

# 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 ( $\text{Co}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )、铁铬系 ( $\text{Fe}-\text{Cr}/\text{K}_2\text{O}$ ) 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  $\text{Co}_9\text{S}_8$  与  $\text{MoS}_2$ ，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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，其多孔结构有利于反应物的扩散与产物的脱附<sup>[1]</sup>。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  $\text{CoO}$  含量为 1.5-3.0wt%， $\text{MoO}_3$  为 8-15wt%， $\text{K}_2\text{O}$  为 0.5-2.0wt%，其晶粒尺寸分布于 3-5nm，比表面积达 200-250m<sup>2</sup>/g，孔容 0.4-0.6cm<sup>3</sup>/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

在气流床气化工艺中，粗煤气含 CO: 35-40%、 $\text{H}_2\text{S}$ : 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  $\text{H}_2\text{S}$

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%、 $\text{H}_2\text{S}$  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 ( $\text{C}_5^+$ : 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  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NiO}$ )。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  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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H<sub>2</sub>S、COS、Cl<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>等，其中H<sub>2</sub>S与活性金属生成金属硫化物（如CoS→Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>），覆盖活性位，阻断反应进行；Cl<sup>-</sup>通过酸蚀作用破坏载体结构，导致Al<sup>3+</sup>溶出，载体比表面积下降，活性组分分散度降低<sup>[2]</sup>。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，H<sub>2</sub>S在Co-Mo催化剂上的吸附常数为10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup>L/mol，远高于CO（10<sup>2</sup>L/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，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>晶粒尺寸从20nm增至100nm，比表面积下降60%，活性降低40%。此外，K<sub>2</sub>O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（O<sub>2</sub>浓度0.5-2.0vol%）与温度（450-500℃），将积炭氧化为CO<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>O，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<sup>[3]</sup>。添加水蒸气（H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>=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（NO<sub>3</sub>）<sub>2</sub>与（NH<sub>4</sub>）<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>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（NO<sub>3</sub>）<sub>2</sub>溶液（CoO负载量1.0wt%），再浸渍（NH<sub>4</sub>）<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>与K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>混合溶液（MoO<sub>3</sub>3.0wt%，K<sub>2</sub>O7.0wt%），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（H<sub>2</sub>S+MoO<sub>3</sub>→MoS<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O）恢复活性相结构，重建活性位点。例如，对Cl<sup>-</sup>污染的Co-Mo催化剂，在400℃下通入含2.0vol%H<sub>2</sub>S的N<sub>2</sub>气流处理4小时，Cl<sup>-</sup>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<sup>[4]</sup>。硫化温度需控制在400-450℃，避免MoS<sub>2</sub>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（O<sub>2</sub>:1.5vol%，H<sub>2</sub>: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（NO<sub>3</sub>）<sub>2</sub>与（NH<sub>4</sub>）<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>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H<sub>2</sub>S-N<sub>2</sub>混合气（H<sub>2</sub>S: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  $10\text{m}^3$ ，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” ( $200^\circ\text{C}$  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 ( $\text{O}_2: 1.0\text{vol\%}$ ,  $\text{H}_2\text{O}: 8\text{vol\%}$ )，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 ( $\text{CoO}: 1.2\text{wt\%}$ ,  $\text{MoO}_3: 3.5\text{wt\%}$ )， $120^\circ\text{C}$  干燥4小时，补充流失的活性组分。装炉后在  $400^\circ\text{C}$  下硫化处理6小时 ( $\text{H}_2\text{S}: 2.0\text{vol\%}$ )，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  $280^\circ\text{C}$ （设计值  $240^\circ\text{C}$ ），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  $0.5\text{MPa}$ ,  $\text{O}_2: 0.8\text{vol\%}$ ,  $\text{H}_2: 0.5\text{vol\%}$ ）， $420^\circ\text{C}$  恒温10小时，去除积炭与部分毒物。降温后通入  $\text{N}_2\text{-H}_2$  混合气 ( $\text{H}_2: 5\text{vol\%}$ ) 在  $220^\circ\text{C}$  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 ( $\text{ZnO}: 2.0\text{wt\%}$ )， $110^\circ\text{C}$  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  $250^\circ\text{C}$ ，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  $\text{CO}_2$ 、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.