

造气炉中有机硫转化的优化条件的热力学探讨

朱 建 华 方 文 骥

(脱硫研究室)

提 要

本文利用非线性参数估值算法——单纯形加速法对造气炉中有机硫转化的优化条件进行了热力学探讨。根据热力学计算结果得出了有机硫转化的最佳条件,并考查了造气温度、压力对有机硫平衡转化率的影响。通过与工业生产的对比可知造气炉中有机硫的转化主要受其转化动力学的影响。

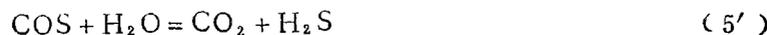
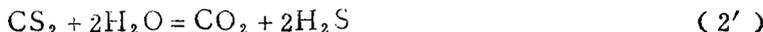
随着科学技术的不断进步,目前合成氨厂的脱硫技术日趋发展和完善化。但在生产实践中,虽然半水煤气脱硫已能符合生产工艺要求,而合成氨催化剂中毒十分严重的情况,仍屡见不鲜。某些厂催化剂的寿命多则两年,少则不足六个月,究其原因,主要是由于有机硫对催化剂的毒害作用所致。虽然合成氨厂一般使用的脱硫方法对于脱除无机硫(H_2S)是行之有效的,但是对于有机硫多数则是无能为力的。因而如何有效地脱除有机硫,提高合成氨催化剂的寿命,保证合成氨厂长期稳定的运行,无疑具有重要的经济意义。本文拟对有机硫的转化脱除问题,从热力学方面作些探讨,以期抛砖引玉,蒙求指教。

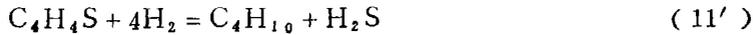
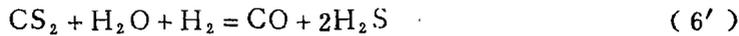
众所周知,在造气过程中,半水煤气中有机硫的来源一部分是随原料煤的燃烧而形成的,另一部分是由于半水煤气中存在的 H_2S , CO , CO_2 等气体,将不可避免地按一定的方式合成 CS_2 , COS , CH_3SH 等有机硫化物。而这些有机硫化物的最大含量,则取决于系统的温度、压力和系统中各组分间的化学反应。

诚然,利用现有的造气设备,选取最佳的工艺操作条件,将半水煤气中的有机硫通过与 H_2 和水蒸汽的反应,尽可能多地转化为无机硫,对合成氨厂无疑是十分有利的,这亦是人们所渴求的。本文将阐述这种最优平衡转化条件的电算方法,并讨论其结果。

在造气炉中,各组分之间的相互作用是极其复杂的。对这个含有多个反应的体系,如欲计算气相中各种有机硫化物的平衡含量,人工计算的工作量将十分繁重。为此,作者编制了一套有关的电算程序,从而使这个复杂的问题得到了解决。

考察在半水煤气中能生成有机硫化物的反应,即:





现用矩阵判别法确定上述反应方程组中的独立反应，该反应方程组的化学计量系数矩阵

为：

$$\begin{pmatrix} \text{CS}_2 & \text{COS} & \text{CH}_3\text{SH} & \text{C}_4\text{H}_4\text{S} & \text{H}_2 & \text{H}_2\text{O} & \text{CO} & \text{CO}_2 & \text{CH}_4 & \text{H}_2\text{S} & \text{C}_4\text{H}_{10} \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & -4 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ +1 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & -1 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{a})$$

经过初等行变，该矩阵可化为：

$$\begin{pmatrix} \text{CS}_2 & \text{COS} & \text{CH}_3\text{SH} & \text{C}_4\text{H}_4\text{S} & \text{H}_2 & \text{H}_2\text{O} & \text{CO} & \text{CO}_2 & \text{CH}_4 & \text{H}_2\text{S} & \text{C}_4\text{H}_{10} \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & -4 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{b})$$

进一步变换，矩阵（b）可写成：

$$\begin{pmatrix}
 \text{CS}_2 & \text{COS} & \text{CH}_3\text{SH} & \text{C}_4\text{H}_4\text{S} & \text{H}_2 & \text{H}_2\text{O} & \text{CO} & \text{CO}_2 & \text{CH}_4 & \text{H}_2\text{S} & \text{C}_4\text{H}_{10} \\
 -1 & 0 & 2 & 0 & 2 & -2 & 0 & 1 & -2 & 0 & 0 \\
 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -1 & -4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & -4 & 3 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{pmatrix} \quad (\text{c})$$

据矩阵（c）得知该反应方程组化学计量系数矩阵的秩为6，亦即在造气炉中除了燃料中碳的燃烧反应和气化反应外，还存在有六个独立的反应。根据矩阵（b）可知，这六个独立的有机硫转化反应为：



据资料^[2]报道，以煤为原料造气时，有机硫的主要形态为COS和CS₂，且有微量的噻吩（C₄H₄S）（含量通常≤0.1mg/Nm³）。为了简化计算，忽略噻吩的氢解反应，把硫醇均以甲硫醇（CH₃SH）形态计算，是不会引入明显误差的。这样，有机硫转化的独立反应应为：



这五个独立反应在不同温度下的反应平衡常数如表1所示。

把半水煤气视为理想气体混合物，由

$$\begin{aligned}
 k &= \prod (\hat{\phi}_i y_i p)^{\nu_i} && \text{可知} \\
 k &= \prod (\phi_i y_i p)^{\nu_i} && (\text{A})
 \end{aligned}$$

式中：k——反应的平衡常数

表 1 有机硫转化反应的反应平衡常数^[1]

反 应 平 衡 温 度 T(K) 常 数 k	CS ₂ +2H ₂ O =CO ₂ +2H ₂ S	CS ₂ +4H ₂ =CH ₄ +2H ₂ S	COS+H ₂ O =CO ₂ +H ₂ S	CS ₂ +H ₂ O+H ₂ =CO+2H ₂ S	CH ₃ SH+H ₂ =CH ₄ +H ₂ S
310.93	1.734×10 ¹¹	8.919×10 ²⁰	85359.4	3455745	1.0646×10 ⁹
370.48	2913124701	4.6203×10 ²³	9827.86	742466.25	1.1591×10 ⁷
422.04	212025002.6	4.00046×10 ¹⁹	2457.72	270854.52	4.031×10 ⁵
477.59	23513296.62	1.46786×10 ¹⁶	768.03	11404.92	2.9926×10 ⁴
533.15	4096180.98	2.6038×10 ¹³	304.72	56416.50	3750.60
588.71	988243.78	1.4463×10 ¹¹	143.60	31414.40	685.62
644.26	303912.04	1888547337	76.93	19125.78	166.09
699.82	112492.43	47517132.36	45.45	12478.41	49.93
755.37	48155.05	2005080.00	28.99	3603.09	17.78
810.93	23143.00	127934.27	19.66	6201.84	7.251

ϕ_i ——反应中第*i*组分的逸度系数

y_i ——反应中第*i*组分的摩尔分数

p ——系统总压

ν_i ——反应中第*i*组分的化学计量系数。

由式(A)可得:

$$k = \prod \phi_i^{\nu_i} \cdot \prod [y_i^{\nu_i} \cdot p^{\sum \nu_i}] = k_\phi \cdot k_y \cdot p^{\sum \nu_i}$$

亦即 $k/k_\phi = k_y \cdot p^{\sum \nu_i}$ (B)

式中: $k_\phi = \prod \phi_i^{\nu_i}$

$$k_y = \prod y_i^{\nu_i}$$

根据普遍化第二维里系数关系式:

$$\phi_i = \frac{p_{r_i}}{T_{r_i}} (B_i^0 + \omega_i B_i^1)$$

式中: p_{r_i} ——*i*组分的对比压力;

T_{r_i} ——*i*组分的对比温度;

ω_i ——*i*组分的偏心因子;

$$B_i^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_{r_i}^{1.6}}$$

$$B_i^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_{r_i}^{4.2}}$$

据此可对不同的反应算出在不同温度下的 k_ϕ 值。

根据资料^[2], 设各组分的初始浓度 y_{0i} 如表2所示。

表2 半水煤气的组成(摩尔分率)

组分 含量	CS ₂	COS	CH ₃ SH	H ₂ S	CO	CO ₂	H ₂ O(g)	CH ₄	H ₂	N ₂
y _{0i} %	9.882×10 ⁻⁴	7.247×10 ⁻⁸	9.882×10 ⁻⁵	9.882×10 ⁻²	26.53	7.46	15.783	1.24	32.3	16.58

设反应(1)~(5)的平衡反应进度依次分别为X(1)、X(2)、X(3)、X(4)、X(5),则在系统达到平衡时,各组分的平衡含量为:

$$\text{CS}_2: \quad y_1 = y_{01} - X(1) - X(2) - X(4)$$

$$\text{COS:} \quad y_2 = y_{02} - X(3)$$

$$\text{CH}_3\text{SH:} \quad y_3 = y_{03} - X(5)$$

$$\text{H}_2\text{S:} \quad y_4 = y_{04} + 2 \cdot X(1) + 2 \cdot X(2) + X(3) + 2 \cdot X(4) + X(5)$$

$$\text{CO:} \quad y_5 = y_{05} + X(4)$$

$$\text{CO}_2: \quad y_6 = y_{06} + X(1) + X(3)$$

$$\text{H}_2\text{O(g):} \quad y_7 = y_{07} - 2 \cdot X(1) - X(3) - X(4)$$

$$\text{CH}_4: \quad y_8 = y_{08} + X(2) + X(5)$$

$$\text{H}_2: \quad y_9 = y_{09} - 4 \cdot X(2) - X(4) - X(5)$$

根据式(B),对反应(1)~(5)分别有:

$$k_1/k_{\phi_1} = k_{11} \cdot p^{\sum v_i} = \frac{y_6 \times y_4^2}{y_1 \times y_7^2} \quad (6)$$

$$k_2/k_{\phi_2} = k_{12} \cdot p^{\sum v_i} = \frac{y_8 \times y_4^2}{y_1 \times y_9^4 p^2} \quad (7)$$

$$k_3/k_{\phi_3} = k_{13} \cdot p^{\sum v_i} = \frac{y_6 \times y_4}{y_2 \times y_7} \quad (8)$$

$$k_4/k_{\phi_4} = k_{14} \cdot p^{\sum v_i} = \frac{y_5 \times y_4^2}{y_1 \times y_7 \times y_9} \quad (9)$$

$$k_5/k_{\phi_5} = k_{15} \cdot p^{\sum v_i} = \frac{y_8 \times y_4}{y_3 \times y_9} \quad (10)$$

现令:

$$F(1) = y_6 \times y_4^2 - k_1/k_{\phi_1} \cdot y_1 \times y_7^2 \quad (11)$$

$$F(2) = y_8 \times y_4^2 - k_2/k_{\phi_2} \cdot y_1 \times y_9^4 \times p^2 \quad (12)$$

$$F(3) = y_6 \times y_4 - k_3/k_{\phi_3} \cdot y_2 \times y_7 \quad (13)$$

$$F(4) = y_5 \times y_4^2 - k_4/k_{\phi_4} \cdot y_1 \times y_7 \times y_9 \quad (14)$$

$$F(5) = y_8 \times y_4 - k_5/k_{\phi_5} \cdot y_3 \times y_9 \quad (15)$$

以X(1)、X(2)、X(3)、X(4)、X(5)为未知数,采用单纯形法,以

$F = \sum_{i=1}^5 F(i)^2$ 为目标函数,求解由(11)~(15)式组成的非线性方程组,其计算框图

附后。

选取造气炉操作压力分别为1,10,20,25,30atm,在300~800K的温度范围内选取10个温度点采用SHARP PC-1500进行运算,结果如表3所示:

表 3 造气炉中各组分的平衡组成 (摩尔分率) (部分计算结果)

组分	温度 K 压力 atm	370.48	422.04	533.15	588.71	699.82	755.37
		1	0	0	9.3×10^{-14}	6.767×10^{-13}	9.167×10^{-9}
CS ₂	20	0	0	0	6.4×10^{-14}	1.577×10^{-10}	9.957×10^{-10}
	30	0	0	0	4.0×10^{-15}	8.418×10^{-12}	8.316×10^{-10}
	1	1.887×10^{-5}	1.901×10^{-5}	1.930×10^{-5}	1.944×10^{-5}	1.972×10^{-5}	1.987×10^{-5}
COS	20	1.887×10^{-5}	1.901×10^{-5}	1.930×10^{-5}	1.944×10^{-5}	1.973×10^{-5}	1.988×10^{-5}
	30	1.887×10^{-5}	1.901×10^{-5}	1.930×10^{-5}	1.944×10^{-5}	1.973×10^{-5}	1.988×10^{-5}
	1	1.118×10^{-7}	2.236×10^{-7}	4.472×10^{-7}	5.591×10^{-7}	7.993×10^{-7}	8.493×10^{-7}
CH ₃ SH	20	1.118×10^{-7}	2.236×10^{-7}	4.472×10^{-7}	5.590×10^{-7}	7.824×10^{-7}	8.427×10^{-7}
	30	1.118×10^{-7}	2.236×10^{-7}	4.472×10^{-7}	5.590×10^{-7}	7.828×10^{-7}	8.930×10^{-7}
	1	1.062×10^{-3}	1.062×10^{-3}	1.062×10^{-3}	1.061×10^{-3}	1.061×10^{-3}	1.061×10^{-3}
H ₂ S	30	1.062×10^{-3}	1.062×10^{-3}	1.062×10^{-3}	1.061×10^{-3}	1.061×10^{-3}	1.061×10^{-3}
	30	1.062×10^{-3}	1.062×10^{-3}	1.062×10^{-3}	1.061×10^{-3}	1.061×10^{-3}	1.061×10^{-3}
	1	0.2653	0.2653	0.2653	0.2653	0.2653	0.2653
CO	20	0.2653	0.2653	0.2653	0.2653	0.2653	0.2653
	30	0.2653	0.2653	0.2653	0.2653	0.2053	0.2653
	1	7.466×10^{-2}	7.466×10^{-2}				
CO ₂	20	7.466×10^{-2}	7.466×10^{-2}				
	30	7.466×10^{-2}	7.466×10^{-2}				
	1	0.1578	0.1578	0.1578	0.1578	0.1578	0.1578
H ₂ O(g)	20	0.1578	0.1578	0.1578	0.1578	0.1578	0.1578
	30	0.1578	0.1578	0.1578	0.1578	0.1578	0.1578
	1	1.241×10^{-2}	1.241×10^{-2}				
CH ₄	20	1.241×10^{-2}	1.241×10^{-2}				
	30	1.241×10^{-2}	1.241×10^{-2}				
	1	0.4850	0.4850	0.4850	0.4850	0.4850	0.4850
H ₂	20	0.4850	0.4850	0.4850	0.4850	0.4850	0.4850
	30	0.4850	0.4850	0.4850	0.4850	0.4850	0.4850

根据计算结果，可得到以下几点结论：

1. 随着造气炉出口温度升高，半水煤气中有机硫的平衡含量增大，且其平衡转化率下降。

例如，在造气炉的操作压力为30atm时，各种有机硫化物的平衡转化率y%与造气炉的出口温度T(K)的关系为：

(1) 有机硫的总平衡转化率y%与T(K)的关系为：

$$y\% = 79.2657 - 5.5542 \times 10^{-3} \times T(K) \text{ 如图1所示}$$

(2) CS₂的平衡转化率与T(K)的关系为：

$$y\% = 100.1522 - 2.5160 \times 10^{-4} \times T(K) \text{ 如图2所示}$$

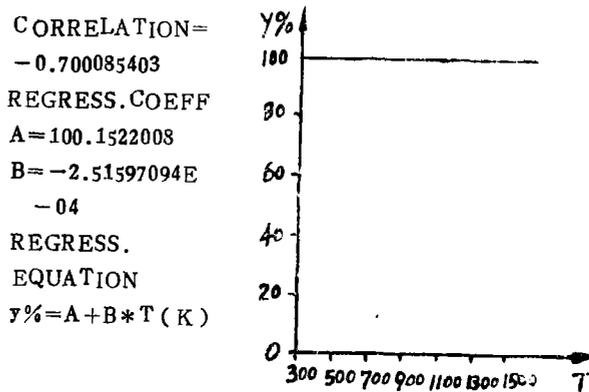
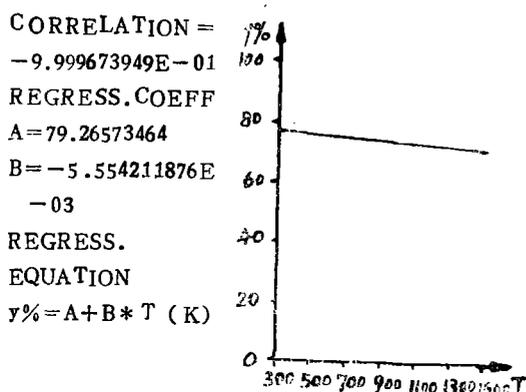


图1 有机硫总平衡转化率与炉气温度T(K)的关系

图2 CS₂平衡转化率与炉气温度T(K)的关系

(3) COS的平衡转化率与T(K)的关系为：

$$y\% = 75.2793 - 3.5735 \times 10^{-3} \times T(K)$$

(4) CH₃SH的平衡转化率与T(K)的关系为：

$$y\% = 164.4641 - 2.0582 \times 10^{-1} \times T(K)$$

分别如图3、图4

所示

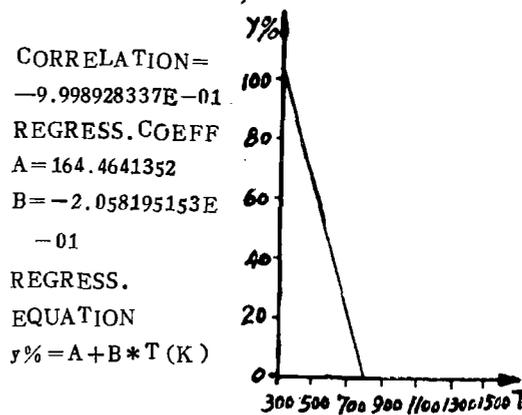
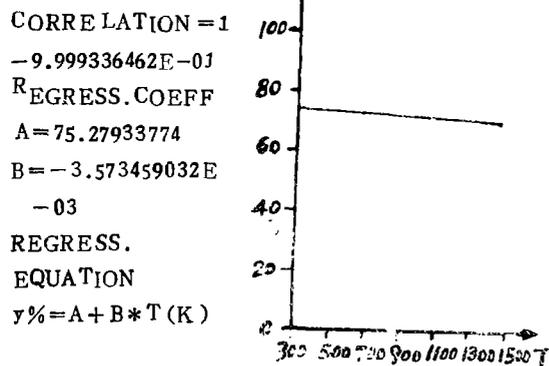


图3 COS平衡转化率与炉气温度T(K)的关系

图4 CH₃SH平衡转化率与炉气温度T(K)的关系

因为炉气温度与造气炉的操作温度密切相关, 所以将造气炉的操作温度控制在较低的水平, 从热力学方面来看, 对降低半水煤气中有机硫含量, 提高有机硫的平衡转化率, 是比较有利的。

2. 在已给定半水煤气组成的条件下, 若造气炉的操作压力为30atm, 在炉气温度低于1500K时, COS的平衡转化率在70%以上, CS₂的平衡转化率在99%以上。而实际观测到有较多量的COS和CS₂存在, 这可能主要是因为有机硫的氢解和水解比较缓慢, 并且炉气在造气炉中停留时间较短, 使得炉气中的COS和CS₂处于非平衡的由动力学控制的高浓度水平的缘故。因而适当地提高炉气温度, 加速COS和CS₂的分解, 则为当前有效降低半水煤气中有机硫含量的措施之一。

对于CH₃SH, 当炉气温度达到800K时, 其平衡转化率接近于零值。如若炉气温度高于800K, 则半水煤气中将会有更多的CH₃SH, 所以说半水煤气中的CH₃SH含量是由反应的热力学来决定的。

3. 根据化学平衡移动原理, 改变半水煤气组成, 提高其中H₂和水蒸汽的含量, 将亦能有效地降低半水煤气中有机硫的含量。

4. 半水煤气中有机硫的平衡含量随着造气炉操作压力的升高而降低。但是由于反应(1)~(5)除反应(2)外均为等分子反应, 故压力对有机硫平衡含量的影响不如温度那么显著。

综上所述, 从热力学方面考察, 造气炉中有机硫转化的优化条件是: 维持造气正常运行最低温度和最高压力。当然, 在500℃的温度下不可能进行造气的, 而实际上都在1000℃的高温下, 在这样的条件下, 半水煤气中不可避免地将存在较多量的有机硫。过去有人认为在高炉温下造气时, 可使有机硫转化完全, 根据本文的计算结果, 从热力学的角度上讲, 这种看法未必正确。

由于本文仅从热力学方面对造气炉中有机硫转化的优化条件给予探讨, 这绝不意味着本文得出的结论就是造气炉中有机硫转化的最佳工艺操作条件了。众所周知, 最佳工艺条件的确定, 必须综合反应的动力学和热力学相互影响的结果以及造气炉生产实际的要求。但遗憾的是, 由于有机硫形态的复杂性, 对其氢解和水解反应的动力学, 前人研究得很少。所以, 目前只有依赖于工厂的实测数据, 去推测造气炉中有机硫转化的优化条件, 而尚难从理论上去确定其最佳工艺条件。希望此课题能引起众人的注意, 而本文的工作, 则是为大家进一步深入研究该课题而设置的一个阶梯。

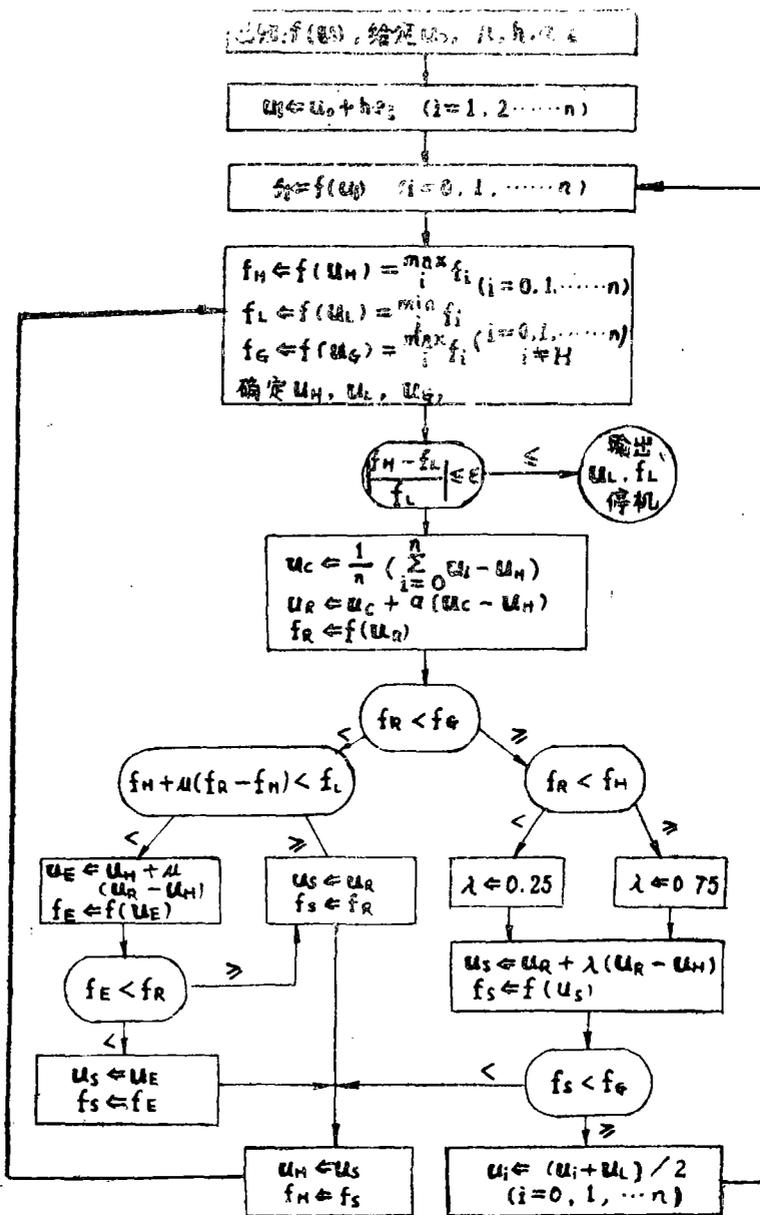
附图: 单纯形加速法计算框图 (见下页)

框图说明:

1) u_0 为初始点, 产生初始单纯形时可取一正数 h , 令: $u_j = u_0 + h e_j$, e_j 为 j 个坐标向量, $j = 1, 2, \dots, N$ 。

2) λ 为压缩因子, 取值范围为 $0 < \lambda < 1$, 但 $\lambda \neq 0.5$; α 为扩张因子, $\alpha > 1$; ε 为允许公差。

3) $f(u)$ 为目标函数, 最后输出的 u_L 为极小点, f_L 为极小值。



参 考 文 献

[1] 氮肥工艺设计手册 理化数据 石油化学工业出版社 1977
 [2] 上海化工研究院 陈毓轩 合成氨原料气中有机硫化物含量测定数据汇总资料 1965
 [3] 郑州工学院脱硫科研组 硫化物对合成氨催化剂的毒化作用 (讨论稿) 1980.4
 [4] [美] J.M. 史密斯, H.C 范奈司著 化工热力学导论 第三版 化学工业出版社 1982
 [5] 威·顾茨著 固体燃料气化计算 (中译本) 石油工业出版社 1959
 [6] 清华大学 天津大学合编 化工系统工程 化学工业出版社 1982.3