

在工业废催化剂上氯化汞的 升华流失速度*

沈辉波 贺青春 杨碧光 刘大壮

(郑州工学院化工系)

摘 要: 研究测定了合成氯乙烯工业废催化剂中, 350℃, 水蒸汽下氯化汞的升华流失速度。证明刘大壮等提出的数学模型可以推广应用到这种情况。所得结果, 也可供环保工作者参考。

关键词: 氯化汞, 催化剂失活, 脱附

中图分类号: O643

固体催化剂中活性组分不断升华流失, 是工业催化反应过程中常见的一种现象。为了建立起一般化的升华流失数学模型, 刘大壮等以活性炭载体上、碘^[1]和氯化汞^[2]的升华流失为例, 研究了活性组分在载体上脱附的热力学平衡, 导出了活性组分升华流失动力学方程式, 并成功地将它用于钼化物在载体上流失的数据拟合^{[3][4]}。本文研究并测定了合成氯乙烯废催化剂上氯化汞的升华流失速度。这是活性组分升华流失系列课题研究的继续。

在乙炔法生产氯乙烯时, 供用的催化剂中活性组分氯化汞不断升华流失, 引起催化活性衰减并造成环境污染。刘大壮等曾提出了氯化汞升华流失的数学模型, 为工艺人员提供了流失量的定量估算方法。在评价载体活性炭粒度对催化活性影响时, 也曾用此模型作为估计催化剂寿命的一种方法。显然, 这个模型具有一定的使用价值。

在建立这个模型时, 最高温度为 250℃。由于这是一个强放热反应, 反应器内某些局部区域的热点处实际上可能超过 250℃, 这时如何估计其流失情况, 是一个有待补充研究的问题。

在建立模型时, 催化剂中氯化汞的最低含量为 2%, 但在的在实际上有些生产厂, 废弃的催化剂含量仅为 1%或更低, 因此, 在更低含量下模型是否适用也有待补充研究。此外, 在催化剂干燥时在水蒸汽气氛中出现氯化汞的流失, 这时, 水是否和氮或反应气一样, 在流失时只起到物理吹扫作用, 也有待实验验证。为此, 我们选用了氯化汞含量为

* 收稿日期: 1994-09-27

3%的废催化剂, 在 350℃ 附近, 水蒸汽吹扫下进行了升华流失实验, 以考察数学模型在这些条件下的适用性。

1 实验结果

实验在不锈钢制固定床反应器中进行, 内径 3mm; 管式电炉加热。将废催化剂 5-6g 装入反应器的恒温区, 通入水蒸汽。水蒸汽自反应管流出后, 进入冷阱, 搜集冷凝液, 计量。实验结束后, 取出催化剂, 测定比表面, 用原子荧光法测定固相中氯化汞含量。

所用待处理的样品是郑州化工厂的废催化剂。氯化汞的含量为 3.77% (重量百分数)。若换算为单位质量载体活性炭上的氯化汞含量, 则 $C_{s0}=0.0391$ [kg 氯化汞 / kg 活性炭]。为了计算的方便, 处理后的固相含量也用 C_s [kg 氯化汞 / kg 活性炭] 表示。实验结果如表 1 所示:

表 1

No.	催化剂量 g	温度 ℃	时间 h	冷凝水量 g	C_s kg / kg	比表面 m ² / g
1	5.8056	180	1.75	278	1.83×10^{-2}	284.3
2	5.5990	250	2.00	295	3.6×10^{-3}	363.4
3	5.2690	290	2.75	200	6.5×10^{-3}	372.9
4	5.3753	350	2.00	500	1.4×10^{-3}	326.5

2 模型的适用性

活性组分升华流失数学模型的积分式是:

$$C_s / C_{s0} = [1 + (n-1)C_{s0}^{n-1}kVt]^{-\frac{1}{n-1}} \quad (1)$$

式中 C_s 是在处理时间为 t (h)时, 固相中氯化汞的含量[kg 氯化汞 / kg 活性炭]。n 为升级数对于氯化汞流失, $n=2.5$ 。V 为气流流速, 用 V [m³ (气体) 氯化汞 / kg 活性炭 · h] 表示。V 和 t 的乘积是处理过程中通过气体的总量 (m³ 气体 / kg 活性炭), 用下式计算:

$$\begin{aligned} Vt &= \frac{\text{冷凝水量(g)}}{18} \times 22.4 \div [\text{催化剂中载体活性炭量(g)}] \\ &= 1.244 \times \text{冷凝水量} \div [\text{装入催化剂量} \times (1 - 0.0377)] \end{aligned} \quad (2)$$

k 为升华速度常数, 是温度的函数, 对于氯化汞催化剂, 按照数学模型 [5] 给出的结果:

$$k = 3.564 \times 10^6 \exp\left[-\frac{6676.3}{T}\right] \quad (3)$$

式中 T 为绝对温度。

由式(2)、(3)算得四个实验点的 V_t 值, k 值, 代入式(1), 求出数学模型推算的 C_s 值 (C_s 计算见表 2。)

表 2

No.	1	2	3	4
$V_t(m^3/kg)$	51.92	68.14	49.16	120.3
k	1.39	10.05	24.96	78.48
$C_{s\text{计算}}$	2.3×10^{-2}	9×10^{-3}	6.4×10^{-3}	1.7×10^{-3}
$C_{s\text{实验}}$	1.83×10^{-2}	3.6×10^{-3}	6.5×10^{-3}	1.4×10^{-3}

与实验结果相比, 除 No.2 差别大之外, 其他几个点符合较好。注意到这是微量分析的结果, 相对误差较大, 总体来看, 模型推算与实验结果是一致的。由此可以作出结论: 催化剂上氯化汞升华流失的数学模型, 可以推广到低含量, 较高温度和水蒸汽吹扫的情况之下。

3 水洗碱洗之后的流失速度

把废催化剂经水洗碱洗之后, 再浸渍氯化汞, 是废催化剂再生的一种方法(赵金凯, 化工环保, 1984, No.4, 303)。作为对比, 我们将废催化剂先作水洗碱洗之后, 再用水蒸汽吹扫, 测定其升华流失结果。实验手续是:

取废催化剂 20g, 置入静态循环洗涤的玻璃制洗涤器中。加入 25ml 蒸馏水, 浸泡 30min 后, 将水放出。开动循环洗涤泵, 用 10—15% 的 NaOH 溶液 250ml, 以 100ml/min 的循环洗涤速度洗涤 2h, 将碱液放出。改用 250ml 蒸馏水以 100ml/min 循环洗涤速度洗涤半小时, 结束洗涤步骤。在 100℃ 下烘干 3h。分析其固相含量, 氯化汞的重量为百分含量为 2.9% ($C_s=0.03$), 比表面有所增加, 为 260m²/g。这说明, 经洗涤处理后, 废催化剂中氯化汞含量及表面物理结构, 都有明显变化。

将水洗碱洗后的样品放在固定床中, 用同样方法通水蒸汽吹扫, 结束后分析固相含量并测其比表面, 结果如表 3 所示:

表 3

No.	催化剂量 g	温度 ℃	时间 h	冷凝水量 g	C_s kg/kg	$C_{s\text{计算}}$ kg/kg	比表面 m ² /g
5	6.5807	300	2.75	210	5.2×10^{-4}	6.4×10^{-3}	—
6	6.2565	360	2.00	410	2.2×10^{-5}	1.9×10^{-3}	389.2
7	6.0790	370	2.00	450	1.0×10^{-5}	1.6×10^{-3}	400.2

用 $C_{s0}=0.03$, 再用式(1)、(2)、(3)联立推算出模型计算值 $C_{s\text{计算}}$, 与实验值对比, 发现二者有明显差别, 相差达 1—2 个数量级, 不能用分析误差解释。这说明, 经水洗碱洗后,

残留在催化剂中的氯化汞已经与碱发生了化学作用, 汞化物在化学结构上有了变化, 氯化汞在催化剂上升华流失的数学模型不再适用。这样, №5—№7 的实验结果, 对数学模型的适用性作了限定。它只适用于表面上氯化汞的存在状态没有发生变化, 用反应气、氮气、水蒸汽吹扫的范围之内。

本文的结果对氯化汞催化剂的反应、再生机理、干燥等过程提供了基础数据, 可为这方面工作的工艺人员及环保人员作为参考。

参 考 文 献

- 1 Liu Dazhuang(刘大壮), Zhao Jianhong(赵建宏), Sung Chenging(宋成盈)and Zhang Lixiong(张利雄). Carbon. 31, 81(1993)
- 2 Liu Dazhuang, Carbon. 31, 1237, (1993)
- 3 Liu Dazhuang, Zhang Lixiong, Yang Biguang(杨碧光) and Li Jiaofeng(李焦峰). Applied catalysis A: General, 105, (1993) 185.
- 4 Zhang Lixiong, Liu Dazhuang, Yang Biguang and Zhao Jianhong. Applied catalysis A: General, (1994).
- 5 刘大壮, 赵振兴, 化工环保, 8, 184(1988)
- 6 刘大壮, 李定成, 刘建清, 田波, 魏开红, 向汉江, 活性炭. No.3. 49(1992)

The Loss Rate by Sublimation of Mecuric Chloride in the Spent Catalyst

Shen Huibo He Qingchun Yang Biguang Liu Dazhuang
(Department of Chemical Engineering, Zhenzhou Institute of Technology)

Abstract: The loss rate by Sublimation of mecuric chloride from the spent catalyst used in the synthesis process of vinyl chlorid is determined in steam atmospher at 350℃. It is shown that the sublimation rate equation of mecuric cheorid suggsted by liu can be applied to this situation, the result of this paper is also a reference for eviromentalist.

Keywords: Mercuric chlodie, Deactivation catalyst, Desorption