

國外催化劑發展概況

(4)

合成氨、硝酸、硫酸、甲醇催化劑的進展

上海科學技術情報研究所

国外催化剂发展概况

(4)

合成氨、硝酸、硫酸、甲醇催化剂的进展

•

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

•

开本: 787×1092 1/16 印张: 2.5 字数: 64,000

1974年6月第1版 1974年6月第1次印刷

印数: 1—5,200

代号: 151634·184 定价: 0.35元

(只限国内发行)

前 言

催化剂与化工生产具有密切的关系,据统计,约有80%的化学反应都与催化剂有关,化学工业的发展在很大程度上依赖于催化剂的开发。因此各国对催化剂的研制、生产都予以较大的重视,近几年来有了较快的进展。我国催化剂在解放初期还是空白点,六十年代随着石油化工的发展,从事催化剂研究和生产的队伍不断扩大,并在研制新型催化剂方面也取得了较大成绩。

为了配合我国石油化工的迅速发展,遵循毛主席“洋为中用”和“批判地吸收外国文化”的教导,我们与市化工局一起,组织了高桥化工厂、吴泾化工厂、燎原化工厂、曙光化工厂、上海合成树脂研究所、上海化工研究院、上海石油化学研究所、复旦大学、上海化专、上海化工学院等单位的同志,在上海图书馆的热情支持下,查阅了近年来的有关文献,编译了《国外催化剂发展概况》一书,全书共分六册出版: 1. 综述; 2. 催化剂的应用; 3. 络合催化; 4. 合成氨、硝酸、硫酸、甲醇催化剂的进展; 5. 固体催化剂制备方法的进展; 6. 催化研究中的测试方法及其应用。以供从事有关科研、教学及生产部门的同志们参考。

由于我们水平有限,错误之处请批评指正。

上海科学技术情报研究所

1974. 3.

目 录

- 一、合成氨催化剂..... (1)
- 二、甲烷及其它烃类蒸汽转化催化剂..... (7)
- 三、脱硫催化剂..... (12)
- 四、一氧化碳变换催化剂..... (15)
- 五、甲烷化催化剂..... (20)
- 六、生产硝酸催化剂..... (23)
- 七、生产甲醇催化剂..... (34)
- 八、生产硫酸催化剂..... (37)

一、合成氨催化剂

1904年珀曼等人首先以铁为催化剂在高压下进行试验,制得了氨,同年哈伯用钨作催化剂,在常压高温下进行试验,制得0.012%氨,直至1908年才完成实验室的研究工作。1913年4月,在德国奥堡建立了世界上第一个合成氨工厂,由于氨的需要量日益增长,合成氨工业的生产规模日趋大型化。

作为氨合成用的催化剂有钨、铀、铁、钼、锰、钨等几种金属,其中钨价格太贵,铀易被水蒸汽中毒,纯铁有一定活性,但寿命短,且活性容易损失,而钼、锰、钨等的活性还不如铁。在1910年Mittasch等发现双重助催化剂的铁催化剂($\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$),作为氨合成的工业催化剂,工业上习用的Haber-Bosch Claude氨合成法的主要催化剂为熔融氧化铁,Mont Cenis法采用亚铁氰化物作为催化剂。近几年来氨合成催化剂仍采用熔铁,六十余年来,虽有很大提高,但至今未有重大突破。催化剂的发展特点是(1)降低催化剂操作温度,以提高氨的平衡产率,如丹麦Topsøe KM型催化剂,使用温度在 $360\sim 550^\circ\text{C}$ 之间;英国ICI 35-4型,在 $350\sim 550^\circ\text{C}$ 之间。(2)多系列产品,提高氨净值,如丹麦Topsøe KMI型中温催化剂,活性、耐热性和对氧化物耐毒性高;KMII型低温催化剂与KMI比,初活性较高,但耐热和耐毒性能较差;KMVII型耐热和耐毒性能好,也可以用于除去合成塔中 CO 、 CO_2 和 O_2 ;意大利Montecatini公司EN型属于低温催化剂,FN型为中温催化剂,美国C73-1型为中温催化剂;C73-2型为低温催化剂。(3)预还原催化剂,因为塔外还原比在塔内还原具有更优越的条件,如温度分布均匀,空速大,能使还原完全和节约合成塔非生产时间5~7天,进一步提高催化剂的活性,如ICI和BASF等公司均发展预还原品种,据Topsøe公司统计,在工业催化剂中约有一半是预还原的KMR型。(4)成型催化剂能改善催化剂的使用条件和提高效能,如丹麦Topsøe的KMRC型是近几年来出现的新品种。

(一) 工业化及研究中的新催化剂

1. 熔铁催化剂及助催化剂 Al_2O_3 、 K_2O 、 CaO 、 SiO_2 及 MgO 等

(1) 丹麦Topsøe公司生产的工业催化剂:

KMI型 FeO 35.52%、 Fe_2O_3 54.86%、 Al_2O_3 2.85%、 K_2O 0.66%、 CaO 3.27%、 SiO_2 0.78%、 MgO 0.28%。

KMII型 FeO 37.18%、 Fe_2O_3 54.93%、 Al_2O_3 3.17%、 K_2O 0.60%、 CaO 2.05%、 SiO_2 0.62%、 MgO 0.84%。

KMVII型 FeO 35.69%、 Fe_2O_3 52.04%、 Al_2O_3 4.32%、 K_2O 0.26%、 CaO 3.40%、 SiO_2 0.88%、 MgO 4.11%。

(2) 英国ICI公司35-4型催化剂: FeO 26.3%、 SiO_2 0.4%、 MgO 0.3%、 Al_2O_3 2.5%、 CaO 2.0%、 K_2O 0.8%。

(3) 意大利Montecatini公司EN型催化剂: FeO 36.56%、 Al_2O_3 2.28%、 K_2O

0.78%、CaO 0.94%。

Fe_3O_4 (或 $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) 的晶格属于尖晶石类型, 加入 Al_2O_3 后能与 FeO 作用形成 FeAl_2O_4 (或 $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), 也属于尖晶石结构, 因此 Fe_3O_4 和 FeAl_2O_4 易形成固溶体(混晶)。当铁催化剂被氢气还原后, 氧化铁将还原成 α 铁而 Al_2O_3 不被还原, 在还原时可以防止铁结晶颗粒长大, 因小的颗粒具有较大的接触面积, 有较高的活性, 如含 2% Al_2O_3 的铁催化剂比纯铁催化剂的表面增大十倍左右, 但加入 Al_2O_3 后会减慢铁催化剂的还原速度。增加 Al_2O_3 含量能够提高抗热性, 并且由于保护了较大的催化剂表面, 因而能提高对含氧气体的抗毒性, 据文献报道添加 Cr_2O_3 、 MnO 、 MoO_3 、 SiO_2 和 TiO_2 也和 Al_2O_3 有相似的作用。

催化剂中加入 K_2O 可使电子易于逸出, 同时使生成的氨, 也容易逸出, 因而提高催化剂的活性及对硫化氢的耐毒性。增加 K_2O 含量, 能减少比表面积, 并且降低抗过热性和抗含氧物质毒化的性能, 在催化剂中加入 Li 、 Na 、 Rb 、 Cs 的氧化物也和加入 K_2O 有相似的作用, 加入 Rb_2O 和 Cs_2O 能提高催化剂的稳定性^[1]。

加入 CaO 有利于 Al_2O_3 在催化剂中的均匀分布, 提高催化剂的抗毒能力和热稳定性。

添加 CuO 、 NiO 和 P_2O_5 能降低催化剂活性, 少量的硫能引起催化剂活性的明显下降。

2. 铁钴催化剂——生产能力比 CA-1 型高 15%, 耐热和对毒物呈现稳定性^[2], 实验证明铁钴催化剂中 Al_2O_3 含量小于 3%, 活性最好。

3. 铬催化剂^[3]——根据试验证实, 氢和氮气在 436.5°C 合成, 在铬催化剂表面积上, 氨生成的速度常数与在铁催化剂上氨生成的速度常数基本上相同。氢和氮在铬催化剂上合成首先生成 N_2H , 然后加氢生成氨。

4. 苏联用铁氰化钾催化剂与助催化剂有机硅聚合物^[4]——据报道, 在铁催化剂上含 20% 聚甲基乙烯基硅氧烷或聚二甲基苯基硅氧烷, 于 $375\pm 25^\circ\text{C}$ 合成得到氨产率最高。

5. 最近研究的催化剂组分为 Fe 、 Al_2O_3 和 Rb_2O ^[5]。

周期表第二属 A 的氧化物或第三属金属为氧化铝, 碱金属为铷, 含铷的催化剂活性比含钾的催化剂好。实践证明, 当催化剂中铁、铝、铷的原子比为 100:5.3:2.7+1.0% (重量) 铂时, 催化剂的活性高。当氢:氮为 3:1, 压力为 2,500 磅/吋², 空速为 40,000 标准体积/小时/催化剂体积, 温度在 900°F 时以 Fe 、 Al 、 Rb 为催化剂, 合成塔出口氨为 13.4%, 在 Fe 、 Al 、 Rb 催化剂中加入铂后, 合成塔出口氨为 16.2%。由此可见, 催化剂中加铂可提高氨的合成率。但在某些情况下加 1% 铂后并不提高合成率, 如用丹麦 Topsøe KMIR 催化剂在 900°F , 合成塔出口氨为 13.7%, 而用同样催化剂浸渍 1% 铂, 合成塔出口氨为 12.4%。

6. 钨-钾-碳催化剂^[6]——新的低温催化剂, 在国外正在进行试验。

据报道, 在过渡金属中添加碱金属, 催化剂的活性会显著增加。在过渡金属中, 钨和钼催化剂的活性最高, 其次是铁、钨、铈、钴, 活性较低的为镍。碱金属的活性按以下次序逐渐增大, 铯 > 钾 > 钠, 金属钾加入过渡金属中能增加氨的合成速率。

试验是以化学计量的氢和氮, 在 600 毫米汞柱、 146°C 时经过钨-钾-碳催化剂, 在密闭系统中以每小时 4.5 升流量进行循环生成氨。

从测定活性得到的结果证实, 在过渡金属中不加入钾, 催化剂几乎无活性, 将钾加入铈、铈、钨、钼等过渡金属, 则铈、铈具有相当大的活性, 这是由于在过渡金属中加入钾, 增加了过

渡金属对氮的亲合力所导致的。

7. 用碱金属或有机碱金属和过渡金属酞菁或石墨组成的电子授受络合物进行固氮^[7]。

此类催化剂的组分与普通催化剂不同,其组分为:

(1) 在周期表内第一族,一个或二个以上的碱金属或一个或二个以上的有机碱金属化合物。

(2) 含过渡金属酞菁和卟啉

此络合物相当于电子-给予体-接受体络合物或电荷输送络合物,过渡金属酞菁和卟啉是电子给予体。

碱金属是指锂、钠、钾、铷和铯。

有机碱金属化合物有碱金属二苯甲酮和芳香族羟碱金属盐,如萘和蒽,铷和铯。

过渡金属酞菁含有铁、镍、钴、钨、铂、钛、锰、铬、锆、钨、钒、钼、钨、铪、铪和铪等的金属。

过渡金属卟啉含铁、铬、锆、钨、钒、钼、钨、铪、铪和铪等。

此类催化剂吸附一定量的氮和氢,在一定的温度下生成氨。在低温高压下,氨合成率最高。如单独使用碱金属、有机碱金属化合物、过渡金属酞菁或卟啉为催化剂不能生成氨。

此类催化剂与普通催化剂不同,既不需要加入助催化剂,又不需要在使用前用氢还原,而且合成气中含氧气和一氧化碳并不影响活性。

将0.5克金属钠沉积在U型玻璃管内壁和0.1克酞菁铁蒸发,沉积物在200°C真空下热处理,生成深色铁-酞菁-钠络合物。

原料气氢和氮进入含络合物的反应器内反应,以每分钟12毫升的速度循环,循环系统的体积是140毫升,催化剂表面积约1米²/克(BET法),生成氢用气相色谱和红外光谱仪定量分析,试验结果示于下表

原料气的分压 (厘米汞柱)		反应温度 (°C)	经20小时后NH ₃ 得率 (毫升,在标准温度及压力下)
N ₂	H ₂		
10	30	110	0.26
10	30	170	0.92
10	30	246	3.64
10	30	260	4.60
30	10	240	1.80

8. 催化剂含石墨2份,钾、钠或铷1~2份和过渡金属氯化物、氧化物或硫化物(FeCl₃、RhCl₃、MoCl₅、CrO₃或MoS₂)0.2~1份^[8]。

此络合物相当于电子授受体络合物或传荷络合物,石墨是电子接受体,碱金属和有机碱金属化合物是电子给予体。

催化剂的性能基本上与第7种催化剂相同。

例如用2克石墨粉末与约2克碱金属,在U型玻璃管反应器内于300°C真空下反应,氢和氮混合物在反应器内以每分钟12毫升的速度循环,循环的体积为114毫升。催化剂表面积用B. E. T法测定为500米²/克,生成的氨收集在U型玻璃管内,循环系统用液氮冷却,

氨用红外光谱仪和气相色谱分析。

试验结果示于下表:

催 化 剂	原 料 气 分 压 (厘米汞柱)		反 应 温 度 (°C)	12 小时后氨得率, 毫升 (标准温度、压力)
	N ₂	H ₂		
钾-石墨	5.8	9.2	300	1.9
钠-石墨	5.8	9.2	300	2.1

如用 1 克碱金属和 2 克石墨, 催化剂表面积约 20 米²/克, 反应体积约 310 毫升。试验结果示于下表:

催 化 剂	原 料 气 分 压 (厘米汞柱)		反 应 温 度 (°C)	20 小时后 NH ₃ 产率 毫升(标准、温度压力)
	N ₂	H ₂		
钾-石墨	8	24	300	0.06
	8	24	325	0.11
	8	24	350	0.23
铷-石墨	12	38	300	0.39

碱金属和酞菁或石墨组成电子授受络合物具有多相催化特点, 开展这方面的研究工作具有现实的工业意义。

9. 近几年来国外发表固氮的研究报告很多, 自 1965 年发现钌化合物能络合分子氮后, 第一次发现过渡金属能以分子氮作为络合基。经光谱证实, 络合状态的氮已失去原有分子氮的性质而具有偶氮化合物的性质, 可以还原而生成氨。由此产生了常温常压的合成氨工艺。这方面的研究工作大致环绕以下几个方面: 即寻找能以分子氮为络合基的金属化合物、还原剂及质子介质。目前已研究了大量能以分子氮为络合基的化合物, 其中的氮有些能被还原成氨, 但一般均须用较强的还原剂, 例如萘基钠和正钛酸四异丙酯的反应产物, 在室温时即能吸收分子氮, 如再加入一质子介质, 即能获得产率达 60% 的氨; 用二氯二茂钛和萘基钠也能完成同样的循环, 近年来也有用电解还原代替添加还原剂, 以完成这一循环, 后来又改进使空气中的氮直接生成氨。G. N. Schrauzer^[9]等人以半胱氨酸, 巯基甘油等巯基化合物所组成的钼-巯基系统, 模拟固氮酶进行工作。文献还介绍氮的固定是在水中于室温和常压下进行^[10]。Shilov^[11]等人探索了在质子介质中分子氮还原的新固氮酶, 在质子介质中, 分子氮在钼化合物存在下与还原剂 Na₂S₂O₄ 还原为氨。总之, 国外都很重视这方面的研究工作。

(二) 催化剂制备

1. 熔铁催化剂^[12]——特磁铁矿放在电炉中熔融或将金属铁在氧焰中氧化得到铁的氧

化物，在磁铁矿熔融及金属铁氧化过程中加入促进剂，熔融物经冷却、粉碎和过筛即成催化剂。

据文献介绍磁铁在大于 3000°C 时二次熔融得到的催化剂的活性，比在 1700°C 时一次或二次熔融、或在高温下一次熔融而得的催化剂的活性大 10~20%，因为磁铁矿在大于 3000°C 时熔融，具有颗粒细小和助催化剂能均匀地分布在磁铁矿上的优点。在合成塔内将铁的氧化物还原成金属铁。

2. 铬催化剂^[13]——由二苯铬分解制得。

3. 铁氰化钾催化剂与助催化剂有机硅聚合物——由六氰高铁酸二钾铁与聚甲基乙烯基硅氧烷或聚二甲基苯基硅氧烷的苯溶液饱和，将溶液蒸发，在小于 475°C 时缓慢加热，盐类经分解生成铁。聚二甲基硅氧烷比聚甲基乙烯基硅氧烷更稳定。

4. 铁、氧化铝和氧化铷催化剂——铁和铝化合物共沉淀后用碱金属浸渍，再用铂浸渍而得。

5. 钌-钾-碳催化剂——浸渍椰子壳活性炭与过渡金属氯化物，在氢气流中于 400°C 还原，再在 400°C 用钾蒸汽吸附，过渡金属含量是碳重量的 2.5% 或 5%。

6. 以碱金属或有机碱金属和过渡金属酞菁或石墨组成的电子授受络合物催化剂的制备有如下三种方法：

(1) 至少一个碱金属与一个或二个以上的过渡金属酞菁或卟啉在碱金属的熔点以上混合而得。

(2) 选择 IA 族碱金属和有机碱金属化合物及选择 IB 族过渡金属酞菁和卟啉沉积在载体上，它具有大的表面积，经热处理而制得生成物。

(3) 至少一个碱金属或有机碱金属化合物与一个或二个以上的过渡金属酞菁或卟啉在极性溶剂中(如四氢呋喃或二甲氧基乙烷)混合后，经蒸发而得。

7. 含石墨 2 份，钾、钠或铷 1~2 份和过渡金属氯化物、氧化物或硫化物的催化剂的制备，方法基本上与 6 相同。

(三) 催化剂的中毒和衰老

铁催化剂经过长期使用后，由于中毒和衰老，活性逐渐下降。一般来讲，衰老主要是受温度的影响，而中毒是受到毒物的侵袭。

1. 温度影响：催化剂在使用过程中，长期处于高温之下，逐渐变质，引起活性下降；如操作不好，温度波动过大或温度超过规定而引起催化剂过热，也会加速催化剂的衰老，使活性降低。

2. 合成气中有毒物质的影响。

使催化剂中毒的有毒物质有水蒸汽、一氧化碳、二氧化碳、氧、硫、硫化氢、砷、磷和磷化氢等。其中水蒸汽、一氧化碳、二氧化碳和氧等物质使催化剂暂时中毒；而硫、砷、磷和其化合物则使催化剂永久中毒。

循环气中带来的油雾对催化剂也有毒害作用，一方面由于油中的有毒物质使催化剂中毒，另一方面油在高温下积下的不挥发物质，覆盖在催化剂的表面，使催化剂活性下降。

参 考 文 献

- [1] 第四次国际催化剂会议(1968年) 1971, 1,404(CA. Vol. 77, No. 10, 64088 g)
- [2] Хим. Пром. №12, p. 905~908, 1972.
- [3] Angewandte Chemie, International Edition in English March p. 19. 1970.
- [4] Укр. Хим. Ж 1971, 37(5)483
- [5] 美国专刊 3, 653, 831
- [6] 触媒 Vol. 15, No. 1, p. 56, 1973. Bulletin of Chemical Society of Japan Vol. 44, No. 11, 3216 1971.
- [7] 美国专刊 3, 658, 721.
- [8] 美国专刊 3, 660, 028.
- [9] J. American Chemical Society 92. p. 1808. (1970).
- [10] J. American Chemical Society 94. p. 1382 (1972).
- [11] Natures. Vol. 231, No. 5303. p. 460. 1971.
- [12] Изв высш учев завед Хим Технол 1970, 13(12), 1773.(CA. Vol. 75, 10737 h)
- [13] Angewandte Chemie, International Edition in English, March, p. 195. 1971.

二、甲烷及其它烃类蒸汽转化催化剂

甲烷水蒸汽转化催化剂用于以甲烷等饱和烃为主的天然气制得氢或合成氨原料气。自1930年以来,确定了以烃类和水蒸汽反应制得含氢气体的生产方法,开始是由英国ICI公司与德国Farben公司及美国新泽西美孚公司共同研制的,第一个ICI公司水蒸汽转化装置于1936年运转,采用甲烷至丁烷的饱和烃为原料,在常压下操作。第二次世界大战期间在北美用同样的方法建立了工厂。近年来,在转化方面有很大发展,蒸汽转化制合成气的压力增至37大气压,并向更高的压力发展,反应管由耐热材料制成,化学反应器的设计有了新的发展,计算机及数学模拟得到了更广泛的应用。工厂的生产规模较大,年产已超过40万吨,据报道已能设计年产100万吨的合成氨工厂,所以对催化剂要求越来越高,除了活性外,并要求操作稳定。对原料气中硫含量也要求小于千万分之五。

到目前为止,烃类水蒸汽转化所用的工业催化剂主要活性组分为金属镍。钴可用作催化剂,但活性较差,贵金属铂、钯、铑、铈、钨等活性虽高,但价格昂贵。

催化剂活性的高低是和镍的表面积大小有关,在750°C以上蒸汽转化有利于晶体生长。因此载体应保持镍的大表面积,蒸汽转化催化剂中的金属镍的表面积通常约0.5米²/克镍左右,相当于结晶大小为1微米(μ)。

为了使镍催化剂具有更大的分散表面,一般都采用耐火物质作载体,如Al₂O₃、MgO、SiO₂、CaO、高岑土、耐火粘土等,这些组分对催化剂的活性、强度、密度、耐热性能等均有影响。

在催化剂中加入少量助催化剂可使催化剂活性增大,加入量通常小于10%。一般选择难熔、难挥发的金属氧化物作助催化剂,如B₂O₃、MgO、Cr₂O₃、Al₂O₃、Cu、Re、ThO₂、ZrO₂、V₂O₅等。将较难还原的氧化物加入到易被还原的氧化物内,可以稳定所形成的金属结构。

镍催化剂的重点研究是尽量减少水蒸汽消耗而在催化剂上不积碳,为了适应加压转化的工艺要求,需要耐高温、不收缩、不被气流冲碎、强度高以及使用寿命长的催化剂。为了延长烃类水蒸汽转化催化剂的寿命,必须使催化剂的破裂、粉化、融化等减至最小,催化剂的颗粒大小及形状对催化剂的强度有相当影响,挤压出来的条状催化剂要比片状的脆,因此强度要求更高。解决强度的方法大致分成二类,即制备催化剂时以高温烧结和催化剂加粘合剂粘合^[1]。

(一) 工业化及研究中的新催化剂

1. 以52.34% MgO和15.12% Al₂O₃为载体,含15% NiO、1.52% ZrO₂、7.69% CaO、3.38% Fe₂O₃、0.95% Fe₃O₄、0.47% CrO₃和2% (重量) KOH为稳定剂的催化剂适用于轻油水蒸汽转化(沸点40~140°,含硫百万分之二)^[2],MgO和CaO加入催化剂能阻止NiO生成尖晶石。出口气体含CO9.5%、CO₂14.5%、CH₄7.5%、C₂H₆0.6%、H₂66.4%和N₂1.5%,催化剂使用3000小时后,经分析没有碳的成份,氢氧化钾及其它组分没有损

失,且物理结构也没有改变。

2. 催化剂镍与 Al_2O_3 水泥^[3], 适用于石脑油水蒸汽转化, 裂解气含 CO 18.0%、 CH_4 1.2%、 CO_2 9.5% 和 H_2 71.3% (克分子), 没有发现碳沉积在催化剂上, 加入氟化钾可减少碳的沉积。

3. 石脑油转化的含钾和二氧化硅的镍催化剂已在工业上使用^[4], 含钾的催化剂目前操作压力在 35 大气压以上, 出口温度在 $850^\circ C$, H_2O/C 之比在 3 与 7 之间, 空间速度大, 活性高。ICI 公司采用含钾的镍催化剂, 并加入碳酸钾, H_2O/C 之比为 3, 使用后没有发现碳沉积在催化剂上, 含钾的镍催化剂缺点是钾易挥发, 增加压力降和腐蚀。最近改用无钾催化剂填入第二辅助管, 可阻止钾的逸失。

4. 采用含 MgO 的镍催化剂, 其碱性比 Al_2O_3 大, 耐热性能相似, 但使用时必须注意, 因为它在转化炉内与蒸汽水合会导致催化剂的强度减弱和破裂。

$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ 反应的不同温度的水分分解压列于下表:

温度($^\circ C$)	250	300	350	400	450	500	600
水分压(大气压)	0.32	2	8	22	50	140	630

在 $425^\circ C$ 时, 水分压为 30 大气压。

5. 法国 A. P. C. 公司采用 MGI^[5] 方法, 用非碱性催化剂代替 MgO 催化剂, 镍含量低于 7%, 适用于轻油和重油转化, 能耐压耐热, 使用 1 年后, 机械强度没有减少, 能抑止碳的生成, 催化剂易用水蒸汽再生, 在正常操作情况下可使用 2 年以上。

6. 一段转化炉^[6] 原采用镍催化剂和硅酸钙为载体, 但在高压转化过程中, 有二氧化硅挥发, 易腐蚀废热锅炉, 现在美国、英国和西德都使用铝酸钙作为陶瓷载体, 美国 Chemetron 公司和 Girdler 公司制造小球形、环形和挤压形、镍含量在 20~30% 的耐高温催化剂, 在粉化过程中催化剂组分损失较少。

7. 天然气转化的高温 Lurgi 催化剂^[7], 氧化镍平均含量为 4.6%, 甲烷转化率高, 它能耐高温, 且稳定性高。

(1) 三种不同型号的催化剂(KSN 型, GIAP3 型和 Lurgi 型)的甲烷转化率, 见表 1。

表 1 三种催化剂活性比较

催化剂名称	催化剂形状	颗粒大小(毫米)	颗粒内 NiO 的平均含量(%)	甲烷转化率(%)
KSN 型	圆柱形, (中孔)直径 7 毫米	16×16	9.7	43.5
GIAP 型	圆柱形, (中孔)直径 5 毫米	12×12	7.0	43.2
Lurgi 型	球型	15~20	4.6	53.1

由表 1 可见, 采用 Lurgi 型催化剂的甲烷转化率最高。

(2) 不同浓度的可燃物添加剂加入载体后对载体性质、催化剂的孔隙性和催化剂的热稳定性的影响列于表 2。

表2 不同浓度的可燃物添加剂对载体性质、催化剂的孔隙性和热稳定性的影响。

不同浓度的可燃物添加剂(%)	吸水率(重量%)	强度(公斤/厘米 ²)	热稳定度(加热周期数, 1200 空气)	
			100%	80%
0	16.6	730	2	57
10	23.1	545	6	—
20	32.2	445	100 或以上	100 或以上
30	37.0	315	100 或以上	100 或以上
40	44.9	266	100 或以上	100 或以上

载体焙烧温度 1400°C、粒状, 环状 20×20×7mm。

由表 2 可见, 在载体成份中增加可燃物的浓度, 孔隙性和热稳定性也增加(催化剂孔隙度由吸水率估计)。

(3) 载体的不同孔隙性对载体和催化剂性质的影响见表 3。

表3 孔隙性对载体和催化剂性质的影响

吸水率(重量%)		机械强度(公斤/厘米 ²)		NiO 含量(%)	甲烷转化率(%)
载体	催化剂	载体	催化剂		
18.0	10.0	—	587.4	7.0	47.3
31.5	15.0	390	402	7.85	54.4
41.0	20.0	395	407	10.2	44.1

载体焙烧温度 1400°C, 粒状, 环状 20×20×7

由表 3 可见, 增加孔隙性, 载体的机械强度降低, 活性没有显著变化, NiO 含量增加则能提高催化剂活性。

(4) 三种不同催化剂在 800°C 和 1200°C 温度下还原对催化剂活性的影响见表 4。

表4 不同还原温度对催化剂活性的影响

催化剂型号	甲烷转化率(%)	
	800°C	1200°C
KSN	43.5	42.6
GIAP-3	43.2	14.0
Lurgi	53.1	52.8

由表 4 可见, 上述三种催化剂, 在氢气流中还原温度由 800°C 升高到 1200°C, KSN 型和 Lurgi 型催化剂, 活性没有减少, 而 GIAP-3 型催化剂活性由 43.2% 下降至 14.0%。

在 800°C 还原三种催化剂, 甲烷转化率与表 1 相同, 而三种催化剂在 1200°C 还原, Lurgi 型催化剂转化率 > KSN 型 > GIAP-3 型。

(5) Lurgi 型催化剂热稳定性的测定

催化剂含 7~10% NiO, 机械强度为 400 公斤/厘米², 在实验室常压下进行水蒸汽-氧转化, 转化器出口温度为 770~780°C。在 100 小时内进行试验, 转化气中残余甲烷含量由 0 增至 0.8%, 后期残余甲烷含量在 0.2~3.0% 左右, 原料气中硫含量为 15 毫克/标准米³, 试验期间硫没有脱除。

试验初期催化剂含碳量为 0.864~0.990%, 焦炭加入载体作为可燃物添加剂, 在 1400°C 灼烧后除去, 同样催化剂在氢气流中还原后, 碳含量下降至 0.197~0.216%, 催化剂中含碳量降低是由于部份碳氢化, 在实验室进行 176 小时试验, 催化剂含碳量为 0.257~0.345%, 含碳量虽有少量增加, 但活性并没有降低。

总之, 天然气高温转化 Lurgi 催化剂比 GIAP-3 型具有更多的优点。

(二) 催化剂制备

1. 含 15% NiO、52.34% MgO、15.12% Al₂O₃ 等催化剂^[2]是以 NiO 粉末与载体混合后加水成型, 于 1300°C 焙烧后制得。制备时, 由灼烧得到的催化剂比浸取法的稳定度高。比表面积小于 1 米²/克。

2. 镍催化剂^[3]是由碳酸钠水溶液缓慢加入硝酸镍水溶液中, 得到碳酸镍沉淀, 经洗涤干燥与氧化铝水泥以 1:1 混合后进行熟化, 在氢气流中 600°C 加热 10 小时后制得。

3. KSN 催化剂是由载体 α -Al₂O₃ 96%、CaO 3% 和 MgO 1%, 在 120°C 干燥和在 1400°C 焙烧后制得。催化剂载体以硝酸镍和硝酸铝溶液浸渍。

4. Lurgi 催化剂是由载体烧结后以镍盐水溶液浸渍而制得。

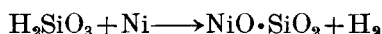
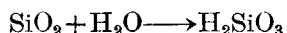
(三) 镍催化剂中毒和再生

原料气中含低含量的某些杂质如硫、砷、氯和磷等能使催化剂中毒。

1. 硫化物——天然气中的硫化物会使催化剂中毒而失去活性, 在 600~800°C 条件下, 原料气中如含硫 5 毫克/米³ 以上时, 催化剂就会中毒, 在 600°C 下催化剂中毒是不可逆的, 只有用氢气长期处理才可以恢复活性, 但温度在 700~800°C 时催化剂中毒基本上是可逆的, 只有用氢气长期处理才可以恢复活性, 但温度在 700~800°C 时催化剂中毒基本上是可逆的, 随着温度的升高, 硫对镍的中毒程度减小。

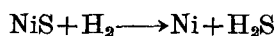
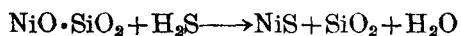
再生可用蒸汽吹, 丹麦 Haldor Topsøe 公司再生含碱金属氧化物的镍催化剂, 最有效的方法是将含氧的气体(空气或水蒸汽)在 400~900°C (特别是 550~750°C) 时通入催化剂数小时后, Ni 催化剂转换为 NiO, 大部份的吸附硫转化为含氧酸的碱金属盐, 再用水蒸汽和氢在 600~900°C (最宜于 700~850°C) 处理 24 小时以上, 但普通只用 4~8 小时将氧化镍还原为金属镍^{[8][9]}。

2. 如果载体成份内含有二氧化硅, 在温度高于 800°C 时, 由于形成不活泼的硅酸镍, 使催化剂失去活性。



但原料气中有微量硫化物存在时, 这种钝化作用就可以防止。因硫化物与硅酸镍化合

后生成硫化镍,它在高温下被氢还原形成活性金属镍。



3. 砷——砷中毒是不可逆的,砷会沉积在催化剂上,在严重的砷中毒情况下,只能调换新的催化剂,而使用蒸汽吹,再生是无效的。

4. 氯和氯化物——氯和氯化物的中毒是不可逆的,大量的氯和氯化物可能会使活性高的镍催化剂由于烧结而使活性永久失去。

参 考 文 献

- [1] 合成氨、甲醇及硫酸催化剂国内外概况 燃化部科技情报所, 1972.
International Chemical Engineering Jan. p. 133, 1973.
- [2] 法国专刊 1, 503, 959.
- [3] 英国专刊 1, 231, 104
- [4] Chemiker Zeitung No. 3, p. 135. 1972.
- [5] European Chemical News 4/23, p. 30. 1971.
- [6] Chemical Week Vol. 111. No. 19, p. 35, 1972 Nitrogen No. 80 p. 28, 1972.
- [7] International Chemical Engineering, Oct. p. 651~654 1972.
- [8] Nitrogen No. 74, p. 40 1971.
- [9] Journal of Catalysis Vol. 21, No. 2, P. 202, 1971.

三、脱 硫 催 化 剂

合成氨、甲醇粗原料气中的硫化物主要是硫化氢，其次是 COS、CS₂ 和有机硫化物等。一般在焦炉气中含 H₂S 2~40 克/标准米³，有机硫 0.03~1 克/标准米³，在半水煤气中含 H₂S 1~6 克/标准米³，有机硫 0.06~0.95 克/标准米³。在天然气与石油气中含 H₂S 12~260 克/标准米³，有机硫 0~8 克/标准米³。

硫化氢能使合成氨催化剂、甲醇合成催化剂及变换和甲烷转化催化剂中毒，因而在变换工序或甲烷转化工序之前设置脱硫工序是完全必要的。

用铁铬型催化剂进行一氧化碳变换时，半水煤气中硫化氢含量应低于 0.20~0.30 克/标准米³；用铁镍型变换催化剂时，硫化氢容许含量为 2~3 克/标准米³，如采用水蒸汽转化含甲烷气体，则在该气体中总的含硫量应低于 5 毫克/标准米³。脱硫还能减轻硫化物对设备和管道的腐蚀作用，并能回收相当数量的硫。

在近代合成氨工艺流程中，采用低温变换催化剂和甲烷化催化剂，要求流程中有较好的脱硫率，尤其是低温变换，要求硫的含量应低于 1ppm，因此必须采取措施，降低原料气进入低温变换炉前的有机硫含量，保证低温变换催化剂的顺利操作。

对于低浓度的有机硫化物的脱除，各国多采用氧化锌法，对高浓度来讲，由于国情不同，气源也各异，因此发展的品种也较多。

(一) 工业化及研究中的新催化剂

1. 吸附法和吸收法

(1) 吸附法

1) 以活性炭应用最广，美、英、西德等国均已在工业上应用，主要用于常压或加压下脱除天然气和焦炉气中的硫醇、二硫化碳以及少量硫化氢和硫化羰基，脱硫塔出口硫含量为 1~10ppm，能再生。

2) 用分子筛脱除原料气中低浓度的硫化物，因分子筛与硫醇和硫化氢有相当大的亲和力，可将原料气中硫的含量从 2% 脱除至 0.4ppm，BaO 型分子筛对硫化羰基吸附能力强，脱硫效率高，催化剂寿命长，但费用也高^[1]。

(2) 吸收法

1) 以铁碱法应用最广，适用于水煤气和天然气，可在常压或加压下使用，能脱除有机硫化物中硫化羰基、二硫化碳及硫醇，但脱除硫效率不高，此法的优点是成本低廉，缺点是不能再生。

2) 铁海棉法

采用含水 Fe₂O₃ 和木屑，适用于原料气中的 H₂S 和 RSH 的脱除，H₂S 和 Fe₂O₃ 反应生成 FeS，催化剂能再生。

2. 催化法

(1) 氧化锌脱硫剂: 国外应用很广, 主要用于加氢脱硫和低温变换催化脱硫, 可脱除低含量的有机硫和硫化氢, 脱除硫化氢最好在低温下进行。操作压力可用于常压, 一般多用于加压, 硫容比一般的高, 成本、管理和投资费用低, 生产厂都按一年使用量设计, 用过后就废弃, 不予再生。在印度 Hindustanic 有机化学工厂用石脑油做原料气, 压力为 17 公斤/厘米², 温度为 400°C, 可将 100ppm 的硫脱除至 1ppm。

铜为助催化剂, 将铜加入氧化锌后, 能提高脱硫效率。当铜: 锌 = 1: 4 时, 脱硫效率最好^[5]。

(2) 镍钼、钴钼和镍钴钼系三种脱硫剂均为加氢型脱硫剂, 适于脱除石脑油和天然气中的有机硫, 可使含硫量低于 0.1ppm, 正常操作温度为 350~400°C, 压力 10~40 公斤/厘米², 活性随着压力增加而增加, 有机硫经钴钼系催化剂后可转化为硫化氢, 然后再用氧化锌除去硫化氢。Co-Mo-Al₂O₃ 催化剂可脱除二硫化碳、硫醇、噻吩等, 但费用大, 通常一年再生一次。用于重油时, 由于杂质较多, 再生期要提前。

在 Ni-Mo-Al₂O₃ 催化剂中, 当 Ni: Mo = 3: 2 时, 在 300°C 可脱除有机硫中的噻吩。

Ni-Mo 系催化剂的组分为 80% Al₂O₃、10% NiO、10% MoO₃ 时, 在 300°C 可脱除液体中的硫化物^[3]。

3. 转化吸收法:

为了更有效地脱除气体中的有机硫和无机硫, 发展了吸收-分解-吸收的联合法。如 ZnO-CoMo-ZnO 法, 一般进口气体中的含硫量为 300ppm 以下, 出口气体中的含硫量可小于 0.5ppm。此法适用于合成氨工艺流程。

4. 苏联正在研究将 АП56 型催化剂中铂载于 Al₂O₃ 载体上, 能脱除汽油和煤油中的有机硫, 反应温度为 300~350°C。试验证明比 Pd-Ru、Al₂O₃-Ni-Mo 及 5% Pt 用玻璃做载体的催化剂的效果好, 经过 40 次试验未发现中毒^[4]。

总之, 国外脱除有机硫的固体脱硫催化剂品种较多, 但用钴钼和氧化锌的较普遍, 用联合法的日趋广泛。

(二) 催化剂制备

钴-钼-氧化铝催化剂: 硝酸铝加氢氧化铵至 pH 为 6.0 时, 得到 Al₂O₃, 以硝酸钴和钼酸铵浸渍, 在 500°C 焙烧^[2]。

苏联介绍将 Al₂O₃ 和 (NH₄)₂MoO₄, 在真空中浸渍, 制成的催化剂可在很宽的温度范围内使用, 能提高加氢效果, 并有很高的活性和强度。

(三) 催化剂再生

1. 加氢脱硫剂可用蒸汽再生;
2. 可用 200~300°C 过热蒸汽或 300~400°C 的无氧惰性气体流经吸附层使分子筛得到再生;
3. 铁海棉法的催化剂可用空气再生;
4. 活性炭再生时, 先用硫化铵多级萃取, 再用水洗涤和用蒸汽处理。