

# 制备条件对 FeO 基氨合成催化剂性能的影响

张天明 胡樟能\* 刘化章

(浙江工业大学工业催化研究所 杭州 310014)

**摘 要** 对于 FeO 基氨合成催化剂的制备, 还原剂含量至少为 10(wt)% 是获得 FeO 母体的必要条件, 适当的熔融时间和急速的冷却方式既有利于控制铁比又有利于提高催化剂的合成氨活性。

**关键词** 氨合成催化剂 FeO 制备条件

## Effect of Preparation Method on the Catalytic Activity of FeO-based Catalyst for Ammonia Synthesis

Zhang Tianming, Hu Zhangneng\*, Liu Huazhang

(Institute of Catalysis, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

**Abstract** The preparation method of FeO-based catalyst for ammonia synthesis has been studied. It is indicated that the contents of reducer should be more than 10% to obtain FeO as precursor. Also proper melting time and quick cooling rate will benefit both to control the ratio of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  and raise the activity for ammonia synthesis.

**Key words** Ammonia synthesis catalyst, FeO, Prepare method

传统  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  基氨合成催化剂有着悠久的历史, 而 FeO 基氨合成催化剂<sup>[1]</sup>是近几年最新开发的我国独创的新一代熔铁催化剂。由于 FeO 在  $570^\circ\text{C}$  以下热力学上属于亚稳相<sup>[2]</sup>, 因而制备条件的掌握与控制是获得 FeO 母体又能兼顾高活性的关键。对于晶态氨合成催化剂而言, 其结构和性能不仅取决于催化剂的化学组成, 且与制备过程中还原剂的用量、熔融温度和持续时间、铁的氧化度及熔融物的冷却速度等密切相关。

### 1 实验

催化剂采用电阻炉熔融法制备。将一定量的精选磁铁矿粉、助催化剂、还原剂等原料按化学计量比均匀混合, 搅混一定时间后, 按要求装于有水夹套或衬有耐火砖的钢制炉内, 用引线连接二电极, 依靠物质的导电性及自身电阻, 使通电发热熔融, 熔制过程中功率  $25\sim 270\text{kVA}$ , 温度最高  $1600^\circ\text{C}$ , 熔融一定时间后, 把高温熔浆迅速置入快冷槽内冷却, 冷却后熔块成黑色坚硬固体, 经破碎机粉碎, 筛取不同粒度作测试用。物相结构用 XRD 法<sup>[3]</sup>, 铁的氧化物组成用化学分析法测定, 催化性能用四级分子筛净化, 膜式压缩机升压, 四管固定床反应器合成的氨合成催化剂活性评价装置检测<sup>[4]</sup>。

### 2 结果与讨论

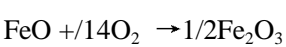
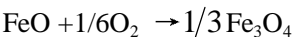
2.1 还原剂对相组成影响

氧化亚铁基氨合成催化剂的制备是以磁铁矿为主要原料，在高温熔融条件下，与还原剂(碳或纯铁)发生化学反应：



式(1)的(2)分别为制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 基和 FeO 催化剂的主化学反应。

从反应式可知，要获得以 FeO 基为主相的催化剂必需有足够的还原剂。由于 FeO 是铁的低价氧化物，在高温和有氧存在下，会发生氧化反应：



因此，FeO 基催化剂的制备过程是一个物理和化学变化兼备的过程，而用还原剂进行还原反应是得到 FeO 的首要步骤，还原剂含量的多少直接关系到铁氧化物的相的种类和含量，还原剂含量的变化对铁氧化物的相组成影响见表 1。

表 1 还原剂含量与相组成  
Tab.1 Relationship between reducer contents and phase composition

样品	还原剂含量/(wt)%	相组成/(wt)%		主相
		FeO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
1	1.27	20.72	73.58	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
2	1.80	27.95	66.35	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
3	3.68	41.67	52.63	FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
4	5.13	47.15	47.15	FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
5	9.07	61.86	32.44	FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
6	14.66	70.10	24.20	FeO
7	21.50	76.28	18.02	FeO
8	28.85	80.96	13.33	FeO
9	34.41	83.84	10.46	FeO

从上可见，欲获得主相 FeO，还原剂的添加量应在 10% 以上，且在制备过程中与空气的接触面积、持续时间和还原剂的加入程序要恒定在同一水平上。

1.2 熔融温度和时间的影响

熔融法制备氨合成催化剂可用电阻炉、电弧炉和高频炉，三种炉的特征相对比较见表 2。

表 2 三种炉的特征比较  
Tab.2 Characters of three types of oven

类型	温度/℃	熔制时间	助剂分步	生产能力	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>
电弧炉	~2000	较短	较均匀	高	逐渐上升
电阻炉	~1600	较长	均匀	低	逐渐下降
高频炉	较高	持中	均匀，易带杂质	持中	条件决定

从表 2 看出，高频炉由于炉膛的耐火材料易熔进催化剂，使催化剂带杂质而影响化学组成，不适宜大规模工业生产；电弧炉温度高，不被物料的熔点所限制，可加快化学反应而有利于化合物固熔体形成，同时由于温度高还可使组分熔化扩散均匀且易脱去对催化剂有害的硫、磷和

砷等而保持催化剂的纯净性。现我国普遍使用的是电阻炉, 设备简单, 维修方便, 熔融时间较长, 有利于各组分的充分扩散混合且存在电磁搅拌, 均匀性较理想。以电阻炉为例, 在一定的熔融物料下, 从点燃物料到催化剂制成过程中的时间长短, 直接影响铁的氧化程度和各组分的分布状态及催化剂的数量, 一般熔铁催化剂的制备是在一定的化学组成配料下, 以控制铁的氧化程度(即  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  值)来决定熔融时间和催化剂的性能, 当熔至某一进程后, 进行数次铁比分析, 达到预先设定的铁比值时, 催化剂就告制备完成。当铁比值少于指定设计值时, 需添加一定数量的还原剂; 反之, 当大于设计值时, 继续熔制一段时间至铁比值符合要求。一定量的原料熔融时间与铁比值的关系见图 1。

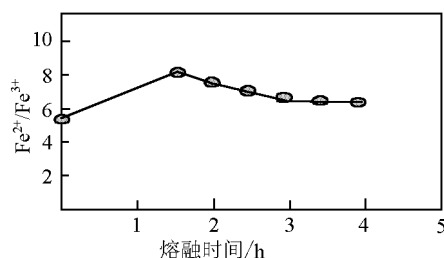


图 1 熔融时间与  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Fig.1 Relationship between melting time and ratio of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$

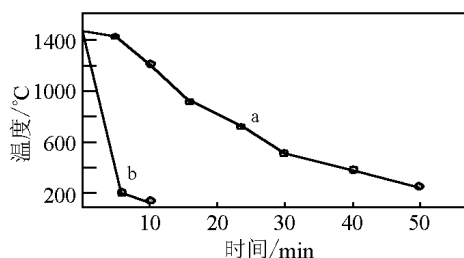


图 2 急冷(b)和慢冷(a)样品的冷却曲线

Fig.2 Cooling curves of samples at rapid(b) and slow(a) cooling rate

由于制备过程不是单纯的熔化, 还涉及到原料中还原剂量和回炉料的多寡、电压高低及与空气的接触程度, 其中会有一些不确定的或不稳定因素, 而使铁比值在小范围内波动。从图中显示,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的值 2h 前逐渐升高, 后随熔制时间的延长逐渐降低。时间的适当延长, 对催化剂组分的均匀充分混合有促进作用。但据笔者的实验结果, 催化剂组分的均匀程度达一定水平后再加长熔化时间, 已没有明显的影响, 因而应根据原料的量和催化剂的性能指标控制在适当的范围内以降低生产成本。

### 2.3 熔融物冷却速度影响<sup>[5]</sup>

用电阻炉制备  $\text{FeO}$  基催化剂时熔融物的温度在  $1400^{\circ}\text{C}$  左右, 从这温度向室温转化时, 需要放出较多的热量, 其降温放热过程就是熔浆凝固结晶成催化剂的过程, 这过程表面上是一个物理变化, 实际上对氧化态催化剂的结晶、比表面、晶粒大小、各助剂在结晶中分布和催化剂的化学活性产生明显的影响, 其主要是熔浆的凝固冷却速度影响更为显著。急冷(b)和慢冷(a)样品的冷却曲线图 2。

从图 2 看出, 急冷样由于瞬间凝固, 在冷却过程中, 开始几乎垂直下降, 没有一个缓慢的凝固过程, 降温速度比慢冷快很多。由空气自然慢冷情况下, 出料后有一个数分钟至十多分钟的凝固平台, 在凝固后降温速度开始加快, 总的降温速度比较均称。二者冷却速度主要反映在高温区, 在降至一定温度后降温速度差别不是很明显, 由于  $\text{FeO}$  基催化剂从高温液浆到固体催化剂的凝固降温过程是一个晶体形成过程, 晶核生成、生长、大小和数量, 助剂在催化剂中的分布和偏析程度, 催化剂的催化性能都与冷却速度密切相关。在相同化学成份和相应的条件时, 冷却速度对催化活性影响见表 3。

表 3 急冷和慢冷样品的催化活性比较

Tab.3 Activity of catalysts at rapid and slow cooling rate

样品	急冷 NH <sub>3</sub> 得率/%		样品	慢冷 NH <sub>3</sub> 得率/%	
	425°C	400°C		425°C	400°C
K-7-1	17.45	14.41	M-7-1	16.99	14.08
K-7-2	17.53	14.03	M-7-2	17.06	13.64

反应条件:  $p=15.0\text{ MPa}$ ,  $SV=30000\text{ h}^{-1}$ ,  $N_2:H_2=1:3$

从表 3 数据中明显看出, 急冷样的催化活性均高于慢冷样。加速凝固和冷却速度, 对于获得较理想的晶体结构和细的晶粒, 保持助剂的均匀分布, 从而制取高活性的催化剂有重要的意义。

### 3 结论

用熔融法制备氨合成催化剂的母体相组成是由制备过程中还原剂的种类和数量决定的, 氧化亚铁为母体的氨合成催化剂时, 其还原剂的添加量应保持在 10% 以上, 还原剂的选择要以有利于还原反应和得到纯母体高活性催化剂为基准。催化剂制备过程中熔融温度高, 有利于某些杂质的去除, 可加快化学反应而有利于化合物固熔体形成。熔化时间适当长对组分的充分混合和均匀分布提高活性起到促进作用。熔化料浆的冷却速度对催化剂的晶体形成、生长和助催化剂的均匀分布有重要影响, 急速冷却可提高催化剂的活性。

### 参考文献

- [1] 刘化章, 胡樟能, 李小年. 化工学报, 1994, 45(4): 385~392.
- [2] N N Greenwood, A T Howe. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1: 110.
- [3] 胡樟能, 刘化章. 化肥设计, 2002, 3: 23~25.
- [4] ZBG-74002-90 氨合成催化剂试验方法.
- [5] 向德辉, 翁玉攀, 李庆水 主编. 固体催化剂. 北京: 化学工业出版社, 1983.