



化肥催化剂使用说明书

石油化学工业出版社

化肥催化剂使用说明书

石油化学工业部石油化工科学研究院组织编写

石油化学工业出版社

内 容 提 要

“化肥催化剂使用说明书”介绍了天然气转化、抗烯烃蒸汽转化、脱硫、一氧化碳中温变换、低温变换、甲烷化、氨合成、合成甲醇、联醇、铂网催化剂（硝酸用）、钒催化剂（硫酸用）等十三种催化剂的性能、用途、反应原理及使用方法等。

本书由石油化学工业部石油化工科学研究院组织南京化学工业公司研究院、四川省化工研究院、四川石油炼制研究所、山东胜利石油化工总厂科研设计所、太原化肥厂、抚顺石油三厂等单位编写。在编写及定稿过程中，又由石油化工科学研究院组织各编写单位及一部分使用化肥催化剂的单位进行了讨论、补充、修改。

本书可供各氮肥厂、硫酸厂以及其他有关科研、设计单位的工人和技术人员查阅，也可供各高、中等化工院校师生参考。

本书由新华书店内部发行，请注意保存。

化肥催化剂使用说明书

石油化学工业部石油化工科学研究院组织编写

★

石油化学工业出版社 出版

（北京和平里七区十六号楼）

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

★

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 4

字数 85 千字 印数 1—17,300

1976年4月第1版 1976年4月第1次印刷

书号15063·化113 定价0.29元

内 部 发 行

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

自力更生，艰苦奋斗，破除迷信，解放思想。

外国有的，我们要有，外国没有的，我们也要有。

前 言

这本“化肥催化剂使用说明书”介绍了天然气转化、抗烯烃蒸汽转化、脱硫、中温变换、低温变换、甲烷化、氨合成、联醇、合成甲醇、铂网催化剂、钒催化剂等十三种催化剂的使用方法。

本书是由我院组织南京化学工业公司研究院、四川省化工研究院、四川石油炼制研究所、山东胜利石油化工总厂科研设计所、太原化肥厂、抚顺石油三厂等单位合作编写的。在编写和审定过程中，虽组织了各编写单位及部分使用单位反复进行过研究和修改，可能仍然存在一些缺点和错误，故暂由新华书店内部发行，希望读者注意保存，并对内容、文字等提出宝贵意见，以便进一步修改、补充，使其更加完善，以利生产应用。

石油化学工业部石油化工科学研究院

一九七五年七月

目 录

前言

天然气转化催化剂	1
胜利一号抗烯烃蒸汽转化催化剂	10
铁钼催化剂	18
S 57-4脱硫剂	27
0902型脱硫剂	30
一氧化碳中温变换催化剂	36
一氧化碳低温变换催化剂	49
0801型甲烷化催化剂	59
A ₆ 、A ₉ 型氨合成催化剂	65
联醇催化剂	85
M-2型合成甲醇催化剂	94
铂网催化剂	105
V ₁ 型钒催化剂	113

天然气转化催化剂

一、催化剂的基本组成和物化性能

(一) 化学组分

西南二号天然气转化催化剂主要活性组分为镍，载体为三氧化二铝。

(二) 物理性能

1. 催化剂外观为瓦灰色环状，其外形尺寸有 $\phi 19 \times 19 \times 9$ 及 $16 \times 16 \times 6$ 毫米两种。
2. 堆密度：1~1.2公斤/升。
3. 自由空间率^①：40%。
4. 比表面积： >100 米²/克。

二、用 途

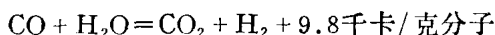
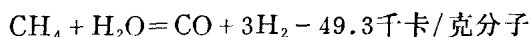
西南二号天然气转化催化剂，能转化以甲烷为主的气态饱和烃（如天然气、油田气、焦炉气），用于制取合成氨、合成甲醇的原料气及石油炼制用氢。

三、反应原理和催化剂质量检验指标

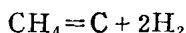
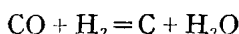
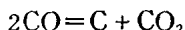
(一) 反应原理

一般认为，主要反应如下：

^① 在催化床中，催化剂自然堆积的情况下，各催化剂颗粒间形成的空间的百分率称为自由空间率。



另外，反应过程中由于操作不当，会引起碳的生成（结碳反应）



（二）质量检验指标

1. 活性：在催化剂装量为10毫升，粒度为1~2毫米，压力为20公斤/厘米²，H₂O/C为3，催化剂床层出口管壁温度为830℃，天然气空速为5000小时⁻¹的条件下，转化后尾气中残余甲烷<13.5%。

2. 机械破碎强度：正压>300公斤/厘米²，侧压>30公斤/颗。

3. 耐热性：不超过1000℃时，催化剂应不烧结。

4. 镍含量：含Ni>12%。

5. 催化剂寿命：在正常操作条件下，寿命2年以上。

四、装填方法和注意事项

催化剂装填的好坏，直接影响到催化剂的寿命及操作的稳定性。要特别注意装填质量。

（一）天然气加压蒸汽转化法一段炉的装填

1. 装填前，首先测试空炉管阻力，清洗炉管和托盘，消除全部缺陷。

2. 采用适合于炉管的软袋（如布袋、麻袋、尼龙袋等）。袋的一端用绳子结死，将催化剂装入袋内。然后，在另一端

用绳子打一活结，慢慢使袋子放到转化管内（活结的一端在下），直至管底部，打开活结，从上拉出袋子，使催化剂进入管内，并用木锤拍打管子，使催化剂装得密实，直至装到规定高度。

3. 填装过程中，不应与对催化剂有毒的物质接触（如磷、硫、砷氯等化合物），其它杂质和泥沙、铁粉、铁锈也不准带入。

4. 催化剂在装填前应过筛，除去粉末。在运输和装填过程中，应轻拿轻放包装桶，避免撞击，更不允许让包装桶从0.5米以上高处掉落，以免破碎，降低强度。

5. 装填过程中应时刻注意平整和装填的密度，防止形成空洞，以免操作时串气或气流分布不均匀。

6. 在装催化剂前应将炉内催化剂高度尺寸量好，以免装错。这样，还可以在下次卸催化剂时易于测出催化剂体积收缩情况。

7. 催化剂装好后，测试每根转化管的阻力，要求每根炉管的相对阻力与各炉管平均阻力之差小于 $\pm 5\%$ 。

8. 催化剂卸出前，应先观测催化剂表面情况，有无粉化、脱皮、结碳、颜色变化、收缩等现象，以便对催化剂质量提出要求和供再填装时参考。

（二）天然气间歇转化及蒸汽转化二段炉的装填

1. 催化剂经过筛后，用压缩空气吹去泥沙、粉尘等。

2. 先向炉中依次加入 $\phi 80$ 、 $\phi 40$ 、 $\phi 20$ 毫米的耐火球，至150~200毫米高度、再用布袋（或麻袋）装上催化剂，上端拴牢，下端打一活结，慢慢放入炉中，拉开活结，使催化剂进入炉中。

3. 最后，用人工将其耙平，再装入耐火球150~200毫

米，如上吹流程还可多装些耐火球或耐火砖。

4. 人员入炉时，脚下应垫上木板，以防踩碎催化剂。

5. 如新旧催化剂混装，应将旧催化剂装在气体入口处。

6. 切勿使催化剂从高处落下以防跌碎，并注意轻装轻运。

五、开车——升温、还原

(一) 天然气加压蒸汽转化法

1. 升温

(1) 以氮气或惰性气体作升温介质。如无惰性气体，低温时也可用天然气或空气作升温介质，除必要的安全措施外，在催化剂层达 300°C 前应切换蒸汽。升温速度以满足整个炉子和管子的升温要求为准，或按图 1 的曲线升温：

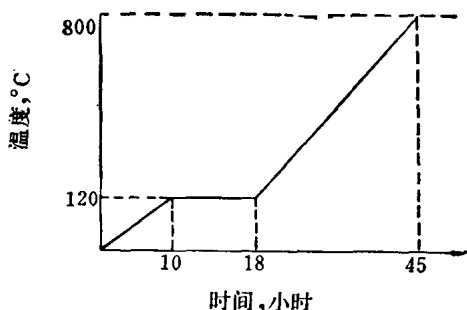


图 1 天然气加压蒸汽转化催化剂升温曲线

(2) 已用过的催化剂升温时，可取消 120°C 恒温阶段，并加快低温时升温速度。

(3) 升温至 300°C ，即可通入蒸汽，压力至 8 公斤/厘米²时切断惰性气，但必须注意加入蒸汽的最低温度以高于

该压力下蒸汽露点50℃为宜。

(4) 升温至400℃开始还原，同时继续升温。

2. 催化剂的还原

(1) 原理：本催化剂的活性组分镍是以氧化镍状态存在的，所以需用还原性气体，如氢、一氧化碳。其反应如下：



(2) 还原介质：可以用氢进行，也可以加天然气和蒸汽混合气通过催化剂自身产生还原性气体（ $\text{CO} + \text{H}_2$ ）进行，这样最好循环一部分还原气，使得上层催化剂得到充分还原。

(3) 还原起始温度以400℃为好，也可在550℃开始。

(4) 通氢气还原起始浓度10%，逐渐加至40%，550～600℃通入天然气。通原料气还原时，开始加入少量，逐渐缓慢增加，最后可加至生产负荷的30～40%，水碳比不低于4.5、不高于8。

(5) 还原压力可定为操作压力的30～40%。

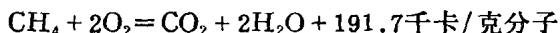
(6) 催化剂床层温度至590～620℃时，还原反应剧烈进行，同时大量放硫，继续升温至操作温度，分析出口气中硫含量小于0.5ppm，残余甲烷低于操作指标，再稳定8小时，即可投入正常运转。

(7) 催化剂开始还原后切忌氧化。

(8) 二段炉可同时进行还原。

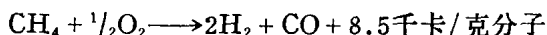
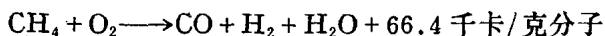
(二) 天然气间歇转化法

(1) 催化剂升温是靠天然气与空气混合燃烧后的烟道气来加热的：

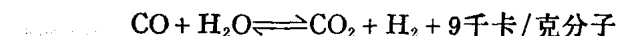


(2) 升温速度，以转化炉所能承受的升温速度为准。新催化剂以每小时20~30℃速度升温，至120℃恒温8小时脱水，再以同样升温速度升温。已用过的催化剂可以每小时30~50℃的速度升温。

(3) 催化剂还原：其原理同加压蒸汽转化法。还原介质系由燃烧炉来的天然气与空气不完全燃烧产物，其反应为：



为了防止不完全燃烧时结碳，加入一定量蒸汽，产生如下反应：



(4) 还原起始温度以低于400℃为好，如原料气中硫含量高时，可适当提高还原起始温度至600℃。

(5) 新催化剂在800℃下即可还原好，活性已见下降的旧催化剂则可适当提高还原温度到900℃。

(6) 还原气中(CO + H₂)浓度由5%起逐渐提高到20~25%，还原蒸汽量不宜过多，防止催化剂氧化，总气量以满足升温速度为准。

(7) 还原终点：当催化剂床层达800℃，甲烷稳定在0.2%以下，提高负荷时残余甲烷含量仍然不升高；氧含量在0.5%以下，二氧化碳无显著变化，即认为已还原完毕，再稳定4~8小时。

六、正常使用条件及要求

(一) 天然气蒸汽转化法

1. 反应温度:

(1) 一段转化炉: 入口温度450℃; 出口温度780℃。

(2) 二段转化炉: 出口温度920℃; 预热空气温度500℃。

2. 压力: 入口压力~24公斤/厘米²; 出口压力~20公斤/厘米²; 阻力<3公斤/厘米²。

3. 水碳比: 保证 $H_2O/C=3.1\sim3.3$

4. 空速: 空速的大小可根据催化剂活性、炉管传热情况和阻力大小来决定。空速一般在750~900小时⁻¹。

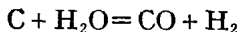
5. 有害毒物: 总硫量<0.5ppm; 蒸汽盐分<2ppm; 不含砷、氯、磷等毒物, 烯烃小于1%, C₅以上高碳组分要求小于0.5%。

(二) 天然气间歇转化法

1. 反应温度: 800℃反应情况比较好, 催化剂使用后期可提高操作温度至850~900℃。

2. 空速: 一般定为450~600小时⁻¹。

3. 水碳比: 间歇转化反应中反应温度为800℃以上时, 水碳比不低于0.8, 一般为1.2。短时间水碳比过低或非液化段温度过高(超过1020℃), 原料气裂解生成的碳带入催化剂层, 附在催化剂表面, 这可以提高水碳比, 使之消除。该过程反应如下:



4. 原料气中硫含量: 反应温度高于800℃时, 天然气中总硫含量应低于5ppm。

5. 吹风过程残氧含量以控制在 4 ~ 5 % 为宜, 催化剂使用后期可以提高到 8 %。

6. 催化剂操作温度最高不超过 1000℃。

7. 催化剂一旦产生硫中毒, 可适当提高操作温度和加大蒸汽量或适当提高吹风气中残氧浓度使其恢复活性, 同时严格控制原料气硫含量, 使硫含量迅速恢复在指标以内。

8. 经常保持正常的物料比, 保证催化剂的正常使用, 防止结碳是提高催化剂使用寿命的重要措施之一。

七、催化剂降温氧化

(一) 天然气加压蒸汽转化降温氧化

当修理设备或更换催化剂, 为了使催化剂不受到剧烈氧化或迅速降温, 应对催化剂进行降温氧化。

1. 接到停车通知后, 将负荷慢慢地减到 1/2 以下, 增大水碳比, 停二段转化炉的工艺空气。

2. 将一段转化炉降温, 至 650℃, 切断原料气, 维持蒸汽流量为正常的 1/3, 用蒸汽氧化催化剂, 但特别注意在降蒸汽量之前, 切断原料气。

3. 切换为低压蒸汽以 50 ~ 100℃/小时的降温速度降温; 当一段炉达 400℃ 时, 可用惰性气体或天然气与蒸汽混合气继续冷却, 在降至 300℃ 以前切断蒸汽, 以每小时降 30 ~ 50℃ 的速度降至常温。

4. 当催化剂冷却到 40℃ 左右, 可进行检修和卸出催化剂。

5. 催化剂结碳或硫中毒时, 可采用切断原料气、加大蒸汽量的办法, 使催化剂中的有机硫化物变成硫化氢, 碳也被蒸汽氧化成一氧化碳, 并由气体带出。这样, 会使催化剂

发生部分氧化，所以使用之前必须再还原。

(二) 天然气间歇转化法停车降温及催化剂钝化

1. 采用连续制气，并不断地逐渐降低原料气量的方法降温，必须注意经常保持一定的水碳比（以3.5为好）。

2. 催化剂床层温度达650℃，即可停止通天然气和空气，全部用蒸汽（正常量的三分之一）进行钝化和降温。如床层温度回升，则再制气，如此使温度不再回升，至床层温度降至400℃以下、钝化完全后，再改用通空气冷却。

3. 短期停车，只要保持炉温并切断原料气即可。如炉膛温度不能维持，可采取一定时间（如每班）开一次吹风的办法提高炉温。

4. 催化剂处于还原状态时，人工点火开车务必十分小心，因为这样很容易使催化剂氧化超温。

八、催化剂的运输和贮存

1. 催化剂必须密封包装，每个包装桶上必须贴有生产日期和重量的标签，每批都有产品检验合格证。

2. 催化剂每桶重量约50公斤，以便人力运输。

3. 运输过程中要尽量防止包装桶遭到撞击而使催化剂粉碎。

4. 运输和贮存过程中，要防止催化剂受潮，以免降低催化剂的活性和强度。受潮严重时，必须重新烘干才能使用。

胜利一号抗烯烃蒸汽转化催化剂

一、胜利一号催化剂的性能

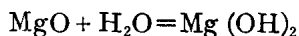
(一) 物理性能 (还原前)

1. 形状: 环柱状, $\phi 16 \times 16 (14 \sim 16) \times 6$ 毫米或 $\phi 18 \times 15 (15 \sim 17) \times 8$ 毫米 (直径 $\times$ 高 $\times$ 内径)。
2. 堆比重: 0.95~1.0 公斤/升。
3. 破碎强度: 轴向 > 300 公斤/厘米², 径向 > 40 公斤/颗。

(二) 化学性质

1. 胜利一号催化剂是以镍为活性组分的抗烯烃蒸汽转化催化剂。

2. 胜利一号催化剂含有 MgO, 它在一定条件下可与水蒸汽作用产生水合反应生成 $Mg(OH)_2$:



此反应会使催化剂强度下降乃至破碎, 但是可以防止, 因其反应条件与蒸汽分压及温度有关, 如表 1。

表 1 MgO 水合反应蒸汽分压与温度的关系

蒸汽分压, 公斤/ 厘米 ² (表压)	1	2.5	5	7.5	125	16	21	26	32
温 度, °C	300	320	345	360	380	390	400	410	420

在相应的蒸汽分压下, 当催化剂温度低于上表所述时,

MgO即能与水蒸汽反应,为此,在开车时必须将催化剂加热到与所用蒸汽压力相对应的温度以上,方可通入蒸汽。同样,在停车时蒸汽必须在温度下降到与蒸汽压力相对应的温度以前切除。我们建议,在开停车时应避免在 500°C 以下催化剂与蒸汽接触,贮存时也要密封,避免受潮。

3. 胜利一号催化剂含少量 K_2O ,在使用过程中会不断流失,常年操作时可能引起废热锅炉结垢,这是胜利一号催化剂的一大弱点。

(三) 胜利一号催化剂的活性指标

1. 试验室评价指标

还原条件:床层温度 800°C ,压力 $4\sim 5$ 公斤/厘米 2 ,纯氢气空速 1000小时^{-1} ,还原6小时。

胜利一号催化剂的评价:以总碳为 $130\sim 150\%$ 、含硫量 3ppm 以下的焦化干气为原料,在60毫升催化剂装置上,在催化剂床层入口 650°C 、出口 780°C 、压力 21 公斤/厘米 2 (表压)、碳空速 3000小时^{-1} 、水碳比 $=3.5$ 的条件下,转化尾气残余甲烷小于 7% (体积),活性良好,120小时后卸出催化剂颗粒完整,积碳增值不大于 0.5% 。

2. 耐硫性能:要求原料气含硫小于 1ppm ,当原料气含硫量大于 3ppm 时,催化剂活性会下降。若催化剂短期硫中毒,当改用脱硫合格的原料气后,催化剂活性可恢复。

3. 抗烯烃性能:允许原料气烯烃含量小于 10% 。

二、胜利一号催化剂的用途

胜利一号催化剂适于用炼厂焦化干气的蒸汽转化,也可以转化橡胶生产尾气(主要如 C_4 烷烃)或抽余油等原料。根据不同的生产需要,可采用相应的操作条件以生产合成氮原