

# 球形钴钼催化剂硫化动力学研究

叶学军 刘 庆

(郑州工学院化工系)

**摘 要:** 本文在缩芯模型的基础上,对硫化反应作了适宜简化假设,以反应速率的计算值与实验值之差的平方和为目标函数,采用 *powell* 法回归出适宜的缩芯模型参数。试验发现在高空速下,原粒度钴钼催化剂的硫化过程服从粒径不变的缩芯模型。在  $H_2$  气充分过量的情况下关于  $H_2S$  为一级反应。回归出的活化能与温度的关系服从阿仓尼乌斯定律。

**关键词:** 催化剂, 硫化, 动力学。

**中图分类号:** O643

钴钼系宽温区耐硫一氧化碳变换催化剂是七十年代才兴起的新型催化剂,由于它具有耐硫、低温活性好等优点而受到普遍重视,得到迅速推广。我国现阶段生产的钴钼系催化剂就有 EB 系列, SB 系列、RSB-A 型、NB 型等多种,本文以国产最新命名的 B303Q 催化剂为例,对钴钼系催化剂的硫化动力学进行了初步探讨。

## 1 实验部分

预试验结果表明,在高温下不锈钢反应器“吸收”硫化氢,可知不锈钢反应器不能用于硫化动力学试验。

本实验采用管式玻璃反应器,以若干原粒度球形催化剂单层装填,可避免采用单颗粒催化剂或粉状样品的片面性。

动力学试验装置有高纯氮气、高纯氢气和硫化氢三股气路,全部经过稳压、稳流,以保证流量稳定。

当反应管在预定温度下稳定后,通入已配至预定浓度的硫化氢进行反应,采用汞量法测定反应管进出口的硫化氢浓度并计时。

---

收稿日期: 1993-02-27

1— $\text{H}_2\text{S}$  钢瓶2—高纯  $\text{H}_2$  钢瓶3—高纯  $\text{N}_2$  钢瓶

4—1、2、3 减压阀

5—1、2、3 稳流阀

6—1、2、3 稳流阀

7—1、2、3 开关阀

8—1、2、3 转子流量计

9—气体混和器

10—皂泡流量计

11—U 型管压力计

12—气体混和器

13—取样口

14—反应器

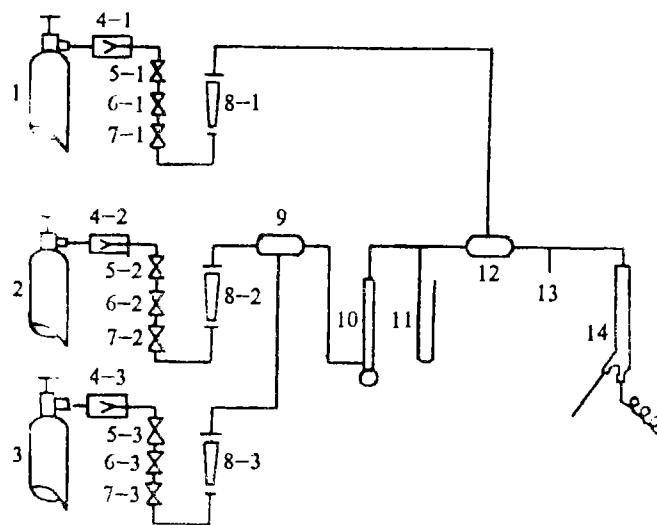


图 1 硫化动力学实验流程图

## 2 试验结果

在  $250^\circ\text{C}$ 、 $275^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ 、 $325^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ 、五个不同温度下的硫化曲线，分别见图 2、3、4、5、6。

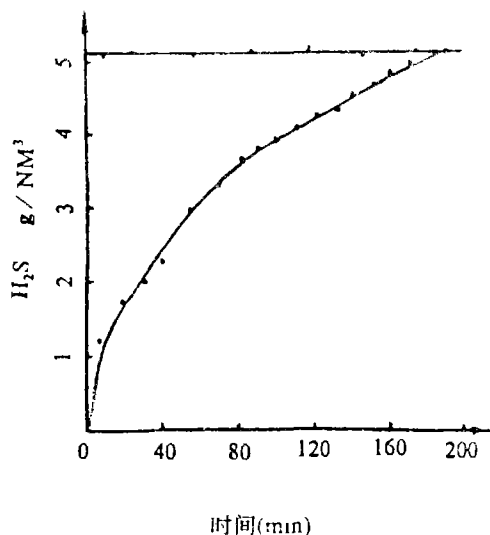


图 2 1#实验硫化曲线

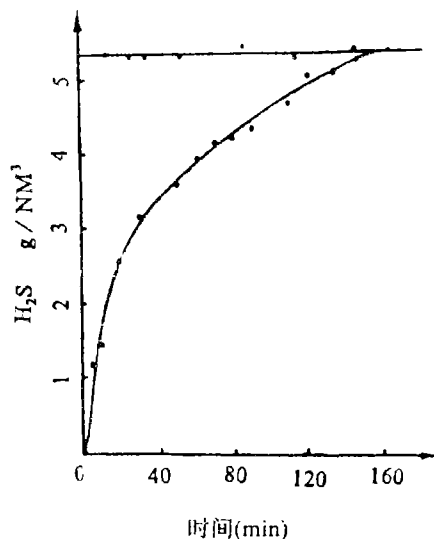
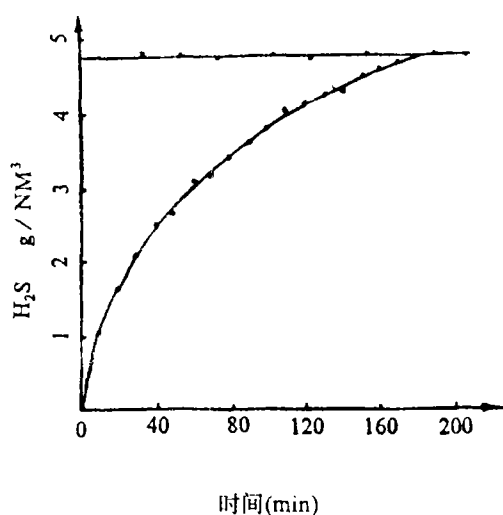
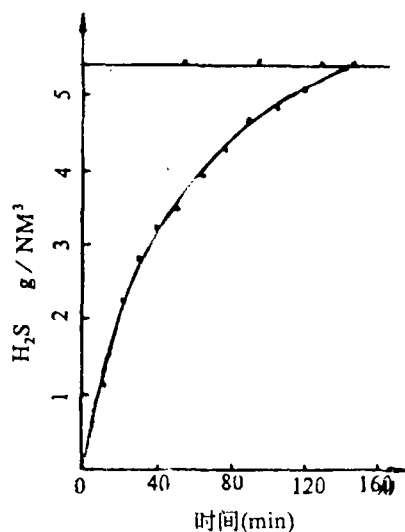


图 3 2#实验硫化曲线

图 4 3<sup>#</sup>实验硫化曲线图 5 4<sup>#</sup>实验硫化曲线

由图可见, 由于分析误差或者实际气流波动, 测出的进出口  $H_2S$  浓度值都有一定波动, 二者都是时间序列, 为了尽可能消除误差与提高精度, 根据最小二乘法原理, 对进出口  $H_2S$  浓度时间曲线在全区间实行了五点平滑, 平滑后的数据点用来求反应率:

$$x = \frac{\int_0^{\tau_f} (C_i - C_o) V d\tau}{\int_0^{\tau_f} (C_i - C_o) V d\tau}$$

再由此求未反应芯半径  $R_c$ 。

对  $x-\tau$  曲线在全区间实行微分

平滑求取反应速率  $-\frac{dn}{d\tau}$ 。

以实测反应速率与模型计算反应速率之差的平方和为目标函数, 采用 Powell 法进行非线性优化处理, 求得相应的  $k$ 、 $D_e$ 。

在忽略外扩散影响的情况下, 缩芯模型可简化如下:

$$-\frac{dn}{d\tau} = 4\pi R_c^2 k \left[ C_g + \frac{1 - R_c/R_s}{4\pi R_c D_e} \cdot \frac{dn}{d\tau} \right]^\alpha \quad \text{时间(min)}$$

图 6 5<sup>#</sup>实验硫化曲线

采用 powell 法进行回归, 其结果见表 1。从表中看到指数  $\alpha$  可看作 1, 这说明钴钼催化剂的硫化反应关于  $H_2S$  是一级反应, 省略指数  $\alpha$ , 硫化反应的缩芯模型则可简化为:

$$-\frac{dn}{d\tau} = \frac{4\pi R_c^2 C_g k}{1 + (kR_c/D_e)(1 - R_c/R_s)}$$

表 1 powell 法非线性回归结果

编号		1	2	3	4	5
平均粒径 $R_s(\text{mm})$		4.16	4.18	4.17	4.08	4.09
温度( $^{\circ}\text{C}$ )		250	275	300	325	350
$k(\text{m}/\text{h})$		32.77	36.38	40.27	42.34	46.98
$D_e(\text{m}^2/\text{h})$		0.01722	0.01301	0.01830	0.02024	0.03107
$\alpha$		1.0005	1.0001	1.0012	0.9943	1.0020
回归	平方和	$6.765 \times 10^{-9}$	$6.375 \times 10^{-9}$	$7.193 \times 10^{-9}$	$6.631 \times 10^{-9}$	$6.513 \times 10^{-9}$
	自由度	3	3	3	3	3
剩余	平方和	$2.126 \times 10^{-11}$	$3.073 \times 10^{-11}$	$1.365 \times 10^{-12}$	$2.514 \times 10^{-11}$	$1.029 \times 10^{-11}$
	自由度	11	8	11	7	8
F		1166	553	19322	615	1687
$F_{0.01}$		6.25	7.59	6.25	8.45	7.59

采用 powell 法重行回归, 其计算结果见表 2.

表 2 powell 法非线性回归结果

编号		1	2	3	4	5
平均粒径 $R_s(\text{mm})$		4.16	4.18	4.17	4.08	4.09
温度( $^{\circ}\text{C}$ )		250	275	300	325	350
$k(\text{m}/\text{h})$		32.72	36.36	40.10	43.20	46.66
$D_c(\text{m}^2/\text{h})$		0.01725	0.01303	0.01831	0.02013	0.03107
回归	平方和	$5.992 \times 10^{-9}$	$5.616 \times 10^{-9}$	$6.473 \times 10^{-9}$	$6.641 \times 10^{-9}$	$6.514 \times 10^{-9}$
	自由度	2	2	2	2	2
剩余	平方和	$2.449 \times 10^{-11}$	$3.317 \times 10^{-11}$	$1.971 \times 10^{-12}$	$2.52 \times 10^{-11}$	$1.028 \times 10^{-11}$
	自由度	11	8	11	8	9
F		1348	677	18064	1054	2851
$F_{0.01}$		7.24	8.65	7.24	8.65	8.02

由于催化剂孔半径远小于分子的平均自由程, 综合扩散系数  $D_e$  近似等于努森扩散系数  $D_k$ , 与分子扩散系数无关, 有<sup>[5]</sup>:

$$D_e = 47r\sqrt{T}$$

根据回归出的五个  $D_e$  值, 计算得到相应的催化剂平均孔半径见下表:

编号	1	2	3	4	5
$\gamma (10^{-10}\text{m})$	126	93	128	137	208

大多数的分子直径  $d \approx 2 \times 10^{-8} \text{cm}$ , 标准状况下  $\lambda \approx 2 \times 10^{-7} \text{m}$ , 可见孔半径  $r < \lambda$ , 扩散过程以努森扩散为主。

催化剂孔半径  $r$  为  $90 \sim 210 (10^{-10} \text{m})$ , 分布范围较大, 这与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体和催化剂的制备不均一性有关。

根据阿伦尼乌斯定律:  $k = k_0 \exp(-E / RT)$

对回归出的五个  $k$  值, 由 powell 法回归证实非线性相关:

$$k_0 = 294.5 \quad \text{m/h}$$

$$E = 9.536 \quad \text{kJ/mol}$$

表 3 powell 法非线性回归结果

温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	250	275	300	325	350
实测值 $k(\text{m/h})$	32.72	36.36	40.10	42.20	46.66
理论估计值 $\hat{k}(\text{m/h})$	32.88	36.34	39.81	42.28	46.74
绝对误差 $\hat{k} - k(\text{m/h})$	0.16	0.02	0.29	0.08	0.08
相对误差 $\hat{k} / k - 1(\%)$	0.48	-0.07	-0.73	0.19	0.18

由表 3 可见, 钴钼催化剂硫化反应速率与温度之间的关系服从阿伦尼乌斯方程:

$$k = 294.5 \exp(-9536 / RT)$$

### 3 结论

3.1 在氢气浓度远远大于硫化氢浓度的情况下, 钴钼催化剂的硫化反应关于硫化氢是一级反应。

3.2 硫化反应受温度的影响较小, 反应活化能低, 反应极易进行。

3.3 在高空速排除外扩散的情况下, 硫化反应基本服从缩芯模型。实验得到的催化剂还原动力学方程为:

$$-\frac{dn}{d\tau} = \frac{4\pi R_c^2 C_g k}{1 + (kR_c / D_g)(1 - R_c / R_s)}$$

$$k = 294.5 \exp(-9536 / T)$$

$$D_g = 47r\sqrt{T}$$

符号说明

$x$ —转化率

$C_i$ —进口  $\text{H}_2\text{S}$  浓度  $\text{g/Nm}^3$

$C_o$ —出口  $\text{H}_2\text{S}$  浓度  $\text{g/Nm}^3$

$V$ —硫化反应气体积流量  $\text{Nm}^3/\text{h}$

$\tau$ —硫化时间,  $\text{h}$

$\tau_f$ —完全硫化时间,  $\text{h}$

$R_c$ —收缩未反应芯半径  $\text{m}$

$R_s$ —催化剂颗粒半径  $\text{m}$

$C_g$ —气主体 $H_2S$ 浓度 $mol / Nm^3$	$\alpha$ — $H_2S$ 浓度的反应级数
$k$ —化学反应速率常数	$n$ —硫化氢量, $mol$
$D_c$ — $H_2S$ 的内扩散传质系数, $m^2 / h$	$r$ —孔半径, $m$

### 参 考 文 献

- (1) 《High-temperature effects on a cobalt—molybdenum—alumina catalyst》Leu, J, Cand Co, Alhambra, Energy Res, Abstr, 1978, 3(17)
- (2) Sahim T, Kirkpatrick, T.D. Springer Ser. phys. 1986, 44, 213—215.
- (3) 江体乾编著. 化工数据处理. 化学工业出版社. 1984
- (4) 唐焕文编. 实用数学规划导论. 大连工学院出版社. 1986
- (5) 朱炳辰编. 无机化工反应工程. 华东化工学院. 1985.

## Research of the Sulphuration Reaction Kinetics on Spherical Cobalt—Molybdenum Catalyst

Yie xuejun     Liu Qing  
(Zhengzhou Institute of Technology)

**Abstract:** Based on the Shrinking Core model some appropriate simplified hypothesis have been made for the sulphuration reaction. By means of the Powell method and taking the sum of the square of the difference between the calculated and measured data as the objective function, we obtain appropriate parameters of the model. It has been found that the industrious pellet catalyst is sulphrated following the Shrinking Core model at large space velocity. The order of sulphuration reaction for  $H_2S$  is one under the condition in excess amount of  $H_2$ . The relation between activation energy obtained and temperature follows the Arrhenius Law.

**Keywords:** Catalyst, Sulphuration, Kinetics.