

二氧化硫氧化制硫酸催化剂与硫酸生产

襄阳市精信催化剂有限责任公司技术中心 李相来 李国东 郑微瑕

[摘要] 硫酸生产中 SO_2 排放标准与要求, -T 高效 SO_2 氧化制硫酸催化剂研发, 催化剂的合理选型、合适的装填定额装填是硫酸装置尾气二氧化硫排放达标的主要保证。介绍列举了钒催化剂的应用实例。

[关键词] 硫酸生产 钒催化剂 应用实例

1. 概况

国家“十二五”规划纲要,《硫酸工业污染物排放标准》已于 2011 年 3 月 1 日开始实施, 2013 年 10 月 1 日全面执行。为适应日益严格的尾气排放标准, 硫酸制造企业在考虑增加尾吸的同时也越来越重视转化工段。企业一般可通过下述方案来解决 SO_2 尾气排放问题: 一是企业可根据自身的情况选择合适的工艺, 改造传统装置, 增加尾气吸收装置解决达标问题; 二是装填-T 高效二氧化硫氧化制硫酸用催化剂(以下简称-T 钒催化剂), 优化各段操作参数, 提高总转化率; 三是在选用传统催化剂时合理分配各段装填定额比例和型号, 优化操作条件, 实现达标排放。

国产二氧化硫氧化制硫酸催化剂(以下简称钒催化剂)在原有中温型催化剂的基础上, 陆续研发出低温型、耐砷型、宽温型及超低温含铯催化剂。同时结合不同转化装置, 在产品外形尺寸上也做了实用性的改进与优化, 为设计部门和硫酸生产企业在催化剂的选型分配上提供了多种选择。通过多年来国产催化剂的发展与进步, 催化剂生产厂家也在研发与服务中积累了丰富的经验和资源, 为中国硫酸生产企业优化升级、经济选型作出了一定贡献。

我们在工作中针对不同转化流程、不同装置生产能力结合目前钒催化剂的性能特征, 摸索出了一套较为适宜的钒催化剂的选型及装填方案, 同时将部分-T 催化剂的应用实例提出来供大家在工作中参考。

2.-T 高效二氧化硫氧化制硫酸催化剂(-T 高效催化剂)的研发与量产

2.1 -T 高效催化剂的研发

-T 高效催化剂的研发主要以硫酸制造企业实际应用为主题, 相关课题很多, 本项目只是众多课题中的一项, 其研发重心之一是以提高活性、强度、抗毒性能, 降低催化剂起燃温度等指标, 在确定催化剂活性组分含量、助催化剂选择及载体组成上进行探讨与研究。结合不同硫酸生产的设备、产能、工艺工况条件进行应用研究, 针对不同的装置凸出不同优势性能的催化剂, 以满足设计总转化率要求。

2.1.1 催化剂活性组分含量确定

在实验室我们将主活性组分 V_2O_5 含量在 5%~11% 区间制备一组样品，其检测结果见表一。

表一 不同 V_2O_5 含量制备的催化剂活性检测结果

| 样品编号 | 1-1 [#] | 1-2 [#] | 1-3 [#] | 1-4 [#] | 1-5 [#] | 1-6 [#] | 1-7 [#] |
|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 485℃耐热后 SO_2 转化率 (%) | 82 | 84 | 85 | 83 | 83 | 81 | 79 |

通过表一检测数据，得出 V_2O_5 含量在一定的数值范围，样品耐热后 SO_2 转化率没有太大变化；但当 V_2O_5 含量高出一一定的值时，催化剂耐热后 SO_2 转化率呈下降趋势。分析其原因应是过多的活性组分及助催化剂占据了载体中的孔隙，使得催化剂内表面积 (S_{BET}) 及平均孔径减小所致。

2.1.2 助催化剂选择

钒催化剂是载液相催化剂，在使用条件下， V^{5+} 和碱金属盐是熔融的液相，它负载在 SiO_2 上。将催化剂中 Me_2O/V_2O_5 比值由 3 提高到 4，活性急剧下降的温度比原催化剂降低 10℃ 左右，这是由于碱金属氧化物的增加能保持更多的 V^{5+} 或更多的熔融态的 V^{4+} 缘故。

根据纳尔逊 (A.Nielsen) 和坦迪的研究，在碱金属元素中，分子量大的碱金属元素与 V^{5+} 所形成的盐类其熔点更低，因此要得到更低起燃温度的催化剂，我们一般考虑将 Cs 及稀土作为助催化剂。

表二 不同种类及含量助催化剂制备的催化剂活性检测结果

| 样品编号 | 2-1 [#] | 2-2 [#] | 2-3 [#] | 2-4 [#] | 2-5 [#] | 2-6 [#] | 2-7 [#] |
|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 410℃耐热后 SO_2 转化率 (%) | 38 | 36 | 43 | 43 | 57 | 56 | 63 |

表二实验数据表明，通过调整助催化剂种类及含量，所得样品低温活性差异很大，随着我国对于硫酸工业生产中 SO_2 排放更严格的规定，对于催化剂低温性能的要求将会更高。

2.1.3 载体的研究及组方确定

作为载体，硅藻土在催化剂的组分中占到 60% 左右，各生产催化剂的厂家采用的生产工艺不尽相同，载体处理的方法各异，载体 (硅藻土) 的堆密度、藻壳结构、孔径、孔容积、比表面都有一定的差别，最终造成产品的性能差距，可以说硅藻土 (藻壳结构) 的选择搭配和硅藻土处理后品质的优劣对催化剂使用的整体性能关系及其密切。

钒催化剂目前普遍采用海相或陆相硅藻土为载体，其产品质量极不稳定。我公司依据国内外各地硅藻土的不同特性、藻壳结构及主要孔径范围的不同，通过多年的使用和大量的实验数据采

表三 部分国内外硅藻土理化性能

| 样品来源 | $S_{BET}(m^2 g^{-1})$ | SiO_2 (%) | 堆密度 (g/cm^3) | 平均孔径 (nm) |
|------|-----------------------|-------------|------------------|-----------|
| 山东 | 43.2 | 74.2 | 0.43 | 500 |

| | | | | |
|----|------|------|------|-----|
| 吉林 | 27.7 | 89.7 | 0.34 | 700 |
| 境外 | 39.8 | 89.2 | 0.26 | 700 |

集，制定了针对各种硅藻土的处理制度。通过对载体的优化配比，极大提高了催化剂的活性、稳定性、抗粉化能力等综合性能。

硅藻土制成催化剂后由于其它组分的负载以及混碾、煅烧等工艺过程，比表面积等理化性能有极大改变。

2.2 -T 高效催化剂研发的目的

通过多年的研究与探索，在数据库中采集最佳的载体处理工艺、兼顾各种硅藻土理化性能，确定合理的分配比例进行再次混合处理，分别得到适合不同型号催化剂所需要的最佳载体。

针对不同的原料制酸、原料气组成、不同的段位及不同型号的催化剂，我们在催化剂活性组分含量、助催化剂的选择及添加量上，经过反复论证实验验证，最终依据实验数据优化配方，在经过权威部门多次检测、鉴定达到预期目标后，实施量产，-T 高效催化剂现已在多家硫酸生产企业成功应用。

3.选择合适的催化剂装填量

在确定选用的钒催化剂型号的同时还需针对钒催化剂的外形尺寸、制酸原料、制酸工艺、装置能力、工况条件、总转化率要求等具体情况选择合适的装填定额，以便最终确定该套硫酸装置所需钒催化剂的总量。

硫酸生产企业、设计单位在确定装填定额时，与催化剂制造的有关商品实际装填定额有些会有一定的差异，根据我们多年的实践总结及实验室模拟，推荐柱状钒催化剂的装填定额按 220~280 L/t 酸/d (100% H_2SO_4 计) 考虑，环状及梅花状钒催化剂一般选择为 260~340 L/t 酸/d (100% H_2SO_4 计)。同时应注意转化条件与转化要求的不同进行调整。

如在工况条件特别恶劣或者在极高气浓、极低氧硫比等特殊情况下，应考虑适当增加装填定额，极特殊的制酸装置其装填定额则要增加数倍。如某冶炼厂 WSA 湿法制酸工艺中钒催化剂的装填定额甚至达到了 800 L/t 酸/d (100% H_2SO_4 计) 以上。

现有硫酸装置原设计装填柱状钒催化剂若希望改用环状或梅花状钒催化剂时，在选定催化剂型号的同时还应考虑到现有转化器的催化剂床层是否有足够的空间，能够容纳因装填定额的变化而引起的需装填更多体积的催化剂，另外还要考虑催化剂的强度、适应性、系统阻力变化等因素，以免出现总转化率达不到设计要求或排放限值要求的情况。

4.催化剂的应用

4.1 -T 高效型催化剂应用实例一

精信公司-TSM 催化剂成功在贵州某公司 800kt/a 硫磺制酸装置一段整体更换应用，催化剂的装填体积数不变。一段进口 φ (SO₂) ~10.5%，一段进口温度控制在 390℃左右操作，出口温度达到 610℃左右，大大提高了一段的分段转化率达 65%以上，总转化率稳定运行在 99.8%以上。

该装置一段在此之前使用其他厂家催化剂是一段进口温度控制在 420℃左右操作，出口温度达到 595℃左右，一段分段转化率在 60%左右。

4.2 -TSM 高效催化剂应用实例二

河南某公司 420kt/a 两转两吸 3+2 烟气制酸新项目整体使用，一段进口设计 φ (SO₂) 为 9.0-11.0%， φ (O₂) 为 13.4%，总转要求≥99.8%。装填-TSM 催化剂 220.5t，改装置自 2014 年 3 月投入运行以来，转化工序各设备运行正常，但是热量富裕较多。

表四 -TSM 在河南某公司实际运行技术指标（一段进口 SO₂ 9.65%）

| 一段进/出 口温度/℃ | 二段进/出 口温度/℃ | 三段进/出 口温度/℃ | 四段进/出 口温度/℃ | 五段进/出 口温度/℃ | 一转转化 率，% | 转化率，% |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------|-------|
| 405/584 | 456/517 | 433/452 | 423/436 | 408/403 | 95.35 | 99.86 |

4.3 S112-SM 高效型催化剂应用实例三

2014 年 3 月辽宁某公司烟气制酸项目在使用其他公司催化剂热量不能自热平衡的情况下，检修时一层催化剂全部更换等量的我公司 S112-SM 及 S101-TSM 催化剂后实现总转和热量平衡双达标。

该公司进转化器一层烟气量 70000~80000Nm³/h，转化器有效内径 8800mm，SO₂ 浓度 4.5~5.5%，在使用其他公司催化剂时一段进口温度 420℃，出口温度 550℃，一段进口带一组电炉。

改公司在其它条件没有改变的情况下，更换精信公司高效催化剂一次性开车成功，一段电炉全部关闭，一段进口温度控制在 395℃左右，一转达到 70%左右，尾气排放达到该公司设计预期要求。

4.4 -TM 高效催化剂应用实例三

-TM 高效催化剂在湖北某厂 200kt/a 两转两吸 3+2 硫铁矿制酸装置项目上整套成功应用，并取得了良好的经济效益，该装置一段进口设计 φ (SO₂) 为 8.2%，总转要求≥99.7%。

表五 -TM 在湖北某公司实际运行技术指标（一段进口 SO₂ 8.4%）

| 一段进/出 口温度/℃ | 二段进/出 口温度/℃ | 三段进/出 口温度/℃ | 四段进/出 口温度/℃ | 五段进/出 口温度/℃ | 一转转化 率，% | 总转 化率，% |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------|------------|
| 412/584 | 461/512 | 439/451 | 424/436 | 411/405 | 95.1 | 99.85 |

在实际运行中，一段进口 $\varphi(\text{SO}_2)$ 为 8.4% 时，由于一段进口温度为 410~415℃，出口达到 584℃，总温升及转化率超过设计值，一次转化率达到 95% 以上，总转化率达到 99.85% 以上，尾气出口 $\varphi(\text{SO}_2)$ 原小于 400mg/Nm³。

5. 结语

通过多年来对全国各地多家硫酸生产企业的持续跟踪，无论是硫铁矿、硫磺还是冶炼烟气制硫酸，针对不同制酸条件通过催化剂的合理选型及装填，在操作中注重工艺气的指标控制等下述几项，均可达到理想的转化率，取得良好的社会效益及经济效益。

- 1) 调整催化剂装填定额、合理分配各段装填量、优化操作条件，可以满足目前排放要求的，特别是有针对性的定制催化剂更有利于硫酸生产的减排。
- 2) 严格控制原料气中的杂质（如水分、酸雾、尘、砷、氟等）指标，及时排除设备故障。
- 3) 系列新型高效催化剂运用于硫酸装置，可降低起燃温度，进一步提高转化率。
- 4) 提高总转化率的同时增加尾气处理装置，在装置开停车或运行到后期适时启动尾气处理装置，确保尾气排放达标。
- 5) 积极开展新装置新工艺的研究，做好技术储备工作。