

# 煤基费托合成催化剂还原反应影响因素探讨

李军

国家能源集团宁夏煤业公司煤制油合成油厂 宁夏灵武 750411

摘要：本文从费托催化剂还原时升温速率、恒温还原压力、恒温还原时间、恒温还原温度、入塔气温度、原料气 H<sub>2</sub>/CO 比、单批次还原反应器还原催化剂的量等方向着手，分析讨论了影响费托催化剂还原效果的各种因素，进而得出提高费托催化剂还原效果的方法。结果表明：催化剂升温速率控制 8-10 ，催化剂恒温还原压力 3.0MP，恒温还原反应温度控制在 265 ，反应器循环量不低于 16.5 万 Nm<sup>3</sup>/h，恒温还原时间控制 24h，入塔气氢碳比根据还原催化剂量的不同控制在 0.8-1.3 (co%)，单批次还原反应器还原催化剂的量控制在 14-15t 时催化剂还原效果最佳，费托合成反应转化率最优。

关键词：催化剂还原效果 工艺条件 影响因素

## 一、引言

费托合成是以煤炭气化产生的合成气为原料在催化剂作用下生产各种烃类及含氧有机化合物的最主要的煤液化方法。国家能源集团宁夏煤业公司煤制油分公司 400 万吨/年煤制油项目费托合成装置采用中科合成油自主研发的高温浆态床费托合成催化剂、浆态床反应器和工艺工程。是目前世界上单套投资规模最大、拥有中国自主知识产权的煤炭间接液化示范项目，费托合成技术成功的关键是开发研究高活性、高产品选择性、高稳定性的催化剂。无论采取何种方法制备得到的铁基催化剂都不具备对合成原料气起催化作用的还原活性，需经过还原工艺处理后才具有催化剂的活性。还原工艺和参数的选择对催化剂的还原有重要影响。

影响催化剂还原效果的因素很多，主要包括费托催化剂还原时升温速率、恒温还原压力、恒温还原时间、恒温还原温度、入塔气温度、原料气 H<sub>2</sub>/CO 比、单批次还原反应器还原催化剂的量等。所以如何控制工艺条件至关重要，本文旨在讨论还原催化剂时操作条件对铁基催化剂的活性影响，尤其是找出对应操作条件下催化剂高活性的规律，为获得最优费托合成反应转化率的工艺条件提供还原依据。

## 二、费托催化剂还原的影响因素及控制措施

### 1. 催化剂还原量及入塔氢碳比的影响

单批次还原反应器还原催化剂的量对费托反应器开车满负荷运行有重要作用，催化剂是发生费托合成反应的必要条件，反应器内催化剂保有量直接影响费托合成反应性能。反应器内催化剂保有量不足时，合成气转化率降低。反应器内催化剂保有量长期偏低时，催化剂的机械强度明显变差，造成催化剂大量破损，失去活性。以国家能源集团 400 万吨/年煤制油项目为列，还原反应器设计单批次最大还原量为 16 吨/批，经研究发现，单批次催化剂还原量在 8 吨以下时，催化剂还原效率无法得到有效保证，因催化剂量太低无法明确还原时氢碳比数值。单批次催化剂还原量在 8-16 吨时，催化剂还原效果呈先升后降的趋势，单批次催化剂还原量在

14-15 吨时，还原效果达到最佳。主要体现在还原反应器容积有限，随还原催化剂量的增加，有效空间成缩小趋势，催化剂在还原过程中还原气体与催化剂接触表面积会发生变化，最终影响催化剂还原效果。同时还原不同量的催化剂需要的入塔氢碳比不同，根据研究得到不同催化剂量对应的氢碳比最佳控制值如图 1 所示。

图 2 为单批次催化剂还原量对费托原料气转化率的影响，从图中结果可以看出在单批次催化剂还原量在 14-15 吨费托对原料气转化率最高，总的来看，单批次催化剂还原量应严格按照设计还原量 16 吨进行还原，超过 16 吨时，还原效果明显变差。

催化剂量	控制指标		合成气预计流量
	氢气流量 Nm <sup>3</sup> /h	入塔气中 CO 含量 %	
8-9	9000	0.7-0.8	3000
9-10	9000	0.8-0.9	3500
10-11	9000	0.9-1.0	3900
11-12	9000	0.95-1.05	4300
12-13	9000	0.95-1.05	4700
13-14	9000	1.1-1.2	5100
14-15	9000	1.2-1.3	5500
15-16	9000	1.3-1.4	5800

图 1：还原不同催化剂量时控制指标

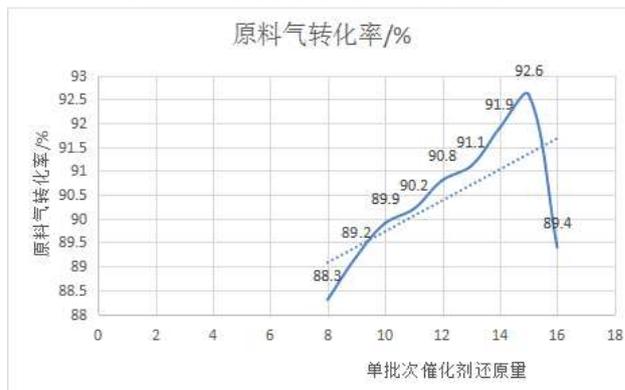


图 2：单批次催化剂还原量对原料气转化率的影响

## 2. 还原反应升温速率及恒温温度的影响

还原反应温度是费托合成催化剂还原效果的重要影响因素,升温速率和过度恒温时间对催化剂还原效果有显著影响,研究发现催化剂还原的最佳升温速率为5-10 ℃/h,低于此升温速率对催化剂还原效果基本无影响,但会增加催化剂还原周期,考虑到费托反应器的正常更换频次和开车时间建议催化剂还原的升温速率控制在8-10 ℃/h为宜。高于此升温速率对催化剂还原效果有明显影响,催化剂还原效果呈下降趋势。且升温速率越快,催化剂还原活性下降越明显。过度恒温的最佳温度为260-265 ℃,在此温度区间随温度的升高催化剂的活性和重质烃选择性逐渐增强,达到265 ℃时还原效果达到最佳,且具有最高的稳定性。

还原温度对催化剂产物选择性也有比较明显的影响。在各种还原温度下,催化剂的甲烷选择性和转化率均呈先升后降的趋势,在265 ℃下达到期望最佳值。还原温度增加将导致催化剂CH<sub>4</sub>等轻质烃选择性增加,C<sub>5+</sub>选择性降低,蜡油比降低。最终影响费托反应的运行。还原温度对催化剂的稳定性和机械强度等均有一定的影响。过高或过低的还原温度均会导致催化剂稳定性和机械强度变差,降低其活性和使用寿命。

## 3. 还原反应器入塔气温度的影响

催化剂还原的过度恒温时间对催化剂还原活性也有重要影响,研究发现还原催化剂265 ℃过度恒温时间在20-24小时为最佳,长于此时间范围对催化剂还原效果影响较小,由于催化剂活性和稳定性都达到最佳,延长过度恒温时间对催化剂基本无影响。但低于此时间范围对催化剂还原效果影响显著,过度时间缩短催化剂还原深度未达到最佳,催化剂还原效果变差。如果入塔气温度低于设计温度时(低于过度恒温时间20 ℃,即245 ℃以下)由于气体进入反应器后需经过吸热达到265 ℃过度恒温温度方可对催化剂还原效果和深度产生还原气氛影响,会造成265 ℃还原气氛时间无形中缩短,最终影响催化剂还原效果和深度。所以,我们在催化剂还原过程中注意监控相关参数控制,如果因阀门设备影响造成入塔气温度低于设计温度时,需第一时间查找原因,对循环气换热器、蒸汽加热器换热效果,循环气换热器旁路阀内漏情况进行检查确认。对内漏阀门进行检修更换,对换热效果达不到设计要求的换热器进行确认清洗或更换使其达到设计要求温度。如果在装置正常运行期间无法实现对换热器进行检修,我们可对恒温还原时间进行适当延长来弥补入塔气温度达不到设计值而对催化剂还原效果的影响。以国家能源集团400万吨/年煤制油项目为列,其中一套催化剂还原

由于入塔气温度较设计值低25 ℃左右,严重影响催化剂还原效果,用于费托反应后,反应器转化率较同负荷下其它反应器总包转化率低2%左右。

## 4. 操作压力的影响

还原压力对催化剂还原效果也有重要影响,还原压力大于3.0MPa时随还原压力的增加,反应器中原料气分压比增大,催化剂中物相晶粒增大,催化剂比表面积下降,部分铁碳化合物再氧化,催化剂活性和稳定性下降明显。在还原压力小于3.0MPa时,随还原压力的增加催化剂中铁碳化合物含量增加,氧化铁含量降低,催化剂活性和稳定性逐渐提高。因此在一定压力范围内催化剂中的铁碳化合物随还原压力的升高先增加后降低。还原压力在3.0MPa时,还原气氛最佳,催化剂活性和稳定性最好,还原出的催化剂能促进促进重质烃的生成,降低CH<sub>4</sub>和轻质烃的选择性。

## 4 结论

费托合成催化剂还原工艺的选择是煤间接液化油品的合成装置稳定运行的关键。直接影响催化剂的活性、稳定性和产物选择性。经研究得出以下结论:

(1)单批次催化剂的还原量不应超过设计还原量16吨。考虑催化剂运输成本和费托反应器开车运行情况,最佳还原量为14-15吨/次。

(2)还原升温速率、过度恒温温度、恒温时间是催化剂还原过程的重要影响因素,升温速率越快,催化剂还原活性下降越明显,过度恒温时间达到20小时以后对催化剂还原深度、活性影响明显减弱。考虑到费托反应器的正常更换频次和开车时间建议催化剂还原的升温速率控制在8-10 ℃/h,各项参数正常的情况下过度恒温时间控制24小时为宜。过度恒温温度在260-265 ℃之间时对催化剂还原效果影响明显,过高或过低的还原温度均会导致催化剂稳定性和机械强度变差,降低其活性和使用寿命。为使催化剂活性最佳和稳定,建议过度恒温温度控制在265±0.5 ℃。

## 参考文献:

- [1] 王向辉 门卓武 吕毅军 李永龙北京低碳清洁能源研究所《洁净煤技术》2017年02期
- [2] 孙启文.煤炭间接液化,2012,33(5):11~14.

## 作者简介:

李军,男,1990.11.12,汉族,宁夏中卫,国家能源集团宁夏煤业公司煤制油分公司合成油厂,助理工程师,本科,主要研究方向:煤化工