

化肥催化剂使用技术

余祖熙 等编著

化学工业出版社

化肥催化剂使用技术

余祖熙 等编著

化学工业出版社

本书是论述我国化肥催化剂使用技术的一本专业技术书。它介绍了我国现有大中小型化肥厂和石油化工制氢系统中所用的各种型号催化剂的组成、结构和性能；以热力学、动力学和催化理论为基础，总结国内外大量的使用经验，结合国情，全面阐述了如何合理地、科学地使用好化肥催化剂，使其发挥最佳的经济效益。

本书供化肥生产、科研、设计单位的工程技术人员，生产操作和管理人员以及催化剂制造厂的技术人员使用。也可供有关大专院校师生参考。

本书由南化公司研究院余祖熙主编整理。各章作者如下：第一章南京大学张惠良；第三、四、十一章化工部化肥研究所王家智，李德和赵骥；第五章西南化工研究院冯孝庭；第十章南化公司催化剂厂向德辉；第二、六、七、八、九、十二章分别为南化公司研究院张干道、陈铁牛、陈务正、薛森、俞康庄和倪村周。此外，山东齐鲁石化公司研究所崔风水和南化公司研究院董克元分别参加了第五章和第九章部分内容的编写。在本书编写过程中曹金玲协助组织并在编审书稿中作了一定工作。

全书最后经化工部化肥司滕加润和刘惠云修改部分内容。

化肥催化剂使用技术

余祖熙 等编著

责任编辑：骆文敏

封面设计：任 辉

化学工业出版社出版发行

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $16^{5/8}$ 字数463千字

1988年10月第1版 1988年10月北京第1次印刷

印 数 1—2,000

ISBN 7-5025- (C98 - 7 / TQ·60

定 价5.10元

序 言

我国化肥催化剂技术发展的起点，要溯源于1934年。当年在南京动工兴建中国第一个化学肥料基地。这个基地采用的催化过程有水煤气变换制氢、氨的合成、硫酸制造中的二氧化硫氧化、硝酸制造中的氨氧化等。我国科技人员在工厂实践中熟悉并掌握当时采用了化肥催化剂的使用技术。1949年中华人民共和国成立之后，在独立自主、自力更生的原则指导下发展起来具有中国特色的化肥催化剂工业，并掌握了合理使用技术。1965年配合合成氨新流程的需要，中国科学院、化学工业部联合开发了低温变换催化剂、甲烷化催化剂和氧化锌脱硫剂用于国内新设计的中型氨厂。1973年配套引进和在国内联合开发，两路并进，发展了一批当代水平的化肥催化剂。

一个工业催化剂新产品或新型号的产生，经历着试验室研究、工程开发、工厂制造、使用条件研究和工厂运转效果的科学分析等步骤。后两步属催化剂使用技术研究范畴，是催化剂制造厂家、用户、催化剂研究者与开发者共同关心的一个重要技术课题。目前有关这方面的出版物在国内国外都是稀少的。偶而有之，或则嫌其偏重于商业广告，实质性技术内容少；或则属于单纯理论的论述，联系实际少。这种情况，很难满足当前为数众多的从事化肥工业的生产、科研、设计、教学等各方面科技工作者的迫切需要。编者有鉴于此，在化学工业出版社负责同志的鼓励下，组织了国内精通催化理论、熟练催化反应工程、及对开发各项专用催化剂富有经验的教授、专家、工程师等十四位，按章分工写作，编成本书。

编者希望本书的出版，对化肥工业催化剂的使用技术有所贡献，使化肥催化剂的使用更加合理，并希望工业催化剂工作者重视催化剂使用技术的研究以促进催化剂科学和技术取得新的更加完善的发展。

本书在编写中力求作到理论联系实际，深入浅出，通俗易懂，以

便适合不同知识面和不同知识水平的读者阅读，均可从中得到收益。为此作者们尽了很大努力，但仍有少量章节的部分论述，限于学科的属性，数学公式偏多，尚难做到较理想的通俗程度。

编者感谢各位执笔作者所在单位的领导对本书写作给予的赞助和支持。

由于编者水平所限，文中疏漏或错误之处在所难免，恳请读者批评指正。

余祖熙

目 录

第一章 催化剂及其作用	1
1. 催化剂的性能、组成和结构	1
1.1 概述	1
1.2 催化剂的性能	2
1.2.1 催化剂的活性及表示方法	3
1.2.2 选择性	4
1.2.3 机械强度	5
1.2.4 稳定性	7
1.2.5 使用寿命	9
1.3 催化剂的组成	11
1.3.1 主催化剂	11
1.3.2 助催化剂	11
1.3.3 载体	14
1.4 催化剂的结构	15
1.4.1 催化剂的表面结构	15
1.4.2 多相催化剂的孔结构	26
1.4.3 多相催化剂的晶粒大小和晶相结构	27
2. 催化作用原理	36
2.1 活性中心概念	37
2.2 吸附与催化	39
2.3 多相催化中的酸碱性	42
2.3.1 酸碱的定义及酸强度	42
2.3.2 多相酸碱催化	43
2.4 半导体的催化作用	44
2.4.1 固体能带概念及某些基本知识	44
2.4.2 半导体催化作用的一些有关解释	46
参考文献	48

第二章 化学反应工程和催化剂的使用	51
1. 实用的动力学方程	53
1.1 本征动力学方程	53
1.1.1 测定本征动力学的实验	53
1.1.2 本征动力学方程的建立及其作用	54
1.1.3 温度对化学反应速度的影响	55
1.2 原粒度催化剂动力学方程	57
1.2.1 催化剂颗粒内的传质过程	57
1.2.2 催化剂颗粒内的传热过程	59
1.2.3 原粒度催化剂动力学方程——有效系数的概念	60
1.3 实用的动力学方程	60
1.3.1 还原校正	61
1.3.2 毒物校正	61
1.3.3 剂龄校正	61
2. 数学模型与数学模拟方法	62
2.1 数学模型的建立	62
2.2 数学模拟方法	63
2.3 固定床反应器的数学模型	64
2.3.1 流动模型	65
2.3.1.1 几种流动模型	65
2.3.1.2 流动模型参数估计	66
2.3.2 压力降模型	68
2.3.3 固定床反应器的数学模型	70
2.3.3.1 固定床反应器数学模型分类	70
2.3.3.2 拟均相二维数学模型	72
2.3.4 从工业生产实验数据获得模型参数的方法	74
3. 数学模拟方法在催化剂使用技术中的应用	78
3.1 操作	78
3.1.1 核算操作过程中催化剂的活性	78
3.1.2 催化剂中毒的行为分析	79
3.1.3 更换催化剂的经济评价	79
3.2 设计、模拟	80
参考文献	80

第三章 有机硫加氢转化催化剂	82
1. 钴-钼-氧化铝加氢转化催化剂组成、结构和活性	82
1.1 催化剂活性组份和结构	82
1.2 物理结构与活性的关系	83
2. 钴-钼-氧化铝加氢转化催化剂的硫化	86
2.1 硫化反应	87
2.2 有关硫化条件的讨论	87
2.2.1 硫化度	87
2.2.2 硫化剂的种类	89
2.2.3 预硫化温度	90
2.2.4 硫化时间	90
2.3 T 201型硫化条件	92
3. 钴-钼-氧化铝加氢转化催化剂的正常操作	92
3.1 有机硫分解反应	93
3.1.1 有机硫的热分解	93
3.1.2 有机硫氢分解反应	93
3.1.3 三氧化钼催化作用的机理	94
3.1.4 有机硫化合物氢解反应动力学	96
3.2 适宜操作条件的选择	98
3.2.1 操作条件的讨论	98
3.2.2 T201催化剂使用条件	100
3.3 操作过程中应注意的几个问题	101
4. 钴-钼-氧化铝加氢转化催化剂使用寿命	101
4.1 活性衰减和催化剂更换	101
4.2 影响催化剂活性的因素	102
4.2.1 加氢气中杂质的含量	102
4.2.2 原料油	103
4.3 催化剂的再生	104
4.3.1 钼酸钴催化剂再生方法和原理	105
4.3.2 催化剂的再生操作	105
5. 其他加氢转化催化剂	107
5.1 钼酸镍	107
5.2 钼酸铁	107

5.2.1 反应方程式	107
5.2.2 正常操作	108
参考文献	109
附表: 各国加氢转化催化剂主要型号一览表	110
第四章 氧化锌脱硫剂	112
1. 干法脱硫和氧化锌脱硫剂	112
2. 氧化锌脱硫剂的脱硫原理	116
2.1 脱硫反应的热力学平衡	116
2.2 脱硫反应机理	117
2.3 脱硫剂床层中硫的分布	120
3. 氧化锌脱硫剂的组成、结构和特性	121
3.1 化学组成、物理结构与脱硫活性的关系	121
3.2 各种脱硫剂的脱硫特性	124
3.2.1 T302型脱硫剂	124
3.2.2 C7-2型脱硫剂	125
3.2.3 T _(T) 303型脱硫剂	125
3.2.4 T304型脱硫剂	126
4. 氧化锌脱硫剂的使用	126
4.1 氧化锌脱硫剂的使用场合	126
4.2 影响脱硫反应速率的因素	128
4.2.1 反应温度	128
4.2.2 空速	128
4.2.3 含硫化合物的类型及浓度	130
4.2.4 水汽含量	130
4.3 操作条件的选择	131
4.3.1 反应温度	131
4.3.2 操作压力	131
4.3.3 空速	131
4.3.4 加氢量	131
4.4 装填量、反应器设计及寿命预测	132
4.4.1 装填量	132
4.4.2 反应器设计	133
4.4.3 寿命预测	135

4.5 使用注意事项	136
4.5.1 贮存、运输和装填	136
4.5.2 开车及正常操作	137
4.5.3 停车和卸脱硫剂	138
参考文献	138
第五章 烃类蒸汽转化催化剂	140
1. 转化催化剂的组成、结构和特性	140
1.1 主要化学组成及各组份的作用	141
1.1.1 转化催化剂的活性组份	141
1.1.2 助催化剂	141
1.1.3 载体	144
1.1.4 杂质	146
1.2 物理结构及其影响	147
1.2.1 转化催化剂的物理结构	147
1.2.2 转化催化剂的外形及尺寸	148
1.2.3 转化催化剂应具备的机械强度	150
2. 转化催化剂的装填	152
2.1 一段转化催化剂的装填	152
2.1.1 装填时应注意的要点	152
2.1.2 装填方法	152
2.1.3 装填质量	154
2.2 二段转化催化剂的装填	154
3. 转化催化剂的活化	155
3.1 还原过程的化学反应及热效应	155
3.2 还原条件对催化剂性能的影响	157
3.2.1 还原温度的影响	157
3.2.2 还原气氛的影响	157
3.2.3 还原压力的影响	158
3.3 催化剂还原中的几个问题	159
3.3.1 还原终点的判断	159
3.3.2 添加含氢气体的益处	160
3.3.3 二段转化催化剂的还原	161
4. 转化催化剂的氧化(钝化)	161

4.1 钝化(氧化)反应及反应热	162
4.2 钝化操作	162
4.2.1 钝化操作	162
4.2.2 钝化进程的判断	163
4.2.3 注意事项	163
4.3 氧化对转化催化剂性能的影响	163
5. 转化催化剂的正常操作	165
5.1 蒸汽转化反应和反应平衡	165
5.1.1 天然气蒸汽转化反应及反应热	165
5.1.2 甲烷蒸汽转化反应的平衡	166
5.1.3 平衡组成的计算	167
5.1.4 二段转化反应原理	170
5.2 甲烷蒸汽转化反应动力学	172
5.2.1 甲烷蒸汽转化反应机理	172
5.2.2 甲烷蒸汽转化的反应速度	173
5.3 操作条件的影响和选择	175
5.3.1 反应温度的影响	175
5.3.2 反应压力的影响	176
5.3.3 水碳比的影响	178
5.3.4 空速的影响	179
5.3.5 原料气组成的影响	180
5.3.6 各操作因素对管壁温度的影响	181
5.3.7 有关二段转化催化剂的操作	182
5.4 运转中转化催化剂性能的判断	184
6. 轻油蒸汽转化反应概述	188
6.1 轻油蒸汽转化反应热力学	188
6.2 轻油蒸汽转化反应动力学与机理	192
6.2.1 轻油转化反应动力学	193
6.2.2 反应机理	195
6.3 轻油蒸汽转化中有关炭的反应	197
7. 轻油转化催化剂设计思想及特点	199
7.1 解决催化剂结炭的不同途径	199
7.1.1 钾碱是最有效的抗结炭助剂	200

7.1.2 以活性氧化镁为载体	200
7.2 化学组成及主要物化性质	200
7.3 两类轻油转化催化剂的特性	200
7.3.1 抗结炭能力	201
7.3.2 转化活性	201
7.3.3 对炉型和炉温的适应性	201
7.3.4 对操作条件的适应性	202
7.4 炼厂焦化气转化催化剂	202
8. 轻油转化催化剂的正常使用	203
8.1 原料规格	203
8.2 装填	204
8.3 升温与还原	204
8.3.1 升温	204
8.3.2 还原	204
8.4 正常操作	206
9. 运转中几个问题的讨论	206
9.1 结炭	206
9.1.1 析炭热力学	206
9.1.2 析炭动力学	209
9.1.3 防止析炭的途径	214
9.1.4 炭的脱除方法	214
9.2 转化管出现热斑、热带和热管	215
9.3 催化剂中毒	216
9.3.1 硫中毒	216
9.3.2 其他毒物	219
10. 转化催化剂的寿命	220
10.1 影响转化催化剂寿命的主要因素	220
10.1.1 催化剂的强度	220
10.1.2 催化剂的活性	221
10.1.3 催化剂结炭的影响	222
10.1.4 原料气组成的影响	222
10.2 转化催化剂的更换	222
10.3 延长转化催化剂使用寿命的对策	225

10.3.1 选择性能优良的转化催化剂	225
10.3.2 使转化催化剂处于最佳性能状态	225
10.3.3 避免不必要地损伤催化剂	226
参考文献	226
第六章 高温变换催化剂	229
1. 高变催化剂的组成、结构和特性	229
1.1 化学组成和主要组份的作用	229
1.1.1 铁的氧化物	229
1.1.2 三氧化二铬	230
1.1.3 氧化钾	231
1.2 物理结构与活性和强度的关系	231
1.2.1 物理结构对活性的影响	232
1.2.2 物理结构对强度的影响	232
1.3 高变催化剂的主要特性	234
1.3.1 活性	234
1.3.2 强度	235
1.3.3 催化剂的本体含硫量	235
1.3.4 催化剂的选用	235
2. 高变催化剂的还原与放硫	236
2.1 还原过程的化学反应及其热效应	236
2.2 高变催化剂的还原条件	238
2.3 工厂升温还原若干问题的讨论	239
2.3.1 升温介质	239
2.3.2 还原方法	240
2.3.3 还原终点	240
2.4 高变催化剂的放硫问题	241
3. 正常操作条件	243
3.1 变换反应的热效应与化学平衡	243
3.1.1 变换反应的热效应	243
3.1.2 变换反应的平衡常数	243
3.1.3 变换率与平衡变换率	244
3.2 反应速度方程	246
3.3 正常操作条件的选择	248

3.3.1 温度	248
3.3.2 汽气比	249
3.3.3 压力	250
4. 高变催化剂的使用寿命	251
4.1 影响寿命的主要因素	251
4.1.1 催化剂的失活	251
4.1.2 阻力降上涨	252
4.2 影响活性和压力降的主要因素	252
4.2.1 影响压力降的主要因素	252
4.2.2 影响变换率的主要因素	254
4.3 催化剂的更换原则	255
4.4 延长使用寿命的若干措施	256
5. 钴钼系耐硫变换催化剂	259
5.1 催化剂组成	259
5.2 催化剂的硫化	260
5.3 操作注意事项	261
5.4 钴钼催化剂的特点	262
参考文献	263
附表1 一氧化碳变换反应化学平衡常数	264
附表2 国内几种高温变换催化剂的性能	267
附表3 国外几种高变催化剂的性能	268
第七章 低温变换催化剂	269
1. 催化剂的组成、结构和特性	269
1.1 化学组成和主要组份的作用	269
1.2 物理结构及其与活性的关系	271
1.3 催化剂的主要特性	273
2. 催化剂的还原	274
2.1 升温还原过程的化学反应及其热效应	274
2.2 催化剂还原的动力学性质	277
2.2.1 表观起始还原温度与氢浓度的关系	277
2.2.2 诱导期与氢浓度和温度的关系	278
2.2.3 还原动力学方程	278
2.3 对还原低变催化剂若干问题的讨论	280

2.3.1 还原剂	280
2.3.2 稀释气	281
2.3.3 空间速度和压力	283
2.3.4 氢气浓度和温度	283
2.3.5 全床层催化剂平均还原度和还原时间的估算	287
3. 催化剂的正常操作	288
3.1 采用低温变换的效益	288
3.1.1 提高氨产率	289
3.1.2 节省蒸汽消耗	290
3.1.3 降低压缩能耗	290
3.1.4 减少装量费用	290
3.2 反应机理和反应速率	290
3.2.1 反应机理	290
3.2.2 反应速率方程	291
3.2.3 反应速率方程的讨论	293
3.3 低温变换操作条件的设计	294
3.3.1 进出口温度的确定	294
3.3.2 催化剂用量的确定	295
3.3.3 催化剂粒度的选择	298
3.4 适宜操作条件的讨论	299
3.4.1 操作温度	299
3.4.2 操作压力和空速	303
3.4.3 进气组成	304
3.5 催化剂的氧化和停、卸	306
4. 催化剂的使用寿命	307
4.1 活性衰减的几种表现与催化剂的更换	308
4.2 损害催化剂活性的主要因素	312
4.2.1 硫中毒	312
4.2.2 卤素中毒	314
4.2.3 水汽冷凝	315
4.2.4 热老化	316
4.3 延长催化剂寿命的若干对策	316
4.3.1 防硫	317

4.3.2 防卤素	318
4.3.3 防污塞	319
4.3.4 防水汽冷凝	319
4.3.5 防超温	320
4.3.6 多装催化剂和选用小粒催化剂	320
4.3.7 均匀装填	321
4.3.8 稳定操作条件	322
参考文献	322
第八章 甲烷化催化剂	323
1. 催化剂的组成、结构和特性	323
1.1 催化剂的组成及主要组份的作用	323
1.1.1 活性组份	323
1.1.2 载体及促进剂	324
1.2 物理结构及其与活性的关系	326
1.2.1 结构模型	326
1.2.2 物理结构与活性的关系	326
1.3 甲烷化催化剂的主要特性	327
2. 催化剂的还原	328
2.1 还原过程中化学反应及其热效应	328
2.2 还原条件的选择	328
2.2.1 温度	329
2.2.2 压力	330
2.2.3 空速	331
2.2.4 气体组成	331
2.3 还原甲烷化催化剂若干问题的讨论	331
2.3.1 还原阶段的划分	331
2.3.2 还原终点的判定	332
3. 羰基镍	333
3.1 物化性质与毒性	333
3.1.1 物化性质	333
3.1.2 羰基镍的毒性	333
3.2 羰基镍生成的因素与预防	334
3.2.1 羰基镍生成的因素	334

3.2.2 预防措施	335
4. 正常操作	335
4.1 甲烷化反应的热力学	335
4.1.1 甲烷化过程中可能发生的反应	335
4.1.2 平衡浓度的计算	336
4.1.3 甲烷化反应的热效应	338
4.2 反应速率及机理	339
4.2.1 反应速率	339
4.2.2 反应机理	340
4.3 操作条件的设计	341
4.3.1 反应温度的设计	341
4.3.2 催化剂装量计算	341
4.3.3 反应炉设计	342
4.4 适宜操作条件的讨论	343
4.4.1 操作温度	343
4.4.2 操作压力	343
4.4.3 操作空速	344
4.4.4 气体组成	344
4.4.5 脱碳岗位操作的正常与稳定	344
5. 催化剂的使用寿命	346
5.1 催化剂活性衰退的主要表现	346
5.2 损害催化剂活性的主要因素	346
5.2.1 催化剂的中毒	346
5.2.2 热老化	349
5.3 使用寿命的估测	350
6. 延长使用寿命的若干措施	351
6.1 防止催化剂的硫中毒	351
6.1.1 对气体中硫浓度的要求	351
6.1.2 硫进入甲烷化炉的可能途径	352
6.1.3 预防措施	355
6.2 防止超温	356
6.3 防止甲烷化入口气的泄漏	357
6.3.1 入口气泄漏的几种可能途径	357