

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 541.128.3

Каталитическая конверсия диоксида серы монооксидом углерода

Денисов А.А.

Институт газа НАН Украины, Киев

Экспериментально установлена возможность очистки газов, содержащих диоксид серы, каталитическим восстановлением его с использованием монооксида углерода. Изучена активность серии оксидов железа, хрома, цинка, меди и кобальта в качестве активных составляющих катализаторов. Установлена высокая активность оксидов железа и хрома в реакции конверсии SO_2 по показателю селективности процесса по сере. Оптимальные условия реализации реакции конверсии: сухая бескислородная смесь газов, температура 450–470 °С, соотношение компонентов $\text{CO}/\text{SO}_2 = 2,3$, объемная скорость процесса 9–10 тыс.⁻¹. Селективность процесса по сере достигает 87–100 %. Показана возможность использования свежеприготовленного массивного железохромового катализатора, обычно применяемого в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром, в качестве катализатора исследуемой реакции. Установлены основные показатели активности этого катализатора.

Ключевые слова: диоксид серы, конверсия, катализатор, селективность.

Експериментально встановлено можливість очистки газів, що містять діоксид сірки, каталітичним відновленням його з використанням монооксиду вуглецю. Вивчено активність серії оксидів заліза, хрому, цинку, міді та кобальту як активних складових катализаторів. Встановлено високу активність оксидів заліза та хрому в реакції конверсії SO_2 по показникам селективності процесу за сіркою. Оптимальні умови реалізації реакції конверсії: суха безкиснева суміш газів, температура 450–470 °С, співвідношення компонентів $\text{CO}/\text{SO}_2 = 2,3$, об'ємна швидкість процесу 9–10 тис.⁻¹. Селективність процесу за сіркою досягає 87–100 %. Показано можливість використання свіжовиготовленого масивного залізохромового катализатора, який звичайно використовується в реакції конверсії монооксида вуглецю водяною парою, як катализатора у реакції, що досліджується. Встановлено основні показники активності такого катализатора.

Ключові слова: диоксид сірки, конверсія, катализатор, селективність.

Проблема очистки промышленных выбросных газов, в первую очередь газов металлургических, теплоэнергетических и химических объектов, с целью предупреждения загрязнения

воздушного бассейна токсичными соединениями, включая соединения серы, является актуальной и глобальной проблемой современности [1]. Наиболее важной данная проблема является

ся по отношению к городским и районным ТЭЦ, которые используют в качестве энергоносителя низкосортные сорта углей, торф, мазут, и древесину, что сопряжено с выбросом в атмосферу токсичных соединений серы [2].

Процесс десульфуризации выбросных газов может реализовываться различными методами в зависимости от концентрации газообразных соединений серы. К ним необходимо отнести сорбционные методы с последующим выделением и концентрированием SO_2 , методы химического связывания с получением сульфат-сульфидов, а также каталитические методы очистки газов от сернистых соединений (восстановление, окисление) с получением элементарной серы [3]. Каталитические приемы десульфуризации являются составной частью экологического катализа, когда каталитическими средствами решаются актуальные вопросы экологического назначения [4].

Цель данного исследования — выяснение оптимальных параметров процесса конверсии диоксида серы монооксидом углерода с использованием нанесенных и гранулированных оксидных катализаторов.

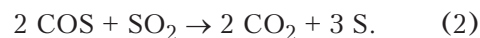
Активность катализаторов в исследуемой реакции определяли на лабораторной установке проточного типа с системой подготовки и регулирования подачи газов, отбора продуктов реакции. Температура газовой смеси на входе и выходе из реактора замерялась термопарой с точностью ± 1 °С. Катализаторы получали пропиткой носителя Al_2O_3 (модификации А1) растворами нитратов, сульфатов металлов (железа, хрома, меди, цинка, кобальта) с конечным содержанием оксидов металлов до 25 % (мас.). Испытывались катализаторы разных фракций (0,1–2,5 мм), полученные дроблением исходного катализатора. Внутренняя поверхность пор образцов определялась стандартным методом (низкотемпературная адсорбция аргона) [5]. Анализ состава газов проводился в условиях одного хроматографа ЛХМ-5 МД [6] на двух последовательно соединенных колонках: молекулярное сито 5А (CO , O_2 , N_2), α -силикагель КСК-25 (CO_2 , CS_2 , COS , H_2S), суммарное время анализа 8,5 мин, точность определения концентрации компонентов газовой смеси не менее 0,05 % (об.).

Нами определены следующие показатели (в долях единицы), характеризующие изучаемую реакцию: X — степень восстановления SO_2 как отношение $\{[\text{SO}_2]_0 - [\text{SO}_2]_k\} / [\text{SO}_2]_0$; α — степень использования CO в реакции восстановления в виде соотношения $\{[\text{CO}]_0 - [\text{CO}]_k\} / [\text{CO}]_0$; количество серы в реакции конверсии рассчитыва-

ли по результатам хроматографического анализа всех компонентов реакции по уравнению $[\text{S}_x]_k = [\text{SO}_2]_0 - \{[\text{CS}_2]_k + [\text{COS}]_k + [\text{H}_2\text{S}]_k\}$; селективность по сере рассчитывали по уравнению $Z = [\text{S}_x]_k / \{[\text{CS}_2]_k + [\text{COS}]_k + [\text{H}_2\text{S}]_k\}$. Реальная температура конденсации газообразной серы (переход в твердую фазу) 330–340 °С. С целью определения оптимальных размеров зерна катализатора предварительно проведена серия экспериментов с дроблением исходного катализатора до гранул размером 0,5–4,5 мм. Опираясь на оперативный показатель α , с учетом оптимальных и рациональных значений объемной ($W < 10$ тыс.⁻¹) и линейной ($V < 1,2$ м/с) скоростей процесса конверсии, также с учетом гидравлического сопротивления слоя катализатора нами экспериментально определены размеры гранул катализатора — 1,0–2,0 мм, в среднем 1,5 мм, что соответствует кинетическому режиму реакции конверсии SO_2 монооксидом углерода.

Катализаторы

В основу реакции конверсии диоксида серы положена известная реакция с участием монооксида углерода, когда процесс конверсии завершается нейтрализацией токсичных ингредиентов или переводом их в менее токсичные компоненты, который осуществляется по двум последовательным реакциям [7]:



Суммарная реакция:



В [8] в качестве активных катализаторов предлагается использовать контакт на основе оксида алюминия (носитель) с добавками оксидов железа, хрома, кобальта или марганца, что позволяет существенно снизить температуру реакции восстановления диоксида серы монооксидом углерода до 420–450 °С. Описан способ очистки выбросного газа от SO_2 (реакция (3)) в реакторе с катализатором в два слоя: в первом — $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ (10 %) + Cu (8 %) + Ag (4 %); во втором — $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ (до 5 %). Суммарная степень конверсии SO_2 при 440–450 °С приближается к 90 % [9]. Большинство авторов отмечают существенную зависимость выхода элементарной серы от соотношения $n = [\text{CO}]_0 / [\text{SO}_2]_0$ в исходной газовой смеси.

Недостаток восстановительного агента CO в очищаемом газе и (или) избыток кислорода в нем можно устранить сжиганием незначи-

тельных количеств горючего компонента или добавления соответствующих объемов газов, содержащих в качестве примеси оксид углерода [7–9]. В отдельных случаях катализаторы, содержащие активные компоненты в виде оксидов редкоземельных элементов (группы лантана), позволяют осуществлять процесс восстановления диоксида серы при больших объемных скоростях — более 15 тыс.^{-1} [8].

Отклонение соотношения n (реакция (3)) от оптимальных величин ведет к образованию нежелательных продуктов (сероводород, серооксид углерода) и снижает степень очистки выбросного газа от примеси SO_2 . Важным критерием эффективности известных контактов является их активность при наличии кислорода и водяных паров в исходном очищаемом газе, а также относительные доли каждого по отношению к количеству диоксида серы в выбросном газе. Остаточное количество $[\text{SO}_2]_k$ после реакции восстановления серы с помощью монооксида углерода взаимосвязано с концентрацией кислорода и оксида углерода в исходном очищаемом газе: $[\text{SO}_2]_k > \{[\text{SO}_2]_0 + [\text{O}_2]_0\}$ [7].

Важным критерием эффективности известных контактов является концентрация кислорода и водяных паров в исходном очищаемом газе, а также относительные доли их по отношению к количеству диоксида серы в выбросном газе. Известно, что в процессе очистки монооксид углерода не влияет на адсорбцию SO_2 , а присутствие в очищаемом газе избытка кислорода (более 0,7 % (об.)) нивелирует процесс очистки и приводит к образованию нежелательного продукта — серооксида углерода [9, 10].

Таблица 1. Состав и физические свойства оксидных катализаторов

Номер образца	Состав катализатора, % (мас.)	$\rho_{\text{каж}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{ист}}, \text{ г/см}^3$	$\epsilon, \%$	$S \text{ (м}^2/\text{г)}/ S_1 \text{ (\%)} \text{ /}$
1	Носитель А1	1,10	3,42	70,8	180/45
2	с 10 % ZnO	1,00	2,73	63,4	140
3	с 10 % Ag ₂ O	0,96	3,24	70,3	120
4	с 10 % CoO	1,00	3,18	68,5	119
5	с 10 % NiO	0,97	2,94	67,4	149
6	с 10 % CuO	0,96	2,83	68,1	143
7	с 10 % Cr ₂ O ₃	0,96	3,25	70,4	153/56
8	с 2 % Fe ₂ O ₃	1,00	3,20	68,7	168
9	с 5 % Fe ₂ O ₃	1,01	2,79	64,1	161
10	с 10 % Fe ₂ O ₃	1,00	2,93	65,8	141/64
11	с 20 % Fe ₂ O ₃	0,98	3,15	69,2	128
12	с 10 % Fe ₂ O ₃	1,00	3,17	68,4	143

Примечание. Пропиточный раствор: образцы 2–6, 12 — нитраты металлов, 7 — бихромат аммония, 8–11 — сульфаты железа. $\rho_{\text{каж}}, \rho_{\text{ист}}$ — кажущаяся и истинная плотность; ϵ — пористость; S, S_1 — поверхность пор и микропор.

Пористая структура катализаторов.

В табл.1 приведены некоторые физические свойства катализаторов, содержащих оксиды металлов, которые наносились из соответствующих растворов методом пропитки по влагоемкости носителя А1.

Анализ значений внутренней поверхности нанесенных катализаторов с 10 % каждого оксида показал следующее: при пропитке носителя нитратами металлов (образцы 2–4) внутренняя поверхность пор резко уменьшается в ряду оксидов металлов $\text{Zn} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Co}$ до $119 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом пористость образцов изменяется незначительно по отношению к исходному носителю А1. Пористая структура носителя А1 относится к категории бидисперсной, когда основная часть внутренней поверхности приходится на микропоры носителя. В процессе пропитки носителя оксид металла оседает в порах достаточно равномерно, при этом происходит закупоривание значительной части микропор, что сказывается на уменьшении внутренней поверхности пор образцов катализаторов. Для образцов 5, 6, 12 при равной пористости около 68 % внутренняя поверхность катализатора меняется незначительно, но меньше исходного носителя на 20–21 %. Для образцов 8–11, содержащих 2–10 % оксида железа, наблюдается резкое уменьшение значений внутренней поверхности пор катализатора, которые симпатны увеличению количества оксида железа. В последнем столбце для образцов 1, 7 и 10 через дробь приведены значения внутренней поверхности пор, которая приходится на микропоры S_1 . Сравнение этого показателя образцов 7 и 10 с исходным носителем А1 позволяет предположить, что процесс пропитки носителя раствором осуществляется в первую очередь в переходных и макропорах. Сравнение величин пористости образцов 10 и 12 свидетельствует о том, что вид раствора при пропитке носителя (нитрат или сульфат) не оказывает существенного значения на их физические свойства.

Активность катализаторов. Предварительно установлено оптимальное соотношение n по результатам серии экспериментов при варьировании этих значений в интервале 1,5–3,5. В табл.2 приведены показатели активности некоторых образцов оксидных катализаторов из табл.1 в реакции восстановления SO_2 монооксидом углерода (температура реакции $440 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $n = 2,3 \pm 0,05$; $W = 10 \text{ тыс.}^{-1}$), где критерием качества образцов является селективность по сере Z при оптимальных значениях $n = 2,3$, близких к стехиометрии ($n = 2$), то есть для достижения конечной цели конверсии

SO₂. Таким критериям отвечают образцы 10 и 12 (Fe₂O₃) и образец 7 (Cr₂O₃), содержащие по 10 % (мас.) оксида металла.

Таблица 2. Активность катализаторов в реакции восстановления SO₂ монооксидом углерода

Номер образца	α, %	X, %	Z, %
3	6,6/-	22,8/-	100/-
4	41,9/-	58,0/-	94,8/-
5	39,4/-	25,9/-	100/-
6	17,1/-	7,5/-	100/-
7	99,0/-	92,6/	91,4/
8	-/11,9	-/19,5	-/100
9	-/74,6	-/91,2	-/97,6
10	78,7/78,6	98,2/99,0	94,5/89,5
11	-/95,1	-/100	-/100
12	86,4/-	99,1/-	99,5/-

Примечание. В числителе — хромоксидный, в знаменателе — железоксидный катализаторы.

Здесь наблюдается некоторая аналогия с реакцией конверсии оксида углерода водяным паром [11], где существенную активность имеют также оксиды железа и хрома. Значения селективности по сере для всех образцов (кроме 2) почти 100 %, поэтому выбор оптимального состава контакта базируется на других показателях (α, X), которые наиболее высоки для образцов 10, 12 и 7. При этом активность образцов 10 и 12 практически одинакова, а вид пропиточного раствора (нитрат, сульфат) не влияет на конечную активность катализаторов. Эта идентичность подтверждается также близкими значениями внутренней поверхности пор этих образцов.

В дальнейшем подробнее была изучена активность именно оксидов железа при тех же условиях проведения реакции конверсии. Для сравнения их активности взят показатель α — степень использования оксида углерода. Для образцов 9–11 значения α достаточно высоки и близки, а для образца 8 значение α очень низкое по причине малого содержания оксида железа (2 % (мас.)) на носителе. Таким образом, образцы 7 и 10, в составе которых по 10 % (об.) оксидов хрома и железа, имеют максимальные значения величин X и Z. Исходя из этого факта, отдельно был приготовлен бинарный оксидный катализатор, содержащий эти оксиды в равных количествах (10 % (мас.)). Изучена каталитическая активность такого контакта в реакции конверсии SO₂ в интервале температур 280–570 °С и найдены следующие средние значения показателей активности: сте-

пень окисления СО — 82–83 %, степень восстановления диоксида серы — 91–92 %, селективность процесса по сере — 92–93,5 %. Увеличение количества оксида железа в смеси до 20 % (об.) приводит к росту селективности процесса до 96–97 %. Для железохромовых катализаторов на кривых температурной зависимости степени восстановления SO₂ наблюдается эффект положительного гистерезиса в режиме повышения и понижения температуры, при этом ширина петли гистерезиса прямо пропорциональна количеству оксида железа в катализаторе. Такое свойство этих оксидов позволяет в дальнейшем снизить реальную температуру реакции на 50–70 °С без ущерба эффективности процесса [9]. Аналогичное свойство гистерезиса характерно и для реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха на оксидных контактах разного состава [12]. Сравнение активности образцов контактов 10 и 12 по показателю селективности позволяет сделать вывод о незначительном влиянии вида пропиточного раствора, содержащего ион железа, на конечную активность катализаторов.

Влияние реакционной среды. Изучено влияние реакционной среды на свойства нанесенных оксидных катализаторов в рассматриваемой реакции, позволяющее определить оптимальный режим реализации поставленной задачи. Установлено, что предварительная обработка катализаторов бескислородной сухой реакционной смесью при повышенных температурах (более 500 °С) способствует их активации и образованию на поверхности контактов активных центров, на которых происходит последовательная хемосорбция SO₂ и СО с образованием продуктов реакции. В процессе работы такого катализатора в серосодержащей среде происходит образование сульфидов железа и хрома, которые частично отравляют контакт, но в то же время являются активными центрами, хемосорбирующими монооксид углерода и способствующими активации основной химической реакции.

Важным критерием эффективности известных контактов является концентрация кислорода и водяных паров в исходном очищаемом газе, а также относительные доли их по отношению к количеству SO₂ в выбросном газе. В [9] показано, что в процессе очистки монооксид углерода не влияет на адсорбцию SO₂, а присутствие в очищаемом газе избытка кислорода (> 0,7 % (об.)) приводит к частичному отравлению поверхности катализатора, при этом нивелируется процесс очистки и образуется нежелательный продукт — серооксид углерода [10, 11]. Наличие в реакционном газе паров воды

затрудняет процесс активации катализатора, приводит к образованию сероводорода и снижает селективность процесса. Установлено, что наличие в реакционной смеси углекислого газа в интервале концентраций 0,3–12 % (об.) не изменяет степени превращения диоксида серы.

Селективность процесса конверсии.

Под термином «селективность» понимается доля элементарной серы (Z) в серосодержащих продуктах реакции конверсии (CS₂, COS, H₂S, S₂), которая рассчитывалась по результатам анализа состава газа следующим равенством: $Z = [S_x]_K / \{[CS_2]_K + [COS]_K + [H_2S]_K\}$. Согласно стехиометрии реакции (уравнение (3)), показатель $n = 2$, но нами установлено, что если показатель $n > 2,2$, то при температуре более 350 °С диоксид серы в основном восстанавливается до элементарной серы, а если $n < 2,2$, то при температуре менее 350 °С наряду с элементарной серой образуется также нежелательный продукт – серооксид углерода.

Рис.1 иллюстрирует температурную зависимость выхода продуктов конверсии (сера и серооксида углерода) при $n = 2,1$ от их концентрации в продуктах реакции. Максимальная селективность процесса по сере (кривая 1) соответствует температуре 350–360 °С.

На рис.2 приведены кривые зависимости выхода продуктов реакции (сера и серооксид углерода) от соотношения объемов монооксида углерода и диоксида серы в исходной смеси газов при 500 °С [11]. Из этих данных следуют оптимальные параметры процесса конверсии SO₂: $n = 2,1-2,3$, газовая смесь сухая, темпера-

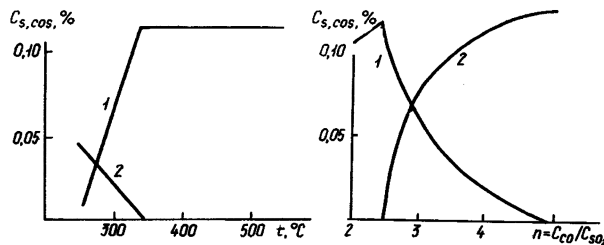


Рис.1. Зависимость концентрации серы (1) и серооксида углерода (2) от температуры при объемной скорости процесса 10 тыс.⁻¹ и [SO₂]₀ = 0,13 % (об.).

Рис.2. Зависимость концентрации серы (1) и серооксида углерода (2) от отношения концентраций исходных компонентов n при 500 °С и [SO₂]₀ = 0,13 % (об.).

тура процесса конверсии 350–500 °С, концентрация диоксида серы ≈ 0,15 % (об.).

Массивный оксидный катализатор.

Изложенный экспериментальный материал свидетельствует о достаточно высокой активности оксидов железа и хрома в реакции восстановления SO₂ оксидом углерода с высоким показателем селективности процесса конверсии по сере. Существует катализатор промышленного изготовления, содержащий эти оксиды, – массивный среднетемпературный железохромовый катализатор марки СТК-1 следующего состава, %: Fe₂O₃ – 91–92; Cr₂O₃ – 7–8. Этот контакт (или его аналог) традиционно используется в реакции конверсии оксида углерода водяным паром и работает в температурном интервале 430–480 °С с высоким выходом конечного продукта – водорода. Основные свойства этого катализатора: контакт цилиндрической формы диаметром 8–9 мм и длиной до 15 мм, насып-

Таблица 3. Активность промышленного железохромового катализатора при двухступенчатом расположении контакта

Номер образца	V ₁	V ₂	V	p	m ₁	m ₂	W ₁ , тыс. ⁻¹	W ₂ , тыс. ⁻¹	W, тыс. ⁻¹	α, %	X, %	Z, %
1	0,5	1	5	0,5	10	5	80	40	28	100	96,3	97,3
2	0,5	1	5	0,5	10	5	24	12	8	94,3	100	98,2
3	0,5	1	5	0,5	10	5	80	40	28	97,1	85,7	98,1
4	1	1	5	1	5	5	50	50	25	100	91,5	86,0
5	1	1	5	1	5	5	50	50	25	100	93,6	73,4
6	1	1	5	1	5	5	50	50	37,5	90,3	100	50,7
7	1	1	5	1	5	5	50	50	28	100	100	91,3
8	1	0,5	5	2	5	10	40	80	28	92,2	93,4	84,6
9	0,5	0,5	5	1	10	10	80	80	40	87,3	88,6	81,9
10	0,5	1,5	2,5	0,33	5	1,67	80	28	18	98,0	85,7	96,7
11	0,5	1,5	2,5	0,33	5	1,67	80	28	9	98,3	89,4	96,7
12	1,5	0,5	2,5	3	1,67	5	80	28	9	99,0	85,3	98,7
13	1,5	0,5	2,5	3	1,67	5	80	28	18	98,2	88,9	91,6
14	1,5	0,5	2,5	0,5	1,67	5	80	28	18	95,1	92,8	89,0
15	0,5	1	1	0,5	0,5	1	80	40	28	94,7	96,8	92,0

ная плотность — 11,7–11,8 г/см³, внутренняя поверхность пор — 30–32 м²/г [13].

Катализатор СТК-1 фракцией 1–2 (1,5) мм испытывался при тех же параметрах, что и нанесенные образцы контактов. Найдено, что этот катализатор при стандартных условиях испытаний по активности ничем ни уступает экспериментальным образцам, при этом оптимальная температура снижается до 390–410 °С благодаря широкой петле гистерезиса в данном случае, а селективность процесса конверсии SO₂ остается на высоком уровне 95–97 %. Сульфиды железа и хрома, образующиеся в процессе конверсии СО, являются в дальнейшем каталитическими активными центрами на стадии сорбции компонентов реакции и в определенной мере способствуют процессу восстановления SO₂ [10].

С целью интенсификации процесса конверсии SO₂ и перевода режима реакции во внешнекинетическую область мы разбили общий объем катализатора на две ступени таким образом, чтобы между ними был свободный объем. В табл.3 приведены соответствующие экспериментальные данные с такими условными обозначениями: V₁ и V₂ — объемы катализатора на 1-й и 2-й ступенях; V — свободный объем между ними (приведены в условных единицах); p — отношение объема первого слоя катализатора ко второму, $p = V_1/V_2$; m₁, m₂ — доля объема каждого слоя по отношению к свободному объему между ними, $m_1 = V_1/V$, $m_2 = V_2/V$; W₁, W₂, W — значения объемных скоростей течения газовой смеси через катализаторы 1-й, 2-й ступени и ее суммарное значение в расчете на обе ступени. Условия экспериментов: [SO₂]₀ = 0,13–0,15 % (об.); [CO]₀ = 0,3–0,7 % (об.); n = 2,1–2,5; температура реакции 440 ± 5 °С.

Анализ табличных данных позволяет выявить оптимальные условия расположения слоев катализатора: свободный объем между слоями — 2,5–5 условных единиц при соотношении объемов контакта по слоям как $p = 0,33–0,5$ при суммарной объемной скорости течения газовой смеси 9–28 тыс.⁻¹. Разделение контакта на две ступени (слоя) позволяет также экономить катализатор без существенного ущерба конечным показателям активности железохромового катализатора [14].

Необходимо обратить внимание на универсальность каталитических свойств оксидного железохромового катализатора конверсии СО водяным паром, но уже отработанного контакта, в реакции окисления сернистого газа. При низких концентрациях SO₂ в газе (0,3–0,6 %) при температуре 550–575 °С и малой объемной скорости (1 тыс.⁻¹) происходит его окисление кислородом до SO₃ (до 60–80 %) с

поглощением последнего водой [15]. Монооксид углерода также используется при очистке технологических газов от сероводорода с той разницей, что данный процесс реализуется в две последовательные ступени: окислительную и восстановительную [16].

Список литературы

1. Михайличенко Г.Г., Миронов Д.В., Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна от оксидов серы. — Одесса : Астропринт, 2001. — Т. 2. — 83 с.
2. Мадоян А.А., Базаянц Г.В. Сероулавливание на ТЭС. — Киев : Тэхника, 1992. — 169 с.
3. Денисов А.А. Очистка выбросных газов от двуокиси серы // Роль химии в охране окружающей среды. — Киев : Наук. думка, 1983. — С. 115–127.
4. Денисов А.А., Шамрай А.А. Очистка выбросных газов от двуокиси серы // Сернистые соединения и окружающая среда : Тез. докл. междунар. семинара. Иваново, май 1996 г. — Иваново : Иван. гос. хим.-технол. акад., 1996. — С. 67.
5. Буянова Н.Е., Карнаухов А.П. Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. — Новосибирск : Наука, 1965. — 60 с.
6. Другов Ю.С., Березкин В.Г. Хроматографический анализ загрязненного газа. — М. : Химия, 1981. — 252 с.
7. Денисов А.А. Очистка выбросных газов от токсичных сернистых соединений // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2008. — № 6. — С. 31–36.
8. Пат. 3888970 США. Способ очистки отходящих газов от сернистого ангидрида / А.Хаас, С.Калафилла. — РЖХим. — 1976. — 7И 148 П.
9. Заневская О.С., Денисов А.А., Власенко В.М. и др. Влияние реакционной смеси на свойства нанесенных оксидных катализаторов в реакции восстановления сернистого ангидрида окисью углерода // Журн. прикл. химии. — 1986. — № 11. — С. 2425–2429.
10. Заневская О.С., Денисов А.А., Власенко В.М. и др. Взаимодействие компонентов реакционной смеси с катализатором в реакции восстановления сернистого ангидрида монооксидом углерода // Катализ и катализаторы. — 1987. — № 25. — С. 81–86.
11. Заневская О.С., Денисов А.А., Ракша В.В. Восстановление сернистого ангидрида оксидом углерода в условиях низких концентраций реагирующих веществ // Хим. технология. — 1988. — № 3. — С. 18–21.
12. Денисов А.А., Макаренко В.А., Шамрай А.А. Керамические блочные носители и катализаторы соевой структуры // Экологические технологии и ресурсосбережение. — 1997. — № 2. — С. 24–31.
13. А.с. 471112 СССР, МКИ В 01 11/02. Способ регенерации отработанного катализатора / Л.А.Концевой, А.С.Плыгунов, Б.А.Жидков, А.А.Денисов. — Оpubл. 1975, Бюл. № 17.

14. А.с. 1357056 СССР, МКИ⁴ В 01 D 53/36. Способ очистки газа от сернистого ангидрида / А.А.Денисов, В.М.Власенко, О.С.Заневская. — Оpubл. 1987, Бюл. № 45.
15. Воронова Л.А., Слезкинская Н.В., Семенютина В.С. и др. Исследование возможности применения отработанного катализатора конверсии окиси углерода для очистки газов от SO₂ // Тез. Всесоюз. межвуз. конф. «Проблемы охраны труда». — Казань, 1974. — С. 284–285.
16. Заявка 4110054 ФРГ, МКИ⁵ В 01 D 53/56, F 01 N 3/18. Способ устранения выбросов H₂S при каталитической очистке отходящих газов / R.Domesle, B.Engler. — Оpubл. 01.10.92. (РЖХим. — 1994. — 2Л 174 П).

Поступила в редакцию 01.12.09

Sulfur Dioxide Catalytic Conversion by Carbon Monoxide

Denisov A.A.

The Gas Institute of NASU, Kiev

The possibility of gases purification from sulfur dioxide by catalytic disoxidation with carbon oxide application is experimentally established. The chemical activity of metals oxides series, chromium, zinc, copper and cobalt oxides as active component of catalytic agents is investigated. High activity of iron and chromium oxides in sulfur dioxide conversion reaction by selectivity parameter of process on sulfur is determined. The conversion reaction optimal conditions are the next: dry oxygen-free gases mix, 450–470 °C temperature, CO/SO₂ = 2,3 components ratio, 9–10 thousand⁻¹ process volume speed. The process selectivity achieves up to 87–100 %. The possibility of just prepared massive iron-chromium catalyst application as investigated reaction catalyst usually used in carbon oxide conversion by water steam reaction is displayed. The basic activity indicators for the catalyst are established.

Key words: sulfur dioxide, conversion, catalytic agent, selectivity.

Received December 1, 2009

УДК 547.211:542.943

Влияние химического модифицирования носителя на свойства никель-клиноптилолитовых катализаторов в процессе получения синтез-газа углекислотной конверсией метана

*Рустамова С.Т., Аббасова Н.И.,
Ахмедов М.М., Талыблы И.А.*

Институт Химических Проблем НАН Азербайджана, Баку

Представлены результаты поиска оптимальных условий химического модифицирования носителя (клиноптилолитсодержащей породы из Айдагского месторождения Азербайджана) никелевых катализаторов. Исследованы их свойства с целью получения активных систем для процесса углекислотной конверсии метана. Катализаторы охарактеризованы методами термопрограммированного восстановления водородом и термопрограммированной десорбции аммиака.

Ключевые слова: носитель, модифицирование, катализатор, активность.