

# 硫酸生产用钒催化剂产品行业标准的使用现状和对策

陈学梅

(南化集团研究院,江苏南京 210048)

**〔摘要〕**与国外相比,我国硫酸生产用钒催化剂产品行业标准中活性试验的检验结果并不能准确客观地反映钒催化剂的真实质量,五氧化二钒含量的测定方法也存在一定的差距。另外,生产企业执行标准不够严格。因此,应尽快研究出一种能客观反应工业使用条件,准确评价该产品质量的方法,制定出科学的行业标准,以满足工业生产和应用的需要。

**〔关键词〕**钒催化剂;行业标准;现状;对策

**〔中图分类号〕**TQ426.8 **〔文献标识码〕**C **〔文章编号〕**1002-1507(2001)03-0025-04

## 1 前言

在硫酸工业中,二氧化硫氧化为三氧化硫是一个可逆的放热反应: $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ ,  $\Delta H_{298}^0 = -93 \text{ kJ/mol}$ ,其催化剂的发展经历了从氮氧化物到铂网,后又从  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  到以  $\text{V}_2\text{O}_5$  为活性相、碱性氧化物为助剂的钒催化剂。我国于1951年研制出的第一个品种是中温型钒催化剂  $\text{V}_1$  型(S101),并达到了国外同类产品的水平,以后相继研制出耐砷型、低温型和宽温型钒催化剂。80年代,我国钒催化剂产品基本满足了硫酸生产的需要,在性能上达到了国外先进水平。

由于催化剂技术保密性很强,至今尚没有看到国外钒催化剂的国家标准或企业标准。我国钒催化剂发展至1979年制定了第一个化学工业部颁标准(S101型),其余型号均执行企业标准(或地方标准),1991年制定了S101、S101-2H、S107、S108四个型号的产品和试验方法的化工行业标准(HG2086-91, HG2087-91, HG2088-91和HG/T2089-91),1993年制定了S107-1H、

S109两个型号的产品和化学成分试验方法的化工行业标准(HG2506-93, HG2507-93和HG/T2516-93)。目前钒催化剂实施的行业标准共7个,其中产品标准有5个,试验方法标准有2个。这些化工行业标准的制定在一个时期内给钒催化剂的生产起到了指导作用,同时也为钒催化剂行业的产品质量的稳定和提高起到了积极的推动作用。然而随着技术的进步、生产的发展,钒催化剂的化工行业标准与工业生产和工业应用之间存在着一些不相适应之处,从某种程度来说,甚至影响了钒催化剂的发展。

## 2 我国钒催化剂行业标准的使用现状

钒催化剂行业标准是我国钒催化剂企事业单位大面积稳定和提高产品质量的依据。它对建立钒催化剂最佳生产秩序、实现科学管理、促进技术进步、保护安全健康和环境、提高企业竞争力等都具有重要意义。为了全面、准确地掌握我国钒催化剂行业标准的使用现状,笔者对钒催化剂生产企业、科研单位和部分催化剂用户进行了调查,意见较为集中的有两类:标准本身存在不足和生产企业执行标准不够严格。

### 2.1 标准本身存在的不足

**〔收稿日期〕**2001-02-12

**〔作者简介〕**陈学梅,女,南化集团研究院工程师,主要从事综合技术管理。

### 2.1.1 “活性”试验方法

我国钒催化剂活性试验方法均采用 HG/T2089-91 行业标准<sup>[1]</sup>,活性检验条件为:

反应器 夹套式单管反应器,管规格为  $\phi 36$  mm $\times$ 2 mm,测温电偶套管位于转化器中心,规格为  $\phi 8$  mm $\times$ 1.5 mm

装量 30 mL

粒度 条形条长为 6.0~6.5 mm,环形粒度为 3.35~4.00 mm

空间速度 3 600 h<sup>-1</sup>

进气  $\varphi$  (SO<sub>2</sub>) 10%  $\pm$  0.1%,其余为空气,即氧硫比为 1.8

系统压力 常压

活性温度 低温型 410  $^{\circ}$ C

中温型 485  $^{\circ}$ C

耐热温度和时间 低温型 600  $^{\circ}$ C, 5 h

中温型 700  $^{\circ}$ C, 5 h

从国外某样品 LP220、LP110 和国内质量较为稳定的 S101-2H、S108-1H 型钒催化剂按照行业标准测得的数据来看,国内产品质量,尤其是反映产品质量的主要技术指标活性,并不低于国外产品(见表 1)。然而从用户反馈的信息来看,国内产品在工业应用上与国外产品相比,还存在着催化剂用量、热稳定性、总转化率、寿命等方面的差距,由此说明该行业标准的检验结果并不能准确客观地反映钒催化剂的真实质量。

表 1 不同温度下的活性试验结果 %

型 号	温 度/ $^{\circ}$ C					
	380	410	440	485	520	560
LP220	6.3	22.8	78.1	90.5	91.3	87.4
LP110	5.6	29.1	77.1	90.4	90.6	86.6
S101-2H	6.8	23.4	78.6	93.5	93.2	88.8
S108-1H	21.1	50.1	75.4	87.9	88.0	84.6

影响钒催化剂实验室活性数据的因素很多,主要有氧硫比、装量、粒度、温度、空间速度等,而其关键在于反应器。行业标准使用的反应器是夹套式单管反应器,是典型的“假等温积分反应器”,当进气  $\varphi$  (SO<sub>2</sub>) 为 9.9%~10.1%、SO<sub>2</sub> 转化率大

于 81% 时,理想绝热反应进出口温差应大于 200  $^{\circ}$ C,但实际测出的温差通常小于 5  $^{\circ}$ C。这说明,反应热从径向传递了。有径向传热必有温差,径向最大温差大于 10  $^{\circ}$ C,而且催化剂装填径向长度只有 12 mm。因此,催化剂装填的紧密度、反应器壁的腐蚀程度、热电偶套管材料及热点位置,都是影响径向温度分布的随机因素,且温度对活性影响是很大的<sup>[2]</sup>。因此,“假等温积分反应器”很难准确评价钒催化剂的活性,需进行改进。

### 2.1.2 五氧化二钒含量的测定方法

我国钒催化剂中五氧化二钒含量的测定方法为 HG/T2516-93 行业标准<sup>[3]</sup>。依据该标准我们对 LP220、LP110、S101-2H 和 S108-1H 4 个型号的钒催化剂进行了测定,其结果见表 2。

表 2 五氧化二钒含量测定结果  $w$  (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), %

LP220	LP110	S101-2H	S108-1H
5.8	5.4	8.0	6.5

按该方法测得的数据,国内钒催化剂的五氧化二钒含量明显高于国外产品,而据业内人士了解该国外产品  $w$  (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 应高于 7.0%,测定结果的不一致,说明国内外五氧化二钒含量的测定方法存在差距,我们应进一步查找原因,制定出科学的测定方法,以进一步提高行业标准的科学性。

## 2.2 生产企业执行标准不够严格

### 2.2.1 堆密度

钒催化剂的堆密度是由载体硅藻土的堆密度决定的。硅藻土的主要成分是无定型 SiO<sub>2</sub>,纯净的质量较好的硅藻土堆密度在 0.3 kg/L 以下。20 世纪 80 年代以前,我国钒催化剂载体主要采用山东硅藻土,同时也开发了东北长白硅藻土。70 年代初期,南化集团研究院收集了全国各地的硅藻土,进行了较为系统的物化性能剖析,认为山东省临朐县的硅藻土为钒催化剂载体的最佳选择,其堆密度原土为 0.43 kg/L,精土为 0.29 kg/L。80 年代后期,山东临朐县硅藻土由于种种原因,开采受到限制,所提供的硅藻土质量也在下降,堆密度已由过去的 0.4 kg/L 以下上升到 0.5 kg/L 以上(均为水洗土),目前有的企业考虑价格

的因素,采用东北长白硅藻土掺山东临朐县硅藻土或全部使用东北长白硅藻土。由于东北原土的 $\text{SiO}_2$ 含量比山东精土还高,因此工业上往往用原土不经酸洗直接生产催化剂,由此引起钒催化剂堆密度不断上升。目前行业标准中对不同型号产品的堆密度有不同的要求,见表3。

表3 不同型号催化剂对堆密度的技术要求

	SI01	SI01-2H	SI07	SI08	SI07-H	SI09
堆密度 $/\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.6~0.7	0.40~0.45	0.6~0.7	0.62~0.68	0.4~0.6	0.7~0.8

从表3可以看出,在生产SI01-2H和SI07-H型催化剂时,若对硅藻土不进行预处理,则所产钒催化剂的堆密度无法满足技术要求。从国家化工催化剂质量监督检验中心了解,国内环形产品堆密度基本在 $0.7\text{ kg/L}$ 左右,有的甚至高达 $0.8\text{ kg/L}$ 。目前有些企业要求放宽堆密度技术指标,笔者认为,堆密度技术指标不应放宽,而应严格控制。载体硅藻土对反应物质的传质和传热具有十分重要的作用,它的机械强度、孔径分布和孔容对催化剂的活性和使用寿命有决定性的影响,而孔径分布和孔容与硅藻土的堆密度有着必然的联系。20世纪50~60年代我国钒催化剂生产采用山东临朐矿的硅藻土作为载体时,摸索出一套以烘干—粉碎—酸洗—过滤—烘干的完整工艺,从而获得了精土或酸洗土,来满足生产的要求。从酸洗前后孔径分布的变化来看,东北长白原土,尽管化学分析其纯度很高,但少量的杂质对于它的孔结构、孔容产生相当大的影响。酸洗后的精土无论是堆密度、孔体积,还是比表面积、孔结构,都朝着对催化剂有利的方向变化。因此,企业应加强对载体硅藻土的预处理,才能从根本上改善钒催化剂产品堆密度的技术指标,而不是寄希望于放宽技术指标。

### 2.2.2 烧失重

目前行业标准中规定了钒催化剂烧失重技术要求为 $\leq 3.5\%$ ,测定方法是将催化剂原基在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 $1.5\text{ h}$ 后测定。由于载体硅藻土质量的下降,杂质含量高,工业生产又不进行预处理,导致产品的烧失重已无法满足行业标准的技术指

标。如果工业生产对载体硅藻土进行预处理,则烧失重技术指标不难达到。

## 3 对目前行业标准修订的初步建议

从本次调研和补充试验结果来看,钒催化剂的行业标准确实存在较多的问题,尤其是活性试验方法,已很难准确评价该产品的实际质量,因此必须尽快修订。笔者认为可以从以下四个方面进行修订。

### 3.1 标准格式

从标准文本的格式上,应按照GB/T1.1、GB/T1.3标准编写。从标准数量上,5个产品标准可以合为一个,在标准中可以规定不同型号的不同技术要求。

### 3.2 活性测试用的反应器

众所周知,实验室催化剂反应器的种类很多,各类反应器均有各自的用途,或者说各种反应器都有它的优点,但也不可避免地存在其局限性,迄今为止还没有研究出一个全能反应器。催化反应器的分类也各有不同,若按催化剂床层温度的分布来分,可分为三类,即等温反应器、非等温反应器、绝热反应器。根据这三种反应器和二氧化硫催化氧化是一个强放热反应的特点,同时,为了更接近工业实际应用情况,笔者认为评价钒催化剂的活性采用“绝热反应器”更为适宜。测试时,粒度与工业应用一致采用原粒度,根据适宜的反应器直径与催化剂颗粒直径之比值,选定反应器内径。一方面应减少由于装填引起的随机误差,另一方面还应避免由径向温度梯度引起的系统误差。

### 3.3 氧硫比

氧硫比在本次调研工作中未能做更细致的补充试验,还不能推断修订氧硫比是否有利于提高行业标准的科学性。为更贴近生产和应用,建议化学组成中氧硫比选择为 $1.0$ ,是否合适还有待于进一步验证。

### 3.4 五氧化二钒含量的测定

由于同一产品五氧化二钒含量的测定结果不一致,我们应进一步查找原因,制定出科学的测定方法,以进一步提高行业标准的科学性。

# 用 SO<sub>2</sub> 循环工艺代替两转两吸工艺是 一种经济的选择

LEO E. HAKKA

(Cansolv Technologies 公司, 加拿大)

[中国分类号] TQ111.6 [文献标识码] C [文章编号] 1002-1507(2001)03-0028-02

## 1 背景

硫酸工业经过了漫长的发展历程:

铅室法;

一转一吸工艺——排气  $\rho(\text{SO}_2)$  7 250 mg/m<sup>3</sup>;

两转两吸工艺——排气  $\rho(\text{SO}_2)$  870 mg/m<sup>3</sup>。

一转一吸 + Cansolv SO<sub>2</sub> 循环工艺将是下一个发展阶段吗? ——采用这一工艺可使硫酸厂排气  $\rho(\text{SO}_2)$  < 145 mg/m<sup>3</sup>。

Cansolv SO<sub>2</sub> 循环工艺具有以下特点:

a. 在一个两段式转化器内达到 95% 的转化率;

b. 其余的转化段、中间吸收塔和换热器基本上都是为控制污染而设置的;

c. 采用选择性二氧化硫洗涤工艺控制排放比催化氧化更为有效。

## 2 Cansolv SO<sub>2</sub> 循环工艺

### 2.1 工艺流程

循环工艺的基础是 Cansolv SO<sub>2</sub> 吸收系统, 该系统采用一种可再生的胺吸收剂对 SO<sub>2</sub> 进行吸收, 其工艺过程与 H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> 胺洗涤工艺相似。Cansolv 溶剂对于二氧化硫具有高度的选择性, 其副产物为纯净的、饱和水蒸汽的二氧化硫。处理后气体的  $\rho(\text{SO}_2)$  < 290 mg/m<sup>3</sup>, 如果需要也可 < 29 mg/m<sup>3</sup>。Cansolv SO<sub>2</sub> 吸收系统操作简单、可靠, 其工艺流程见图 1。

[收稿日期] 2001-01-20

## 4 结语

随着我国社会主义市场经济的深入发展, 在供大于求的格局下, 国外大公司钒催化剂凭着优良的性能在中国市场已占有了不小份额。中国一旦进入 WTO, 钒催化剂市场竞争将更为激烈。为了能使我国钒催化剂在市场竞争中立于不败之地, 在产品质量上必须有新的突破。因此, 必须有一个科学、准确的评价产品质量的标准, 而且生产企业必须严格按标准组织生产, 确保产品质量满足技术要求。目前我国该产品行业标准的修订势在必行, 应尽快研究寻找一种能客观反应工业

使用条件, 公正、科学、准确地评价该产品质量的方法, 制定出科学的行业标准, 以满足工业生产和应用的需要, 从而进一步推动我国钒催化剂产品质量的提高, 达到或超过国外先进水平, 使我国钒催化剂产品走出国门, 走向世界。

### [参 考 文 献]

- [1] 朱峰, 沈兴南. 硫酸生产用钒催化剂及试验方法 [M]. 北京: 化学工业部, 1991.
- [2] 向德辉. 化肥催化剂实用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1992. 335.
- [3] 贾竹如, 朱淑元. 硫酸生产用钒催化剂化学成份分析方法 [M]. 北京: 化学工业部, 1993.