铁柱撑膨润土的一氧化碳水气变换性能

戴春皓,田森林,宁　平
(昆明理工大学环境科学与工程学院,云南 昆明 650093)

摘要:研究了铁柱撑膨润土(Fe-PILC)作为CO部分变换制甲醇合成气催化剂的变换性能。钙基膨润土经羟基铁柱撑改性后比表面积由56.8 m^2/g上升到134.0 m^2/g,d_{001}值由1.228 nm上升至1.556 nm;X射线衍射仪(XRD)表征结果表明Fe-PILC的变换活性来源于还原后在层间形成的Fe_3O_4;变换活性实验结果表明,随着还原温度、变换反应温度的升高,变换率增大,空速2 500 h^{-1}以内变换率保持稳定;在最高还原温度400℃、反应温度390℃、空速在2 500 h^{-1}以内、汽气体积比1.4条件下,平均变换率为62.5%,H_2/CO体积比为2:1,符合CO部分变化制甲醇合成气的要求。

关键词:铁柱撑膨润土;变换;催化剂
中图分类号:TQ351.274;TD875.5　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:0253-4320(2009)11-0068-03

Water-gas shift properties of Fe-PILC for preparation of methanol syngas from CO

DAI Chun-hao, TIAN Sen-lin, NING Ping
(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The shift properties of CO partial shift is studied, which selects Fe-PILC as a catalyst for preparation of methanol syngas. After the modification exchanging from Ca-PILC to Fe-PILC by hydroxyl-iron, the specific surface area rises to 134.0 m^2/g from 56.8 m^2/g, while d_{001} rises to 1.556 nm from 1.228 nm. The XRD characterization results show that the shift activity of Fe-PILC is the formation of Fe_3O_4 after the reduction reaction. The shift activity experimental results show that the shift rate increases with the reduction temperature and the shift reaction temperature, and it remains stable within the space velocity of 2 500 h^{-1}. The result also show that the average conversion rate can reach 62.5%, the volume ratio of H_2/CO can reach 2:1, and it is suitable for the preparation request of methanol syngas, under the following conditions: the highest reduction temperature of 400℃, the prime reaction temperature of 390℃, the prime space velocity of less than 2 500 h^{-1}, the volume ratio of steam to gas of 1.4.

Key words: Fe-PILC; shift; catalyst

工业上常用的CO变换工艺多针对水煤气、半水煤气等CO浓度相对较低(体积分数<40%,下同)的原料气,出于反应过程维持自身热平衡及防止CO造成氨合成催化剂中毒的需要,多采用高变换率生产技术(总变换率一般控制在90%以上),催化工艺和催化剂设计均以高变换率为主要目标[1-6],但是随着黄磷尾气、电石炉气等富含CO(体积分数85%~95%)的工业废气净化技术的发展,如何利用传统的变换工艺将工业废气变废为宝,制成工业上可以广泛应用的合成气成为目前的研究重点[7-11]。但是由于高浓度CO变换是以维持热平衡,保持变换率为目标,而传统的催化剂一直以高变换率为目标而不能满足以上要求,因此需要开发新型适于高浓度CO变换的催化剂[12]。CO变换反应中最常用的催化剂是铁系变换催化剂,活性成分是由Fe_2O_3还原产生的Fe_3O_4,其中铁的质量分数高于75%。若将活性成分负载到具有更大表面积的柱撑粘土上,可以用更低的活性物质达到变换的目的。将聚合羟基铁离子通过阳离子交换反应负载到柱撑膨润土层间,利用柱撑膨润土的阳离子交换性、比表面积大等特点,可达到作为CO变换催化剂的目的[13-17]。

文中利用高浓度CO制备甲醇合成气,为得到合格的甲醇合成气,需要将CO的变换率控制在63%左右,即控制产生的气体体积比为$V(H_2)$:$V(CO)$=2:1。笔者按照这个实验目的和实验结果来考核柱撑膨润土催化剂的催化活性和催化条件。

1　实验部分

1.1　实验材料

实验所用柱撑膨润土为内蒙古产钙基柱撑膨润

收稿日期:2009-06-14
基金项目:国家发展改革委员会高科技产业化西部专项([2005]1899);国家自然科学基金(50768006);昆明理工大学分析测试基金
作者简介:戴春皓(1982-),女,博士生,2602-tian@163.com;宁平(1958-),男,博士生导师,主要研究方向大气污染控制工程。