

1985年度中国化工学会化肥学会

论文选编



中国化工学会化肥学会编

《1985年度中国化工学会化肥学会论文选集编》

TQ44-53

2

目 录

· 综述进展 ·

展望我国磷肥工业·····	化工部化肥研究所 刘自强 (1)
转化催化剂的研究、发展和使用·····	西南化工研究院 冯孝庭 (5)
化肥工业催化剂的发展动态·····	南化公司研究院 厉杜生 (10)
世界化肥工业进展·····	化工部上海化工研究院 孙先良 (17)
国内合成氨生产主要节能动向·····	化工部第四设计院 孙 越 (24)
国外合成氨工业催化剂研究动态·····	中科院大连化物所 王善鋈 (29)
近年化肥催化剂发展概况·····	化工部化肥研究所 赵 骧 (36)
世界化肥发展信息概述·····	上海市农科院土肥所 奚振邦等 (46)
微量元素肥料在农业上的应用和展望·····	上海市农科院土肥所 微肥组 (53)

· 氮肥工业 ·

我国小氮肥技术现状及发展方向·····	化工部上海化工研究院 孙先良 (58)
小氮肥厂冷热两个自给平衡的探讨·····	化工部第四设计院 李佐禄等 (65)
浙江省小氮肥工业的现状和展望·····	浙江省石油化学经营公司 王一兆 (74)
尿素-碳铵联合生产新工艺·····	化工部上海化工研究院 沈华民等 (78)
氨合成塔内件中催化剂整体预还原技术的研究·····	浙江工学院 葛忠华等 (80)
双系统双循环氨合成流程及其最优操作条件计算·····	浙江工学院 徐如玉 (86)

· 化肥节能 ·

SB-1、SB-2 耐硫变换催化剂在合成氨厂的应用·····	化工部上海化工研究院 赵学信 (93)
运用计算机调优技术降低能耗·····	化工部上海化工研究院 童海宝 (105)
C·F 布朗深冷净化流程及其特点·····	化工部第八设计院 杜世权 (107)
节能型(水冷激型)变换炉系统的优化设计·····	浙江工学院 陆仁健等 (114)
锅炉给水预热流程的调优与有效能分析·····	江苏太仓化肥厂 黄 迪 (122)
天然气小氮肥厂节能改造的途径·····	化工部第八设计院 朱克仑等 (127)
BV 热钾碱法回收低压尾气中 CO ₂ 工业装置的开发·····	上海化工设计院 郁正容等 (130)

· 复混肥技术 ·

高浓度复混肥料发展预测·····	西南农学院土化系 毛知耘 (132)
无干燥流程生产复合肥料·····	浙江省化工研究所 吕渭槐等 (136)
测土施肥科学的发展及其前景·····	北京市农科院土肥所 黄德明 (139)
测土施肥技术的诀窍·····	化工部上海化工研究院 刘哈丽 (146)

用氨化碳化法研制高浓度固体氮磷复合

- 肥料-磷 碳 铵.....四川省宜宾县氮肥厂 张学成 (152)
复混肥生产中造粒系统的技术改造.....天津市化肥农药工业公司 吴 琛 (154)

· 复混肥分析 ·

- 复合肥料种类、物理化学性质及其测试方法.....化工部上海化工研究院 陈靖宇 (157)
复混肥料分析方法.....化工部上海化工研究院 磷肥室 (161)
复混肥中微量元素的分析.....上海市农科院土肥所 金星耀 (178)
复混肥品种分析方法(辅导材料) (189)
国外肥料标准分析方法综述.....化工部上海化工研究院 刘哈丽 (216)

· 化学文献检索 ·

- 美国化学文摘检索.....化工部上海化工研究院 孙先良 (220)

· 化肥技术动态 ·

* 造气 *

- 甲烷化自热 平衡-间歇催化转化气头 (233)
30kgf/cm² 加压重油气化蛇形管式废热锅炉 (233)
30kgf/cm² 加压气化用无内水冷套重油气化喷嘴 (233)
GH180 合金喷嘴用于重油气化炉生产使用总结 (233)
造气工段蒸汽吸引改用空气吸收 (233)
氮肥厂造气节能调优 (233)
均布型炉篦 (233)

* 净化 *

- SCC-A 法脱除合成气中 CO₂ (234)
BV 液回收 CO₂ 工业装置 (234)
BMC 型一氧化碳中温变换催化剂 (234)
变换预腐蚀器 (234)
变换工段水加热器 (234)
MF-1 型气态烃复合脱硫剂 (234)
FD 法脱 硫技术 (235)
变换炉新型复合结构内衬 (235)

* 合成 *

- 氨厂节能控制机(WKJ-H/N 微机 HN 比控制装置)..... (235)
变压吸附制氢 (235)
单混床处理氨厂工艺冷凝液新工艺 (235)
氨合成塔内件中催化剂的整体预还原技术 (236)

* 碳化 *

- 碳铵生产稀氨水平衡技术 (236)

天然气为原料氨碳平衡技术	(236)
从废气中回收 CO ₂ 增加碳铵产量	(236)

· 催化剂 ·

CN-9 转化催化剂	(236)
Z107 蒸汽转化催化剂	(236)
CN-8 催化剂	(236)
Z204 型天然气转化催化剂	(237)
CN-11 型烃类转化催化剂	(237)
CNW-1 型苯胺烷基化催化剂	(237)
使用 SB-1 型低温变换催化剂	(237)
LB107 型中变催化剂的研制及其生产使用评价	(237)

· 自动控制 ·

MIC-D 实时数据采集装置	(238)
微机控制与数据处理的 ZSP-845 型全自动色谱仪	(238)
合成氨造气工段微机控制系统技术及装置	(238)
6502 微电脑控制氮肥厂的 HN 比系统	(238)

· 复混肥 ·

锌氮肥料	(238)
“花友”高级园艺肥料	(239)
氮磷钾硼颗粒混肥	(239)
无干燥流程制粒状尿素钙镁磷肥	(239)
硫酸氢铵法制 NP 复合肥料	(239)
钾硫磷铵三元复合肥料	(239)
用氯化铵为氮肥原料生产颗粒复混肥料	(240)
利用氟硅酸分解磷矿制取氮磷混肥	(240)

· 综合利用 ·

普钙副产氟硅酸分解高岭土制氟化铝、冰晶石	(240)
高炉冶炼钾长石回收钾盐联产白色石膏矿渣水泥	(240)

· 多种经营 ·

氯乙醇法合成氯化胆碱	(240)
增粘剂-CNA80 型 α -蒎烯树脂	(封三)
对盖烷过氧化氢	(封三)
2,5-二甲基己二醇-2,5 的制备	(封三)
甲酸甲酯合成新工艺	(封三)
液态甲基四氢苯酚	(封三)
复合性皮革加脂剂	(封三)
叔戊醇(2-甲基丁烯-(2))	(封三)
法尼基丙酮	(封三)

甲基丁炔醇	(153)
甲基丁烯醇	(153)
橙花叔醇	(232)
香叶基丙酮	(232)
异植物醇	(232)

· 甲醇技术 ·

CO(或 CO + CO ₂) + H ₂ 低压合成甲醇新工艺	(135)
CNT202 低压甲醇催化剂	(135)

· 硫酸技术 ·

柠檬酸钠法吸收 SO ₂ 制液态 SO ₂	(129)
S101-2H(HHC 型)、S107-1H(HLC 型) 硫酸生产用环形钒催化剂	(135)
低品位硫铁矿直接沸腾焙烧制硫酸	(135)

· 纯碱副产利用 ·

氯化铵的肥效、施用方法及硝化抑制效应研究	(129)
----------------------------	---------

· 硝酸技术 ·

81084 型 催化剂处理硝酸尾气	(126)
-------------------------	---------

· 食品添加剂 ·

合成氨副产 CO ₂ 制食用液体 CO ₂	(85)
食品添加剂碳酸钠	(126)

· 水质处理剂 ·

聚硫氯化铝	(52)
CH-G1 型(硅系) 循环水处理技术	(85)

· 设计和其他 ·

合成气及氢气生产装置设计	(4)
尿素分解加热器化学除垢新型配方	(45)
节流-扩容式放空消声器系列	(45)
废气回收技术	(92)
化肥厂中各类反应器设计	(106)
耐硫酸腐蚀的 RS4 型不锈钢、法兰球阀及泵铸铁	(106)
我国农用氯化铵的肥效综述	(121)

· 学会动态 ·

1986 年度中国化工学会化肥学会团体会员名单	(封二)
1986 年度中国化工学会化肥学会信息网成员名单	(封二)



作者：刘自强
副总工程师

展望我国磷肥工业

刘 自 强

(化工部化肥研究所)

〔摘要〕 本文分析了当前国内磷肥滞销原因，提出了一些对策和意见。认为当前磷肥滞销和积压是暂时性的，因为全国范围内氮磷失调的现象仍然是严重的，磷肥产量还远远不能满足农业生产的需要。今后必须加强进行 NP 和 NPK 配合比例的肥效试验，指导广大农民科学用肥，合理施肥，以最少的施肥量，获得最好的经济收益。

一、氮磷失调问题

近几年来，中央和地方对发展磷肥生产确实化了不少力气，但是由于磷肥生产与矿山建设、磷矿富集的关系至为密切，虽经努力，磷肥生产还是上不去。从 1981~1984 年氮肥和磷肥产量的统计数字就可以看出(见表 1)，在这四年期间，氮肥的增长率为 3.6~24.3%，发展速度是相当快的。而磷肥的增长率却是非常缓慢，几乎是停止不前，只是 1983 年的产量向上冒了一下，1984 年马上跌下来，反而减产了。这些统计也清楚的告诉了我们，和 70 年代末期相比，NP 比例失调的现象没有变化，仍然是很严重的。

表 1 1981~1984 年 NP 肥增长情况

	N 肥产量 (以 N 计, 万吨)	增长率* 产量(万吨)%		磷肥产量 (以 P_2O_5 计, 万吨)	增长率* 产量(万吨)%		NP 比值
1981 年	986	—	—	251	—	—	1:0.254
1982 年	1022	36	3.6	254	3	1.2	1:0.248
1983 年	1109	123	12.5	267	16	6.4	1:0.241
1984 年	1226	240	24.3	252	-1	-0.4	1:0.205

* 增长率系对 1981 年的产量而言

在 1983~1984 年间，陕西省农科院土肥所、化工部化肥研究所、黄土高原农业测试中心和临潼县人民政府等四个单位在临潼县七个乡娄土和黄土性土上将 200 个大田试验点进行了氮、磷肥单独使用和氮磷配合施用，对小麦、玉米两种作物的肥效试验。从宏观上，这两种土壤普遍缺氮，磷素含量不稳定。根据这两种土壤的分析结果，有机质含量约为 1%，水解氮约 45ppm，速效 P_2O_5 约 25ppm。黄土性土 $N:P_2O_5=1:0.47\sim0.65$ ，变化范围大，稳定性较差；娄土中 $N:P_2O_5=1:0.5\sim0.59$ ，变化范围小，肥力稳定。在黄土性土上，单施氮肥的增产效果，以中产水平为高，较对照增产 68.2 斤，每斤氮增产 2.7 斤小麦，但增产机率仅有 60%。磷肥在中、高地上，也有很好的增产效果，分别较对照亩增产 80.4 斤和 130.2 斤，每斤 P_2O_5 增产 2.7 斤和 4.3 斤小麦，增产机率为 80% 和 100%。而 NP 配合施用，相得益彰，两种土壤上的高、中、低三组产量水平上，绝大多数数据表明，无论那种 NP 配合比例，其增产效果都是超过 N、P 单施增产的总和。凡是 NP 配合施用，变异系数小，增产机率 100%，肥效的稳定性好，增产幅度大。以低产地为例，

亩施 13 斤 P_2O_5 和 13 斤 N，在两种土壤上平均亩增产 113.1 斤，而单施 30 斤 N，平均亩产 40.1 斤，单施 30 斤 P_2O_5 ，平均亩增产 34.5 斤。

玉米的喜氮作物。氮素在两种土壤玉米上的各级产量水平都有增产效果。但是在配合适量磷肥的基础上施用氮肥，则更能提高氮素的肥效，降低施肥成本，增加经济效益。例如每亩各施 N、 P_2O_5 13 斤和每亩单施氮素 30 斤相比，在两种土壤的中产水平上，前者的肥效高而稳定，较对照亩增产 330~336 斤，增产率 54.5%，每斤纯养分约增产 12.8 斤；而后者总养分还多 4 斤，每斤氮素只增产 9.7 斤。因为施用磷肥能促进作物对氮素的吸收，提高氮素利用率。而氮素的吸收利用，又促进作物根系的生长，根系发达了，作物对磷素的吸收能力也就相应地提高了。

这是北方施用 N、P 肥的情况。在南方，近几年氮肥用量增加更快，而其它条件却没有跟上去，同时大部分地区 P、K 肥又不足，因此增施氮肥的“报酬递减”现象十分严重。和 50、60 年代相比，氮素对稻谷的增产数大幅度下降，亩施氮素 20~24 斤和大于 24 斤时，每斤氮素增产稻谷仅有 3.9 斤和 1.1 斤，而 NP 配合施用，每斤氮素可增产稻谷 8.2 斤。甚至在南方还出现某些地区缺钾，如果不加注意，将来可能会有这么一天，又发生 NK 比例失调或 PK 比例失调的现象。

今后问题应该是，有关农业部门要加强进行 P 和 NPK 肥配合比例的肥效试验，指导广大农民科学用肥，合理施肥，以最小的施肥量，获得最大的收成。只有施肥合理了，才会消除 NP 或 NPK 的失调现象。

二、扭转磷肥质次价高的局面

氮磷失调的现象严重，那么为什么磷肥又大量积压呢？我们认为至少有以下三点：一是磷肥质次价高。在 60 年代过磷酸钙和钙镁磷肥品位在 16~18% P_2O_5 的水平上，如果每亩施用 60 斤过磷酸钙，相当于 10 斤 P_2O_5 。而 70 年代期间，特别是后期，各地区盲目上磷肥，再加上盲目施用磷矿粉，磷肥质量大幅度下降，过磷酸钙品位 12% 也保不住。甚至有的社队企业，过磷酸钙 P_2O_5 含量只有 3~4%，却以高价卖给农民。如果农民仍按以前的施肥习惯把 60 斤过磷酸钙施到田地去，相当于纯养分的施肥量就减少了一半以上。以这样低的施肥水平，当然不可能增产，农民得不到收益，施用 1~2 年之后，农民对磷肥肥效就产生了怀疑，磷肥声誉也就一天一天的坏下去。1983 年底磷肥价格又上涨了，磷肥质次价高的现象更加突出，当然销售就更困难了。但是进口的粒状磷酸二铵，却是另一种情况，即使价格高一点，农民还是要买，他们把这种肥料称为是“灵”肥。这个现象至少揭示出两个问题，只要质量好的化肥，价格高一点农民还是愿意买的；颗粒状的 NP 复合肥料更受到了欢迎。二是农民用肥有了自主权。还有这几年农业丰收，圈养牲畜有所增加，粪肥也代替了一定量的化肥，它给磷肥的销售也有影响。三是进口化肥。这几年国家进口尿素、重过磷酸钙、磷酸二铵、硝酸磷肥以及 NPK 复合肥料过多，严重地冲击了国内的磷肥和氮肥工业。

在这样的情况下，应该怎么办。我们认为首先要继续花大力气整顿磷矿石的生产，要求矿山上提供质量好的矿石。我国磷矿资源集中在云、贵、鄂，近年来这三省的出矿品位大约是 28~30% P_2O_5 。如果加强矿山管理，激发矿山职工的生产积极性，要求出矿品位大于 28% P_2O_5 是有可能的，而且还有条件提供一部分大于 30% P_2O_5 的优质磷矿。只要磷矿品位大于 28% P_2O_5 ，就能生产大于 14% P_2O_5 的过磷酸钙和钙镁磷肥。当前我国过磷酸钙和钙镁磷肥工厂大约有 500 多家，其中大型厂七家，众多的都是中小型的，而年产 5 万吨的厂要占一半以上。这些厂的生产技术相当落

后,设备不配套,产品浓度低,价格高。但是在相当长的时间内,仍是重要的两个品种,应该让那些条件较好的厂维持下去,继续对农业增产发挥作用。最近两年来,化工部对那些中小型厂的整顿已经做了不少工作。为了使产品质量更上一层楼,我们认为还要狠抓整顿,把过磷酸钙和钙镁磷肥品位提高到 $14\%P_2O_5$ 以上。只有磷肥质量提高了,价格合理,才能恢复磷肥的“名誉”。

其次要堵住各有关部门进口各种化肥,并取消进口化肥在财政上的补贴。对于已经签了字的合同,那怕赔一点钱也不能再进口。只有国家在政策上保护自己的磷肥工业,磷肥生产才会有生命力。

三、复(混)合肥料是发展磷肥工业的必然趋势

在发达国家里,复(混)合肥料的应用已经日趋普遍,复合肥料和混合肥料的产量占化肥总产量的 $70\sim 80\%$,肥料中总养分含量已达 40% 以上。在品种上有磷酸铵和硝酸磷肥两大类,磷酸铵又有磷酸一铵和磷酸二铵两个品种。在美国,多半以磷酸二铵与尿素、氯化钾(均为粒状)制成NPK不同比例的掺合肥料。据报导,1975年美国掺合肥料工厂有5391家,平均规模4000吨,每年总产量1000万吨以上。而在英、法国则仍以粉状磷酸一铵为基础,添加氮肥和钾盐制取粒状混合肥料。粒状混合肥料的营养成分含量要比掺合肥料的均匀,但掺合肥料的生产过程简单,制作方便,价格也较便宜。

磷酸铵的生产技术并不十分复杂,设备材料也较普通,而其生产关键主要还在湿法磷酸的生产技术。我国湿法磷酸的生产已经有很多年了,生产厂有几十家之多,但都属小型的,最大的规模也就是年产2万吨($100\%H_3PO_4$)的磷酸。这些工厂的生产技术比较落后,设备不配套,耐腐蚀材料还没有很好的解决。60年代中期,南京磷肥厂首先建设一个年产3万吨的磷酸二铵车间,已运转十多年了,但是它的生产技术没有得到应有的发展。

面对湿法磷酸和磷酸二铵的生产现状,我们应该如何发展复(混)合肥料的生产,是值得我们揣摩的。首先我们回顾一下我国小氮肥工业的发展过程。50年代末我国开始发展小氮肥,到70年代全国已建成一千余套,它为我国农业增产发挥了应有的作用。但是在它的发展过程中,在原料煤的供应、合成氨和碳酸氢铵的生产技术、产品性能和规模等方面有不少经验值得今后发展磷肥工业的借鉴。首先是原料问题。我国磷矿资源集中在云、贵、鄂三省,而磷矿品位适宜于直接使用并不多,绝大部分都必须经过富集才能用于生产高浓度复(混)合肥料。在相当长的时间内,国家在财力和人力上不能建设那么多的矿山和富集厂,因此在磷矿供应上必然是一个缺口。我国硫资源也不丰富,除了少数几个大型矿以外,绝大多数是小矿或鸡窝矿,它也不能提供必需的数量。多年来的生产经验告诉我们,只要磷肥厂一多起来,很多厂都要搞无米之炊,而且小厂干扰了大厂生产,使大厂的原料也得不到保证。其次是技术问题。前面已经谈到,发展磷酸生产的技术关键在于湿法磷酸。当前应该组织科研、设计和生产厂攻克磷酸生产中的设备、材料的生产技术,同时对磷酸铵的各种工艺流程建设示范厂,解决设备和材料的技术难关,并打通工艺流程,达到正常运转应得到的各项工艺指标。经过这样的努力,就具备了发展磷酸铵生产的技术条件了。第三是规模问题。高浓度复合肥料具有节省运输、包装和田头费用的三大特点,因而它适宜于大规模生产。

对于大型过磷酸钙厂,国家要供应一部分优质磷矿,也可以考虑进口一部分高品位矿,与国内矿搭配使用,把产品品位恢复到 $16\sim 18\%P_2O_5$ 水平上;同时给他们创造条件,逐步转向磷酸铵生产。对于中小型过磷酸钙厂,在原料供应得到保证的前提下,把产品品位提高到 $14\%P_2O_5$ 。

以上；并用自产的过磷酸钙生产尿素——过磷酸钙系的氮磷或氮磷钾粒状混合肥料。如过磷酸钙品位 $>14\%P_2O_5$ ，可以制得 11-11-0 或 10-10-10 粒状混合肥料。根据我们在临潼地区连续三年的肥效试验，它对小麦和玉米的增产效果和磷铵具有同样的作用。在陕西关中地区过磷酸钙产品销路不好，尿素普钙却是供不应求。根据产品成本的技术经济分析，这种肥料只能在过磷酸钙工厂生产，国家定点调拨尿素，并在格价上给予优惠(如工厂的出厂价)，才能过经济关。

钙镁磷肥这个品种，它只适宜施用于南方的酸性土壤，其它地区不能再发展这个品种。有些厂把钙镁磷肥与尿素或钾盐配制成 N-P 或 NPK 粒状混合肥料，这条工艺路线我认为是不合适的。因为钙镁磷肥是枸溶性磷肥，它对农作物的肥效在很大程度上与其细度有关。我们把粉状钙镁磷肥再制成粒子，对玻璃质的磷酸盐肯定是不利的。即使在短期内能产生一定的肥效，我们认为也不要提倡这样干。如果某些小厂原材料供应有困难，产品销路也不好，看来要考虑改产。

值得注意的是，据不完全统计，全国已有混合肥料生产厂约 90 多家，这些厂规模大小不等，大的年产数万吨，小的只有几千吨。它们采用的生产方法多半是过磷酸钙先用碳酸氢铵氨化，中和过磷酸钙中的游离酸，而后与尿素或(和)氯化钾混合造粒，经过干燥和冷却，制成 2~4 毫米的粒状混合肥料，其中氮磷或氮磷钾总养分含量约在 20~30% 之间。也有一些厂是采用过磷酸钙与大量碳酸氢铵混合的技术路线，产品中的水溶性含量很低或者全部是枸溶性磷。我们认为把过磷酸钙中原来含有的极易为农作物吸收利用的水溶性磷转化为仅能施用于酸性或中性土壤的枸溶性磷是不恰当的。还有少量生产厂利用劣质过磷酸钙加上氮肥或氯化钾，生产质量很差的混合肥料，在包装袋上要花招，有的印上拼音字母，或者是利用进口磷酸二铵的包装袋冒充进口货，高价出售，坑害农民。当前混合肥料对农业增产所起的作用刚刚为农民所接受，如果让那些不具备生产混合肥料的小厂粗制滥造所谓氮磷钾混合肥料，那就会重演前几年生产劣质过磷酸钙的现象。磷肥信誉将要再度下跌，而混合肥料对农业增产的优势将要受极大的影响。

因此，我们认为当前有关部门首先要制定混合肥料暂行质量标准，不符合质量标准的厂，限期进行整顿，整顿合格后发给许可证，整顿后仍不合格的，应当停产或转产。凡是产品质量不符合标准的，一律不准出售，不准进入市场。对于要求生产混合肥料新建的厂，要严格审查基础肥料的来源、质量和采用的技术路线，不符合建厂条件的一律不准投产，不发给许可证。

综合以上分析，我们认为当前磷肥生产存在的困难是暂时的，只要全国上下齐心协力，加强企业管理，很快就会把磷肥生产恢复到历史上较好的水平，也将为高浓度复合、混合肥料的发展创造出良好的条件。

合成气及氢气生产装置设计

本设计适用于生产合成氨、合成甲醇、合成丁辛醇(羰基合成)的原料气及各种加氢工艺所需要的纯氢气。装置设计采用中、低变串联等新工艺，即利用加大水汽比使反应平衡向右移动。不但节省能耗，而且减少设备，缩短流程，节约投资(按相同规模可节约投资 200 多万元)。合成气中 $CO + H_2$ 含量 $>98\%$ ，氢气纯度 $\geq 98.5\%$ 。油耗 360 公斤/1000 标米³(合成气+氢气)，电耗 70 度/1000 标米³(合成气+氢气)，相当于每吨合成氨能耗为 1300~1400 万千卡。合成气成本为 0.1 元/标米³，氢气成本为 0.2 元/标米³。投资额约 3000 万元。1983 年经国家验收正式交付生产。单位：吉林化学工业公司设计院。



作者：冯孝庭副院长

转化催化剂的研究、发展和使用

冯 孝 庭

(西南化工研究院)

〔摘要〕 本文简要介绍了西南化工研究院 25 年多来致力于转化催化剂的研究情况与正在进行的研究领域及成果。

在以烃类为原料的氨厂中，蒸汽转化部分是设备庞大、投资最多、操作复杂、主要消耗能源的环节，转化催化剂则是其中的关键之一。所以，国内外历来对它的研究十分重视，发展也是较快的。

我国从 1956 年开始焦炉气部分氧化催化剂的试探研究。1959 年起，我们院开始对转化催化剂进行系统研究。1961 年，第一个可供工业实用的 CN-1 型转化催化剂开发成功，随后投入工厂应用。二十五年来，我们院已经研制成功一系列以天然气、油田气、炼厂气或轻油为原料转化制取氢气、合成气、城市煤气、富甲烷气和还原气、保护气的各类转化催化剂(见表 1)，已可以满足各种转化方法及各种规模氨厂的需求。它们已在合成氨、石油化工、电子、冶金及机械制造等工业部门中获得广泛应用。

近些年来，天津大学、辽河化肥厂、中科院成都有机化学研究所和四川化工厂等也进行了转化催化剂的研究并取得一定进展。本文主要介绍我们院的研究工作和体会。

一、现 状

许多年来，我们院研制的各类转化催化剂得到广泛应用。在整个推广过程中，除我们进行的研究和对工厂的服务之外，大庆化肥厂、泸天化、赤天化、云天化、沧化、齐鲁二化等许多工厂都为采用和推广我们的催化剂做了不少工作，积累了不少经验。拓宽了对有关转化催化剂性能的认识、丰富了使用方法。

表 1 西南化工研究院开发转化催化剂一览表

型 号	特 点 及 用 途	研制时间(年)	说 明
CN-1	挤制、烧结型，用于天然气常压部分氧化	1959~1962	曾在两个工厂使用
CN-2(Z102)	粘结型、用于加压蒸汽转化及间歇转化	1963~1965	广泛使用
CN-3	烧结型，轻油间歇转化	1969~1970	在一个工厂使用
CN-4(Z204)	粘结型，二段转化炉用	1973~1978	广泛使用
Z205	烧结型，二段转化炉热保护用	1979~1980	广泛使用
CN-5	粘结型，一段转化用	1973~1976	未推广
CN-6	烧结型，镁铝尖晶石载体，二段炉用	1973~1976	因引进类似型号而未推广
CN-7(Z107)	烧结型，大型氨厂一段炉用	1975~1978	广泛使用
CN-8	烧结型，带槽柱状，乙炔尾气转化及制还原气	1976~1979	广泛使用
CN-9	烧结型，挤制，车轮形、一段炉用	1980~1983	已推广使用
CN-10	粘结型，二段炉用，堆密度降低	1981~1982	在考察
CN-11	烧结型，二段炉用，部分氧化用	1982	已推广
CN-12	烧结型，降低水碳比时用，节能型	1981~1985	已完成中试
CN-14	轻油制富甲烷气用	1983年至今	尚处于试验室阶段
CN-15	粘结型、为某大型氨厂专用	1983~1985	已完成研制
CN-16	烧结型、蜂窝状、高活性，一段炉用	1984~	正在研制
CN-17	粘结型、高活性、低密度，二段炉用	1984~	正在研制

1. Z107 催化剂: 从 1979 年以来, 已经有十余家大、中型氨厂相继采用 Z107 催化剂。大庆化肥厂在采用 Z107 催化剂之后, 尽管原料气中总碳含量明显增加, 一段炉再也没有出现过过去用 C11-9-02 催化剂时, 经常发生的转化管内析碳、炉管产生热斑的现象, 炉管管壁温度较低且均匀。管内阻力稳定, 再也没有出现过因为阻力过大而迫使降低负荷的情况。有的厂曾发生过催化剂硫中毒现象, 但原料气中硫脱净之后其性能较容易恢复。泸天化、赤天化、云天化等也取得较好结果。结论是: Z107 催化剂活性稳定、抗碳性能突出、强度稳定、抗硫中毒性能令人满意。其寿命可达三年以上。

值得注意的是齐鲁石化总公司二化厂(日本 TEC 型厂)精心使用 Z107 催化剂后, 取得了更令人鼓舞的结果。在满负荷、转化管出口温度为 $\sim 790^{\circ}\text{C}$ 时, 转化气中甲烷含量为 $< 9\%$ 。与国内其他美国凯洛格型炉与 TEC 炉使用其他国内外各种催化剂运转状况相比, 这是相当理想的数据。

2. Z204 和 Z205 催化剂: 除中、小型氨厂外, 已有八个大型氨厂在使用 Z204 和 Z205 催化剂(其中包括一些以轻油为原料的大型氨厂)。各厂运转情况表明, 不但它们的活性、强度、耐热性均可满足大型氨厂的要求, 而且由于制备时对杂质控制严格(一般 SiO_2 等含量均为 0.1%), 使用它们的氨厂从未发生过废热锅炉积垢, 使出口温度明显升高的现象。其使用寿命有的已达五年。

二、发展简况

二十五年多来, 我们根据国内各领域的需要, 为提高工厂的经济效益, 不断地从事新转化催化剂的开发, 已发展并形成了自己的系列。

我们的研究主要围绕着下述方面:

1. 从转化反应机理出发设计新催化剂

国内外的研究成果及工业运转现象均证实, 在转化反应过程中内扩散速度是总反应速度的控制步骤。在综合了表现活性、机械强度、阻力等影响之后, 从 1976 年起我们开始探讨各种不同外观形状的影响(先后对比了内三孔、内齿轮、外齿轮、三筋四筋直至七筋的车轮形等形状)。在 1978 年研制出 CN-8 型带槽柱状催化剂, 1981 年又开发了 CN-9 型车轮形高几何表面催化剂, 这两种催化剂已在工厂取得预期效果。目前我们仍在进行蜂窝状等更新外形的催化剂的研究。

在大型氨厂实际使用 CN-9 型车轮状催化剂时, 一段炉转化管内阻力实际减小了 10% 。管壁温度降低了 25°C 。一段炉燃料节省了 $6 \sim 10\%$ 。管出口气中残余甲烷可比使用环状催化剂时降低 1% , 抗碳性能也有明显改善。

2. 适应各种原料的要求研究新品种

为满足乙炔尾气转化工艺要求, 我们开发了 CN-8 型催化剂, 它对乙炔尾气中所含的少量烯、炔烃的转化能力高于国外同类催化剂。近些年, 在制取保护气方面(以天然气直到以酒精为原料) CN-8 型显示出优良性能, 已在国内数十家工厂应用, 并且已供应罗马尼亚使用。

为适应以煤为原料的大型氨厂工艺中含甲烷气体的转化, 我们专门研制出 CN-15 型催化剂。

1982 年以来我们又研制了以轻油为原料制取富甲烷气的 CN-14 型轻油转化催化剂。预计这种催化剂在合成氨生产中也有推广前景。

3. 降低转化催化剂的堆密度

Z204 二段转化催化剂的堆密度比国外 C11-4-03 的堆密度高。同样装填一炉, Z204 催化剂

多数吨，在原料和经济上都是浪费。所以，多年来我们始终致力于降低转化催化剂堆密度的研究。1983年完成的CN-19型催化剂的堆密度已由原来的1.15降到1.0，正在工厂装样考察。目前，进一步研究结果表明，我们的二段转化催化剂的堆密度将可以降为0.9公斤/升。

4. 为降低氨厂吨氨能耗的努力

氨厂是化工企业中的耗能大户，国内大型氨厂的耗能为9.3~10.0百万千卡/吨氨。降低一段转化炉的水碳比则是绝大部分节能技术方案的重要措施之一。目前，国外氨厂的吨氨能耗已降达6.8~7.2百万千卡。

为适应低水碳比运转，关键是提高转化催化剂的抗碳性能和低温活性的稳定性。我们院从1981年开始从事这方面的研究，在选择了适当的稀土添加剂及添加方式之后取得了明显的效果。1984年完成了CN-12型低水碳比转化催化剂的开发，中试已于1985年3月完成。

试验中，在大型氨厂的运转条件下，水碳比3.5逐步降为1.7，运转时转化管内未析碳、阻力稳定、管壁温度均匀。CN-12型催化剂显示出比传统催化剂高1.5倍的活性。管内温度低，转化管内气流阻力降低了6%，运转后CN-12型催化剂无破碎且强度下降仅百分之十几，是稳定的，镍晶粒长大的速度也减慢了。

中间试验结果证实：大型氨厂采用CN-12型催化剂时，水碳比降为3.0运转是可靠的（中型氨厂则降为2.5）。大型氨厂既不改变现有的工艺、设备，又可以保证氨厂全系统进行并维持全厂的能量平衡，每个厂每年可以节约天然气达800万标米³（或增产7000吨氨以上），吨氨能耗可以降低0.3百万千卡。

三、操作与使用

这里，我们只重点强调几点容易被忽视的问题。希望对有关方面有所帮助。

1. 转化催化剂的装填

所有氨厂对一段炉催化剂的装填均有严格的规定。我们认为，对二段炉催化剂的装填更应当重视，二段炉是直径较大的竖井式炉，催化剂应过筛，均匀地一层一层地装填，不允许堆成一大堆后扒平、禁止人踩催化剂（即使催化剂踩不破也会影响装填的松紧程度不一）等。二段炉这类直径大的竖井炉在装填催化剂之后无法在运转前检查测定其装填质量，一旦装填不均匀，必将成为运转中的隐患。可以认为，二段炉的催化剂比一段炉的催化剂更难装填。

2. 还原终点的判断

对转化催化剂还原终点的判断还没有得到一个统一的、有效的办法。结合活化的目的，我们认为应注意以下几方面。

出口气体组成——当还原结束时，转化炉出口气体中残余甲烷的含量应降低到接近（或达到）当时工艺条件的反应平衡值的水平（其具体数值可查有关图表或计算）。

毒物释放情况——虽然，现有的催化剂已含毒物极少，但在还原阶段仍应注意将催化剂中的毒物排除干净，使活化后的催化剂拥有高活性。一般，在还原结束时转化气中H₂S含量应当基本检测不出来。

转化管管壁温度及分布——在开始还原之后，随还原进程一段炉转化管内不同的高度上催化剂的活性不断有规律地自上而下地发生变化，管壁温度则是其内部催化剂活性高低的最直接、灵敏的反映。由管壁温度及分布不但可以判断一根转化管内不同高度上催化剂的还原情况，而且也可以方便地判断全炉数百根转化管内催化剂的总还原进程。对此，应十分重视，只有全炉的管壁

温度均匀且沿转化管管长方向管壁温度趋于正常分布时才可认为还原结束。在工厂实际还原操作中,管壁温度分布均匀并达到要求一般是还原中最慢的控制因素,因而,常常是还原终点的最重要的判断方法。

3. 催化剂外形(几何表面)变化的影响

近年来,对 CN-9 型车轮状高几何表面催化剂的讨论较多,对它可以提高表观活性、降低阻力及由此而带来的效益是众所公认的。但是,对使用 CN-9 型催化剂可以提高抗碳性能及抗毒能力还没有引起足够的重视,有的在认识上也还有些差距。对此,简要讨论如下:

(1) 抗碳性能方面

当不同外形(几何表面)的催化剂具有相似的化学组成及结构时,它们拥有相同的单位表面的活性,在工业炉中实际起作用的是单位表面的活性与实际外表面积两因素的综合(即表观活性),可知高几何表面催化剂显示出较高的表观活性。

因为表观活性高必将导致转化管轴向温度分布的变化——管上部的管内气体温度下降,特别重要的是容易析碳产生热带的三米区温度下降,所以这时转化催化剂层更远离析碳区,这对提高在水碳比失常时的抗碳能力是有明显作用的。

表观活性高同样会改变转化管的径向温度分布——同一管截面上径向温度梯度变小,靠管壁处温度下降。所以,能够使最容易开始析碳的管内壁处的析碳可能减小。这也是高几何表面带来的好处。

况且,用挤制方法制备的 CN-9 型高几何表面的催化剂实际外表面比环状催化剂的外表面更有利于转化反应(挤制的催化剂外表面比压制的更松、更均匀、压制催化剂有表面紧密的倾向),即其单位表面的活性也有所提高。

从前面各方面的分析可知, CN-9 型车轮形催化剂的抗碳性能必将高于性能相似的环状催化剂。

(2) 抗硫中毒性能方面

对不同外形(几何表面不同)而化学性质、结构基本相同的转化催化剂,因为表面性质及单位表面上活性镍的数量相同,所以应当具有相同的单位表面的抗毒性能,即有相同的单位表面的硫复盖率 θ_s :

$$\theta_s = 1.45 - 9.53 \times 10^{-5}T + 4.17 \times 10^{-5}T \ln Y \quad (1)$$

T —— 温度 °K;

Y —— P_{H_2S}/P_{H_2} ;

虽然 CN-9 型与环状催化剂有基本相同的复盖率,即有相同中毒深度,但是在炉管任一高度上催化剂总活性可如下表示:

$$a_{总} = F \cdot a_{单} \quad (2)$$

$a_{总}$ —— 表观总活性

F —— 几何外表面

$a_{单}$ —— 单位表面活性

对 CN-9 型和环状催化剂而言,中毒后的单位表面活性相同,则几何外表面高的 CN-9 型催化剂拥有更高的表观活性。

由此可知,当原料气含有一定量毒物时,虽然单位表面中毒深度相同,但 CN-9 型催化剂则显示出较好的抗毒能力。

4. 中毒与再生

(1) 硫中毒：影响转化催化剂中毒的是温度和原料气中硫含量。中毒后有效的再生方法是：提高温度、净化原料气、原料气加氢。有的工厂在中毒之后企图采用增加水碳比来加速再生，但无益反而有害(容易导致管入口处催化剂被氧化)。

(2) 氯中毒：最近发表的论文指出，当转化催化剂含碱时氯对转化催化剂有毒害作用；但催化剂不含碱时氯不影响转化催化剂的活性。当然，不是说可以不脱除氯，因为氯对后续催化剂有明显毒害作用。但是，这一信息对分析判断运转情况可能有用处。

5. 运转中的信息

每天大型氨厂都会获得大量信息，从这些信息来分析研究运转状况、催化剂性能及变化和各设备的状态等，进而决定改进操作的方法、评价催化剂的好坏或进行更换催化剂的决策。信息是重要的，但信息的准确性更为重要，失真的信息必将导致错误的判断和决策。从我们为氨厂进行的服务中，我们深感下面几点更为重要。

(1) 一段炉出口控制温度(T117)：凯洛格炉 T117 是上总管温度，是关键设计及操作控制温度，每个氨厂均将此温度作为厂级控制点。

但是，我们曾经发现几个氨厂的 T117 所用热偶与标准热偶相比有较大误差，大的甚至有十几度。从仪表角度可能是合格的热偶，但是对一段炉的操作控制和对催化剂性能的了解却是不允许的。

建议大型氨厂每次大检修或更换热偶时均应用标准偶校验，标明在使用温度区的实际偏差，可否作为制度固定下来？

(2) 水碳比：每个氨厂都把水碳比指标作为关键信息，但是据我们了解仪表值不很准。为了使这一信息更准确，建议对表值应用系统物料平衡和反应平衡值进行校算和修正，这在降低水碳比后更为重要。

(3) 分析数据：先进的分析仪器一般均应使用已知量值的标准气作基准，但是，国内目前标准气的供应远满足不了需求，迫使不少氨厂使用较麻烦的、又容易产生误差的校正办法。

我们决定扩大服务范围，承担向所有氨厂提供所需各类标准气的服务，进一步提高氨厂分析数据的准确性并改善其分析人员的工作条件。

6. 信息的分析应用

收集信息是重要的，信息的分析应用则是更重要的。最近，关于高变催化剂使用情况的分析讨论，给如何使用信息提供了不少经验，本文仅做简单补充。

(1) 信息的归纳、整理：首先应把工厂获得的大量数据进行整理(通常可以进行数学方法处理)，判断信息失真情况。然后尽力从大量数据中寻找规律，突出关键的有代表性的数据及其变化趋势。

(2) 抓住关键点和理论值的应用：数据初步整理之后，对关键点与理论值进行对比可以加深对所获信息的认识。

(3) 注意系统中某些信息的变化规律：这方面，化肥司的高变催化剂调查组作了不少工作。他们发现高变炉卸出的催化剂样品分析中 SiO_2 含量从顶部到底部逐渐由 10.01% 降到 0.47%， Na_2O 含量则由 17.80% 降为 0.31%， Al_2O_3 变化也有类似规律。因为 SiO_2 、 Na_2O 和 Al_2O_3 不是高变催化剂的固有成份，由此判断是上游带来的杂质影响了高变催化剂运转。不过，如果能与高变催化剂粉尘数量联系起来就能更准地找到问题本质。

一般情况，在工厂里要确定数量信息常常会遇到困难，通常，可以通过抽取少量样品测定来



作者：厉杜生工程师

化肥工业催化剂的发展动态

厉 杜 生

(南京化学工业公司研究院)

〔摘要〕 评论了近年来化肥工业催化剂的科学技术水平和研制开发的新动向，并对我国化肥工业催化剂概况作了简介。

自从本世纪初 Haber 建立合成氨工业体系以来，基本的生产模式没有改变。随着原料的转换，由固体的煤、焦到气态烃和液态烃，工艺过程所用催化剂品种逐步增加和完善。目前常规的大型氨厂共有加氢转化、氧化锌脱硫、第一段转化、第二段转化、高温变换、低温变换、甲烷化、氨合成八个工序使用催化剂。自从两次石油危机发生以来，世界各国纷纷重新考虑研究以煤为原料的合成氨工艺流程。然而，由于气态烃和液态烃有其固有的优点，它易于开采、运输、处理，流体便于自动化，能将所含化学组份充分利用。而且随着勘探开采技术的进步，新的气田油田（包括大陆架近海油田）陆续有所发现，石油价格下跌，能源危机缓解。多数论证都说明，以煤为原料的氨厂，无论从投资、能量消耗、工艺用水量、操作费用均是最高。因而在最近的将来，合成氨的原料仍以油、气为主。催化剂也必然是主要根据油、气流程而研制开发。

总的说来，对化肥催化剂质量要求日趋严格，活性组份尽量提高，本体杂质少，操作性能可靠，催化剂使用寿命长。预还原催化剂品种日益增多，这是为了用户使用方便，不出差错，减少非生产性时间。各种催化剂的粒度效应普遍引起重视。

对催化剂的有效使用开展了很多工作。如低变保护炉的设置，以延长低变催化剂的寿命。使催化剂具有能经受非正常事故的能力，如短期耐高温，较强的抗水性能等。从节能出发，研究了新流程，制备了低温高活性的催化剂，促进了温和条件下络合催化的探讨，使多相催化向均相催化方向发展。在制备组分方面，对金属互化物、合金、稀土、络合物开展了很多工作。在催化剂成型方面，有用整体块状、圆筒形、蜂窝形、波纹板形。有将活性组分附着于管壁、器壁上的。还有条形针棒状、轮辐状的。个别品种球形催化剂有普遍使用的趋势。大型氨厂的催化工序，关键在转化、低温变换和氨合成三种催化剂。

推算总数量，也可以很粗地估计绝对数量，虽然不很准，但得到一定数量信息也是很有助帮的。

7. 寿命与更换

关于影响寿命的主要因素不少资料中已有详细讨论，本文从略。

这里想略微讨论一下寿命的概念。近年来，一、二段转化催化剂性能已有较大改进。氨厂更换我们研制的催化剂时，其强度和活性仍有相当水平，即目前的一、二段转化催化剂通常已没有明显的寿命终点。因此，把寿命理解为一、二段转化催化剂“退休”时间的选择更为合适些。

选择催化剂“退休”时间应当与氨厂的技术经济分析联在一起考虑才是最合理的。对此，请参阅我们已发表的专门论文。

一、转化催化剂

三十年代末,四十年代初出现了天然气转化催化剂,它改变了合成氨原料路线,促进了合成氨工业的发展。1959年英国卜内门公司(ICI)建成了第一个石脑油转化工厂,将合成氨原料更进一步推广到液态烃。烃类转化催化剂取得了很大的进展。

到目前为止,烃类水蒸汽转化催化剂的主要活性组分一直是金属镍。但催化剂载体却经历过几次重大变革。从三十年代开始使用的硅铝酸钙到六十年代大量被铝酸钙所取代。从七十年代开始,较新的催化剂都使用陶瓷质载体,以获得还原后的高强度。然而大量的铝酸钙仍在使用,还是能获得满意的效果的。

在制备方法上,以往采用混成法较多,而采用浸渍法较少。普遍认为浸渍法载Ni量少,活性低,对毒物较敏感,比较不稳定。但混成法机械强度较差,易粉碎,给操作带来麻烦。而且,最近浸渍法有所发展,能具有高水平的稳定活性。估计未来将以恰当的浸渍催化剂为基础,以适应不同类型的操作。

粒度效应最初是从转化催化剂开始研究的,由于还原后强度提高,因而可以制备较小粒度的规格,因为较小粒度有更高的表观活性。目前粒度效应已引起重视,并推广应用于低变、氨合成等催化剂中去^[1,2]。

在防止积碳方面,含K促进剂的仍不失为当前有效的催化剂,尽管已有无硅无钾的转化催化剂品种供应。

现就转化催化剂主要有代表性的进展动态择要予以分述。

1. 轮辐状柱形 Ni-Al₂O₃ 系催化剂 最早为法国氮素和化学品公司所属欧洲催化剂及化学品公司(A.P.C.Catalysts & Chemicals Europe Societe)所申请的专利^[3]。在催化剂的形状上是一个创新。它是将载体做成有隔间的圆柱体,至少要有4个中空的隔间,最好是等分的4~7个隔间。隔间的大小是可变的。例如:催化剂的直径和高度为10~20毫米的可以是4个或5个隔间;直径高于20毫米的应至少有6个隔间。但必须注意,随着隔间数的增加,制作就愈加困难。毫无疑问,这种大表面积 of 催化剂能增加反应物的接触面积,其独特的外形能使炉管的压力降大为减少。例如在炉管中测定普通环状(外径15.9毫米,内径6.3毫米)和轮辐状4隔间(外径16毫米,壁厚1.5毫米)催化剂的压力降,后者为前者的71%;接触面积,后者比前者多33%。据称该催化剂生产成本低廉,催化活性高,只有轻微的失活倾向。成型方法是将物料做成糊膏状,予以挤压成型,在430~760℃煅烧,制得载体,其孔率要求在0.08~0.20厘米³/克的范围内,相当于1克催化剂所吸附的水量。所得载体被浸渍后,使具有4~15%Ni(按NiO计)含量。据称Ni含量达4%左右即具有明显活性。

欧洲催化剂及化学品公司关于这种大几何表面转化催化剂的定型产品为RC-401和RC-403,均为φ16×10毫米的轮辐状圆柱体,挤压成形,RC-401有五个中空的隔间。

联合催化剂公司(UCI)首先在大型氨厂中使用大几何表面转化催化剂。该公司的定型产品为C11-9-09,粒度为16×6.4毫米(5/8"×1/4"),镍含量不低于14%,每单位体积所具有的镍量与常规的C11-9-02相等,堆密度为1.12±0.08公斤/升,抗碎强度为36.3公斤,还原态强度保留率约为85%^[4]。

该公司认为大几何表面转化催化剂突出的优点是:

1. 活性高, 比标准规格 $16 \times 6.4 \times 6.4$ 的环状催化剂要高 25~30%。
2. 压降低, 比标准规格的约减少 26%。
3. 管温低, 这是由于活性高所影响的。

该公司于 1979 年 5 月 2 日在密西西比化工厂 (Mississippi Chemical) 装用 C11-9-09 型转化催化剂并正式操作。此厂是 1000 吨/天的氨厂。转化炉为凯洛格炉。炉管上部装填 C11-9-09 占 45%, 计 6.1 米³; 炉管下部装填 C11-9-09 型 $16 \times 95 \times 79$ 环, 占 55%, 计 7.7 米³。操作 22 个月以后管壁温度仅升到 885℃, 炉管未呈现热带, 足以证明性能是优越的。

继此之后, 又在其它四个厂装用 C11-9-09, 所占容积百分率从 50 到 100 不等, 炉型有凯洛格式、色拉式、福斯特—惠勒式, 操作结果均有明显的效益。

C11-9-09 是压片成型的, 可以想像, 制备是比较麻烦的, 压片机的冲钉冲模制作也是更困难, 材质要求必然更为严格。如前所述, UCI 认为 C11-9-09 可与其它型号配套使用, 也可全部单独使用^[6]。

看来目前 C11-9-09 是用于天然气水蒸汽第一段转化。

2. 不含 K 的 Ni-Fe-Mn-Ba 系催化剂^[6] 自从石脑油转化催化剂问世以来, 积碳始终是一个问题, 加 K 对防止积碳有显著效果, 但有迁移流失之弊。虽有无硅无钾的转化催化剂出现, 然而使用厂家对它还评价不一。最近 UCI 研制了一种含 Ba 促进剂的石脑油转化催化剂, 据称 BaO 在催化剂操作时没有流失迁移现象, 不会沾污转化炉后面工序的装置和设备。曾经制备了对比性的 Ni-Mn-Fe 系和 Ni-Mn-Fe-Ba 系催化剂, 将其与含 K 的催化剂共同测验, 结果有 Ba 促进的催化剂在抗积碳方面比无促进剂的 Ni-Mn-Fe 系和用 K 促进的相同催化剂都要优越。

该催化剂所用载体应该是 α -Al₂O₃, 比表面小于 15 米²/克, 在制备过程中应使尖晶石结构不致形成, 也就是说金属促进剂不致与 Al₂O₃ 载体有化学上或物理上的结合, 要求 Mn/Fe 有特定比值。煅烧和还原后, 金属含量应该是: Ni 8-20%, Mn 0.5-2%, Fe 1-3%, Ba 约 1.7% 重量。

浸渍顺序是严格的, 可以是:

- (1) Ni, Mn, Fe 和 Ba 的单一溶液。
- (2) 首先浸 Mn, 再煅烧, 然后浸 Ni 和 Fe。
- (3) 载体煅烧后, 首先浸 Fe, 继之浸 Ni 和 Mn。
- (4) 在连续浸渍步骤以后, 再加入 Ba 盐。

决不能将 Mn 盐加在 Ni 和 Fe 组分上面; 也决不能将 Fe 盐加在 Mn 和 Ni 组分上面。

3. Ni 网转化催化剂^[7] 不同于常规有载体的催化剂, 用含 Ni 的合金丝编织成网状。这种由德士古公司研制的催化剂对非芳香烃进行转化。操作温度为 650~760℃, 水蒸汽与烃之比按摩尔计为 (15~70): 1。金属网可以是 Ni-Cr 合金, 至少应含有 75%Ni, 约 16%Cr, 约 7%Fe 以及少量其它组分。最好用编织的金属丝网, 金属丝直径为 0.05 毫米。优选的合金可以是 Inconel 600, 它含有 76%Ni, 15.8%Cr, 7.2%Fe, 0.20%Si, 0.10%Cu, 0.04%C 以及 0.007%S。

工艺特点是催化剂在使用前要活化, 所谓活化是在 14 公斤/厘米² 压力, 在空气中加热至 430℃ 维持 18 个小时。当氢产率降低时, 催化剂可以类似方法予以再活化或再生, 能反复进行。若有微量毒物使其中毒, 也可以活化再生。活化的与未活化的催化剂对比, 氢产率竟相差 8 倍。

据该专利称, 习用的转化催化剂载体可以是沸石或无定形的氧化物如 SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂ 等等, 业已发现这些载体在较长反应期间会退化, 这个因素就限制了转化反应在催化剂合理寿命期间的操作条件, 而 Ni 网催化剂可以改善这方面的情况。