

宽温域一氧化碳变换催化剂的失活机理及再生策略研究

吴 磊

内蒙古伊泰化工有限责任公司 内蒙古 鄂尔多斯 017400

摘要: 宽温域一氧化碳变换催化剂在能源化工领域占据着举足轻重的地位,其性能的稳定性直接关系到工业过程的连续性与经济性。然而,催化剂失活问题始终是制约其大规模工业化应用的瓶颈。本文深入剖析了化学失活、热失活、机械失活三大类失活机理,重点探讨了结焦积炭、金属污染、毒物吸附、烧结团聚等具体失活路径,并结合钴钼系、铁铬系等典型催化剂体系,提出了氧化再生、化学浸渍、硫化预处理等针对性再生策略。

关键词: 宽温域催化剂; 一氧化碳变换; 失活机理; 再生策略; 钴钼系催化剂

1 引言

一氧化碳(CO)变换反应($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)作为合成氨、制氢、甲醇合成等工业过程的核心步骤,其反应效率直接决定了能源转化率与产品纯度。宽温域催化剂(160-500°C)凭借其独特的温度适应性,兼具中温变换(350-550°C)与低温变换(180-280°C)的优势,成为重油、煤制气/油等含硫原料气净化的关键材料。然而,在工业运行中,催化剂失活问题日益凸显,导致装置频繁停工检修,运营成本大幅攀升。本文聚焦于宽温域催化剂失活机理与再生策略的研究,结合钴钼系(Co-Mo/Al₂O₃)、铁铬系(Fe-Cr/K₂O)等典型体系,揭示失活本质规律,提出高效再生技术方案,为催化剂寿命延长与工业过程优化提供理论依据。

2 宽温域催化剂的技术特征与应用场景

2.1 催化剂组成与结构特性

宽温域催化剂以钴钼系为主流,其活性组分为硫化态Co₉S₈与MoS₂,这些活性组分在催化剂表面形成独特的层状结构,为反应物提供了丰富的活性位点。载体采用高比表面积γ-Al₂O₃,其多孔结构有利于反应物的扩散与产物的脱附^[1]。同时,添加钾(K)、镁(Mg)等助剂以增强抗硫性与机械强度,防止催化剂在含硫环境中中毒失活。例如,QCS-01型催化剂中CoO含量为1.5-3.0wt%,MoO₃为8-15wt%,K₂O为0.5-2.0wt%,其晶粒尺寸分布于3-5nm,比表面积达200-250m²/g,孔容0.4-0.6cm³/g,这种精细的结构设计使得催化剂具有优异的催化性能。

2.2 工业应用场景

2.2.1 煤制氢

在气流床气化工工艺中,粗煤气含CO: 35-40%、H₂S: 0.5-1.0%,这对催化剂的耐硫性与活性提出了极高要求。宽温域催化剂凭借其独特的温度适应性,在400-450°C下将CO转化率提升至98%以上,同时有效耐受H₂S

毒化,确保了煤制氢过程的连续性与经济性。

2.2.2 合成氨原料气净化

合成氨原料气净化采用“中温变换+低温变换”串联工艺,宽温域催化剂用于低温段(200-250°C),将CO残余量从3%降至0.3%,满足铁系氨合成催化剂对原料气纯度的严格要求,为合成氨过程的高效运行提供了有力保障。

2.2.3 焦炉气制甲醇

针对焦炉气中CO 8-12%、H₂S 0.2-0.5%的特点,宽温域催化剂在250-300°C下实现CO高效转化,同时避免低温段析炭副反应的发生,提高了甲醇合成的选择性与收率。

3 失活机理分析

3.1 化学失活

3.1.1 结焦积炭

CO在催化剂表面发生歧化反应($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$)或聚合反应($n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_m$),生成丝状炭或包覆炭。这些炭物种覆盖活性位,阻断反应物与活性中心的接触,同时堵塞孔道,限制反应物的扩散,导致催化剂活性急剧下降。例如,在煤制气工况下,催化剂运行2000小时后,表面积炭量可达15-20wt%,导致活性下降30-40%。某合成氨厂采用QCS-04催化剂,因原料气中重烃含量超标(C₅⁺: 0.8vol%),重烃在催化剂表面裂解生成积炭,运行1500小时后床层压降上升40%,出口CO浓度从0.3%升至1.2%,再生后活性恢复率仅75%,表明积炭对催化剂性能的严重影响。

3.1.2 金属污染

原油或煤中的V、Ni、Fe等金属以卟啉络合物形式存在,在高温下分解为金属氧化物(如V₂O₅、NiO)。这些金属氧化物与催化剂载体发生固相反应,生成低熔点共晶物(如V₂O₅-Al₂O₃共晶点670°C),导致载体烧结,活

性组分流失，催化剂结构破坏。每增加100ppmV，催化剂活性下降5-8%，寿命缩短20-30%。例如，某炼厂加氢裂化装置使用Ni-Mo/Al₂O₃催化剂，因原料油中V含量达200ppm，运行800小时后活性降至初始值的60%，再生后仅恢复至75%，凸显了金属污染对催化剂性能的持久损害。

3.1.3 毒物吸附

毒物类型包括H₂S、COS、Cl⁻、CN⁻等，其中H₂S与活性金属生成金属硫化物（如CoS→Co₉S₈），覆盖活性位，阻断反应进行；Cl⁻通过酸蚀作用破坏载体结构，导致Al³⁺溶出，载体比表面积下降，活性组分分散度降低^[2]。毒物吸附符合Langmuir等温式，吸附常数与毒物分子尺寸、催化剂表面电荷分布相关。例如，H₂S在Co-Mo催化剂上的吸附常数为10³-10⁴L/mol，远高于CO（10²L/mol），导致活性位被优先占据，催化剂活性急剧下降。

3.2 热失活

高温引发催化剂晶粒长大（烧结）与相变。例如，Fe-Cr催化剂在550℃以上运行时，Fe₃O₄晶粒尺寸从20nm增至100nm，比表面积下降60%，活性降低40%。此外，K₂O助剂在高温下挥发，导致催化剂抗硫性下降，进一步加速催化剂失活。某天然气制氢装置采用KR-F301型催化剂，因反应器超温至600℃，运行500小时后活性降至初始值的50%，再生后仅恢复至65%，最终被迫更换催化剂，表明热失活对催化剂性能的不可逆损害。

3.3 机械失活

包括气流冲刷导致的颗粒破碎、床层沟流引起的局部过热、压降上升引发的流体分布不均等。例如，在流化床反应器中，催化剂颗粒因频繁碰撞产生细粉（<20μm），被气流带出反应器，导致活性组分流失，催化剂床层密度下降，反应效率降低。机械失活通常与化学失活、热失活协同作用，加速催化剂性能衰减。例如，某煤制油装置中，催化剂因积炭导致床层压降上升30%，引发局部热点（温度达650℃），加速了烧结与金属迁移过程，导致催化剂活性急剧下降。

4 再生策略研究

4.1 氧化再生法

通过控制氧化气氛（O₂浓度0.5-2.0vol%）与温度（450-500℃），将积炭氧化为CO₂与H₂O，同时避免催化剂烧结。例如，对QCS-01催化剂，采用“两段升温法”（150℃恒温2小时→300℃恒温4小时→450℃恒温6小时），积炭去除率达95%，活性恢复率92%，表明氧化再生法对积炭型失活催化剂具有显著再生效果^[3]。添加水蒸气（H₂O/O₂ = 5 : 1）可降低氧化反应温度（400℃），减

少热应力损伤，保护催化剂结构；采用脉冲进气方式可提高传质效率，缩短再生时间30%，提高再生效率。

4.2 化学浸渍法

针对金属污染催化剂，通过浸渍络合剂（如EDTA、柠檬酸）溶解金属氧化物，再负载新型活性组分，恢复催化剂活性。例如，对V污染的Ni-Mo催化剂，采用0.5mol/L的EDTA溶液在80℃下浸渍6小时，V去除率达90%，随后浸渍Co（NO₃）₂与（NH₄）₆Mo₇O₂₄溶液，再生后活性达新鲜催化剂的95%，表明化学浸渍法可有效解决金属污染问题。中国石化齐鲁公司开发“分浸-共浸”工艺，先浸渍Co（NO₃）₂溶液（CoO负载量1.0wt%），再浸渍（NH₄）₆Mo₇O₂₄与K₂CO₃混合溶液（MoO₃3.0wt%，K₂O7.0wt%），再生后催化剂活性提高20%，使用寿命延长1个周期，为工业催化剂再生提供了有效方案。

4.3 硫化预处理法

针对毒物吸附失活催化剂，通过硫化反应（H₂S+MoO₃→MoS₂+H₂O）恢复活性相结构，重建活性位点。例如，对Cl⁻污染的Co-Mo催化剂，在400℃下通入含2.0vol%H₂S的N₂气流处理4小时，Cl⁻去除率达98%，硫化后催化剂活性恢复至新鲜水平的90%，表明硫化预处理法对毒物吸附失活具有显著效果^[4]。硫化温度需控制在400-450℃，避免MoS₂过度聚集导致活性位减少；硫化时间需根据毒物含量调整（通常4-8小时），确保完全转化，恢复催化剂活性。

4.4 复合再生工艺

某煤制氢装置采用“氧化+化学浸渍”复合工艺：氧化阶段在450℃下通入空气-水蒸气混合气（O₂: 1.5vol%，H₂: O10vol%）处理8小时，去除积炭与部分金属硫化物，为后续浸渍提供清洁表面。浸渍阶段用Co（NO₃）₂与（NH₄）₆Mo₇O₂₄混合溶液浸渍12小时，补充流失的活性组分，重建活性相结构。硫化阶段在400℃下通入H₂S-N₂混合气（H₂S: 2.0vol%）处理6小时，进一步优化活性相结构，提高催化剂活性。再生后催化剂活性达新鲜催化剂的98%，压降降低25%，运行周期延长至4000小时（原2500小时），表明复合再生工艺可实现多路径失活的协同修复，显著提高催化剂再生效果。

5 工业应用案例分析

5.1 案例1：煤制氢装置催化剂再生

背景：某60万吨/年煤制氢装置采用QCS-04催化剂，运行2000小时后出口CO浓度升至1.5%（设计值0.3%），床层压降上升30%，表明催化剂已严重失活，需进行再生处理。

再生方案：卸出催化剂 10m^3 ，筛选去除碎粒（ $< 0.5\text{mm}$ ），防止碎粒影响再生效果与后续运行。在再生炉中采用“三段升温法”（ 200°C 恒温4小时 $\rightarrow 350^\circ\text{C}$ 恒温6小时 $\rightarrow 450^\circ\text{C}$ 恒温8小时），通入空气-水蒸气混合气（ O_2 1.0vol%， H_2O 8vol%），逐步去除积炭与部分金属硫化物。冷却后浸渍 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 与 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 溶液（ CoO ：1.2wt%， MoO_3 ：3.5wt%）， 120°C 干燥4小时，补充流失的活性组分。装炉后在 400°C 下硫化处理6小时（ H_2S ：2.0vol%），重建活性相结构，提高催化剂活性。

效果：再生后催化剂活性恢复至95%，压降降低至初始值的110%，运行周期延长至3500小时，节省催化剂采购费用120万元/年，表明再生方案有效恢复了催化剂性能，降低了运营成本。

5.2 案例2：合成氨装置低温变换催化剂再生

背景：某30万吨/年合成氨装置采用B301型低温变换催化剂，运行1800小时后出口CO浓度升至0.8%（设计值0.3%），热点温度达 280°C （设计值 240°C ），表明催化剂已失活，需进行再生处理。

再生方案：在原位采用“低压氧化法”（压力 0.5MPa ， O_2 ：0.8vol%， H_2 ：0.5vol%）， 420°C 恒温10小时，去除积炭与部分毒物。降温后通入 N_2 - H_2 混合气（ H_2 ：5vol%）在 220°C 下还原8小时，恢复活性相结构。补充浸渍 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液（ ZnO 2.0wt%）， 110°C 干燥3小时，提高催化剂抗积炭性能。

效果：再生后催化剂活性恢复至90%，热点温度降至 250°C ，运行周期延长至3000小时，减少停车损失80万元/次，表明再生方案有效恢复了催化剂性能，提高了装置运行稳定性与经济性。

结语

宽温域催化剂失活以化学失活为主（占比70%），结焦积炭与金属污染是关键路径，热失活与机械失活为次生因素加速活性衰减；氧化再生法适用于积炭型失活，化学浸渍法可解决金属污染问题，硫化预处理法对毒物吸附失活效果显著，复合再生工艺（氧化+浸渍+硫化）可协同修复多路径失活，工业应用效果显著。未来可开发新型抗积炭催化剂，通过调控载体孔结构与活性组分分散度提高其稳定性；结合过程分析技术与机器学习算法实现智能化再生；探索超临界 CO_2 、等离子体等绿色再生工艺，减少碳排放，助力能源化工行业低碳转型。

参考文献

- [1] 卢利飞. 一氧化碳变换工艺技术研究[D]. 内蒙古科技大学, 2020.
- [2] 夏美丽. 一氧化碳变换技术关键指标影响因素及实际应用分析[J]. 煤化工, 2025, 53(02): 77-81.
- [3] 王韵金, 杜爱华, 卓润生, 等. 一氧化碳高温变换催化剂的制备及评价[J]. 广州化工, 2025, 53(02): 150-153.
- [4] 一种耐硫一氧化碳变换催化剂及其制备方法[J]. 齐鲁石油化工, 2019, 47(02): 124.