

一氧化碳 中温变换催化剂

南京大学化学系催化教研室
南京化学工业公司催化剂厂 编

化学工业出版社



一氧化碳中温变换催化剂

南京大学化学系催化教研室 编
南京化学工业公司催化剂厂

化学工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了催化作用和催化剂的基础知识，中温变换催化剂的性能、制备方法，生产工艺过程和主要设备，以及使用和维护方法等。

本书主要供氮肥厂、催化剂厂的工人和技术人员阅读，也可供从事氮肥和催化剂的生产、科研方面的技术人员以及化工院校师生参考。

一氧化碳中温变换催化剂

南京大学化学系催化教研室 编
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 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $7^{3/4}$ 插页 1 字数169千字印数1—8,250

1979年7月北京第1版1979年7月北京第1次印刷

书号15063·3011定价0.84元

内 部 发 行

1752/10

前 言

为适应氮肥工业的发展，进一步降低氮肥的生产成本，节约能源，大力提高催化剂的质量和使用寿命显得十分重要。为此，南京大学化学系催化教研室和南京化学工业公司催化剂厂共同协作，进行了一氧化碳中温变换催化剂的科研工作并共同编写了这本书。

本书初稿曾作为一九七六年七月原石油化学工业部在南京举办的“中温变换催化剂短训班”的教材。同年十月，南京化学工业公司研究院、催化剂厂和南京大学化学系等三个单位又对本书初稿作了审查。在审查中，催化剂厂吴秉道同志和南京大学化学系陈懿同志提出了非常有益的意见。

参加本书编写工作的有南京大学化学系付献彩、须沁华、张惠良，催化剂厂向德辉、张镇、陈梅奎等。全书最后由付献彩汇编整理。

由于我们的政治思想水平和业务水平不高，实践经验不够，书中可能存在不妥或错误之处，敬希读者批评指正。

编者

一九七八年三月

目 录

前 言

| | |
|-------------------------------------|----|
| 第一章 催化作用及催化剂基础知识 | 1 |
| 第一节 催化剂及催化反应 | 1 |
| (一) 概述..... | 1 |
| (二) 催化剂和反应速度..... | 3 |
| (三) 催化剂和化学平衡..... | 5 |
| 第二节 催化剂的一些特性 | 8 |
| (一) 活性..... | 9 |
| (二) 选择性..... | 17 |
| (三) 机械强度..... | 19 |
| (四) 耐热及抗毒稳定性..... | 20 |
| (五) 催化剂的使用时限..... | 23 |
| 第三节 催化剂的化学组成 | 25 |
| (一) 主催化剂..... | 25 |
| (二) 助催化剂..... | 26 |
| (三) 载体..... | 29 |
| 第四节 催化剂的表面积和孔结构 | 29 |
| (一) 物理吸附和化学吸附..... | 30 |
| (二) 表面积的计算公式——单分子层及多分子层 的吸附..... | 32 |
| (三) 表面积和催化活性..... | 38 |
| (四) 催化剂的密度..... | 39 |
| (五) 催化剂的比孔容和孔隙率..... | 42 |
| (六) 催化剂的平均孔半径..... | 44 |

| | |
|---|-----------|
| (七) 催化剂的孔径分布····· | 45 |
| (八) 孔径大小和催化活性····· | 50 |
| 第五节 催化剂的晶粒大小及其对催化活性的影响····· | 52 |
| 第六节 催化剂的作用原理简述····· | 55 |
| 参考文献····· | 65 |
| 第二章 中温变换催化剂的制备方法及其性能····· | 67 |
| 第一节 一氧化碳变换催化剂概述····· | 67 |
| 第二节 铁铬系中温变换催化剂的化学组成及 各组分的作用····· | 70 |
| (一) 铁的氧化物····· | 70 |
| (二) 三氧化二铬····· | 76 |
| (三) 氧化镁····· | 84 |
| (四) 氧化钾····· | 86 |
| (五) 氧化铝····· | 87 |
| (六) 其它添加剂····· | 89 |
| 第三节 中温变换催化剂的制备方法····· | 93 |
| (一) 机械混合法····· | 93 |
| (二) 共沉淀法····· | 95 |
| (三) 混沉淀法····· | 96 |
| (四) 其它方法····· | 99 |
| 第四节 中温变换催化剂制备过程中的单元操作及其 对催化剂性能的影响····· | 101 |
| (一) 中和沉淀····· | 101 |
| (二) 过滤洗涤····· | 116 |
| (三) 铬酐还原····· | 117 |
| (四) 碾料····· | 120 |
| (五) 干燥和煅烧····· | 123 |
| (六) 成型····· | 132 |
| 第五节 几种铁铬系中温变换催化剂性能的比较····· | 138 |

| | | |
|------------|--------------------------|------------|
| 第六节 | 钴钼系和铁钼系中温变换催化剂 | 147 |
| | 参考文献 | 149 |
| 第三章 | 中温变换催化剂的生产工艺过程和设备 | 158 |
| 第一节 | B 106型中温变换催化剂概述 | 158 |
| | (一) 化学组成 | 158 |
| | (二) 物理化学性能 | 158 |
| 第二节 | B 106型中温变换催化剂所用原料 | 160 |
| | (一) 硫酸亚铁 | 160 |
| | (二) 铬酸酐 | 161 |
| | (三) 氧化镁 | 161 |
| | (四) 石灰石 | 161 |
| | (五) 氢氧化钾 | 161 |
| | (六) 碳酸铵溶液 | 162 |
| 第三节 | B 106型中温变换催化剂的生产流程 | 162 |
| 第四节 | 硫酸亚铁的溶解 | 162 |
| | (一) 硫酸亚铁的溶解度 | 162 |
| | (二) 工艺条件的选择 | 164 |
| | (三) 岗位操作 | 167 |
| 第五节 | 中和沉淀 | 167 |
| | (一) 中和沉淀反应 | 167 |
| | (二) 中和沉淀条件的选择 | 168 |
| | (三) 中和沉淀操作 | 172 |
| | (四) 沉淀的老化 | 173 |
| | (五) 热煮操作 | 173 |
| | (六) 沉淀的洗涤 | 173 |
| | (七) 离心机的洗涤操作 | 174 |
| | (八) 中和沉淀的工艺指标 | 175 |
| | (九) 主要设备 | 175 |
| 第六节 | 干燥 | 179 |
| | (一) 薄膜干燥操作 | 180 |

| | |
|---|------------|
| (二) 主要设备····· | 181 |
| 第七节 碾料造粒····· | 182 |
| (一) 碾料操作条件的选择····· | 182 |
| (二) 碾料操作····· | 185 |
| (三) 造粒····· | 185 |
| (四) 主要设备····· | 185 |
| 第八节 混合压片····· | 188 |
| (一) 石墨混合····· | 188 |
| (二) 压片成型条件的选择····· | 188 |
| (三) 压片岗位操作····· | 193 |
| (四) 主要设备····· | 193 |
| 第九节 煅烧包装····· | 197 |
| (一) 煅烧条件的选择····· | 198 |
| (二) 煅烧操作····· | 201 |
| (三) 成品包装····· | 201 |
| 参考文献····· | 201 |
| 第四章 中温变换催化剂的使用和维护····· | 203 |
| 第一节 使用要求和产品技术条件····· | 203 |
| 第二节 一氧化碳变换反应的工业生产····· | 205 |
| (一) 变换生产流程····· | 205 |
| (二) 变换炉····· | 208 |
| 第三节 变换催化剂的搬运、装填和使用····· | 210 |
| (一) 催化剂的搬运和装填····· | 210 |
| (二) 开车——升温还原····· | 215 |
| (三) 操作和维护····· | 221 |
| (四) 停车····· | 232 |
| 第四节 某些工厂的具体使用简介····· | 234 |
| 参考文献····· | 239 |
| 附表 (一) 国内几种中温变换催化剂标准名称和 原用名称对照表····· | 240 |
| (二) 国外几种中温变换催化剂的性能表 | |

第一章 催化作用及催化剂基础知识

第一节 催化剂及催化反应

(一) 概述^[1]

一氧化碳与蒸汽进行反应，生成二氧化碳和氢。反应如下：



从上式可以看出，反应是放热和可逆的。由于该反应在一般条件下进行得非常缓慢，远远不能满足工业生产的要求，通过长期的科学实验和生产实践，发现加入某些物质（例如 Fe_3O_4 ）时就可大大加快其反应速度。这种能够改变化学反应速度，其本身在反应前后的化学状态不发生变化，而且又不出现在化学计量方程式中的物质叫做催化剂。有催化剂存在的反应叫做催化反应。催化剂使反应速度加快时的催化作用，通常称为正催化作用。催化剂使反应速度减慢时的催化作用，称为负催化作用。正催化作用在工业上用得最多，负催化作用用得较少，如在引擎汽油中加四乙铅或五羰基络铁 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 可避免汽油在汽缸中过早地引发，就是负催化作用的例子。

① 在1大气压的恒压下，25℃时1克分子的CO和1克分子的 H_2O 进行反应，约可放热9.84千卡，表示方法是： $\Delta H \approx 9.84$ 千卡（ ΔH 表示恒压反应热，负号表示放热）。反应温度越高，放热越少，如200℃时为9.57；250℃时为9.47；300℃时为9.375；350℃时为9.263；400℃时为9.153；450℃时9.042；500℃时为8.9；550℃时为8.796。

催化剂在参与化学反应的过程中，由于种种原因，其物理结构会发生某些变化。因此，催化剂在使用一定时间之后，其活性会逐渐下降，甚至失去活性，如果不经过处理就不能继续使用。

催化剂和反应物如果处于相同的聚集状态，是一个均匀的体系（即同“相”），则称为均相催化反应，例如在溶液中的酸、碱催化反应及某些催化聚合反应等。如果催化剂和反应物是处于不同的聚集状态，不是一个均匀的体系（即不同“相”），则称为多相催化反应。化肥工业上的催化反应都是多相催化反应。表（1.1）中列出了几种反应及其所用的催化剂（表中所列出的催化剂是指在反应条件下的活性组分，没有列出助催化剂及其它添加剂）。

表（1.1）几种催化反应及其活性组分

| 反应名称 | 反应式 | 催化剂活性组分 |
|----------|---|-------------------------|
| 一氧化碳变换 | $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ | Fe_3O_4 |
| 甲烷转化 | $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ | Ni |
| 甲烷化 | $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | Ni |
| | $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | |
| 氮合成 | $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ | $\alpha\text{-Fe}$ |
| 氨氧化制硝酸 | $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | Pt |
| 甲醇合成 | $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ | ZnO |
| 二氧化硫催化氧化 | $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ | V_2O_5 |

在一氧化碳变换反应中，常用的正催化剂 Fe_3O_4 是固体，反应物CO和 H_2O 是气体。其反应过程属于气—固相多相催化反应过程。气—固相催化作用是气体反应物在固体催化剂的接触面上发生的，所以又称为接触催化作用。

(二) 催化剂和反应速度

化学反应从本质上来说，是原子或原子团的重新组合，是旧键的破坏和新键的形成过程。因此，从根本上说，反应的速度决定于反应物的结构和能量大小，这是内在因素。除此以外，还决定于进行反应时的条件，包括反应物的浓度(或压力)，反应温度以及有无催化剂存在等，这是外在因素。

发生化学反应的首要条件是反应物分子要互相接触或碰撞。以气体分子反应为例，通常在单位时间(秒)、单位体积(毫升)内分子的碰撞次数约为 1×10^{28} 次，但不是每一次碰撞都能发生反应，在千百百万次的碰撞中只有少数几次碰撞能发生反应，这种能发生反应的碰撞叫做有效碰撞。反应物分子必须具有较大的能量，以使其在碰撞过程中获得新的足够的能量进行活化，从而才能破坏原有的化学键形成新的化学键，即转化为生成物分子。能发生有效碰撞的分子的能量必须超过普通分子的平均能量。该超过的能量则称为该反应的活化能，没有这一份活化能，化学键的改组也无从进行。

活化能的概念可用图(1.1)说明之。不是所有的反应物分子A都可以变成生成物分子C，只有当反应物分子A的能量比平均能量 E_A 高出 E_1 的数值时，才能越过这个能峰而变成生成物C。能峰顶点所处的状态B就是活化状态。同理，对于逆反应，生成物C必须吸收 E_2 的能量达到活化状态B，而后进行反应生成A。 E_1 是正反应的活化能， E_2 是逆反应的活化能。从A到C最后得到的结果是放出能量 ΔE ，但A却不能直接变为C，它必须先吸收 E_1 的能量经过活化状态B之后再变为C。从C到A已如上述。活化能 E_1 和 E_2 可用下式表示之：

$$E_1 = \text{活化物 } B \text{ 的能量} - \text{反应物 } A \text{ 的平均能量 } E_A;$$

$E_2 =$ 活化物 B 的能量 - 生成物 C 的平均能量 E_C 。

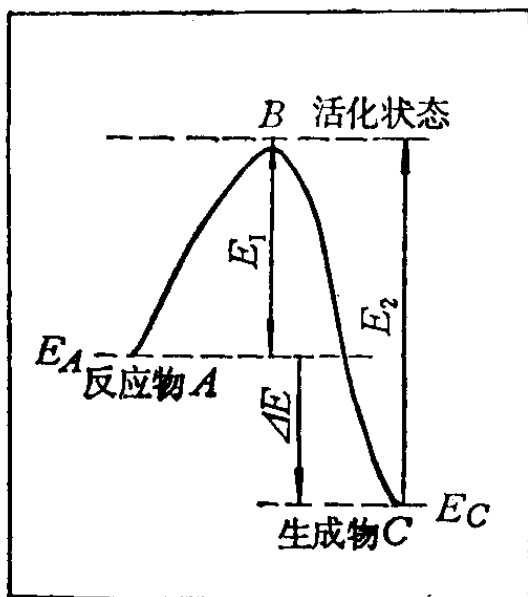
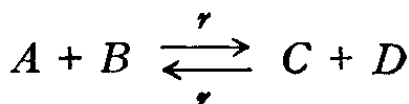


图 (1.1) 活化能与活化状态 (示意图)

根据质量作用定律, 简单化学反应的反应速度和反应物浓度的乘积成正比, 例如反应



正反应的速度

$$r = k[A][B] \quad (1.1)$$

式中 $[A]$ 、 $[B]$ 代表反应物的浓度 (严格地说应为活度), 因此,

增加反应物 A 或 B 的浓度, 可以增加反应速度。 k 称为反应速度常数, 在数值上等于反应物单位浓度时的反应速度。 k 的数值是由反应物的本性所决定的, 可由实验测定。 k 值愈大, 表示反应速度愈快, 反应愈容易进行。 k 值随温度的变化而改变, 其关系可由式 (1.2) 表示之。这个公式叫做反应速度的指数定律公式, 又称为阿累尼乌斯 (Arrhenius) 公式

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (1.2)$$

式中 E —— 反应的活化能, 卡/克分子;

R —— 1.987 卡/克分子·°C;

k_0 —— 指前因子。

由此可见, 反应活化能的大小, 对于反应速度的影响很大, 在同一温度下, 反应的活化能愈大, 反应速度就愈慢; 反之, 反应的活化能愈小, 反应速度就愈快。例如, 当反应温度为 500°K 时, 活化能若降低 10 千卡/克分子, 反应速度

就可以增大10000倍左右。

$$k_1 = k_0 e^{-E/RT}$$

$$k_2 = k_0 e^{-\left(\frac{E - 10 \times 1000}{RT}\right)}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{10 \times 1000}{RT}} \approx e^{\frac{10 \times 1000}{2 \times 500}} \approx 10^4$$

不同的反应具有不同的活化能，因而具有不同的反应速度。一般化学反应的活化能大约在 10~100 千卡/克分子之间，活化能小于 10 千卡/克分子的反应，其反应速度往往快得不易测定。因此，反应的活化能可以作为衡量某一反应快慢的依据之一。

催化剂所以能改变化学反应的速度，通常认为它能改变化学反应所经历的途径。而新的途径具有较低的活化能，从而大大加快了反应速度。表 (1.2) 中列出了氨合成和氮氧化反应在有催化剂和没有催化剂存在时的活化能数据。

表 (1.2) 几种反应的活化能数据

| 反 应 式 | 活化能, 千卡/克分子 | | 催化剂 |
|----------------------|-------------|------|-----|
| | 非催化反应 | 催化反应 | |
| $N_2 + 3H_2 = 3NH_3$ | 80 | 39 | W |
| $O_2 + 2N_2 = 2N_2O$ | 58.5 | 29 | Pt |

(三) 催化剂和化学平衡

如上所述，一氧化碳变换反应是可逆反应，在反应开始时，由于CO（以A表示）和H₂O（以B表示）的浓度大，正反应速度（ \vec{r} ）也大，随着反应的进行，A和B的浓度逐渐减小，正反应速度也逐渐减小，见图 (1.2) 中曲线 1。同

时，在生成 CO_2 （以 C 表示）和 H_2 （以 D 表示）的一瞬间

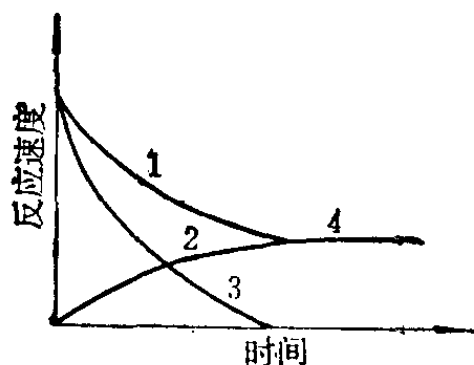
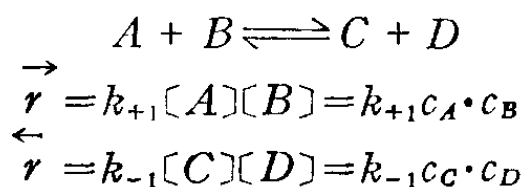


图 (1.2) 正逆反应速度的变化
(示意图)

1—正反应速度(r_{\rightarrow})； 2—逆反应速度(r_{\leftarrow})；
3—反应的净速度($r = r_{\rightarrow} - r_{\leftarrow}$)； 4—平衡
时的速度($r_{\rightarrow} = r_{\leftarrow}$)

起，逆反应就开始了。起始时，逆反应的速度(r_{\leftarrow})很小，随着反应的进行，生成物的浓度逐渐增大，逆反应速度也随之增加。图 (1.2) 中曲线 2 经过一段时间后，正反应速度和逆反应速度相等，即 $r_{\rightarrow} = r_{\leftarrow}$ 。此时，反应达到化学平衡状态〔见图 (1.2) 中线段 4〕，这是一种动

态平衡。写成反应式如下：



因为平衡时

$$\begin{aligned} \rightarrow & \leftarrow \\ r &= r \end{aligned}$$

$$\therefore k_{+1}[A][B] = k_{-1}[C][D]$$

$$\text{或} \quad k_{+1}c_A \cdot c_B = k_{-1}c_C \cdot c_D$$

$$\text{即} \quad \frac{k_{+1}}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = K_c$$

式中 k_{+1} 和 k_{-1} ——正反应和逆反应的速度常数；

c_A 和 c_B ——反应物 A 和 B 的浓度；

c_C 和 c_D ——生成物 C 和 D 的浓度；

K_c ——平衡常数。

对于气体的反应来说，若以平衡时气体的分压 p 来代替浓度，则平衡常数用 K_p 来表示，即

$$K_p = \frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B}$$

对于一氧化碳变换反应

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.3)$$

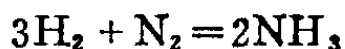
由图 (1.2) 可知，当反应的实际状态离平衡状态愈远时，反应的净速度愈大；当反应的实际状态离平衡愈近时，反应的净速度愈小。而达到平衡时 $r = \vec{r} - \overset{\leftarrow}{r} = 0$ 。净速度等于零，也就是说，反应处于化学平衡状态时，单位时间内有多少分子数的反应物 A 和 B 反应掉，同时也有相同分子数的反应物 A 和 B 生成。此时，反应物和生成物的浓度都不再改变。此后，不论再持续多长时，反应体系中各物质的浓度也不再改变，也就是说转化率①不会再增高。因此，平衡时的转化率是在该反应条件下的最大转化率，又叫理论转化率。在一定的温度、压力下，反应体系的浓度给定后，理论转化率是一个定值。

催化剂对可逆反应来说，加速正反应的同时，也加快逆反应，并且对于正反应和逆反应速度的增加是相同倍数的。因此，催化剂只能使化学反应较快地达到平衡，而不能改变平衡的位置，即不能改变平衡转化率。对于已达到平衡的反应，不可能借加入催化剂而增加生成物的生成量。对于 CO

① 在一氧化碳变换反应中，通常将转化率称为变换率，即变换掉的 CO 量与变换前半水煤气中 CO 含量之比，可以用纯小数表示，也可以用百分数表示。

变换反应的具体过程，在 377℃ 温度下，原料气中蒸汽分压与一氧化碳分压之比为 3:1（即 $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{CO}}=3:1$ ）时，无论用不用催化剂或使用任何一种催化剂，最大变换率均可达到 94% 左右，但若不用催化剂，就需要很长时间才能达到平衡状态，而用了催化剂，很快就能达到平衡状态。在工业生产中，CO 的实际变换率比平衡变换率要低，这是因为反应并没有真正达到平衡的缘故。

催化剂对于正逆两个方向的速度具有同样的影响，也就是说，对于正反应是良好的催化剂，同样对于逆反应也是良好的催化剂。我们可以利用催化剂的这一性质，在合适的条件下来优选催化剂。例如对氨合成反应



氨合成的良好催化剂，必然也是氨分解的良好催化剂，不过氨的分解常常要比氢、氮合成为氨容易得多。

综上所述，可以初步将催化剂的作用归纳如下：

（1）在反应前后，催化剂本身的化学性质没有改变，且不出现在化学计量方程式中。

（2）催化剂对正逆两个方向的速度，具有同样的影响，因此它只能加快到达平衡的速度，而不改变平衡的位置，即增加生成物的生成量。

（3）催化剂能改变化学反应的速度，是由于它能降低反应的活化能。

第二节 催化剂的一些特性

工业上为了合理地使用催化剂，通常对催化剂的性能提出如下的要求：催化活性高，选择性好，机械强度高，耐热及抗毒稳定性强以及寿命长等。此外，还要考虑到原料是否

容易获得，成本是否低廉等因素。下面结合 CO 中温变换铁铬催化剂作一简要的介绍。

(一) 活性

催化剂的活性是判断催化效能高低的标准。它关系到对催化剂的选择、使用及制造等方面。催化剂活性的大小能反映出有催化剂和没有催化剂存在时反应速度的差别，也就是说催化剂的活性大表示反应速度比没有催化剂存在时增加得多。在通常情况下，如果没有催化剂时的反应速度可以忽略不计，则可以用催化反应的速度来表示催化剂的活性。一般可用如下几种方法来表示催化活性：

(1) 用催化反应的速度常数来表示活性。对气固相的多相催化反应来说，反应是在催化剂的表面上进行的。在大多数情况下催化剂的表面积愈大，催化活性愈高。单位表面上的反应速度常数叫做比活性：

$$a \text{ (比活性)} = \frac{k \text{ (反应速度常数)}}{s \text{ (催化剂的表面积)}} \quad (1.4)$$

上式中的 s ，严格来说应该是有效表面积。因为多孔性催化剂中，常存在某些很细的孔道，这些孔道小到反应物分子不能进入，因此催化剂的表面积不是全部都能起催化反应，而只有一部分能被反应物分子所利用。这一部分能被反应分子所利用的表面就称为有效表面。

由此可见，催化剂活性不但取决于催化剂的化学组成并且和催化剂的孔结构有关。但单位有效表面积的催化活性，即比活性，就只能由催化剂的化学组成来决定，而和它的物理结构无关。因此科学上常用比活性来评选催化剂的化学组成是否恰当。因为对于相同化学组成的催化剂，在制备条件不同时，虽然孔结构不同，但比活性应该不变。当然这个结