

长年限及低活性催化剂的影响

丹麦托普索有限公司, Casper Fredsen

对于大多数硫酸装置来说, 硫酸转化用催化剂的活性、催化剂的活性衰减及其寿命是至关重要的, 这些因素直接影响到转化器的性能和催化剂的补充和替换成本。

随着催化剂使用年限的延长, 其本身的活性会缓慢衰减。另外, 装置中可能存在的其他非正常因素也会导致催化剂活性的异常衰减, 常见的导致催化剂活性异常衰减的因素可以分为三类: 高温热减活, 机械减活以及化学减活。因为生产中多种不同因素可能同时存在, 并进而导致催化剂活性衰减甚至失活, 定量确定出催化剂正常活性衰减与其他因素引起的衰减之间的比例并非易事。

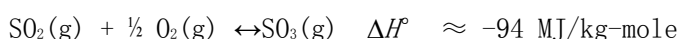
每次大修前, 硫酸工厂与催化剂供应商有必要一同来对装置当前的运行状况进行评估, 并在此基础上制定催化剂补充或更换的方案。该方案通常应实现在下一个大修运行周期内, 满足酸产量和 SO₂ 排放的要求。

最优的催化剂解决方案要兼顾低投资成本和高转化性能两方面, 在进行方案设计之前, 需要弄清如下重要因素:

- 旧催化剂的表观活性: 通过装置的性能评估获得
- 精确的催化剂装填位置: 旧催化剂所在床层的位置
- 合适的催化剂选型: 选择含铈催化剂还是常规催化剂作为补充剂
- 合理的操作条件: 优化各段进气条件
- SO₂ 转化为 SO₃ 的限制因素

SO₂ 转化反应速率

SO₂ 转化为 SO₃ 的反应如下, 该反应是最简单的催化平衡反应之一, 然而要实现在不同的进气条件、不同的进口温度以及不同的催化剂活性下, 对床层进行优化操作, 却并非易事。



SO₂ 转化反应是放热反应, 如果降低床层进口温度, 平衡会向着生成物 SO₃ 方向移动; 如果提高进口温度, 反应速率会加快。合理的床层进口温度是既要实现高单段转化率、同时又要保证该床层有足够的反应速率。

图 1 为典型的转化反应速率与床层高度的关系。反应初始的曲线平缓, 说明反应缓慢、温升较低, 对应 SO₂ 转化率也很低。当反应温度到达某一温度点时, 反应速率突然加快。随着温度的升高, 反应速率到达最大值时, 之后反应速率又开始下降, 这是因为逆向反应 (即 SO_{2(g)} +

$\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \leftarrow \text{SO}_{3(g)}$ 的速率开始增大，即较高 SO_3 浓度以及较高的反应温度使得转化反应趋于平衡。

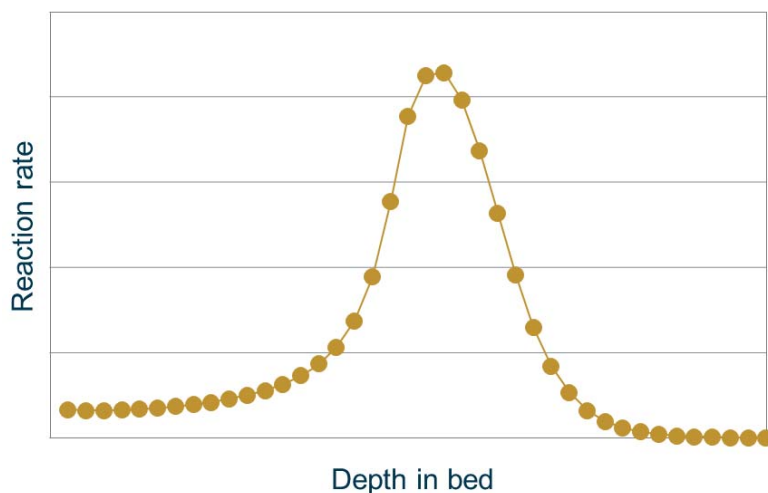


Figure 1: Reaction rate, 10% SO_2 , 11% O_2 , inlet temperature 390°C

图 1: 反应速率, 10% SO_2 , 11% O_2 , 入口温度 390°C

上述关于 SO_2 转化反应的化学平衡机理，也是新催化剂装填方案设计的重要因素。

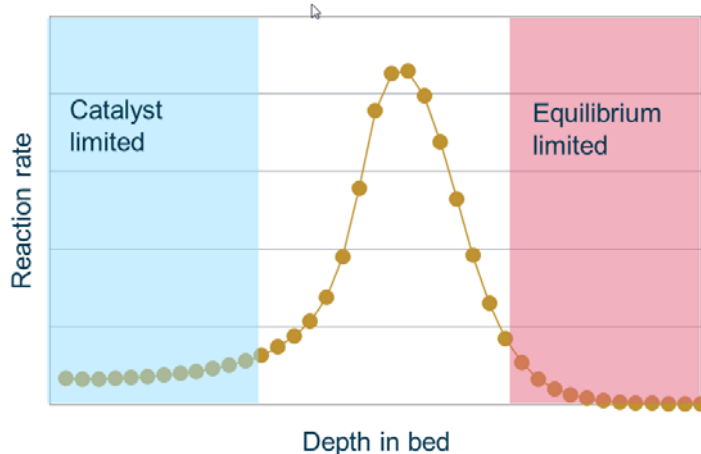


Figure 2: Limitation in a catalyst bed, reaction rate

图 2: 催化剂床层高度与反应速率的关系

图 2 表明床层进口与出口的反应速率均非常缓慢。影响以上两反应速率的因素并不相同，床层进口处的反应速率受制于给定的进口条件即进口温度，因过低的进口温度和/或催化活性不足，反应速率较慢；需要注意的是，在这段区域内，催化剂活性尤为重要！均匀地装填一层高活性新催化剂或者性能优异的含铈催化剂，将会极大地提高床层起燃能力进而提升整个床层的表现性能。在床层的最底部，反应速率受制于转化平衡。 SO_2 转化反应不可能超过平衡限制。

正是因为床层上部催化剂的活性对床层性能的影响最为显著，所以，如果只更换床层中的部分催化剂，我们建议将新催化剂装在床层上部。

下图 3 是典型的床层温度与床层高度的关系，可以看到催化剂活性受限的温度范围。

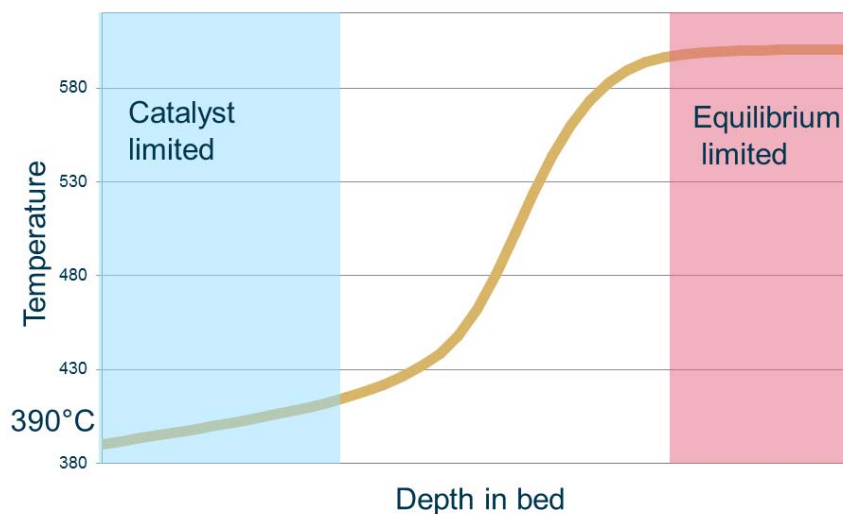


Figure 3: Limitation in a catalyst bed, temperature profile

图 3: 催化反应受限的温度范围

在图 4 和图 5 中，床层的进气条件与图 2 和图 3 相同，而床层进口温度却由 390°C 提高到 420°C。图中的曲线说明提高进口温度对床层性能的影响非常大，相应的起始反应速度明显加快，反应达到平衡所需的催化剂量也更少。

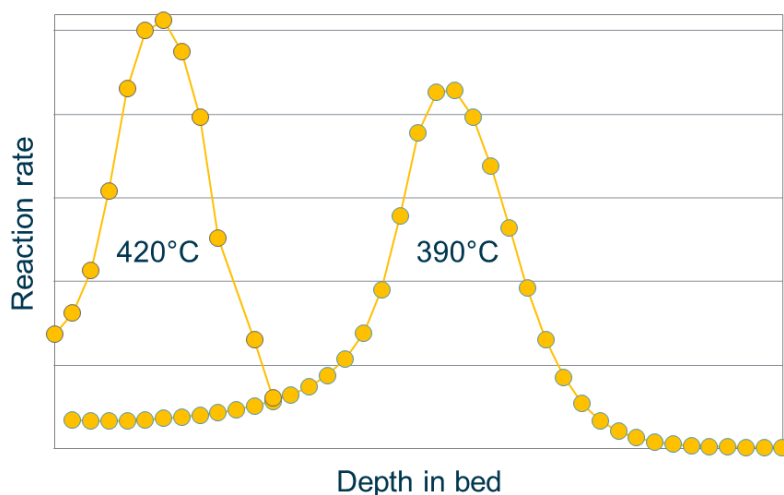


Figure 4: Effect of increasing the inlet temperature from 390° C to 420° C on the reaction rate

图 4: 进口温度从 390°C 提高到 420°C 对反应速率的影响



Figure 5: Effect of increasing the inlet temperature from 390°C to 420°C on the temperature profile

图 5: 进口温度从 390°C 提高到 420°C, 温升与床层高度的关系

提高进口温度的负面影响是：单段平衡转化率降低，相应的最大单段转化率降低。

催化剂活性的衰减

所有的硫酸工厂都清楚催化剂存在活性衰减即催化剂使用年限的问题。这意味着，我们应该接受催化剂的活性在其生命周期内是不断衰减的现实，操作条件应需要不断的优化进而来提高装置性能，而非一味地固守初始的设计操作条件。

图 6 和图 7 阐释了装有旧催化剂和/或低活性的催化剂对整个床层性能的影响。毫无疑问，低活性催化剂将导致整个床层的反应速率均较低，相应的单段转化率也更低。旧催化剂及低活性催化剂的主要问题是其在较低温度的起燃能力很差，在图 6 和图 7 中，我们也将进口温度降低到了 390°C，来观察旧催化剂及低活性催化剂的起燃能力对转化反应的影响。

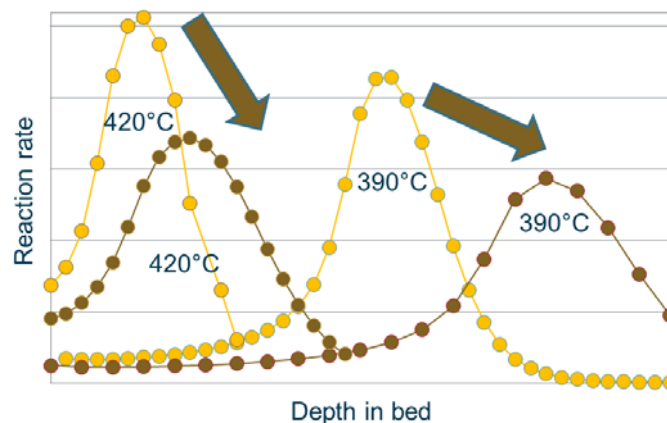


Figure 6: Effect of ageing and inferior catalyst (brown) compared to good catalyst (yellow) on the reaction rate and inlet temperatures of 390°C and 420°C

图 6: 在进口温度分别为 390°C 及 420°C 时，长年限及低活性催化剂（棕）与新催化剂（黄）反应速率的区别

由于起燃能力较差，在较低的进口温度下，性能较差的催化剂不能达到所需的转化率。由于反应速率较低，很大一部分催化剂都只用来升温起燃，以达到使反应加速的温度。

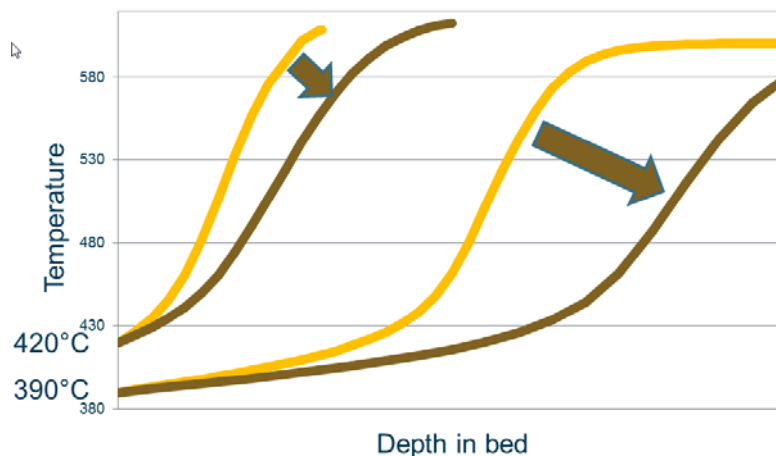


Figure 7: Effect of ageing and inferior catalyst on the temperature profile

图 7：长年限及低活性催化剂床层高度与温度的关系

上图验证了我们之前阐述的在对催化剂床层进行筛分后，在床层上部装填高活性的新催化剂的重要性。因为床层上部是最敏感的位置，催化剂活性及其低温性能对反应速率影响最大，假若在床层上部装填低活性催化剂，将无助于改善床层性能，甚至对床层性能产生不利影响。

含铯催化剂

另外一种应对低温起燃限制的方法是装填含铯的 VK59 催化剂，跟上述提到的使用方法一致。因为装置本身原因，可能导致床层进口温度无法提高，所以选择低温区活性好的催化剂来应对温度限制非常重要。

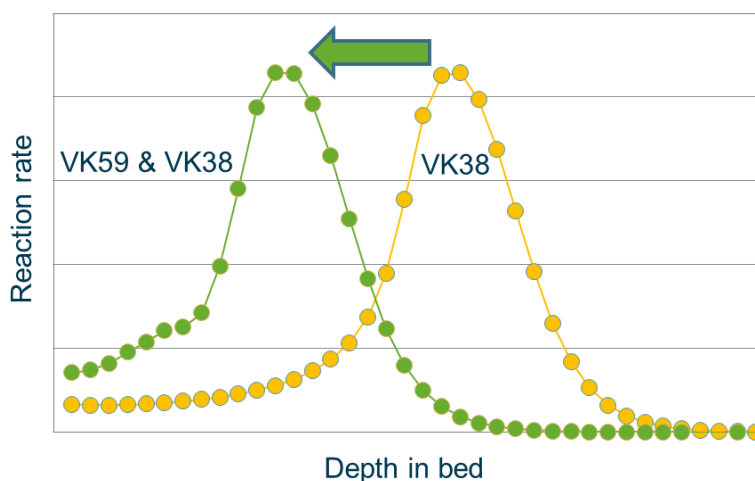


Figure 8: Effect of a top-layer of Cs-Promoted catalyst, reaction rate

图 8：装有铯催化剂的床层反应速率与床层高度的关系

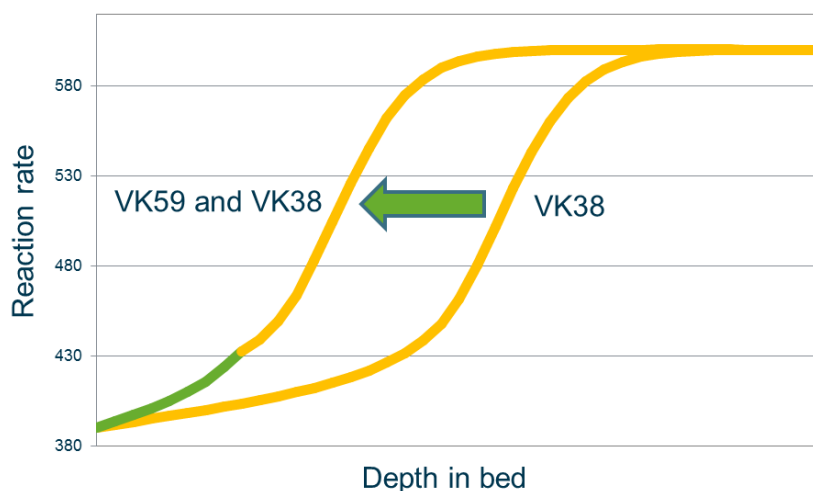


Figure 9: Effect of a top-layer Cs-Promoted catalyst, temperature profile

图 9：装有铯催化剂的床层反应速率与床层高度的关系

图 8 和图 9 描述的是在床层顶部装填一层 VK59 催化剂对床层性能的影响。我们可以很清晰的看出，反应速率明显加快且提前到达反应速率最大值，这样实现相同的转化率时，所用的催化剂量相对更少。

通常，含铯催化剂用来降低床层进口温度以提高单段转化率和装置总转化率。上图不但阐述了提高单段反应速率的机理，也说明了在温度最受限区域位置装填高性能催化剂的重要性。

总结

假若实现相同的转化率，使用长年限或者低活性的催化剂比使用新催化剂所需的量要多得多，或者需要更高的进口温度，但较高进口温度又降低了可实现的单段最大转化率进而降低了装置总转化率。催化剂装填量过多会导致床层压降增大，装置升温时间延长，催化剂筛分处理难度加大，相应的装置整体性能降低。