

使用托普索硫酸催化剂 实现长期稳定的SO₂达标排放 针对不同原料类型的实际使用案例

托普索贸易（北京）有限公司 高珊

【摘要】自 2011 年硫酸工业实行新的 400mg/Nm³ 二氧化硫尾气排放标准以来，对于现有装置和新建装置，如何长期和稳定地达到国家排放标准成为了硫酸厂建设和技术改造的核心问题之一。托普索公司从事硫酸催化剂的研发和生产已有近 70 年的历史，开发出了一系列高性能的硫酸催化剂。在环保要求越来越严格的今天，使用托普索公司的硫酸催化剂进行装置减排已经成为硫酸厂应对更低SO₂排放要求的首选。对于新建的硫酸装置，无论是 3+1 还是 3+2 布局，使用托普索公司标准的 VK38/VK48 组合即可轻松实现低于 400mg/Nm³的SO₂排放。对于受装填空间限制的现有装置，仅使用VK69 或VK38/VK69 组合进行改造，即可轻松实现 100ppm或更低SO₂排放的要求。针对不同原料来源的实际应用经验和实测数据已经证明，托普索催化剂解决方案是比尾气洗涤更简单，更经济，更可靠的减排方法。

【关键词】托普索， 硫酸催化剂， 二氧化硫减排

1 引言

托普索公司研究和生产硫酸催化剂已有半个多世纪的历史，她为当今高质量硫酸催化剂的发展做出了不可磨灭的贡献。托普索公司引导了世界硫酸催化剂的发展：1970 年在世界上首家推出环形催化剂；1984 年首家开发出菊型催化剂；1988 年首家开发出铈触媒。在催化剂组成、形状和尺寸上的革新发展有效地满足了硫酸工业生产中降低压降，降低二氧化硫排放的新需要。



图 1 托普索 VK 系列硫酸催化剂发展简史

目前世界上已有近 700 个硫酸厂使用托普索公司标准 VK38 和 VK48 硫酸催化剂，托普索公司一直致力于为硫酸厂提供高转化率、低筛分损失、低压降（低能耗）且使用寿命长的无与伦比的催化剂装填方案。

自 1995 年首次进入中国市场以来，托普索公司硫酸催化剂在中国的业绩得到了飞速增长，目前中国国内有超过 160 个硫酸装置正在使用托普索硫酸催化剂。

本文主要介绍了托普索VK系列硫酸催化剂的性能特点及发展历程，针对不同原料来源，不同转化器布局的制酸装置，介绍了使用托普索硫酸催化剂长期达到低SO₂排放，高转化率的实际应用情况，为中国国内的硫酸生产企业的SO₂减排提供了许多实际案例和参考。

2 托普索硫酸催化剂—VK系列

2.1 VK38

VK38 硫酸催化剂是经典的通用型硫酸生产催化剂，在整个操作温度范围内都具有较高的活性，装在转化器的任何床层均能显示出杰出的性能。VK38 可在 400~600° C 的温度范围内连续操作，即使峰值温度高达 650° C 也不会遭受损坏。另一方面，VK38 催化剂起燃温度很低，初次使用时只有 360° C，因此会给装置开车带来相当大的操作灵活性。

2.2 VK48

VK48 硫酸催化剂是基于标准VK38 硫酸催化剂的一种高钒催化剂，它专门用于装填在工艺气已高度转化的床层，即高SO₃/SO₂比条件。这种高度转化了的气体存在于单吸装置的后几段和 3+1 两转两吸装置的第三段，或者 3+2 两转两吸装置的第三段和第五段。在这些条件下，VK48 的活性比VK38 要高 30%。VK48 如此高的活性，不仅是因为提高了钒的含量，而且还改进了活性相的组成，使之在高度转化的气体条件下，进一步提高SO₂的转化率。

2.3 VK59

VK59 是一种专门为中、高浓度二氧化硫气体开发的含铈催化剂，该催化剂拥有 320-330° C 的低起燃温度，是绝佳的起燃层催化剂，可以使开车更快，例如在原料气的短中断时，低起燃温度使得自热硫酸装置重新开车更加方便及时。VK59 催化剂可在低至 370° C 的温度下操作。如此低的操作温度可以适应一段入口二氧化硫高浓度气体，而出口温度不会超过 630° C。

2.4 VK69

VK69 催化剂是为低浓度二氧化硫气体而开发的含铈催化剂，用于两转两吸装置一吸塔之后的转化段。它具有较高的钒含量，并改进了其碱金属促进剂的平衡。VK69

催化剂制成独特的 9 毫米雏菊形，因而具有更大的表面积，这对提高一吸塔后转化段的二氧化硫转化率是十分重要的。9 毫米雏菊形具有更大的孔隙率，因此可以在提高转化率的同时保持低压降。

由于 VK69 在整个操作温度范围内具有极高的活性，因此对现有的两转两吸装置进行改造或设计新装置时，有多种方案可供选择，其中包括：

- 把现有两转两吸装置的二氧化硫排放减少 50%以上；
- 大幅度提高产量同时不增加二氧化硫的排放；
- 新装置或改造装置的二氧化硫排放浓度有可能达到 50ppm 或更低，无需尾气洗涤。

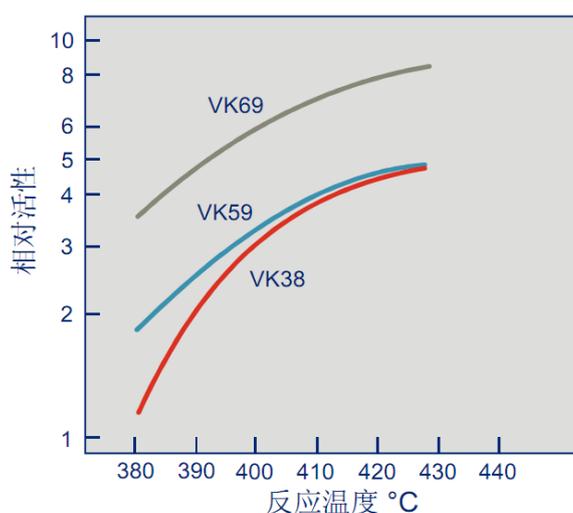


图 2 VK69 在低气浓下的活性优势

今天，VK69 催化剂在世界各地的超过 100 个硫酸装置中使用，用户的反馈也清楚地证实了这种催化剂的优点。采用 VK69 催化剂的装置大部分是因为环保条例趋紧要减少二氧化硫排放，或在维持或减少二氧化硫排放的同时提高生产能力。

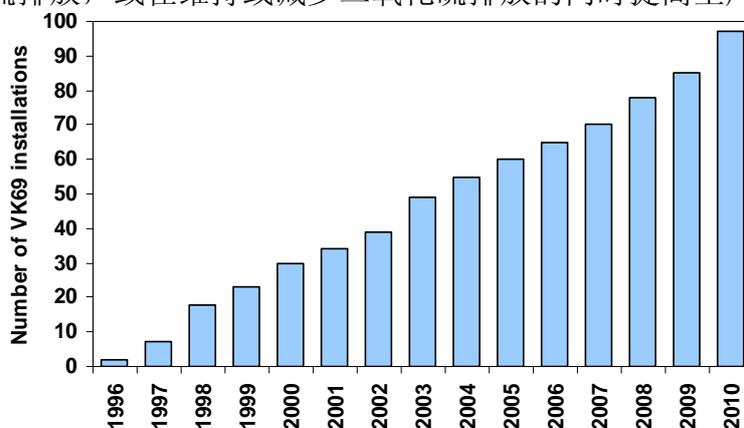


图 3 自 1996 年问世以来 VK69 的应用业绩

2.5 VK-701 LEAP5™

托普索公司专门为高度转化后的气体开发并优化了 VK-701 LEAP5™ 催化剂，在此条件下，VK-701 LEAP5™ 表现出比现有的含钾和含铈催化剂更加优异的活性优势。

VK-701 LEAP5™ 催化剂拥有如此高的活性主要是因为其五价钒的含量较高。在操作条件下，钒以多种价态存在，但在催化循环过程中只有五价的钒具有催化活性。与托普索现有的其他催化剂相比，VK-701 LEAP5™ 通过物理和化学方法提高了五价钒的含量。

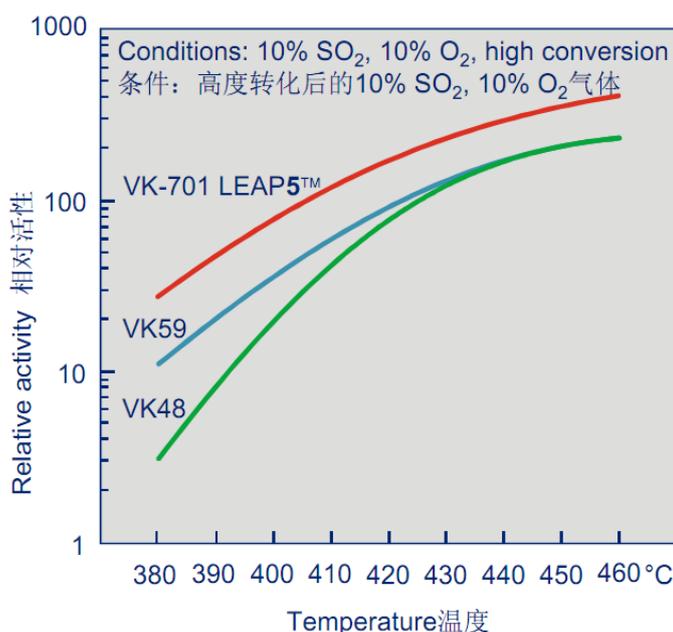


图4 VK701 LEAP5™的超高活性

与VK48和VK59相比，VK-701 LEAP5™中五价钒含量的提高，使得其在整个操作温度范围内都具有无与伦比的高活性。VK-701 LEAP5™的高活性可以使单吸和双吸装置的转化率更上一层楼。

单吸装置

- 最后一段装填VK-701 LEAP5™可使二氧化硫排放减少40%。

双吸装置

- 在3+1布局的装置上，第三段和第四段分别装填VK-701 LEAP5™和VK69，可使二氧化硫减排70%；
- 已装填VK69的3+1硫酸装置，用VK-701 LEAP5™替换第三段中的原有催化剂，可使二氧化硫减排40%；
- 现有3+1布局的硫酸装置，二氧化硫排放浓度可低至50ppm；
- 新建的硫酸装置，二氧化硫排放浓度可低至20-50ppm。

利用 VK69 和 VK-701 LEAP5™ 催化剂为现有装置进行二氧化硫减排相对于高腐蚀性的、高消耗的尾洗来说是更具吸引力的选择。即使对已经建有尾洗的硫酸装置，使用 VK-701 LEAP5™ 也可以减少化学品的消耗，降低生产运行成本。

3 SO₂减排催化剂解决方案及其应用实例

3.1 托普索催化剂减排和使用尾气处理装置减排的比较

多年来，全世界的硫酸生产商不断经历着越来越严格的降低二氧化硫排放浓度的环保法规。在某些地区，我们的客户提出了排放浓度小于 285mg/Nm³ (100ppm) 的催化剂装填设计要求。几十年来，托普索公司为应对严格的环保挑战，不断扩展VK硫酸催化剂系列产品并推出了新型高活性含铯催化剂。

托普索 VK 催化剂解决方案以显著的优势为硫酸生产商所接受和青睐，相比较于工艺繁琐，投资大，安装费时，运行维护困难的尾气处理技术来说，托普索催化剂的特点如下：

1) 简单易行，见效快

使用托普索催化剂改造装置只需更换催化剂，无需增加设备，无需土建安装，用时短，见效快，为装置改造节约时间，节省投入。

2) 低投资和低运行费用

使用托普索催化剂进行改造，提高了SO₂转化率，也即增加了硫酸和蒸汽产量；同时，相对于增加尾气处理装置，催化剂的更换不增加装置阻力，节约了风机压头，同时不像尾气洗涤装置一样产生大量废液废水废渣等，不造成二次勿扰，节约大量运行费用。

3) 依托公认且经充分验证的催化剂技术

托普索 VK 催化剂已成功应用于世界上许多硫酸厂的升级改造。催化剂已在全世界成功运用近 70 年和近 600 多套多套装置，优异性能已得到充分验证。

4) 无需安装额外工艺设备单元

通过应用全催化剂解决方案，无需额外安装其他设备如尾气洗涤塔等，不增加硫酸厂运行单元数量，不增加运行系统的复杂性。

3.2 托普索催化剂减排方案的设计

中国即将实行的 400mg/Nm³ (140ppm) SO₂新排放标准（部分地区执行特殊排放限值 200mg/Nm³），可通过托普索公司量体裁衣的VK催化剂装填设计方案轻松实现。

托普索催化剂专家将根据贵厂实际情况——包括酸产量、气体组成、系统布局、床层入口温度、当地大气压等——为您设计最经济有效的催化剂装填方案。大部分

情况下，400mg/Nm³的排放限值可仅通过装填标准VK38/VK48 催化剂实现，对于部分地区即将实施的 200mg/Nm³特别排放限值也可仅使用VK38/VK48 组合或者最后一段装填请参见下表。

表 1. 托普索 VK 催化剂解决方案—典型的催化剂装填指导

	布局	二氧化硫排放限值 mg/Nm ³	托普索 VK 催化剂解决方案
已建硫酸厂	3+1	400	VK38/VK48/VK69 ^①
		200	VK38/VK48/VK69
	3+2	400	VK38/VK48
		200	VK38/VK48/VK69 ^②
新建硫酸厂	3+1	400	VK38/VK48
		200	VK38/VK48/VK69 ^③
	3+2	400	VK38/VK48
		200	VK38/VK48

- ① 对于 3+1 布局的已建硫酸装置，如果转化器装填空间不足，第四床应装填含铯催化剂 VK69。
- ② 对于 3+2 布局的已建硫酸装置，如果最后一段装填空间或入口温度受限制，达到 200mg/Nm³以下排放，第五段应装填VK69 含铯催化剂。
- ③ 对于 3+1 布局的新建硫酸装置，若第一段入口SO₂浓度过高，达到 200mg/Nm³以下排放，第四段应装填VK69 催化剂。

多年来，全球其他地区的硫酸生产商一直面临极低二氧化硫排放要求的挑战，请见下述我公司部分低二氧化硫排放实例，依托托普索催化剂的高性能，其中大部分装置的二氧化硫排放浓度可低至 285mg/Nm³ (100ppm) 以下。

3.3 满足SO₂排放新标准的工业应用实例

实例 1: 山东阳谷祥光铜业（大型铜冶炼烟气制酸，3+2 布局）

山东阳谷祥光铜业的 2350 吨/天冶炼烟气制酸硫酸装置，采用的是国际先进的高浓度转化工艺，其系统为 3+2 布置，其催化剂装填方案是按照达到 99.95%的转化率和对应 100ppmSO₂排放浓度而量身设计的，设计基于第一段进气含 14.2 %SO₂ 和 11.6%O₂。前四段装填了托普索VK38/VK48 催化剂，第一段顶部装有VK59 催化剂，第五段装填了托普索VK69 催化剂 95 立方米以满足高转化率的要求。

装置于 2007 年 10 月投产，从该硫酸厂得到的运行数据显示托普索VK催化剂具有稳定的性能，SO₂排放浓度在 40—80ppm之间。在至今近 6 年的运行期间，催化剂始终表现出优越的性能。值得一提的是，该装置在近六年的运行时间内，仅于 2011 年对第一床催化剂进行了筛分，补充了不足 10 方的催化剂。工厂反馈的运行数据以及托普索公司的现场TOPGUN测试数据可见下表：

	设计工况 (基于两年保证期)	TOPGUN 2008	2009 年 7 月	TOPGUN 2010
二氧化硫气体浓度 mole %	16.3	14.0	15.6	14.23
产量, 吨天	2350	2241	2340	2018
总转化率, %	99.95	99.98	99.98	99.99
二氧化硫排放, ppm	100	33	42	14

实例 2: 湖北大峪口 80 万吨/年硫磺制酸（大型硫磺制酸，3+2 布局）

湖北大峪口化工有限公司的 80 万吨/年硫磺制酸装置于 2010 年开始筹建，针对当时新出台的环保新标准，该装置选择了托普索催化剂解决方案以满足 400mg/Nm³排放标准。

此装置设计成 3+2 两转两吸布局，使用了托普索公司标准的VK38/VK48 催化剂组合，以 99.90%排放为设计基础。2012 年 5 月装置一次投产成功并迅速达到满负荷生产，成为国内首套使用催化剂达到 400mg/Nm³标准的 80 万吨/年硫磺制酸装置。

2013 年 9 月对该装置进行了测试，相关数据见下表：

	设计值	2013 年 9 月测试数据
转化进气SO ₂ 浓度%	11.00	11.669
酸产量, 吨/天	2640	2443
转化率, %	99.90	99.926
四段出口二氧化硫浓度, ppm	140	100-110

实例 3: 湖北宜都兴发（大型硫磺制酸，3+1 布局）

湖北宜都兴发化工有限公司的 80 万吨/年硫磺制酸装置是该公司一期“836”磷化工项目的重要组成部分。此装置为 3+1 两转两吸布局，选用了托普索公司标准的VK38/VK48 催化剂，设计转化率为 99.90%、尾排低于 400mg/Nm³。

2012年10月此装置一次投产成功并平稳运行。2013年12月，此装置顺利通过了72小时满负荷性能考核，在设计进气浓度和酸产量下，转化率达到99.91-99.92%，SO₂排放不高于120ppm。

	设计值	2013年12月测试数据
转化进气SO ₂ 浓度%	10.7	~10.7
酸产量，吨/天	2400	~2400
转化率，%	99.90	99.91-99.92
四段出口二氧化硫浓度，ppm	140	≤120

实例 4：紫金铜业公司（大型铜冶炼烟气制酸，3+1 布局）

紫金铜业公司的82万吨/年烟气制酸装置与其20万吨/年铜冶炼装置相配套，该装置于2009年开始建设，因当时新尾排标准尚未出台，设计转化率仅99.82%，采用托普索公司标准的VK38和VK48催化剂。此装置于2011年12月投产，各项指标均优于设计值，实测二氧化硫排放低于400mg/Nm³。2012年8月某催化剂厂家对转化技术指标做了检测，检测的SO₂总转化率达到99.91%，排放低于140ppm。

	设计值	工厂自测数据	2012年8月测试数据
转化进气SO ₂ 浓度%	12.0	7~13	11.9
酸产量，吨/天	2485	~2500	~2450
转化率，%	99.82	99.89-99.91	99.91
四段出口二氧化硫浓度，ppm	260	110-140	120

实例 5：云南驰宏锌锗 23 万吨/年锌冶炼制酸（大型铅锌冶炼制酸，3+2 布局）

云南驰宏锌锗曲靖冶炼厂拥有两套3+1两转两吸的硫酸装置，分别用于处理铅冶炼和锌冶炼的含硫烟气。2011年初，该公司决定采用的托普索公司的高性能催化剂对装置进行改造，以应对更严格的SO₂排放要求。针对冶炼烟气的气浓不稳定特点托普索公司为其量身定做了催化剂减排方案。在第一段上部装填了托普索公司特有的低温起燃层催化剂VK59，以应对烟气浓度和温度波动大的特点。在第四段上部装填了托普索公司的高活性的含铈催化剂VK69，以进一步提高转化率，使SO₂排放低于120ppm。

该公司的650t/天锌冶炼烟气制酸装置于2011年5月装填新催化剂并投产，目前装置长期在690t/天产量负荷下运行，SO₂排放浓度小于100ppm，实现了在高海拔地区使用催化剂实现140ppm的新排放标准。

下表总结了 2011 年 5 月改造前后的主要数据对比：

	最初设计，2005 年 11 月	改造前，2011 年 4 月	改造后，2012 年 3 月
二氧化硫气体浓度	8.55	7.5-9.0	7.18-7.40
产量，吨天	620	620-650	645
总转化率	99.75	99.79-99.83	99.92
二氧化硫排放	250	180	60

4 结语

托普索 VK 系列硫酸催化剂自 1995 年进入中国以来，依靠其超高的活性，超低的压力降和长周期的稳定性，受到了越来越多的用户的青睐，在中国的业绩也得到了飞速发展。随着中国政府“可持续发展”战略的逐步实施，高性能的硫酸催化剂逐渐成为中国的新建硫酸项目，和现有硫酸装置减排改造项目的首选。

通过以上的实际运行案例，我们可以看出，使用托普索硫酸催化剂进行新装置设计或现有装置减排是已经经过实践证明的，可靠的，经济的方法。拥有近 70 年硫酸催化剂研发、生产和应用经验的托普索公司，为全世界的硫酸生产企业的节能减排提供了绝佳的解决方案。