

硫酸生产用钒催化剂试验方法

1 主题内容与适用范围

本标准规定了硫酸生产用钒催化剂的活性、颗粒径向抗压碎强度、磨耗率、化学组分和烧失重的试验方法和活性检验装置的校验方法。

本标准适用于接触法硫酸生产过程中将二氧化硫氧化为三氧化硫的硫酸生产用钒催化剂。

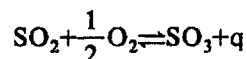
2 引用标准

- GB 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备
- GB 3635 化肥催化剂、分子筛、吸附剂颗粒抗压碎强度测定方法
- GB 3636 化肥催化剂、分子筛、吸附剂磨耗率测定方法
- GB 6003 试验筛
- ZB G 75003 化肥催化剂烧失重分析方法
- HG 1—1431 硫酸生产用钒催化剂化学成分分析方法

3 活性检验

3.1 活性检验原理

二氧化硫与空气中的氧在钒催化剂的作用下生成三氧化硫。通过测定反应前后气体中二氧化硫体积分含量的变化(二氧化硫转化率)来鉴别催化剂的催化效能。其化学反应方程式如下:



3.2 活性检验流程

活性检验流程如下页图所示。

压缩空气由总阀(2-1)进入空气过滤减压阀(3),减压后的气体经气动定值器(4)定值后去缓冲瓶(5)、浓硫酸洗气瓶(6),洗去空气中的水分后,经转子流量计(7-1)计量,最后进入混合瓶(8)与二氧化硫气体混合。

二氧化硫气体由钢瓶(20)出来,经减压节流阀(2-2)、(2-4)减压调节后去缓冲瓶(19)、浓硫酸洗气瓶(18),再经转子流量计(7-3)计量,最后进入混合瓶(8)与空气混合。

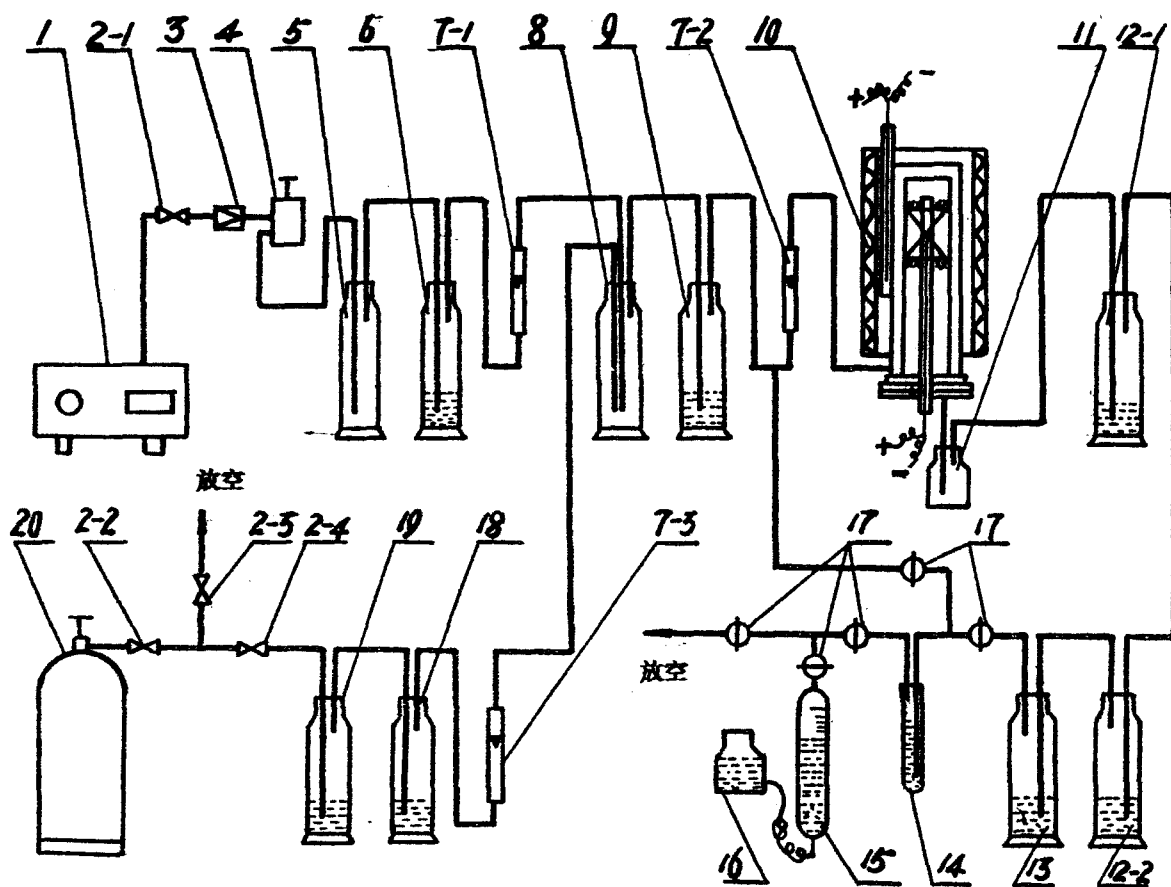
混合后的气体经浓硫酸洗气瓶(9)二次洗气后分成二路:一路直接去分析系统,供分析混合气(进气)中二氧化硫的体积百分数,另一路经转子流量计(7-2)计量后进入转化器。

混合气体中二氧化硫和氧,在钒催化剂的作用下生成三氧化硫。液体流入三氧化硫收集瓶(11)内,气体去三氧化硫吸收瓶(12-1、12-2)而被全部吸收。

由吸收瓶出来的尾气分为二路:一路去分析系统,分析尾气中残余二氧化硫的体积百分数,另一路去水封瓶(13)之后放空。

3.3 活性检验条件

转化器:本标准采用夹套式单管转化器,其管径为 $\Phi 36 \times 2 \text{ mm}$ 。测温热电偶套管位于转化器的



钒催化剂活性检验装置工艺流程示意图

1—空压机； 2-1 2-2 2-3 2-4—截止阀； 3—调压器； 4—定值器； 5—缓冲瓶；
 6—浓硫酸洗气瓶； 7-1 7-2 7-3—转子流量计； 8—混合瓶； 9—浓硫酸洗气瓶；
 10—电加热转化器； 11—三氧化硫收集瓶； 12-1 12-2—三氧化硫吸收瓶； 13—水封瓶； 14—试管；
 15—气体量筒； 16—水准瓶； 17—玻璃旋塞； 18—浓硫酸洗气瓶； 19—缓冲瓶； 20—二氧化硫钢瓶

中心，其管径为 $\Phi 8 \times 1.5 \text{ mm}$ ；

催化剂装量：30 mL；

催化剂粒度：S 101、S 107、S 108 型条长为 6~6.5mm，S 101-2H 型粒度为 3.35~4.00 mm；

空间速度：3 600 h^{-1} ；

进气二氧化硫的体积百分数： $10 \pm 0.1\%$ ，余为空气；

系统压力：常压；

活性温度：S 107、S 108型410℃；

S 101、S 101-2H型485℃；

耐热温度和时间：S 107、S 108型 600℃，5 h

S 101、S 101-2H型 700℃，5 h.

3.4 活性检验过程

3.4.1 按活性检验条件 (3.3) 对试样粒度进行处理，原粒度试样用 250 mL 量筒 (碎粒度样品用 100 mL 量筒) 紧堆 100 mL 试样并称重，求得堆积密度，然后称取相当于 30 mL 试样应有的质量。

3.4.2 装样时,先将合金支撑管放入转化器底部,加上合金筛板,在筛板上加放 $\Phi 3\sim 5$ mm的瓷球(或与其粒度相当的石英石)填料,调整填料高度到规定的尺寸。在填料上再加放合金筛板,接着将准备好的30 mL试样缓慢倒入转化器内,并轻轻敲打管壁,使催化剂床层表面平整并保证其床层高度为 43 ± 1 mm。然后在催化剂床层上再加放合金筛板,其上装填瓷球,边装边轻轻敲打管壁,直至加满为止。用合金筛板封口,最后将转化器内外套螺扣拧紧。

3.4.3 将压缩空气通入转化器,堵住转化器出口,使转化器的密封部分全部埋在水里做气密试验,至不漏气为止。

3.4.4 将转化器接入系统,按示意图接好检验流程装置,将测温热电偶的热端插至气体入口离催化剂床层5 mm处。

3.4.5 转化器的加热电炉通电升温,升温速率在 $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 左右。

3.4.6 当温度升至 200°C 时,即可通入压缩空气,空速为 $3\ 600\ \text{h}^{-1}$ 。当检验S 107、S 108型时升至 350°C ;检验S 101、S 101-2H型时升至 400°C 即可通二氧化硫,使其浓度一次达到 $10\pm 0.1\%$,继续升至耐热温度(S 107、S 108型为 600°C ;S 101、S 101-2H型为 700°C)。进行耐热试验,耐热5 h后,用 $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 速率降至活性检验温度(S 107、S 108型为 410°C ;S 101、S 101-2H型为 485°C)。

3.4.7 当炉温降至活性检验温度后,S 101、S 101-2H型允许用下列a、b二种方式中的一种进行操作,S 107、S 108型需按b条进行操作。

a. 降至活性检验温度后停气换三氧化硫吸收瓶内的硫酸,然后恢复通原料气,保持炉温、流量稳定2 h后即可开始分析。以后每隔1.5~2 h分析一次进出口气中二氧化硫含量并计算其转化率。若连续分析三次,其相互间转化率的绝对差值对于S 107、S 108型来说不大于2%;S 101、S 101-2H型不大于1%且无明显上升或下降趋势时,认为分析稳定,即可结束试验。

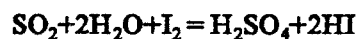
b. 降至活性检验温度后,先停二氧化硫气体,稍后停压缩空气,更换吸收瓶内的硫酸,保持炉温过夜。第二天恢复通入原料气,调整并保持炉温,流量稳定2 h后即可分析。其余同a条。

3.4.8 结束检验时,先切断转化器的电源,接着停二氧化硫,保持通空气至炉温降至接近室温,停空气,拆下转化器,将填料与催化剂分开。

连续做3次试验后,转化器与填料需用热水清洗,除去酸腐蚀物,烘干后备用。

3.4.9 二氧化硫浓度的分析方法和二氧化硫转化率的计算

分析原理如下:



二氧化硫浓度的分析:吸取10 mL浓度 $c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = 0.100\ \text{mol/L}$ 的碘标准溶液(按GB 601配制与标定)于试管中,加淀粉溶液(0.5%)1 mL,加水至试管 $2/3$ 处,溶液呈深蓝色。将试管接在带有毛细管的橡皮塞上,确认不漏气时,调节气体量管中的封闭液,使液面升至刻度“0”处。打开尾气分析旋塞,使尾气通入试管,控制气体流速不宜过快,等试管中溶液呈微蓝色时为终点。停止通气,读取气体量管中的吸余气体体积(mL),记下当时的室温和大气压,然后按式(1)计算二氧化硫的体积百分含量 x 。

$$x = \frac{1.095 \times 10}{V \times \frac{(p - p_{\text{H}_2\text{O}})}{p_0} \times \frac{273}{273 + t} + 1.095 \times 10} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

式中:1.095——与1.000 mL碘标准溶液 $\left(c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = 0.100\ \text{mol/L}\right)$ 相当的,标准状态下的二氧化硫体积, mL;