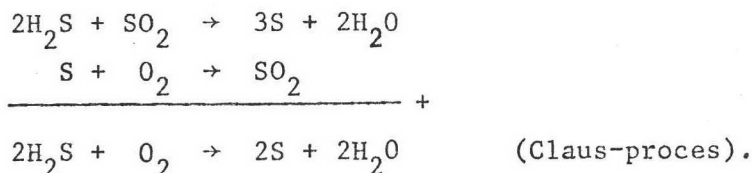
II.2.1. Bereiding SO_2

De voornaamste grondstoffen voor de bereiding van SO_2 -houdende gassen zijn elementaire zwavel en pyriet. Andere zwavelhoudende ertsen worden in hoofdzaak voor de bereiding van metalen aangewend.

Hoofdzakelijk in Engeland en in mindere mate in Oostenrijk en Duitsland wordt CaSO_4 als grondstof gebruikt. Bij dit proces is cement een belangrijk (bij-)produkt.

Ook wordt H_2S als grondstof gebruikt om SO_2 te maken volgens

$\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ (natte katalyse). Het komt steeds meer voor om uit H_2S elementaire zwavel te bereiden volgens:



De omzetting van zwavel

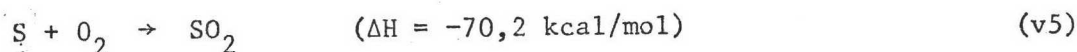
Elementair zwavel komt in zeer zuivere vorm in de natuur voor of kan geproduceerd worden uit afvalgasen (H_2S) met het Claus-proces.

In tegenstelling tot pyriet bevat het SO_2 -houdende verbrandingsgas weinig onzuiverheden, zodat geen dure gaszuivering noodzakelijk is.

Dit maakt S als grondstof voor H_2SO_4 interessant, ondanks dat S duurder is dan pyriet.

Bovendien heeft S het voordeel, dat bij de verbranding geen O_2 nodig is voor de oxidatie van de in zwavelhoudende ertsen voorkomende metalen.

Bij de produktie van H_2SO_4 is voor de oxidatie van SO_2 naar SO_3 ook O_2 nodig, zodat men bij verbranding van S in lucht streeft naar een gassamenstelling met 6 - 10% SO_2 . Bij het kontaktproces is de overmaat O_2 bepalend voor de ligging van het evenwicht $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ en dientengevolge voor de opbrengst. Er dient een optimum gevonden te worden tussen voldoende O_2 voor verbranding en voor een gunstige evenwichtsligging. In figuur 2 (3) wordt voor de reactie:



het verband gegeven tussen de verbrandingstemperatuur en het SO_2 -gehalte in het verbrandingsgas.

Zuivere of door filtratie gezuiverde, vloeibare zwavel kan in een verbrandingskamer verbrand worden nadat het met behulp van pompdruk of perslucht in sproeijs verstoven wordt. Een fijne verdeling van de vloeibare zwavel is noodzakelijk om sublimatie te voorkomen. De sproeijs zitten in het bovenste (voorste) deel van de verbrandingskamer, die uit een met vuurvaste stenen beklede cilinder bestaat. De voor de verbranding benodigde lucht wordt tangentiaal ingeblazen. Als het verbrandingsgas voor het kontaktproces bestemd is, wordt van gedroogde lucht gebruik gemaakt om corrosie en de vorming van H_2SO_4 -mist tegen te gaan. Het vochtgehalte moet $< 0,25 \text{ gr } H_2O/m^3$ zijn. Moderne ovens en sproeijs garanderen een vrijwel volledige verbranding, zodat de vroeger gebruikte naverbrander overbodig is.

De omzetting van pyriet

Met name in Europa wordt H_2SO_4 veelvuldig geproduceerd op basis van pyriet. Zoals reeds vastgesteld heeft pyriet vanwege de samenstelling verschillende nadelen. Pyriet bestaat uit (3):

Vindplaats	%S	%Fe	%Cu	%Zn	%As	%P	Rest
Meggen (W-Duitsl.)	42,3	33	-	8,5	0,06	0,75	6
Rio Tinto	48,5	40,5	2,4	2	0,50	1,2	3,5
Sulitelma	45	43	2,8	2	0,06	0,03	5-6
Cyprus	48,5	44,5	2-2,5	-	0,02	-	1,33

Bij het roosten van ertsen ontstaat een "Röstgut", dat 1 - 3% zwavel bevat. Dit zwavelgehalte is voornamelijk een gevolg van verontreinigingen in de ertsen. Alkali- en aardalkali metalen geven bij het roosten sulfaten, die ook bij hogere temperatuur (800°C) niet omzetten. Dit Röstgut bevat ook Cu en Zn en in mindere mate Ag en Au.

Het roosten van pyriet verloopt volgens 4 reacties, te weten:



Het roosten van pyriet vindt meestal plaats in een etage-oven (figuur 3A) (3). Een dergelijke oven bestaat uit een aantal haarden, die in een verticale cilinder boven elkaar bevestigd zijn. Aan een as zijn 2 of 4 roerarmen met tanden bevestigd. Op iedere etage bevinden zich afwisselend binnen en buiten gaten, zodat de ertskorrels (0 - 10 mm) naar beneden gaan. De lucht wordt in tegenstroom ingebracht.

Bij $650^{\circ} - 700^{\circ}\text{C}$ dissocieert pyriet, en zet zich vervolgens om in o.a. SO_2 . Temperaturen boven 850°C moeten vermeden worden omdat de roosting stopt als gevolg van de vorming van eutektische mengsels. Het afgas bevat $\pm 7,5\% \text{SO}_2$.

Sinds 1956 is het mogelijk de roostgassen te recirculeren, nadat deze warmte hebben afgegeven voor de opwekking van stoom. Het roostgas koelt bij terugkeer in de oven tevens de roerarmen. Het is op deze wijze mogelijk roostgas te krijgen met 12 - 13% SO_2 .

Andere mogelijkheden om erts te roosten zijn een draaioven (figuur 3B) en stofroosting (3), alsmede fluid-bed roosting (figuur 3C)(10).

II.2.2. De zuivering van SO_2 -houdend gas

De keuze van het systeem om het gas te zuiveren, hangt direct samen met de keuze van de grondstof. Gebruikt men pyriet als grondstof, dan past men de zuivering volgens de "natte methode" (Wet Gas Purification) toe; gebruikt men zwavel dan wordt de "warme methode" (Hot Gas Purification) gebruikt. Het doel is, in beide gevallen, een mengsel te krijgen van SO_2 , O_2 en N_2 dat geen onzuiverheden bevat.

Wet Gas Purification

Bij deze methode dient het roostgas de volgende bewerkingen te ondergaan (figuur 4):

a. verwijdering van stofdeeltjes

Vaste stofdeeltjes moeten verwijderd worden om verstoppingen en katalysator vergiftiging tegen te gaan. De grootte van het probleem wordt bepaald door de fysische aard van het ruwe materiaal en door het type apparaat, dat gebruikt wordt bij het roosten van het erts. Vroeger werd veel gebruik gemaakt van een cycloon of van een Howard Dust Chamber (figuur 5) (4); momenteel werkt men meestal met elektrostatische precipitatoren.

b. koelen en wassen

Teneinde arseen, dat als arseentrioxide voorkomt, te verwijderen, moet gekoeld worden.. Men kan 2 methoden toepassen om te koelen, namelijk:

--indirecte koeling. Het gas wordt gekoeld tot 370°C , waarna het naar de wastoren gaat, waar de temperatuur daalt tot 120°C als gevolg van de verdamping van water uit het zuur, waarmee men wast. Het grootste deel van de overgebleven stof wordt aldus verwijderd. Het gas wordt verder afgekoeld tot 40°C door water, dat stroomt om de loden buizen, waar het gas doorgaat. Zodoende heeft men een geringe waterdampspanning boven het zwavelzuur gerealiseerd.

--directe koeling. Hierbij treedt het gas direct in contact met water. Het koelwater bevat nu SO_2 en gecondenseerd zuur. Dat betekent dat het koelwater of door strippen van SO_2 ontdaan moet worden of geneutraliseerd moet worden hetgeen gepaard gaat met verlies.

c. verwijdering van de mist

Het gas is nu vrij van onzuiverheden behalve waterdamp, zwavelzuur en stoffen, die in de H_2SO_4 -mist zitten (zoals As_2O_3). De mist kan verwijderd worden door filtratie (neemt veel ruimte in beslag) of door elektrische precipitatie. Deze laatste manier wordt momenteel veel toegepast.

d. drogen

Het drogen vindt plaats om het vochtgehalte te reduceren tot maximaal $0,25 \text{ gr H}_2\text{O/m}^3$ om corrosie en mistvorming tegen te gaan. Het drogen geschiedt in gepakte torens met sterk zuur (95 - 97%).

Vervolgens gaat het gas naar de compressoren en de warmtewisselaar of oven teneinde het reactiemengsel op de gewenste reactietemperatuur te krijgen.

Hot Gas Purification

Deze methode van gaszuivering wordt toegepast als men uitgaat van S. De zwavel wordt eventueel gesmolten om door filtratie onzuiverheden te verwijderen.

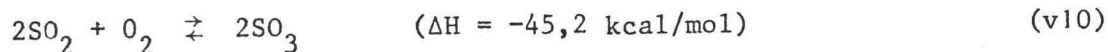
Als men tevens zorgt dat de lucht, die voor de verbranding van S nodig is, minder dan $0,25 \text{ gr H}_2\text{O/m}^3$ bevat is in principe na de verbrandingskamer geen verdere zuivering noodzakelijk (figuur 6) (5)(6). Indien het watergehalte hoger is, kan H_2SO_4 -mist ontstaan als de temperatuur onder het dauwpunt komt. De bij de oxidatie vrijkomende warmte wordt veelvuldig aangewend voor het opwekken van stoom. In sommige gevallen wordt ter vermindering van de H_2SO_4 na de stoomketel een heetgas filter geplaatst (figuur 7) (3).

De Hot Gas Purification vereist 20 tot 60% minder koelvermogen van het droogstelsel. Dit betekent een veel lagere kapitaal-investering voor een kontakplant.

Bovendien zijn de bedrijfskosten van een plant, gebaseerd op zwavel als grondstof beduidend lager. De wet gas purification gebruikt per ton 100% H_2SO_4 7-10 KWH elektriciteit en ± 20 ton koelwater. Dit betekent, dat de variabele kosten per ton 100% H_2SO_4 ongeveer f. 0,80 hoger zullen zijn (11).

II.2.3. Omzetting van SO_2 in SO_3

De oxidatie van SO_2 naar SO_3 in de gasfase verloopt volgens:



Dit is een omkeerbare reactie en wordt bepaald door de evenwichtsligging. De evenwichtsvoorwaarde luidt:

$$K = \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}}$$

Bodenstein (7) berekende voor verschillende samenstellingen enkele evenwichtswaarden.

SAMENSTELLING GAS			EVENWICHTSKONVERSIE			
N_2 vol %	vol %	vol %	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
84,85	10,10	5,05	96,2	83,2	59,1	31,9
83,00	7,00	10,00	99,3	93,4	73,3	42,5
81,40	4,00	14,60	99,4	94,9	78,3	48,1
80,00	2,00	18,00	99,4	95,6	80,5	51,3
89,50	7,00	3,50	93,2	81,2	55,5	28,5

Uit bovenstaande tabel blijkt dat bij hogere temperatuur, die noodzakelijk is voor een goede reactiesnelheid, het evenwicht ongunstiger komt te liggen.

De evenwichtskonversie wordt in belangrijke mate bepaald door de hoeveelheid O_2 in het gasmengsel. De invloed van de temperatuur is evident.

Reeds in II.1. is opgemerkt, dat reactie (v10) niet zonder meer verloopt. Hier is een katalysator noodzakelijk. Een geschikte katalysator is fijn verdeeld platina op een geschikte drager, zoals asbest, kiezelgel en magnesiumsulfaat. De hier verlopende reacties (3) zijn:



Omstreeks 1900 werd door de BASF een vanadiumpentoxide katalysator gevonden. De oxidatie verloopt volgens (8):



De functie van de vanadium-katalysator zal bij de kinetische beschouwingen nader ter sprake komen.

Ondanks het feit, dat zowel de Pt- als de V-katalysator beide toegepast worden, bestaan er tussen beide katalysatoren een aantal essentiële verschillen.

De Pt-katalysator is gevoeliger voor vergiften, met name arseenverbindingen. De vergiftigende werking wordt veroorzaakt door de vorming van platina-arseenverbindingen, die de vrije zuurstof sterker binden dan platinaoxide.

De V-katalysator bezit minder grote katalytische aktiviteit en is actief over een kleiner temperatuurgebied dan de Pt-katalysator. Deze laatste is bovendien reeds bij 400°C voldoende actief, terwijl de V-katalysator dit pas bij $\pm 425^\circ\text{C}$ is. De reactie zal bij de evenwichtscurve stoppen en een V-katalysator, uitgaande van een 10 vol.% SO_2 -houdend gas, zal 60% konversie geven, terwijl de Pt-katalysator een konversie van 80% geeft (1). Bovendien heeft V een grotere O_2 overmaat nodig om dezelfde konversie te bereiken.

Uit gedane berekeningen (III.3) (bijlage P) volgt, dat 1 vol.% omgezette SO_2 een temperatuurstijging geeft van 25-27°C. Dit betekent dat in de reaktor de Pt-katalysator ruim 1 vol.% SO_2 omzet in de tijd dat de reaktor die temperatuur bereikt, waarbij de V-katalysator actief wordt.

Deze nadelen van de V-katalysator kunnen ondervangen worden door:

- een extra bed toevoegen (na koeling van het produkt kan immers weer een zekere konversie verkregen worden)
- de overmaat O_2 vergroten (dit beïnvloedt het evenwicht op een gunstige wijze)
- toevoeging van bijv. alkalizouten aan de V-katalysator.

Hierdoor wordt de desorbtie van SO_3 versneld.

Het belangrijkste verschil tussen de beide katalysatoren is de prijs. Doordat V goedkoper is dan Pt en bovendien gemakkelijker op de drager aan te brengen is, is de V-katalysator beduidend goedkoper.

Bij de technische uitvoering van het kontaktproces is behalve de zorg voor een overmaat zuurstof een goede warmte huishouding van groot belang. Immers de reactie $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ is sterk exotherm. De hierbij vrijkomende warmte veroorzaakt een temperatuurverhoging, die een hogere reaktiesnelheid en een ongunstiger evenwichtsligging tot gevolg heeft. Dit betekent, dat men zo snel mogelijk bij hoge temperatuur een redelijk hoge konversie moet bereiken en vervolgens, na koeling van het reaktiemengsel, bij lagere temperatuur een zo hoog mogelijke omzetting realiseren. Dit laatste is bij SO_2 -omzetting zeker mogelijk, omdat het evenwicht bij 420°C vrijwel geheel links ligt (evenwichtskonversie $> 99\%$).

Omdat de katalysatoren een minimale begintemperatuur vereisen, moeten de SO_2 -houdende gassen op deze temperatuur gebracht worden. Dat betekent bij S-verbranding afkoeling van het gas door stoomproductie, terwijl bij het roosten van pyriet de gassen na de zuivering opgewarmd dienen te worden. Dit geschiedt meestal door overdracht van de bij de reactie $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ vrijkomende warmte.

Zoals reeds vastgesteld moet de omzetting van SO_2 voltooid worden bij een lage temperatuur ($\pm 420^\circ\text{C}$). Dit betekent dat het reaktiemengsel tijdens de omzetting afgekoeld moet worden. Dit kan door (9):

1. interne koeling

De reaktor wordt dan uitgevoerd als een stenen of stalen vat met daarin parallelle pijpen. In deze pijpen zit de katalysator.

De koude roostgassen treden onderin binnen, worden door de bij de reactie vrijkomende warmte opgewarmd tot $400-420^\circ\text{C}$ en gaan van boven door de katalysatorbedden terug naar beneden. Omdat de uittreettemperatuur ongeveer 420°C is, wordt een konversie van 96-97% bereikt.

De pijpen-reaktor wordt niet meer gebouwd omdat de investering te hoog is, een te lage opbrengst geeft en een te grote drukval veroorzaakt.

2. externe koeling

De reaktor bevat een aantal loodrecht boven elkaar geplaatste roosters, waarop de katalysatorbedden rusten. Het reaktiemengsel wordt, nadat het een bed is gepasseerd, uit de reaktor geleid, vervolgens in een warmtewisselaar gekoeld door bijvoorbeeld de voeding en teruggevoerd naar de reaktor (figuur 8) (2).

3. Cold shot

Door op verschillende plaatsen in de reaktor koude lucht en/of SO_2 in te voeren.

Het meest toegepaste systeem is gebaseerd op externe koeling. Hierbij ontstaat een temperatuurprofiel, zoals in figuur 8 is aangegeven. Door een dergelijk profiel wordt tengevolge van de hoge temperatuur in het begin van de reactie een snelle omzetting verkregen en in het laatste deel bij lage temperatuur een goede omzetting (circa 98%), vanwege de gunstige evenwichtsligging, verkregen.

De drukval over de reaktor tengevolge van de op roosters rustende katalysatorbedden kan met een normale ventilator overwonnen worden.

In de jaren 60 worden de meeste kontakt-plants gebouwd met 4 bedden en 3 x tussen koeling. De warmtewisselaars staan naast de oven. Een andere oplossing is de "Sper-oven", waarbij de warmtewisselaars in de oven zijn aangebracht om zodoende ijzer te besparen bij de bouw (figuur 9) (2).

In figuur 10 (2) is een kontakt plant met pyriet als grondstof weer-gegeven. De gezuiverde SO_2 -houdende gasen worden uit de met cokes gevulde filter M aangezogen door ventilator N en via warmtewisselaar p in kontaktoven o geblazen. De reaktiewarmte wordt afgegeven aan de ovenmantel en aan de roostgassen via wisselaar p.

II.2.4. Absorptie van SO_3

De absorptie vindt plaats in stalentorens, die met zuurvaste stenen of ~~gietijzeren~~ secties bekleed zijn. De torens zijn gevuld met een keramische pakking.

SO_3 wordt geabsorbeerd in sterk zwavelzuur. De sterkte van dit zuur, bij binnentreden van de absorptietoren, is 98,3%, en moet tussen

de grenzen 98 en 98,5% blijven. De regeling van de zuursterkte geschiedt door een titrimeter, die werkt op basis van de geleidbaarheid. Tijdens de absorptie loopt de sterkte op tot 99,0 à 99,2% H_2SO_4 . Hierdoor wordt een zo goed mogelijke absorptie verkregen en een zo laag mogelijk Fe-gehalte. De absorptie verloopt in verdund zuur beter (met H_2O verloopt de absorptie zelfs explosief), maar dan is de korrosie groot.

Het 99% sterke zuur wordt of met 96% zuur of met H_2O dat aan het zuur, afkomstig uit de droogtoren, wordt toegevoegd, verdund tot 98,3% (figuur 6). Van dit zuur gaat een deel naar de absorptietoren en droogtoren en een ander deel naar de opslag.

II.3. Natte katalyse

Een andere route om H_2SO_4 te bereiden is de z.g. natte katalyse. Bij dit proces maakt men gebruik van H_2S -bevattende gassen, die vrijkomen bij bijvoorbeeld ontzwavelingsprocessen, katalytisch kraken, hydrocracking en bij de bereiding van ammoniumsulfaat uit cokesgaswater.

In tegenstelling tot de zwavelverbranding wordt nu H_2S verbrand.



waarbij H_2O ontstaat. Het aldus ontstane water wordt niet verwijderd, maar men laat het vochtige, hitte gas rechtstreeks over de V-katalysator gaan. De konversie is desondanks $\pm 98\%$. Doordat het SO_3 -houdende gas geleidelijk wordt afgekoeld ontstaan weinig condensatiekiemen en als gevolg hiervan een geringe nevelvorming. Een voorbeeld van dit proces is het Lurgi-proces (figuur 11) (2). Dit proces raakt steeds meer in onbruik omdat het proces relatief duur is vanwege een hoge korrosiviteit en snelle katalysator-vergiftiging.

II.4. Laatste ontwikkelingen

Door een aantal, op elkaar inwerkende factoren - zoals scherpere concurrentie, variërende grondstofprijzen en stringenter eisen aan de samenstelling van afgassen en dergelijke - zochten de zwavelzuurproducenten mogelijkheden om de grondstofverliezen te beperken. Om deze verliezen te reduceren en dientengevolge ook de milieuverontreiniging te verminderen zijn twee typen maatregelen mogelijk. Deze zijn:

- of SO_2 uit het afgas verwijderen en eventueel te recirculeren
- of de konversie van SO_2 in SO_3 te vergroten tot minimaal 99,5%.

a. Verlaging SO_2 -emissie

Konseder (12) beschrijft een methode om SO_2 uit het afgas te verwijderen. Nadat het SO_2/SO_3 -bevattende gas de absorptietoren(s) gepasseerd is, wordt SO_2 uit het afgas verwijderd door het te wassen met een SO_2 absorberende vloeistof (bijv. ammonium bisulfiet). SO_2 kan hieruit teruggewonnen worden en nadat het gas gedroogd (en gezuiverd) is teruggevoerd worden naar de kontaktoven. Het voordeel van de recirculatie is dat de plant niet langer op maximale konversie ontworpen hoeft te worden. Nadelen zijn de kosten van de scrubber, van de SO_2 recovery en van het absorbens.

b. Verhoging van de konversie van SO_2

Onder dit hoofd kunnen de volgende mogelijkheden overwogen worden.

b.1. Luchtinjectie (cold shot)

Bij luchtinjectie wordt na het 1^e en 2^e bed koude lucht in de gasstroom gespoten, omdat enerzijds een koelend effect verkregen wordt (zodat geen of minder warmtewisselend oppervlak nodig is) en anderzijds wordt het O_2 -gehalte vergroot, hetgeen een gunstige evenwichtskonversie mogelijk maakt.

b.2. Tussen absorptie

Reeds in 1855 werd in Engeland het idee geopperd tussentijds SO_3 te absorberen om zodoende een hogere opbrengst en een schoon afgas te verkrijgen. Doordat een gedeelte van de geproduceerde SO_3 uit de gasstroom wordt verwijderd, verschuift het evenwicht

$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ naar rechts. Het gevolg is dat de konversie van 95-98% naar meer dan 99,5% gaat.

Chemiebau ontwikkelde hiervoor een proces, dat de tijdens de konversie geproduceerde warmte afvoert door stoom op te wekken (figuur 12) (16). Bij het nat gas proces wordt een deel van deze stoom gebruikt om de voeding voor de kontaktoven op de gewenste begintemperatuur te brengen. Deze stoomproduktie verhoogt de kosten niet, omdat een kleiner warmtewisselend oppervlak mogelijk is als gevolg van de grotere overdrachtcoëfficiënten dan die bij de gas-gas warmtewisseling.

Bayer ontwikkelde in 1963 het z.g. "double absorption" proces, dat gebaseerd is op Chemiebau licenties. Hierbij wordt de voeding op temperatuur gebracht door de bij omzetting vrijkomende warmte. De voeding moet echter 9-11% SO_2 bevatten, omdat in het andere geval voor de opwarming van het gas na de tussen-absorptie extra warmte nodig is (figuur 13) (13, 16).

Ralph M. Parsons ontwikkelde recent een double catalysis/double absorption proces (DC/DA). Hierbij kan een konversie van 99,7% bereikt worden (14). Vergeleken met het Bayer proces worden de naar de konverter gaande gassen opgewarmd door de uit de konverter afkomstige gassen. Deze warmtewisseling vindt plaats op een hoger energie- en temperatuur-niveau (high temperature gas exchange). Dit proces, dat zowel voor S als pyriet geschikt is, kan voedingen met maximaal 11% SO_2 verwerken. Het is hierdoor flexibeler dan het Bayer proces.

De onder a. en b.2. genoemde maatregelen geven de volgende resultaten voor een 1000 ton/dag plant (12).

	SO_2 -emissie	
	% SO_2 afgas	ton SO_2 /dag
Standaard plant	0,16	13,3
DC/DA	0,06	3,3
Scrubber	0,02	1,3

b.3. Tussenabsorptie bij 380-450°C

Bij de onder b.2. genoemde processen wordt SO_3 geabsorbeerd in sterk H_2SO_4 bij ongeveer 180°C. Burckhardt (17) stelt voor SO_3 te absorberen in een kaliumvanadylsulfaat smelt bij $\pm 400^\circ\text{C}$, waaruit SO_3 bij 550-650°C teruggewonnen kan worden.

Een totaal andere aanpak voor kontakt plants met pyriet als grondstof is ontwikkeld door Techno-Chemie SA (15).

Hierbij wordt de zuivering van de roostgassen, warmtewisselaars en reaktor vervangen door een enkel apparaat, dat zowel het gas zuivert, SO_2 omzet als warmte wisselt (figuur 14). De konversie vindt plaats in met katalysator geïmpregneerde pijpen, die tevens als scrubber en warmtewisselaar werken. De cycloon werkt als stofvanger.

In de nabije toekomst mag verwacht worden dat men hetzij vanwege milieuhygiënische eisen hetzij als gevolg van het streven een betere rentabiliteit te verkrijgen, pogingen zal doen om "afval" verder te verwerken. Dit kan door middel van recycle processen of van geïntegreerde proceseenheden.

Een voorbeeld van dit laatste is een H_2SO_4 -plant en een alkylatieplant samen te beschouwen. Het zuur kan gemaakt worden uit H_2S uit het afgas, terwijl het verbruikte alkylatiezuur thermisch ontleed kan worden in SO_2 (21).

Door Esso Research Centre is een proces ontwikkeld om SO_2 uit afgassen te verwijderen (25). Dit proces bestaat uit 2 fluid-bedden. In het eerste fluid-bed wordt SO_2 uit het afgas verwijderd door CaO om te zetten in CaS . CaS wordt in het tweede fluid-bed geregenereerd, waarbij een SO_2 -rijke gasstroom ontstaat, die geschikt is voor toepassing in een H_2SO_4 fabriek.

II.5. Economie zwavelzuurprocessen

Het is duidelijk, dat de in II.4. genoemde maatregelen hogere kapitaalinvesteringen vereisen, maar daar staat tegenover dat de hogere konversie of recycle de grondstofkosten per ton produkt verlagen. In dit hoofdstuk worden verschillende aspecten van de zwavelzuurprijs bekeken.

Het industriële belang van zwavelzuur is groot, hetgeen uit onderstaande tabel volgt (19).

Toepassingen H_2SO_4 (%)

1969	West-Duitsland	België	Frankrijk	Italië	Nederland
Kunstmest	36	48,3	53	56,3	73,5
Textiel industrie	6	2,6	4,6	7,3	2,9
Machine industrie	3,2	1,9	3,3	2,5	0,3
Pigmenten	17	2,9	7,6	6,3	5,9
Petroleum ind.	1	0,6	1,3	0,2	0,8
Chemische ind.	25,9	41,9	26,1	24,9	16,6
Andere	9,9	1,8	4,1	2,5	-

De produktie van zwavelzuur neemt snel toe. De totale wereldproduktie zal in 1972 de 100.000.000 ton naderen.

Produktie 100% H_2SO_4 (x 1000 ton) (2, 19)

	1960	1967	1970
België	1404	1542	2280
Frankrijk	1982	3143	4030
West-Duitsland	3170	3772	4940
Nederland	842	1248	1620
Italië	2267	3515	3830
U.K.	2701	3234	4020
U.S.A.	16162	27140	29000
Comm. blok		17213	
Rest		19554	

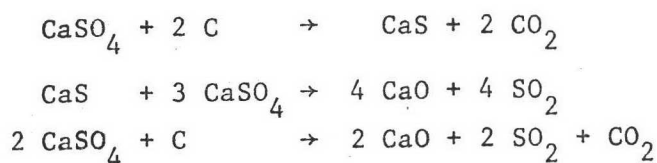
Deze enorme produktie wettigt het streven naar zeer grote eenheden om zodoende de kosten te drukken. Het kontakt proces maakt een kompakte eenheid mogelijk, in tegenstelling tot het lodenkamerproces. De capaciteit aan lodenkamerprocessen neemt dan ook sterk af.

Kapaciteit in U.S.A. (x 10^6 ton H_2SO_4) (2)

	1930	1940	1950	1960	1970
Lodenkamerproces	2,4	2,8	3,2	2,0	$\pm$ 0,8
Kontaktproces	2,4	5,0	10,0	16,0	$\pm$ 28

Slechts enkele fabrieken, die zuur van geringe sterkte behoeven (kleine kunstmestfabrieken), maken nog gebruik van het lodenkamerproces.

De kontakt plant kan verschillende grondstoffen verwerken. De bekendste zijn zwavel en pyriet (zie II.2.). Een andere mogelijkheid is calciumsulfaat (als anhydride of gips). Deze grondstof wordt na drogen en breken gecalcineerd in een kalkoven waar SO_2 en een slak ontstaat volgens:



De slak wordt aangewend om een portland-cement te produceren. Bij hoge zwavelprijzen wordt deze route interessant (18).

Bovendien kan H_2S , dat voorkomt in afgassen van raffinaderijen en in aardgas, als grondstof gebruikt worden. H_2S kan direkt omgezet worden in SO_2 (II.3.) of in S volgens het Clausproces.

De uiteindelijke grondstof keus zal bepaald worden door plaatselijke omstandigheden en de prijs van de grondstoffen.

Buckingham (20) geeft de produktiekosten (in dollar) per long ton zwavel.

Bron	Variabele kosten	FOB-prijs
Zwavel (lage kosten)	7	14
(hoge kosten)	15	27
Aardgas	8	17
Raffinaderij gas	15	22
Pyriet	20	38
Gips	25	38
Afgas centrales	25	46

Uit bovenstaande tabel blijkt, dat niet alleen natuurlijke zwavel tegen redelijke prijs verkregen kan worden.

Dit beeld kan echter grondig veranderen, indien milieubeschermdende maatregelen geëffektueerd zullen worden. In de U.S.A. wordt het milieu jaarlijks met 36,6 miljoen ton SO_2 belast. 55% hiervan is afkomstig van energiecentrales (20). Deze hoeveelheid is een voldoende reden om de emissie van SO_2 en H_2S te beperken. De terugwinning van S uit SO_2 is niet eenvoudig, die uit H_2S wel.

Men schat vraag en aanbod van zwavel in de vrije wereld op:

Jaar	Vraag 10^6 long ton/jaar	Aanbod 10^6 long ton/jaar
1970	28,2	29,5
1975	36,5	43,5
1980	46,0	62,0

In 1975 is het aanbod afkomstig van de volgende bronnen.

Zwavel	$11,5 \times 10^6$ long ton	26%
Aardgas	12,0	27
Gas uit ertsen	4,0	9
Petroleum	3,6	8
Afgascentrales	0,6	1
Pyriet	9,0	21
Andere	2,8	6

Aangezien steeds meer zwavel beschikbaar komt uit andere dan natuurlijke bronnen, kan dit een prijsdrukkend effect geven. Verwacht wordt dat de prijs voor een ton S de komende jaren 24-32 dollar zal bedragen.

Bovendien mag verwacht worden dat men zal streven naar een proces dat gassen met een zeer laag SO_2 -gehalte kan verwerken tot S of geschikt kan maken voor de H_2SO_4 -produktie.

Bij de keus van een procestype spelen twee bedragen een rol, namelijk de investering en de kostprijs per ton produkt.

Voor een H_2SO_4 -plant op basis van zwavel met een capaciteit van 1000 ton/dag (350.000 ton/jaar) zijn de lasten als volgt (11):

Investering batterij-limits	\$ 2.300.000
Investering offsites	<u>300.000</u>
	2.600.000

	Hoeveel- heid	Kosten/ eenheid	Kosten/ jaar	Kosten/eenheid produkt
<u>Grondstof</u>				
Zwavel	116.700 ton	36\$/ton	4.200.000	12,0
<u>Utilities</u>				
Elektr. (B.L.)	14.000 MWH	1¢/KWH	140.000	
" (offsites)	3.000 MWH		30.000	
Voeding stoom- ketel	500.000 ton	5¢/ton	25.000	
Proces water	70.000 ton	2¢/ton	1.400	
Koel water	7.000.000 ton	1¢/ton	70.000	0,76
Stoom(credit)	450.000 ton	1\$/ton	450.000	- 1,30
<u>Bedrijfskosten</u>				
Personeel	1 man		32.000	
Toezicht	part-time		10.000	
Onderhoud	4% investering		104.000	0,42
<u>Overhead- kosten</u>				
Loon over- heads	15 %		6.300	
Algemene overheads	50% Bedrijfsk.		73.000	
Kapitaal- lasten	15% Investering		390.000	<u>1,34</u>
				13,22

Hieruit volgt dat 1 ton 100% H_2SO_4 \$ 13,22 kost, d.w.z. (1/3 x grondstof-
prijs + 1,22)\$.

Volgens Edwards (22) zijn de kosten van 1 ton 100% H_2SO_4 voor een pyriet
plant (7,43 + 0,75 x)\$ en voor een $CaSO_4$ -plant (30,66 + 2,43 x)\$, indien
x de grondstofprijs is. De prijs van 1 ton S bedroeg in 1970 \$25/ton en
pyriet \$11/ton (20,24).

De kosten van een batterij-limits plant verhouden zich als 1:1,4:3:9
voor de grondstoffen zwavel: H_2S (droge katalyse):pyriet: $CaSO_4$ (zuur- +
cement-fabriek) (19).

Bovenstaande cijfers gelden voor een plant, waar SO_2 voor 97% in SO_3 wordt omgezet.

De huidige plants kunnen een konversie bereiken van minimaal 99,5%. Dit is mogelijk door het toepassen van dubbele absorptie (zie II.4.b2.) of scrubbing van het afgas (zie II.4.a.).

Kronseder (12) geeft de volgende cijfers die

1. gebaseerd zijn op het prijspeil van 1968
2. gelden voor een 1000 ton/dag (330.000 ton/jaar) plant met zwavel als grondstof
3. gelden voor de kosten van de batterij-limits, exclusief de opslag van produkt en grondstof.

Plant	Vastgelegd kapitaal
Standaard (98% konversie)	\$ 2.479.000
Double absorption	2.803.000
Scrubbing systeem	2.402.000

Bij de scrubbing plant moet rekening gehouden worden met de kosten van in dit geval zwavel en ammoniak voor de SO_2 absorberende vloeistof. Indien deze plant geïntegreerd met een kunstmestfabriek beschouwd wordt, kunnen deze grondstofkosten gekrediteerd worden.

	DOUBLE SCRUBBING SYSTEEM			
	Standaard	absorption	Geen krediet	wel krediet
Produktiekosten/ton	\$ 15,20	15,12	15,85	14,77
Verkoopprijs/ton	18,03	18,03	18,03	18,03
Vastgelegd kap. \$ 1000	2.479	2.803	2.402	2.402
Werkkap. \$ 1000	<u>1.175</u>	<u>1.175</u>	<u>1.175</u>	<u>1.175</u>
Totaal \$ 1000	3.654	3.978	3.577	3.577
Winst na belast. \$ 1000	219	232	112	290
Kap. turnover	1,63	1,49	1,66	1,66
Bruto winst	15,8	16,2	12,2	18,1
Rentabiliteit kap.	6,0	5,8	3,1	8,1
Payout periode (jaar)	5,3	5,5	6,8	4,5

Hieruit volgt dat een tussen-absorptie een gunstig effect heeft op de winst, maar dat de rentabiliteit iets verslechterd.

Het scrubben van het afgas heeft slechts zin, indien het gebeurt in combinatie met bijvoorbeeld de kunstmest bereiding.

III. SO₂-SO₃ KONVERTER

III.1. Veronderstellingen

De opdracht voor dit procesontwerp bevatte twee essentiële kenmerken, namelijk

- de capaciteit moest 1500 ton H₂SO₄/dag bedragen
- de SO₂-emissie diende minimaal te zijn.

Alvorens te komen tot het eigenlijke ontwerp, is de omgeving vastgelegd. Om een zo groot mogelijke flexibiliteit van het ontwerp te waarborgen, is verondersteld dat de fabriek deel uitmaakt van een groot chemisch complex, bijvoorbeeld een olieraffinaderij of een kunstmestfabriek.

Rekening houdende met toekomstige ontwikkelingen (zie II.4.) is aangenomen dat de grondstof S is (eventueel ook geschikt te maken voor pyriet als grondstof). Indien de fabriek gesitueerd wordt in een groot complex, kan de benodigde SO₂ verkregen worden uit

- natuurlijke bron door verbranding van S
- afgassen door omzetting van H₂S in S via het Clausproces
- SO₂-bevattende afgassen door toepassing van de Esso-patenten (zie II.4.).

Het proces is een kontaktproces, omdat het lodenkamerproces en de natte katalyse niet in aanmerking komen. Het lodenkamerproces heeft vergeleken met het kontaktproces de volgende nadelen:

- neemt meer oppervlakte in beslag
- de kapitaalslasten zijn hoger
- het produkt is max. 78% H₂SO₄
- geringe mogelijkheid tot schaalvergroting.

De natte katalyse raakt in onbruik wegens de hoge korrosiviteit en zeer snelle katalysatorvergiftiging.

Ondanks de grotere aktiviteit van de platina katalysator, is gekozen voor een commerciële vanadium pentoxide katalysator, omdat laatstgenoemde goedkoper is, minder gevoelig is voor vergiftiging en een langere levensduur bezit.

De voeding voor de SO₂-reaktor bestaat uit 7 (vol.)% SO₂, 14% O₂ en 79% N₂, waarbij aangenomen is dat S verbrand wordt in lucht.

Uit figuur 2 volgt, dat het gehalte SO_2 in het verbrandingsgas te regelen is met de verbrandingstemperatuur. Deze samenstelling bevat voldoende O_2 voor een gunstige evenwichtsligging en tevens voldoende SO_2 om een fabriek van redelijke afmetingen te kunnen ontwerpen (22). Een te laag SO_2 -gehalte veroorzaakt bij een bepaalde produktie in ton/dag een grotere volumestroom, en als gevolg daarvan is een grotere reaktor noodzakelijk. Bovendien stijgt de gas-temperatuur minder, zodat een groter warmtewisselend oppervlak nodig is.

Tot slot dient het type reaktor aangenomen te worden. Op het eerste gezicht lijkt een fluid-bed aantrekkelijk, maar de konstante reaktortemperatuur is een nadeel vanwege de ongunstige evenwichtsligging bij een redelijke reaktiesnelheid. In ieder geval zijn meerdere fluide bedden noodzakelijk om een optimaal temperatuurtraject te krijgen, zodat veel van de voordelen van de fluid-bed operatie teniet wordt gedaan (26). De keus valt dientengevolge op een vast-bed reaktor, die bestaat uit meerdere bedden met uitwendige tussenkoeling. Wel moet rekening gehouden worden met inwendige koeling, namelijk injectie van koud gas. Zoals reeds in II.2.3. opgemerkt is, dient over de bedden een temperatuurgradiënt te zijn. Het eerste bed heeft een hoge temperatuur (reaktiesnelheid groot), terwijl het laatste bed een lage temperatuur bezit (gunstig evenwicht).

III.2. Proceskondities

III.2.1. Thermodynamica

In de reaktor moet SO_2 omgezet worden in SO_3 volgens



Thermodynamisch is deze reactie eenvoudig, omdat er geen nevenreacties zijn.

Het reactieverloop wordt bepaald door de evenwichtsligging, welke een functie is van druk, temperatuur en samenstelling. Als bij een reactie warmte-effekten voorkomen, kunnen deze een temperatuurverandering veroorzaken en daardoor het evenwicht beïnvloeden. Om deze invloeden te kunnen berekenen zijn gegevens over de enthalpieverandering ΔH_r^0 , soortelijke warmten van aan de reactie deelnemende stoffen en evenwichtskonstanten noodzakelijk.

Bij lage drukken mag verondersteld worden, dat de gassen zich ideaal gedragen. Dat betekent, dat de reactiewarmte ΔH_r gelijk is aan ΔH_r^0 . Dan geldt:

$$\Delta H_r = -23490 - 0,26T + 1,69 \times 10^{-3}T^2 + 1,5 \times 10^5/T \text{ kcal/kmol.}$$

(bijlage A). Bij reactieomstandigheden ($\pm 500^\circ\text{C}$) is de temperatuurafhankelijkheid gering, zodat met gemiddelde waarde van $\Delta H_r = -21900$ kcal/kmol SO_2 volstaan kan worden.

De soortelijke warmte van het gas C_p is een functie van temperatuur en samenstelling volgens

$$C_{p_{\text{gas}}} = \sum_i (N C_{p_i})$$

Voor de samenstellingen 80% N_2 , 12% O_2 , 4% SO_2 en 4% SO_3 (1); 80% N_2 , 15% O_2 en 5% SO_2 (2), 80% N_2 en 20% O_2 (3) vinden we voor C_p bij verschillende temperaturen (bijlage A):

Samenstelling	300°K	400°K	700°K	750°K	800°K	850°K
1	-	-	8,03	8,13	8,21	8,33
2	-	-	7,68	7,76	7,84	7,93
3	6,98	7,07	7,47	7,54	7,61	7,70

De soortelijke warmte is uitgedrukt in cal/mol . °K. Voor het SO₂-houdende gas is gekozen voor een gemiddelde waarde van Cp = 7,9 kcal/kmol.°K. Bij berekeningen, die luchtinjectie betreffen, is voor de Cp van lucht 7,0 kcal/kmol.°K aangehouden.

Voor een mengsel van reële gassen is de evenwichtskonstante K_F, gedefinieerd als $K_F = (F_{SO_3} / (F_{SO_2} \cdot F_{O_2}^{1/2}))$ (waarin F de fugaciteit), onafhankelijk van de druk.

Aangezien $F_i = p_i \cdot f_i$ geldt $K_F = K_f \cdot K_p$. Het produkt van de fugaciteitscoëfficiënten f_i mag bij lage drukken constant en gelijk aan 1 gesteld worden. Dit betekent, dat K_p slechts een functie van de temperatuur is. Voor berekeningen wordt gebruik gemaakt van de betrekking:

$$\log K_p = -6,75 + 0,611 \log T + 5186,5/T \quad (v19)$$

(bijlage B). Het voorgaande betekent niet, dat de evenwichtssamenstelling, uitgedrukt in molfrakties, onafhankelijk is van de druk.

III.2.2. Evenwichtsligging

Uit III.2.1. blijkt, dat het evenwicht (v18) een exotherme evenwichtsreactie is, hetgeen betekent dat bij hogere temperatuur het evenwicht naar links verschuift. De evenwichtskonversies zijn berekend bij konstante druk (bijlage C) en weergegeven als functie van de temperatuur in fig. 15, 16, 17 en 18. Hieruit blijkt, dat

1. de konversie bij konstante temperatuur toeneemt als het O₂-gehalte toeneemt en/of het SO₂-gehalte afneemt. Dit geldt voor iedere willekeurige druk.
2. de konversie snel afneemt bij een SO₂-gehalte groter dan 8%.
3. de evenwichtskonversie bij toenemende druk toeneemt.
4. de omzetting vrijwel volledig is in het temperatuurgebied van 350° tot 400°C.

In fig. 19 en 20 is log K_p weergegeven als functie van de temperatuur T, resp. 1000/T. K_p neemt bij hogere temperatuur af.

Indien de evenwichtskonversie berekend wordt onder aanname van een konstante molenstroom, vinden we waarden, die vrijwel overeenstemmen met die berekend bij konstante druk (fig. 21).

III.2.3. Kinetiek SO₂-oxidatie

Na de invoering van het zwavelzuur-kontaktproces zijn vele studies verricht om betrouwbare kinetische vergelijkingen te verkrijgen. Een aantal van deze studies over de kinetiek van de oxidatie van SO₂ in lucht over een vanadiumhoudende katalysator zijn belicht in bijlage G. Het nadeel van de hierin genoemde vergelijkingen is dat deze òf in een beperkt temperatuur-, space velocity- of samenstellingsgebied geldig zijn òf de konstanten niet op een eenvoudige wijze in vergelijking weergegeven. Met dit laatste wordt o.a. bedoeld een vergelijking voor de reaktiesnelheidskonstante die concentraties V⁵⁺ bevat (40). Bovendien zijn vele vergelijkingen opgesteld voor een "experimentele" katalysator.

Gestreefd werd naar een snelheidsvergelijking, die geldig is

- in een zo groot mogelijk temperatuurgebied
- voor een commerciële vanadium pentoxide katalysator
- voor verschillende samenstellingen van het gas
- in voldoende groot gebied van space velocities.

Aan genoemde voorwaarden voldoet de vergelijking van Kubota (45).

Deze luidt:

$$r_{SO_3} = E.K. [p_{O_2} - (p_{SO_3}/K_p p_{SO_2})^2] / D^2, \quad (v20)$$

waarin voor $T < 724^\circ K$ $D = 1 + K_A p_{SO_3} / p_{SO_2}$ en
 voor $T > 724^\circ K$ $D = 1 + K_B p_{O_2}^2 / p_{SO_2}$ (bijlage H)

Deze reaktiesnelheidsvergelijking is door Chartrand (42) vergeleken met resultaten van een H₂SO₄-fabriek en stelde vast dat de uitkomsten zeer goed overeenkomen met de werkelijkheid.

De reaktiesnelheid als functie van de temperatuur is berekend bij een konstante omzettingsgraad (bijlage I) en grafisch weergegeven in fig.

22. Hieruit volgt, dat

- de reaktiesnelheid een maximum vertoont, aangezien deze bij hoge temperatuur geremd wordt door de teruggaande reactie.
- de reaktiesnelheid bij hogere konversie afneemt en zelfs negatief wordt. Dit is eveneens een gevolg van de evenwichtsligging.

Indien een isotherme operatie verondersteld, ontstaat een ander beeld. In fig. 23 is de konversie als functie van het bedvolume weergegeven bij konstante temperatuur (bijlage H en J). Nu blijkt, dat

- bij hogere temperatuur de reaktiesnelheid groot is, maar de eindkonversie wordt als gevolg van de evenwichtsligging lager.
- voor een hoge konversie een lage temperatuur nodig is. Echter de reaktiesnelheid is laag, zodat een groot katalysator volume noodzakelijk is.

Op grond van bovenstaande konklusies, mag aangenomen worden, dat één isotherme reaktor zinloos is. Het verdient aanbeveling om meerdere reaktoren, c.q. katalysatorbedden in serie te schakelen met een afnemende werkteperatuur.

III.2.4. De katalysator

Zoals reeds in III.1. gemeld, is gekozen voor een kommercialle vanadium pentoxide katalysator. Het aktieve bestanddeel van de katalysator is vanadium pentoxide. Vanadium pentoxide behoeft echter een promotor. Dit zijn alkalische zouten; voor een kommercialle katalysator wordt meestal K_2O gebruikt.

De reaktiesnelheid, c.q. aktiviteit wordt beïnvloed door

- het percentage V_2O_5
- de verhouding K_2O/V_2O_5
- het type drager
- de promotor

en uiteraard de deeltjesgrootte en de poriediameter van de deeltjes (47).

De aktiviteit van de katalysator vermindert als gevolg van

- a. sintering. Dit treedt op bij temperaturen groter dan $650^{\circ}C$.
- b. vergiftiging door arseen. Het arseengehalte moet groter zijn dan 15%.
- c. porieverstopping door stof en roet als het gas niet goed gezuiverd wordt.
- d. grote hoeveelheden waterdamp, die oleum kunnen vormen, waardoor de katalysatordeeltjes aan elkaar gaan plakken. Bovendien kan door de aanwezigheid van waterdamp opgelost ijzer met vanadium complexen vormen.

- e. een vermindering van het gehalte 5-waardig V bij temperaturen groter dan 450°C . Deze reactie kan door kiezelzuur beïnvloed worden (48).

Voor verdere gegevens omtrent de katalysator wordt verwezen naar bijlage K.

III.3. Reaktorontwerp

III.3.1. Formulering van het rekenmodel

De beschrijving van een katalytisch proces vereist in principe, dat alle wijzen van fysisch transport en chemische kinetiek in rekening worden gebracht. Hier staat tegenover, dat enerzijds een aantal processen weinig invloed hebben en anderzijds een aantal processen zeer moeilijk te beschrijven zijn.

Dit heeft geleid tot onderstaande veronderstellingen:

1. het snelheidsprofiel is vlak (bijlage L-3a)
2. de samenstelling en temperatuur in radiale richting is uniform (bijlage L-3b)
3. er treedt in axiale richting geen diffusie of warmtegeleiding op (bijlage L-3c)
4. er treedt film- en poriediffusie op. De invloed hiervan op de processnelheid kan beschreven worden met een effectieve benuttingsgraad (bijlage L-4 en 5)
5. de effectieve benuttingsgraad is konstant over het katalysatorbed (bijlage L 6)
6. de drukval over het katalysatorbed is te verwaarlozen (bijlage L-7)
7. de reaktor opereert in stationaire toestand
8. de bij de reactie vrijkomende warmte wordt niet aan de omgeving afgestaan (adiabatische reaktor).

Op basis van deze veronderstellingen kunnen voor een ideale buis-reaktor, die adiabatisch geopereerd wordt, in stationaire toestand als massa- en warmtebalans afgeleid worden (bijlage M):

$$\frac{d\xi_{SO_2}}{dV} = \frac{R_{SO_3}}{x_{SO_2} \cdot \phi_{mol}} \quad (v21)$$

en

$$\frac{dT}{dV} = - \frac{(-R_{SO_2}) \cdot \Delta H_r}{\phi_v \cdot \rho \cdot \bar{c}_p} \quad (v22)$$

$$= - \frac{x_{SO_2} \cdot \Delta H_r}{C_{p_{gem}}} \cdot \frac{d\xi_{SO_2}}{dV} \quad (v23)$$

Indien bovendien wordt aangenomen, dat

$$- C_{p_{\text{gem}}} = 7,9 \quad \text{kcal/kmol}^{\circ}\text{K} \quad (\text{zie III.2.1.})$$

$$- \Delta H_r = - 21.900 \text{ kcal/kmol SO}_2 \quad (\text{zie III.2.1.})$$

- voor R_{SO_3} de vergelijking van Kubota gehanteerd wordt (zie III.2.3.)

- als katalysator een commerciële vanadium katalysator gebruikt wordt, is het mogelijk om axiale temperatuur- en konversieprofielen te berekenen met de procedure BEDSO2 (bijlage N en O).

Voor deze berekeningen is de benuttingsgraad voor de 4 bedden vastgesteld op 0.33, 0.33, 0.44 en 0.68 (zie bijlage L-6). Het gebruik van een dergelijke konstante benuttingsgraad is vanzelfsprekend een benadering, die strikt genomen niet juist maar door het ontbreken van essentiële katalysatorgegevens, onvermijdelijk is.

III.3.2. Temperatuur- en konversieprofielen over het 1^e bed

Bij de berekening met procedure BEDSO2 van temperatuur- en konversieprofielen, zijn de volgende variabelen vastgelegd:

E	benuttingsgraad	0.33	
ϕ_{SO_2}	molenstroom SO ₂	600	kmol/uur
V	volume katalysatorbed	70	m ³
N	aantal stappen (voor RUNNER)	140	

Het katalysatorbed is op 70 m³ gesteld. Deze waarde is mede gebaseerd op de resultaten van fig. 22 en 23.

Onderstaande parameters zijn gevarieerd:

SAMST molfrakties voeding

T0 ingangstemperatuur bed ^oK

P0 werkdruk at

De gevolgen van variatie van deze 3 parameters worden achtereenvolgens behandeld.

Invloed begintemperatuur T0

De grafieken 24 en 25 geven de resultaten weer van de berekening van de konversie- en temperatuurverdeling over het (eerste) katalysatorbed. Uit figuur 24 volgt, dat bij een lagere ingangstemperatuur een hogere konversie bereikt kan worden, maar tevens een groter katalysatorvolume nodig is.

Een hogere ingangstemperatuur geeft een steilere T-gradiënt over het bed. Bij een ingangstemperatuur $> 450^{\circ}\text{C}$ wordt de evenwichts-situatie snel bereikt.

Invloed samenstelling voeding SAMST

Uit III.1. volgt, dat de samenstelling van de voeding grote invloed op het resultaat heeft. Immers, er moet enerzijds voldoende O_2 zijn om een redelijke evenwichtsligging te kunnen bereiken en anderzijds moet er voldoende SO_2 in de voeding zitten om een redelijke reaktiesnelheid te krijgen. Een laag SO_2 -gehalte bij gegeven H_2SO_4 -produktie geeft een grotere volumestroom en dientengevolge een grotere fabriek.

De konversieverdeling over het katalysatorbed bij konstante T_0 en verschillende samenstellingen ($\text{XS}_{\text{O}20} = 0.04, 0.07, 0.10$ en 0.13 en $\text{XO}_{20} = 0.17, 0.14, 0.11$ en 0.08) toont aan dat

- een laag SO_2 -gehalte een hogere konversie geeft. Het benodigde bed-volume relatief sterk toeneemt (bij $\text{XS}_{\text{O}20} = 0.04$) (figuur 26).
- bij een hoog SO_2 -gehalte (0.10 en 0.13) het evenwicht snel bereikt wordt (figuur 26 en 27).
- bij toenemend SO_2 -gehalte de evenwichtskonversie snel afneemt (figuur 26).
- bij SO_2 -gehalten groter dan $\pm 12\%$ de temperatuur boven de toelaatbare bovengrens van de katalysator komt.

Invloed werkdruk P_0

Zoals uit de figuren 28, 19, 30 en 31 blijkt, heeft de werkdruk een grote invloed op de omzettingsgraad en vanzelfsprekend op de temperatuurgradiënt over het katalysatorbed. Deze grote invloed van de druk is een gevolg van de evenwichtsvergelijking, waarin drukverhoging het evenwicht in gunstige zin beïnvloedt.

Uit genoemde figuren volgt, dat

- een geringe drukverhoging (tot bijv. 5 at) de konversie doet toenemen, terwijl bovendien minder katalysatorvolume nodig is.
- de temperatuurgradiënt dientengevolge steiler wordt.

Op grond van deze resultaten is het verleidelijk om voor een hoge werkdruk te kiezen. Bovendien kan een druk van $3,5/4,5$ at overwonnen worden door een ventilator. Bij hogere drukken kan een kompressor noodzakelijk worden.

- In het vervolg is voor een werkdruk van 1,5 at gekozen, vanwege
- de mogelijkheid om de resultaten met bestaande installaties te kunnen vergelijken,
 - het ontbreken van voldoende informatie omtrent ²konversieverschijnselen bij hogere druk,
 - mogelijke gevolgen voor de katalysator. Het is echter onwaarschijnlijk dat de aktiviteit van de katalysator ongunstig beïnvloed zou worden door een geringe drukverhoging.

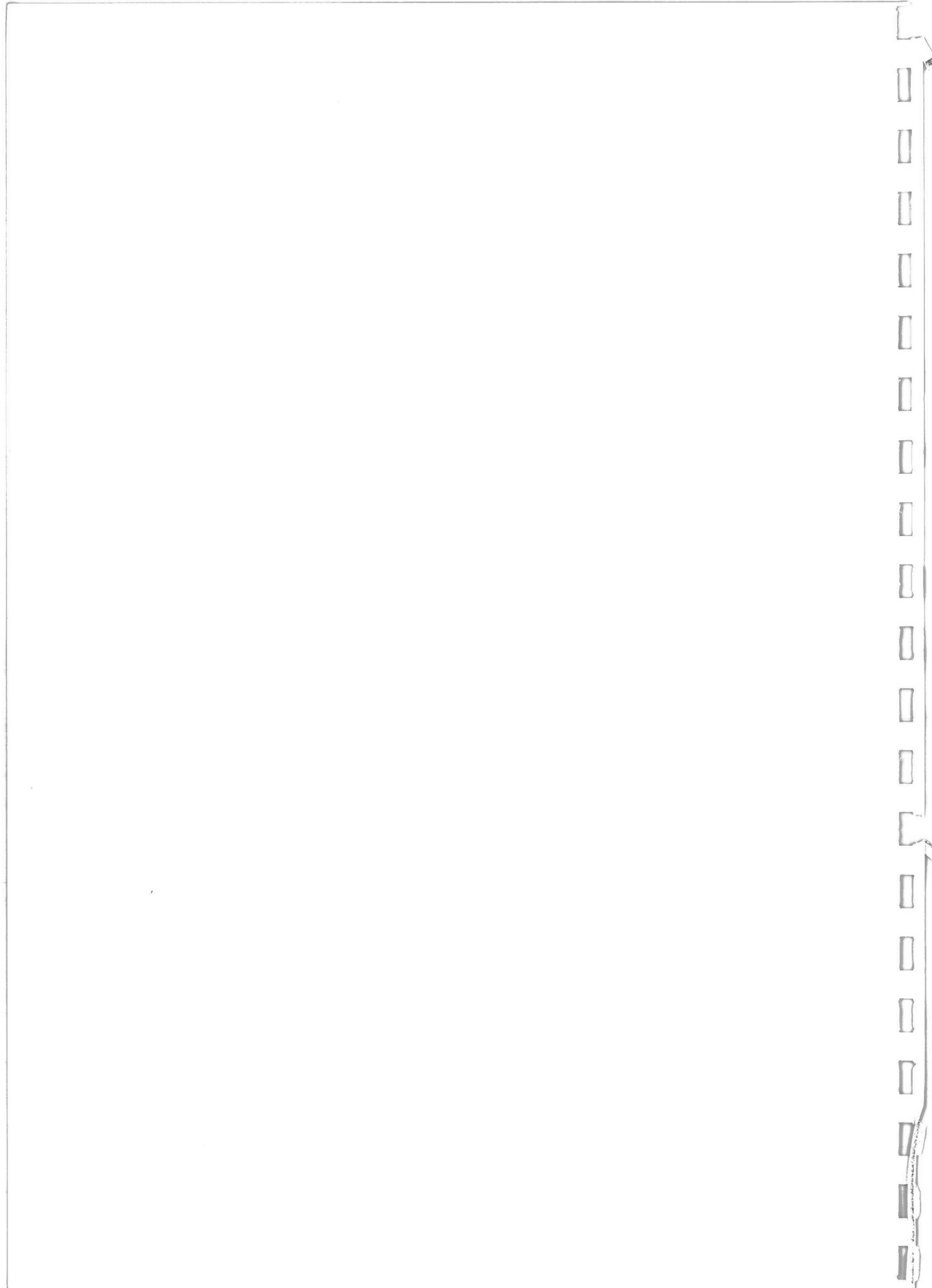
III.3.3. Grafische weergaven energie- en massabalans (figuur 32)

In III.3.2. is op numerieke wijze een aantal invloeden op de reaktor-performance onderzocht. Daarnaast is het ook mogelijk om dit grafisch te doen.

Hiertoe dient in een konversie-temperatuur diagram de massa- en warmtebalans weergegeven te worden. In principe is, door integratie van (v21) en (v22), het eenvoudig om beide balanssen grafisch weer te geven. In het onderhavige geval was het niet mogelijk beide vergelijkingen numeriek op te lossen. Om toch een dergelijk diagram te konstrueren zijn bij ingangstemperaturen, variërend van 613°K tot 893°K, de konversie- en temperatuurprofielen berekend. Met behulp van deze resultaten is figuur 32 getekend. De overige konversies waren

V	70 - 210 m ³
N	140 stappen
φ	600 kmol/hr
molfractie SO ₂	0,07
" O ₂	0,14
" N ₂	0,79
PO	1,5 at

In figuur 32 zijn de S-kurven de oplossingen van de massa-balans bij een gegeven space time, de onderbroken lijnen oplossingen van de warmtebalans bij adiabatische kondities en de ononderbroken lijn de evenwichtskurve. Voor verschillende doeleinden kan van figuur 32 gebruik gemaakt worden.



Bij gegeven druk, samenstelling en molenstroom kan de massabalans berekend worden. De warmtebalans heeft de volgende gedaante:

$$\frac{dT}{dV} = - \frac{(-R_{SO_2}) \cdot \Delta H_r}{\phi_v \cdot \rho \cdot \bar{C}_p} \quad (v22)$$

$$= - \frac{x_{SO_2 o} \cdot \Delta H_r}{C_{p_{gem}}} \cdot \frac{d\xi_{SO_2}}{dV} \quad (v23)$$

of ook

$$\frac{d\xi_{SO_2}}{dT} = - \frac{C_{p_{gem}}}{x_{SO_2 o} \cdot \Delta H_r} \quad (v24)$$

Uit (v24) volgt dat de helling van de warmtebalans bij een exotherme reactie $C_{p_{gem}} / (x_{SO_2 o} \cdot \Delta H_r)$ is.

Aangezien $C_{p_{gem}}$ en ΔH_r konstant verondersteld zijn is deze lijn een rechte.

Bij een gegeven bedvolume (of space time) is het snijpunt van de massa- en warmtebalans het optimale operatiepunt. Bij een T_0 van 410°C is in katalysatorbed van 60 m^3 een konversie van 82% mogelijk. Bij verhoging van T_0 daalt de maximaal mogelijke konversie, terwijl bij verlaging deze toeneemt. Zo is bijvoorbeeld voor $T_0 = 380^\circ\text{C}$ de maximale konversie 89% bij "oneindig" bedvolume (evenwicht). Echter 88,5% is haalbaar bij 120 m^3 katalysatorvolume. Dit wijst erop, dat -indien een katalysator ontwikkeld kan worden met een grote aktiviteit bij een temperatuur kleiner dan 400°C - een lage begintemperatuur grote voordelen biedt.

Een andere toepassing van fig. 32 is het vaststellen van de invloed van de fraktie SO_2 en O_2/SO_2 -ratio in de voeding.

Indien de molfraktie SO_2 in de voeding verandert, verandert ook de helling van de warmtebalans (zie v24). Dit effect is weergegeven in figuur 33. Hieruit blijkt dat een toename van de O_2 -fraktie een verhoging van de konversie tot gevolg heeft. Helaas verandert ook de massabalans en in mindere mate de evenwichtskurve. De gevolgen voor de massabalans zijn in figuur 33 weergegeven door middel van pijlen bij gelijke volumina. Dan blijkt dat een verlaging van het SO_2 -gehalte gepaard gaat met een verhoogde evenwichtskonversie bij een toename van

het noodzakelijke bedvolume.

Het is evident dat gekozen moet worden tussen 2 effecten:

1. voldoende hoog SO_2 -gehalte om een redelijke reaktiesnelheid te krijgen met als bijkomend voordeel dat bij gegeven produktie de volumestroom kleiner is. Bovendien kunnen de katalysatorbedden kleiner gedimensioneerd worden (figuur 33).
2. voldoende hoog O_2 -gehalte om een gunstige evenwichtsligging te bereiken.

Als konklusie mag gelden dat de op kwalitatieve gronden gedane keus voor de voedingssamenstelling (7% SO_2 , 14% O_2 en 79% N_2) nu kwantitatief bevestigd is.

Ook kan in figuur 32 de invloed van de druk weergegeven worden. Ook dan gelden de nadelen dat zowel de massabalans als de evenwichtskurve veranderen.

In figuur 34 is de invloed weergegeven. Slechts de druk is gevarieerd. De kondities bij A(C) zijn gelijk aan bij B(D), met dien verstande dat bij A(C) de druk 1,5 at is en bij B(D) 5 at.

Uit figuur 34 volgt, dat

- bij verhoging van de druk de maximale konversie (evenwicht) toeneemt en het noodzakelijke volume katalysator afneemt,
- de temperatuur in het katalysatorbed sneller toeneemt bij hogere druk.

Uit het voorgaande is duidelijk geworden, dat de maximaal haalbare konversie bij 1 katalysatorbed ongeveer 87% is. Teneinde een hogere konversie te bereiken zijn meerdere katalysatorbedden noodzakelijk. Om bij het 2^e, 3^e en eventueel 4^e bed een redelijke konversie te bereiken, is het noodzakelijk de produktstroom af te koelen. Dit is in figuur 35 weergegeven bij een konverter bestaande uit 4 katalysatorbedden. Het is mogelijk grafisch optimale operatiekondities te vinden, zodat een konversie van 98,5% theoretisch gehaald kan worden.

Het zou ideaal zijn, wanneer met een dergelijk diagram ook andere operatieomstandigheden, zoals cold shot en tussenabsorptie, onderzocht kunnen worden.

In figuur 35 geeft de onderbroken lijn het konversie- en temperatuurverloop weer, nadat de produktstroom van het 1^e bed gekoeld is met koude lucht.

Deze ingreep heeft een extra verandering van de samenstelling tot gevolg (zie helling van de warmtebalans). Dit betekent, dat zowel de massa- en warmtebalanskurven veranderen als de evenwichtskurve. Met andere woorden een koude lucht injectie kan niet grafisch weergegeven worden, tenzij de getekende kurven aangepast worden aan de veranderde omstandigheden.

Deze aanpassing kan op verschillende wijzen geschieden:

1. één diagram voor één katalysatorbed. Dit betekent dat voor ieder katalysatorbed een diagram gemaakt dient te worden gebaseerd op de juiste voedingssamenstelling. Het grote voordeel om in 1 figuur de operatieomstandigheden vast te stellen gaat dan verloren.
2. massa- en warmtebalansen voor 2 samenstellingen in één diagram. Met andere woorden als er een cold shot plaats vindt, kan men in het diagram verder gaan indien de massa- en warmtebalans ook opgelost wordt voor een andere samenstelling. Deze samenstelling dient een theoretisch voeding -gebaseerd op de aanname dat de lucht reeds voor het 1^e bed toegevoegd wordt- te zijn. Ook hier gaat het voordeel van een diagram als figuur 32 verloren.
3. de operatiekondities bij benadering bepalen. Uitgaande van de op zich niet onjuiste gedachte dat de evenwichtskonversie in het gebied 400 tot 450°C niet zo erg beïnvloed wordt door de samenstelling van het gas (zie figuur 15), zou men de operatiekondities kunnen bepalen door slechts de helling van warmtebalans lijn te corrigeren. Dit is echter zinloos, omdat een benadering wordt gedaan in een gebied waar het juist gaat om frakties van procenten.

Voor het vinden van optimale reactieomstandigheden is gebruik van diagrammen als figuur 32 slechts zinvol als er met "tussenkoeling" gewerkt wordt. Bij "cold shot" en/of "tussenabsorptie" verdient de numerieke aanpak de voorkeur.

IV. OPTIMALISATIE NAAR MAXIMALE OMZETTING

IV.1. Optimalisatie van ieder bed

In hoofdstuk III.3. zijn verschillende aspecten van de omzetting over het eerste bed voldoende besproken. Uit figuur 33 volgt, dat als voedingssamenstelling gekozen moet worden

7	vol. %	SO ₂
14	"	O ₂
79	"	N ₂

Om in III.3.2. genoemde argumenten is de werkdruk op 1,5 at vastgelegd. Behalve voedingssamenstelling en werkdruk is de begintemperatuur van belang. Uit de konversieverdelingskurven (figuur 24) volgt, dat het belangrijk is het katalysatorvolume zodanig te kiezen dat het werkpunt op het niet-hellende deel van de kurve ligt. Zou dit niet het geval zijn, dan geven reeds kleine variaties in de reaktieomstandigheden grote verandering in de omzetting. Om deze reden wordt gekozen voor een T₀ van 410°C en een katalysatorvolume V van 70 m³. Bij beginkondities, gebaseerd op genoemde waarden, is het mogelijk een konversie van 80 - 85% te behalen.

Voor een analyse van het 2^e, 3^e en 4^e katalysatorbed is gekozen voor de volgende procedure.

Voor ieder bed, waarbij het bedvolume een variabele is, zijn konversie- en temperatuurprofielen berekend voor verschillende samenstellingen van de voeding bij een aantal ingangstemperaturen. De beginsamenstelling van de voeding voor het eerste bed is konstant gehouden, maar de variatie in de samenstelling van de voeding voor het te beschouwen bed kan verkregen worden door de omzetting over het (de) voorgaande bed(-den) te variëren.

De op deze wijze verkregen konversies zijn als functie van de ingangstemperatuur weergegeven in de grafieken 36, 37, 40, 41, 44, 45 en 46. In deze grafieken komen 2 groepen kurven voor. De bovenste groep is de totale SO₂-konversie na het desbetreffende bed, terwijl de onderste groep kurven de konversie over dat bed weergeeft.

Tevens zijn zowel temperatuur- als konversieprofielen voor verschillende ingangstemperaturen gegeven. Dit is steeds gedaan voor één bepaalde "begin"-konversie.

Deze waarde is gekozen na analyse van het voorgaande bed. De profielen als functie van het bedvolume zijn weergegeven in de figuren 38, 39, 42, 43, 47 en 48.

Op grond van gegevens over het 1^e bed (zie III.3.2.) is een begin konversie van 80% voor het 2^e bed redelijk. Op basis van deze konversies over het 1^e bed blijkt uit figuur 38 dat de temperatuurgradiënt over het 2^e bed minder steil is. Dit is te verwachten, aangezien de omgezette hoeveelheid SO₂ aanzienlijk kleiner is. Een bedvolume van 80 m³ geeft een stabielere operatie dan 70 m³ (fig. 39).

De invloed van verschillende beginkonversies is in figuur 36 en 37 weergegeven. Voor een bepaald volume geeft een lagere beginkonversie weliswaar een grotere konversie over het 2^e bed, doch de totale konversie na het 2^e bed blijft kleiner. Bovendien geeft een te lage ingangstemperatuur grotere verschillen in de eindkonversies dan een te hoge temperatuur.

Voor de meeste gevallen ligt de optimale begintemperatuur voor het 2^e bed tussen 440 en 450°C. Het bedvolume is 80 m³. Bij deze condities is een konversie van 96% zeer goed mogelijk.

Uitgaande van 96% konversie na het 2^e bed leert figuur 43 dat het 3^e bed gevoeliger is voor zowel bedvolume als ingangstemperatuur dan het tweede bed. De omzetting van SO₂ verloopt veel langzamer getuige de hellingen van de konversieprofielen. Dit is een gevolg van de lage reaktietemperatuur, die een lage reaktiesnelheid geeft. Het evenwicht maakt een dergelijke reaktietemperatuur noodzakelijk. De reaktietemperatuur heeft dan ook een optimum, dat naar boven begrensd is. Immers vanwege de evenwichtsligging heeft een te hoge ingangstemperatuur weinig of zelfs een negatief effect op de omzetting van SO₂.

De optimale temperatuur is nu 440°C, waarbij een konversie van 98% gehaald kan worden (fig. 41, 42). Het bedvolume is dan 100 m³. Bij een ingangstemperatuur van 450°C kan met 80 m³ volstaan worden (fig. 43).

Voor het 4^e bed moet nog duidelijker een optimum tussen beschikbaar bedvolume en ingangstemperatuur gezocht worden. De evenwichtsligging is nu de bepalende faktor geworden.

Uitgaande van een konversie van 98% na het 3^e bed moet het bedvolume minstens 100 m³ zijn, omdat bij 80 m³ het werkpunt voor ingangstemperaturen < 450°C op het hellende deel van de kurve ligt (fig. 48). De konversies over het 4^e bed zijn meestal kleiner dan 50%, zodat deze in de konversie-temperatuurgrafieken ontbreken (fig. 44, 45, 46). De tendens dat boven de optimale ingangstemperatuur de totale konversie bepaald wordt door het evenwicht, treedt bij het 4^e bed duidelijk naar voren. Bij 460°C heeft de beginkonversie vrijwel geen invloed meer op de totale konversie (fig. 46). De optimale ingangstemperatuur bij een bedvolume van 100 m³ is 430°C. De beginkonversie moet dan groter of gelijk aan 98% zijn. Is deze kleiner dan 98%, dan verschuift deze temperatuur naar 450°C (fig. 46). Dit beeld is nog duidelijker bij kleinere bedvolumes (fig. 44 en 45). Het effect van het 4^e bed op de totale konversie is gering.

IV.2. Invloed tussenkoeling, cold shot en tussenabsorptie

Uit voorgaande beschouwingen over het 3^e en 4^e bed volgt, dat bij toepassing van alleen koeling tussen de bedden een konversie van 98,5% maximaal haalbaar is. Deze konversie wordt bepaald door het evenwicht, dat gebaseerd is op de oorspronkelijke voedingssamenstelling. Wil men de konversie toch nog verhogen, dan zal het evenwicht beïnvloed moeten worden. Dit kan bij gelijkblijvende druk en voedings-samenstelling door óf het gehalte O_2 te verhogen óf het gehalte SO_3 te verlagen. Het resultaat is gelijk: het evenwicht verschuift naar rechts.

Het gehalte O_2 kan vergroot worden door injectie van O_2 of lucht. Door deze injectie wordt de voedingssamenstelling veranderd. Dit betekent dat in figuur 32 zowel de evenwichtskurve als de massabalanskurven naar rechtsboven verschuiven. De helling van de warmtebalans wordt groter, zodat een grotere konversie bereikt kan worden. Als de injectie geschiedt door koude O_2 of lucht (cold shot) bereikt men een verhoging van de konversie en een temperatuurdaling van het reaktiemengsel. Dit kan betekenen dat een tussenkoeling niet langer noodzakelijk is.

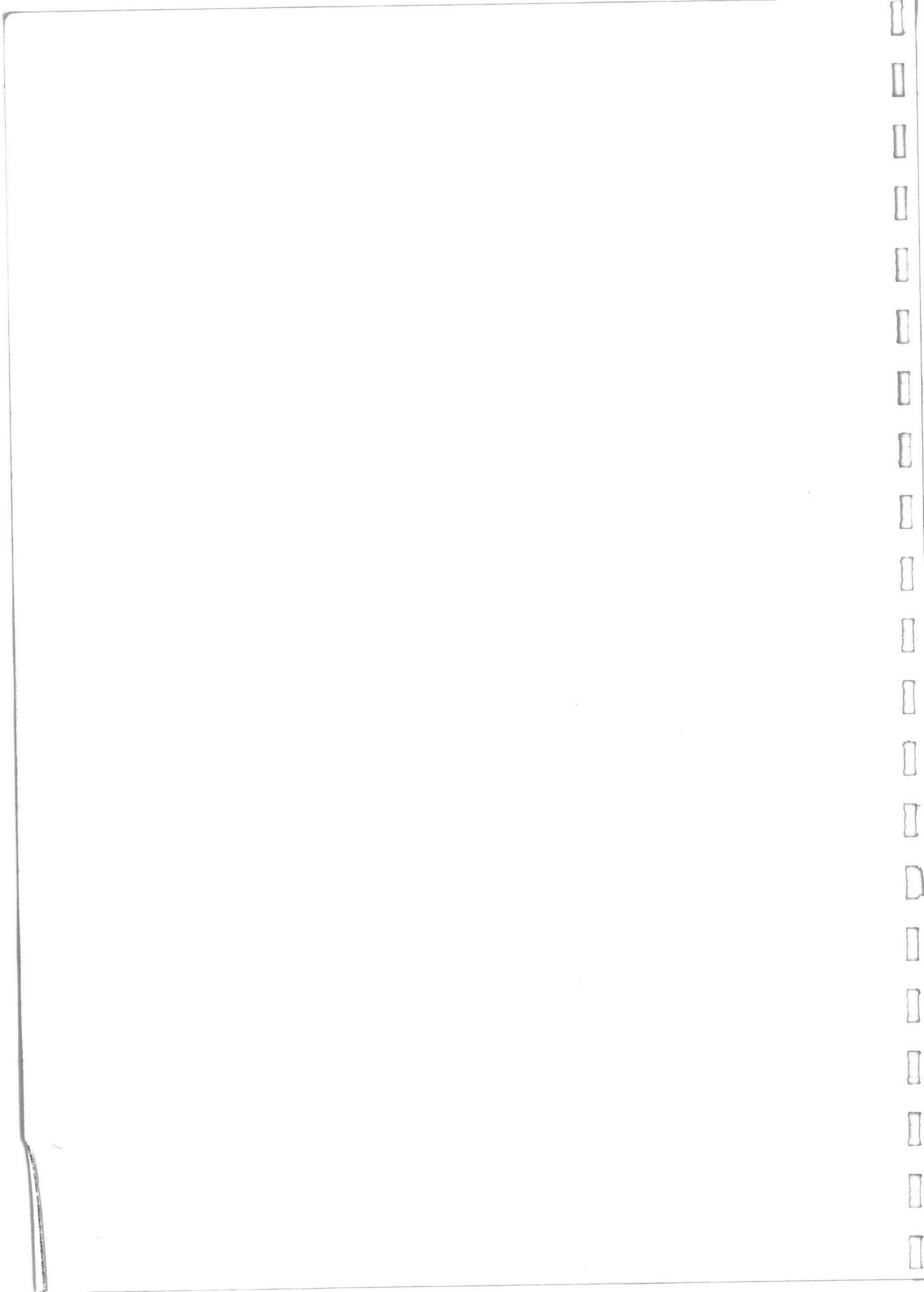
De fraktie SO_3 kan verlaagd worden door tussentijds SO_3 te absorberen (zie II.4.). In het algemeen wordt het reaktiemengsel na het 3^e bed afgekoeld tot $\pm 180^\circ C$. In een absorber wordt SO_3 door gekoncentreerd H_2SO_4 geabsorbeerd, waarbij de temperatuur daalt tot $70 - 100^\circ C$. Na deze absorptie wordt het reaktiemengsel, dat nu vrijwel geen SO_3 meer bevat, weer opgewarmd tot de begintemperatuur van het 4^e bed. In principe zal de gasstroom naar de absorber de absorber verlatende gasstroom opwarmen tot de vereiste begintemperatuur. Dit stelt eisen aan de warmtehuishouding, namelijk dat de uitgangstemperatuur van het 3^e bed voldoende hoog moet zijn om de temperatuurdaling tijdens de absorptie te overwinnen. Dit aspect zal binnen het kader van het onderzoek buiten beschouwing blijven.

In bijlage R zijn een aantal rekenvoorbeelden gegeven voor zowel cold shot als voor tussenabsorptie. Als referentie is een voorbeeld met tussenkoeling genomen.

Uit deze voorbeelden kan opgemaakt worden, dat

1. tussenabsorptie een zeer gunstig effect heeft op de eindkonversie
2. absorptie van SO_3 na het 3^e en 4^e bed meer effect heeft dan absorptie na het 2^e bed
3. een eindkonversie > 99,7% mogelijk is
4. luchtinjectie minder effectief is dan tussenabsorptie. Bovendien is extra koeling toch noodzakelijk, tenzij zeer grote hoeveelheden lucht geïnjecteerd worden. Het nadeel hiervan is dat de volumestroom beduidend groter wordt met alle gevolgen van dien.

Op grond van deze gegevens is de invloed van absorptie in IV.3. nader onderzocht.



IV.3. Optimalisatie tussenabsorptie

Uit de in IV.2. genoemde rekenvoorbeelden, blijkt dat tussentijds SO_3 absorberen de meeste perpektieven biedt. Bij onderzoek van het optimale gebruik van dit principe, komen een aantal vragen op;

1. na welk(e) bed(den) moet SO_3 geabsorbeerd worden?
2. heeft de fraktie SO_3 , die geabsorbeerd wordt, invloed?
3. wat is de invloed van de ingangstemperatuur?
4. welke konversie is mogelijk, nadat de produktstroom het bed na absorptie verlaat?
5. kan het aantal bedden verkleind worden?

Om hierop antwoord te geven is voor de in IV.1. genoemde kondities de eveneens in IV.1. gebruikte procedure toegepast (bijlage S).

Als variabelen zijn gebruikt de fraktie SO_3 , die geabsorbeerd werd (XABS) en de ingangstemperatuur T_0 . Door absorptie van SO_3 , werd de produktsamenstelling beïnvloed (bijlage T). De beginkonversie is konstant gehouden, namelijk 80% (96%, 98%) voor het 2^e (3^e, 4^e) bed.

Door de konversie als funktie van de ingangstemperatuur T_0 grafisch weer te geven, kan de invloed van XABS en T_0 geanalyseerd worden (fig. 49, 51 en 52).

Uit fig. 49, 51 en 52 volgt dat tussenabsorptie een zeer gunstige invloed heeft, getuige de hoge konversies die mogelijk zijn.

Door een ingangstemperatuur $< 430^\circ\text{C}$ te kiezen, kan een konversie over het 4^e bed groter dan 97% gehaald worden (fig. 49). Door een hogere ingangstemperatuur (grotere reaktiesnelheid) of een grotere XABS (gunstiger evenwicht) te kiezen kan het noodzakelijke bedvolume beperkt worden tot 40 - 50 m³. De daling van de konversie bij ingangstemperaturen $> 430^\circ\text{C}$ kan ondervangen worden door er een extra bed achter te plaatsen. Het gevolg is dat het extra bed de te lage konversie als gevolg van de te hoge ingangstemperatuur als het ware tot de mogelijke evenwichtskonversie optrekt (tabel 3^e bed in bijlage T). Dit geldt zowel voor het geval van absorptie na het 1^e als na het 2^e bed.

Voor optimale kondities vinden we dan voor

absorptie na het 2 ^e bed	XTOT na het bed	XABS voor het bed	TO °K
bed 3	0,99952	0,99	693
bed 4	0,99960	-	693
absorptie na het 1 ^e bed			
bed 2	0,99600	0,99	683
bed 3	0,99708	-	713
bed 4	0,99796	-	693

Uit deze cijfers en fig. 49 volgt dat absorptie voor het 4^e bed de hoogste konversie van SO₂ geeft. Eventueel kan bij absorptie na het 2^e bed volstaan worden met 3 bedden.

De kurven in fig. 49 vertonen bij 723°K een "deuk". Dit onregelmatige verloop wordt veroorzaakt door de keus van D in de reactiesnelheidsvergelijking. Bij temperaturen < 724 is $D = (1 + K_{A\text{SO}_3} / p_{\text{SO}_2})$ en bij temperaturen > 724 $(1 + K_{B\text{PO}_2}^{1/2} / p_{\text{SO}_2})$. Door de absorptie van SO₃ wordt D bij T < 724 ~ 1 en > 724 ~ 270. Dit grote verschil in waarde ontstaat door een ingreep, die niet het gevolg is van de reactie. Dit betekent dat bij temperaturen < 724 R_{SO₃} te groot is, anders gezegd de eindkonversie wordt te snel bereikt. De numerieke waarde van de konversie wordt hierdoor niet beïnvloed, omdat deze door het evenwicht bepaald wordt.

Uit bovengenoemde resultaten volgt, dat SO₃ verwijdering een gunstige invloed op de evenwichtsligging heeft en dus op de maximaal mogelijke konversie. Dit betekent ook dat het nu mogelijk is een voeding met een hoger SO₂-gehalte dan 7% genomen kan worden. Een bijkomend voordeel is dan dat de warmtehuishouding van de absorptiestap eenvoudiger wordt, omdat als gevolg van het hogere gehalte SO₂ de produktstroom vóór de absorptiestap een grotere warmte-inhoud heeft. Deze grotere warmte-inhoud kan de temperatuurdaling tijdens de SO₃-absorptie compenseren (zie ook IV.2.).

V. KONKLUSIES

1. De reaktiesnelheidsvergelijking van Kubota geeft goede resultaten. Bij drukken groter dan 5 at moet het aantal stappen in RUNNER vergroot worden. De discontinuïteit in de konversie als functie van de temperatuur bij tussenabsorptie is te voorkomen door de overgangstemperatuur voor D lager te kiezen.
2. Vanadiumpentoxide op drager is een goede katalysator.
3. Het gekozen rekenmodel geeft goede resultaten. De gevolgen van de vereenvoudiging zijn binnen aanvaardbare grenzen gebleven.
4. Het is mogelijk de invloed op de konversie van TO, PO en SAMST bij tussenkoeling grafisch weer te geven.
5. Voor tussenkoeling zijn de optimale reaktorkondities:

	V	TO	ξ_{bed}
bed 1	70 m ³	410-420 °C	80-85%
bed 2	80 m ³	440-450 °C	94-96%
bed 3	100 m ³	440 °C	98 %
bed 4	100 m ³	430 °C	98,5%

6. De optimale samenstelling van de voeding bij tussenkoeling en 1,5 at is 7% SO₂, 14% O₂ en 79% N₂.
Bij tussenabsorptie kan als voeding 10% SO₂, 11% O₂ en 79% N₂ gekozen worden.
7. Een hogere druk dan 1,5 at biedt goede vooruitzichten.
De stapgrootte in procedure BEDSO2 moet dan wel kleiner worden.
8. Cold shot is weinig effectief, tenzij bovendien tussenkoeling gebruikt wordt.
9. Tussenabsorptie geeft een eindkonversie > 99,8%.

VI. LIJST VAN GEBRUIKTE SYMBOLEN

c_p	soortelijke warmte	kcal/kg. ^o K
C_p	soortelijke warmte	kcal/kmol. ^o K
C_p^{gem}	gemiddelde soortelijke warmte	kcal/kmol. ^o K
D_K^{gem}	Knudsen diffusiecoëfficiënt	m ² /sec
D_{AB}	bulk diffusiecoëfficiënt	m ² /sec
D_{eff}	effektieve diffusiecoëfficiënt	m ² /sec
d	diameter reaktor	m
dp	diameter katalysatordeeltje	m
D	discriminant reaktiesnelheidsvergelijking	-
E	effektieve benuttingsgraad	-
ΔG_f^o	vrije vormingsenthalpie	kcal/mol
ΔH	reactie enthalpie	kcal/mol
ΔH_r	reactie enthalpie	kcal/mol
$\Delta H_{r,s}^o$	standaard reactie enthalpie	kcal/mol
k	reaktiesnelheidskonstante	kmol/at.hr.m ³
$k_{g_{mol}}$	stofoverdrachtscoëfficiënt	kmol.sec/kg.m
K	evenwichtskonstante	-
K_F	evenwichtskonstante in fugaciteiten	-
K_P	evenwichtskonstante bij konstante druk	-
K_A	absorptie konstante	-
K_B	adsorptie konstante	-
L	lengte reaktor	m
M	molecuul gewicht	kg
N	aantal stappen	-
p	partiaalspanning	at
P_c	kritische druk	at
P_r	gereduceerde druk	-
P	druk	at
P_0	begin druk	at
$\bar{r}_p$	gemiddelde poriëstraal	m
Re_p	getal van Reynolds betrokken op deeltje	-
R_{SO_3}	vormingssnelheid SO ₃	kmol/hr.m ³
$SAMST$	samenstellingsarray	-
t	tijd	sec
T_c	kritische temperatuur	^o K
T_r	gereduceerde temperatuur	-
T	temperatuur	^o K

T_0	ingangstemperatuur bed	$^{\circ}\text{K}$
v	lineaire gassnelheid	m/sec
V	katalysator volume	m^3
x	molfractie	-
x_{SO_2}	molfractie SO_2 in de voeding	-
z	hoogte reaktor	m
ϵ_{bed}	porositeit katalysator bed	-
η	dynamische viscositeit	$\text{kg/m} \cdot \text{sec}$
μ	" "	$\text{kg/m} \cdot \text{sec}$
μ_c	kritische viscositeit	$\text{kg/m} \cdot \text{sec}$
μ_r	gereduceerde viscositeit	-
ξ	omzettingsgraad	-
ρ	dichtheid gas	kg/m^3
τ	doolhoffaktor	-
τ_s	space time	sec
ϕ_{mol}	totale molenstroom	kmol/hr
ϕ_{SO_2}	molenstroom SO_2	kmol/hr
ϕ''_{mol}	molenflux	$\text{kmol/m}^2 \cdot \text{sec}$

VII. LITERATUUR

1. Kirk-Othmer, volume 19 (1969), blz. 456 e.v.
2. Winnacker-Küchler, deel 2 (1969), blz. 47
3. Iden, blz. 21
4. Kirk-Othmer, volume 19 (1969), blz. 466
5. Sulphur, 83 (1969), blz. 31
6. U.S.P. 1.384.566
7. Bodenstein, Pohl, 2. Elektrochemie, 11 (1905), blz. 373
8. Regner, Simecek, Coll. Czechoslow. Chem. Comm. 33 (1968), blz. 2542
9. Mars, Van Krevelen, Chem. Eng. Sci., 3 (1954), 56
10. Sulphur, 75 (1968), blz. 34
11. Connor, Chem. Eng. Progr., 64 (1968), no. 11, blz. 59
12. Kronseder, Chem. Eng. Progr., 64 (1968), no. 11, blz. 71
13. Sulphur, 75 (1968), blz. 36
14. DC/DA Sulphuric acid plants, Ralph M. Parsons Company, Los Agelos, 1969
15. Sulphur, 67 (1967), blz. 36
16. Chem. Eng., 13-1-1969, blz. 70
17. USP 3.362.786
18. Mandelik, Pierson, Chem. Eng. Progress, 64 (1968), no. 11, blz. 75
19. Caron, Eur. Chem. News, 29-1-1971, blz. 14
20. Buckingham, Homan, Hydrocarbon Proc., 50 (1971), no. 8, blz. 121
21. Graham, Hydrocarbon Proc., 51 (1972), no. 8, blz. 87
22. Farkas, Dukes, Chem. Eng. Progress, 64 (1968), no. 11, blz. 54
23. Edwards, Brit. Chem. Eng., 14 (1969), blz. 305
24. Sulphur, 90 (1970), blz. 47
25. Idem, blz. 46
26. Chem. Abstracts, 72 (1970), 113326
27. Landölt, Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen"
28. Shannon e.a., Chem. Eng. Progress, 62 (1966), no. 6, blz. 49
29. Van den Berg, De Jong, "Collegedictaat M32", Delft (1970), blz. VII-15
30. Lewis, Randall, "Thermodynamics and the free energy of chemical substance", (1923), blz. 550
31. Calderbank, Chem. Eng. Progress, 49 (1953), blz. 585
32. Evans-Wogunan, J. Research Math. Bur. Standards, 49 (1952), blz. 141
33. Boreskov, Chem. Abstracts (1953), 6371
34. Boreskov, Sokolova, J. Chem. Ind. (USSR), 14 (1937), blz. 1241
35. Boreskov, J. Phys. Chem. (USSR), 19 (1945), blz. 535

36. Krichevskaya, J. Phys. Chem. (USSR), 21 (1947), blz. 287
37. Calderbank, J. Appl. Chem., 2 (1952), blz. 482
38. Ishii, Kagaku Kogaku, 4 (1966), blz. 122
39. Mars, Maessen, Proc. 3rd Int. Congress on Catalysis, Amsterdam (1965), blz. 266
40. Mars, Maessen, J. Catalysis, 10 (1968), blz. 1
41. Regner, Sinecek, Coll. Czechoslow. Chem. Comm., 33 (1968), blz. 2540
42. Chartrand, Crowe, Can. J. of Chem. Eng., 47 (1969), blz. 296
43. Chem. Abstracts, 54, 25620 c
44. Kubota, Can. J. of Chem. Eng., 39 (1961), 4
45. Zie 28.
46. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", New York (1962), blz. 484
47. Ullman, 3^e Aufl., band 15, blz. 446
48. Boreskov e.a., J. Angew. Chemie, 13 (1940), 329, 653
49. Hougen, Watson, "Chemical Process Principles", New York (1947), blz. 1023
50. Idem, blz. 871
51. Idem, blz. 988
52. Iden, blz. 978
53. Kramers, Westerterp, "Elements of Chemical Reactor Design and Operation", Amsterdam (1963)
54. Petrovic, Thodos, Ind. Eng. Chem. Fund., 7 (1968), blz. 274
55. W.J. Beek, Collegedictaat C 48, Delft (1968), blz. 55

2302

FIGUREN EN BIJLAGEN

behorende bij

SO₂-konverter in een zwavelzuurfabriek

FIGUREN EN GRAFIEKEN

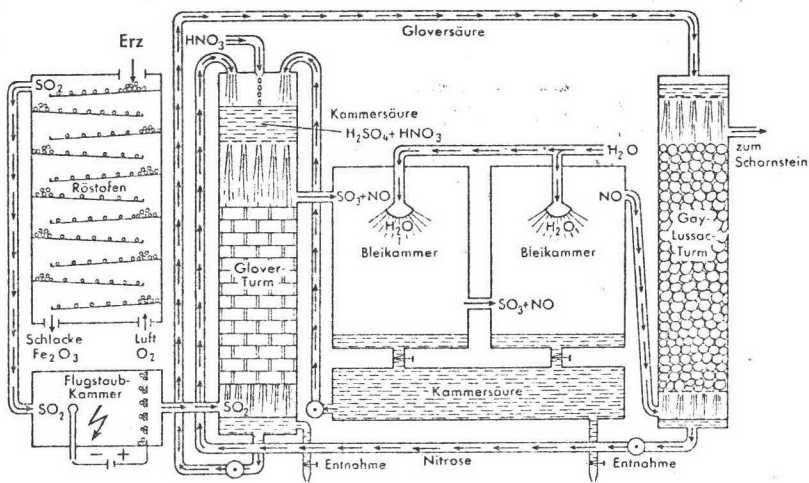


Abb. 11 (12). Schema einer Schwefelsäurefabrik mit Bleikammern.

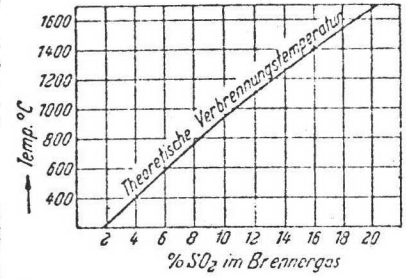


Bild 10. Theoretische Verbrennungstemperatur von Schwefel in Abhängigkeit vom SO_2 -Gehalt der Brennergase (nach Fairlie 1, S. 130)

figur 1

figur 2

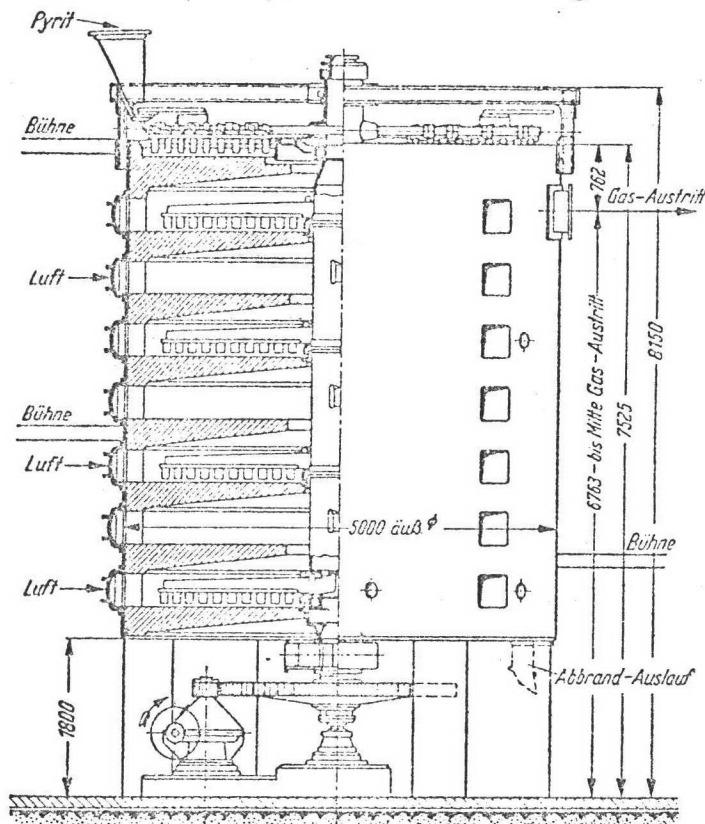
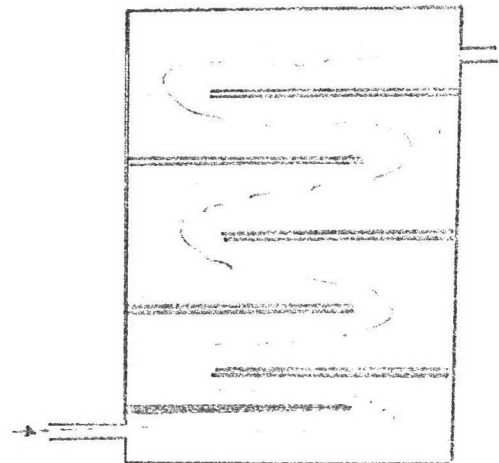


Bild 13. Etagenofen der Lurgi zum Abrösten von Feinkies

figur 3^a



figur 5

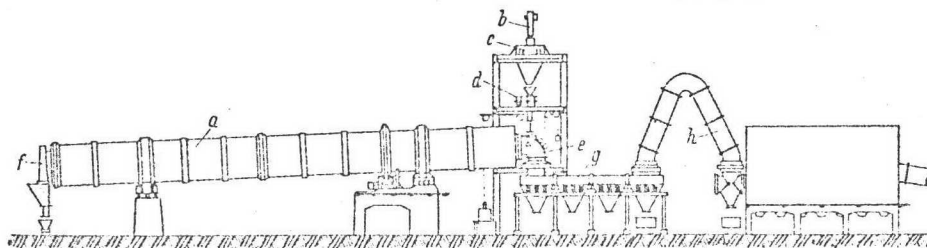
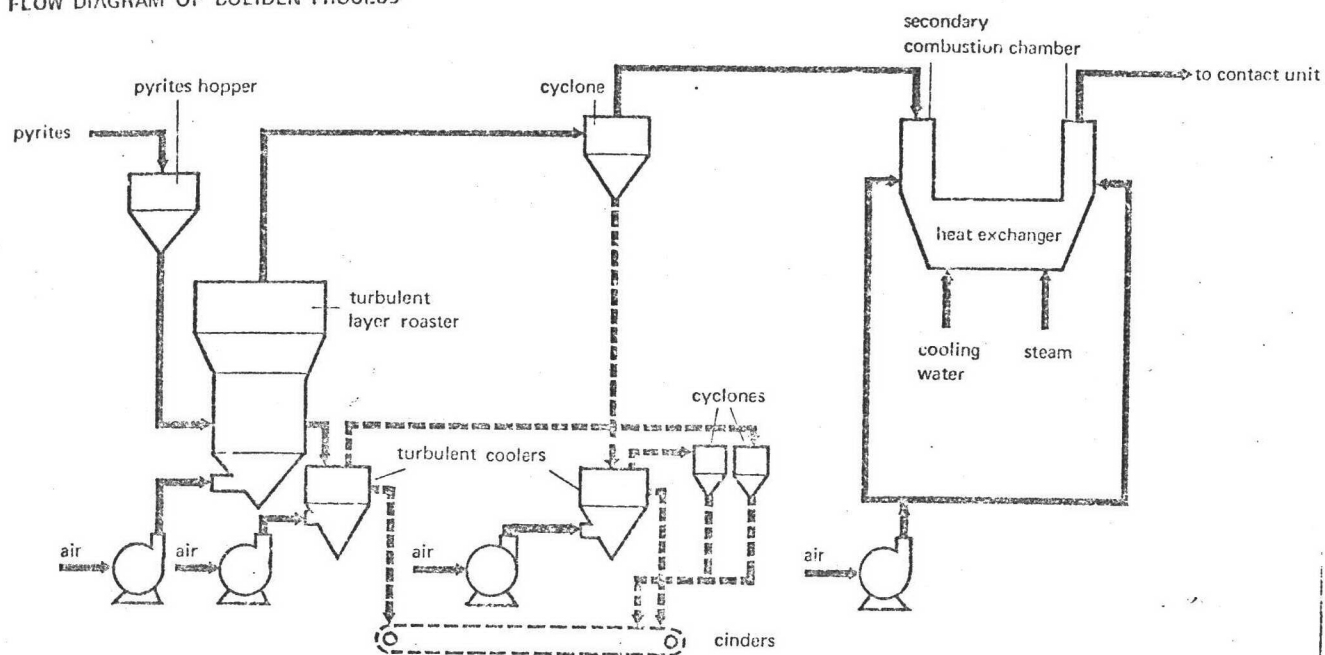


Bild 14. Lurgi-Drehofen zum Abrösten von Feinkies

a Drehrohr, b Kieszufuhr, c Bunker, d Tellerzuteiler, e Röstgasaustritt, f Abbrandaustrag, g Staubfänger, h Luftkühlung

figur 3^c



figuur 3^c

figuur 4

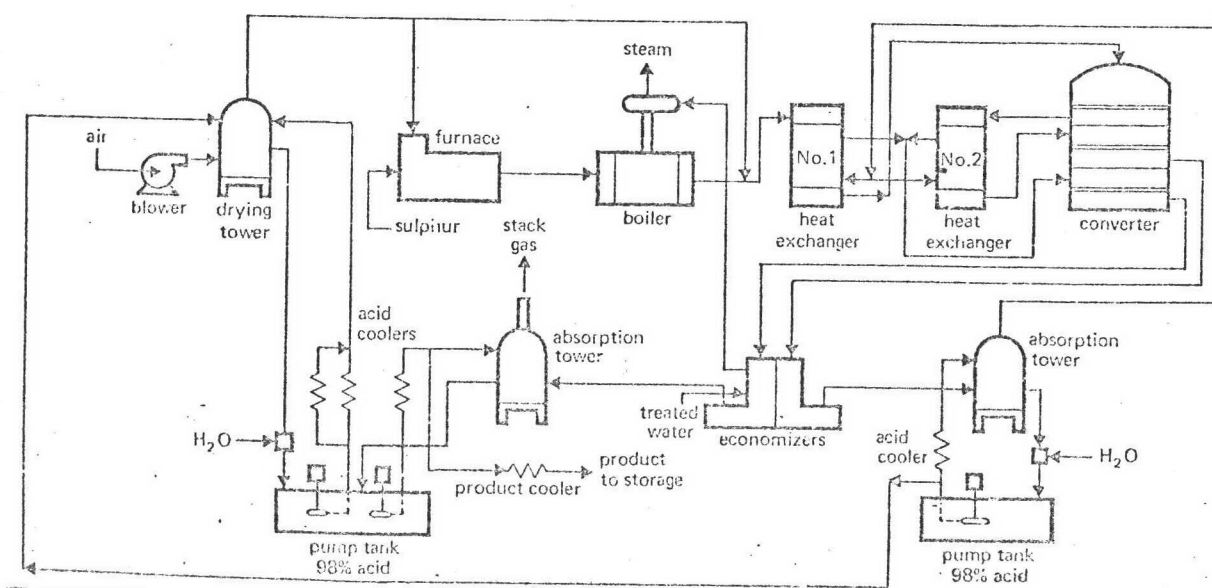
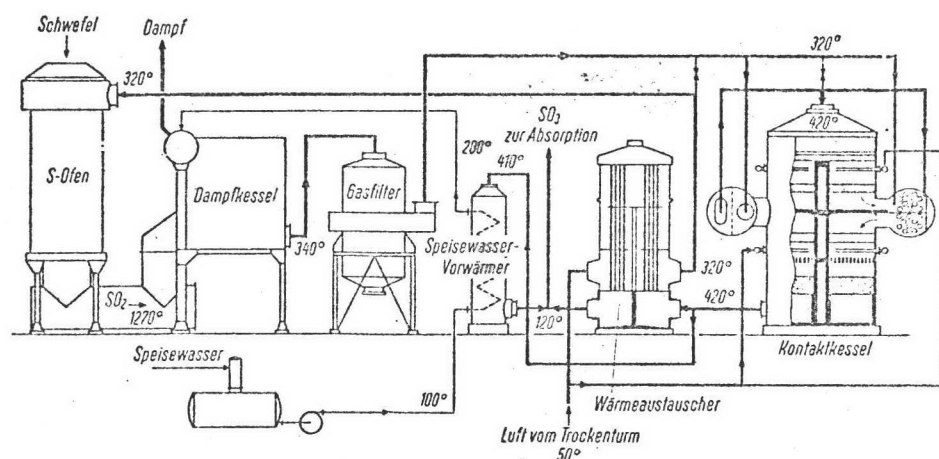


Fig. 1. Typical Flow Diagram of Parsons DC/DA Process for a Sulphur Burning Facility

figuur 6



figur 7

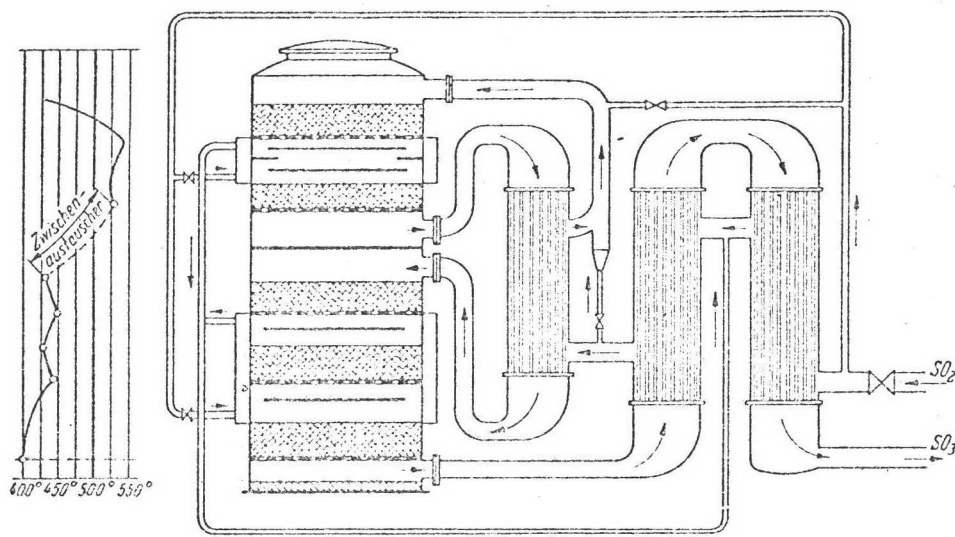
Bild 12. Kontaktsystem zur Umsetzung von Schwefelverbrennungsgasen mit maximaler Ab-
hitzeverwertung

Bild 29. Hordenkontaktofen, Bauart Zieren-Chemiebau

figur 8

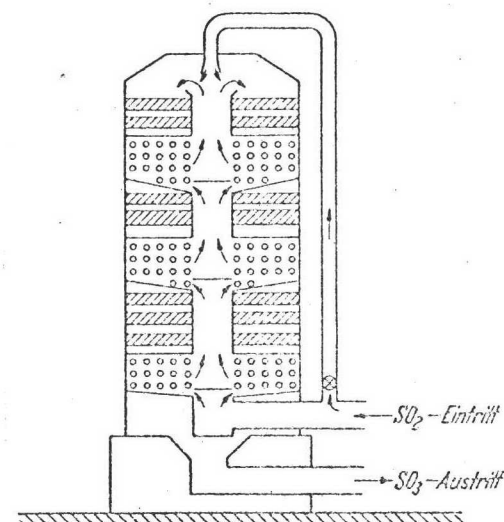
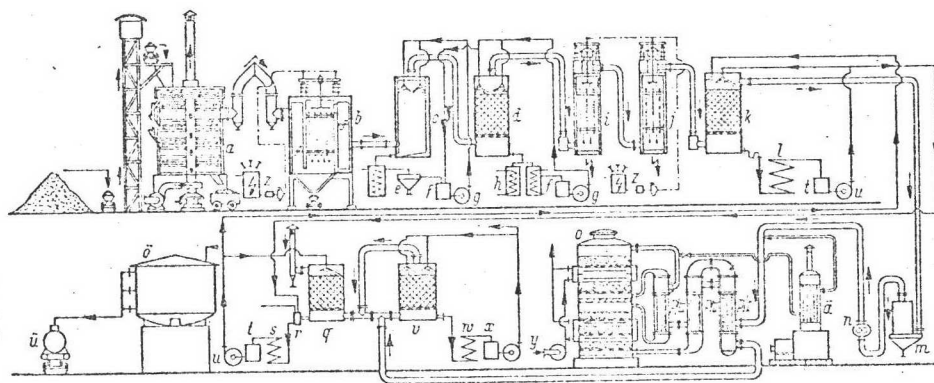


Bild 30. Hordenkontaktofen nach Sper

figur 9

Bild 31. Fabrikation von Schwefelsäure und Oleum nach dem Kontaktverfahren (Bauweise Chemie-
bau)

a Etageofen, b elektrische Entstaubung, c leerer Kühlturm, d Waschturm mit Füllkörpern, e Dekantiergefäß für Waschsäure, f Vorlagen für Waschsäuren, g Pumpen für Waschsäuren, h Kühler für Waschsäuren, i elektrische Entarsenierung, j elektrische Entarsenierung, k Trockenturm, l Rieselkühler für Trocknersäure, m Kiesfilter (Tropfenfänger), n Rootsgebläse¹⁾, o Hordenkontakt, p I, II, III Wärmeaustauscher zu o, q Schwefelsäureabsorber, r Einstellapparat, s Rieselkühler für Absorbersäure, t Pumpenvorlagen, u Pumpen, v Oleumabsorber, w Oleumkühler, x Oleumpumpenvorlage, y Oleumpumpe, z Hochspannungsgleichrichteranlagen für die Elektrofilter, ä Anheizter für Kontaktapparat, ö Lagertank für konz. H_2SO_4 , ü Kesselwagen

¹⁾ Jetzt einstufiges Zentrifugalgebläse an Stelle eines Roots-Gebläses.

figur 10

Figure 13

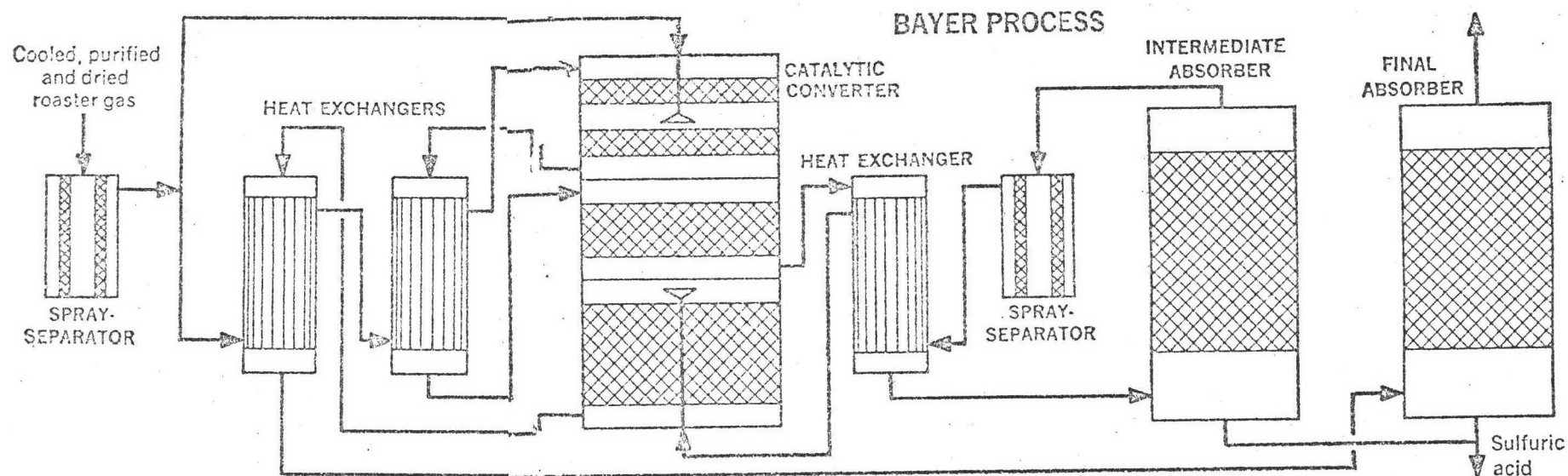
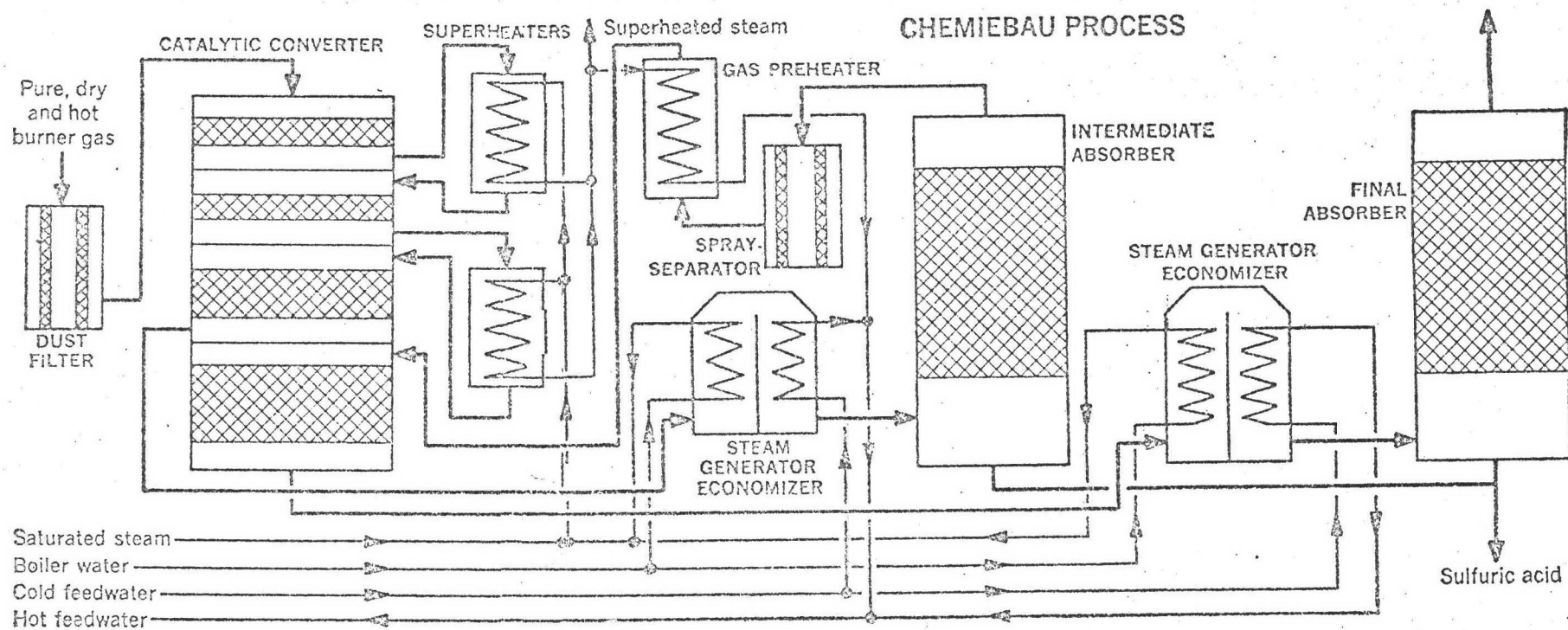
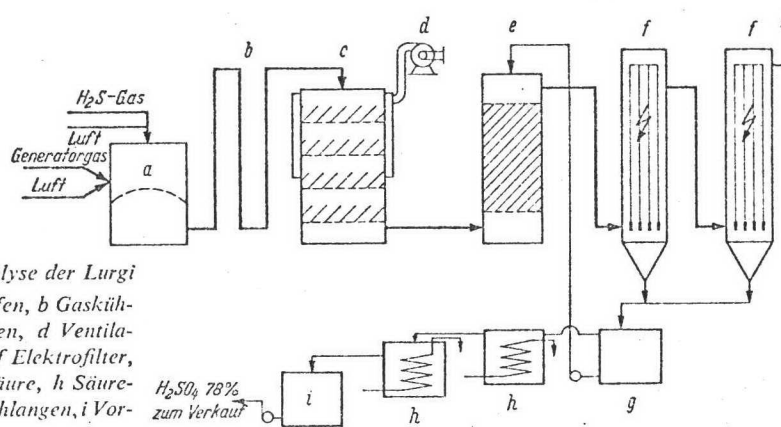


Figure 12





figuur 11

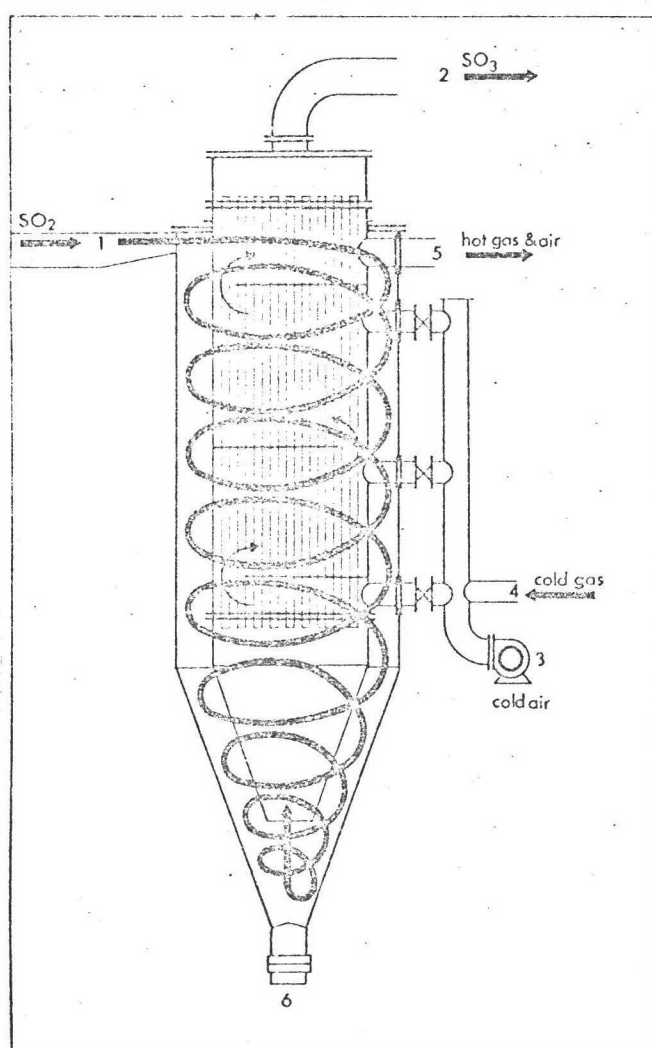
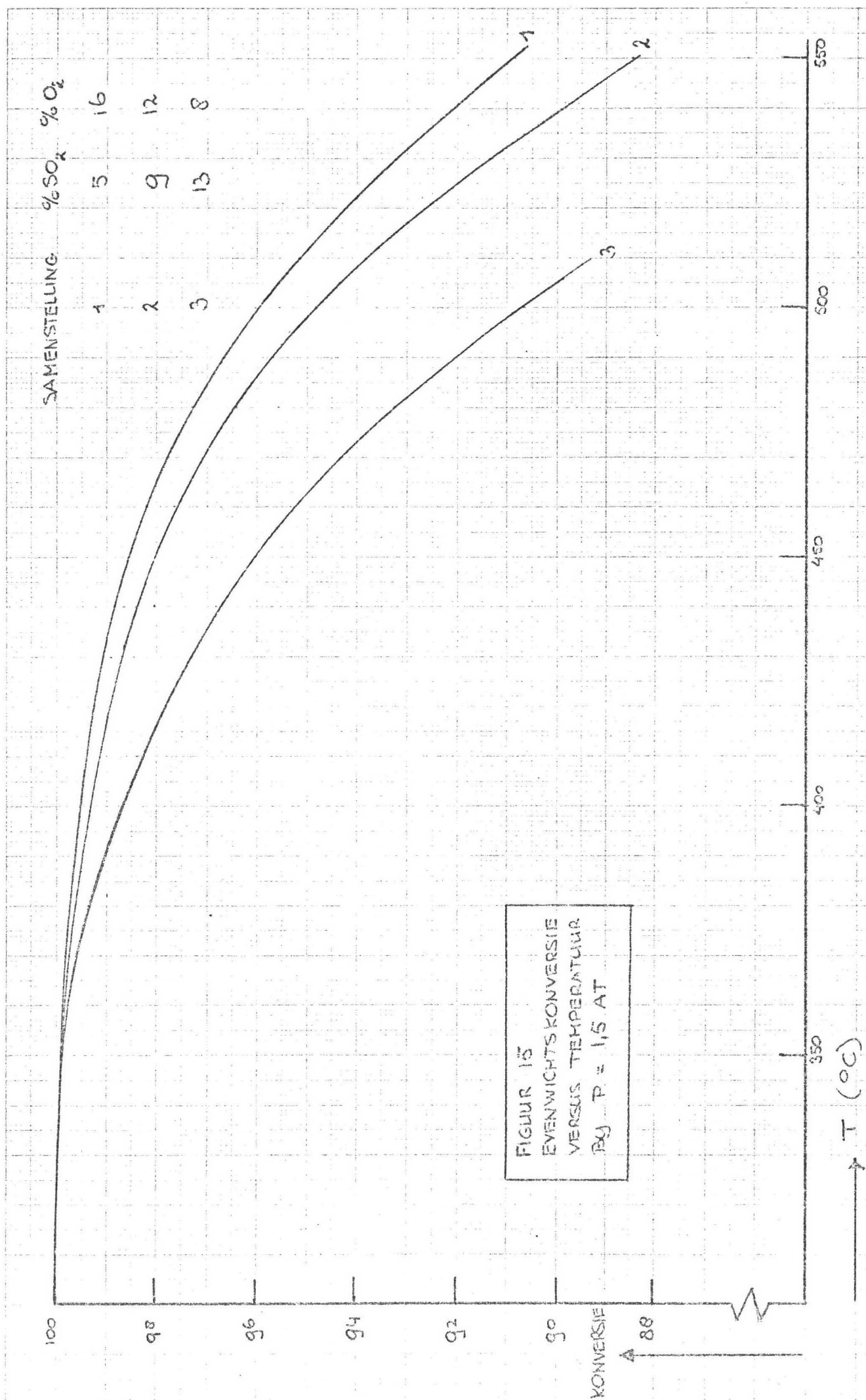
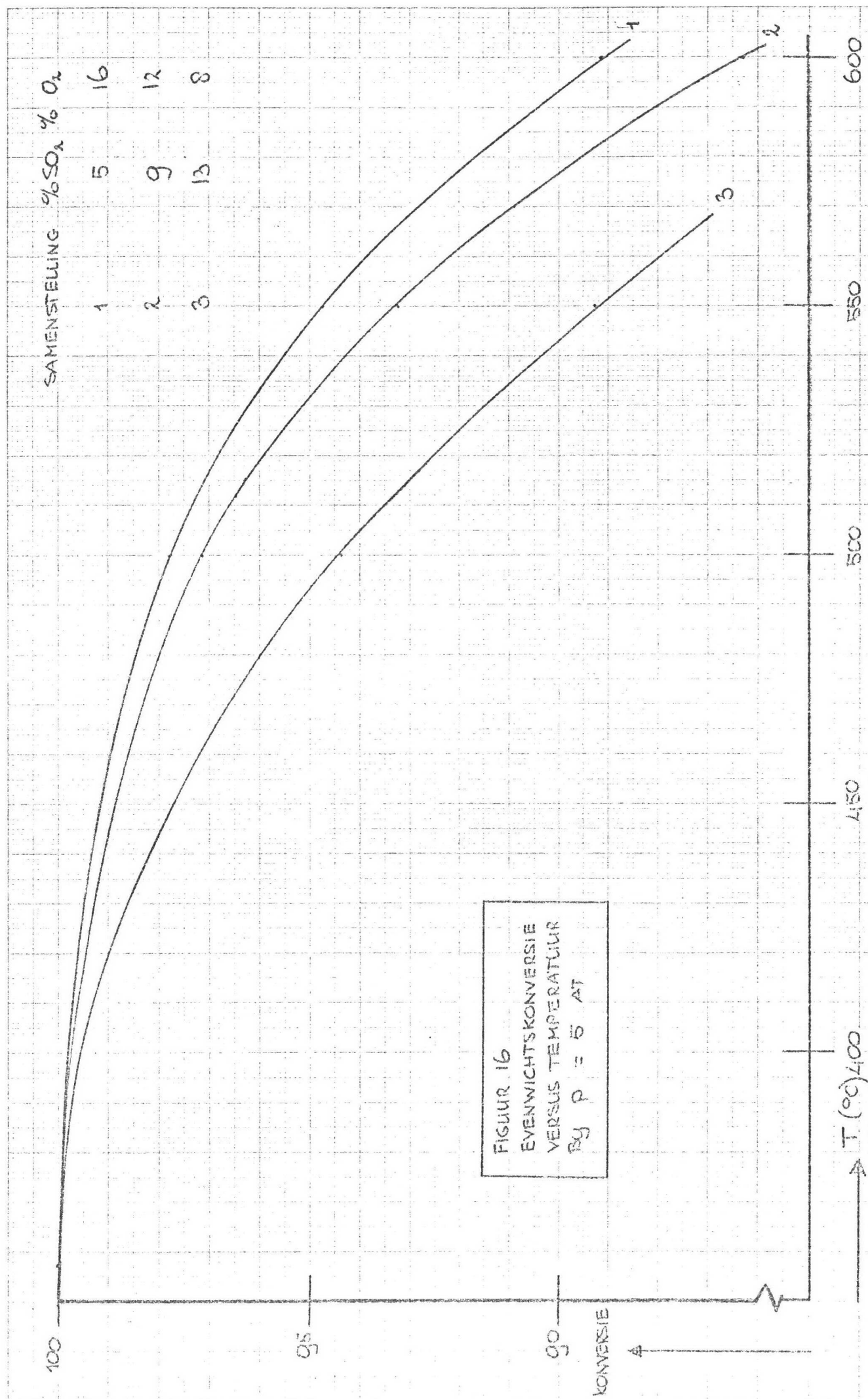
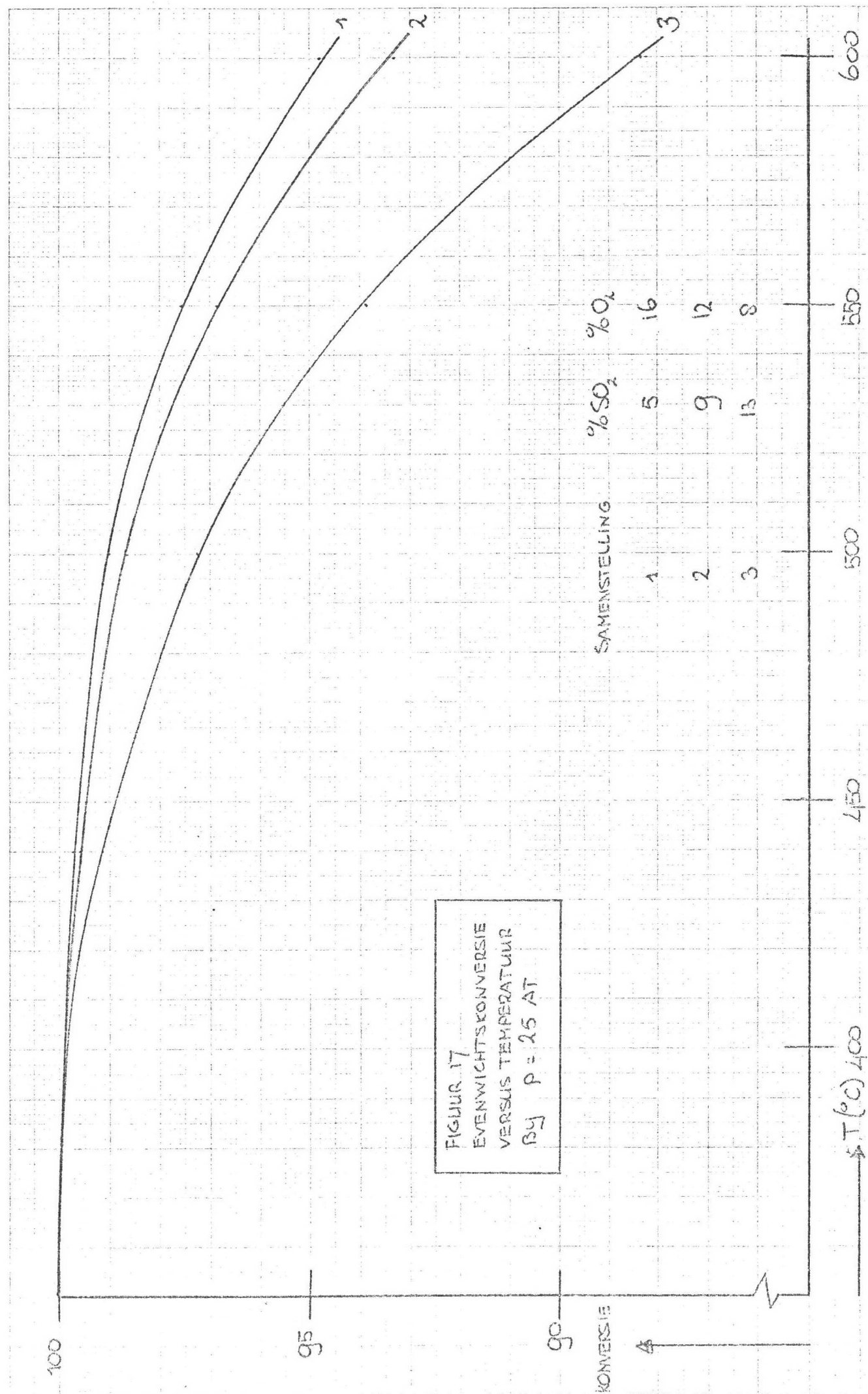


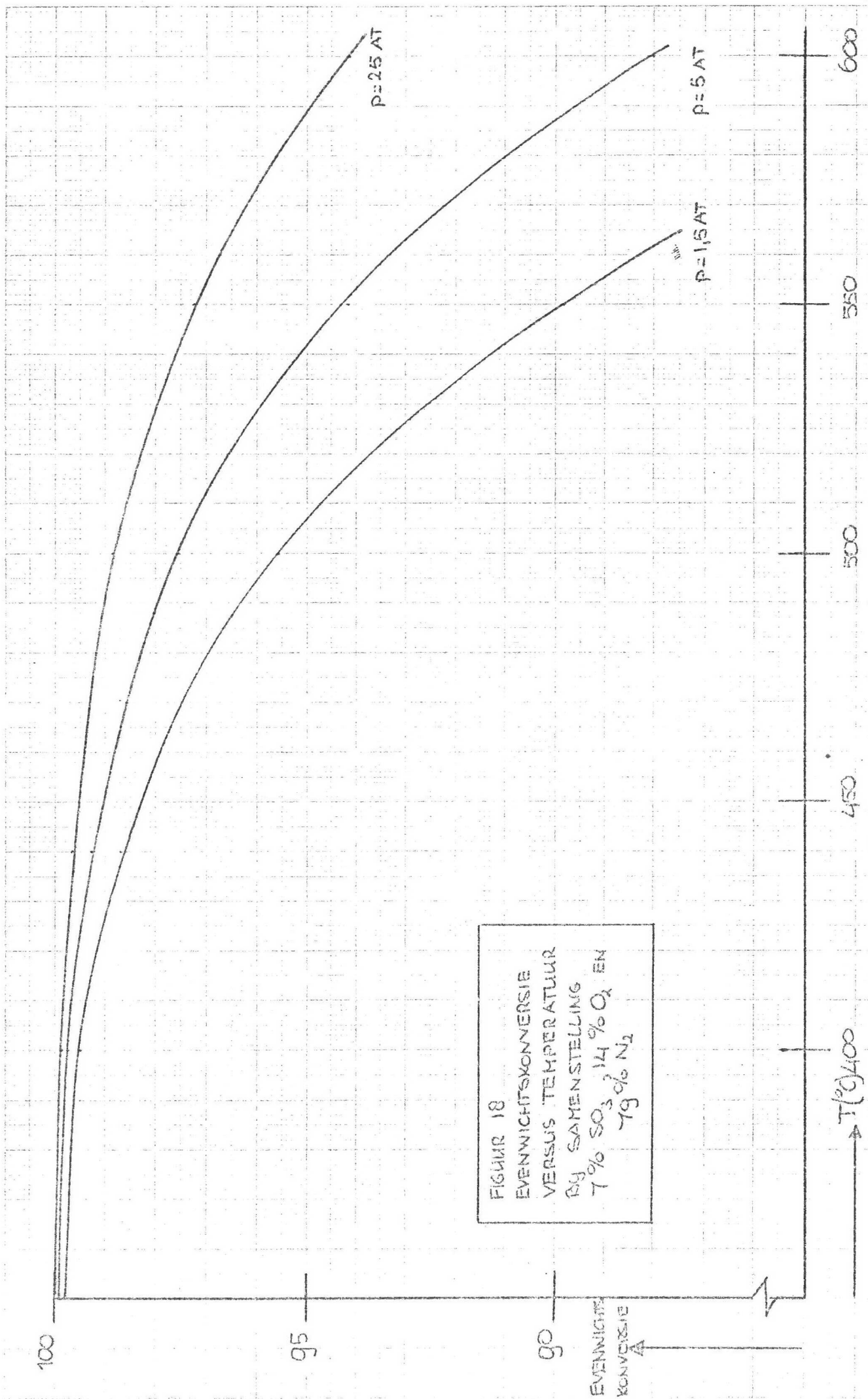
Fig. 1 (See text for explanation)

figuur 14

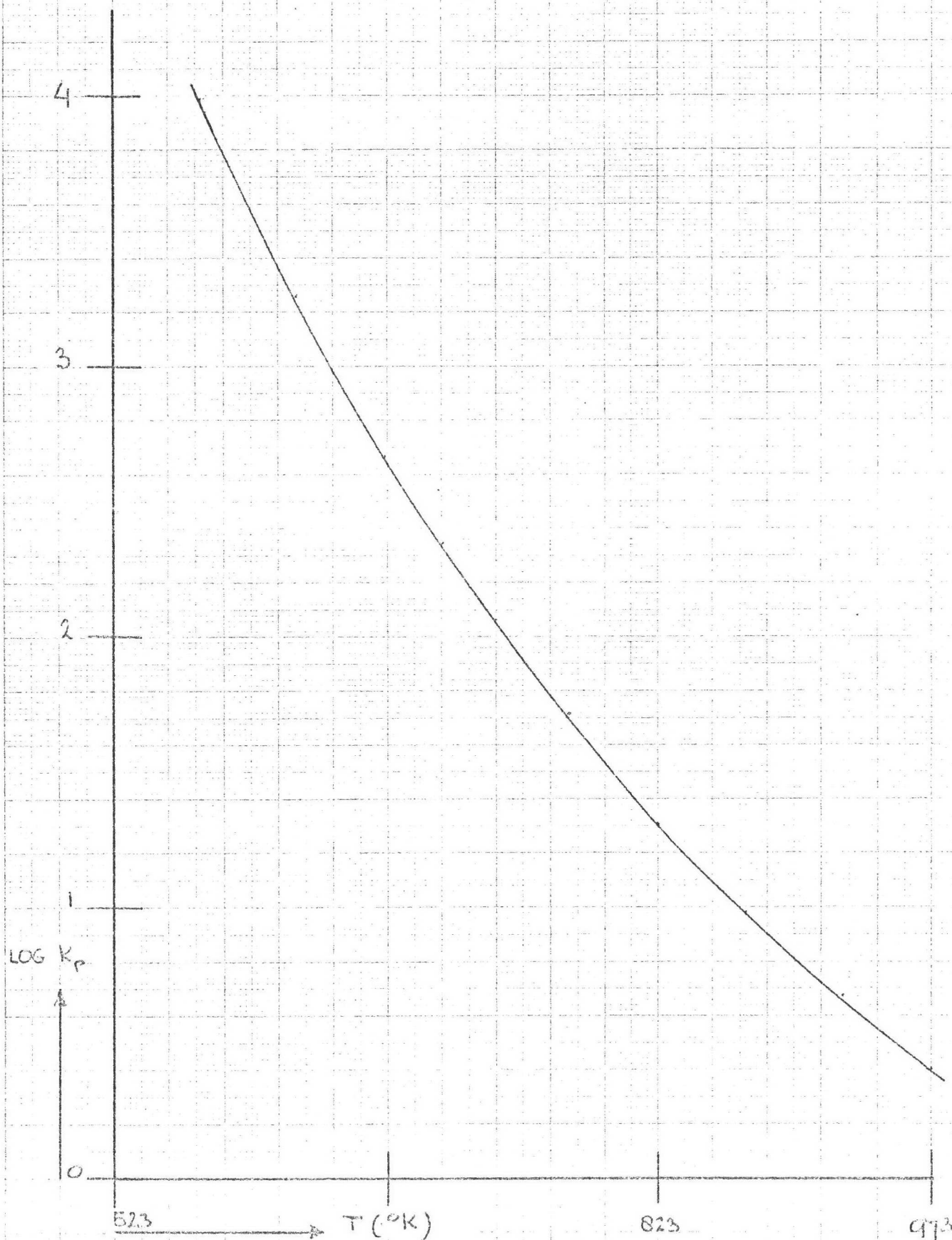




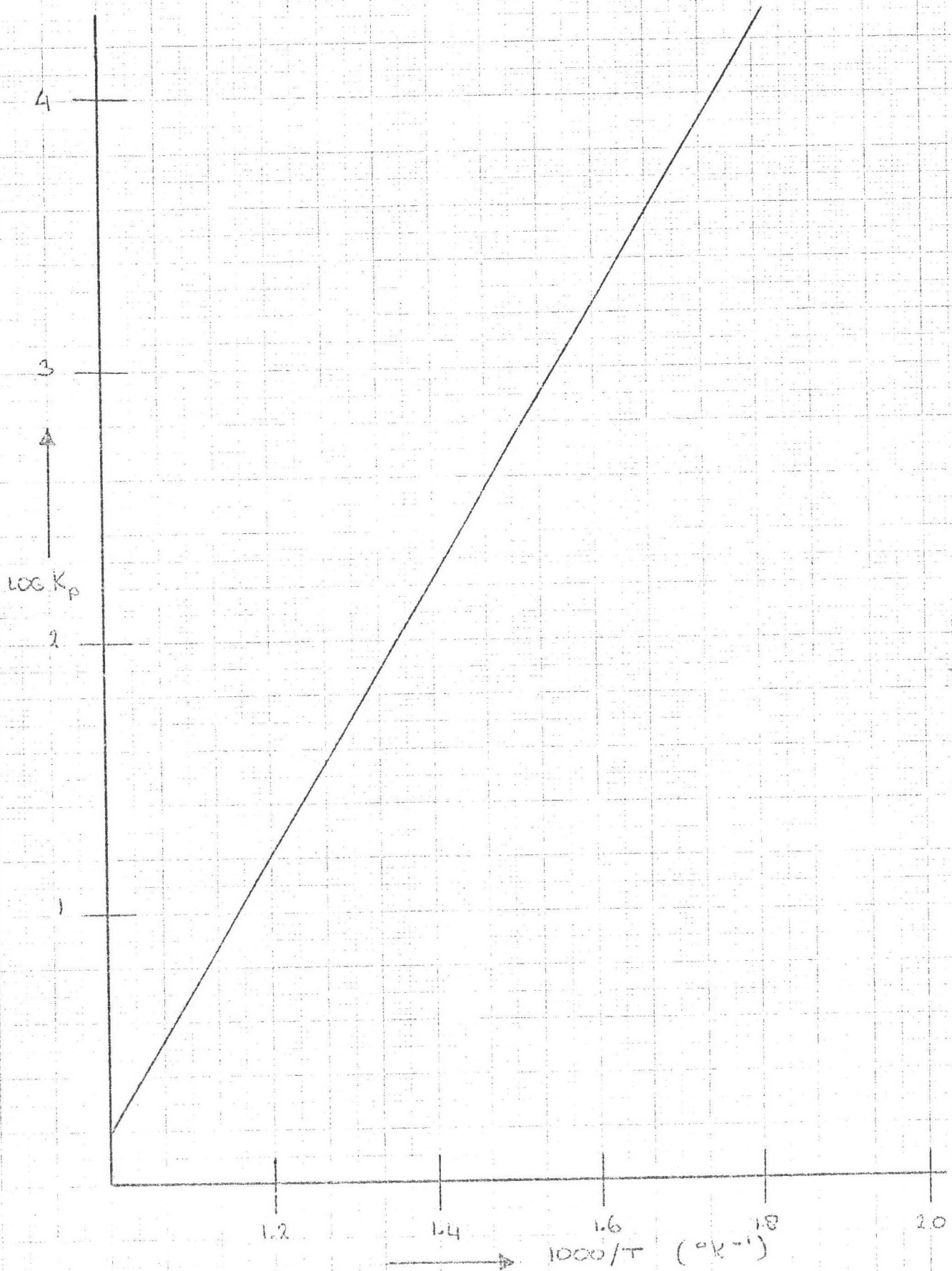


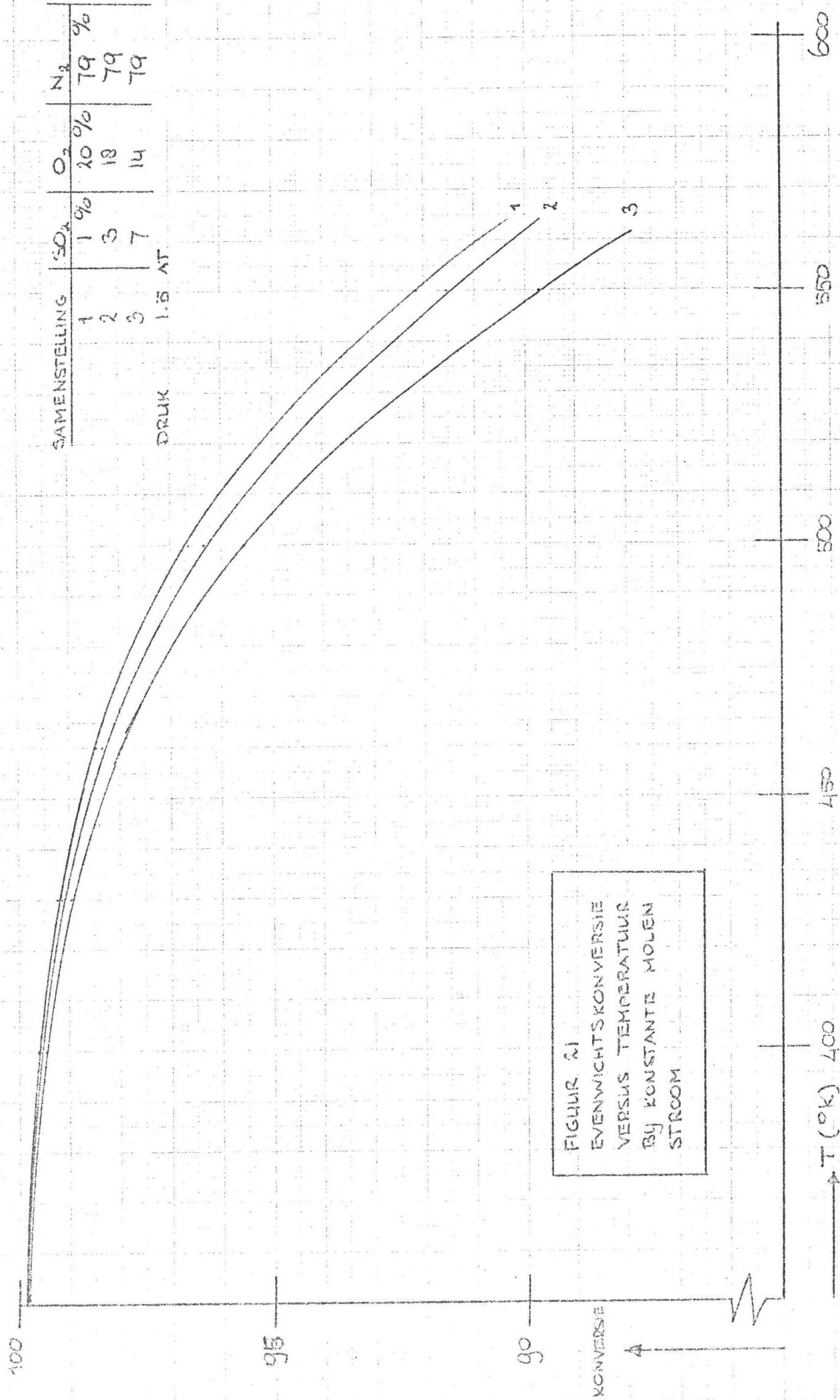


FIGUUR 19

LOG K_p ALS FUNKTIE VAN T VOOR HET EVENWICHT

FIGUUR 20

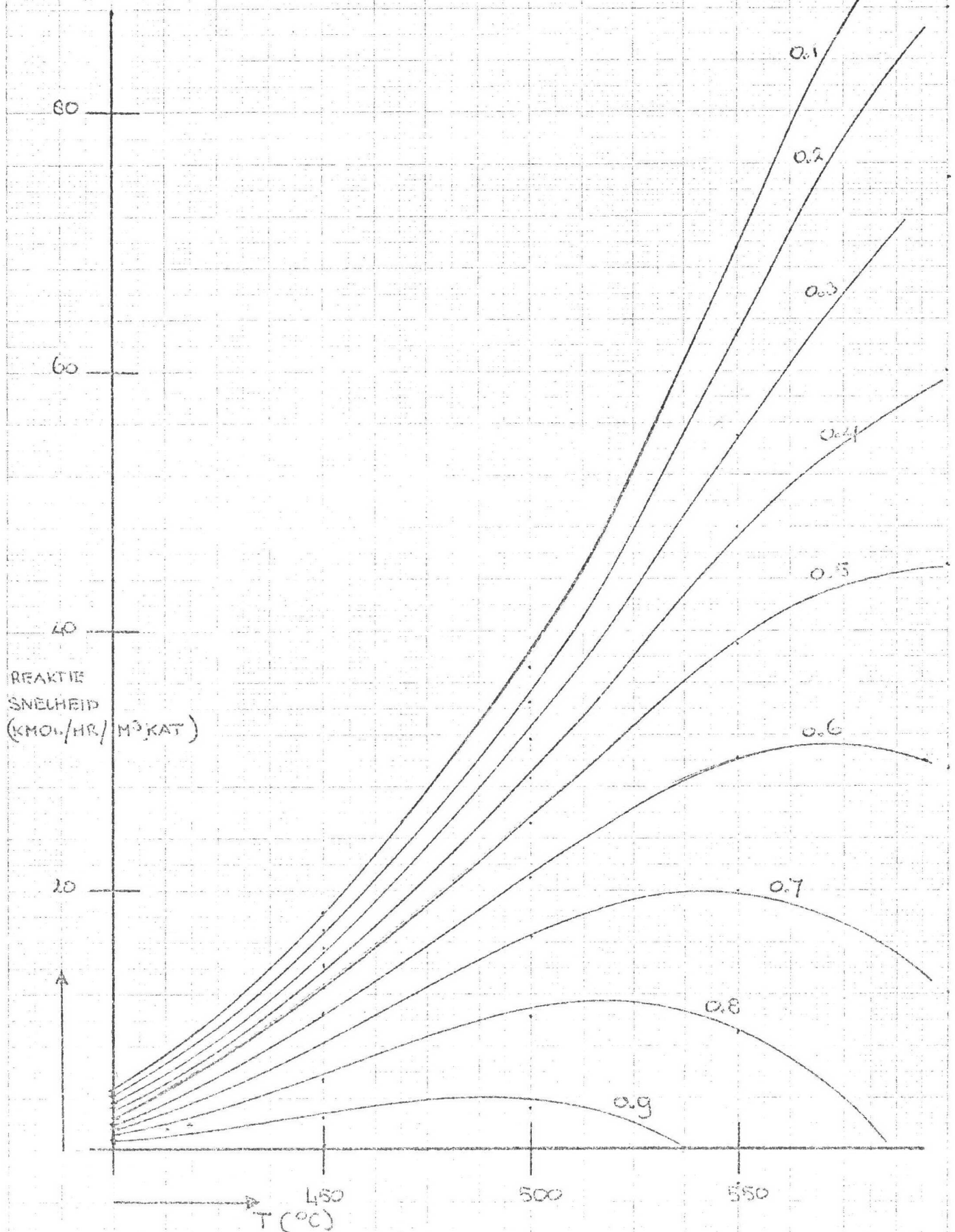
LOG K_p VERSUS $1000/T$ VOOR HET EVENWICHT

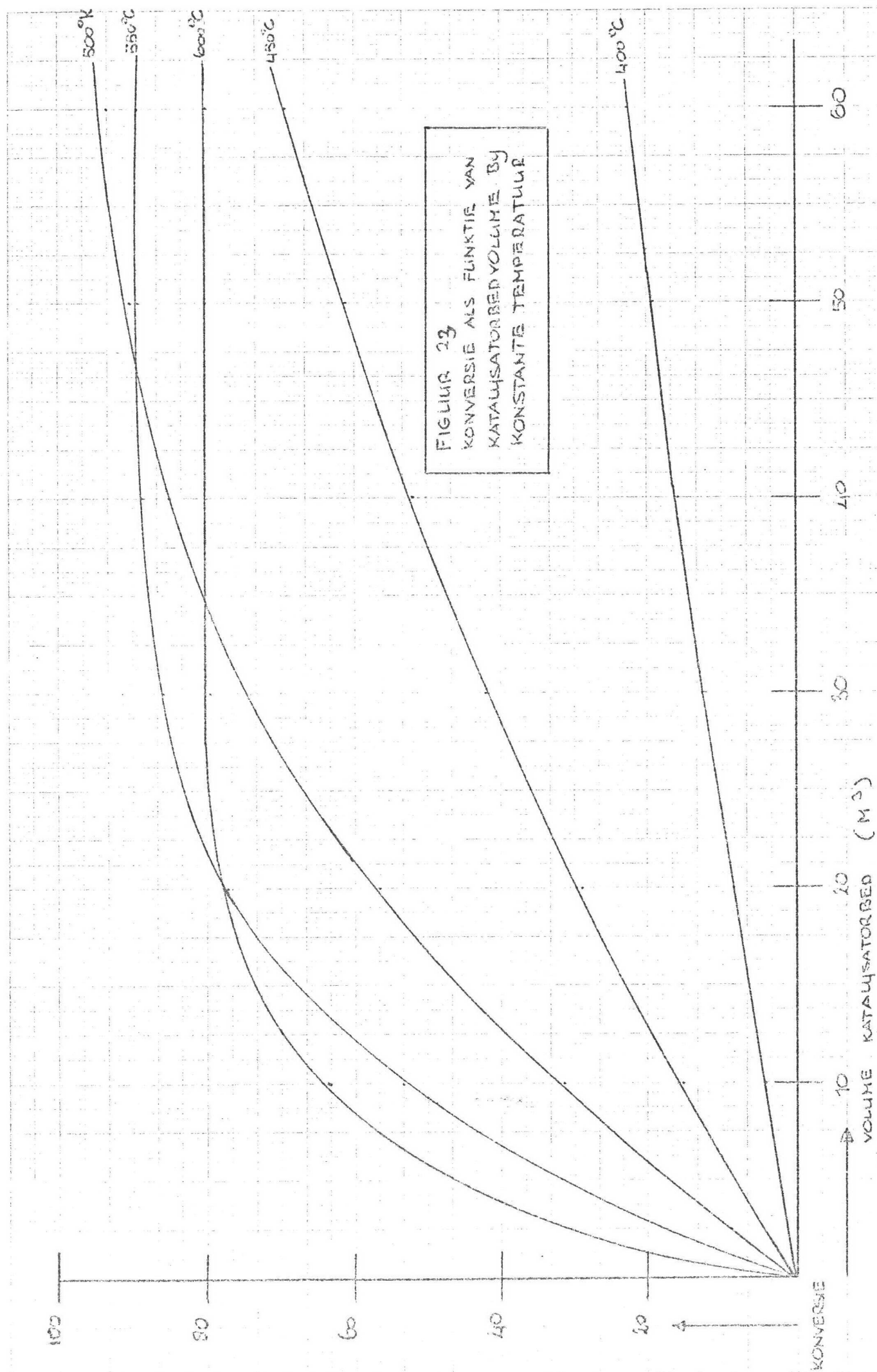


FIGUUR 22

REAKTIESNELHEID ALS FUNKTIE VAN DE TEMPERATUUR

VOOR EEN BEPAALDE KONYERSIE

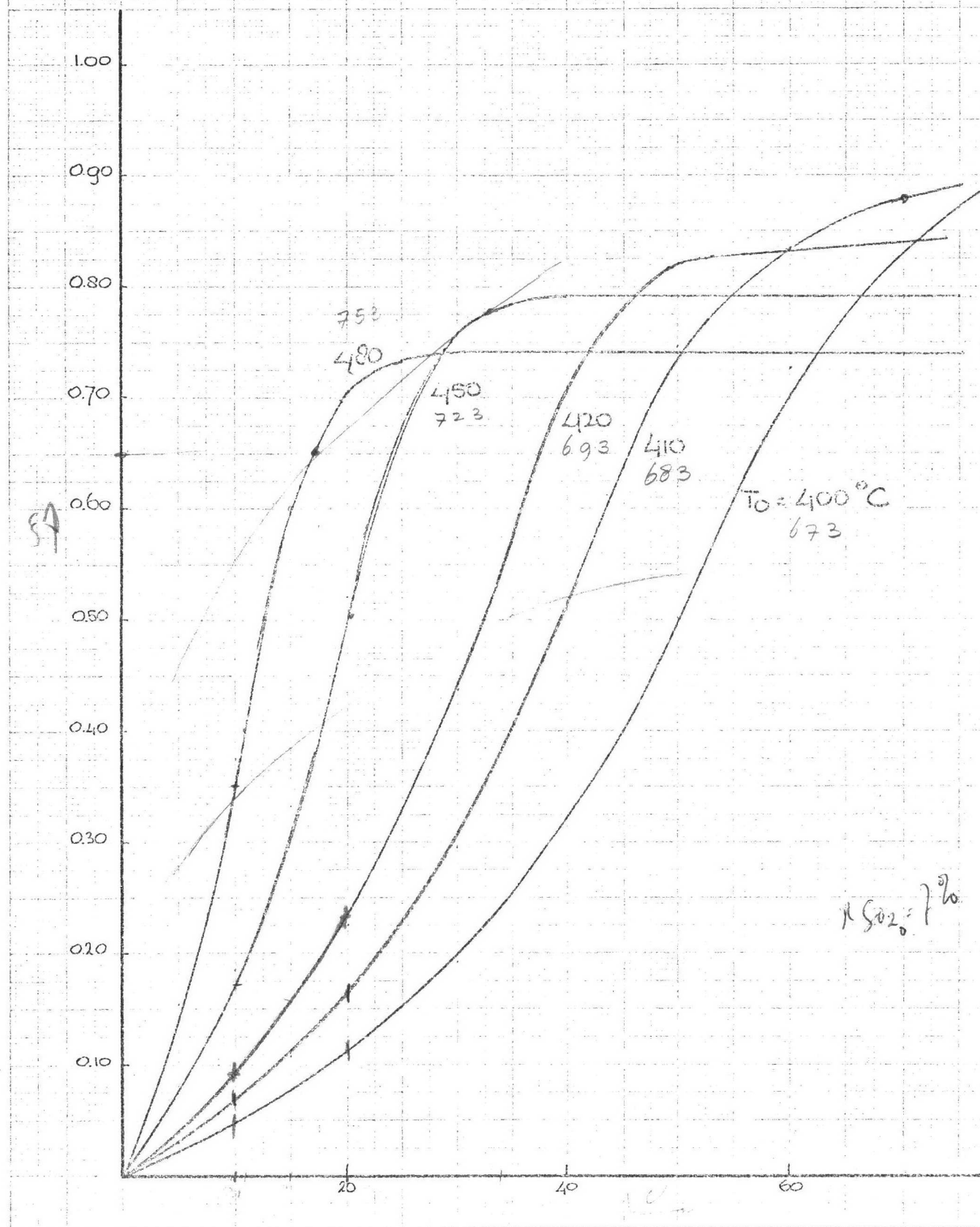




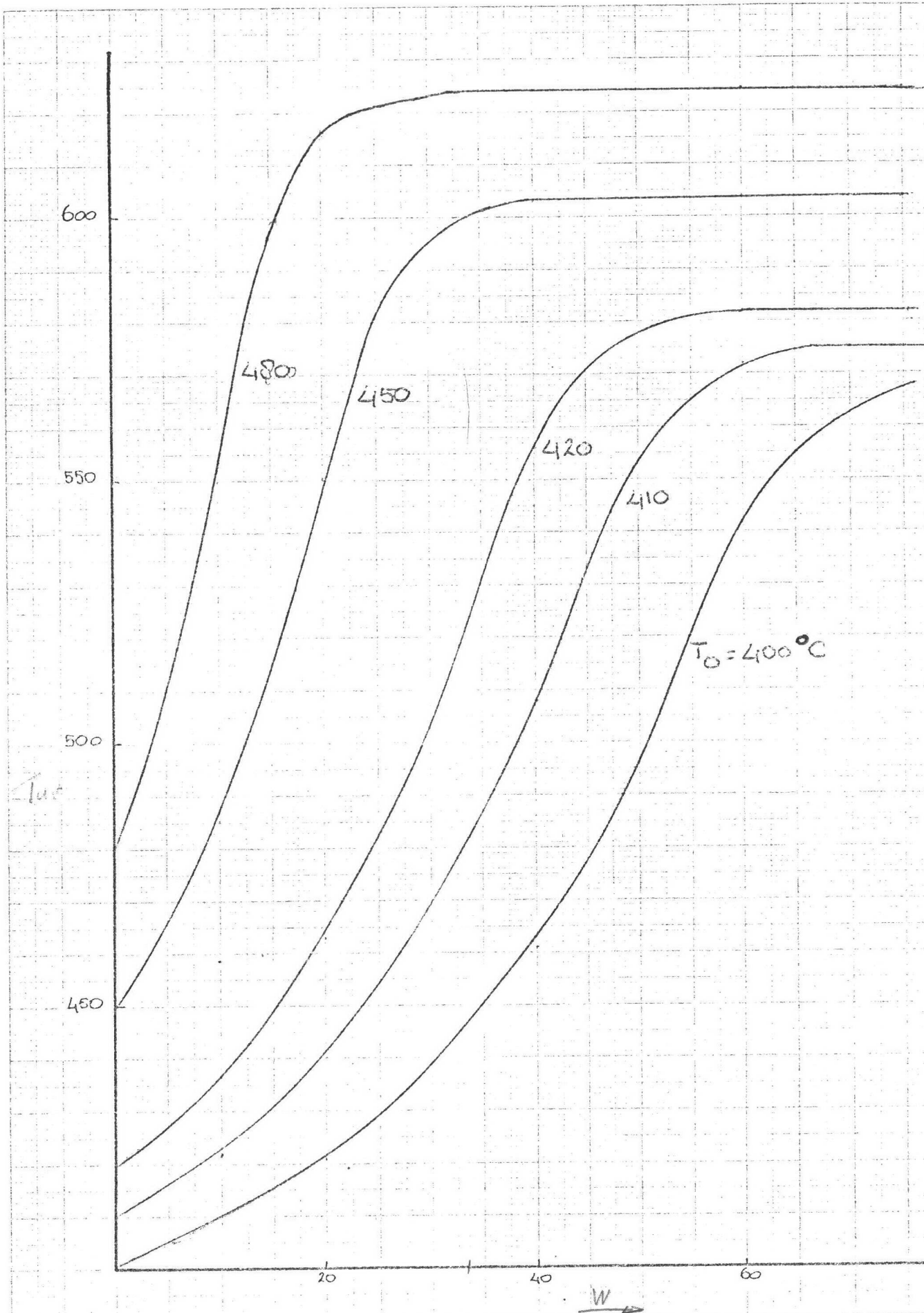
1810

(1810)

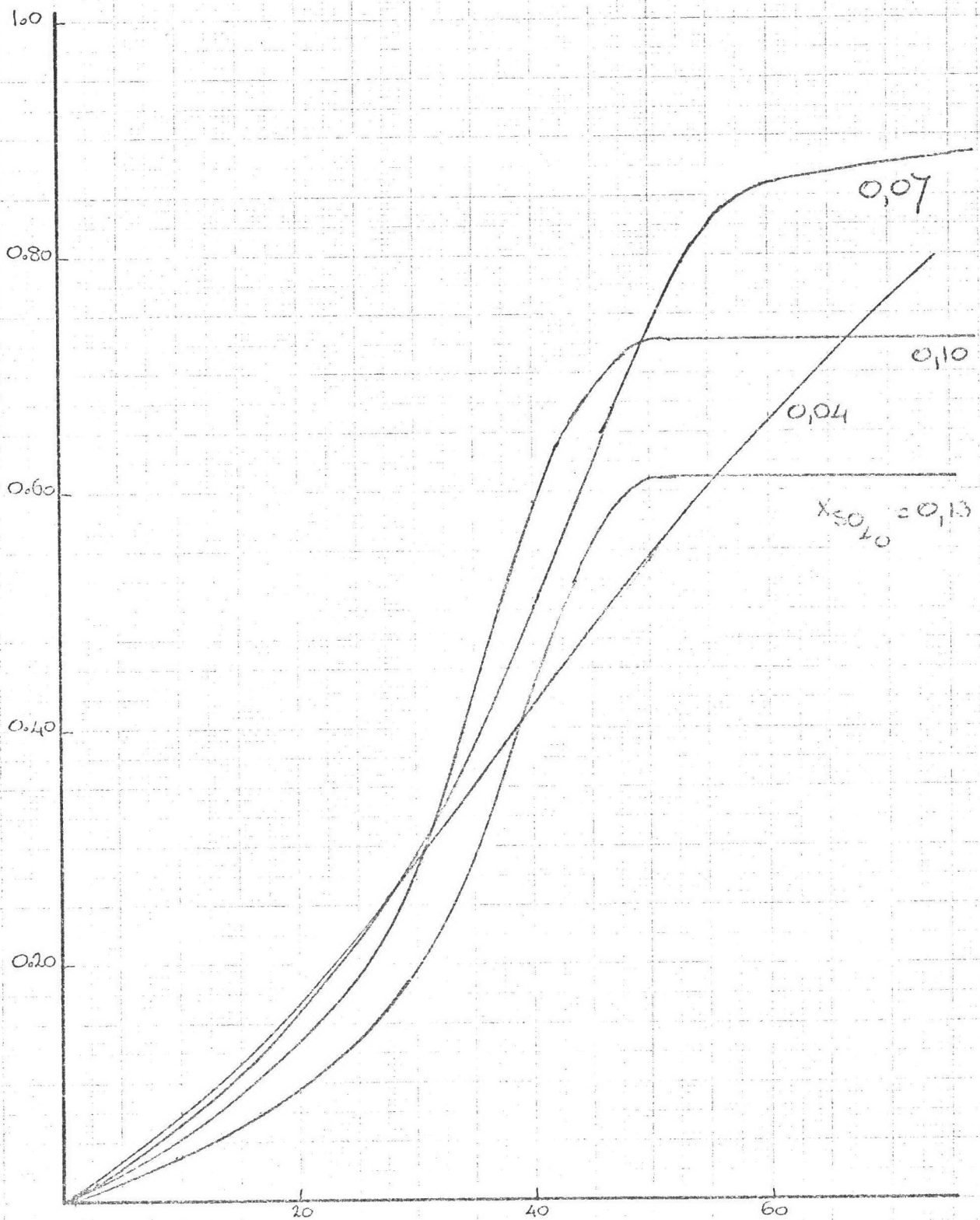




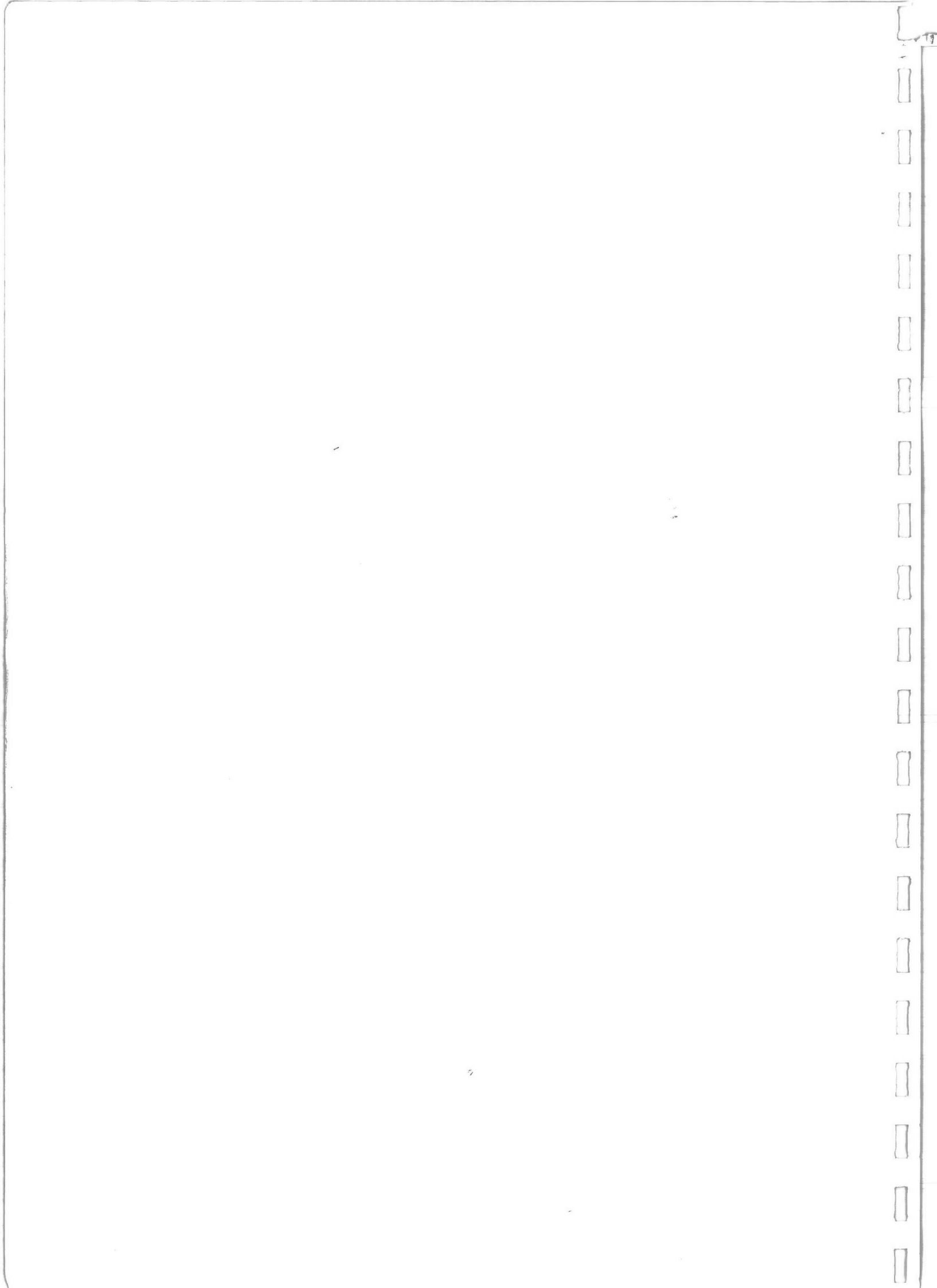
FIGUUR 24 OMZETTINGSGRAAD VERSUS BEDVOLUME BIJ VERSCHILLENDE BEGINTEMPERATUREN (DRUK 1,5 AT)

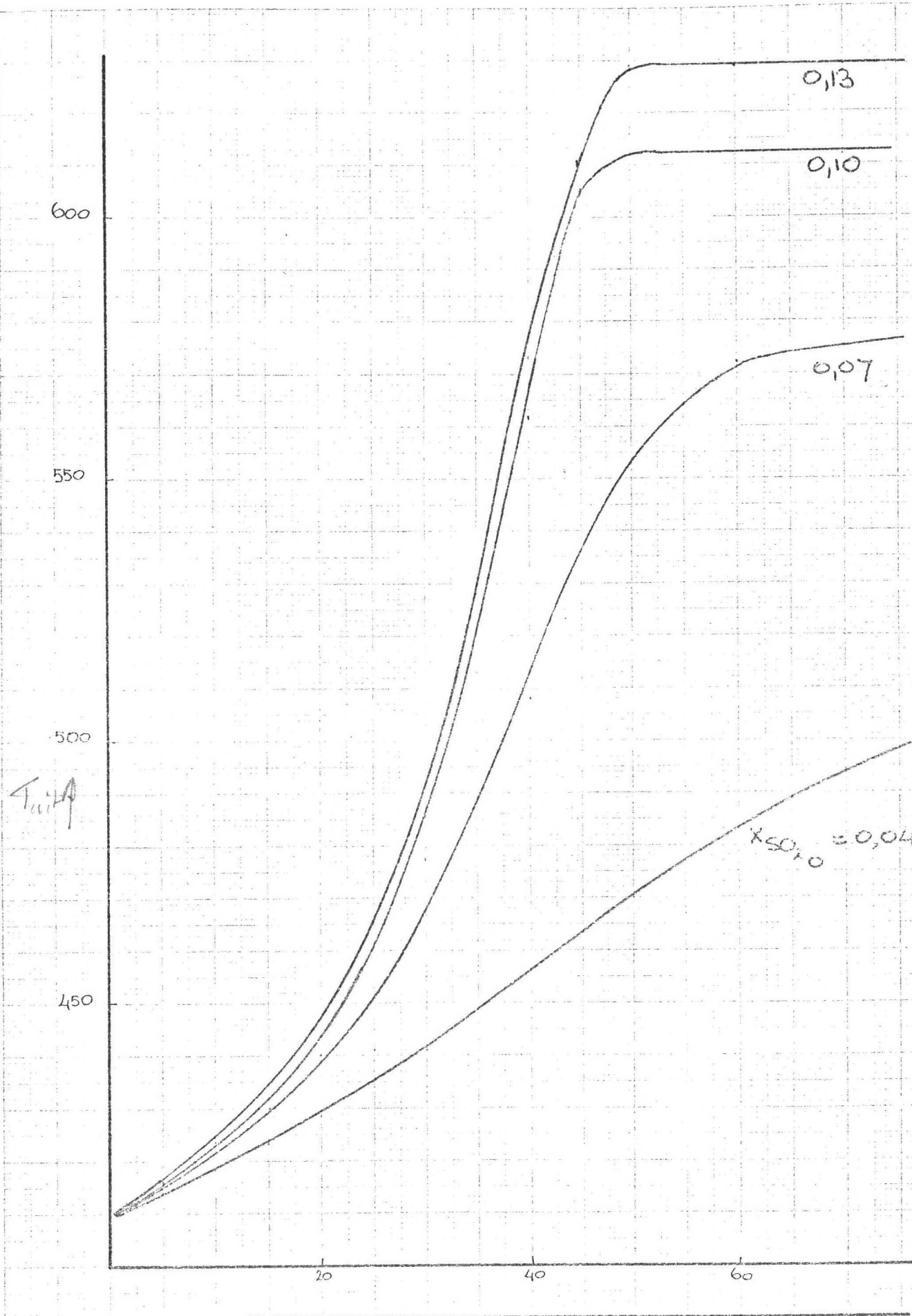


FIGUUR 25 BEDTEMPERATUUR VERSUS BEDVOLUME Bij VER-
SCHILLENDE BEGINTEMPORATUREN (DRUK 1,5 AT)

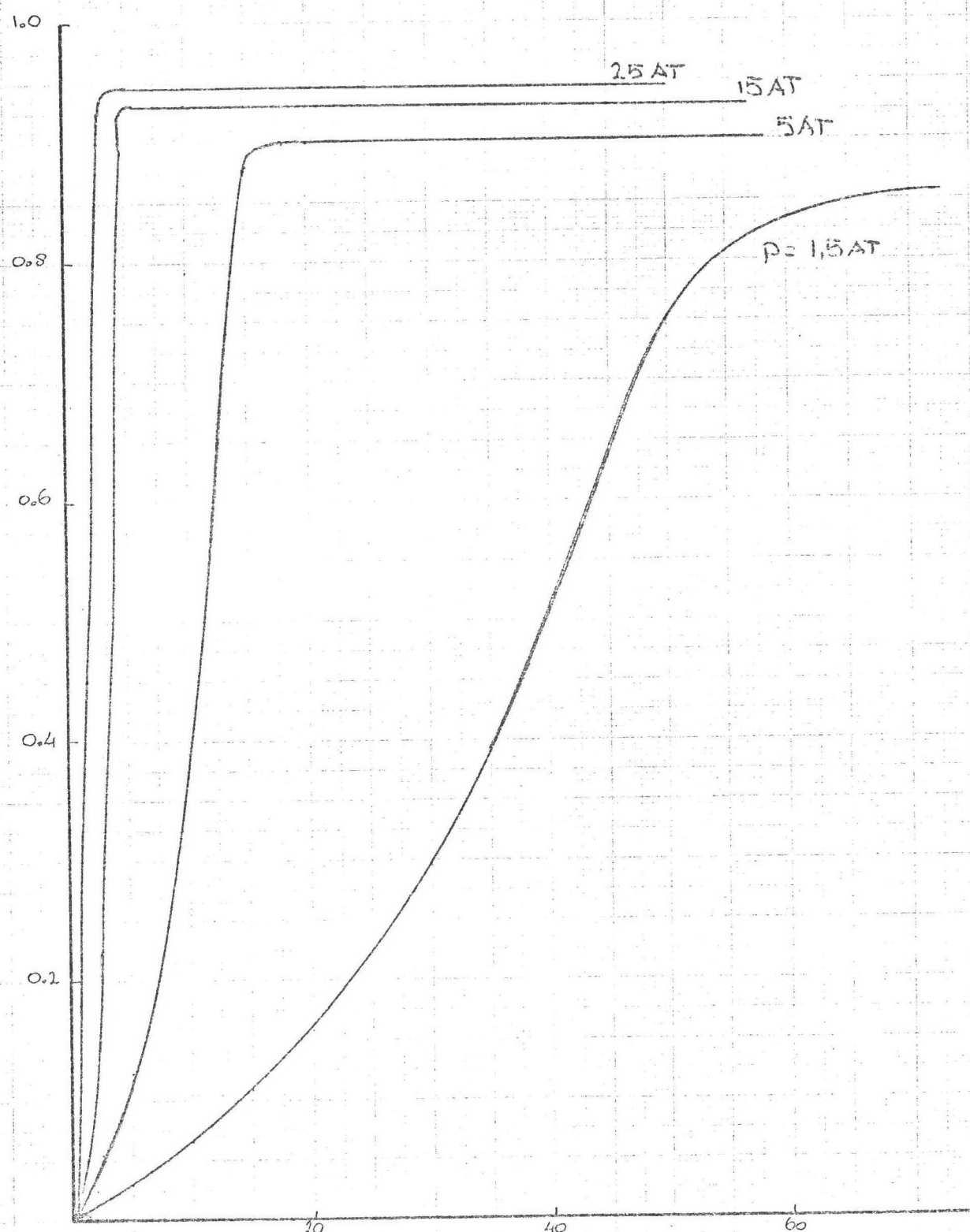


FIGUUR 26 OMZETTINGSGRAAD VERSUS BEDVOLUME BIJ VER-
SCHILLENDE SAMENSTELLINGEN ($T_0 = 410^\circ C$)

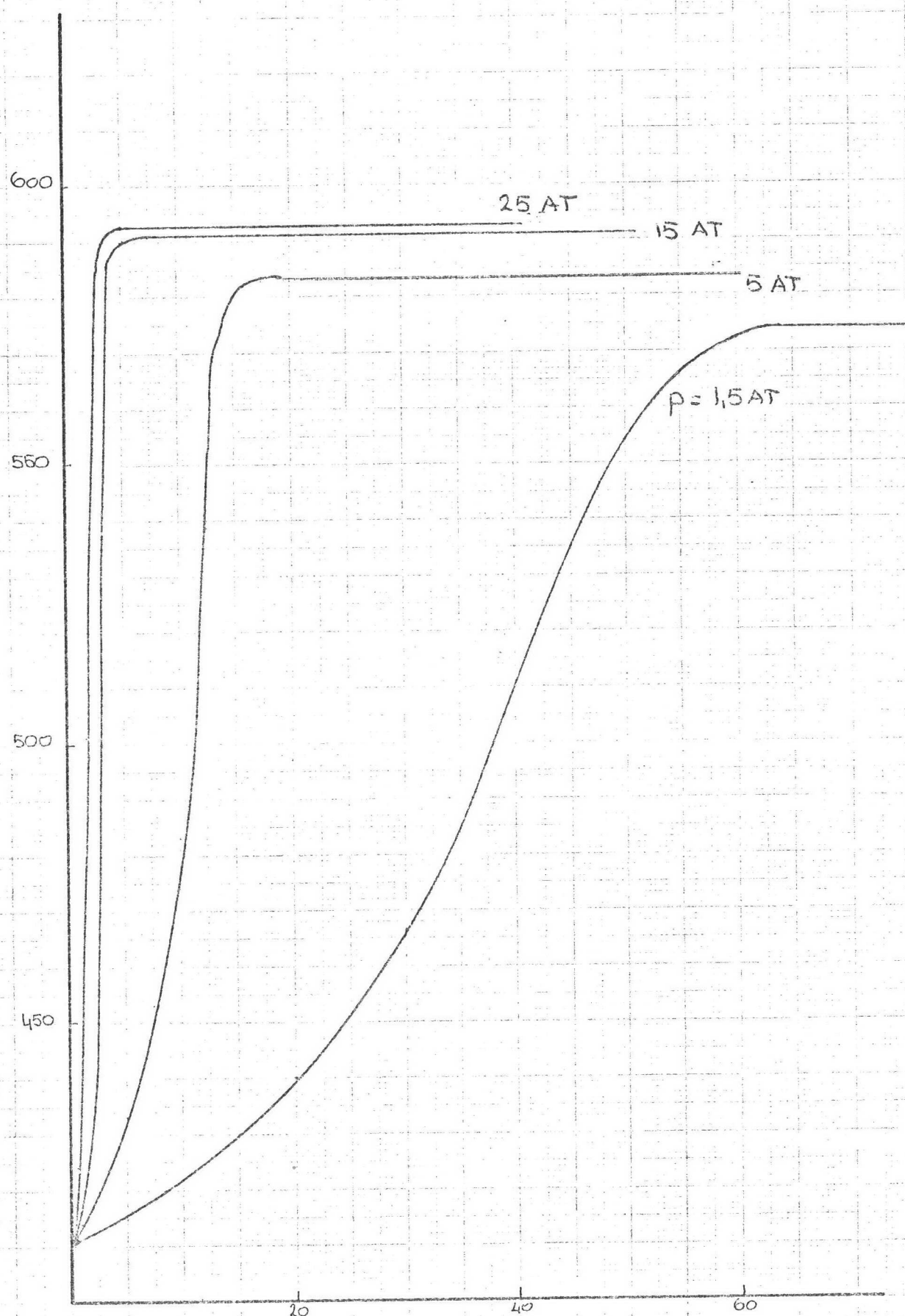




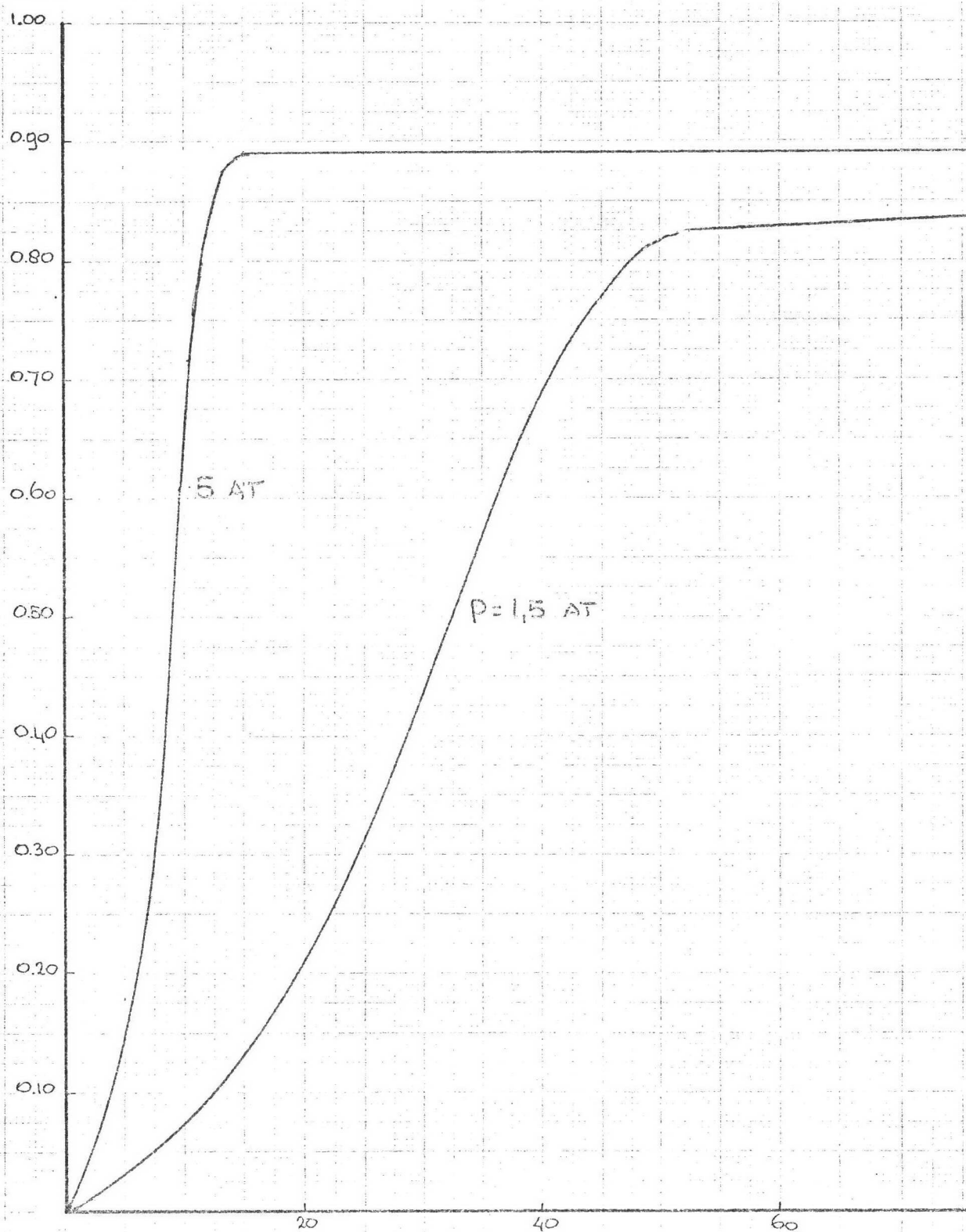
FIGUUR 27 ^{uitgang} BEDTEMPERATUUR VERSUS BEDVOLUME BY
VERSCHILLENDE SAHENSTELLINGEN ($T_0 = 410^{\circ}\text{C}$)



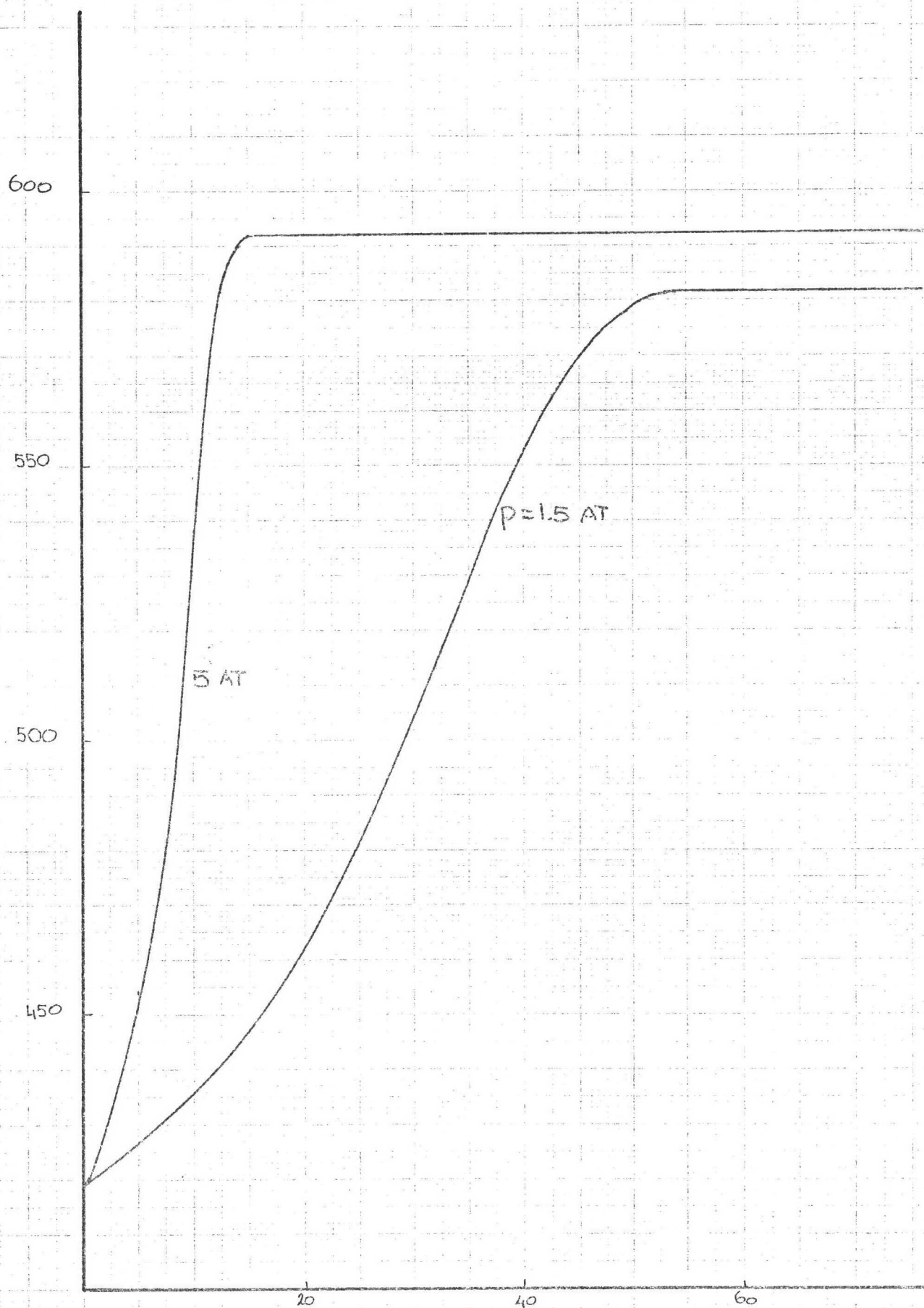
FIGUUR 28 OMZETTINGSGRAAD VERSUS BEDVOLUME BIJ
VERSCHILLENDE DRUKKEN ($T_0 = 40^\circ\text{C}$)



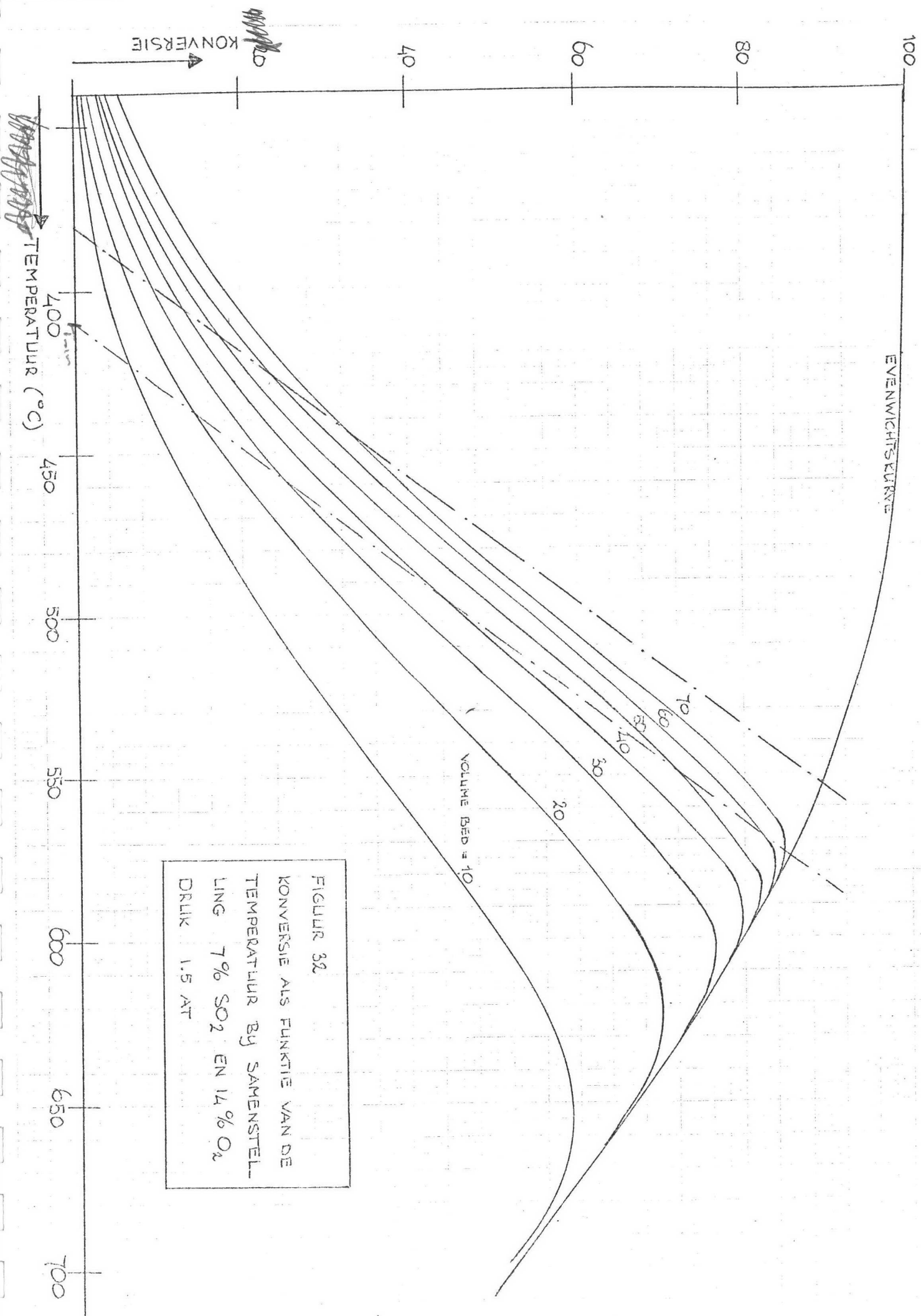
FIGUUR 29 BEDTEMPERATUUR VERSUS BEDVOLUME
BY VERSCHILLENDE DRUKKEN ($T_0 = 410^\circ\text{C}$)



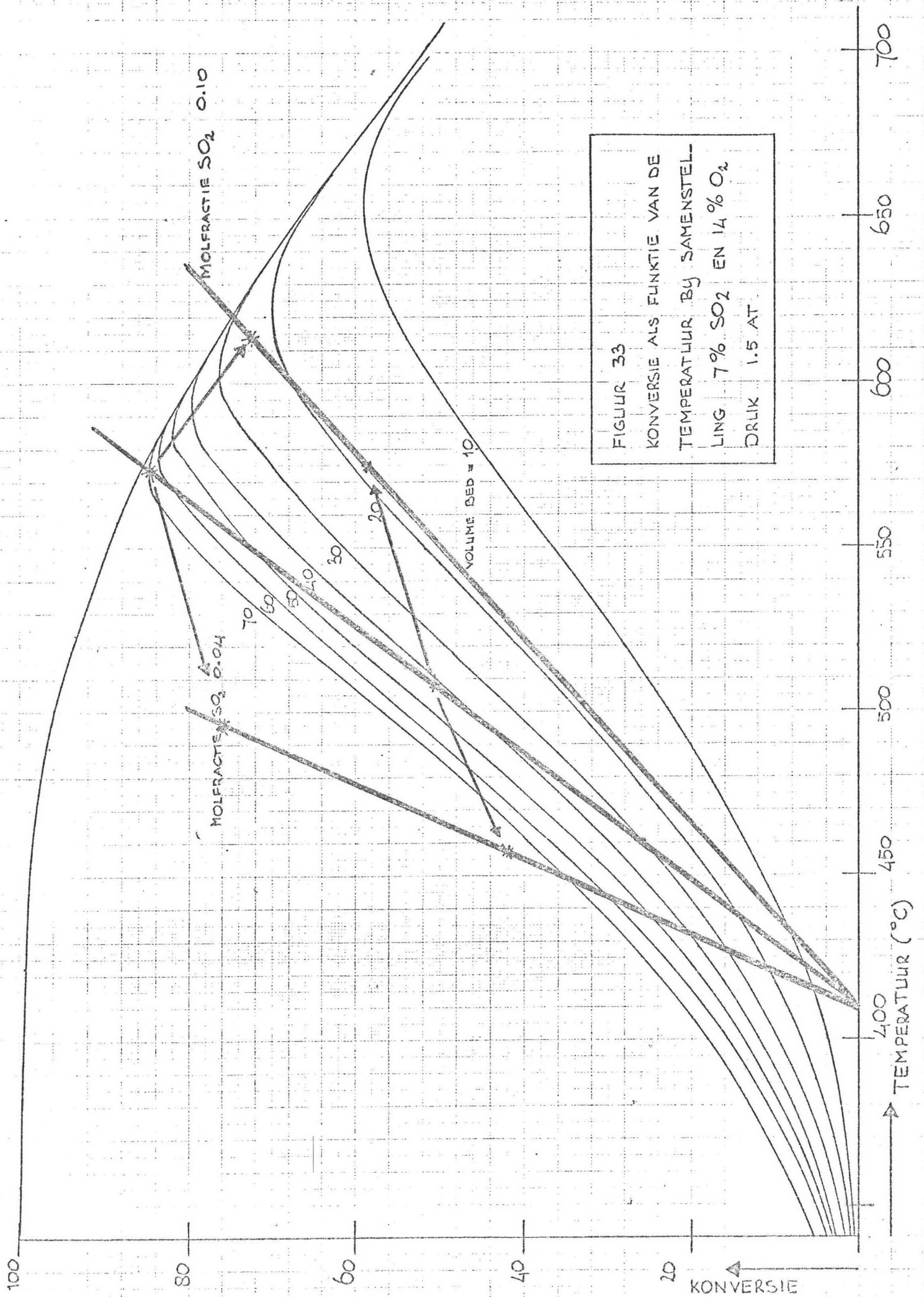
FIGUUR 30 OMZETTINGSGRAAD VERSUS BEDVOLUME BY
VERSCHILLENDE DRUKKEN ($T_0 = 420^\circ\text{C}$)



FIGUUR 31 BEDTEMPERATUUR VERSUS BEDVOLUME BIJ
VERSCHILLENDE DRUKKEN ($T_0 = 420^{\circ}\text{C}$)

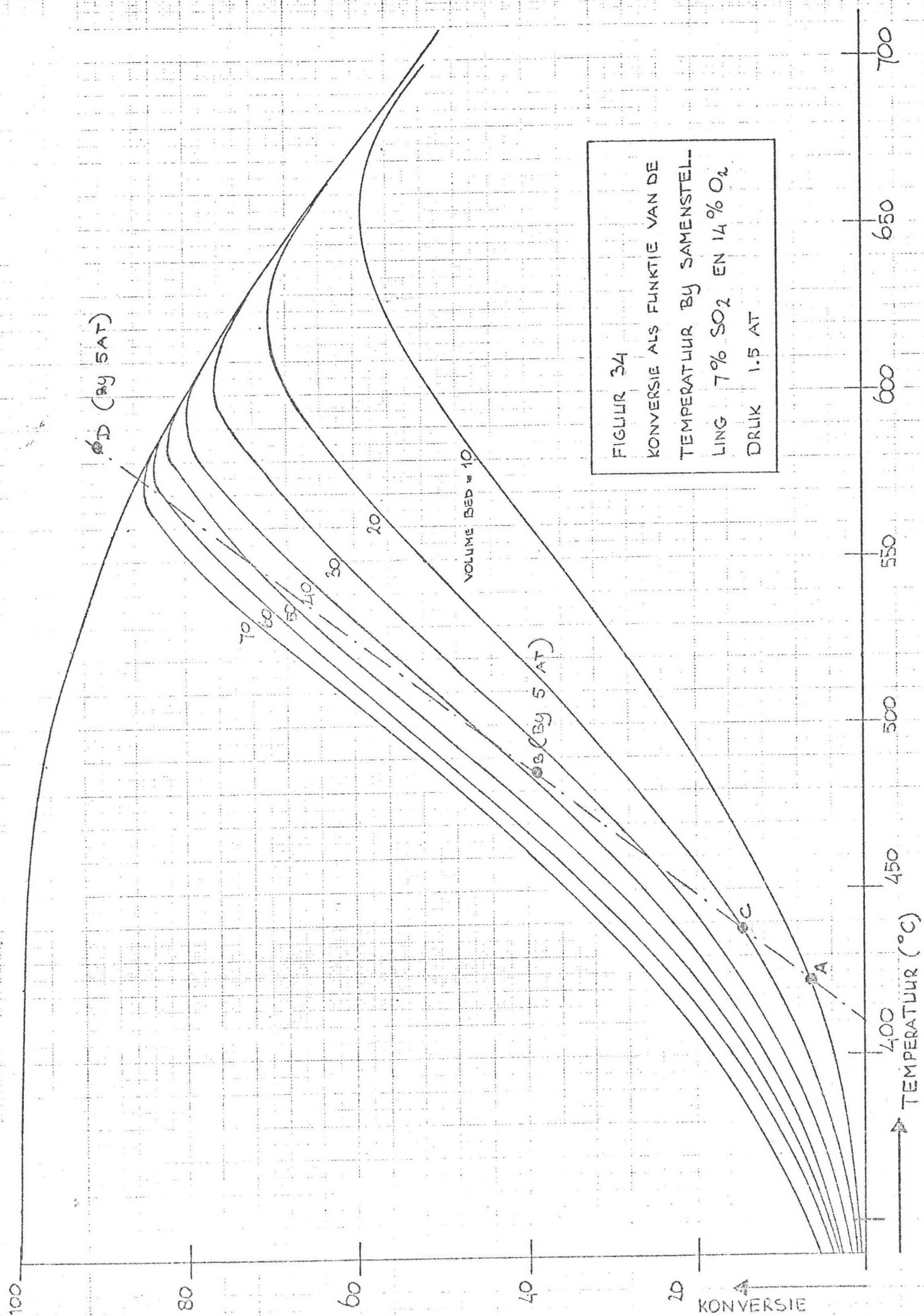


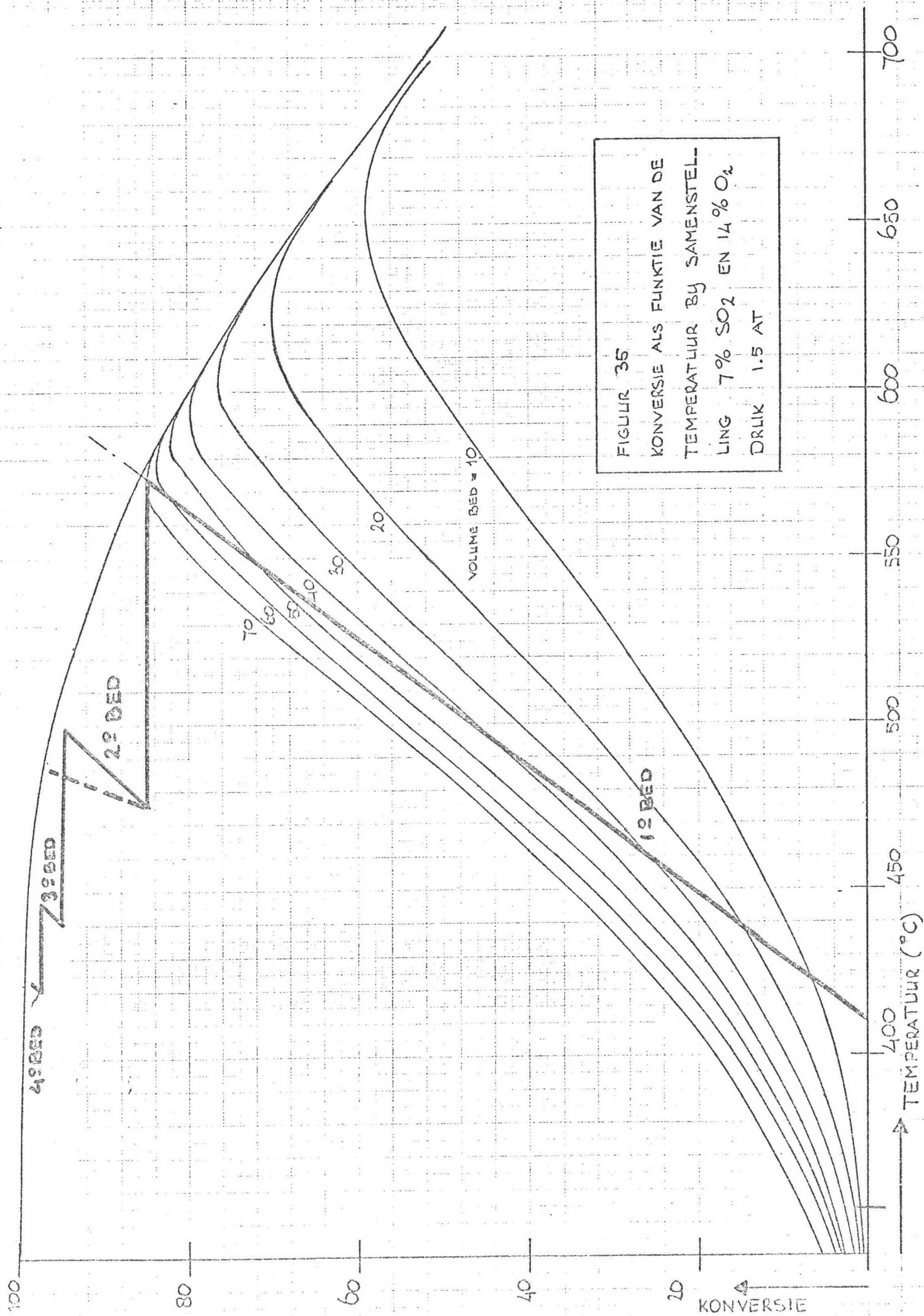
FIGUUR 32
KONVERSIË ALS FUNKTIE VAN DE
TEMPERATUUR BIJ SAMENSTEL-
LING 7% SO₂ EN 14% O₂
DRUK 1.5 AT



FIGUUR 33

KONVERSIE ALS FUNKTIE VAN DE
TEMPERATUUR BY SAMENSTEL-
LING 7% SO₂ EN 14% O₂
DRUK 1.5 AT



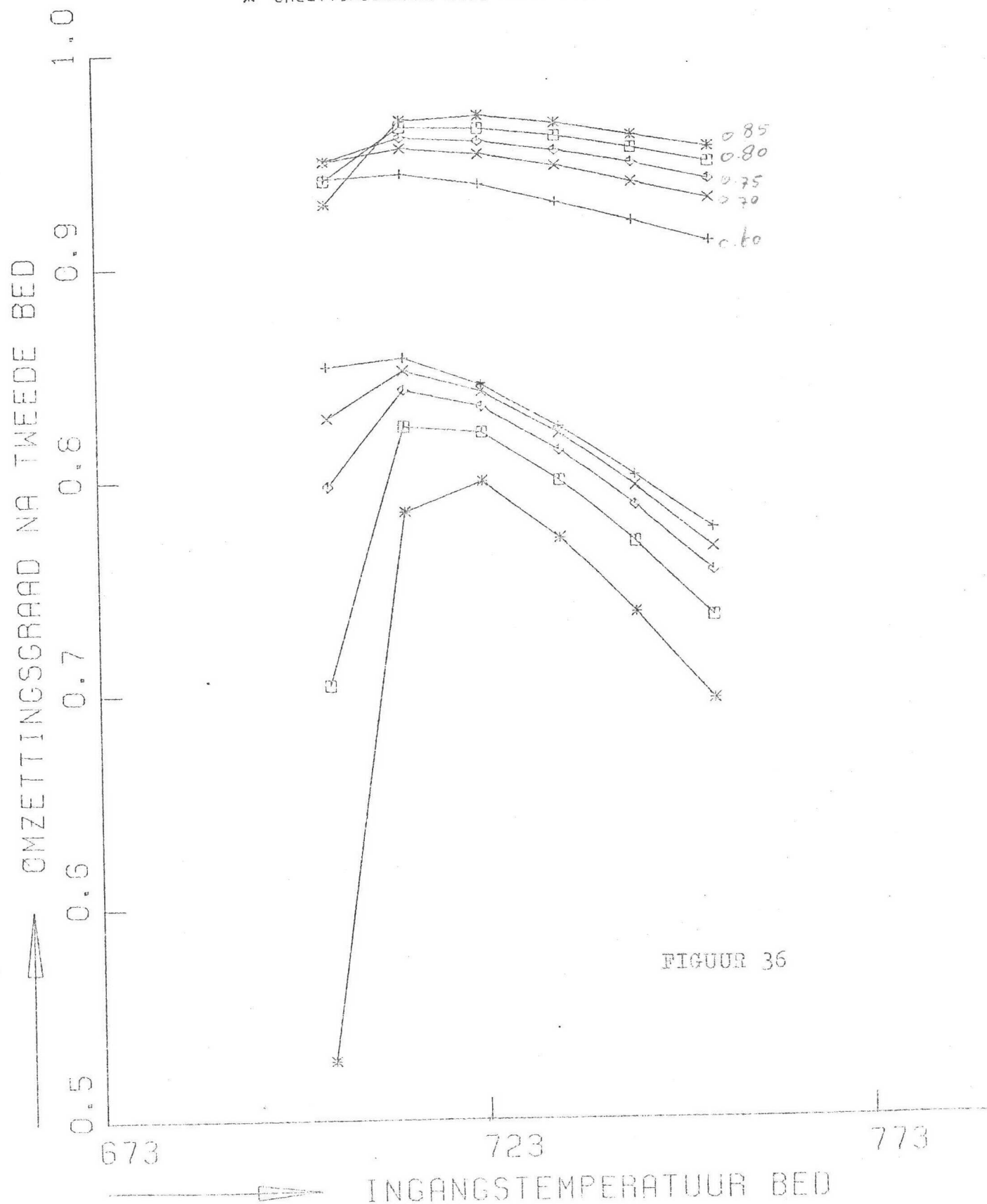


OPTIMALISATIE TWEEDE BED

DRUK 1.5 AT
 SAMENSTELLING VOEDING 0.07 SO₂
 0.14 O₂
 0.79 N₂

VOLUME BED IS 60 M³

+ OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.60
 × OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.70
 ◇ OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.75
 □ OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.80
 * OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.85



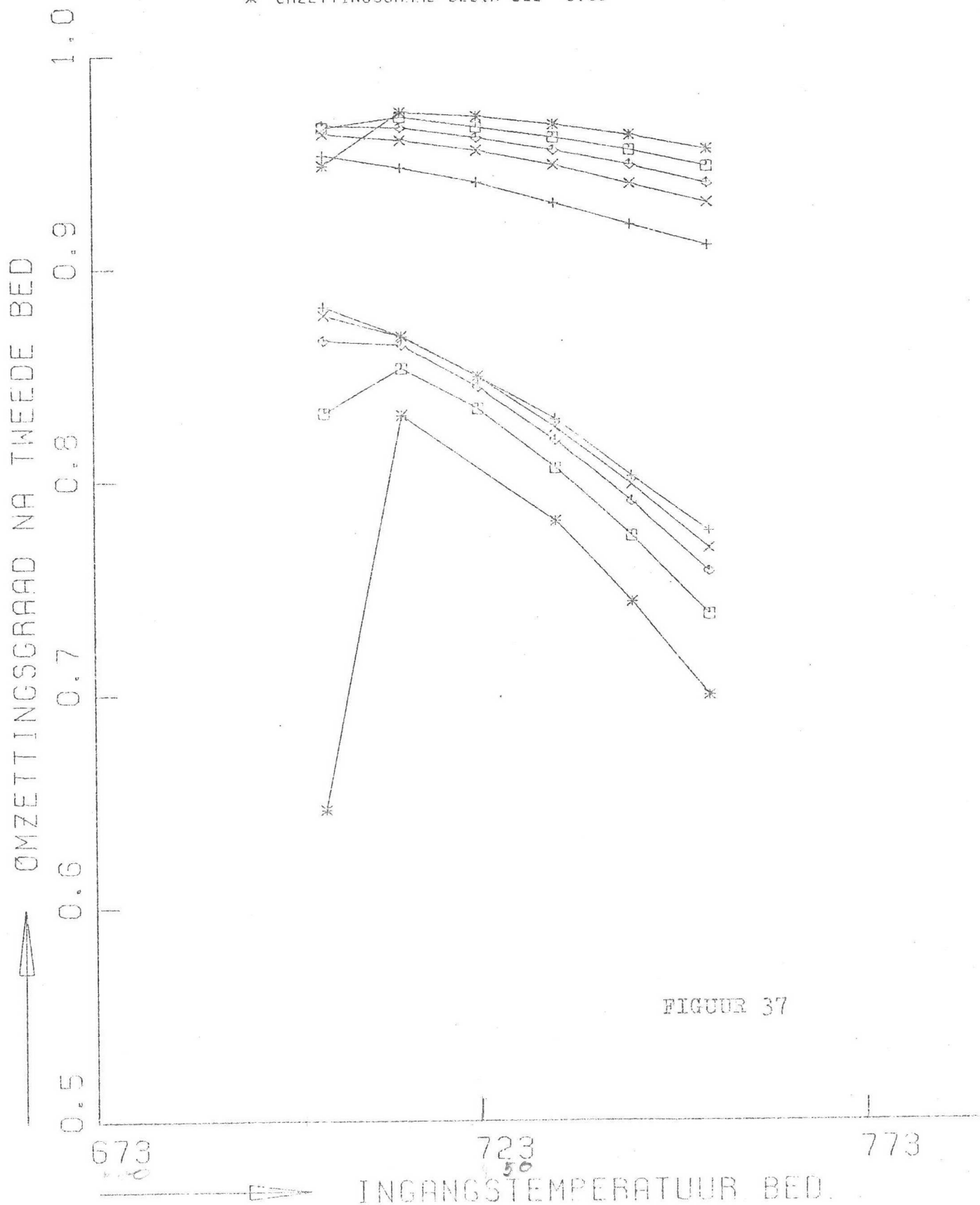
OPTIMALISATIE TWEEDE BED

A-30

DRUK 1.5 AT
SAMENSTELLING VOEDING 0.07 SO₂
0.14 O₂
0.79 N₂

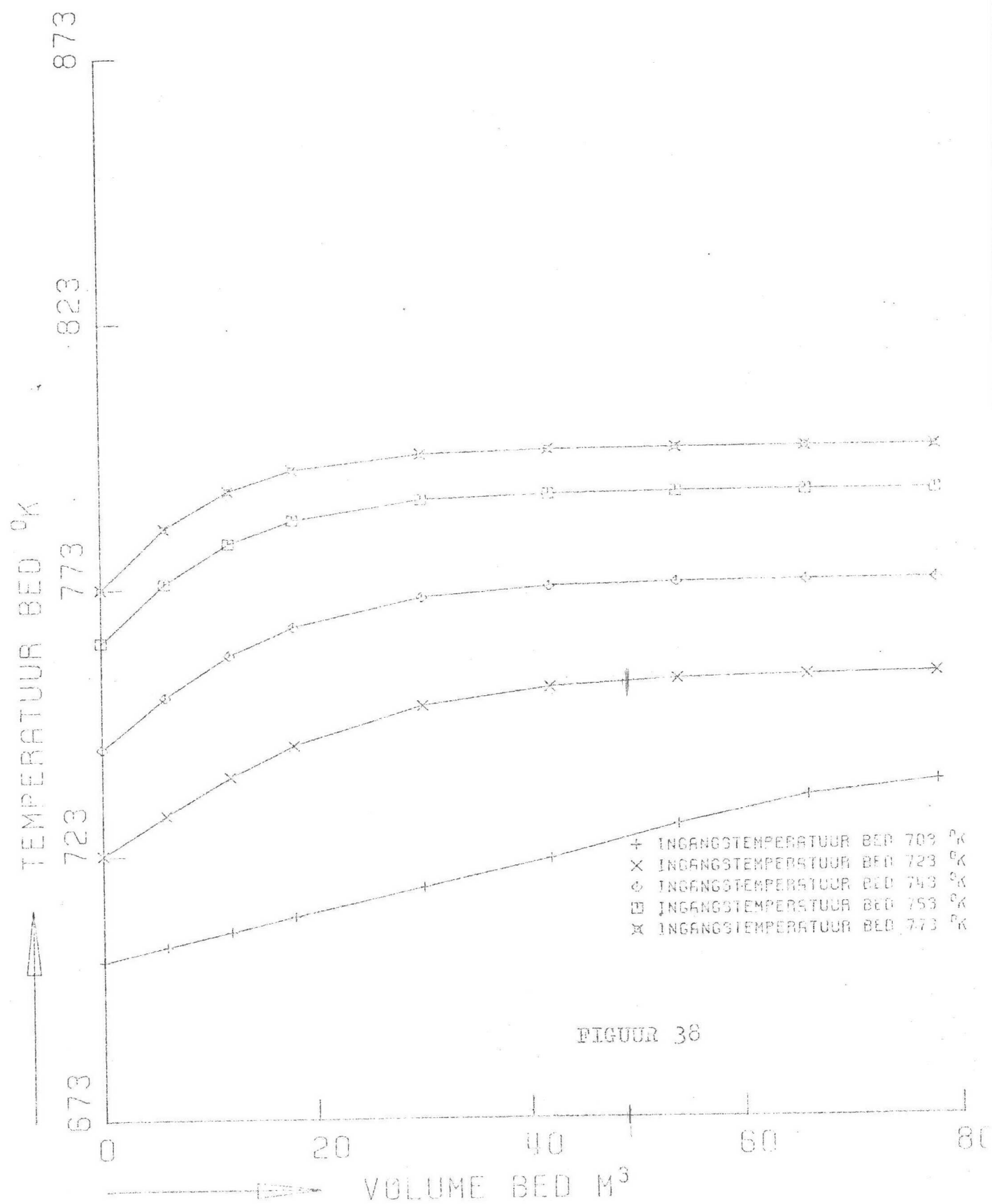
VOLUME BED IS 80 M³

+ OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.60
x OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.70
◊ OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.75
◻ OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.80
* OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.85



TEMPERATUURPROFIEL

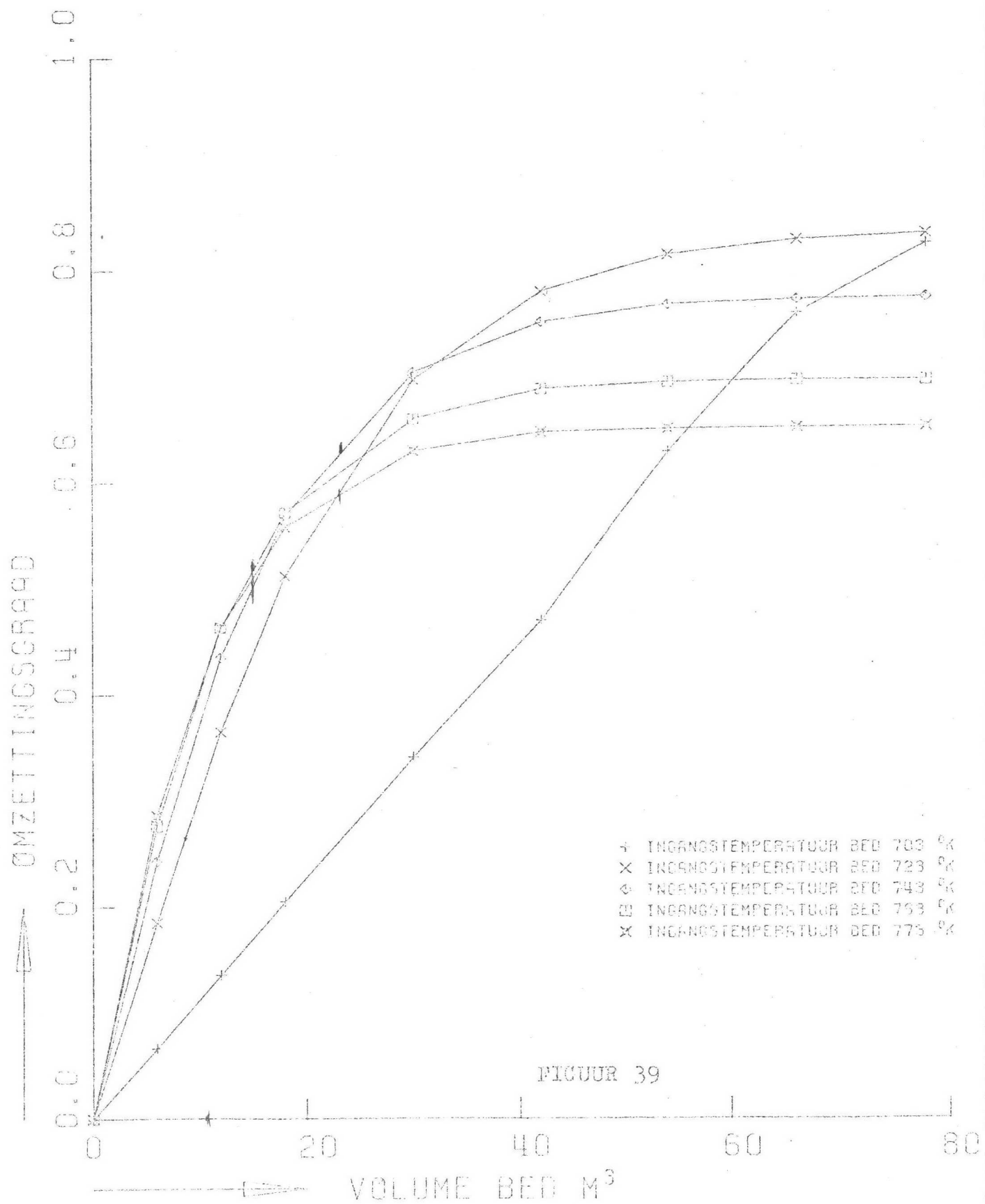
SAMENSTELLING VOEDING 0.07 SO₂, 0.14 O₂, 0.79 N₂
 DRUK 1.5 AT
 MOLENSTROOM SO₂ 600 KMOL/HR
 OMZETTINGSGRAAD NA HET EERSTE BED IS 0.80
 VOLUME TWEEDE BED IS 80 M³



FIGUUR 38

KONVERSIEPROFIEL

SAMENSTELLING VOEDING 0.07 SO₂, 0.14 O₂, 0.79 N₂
 DRUK 1.5 AT
 MOLENSTROOM SO₂ 600 KMOL/HR
 OMZETTINGSGRAAD NA HET EERSTE BED IS 0.80
 VOLUME TWEEDE BED IS 80 M³

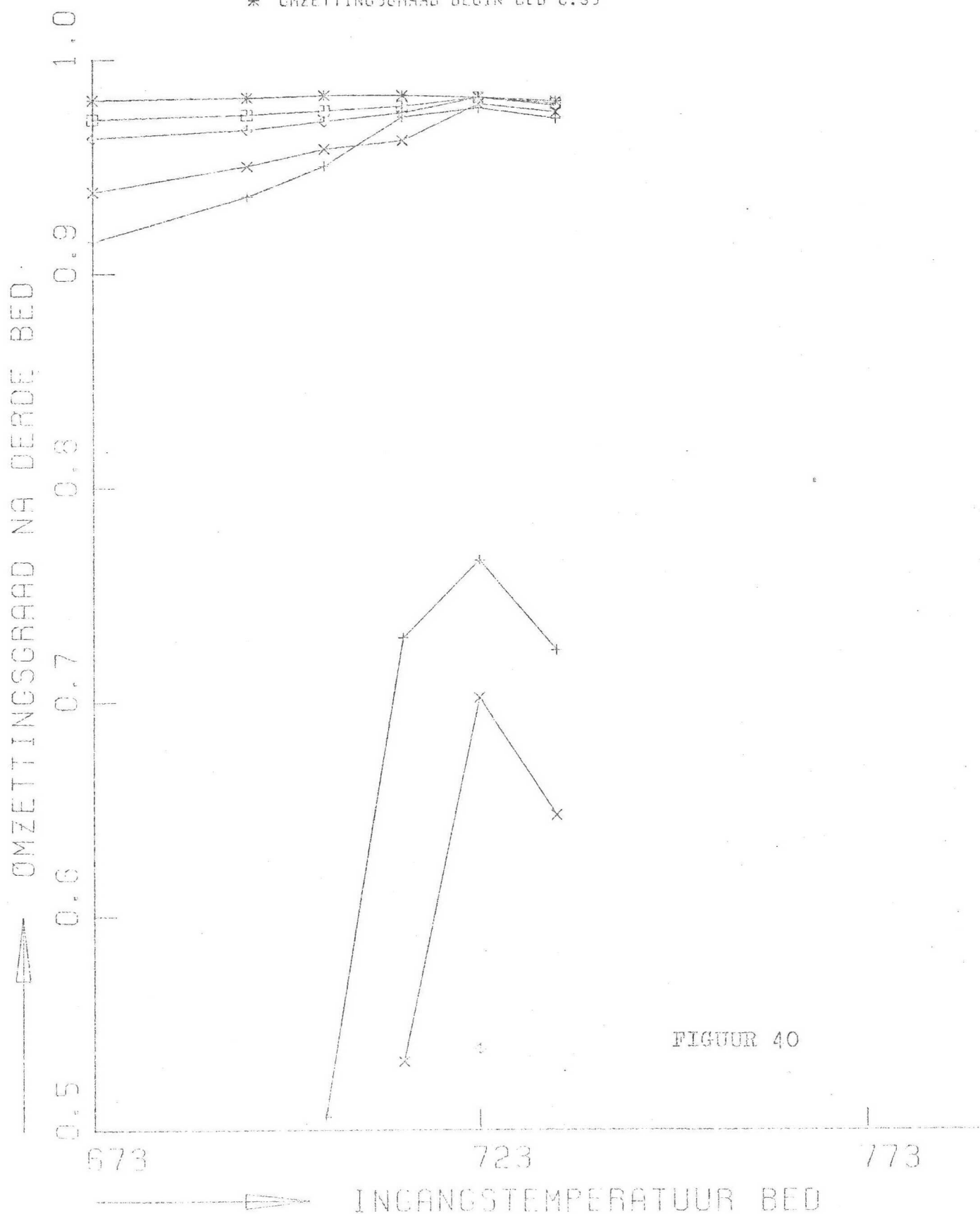


OPTIMALISATIE DERDE BED

DRUK 1.5 AT
 SAMENSTELLING VOEDING 0.07 SO₂
 0.14 O₂
 0.79 N₂

VOLUME BED IS 60 M³

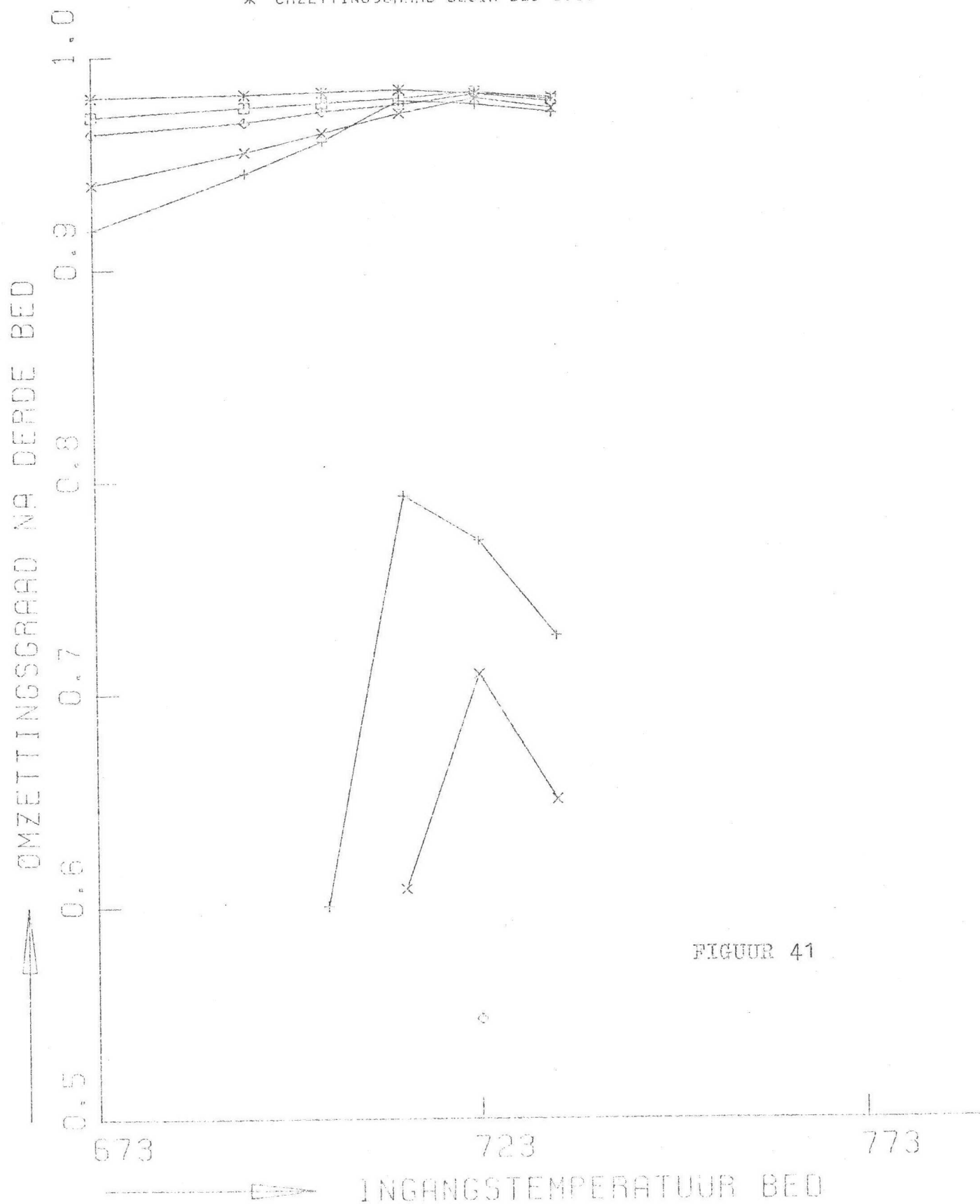
- + OMZETTINGSGRAD BEGIN BED 0.90
- x OMZETTINGSGRAD BEGIN BED 0.93
- ◊ OMZETTINGSGRAD BEGIN BED 0.95
- ◻ OMZETTINGSGRAD BEGIN BED 0.97
- * OMZETTINGSGRAD BEGIN BED 0.99



DRUK 1.5 AT
 SAMENSTELLING VOEDING 0.07 SO_2
 0.14 O_2
 0.79 N_2

VOLUME BED IS 80 M^3

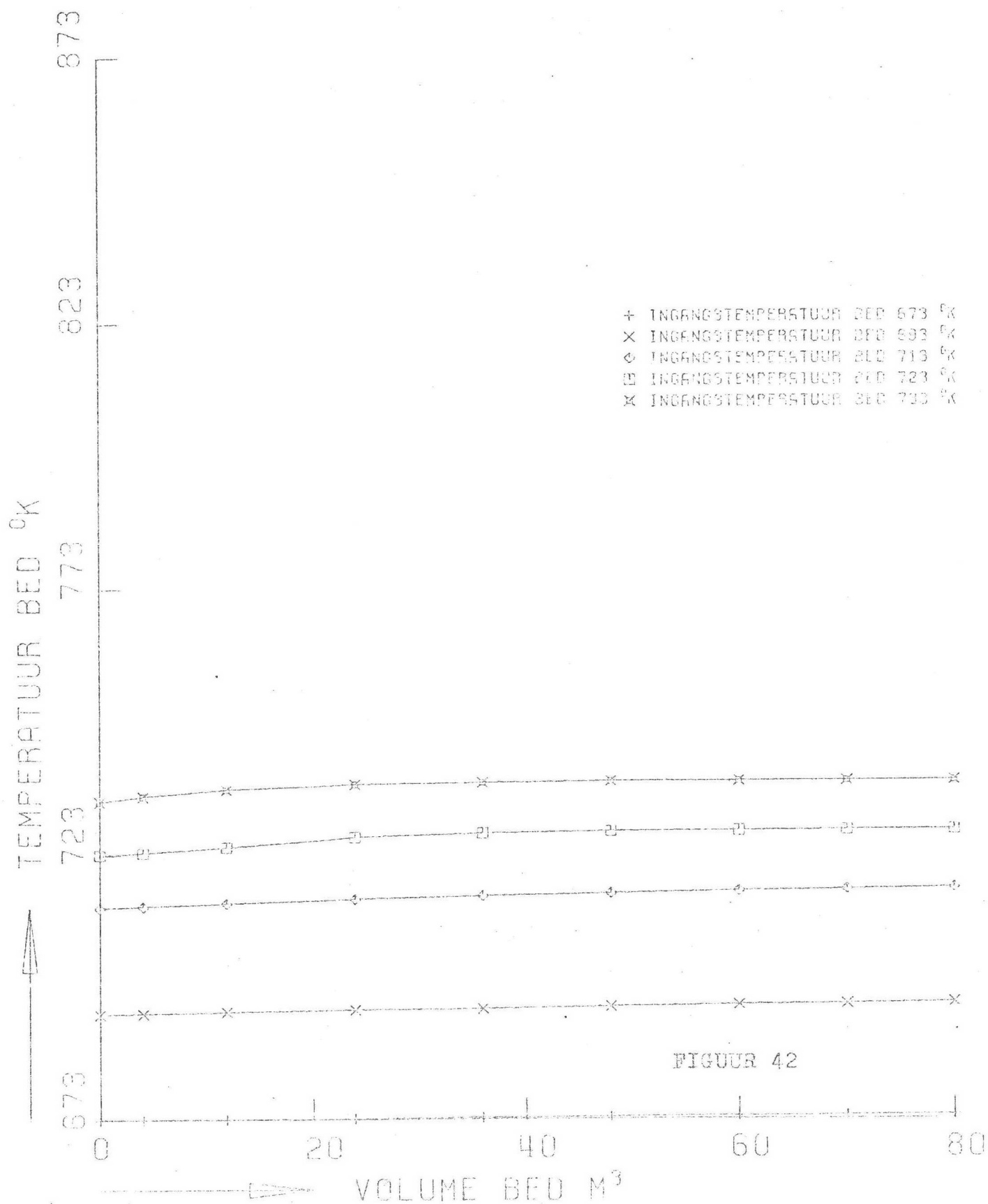
- + OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.90
- x OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.93
- o OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.95
- OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.97
- * OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.99



FIGUUR 41

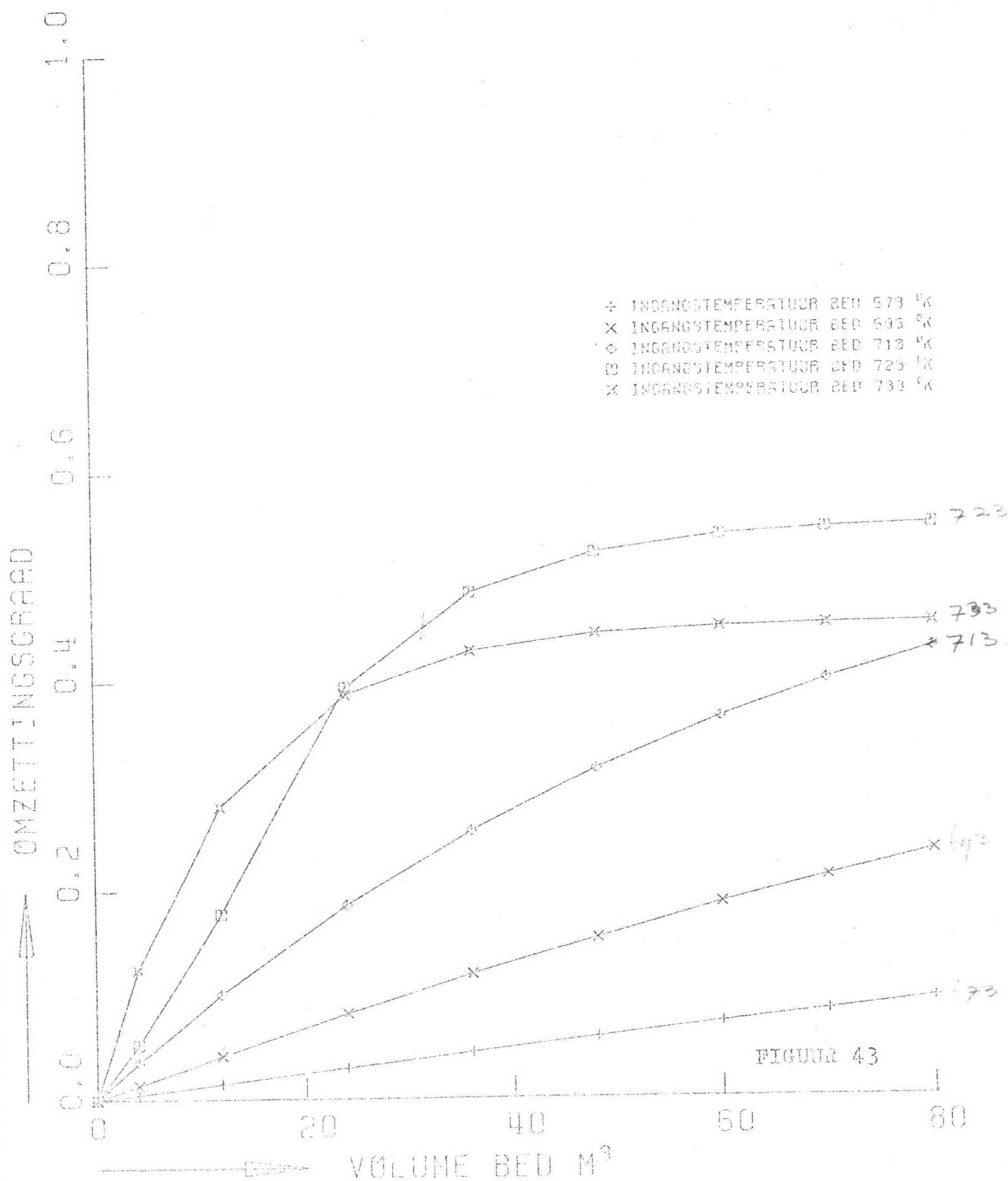
TEMPERATUURPROFIEL

SAMENSTELLING VOEDING 0.07 SO₂, 0.14 O₂, 0.79 N₂
 DRUK 1.5 AT
 MOLENSTROOM SO₂ 600 KMOL/HR
 OMZETTINGSGRAAD NA HET TWEEDE BED IS 0.96
 VOLUME DERDE BED IS 80 M³



KONVERSIEPROFIEL

SAMENSTELLING VOEDING 0.07 SO₂, 0.14 O₂, 0.79 N₂
 DRUK 1.5 AT
 MOLENSTROOM SO₂ 600 KMOL/HR
 OMZETTINGSGRAAD NA HET TWEEDE BED IS 0.96
 VOLUME DERDE BED IS 80 M³

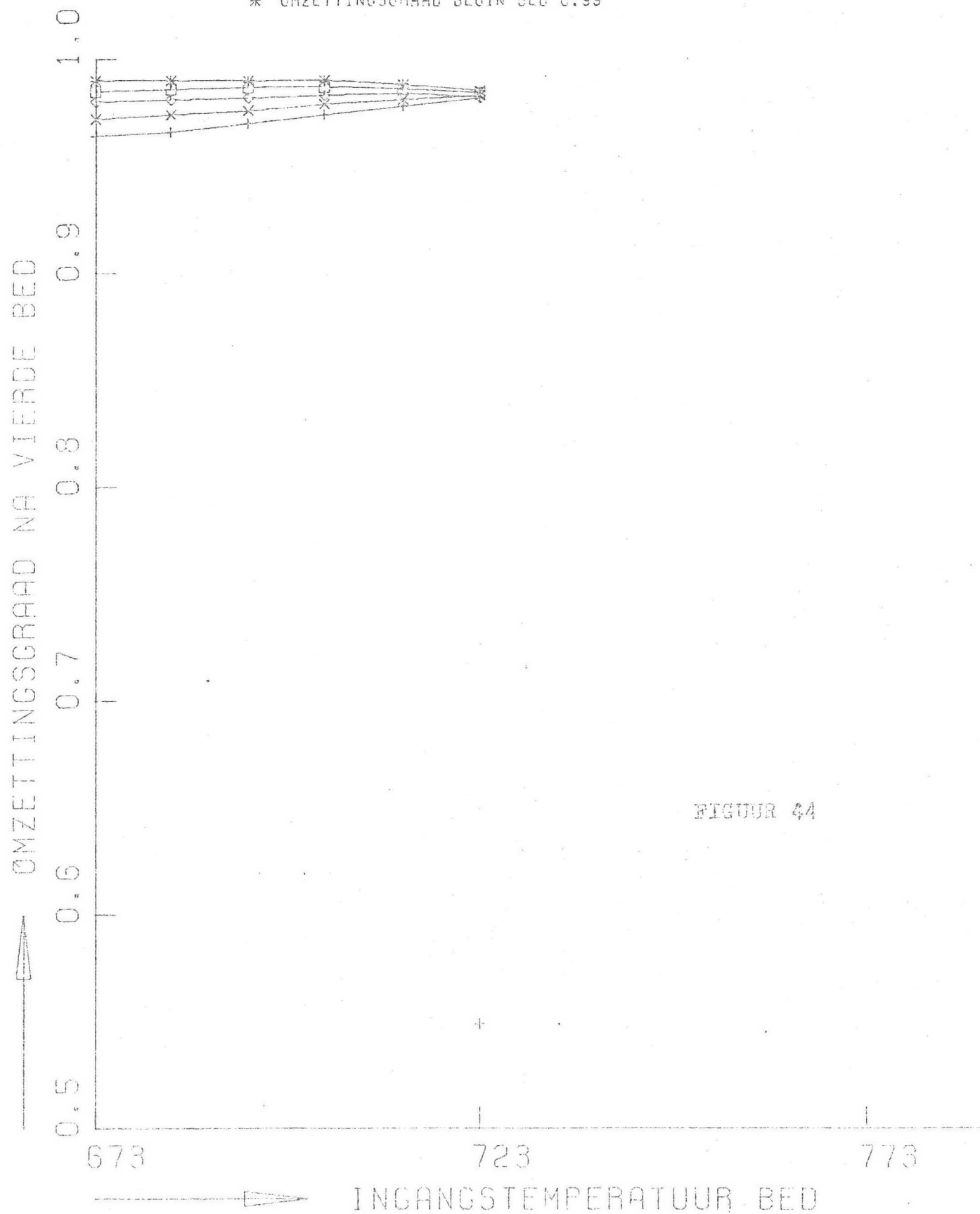


OPTIMALISATIE VIERDE BED

DRUK 1.5 AT
 SAMENSTELLING VOEDING 0.07 SO₂
 0.14 O₂
 0.79 N₂

VOLUME BED IS 60 M³

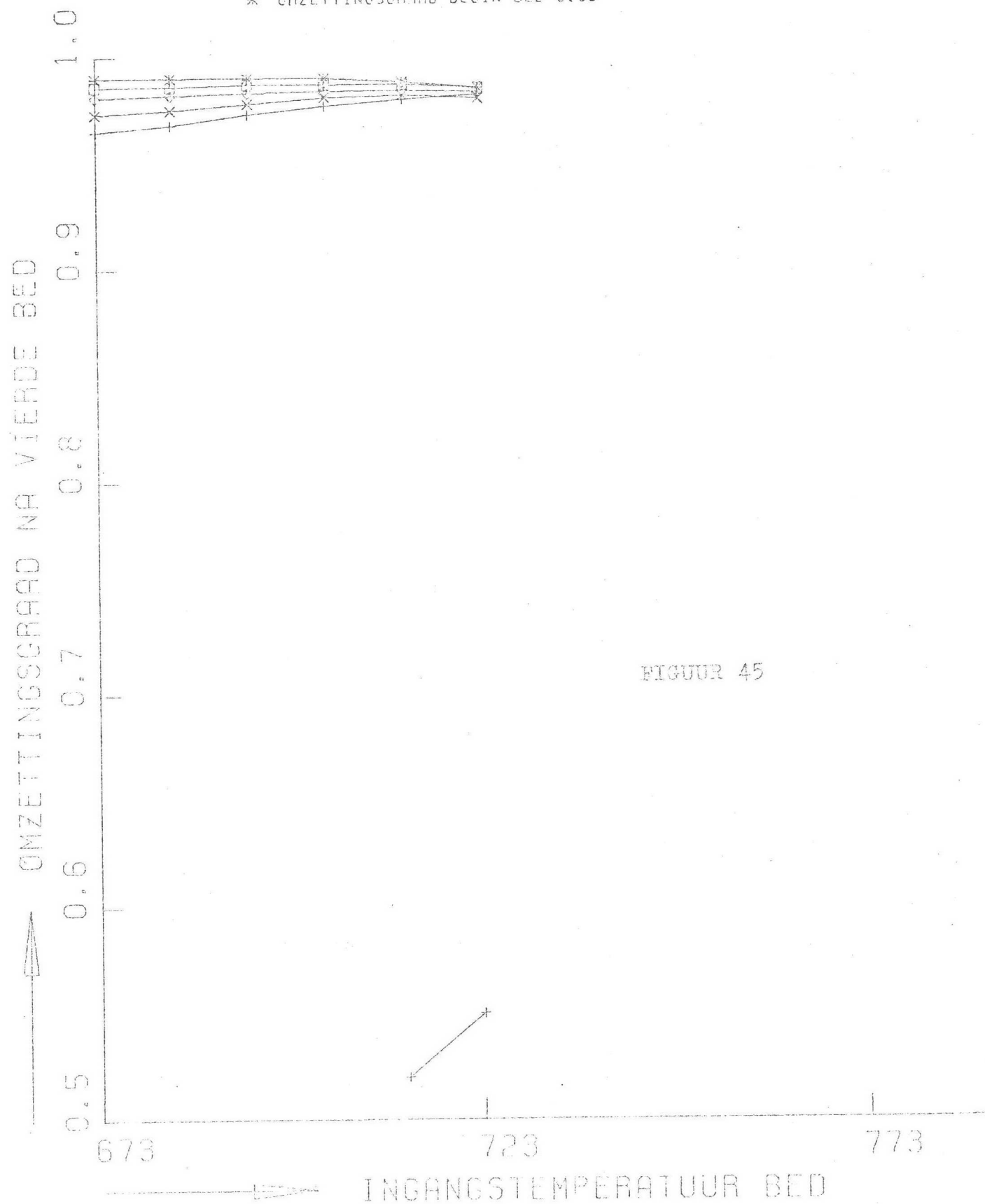
- + OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.96
- × OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.97
- ◊ OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.98
- ◻ OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.995
- * OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.99



DRUK 1.5 AT
 SAMENSTELLING VOEDING 0.07 SO₂
 0.14 O₂
 0.79 N₂

VOLUME BED IS 80 M³

- + OMZETTINGSGRAD BEGIN BED 0.95
- x OMZETTINGSGRAD BEGIN BED 0.97
- ◊ OMZETTINGSGRAD BEGIN BED 0.99
- ◻ OMZETTINGSGRAD BEGIN BED 0.995
- * OMZETTINGSGRAD BEGIN BED 0.99



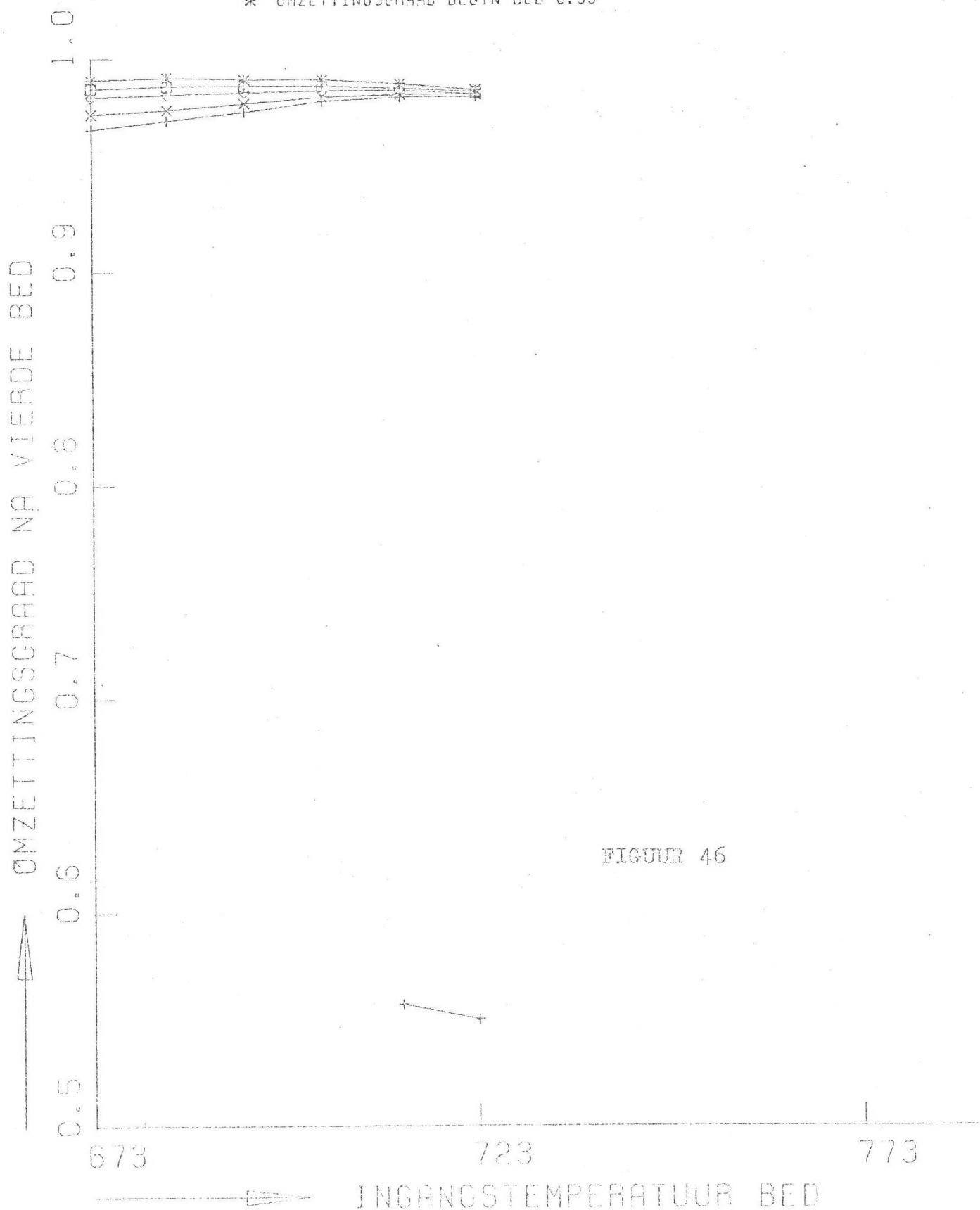
OPTIMALISATIE VIERDE BED

A-40

DRUK 1.5 AT
 SAMENSTELLING VOEDING 0.07 SO₂
 0.14 O₂
 0.79 N₂

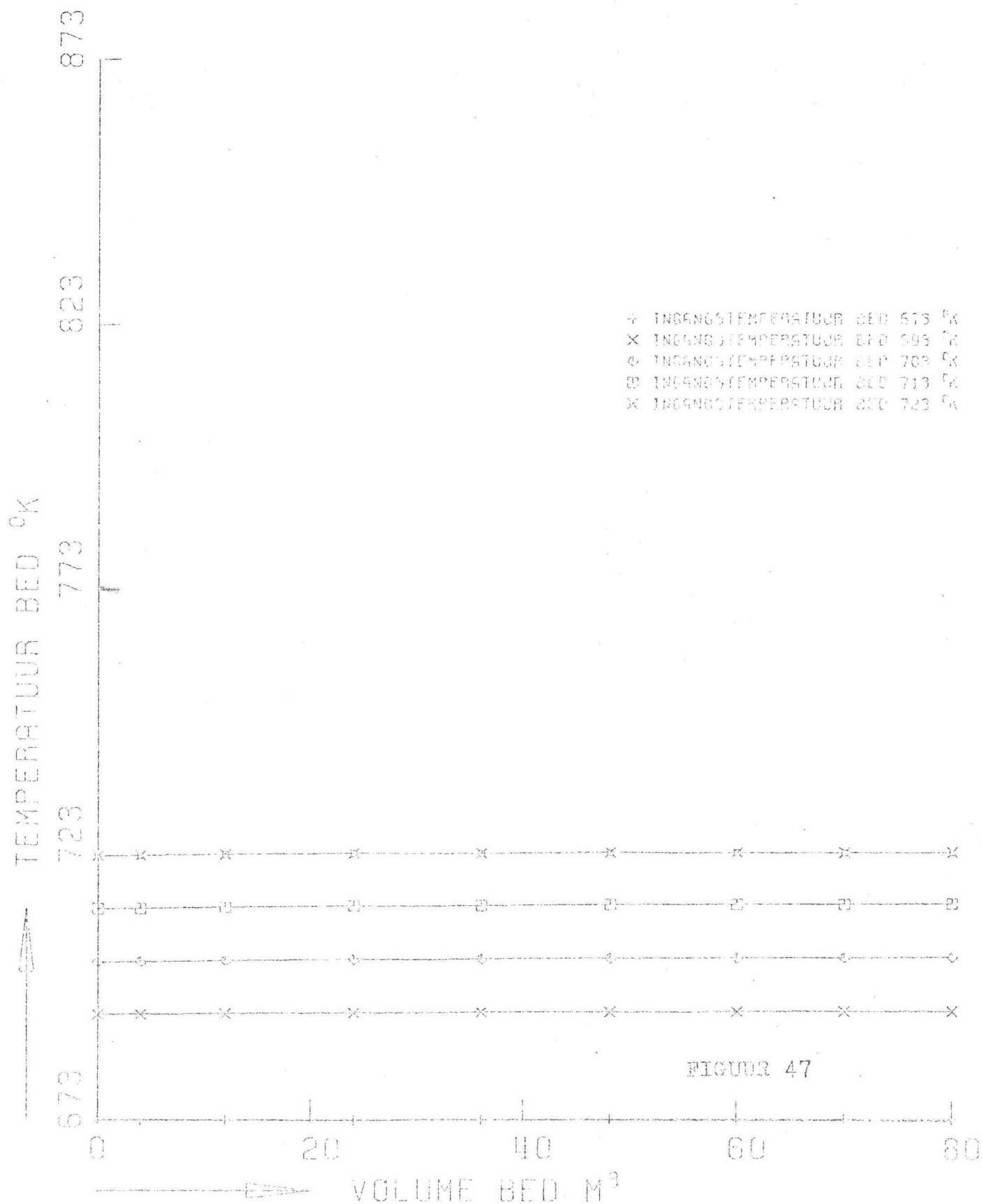
VOLUME BED IS 100 M³

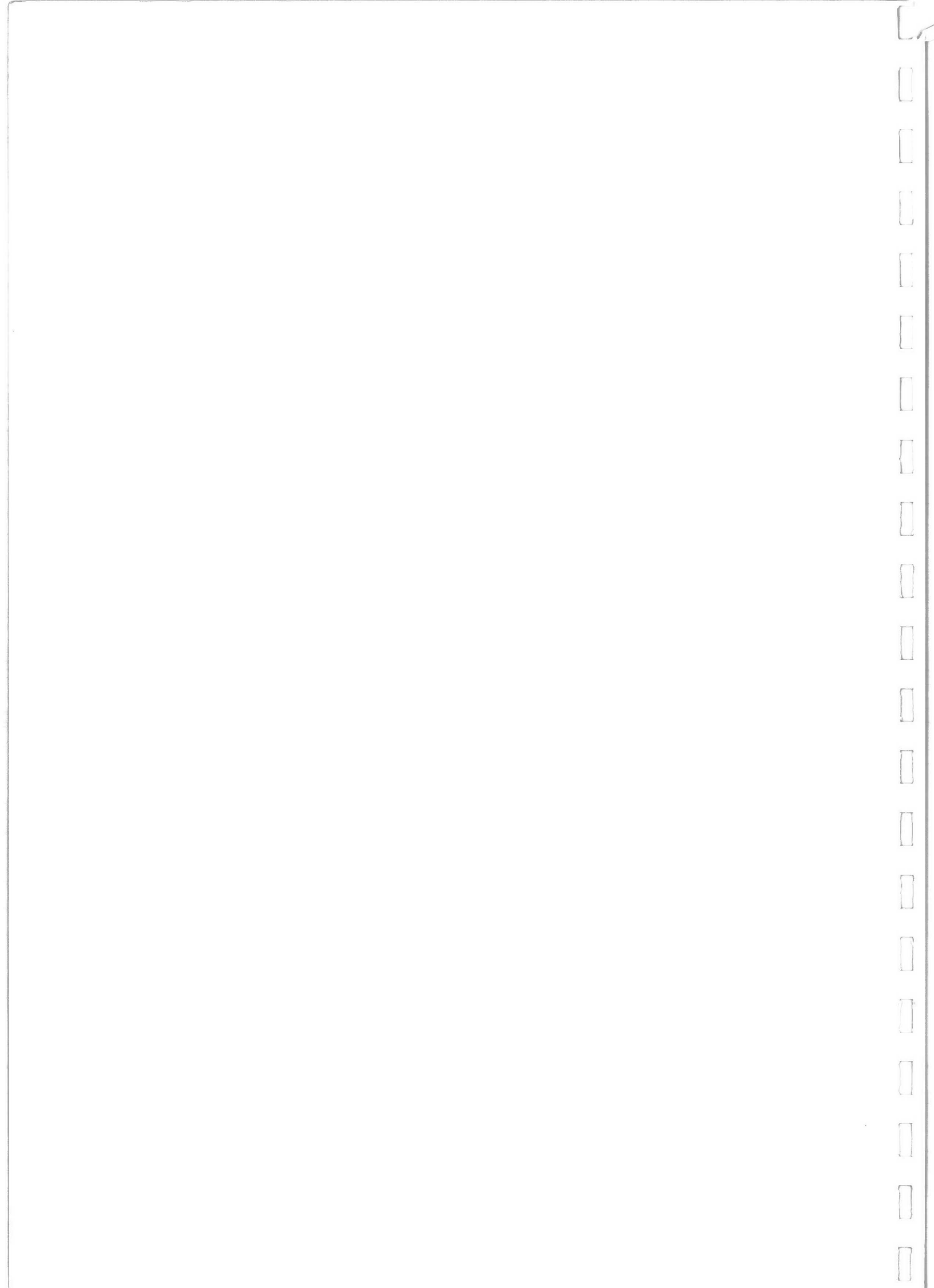
- + OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.96
- × OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.97
- ◇ OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.98
- OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.985
- * OMZETTINGSGRAAD BEGIN BED 0.99



TEMPERATUURPROFIEL

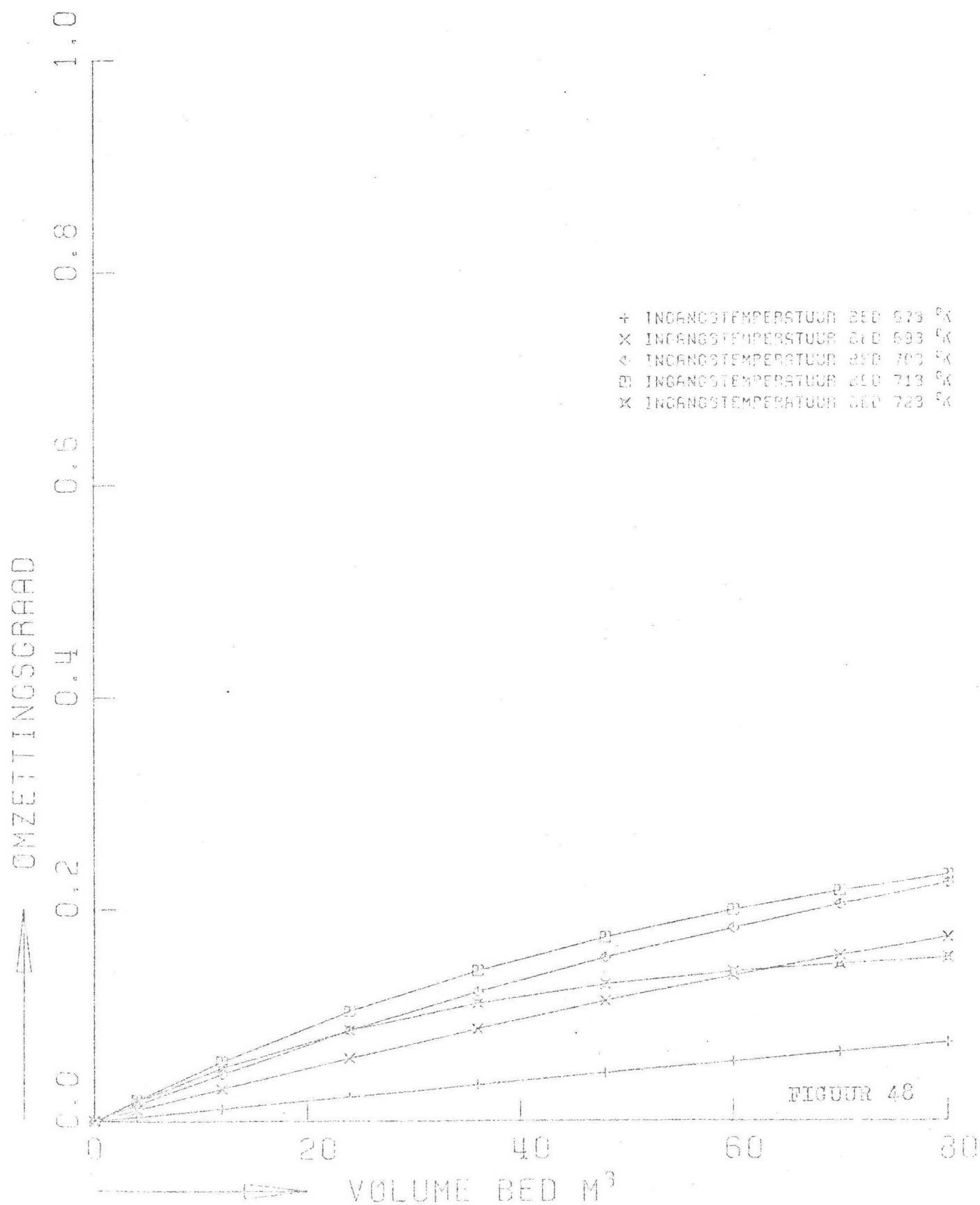
SAMENSTELLING VOEDING 0.07 SO₂, 0.14 O₂, 0.79 N₂
 DRUK 1.5 AT
 MOLENSTROOM SO₂ 600 KMOL/HR
 OMZETTINGSGRAAD NA HET DERDE BED IS 0.98
 VOLUME VIERDE BED IS 80 M³





KONVERSIEPROFIEL

SAMENSTELLING VOEDING 0.07 SO_2 , 0.14 O_2 , 0.79 N_2
 DRUK 1.5 AT
 MOLENSTROOM SO_2 600 KMOL/HR
 OMZETTINGSGRAAD NA HET DERDE BED IS 0.98
 VOLUME VIERDE BED IS 80 M^3



OPTIMALISATIE VAN HET VIERDE BED NA ABSORPTIE

druk 1,5 at

samenstelling voeding 0,07 SO₂

0,14 O₂

0,79 N₂

volume van het vierde bed bedraagt 80 m³

de totale konversie na het derde bed is 98 %

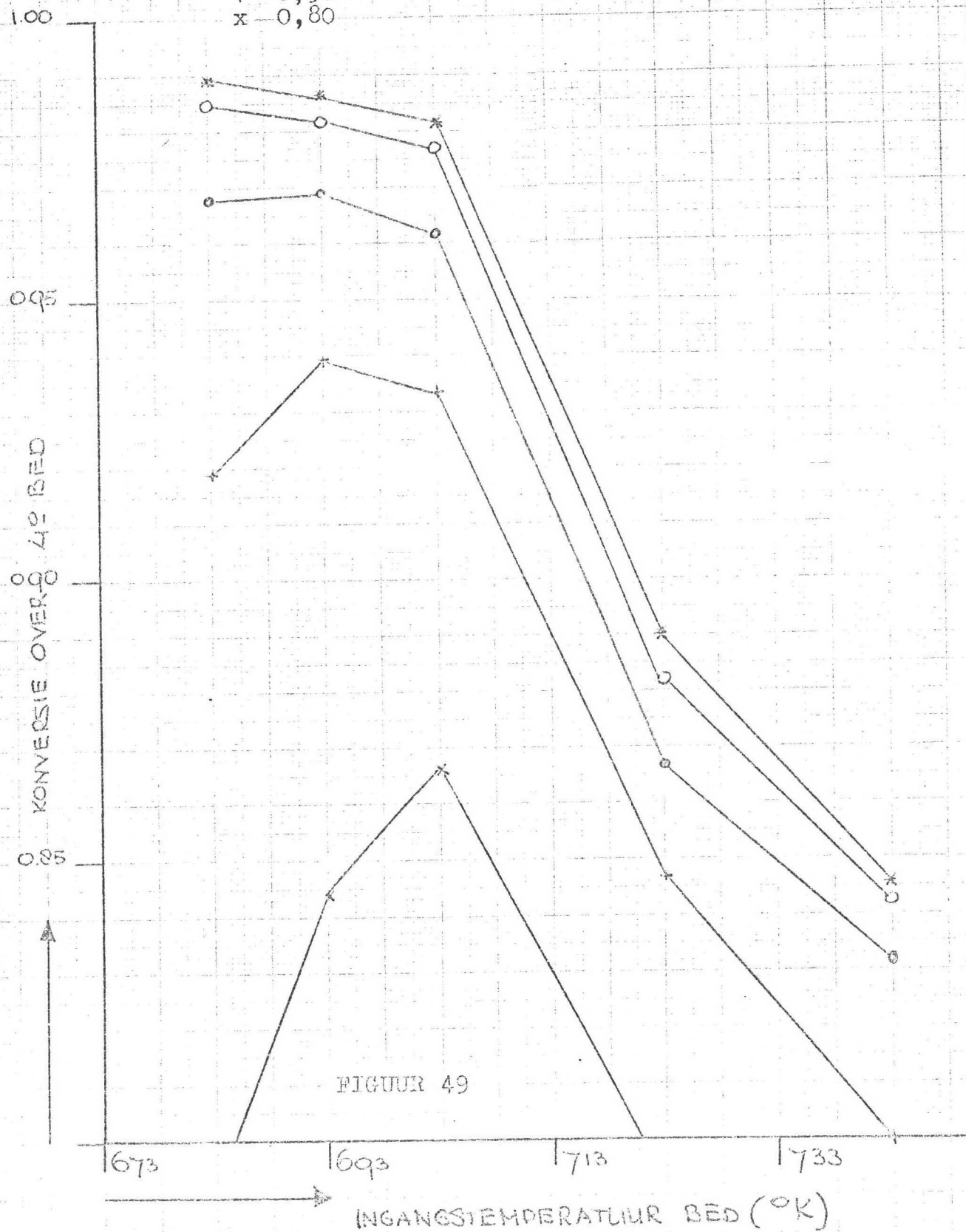
* 0,99 fraktie SO₃ geabsorbeerd

o 0,98

● 0,95

+ 0,90

x 0,80



OPTIMALISATIE VAN HET VIERDE BED NA ABSORPTIE

druk 1,5 at

voedingssamenstelling 0,07 SO₂

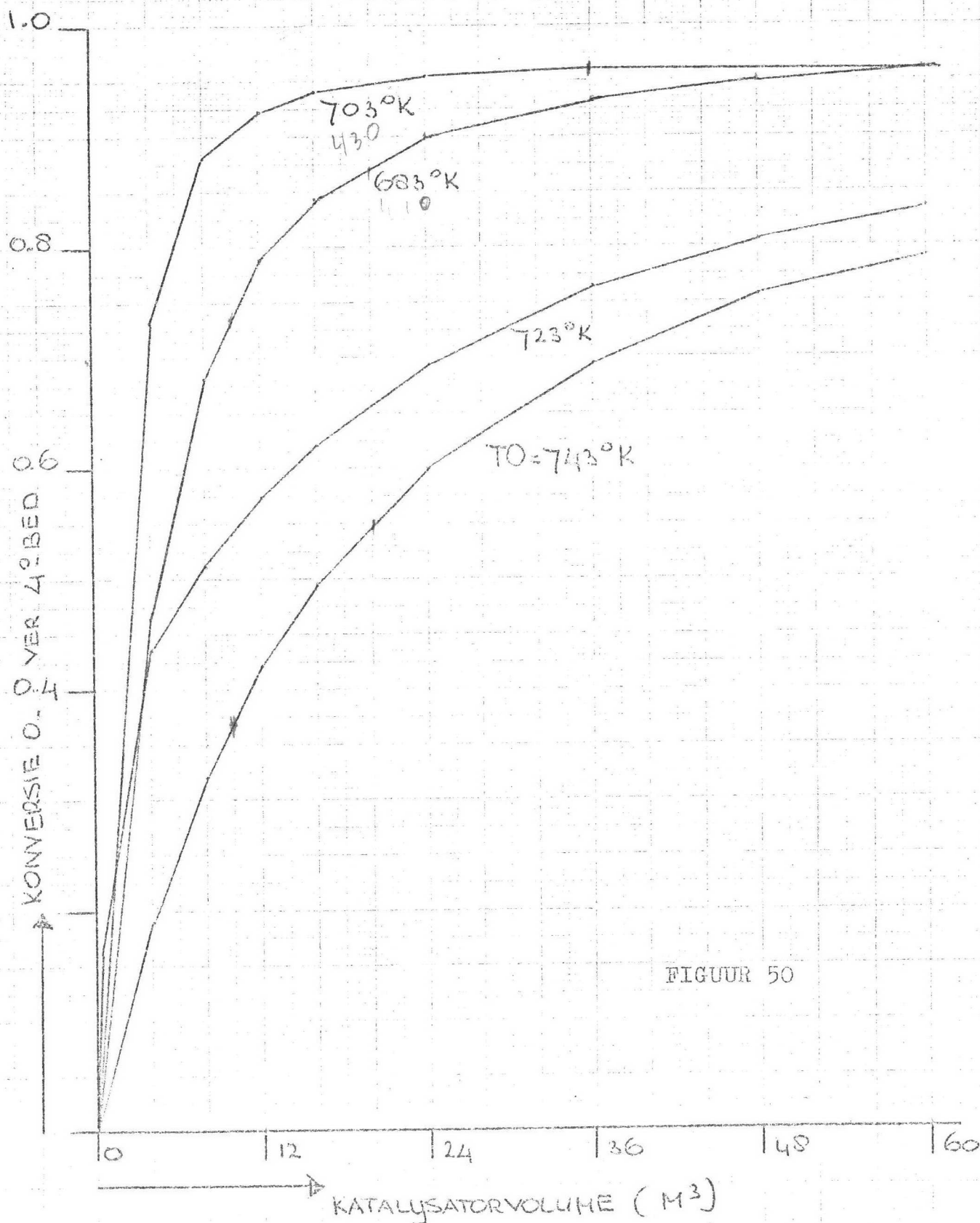
0,14 O₂

0,79 N₂

konversie na het derde bed is 0,98

hoeveelheid SO₃ geabsorbeerd is 95 %

KONVERSIEPROFIELEN VAN HET VIERDE BED BIJ VERSCHILLENDE INGANGSTEMPERATUREN



FIGUUR 50

OPTIMALISATIE VAN HET DERDE BED NA ABSORPTIE

druk 1,5 at

samenstelling voeding 0,07 SO_2

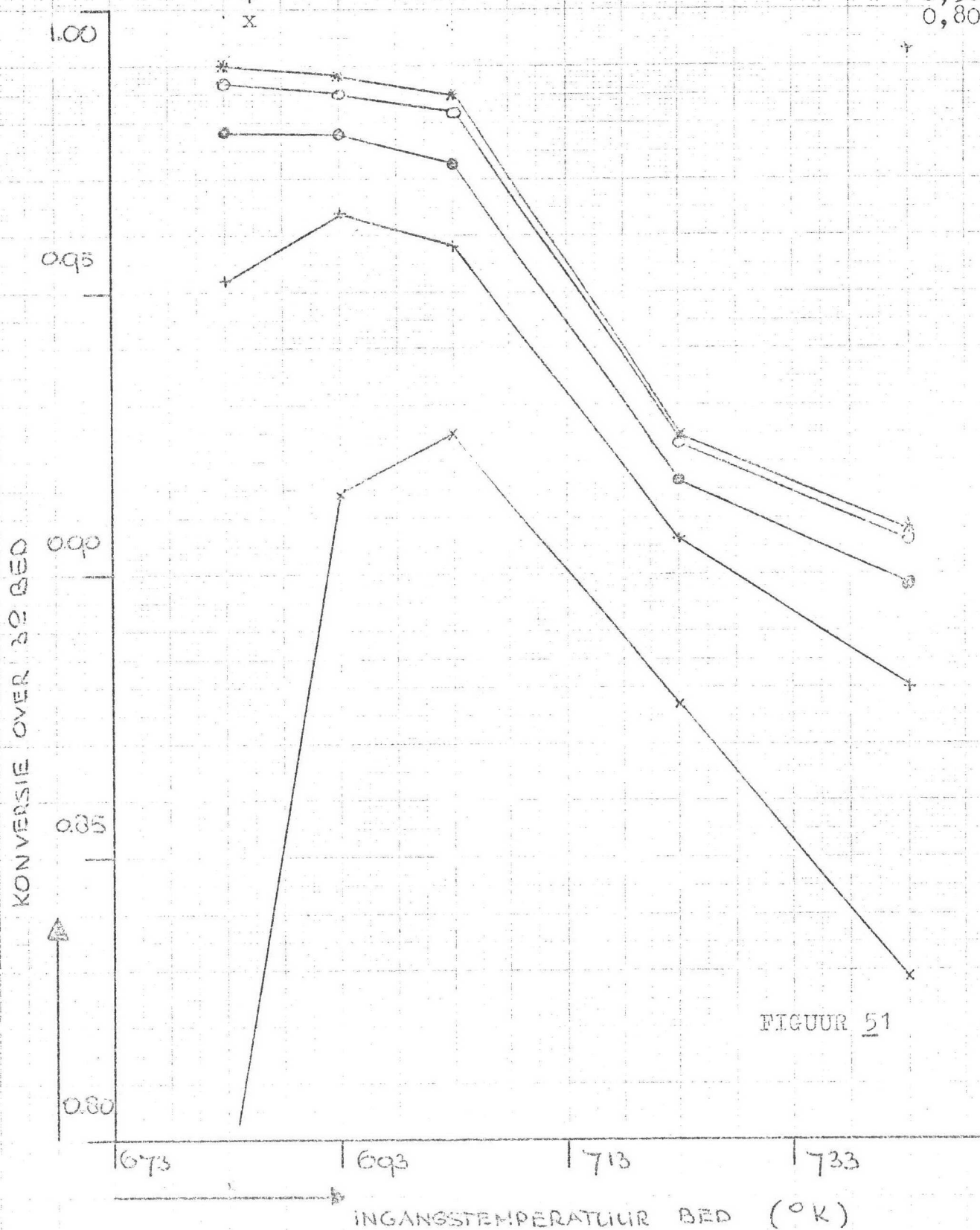
0,14 O_2

0,79 N_2

volume van het derde bed is 80 m^3

de totale konversie na het tweede bed bedraagt 96 %

* fraktie SO_3 , die geabsorbeerd is, bedraagt 0,99
 o 0,98
 o 0,95
 + 0,90
 x 0,80



FIGUUR 51

OPTIMALISATIE VAN HET TWEDE BED NA ABSORBTIE

druk 1,5 at

samenstelling voeding 0,07 SO₂

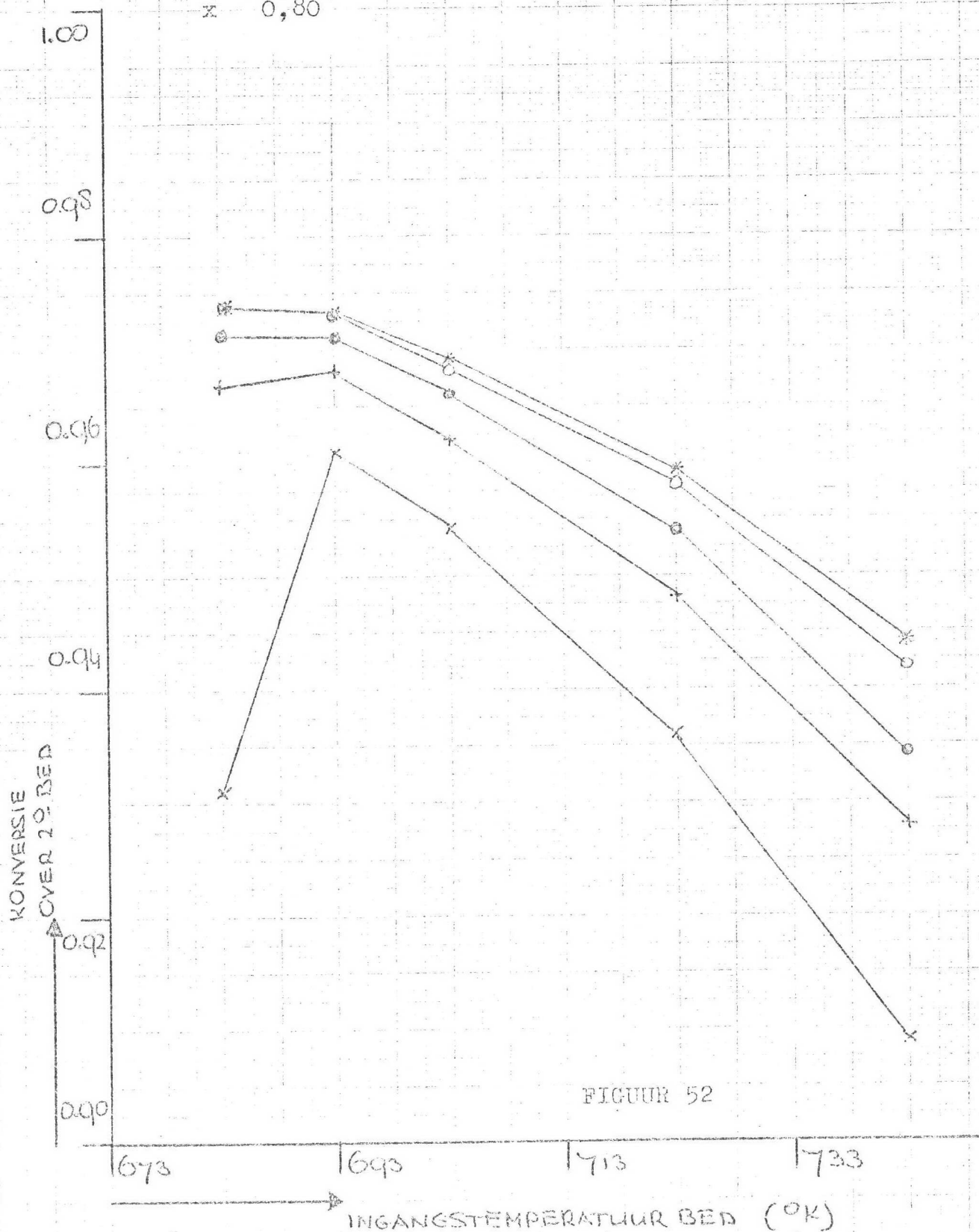
0,14 O₂

0,79 N₂

volume van het tweede bed bedraagt 80 m³

de totale konversie na het eerste bed is 80 %

*	0,99	fraktie SO ₃ geabsorbeerd
o	0,98	
•	0,95	
+	0,90	
x	0,80	



FIGUUR 52

BIJLAGEN

A. BEREKENING REAKTIEWARMTE

Voor een reactie geldt bij standaardkondities (25°C, 1 atm):

$$\Delta H_{r,s}^{\circ} = \sum (M H_{f,s}^{\circ})_{\text{reaktant}} - \sum (N H_{f,s}^{\circ})_{\text{produkt}}$$

Bovendien is:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta H_r^{\circ}}{\partial T} \right)_p &= \sum_j (M C_{p,j})_{\text{produkt}} - \sum_i (N C_{p,i})_{\text{reaktant}} \\ &= \Delta C_p, \end{aligned}$$

terwijl voor: C_p geldt:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots$$

Dit betekent, dat de reaktiewarmte ΔH_r° bij 1 atm en temperatuur T_r bedraagt:

$$\Delta H_r^{\circ} = \Delta H_{r,s}^{\circ} + \int_{T_s}^{T_r} (\Delta C_p) dT$$

De numerieke waarden van C_p bedragen (27, 28)

T °K	C_p (Cal/mol °K)			
	O ₂	N ₂	SO ₂	SO ₃
300	7,00	6,98	9,58	12,12
400	7,22	7,02	10,38	14,03
500	7,45	7,08	11,18	15,65
600	7,68	7,20	11,71	16,90
700	7,88	7,36	12,22	17,87
800	8,06	7,51	12,54	18,60
900	8,21	7,68	12,86	19,22
1000	8,34	7,81	13,06	19,71
1100	8,44	7,95	13,21	20,20
1200	8,53	8,06	13,37	20,61

Deze waarden kunnen ook berekend worden uitgaande van:

$$C_{P_{O_2}} = 7,16 + 1,0 \times 10^{-3}T - 4,0 \times 10^4/T^2 \quad \text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$$

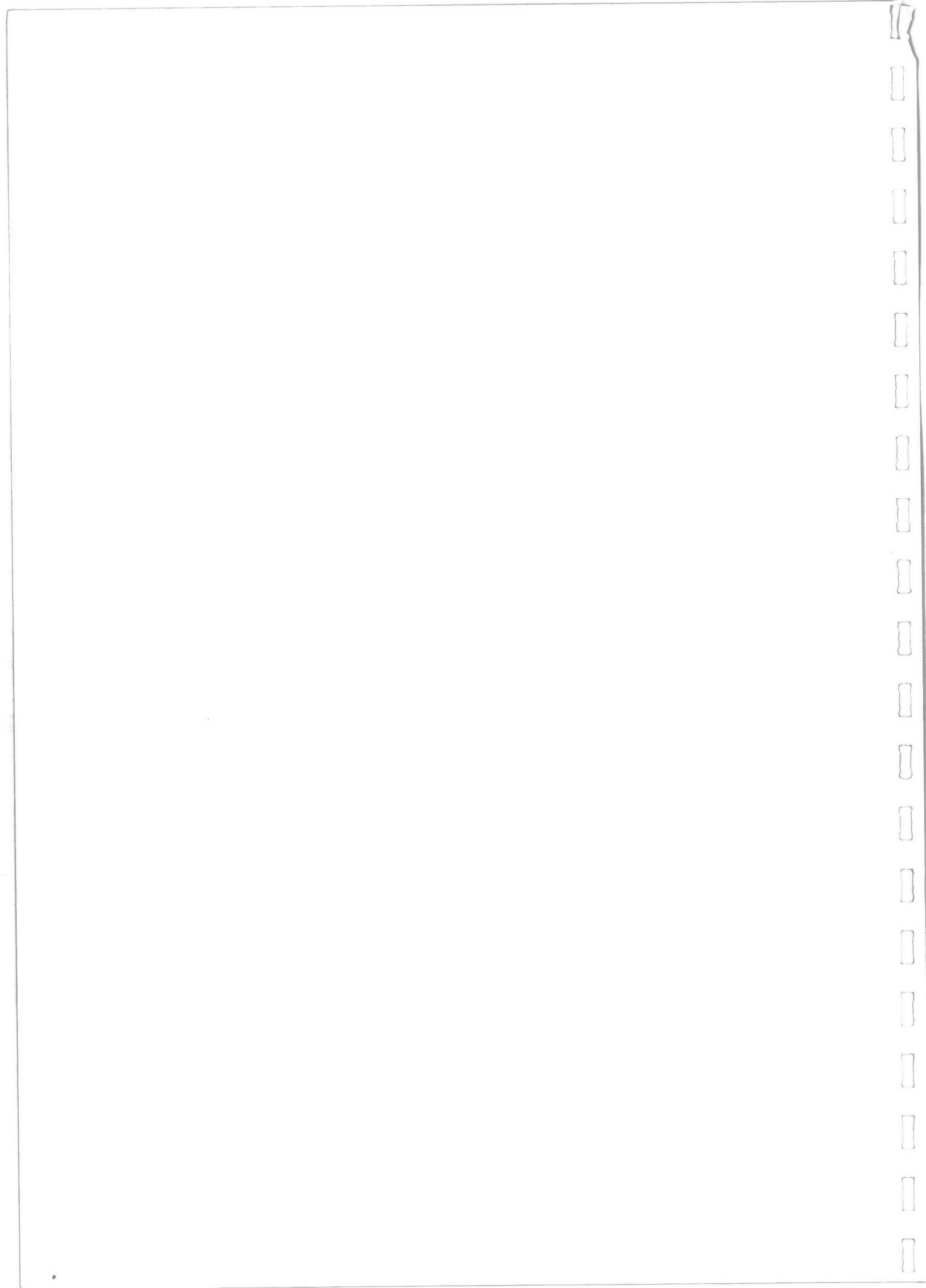
$$C_{P_{N_2}} = 6,547 + 1,389 \times 10^{-3}T - 6,9 \times 10^{-8}T^2$$

$$C_{P_{SO_2}} = 10,38 + 2,54 \times 10^{-3}T - 1,42 \times 10^{-5}/T^2$$

$$C_{P_{SO_3}} = 13,70 + 6,42 \times 10^{-3}T - 3,12 \times 10^5/T^2$$

Met gegevens uit (29) kan $\Delta H_{r,s}^0$ berekend worden, zodal geldt:

$$\Delta H_r^0 = -24,097 - 0,26T + 1,69 \times 10^{-3}T^2 + 1,5 \times 10^5/T \quad \text{kcal/kmol}$$



B. BEREKENING EVENWICHTSKONSTANTEN

Evenwichtskonstanten kunnen op verschillende wijze berekend worden.

Bij berekeningen op basis van getabelleerde waarden van standaard-vrije vormingsenthalpieën wordt gebruik gemaakt van:

$$\ln K_{F,S} = (RT)^{-1} (\sum (\Delta G_{f,s}^{\circ})_{\text{reakt.}} - \sum (\Delta G_{f,s}^{\circ})_{\text{prod.}})$$

Uit (29) volgt:

$\Delta G_{f,s}$	kcal/mol
O_2	0
SO_2	- 71,79
SO_3	- 88,52

Een andere methode maakt gebruik van de benaderingsmethode van Van Krevelen-Chermin (29). Deze methode is een benaderingsmethode, waarmee de vrije enthalpie geschat wordt door sommering van groepsbijdragen plus een symmetriekorrektie.

$$(\Delta G_f^{\circ})_{\text{groep}} = A + B \times 10^{-2} \times T$$

$$\Delta G_f^{\circ} = \sum \Delta G_{f,i}^{\circ} + RT \ln \sigma$$

Deze methode geeft voor 300-600°K:

$$\Delta G_{f,SO_2}^{\circ} = - 86,657 + 1,735 \times 10^{-2} \times T$$

$$\Delta G_{f,SO_3}^{\circ} = -109,813 + 3,943 \times 10^{-2} \times T$$

en voor 600-1500°K eveneens:

$$\Delta G_{f,SO_2}^{\circ} = - 86,657 + 1,735 \times 10^{-2} \times T$$

$$\Delta G_{f,SO_3}^{\circ} = -109,813 + 3,943 \times 10^{-2} \times T$$

Voor het temperatuurtraject 300°-1500°K wordt gevonden:

$$\log K_F = - 4,84 + 5075 \times T^{-1}$$

Een derde mogelijkheid is het opzoeken van waarden uit de literatuur.
 Voor het $\text{SO}_2\text{-SO}_3$ evenwicht wordt gegeven:

$$\log K_p = -4,66 + 4930/T \quad (30)$$

$$= -4,740 + 4970/T \quad (31)$$

$$= -6,75 + 0,611 \log T + 5186,5/T \quad (2)$$

$$= -4,678 + 4956/T \quad (32)$$

$$= -4,67 + 4940/T \quad (9)$$

$$= -4,64 + 4910/T \quad (31)$$

Deze formules komen allen, uitgezonderd de als 2^e genoemde, goed met elkaar overeen.

Het verband tussen K_F en K_p luidt:

$$K_F = K_f \cdot K_p = K_f \cdot K_x \cdot p_{\text{totaal}}^{\Delta N},$$

waarin ΔN de verandering van het aantal molekulen tijdens de reactie.

Indien de evenwichtsberekeningen zich beperken tot lage drukken dan mag verondersteld worden dat $K_f = 1$, zodat $K_F = K_p$.

C. BEREKENING EVENWICHTSKONVERSIE

Voor het evenwicht $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ geldt:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}$$

In molfrakties x uitgedrukt wordt dit bij een totaal druk p_{tot} :

$$K_p = \frac{x_{\text{SO}_3}}{x_{\text{SO}_2} \cdot x_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{1}{p_{\text{tot}}^{\frac{1}{2}}} = K_x \cdot \frac{1}{p_{\text{tot}}^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

Stel a is vol.% SO_2 in inlaatgas, b vol.% O_2 in het inlaatgas en ξ de omzettingsgraad bij evenwicht. Bij evenwicht geldt dan:

$$x_{\text{SO}_3} = a \cdot \xi / (100 - \frac{1}{2} a \cdot \xi) \quad (2)$$

$$x_{\text{SO}_2} = (a - a \cdot \xi) / (100 - \frac{1}{2} a \cdot \xi) \quad (3)$$

$$x_{\text{O}_2} = (b - \frac{1}{2} a \cdot \xi) / (100 - \frac{1}{2} a \cdot \xi) \quad (4)$$

Er wordt een konstante druk verondersteld. De term $(-\frac{1}{2} a \cdot \xi)$ geeft de volumeverandering tijdens de reactie weer. De volumeverandering is bij $a = 7\% \text{SO}_2$ en $\xi = 100\% 3,5\%$. Deze verandering is dan wel te verwaarlozen.

Substitutie van (2), (3) en (4) in (1) levert:

$$K_p = \frac{a\xi / (100 - \frac{1}{2} a\xi)}{(a - a\xi) / (100 - \frac{1}{2} a\xi) \cdot [(b - \frac{1}{2} a\xi) / (100 - \frac{1}{2} a\xi)]^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{1}{p_{\text{tot}}^{\frac{1}{2}}}$$

$$K_p = \frac{\xi}{(1-\xi)} \cdot \sqrt{\frac{100 - \frac{1}{2} a\xi}{b - \frac{1}{2} a\xi}} \cdot \frac{1}{p_{\text{tot}}^{\frac{1}{2}}}$$

$$K_x = \frac{\xi}{(1-\xi)} \cdot \sqrt{\frac{100 - \frac{1}{2} a\xi}{b - \frac{1}{2} a\xi}}$$

Kwadrateren geeft de volgende derde-graadsvergelijking:

$$\xi^3 (\frac{1}{2} a - \frac{1}{2} a K^2) + \xi^2 (a K^2 + b K^2 - 100) + \xi (-\frac{1}{2} a K^2 - 2b K^2) + K^2 b = 0 = F(\xi) = F(x)$$

Deze vergelijking is niet analytisch op te lossen.

Na lokalisatie van de wortels bleken twee ervan groter dan 1 te zijn. Deze zijn niet juist. De goede wortel wordt iteratief benaderd met de methode van Newton-Raphson.

Dit gaat als volgt:

Voor een bepaalde waarde van ξ (is x in het rekenprogramma), de startwaarde x_1 , wordt de funktiewaarde $F(x_1)$ berekend. Ook wordt de afgeleide in dit punt bepaald $F'(x_1)$. De kromme wordt in x_1 vervangen door de raaklijn.

Hiervan is de vergelijking $F(x) - F(x_1) = F'(x_1) \cdot (x - x_1)$.

Het snijpunt met de NUL-as is $F(x) = 0$. Hieruit volgt een nieuwe waarde $x_2 = x_1 - F(x_1)/F'(x_1)$. Dit is een betere benadering, als de iteratie konvergeert.

De berekeningen zijn uitgevoerd met een rekenprogramma, zoals beschreven in bijlage E.

Indien een konstante molenstroom wordt verondersteld, geldt:

$$x_{SO_3} = a\xi/100$$

$$x_{SO_2} = (a - a\xi)/100$$

$$x_{O_2} = (b - \frac{1}{2}a\xi)/100$$

Dit geeft:

$$K_P = \frac{\xi}{1 - \xi} \cdot \sqrt{\frac{100}{b - \frac{1}{2}a\xi}} \cdot \frac{1}{p_{tot}^{\frac{1}{2}}}$$

In bijlage F is het hierop gebaseerde programma weergegeven.

Met de genoemde rekenprogramma's (bijlage E en F) is bovendien K_P berekend. De waarde zijn in een tabel op de volgende bladzijde samengevat.

Temp. °K	Kp
523	67448,882
573	9724,713
623	1921,536
673	484,892
703	233,537
733	119,537
773	53,145
823	21,601
873	9,755
923	4,810
973	2,555

D. SYMBOLENLIJST KOMPUTERPROGRAMMA'S

Onderstaande tabel met de in de rekenprogramma's gebruikte symbolen kunnen het lezen van de programma's vereenvoudigen aangezien steeds hetzelfde symbool voor een variabele gebruikt is.

T	temperatuur	$^{\circ}\text{K}$
TO	begin (inlaat)temperatuur	$^{\circ}\text{K}$
TAIR	Temperatuur lucht	$^{\circ}\text{K}$
TUIT	eind (uitlaat)temperatuur	$^{\circ}\text{K}$
PHIMOL	totale molenstroom	kmol/hr
AIR	molenstroom lucht	kmol/hr
PHISO2	molenstroom SO_2	kmol/hr
TAUMOL	volume katalysator/molenstroom SO_2	$\text{m}^3/\text{kmol}/\text{min}$
V	volume katalysator bed	m^3
VOL	" " "	m^3
VMAX	maximale katalysator bed volume	m^3
SAMST	samenstelling gas (molfractie)	
SAMAIR	samenstelling lucht (molfractie)	
XS02	fractie SO_2	
XS020	fractie SO_2 bij de inlaat	
XO2	fractie O_2	
XO20	fractie O_2 bij de inlaat	
XS03	fractie SO_3	
XS030	fractie SO_3 bij de inlaat	
XN2	fractie N_2	
XUIT	konversie over één bed	
XTOT	konversie t.o.v. beginsamenstelling	
KSi	konversie	
X1,X2	evenwichtskonversie	
CPGEM	soortelijke warmte gasstroom	$\text{kcal}/\text{kmol}/^{\circ}\text{K}$
CPAIR	soortelijke warmte lucht	$\text{kcal}/\text{kmol}/^{\circ}\text{K}$
DELTAH	reaktiewarmte	kcal/kmol
PO	begindruk	atm.
PS02	partiaaldruk SO_2	atm.
PS03	partiaaldruk SO_3	atm.
PO2	partiaaldruk O_2	atm.
PTOTO	begin totaal druk	atm.
RSO3,REACTS	reaktiesnelheid, vormingssnelheid SO_3	$\text{kmol}/\text{hr}/\text{m}^3$

K	reaktiesnelheidskonstante	$\text{kmol}/(\text{atm} \cdot \text{hr} \cdot \text{m}^3)$
KP	evenwichtskonstante	
KA	adsorptiekonstante	
KB	adsorptiekonstante	
E	benuttingsgraad	
AFRACT	fractie SO_2 in inlaat gas	
AFGF	afgeleide functie	
A	begin fractie SO_2	
B	begin fractie O_2	
BEDSO2	procedure voor berekening bed	
LUCHT	procedure voor lucht injectie	

E. BEREKENING EVENWICHTSKONVERSIE BIJ KONSTANTE DRUK;

EVEL 1JUL67

OS ALGOL F

DATE MA

SOURCE PROGRAM

SC SOURCE STATEMENT

```

00000 'BEGIN'
00000 'COMMENT'EVENWICHTSBEREKENING VOOR DE CONVERSIE VAN SO2'))';
00000 'INTEGER'I;
00001 'INTEGER'N;
00002 'INTEGER'T;
00003 'REAL'X1,X2,F,AFGF,A,B,K,KP,PTOTO;
00004 'REAL'AFRACT;
00005 'PROCEDURE'PAGE(D);'VALUE'D;'INTEGER'D;'CODE';
00009 'PROCEDURE'LINE(D,N);'VALUE'D,N;'INTEGER'D,N;'CODE';
00013 'PROCEDURE'AFIX(D,M,N,X);'VALUE'D,M,N,X;'INTEGER'D,M,N;'REAL'X;'CODE';
00018 'PROCEDURE'SETTING(D,P,Q);'VALUE'D,P,Q;'INTEGER'D,P,Q;'CODE';
00022 SETTING(1,132,60);
00023 INREAL(0,X1);
00024 START:
00024 ININTEGER(0,N);
00025 INREAL(0,AFRACT);
00026 INREAL(0,PTOTO);
00027 A:=AFRACT*100;
00028 B:=21-A;
00029 OUTSTRING(1,('EVENWICHTSBEREKENING VOOR DE SO2 CONVERSIE'))';
00030 LINE(1,2);
00031 OUTSTRING(1,(' A B PTOTO '));
00032 LINE(1,2);
00033 AFIX(1,3,2,A);
00034 AFIX(1,3,2,B);
00035 AFIX(1,3,2,PTOTO);
00036 LINE(1,2);
00037 OUTSTRING(1,(' TO KP X2 '));
00038 'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
00038 'BEGIN'
00038 ININTEGER(0,T);
00039 KP:=10*(5186.5/T+(0.611*LN(T))/2.301-6.75);
00040 K:=KP*SQRT(PTOTO);
00041 REKEN:
00041 F:=0.5*A*(K*K-1)*X1**3-(A*K*K+B*K*K-100)*X1*X1+(0.5*A*K*K+2*B*K*K)*
00041 X1-B*K*K;
00042 AFGF:=1.5*A*(K*K-1)*X1*X1-2*(A*K*K+B*K*K-100)*X1+0.5*A*K*K+2*B*K*K;
00043 X2:=X1-F/AFGF;
00044 'IF'ABS((X1-X2)/X2)<0.0001'THEN'GOTO'KLAAR;
00045 X1:=X2;
00046 'GOTO'REKEN;
00047 KLAAR:
00047 LINE(1,1);
00048 AFIX(1,3,0,T);
00049 AFIX(1,6,3,KP);
00050 AFIX(1,3,4,X2);
00051 'END';
00052 LINE(1,9);
00053 'GOTO'START;
00054 'END';

```

F. BEREKENING EVENWICHTSKONVERSIE BIJ KONSTANTE MOLENSTROOM

LEVEL 1JUL67

OS ALGOL F

DATE JU

SOURCE PROGRAM

SC SOURCE STATEMENT

```

00000 'BEGIN'
00000 'COMMENT'EVENWICHTSBEREKENING VOOR DE CONVERSIE VAN SO2,DE MOLEN-
00000 STROOM WORDT CONSTANT VERONDERSTELD OVER HET BED'))';
00000 'INTEGER'I,N,T;
00001 'REAL'X1,X2,F,AFGF,A,B,K,KP,PTOTO,AFRACT;
00002 'PROCEDURE'PAGE(D);'VALUE'D;'INTEGER'D;'CODE';
00006 'PROCEDURE'LINE(D,N);'VALUE'D,N;'INTEGER'D,N;'CODE';
00010 'PROCEDURE'AFIX(D,M,N,X);'VALUE'D,M,N,X;'INTEGER'D,M,N;'REAL'X;'CODE';
00015 'PROCEDURE'SETTING(D,P,Q);'VALUE'D,P,Q;'INTEGER'D,P,Q;'CODE';
00019 SETTING(1,132,60);
00020
00020 INREAL(0,X1);
00021 START:
00021 ININTEGER(0,N);
00022 INREAL(0,AFRACT);
00023 INREAL(0,PTOTO);
00024 A:=AFRACT*100;
00025 B:=21-A;
00026 OUTSTRING(1,('EVENWICHTSBEREKENING VOOR DE SO2 CONVERSIE'))';
00027 LINE(1,2);
00028 OUTSTRING(1,('A B PTOTO'))';
00029 LINE(1,2);
00030 AFIX(1,3,2,A);
00031 AFIX(1,3,2,B);
00032 AFIX(1,3,2,PTOTO);
00033 LINE(1,2);
00034 OUTSTRING(1,('TO KP X2'))';
00035 'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
00035 'BEGIN'
00035 ININTEGER(0,T);
00036 KP:=10*(5186.5/T+(0.611*LN(T))/2.301-6.75);
00037 K:=KP*SQRT(PTOTO);
00038 REKEN:
00038 F:=0.5*A*K*K*X1**3-(A*K*K+B*K*K-100)*X1*X1+(0.5*A*K*K+2*B*K*K)*X1-B*
00038 K*K;
00039 AFGF:=1.5*A*K*K*X1*X1-2*(A*K*K+B*K*K-100)*X1+0.5*A*K*K+2*B*K*K;
00040 X2:=X1-F/AFGF;
00041 'IF'ABS((X1-X2)/X2)<0.0001'THEN''GOTO'KLAAR;
00042 X1:=X2;
00043 'GOTO'REKEN;
00044 KLAAR:
00044 LINE(1,1);
00045 AFIX(1,3,0,T);
00046 AFIX(1,6,3,KP);
00047 AFIX(1,3,4,X2);
00048 'END';
00049 LINE(1,9);
00050 'GOTO'START;
00051 'END';

```

G. HISTORISCH OVERZICHT SO₂-OXIDATIE

In de loop der jaren zijn vele publikaties verschenen omtrent de kinetiek van de SO₂-oxidatie over een vanadium-houdende katalysator. De belangrijkste publikaties worden hieronder gememoreerd.

Boreskov vond in 1935 (33) een reaktiesnelheidsvergelijking die als volgt luidt:

$$\frac{dP(SO_3)}{dt} = \frac{k \cdot P(SO_2)}{V_p(SO_3)}$$

De katalysator was barium-tin-vanadaat en de reaktietemperatuur boven de 440°C.

Deze formule komt dus overeen met hetgeen Bodenstein had gevonden voor de reactie over platina.

In 1937 vinden Boreskov en Sokolova (34) een reaktiesnelheid als volgt:

$$\frac{dP(SO_3)}{dt} = k \cdot P(O_2) \left\{ \frac{P(SO_2)}{P(SO_3)} \right\}^{0,8}$$

De katalysatorsamenstelling was: 12 SiO₂ · V₂O₅ · 0,5 H₂O₃ · 2 K₂O · 3 BaO. De temperatuur was 470°C. Op deze experimenten had mogelijk de poriediffusie invloed zoals Boreskov in 1945 publiceerde (35).

In 1947 publiceert Krichevskaya (36) de volgende reaktiesnelheidsvergelijking:

$$\frac{d(SO_3)}{dt} = k_1 \frac{(SO_2)^{\frac{1}{2}} \cdot (O_2)^{\frac{1}{2}}}{(SO_3)^{\frac{1}{2}}} - k_2 \frac{(SO_3)^{\frac{1}{2}}}{(SO_2)^{\frac{1}{2}}}$$

De katalysator was zuiver vanadiumpentoxide in de vorm van 4-6 mm lange en 1,2 mm dikke cilinders.

In een buis met diameter 20 mm werd SO₂-houdend gas geleid 5-40% O₂ en 4-40% SO₂. De reaktietijd varieerde van 0,2-6,4 sec. De temperatuur varieerde van 475-575°C.

In 1952 publiceerde Calderbank (37) de resultaten van zijn experimenten. In een reaktor met diameter 12 mm werd de omzetting gemeten van een gas met 16,7-80% SO₂ en met 4-18% zuurstof. De temperatuur varieerde

van 360-450°C.

De katalysator was 12% V_2O_5 en 2,3% Na op silicagel. Diameter 1,2-1,7 mm.

Hij stelt het volgende mechanisme voor:

1. $SO_2 + 2e \rightleftharpoons SO_2^{--}$ (snelle derde orde chemisorptie)
2. $SO_2^{--} + O_2 \rightarrow SO_3 + O^{--}$ (langzame 2e orde reactie tussen gasvorming zuurstof en gechemisorbeerd SO_2)
3. $O^{--} \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_2 + 2e$ (snelle desorptie).

Hij vindt de volgende reactiesnelheidsvergelijking voor de heen reactie:

$$r = k_1 P(O_2)^a \cdot P(SO_2)^b \quad \begin{array}{l} 0,72 < a < 0,85 \\ 0,35 < b < 0,43 \end{array}$$

Aan de hand van deze experimenten maakt hij een reaktorontwerp (31) en gebruikt de volgende reactiesnelheidsvergelijking:

$$r = k_1 P(O_2) \cdot P(SO_2)^{\frac{1}{2}} - \frac{k_1}{K_p} \cdot \frac{P(SO_3) \cdot P(O_2)^{\frac{1}{2}}}{P(SO_2)^{\frac{1}{2}}}$$

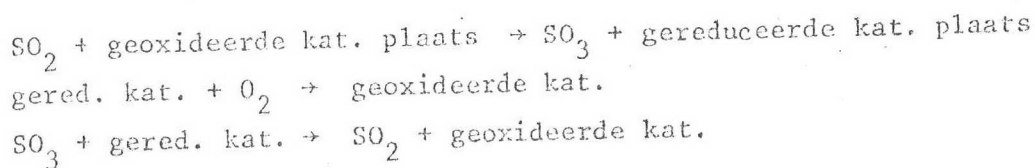
$$\text{waarin } \ln k_1 = - \frac{31.000}{RT} + 12.07$$

$$\ln K_p = \frac{22.600}{RT} - 10.68$$

r in kmol/kg.kat.sec.

Het is de vraag of een dergelijke berekening gedaan mag worden, uitgaande van metingen die buiten het technische toepassingsgebied liggen. Bij twee van de drie runs nl. was het zwaveldioxide in grote overmaat t.o.v. zuurstof aanwezig, dus voor de katalysator sterk reducerende omstandigheden. De temperatuur werd slechts tot 450°C gevarieerd.

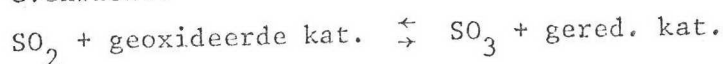
Mars en Van Krevelen stellen in hun publikatie in 1954 (9) het volgende reaktiemechanisme voor, voor de reactie over vanadium-pentoxide katalysator:



Dit mechanisme is zo gekozen omdat zij vonden dat het reactie-
 produkt SO_3 de reactiesnelheid belangrijk vertraagt.

Dit is niet het gevolg van de volledige teruggaande reactie
 $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$, want ook bij lage temperatuur en bij hoge waarden
 van de ratio SO_2/SO_3 treedt deze vertraging op.
 Daarom ligt het voor de hand dit effect toe te schrijven aan de
 affiniteit van SO_3 voor het katalysatoroppervlak.

Zij konstateren dat de derde reactie snel verloopt en beschouwen
 als evenwicht:



en als snelheidsbepalende stap:



De volgende reactiesnelheidsvergelijking werd gevonden:

$$r = \frac{k \cdot P(\text{O}_2)^n}{P(\text{SO}_3)} \left\{ P(\text{SO}_2) - \frac{P(\text{SO}_3)}{r_{\text{eq}}} \right\}$$

$$r_{\text{eq}} = P(\text{SO}_3) / P(\text{SO}_2) \text{ bij evenwicht.}$$

Deze vergelijking werd voor $n = \frac{1}{2}$ aan literatuurgegevens getoetst
 en leverde bevredigende resultaten op.

De experimenten van Ishi uit 1966 (38) zijn niet gericht op de
 bepaling van de reactiekinetiek of het mechanisme, maar om over
 een groot gebied de reactiesnelheid te bepalen en hiermee een
 reaktorontwerp te maken. Dit is gedaan, omdat het onmogelijk
 leek de reactiesnelheid over de hele reaktor door een eenvoudige
 reactiesnelheidsvergelijking voor te stellen.

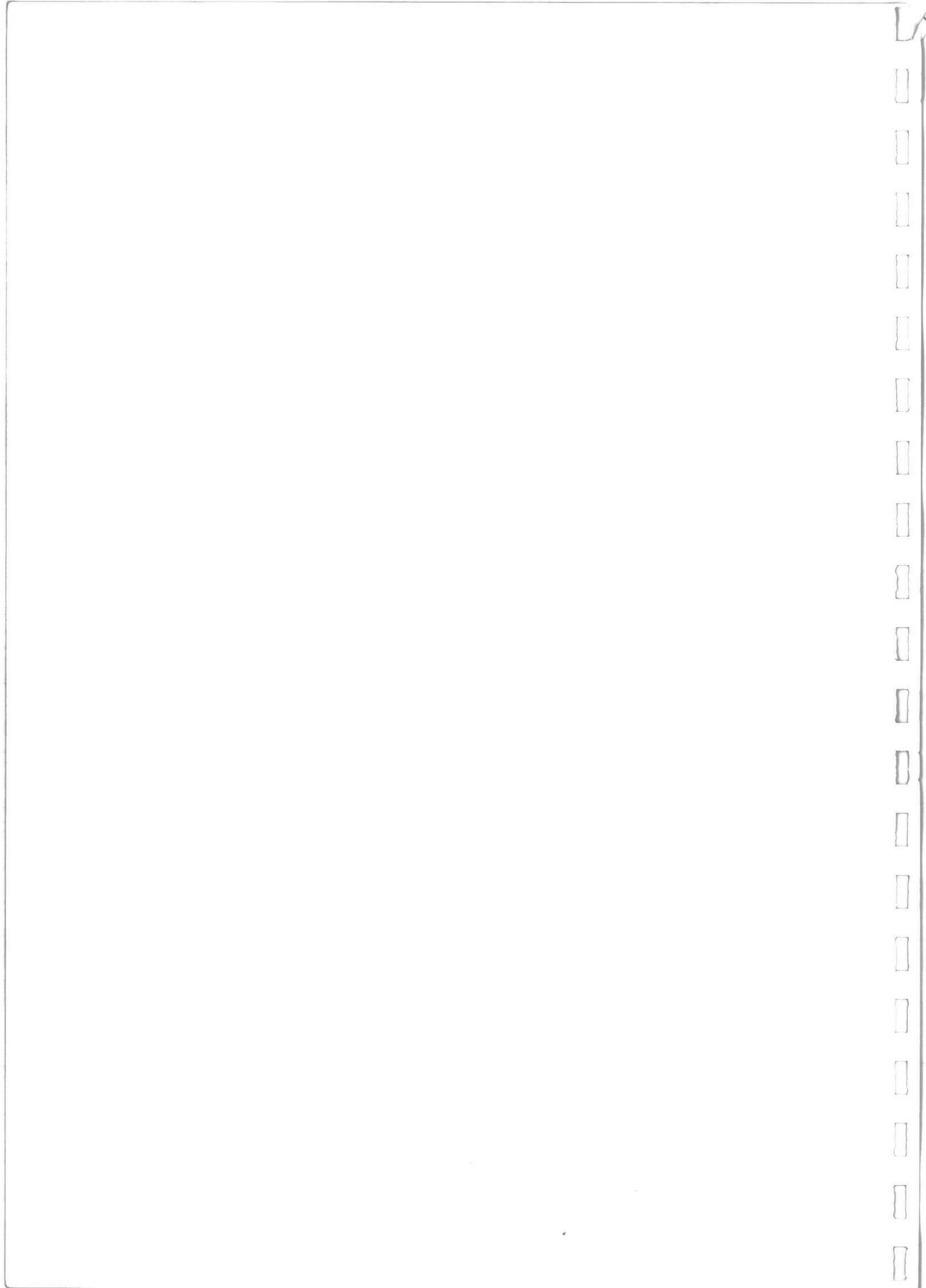
Er is een vergelijking gemaakt tussen een verse commerciële
 katalysator en een katalysator die reeds twee jaar in bedrijf
 was geweest. De metingen zijn uitgevoerd in een reaktor met
 lengte 1,0-1,2 cm en een diameter van 27 mm.

De katalysatorgrootte was 0,5-1,0 mm.

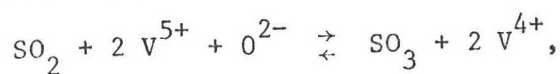
De voedingssnelheid varieerde van $0,6-51,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{hr}/\text{kg} \cdot \text{mol}$.

De temperatuurrange was $400-600^\circ \text{C}$.

Het volumepercentage SO_2 was 7%.



Mars en Maessen (1964) breiden het reeds genoemde redoxmechanisme (9) uit voor een K-Na-bevattende katalysator door aan te nemen dat de actieve sites een smelt vormen bij reaktiekondities (39). De oxidatie van SO_2 verloopt volgens een snelle instelling van het evenwicht:

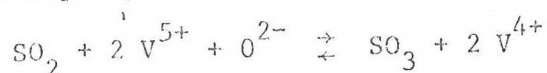


terwijl de reactie van O_2 met V^{4+} de snelheidsbepalende stap is. De reaktiesnelheid r_{SO_3} is:

$$r_{\text{SO}_3} = k \cdot P_{\text{O}_2} (K \cdot P_{\text{SO}_2} / P_{\text{SO}_3} / (1 + (K \cdot P_{\text{SO}_2} / P_{\text{SO}_3})^{1/2})^2)$$

In 1968 geven zij bovendien waarde voor de evenwichtskonstante K (40).

Regner en Simecek (1968) onderzoeken een aantal varianten van het redox-mechanisme (39) en komen tot de slotsom, dat het volgende goed bij experimentele waarden aansluit.



De reactie $\text{O}_2^- + \text{V}^{4+} \rightleftharpoons \text{V}^{5+} + 2 \text{O}^-$ is de snelheidsbepalende stap. De reaktiesnelheid is nu:

$$r_{\text{SO}_3} = \frac{K_M \cdot P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_3}^{1/2} \cdot [P_{\text{SO}_3}^{1/2} + (K_M \cdot P_{\text{SO}_2})]} \cdot \left\{ P_{\text{O}_2} - \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{K_P^2 \cdot P_{\text{SO}_2}^2} \right\},$$

waarin K en K_M konstanten zijn (41).

Zowel bij Mars en Maessen (40) als bij Regner en Simecek (41) wordt geen breekpunt waargenomen in de grafiek van $\log k$ versus $1/T$.

Het nadeel van de meeste kinetische beschouwingen is dat de gevonden reaktiesnelheidsvergelijking slechts in een beperkt gebied geldig is. De vergelijkingen uit (38), (40) en (41) zijn in een groot

gebied bruikbaar met de aantekening, dat de hiervoor noodzakelijke konstanten niet als een funktie zijn gegeven, doch als een aantal numerieke waarden.

H. DE GEBRUIKTE REAKTIESNELHEIDSVERGELIJKING

De gebruikte reactiesnelheidsvergelijking luidt:

$$r_{\text{SO}_3} = E \cdot k \left| P_{\text{O}_2} - (P_{\text{SO}_3} / (K_p \cdot P_{\text{SO}_2}))^2 \right| / D^2$$

Hierin is:

- E de benuttingsgraad
- k de reactiesnelheidskonstante
(= $7,81 \times 10^9 \times \text{EXP}(-12900 / T)$ kmol/(atm.hr.m³))
- p partiaal druk (atm)
- K_A $1,02 \times 10^{-5} \times \text{EXP}(7025 / T)$
- K_B $4090 \times \text{EXP}(-8800 / T)$
- T temperatuur (°K)
- K_p evenwichtskonstante
- D $(1 + K_A P_{\text{SO}_3} / P_{\text{SO}_2})$ als $T < 723^\circ\text{K}$
en
 $(1 + K_B P_{\text{O}_2}^{1/2} / P_{\text{SO}_2})$ als $T > 773^\circ\text{K}$

Deze vergelijking is gehanteerd door Chartrand (42) en gaf zeer goede resultaten. De vergelijking is opgesteld door Kubota in 1959.

Bij nasporingen in de literatuur bleek, dat de vergelijking verschillend genoteerd werd in (42, 43, 44 en 45).

De juistheid van de gebruikte formule is onderzocht door met behulp van het rekenprogramma "berekening van de reactiesnelheid als functie van de temperatuur voor een bepaalde konversie" (bijlage I) de verschillende alternatieven te testen op hun waarschijnlijkheid.

De waarschijnlijkheid werd ons inziens bepaald door de mate van continuïteit in de waarden van r_{SO_3} en D. Deze laatste waarde is ook van invloed, omdat de literatuur geen aanwijzingen geeft omtrent de waarde van D tussen 723°K en 773°K .

De onderzochte alternatieve mogelijkheden waren:

1. de waarde 1290 i.p.v. 12900 in de vergelijking van k en 880 i.p.v. 8800 in de vergelijking van K_B ;
2. de waarde 4,090 i.p.v. 4090 in de vergelijking van K_B ;
3. in het temperatuurgebied tussen 724 en 772 is $D = 1 + K_A \cdot P_{\text{SO}_3} / P_{\text{SO}_2}$;
4. in het temperatuurgebied tussen 724 en 772 is $D = 1$;
5. in het temperatuurgebied tussen 724 en 772 is $D = 1 + P_{\text{O}_2} / P_{\text{SO}_2}$.

De aldus berekende waarden van r_{SO_3} en D uitgaande van een druk van 1 atm en een SO_2 -gehalte van 7% (0_2 14%) bleken voor mogelijkheid 5. de beste resultaten te geven. Deze resultaten kwamen goed overeen met de waarden, die Levenspiel (46) geeft.

Voor verdere berekeningen is gebruik gemaakt van de 5^e mogelijkheid. Het hierop gebaseerde rekenprogramma is weergegeven in bijlage I. Met behulp van dit programma kan voor een bepaalde omzettingsgraad bij verschillende temperaturen de reaktiesnelheid berekend worden. De aldus berekende waarden zijn in figuur 22 grafisch weergegeven.

Wil men het konversieprofiel over het katalysator bed berekenen, dan moet gebruik gemaakt worden van de massabalans. Deze luidt over een volume-elementje dV van de reaktor:

$$x_{SO_2} \cdot \phi_{mol} \cdot d(KSI) = (R_{SO_3}) \cdot dV$$

$$\frac{d(KSI)}{dV} = \frac{R_{SO_3}}{x_{SO_2} \cdot \phi_{mol}} = \frac{R_{SO_3}}{\phi_{mol} SO_2} \quad (1)$$

waarin:

x_{SO_2}	de fraktie SO_2 in de voeding
ϕ_{mol}	de totale voeding (kmol/hr).
KSI	de omzettingsgraad
R_{SO_3}	de vormingssnelheid (kmol/hr.m ³ kat.)
V	het bedvolume (m ³)

Genoemde differentiaalvergelijking kan met procedure RUNNER opgelost worden. Het gebruikte rekenprogramma is in bijlage J weergegeven. Hierbij is een isotherme operatie verondersteld. De konversie als functie van het bedvolume is in figuur 23 weergegeven.

Vergelijking (1) kan ook als volgt geschreven worden:

$$R_{SO_3} = \phi_{mol} SO_2 \cdot \frac{d(KSI)}{dV}$$

De reaktiesnelheid wordt, bij een bepaalde omzettingsgraad en een korresponderende waarde van V , gegeven door de helling van de curves in figuur 23.

I. BEREKENING REAKTIESNELHEID BIJ GEGEVEN KONVERSIE

LEVEL 1JUL67

OS ALGOL F

DATE JU

SOURCE PROGRAM

C SOURCE STATEMENT

```

00000 "BEGIN" "COMMENT" BEREKENING VAN DE REACTIESNELHEID ALS FUNCTIE VAN DE
00001 TEMPERATUUR VOOR EEN BEPAALDE KONVERSIE;
00002 'INTEGER' T;
00003 'REAL' K, KP, KA, KB, PSO2, PSO3, PO2, XSO2O, XO2O, KSI, RS03, E, PO, A, B;
00004 'REAL' D;
00005 "PROCEDURE" PAGE(D); "VALUE" D; "INTEGER" D; "CODE";
00006 "PROCEDURE" LINE(D, N); "VALUE" D, N; "INTEGER" D, N; "CODE";
00007 "PROCEDURE" AFIX(D, M, N, X); "VALUE" D, M, N, X; "INTEGER" D, M, N; "REAL" X; "CODE";
00008 "PROCEDURE" SETTING(D, P, Q); "VALUE" D, P, Q; "INTEGER" D, P, Q; "CODE";
00009 SETTING(1, 132, 60);
00010 INREAL(D, PO); INREAL(D, A); INREAL(D, B);
00011 XSO2O:=A;
00012 XO2O:=B;
00013 E:=1.0;
00014 REKEN:
00015     PAGE(1);
00016     INREAL(D, KSI);
00017 OUTSTRING(1, ('BEREKENING REACTIESNELHEID ALS FUNCTIE VAN DE TEMPERATUUR
00018 VOOR EEN BEPAALDE KONVERSIE')); LINE(1, 2);
00019 OUTSTRING(1, ('BEGINDRUK AT: ')); AFIX(1, 3, 2, PO); LINE(1, 1);
00020 OUTSTRING(1, ('MOLFRACTIE SO2O : ')); AFIX(1, 3, 2, A); LINE(1, 1);
00021 OUTSTRING(1, ('MOLFRACTIE O2O : ')); AFIX(1, 3, 2, B); LINE(1, 1);
00022 OUTSTRING(1, ('OMZETTINGSGRAAD : ')); AFIX(1, 3, 2, KSI); LINE(1, 1);
00023 OUTSTRING(1, ('REACTIESNELH TEMP')); LINE(1, 2);
00024 'FOR' I:=572 'STEP' 25 'UNTIL' 923 'DO'
00025     "BEGIN"
00026     K:=7.81*(10**9)*EXP(-12900/T);
00027     KP:=10**{(5186.5/T)+(0.611*LN(T))/2.301-6.75);
00028     KA:=1.02*0.00001*EXP(7025/T);
00029     KB:=4990*EXP(-8800/T);
00030     PSO2:=(XSO2O*(1-KSI))*PO;
00031     PO2:=(XO2O-0.5*XSO2O*KSI)*PO;
00032     PSO3:=(XSO2O*KSI)*PO;
00033     'IF' T<724 'THEN'
00034     D:=1+KA*PSO3/PSO2;
00035     'IF' T>724 & T<772 'THEN'
00036     D:=1+KB*SQR(PO2)/PSO2;
00037     'IF' T>772 'THEN'
00038     D:=1+KB*SQR(PO2)/PSO2;
00039     RS03:=E*K*(PO2-(PSO3/(KP*PSO2))*2)/D**2;
00040 OUTREAL(1, RS03);
00041 AFIX(1, 6, 3, T);
00042 AFIX(1, 6, 6, D);
00043 LINE(1, 1); 'END'; PAGE(1);
00044 'GOTO' REKEN;
00045 'END';

```

J. BEREKENING REAKTIESNELHEID BIJ GEGEVEN TEMPERATUUR

LEVEL 1JUL67

OS ALGOL F

DATE J.

SOURCE PROGRAM

SC SOURCE STATEMENT

```

00000 'BEGIN'
00000 'INTEGER' I, NSTEP, VMAX, N;
00001 'REAL' E, PD2, PS02, PS03, X020, XSC20, PO, PHIMOL, A, B, DELTAH, CPGEM, STAP;
00002 'REAL' TO;
00003 'REAL' F;
00004 'REAL' D;
00005 'REAL' T;
00006 'ARRAY' X(0:1/);
00007 'PROCEDURE' RUNNER(X, N, STAP, AFGEL); 'VALUE' N, STAP; 'INTEGER' N;
00010 'REAL' STAP; 'ARRAY' X; 'PROCEDURE' AFGEL; 'CODE';
00014 'PROCEDURE' PAGE(D); 'VALUE' D; 'INTEGER' D; 'CODE';
00018 'PROCEDURE' LINE(D, N); 'VALUE' D, N; 'INTEGER' D, N; 'CODE';
00022 'PROCEDURE' AFIX(D, M, N, X); 'VALUE' D, M, N, X; 'INTEGER' D, M, N; 'REAL' X; 'CODE';
00027 'PROCEDURE' SETTING(D, P, Q); 'VALUE' D, P, Q; 'INTEGER' D, P, Q; 'CODE';
00031 'PROCEDURE' AFGEL(G, X); 'ARRAY' G, X;
00033 'BEGIN'
00033 'REAL' RS03, KP, KA, KB, K;
00034 K:=7.81*(1.***9)*EXP(-12900/T);
00035 KP:=1.7*(5186.5/T+(1.611*LN(T))/2.301-6.75);
00036 KA:=1.62*0.00001*EXP(7025/T);
00037 KB:=4090*EXP(-88.0/T);
00039 PS02:=(X020*(1-X(/1/)))*PO;
00039 PD2:=(X020-0.5*X020*X(/1/))*PO;
00040 PS03:=(X020*X(/1/))*PO;
00041 'IF' T<724 'THEN'
00041 D:=(1+KA*PS03/PS02
00041 'ELSE'
00041 D:=(1+KB*SQRT(PD2)/PS02);
00042 RS03:=E*K*(PD2-(PS03/(KP*PS02))**2)/D**2;
00043 G(/1/):= RS03/PHIMOL;
00044 'END'
00044 SETTING(1,132,60);
00045 SYSACT(1,8,50);
00046 ININTEGER(0,VMAX);
00047 ININTEGER(0,NSTEP);
00048 INREAL(0,E); INREAL(0,PHIMOL);
00050 INREAL(0,CPGEM); INREAL(0,DELTAH);
00052 INREAL(0,A); INREAL(0,B);
00054 LEES3:
00054 INREAL(0,PO);
00055 LEES4:
00055 INREAL(0,TO);
00056 N:=NSTEP;
00057 F:=PHIMOL/60;
00058 PAGE(1);
00059 'BEGIN'

```

SOURCE PROGRAM

SC SOURCE STATEMENT

```

00059 "ARRAY"VOL,KSI(/0:N/);
00060 "ARRAY"TAUMOL(/0:N/);
00061 XS020:=A;
00062 XO20:=B;
00063 STAP:= VMAX/NSTEP;
00064 I:=0;
00065 VOL(/0/):=0.0;
00066 KSI(/0/):=0.0;
00067 TAUMOL(/0/):=0.0;
00068 X(/0/):=0.0;X(/1/):=0.0;
00069 T:=TO;
00071 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' NSTEP 'DO'
00071 "BEGIN"
00071 RUNNER(X,1,STAP,AFGE1);
00072 KSI(/I/):=X(/1/);
00073 VOL(/I/):=X(/0/);
00074 TAUMOL(/I/):=VOL(/I/)/F;
00075 'END';
00076 PAGE(1);SYSACT(1,10,5);
00078 OUTSTRING(1,('CONVERSIEPROFIEL VAST BED REACTOR BIJ EEN CONSTATE TEMPE
00078 RATIUR")));
00079 LINE(1,2);
00080 OUTSTRING(1,('DE REACTOR WORDT ISOTHERM VEREENDERSTELD')));LINE(1,1);
00082 OUTSTRING(1,('TEMP. KELVIN : ')); AFIX(1,6,3,TO);
00084 LINE(1,2);
00085 OUTSTRING(1,('VOLUME BED KONVERSIE TAUMOL '));
00086 LINE(1,2);
00087 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' NSTEP 'DO'
00087 "BEGIN"
00087 AFIX(1,5,3,VOL(/I/));
00088 AFIX(1,3,3,KSI(/I/));
00089 AFIX(1,6,5,TAUMOL(/I/));
00090 LINE(1,1);
00091 'END';
00092 'END';
00093 PAGE(1);SYSACT(1,10,2);
00095 'GOTO' LEES3;
00096 'END';

```

K. EIGENSCHAPPEN VAN DE KATALYSATOR

Zoals reeds in de inleiding gememoreerd is het niet mogelijk de samenstelling en eigenschappen van de gebruikte katalysator te geven.

Daarentegen kan wel van een aantal andere commerciële katalysatoren de samenstelling gegeven worden.

		Haldor Topsøe VK 38 A	ICI 33-2	Monsanto SBU	ICI
<u>Samenstelling</u>					
% V_2O_5			10,6		10,3
% K_2O			14,1		13,7
% Na_2O			6,7		7,1
% SiO_2			68,6		68,6
<u>Eigenschappen</u>					
dichtheid deeltje	kg/l	1,32	1,26		
bulk dichtheid	kg/l	0,83	0,75	0,54	0,82
specifiek oppervlak	m ² /g		23	0	0,9
porievolumen N_2	ml/g		0,111	0,005	0,295
" H_2O	ml/g		0,31	0,40	-
poriediameter	Å		202	-	119

Het werkgebied van een V-katalysator heeft een ondergrens van $\pm 410^\circ C$ (vanwege de geringe aktiviteit) en een bovengrens van ongeveer $600^\circ C$. Boven deze temperatuur loopt de aktiviteit van de katalysator snel terug tengevolge van sintering.

L. INVLOED VAN FYSISCH TRANSPORT EN CHEMISCHE KINETIEK OP HET REKENMODEL

1. Fysische konstanten

Om enig inzicht te krijgen in de fysische en chemische mechanismen, die de overall-reaktie bepalen, is het noodzakelijk een aantal fysische grootheden van de verschillende componenten te kennen.

Uit (49) volgt, dat voor onderstaande componenten geldt

	SO ₂	O ₂	SO ₃	N ₂
mol.gew	64	32	80	28
T _c (°K)	430,3	154,3	491,4	126,0
p _c (at)	77,7	49,7	83,6	33,5
μ _e (micropoise)	411	250	469	180

Bij berekeningen zijn ook de eigenschappen van het reaktiemengsel, bestaande uit 7% SO₂, 14% O₂ en 79% N₂, nodig. Bij 400°C en 1,5 at geldt voor dit mengsel

$$\begin{aligned}
 \text{mol.gew.} &= (0,07 \times 64) + (0,14 \times 32) + (0,79 \times 28) = 31,2 \\
 T_c &= 151,6 \\
 p_c &= 38,7 \\
 \mu_c &= 206,3
 \end{aligned}$$

Bij de berekeningen, die volgen, wordt in principe uitgegaan van het mengsel, dat de reaktor binnentreedt.

Uitgaande van de gereduceerde temperatuur $T_r (= 673,1/151,6)$ en gereduceerde druk $p_r (= 1,5/38,7)$ vinden we grafisch (50) voor de gereduceerde viscositeit μ_r 1,51. Voor de viscositeit van het mengsel vinden we

$$\begin{aligned}
 \mu &= \mu_r \cdot \mu_c & (v1) \\
 &= 1,51 \cdot 206,3 \\
 &= 310 \text{ micropoise} = 310 \times 10^{-7} \text{ kg/m.sec.}
 \end{aligned}$$

De dichtheid van het mengsel is

$$\begin{aligned}
 \rho &= \text{mol.gew./mol.volume} \\
 &= 0,85 \text{ kg/m}^3
 \end{aligned}$$

De diffusiecoëfficiënt van de molecuulparen kan berekend worden met (51)

$$D_{AB} = 0.0043 \frac{T^{3/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \quad (v2)$$

waarin D_{AB} = diffusiecoëfficiënt (cm^2/sec)

T = temperatuur $(^\circ\text{K})$

M_A, M_B = molecuulgewicht

P = totale druk (at)

V_A, V_B = molecuul volume

Dit geeft bij 400°C en $1,5 \text{ at}$

$$D_{\text{SO}_3 \cdot \text{O}_2} = 0,244 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2} = 0,241$$

$$D_{\text{SO}_3 \cdot \text{SO}_2} = 0,163$$

$$D_{\text{SO}_2 \cdot \text{O}_2} = 0,256$$

$$D_{\text{SO}_2 \cdot \text{N}_2} = 0,254$$

$$D_{\text{O}_2 \cdot \text{N}_2} = 0,350$$

De diffusiecoëfficiënt van iedere komponent in het mengsel kan berekend worden met (52)

$$(1 - N_A) D_{A_M} = N_B D_{AB} + N_R D_{AR} + N_S D_{AS} \quad (v3)$$

waarin N_A = gemiddelde molfractie A

D_{A_M} = diffusiecoëfficiënt A in het mengsel.

Toepassing van (v3) levert op

$$D_{\text{SO}_3 \text{ M}} = 0,236 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{\text{SO}_2 \text{ M}} = 0,258$$

$$D_{\text{O}_2 \text{ M}} = 0,342$$

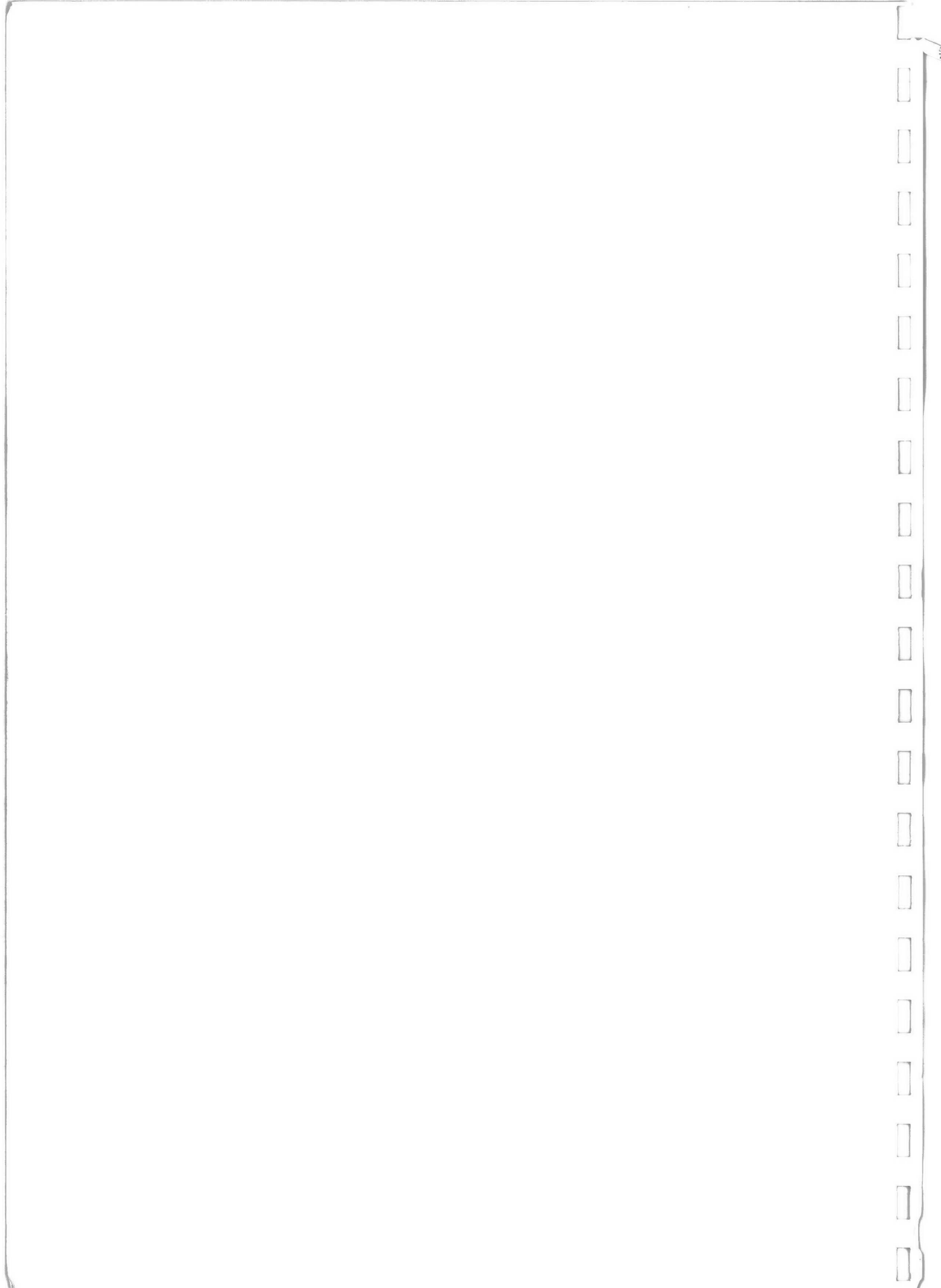
$$D_{\text{N}_2 \text{ M}} = 0,318$$

2. Space velocity

De opdracht ging uit van de produktie van $1500 \text{ ton H}_2\text{SO}_4/\text{dag}$.

Dit komt overeen met $637 \text{ kmol H}_2\text{SO}_4/\text{uur}$. Bij de berekeningen is steeds uitgegaan van een voeding, die $7\% \text{ SO}_2$ bevat. De SO_2 -stroom is 600 kmol/uur . De totale stroom bedraagt 8571 kmol/uur .

Bij 400°C en $1,5 \text{ at}$ is een molenstroom van 8571 kmol gelijk aan een volumestroom van $(8.571.000 \times 36,79) 315.000 \text{ m}^3/\text{uur}$.



3. Voorwaarden ideale buisreaktor

Een buisreaktor gedraagt zich ideaal als

- a. het snelheidsprofiel vlak is
- b. de samenstelling en temperatuur in radiale richting uniform is
- c. geen diffusie of warmtegeleiding optreedt in axiale richting.

Ad a.

Volgens Kramers en Westerterp (53) is het snelheidsprofiel voldoende vlak indien $d/d_p > 10$ is. Hierin is d de diameter van de reaktor en d_p de deeltjesdiameter.

Bij een reaktordiameter van 8 à 10 m en een d_p van enkele centimeters wordt ruimschoots aan deze voorwaarde voldaan.

Ad b.

Bij alle berekeningen is steeds verondersteld dat het radiale transport voldoende snel is om mogelijke afwijkingen teniet te doen. Dit betekent dat er geen radiale temperatuurgradiënt is en dat tevens axiale diffusieverschijnselen geen functie zijn van de diameter.

Ad c.

1. Kramers en Westerterp (53) stellen, dat als $L/d_p > 10$ en $Re_p > 10$ zijn het verschil in konversie tussen ideale buis en ideale mengers in serie kleiner is dan 1%. Hierin is

L = hoogte reaktor

d_p = deeltje diameter

Re_p = getal van Reynolds betrokken op een katalysator deeltje.

Bij een reaktorhoogte van ca. 1 m en een deeltje diameter van enkele centimeters is $L/d_p \gg 10$.

De waarde van Re_p is

$$Re_p = \frac{\rho \cdot v \cdot d_p}{\eta}$$

waarin ρ = dichtheid van het gas (kg/m^3)

v = lineaire gassnelheid, betrokken op de lege buis (m/sec)

d_p = deeltjesdiameter (m)

η = dynamische viscositeit ($\text{kg/m} \cdot \text{sec}$)

Stel ρ 0,85 kg/m^3 , v 1,15 m/sec, d_p 2×10^{-2} m en η 310×10^{-7} $\text{kg/m} \cdot \text{sec}$, dan is

$$Re_p \sim 630$$

en dat is $\gg 10$.

Hieruit blijkt dat de verblijftijdspreiding verwaarloosd kan worden.

2. Voor axiale geleiding van warmte is geen analoog criterium te vinden. Het transport kan en door diffusie in het gas en door geleiding in katalysatordeeltjes optreden. De axiale geleiding zal bij de berekeningen worden verwaarloosd.

In het eerste bed van een adiabatische SO_2 -reaktor stijgt de temperatuur over korte afstand zeer snel. Er treedt een zeer snelle reactie op, die de evenwichtssituatie bereikt voor het einde van het bed. Ofschoon hier axiale geleiding van invloed is, beïnvloedt het slechts de plaats waar het evenwicht bereikt wordt en niet de samenstelling bij het verlaten van het bed. Door bovengenoemde verwaarlozing zal daarom geen grote afwijking geïntroduceerd worden.

4. Filmdiffusie

De filmdiffusie is een gevolg van verschillen in samenstelling van bulk en het gas aan het buitenoppervlak van de katalysator. Dit betekent dat filmdiffusie verwaarloosd mag worden, indien de partiële druk van de reaktant aan het buitenoppervlak van de katalysator gelijk of vrijwel gelijk is aan de partiële druk in de bulk.

Met behulp van (54)

$$\frac{k_{g_{\text{mol}}} \cdot (\text{mol.gew}).P}{v \cdot \rho} \cdot (\text{Sc})^{2/3} = \frac{0,357}{\epsilon_{\text{bed}}} \cdot \text{Re}_p^{-0,359} \quad (\text{v4})$$

en

$$(p_{\text{bulk}} - p_{\text{kat.}}) = \frac{\phi''_{\text{mol}}}{k_{g_{\text{mol}}}} \quad (\text{v5})$$

kan het verschil in partiële druk over de filmlaag berekend worden.

In (v4) en (v5) is

$$\begin{aligned} k_{g_{\text{mol}}} &= \text{stofoverdrachtscoëfficiënt} && (\text{kmol.sec/kg.m}) \\ \epsilon_{\text{bed}} &= \text{bedporositeit} \\ \phi''_{\text{mol}} &= \text{molenflux} && (\text{kmol/m}^2.\text{sec}) \\ &= (R_{\text{mol}} \cdot \rho_{\text{bed}} \cdot dp) / [6(1 - \epsilon_{\text{bed}})] \\ R_{\text{mol}} &= \text{omgezette molenstroom/kg kat.} \end{aligned}$$

Voor de onder 3c genoemde numerieke waarden vinden we, indien $\epsilon_{\text{bed}} = 0,38$,

$$(p_{\text{bulk}} - p_{\text{kat.}}) \sim 0,01 \text{ at.}$$

Dit verschil in partiële druk wijst erop, dat de filmdiffusie niet zonder meer genegeerd kan worden.

5. Poriediffusie

Het transport door de poriën geschiedt door diffusie. Er zijn drie typen diffusie te onderscheiden:

- oppervlaktemigratie. De invloed hiervan is vaak te verwaarlozen.
- ruimtediffusie. De diffusiecoëfficiënt van SO_2 in een multi-komponentenmengsel is $25,8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ (zie bijlage L-1).
- Knudsendiffusie. Knudsendiffusie treedt op als $T(^{\circ}\text{K})/p (\text{at}) > 2 \bar{r}_p (\text{\AA})$, waar $2 \bar{r}_p$ de poriediameter is.

Bij 400°C , 1,5 at en een poriediameter van $200 \text{ \AA}$ (zie bijlage K) geldt $T/p = 450$ en is > 200 . Er is diensgevolge een Knudsenbijdrage vereist. Deze bijdrage $D_K = 97 \bar{r}_p (T/M)^{\frac{1}{2}}$ (v6)
 $= 8,95 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}.$

De ruimte- en Knudsendiffusiecoëfficiënt kunnen vervangen worden door een effectieve diffusiecoëfficiënt D_{eff} . De relatie tussen deze 3 coëfficiënten is

$$D_{\text{eff}}^{-1} = (D_{A_{\text{mengsel}}}^{-1} + D_K^{-1}) \cdot \frac{\tau}{\epsilon_{\text{bed}}} \quad (\text{v7})$$

waarin τ de doolhoffaktor is.

Voor SO_2 als reaktant, $\tau = 2$ en $\epsilon_{\text{bed}} = 0,38$, is $D_{\text{eff}} 5,6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}.$

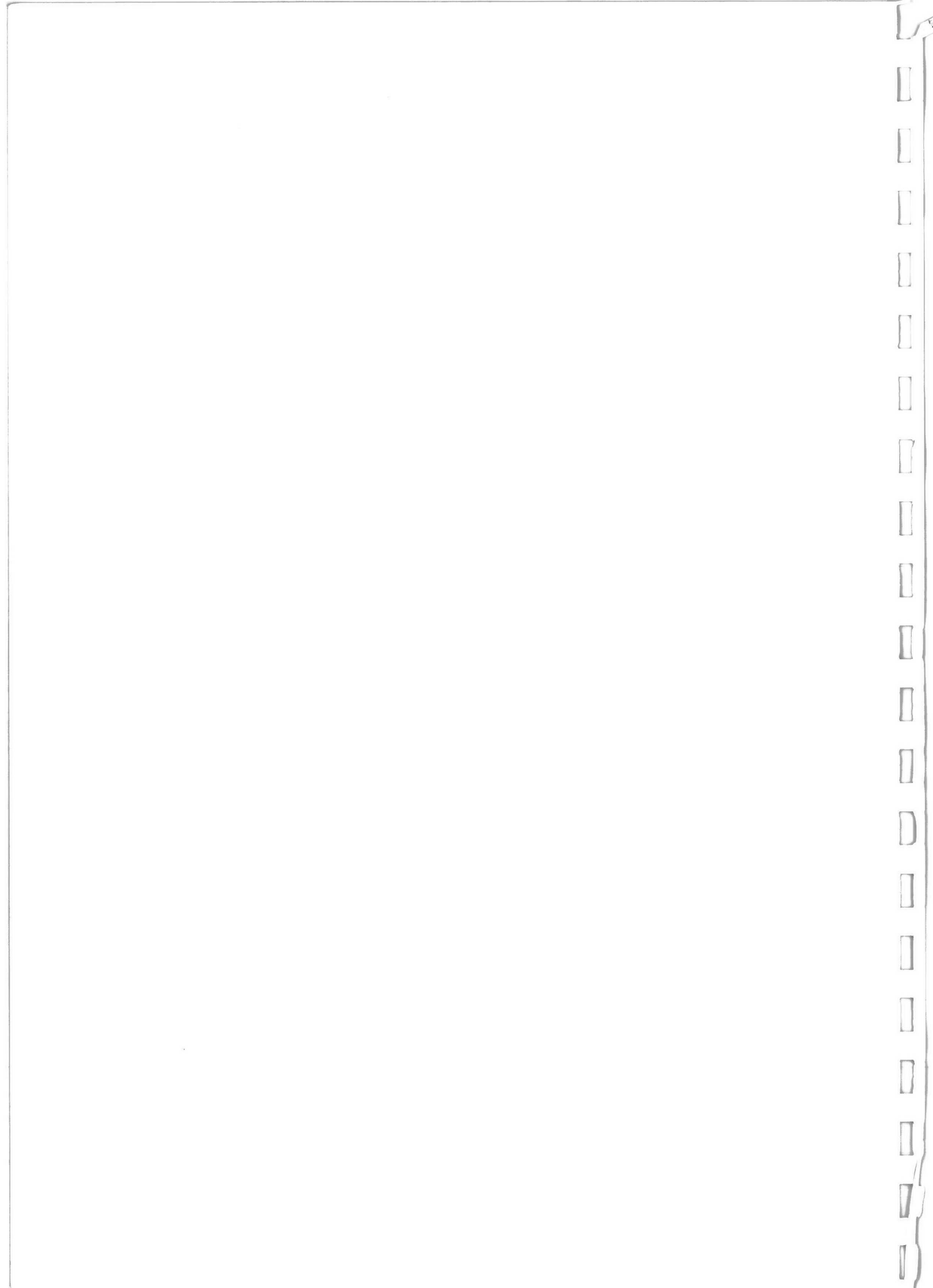
De invloed van de poriediffusie op de processnelheid kan beschreven worden met de benuttingsgraad. De benuttingsgraad is een functie van de reactiesnelheidskonstante, de orde van de oppervlaktereactie, de diffusiecoëfficiënt, het reactieoppervlak per volume-eenheid katalysator en de deeltjesdiameter.

Als gevolg van het feit, dat voor een overall-snelheidsvergelijking is gekozen (bijlage H) is de benodigde reactiesnelheidskonstante en de orde van de reactie niet bekend. Bovendien ontbreken exakte gegevens over de katalysator.

Het een en ander is voldoende reden om te kiezen voor een effectieve benuttingsgraad (zie bijlage L-6).

6. Effectieve benuttingsgraad

Uit voorgaande alinea's blijkt, dat de reactiesnelheidsvergelijking een correctie behoeft als gevolg van film- en poriediffusie. Deze correctiefactor wordt effectieve benuttingsgraad E genoemd. De effectieve benuttingsgraad is gedefinieerd als de verhouding van de werkelijke processnelheid en de processnelheid, die zou optreden als in het katalysator deeltje de temperatuur en samenstelling gelijk is aan die van



het buitenoppervlak. Deze benuttingsgraad kan experimenteel bepaald worden.

Door A.W. Verburg zijn aan de hand van literatuurgegevens (o.a. 42) de volgende waarden vastgesteld:

E	1 ^e bed	0.33
	2 ^e bed	0.33
	3 ^e bed	0.44
	4 ^e bed	0.68

Aangenomen is, dat deze waarden over het gehele bed konstant zijn. Deze waarden zijn in vergelijking met (42) voor het 3^e en 4^e bed aan de lage kant. Dit zou veroorzaakt kunnen zijn, doordat aangenomen is dat de temperatuur in de katalysatordeeltjes gelijk is aan die van het omringende gas.

7. Drukval over het bed

De drukval over het bed kan beschreven worden met de formule van Ergun (55)

$$\frac{\Delta p}{2} = \frac{\rho v^2}{dp} \cdot \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^3} \left[\frac{150}{Re_p} (1 - \epsilon) + 1,75 \right] \quad (v8)$$

Deze betrekking is geldig als $d/d_p > 20$ en als de katalysatordeeltjes de bolvorm benaderen.

Bij $d_p = 0,02$ m

$d = 10$ m (reaktordiameter)

$\rho = 0,85$ kg/m³

$v = 1,15$ m/sec

$\epsilon = 0,38$

$Re_p = 630$

vinden we voor $\Delta p/2 = 0,013 \times 10^5$ N/m²/m
 $= 13 \times 10^{-3}$ at/m

Hieruit volgt dat de verandering van de druk over het bed verwaarloosd mag worden.

8. Berekening lineaire gassnelheid

Uitgaande van reaktordiameter van 10 m en een hoogte van het katalysatorbed van 0,9 m, vinden we een bedvolume van 70 m³ en een reaktordoorsnede van 78 m².

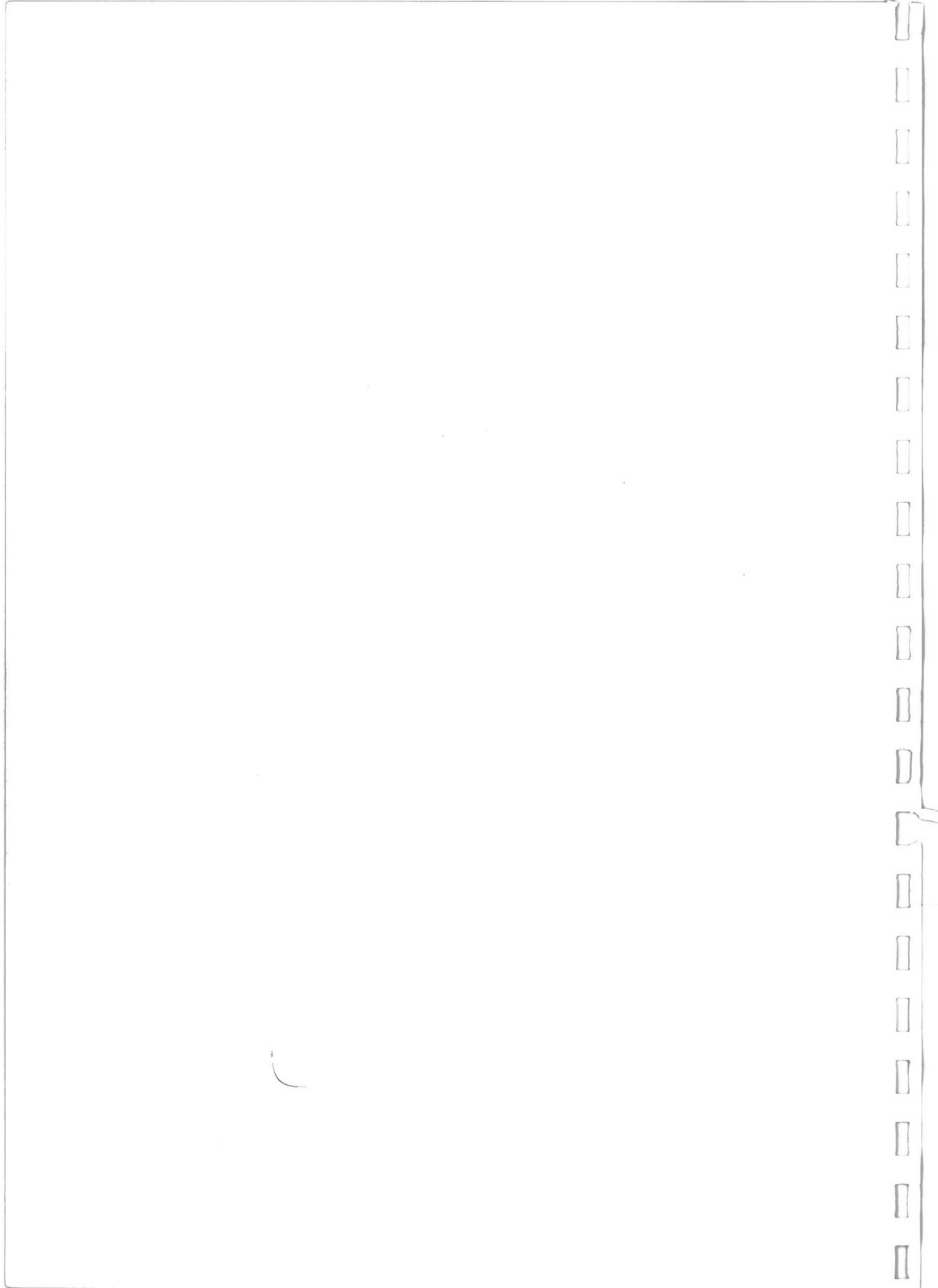
De space time τ_s kan berekend worden uit

$$\begin{aligned}\tau_s &= \frac{V}{\phi_{v_o}} = \frac{70}{315.000} \\ &= 0,00023 \text{ hr} \\ &= 0,8 \text{ sec.}\end{aligned}$$

De volumestroom bedraagt $90 \text{ m}^3/\text{sec}$; bij een reaktordoorsnede van 78 m^2 resulteert dit in een lineaire gassnelheid bij de reaktorinlaat van $1,15 \text{ m/sec}$.

9. Opmerking

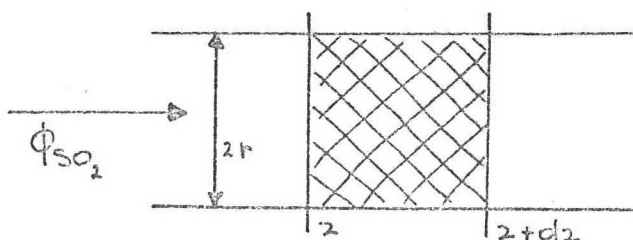
De waarden voor katalysatorconstanten, zoals d_p , ϵ_{bed} , ρ_{bed} en $\bar{r}_p$, zijn geschatte waarden, aangezien juiste gegevens ontbraken. (Gevolg van de verbroken relatie met A.W. Verburg.)



M. OPBOUW REKENPROGRAMMA "BEDSO2"1. Afleiding massa- en warmtebalans

In het onderstaande worden de massa- en warmtebalans afgeleid voor een ideale buisreaktor. Bovendien wordt aangenomen dat het een stationaire, continue reaktor is, die adiabatisch geopereerd wordt.

Voor een volume-element ($\pi r^2 \cdot dz$) geldt



de massabalans voor reaktant A:

$$\phi_{SO_2} \Big|_z - \phi_{SO_2} \Big|_{z+dz} - (-R_{SO_2}) \cdot \pi r^2 \cdot dz = 0$$

$$- d(\phi_{SO_2}) = (-R_{SO_2}) \cdot \pi r^2 \cdot dz$$

$$\phi_{SO_2} \cdot d\xi_{SO_2} = (-R_{SO_2}) \cdot dV$$

$$x_{SO_2} \cdot \phi_{mol} \cdot d\xi_{SO_2} = (-R_{SO_2}) \cdot dV$$

$$\frac{d\xi_{SO_2}}{dV} = \frac{(-R_{SO_2})}{x_{SO_2} \cdot \phi_{mol}}$$

$$= \frac{R_{SO_3}}{x_{SO_2} \cdot \phi_{mol}}$$

(v1)

In deze betrekking is

$$x_{SO_2} = \text{molfractie } SO_2 \text{ begin}$$

$$\phi_{mol} = \text{totale molenstroom}$$

$$R_{SO_3} = \text{vormingssnelheid } SO_3.$$

De warmtebalans over genoemd element luidt:

$$\phi_v \cdot \rho \cdot \bar{c}_p \cdot dT + U(T - T_k) \cdot 2\pi r \cdot dz + (-R_{SO_2}) \cdot \Delta H_r \cdot \pi r^2 \cdot dz = 0 \quad (v2)$$

Hierin is

$$\begin{aligned} \bar{c}_p &= \text{gemiddelde soortelijke warmte} && (\text{kcal/kg} \cdot ^\circ\text{K}) \\ \Delta H_r &= \text{reaktiewarmte} && (\text{kcal/kmol}) \\ \phi_v &= \text{volumestroom} && (\text{m}^3/\text{hr}) \end{aligned}$$

Als gevolg van de adiabatische operatie is de overdrachtsterm gelijk aan nul, zodat (v2) wordt:

$$\begin{aligned} \phi_v \cdot \rho \cdot \bar{c}_p \cdot dT &= - (-R_{SO_2}) \cdot \Delta H_r \cdot dV \\ \frac{dT}{dV} &= - \frac{(-R_{SO_2}) \cdot \Delta H_r}{\phi_v \cdot \rho \cdot \bar{c}_p} \\ &= - \frac{x_{SO_2} \cdot \phi_{mol} \cdot \Delta H_r}{\phi_v \cdot \rho \cdot \bar{c}_p} \cdot \frac{d\xi_{SO_2}}{dV} \\ &= - \frac{x_{SO_2} \cdot \phi_{mol} \cdot \Delta H_r}{\phi_{mol} \cdot C_{p_{gem}}} \cdot \frac{d\xi_{SO_2}}{dV} \\ &= - \frac{x_{SO_2} \cdot \Delta H_r}{C_{p_{gem}}} \cdot \frac{d\xi_{SO_2}}{dV} \quad (v3) \end{aligned}$$

In (v3) is $C_{p_{gem}}$ de gemiddelde soortelijke warmte ($\text{kcal/kmol} \cdot ^\circ\text{K}$).

2. Opbouw rekenprogramma

Met behulp van de PROCEDURE BEDSO2 kan zowel het konversie- als het temperatuurprofiel over het katalysatorbed berekend worden.

Beide profielen worden berekend door het simultaan oplossen van de differentiaal vergelijkingen (v1) en (v3). De oplossing wordt gevonden door toepassing van de numerieke methode RUNNER. Voor iedere stap berekent RUNNER de omzettingsgraad KSI

temperatuur T

volume V

en een space time TAUMOL.

TAUMOL is gedefinieerd als het volume katalysator (m^3) / molenstroom SO_2 (kmol/min).

Procedure BEDSO2 rekent het volledige temperatuur- en konversieprofiel uit. De procedure heeft de volgende invoergegevens nodig:

V	bedvolume	m^3
PHIMOL	totale molenstroom	kmol/hr
SAMST	samenstelling gasstroom (molfrakties)	
PO	werkdruk	at
TO	temperatuur begin bed	$^{\circ}\text{K}$
CPGEM	gemiddelde soortelijke warmte	$\text{kcal/kmol} \cdot ^{\circ}\text{K}$
NSTEP	aantal stappen (waarin het gehele profiel berekend moet worden)	
E	effektieve benuttingsgraad	
TEKST	string met tekst	
NO	nummer van het bed	

Na berekening van beide profielen kan de procedure informatie geven over

PHIMOL	totale molenstroom (einde bed)	kmol/hr
SAMST	samenstelling gasstroom	
TUIT	temperatuur einde bed	$^{\circ}\text{K}$
XUIT	konversie einde bed	
XTOT	konversie vanaf het begin	

Procedure BEDSO2 is in bijlage N weergegeven. Een voorbeeld van de toepassing van deze procedure is in bijlage O gegeven. In dit programma worden de profielen voor het tweede bed berekend.

Het resultaat van een bedberekening is in bijlage P vastgelegd.

Ook voor het gebruik van luchtinjectie is een procedure geschreven, PROCEDURE "LUCHT". Met behulp van deze procedure wordt na injectie van koude lucht de nieuwe samenstelling, temperatuur, aantal molen van de nieuwe molenstroom berekend (bijlage Q).

N. PROCEDURE "BED SO2"

LEVEL 1JUL67

OS ALGOL F

DATE JU

SOURCE PROGRAM

SC SOURCE STATEMENT

```

00000 "PROCEDURE"BEDSO2(RUNNER,V,PHIMOL,SAMST,PO,TO,CPGEM,NSTEP,E,TEKST,NO);
00001   'PROCEDURE'RUNNER;
00002   'INTEGER'NSTEP,NO;
00003   'REAL'V,PHIMOL,PO,TO,CPGEM,E;
00004   'INTEGER' 'ARRAY' TEKST;
00005   'ARRAY' SAMST;
00006   'BEGIN'
00006     "INTEGER"N,I;
00007     'INTEGER'SUB;
00008     'REAL'XS02,XS02D,X02,X02D,XS03,XS03D,XN2,D,DELTAH,STAP,
00008       VMAX,TUIT,XUIT,XTOT,SOM;
00009     'ARRAY'X(/0:2/);
00010     'PROCEDURE'PAGE(D); 'VALUE'D; 'INTEGER'D; 'CODE';
00014     'PROCEDURE'LINE(D,N); 'VALUE'D,N; 'INTEGER'D,N; 'CODE';
00018     'PROCEDURE'BLANK(D,N); 'VALUE'D,N; 'INTEGER'D,N; 'CODE';
00022     'PROCEDURE'FIX(D,M,N,X); 'VALUE'D,M,N,X; 'INTEGER'D,M,N;
00025     'REAL'X; 'CODE';
00027     'PROCEDURE'AFIX(D,M,N,X); 'VALUE'D,M,N,X; 'INTEGER'D,M,N;
00030     'REAL'X; 'CODE';
00032     'PROCEDURE'PRNT(M,A); 'VALUE'M; 'INTEGER'M; 'INTEGER' 'ARRAY'A;
00036     'CODE';
00037     'PROCEDURE'AFGEL(G,X); 'ARRAY'G,X;
00039     'BEGIN'
00039     "REAL"REACTS,KP,KA,KB,K;
00040     K:=7.81*(10**9)*EXP (-12900/X(/2/));
00041     KP:=10**((5186.5/X(/2/)+(0.611*LN(X(/2/)))/2.301-6.75);
00042     KA:=1.02*0.00001*EXP (7025/X(/2/));
00043     KB:=4090*EXP(-3800/X(/2/));
00044     XS02:=XS02D*(1-X(/1/));
00045     X02:=X02D-0.5*XS02D*X(/1/);
00046     XS03:=XS03D+XS02D*X(/1/);
00047     'IF' X(/2/) < 724 'THEN'
00047     D:=1+KA*XS03/XS02
00047     "ELSE"
00047     D:=1+KB*SQRT(X02)/XS02/SQRT(PO);
00048     REACTS:=E*K*(X02*PO-(XS03/(KP*XS02))**2)/D**2;
00049     G(/1/):= REACTS/PHIMOL/XS02D;
00050     G(/2/):=((-XS02D*DELTAH)/CPGEM)*G(/1/);
00051     'END';
00052     DELTAH:=-21900;
00053     XS02D:=SAMST(/1/);
00054     X02D:=SAMST(/2/);
00055     XS03D:=SAMST(/3/);
00056     XN2:=SAMST(/4/);
00057     VMAX:=V;
00058     N:=NSTEP;

```


SC SOURCE STATEMENT

SOURCE PROGRAM

```

00059 'BEGIN'
00059 'ARRAY'VOL,KSI,T(/O:N/);
00060 'ARRAY'TAUMOL(/O:N/);
00061 STAP:= VMAX/NSTEP;
00062 I:=0;
00063 VOL(/O/):=0.0;
00064 KSI(/O/):=0.0;
00065 T(/O/):=TO;
00066 X(/O/):=0.0;X(/1/):=0.0;X(/2/):=TO;
00069 TAUMOL(/O/):=0.0;
00070 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' NSTEP 'DO'
00070 "BEGIN"
00070 RUNNER(X,2,STAP,AFGEL);
00071 KSI(/I/):=X(/1/);
00072 T(/I/):=X(/2/);
00073 VOL(/I/):=X(/O/);
00074 TAUMOL(/I/):=VOL(/I/)*60/PHIMOL/XSO2O;
00075 'END';
00076 TUIT:=T(/N/);
00077 XUIT:=KSI(/N/);
00078 PAGE(1);SYSACT(1,10,5);
00080 OUTSTRING(1,('{ '***** TEMPERATUUR- EN KONVERSIEPROFIEL')});
00081 LINE(1,1);
00082 OUTSTRING(1,('{ '
VAN BED NUMMER')});AFIX(1,1,0,NO);
00084 LINE(1,1);
00085 PRNT(1,TEKST);
00086 LINE(1,1);
00087 OUTSTRING(1,('{ ' * * * * *
00088 LINE(1,3);
00089 OUTSTRING(1,('{V KUB.M : ')); AFIX(1,6,0,VMAX);
00091 LINE(1,1);
00092 OUTSTRING(1,('{AANTAL STAPPEN : ')); AFIX(1,6,0,NSTEP);
00094 LINE(1,1);
00095 OUTSTRING(1,('{BENUTTINGSGRAAD : ')); AFIX(1,6,2,E);
00097 LINE(1,1);
00098 OUTSTRING(1,('{MOLENSTROOM SO2KMOL/HR : ')); AFIX(1,6,1,PHIMOL*
00099 XSO2O);
00100 LINE(1,1);
00101 OUTSTRING(1,('{CPGEM KCAL/KMOL.O K: ')); AFIX(1,6,1,CPGEM);
00103 LINE(1,1);
00104 OUTSTRING(1,('{DELTAH KCAL/KMOL.SO2: ')); FIX(1,5,0,DELTAH);
00106 LINE(1,1);
00107 OUTSTRING(1,('{MOLFRACTIE SO2 : ')); AFIX(1,6,3,XSO2O);
00109 LINE(1,1);
00110 OUTSTRING(1,('{MOLFRACTIE O2 : ')); AFIX(1,6,3,XO2O);
00112 LINE(1,1);
00113 OUTSTRING(1,('{MOLFRACTIE SO3 : ')); AFIX(1,6,3,XSO3O);
00115 LINE(1,1);

```

SOURCE PROGRAM

SC SOURCE STATEMENT

```

00116 OUTSTRING(1,('MOLFRACTIE N2 : ')); AFIX(1,6,3,XN2);
00118 LINE(1,1);
00119 OUTSTRING(1,('BEGIN DRUK AT : ')); AFIX(1,6,1,PO);
00121 LINE(1,1);
00122 OUTSTRING(1,('BEGIN TEMP. KELVIN : ')); AFIX(1,6,3,TO);
00124 LINE(1,2);
00125 OUTSTRING(1,('TEMP EIND BED CELSIUS : ')); AFIX(1,6,1,TUIT);
00127 LINE(1,1);
00128 OUTSTRING(1,('EINDKONV. BED : ')); AFIX(1,6,2,XUIT);
00130 LINE(1,2); BLANK(1,10);
00132 OUTSTRING(1,('DE GROOTHEID TAUMOL IS GEDEFINIEERD ALS '));
00133 LINE(1,1); BLANK(1,10);
00135 OUTSTRING(1,('VOLUME KAT IN KUB. METER/MOLENSTROOMS02 '));
00136 LINE(1,1); BLANK(1,10);
00138 OUTSTRING(1,('IN KMOL PER MINUUT')));
00139 LINE(1,1); BLANK(1,13);
00141 OUTSTRING(1,('DE TOTALE MOLENSTROOM(=PHIMOL) IS CONSTANT')));
00142 LINE(1,1); BLANK(1,13);
00144 OUTSTRING(1,('VERONDERSTELD OVER EEN BED')));
00145 LINE(1,3);
00146 OUTSTRING(1,(' VOLUME BED KSI TEMPERATUUR TAUMOL')));
00147 LINE(1,1);
00148 SUB:=NSTEP/2;
00149 'FOR'I:=0'STEP'4'UNTIL'SUB'DO'
00149 "BEGIN"
00149 AFIX(1,5,3,VOL(/I/));
00150 AFIX(1,3,3,KSI(/I/));
00151 AFIX(1,5,3,T(/I/));
00152 AFIX(1,5,4,TAUMOL(/I/));
00153 LINE(1,1);
00154 'END';
00155 'FOR'I:=SUB+1'STEP'1'UNTIL'NSTEP'DO'
00155 "BEGIN"
00155 AFIX(1,5,3,VOL(/I/));
00156 AFIX(1,3,3,KSI(/I/));
00157 AFIX(1,5,3,T(/I/));
00158 AFIX(1,5,4,TAUMOL(/I/));
00159 LINE(1,1);
00160 'END';
00161 TO:=TUIT;
00162 SAMST(/I/):=XS020*(1-XUIT);
00163 SAMST(/2/):=X020-0.5*XS020*XUIT;
00164 SAMST(/3/):=XS030+XS020*XUIT;
00165 SAMST(/4/):=XN2;
00166 SOM:=0.0;
00167 'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'4'DO'
00167 SOM:=SOM+SAMST(/I/);
00168 "FOR'I:=1"STEP"1"UNTIL"4"DO"

```

SOURCE PROGRAM

SC SOURCE STATEMENT

```

00168      SAMST(/I/):=SAMST(/I/)/SOM;
00169      PHIMOL:=PHIMOL-0.5*PHIMOL*XS020*XUIT;
00170      XTOT:=(600-SAMST(/I/)*PHIMOL)/600;
00171      LINE(1,3);
00172      OUTSTRING(1,('MOLFRACTIE SO2 EIND BED : '));AFIX(1,1,3,SAMST(/1/));
00174      LINE(1,1);
00175      OUTSTRING(1,('MOLFRACTIE O2 EIND BED : '));AFIX(1,1,3,SAMST(/2/));
00177      LINE(1,1);
00178      OUTSTRING(1,('MOLFRACTIE SO3 EIND BED : '));AFIX(1,1,3,SAMST(/3/));
00180      LINE(1,1);
00181      OUTSTRING(1,('MOLFRACTIE N2 EIND BED : '));AFIX(1,1,3,SAMST(/4/));
00183      LINE(1,1);
00184      OUTSTRING(1,('TOTALE KONVERSIE SO2 T.O.V. HET BEGIN BEDRAAGT'));
00185      AFIX(1,2,3,XTOT);LINE(1,1);
00187      OUTSTRING(1,('TOTALE MOLENSTROOM EINDE BED BEDRAAGT '));
00188      AFIX(1,6,2,PHIMOL);
00189      LINE(1,2);
00190      'END';
00191      'END'EINDE PROCEDURE BEDSO2;

```

0. REKENPROGRAMMA "TEMP- EN CONC.-PROFIELEN"

SOURCE PROGRAM

SC SOURCE STATEMENT

```

000000 'BEGIN'
000000 'COMMENT'BEREKENING VAN TEMPERATUUR EN CONCENTRATIE PROFIELEN
000000 VOOR EEN VAST BED REACTOR BIJ DE SO 2 CONVERSIE;
000000 'INTEGER'NSTEP,NO;
000001 'INTEGER'L;
000002 'REAL'E,PO,TO,PHIMOL,PHISO2,CPGEM;
000003 'REAL'VMAX;
000004 'REAL'XO,TOT;
000005 'REAL'AIR,CPAIR,TAIR;
000006 'INTEGER'ARRAY' TEKST(/0:80/);
000007 'ARRAY'SAMST(/1:4/);
000008 'ARRAY'SAMAIR(/1:4/);
000009 'PROCEDURE'BEDSO2(RUNNER,V,PHIMOL,SAMST,PO,TO,CPGEM,NSTEP,E,
000009 TEKST,NO); 'PROCEDURE'RUNNER; 'INTEGER'NSTEP,NO;
000012 'REAL'V,PHIMOL,PO,TO,CPGEM,E; 'INTEGER'ARRAY'
000013 TEKST; 'ARRAY'SAMST; 'CODE';
000016 'PROCEDURE'LUCHT(SAMST,SAMAIR,PHIMOL,AIR,TO,CPGEM,CPAIR,
000016 TAIR); 'REAL'PHIMOL,AIR,TO,CPGEM,CPAIR,TAIR;
000018 'ARRAY'SAMST,SAMAIR; 'CODE';
000020 'PROCEDURE'RUNNER(X,N,STAP,AFGEL); 'VALUE'N,STAP; 'INTEGER'N;
000023 'REAL'STAP; 'ARRAY'X; 'PROCEDURE'AFGEL; 'CODE';
000027 'PROCEDURE'READ(N,A); 'VALUE'N; 'INTEGER'N; 'INTEGER'ARRAY'A;
000031 'CODE';
000032 'PROCEDURE'SETTING(D,P,Q); 'VALUE'D,P,Q; 'INTEGER'D,P,Q; 'CODE';
000036
000036 SYSACT(1,8,60);
000037 SETTING(1,132,60);
000038 LEES1:
000038 READ(0,TEKST);
000039 INREAL(0,VMAX);
000040 ININTEGER(0,NSTEP);
000041 INREAL(0,E);
000042 LEES2:
000042 INREAL(0,PHISO2);
000043 INARRAY(0,SAMST);
000044 LEES3:
000044 INREAL(0,PO);
000045 LEES4:
000045 INREAL(0,TO);
000046 INREAL(0,XO);
000047 CPGEM:=7.9;
000048
000048 PHIMOL:=PHISO2/SAMST(/1/);
000049 PHIMOL:=PHIMOL-0.5*PHIMOL*SAMST(/1/)*XO;
000050 SAMST(/2/):=SAMST(/2/)-0.5*SAMST(/1/)*XO;
000051 SAMST(/3/):=SAMST(/3/)+SAMST(/1/)*XO;
000052 SAMST(/1/):=SAMST(/1/)*(1-XO);
000053 TOT:=0.0;
000054 'FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'4'DO'
000054 TOT:=TOT+SAMST(/L/);
000055 'FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'4'DO'
000055 SAMST(/L/):=SAMST(/L/)/TOT;
000056 BEDSO2(RUNNER,VMAX,PHIMOL,SAMST,PO,TO,CPGEM,NSTEP,E,TEKST,21);
000057 'GOTO' LEES 2;
000058 'GOTO' LEES 1;
000059 'GOTO' LEES 3;
000060 'GOTO' LEES 4;
000061 'END';

```

P. RESULTATEN VAN REKENPROGRAMMA "T- EN CONC.-PROFIELEN

***** TEMPERATUUR- EN KONVERSIEPROFIEL
 VAN BED-NUMMER 1

* * * * *

V KUB.M : 75
 AANTAL STAPPEN : 150
 BENUTTINGSGRAAD : .33
 MOLENSTROOM SO₂KMOL/HR : 600.0
 CPGEM KCAL/KMOL.O K : 7.9
 DELTAH KCAL/KMOL.SO₂ : -21900
 MOLFRACTIE SO₂ : .070
 MOLFRACTIE O₂ : .140
 MOLFRACTIE SO₃ : .000
 MOLFRACTIE N₂ : .790
 BEGIN DRUK AT : 1.5
 BEGIN TEMP. KELVIN : 683.000
 TEMP EIND BED CELSIUS : 848.3
 EINDKONV. BED : .85

DE GROOTHEID TAUMOL IS GEDDEFINIEERD ALS
 VOLUME KAT IN KUB. METER/MOLENSTROOMSO₂
 IN KMOL PER MINUUT
 DE TOTALE MOLENSTROOM(=PHINOL) IS CONSTANT
 VERONDERSTELD OVER HEN BED

VOLUME BED	KSI	TEMPERATUUR	TAUMOL
.000	.000	683.000	.0000
.500	.003	683.552	.0500
1.000	.006	684.112	.1000
1.500	.009	684.679	.1500
2.000	.012	685.254	.2000
2.500	.015	685.836	.2500
3.000	.018	686.426	.3000
3.500	.021	687.025	.3500
4.000	.024	687.632	.4000
4.500	.027	688.248	.4500
5.000	.030	688.872	.5000
5.500	.034	689.506	.5500
6.000	.037	690.149	.6000
6.500	.040	690.802	.6500
7.000	.044	691.465	.7000
7.500	.047	692.138	.7500
8.000	.051	692.822	.8000
8.500	.054	693.516	.8500
9.000	.058	694.222	.9000
9.500	.062	694.940	.9500
10.000	.065	695.670	1.0000
10.500	.069	696.412	1.0500
11.000	.073	697.167	1.1000
11.500	.077	697.935	1.1500
12.000	.081	698.718	1.2000
12.500	.085	699.514	1.2500
13.000	.089	700.325	1.3000
13.500	.094	701.151	1.3500
14.000	.098	701.994	1.4000
14.500	.102	702.852	1.4500
15.000	.107	703.728	1.5000

15.500	.111	704.621	1.5500
16.000	.116	705.533	1.6000
16.500	.121	706.464	1.6500
17.000	.126	707.416	1.7000
17.500	.131	708.388	1.7500
18.000	.136	709.381	1.8000
18.500	.141	710.397	1.8500
19.000	.147	711.437	1.9000
19.500	.152	712.502	1.9500
20.000	.158	713.593	2.0000
20.500	.163	714.711	2.0500
21.000	.169	715.857	2.1000
21.500	.175	717.032	2.1500
22.000	.182	718.240	2.2000
22.500	.188	719.481	2.2500
23.000	.195	720.756	2.3000
23.500	.201	722.068	2.3500
24.000	.208	723.418	2.4000
24.500	.215	724.664	2.4500
25.000	.221	725.910	2.5000
25.500	.228	727.184	2.5500
26.000	.234	728.489	2.6000
26.500	.241	729.825	2.6500
27.000	.248	731.192	2.7000
27.500	.256	732.593	2.7500
28.000	.263	734.029	2.8000
28.500	.271	735.499	2.8500
29.000	.278	737.007	2.9000
29.500	.286	738.552	2.9500
30.000	.294	740.136	3.0000
30.500	.303	741.761	3.0500
31.000	.311	743.427	3.1000
31.500	.320	745.126	3.1500
32.000	.329	746.888	3.2000
32.500	.339	748.686	3.2500
33.000	.348	750.520	3.3000
33.500	.358	752.421	3.3500
34.000	.368	754.360	3.4000
34.500	.378	756.347	3.4500
35.000	.388	758.384	3.5000
35.500	.399	760.470	3.5500
36.000	.410	762.606	3.6000
36.500	.421	764.791	3.6500
37.000	.433	767.025	3.7000
37.500	.445	769.307	3.7500
38.000	.457	771.625	3.8000
38.500	.469	774.008	3.8500
39.000	.481	776.422	3.9000
39.500	.494	778.875	3.9500
40.000	.507	781.363	4.0000
40.500	.520	783.880	4.0500
41.000	.533	786.423	4.1000
41.500	.546	788.984	4.1500
42.000	.559	791.567	4.2000
42.500	.573	794.135	4.2500
43.000	.586	796.708	4.3000
43.500	.599	799.270	4.3500
44.000	.612	801.811	4.4000
44.500	.625	804.322	4.4500
45.000	.638	806.794	4.5000

45.500	.650	809.219	4.5500
46.000	.663	811.587	4.6000
46.500	.675	813.891	4.6500
47.000	.686	816.124	4.7000
47.500	.697	818.279	4.7500
48.000	.708	820.351	4.8000
48.500	.718	822.335	4.8500
49.000	.728	824.228	4.9000
49.500	.737	826.028	4.9500
50.000	.746	827.732	5.0000
50.500	.754	829.341	5.0500
51.000	.762	830.855	5.1000
51.500	.769	832.275	5.1500
52.000	.776	833.603	5.2000
52.500	.782	834.842	5.2500
53.000	.788	835.994	5.3000
53.500	.794	837.063	5.3500
54.000	.799	838.053	5.4000
54.500	.804	838.967	5.4500
55.000	.808	839.810	5.5000
55.500	.812	840.586	5.5500
56.000	.816	841.298	5.6000
56.500	.819	841.951	5.6500
57.000	.822	842.549	5.7000
57.500	.825	843.096	5.7500
58.000	.828	843.595	5.8000
58.500	.830	844.051	5.8500
59.000	.832	844.466	5.9000
59.500	.834	844.843	5.9500
60.000	.836	845.187	6.0000
60.500	.837	845.499	6.0500
61.000	.839	845.782	6.1000
61.500	.840	846.039	6.1500
62.000	.841	846.272	6.2000
62.500	.842	846.483	6.2500
63.000	.843	846.675	6.3000
63.500	.844	846.848	6.3500
64.000	.845	847.005	6.4000
64.500	.846	847.146	6.4500
65.000	.847	847.274	6.5000
65.500	.847	847.390	6.5500
66.000	.848	847.495	6.6000
66.500	.848	847.589	6.6500
67.000	.849	847.675	6.7000
67.500	.849	847.752	6.7500
68.000	.849	847.822	6.8000
68.500	.850	847.884	6.8500
69.000	.850	847.941	6.9000
69.500	.850	847.992	6.9500
70.000	.850	848.039	7.0000
70.500	.851	848.080	7.0500
71.000	.851	848.118	7.1000
71.500	.851	848.152	7.1500
72.000	.851	848.182	7.2000
72.500	.851	848.210	7.2500
73.000	.852	848.235	7.3000
73.500	.852	848.257	7.3500
74.000	.852	848.277	7.4000
74.500	.852	848.295	7.4500
75.000	.852	848.312	7.5000

MOLFRACTIE SO2 EIND BED : 0011
MOLFRACTIE O2 EIND BED : 0114
MOLFRACTIE SO3 EIND BED : 0061
MOLFRACTIE N2 EIND BED : 0814
TOTALE KONVERSIE SO2 T.O.V. HET BEGIN BEDRAAGT 0852
TOTALE MOLENSTROOM EINDE BED BEDRAAGT 8315.86

Q. PROCEDURE "LUCHT"

EVEL 1JUL67

OS ALGOL F

DATE JU

SOURCE PROGRAM

SC SOURCE STATEMENT

```

00000 'PROCEDURE' LUCHT(SAMST,SAMAIR,PHIMOL,AIR,TO,CPGEM,CPAIR,TAIR);
00001 'REAL' PHIMOL,AIR,TO,CPGEM,CPAIR,TAIR;
00002 'ARRAY' SAMST,SAMAIR;
00003 'BEGIN'
00004 SAMST(/1/):=(SAMST(/1/)*PHIMOL+SAMAIR(/1/)*AIR)/(PHIMOL+AIR);
00005 SAMST(/2/):=(SAMST(/2/)*PHIMOL+SAMAIR(/2/)*AIR)/(PHIMOL+AIR);
00006 SAMST(/3/):=(SAMST(/3/)*PHIMOL+SAMAIR(/3/)*AIR)/(PHIMOL+AIR);
00007 SAMST(/4/):=(SAMST(/4/)*PHIMOL+SAMAIR(/4/)*AIR)/(PHIMOL+AIR);
00007 'IF' SAMAIR(/1/)=0.0 'THEN'
00007 TO:=(PHIMOL*CPGEM*TO+AIR*CPAIR*TAIR)/((PHIMOL+AIR)*CPGEM)
00007 'ELSE'
00007 TO:=(PHIMOL*TO+AIR*TAIR)/(PHIMOL+AIR);
00008 PHIMOL:=PHIMOL+AIR;
00009 'END' EINDE PROCEDURE LUCHT;

```

R. ENKELE VOORBEELDEN OM DE EINDKONVERSIE TE VERGROTEN

De genoemde voorbeelden zijn met het rekenprogramma (zie bijlage 0) berekend voor de volgende kondities:

- voeding	samenstelling	14 vol.% O_2
		7 SO_2
		79 N_2
	snelheid	600 kmol SO_2 /hr
- volume katalysatorbed	1	70 m ³
	2	80 m ³
	3	100 m ³
	4	100 m ³
- druk		1,5 at

Bovendien geldt voor

voorbeeld 1: slechts tussenkoeling.

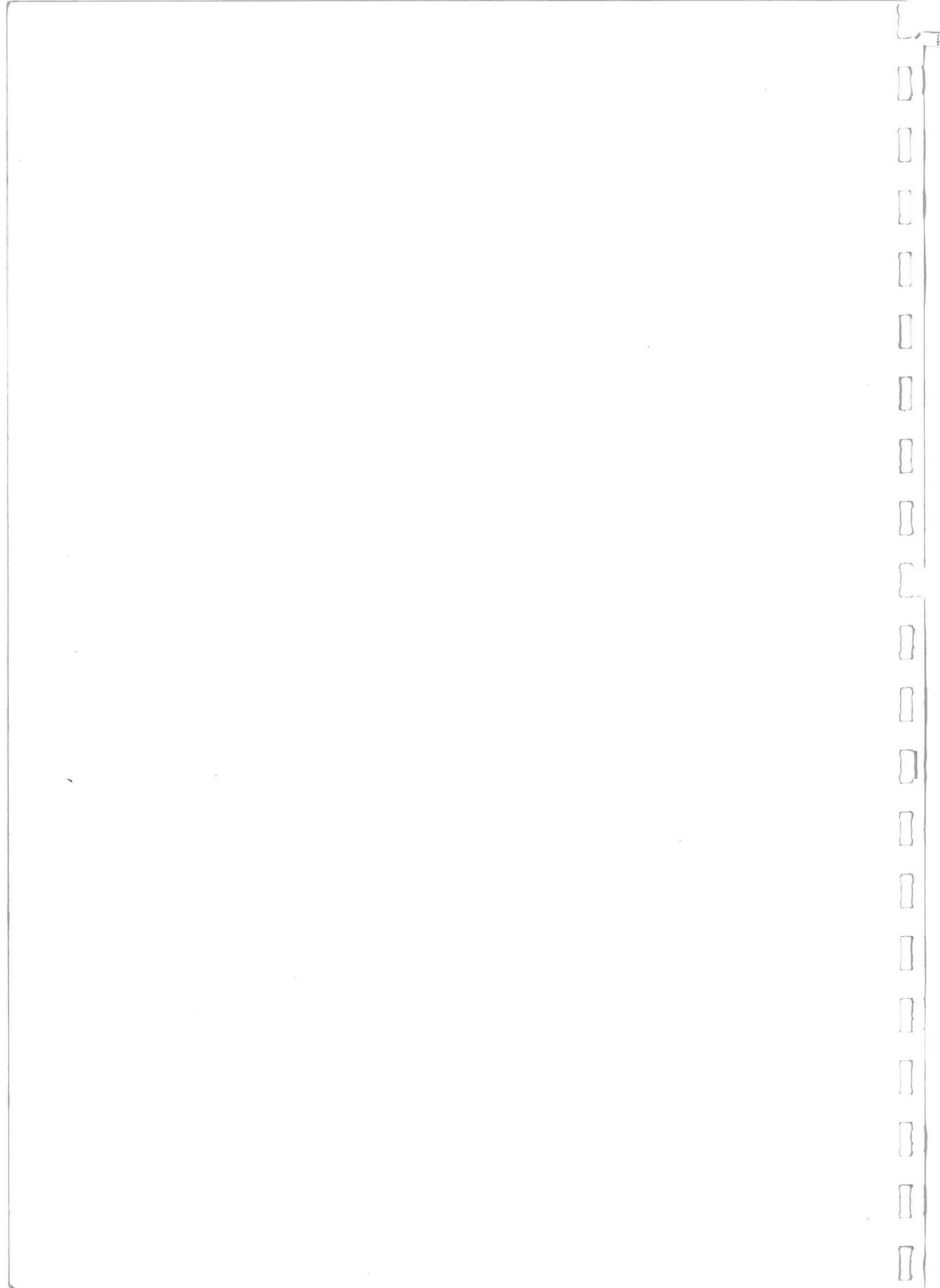
voorbeeld 2: injectie van lucht met een temperatuur van 300°K. Na het 1^e bed wordt 600 kmol lucht/hr, na het 2^e bed 300 kmol lucht/hr geïnjecteerd. Na het 1^e en 2^e bed heeft geen tussenkoeling plaatsgevonden.

voorbeeld 3: 90% SO_3 na 1^e bed geabsorbeerd.

voorbeeld 4: 90% SO_3 " 2^e bed "

voorbeeld 5: 90% SO_3 " 3^e bed "

Bij de voorbeelden 3, 4 en 5 is de voeding-(produkt-)stroom wel gekoeld (opgewarmd) tot de gegeven ingangstemperatuur.



	V (m ³)	$\phi_{\text{mol tot}}$ na bed (kmol/hr)	ϕ_{SO_2} na bed (kmol/hr)	ξ_{SO_2}	ξ_{tot}	x_{SO_2}	T _{in}	T _{uit}
<u>Tussenkoeling</u>								
bed 1	70	8316	89,7	0,850	0,850	0,011	683	848
bed 2	80	8284	25,0	0,721	0,958	0,003	748	769
bed 3	100	8277	12,7	0,491	0,979	0,001	713	717
bed 4	100	8275	10,3	0,182	0,984	<0,001	693	693
<u>Luchtinjectie</u>								
bed 1	70	8316	89,7	0,850	0,850	0,011	683	848
bed 2	80	8899	56,1	0,368	0,906	0,006	809	819
bed 3	100	9193	44,2	0,213	0,926	0,005	801	805
bed 4	100	9183	17,5	0,581	0,969	0,003	693	701
<u>Absorptie na 1^e bed</u>								
bed 1	70	8316	89,7	0,850	0,850	0,011	683	848
bed 2	80	7817	8,7	0,903	0,985	0,001	748	776
bed 3	100	7813	2,4	0,722	0,996	<0,001	713	714
bed 4	100	7812	1,6	0,303	0,997	<<0,001	693	693
<u>Absorptie na 2^e bed</u>								
bed 1	70	8316	89,7	0,850	0,850	0,011	683	848
bed 2	80	8284	25,0	0,721	0,958	0,003	748	769
bed 3	100	7755	1,3	0,949	0,998	<0,001	713	721
bed 4	100	7754	0,734	0,435	0,999	<<0,001	693	693
<u>Absorptie na 3^e bed</u>								
bed 1	70	8316	89,7	0,850	0,850	0,011	683	848
bed 2	80	8284	25,0	0,721	0,958	0,003	748	769
bed 3	100	8277	12,7	0,491	0,979	0,001	713	717
bed 4	100	7741	0,762	0,940	0,999	<<0,001	693	697

S. PROGRAMMA TUSSENABSORPTIE (ABSORPTIE VOOR 2^e BED)

LEVEL 1JUL67

DS ALGOL F

DATE DEC

SOURCE PROGRAM

SOURCE STATEMENT

```

0000 'BEGIN'
0001 'COMMENT'BEREKENING VAN TEMPERATUUR EN CONCENTRATIE PROFIELEN
0002 'VOOR EEN VAST BED REACTOR BIJ DE SO 2 CONVERSIE;
0003 'INTEGER'NSTEP,ND;
0004 'INTEGER'L;
0005 'REAL'E,PQ,TD,PHIMOL,PHISO2,CPGEM;
0006 'REAL'VMAX;
0007 'REAL'X0,TOT;
0008 'REAL'XABS;
0009 'REAL'AIR,CRAIR,TAIR;
0010 'INTEGER'NARRAY' TEKST(/0:80/);
0011 'ARRAY'SAMST(/1:4/);
0012 'ARRAY'SAMAIR(/1:4/);
0013 'PROCEDURE'BEDSO2(RUNNER,V,PHIMOL,SAMST,PQ,TD,CPGEM,NSTEP,E,
0014 'TEKST,ND); 'PROCEDURE'RUNNER; 'INTEGER'NSTEP,ND;
0015 'REAL'V,PHIMOL,PQ,TD,CPGEM,E; 'INTEGER'NARRAY'
0016 'TEKST'; 'ARRAY'SAMST; 'CODE';
0017 'PROCEDURE'LUCHT(SAMST,SAMAIR,PHIMOL,AIR,TD,CPGEM,CRAIR,
0018 'TAIR); 'REAL'PHIMOL,AIR,TD,CPGEM,CRAIR,TAIR;
0019 'ARRAY'SAMST,SAMAIR; 'CODE';
0020 'PROCEDURE'RUNNER(X,I,STAR,AFGEL); 'VALUE'N,STAR; 'INTEGER'N;
0021 'REAL'STAR; 'ARRAY'X; 'PROCEDURE'AFGEL; 'CODE';
0022 'PROCEDURE'READ(N,X); 'VALUE'N; 'INTEGER'N; 'INTEGER'NARRAY'A;
0023 'CODE';
0024 'PROCEDURE'SETTING(D,P,Q); 'VALUE'D,P,Q; 'INTEGER'D,P,Q; 'CODE';
0025
0026 SYSACT(1,8,60);
0027 SETTING(1,132,60);
0028 LEES1:
0029 READ(0,TEKST);
0030 INREAL(0,VMAX);
0031 ININTEGER(0,NSTEP);
0032 INREAL(0,E);
0033 LEES2:
0034 INREAL(0,PHISO2);
0035 INARRAY(0,SAMST);
0036 LEES3:
0037 INREAL(0,PQ);
0038 LEES4:
0039 INREAL(0,TD);
0040 INREAL(0,X0);
0041 INREAL(0,XABS);
0042 CPGEM:=7.9;
0043
0044 PHIMOL:=PHISO2/SAMST(/1/);

```

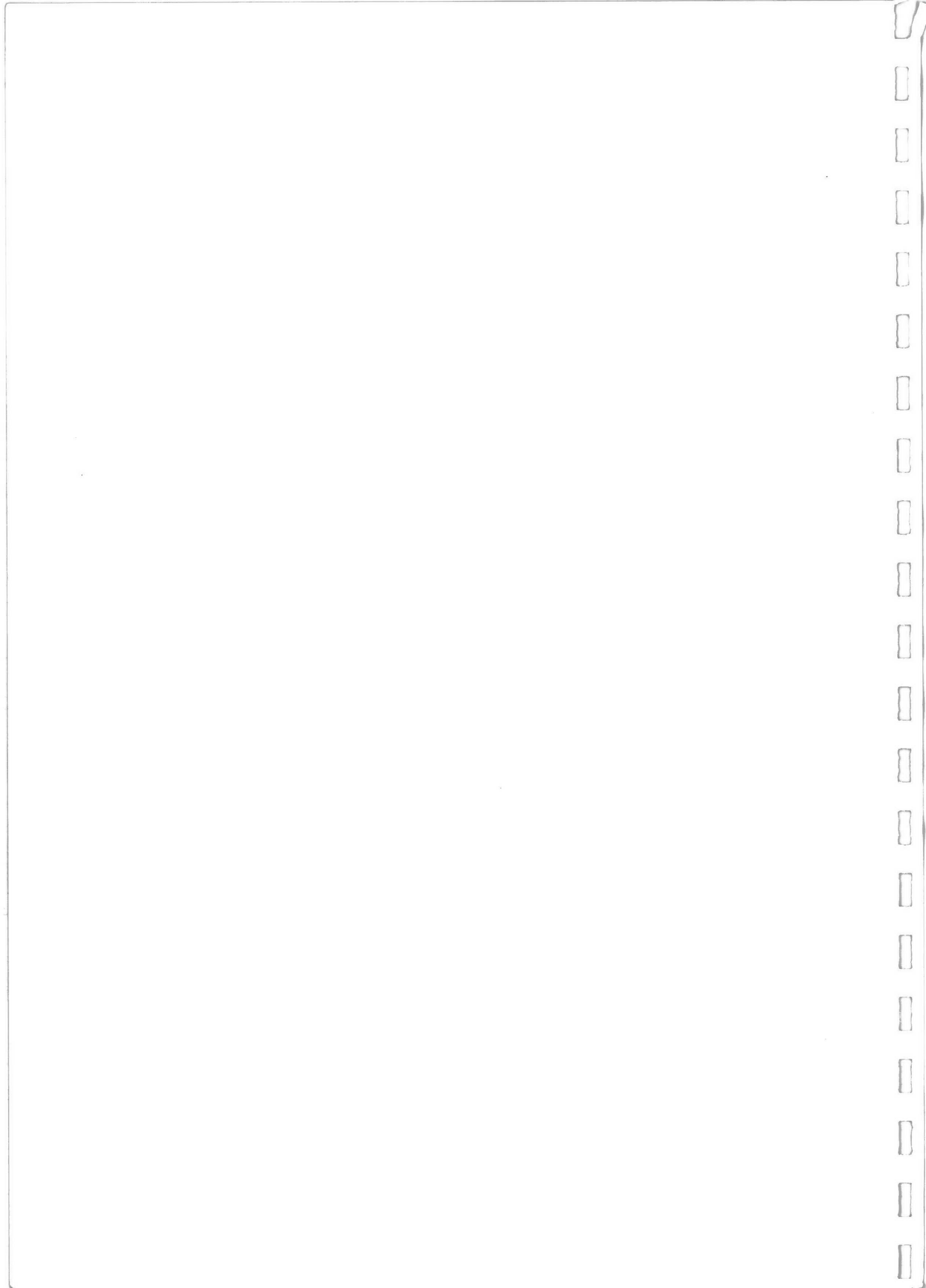
SOURCE PROGRAM

SOURCE STATEMENT

```

SC
00051 PHIMOL:=PHIMOL-0.5*PHIMOL*SAMST(/1/)*X0;
00052 SAMST(/2/):=SAMST(/2/)-0.5*SAMST(/1/)*X0;
00053 SAMST(/3/):=SAMST(/3/)+SAMST(/1/)*X0;
00054 SAMST(/1/):=SAMST(/1/)*(1-X0);
00055 TOT:=0.0;
00056 'FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'4'DO'
00056 TOT:=TOT+SAMST(/L/);
00057 'FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'4'DO'
00057 SAMST(/L/):=SAMST(/L/)/TOT;
00058 PHIMOL:=PHIMOL-PHIMOL*SAMST(/3/)*XABS;
00059 SAMST(/3/):=SAMST(/3/)*(1-XABS);
00060 TOT:=0.0;
00061 'FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'4'DO'
00061 TOT:=TOT+SAMST(/L/);
00062 'FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'4'DO'
00062 SAMST(/L/):=SAMST(/L/)/TOT;
00063 REDSD2(RUNNER,VMAX,PHIMOL,SAMST,PO,TO,CPOEN,HSTEP,F,TEKST,2);
00064
00064 ND:=3;
00065 E:=0.44;
00066 TD:=713;
00067 REDSD2(RUNNER,VMAX,PHIMOL,SAMST,PO,TO,CPOEN,HSTEP,F,TEKST,3);
00068
00068 ND:=4;
00069 E:=0.68;
00070 TD:=693;
00071 REDSD2(RUNNER,VMAX,PHIMOL,SAMST,PO,TO,CPOEN,HSTEP,F,TEKST,4);
00072 'GOTO' LEES 2;
00073 'GOTO' LEES 1;
00074 'GOTO' LEES 3;
00075 'GOTO' LEES 4;
00076 'END';

```

T. KONDITIES VAN TUSSENABSORPTIEBEREKENINGEN

Bij deze berekeningen is steeds van dezelfde voeding voor het 1^e bed uitgegaan. Afhankelijk van de fraktie SO_3 , die voor het genoemde bed geabsorbeerd wordt, is de voedingssamenstelling voor het 2^e bed

x_{ABS}	0.80	0.90	0.95	0.98	0.99
SO_2	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
O_2	0.121	0.122	0.122	0.122	0.122
SO_3	0.012	0.006	0.003	0.001	0.001
N_2	0.852	0.857	0.860	0.861	0.862

3^e bed

x_{ABS}	0.80	0.90	0.95	0.98	0.99
SO_2	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
O_2	0.117	0.117	0.118	0.118	0.118
SO_3	0.015	0.007	0.004	0.001	0.001
N_2	0.866	0.872	0.875	0.877	0.878

4^e bed

x_{ABS}	0.80	0.90	0.95	0.98	0.99
SO_2	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
O_2	0.116	0.117	0.117	0.118	0.118
SO_3	0.015	0.003	0.004	0.002	0.001
N_2	0.867	0.873	0.877	0.879	0.880

Het in bijlage S genoemde rekenprogramma berekende de totale SO_2 -konversie voor zowel het bed, dat direct na de absorptie kwam als voor de daarop volgende bed(-den).



Voor het geval, dat na het 2^e bed SO₃ geabsorbeerd wordt, is het resultaat:

TO BED3

XABS	Totale kon- versie na	683 °K	693 °K	703 °K	723 °K	743 °K
0.80	Bed 3	0.992	0.996	0.997	0.995	0.993
	Bed 4	0.997	0.997	0.998	0.997	0.996
0.90	Bed 3	0.998	0.998	0.998	0.996	0.995
	Bed 4	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998
0.95	Bed 3	0.999	0.999	0.999	0.997	0.996
	Bed 4	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
0.98	Bed 3	0.9995	0.9994	0.9993	0.997	0.996
	Bed 4	0.9995	0.9995	0.9995	0.9994	0.994
0.99	Bed 3	0.9996	0.9995	0.9994	0.998	0.996
	Bed 4	0.9996	0.9996	0.9996	0.9995	0.995

De ingangstemperatuur van het 4^e bed was in dit geval steeds 693°K.
Het volume van het 4^e bed 100 m³.

