

合成氨催化剂性能影响因素研究

郭 富 (阳煤集团太原化工新材料有限公司, 山西 太原 030400)

摘 要: 为探明合成氨催化剂性能的影响因素, 文章采用熔融法制备了合成氨催化剂, 并探索了空速、助剂、混合气体组成与温度等对 HA202W 型氨合成催化剂性能的影响, 希望为合成氨催化剂生产中最佳操作工艺设置提供一些参考。

关键词: 合成氨; 催化剂; 性能

0 前言

20 世纪初, 合成氨催化剂应用优势开始显现。而在其产品机械强度大、制造技术流程简单、价格低廉、热稳定性佳的优势被越来越多行业获知的同时, 合成氨催化剂工业也得到了迅猛的发展, 关于合成氨催化剂性能的研究逐渐深入。HA202W 型催化剂的配方和生产工艺几经改进, 抗压强度及抗冲击强度甚高, 能满足各种不同结构合成塔的要求。基于此, 从工业应用视角入手, 探究合成氨催化剂性能的影响因素就具有非常重要的意义。

1 实验设计

HA202W 型催化剂为灰黑色, 堆密度 $2.8\sim 2.9\text{g/cm}^3$, 颗粒大小分为 $2.2\sim 3.3\text{mm}$ 、 $3.3\sim 4.7\text{mm}$ 、 $4.7\sim 6.7\text{mm}$ 、 $6.7\sim 9.4\text{mm}$ 等。HA202W 型催化剂在空气中易受潮使可溶性钾析出, 影响活性。一氧化碳、二氧化碳、水蒸汽等会使催化剂暂时中毒, 而油类、硫化物、磷化物及氯化物等则会使催化剂永久中毒。在电子天平中精密称定磁铁矿, 与三氧化钨、三氧化钼、混合稀土、硝酸钾、碳酸钙等助剂原料按比例混合后, 放置钢制电阻炉 (含水夹套) 内加热至熔浆状。持续一定时间后, 调整熔炼电量、时间, 促使合成氨催化剂成品铁比出现不同变化。进而将高温熔浆迅速倾倒在冷却槽 (含水夹套) 内, 快速冷却至温度与室内温度持平^[1]。

准备一个 $\text{NH}_3\text{-SMAT}$ 高压反应装置, 依据 HG/3545-2014《氨合成催化剂活性试验方法》的相关操作, 进行合成氨催化剂性能分析。装填之前合成塔内件必须认真检查, 决不允许有任何裂缝、漏洞及管道堵塞现象存在。塔内残余催化剂粉尘及杂物必须清除干净, 对新塔内件也要认真检查, 达到全部合格, 催化剂筐底筛板上丝网必须完善, 否则不能装填。在达到装填条件之后, 可以将一层干净无杂质的不锈钢丝网垫在反应器反应管底部。垫网后匀速装填处理完毕的砂至测定等温区确定位置并敲击密实, 再将一层不锈钢丝网加到石英砂层。进而在反应管内缓慢导入催化剂并进行管壁轻轻敲打至催化剂床层紧密装填。装填后测定装填高度, 将一层不锈钢网、石英砂、不锈钢丝网顺序加入, 最终拧紧封头螺母接入系统。

分析阶段, 首先, 需要打开原料气总阀通入原料气, 在 15.00MPa 气压环境内稳定一段时间确定系统密封程

度。其次, 需要设计一个氨裂解反应, 获得体积比为 3/1 的氢气与氮气混合气。其次, 通过钼分子筛催化剂、5A 分子筛与 13 分子筛进行混合气净化。并先后经压缩机升压、调节阀控压操作, 促使压力稳定在一个给定数值。需要注意的是, 压缩机升压操作时需要在压缩机运转之后, 排出压缩机多余气体, 进行放空操作, 因此时排气压力处于较低的数值且未向工艺管网输送气体, 因此可认为压缩机处于空负荷。为避免压缩机负荷过低对后续调节气阀造成负面影响, 可以采取关闭放空阀的方式, 提高压缩机压力; 而在调节阀控压操作过程中, 操作人员可以利用调节阀顶装手轮, 在关闭气源后将执行机构内气压排出, 同时顺时针转动手轮至调节阀全部关闭, 接通气源后执行自动控制。自动控制时, 操作人员可以根据操作需要进行调节阀开度的自动调整。同理, 在关阀时, 需要关闭气源并将执行机构内气压排出, 进而逆时针转动手轮至调节阀全部打开, 打开后与气源连接实现阀门开度的自动控制。最后, 依据设定程序还原催化剂, 精准调整压力、温度、流量, 在硫酸中和吸收反应中, 进行 $\text{NH}_3\text{-SMAT}$ 高压反应装置中反应器出口氨体积分数的测定。

2 实验结果分析

2.1 空速对合成氨催化剂性能的影响

设定 $\text{NH}_3\text{-SMAT}$ 高压反应装置压力为 15.0MPa , 温度为 450°C , 逐步调整反应空速为 10000h^{-1} 、 15000h^{-1} 、 20000h^{-1} 、 25000h^{-1} 、 30000h^{-1} 、 35000h^{-1} , 得出空速对 HA202W 型氨合成催化剂性能影响结果见表 1。

如表 1 可知, 随着空速的增加, 出口氨气体积分数会下降, 两者成负相关。

2.2 助剂对合成氨催化剂性能的影响

①设定二价铁、三价铁摩尔比重为 0.42, 三氧化钨质量分数为 0.13%, 三氧化钼质量分数为 0.28%。在这一助剂条件下, 从 0.10% 开始, 以 0.01% 为阶梯, 逐次添加稀土氧化物^[2]。得到稀土氧化物质量分数为 0.38% 时, HA202W 型氨合成催化剂反应器出口氨体积分数均达到最大值, 表明稀土氧化物的添加, 可以促进合成氨催化剂活化吸附氮气性能;

②在二价铁、三价铁摩尔比重以及三氧化钼质量分数一定 (同①) 的情况下, 添加结构助剂三氧化钨, 分别调整三氧化钨质量分数至 0.06%、0.13%、0.26%、

0.50%，得出随着三氧化物质量分数的变化，HA202W型氨合成催化剂反应器出口氨体积分数也出现了变化，在三氧化钨质量分数为0.13%达到最高，表明三氧化钨助剂含量会影响合成氨催化剂性能；

③在二价铁、三价铁摩尔比重以及三氧化钨质量分数一定（同①）的情况下，添加结构助剂三氧化钼质量分数，以0.10%为初始质量，以0.01为阶梯，逐步增加。得到在三氧化钼质量分数为0.28%时，HA202W型氨合成催化剂反应器出口氨体积分数均达到最高。表明结构助剂三氧化钼是合成氨催化剂的影响因素之一；

④在三氧化钼、三氧化钨质量分数一定（同①）的情况下，添加助剂二价铁、三价铁，并调整两者摩尔比重至0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60，最终得出在其他组分一定的情况下，二价铁、三价铁摩尔比重与反应器出口氨体积分数的线性关系图^[3]。根据线性关系图可知，在二价铁、三价铁摩尔比重为0.42时，HA202W型氨合成催化剂反应器出口氨体积分数均达到最高，性能最佳。

2.3 最佳混合气体组成、温度对合成氨催化剂性能的影响

设定反应压力为15.00MPa，反应温度为450.00℃、400.00℃，在混合气体中氢气、氮气体积比处于1.50~4.00范围内，研究其对HA202W型氨合成催化剂的性能影响，影响结果以高压反应装置出口氨体积分数表示。实验结果得出，混合气体组成对合成氨催化剂性能具有一定影响。在高压反应装置压力、空速一定的情况下，最佳氢气、氮气体积比随反应温度的变化而变化。其中在反应温度为450.00℃，反应压力为15.00MPa，空速为10000h⁻¹

时，最佳氢气、氮气体积比为2.50~3.00；在反应温度为400.00℃，反应压力为15.00MPa，空速为10000h⁻¹时，最佳氢气、氮气体积比为2.20~2.56（见表2）。

在反应温度、反应压力、空速均一定的情况下，氢气、氮气体积比会直接影响合成氨催化剂的催化效率（同等条件下合成氨催化剂可以达到的实际氨浓度、平衡氨浓度比值），以最小二乘法拟合后得到 $r=0.9962$ ，最佳氢气、氮气体积比与合成氨催化剂的催化效率成正比。随着反应温度下降，最佳氢气、氮气体积比会下降，合成氨活性会降低。由此可知，在反应温度低时，可以选择比重较小的氢气、氮气体积比，一般需在2.38左右。

3 总结

综上所述，由上述分析可知，空速、助剂、混合气体组成均对合成氨催化剂性能具有一定影响。在其他条件一定的情况下，空速增加，合成氨催化剂性能下降；助剂含量对合成氨催化剂性能具有一定影响，需要恰当控制；在压力、空速一定的情况下，当高温环境下混合气体中氢气与氮气比重上升时，出口氨浓度也可以提升。

参考文献：

- [1] 李林辉,刘化章,韩文锋,等.SrO助催化剂对Fe₂O₃基熔铁氨合成催化剂性能的影响[J].化工进展,2019(03):231-236.
- [2] 裴晓平,马占伟,宋承立,等.Ru和Ce_{0.8}Pr_{0.2}O₂载体之间界面调控对氨合成催化剂活性的影响(英文)[J].分子催化,2018(3):195-204.
- [3] 郑昌坤,韩帅,刘心悦,等.Fe负载量对xFe/ZSM-5催化剂氨选择性催化还原NO的影响[J].环境污染与防治,2019(05):23-28.

表1 空速对HA202W型氨合成催化剂性能的影响

	10000h ⁻¹	15000h ⁻¹	20000h ⁻¹	25000h ⁻¹	30000h ⁻¹	35000h ⁻¹
HA202W型氨合成催化剂-1出口氨气体积分数/%	22.2	21.5	21.2	20.0	18.6	12.8
HA202W型氨合成催化剂-2出口氨气体积分数/%	18.9	15.2	14.3	12.8	11.2	11.0

表2 HA202W型催化剂升温还原方案

阶段	热点温度/℃	升温速率/℃·h	压力/MPa	氨冷温度/℃	H ₂ 含量/%	水汽浓度/g·Nm ⁻³
升温	室温-320	40-50	3.0-5.0	0-5	>70	<2.0
还原	320-400	8-10	5.0-6.0	<-10	>75	<2.5
初期			6.0	<-10	>75	<2.5
还原	400-450	2-4 视出水				
主期	450-480	1-2	6.0-7.0	<-10	>75	<2.0
还原	480-500	2-4				
末期	500	恒温				
降温转轻负荷	465±5	降温<5	分段提压每次1MPa	<-5	>70	