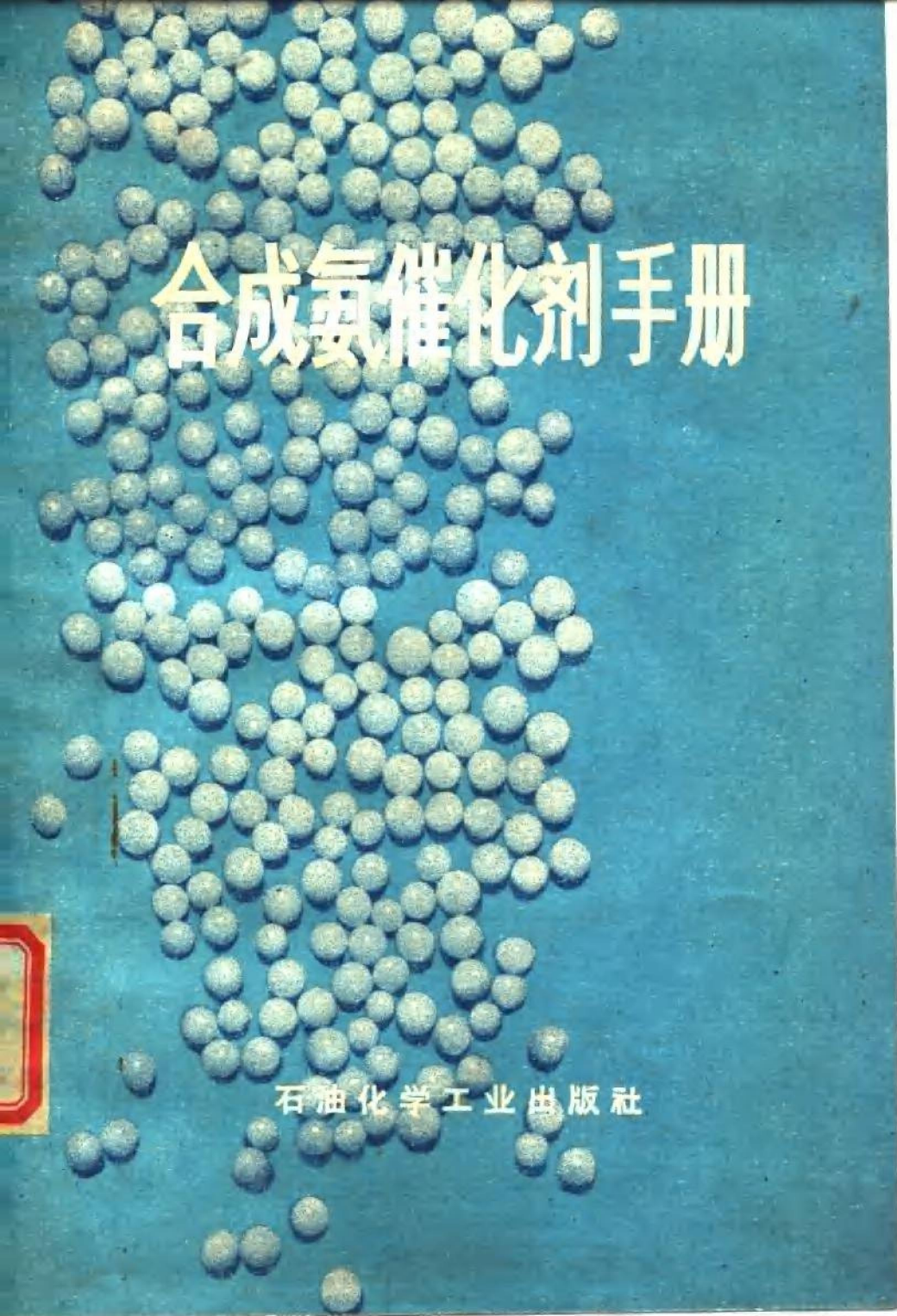




# 合成氨催化剂手册

石油化学工业出版社

81.39073  
390.1

# 合成氨催化剂手册

南京化工研究院 译

石油化学工业出版社

## 内 容 简 介

本书从工业角度比较全面地、系统地论述了合成氨工业催化剂的实践和理论问题。前三章为催化剂的研制理论和方法；四至七章分别介绍了脱硫、烃转化、中变、低变、甲烷化、氨合成各种催化剂；第八章为催化反应器计算的计算机程序；最末一章为催化剂的装卸和使用；并有附录，载有物化常数和计算实例。

本书可供从事催化剂的科研、设计、生产、使用部门的工作人员和中、高等院校化学、化工专业师生阅读参考。

### CATALYST HANDBOOK

With Special Reference to  
Unit Processes in  
Ammonia and Hydrogen  
Manufacture

WOLFE SCIENTIFIC BOOKS 1970

\*

### 合成氨催化剂手册

南京化工研究院 译

\*

石油化学工业出版社 出

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

\*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$  印张 $7^{5/8}$  插页 1 字数 217 千字 印数 1—12,050

1977年9月新1版 1977年9月第1次印刷

书号 15063·化185 定价 0.96 元

(根据原燃料化学工业出版社纸型重印)

# 毛主席语录

……凡属我们今天用得着的东西，都应该吸收。但是一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

## 译 者 说 明

英国卜内门(ICI)公司于 1970 年出版了一本“催化剂手册”，专门论述制氢和制氨单元操作中所用的催化剂。全书共分九章，分别由一些专门从事催化剂工作的人员执笔。本书的特点是从工业催化剂的角度出发，比较全面地、系统地论述了合成氨工业催化剂的实践经验和理论问题。对于从事催化剂的科研、设计、生产、使用部门的工作人员，是一本较有实用参考价值的技术工具书。但此书也存在不足之处：如所举样品均局限于 ICI 催化剂；又如对烃转化催化剂过分强调加钾抗积碳的作用，事实上近来已有无钾抗积碳的催化剂出现。凡此我们都加以说明。至于书中明显的错误，经发觉者均予改正，大多加以译注。此外，个别与技术无关而着意于商业的内容，均予删节。我们本着“洋为中用”的目的，将全书译出，供催化剂工作人员参考。由于译者水平所限，加之时间紧迫，一定有讹误和不当之处，欢迎阅者提出宝贵意见。

南京大学数学系对本书第八章的翻译工作给予热情支持，由该系有关教师帮助审译，对本书的顺利出版帮助很大，谨此致谢。

译 者

一九七二年十二月于

南京化工研究院

32838

## 原 序

本书论述固体的多相催化作用，而其材料几乎完全取自用于氨和氢生产单元过程的技术和工艺。

最近几年中，由于肥料需要量的迅速增长，以及 ICI 水蒸汽-石脑油转化法的成功，使之建立了数以百计的新的化学工厂。这就需要从平素无催化剂及催化过程管理经验的人员中提供大批技术人员。

同时，主要由于催化化学的进展，单一系统的工厂规模令人注目地增大了。这些工厂的设计者和操作者过去一直满足于认为催化剂是装在桶中运输的化学品，桶上附有说明关于如何使用和在指定条件下如何操作的标牌。消费者则一直满足于把催化剂化学看作一种诀窍，最好留待公司雇用的专家去配制。

当催化作用的实践还是一种技巧和经验的问题时，这是一种理所当然的工作态度。但这种时代过去了。现在我们深深知道这些化工企业的规模和作用，使其有可能对催化剂的设计和使用有一合理的方法。本书的一个目的是给予每一个催化剂使用者在实践知识方面有一个方便的资料，并对其所应用的催化剂性质有一个理性的了解。

# 目 录

## 译者说明

## 原序

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| <b>第一章 固体的催化活性(D. A. 道登)</b> .....      | 1  |
| 固体的活性 .....                             | 5  |
| 比表面 .....                               | 7  |
| 催化剂的固有功能 .....                          | 9  |
| 金属的功能 .....                             | 12 |
| 碱和酸(绝缘体)的功能 .....                       | 15 |
| 半导体的功能 .....                            | 18 |
| 组合催化剂 .....                             | 20 |
| 结 语 .....                               | 22 |
| <b>第二章 催化剂的结构技术(S. P. S. 安德烈)</b> ..... | 23 |
| 大比表面 .....                              | 24 |
| 催化剂设计中内部传质和外部传质的影响 .....                | 25 |
| 催化剂组份的结构性质 .....                        | 26 |
| 催化剂结构的几何因素和强度因素 .....                   | 27 |
| 催化剂中毒和结构破坏 .....                        | 31 |
| 催化剂制造中的其它结构过程 .....                     | 32 |
| <b>第三章 催化剂的试验方法(J. S. 坎贝尔)</b> .....    | 34 |
| 气-固催化反应的速度控制步骤 .....                    | 36 |
| 试验反应器的类型 .....                          | 42 |
| 强度和磨损试验 .....                           | 47 |
| <b>第四章 脱硫(J. J. 菲利普逊)</b> .....         | 50 |
| 蒸汽转化的原料 .....                           | 50 |
| 脱硫方法 .....                              | 50 |
| 各种脱硫剂 .....                             | 52 |
| 脱硫的一些原则 .....                           | 59 |
| 钴钼催化剂的失活 .....                          | 65 |
| 今后的发展 .....                             | 67 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| <b>第五章 烃转化催化剂(G. W. 布里哲</b>     |     |
| <b>和 G. C. 钦琴)</b>              | 68  |
| 转化热力学                           | 69  |
| 转化催化剂                           | 82  |
| 催化剂的中毒                          | 88  |
| 催化剂性能                           | 93  |
| 动力学和机理                          | 97  |
| 平衡组分的计算                         | 100 |
| <b>第六章 变换和甲烷化催化剂(J. S. 坎佩尔,</b> |     |
| <b>P. 克雷文和 P. W. 杨)</b>         | 104 |
| 水煤气变换(CO 转化)反应                  | 104 |
| 高温变换(CO 转化)催化剂                  | 105 |
| 高温变换催化剂上的反应                     | 107 |
| 高温变换催化剂片剂的大小                    | 113 |
| 低温变换(CO 转化)催化剂                  | 117 |
| 在低温变换催化剂上的反应                    | 122 |
| 新的低温变换催化剂的发展                    | 126 |
| 甲烷化                             | 126 |
| 甲烷化催化剂                          | 130 |
| 甲烷化动力学                          | 131 |
| <b>第七章 氨合成催化剂(G. W. 布里哲</b>     |     |
| <b>和 C. B. 斯诺登)</b>             | 136 |
| 催化剂配方                           | 140 |
| 催化剂毒物                           | 145 |
| 催化剂的还原                          | 148 |
| 预还原催化剂                          | 149 |
| 氨合成动力学                          | 149 |
| 结 语                             | 154 |
| <b>第八章 催化反应器计算的计算机程序</b>        |     |
| <b>(W. 斯潘德莱)</b>                | 156 |
| 最佳化                             | 157 |
| 有效程序的要求                         | 160 |

|                        |            |
|------------------------|------------|
| 变换器程序 .....            | 161        |
| 氨合成塔程序.....            | 167        |
| 其它程序 .....             | 173        |
| <b>第九章 工厂催化剂的装卸和使用</b> |            |
| (D. R. 古德曼) .....      | 177        |
| 催化剂的装填.....            | 177        |
| 催化剂的还原.....            | 185        |
| 催化剂的再生和覆护方法 .....      | 191        |
| 催化剂的卸出.....            | 193        |
| 安全防护 .....             | 199        |
| 一般催化参考文献 .....         | 200        |
| 参考文献 .....             | 200        |
| <b>附 录 .....</b>       | <b>204</b> |

# 第一章 固体的催化活性

150 多年以前，化学家已经知道，在有某些称之为催化剂物质时，许多化学反应就加快。良好的催化剂能诱导很多反应物的分子快速变化，而其本身在性质和数量上明显地没有什么变化。若催化剂与反应物同相则称为均相催化剂；反之若不同相则称为多相催化剂。实际上，通常后一名称专用于涉及固体催化剂的系统——这是本书论述的主题。

在化学工业中，为了使某些选定反应，在最短时间里尽可能接近于所选的平衡点，因而使用催化剂。表 1 列出所涉及的过程。

表 1 平衡反应的一般图式

|                                                                                                                         |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 如下的化学反应：                                                                                                                |       |
| $\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \cdots \nu_j R_j \rightleftharpoons \nu_{j+1} P_1 + \cdots \nu_c P_c$                          | (i)   |
| (R 和 P 分别为反应物和生成物，而 $\nu$ 为其克分子系数)在温度 $T(K^\circ)$ 进行，将有一个表观平衡常数(K)，此处                                                  |       |
| $K = \frac{[P_1]^{\nu_{j+1}} [P_2]^{\nu_{j+2}} \cdots [P_c]^{\nu_c}}{[R_1]^{\nu_1} [R_2]^{\nu_2} \cdots [R_j]^{\nu_j}}$ | (ii)  |
| 仅当自由能的变化( $\Delta F_T$ )较小或为负值时，反应才能进行                                                                                  |       |
| $\Delta F_T = -RT \ln K$                                                                                                | (iii) |
| 自由能的变化由下式得出：                                                                                                            |       |
| $\Delta F_T = \Delta H_T - T \Delta S_T$                                                                                | (iv)  |
| 式中 $\Delta H_T$ 和 $\Delta S_T$ 分别为焓变和熵变，R 为气体常数，方括号表示浓度。                                                                |       |

当需要对催化过程进行设计、改进、或使其费用降低时，就出现此平衡问题。由于存在各种因素，而通常催化剂对空时产率有极大的影响，所以又是最重要的因素。在间歇法和连续法生产过程中，所涉及的反应物与催化剂接触的大部分时间里都不是处于平衡状态，因而经典热力学对我们了解催化剂如何工作并没有多大的帮助。然而可以引出两种一般性的结论：第一是催化剂不

能使系统离开平衡；第二是对于平衡反应，催化剂一定以同样的比率增加正反应和逆反应的速度。由此还得出一个概则，大体与观测结果相一致，即甚至在远离平衡时，同一催化剂对正反应与逆反应也都是加速的。此原则在实践上并无定量价值，并且只有当催化剂在非平衡状况的范围内基本上保持不变时才能应用。

工业催化过程通常是很复杂的，其中反应物通过一系列平行反应和串连反应，转变为不止一个的生成物。每一阶段和总过程的热力学数据可由表 1 中(i)到(iv)的方程式得出，因此就可以很方便地将反应阶段或过程区分如下：

(a) 可以根据  $-\Delta F_T$  分别为小值或大值，来判定在操作条件下是实际可逆还是实际不可逆。

(b) 定出所需物质是最终产物，还是中间产物。也就是所需产物是否按照最大自由能变化的反应生成的。

(c) 是吸热反应( $\Delta H_T$  为正值)还是放热反应( $\Delta H_T$  为负值)。由此分别在高温和低温具有较大的  $K$  值。

(d) 过程由偶联反应所组成。其中一个所需反应通常为吸热的(仅在高温时具有适当的  $-\Delta F_T$  值)，内有一种可消耗的产物，在反应进行阶段中，仅与一选定的辅助反应物化合，使得整个过程是放热的，因而在较低温度有可能进行。在复杂过程中，反应步骤接连发生，毋需由几个  $\Delta H$  来判定；而在偶联反应中则是如此。

从基本的原子常数，不能计算出甚至也估计不出催化反应的速度( $r$ )，而必须由实验来测定。实验发现反应速度( $r$ )与反应物和生成物的浓度有关，关系式如下：

$$r = k f([R_i], [P_e]) \quad (V)$$

此处  $k$  为反应速度常数。

该函数常为各浓度幂方的乘积或这些乘积的总和。幂方可为正也可为负；可为整数也可分数(通常  $>2$ )。反应速度常数的温度系数极其接近于关系式  $k = a \exp(-b/T)$ ，至少在较狭的温度区域范围内是如此。此处  $a$  和  $b$  为常数。虽然已知有一些反

应例子当超过某一温度时，其反应速度会降低，但一般提高温度就会大大提高反应速度。所以反应温度是很重要的变数，必须予以控制。

通常以下面的阿列纽斯(Arrhenius)方程式来代替经验式：

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (\text{VI})$$

式中 A 为频率因子，E 为每克分子的活化能。但是在多相催化中，此方程式的常数未能与速度控制步骤的活化络合物直接联系起来，它还含有与被吸附物表面浓度的变化以及催化剂固相变化有关的因素。

在流动反应器的进口，或间歇反应器的起始零时，反应物处于初浓度状态，而靠近流动反应器的出口，或间歇反应器的终结时间，浓度则较低，可能接近平衡值或处于平衡值。无论何时，反应速度(v)总是正反应速度( $v_1$ )和逆反应速度( $v_{-1}$ )之差，即

$$\begin{aligned} v &= v_1 - v_{-1} \\ &= k_1 f_1([R_j], [P_c]) - k_{-1} f_{-1}([R_j], [P_c]) \\ &= k_1 \{ f_1([R_j], [P_c]) - f_{-1}([R_j], [P_c]) k_{-1}/k_1 \} \end{aligned}$$

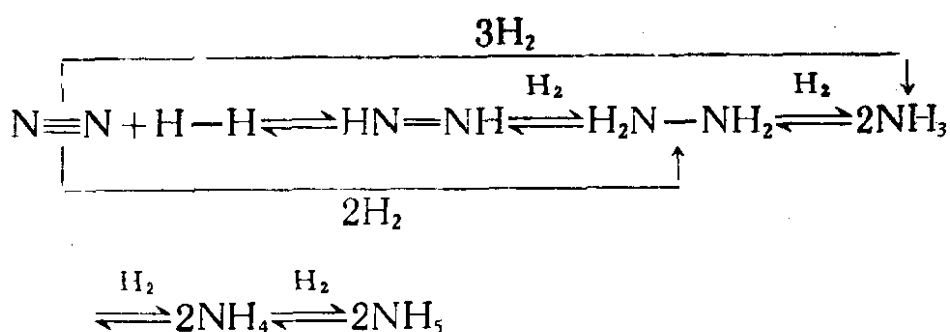
所以起始时  $v_0 = v_1 = k_1 f_1([R_j], [P_c])$  而随着转化率的增加

$$v = v_1 - v_{-1} = k_1 \{ f_1([R_j], [P_c]) - ([R_j], [P_c]) f_{-1}/K \}$$

速度“常数” $k_1$  和  $k_{-1}$  可能与浓度  $([R_j], [P_c])$  有关。所以，转化率小的情况下的最佳催化剂也许并不是转化率大的情况下的最佳催化剂。因为反应器难得是等温的，真实情况还要更复杂，为了适应这种情况，曾经提出使用多床层反应器，分别装用具有不同特征的催化剂。

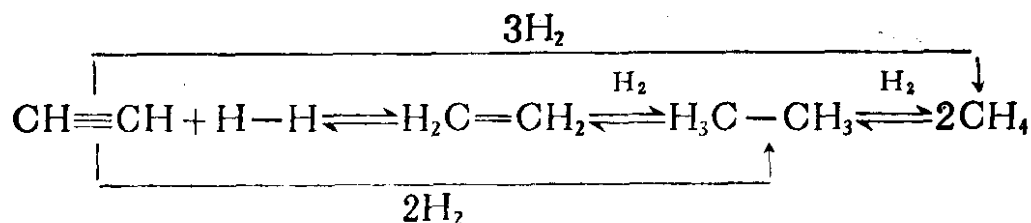
因而催化反应速度会由于温度、催化剂、或反应物和生成物的浓度的改变而改变。虽然这些变数互有影响，而对催化剂的改变，反应尤其敏感，这是因为每种催化剂固体都有它独特动力学性质和反应速度常数。

氮和氢的反应可写成下列假定机理：



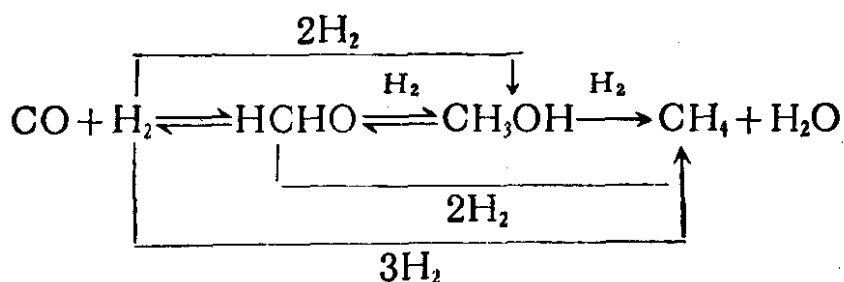
但热力学和化学原理使其简化为  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3$ 。氮合成为放热的、可逆的反应，为了得到最稳定的生成物，应使反应尽可能接近平衡。为要利用较高的平衡常数，合适的催化剂应在尽可能低的温度下具有最高的氮加氢活性。

乙炔的饱和作用可用类似的一系列步骤表述：



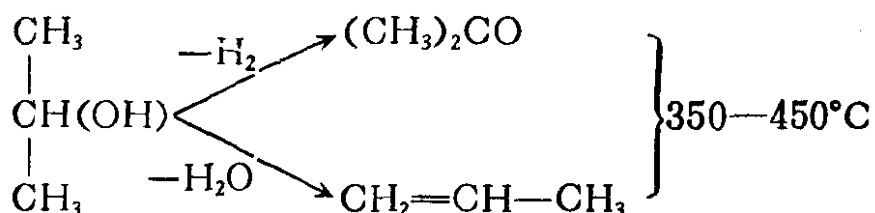
但按此反应所有中间产物十分稳定，均能以高产率分离出来。乙炔加氢为乙烯是放热的、可逆的反应，而烯烃不如烷烃稳定，所以催化剂必须是对第一步有活性，而对下一步没有活性，即催化剂必须是“选择性”的。

一氧化碳和氢的化合具有类似的特点：



甲醛为假设的中间产物，因为数据表明其平衡分压在适宜温度时一定很小。甲烷化反应在放热反应中能得到很稳定的分子  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，对此反应就需要一个有活性而无选择性的催化剂。甲醇的生成只可能在有选择性的催化剂上进行，因为  $\Delta H$  为负值，所以催化剂应该在最低可能的温度下是具有活性的。

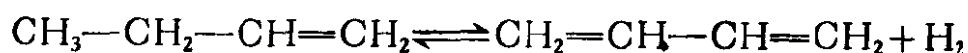
上述阐明了在控制串连反应时，催化剂选择性的必要性。下面以异丙醇的分解来说明平行吸热反应的控制问题。



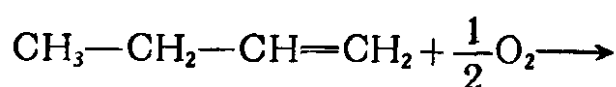
可以选择催化剂以支配此反应得到几乎100%的脱氢或100%脱水，但因平衡常数在高温时较大，在工作条件下会有其它副反应(未列出)干扰。

氧化作用是典型的不可逆、强放热反应，可导致产生很稳定的产物(如氨转化为氮和水)或中间产物——选择氧化作用(如氨转化为氮的氧化物，甲烷转化为甲醛，及丙烯转化为丙烯醛)。

丁烯脱氢成为丁二烯



需要温度近  $500^\circ\text{C}$  以达到合适的平衡常数。许多固体物质对此反应有合适的催化活性，但若有大量不饱和烃的情况下，会导致可憎的副反应过程，只有当催化剂有一定程度的选择性才能减少这种副反应。将氢的氧化和该反应结合起来，它就变成一个氧化脱氢反应



此时平衡常数在较低温度时为大值，但催化剂必须有选择性以避免燃烧。

显然，合适催化剂的选择与化学反应性质和固体活性方面的广泛知识和设想的正确是分不开的。

### 固体的活性

催化剂作为分散粒子或成块颗粒，是浸没在运动的流体介质中的。反应物和生成物在覆盖着固体界面上的气相或液相中扩散，并也在催化剂内部聚集的小孔中扩散。这些扩散可能是速度控制

步骤，在此处不详细讨论。反应物、中间产物和生成物在固体表面上，有时结合得较松懈(物理吸附)；有时结合得较牢固(弱化学吸附或强化学吸附)。在固体中的溶解度和扩散速度较小，所以反应大多数常常在固体表面上发生，因而涉及固体——被作用物的相互作用，这种作用使反应物的键拉长或是断开。因而至少有一个反应物一定是被化学吸附，而下一步的作用可能是在被吸附物之间的碰撞，或者是在被吸附物与直接来自流体的冲击分子之间的碰撞。

因此，总的反应速度可以由扩散、吸附、脱吸所控制；或者由简单反应中的表面络合物之间的相互作用所控制；或者由复杂过程中的某些中间阶段的表面络合物的相互作用所控制。

### 主要特性

催化剂的效率凭活性、选择性、使用寿命三个指标来衡量，它们的作用会互有影响。

催化剂活性的尺度是，在规定条件下，每单位重量或每单位体积的催化剂促进反应速度变化的程度（凭反应物的消耗来评价——即转化率）。最好用动力学方程式( $V$ )来表达，但常常只用反应速度( $r$ )来表达。而此反应速度与量度的标准或定性的规定以及主观的估计有关。催化剂的单位体积的活性在实用上很重要，因为工业过程的经济性与反应器空间填装费用密切相关，催化剂的堆密度一定要尽可能地小，这一点与其它的要求是一致的。

催化剂的寿命是指催化剂在等于或超过选定指标的空时产率的情况下，能生产所需产物的时间。大多数催化剂的活性起初下降很快，然后随着时间的延长降低得较慢。催化剂的选择性可能恶化，也可能改善。催化剂的寿命因为机械强度的损坏，或是因为活性和选择性有了不许可的变化而终止。

均匀的固相、晶体或无定形的催化功能受下列(a)——(d)四个因素的影响。

(a) 与流体接触的暴露面积。

通过惰性气体( $N_2$ ,  $A$ ,  $Kr$ )的物理吸附方法测定分离相的面

积，当以每单位重量催化剂的吸附面积表示时就称之为比表面。以单位表面积来衡量活性和选择性就称之为比活性和比选择性。

(b) 固体表面的固有化学特性。

形成表面的质点可以是原子，也可以是离子。其化学性质一定与其电子结构和排列有关。例如其电子构型，配位数和局部对称性。

(c) 表面的面貌(地形学性质)。

因为活性与几何结构和电子结构有关，所以晶体的面、边缘、角一定具有不同的活性。

(d) 晶格缺陷的存在。

活性与晶格缺陷如空位、裂缝、错位(断层)、颗粒界面等相互间的关系现尚不明了，但它们一定随着不同的固体而不同，也随着催化反应型式的不同而不同。

显然，这四个因素是互相依赖的，只有在特殊环境下，才可能一个因素变化而不引起其余因素的相对变化。

在多组份催化剂中，每个均匀相都将发挥其特征活性的作用。相的界面会有不同的性质，最简单的设想是与固溶体的局部形成或由固态反应形成化合物有关联。往往可用化学吸附法和X射线法测定多组份催化剂中几个相的表面积。

### 比表面

必须调节催化剂固相的比表面(S)，以适应催化过程的需要。通常采用造成大致稳定的小粒子或多孔体的方法，来形成和维持大表面积。可以采用粒子本身，但大多常成型为较大的聚集体(1/16—1吋)，这样表面积就有些减小。对于规则的、非多孔性的平滑球体(或是略为分散的立方体，边长为d)的普通容积填装，其比表面S和颗粒直径(d)的关系由下式得出

$$S=6/\rho d$$

式中 $\rho$ 为粒子密度，通常取固体催化剂本体的密度。球体模型的孔径一定小于d，表明小孔与大表面是共同出现的。并且对于反应速度，可以采用孔扩散控制的说法。立方体模型表明了较大的

比表面具有较长的边缘长度(L)

$$L = \frac{12}{\rho d^2} = \frac{2S}{d}$$

并有较多数量(N)的晶体棱角

$$N = \frac{8}{\rho d^3} = \frac{4S}{3d^2}$$

因而引出更多的不同活性的部位。

真实催化剂是由一定粒度范围的粒子所组成, 并已深知若晶格组份(轻子\*)有可能移动的话, 则一定引起使表面能减至最小的变化。蒸汽压低的孤立的若干粒子, 只能由形状的改变(均匀化)而发生低能面的暴露。并且, 小粒子消耗了, 全部成长为大粒子。因而 S、L、N 都减少。粒子愈小, 这种情况发生得愈快。这些过程已成为共称的“烧结”现象, 必须防止, 因为它常常不是损害选择性, 便是损害比活性。

轻子的移动可以发生在固体内部、薄薄的表面层内、表面上、或薄薄的吸附层内。也可以穿入流体相中。由稳定或介稳状态移动轻子是需要能量的, 因而其迁移速度随着温度呈指数地增加。

所以 S、N、L 的温度效应是显著的, 但目前还无法计算。在估计这些效应时, 还得求助于旧有的经验法则, 这些法则表明, 当温度为  $0.5T_m$  (泰曼温度) 时, 晶格开始在体内流动, 当温度为  $0.3T_m$  (休蒂格温度) 时, 晶格开始在表面流动。此处  $T_m$  为固体的熔点( $^{\circ}K$ )。此法则是粗略的, 对简单固体无相变和低蒸汽压情况, 似乎很适用。

将活性相的粒子分散于另一个大表面的惰性耐热固体(载体作用)上, 或是用耐热间隔体(稳定作用)将活性相的粒子隔开, 可以使烧结局限于均匀化。但实际上均匀化本身是控制不住的。催化剂组份若能溶解于流体中, 或在原处能形成溶解相, 则很易于迁移。例如, 某些过渡金属会被转化为挥发性的羰基化合物、

---

\* 译注: 轻子(lepton)——比  $\mu$  介子轻的一类粒子, 即中微子、电子、 $\mu$  介子的总称。本章所述轻子构型意指电子构型。