合成氨工艺中催化剂失活机理及再生技术研究

杨兴珂

海洋石油富岛有限公司　海南　东方　572600

摘　要：合成氨催化剂失活是制约装置长周期稳定运行的关键因素。本文系统阐述了熔铁催化剂与钌基催化剂的失活机理，包括硫化物与磷化物引起的中毒失活、高温导致的烧结失活、烃类杂质引发的积碳失活以及活性组分流失失活四类主要机制。在此基础上，对比分析了物理再生、化学再生及组合再生三种技术路线的适用条件与再生效果。本文为合成氨催化剂失活诊断与再生方案设计提供了理论依据与技术参考。

关键词：合成氨工艺；催化剂；失活机理；再生技术；熔铁催化剂；钌基催化剂

引言：合成氨工业是氮肥生产的基础，催化剂活性直接决定反应效率与能耗水平。工业合成氨采用铁基或钌基催化剂在高温高压下运行，长期服役过程中活性逐渐衰减。原料气中硫、磷等杂质与活性中心发生化学结合导致中毒失活，高温环境引起金属晶粒烧结长大，烃类裂解产生积碳覆盖活性表面，活性组分脱落或挥发造成不可逆流失。因此，深入研究各类失活机理的本质差异，并开发针对性的再生技术，对延长催化剂使用寿命、降低合成氨装置运行成本具有重要意义。

1 合成氨工艺及催化剂概述

1.1 合成氨工艺简介

工业合成氨工艺主要包括原料气制备、净化、压缩、合成四个核心环节，其中氨合成反应是整个工艺的关键，其反应方程式为 $N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3+Q$（放热反应）。该反应具有热力学上的局限性，需在高温（300-500℃）、高压（10-30MPa）条件下进行，且反应速率缓慢，必须借助催化剂才能实现工业化连续生产。哈伯-博施工艺作为当前主流合成氨技术，占据全球合成氨产能的 95%以上，其核心优势在于工艺成熟、产能稳定，但存在能耗较高、催化剂依赖度强的问题。近年来，温和条件下的合成氨技术逐步研发，如常温常压热催化合成氨，但目前仍处于实验室或中试阶段，尚未实现工业化规模化应用。原料气的纯度直接影响催化剂性能，需通过脱硫、脱碳、脱除微量杂质等净化处理，避免杂质对催化剂造成损害[1]。

1.2 合成氨常用催化剂类型及性能

合成氨催化剂主要分为熔铁催化剂、钌基催化剂及其他新型催化剂三大类，各类催化剂的性能与适用场景存在显著差异。熔铁催化剂是工业合成氨的主流产品，以 Fe_3O_4 为主催化剂前驱体，添加 Al_2O_3、K_2O、CaO、MgO 等助催化剂，经还原后形成 α-Fe 活性组分，具有成本低、抗中毒能力较强、适应高温高压工况的优势，活性温度范围 350-550℃，使用寿命通常为 1-3 年。钌基催化剂以钌（Ru）为活性组分，载体多为活性炭、氧化铝等，具有低温低压活性优异的特点，可在 200-400℃、5-15MPa 条件下实现高效合成氨，能耗显著低于熔铁催化剂，但成本较高、抗硫中毒能力较弱，主要应用于中小型合成氨装置或新型低能耗工艺。此外，钴基、锂钌复合等新型催化剂逐步研发，其中钴基催化剂在常温常压下展现出良好的催化活性，可维持 350 小时以上不失活，为合成氨工艺节能降耗提供了新方向。

2 合成氨工艺中催化剂失活机理研究

2.1 中毒失活机理

中毒失活是合成氨催化剂最常见、最主要的失活类型，占工业催化剂失活总量的 60%以上，主要由原料气中的杂质与催化剂活性中心发生相互作用，导致活性中心被占据或破坏，无法正常催化反应。原料气中的杂质主要包括硫化物（H_2S、COS）、磷化物、砷化物、一氧化碳、二氧化碳、水蒸汽等，其中硫化物是最主要的毒物。硫化物与催化剂活性组分（α-Fe、Ru）发生化学反应，生成稳定的硫化物（如 FeS、RuS_2），覆盖催化剂活性中心，阻断反应物与活性中心的接触，同时破坏催化剂的晶体结构，导致催化活性不可逆下降。磷化物、砷化物与活性组分的结合能力更强，少量杂质即可导致催化剂严重失活，且中毒过程不可逆；一氧化碳、二氧化碳则通过吸附在活性中心，抑制 N_2 的活化与解离，属于可逆中毒，可通过脱附处理部分恢复活性。

2.2 烧结失活机理

烧结失活主要发生在高温工况下，合成氨反应需在300-500℃的高温条件下进行，长期高温会导致催化剂活性组分的晶体颗粒长大、聚集，比表面积减小，活性中心数量减少，从而导致催化活性下降。对于熔铁催化剂，高温会使 α-Fe 微晶颗粒长大，破坏催化剂的多孔结构，导致反应物扩散阻力增大，同时助催化剂 Al_2O_3、MgO 等的骨架作用减弱，无法有效阻止活性颗粒烧结。烧结失活的速率与反应温度、压力及运行时间正相关，温度越高、运行时间越长，烧结现象越严重，且该过程具有不可逆性，一旦发生烧结，催化剂的结构难以恢复[2]。此外，工艺参数波动导致的局部过热，会加速催化剂烧结，进一步缩短其使用寿命。

2.3 积碳失活机理

积碳失活主要发生在原料气中含有烃类杂质，或工艺参数控制不当（如 H_2/N_2 比例失衡、反应温度过高）的场景下。烃类杂质在催化剂表面发生裂解、聚合反应，生成碳沉积物，覆盖在催化剂表面，堵塞催化剂的孔隙结构，导致反应物无法到达活性中心；同时，积碳会与催化剂活性组分发生相互作用，破坏活性中心的结构，导致催化活性下降。积碳失活具有一定的可逆性，通过适当处理可去除表面积碳，恢复催化剂部分活性。对于钌基催化剂，积碳失活更为明显，因其载体多为活性炭，易吸附碳沉积物，导致催化剂孔径堵塞，活性中心被覆盖。

2.4 活性组分流失失活机理

活性组分流失失活主要是由于催化剂在长期运行过程中，活性组分（如 Fe、Ru）发生脱落、溶解或挥发，导致活性组分含量降低，催化活性下降。在高温高压条件下，催化剂的活性组分可能发生热挥发，随反应气体流失；同时，原料气中的杂质（如酸性物质）可能与活性组分发生化学反应，生成可溶性化合物，导致活性组分溶解流失。另外，催化剂的机械磨损、破碎，也会导致活性组分脱落，随反应产物排出反应器。对于负载型催化剂（如钌基催化剂），活性组分与载体的结合力较弱，长期运行易发生脱落流失，导致催化剂活性快速下降，这也是钌基催化剂使用寿命较短的主要原因之一。

3 合成氨催化剂再生技术研究

针对合成氨催化剂的不同失活类型，研发了相应的再生技术，主要分为物理再生、化学再生及组合再生三大类。再生技术的核心是去除催化剂表面的污染物、修复活性中心结构、补充流失的活性组分，从而恢复催化剂的催化活性，延长其使用寿命。各类再生技术的适用场景、再生效果及经济性存在差异，需根据催化剂失活类型与程度合理选择。

3.1 物理再生技术

物理再生技术主要通过物理手段去除催化剂表面的污染物，修复催化剂的孔隙结构，不改变催化剂的化学组成，适用于积碳、机械堵塞等可逆失活类型，具有操作简单、成本低、无二次污染的优势。常用的物理再生技术包括热再生、机械再生与气体吹扫再生。热再生是通过高温（500-900℃）加热催化剂，使表面积碳发生热分解或氧化反应，生成 CO_2 等气体排出，从而去除积碳，恢复催化剂的孔隙结构与活性，适用于积碳失活的熔铁催化剂与钌基催化剂，再生温度需严格控制，避免催化剂发生二次烧结。机械再生通过振动、研磨等物理作用，去除催化剂表面的结块、堵塞物，恢复其颗粒均匀性与床层流动性，适用于机械磨损、结块导致的失活，操作简单但易造成催化剂颗粒破碎，需控制操作强度。气体吹扫再生采用惰性气体（如氮气）或氢气吹扫催化剂床层，去除表面吸附的杂质与积碳，适用于轻度积碳与可逆中毒失活，可在反应器内原位进行，无需卸载催化剂，不影响生产连续性。

3.2 化学再生技术

化学再生技术通过化学试剂与催化剂表面的污染物发生化学反应，将污染物转化为可溶性或易挥发物质，从而去除污染物、修复活性中心，适用于中毒、积碳等失活类型，再生效果优于物理再生技术，但成本较高，可能产生二次污染。常用的化学再生技术包括酸洗再生、碱洗再生与还原再生。酸洗再生采用稀盐酸、硫酸等酸溶液，溶解催化剂表面的金属氧化物、硫化物等污染物，适用于中毒失活的催化剂，酸洗后需用清水冲洗干净，避免酸溶液残留腐蚀催化剂。碱洗再生采用氢氧化钠等碱溶液，去除催化剂表面的油污、重金属盐等污染物，同时可修复催化剂的碱性活性位点，适用于碱性催化剂（如熔铁催化剂）的再生，碱洗浓度与温度需严格控制，避免破坏催化剂结构[3]。还原再生采用氢气、氮氢混合气等还原气体，在一定温度与压力下，将催化剂表面的氧化态活性组分（如 Fe_3O_4）还原为金属态（α-Fe），修复活性中心，适用于烧结、氧化导致的失活，是熔铁催化剂再生的核心技术，还原过程需控制升温速率与气体流量，确保还原彻底。

3.3 组合再生技术

组合再生技术结合物理再生与化学再生的优势，通过多步处理实现催化剂的深度再生，适用于多种失活类

型并存的复杂场景，再生效果更优，是当前工业合成氨催化剂再生的发展方向。常用的组合再生技术包括热化学再生、超声波辅助再生等。热化学再生先通过热再生去除大部分积碳与易挥发杂质，再采用酸洗或碱洗进一步去除残留的污染物与中毒物质，最后通过还原再生修复活性中心，适用于积碳与中毒并存的失活催化剂，再生后催化剂活性恢复效果显著。超声波辅助再生利用超声波的空化效应，强化污染物与化学试剂的反应效率，结合酸洗或碱洗，可快速去除催化剂表面的顽固污染物，缩短再生时间，提升再生效果，适用于颗粒细小或结块紧密的催化剂再生，尤其适用于钌基催化剂的深度再生。

3.4 再生技术对比与选择策略

不同再生技术的适用场景、再生效果、成本及操作难度存在显著差异，需根据催化剂类型、失活类型与程度、生产规模等因素合理选择。物理再生技术操作简单、成本低，适用于轻度积碳、机械堵塞等可逆失活，活性可得到有效恢复；化学再生技术再生效果好，适用于中毒、严重积碳等失活，但成本较高、操作复杂；组合再生技术再生效果最优，活性恢复效果最佳，适用于复杂失活场景，但流程繁琐、成本最高。工业生产中，熔铁催化剂优先选择热再生与还原再生组合技术，兼顾再生效果与经济性；钌基催化剂优先选择超声波辅助化学再生技术，减少活性组分流失；轻度失活催化剂可采用原位气体吹扫再生，不影响生产连续性；严重失活催化剂需卸载后进行深度组合再生，若再生效果不佳，则需更换新催化剂。

4 催化剂失活预防与再生技术优化建议

4.1 催化剂失活预防措施

结合催化剂失活机理，工业生产中可通过以下措施延缓催化剂失活：一是优化原料气净化工艺，严格控制原料气中的杂质含量，尤其是硫化物、磷化物等毒物，严格控制硫化物含量，从源头减少中毒失活；二是优化工艺参数，控制反应温度、压力稳定，避免局部过热，合理调整 H_2/N_2 比例，减少积碳与烧结失活；三是加强催化剂日常监测，定期检测催化剂活性、比表面积等指标，及时发现失活迹象，采取针对性措施；四是选择优质催化剂与助催化剂，提升催化剂的抗中毒、抗烧结能力，如在熔铁催化剂中适当增加 Al_2O_3、MgO 的含量，增强骨架作用[4]。

4.2 再生技术优化建议

针对当前再生技术存在的不足，结合新型合成氨催化剂的发展，提出以下优化建议：一是研发高效、低成本的组合再生技术，简化再生流程，降低再生成本，减少二次污染；二是开发原位再生技术，实现催化剂在反应器内的在线再生，无需卸载，提升生产连续性；三是结合数字孪生、人工智能等技术，精准监测催化剂失活状态，优化再生工艺参数，提升再生效果；四是针对钌基等新型催化剂，研发专用再生技术，减少活性组分流失，延长其使用寿命；五是加强再生催化剂的循环利用研究，建立催化剂再生-回收-再利用体系，进一步降低生产成本，实现绿色生产。

结束语

合成氨催化剂失活是中毒、烧结、积碳及活性组分流失等多重机制协同作用的结果，其中硫化物中毒与热烧结是熔铁催化剂失效的主导因素，钌基催化剂对杂质更为敏感。针对不同失活类型，物理再生适用于积碳清除，化学再生可有效去除中毒物质，组合再生技术实现了深度修复，可显著提升活性恢复效果。工业生产中应建立失活预防与再生协同策略，从原料净化、工艺优化入手延缓失活进程，并结合催化剂状态监测精准选择再生方案。未来应进一步开发原位再生与智能化调控技术，推动合成氨催化剂管理向绿色高效方向发展。

参考文献

[1] 姜国庆. 合成氨工艺研究 [J]. 辽宁化工,2024,53(11):1770-1772.

[2] 伏建明. 低能耗合成氨工艺技术研究 [J]. 山西化工,2025,45(9):101-103.

[3] 王杲. 危险废物高温气化制氢合成氨工艺研究 [J]. 石化技术，2026，33(1):216-218.

[4] 林承顺. 合成氨工艺技术现状及发展趋势 [J]. 能源化工,2024,45(1):12-15.