

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2010 年 3 月 25 日 (25.03.2010)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2010/031247 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 23/76 (2006.01) *C01C 1/04* (2006.01)
B01J 23/74 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2009/001031
- (22) 国际申请日: 2009 年 9 月 15 日 (15.09.2009)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200810222393.5 2008 年 9 月 18 日 (18.09.2008) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国石油天然气股份有限公司 (PETROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 徐显明 (XU, Xian-Ming) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯呈祥路 2 号, Heilongjiang 163714 (CN)。林建新 (LIN, Jianxin) [CN/CN]; 中国福建省福州市工业路 523 号, Fujian 350002 (CN)。魏可镁 (WEI, Kemei) [CN/CN]; 中国福建省福州市工业路 523 号, Fujian 350002 (CN)。王榕 (WANG, Rong) [CN/CN]; 中国福建省福州市工业路 523 号, Fujian 350002 (CN)。张忠涛 (ZHANG, Zhongtao) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯呈祥路 2 号, Heilongjiang 163714 (CN)。李文鹏 (LI, Wenpeng) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯呈祥路 2 号, Heilongjiang 163714 (CN)。裴皓天 (PEI, Haotian) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯呈祥路 2 号, Heilongjiang 163714 (CN)。张永军 (ZHANG, Yongjun) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市

龙凤区卧里屯呈祥路 2 号, Heilongjiang 163714 (CN)。林炳裕 (LIN, Bingyu) [CN/CN]; 中国福建省福州市工业路 523 号, Fujian 350002 (CN)。李方伟 (LI, Fangwei) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯呈祥路 2 号, Heilongjiang 163714 (CN)。王斯哈 (WANG, Sihan) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯呈祥路 2 号, Heilongjiang 163714 (CN)。张宝军 (ZHANG, Baojun) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯呈祥路 2 号, Heilongjiang 163714 (CN)。

- (74) 代理人: 北京市中实友知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONGSHIYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LIMITED LIABILITY COMPANY); 中国北京市西城区安德路 104 号 1 号楼 601 室, Beijing 100120 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[见续页]

(54) Title: IRON-BASED AMMONIA SYNTHESIS CATALYST AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

(54) 发明名称: 一种铁基氨合成催化剂及其制备方法

(57) Abstract: An iron-based ammonia synthesis catalyst consisting of the following components, by weight: 89 to 96% of iron oxides; 1.5 to 3.0% of alumina; 0.3 to 1.0% of potassium oxide; 1.0 to 2.0% of calcium oxide; 0.1 to 1.0% of magnesium oxide; 0.1 to 2.0% of molybdenum oxide; 0.1 to 0.5% of tungsten oxide; 0.2 to 1.0% of mixed rare earth metal oxides; wherein the sum of the above percentages equals to 100%, the weight ratio of molybdenum oxide to tungsten oxide is in the range of 1-4:1, and the Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio is in the range of 0.4-0.6. The catalyst is prepared by fusion method. The catalyst has high catalytic activity at low temperature under low pressure, e.g. the ammonia concentration at reactor exit is 20.2% by volume, and has good heat resistance and poisoning resistance.

(57) 摘要:

一种铁基氨合成催化剂, 该催化剂由按重量计的下面组分构成: 89-96%的铁氧化物; 1.5-3.0%的氧化铝; 0.3-1.0%的氧化钾; 1.0-2.0%的氧化钙; 0.1-1.0%的氧化镁; 0.1-2.0%的氧化钼; 0.1-0.5%的氧化钨; 0.2-1.0%的混合稀土金属氧化物; 其中上述百分数的总和为 100%; 氧化钼与氧化钨的重量比为 1-4:1; 并且 Fe^{2+}/Fe^{3+} 之比为 0.4-0.6。该催化剂通过熔融法制备。该催化剂在低温和低压下具有高的活性, 例如出口氨体积百分数为 20.2%, 并且具有良好的耐热性和抗毒性。

WO 2010/031247 A1



SE, SL, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, **本国际公布:**

GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

一种铁基氨合成催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种合成氨工业中用于由氢气和氮气为原料合成氨的铁系氨合成催化剂及制备方法。

背景技术

国内外现在工业上使用的氨合成催化剂基本都是熔融铁系催化剂，通常是由精选磁铁矿粉与一定量的催化剂的助剂组成的原料经混合均匀，在电阻炉中经高温熔融，冷却、破碎制备而成。主体成份有四氧化三铁和氧化亚铁基两类，所采用的助剂有氧化铝、氧化钾、氧化钙、氧化镁、氧化钴、氧化钒、稀土等，以四氧化三铁为主体成分的铁催化剂铁比多数控制在 0.4~0.6 之间，现有的以四氧化三铁为主体组分的工业催化剂有：国内的 A106、A109、A110 系列其主要的助剂有氧化铝、氧化钾、氧化钙，国外的 S6—10、KMII R、CA-1BII 还添加了氧化镁助剂，还有一类添加钴的催化剂如国内的 A201、A202、NCA，英国的 ICI74-1 和美国的 C73-3-02，添加稀土助剂的有 FA401、A203。中国专利 ZL86107630、美国 US4308174T 和 US3992328 有相关的报道。以氧化亚铁基为主体成分的铁催化剂主要有 ZA-5 和 A301，添加的助剂有传统的氧化铝、氧化钾、氧化钙外还加有氧化钒，其铁比多数控制在 2.0~10.0 之间，相关的报道专利有 CN10911997A、CN1412113A 和 CN1113832A。

发明内容

本发明的目的是制备一种性能优良的氨合成铁催化剂，能进一步提高四氧化三铁基氨合成催化剂的活性，该催化剂在添加传统助剂氧化铝、

氧化钾、氧化钙的基础上，添加稀土、氧化钼和氧化钨助剂，其低温低压活性高，抗毒耐热性能好，制造成本低，可广泛应用于大、中、小型合成氨厂。

本发明的一种铁系氨合成催化剂，以四氧化三铁为主要成分，以氧化铝、氧化钾、氧化钙、氧化镁、混合稀土、氧化钼和氧化钨为添加剂，其主要组成按重量百分比：铁氧化物 89~96；氧化铝 1.5~3.0；氧化钾 0.3~1.0；氧化钙 1.0~2.0；氧化镁 0.1~1.0；氧化钼 0.1~2.0；氧化钨 0.1~0.5；混合稀土金属氧化物 0.2~1.0，总重量为 100%。

本发明的一种铁系氨合成催化剂的铁的氧化物中，二价铁与三价铁的重量比为：0.4~0.6。

本发明的一种铁系氨合成催化剂，其氧化钼与氧化钨的总重量比为 0.2~2.5 比例为 1:1~4:1，最好是 1.5:1~3:1。

本发明的一种铁系氨合成催化剂，混合稀土是 La 和 Ce 或和 Pr、Nd、Sm 稀土金属氧化物中的一种或两种以上的混合物，混合物中 La 和 Ce 氧化物含量不低于所用稀土氧化物总重量的 5~95%。

本发明的一种铁系氨合成催化剂的制备方法，将精选磁铁矿粉与氧化铝、碳酸钙、硝酸钾和其它助剂原料一起混合，混合均匀后置于电阻炉中，再加金属铁，通电使这些物料熔融，待完全熔化后倒至带水夹套冷却的铁盘中，冷却后破碎、磨角、筛分即可得无规则形状的催化剂成品。

具体实施方案

实施例 1

将催化剂的组成（按重量%计）氧化铝 2.2；氧化钙 1.6；氧化钾 0.7；混合稀土氧化物 0.6,其中各稀土氧化物占总量的重量比例为 La_2O_3 90.6, CeO_2 9.23, Pr_6O_{11} 0.07, Nd_2O_3 0.09, Sm_2O_3 0.01;氧化镁 0.2;氧化钼 0.4 和氧化钨 0.2,其它为铁的氧化物的比例配料，将精选磁铁矿粉 1400 克;氧化铝 32.7 克；碳酸钙 42.5 克；硝酸钾 21.0 克；混合稀土氧化物 8.9 克;氧化镁 3.0 克;三氧化钼 5.6 克和氧化钨 3.0 克，经充分均匀混合后置于电阻炉中，通电使这些物料熔融，待完全熔化后倒至带水夹套冷却的铁盘中，冷却后破碎、磨角、筛分即可得无规则形状的催化剂成品。该催化剂的二价铁与三价铁的比值为 0.5,在压力 15MPa、温度 430℃、空速 10000h⁻¹、氢氮比（V/V）为 3：1，催化剂的样品粒度为 1.0~1.4mm 条件下,该催化剂的出口氨体积百分数为 20.2%。

实施例 2

将催化剂的化学组成（按重量%计）氧化铝 2.6；氧化钙 1.2；氧化钾 0.5；混合稀土氧化物 0.3 其中各稀土氧化物占总量的重量比例为 La_2O_3 91.3, CeO_2 6.25, Nd_2O_3 2.45,;氧化镁 0.2;氧化钼 0.2 和氧化钨 0.1,其它为铁的氧化物的比例配料，将精选磁铁矿粉 1400 克;氧化铝 38.4 克；碳酸钙 31.6 克；硝酸钾 16.1 克；混合稀土氧化物 4.4 克;氧化镁 3.0 克;三氧化钼 3.0 克和氧化钨 1.5 克，经充分均匀混合后置于电阻炉中，通电使这些物料熔融，待完全熔化后倒至带水夹套冷却的铁盘中，冷却后破碎、磨角、筛分即可得无规则形状的催化剂成品。该催化剂的二价铁与三价铁的比值为 0.44,在压力 15MPa、温度 430℃、空速 10000h⁻¹、氢氮比（V/V）为 3：1，催化剂的样品粒度为 1.0~1.4mm 条件下,该催化剂的出口氨体积百

分数为 19.8%，530℃耐热后该催化剂的出口氨体积百分数为 20.1%。

工业实用性

本发明的一种铁系氨合成催化剂的优点是催化剂的活性高，与现有的工业氨合成催化剂相比，具有低温低压高活性的特点。本发明的铁系氨合成催化剂与现有使用的 A110 催化剂的活性比较见表一。从表一可见：在压力 15.0MPa、温度 430℃、空速 1.0×10^4 条件下，本发明的铁系氨合成催化剂比传统的 A110 催化剂出口氨体积百分数提高了 1.5%，在压力 10.0MPa、温度 400℃、空速 1.0×10^4 条件下，本发明的铁系氨合成催化剂比传统的 A110 催化剂出口氨体积百分数提高了 1.3%。

表一本发明的铁系氨合成催化剂与现有使用的 A110 催化剂的活性与耐热性比较

样品	活性*，NH ₃ %		耐热后活性**，NH ₃ %	
	15MPa 430℃	10MPa 400℃	15MPa 430℃	10MPa 400℃
A110 催化剂	18.3	13.2	19.0	13.4
本催化剂	19.8	14.5	20.2	14.3

*活性测定条件：空速 1.0×10^4 、样品粒度为 1.0~1.4 毫米，反应气体为氢氮混合气(H₂/N₂=3 V/V)。

**耐热条件:530℃下耐热时间为 20 小时。

本发明的一种铁系氨合成催化剂的另一个优点是催化剂的耐热性能及抗毒性能好。添加的混合稀土氧化物和氧化钼、氧化钨兼有电子型和结构型助剂的作用，能高度分散在催化剂的主体相中，提高了催化剂的活性、耐热性能及抗毒性能。由表一可见，本发明的铁系氨合成催化剂经

530℃下耐热 24 小时后, 催化剂的活性基本不变, 并且经耐热后其活性也明显高于 A110 催化剂, 表明本发明的铁系氨合成催化剂具有较优良的耐热性能。

本发明的铁系氨合成催化剂的抗毒性比较见表二。在中毒条件下, 整个中毒过程跟踪测定出口氨体积百分数, 本发明的铁系氨合成催化剂出口氨体积百分数一直比 A110 催化剂高 1% 以上, 从表二可见: 本发明的铁系氨合成催化剂中毒后活性下降幅度较小, 经混合氢氮气 ($H_2/N_2=3:1$ V/V) 还原后催化剂的活性恢复较快, 而且完全, 表明本发明的铁系氨合成催化剂具有较强的抗毒能力。

表二 本发明的铁系氨合成催化剂与现有使用的 A110 催化剂抗毒性能比较

	A110, $NH_3\%$	本催化剂
中毒前	18.5	20.1
中毒后 2 小时	15.6	17.3
中毒还原后	18.1	19.9

中毒条件: $T=425^\circ C$ 、 $P=15.0MPa$ 、 $V_s=30000h^{-1}$ 2 小时内通入 CO 毒物浓度为 0~300ppm

恢复条件: $480^\circ C$ 下用混合氢氮气 ($H_2/N_2=3:1$ V/V) 还原 4 小时

测定条件: $P=15.0MPa$ 、 $V_s=10000h^{-1}$ 、 $T=430^\circ C$ 。

权利要求书

1. 一种铁系氨合成催化剂, 其特征在于: 其组成按重量%计: 铁氧化物 89~96; 氧化铝 1.5~3.0; 氧化钾 0.3~1.0; 氧化钙 1.0~2.0; 氧化镁 0.1~1.0; 氧化钼 0.1~2.0; 氧化钨 0.1~0.5; 混合稀土金属氧化物 0.2~1.0, 总量为 100%; 氧化钼与氧化钨按重量比例为 1~4:1; 二价铁与三价铁按重量比为 0.4~0.6。

2. 根据权利要求 1 所述的铁系氨合成催化剂, 其特征在于: 氧化钼与氧化钨的比例按重量计为 1.5~3:1。

3. 根据权利要求 1 所述的铁系氨合成催化剂, 其特征在于: 混合稀土是 La 和 Ce 或和 Pr、Nd、Sm 稀土金属氧化物中的一种或两种以上的混合物, 混合物中 La 和 Ce 氧化物含量不低于所用稀土氧化物总重量的 5~95%。

4. 根据权利要求 1 所述的铁系氨合成催化剂的制备方法, 其特征在于: 取权利要求 1 各成分用量, 将精选磁铁矿粉与氧化铝、碳酸钙、硝酸钾、氧化镁、氧化钼、氧化钨、混合稀土金属氧化物一起混合, 混合均匀后置于电阻炉中, 再加金属铁, 通电使这些物料熔融, 待完全熔化后倒至带水夹套冷却的铁盘中, 冷却后破碎、磨角、筛分即可得无规则形状的催化剂成品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/001031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01J, C01C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, PAJ, EPODOC: ammonia, synthesi+, catalyst?, mixed rare earth, misch metal, iron, ferrous, fusion, Fe, RE, Mo, W

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1113832A (UNIV ZHEJIANG POLYTECHNIC) 27 Dec. 1995 (27.12.1995) page 2, line 14-page 3, line 12; example 1	1-4
A	CN1385238A (UNIV FUZHOU) 18 Dec. 2002 (18.12.2002) whole document	1-4
A	WO2004030810A1 (NORSK HYDRD ASA) 15 Apr. 2004 (15.04.2004) whole document	1-4
A	EP0174716A1 (FERTIMONT SPA) 19 Mar. 1986 (19.03.1986) whole document	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 Nov. 2009 (10.11.2009)	Date of mailing of the international search report 24 Dec. 2009 (24.12.2009)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer WANG Xutao Telephone No. (86-10)62084761

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2009/001031

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1113832A	27.12.1995	CN1047099C	08.12.1999
CN1385238A	18.12.2002	CN1133492C	07.01.2004
WO2004030810A1	15.04.2004	AU2003269732A1	23.04.2004
		NO317084B1	02.08.2004
		NO20024752A	05. 04.2004
EP0174716A1	19.03.1986	NO852458A	20.12.1985
		NO163267B	22.01.1990
		DK274485A	20.12.1985
		DK8502744A	20.12.1985
		JP61011148A	18.01.1986
		IT1174207B	01.07.1987
		US4789657A	06.12.1988
		CA1251196A1	14.03.1989

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/001031

CONTINUATION OF SECOND SHEET A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/76 (2006.01)i

B01J23/74 (2006.01)i

C01C1/04 (2006.01)i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2009/001031

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01J, C01C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, WPI, PAJ, EPODOC: 氨, 合成, 催化剂, 铁, 稀土, 钼, 钨, 熔融, 熔化, ammonia, synthesi+, catalyst?, mixed rare earth, misch metal, iron, ferrous, fusion, Fe, RE, Mo, W

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN1113832A (浙江工业大学) 27.12 月 1995 (27.12.1995) 说明书第 2 页第 14 行到第 3 页第 12 行, 实施例 1	1-4
A	CN1385238A (福州大学) 18.12 月 2002 (18.12.2002) 全文	1-4
A	WO2004030810A1 (NORSK HYDRD ASA) 15.4 月 2004 (15.04.2004) 全文	1-4
A	EP0174716A1 (FERTIMONT SPA) 19.03 月 1986 (19.03.1986) 全文	1-4

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
10. 11 月 2009 (10.11.2009)

国际检索报告邮寄日期
24.12 月 2009 (24.12.2009)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

授权官员

王旭涛
电话号码: (86-10) **62084761**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2009/001031

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1113832A	27.12.1995	CN1047099C	08.12.1999
CN1385238A	18.12.2002	CN1133492C	07.01.2004
WO2004030810A1	15.04.2004	AU2003269732A1	23.04.2004
		NO317084B1	02.08.2004
		NO20024752A	05. 04.2004
EP0174716A1	19.03.1986	NO852458A	20.12.1985
		NO163267B	22.01.1990
		DK274485A	20.12.1985
		DK8502744A	20.12.1985
		JP61011148A	18.01.1986
		IT1174207B	01.07.1987
		US4789657A	06.12.1988
		CA1251196A1	14.03.1989

续：第 2 页 A. 主题的分类

B01J23/76 (2006.01)i

B01J23/74 (2006.01)i

C01C1/04 (2006.01)i