



钒催化剂

南京化学工业公司催化剂厂编

化学工业出版社

钒 催 化 剂

南京化学工业公司催化剂厂 编

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书是一本介绍接触法硫酸生产用钒催化剂的较为专门的著作。除介绍近年来国内外钒催化剂的技术进展外,主要结合我国研制的S1型钒催化剂,介绍其催化氧化机理、制备和检验方法,以及使用经验等。还介绍了许多生产原料、成品检验和制备过程中的实用数据。内容实用。

本书由向德辉、庄志福、陈富生同志执笔,吴秉道同志校阅。

本书可供从事钒催化剂科研、制备、检验和使用部门的技术人员参考。

钒 催 化 剂

南京化学工业公司催化剂厂 编

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

兰州新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张10 字数221千字 印数1—2,100

1980年12月北京第1版 1980年12月甘肃第1次印刷

统一书号15063·3176 定价1.05元

限 国 内 发 行

目 录

绪 言	(1)
第一章 二氧化硫氧化的催化反应原理	(9)
第一节 二氧化硫氧化与催化剂	(9)
第二节 二氧化硫在钒催化剂上催化氧化机理	(14)
第三节 钒催化剂中各个组分的含量对催化剂活性的影响	(41)
一、五氧化二钒和硫酸钾	(41)
二、硫酸钠	(53)
三、硅的氧化物	(57)
第四节 物质传递过程对二氧化硫在钒催化剂上氧化反应速度的影响	(59)
一、多相催化反应过程的各个步骤	(60)
二、外扩散区及其动力学规律	(62)
三、内扩散区及其动力学规律	(65)
四、求取有效扩散系数 D^* 的方法	(72)
参考文献	(75)
第二章 S1系钒催化剂的制备	(77)
第一节 S1系钒催化剂的物化性质和主要质量指标	(77)
一、S1系钒催化剂的物化性质	(77)
二、S1系钒催化剂的主要质量指标	(77)
第二节 生产工艺简述	(79)
一、S10x型钒催化剂	(79)
二、S10x-y型钒催化剂	(83)
第三节 天然硅藻土及其精制	(85)
一、硅藻土的分类	(86)

二、硅藻土的化学组分	(86)
三、硅藻土的孔结构	(92)
四、硅藻土的相组成和热稳定性	(94)
五、原硅藻土的选择	(94)
第四节 偏钒酸钾和氢氧化钾混合溶液的制备	(104)
一、以钒铁制备偏钒酸钾和氢氧化钾的混合溶液的制备	(104)
二、用 V_2O_5 和苛性钾制 KVO_3 和 KOH 的混合溶液	(105)
第五节 配料与混和	(105)
一、酸性配料和碱性配料	(105)
二、混合操作	(107)
第六节 催化剂的成型	(109)
一、催化剂的颗粒尺寸	(109)
二、成型与颗粒机械强度	(111)
三、成型方法和成型机	(112)
第七节 催化剂的干燥	(117)
第八节 煅烧与活化	(120)
一、煅烧与活化的目的	(120)
二、煅烧设备与操作	(123)
第九节 过筛与包装	(126)
参考文献	(127)
第三章 钒催化剂生产原料、中间产品和成品检验	(128)
第一节 钒催化剂生产原料、中间产品和成品的检验质量指	
标及其说明	(129)
一、钒催化剂生产原料的检验	(129)
二、中间产品检验	(131)
三、成品检验	(132)
第二节 钒催化剂成品的活性	(132)
一、活性检验装置的建立	(132)
二、S1系钒催化剂活性和耐热性检验	(144)

三、S1系钒催化剂耐毒性检验	(149)
第三节 钒催化剂机械强度	(156)
第四节 钒催化剂密度	(159)
第五节 钒催化剂的表面积	(167)
一、钒催化剂表面积的种类和表示方法	(167)
二、钒催化剂表面积测定方法	(168)
三、钒催化剂表面积大小的检验	(179)
第六节 钒催化剂孔结构测定	(181)
一、钒催化剂孔结构的表示方法	(181)
二、钒催化剂孔结构测定方法	(182)
三、钒催化剂孔结构的检验	(208)
第七节 钒催化剂热分析	(220)
一、钒催化剂热分析方法	(220)
二、钒催化剂热分析	(224)
第八节 钒催化剂的X射线分析	(228)
一、钒催化剂的X射线分析方法	(228)
二、钒催化剂的X射线分析检验	(233)
第九节 钒催化剂的电子显微镜分析	(237)
一、电子显微镜分析原理	(237)
二、钒催化剂的电子显微镜测定	(240)
第十节 钒催化剂红外光谱分析	(241)
一、红外光谱分析原理和测定方法	(241)
二、钒催化剂红外光谱分析	(253)
参考文献	(256)
第四章 催化剂的使用	(258)
第一节 型号和粒度的选择	(258)
第二节 S1系钒催化剂的动力学数据	(261)
一、S101、S105和S107型钒催化剂的动力学方程和反 应速度常数	(261)

二、钒催化剂的扩散效率因子	(265)
第三节 反应器的最佳反应温度线	(267)
一、化学动力学范围内的最佳反应温度线	(267)
二、在宏观动力学范围内的工业反应器的实际最佳反应 温度线	(271)
第四节 多段中间换热式反应器的分段以及各段转化率和 温度的最佳分配	(279)
一、确定各段催化剂温度和转化率最佳分配的一般 条件	(279)
二、钒催化剂的燃起温度和工业反应器第一绝热反应段 的特殊条件	(285)
第五节 催化剂容积计算方程和其它效率系数	(288)
第六节 开车与停车	(296)
第七节 各种有害物质对催化剂的影响	(299)
一、酸雾和矿尘	(299)
二、氟和砷的化合物	(301)
三、碳的氧化物	(305)
第八节 催化剂的过筛与装填	(306)
第九节 催化剂的运输与贮存	(307)
第十节 钒催化剂的颜色	(308)
一、催化剂在工作状态下的颜色	(309)
二、催化剂在冷态下的颜色	(309)
三、旧催化剂的活性的判断	(313)
参考文献	(314)

绪 言

十八世纪以前，人们对催化剂的作用还很不理解，在硫酸生产中，不用催化剂，所以，使二氧化硫进行单相氧化的尝试都失败了。到十八世纪三、四十年代，由于以氮的氧化物作催化剂使二氧化硫氧化为三氧化硫的硝化法的试验得以成功，1746年以铅室法制造硫酸开始用于工业生产〔1〕。实验室试验和生产实践表明，以氮的氧化物进行二氧化硫的催化氧化过程，实质上是气-液多相催化反应过程。在铅室中添加填充物，即可以增大气-液的接触表面，从而大大增加反应速度。于是，在铅室法的基础上发展了塔式法。我国第一个采用铅室法制造硫酸的工厂是上海江南制造局，建于1867年，当时所生产的硫酸主要供制造火药之用。以后，又建立了几座规模不大的、以塔式法制造硫酸的工厂。但是，用氮的氧化物作催化剂，生产的硫酸浓度不高，不能满足某些使用高浓度硫酸甚至发烟硫酸的工业部门的需要，因而就促使人们寻找其它有效的二氧化硫氧化的催化剂。

1831年有人进行了用铂作催化剂使二氧化硫氧化为三氧化硫的接触法制造硫酸的试验，并获得成果〔2〕。几经六、七十年的试验研究，直到二十世纪初，接触法制硫酸的技术才大规模地在工业上使用，并逐步形成工业体系。

用纯铂作为催化剂，不仅价格高昂，而且催化性能不够理想，所以工业铂催化剂必须使用载体，以扩大铂的表面积，提高其催化活性。例如，用于二氧化硫氧化过程的铂

网，如果由直径0.09毫米的铂丝所构成，则每一克铂的表面积约为 $2 \times 10^{-3} \text{米}^2$ ；如果将铂制成棱长40 Å的正方小晶体，并使其均匀分布在载体上，则每一克铂的表面积可达70米²，即扩大了表面积35000倍。而且，这样的铂催化剂，由于铂的分散度大大增加，使催化剂的表面自由能相应增大，系统稳定性减小，因而催化活性随之增高。工业上采用过的载体有石棉、硫酸镁和硅胶等，以硅胶最为普遍。通常将铂氢氯酸溶液用浸渍或喷洒的方法载到载体上。

由于铂的来源有限且价格昂贵，又促使人们采用其它物质作为二氧化硫氧化的催化剂。于是出现了钒催化剂。1900年就有人发表了钒催化剂用于SO₂氧化的专利文献，并指出了单纯的V₂O₅活性不高。由于在制备V₂O₅时，不可避免地混入少量钾盐、钠盐等碱金属盐类，因而很快发现了碱金属对V₂O₅的助催化作用。本世纪二十年代，美国孟山都公司（Monsanto Co.）发表了钒催化剂用于硫酸工业装置的简况；三十年代开始，美、英、法、德、日本、加拿大和苏联等国，陆续发表了大量关于钒催化剂的专利文献或专题论著。钒催化剂和铂催化剂相比，前者有两个明显的优点，首先是价格便宜，其次是对毒物（如Cl、F等）不那么敏感，因而引起人们的注意。但是，在五十年代以前，钒催化剂未能全部取代铂催化剂。主要原因是五十年代以前的钒催化剂在390~420℃的温度下，活性不及铂催化剂高，因而美、英、日本等国，经常是两种催化剂同时使用。六十年代以后，各个主要工业国家都逐步掌握了低温钒催化剂的制备技术，因而铂催化剂逐渐被淘汰，现在几乎所有的国家都不再用铂催化剂了，钒催化剂已成为接触法制造硫酸的唯一催化剂。

我国的第一个接触法硫酸厂于1934年建立于河南巩县，

但不能自制催化剂。抗日战争胜利后，南京、上海等地的接触法硫酸厂主要使用美国孟山都公司的钒催化剂和少量以硅胶作载体的铂催化剂。新中国成立后，即着手钒催化剂的自制。1951年研究成功并生产出第一批钒催化剂——S101型钒催化剂〔3〕、〔4〕。工业实践表明，在使用硫铁矿焙烧气（气体中含 SO_2 7 %、 O_2 11 %）和三段中间换热式转化器的条件下，当总转化率达到97 %以上时，S101型钒催化剂的使用定额是180~200升钒催化剂/吨100 %硫酸·日，其使用寿命为8~10年。在研究S101型钒催化剂物理结构和 SO_2 氧化宏观动力学的基础上，1957年生产出S102型催化剂。这是一种外径为5毫米内径为2毫米的环形催化剂。由于内表面利用率的提高，它可以代替等容积的S101型催化剂，流体阻力却比S101型小20 %以上〔4〕，而寿命却长达10年以上。六十年代初，又进行了低温钒催化剂的研究，并生产出S105型催化剂，其工业燃起温度为360~370℃。S105型催化剂使用寿命可达十年，在国外一些工厂使用，其寿命达8年以上。可见，我国钒催化剂的质量、品种都已接近了当时国际先进水平。在 SO_2 催化氧化动力学方面，研究工作也较活跃。中国科学院在五十年代中期至六十年代中期有一些研究者对S101型催化剂的本征动力学、宏观动力学都作过研究〔6〕。南京化学工业公司催化剂厂对S103、S105型钒催化剂的动力学也作过不少实验，并有论文发表〔7〕。当时，我国在动力学研究方面的水平已达到国际先进水平，并开始建立了我国S系钒催化剂的数学模型。近几年来，又有一些可喜的成果。如南京化学工业公司研究院研究出S106型（VA型）耐砷的钒催化剂，南京化学工业公司催化剂厂试生产了S107型低温钒催化剂，生产方法有一定改进，并掌握了制备球型催

化剂的工艺。近十年来，硫酸生产技术发展动向有如下几个方面：

1. 研制低温钒催化剂：在本世纪六十年代以前，工业钒催化剂的燃起温度约为 $400\sim 420^{\circ}\text{C}$ ，第一段进气温度约 $420\sim 440^{\circ}\text{C}$ 。实践表明，对于钒—硅—钾（或钠）系工业钒催化剂，如果提高钾（或钠）原子与钒原子的比值，燃起温度会大大降低，如果把钾原子与钒原子比值提高到6以上，可以得到燃起温度为 320°C 左右的催化剂，这是由于提高这一比值以后，活化能大大降低的缘故。在六十年代中期，英国帝国化学工业公司的ICI—33—2型钒催化剂， $(\text{K} + \text{Na})/\text{V}$ 的比值提高到4以上^[8]，在七十年代的ICI—33—4型，进一步增加了 K/V 的比值，适当地降低了 V_2O_5 的含量。七十年代中期，丹麦托普索（Topsøe）的最新产品VK38AX型钒催化剂，含 V_2O_5 仅5.5%（原基），而 $(\text{K} + \text{Na})/\text{V}$ 的比值提高到5，燃起温度降到 $370\sim 380^{\circ}\text{C}$ 。该公司推荐的使用条件如下^[9]：

日产1000吨的单吸流程硫酸厂，用VK38A $\times$ 220000升圆柱体钒催化剂，分布于四个层。在一段以后进行热交换，二、三段后用空气冷激。

总空气需要量：127040标准米³/小时。

一段：

进口气体量，标准米 ³ /小时	102,340
进口气体中 SO_2 含量，%	9.4
O_2 含量，%	11.5
进口气体温度， $^{\circ}\text{C}$	405
出口气体温度， $^{\circ}\text{C}$	597
转化率，%	66
接近于平衡温差， $^{\circ}\text{C}$	32

催化剂填装量, 升.....		50000
		热交换
二段:	进口气体温度, °C	415
	出口气体温度, °C	468
	转化率, %	94
	接近于平衡温差, °C	32.5
	催化剂填装量, 升	50000
冷激空气 (50°C), 标准米 ³ /小时		19700
三段:	进口气体温度, °C	405
	相当于一段SO ₂ , %	7.82
	出口气体温度, °C	415
	转化率, %	98.2
	接近平衡温差, °C	33
	催化剂填装量, 升	60000
冷激空气 (50°C), 标准米 ³ /小时		5000
四段:	进口气体温度, °C	405
	相当于一段SO ₂ , %	7.57
	出口气体温度, °C	407
	转化率, %	99.0
	接近于平衡温差, °C	15.5
	催化剂填装量, 升	60000

我国在六十年代初生产的S105型钒催化剂, (K + Na)/V 的比值约为 4; 七十年代生产的S107型低温钒催化剂进一步提高了 (K + Na)/V 的比值, V₂O₅降低到6.0~6.5%。关于增加 (K + Na)/V 的比值对催化剂的活化能和指前因子的影响, 将在第一章中叙述。

许多研究工作者都认为, 在钒催化剂中加入铷、铯、铊

等元素的化合物（氧化物或硫酸盐），可以提高钒催化剂的活性，但是，由于这些物质价格昂贵，所以尚未见到在工业上大规模使用情况的报道。由于低温钒催化剂的使用温度较低，在400℃左右，因而催化剂易受气体中的酸雾和水分浸蚀，这就要求：（1）保证气体有较高的净化度；（2）改进催化剂的制备方法。因此，近年来对催化剂和载体和制备工艺，也在进行研究。

2. 发展多型号钒催化剂：动力学研究表明，对于钒催化剂来说，在同一反应器中，不同温度和不同气体组成的条件下，使用不同化学组成的催化剂是有利的。例如，在第一段上部，最好使用K/V的比值较高的低温钒催化剂，而在第一段下部和第二段较高温度的部位，以不使用低温钒催化剂为宜。其次，催化剂的粒度也应有所不同。在反应速度较快（温度较高或距平衡较远）的部位，因传质影响较大，催化剂内表面利用率不高，可以使用较小的颗粒；而在反应速度较低（温度低或距平衡较近）的部位，催化剂内表面利用率较高，可以使用较大的颗粒。

表1列出了日本催化化学工业公司钒催化剂的型号与性能，表2为各型号含 V_2O_5 量及其适用范围。表3列出了东德毕特菲尔德（Bitterferd）公司的四种型号催化剂的特性。

3. 降低催化剂的堆密度，提高孔隙率：实践表明，由于近代工业钒催化剂的活性相当高，传质过程对反应速度的影响很大，一般说来，反应器中催化剂的平均内表面利用率约为50%左右。因此，七十年代以来，许多国家的工业催化剂堆密度都由0.65公斤/升降到0.60公斤/升左右（从表1至表3可以看出），而其孔隙率则增高到50%以上。这样，可以

大大减少催化剂的用量。

表 1 日本催化化学工业公司钒催化剂性能〔10〕

催 化 剂 类 别	直 径 毫 米	长 度 毫 米	平均堆密度 公斤/升	活 性 因 子
4SS	4.0 ± 0.1	9.0 ± 1.0	0.605 ± 0.015	1.06
5S	5.0 ± 0.1	7.5 ± 1.0	0.590 ± 0.015	1.00
6S	6.0 ± 0.1	8.5 ± 1.0	0.580 ± 0.015	0.91
6H	6.0 ± 0.1	8.5 ± 1.0	0.555 ± 0.015	0.91
7S	7.0 ± 0.1	10.0 ± 1.0	0.575 ± 0.015	0.81
7H	7.0 ± 0.1	10.0 ± 1.0	0.577 ± 0.015	0.81
8S	8.0 ± 0.1	11.0 ± 1.0	0.570 ± 0.015	0.74
8H	8.0 ± 1	11.0 ± 1.0	0.545 ± 0.015	0.74
10S	10.0 ± 0.1	12.0 ± 1.0	0.565 ± 0.015	0.63
10H	10.0 ± 0.1	12.0 ± 1.0	0.545 ± 0.015	0.63

表 2 日本催化化学工业公司钒催化剂含 V_2O_5 量和适用范围〔10〕

型 号	平 均 含 V_2O_5 % (重量)	适 用 范 围
SS	8.5 ± 0.2	最 后 一 段
S	7.5 ± 0.2	所 有 各 段
II	6.2 ± 0.2	第 一 段

表3 东德钒催化剂部分物理化学特性数据〔11〕

项 目	催 化 剂 型 号			
	DS	BB	G	NP
颗粒直径, 毫米	4/8, 8/10	4/8	4/8, 8/10	4/6
堆密度, 公斤/升	0.6	0.6	0.5~0.6	0.6
孔隙率, %	~70	~70	~70	—
受压强度, 公斤/厘米 ²	>60	>60	>60	>50
燃起温度, °C	385	385	385	370
V ₂ O ₅ , % (重量)	2~5	4~8	7~8	5~8

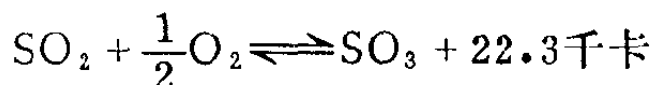
参 考 文 献

- 〔1〕 华东化工学院等编, 硫酸, 中国工业出版社 (1962)。
- 〔2〕 Г.К.波列斯可夫, 硫酸生产中的催化过程, 中译本, 中国工业出版社 (1965)。
- 〔3〕 余祖熙, 化学工业与工程, №2 (1951)。
- 〔4〕 余祖熙、向德辉, 中国科学院第一届催化研究工作报告会文集, 科学出版社 (1959)。
- 〔5〕 南京化学工业公司研究院, V_A型耐砷钒催化剂实验室试制总结 (1973)。
- 〔6〕 张曼微、郭慎独, 化工学报, 第二期 (1957); 化工学报, 第二期 (1959)。
- 〔7〕 余祖熙、向德辉, “SO₂在V₃型钒催化剂上氧化的动力学研究”, 南京化学工业公司催化剂厂资料 (1959)。
- 〔8〕 英国帝国化学工业公司 (ICI) 钒催化剂产品说明书 (英文, 南京化学工业公司催化剂厂内部资料)。
- 〔9〕 丹麦托普索公司 (Topsøe) VK38AX钒催化剂说明, 推荐使用条件 (英文, 南京化学工业公司催化剂厂内部资料)。
- 〔10〕 日本催化化学工业公司 (Japan CCI) 钒催化剂使用说明书 (英文, 南京化学工业公司催化剂厂内部资料)。
- 〔11〕 东德毕特菲尔德公司钒催化剂产品说明书 (英文、德文, 南京化学工业公司催化剂厂内部资料)。

第一章 二氧化硫氧化的 催化反应原理

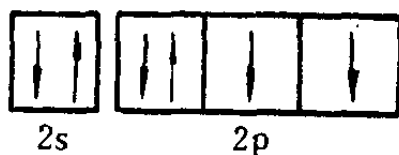
第一节 二氧化硫氧化与催化剂

SO₂氧化为SO₃的反应如下：



这一反应根据化学热力学的计算，可以在没有外功的条件下自发进行，而且SO₂氧化为SO₃的平衡转化率很高。例如，在常压下，当混合气体中含SO₂ 7%，O₂ 11%，N₂ 82%，在400℃时，平衡转化率为99.25%，450℃时，平衡转化率仍高达97.60%。但是，在没有催化剂的条件下，反应速度很慢，实际上测不出其反应速度。这里，我们根据气体分子碰撞理论来估算一下可能的反应速度。

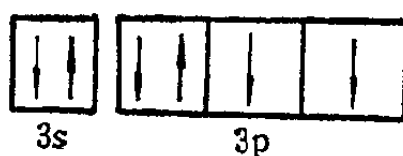
氧原子具有两个未配对的p电子，通常情况下，其化合价等于二：



但是，在氧的分子轨道中，成键的 $(\sigma_{2s})^2$ 和反键的 $(\sigma_{2s}^*)^2$ 对键的作用大致可以相互抵销，实际对成键有作用的是由 $(\sigma_{2p})^2$ 形成氧分子的 σ 键， $(\pi_{2p_y})^2$ 和 $(\pi_{2p_y}^*)^1$ 构成一个三电子 π 键，以及 $(\pi_{2p_z})^2$ 和 $(\pi_{2p_z}^*)^1$ 构成另外一个三电子 π 键。

氧的分子虽然在反键轨道中还有两个p电子,但是大部分p电子占据在成键轨道中,所以还是比较稳定的。实践证明,破坏氧分子的键仍是相当困难,断裂氧分子所需要的能(即分子的离解能)约为119千卡/克分子。氧原子间的距离为1.21埃。

在正常状态下,硫原子和氧原子一样具有两个未配对的p电子。



如果要生成具有两个双键结合的二氧化硫分子,则硫原子应为四价,亦即应有四个未配对的电子,因而一个已配对的3p电子被激发至更高的能阶上;如果生成三氧化硫分子,则3s电子也应当激发。

理论计算和实验数据都表明,硫原子的电子激发是比较容易的,电子激发所消耗的能量可以由其与氧原子形成化学键时所产生的能量来补偿。因此,当SO₂氧化为SO₃时,最困难的是破坏氧分子的键,这要靠分子的碰撞来达到这个目的。

对于由少数原子组成的分子间的双分子反应,其反应速度可近似地用下式表示:

$$\begin{aligned}
 w &= \frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau} = \alpha \frac{Z}{N} e^{\frac{-E}{RT}} \\
 &= \alpha 2 \sqrt{\frac{2\pi N k T}{\mu}} \sigma_{\text{SO}_2 \cdot \text{O}_2} N_{\text{CSO}_2} C_{\text{O}_2} e^{\frac{-E}{RT}}
 \end{aligned}$$

式中: w ——反应速度,克分子/厘米³·秒;

τ ——时间,秒;

α ——碰撞分子的方向校正因数;

Z ——每毫升容积内反应物质中的分子每秒钟碰撞的