

# 二氧化硫氧化制硫酸催化剂性能与应用

襄阳市精信催化剂有限责任公司 李国东 李相来 孙柯

## 1 概况

我国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、复合型（高效）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。

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。一般可通过选择合适的工艺，改造传统装置，增加尾气吸收装置或是在选用传统催化剂时合理选择填装定额，优化分配各段比例和型号，提高总转化率，也可以通过装填高效钒催化剂，优化各段操作参数，实现达标排放。

硫酸装置的长期稳定运行与工艺控制指标、操作参数及装备的可靠程度息息相关。因此，各种分析数据的可靠性、仪器仪表的准确性和操作记录的完整性对于我们评价一套制酸系统运行状况至关重要。

## 2 可供选择的钒催化剂

### 2.1 按使用性能划分（行业标准中钒催化剂命名规则规定均为“S1”系列）

表一 按使用性能划分的钒催化剂系列

催化剂系列	基本性能	产品特点
S101 系列	中温型催化剂	几十年实际使用表明性能稳定可靠
S108 系列	低温型催化剂	用于低温段位，性能稳定可靠
S109 系列	宽温型催化剂	产品兼具中、低温催化剂优势，可用于转化器任意段位
S112 系列	含铯催化剂	Cs 的加入、不同的碱金属盐的优化配比使其具有优异的低温性能
S115 系列	含铯催化剂	Cs 含量及添加方式的调整保证了催化剂优异的超低温性能
S116 系列	耐砷催化剂	适用于杂质含量较高的制酸原料
S1-ZM 系列	复合型中温型催化剂	添加进口硅藻土、优化助催化剂及生产工艺。可替代各型催化剂使用于制酸装置的中温段位
S1-DM 系列	复合型低温型催化剂	添加进口硅藻土、优化助催化剂及生产工艺。可替代各型催化剂使用于制酸装置的低温段位

S1-ZM 系列和 S1-DM 系列复合型（高效）催化剂是在经典型催化剂的基础上，针对不同

的原料制酸、原料气组成、应用的不同的段位，针对催化剂活性组分含量、助催化剂的选择及添加量、载体的选用及配比、制造装备的更新换代，经过反复论证实施验证，最终依据实验数据优化配方，在经过多次检测、鉴定达到预期目标后，实施量产的，现已在多家硫酸生产企业成功应用。S1-ZM 系列和 S1-DM 系列复合型（高效）催化剂的性能特点及应用可参考相关论文。

## 2.2 按催化剂规格尺寸划分（行业标准中钒催化剂命名规则规定在各系列催化剂后加后缀）

表二 按催化剂规格尺寸划分的钒催化剂系列

后缀	外观形状	产品特点
无后缀	柱状（ $\phi 5\text{mm}$ ）	传统型产品，使用中压力降较大
-SM	实芯梅花状	结合柱状和梅花状产品特点，优化外表面积/体积，替代柱状催化剂可有效降低压力降，延长使用寿命
-H	环状	
-M	梅花状	系统压力降小，容尘能力强
-DM	大颗粒梅花状	用于转化器 I 段最上部，极强的容尘能力防止催化剂粉化或结块

## 3 选择合适的装填定额并合理分配

### 3.1 装填定额的选择

在确定选用具体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。

柱状钒催化剂的装填定额按 220~280 L/(t·d)（100% $\text{H}_2\text{SO}_4$  计）考虑，环状及梅花状钒催化剂因其本身堆密度较小，一般选择为 260~340 L/(t·d)（100% $\text{H}_2\text{SO}_4$  计）。

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·d)（100% $\text{H}_2\text{SO}_4$  计）以上。若现有转化器有富裕空间，也可考虑合理增加催化剂装填量以延长原料气在催化剂床层的停留时间，实现更高的总转化率，减少尾气中  $\text{SO}_2$  的排放。

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。

### 3.2 催化剂的分段装填

一些典型的转化流程所经常采用的各段催化剂装填比例及选用的催化剂型号简述如下。

表三 两转两吸，“3+1”四段转化流程催化剂装填建议

段位	催化剂体积分数/1	选用催化剂的型号
----	-----------	----------

一 转	I V段	19%~21%	上部 1/3, S108+下部 2/3, S101
	II段	23%~25%	S101
	III段	23%~25%	S101
二 转	IV段	30%~32%	S108

表四 两转两吸，“3+2”五段转化流程催化剂装填建议

段位	催化剂体积分数/1	选用催化剂的型号
一 转	I 段	19%~20%
	II段	21%~23%
	III段	21%~23%
二 转	IV段	17%~19%
	V段	17%~19%

上述催化剂推荐装填建议是按照经典型催化剂做出的，根据各套硫酸系统的操作温度、分段转化率需求不同，上表中建议添加 S108 低温催化剂的段位可考虑添加低温强化型 S112 系列及 S115 系列催化剂以进一步降低操作温度，实现更高的总转化率。

若现有转化器没有富裕空间增加催化剂装填量，为提高硫酸系统总转化率，可以选用 S1-ZM 系列和 S1-DM 系列复合型（高效）催化剂，以实现尾气达标排放。

### 3.3 S1-ZM 系列和 S1-DM 系列复合型（高效）催化剂应用实例一

S1-ZM 系列和 S1-DM 系列复合型（高效）催化剂在广西某厂成功应用并取得了良好的经济效益，因该装置为扩改项目，转化系统采用“3+1”、III I -IV II 流程，一段设计进口  $\varphi(\text{SO}_2)$  为 8.3%，转化器各段设计工艺参数见表五。

表五 转化器和换热器各段设计工艺参数

转化段数	一	二	三	四
进出口温度/℃	430~590	445~498	440~456	430~444
转化率，%	69	90	95	99.8

在实际运行中，由于 I 段进口温度为 415~420℃，出口即可达到 590℃，一段转化率超过设计值。因一段转化率比较高，II 段分段转化率相应有一定降低，但 II 段累计转化率仍超过 90%，一次转化率达到 96%。由于一次转化率高，根据理论计算，二次转化率只要达到 95% 以上，总转化率即可  $\geq 99.8\%$ ，尾气口  $\varphi(\text{SO}_2) \leq 130\text{cm}^3/\text{m}^3$ 。

实际上一段进口  $\varphi(\text{SO}_2)$  为 8.3% 时，总转化率达到 99.9%；一段进口  $\varphi(\text{SO}_2)$  为 8.5~8.8% 时，总转化率在 99.85% 以上。

### 3.4 复合型（高效）催化剂应用实例二

复合型（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  $\varphi(\text{SO}_2)$  为 8.2%，总转要求  $\geq 99.7\%$ 。

表六 湖北某公司实际运行技术指标（一段进口 SO<sub>2</sub> 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  $\varphi$  (SO<sub>2</sub>) 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  $\varphi$  (SO<sub>2</sub>) 远小于 400mg/Nm<sup>3</sup>。

#### 4 硫酸装置运行评价分析

一套硫酸装置长期稳定运行，除了选择合适的催化剂并合理分配到转化器各段中，制酸装备、工艺、原料气净化指标及操作都非常关键，为更好服务硫酸制造企业，提供相关技术咨询，精信公司技术中心成立了催化剂应用技术研究所，下设专家咨询委员会，主要从事硫酸系统转化工段的相关影响研究。主要包括以下相关内容：

- ① 不同生产工艺对转化的影响（3+2、3+1 等）；
- ② 不同操作参数对转化的影响；
- ③ 硫酸生产装备异常时的影响（转化器、换热器、吸收塔等）；
- ④ 旧催化剂再利用的评价及使用。

对具体硫酸装置运行状况的评价应收集该装置运行中的具体参数，主要是原料气中 SO<sub>2</sub> 浓度、O<sub>2</sub> 浓度、净化指标、温度、压力、分段转化率等指标。同时，每次检修时对于装备状况、再次利用的旧催化剂来源、原使用状况、检修时各段催化剂装填数据应全面收集保存，以便于下次检修时参考及装置运行异常时分析具体原因。

#### 5 结语

通过多年来对中化开磷、陕西商州等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，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装置的长期稳定运行。
- ② 严格控制原料气中的杂质（如水分、酸雾、尘、砷、氟等）指标，及时排除装备故障。
- ③ 系列新型高效催化剂运用于硫酸装置，可进一步提高转化率。
- ④ 硫酸装置运行中具体参数、装备状况、旧催化剂来源及检修时催化剂装填数据对于装置运行评价非常关键，应收集保存。