

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, V.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.

Наведено результати пошуку оптимальних умов хімічного модифікування носія (кліноптилолітвмісної породи з Айдагського родовища Азербайджану) нікелевих катализаторів. Досліджено їх властивості з метою отримання активних систем для процесу вуглекислотної конверсії метану. Катализатори охарактеризовано методами термопрограмованого відновлення воднем та термопрограмованої десорбції аміаку.

Ключевые слова: носій, модифікування, катализатор, активність.

Процесс получения синтез-газа углекислотной конверсией метана (УКМ) привлекает особое внимание исследователей, так как способствует химической утилизации парниковых газов (природного либо попутного газа, либо шахтного метана, а также углекислого газа, содержащегося в выбросных газах ТЭС и промышленных предприятий). Кроме того, реализация данной реакции приведет к получению альтернативного источника сырья для химической промышленности, а также получению смеси водорода и монооксида углерода с соотношением $H_2/CO = 1$, требующимся для реакций восстановления (получения железа из руды и т.д.) и оксисинтеза.

Исследователи для этого процесса предлагают системы на основе кобальта, никеля, благородных металлов и т.д., часто содержащие добавки других элементов [1–6]. Системы, содержащие благородные металлы и кобальт, по активности и стабильности схожи с никелевыми системами, но они дороги. Для ускорения реакции газификации угля предлагается увеличивать дисперсность металлического никеля либо вводить щелочные или щелочноземельные элементы в носитель [7, 8]. Так, для сохранения стабильности дисперсного никеля зарубежными фирмами («Haldor Topsoe», «Sud Chemie», ICI) в качестве материала для носителя используются алюминаты кальция и магния (Al_2O_3 , MgO , CaO), имеющие низкую удельную поверхность ($5–10 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокую термостойкость.

Имея систему каналов и полостей строго определенного размера, цеолиты представляют собой почти идеальные матрицы для стабилизации дисперсных частиц. К термостойчивым цеолитам относятся клиноптилолит, морденит, шабазит. Для клиноптилолитовых цеолитов характерно существование двух типов каналов [9]. Окна этих каналов составлены 8-членными (диаметр $0,40 \times 0,55 \text{ нм}$) и 10-членными ($0,44 \times 0,72 \text{ нм}$) кольцами.

В работах [10, 11] показана высокая активность и стабильность катализаторов на основе цеолитсодержащих туфов. Представляет интерес изучение влияния химического модифицирования носителя на свойства катализаторов на их основе в процессе углекислотної конверсії метана.

В опытах по химическому модифицированию носителя и исследованию каталитических свойств использовали измельченную породу (ситовая фракция с размерами частиц $1–2 \text{ мм}$), содержащую, по данным рентгенофазового анализа, % (мас.): клиноптилолит — $76–80$; кварц — $14–16$; кальцит и прочие минералы — $2–2,5$.

Основные характеристики клиноптилолита: механическая прочность при сжатии — 150 кг/см^2 ; истираемость — не более 4% ; пористость — 34 кг/дм^3 ; плотность — $2,370 \text{ кг/дм}^3$ (для сравнения: у кварцевого песка — $2,60 \text{ кг/дм}^3$); твердость по шкале Мооса — $3,5–4$ балла (для сравнения: у кварцевого песка — $6–7$ баллов); размер кристалликов цеолита $\leq 0,25–0,50 \text{ мкм}$, величина удельной поверхности — $13,5 \text{ м}^2/\text{г}$ [9].

Методика декатионирования состояла в обработке породы раствором хлорида аммония ($0,3 \text{ моль/л}$; $60 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 ч) с последующей отмывкой от ионов Cl^- и прокаливанием полученной NH_4 -формы при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (4 ч). Кислотную обработку проводили следующим образом: образцы породы (зернением $3–5 \text{ мм}$) обрабатывали растворами хлористоводородной кислоты концентрацией $0,5–10 \text{ моль/л}$ при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч ($T : Ж = 1 : 10$). После кислотной активации образцы были промыты дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы Cl^- , высушены и прокалены при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч). Полученные образцы клиноптилолитовой породы были использованы для приготовления никелевых катализаторов.

Катализаторы готовили методом пропитки носителя азотнокислой солью никеля с последующей сушкой и прокалкой в токе воздуха со ступенчатым подъемом температуры до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч . Катализаторы перед испытанием активности восстанавливали в токе водорода (со скоростью 45 мл/мин) в течение 5 ч при $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Такие условия восстановления водородом способствуют получению дисперсных частиц никеля [12].

Каталитическую активность определяли на установке проточного типа в кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора объемом 7 см^3 , объемной скоростью 500 ч^{-1} . Анализ компонентов реакции — хроматографический

(хроматограф марки ЛХМ-80) с детектором по теплопроводности.

Процесс термопрограммированного восстановления водородом (ТПВВ) образцов катализаторов осуществляли в установке проточного типа с хроматографическим контролем количества водорода, расходуемого на восстановление катализатора. Интервал температур 20–700 °С, скорость повышения температуры 17 °С/мин. Для восстановления катализаторов использовали смесь 15 % водорода в аргоне.

Для достижения максимальной степени разрешенности пиков в спектрах ТПВ придерживались рекомендаций, приведенных в работе [13], по выполнимости условия:

$$P = \beta S_0 / (V C_0) \leq 20,$$

где P — критерий, имеющий размерность температурной шкалы; β — скорость программированного нагрева образца катализатора, °С/мин; S_0 — объемная скорость потока восстанавливающей смеси, мл/мин; C_0 — концентрация водорода в восстанавливающей смеси, моль/л.

Термопрограммированную десорбцию аммиака (ТПДА) проводили по методике [14] в диапазоне температур 100–600 °С с отключением программы при 600 °С и продолжением записи в изотермическом режиме до выхода самописца на нулевую линию.

Предварительно были проведены эксперименты на Н-формах породы (образец обработан раствором HCl концентрацией 2 моль/л) без активного компонента. Выявлено, что при применении Н-формы в процессе УКМ степень конверсии метана незначительна (2–3 %), имеются следы CO, концентрация водорода в интервале температур 500–700 °С составила 2–3 %. При обработке породы раствором NaOH концентрацией 0,5 моль/л в интервале температур 400–700 °С концентрация водорода увеличилась от 3,9 до 4,5 %, наблюдались следы монооксида углерода, концентрация которого при 700 °С составила 2,5 %. На исходном образце породы, термоактивированном при 450 °С (4 ч) в потоке воздуха, превращений исходных продуктов не наблюдалось. Активность водородных форм цеолитов можно связать с содержанием сильных кислотных центров поверхности образцов катализаторов, которые способствуют пиролизу углеводородов [15].

На рис.1 приведены температурные зависимости конверсии метана на никельводородных формах образцов катализаторов, в процедуре модифицирования носителя которых использо-

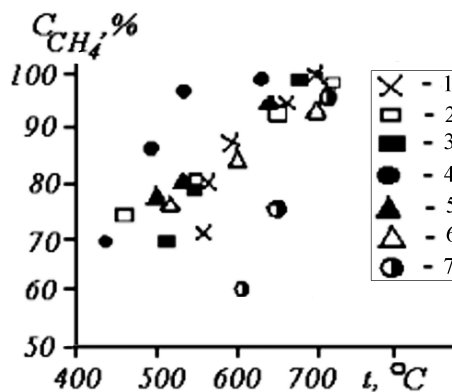


Рис.1. Температурные зависимости конверсии метана на никельсодержащих модифицированных природных клиноптилолитах, процедура приготовления которых включала обработку носителя растворами концентрации, моль/л: 1 — 0 (HCl); 2 — 0,5 (HCl); 3 — 1 (HCl); 4 — 2 (HCl); 5 — 10 (HCl); 6 — 0,3 (NH₄Cl); 7 — 0,5 (NaOH).

ваны различные концентрации хлористоводородной кислоты по сравнению с Ni-исходной формой образца катализатора. Из кривых видно, что максимальную активность проявил NiH-образец, обработанный раствором HCl концентрацией 2 моль/л. На остальных образцах катализатора скорость конверсии метана незначительно выше, чем на Ni-исходной форме. Химическое модифицирование исходной породы (декаатионирование и деалюминирование) привело не только к росту активности NiH-образцов катализаторов, но и к изменению селективности процесса в сторону повышенного образования водорода. Во всех экспериментах концентрация водорода при 630 °С составила 62–65 %, монооксида углерода — 28–30 %.

На рис.2 представлено сравнение температур достижения 80 %-й степени конверсии метана от концентрации раствора кислоты, которым обработан носитель. Как видно из кривых, кислотное модифицирование клиноптилолитсодержащего туфа заметно понижает значение температуры 80 %-й степени конверсии метана по сравнению с данными для исходного образца. Наблюдаемое явление, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Обработка клиноптилолита раствором кислоты, концентрация которого ниже 1 моль/л, способствует расширению входных окон цеолита [9], что способствует тому, что молекула метана диффундирует не по внешней поверхности, а проникает в полости цеолита, что ведет к увеличению скорости реакции. Обработка носителя раствором кислоты концентрацией 10 моль/л приводит к тому, что температура достижения 80 %-й степени конверсии метана приближается к величине, как у образца, обработанного раствором

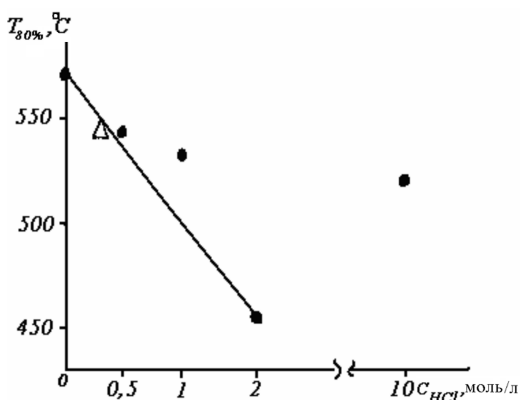


Рис.2. Зависимость температуры достижения 80 %-й степени конверсии метана от концентрации раствора кислоты, используемого при модифицировании.

кислоты концентрацией 1 моль/л, что связано с частичным разрушением кристаллической решетки цеолита.

Это высказывание подтверждается также результатами экспериментов по определению влияния условий модифицирования на параметры пористой структуры образцов (табл.1). Из нее видно, что величины предельной адсорбции воды (a_0) и предельного объема сорбционного пространства (W_0) уменьшаются при обработке исходной породы раствором кислоты концентрацией 10 моль/л и приближаются к показателям образцов, обработанных растворами кислоты концентрацией 0,5–1 моль/л.

Для выяснения причин отличного каталитического действия исследованных образцов катализаторов в реакции УКМ они были подвергнуты термопрограммированному восстановлению водородом. Спектры ТПВВ приведены на

Таблица 1. Параметры пористой структуры образцов клиноптилолита, обработанных кислотой

| HCl, моль/л | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ * | a ₀ , ммоль/г | W ₀ , см ³ /г |
|-------------|--|--------------------------|-------------------------------------|
| 0 | 8,6 | 6,81 | 0,124 |
| 0,5 | 10,1 | 6,65 | 0,121 |
| 1 | 10,4 | 8,61 | 0,153 |
| 2 | 11,7 | 8,90 | 0,161 |
| 10 | 42,3 | 7,15 | 0,125 |

* Мольное соотношение.

Таблица 2. Кислотные свойства NiH-образцов катализаторов, носители которых модифицированы HCl

| Номер образца | HCl, моль/л | [A], ммоль/г (150–260 °С) | [B], ммоль/г (400–600 °С) | ΣK _{NiH2} , ммоль/г |
|---------------|-------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| 1 | 0 | 0,008 | 0,07 | 0,08 |
| 2 | 1 | 0,04 | 0,30 | 0,342 |
| 3 | 2 | 0,02 | 0,10 | 0,13 |
| 4 | 10 | 0,02 | 0,08 | 0,10 |

рис.3. Исследования показали, что Ni-исходная форма образца катализатора относительно легко восстанавливается водородом, о чем свидетельствует интенсивный и широкий пик поглощения водорода в температурном интервале 247–670 °С. Низкая температура начала восстановления и наличие максимума на кривой при относительно небольших температурах (485 и 513 °С) свидетельствует о высокой скорости восстановления данного образца водородом и указывает на то, что величина энергии связи подвижного кислорода с поверхностью катализатора невысокая. Наличие двух пиков может свидетельствовать о постепенном восстановлении никеля сначала к низшему оксиду, а потом к металлу. Температуры максимумов образцов катализаторов, носители которых обработаны кислотой, немного смещены в высокотемпературную область. Начало температуры восстановления образца катализатора, носитель которого обработан раствором кислоты концентрацией 10 моль/л, соответствует 360 °С.

Таким образом, сопоставление полученных данных с результатами по активности не обнаруживает четкой корреляционной зависимости между активностью и энергией связи подвижный кислород – катализатор, которую характеризовали температурами начала восстановления и максимума на спектрах ТПВВ.

Для выяснения причин различной активности NiH-образцов катализаторов с одинаковым содержанием активной фазы мы изучили кислотные свойства поверхности отдельных образцов методом термопрограммированной десорбции аммиака (табл.2).

Данные по изучению кислотных свойств вышеупомянутых образцов показывают, что модифицирование более разбавленной кислотой

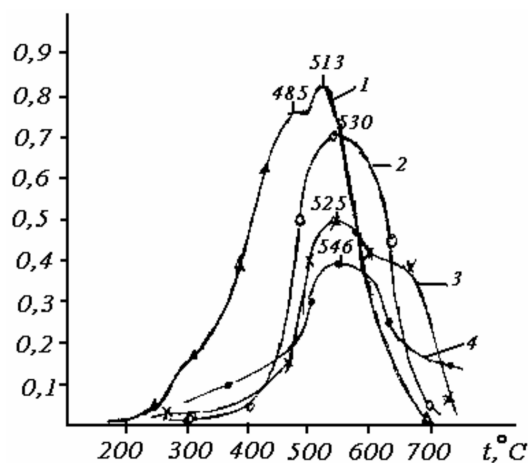


Рис.3. Спектры ТПВВ NiH-образцов катализаторов, носители которых активированы HCl концентрацией, моль/л: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 10.

приводит к увеличению концентрации сильных кислотных центров, при этом увеличивается их активность.

Увеличение концентрации раствора хлористоводородной кислоты концентрацией до 10 моль/л, снижает концентрацию кислотных центров полученного NiH-образца по сравнению с образцом № 3, что, по-видимому, связано с деалюминированием. Активность этого образца сопоставима с активностью других образцов, но значительно ниже образца, при модифицировании которого использована более разбавленная кислота (см. рис.2). Результаты химического анализа образцов, обработанных кислотой, показывают увеличение значения мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. табл.1), то есть снижение суммарной концентрации кислотных центров связано с существенным уменьшением содержания оксида алюминия в образце № 4. Иными словами, для катализа важно увеличение эффективного диаметра каналов природного клиноптилолита и определенная степень деалюминирования, а также определенная локализация активных брэнстедовских кислотных центров клиноптилолита.

Таким образом, кислотная обработка является эффективным способом повышения каталитической активности никельклиноптилолитовых катализаторов в реакции УКМ. Снижение степени аморфизации цеолитовой породы в результате химического модифицирования, а также увеличение степени замещения обменных катионов на катионы водорода способствуют созданию активных катализаторов.

Список литературы

- Choudhary V.R., Mondal K.C., Choudhary T.V. CO₂ reforming of methane to syngas over CoO_x/MgO supported on low surface area macroporous catalyst carrier // *Ind. and Eng. Chem. Res.* — 2006. — Vol. 45, № 13. — P. 4597–4602.
- Zhang Meili, Ji Shengfu, Hu Linhua et al. Структурная характеристика высокостабильного катализатора Ni/SBA-15 и его поведение в CO₂-риформинга метан // *Cuihua xuebao.* — 2006. — Т. 27, № 9. — С. 777–782.
- Samulkiewicz P.M., Nazimek D., Rynkowski J. Badania reakcji reformingu metanu ditlenkiem węgla na katalizatorach Ni/La₂O₃ modyfikowanych wapnie // *Przem. chem.* — 2006. — Т. 85, № 8–9. — S. 751–753.
- Rezaei M., Alavi S.M., Sahebdelfar S. et al. CO₂-reforming of CH₄ over nanocrystalline zirconia-supported nickel catalysts // *Appl. Catal. B.* — 2008. — Vol. 77, № 3–4. — P. 346–354.
- Takahashi Ryoji, Sato Satoshi, Sodesawa Toshiaki, Tomiyama Satoshi. CO₂-reforming of methane over Ni/SiO₂ catalyst prepared by homogeneous precipitation in sol-gel-derived silica gel // *Appl. Catal. A.* — 2005. — Vol. 286, № 1. — P. 142–147.
- Takanabe Kazuhiro, Nagaoka Katsutoshi, Nariai Kentaro, Aika Ken-ichi. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *J. Catal.* — 2005. — Vol. 232, № 2. — P. 268–275.
- Pechimuthu Nandini A., Pant Kamal K., Dhingra Subhash C. Deactivation studies over Ni-K/CeO₂-Al₂O₃ catalyst for dry reforming of methane // *Ind. and Eng. Chem. Res.* — 2007. — Vol. 46, № 6. — P. 1731–1736.
- Соловьев С.А., Капран А.Ю., Орлик С.Н. Окислительная конверсия метана и метанола на структурированных металлооксидных катализаторах M/Al₂O₃/кордиерит (M = Ni, Cu, Zn) // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2007. — Т. 43, № 5. — С. 299–306.
- Пицишвили Г.В., Андроникошвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. — М.: Химия, 1985. — 224 с.
- Ахмедов М.М., Рустамова С.Т., Аббасова Н.И. и др. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ на модифицированных цеолитах // *Тез. докл. V Всерос. конф. «Цеолиты и мезопористые материалы: Достижения и перспективы»*, Звенигород, 8–11 июня 2008 г. — Звенигород, 2008. — С. 174.
- Ахмедов М.М., Рустамова С.Т., Аббасова Н.И. и др. О перспективности получения синтез-газа углекислотной конверсией метана на цеолитовых катализаторах // *Тез. докл. науч. конф., посвящ. 100-лет. юбилею акад. М.Ф.Нагиева, Баку, 2008.* — Баку, 2008. — С. 110.
- Миначев Х.М., Исаков Я.И. Металлсодержащие цеолиты в катализе. — М.: Наука, 1975. — 112 с.
- Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю., Гусейнов И.А. и др. Исследование реакции окислительного аммонолиза 4-фенокситолуола над V-Sb/Al₂O₃-оксидным катализатором в импульсном режиме // *Журн. хим. пробл.* — 2009. — № 1. — С. 34–39.
- Яковенко А.В., Патриляк Л.К., Манза И.А., Патриляк К.И. Изучение кислотности цеолитных катализаторов алкилирования методом термoproграммированной десорбции аммиака. // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2000. — Т. 36, № 4. — С. 247–250.
- Мелентьев Д.Н. Особенности зауглероживания никелевых катализаторов конверсии метана и их роль в разработке новых контактов // *Хим. пром-сть.* — 1992. — № 3. — С. 149–152.

Поступила в редакцию 05.08.09

The Influence of Carrier Chemical Modification on Nickel and Clinoptilolite Catalysts Properties in the Process of Gas Synthesis Obtaining by Carbon Dioxide Methane Conversion

*Rustamova S.T., Abbasova N.I.,
Ahmedov M.M., Talybly I.A.*

The Institute of Chemical Problems of NAS of Azerbaijan, Baku

The results of the carrier (clinoptilolite containing rock from the Azerbaijan Republic Ajdagsky deposit) nickel catalysts chemical modification optimal conditions search are presented. The catalysts properties are investigated. The investigation purpose is active systems obtaining for the process of carbon dioxide by methane conversion. The catalysts are characterised by thermal programme reduction by hidrogen and thermal programme ammonia desorption methods.

Key words: carrier, modification, catalys, activity.

Received August 5, 2009

УДК 676.16.022.6.034

Получение волокнистых полуфабрикатов из сорго сахарного

*Барбаш В.А.¹, Макаренко А.А.¹,
Бондар Р.В.², Бондар С.Е.², Трембус И.В.¹*

¹ *Національний технічний університет України «КПІ», Київ*

² *ЗАО «Інститут паперу», Київ*

Изучена возможность получения небеленой и беленой целлюлозы из сорго сахарного различными способами делигнификации (натронным, сульфатным и нейтрально-сульфитным на аммониевом и натриевом основаниях) для использования в производстве бумаги и картона. Установлена невозможность получения качественной целлюлозы из стеблей сорго сахарного без предварительного удаления паренхимной фракции. Показана возможность отбеливания сорговой целлюлозы без использования молекулярного хлора и хлорсодержащих реагентов.

Ключевые слова: сорго сахарное, делигнификация, целлюлоза, отбелка.

Досліджено можливість отримання небіленої та біленої целюлози із сорго цукрового різними способами делігніфікації (натронним, сульфатним та нейтрально-сульфітним на амонійній та натрієвій основах) для використання у виробництві паперу та картону. Встановлено неможливість отримання якісної целюлози із стебел сорго цукрового без попереднього видалення паренхімної фракції. Показано можливість вибілювання соргової целюлози без використання молекулярного хлору та хлормістких реагентів.

Ключові слова: сорго цукрове, делігніфікація, целюлоза, вибілювання.

Одним из показателей социального благополучия населения любой страны является потребление бумаги и картона на человека. В мире этот показатель составляет в среднем 65 кг, в странах Европы 250 кг, а в Украине только 34 кг [1]. Для существенного увеличения производства бумаги и картона в Украине и для сохранения древесины — традиционного сырья

для получения волокнистых полуфабрикатов (ВПФ) при производстве бумаги и картона — необходимо расширять сырьевую базу целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) за счет использования недревесного растительного сырья. К нему относятся солома злаковых культур (пшеницы, риса, сорго), стебли технических и кормовых растений (тростника, льна,