

# 氨合成 催化剂

厦门大学化学系催化教研室 编著  
南京化学工业公司催化剂厂

化学工业出版社



5.1.285  
621

# 氨合成催化剂

厦门大学化学系催化教研室 编著  
南京化学工业公司催化剂厂

310574/14



本书比较全面地、系统地论述了氨合成催化剂的实践和一些理论问题。

全书共分九章：第一章概述氨合成催化剂的发展及功能；第二章介绍国内A型氨合成催化剂制备的生产工艺过程；第三章至第五章分别介绍氨合成催化剂的催化性能、物理诸参量和化学组成；第六、七章阐述氨合成催化剂的结构图象和还原反应原理；第八章介绍氨合成催化剂的使用；第九章介绍国外氨合成催化剂新近发展动向。

本书可供从事合成氨工业催化剂的科研、设计、生产、使用部门的技术人员和中、高等化工院校师生阅读参考。

### 氨合成催化剂

厦门大学化学系催化教研室 编著  
南京化学工业公司催化剂厂

\*

化学工业出版社出版

(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发行

\*

开本787×1092 $\frac{1}{32}$ 印张5 $\frac{3}{4}$ 字数126千字印数1-5,950

1980年2月北京第1版1980年2月北京第1次印刷

书号15063·3142定价0.61元

限国内发行

## 前 言

氨合成铁催化剂自一九一三年开发到现在,已有六十多年的历史。解放前,我国对氨合成催化剂的研究和制造,还是一个空白点;解放后,广大工人、干部、技术人员,在党的正确领导下就先后成功地研制并广泛使用了A 106、A 109、A 110型等一系列催化剂。这些催化剂的性能,已接近或达到了世界先进水平。

厦门大学化学系催化专业和南京化学工业公司催化剂厂,在三大革命运动实践过程中,一致认识到,比较系统地总结国内外既有的成就,对教学、科研和生产都有益处。在厂校各级领导的关怀和支持下,一九七七年编出了《氨合成催化剂》(初稿),并在原石油化学工业部一九七七年举办的全国第一次氨合成催化剂培训班上作为试用教材使用过。这本修改稿采纳了培训班同志提出的宝贵意见,章节次序作了一些调整,内容有所增删,部分章节甚至重新改写,力求理论与实践密切结合,使本书更加系统化,更具实用性。

参加本书编写工作的有:厦门大学化学系催化教研室李庆水、翁玉攀、黄开辉,南京化学工业公司催化剂厂向德辉、庄志福、芦金昌等。在编写过程中,厦门大学化学系蔡启瑞教授作过具体指导,南京化学工业公司催化剂厂吴秉道校阅。修改时,还得到南京化学工业公司研究院余祖熙总工程师等的热情指导,谨此致谢。

由于编者水平有限,错误和不当之处恳切希望读者批评指正。

35050

编者 1978年12月

# 目 录

|                              |    |
|------------------------------|----|
| <b>第一章 概论</b> .....          | 1  |
| 第一节 氨合成催化剂的发展历史 .....        | 1  |
| 第二节 氨合成催化剂的功能 .....          | 4  |
| <b>第二章 氨合成催化剂的制备</b> .....   | 10 |
| 第一节 A型氨合成催化剂生产工艺简述 .....     | 11 |
| 第二节 原料磁铁矿及其精制 .....          | 12 |
| 第三节 熔炼与冷却 .....              | 16 |
| 第四节 成形 .....                 | 19 |
| <b>第三章 氨合成催化剂的催化性能</b> ..... | 22 |
| 第一节 活性 .....                 | 22 |
| 一、活性表示法 .....                | 22 |
| 二、活性测试 .....                 | 24 |
| 第二节 稳定性 .....                | 33 |
| 一、耐热稳定性 .....                | 34 |
| 二、抗毒稳定性 .....                | 36 |
| 三、机械稳定性 .....                | 39 |
| <b>第四章 氨合成催化剂的物理参量</b> ..... | 43 |
| 第一节 颗粒外形与尺寸 .....            | 43 |
| 第二节 密度诸参量 .....              | 52 |
| 第三节 孔隙结构诸参量 .....            | 55 |
| 一、比孔体积与孔隙率 .....             | 55 |
| 二、孔径分布与平均孔径 .....            | 57 |
| 第四节 表面结构诸参量 .....            | 62 |
| 一、总比表面 .....                 | 62 |
| 二、铁比表面 .....                 | 73 |

|                                                                      |            |
|----------------------------------------------------------------------|------------|
| 三、碱比表面 .....                                                         | 75         |
| 第五节 晶体结构诸参量 .....                                                    | 77         |
| <b>第五章 氨合成催化剂的化学组成 .....</b>                                         | <b>85</b>  |
| 第一节 铁比值 ( $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ) 的影响 ..... | 87         |
| 第二节 添加剂的影响 .....                                                     | 89         |
| <b>第六章 氨合成催化剂的结构图象 .....</b>                                         | <b>98</b>  |
| 第一节 晶体结构 .....                                                       | 98         |
| 一、金属铁 .....                                                          | 98         |
| 二、铁的氧化物 .....                                                        | 101        |
| 三、铁催化剂 .....                                                         | 104        |
| 第二节 孔结构 .....                                                        | 110        |
| 第三节 表面结构 .....                                                       | 111        |
| 第四节 助催剂的作用 .....                                                     | 116        |
| <b>第七章 氨合成催化剂的还原 .....</b>                                           | <b>122</b> |
| 第一节 还原度 .....                                                        | 122        |
| 一、还原度计算 .....                                                        | 122        |
| 二、还原度与催化剂网络结构 .....                                                  | 124        |
| 第二节 还原反应的化学平衡与动力学 .....                                              | 126        |
| 一、还原反应的化学平衡 .....                                                    | 126        |
| 二、还原反应的速率方程 .....                                                    | 129        |
| 第三节 还原条件对催化剂性能的影响 .....                                              | 132        |
| 一、温度 .....                                                           | 132        |
| 二、压力 .....                                                           | 135        |
| 三、空速 .....                                                           | 136        |
| 四、气体组成 .....                                                         | 138        |
| 五、助催剂 .....                                                          | 140        |
| 第四节 预还原 .....                                                        | 142        |
| 一、预还原催化剂的优点 .....                                                    | 142        |
| 二、预还原 .....                                                          | 143        |
| 三、钝化 .....                                                           | 144        |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| <b>第八章 氨合成催化剂的使用</b>    | 147 |
| 第一节 型号与粒度的选择            | 147 |
| 第二节 运输与贮藏               | 155 |
| 第三节 装填                  | 155 |
| 第四节 活化(还原)              | 157 |
| 第五节 中毒与防护               | 160 |
| 第六节 钝化与卸出               | 163 |
| <b>第九章 氨合成催化剂新近发展动向</b> | 166 |
| 第一节 熔铁催化剂的改造            | 166 |
| 第二节 电子授受附载型催化剂的研究       | 171 |
| 第三节 化学模拟生物固氮            | 174 |

# 第一章 概 论

氨合成催化剂，是氮和氢合成为氨反应中所使用的催化剂。它是加快化学反应速度的一种特殊物质。本章简要介绍氨合成催化剂的一般状况。

## 第一节 氨合成催化剂的发展历史<sup>[1-6]</sup>

自一七九四年，别尔托洛 (Berthoelt) 确定了氨是由一个氮原子和三个氢原子组成之后，就有不少人着手进行由氮和氢直接合成氨的研究，由于当时受科学和技术水平的限制，只用了无机化学的一般方法进行研究，根本不懂得使用催化剂，结果失败了。

十九世纪初，人们发现了许多催化现象，使氨合成的研究工作，转到氨合成反应的化学平衡方面。凡是当时容易取得的固体物质，包括矿物、陶瓷、盐类、氧化物、金属等等，全都当作催化剂进行了实验，结果发现元素周期表中第六、七、八族金属都呈现催化活性，而铁 (Fe)、铬 (Cr)、锰 (Mn) 尤为突出。

一九〇五年，哈伯 (Haber) 发现金属钨、金属铀和碳化铀对氨的合成有较高的催化作用。但是，钨和铀对工业化都没有很大的吸引力，这不仅因为钨的价格昂贵，有效蕴藏量很小，而且在高温下与空气接触很容易变成挥发性的钨酸而失活，后者对人体也有毒害作用。铀及其化合物也容易被合成气中微量的氧和水蒸汽毒化而丧失活性。



一九〇九年波斯 (Bosch) 选择铁做催化剂, 虽然价格便宜, 但催化活性比较差, 如能把铁加以活化就可能成为工业催化剂。

米达希 (Millasch) 在早期研究金属与氮作用生成氮化物的工作中, 多次观察到, 将某些盐类或氧化物加入金属 (如铝Al、钛Ti) 时可以增加氮与这些金属反应的速度。并认为催化剂与氮作用生成氮化物是氮催化合成的一个中间步骤, 于是就以钨 (Os)、铀 (U)、镍 (Ni)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、钨 (W)、钼 (Mo) 等金属, 特别是铁作为基本材料, 添加其他金属、氧化物和盐类, 制备了大约3000种新的催化剂, 进行了两万次试验, 所得结果见表1-1。

表 1-1 元素周期表与活性

| I            | II        | III       | IV                     | V                | VI                | VII        | VIII                |
|--------------|-----------|-----------|------------------------|------------------|-------------------|------------|---------------------|
| Li           | <u>Be</u> | <u>B</u>  | C                      | N                | O<br>...          | F          |                     |
| <u>Na</u>    | <u>Mg</u> | <u>Al</u> | Si                     | P<br>...         | S<br>...          | Cl         |                     |
| K<br>≡<br>Cu | Ca<br>Zn  | Sc<br>Ga  | <u>Ti</u><br>Ge        | (V)<br>As<br>... | (Cr)<br>Se<br>... | (Mn)<br>Br | ((Fe)) (Co)<br>(Ni) |
| Rb<br>Ag     | Sr<br>Cd  | Y<br>In   | <u>Zr</u><br>Sn<br>... | Nb<br>Sb         | (Mo)<br>Te        | I          | (Ru)(Rh)Pd          |
| Cs<br>Au     | Ba<br>Hg  | La<br>Tl  | (Ce*)<br>Pb<br>...     | Ta<br>Bi<br>...  | (W)               | (Re)       | ((Os)) Ir Pt        |
|              | Ra        |           | Th                     |                  | ((U))             |            |                     |

( ) 主催化剂, — 助催化剂, ... 毒物, \* 含有其它稀土元素。

元素符号旁边所画线条的多少, 表示其作用的大小。

某些纯金属的相对活性数据见图1-1。

由于当时对氨合成铁催化剂的毒物一无所知，因而把有利于生成氯化物的碱土金属的氯化物、硫酸盐、氟化物等等都作为添加剂，加入铁催化剂中进行实验。其结果是这些物质不仅不增加活性，反而使催化活性衰减或消失。通过分析认识到，硫(S)、磷(P)、砷(As)、氯(Cl)等都是铁催化剂的毒物。

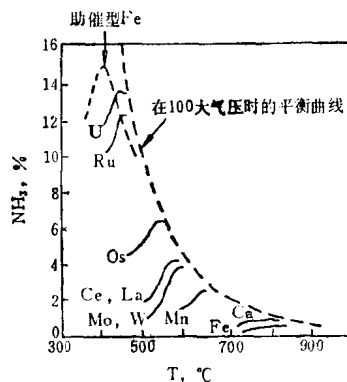


图 1-1 在100大气压和相等空速下氨合成催化剂的活性

为了消除这些毒物的影响，曾经用高纯度的试剂制备催化剂，并对许多含铁的矿物，特别是不同来源的磁铁矿，进行了系统的研究。最后得出了一系列助催型金属催化剂，其中用  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{K}_2\text{O}$  活化的双助催型铁催化剂已成为经典的例子。

现代氨厂使用的熔铁催化剂，与经典的催化剂对比，虽然没有重大突破，但性能上却有不少的提高，所含的助催剂，除  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{K}_2\text{O}$  之外，还有不等量的  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$  等成分。

氨合成反应是在较高压强下，第一个使用固体催化剂的反应，是多相催化作用的一个经典例子。在研究氨合成催化剂过程中提出了测定催化剂表面结构和孔结构的许多方法，发展了多相催化作用的理论和多相催化动力学。

近几年来，多相催化过程在合成氨工业中得到了广泛应

用，现在的合成氨工艺，从造气、净化到合成都采用多相催化过程，使用的催化剂已从过去的两种增至八、九种。此外，还开展了常温常压固定氮的研究工作，取得了可喜的成绩。

## 第二节 氨合成催化剂的功能<sup>[1][7]</sup>

将氮和氢直接化合成氨，使用铁催化剂后，反应速度就显著地加快，从多相催化过程的分析可以肯定，催化剂加速化学反应速度的作用是一种改变反应分子结构的化学作用，而不是扩散或凝聚反应分子的物理作用。因此，应该从化学作用的本质进行分析。

化学变化是原子间结合方式——化学键的变化，化学变化的过程是化学键不断改组的过程：“破”旧键，“立”新键。 $H_2$ 和 $N_2$ 化合成 $NH_3$ 的反应，需“破” $H-H$ 单键和 $N\equiv N$ 叁键，而“立” $N-H$ 单键。

“破”旧键要吸收能量，如将 $H_2$ 分子解离成 $H$ 原子，即“破” $H-H$ 单键，需吸收100千卡/克分子 $H_2$ 的能量（解离能）；“破” $N\equiv N$ 叁键，需吸收的能量为225千卡/克分子 $N_2$ 。所以，要使 $N_2$ 和 $H_2$ 反应，就要吸收足够的能量，使惰性分子变成活化分子，这一部能量就叫做活化能。从 $N_2$ 和 $H_2$ 解离能的数值可以看到， $NH_3$ 合成反应的化学“阻力”主要来自 $N_2$ 分子的活化。实际过程是边“破”边“立”，“破”旧键要吸收能量，“立”新键又要放出能量，因此活化能就不需要225千卡/克分子。究竟需要多大的活化能呢？这就要看反应途径了。

下面来看看，有无催化剂时氨合成反应的两种可能途径。

假定无催化剂存在时, 氮合成反应是通过  $N_2$  气分子和  $H_2$  气分子直接碰撞转变成活性基团  $N-H$ , 然后  $N-H$  再与  $H_2$  反应转化成  $NH_3$ , 则所需的活化能至少要 100 千卡/克分子。根据碰撞理论, 应用下列公式可以计算出给定条件下的反应速度:

$$r = \text{碰撞分子中具有适当取向的几率 } P \times \text{碰撞总数 } Z_{AB} \times e^{-E_a/RT}$$

式中  $Z_{AB}$ ——A、B 两种分子的碰撞次数,

$$Z_{AB} = 2.75 \times 10^{25} \cdot d_{AB}^2 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \cdot T^{1/2} C_A \cdot C_B \cdot \tilde{N}$$

(次/升·秒)

其中  $d_{AB}$ ——A、B 两种分子的平均直径,  $d_{AB} = \frac{1}{2}$

$$(d_A + d_B);$$

$C_A, C_B$ ——A 和 B 分子的浓度;

$\tilde{N}$ ——阿佛加德罗常数。

依照上述假定的途径, 可以算出在 527°C、300 大气压下, 对于  $\frac{H_2}{N_2} = 3$  的混合气体, 在最有利的情况下 ( $P = 1$ )  $NH_3$  的生成速度为:

$$r \doteq 10^9 NH_3 \text{ 分子/升} \cdot \text{秒} \doteq 4 \times 10^{-14} \text{ 升 } NH_3 / \text{升} \cdot \text{秒} \doteq 4 \times 10^{-8} \text{ ppm/秒}$$

这是一个很难测定的很小的数值。一般认为可测的反应速度为  $10^{16} NH_3$  分子/升·秒  $\doteq 0.4 \text{ ppm/秒}$ 。

提高反应速度用升温的办法。温度越高, 平衡氨浓度则越低; 从动力学角度来看, 升温带给每个分子的能量, 不仅引起分子内振动的增强, 使  $N \equiv N$  键减弱, 同时也加速了对反应贡献很小的分子平动和转动, 因而投入体系内的总能量

只有一部分对加速反应有利。可见，单靠升温的办法不是一个很有效的方法。

假如使用一种对反应分子具有适当原子间距和适当亲合力的催化剂，通过它把反应分子适当拉长或把分子完全解离，使反应沿着另一条需要活化能较低的反应途径进行下去，情况就大不相同了。

例如，对于200℃， $N_2$ 分压为1/4大气压的氮氢混合气，使用一种表面积为 $8 \times 10^5$ 厘米<sup>2</sup>的助催化剂（5克），氨合成反应的途径如图1-2所示，反应活化能为16千卡/克分子，该条件下 $N_2$ 分子与1厘米<sup>2</sup>催化剂表面的碰撞次数为：

$$Z_{AS} = \frac{\tilde{N}P}{\sqrt{2\pi RTM}} = \frac{3.511 \times 10^{22}P}{\sqrt{MT}} = 6 \times 10^{22} \text{次/秒} \cdot \text{厘米}^2$$

即使这些碰撞不那么有效，假定慢 $10^6$ 倍，根据碰撞理论计

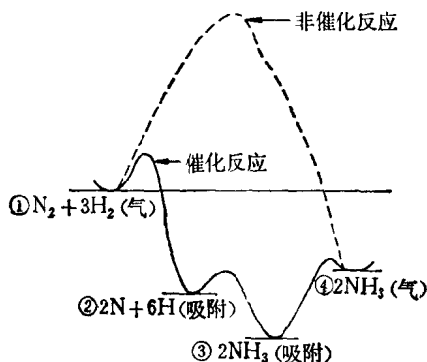


图 1-2  $N_2$ 在双助催型铁催化剂  
上活化过程的能级图

| 过程            | 活化能                | 反应热  |
|---------------|--------------------|------|
| ①→②化学吸附       | 16千卡/克分子 $N_2$     | 35千卡 |
| ②→③加氢         | 7.5千卡/克原子N         | 15千卡 |
| ③→④ $NH_3$ 脱附 | 10~12千卡/克分子 $NH_3$ | 24千卡 |

算公式，此情况下的反应速度：

$$r = 6 \times 10^{22} \times 10^{-6} \times 8 \times 10^5 e^{-16000/473R}$$

$$= 6 \times 10^{22} \times 8 \times 10^{-1} e^{-7.4}$$

$$= 8 \times 10^{15} \text{N}_2 \text{分子/秒} \quad \text{或}$$

$$r = 16 \times 10^{15} \text{NH}_3 \text{分子/秒}$$

这个结果表明：催化剂改变了反应途径，降低了活化能，使反应速度迅速增加到可测的数量级。

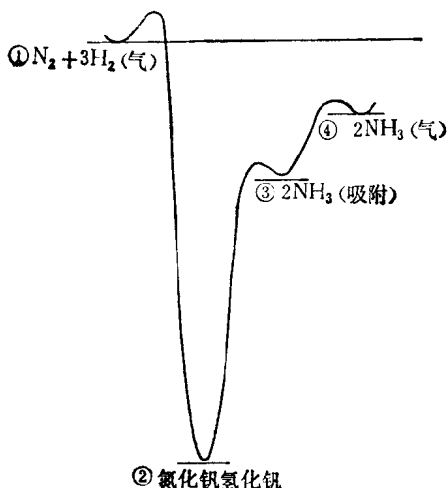
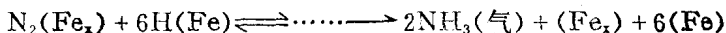
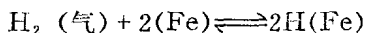
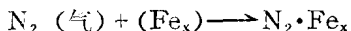


图 1-3  $\text{N}_2$ 与钒生成“体相氮化物”  
VN的能级图

| 过程                   | 活化能                       | 反应热   |
|----------------------|---------------------------|-------|
| ①→②与钒反应              | 10~15千卡/克分子 $\text{N}_2$  | 156千卡 |
| ②→③氮化物加氢             | 53千卡/克原子N                 | 106千卡 |
| ③→④ $\text{NH}_3$ 脱附 | 10~12千卡/克分子 $\text{NH}_3$ | 24千卡  |

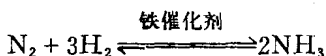
综上所述，均相非催化反应，要使反应分子“跨越”过很高的“能峰”，因而反应速度很慢；铁催化剂所以有加快反应速度的作用，就是因为它能为一个本身自发的反应提供

一条新反应途径，反应能够通过一连串的简单步骤进行下去，而这些简单步骤之中的任何一个都不需要很高的活化能。因此，我们可以把氨合成催化反应概括写为：



式中  $(\text{Fe}_x)$  和  $(\text{Fe})$  是铁催化剂的不同活性中心。

此催化反应的净结果是：



从这里可以看到，所谓催化剂，就是能够参与化学反应的某些中间过程，从而显著地提高反应速度，而它本身在参与这些中间过程之后，又恢复到原来的化学状态，因而是能够循环起作用的一种物质。

由此作为氨合成反应的有效催化剂必须同时具备如下两个必要的条件：第一，必须有能力将  $\text{N}_2$  分子化学吸附在它上面，把  $\text{N}_2$  变成活泼的构型；第二，催化剂活性中心与氮原子之间的亲合力不能太强，否则将影响后续步骤的顺利进行。

至此，可以理解表 1-2 所列的经验事实：钒的催化能力比铁差，金属铂对氨合成反应不起催化作用。

因为铂不能化学吸附  $\text{N}_2$ ，即不能满足第一个必要条件，所以它不能成为氨合成反应的催化剂；钒对氮有亲合力，满足第一个条件，但它们之间生成高度稳定的氮化钒，由于作用太强，使后续的加氢步骤需要很高的活化能（约 35 千卡/克原子 N），不能满足第二个条件，因而钒不是有效的氨合成催化剂。可比较图 1-2 和图 1-3。

至于催化剂的活性中心结构模型和反应分子的活化方

式，以及催化剂整个表面反应所经历的各个基元步骤的化学实质等问题，可参阅文献〔7〕。

## 参 考 文 献

- 〔1〕 P. E. Emmett, 《Catalysis》, **II**, Ch. 6, 171~263 (1955).
- 〔2〕 丹羽丹, 《触媒反应》(1), 水素化, 地人書館, 1 (1965).
- 〔3〕 H. A. Curtis, 《Fixed Nitrogen》, Chemical Catalog. Co. Inc., New York (1932).
- 〔4〕 A. Mittsch, Adv. Catal., **I**, 81—96 (1959).
- 〔5〕 広田鋼藏等, 《反应速度学》, 共立全書, 246 (1972).
- 〔6〕 《南化》, 4,12 (1959);  
《南化》, 1,1 (1959);  
姜圣阶, 《氮肥工业》(布拉格国际氮肥会议资料汇编), 上册, 270~287 (1958);  
燃化部科技情报研究所, 《合成氨、甲醇及硫酸催化剂国内外概况》(1972).
- 〔7〕 黄开辉, 《1978年全国固定氮会议论文报告》, 厦门大学学报(自然科学版), 3, 112~149 (1973).



## 第二章 氨合成催化剂的制备

制备氨合成催化剂的方法主要有两种：沉淀法和熔融法，都在工业上使用过。

本世纪四十年代前，曾有少数合成氨厂使用沉淀法制备的催化剂。典型的代表是伍德（Uhde）低压合成法所采用的催化剂<sup>[1]</sup>。这种催化剂主要以亚铁氰化钾和三氯化铝为原料，制成以氧化铁为主体并含有部分铝和钾的沉淀物。成形后，在合成塔内用氮氢混合气还原为 $\alpha$ -Fe（或带有少量 $\gamma$ -Fe）的活性催化剂。这种催化剂低温低压下的活性较高，因而主要用于低压（低于150大气压）合成氨。四十年代以后，国际上熔融法催化剂全面取代了沉淀法催化剂。

沉淀法催化剂在工业上被淘汰，主要有下述一些原因：

1. 机械强度比熔融法催化剂低得多。近代轴向带冷管的连续换热式合成塔，催化剂层高5米至8米或更高。随着催化剂层的高度、颗粒尺寸和空速的不同，催化剂层的阻力压差在4~14公斤/厘米<sup>2</sup>之间。因此，要求工业催化剂具有很高的强度。这是沉淀法催化剂难于达到的。

2. 沉淀法催化剂活性衰退较快，而熔融法催化剂的耐热稳定性、抗毒稳定性要优越得多，在生产工艺条件（如温度、空速、压强）有所变动时仍能稳定操作。

3. 沉淀法催化剂原料价格昂贵有毒，而熔融法催化剂则比较低廉，生产比较安全。

除上述两种方法外，近几年来，国内外都在研究采用浸