

[文章编号] 1004- 0609(2002) 05- 1065- 04

焙烧 HDS 失活催化剂提取钒的动力学^①

刘公召^{1, 2}, 隋智通¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006; 2. 沈阳化工学院 化工系, 沈阳 110021)

[摘 要] 在固定床反应器中, 用空气焙烧 HDS 失活催化剂, 再用碳酸钠水溶液浸取钒和钼。研究了钒焙烧转化率随失活催化剂粒径、焙烧温度及焙烧时间的变化关系, 结果表明: 实验数据可以用收缩未反应核模型拟合。当催化剂平均粒径小于 60 μm , 或在较低反应温度及较低转化率下, 内扩散阻力可以忽略不计, 过程受化学反应控制; 而当平均粒径大于 60 μm , 且在较高反应温度及较高转化率下, 过程同时受化学动力学与内扩散控制。分别导出了 2 种情况下焙烧钒的动力学方程式, 并按方程式计算得到反应温度在 923 ~ 1 123 K 时的活化能为 56. 12 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

[关键词] HDS 失活催化剂; 焙烧; 钒; 动力学

[中图分类号] TF 803. 1

[文献标识码] A

加氢脱硫(HDS)广泛用于石油炼制和化学工业中, HDS 催化剂由活性组分钼、钴、镍和载体氧化铝组成。在使用过程中, 由于原料中钒等金属的沉积及活性组分与原料中的硫反应生成硫化物而使催化剂永久中毒, 造成大量废催化剂排放^[1], 既造成环境污染, 又使有用金属钒、钼、镍等流失。国外从资源充分利用及环保角度考虑, 开发出焙烧—有机物萃取法从废催化剂中提取钒、钼、镍、铝和钴^[2], 而国内研究倾向于焙烧—碱浸法, 从中提取钒和钼 2 种比较贵重的金属。以上提取过程的关键在于焙烧效率, 只有当废催化剂中的金属硫化物焙烧后完全转化成氧化物, 才能取得较高的金属提取率^[3]。焙烧动力学的研究是工程放大和操作优化的基础^[4], 迄今为止, 关于 HDS 废催化剂焙烧动力学的研究尚未见报道。作者在固定床反应器中用空气焙烧 HDS 废催化剂, 研究了焙烧温度、焙烧时间及催化

剂粒径对焙烧钒转化率的影响规律。实验结果对焙烧反应器设计放大及工业生产具有参考价值。

1 实验

1.1 焙烧实验装置

焙烧实验装置见图 1

1.2 实验方法

将废催化剂研细, 每次实验称取 5 g 失活催化剂装入反应器中。开启电加热炉, 待反应器达到指定温度后, 通入流量已稳定的净化空气, 焙烧一定时间。将焙烧过的失活催化剂用 8% 的 Na_2CO_3 水溶液浸取提钒。浸取条件为: 搅拌转速 600 r/min , 固液比 1: 10, 浸取温度 90 $^{\circ}\text{C}$, 浸取时间 8 h。分析

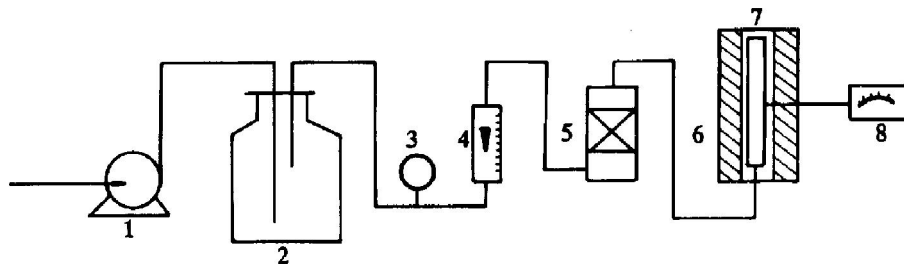


图 1 HDS 失活催化剂焙烧实验装置图

Fig. 1 Sketch of set for roasting spent HDS catalyst

1—Air compressor; 2—Buffer; 3—Pressure meter;

4—Flow meter; 5—Air purifying column; 6—Heat stove; 7—Reactor; 8—Temperature controller

浸取液中钒的浓度, 并按下式计算钒的焙烧转化率 η 。

$$\eta = \frac{V\rho(V)}{m_w w(V)} \times 100\%$$

式中 η —钒的焙烧转化率; V —浸取液体积 (mL); m_w —废催化剂质量 (g); $w(V)$ —废催化剂中钒的含量 (质量分数); $\rho(V)$ —浸取液中钒的质量浓度 ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

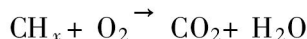
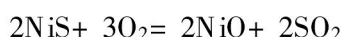
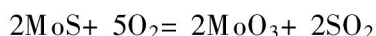
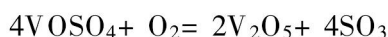
1.3 实验原料

实验用的原料是从中东地区进口的 HDS 失活催化剂, 外观为黑褐色条状颗粒。其化学成分 (质量分数, %) 为: V_2O_5 13.50, Mo 7.08, Ni 4.58, Si 2.50, Fe 2.32, C 5.77, S 6.93, Al_2O_3 39.20。

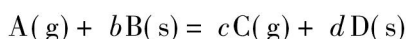
2 焙烧动力学模型

2.1 焙烧过程分析

HDS 催化剂失活后, 活性组分 Mo 和 Ni 分别转化成 MoS 和 NiS 。而失活催化剂上的钒是由原料中的有机钒化合物不断沉积上去的, 并以 VOSO_4 的形态存在, 焙烧过程由如下 5 步组成: ①空气中的氧气通过外扩散从气流主体到达颗粒外表面; ②氧气从颗粒外表面内扩散通过反应产物层到达反应面; ③氧气在反应面与金属硫化物发生化学反应; ④生成的 SO_x 和 CO_2 气体由反应面内扩散通过反应产物层到达颗粒外表面; ⑤生成的气体从颗粒外表面扩散进入气流主体。在催化剂颗粒内发生的焙烧化学反应为如下:



对焙烧钒而言, 反应式可以写成:



2.2 焙烧收缩未反应核模型

由于失活催化剂粒径较细, 且在较高气流速度下进行实验, 可以认为粒内温度均匀。催化剂颗粒按球形处理, 根据粒径不变的收缩未反应核模型^[5~8], 钒的焙烧转化率 η 与焙烧反应时间 t 的关系为

$$t = \frac{\rho_B}{bM_{\text{Bc}}(\text{O}_2)} \left[\frac{R_s}{3K_G} \eta + \frac{R_s^2}{6D_{\text{eff}}} \left[1 - 3(1 - \eta)^{2/3} + \right. \right.$$

$$\left. 2(1 - \eta) + \frac{R_s}{k} [1 - (1 - \eta)^{1/3}] \right] \quad (1)$$

当钒完全转化时, $\eta = 1$, 得完全反应时间 t_f :

$$t_f = \frac{\rho_B}{bM_{\text{Bc}}(\text{O}_2)} \left[\frac{R_s}{3K_G} + \frac{R_s^2}{6D_{\text{eff}}} + \frac{R_s}{k} \right] \quad (2)$$

若外扩散阻力忽略不计, 则:

$$t = \frac{\rho_B}{bM_{\text{Bc}}(\text{O}_2)} \left[\frac{R_s^2}{6D_{\text{eff}}} \left[1 - 3(1 - \eta)^{2/3} + 2(1 - \eta) + \frac{R_s}{k} [1 - (1 - \eta)^{1/3}] \right] \right] \quad (3)$$

若内、外扩散阻力均可忽略不计, 过程受化学反应控制, 则:

$$t/t_f = 1 - (1 - \eta)^{1/3} \quad (4)$$

$$t_f = \frac{\rho_B R_s}{bM_{\text{Bc}} k c(\text{O}_2)} \quad (5)$$

式中 b 为 VOSO_4 的化学计量系数, $c(\text{O}_2)$ 为氧气的摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), D_{eff} 为氧气的有效扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$), R_s 为失活催化剂的颗粒半径 (cm), k 为反应速率常数 ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$), M_{B} 为 VOSO_4 的摩尔质量, t 和 t_f 分别反应时间和完全反应时间 (min), ρ_B 为失活催化剂的密度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

3 结果与讨论

3.1 内扩散影响的消除

为了考察内扩散的影响, 在 1 123 K、240 min 的条件下, 采用不同平均粒径 $\bar{d}_s$ 的催化剂进行实验, 结果见图 2。从该图可见, 当失活催化剂平均粒径 $\bar{d}_s \leq 60 \mu\text{m}$ 时, η 不随 $\bar{d}_s$ 变化, 基本上保持在 η

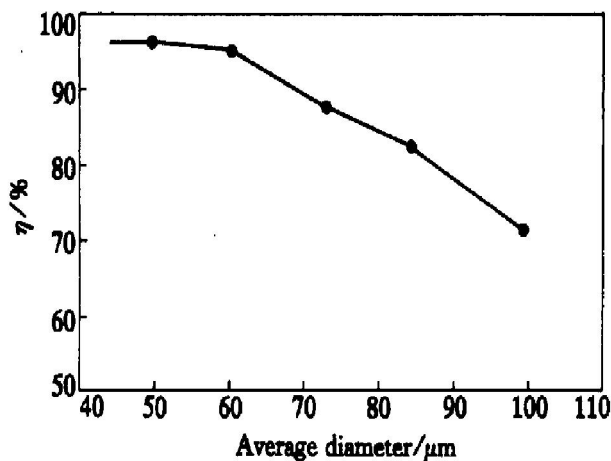


图 2 平均粒径对钒转化率的影响

Fig. 2 Effect of average particle diameter on vanadium recovery

= 92% ~ 95%, 表明此时内扩散阻力影响可忽略^[9]。

3.2 焙烧反应速率常数与活化能

图3所示是 $\bar{d}_s = 51.5 \mu\text{m}$ 时,不同反应温度下,钒转化率与反应时间的实验数据。由于在此条件下内、外扩散已消除,过程属动力学控制。因此,实验数据可按式(4)和式(5)关联。对式(4)两边取对数,得:

$$\lg t = \lg t_f + \lg[1 - (1 - \eta)^{1/3}]$$

$\lg t$ 对 $\lg[1 - (1 - \eta)^{1/3}]$ 作图为直线,由直线的截距可求出不同反应温度下的完全反应时间 t_f 。进而可由式(5)求出反应温度 923, 1 023 和 1 123 K 下的速率常数 k 值,分别为 $6.50 \times 10^{-3} \text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$, $1.33 \times 10^{-2} \text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $2.41 \times 10^{-2} \text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。用阿累尼乌斯公式回归^[10],可得速率常数 k 与反应温度 T 的关系为:

$$K = 9.75 \exp - \frac{6750}{T} \quad (6)$$

由式(6)可计算出反应活化能 $E = 6750 \times 8.314 \times 10^{-3} = 56.12 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将(4), (5), (6)合并后代入物性常数 $\rho_B = 3600 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $b = 4$, $M_B = 163 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $c(\text{O}_2) = 2.5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。可以得到反应时间与转化率的关系为:

$$t = 226.92 R_s \exp \frac{6750}{T} [1 - (1 - \eta)^{1/3}] \quad (7)$$

从上式可知,化学反应控制时,反应时间与 R_s 和 T 有关,而反应温度的影响是主要的,提高反应温度是缩短反应时间或提高转化率的主要措施。

3.3 内扩散的影响

图4所示是平均粒径为 $88 \mu\text{m}$ 时,不同反应温度下,钒转化率与反应时间的变化情况。实验数据能够很好地与式(3)计算结果重合,将式(3)和(6)合并,代入物性常数 $D_{\text{eff}} = 2.16 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 后,可得:

$$t = 1.70 \times 10^6 R_s^2 [1 - 3(1 - \eta^{2/3}) + 2(1 - \eta)] + 226.92 R_s \exp \frac{6750}{T} [1 - (1 - \eta)^{1/3}] \quad (8)$$

图4中的虚线是按式(4)和式(5)计算的结果,比实验值要高,这是因为粒径较大时,内扩散的影响不可忽略不计。从图4可以看出,反应温度和转化率越高,这种偏离越大,表明此时内扩散影响越严重。而在低温和低转化率下,内扩散影响仍可忽

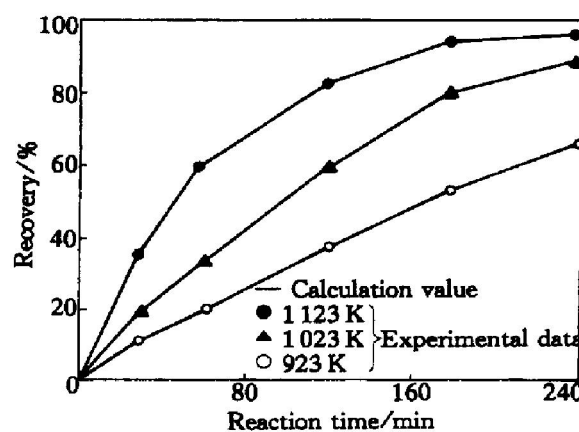


图3 钒转化率与时间的关系($\bar{d}_s = 55 \mu\text{m}$)

Fig. 3 Effect of reaction time on vanadium recovery ($\bar{d}_s = 55 \mu\text{m}$)

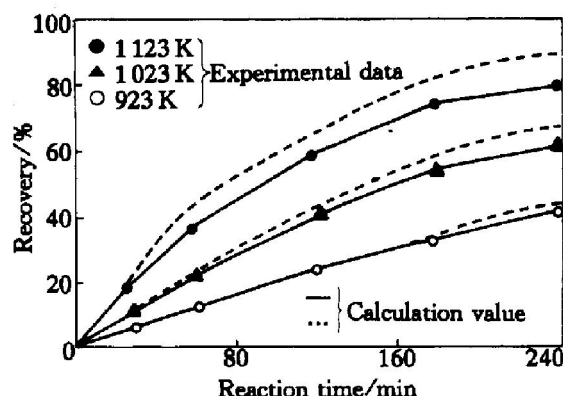


图4 钒转化率与时间关系($\bar{d}_s = 88 \mu\text{m}$)

Fig. 4 Effect of reaction time on vanadium recovery ($\bar{d}_s = 88 \mu\text{m}$)

略不计。在内扩散和化学反应同时控制时,除了提高反应温度外,提高扩散系数 D_{eff} 和减小粒径 R_s 也是提高转化率的有力措施。

4 结论

1) 用空气焙烧HDS失活催化剂,钒转化率随焙烧温度升高而增加。当粒径大于 $60 \mu\text{m}$ 时,随粒径减小转化率增加,粒径小于 $60 \mu\text{m}$ 时,转化率基本不变。

2) 当粒径小于 $60 \mu\text{m}$ 时,内扩散影响忽略不计,钒转化率与时间的关系服从式(7)。

3) 当粒径大于 $60 \mu\text{m}$ 时,过程同时受化学反应和内扩散控制,且反应温度和转化率越高,内扩散影响越严重。钒转化率与时间的关系服从式(8)。

[REFERENCES]

- [1] 黄志渊. 炼油工业加氢催化剂[M]. 北京: 1993.
HUANG Zhi-yuan. Hydrogenation Catalyst in Oil Refinery [M]. Beijing: Hydrocarbon Processing Press, 1993.
- [2] 刘润静, 李小云, 郭 春. 从钴钼废催化剂回收钼的研究[J]. 无机盐工业, 1996, 2: 34- 36.
LIU Run-jing, LI Xiao-yun, GUO Chun. Recovery of molybdenum from spent catalyst containing cobalt and molybdenum[J]. Inorganic Salt Industry, 1996, 2: 34 - 36.
- [3] Toukai K T, Katsuta K K, Toubai H S, et al. Process for recovering valuable metal from waste catalyst [P]. U-SOO5431892A, 1995.
- [4] 刘公召, 隋智通. 从失活的 $\text{Mo-Ni/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中提取钼的研究[J]. 矿冶工程, 2001, 21(4): 55- 57.
LIU Gong-zhao, SUI Zhi-tong. The extraction of molybdenum from spent $\text{Mo-Ni/Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2001, 21 (4): 55- 57.
- [5] Jena P K, Brocchi E A, Lima M P A C. Studies on the kinetics of carbon tetrachloride chlorination of tantalum pent oxide[J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 2001, 32: 801- 810.
- [6] 王明华, 都兴红, 隋智通. H_2SO_4 分解富钛精矿的反应动力学[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11 (1): 131 - 134.
WANG Ming-hua, DU Xing-hong, SUI Zhi-tong. Kinetics of acidolysis of rich titanium concentrate by H_2SO_4 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11 (1): 131- 134.
- [7] GUO Guang-si, LI Guang-qing, HUANG Zhen-qi, et al. Preparation of DyFe_2 by the reduction-diffusion process[J]. J Mater Sci Technol, 2000, 16 (2): 181- 182.
- [8] 葛庆仁. 气固反应动力学[M]. 北京: 1991.
GE Qing-ren. Gas-solid Reaction Kinetics[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1991.
- [9] 朱炳辰. 化学反应工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
ZHU Bing-chen. Chemical Reaction Engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [10] 刘凤林, 金作美, 王励生. 高硅硫化锌精矿氧化焙烧中硅酸锌生成反应的动力学[J], 中国有色金属学报, 2001, 11 (3): 514- 517.
LIU Feng-Lin, JIN Zu-me, WANG Li-sheng. Kinetics of formation reaction of Zn_2SiO_4 during roasting high silica-containing sphalerite concentrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11 (3): 514 - 517.

Kinetics of roasting HDS spent catalyst for recovery vanadium

LIU Gong-zhao, SUI Zhi-tong

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, China)

[Abstract] Vanadium can be recovered from spent HDS catalyst by roasting it with air in a fixed bed reactor and then immersing roast product with sodium carbonate solution. The relationship between vanadium recovery and catalyst diameter, roasting temperature and roasting time is investigated. The experiment results indicate that the roasting reaction kinetics can be expressed by the shrinking core model. When catalyst particle diameter is $< 60 \mu\text{m}$, the roasting process is judged as reaction controlled step. At the conditions of diameter $> 60 \mu\text{m}$, high roasting temperature and large vanadium recovery, the process rate is controlled by reaction and inner-diffusion simultaneously. The kinetics equations for two different controlled steps are found. The activation energy within 923 ~ 1123 K is $56.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

[key words] HDS spent catalyst; roast; vanadium; reaction dynamics

(编辑 朱忠国)