

# 浅议硫酸高效钒催化剂的研制

威顿(铜仁)化工有好责任公司 贵州铜仁 杨代华 魏静 秦海峰 龚永华

**【摘要】** 描述高效钒催化剂与传统催化剂的主要区别,分析了高效钒催化剂的研发目标、方向;对标国外同类催化剂,使高效钒催化剂质量达到或接近国外同类催化剂的水平。

**【关键词】** 高效钒催化剂 分散度 活性 孔径分布 载体改进

SO<sub>2</sub>氧化制硫酸的固体催化剂经历了从铁催化剂、铂催化剂到钒催化剂的发展过程。目前世界上硫酸生产都使用钒催化剂。国内形成 S 型近 10 个牌号的系列产品,如 S101(IS101)、S107(IS107)(S108)、S109、S112、S116、IS201、IS207 等;国外形成美国莫孟克 LP 和 GR 系列、丹麦托普索 VK 系列催化剂、德国巴斯夫、美国 CCI、英国 ICI 等的格局。

随着中国硫酸工业的迅猛发展,特别是硫酸装置的大型化和排放标准的日益严格,太原工业大学、南化集团研究院、北京化工大学、中南大学等为主的科研单位对二氧化硫催化氧化过程的反应机理、反应动力学、配方体系、载体优化与选择做了大量的研究工作,推动了钒催化剂的技术进步;开封三丰与河南大学、郑州大学合作,利用微波干燥技术改进提升钒催化剂的质量,在催化剂的堆密度降低、比表面积提高上起得了较好的效果;威顿(铜仁)化工有限责任公司在引进、消化、吸收的基础上集成创新,开发了高效催化剂 CHP 系列产品,质量、性能完全达到国际同类催化剂的水平,已在多套硫酸装置上使用取得好的效果。

威顿(铜仁)化工有限责任公司从 2006 年开始进行高效催化剂 CHP 系列产品的研发,主要围绕对标国际同类催化剂,在载体优化和改进、生产工艺和装备创新、配方优化和催化相构建、建产符合工业应用实际的催化剂评价方法、活性相分散、孔径分布和比表面积提高、焙烧方式等方面做了卓有成效的工作。

## 1、明确高效催化剂的研发目标:整体性能达到国际同类催化剂产品水平。

具体就是:

- 1) 装填系数比传统产品降低 40%以上,压力降比传统产品低 20%以上,达到国外同类催化剂水平;
- 2) 孔径分布和比表面积与国际同类催化剂基本一致;
- 3) 工业应用寿命与国际同类产品基本一致;
- 4) 性价比上,整套装置装填造价比国际同类催化剂低约 20%。

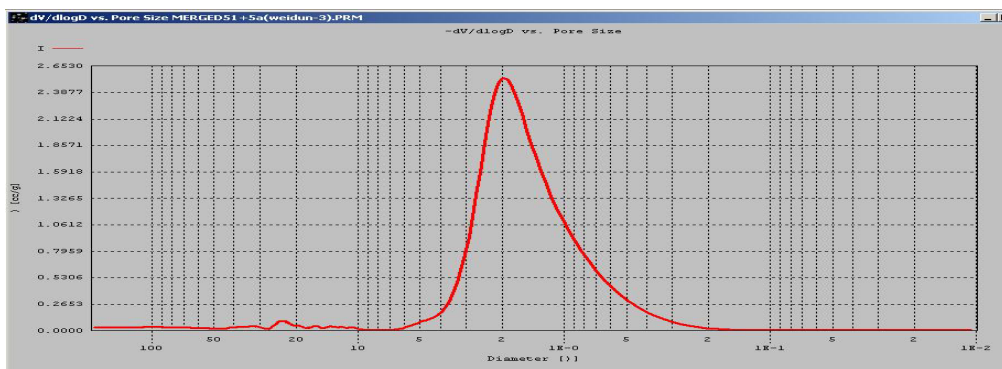
## 2、研发工作

2.1 载体的优化与改进:

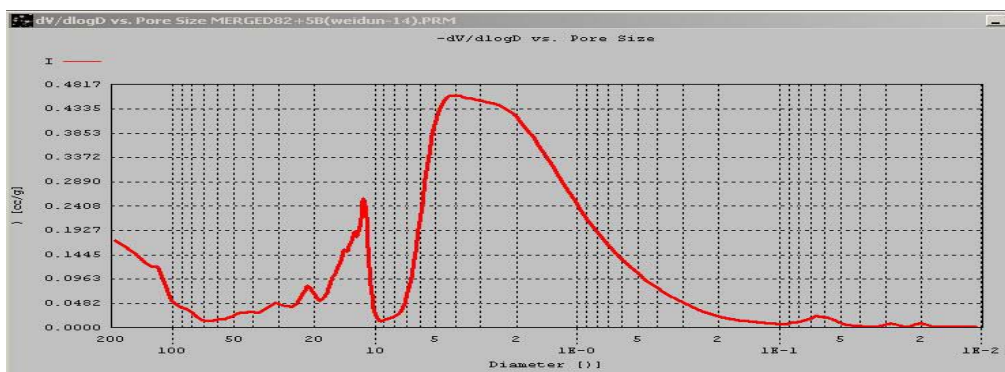
载体硅藻土优化和改进达到以下目的:

- 1) 增加有效表面和提供合适的孔结构—增大催化剂活性和选择性;
- 2) 提高催化剂的机械强度;
- 3) 提高催化剂的热稳定性;
- 4) 提供活性中心;
- 5) 依据催化剂用于反应器不同段确定催化剂的不同孔径分布和比表面积。

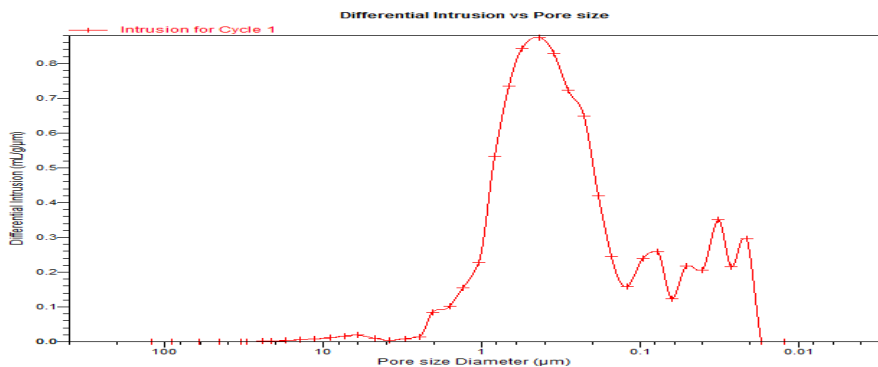
一般国产 S 型催化剂的孔径分布范围在 0.058—3 $\mu\text{m}$ ,主要集中在 1 至 3  $\mu\text{m}$  之间,比表面积和孔隙率也比较低,典型的如下图示:



而国际同类催化剂孔径分布范围较宽。且有少量大孔分布,典型的如下图示:



为此我们搭配了国外优质硅藻土,并对硅藻土进行了精制,在此基础上添加一定比例的结构助剂和电子性助剂来改善催化剂的孔径分布范围、总孔容、孔隙率,使其与国外同类催化剂基本一致。典型的如下图(CHP75):



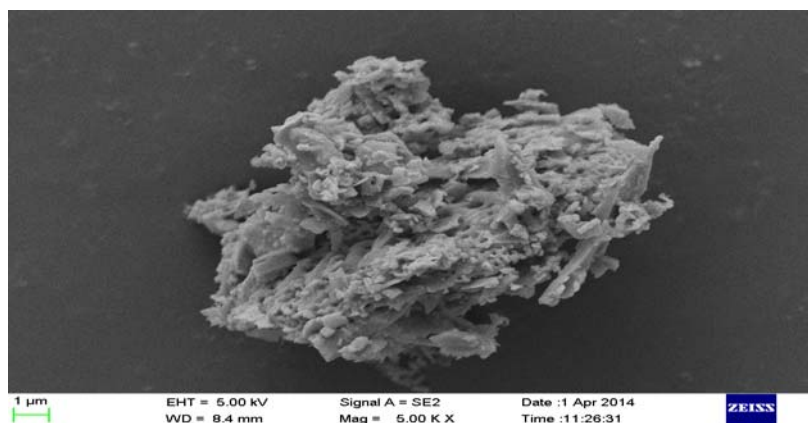
在操作温度下，钒催化剂呈两相：活性组份和助剂为液相，载体为固相，反应物通过扩散进入催化剂内部孔道进行反应，因而比表面积是控制反应速度的重要因素之一。显然较大的比表面积有利于提高转化率和增加产量 [1]。

## 2.2 创新生产工艺，使活性相均匀分散。

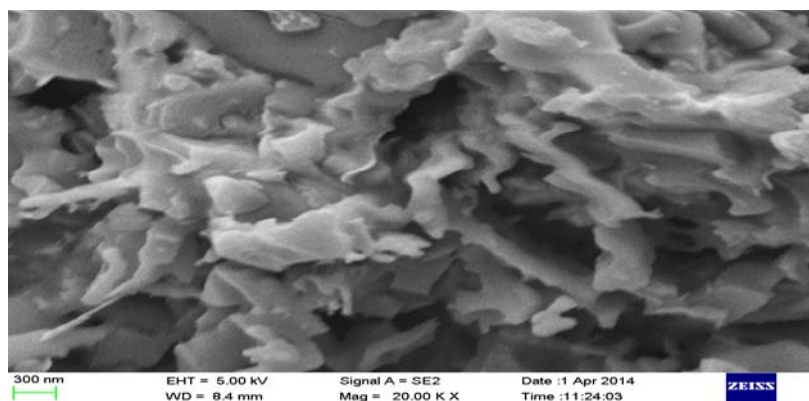
为了提高单位体积反应床空间的表面积，必须使活性相均匀分散在多孔载体的内表面上[2]。为此我们采用为此我们采用硫酸氧钒（ $\text{VO}_2\text{SO}_4$ ）为钒源，以硫酸氢钾（ $\text{KHSO}_4$ ）为助剂，将活性组分和助活性组分制成离子溶液，一次添加到专用设备中使硅藻载体与活性组份以离子溶液的方式固—液混合(新型轮碾工艺)，在高温活化阶段富氧等温焙烧活化，使四价钒转化成五价钒。在生产工艺创新方面，我们解决了 4 大方面问题：①离子溶液制备；②专用固液混合设备；③优化的离子溶液扩散速度；④富氧等温焙烧；这些集成创新应用于 2013 年投产的威顿(铜仁)化工年产 3000 吨高效催化剂项目，生产的催化剂的活性相分布均匀，与国际同类催化剂基本一致。见下表：

项目		Na2O	SiO2	SO3	K2O	V2O5
原轮碾工艺	区域一	0	68.80852	8.1	5.025267	10.0635
	区域二	0	64.09414	11.15	6.591897	9.77796
	区域三	0	55.88683	14.825	12.0751	10.1348
新型轮碾工艺	区域一	1.105196	63.08698	11.875	8.845201	8.99287
	区域二	1.41519	60.45121	13.775	10.41206	11.1697
	区域三	1.374756	68.18708	11.525	9.170811	11.3838
国外同类催化剂	区域一	1.361278	63.75128	13.125	12.19561	12.8827
	区域二	0.74129	66.6729	12.775	10.08669	11.6947
	区域三	1.226498	64.7228	12.9	11.44868	11.272

原轮碾工艺活性组份在载体上的分布情况图：



新型轮碾工艺活性组份在载体上的分布情况图：



采用新型轮碾工艺不仅大大提高了活性组份分散的均匀性，也改善了活性组份在载体的分布状态，使得活性组份较为均匀的分布在载体表面及其微孔中。

2.3 根据硫酸反应器不同反应段的特性，研究针对于不同反应段温度和气体组分情况优化应用在各段的催化剂的钾钒比值、碱金属与钒的比值，增强工业应用的适应性；并对钒催化剂的失活现象进行了原位 EPR 的研究，初步建立了钒催化剂的失活(热衰退)的评价方法。

加速老化测试，数据如下表(Chp75 与国际同类催化剂对比检测)：

样品名	国际同类催化剂		威顿铜仁 Chp75 型催化剂	
	正常检测	800℃耐热 72 小时后检测	正常检测	800℃耐热 72 小时后检测
400℃	13.97	12.078	20.16	16.38
410℃	25.15	17.14	35.26	27.67
440℃	84.60	56.06	83.45	75.40
460℃	90.28	74.71/	90.00	80.01
485℃	93.15	87.16	92.89	90.67
520℃	93.53	89.98	93.44	90.24
560℃	88.27	86.55	88.64	86.83
600℃	80.44	78.55	81.44	78.50
620℃	75.26	72.96	75.23	74.34
650℃	66.71	64.81	65.20	64.22

从检测数据可以看出，由于采用了新型轮碾工艺，提高了产品活性组份的分散性、精制硅藻土改善孔径分布和提高比表面积使得 Chp75 产品抗活性衰退的性能有了很大改善，基本与国际同类催化剂活性衰减速率相当，但在低温条件下活性更优，尤其在 410℃至 440℃时，耐热后的催化剂活性基本较国际同类催化剂活更高性。

威顿（铜仁）化工有限责任公司从 2006 年至今的不断技术研发和工程应用，推广高效催化剂 CHP 系列催化剂，形成了传统 S 型、改良 IS 型、高效催化剂 CHP 型三大系列钒催化剂产品，从客户的需求出发，以更高的产品性能和最经济的装填方案，帮助国内外硫酸装置更简单的方式从容面对新的尾气排放标准，用中国“智造”为客户创造价值。

#### **[参考文献]**

- [1] 南化研究院钒催化剂组, 美国钒催化剂剖析报告 [J] 硫酸工业, 1979. 2: 50-53
- [2] J. M. 托马斯. R. M. 兰伯特著, 黄仲达等译. 催化剂的表征 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1987: 92-95
- [3] 威顿(铜仁)化工高效催化剂 CHP 系列产品研制总结