

# 微波干燥和中频煅烧在钒催化剂生产中的应用

开封市三丰催化剂有限责任公司

## 1 综述

20世纪80年代中期前,我国钒催化剂水平接近国际先进水平,而且品种比较齐全,有中温型、低温型、宽温区型,也有特种耐砷型,外形有条形、环形和球形等。我国硫酸装置使用的国产钒催化剂主要有中温型的S101系列、低温型的S107和S108系列,还有少量宽温型的S109系列。尽管很多厂家进行了许多改良,但品种基本在这些范畴内,并没有实质性的突破。

## 2 ZW技术的研发理念及过程

在我国钒催化剂半个多世纪的研究中,除前期做过部分基础研究外,从20世纪90年代起,基础研究基本处于停滞状态,这与现代催化剂表征技术的高速发展形成了鲜明的对照。现代催化剂表征手段为我们开展钒催化剂的基础研究提供了良好的手段,可帮助我们对 $\text{SO}_2$ 氧化生成 $\text{SO}_3$ 的反应机理、钒催化剂的失活机理等进行深入研究,建立钒催化剂的科学评价体系。因此,加强钒催化剂的基础研究是我国钒催化剂技术进步的原动力和发展基础。

目前,国内催化剂生产普遍采用南化于五十年代推出的混碾工艺,与国外的生产方式有很大的差别,主要体现在原料的处理、原料的组份、干燥成型强度、后期煅烧方式与煅烧温度等方面。

纵观国内外钒催化剂发展历史及我国钒催化剂研究开发的经验,钒催化剂的基本配方已经相当成熟,但是载体、活性组分加人形态及制备方法(工艺条件)尚有较大的研究空间。钒催化剂制造技术是决定催化剂性能的重要因素,应打破我国钒催化剂的传统分类和制造工艺。我国传统的钒催化剂的制造工艺存在许多弊端,需改进碾料工序、锻烧工序,研究载体的处理加工技术、催化剂活性组分形态。催化剂的研究开发必须与现代硫酸工艺技术的发展相结合,使钒催化剂的性能更好地满足硫酸生产的需要,并在催化剂的制造技术上有所突破,这是目前钒催化剂研究开发的重点。

二氧化硫的催化氧化是接触法硫酸的核心,不断提高钒催化剂的性能、优化钒催化剂的使用条件,保证系统的总转化率,一直是从事钒催化剂研究和生产单位的

工作目标。提升我国钒催化剂的水平，打破国外钒催化剂在我国大型硫酸装置中的垄断地位，是钒催化剂行业急需解决的问题。

我单位与河南大学, 郑州大学重点实验室的研究生组就这些问题进行了深入细致的分析讨论并做出大量的实验数据后确定立项专门研究这些内容，提高国产硫酸催化剂现有生产水平，减少硫酸行业对环境的破坏，同时降低催化剂价格对硫酸行业的压力。

用本方法制备硫酸催化剂，其生产能量消耗降低达47%，实现了低碳、节能、环保、高效、和自动化连续生产，具有显著经济效益和社会效益。经过广西大新桂南化工有限责任公司、江苏绿陵润发化工有限责任公司、洛川紫金黄金冶炼等客户数十套制酸系统整塔装填，成功取代了进口制酸催化剂，各项指标超过进口催化剂，直接创造经济效益 1815 万元以上和巨大的社会效益。

本生产方法为国外内最先进的生产方法，推广后能与国外同类相抗衡，改变行业内对国产催化剂信心不足的普遍现象，改革硫酸催化剂的现有生产状态的格局。树立对民族品牌的自信心。

### 3 ZW技术的优势和效果

#### 3.1微波干燥

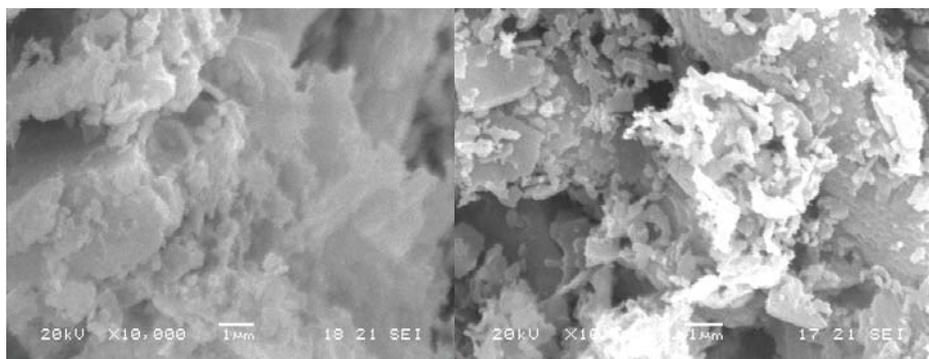


图 1. (W-微波) 的优势及效果

##### 3.1.1 强烈的造孔作用，改善孔隙结构。

微波炉能产生每秒振动频率为 2450 兆赫微波。提供了高温高压的干燥环境。微波能穿透催化剂达几厘米。微波干燥是催化剂里外同时受热，在催化剂内部的蒸气压快速增大，水蒸气从里向外部冲出，冲刷出大量裂缝与微隙，使表面积增加，同时得到干燥。经微波照射后的催化剂表面变粗糙，许多闭塞孔被打开并向里延伸。与传统加热方法相比，微波干燥的催化剂具有更明显的孔隙结构，表面积、孔隙率

显著增加，堆密度减小。



微波干燥

空气干燥

图 2. 电镜下的微波与空气干燥表面

### 3.1.2 均匀加热，改善活性组分分布。

目前普遍采用的烘箱干燥工艺过程中，催化剂的干燥是由表面开始的。在干燥的外表面和潮湿的内部产生了湿度梯度，活性组份中水溶性物质也随之由内至外移动，这样就会破坏了其原有的组合。造成干燥的不均匀，不均匀的干燥也加剧了催化剂颗粒的裂化和粉化。

微波干燥时，水分子和活性组分中的极性分子产生剧烈运动，活性组份得以重新分配，组份间的组合更加均匀。由于水份在催化剂内外一起蒸发，其组份的均匀组合得以保持。

均匀干燥过程提高了催化剂强度。

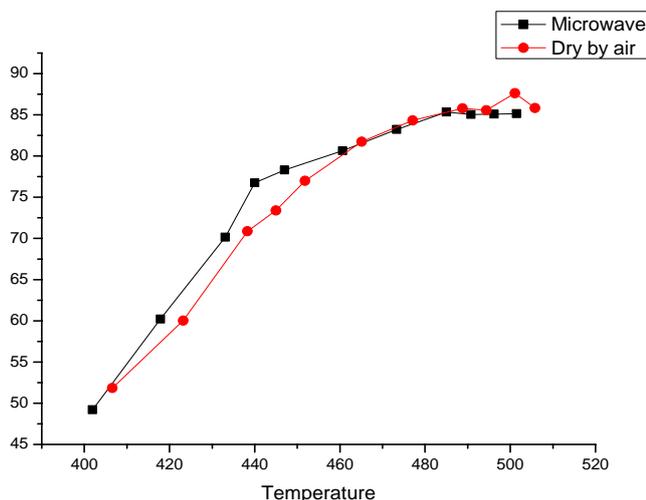


图 3. 微波干燥与烘箱干燥对比

### 3.1.3 缩短处理时间，减少了污染

微波直接作用于物料内部，使得干燥效率显著提高，能量达到充分利用，使得物料干燥时间由原来的 20 多个小时，缩短到半个小时以内，实现了自动化连续生产。

传统干燥法例如天然气干燥，不完全燃烧和烟气对催化剂造成污染，包括灰尘，一氧化碳和二氧化碳以及硫化氢污染和毒化。微波干燥解决了这些问题。

表 1. 能耗成本对比表

项目	新成果 产品消耗/吨	元/吨	传统产品消耗/吨	元/吨
电 (kW·h)	1661.1	1661*0.61= 1013.21	554.4	554.4*0.61= 338.18
天然气 (m <sup>3</sup> )	0		508.3	508.3*3.51= 1783.71
		1013.21		2121.89
能耗减少		52.2%		

表 2. 烘箱和微波干燥产品部分指标比较

	S101	KS-ZW 101	S108	KS-ZW 108
堆积密度 t/m <sup>3</sup>	0.635	0.543	0.628	0.542
比表面积 m <sup>2</sup> /g	3.097	4.668	3.273	4.542
孔容积 ml/g	0.514	0.673	0.521	0.641
平均孔半径 nm	568	626	584	607

### 3.2 中频煅烧

(Z-中频) 的优势及效果

中频炉工作原理图

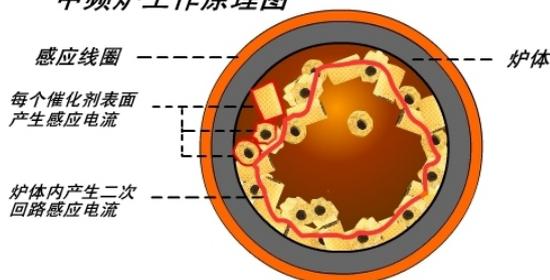


图 4. 中频炉工作原理图

#### 3.2.1 加热速度快

加热速度快，催化剂受热均匀，更有利于有机物，可燃物的去除，有利于其载体粒子间的紧密结合，同时避免了过程中的粉化，裂变，产品的强度等物理性能均有所增加。本方法热效率比传统方法高 31.4-54.3%。

钒催化剂的中频煅烧 CFD 模型模型如下图：

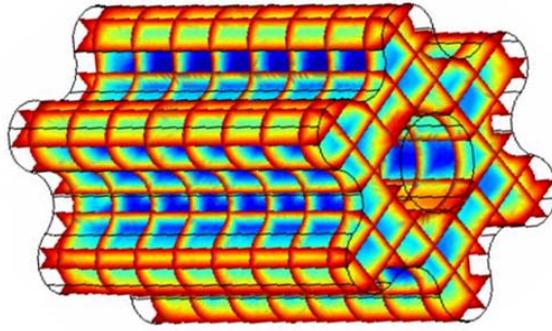


图 5. 梅花型钒催化剂中频煅烧的 CFD 模型

### 3.2.2 温度控制精度高

由于中频炉是用电能转化为热能，较传统方式的油或天然气燃烧温度控制更加精准，温度的变更与保持都得到了很好的控制。



图 6. 中频煅烧炉电能控制箱

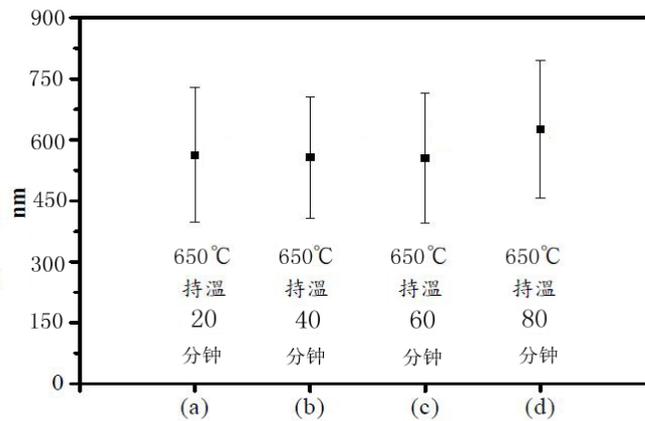


图 7. 同一样品在相同温度不同时间下的孔尺寸

### 3.2.3 避免催化剂受污染

物料没有与烟气接触，有效避免一次能源所产生烟气在生产过程中对催化剂的污染，产品的清洁度高。



图 8. 中频炉用于催化剂煅烧

### 3.2.4 活性组份分布更均匀

感应加热的基本原理是：处在交流线圈中的导体因感生磁场的作用，其内部会产生涡流，涡流的焦耳效应使导体得以加热催化剂，活性组分在交变磁场作用下快速运动并在载体的小孔中进行再分配，实现均匀分布（如下图所示）。

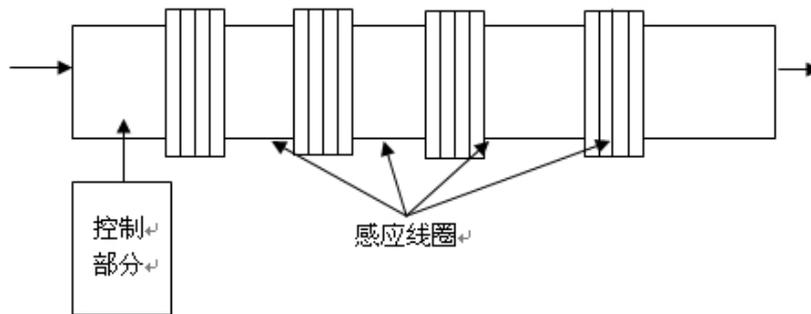


图 9. 线路原理

在运用了整个的先进技术的前提下，KS-ZW 系列催化剂要比传统催化剂各个指标上都要好很多。它的优势也比较明显，我们可以从这几组分析数据做出对比。

表 3. 技术指标比较表

项目	新工艺			传统工艺	
	Ks-zw101	Ks-zw101 梅花	Ks-zw108	S101	S108
活性 (耐热后二氧化硫转化率).%	85	92	46	82	40
颗粒径向 抗压碎力 平均值. N/cm	91	116	128	66	55
颗粒径向 抗压碎力 低于40N/cm的颗粒 分数. %	0	0	0	7	10
磨损率. %	0.64	0.5	1	5	2.2
五氧化二钒 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) 质量分数. %	7.5	7.5	6.2	7.5	6.2

根据行业标准HG2086-2004测试分析

## 4 . KS-ZW产品的使用效果

### 4.1 硫磺制酸系统

KS-ZW 催化剂应用于广西大新桂南化工有限 公 200kt/a 硫磺制酸系统。该系统于 2012 年 11 月开车 ， 已稳定运行超过 16 个月。

- 负荷 100%，尾气SO<sub>2</sub>排放  
30-46ppm (86-131mg/m<sup>3</sup>)
- 负荷 120%，尾气SO<sub>2</sub>排放  
106-116ppm (303-331mg/m<sup>3</sup>)
- 总转化率>99.96%

### 4.2 硫铁矿制酸系统

江苏绿陵化工有限公司十五万吨硫铁矿制酸于 2011 年 4 月 4 日一次开车成功，各项指标达到预 期设计效果，现在生产正常的 SO<sub>2</sub> 浓度为 8.0—8.5%，总转化率为 99.8%

### 4.3 冶炼烟气制酸系统

济源万洋有限公司十万吨富氧底吹铅冶炼烟气制酸生产于 2011 年 7 月使用开封市三丰催化剂，使用两年至今各项指标达到预期设计效果，现正常生产的二氧化硫浓度 9.0—9.8%，总转化率为 99.9%

一段进口	410℃	出口	580℃
二段进口	464℃	出口	516℃
三段进口	428℃	出口	434℃
四段进口	430℃	出口	455℃
五段进口	405℃	出口	409℃

### 4.4 废酸回收单元制硫酸系统

山东重油化工有限公司 50 万吨汽油质量升级改造 项目废酸回收单元制硫酸系统，2012 年 8 月全部装填 开封市三丰催化剂有限公司 KS-ZW 新型催化剂。于 2012 年 9 月 12 日硫酸系统进行开车升温，9 月 14 日投料喷酸，各段温升很快达到工艺要求，各段催化 剂进口温度达到控制指标，开车正常以来，转化各项 工艺指标稳定。尾气二氧化硫排放一直低于新的排放指标 400mg/m<sup>3</sup>， 稳定在 100mg/m<sup>3</sup>以下， 总转化率达到 99.93%以上

## 5. 结语

中频微波技术在钒催化剂生产中的应用是国内钒催化剂生产的一次革命，无论从新型催化剂的内比表面积，强度，活性等物理和化学性能方面都显示出来了很大程度的提升，经过众多使用厂家的良好使用证明，充分肯定了新型 **KS-ZW** 系列催化剂高品质的定位，为硫酸生产单位带来巨大的经济效益的同时，也为国家的环保生产作出了巨大贡献，大大的增加了我们的民族自信心，成为国内钒催化剂生产的一个新的里程碑。