

УДК 542.943.7

Абсорбционно-каталитическая конверсия углеводородов: реакторы, сорбенты и катализаторы

А. И. ЛЫСИКОВ, Б. Н. ЛУКЬЯНОВ, А. Г. ОКУНЕВ

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: lyanig@catalysis.ru*

(Поступила 25.12.09; после доработки 04.03.10)

Аннотация

Рассмотрена абсорбционно-каталитическая конверсия как способ одностадийного получения с высоким выходом чистого водорода. Данный процесс включает в себя одновременное проведение каталитического превращения углеводородного сырья в водород и сорбционное удаление побочного продукта – углекислого газа. Проанализированы различные аспекты абсорбционно-каталитической конверсии, в том числе ее техническая реализация в проточных реакторах с кипящим и неподвижным слоем, а также высокотемпературные поглотители CO_2 и катализаторы, необходимые для осуществления процесса. Показано, что для получения водорода из метана предпочтительна схема с двумя или более реакторами с неподвижным слоем, загруженными смесью одного из традиционных никельсодержащих катализаторов паровой конверсии и высокотемпературного регенерируемого поглотителя. Проведен анализ перспективных высокотемпературных регенерируемых поглотителей CO_2 : нанесенных и индивидуальных оксидов щелочно-земельных металлов, смешанных солей лития, промотированных гидроталькитов. Показано, что поглотители на основе CaO обладают достаточной стационарной динамической емкостью, стабильной в условиях абсорбционно-каталитической конверсии, и оптимальными термодинамическими свойствами.

Ключевые слова: водород, метан, абсорбционно-каталитическая конверсия; топливный процессор, реактор, катализатор, сорбент

Оглавление

Введение	691
Принципы абсорбционно-каталитической конверсии углеводородов	692
Реакторы	693
Катализаторы для абсорбционно-каталитической конверсии углеводородов	694
Поглотители CO_2 для абсорбционно-каталитической конверсии углеводородов ...	695
Заключение	702

ВВЕДЕНИЕ

Абсорбционно-каталитическая конверсия (АКК) – это процесс получения водорода из углеводородных топлив, в котором совмещены две стадии: каталитическая паровая конверсия углеводородного сырья и сорбционная очистка получаемого газа от одного из продуктов реакции – CO_2 [1]. Помимо основного эффекта (очистки продуктов от CO_2), согласно принципу Ле-Шателье, удаление продукта реакции приводит к более полному превращению углеводородов и CO и повышает вы-

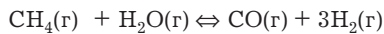
ход водорода. Абсорбционно-каталитическая конверсия метана известна с 1867 г. [2]. В дальнейшем интерес к данному методу периодически возрождался, причем последний пик интереса приходится на текущее десятилетие, что связано с интенсивным развитием водородной энергетики и потребностью в компактных автономных источниках водорода [3, 4].

В данном обзоре изложены различные аспекты АКК, включая ее техническую реализацию в проточных реакторах с кипящим и неподвижным слоем. Исходя из особенностей реализации процесса, определены требования

к высокотемпературным поглотителям CO_2 и катализаторам и перспективные материалы, которые удовлетворяют этим требованиям.

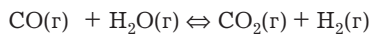
ПРИНЦИПЫ АБСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

В настоящее время более 90 % водорода, используемого в промышленности, получают конверсией углеводородов, среди которых особое место занимает метан. Паровая каталитическая конверсия метана проводится при высоких температурах, и ее результат можно описать последовательностью двух реакций, первая из которых заключается в собственно паровой конверсии метана (ПКМ) с образованием CO и водорода:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 206 \text{ кДж/моль} \quad (1)$$

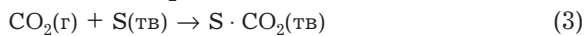
Продуктами последующей реакции паровой конверсии CO (ПКМУ) являются водород и углекислый газ:



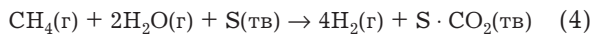
$$\Delta H_{298}^{\circ} = -41 \text{ кДж/моль} \quad (2)$$

Реакция (1) сильно эндотермическая. Эффективная конверсия метана возможна только при температурах от 700 °С и выше. С другой стороны, константа равновесия реакции (2) близка к единице, вследствие чего в продуктах паровой конверсии углеводородов практически в равных количествах присутствуют CO и CO_2 [5].

Удаление CO_2 из газовой фазы в ходе процесса (например, при связывании твердым поглотителем) должно приводить к сдвигу равновесия реакций (1) и (2) в сторону образования продуктов, в том числе водорода. Реакция извлечения CO_2 может быть записана в виде



а брутто-уравнение паровой конверсии углеводородов в присутствии поглотителя выглядит как



Сравнительный анализ АКК и классической паровой конверсии позволяет получить полное представление о преимуществах процесса с использованием сорбента. В качестве поглотителя углекислого газа выбран оксид кальция, который обратимо поглощает CO_2 в диапазоне температур 650–850 °С [6–8], характерном для реакции ПКМ [9]:



Для простоты здесь не учитывается возможность образования гидроксида кальция, что влияет на равновесный состав продуктов при температуре ниже 600 °С. Примеры аналогичных оценок проведения АКК, в том числе с учетом образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$, можно найти в работах [1, 10–14]. С использованием справочных термодинамических данных [15] был рассчитан равновесный состав смеси для каталитической паровой конверсии без поглотителя и в его присутствии (рис. 1). В первом случае удается получать водородсодержащий газ, содержание водорода в котором не превышает 80 об. %, а содержание CO , CO_2 и CH_4 варьирует от одного до нескольких десятков процентов (в пересчете на сухой газ). В присутствии сорбента CO_2 в реакционном объеме увеличивается степень конверсии метана в водород в области температур ниже 700 °С, что связано со сдвигом равновесия реакций (1) и (2) при удалении CO_2 из реакционной смеси. В равновесных условиях АКК

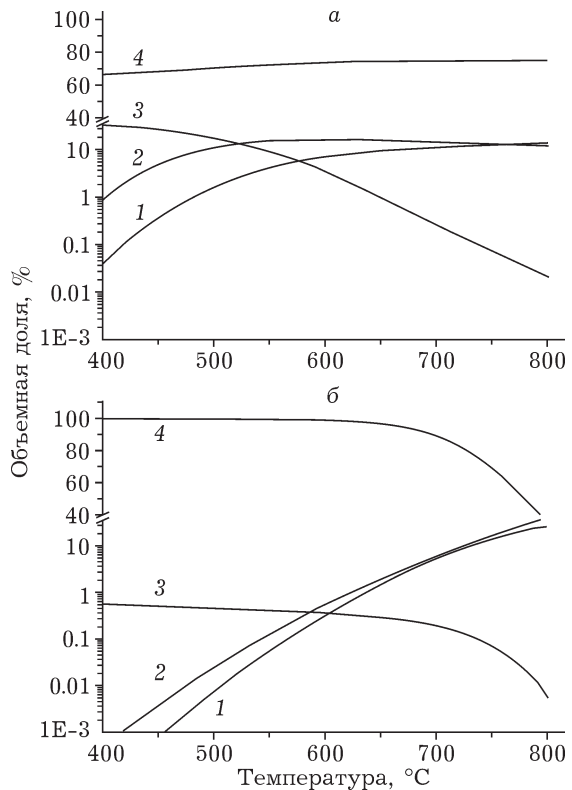


Рис. 1. Равновесный состав продуктов реакции паровой конверсии метана без удаления CO_2 (а) и с сорбцией CO_2 (б) (соотношение пар/метан равно 4): 1 – CO , 2 – CO_2 , 3 – CH_4 , 4 – H_2 .

позволяет получать реформат с содержанием CO и CO_2 менее 100 млн^{-1} , что недостижимо для паровой конверсии без использования поглотителя. Таким образом, при АКК нет потребности в реакторах высоко- и низкотемпературной паровой конверсии CO , которые занимают до 40 % объема традиционных установок.

Поглощение углекислого газа приводит к насыщению поглотителя, поэтому необходимо выполнять его периодическую регенерацию, используя продувку реакционного объема газом, не содержащим CO_2 , либо повышая температуру реактора, либо комбинацией этих методов.

РЕАКТОРЫ

Исследования абсорбционно-каталитических схем паровой конверсии углеводородов в России начались с середины XX века [16, 17]. Наибольший вклад в разработку АКК в реакторах с кипящим слоем внесли работы Брун-Цехового и др. [16]. На рис. 2 приведена схема абсорбционно-каталитического реформинга в реакторе с кипящим слоем катализатора и сорбента [18]. Топливо непрерывно подается в реформер 1, где находится катализатор, а сорбент постоянно циркулирует между реформером 1 и регенератором 2. Разделение катализатора и сорбента на выходе из реформе-

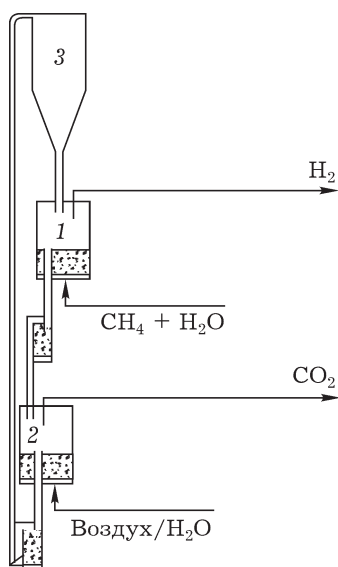


Рис. 2. Схема абсорбционно-каталитической конверсии в реакторе с кипящим слоем катализатора и сорбента [16]. Обозн. см. текст.

ра удастся проводить благодаря разной зернистости частиц сорбента и катализатора. Таким способом авторам работы [19] удалось получить водород чистотой 96 об. %. Специфика процессов в кипящем слое выдвигает особые требования по прочности используемых катализаторов и сорбентов CO_2 , поскольку катализатор и сорбент подвержены сильному истиранию [20]. В работах [21, 22] было показано, что природные прокаленные доломиты при соответствующей предварительной обработке обладают достаточной механической прочностью. С другой стороны, наличие балластного MgO снижает емкость доломитов по CO_2 , поэтому необходимо обеспечивать их частую регенерацию и более интенсивную циркуляцию поглотителя между реформером и регенератором.

К достоинствам вышеизложенной схемы можно отнести непрерывность процесса и возможность его масштабирования. С другой стороны, схема с циркулирующим поглотителем не позволяет проводить стадии конверсии и регенерации при значительном перепаде давления. В связи с этим в последние годы значительное внимание уделяется также реакторам АКК с неподвижным слоем катализатора и поглотителя [23]. Для обеспечения непрерывности процесса получения водорода необходимы как минимум два реактора, один из которых находится в режиме получения водорода, а в другом происходит регенерация сорбента [24, 25]. Для реакторов с неподвижным слоем требования по механической прочности сорбентов и катализаторов не так критичны. Это открывает возможность использования новых типов высокотемпературных поглотителей углекислого газа и расширяет доступные диапазоны температур и давлений процесса [1].

Как правило, регенерацию сорбента и конверсию метана проводят при различных температурах и в различных реакционных средах [14]. На стадии регенерации используют воздух с температурой на $100\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ выше, чем температура на стадии ПКМ [26]. Во время регенерации сорбента может происходить окисление катализатора, для восстановления которого температура реакционной среды должна превышать $700 \text{ }^\circ\text{C}$, как это описано в работах [27–30]. Для решения этой пробле-

мы авторы работы [3] предложили использовать градиентное распределение температур в абсорбционно-каталитическом реакторе, которое можно получить при проведении регенерации сорбента во фронте движущейся тепловой волны [31].

Эффективность АКК зависит от стабильности катализатора (особенно для процесса в неподвижном слое, когда катализатор подвергается смене атмосферы с восстановительной на окислительную) и стабильности сорбционных свойств поглотителя CO_2 . Ниже рассмотрены катализаторы и хемосорбенты CO_2 , используемые в АКК. Определены способы сохранения активности катализаторов, а также благоприятные условия проведения стадии регенерации хемосорбентов.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ АКК

В отличие от традиционной стационарной каталитической конверсии углеводородов, в ходе процесса АКК в неподвижном слое изменяются температура и атмосфера над катализатором. Можно ожидать, что каталитическую активность в АКК будут проявлять те же материалы, что и в традиционной паровой конверсии, однако при этом следует учитывать их устойчивость к нестационарному режиму эксплуатации и смене рабочей атмосферы.

Высокую активность в реакции паровой конверсии углеводородов демонстрируют металлы VIII группы периодической системы. По убыванию активности они образуют следующий ряд: Rh, Ru > Ni, Pd, Pt > Re > Co [2].

Наиболее активный элемент – родий – обладает также высокой устойчивостью к зауглероживанию [2]. Однако высокая стоимость этого металла препятствует его промышленному применению. В АКК родиевый катализатор также проявляет высокую и стабильную активность от цикла к циклу в отличие, например, от платинового катализатора, активность которого в циклах монотонно снижается (рис. 3). В работе [32] стабильность родиевого катализатора объясняется редиспергированием активного компонента в ходе окислительно-восстановительных превращений. Нанесенный платиновый катализатор подвергается значительному спеканию (рис. 4)

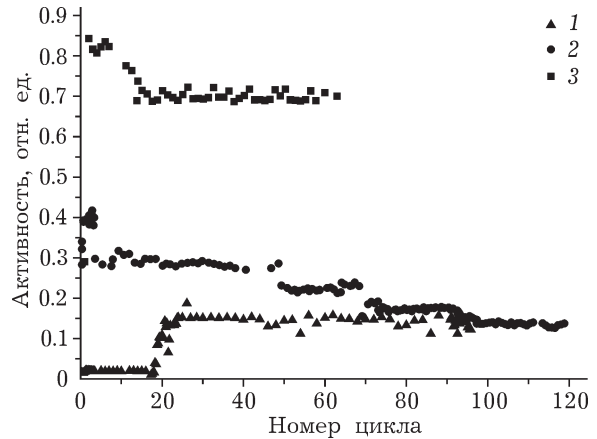


Рис. 3. Изменения каталитической активности никель-родиевой проволоки (1), платинового (2) и родиевого (3) катализаторов паровой конверсии метана в АКК-циклах [34].

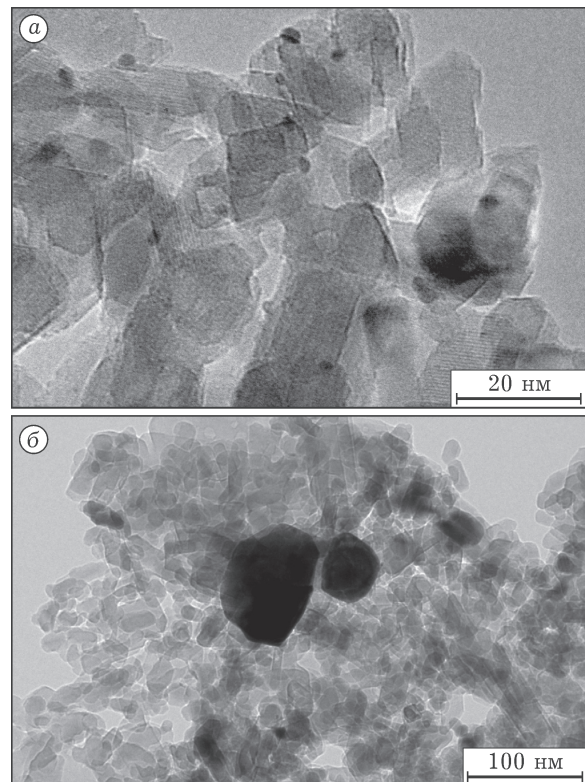


Рис. 4. Укрупнение частиц платины в АКК метана: а – до процесса; б – через 10 ч работы [34].

в процессе АКК и теряет активность. Несмотря на высокую активность в реакции паровой конверсии углеводородов, рутений не может применяться в качестве катализатора в реакторах АКК с неподвижным слоем вследствие образования легколетучего оксида RuO_4 и уноса активного компонента при регенерации воздухом [33].

По соотношению каталитическая активность/стоимость предпочтительно использовать катализаторы на основе никеля. Несмотря на спекание никелевых катализаторов в ходе стадии конверсии, последующие окисление (на стадии регенерации поглотителя) и восстановление (перед началом нового цикла), по-видимому, приводят к редиспергированию частиц никеля. Возможность редиспергирования в RedOx-циклах связана со значительно меньшим молярным объемом Ni по сравнению с NiO [32]. Следует отметить, что редиспергирование при циклической смене атмосферы в АКК позволяет развивать каталитические свойства изначально неактивных материалов, таких как массивный нихром. После 100 циклов исходно гладкая поверхность нихромовой проволоки покрывается частичками никеля, стабилизированными оксидом хрома (рис. 5). Удельная массовая каталитическая

активность такого “катализатора” сопоставима с активностью 1 % Pt/Al₂O₃ (см. рис. 3).

Восстановление активного компонента после стадии регенерации можно проводить водородом либо непосредственно паром углеводородной смесью. В то время как восстановление водородом протекает легко, прямое восстановление NiO парометановой смесью происходит только при температуре около 700 °C и выше, причем пороговая температура, выше которой восстановление возможно, увеличивается с ростом доли пара в смеси [34].

Важно отметить, что АКК повышает стабильность катализатора к зауглероживанию и отравлению серой по сравнению с традиционной каталитической конверсией [2, 35]. Продувка каталитического слоя воздухом, которая в ходе АКК производится регулярно, служит также основным способом удаления отложений углерода и серы на поверхности катализатора [36, 37].

Таким образом, наиболее перспективны для использования в процессе АКК катализаторы на основе никеля. Хотя масштабное использование драгметаллов (родия, платины) нецелесообразно ввиду их стоимости, небольшое количество благородного металла в лобовом слое позволяет значительно облегчить восстановление никелевого катализатора реакционной парометановой смесью [34].

ПОГЛОТИТЕЛИ CO₂ ДЛЯ АКК

К высокотемпературным поглотителям CO₂ в процессе АКК предъявляется пять основных требований: 1) высокая емкость; 2) высокая селективность по CO₂; 3) стабильность материала на протяжении длительных испытаний; 4) быстрая скорость сорбции/десорбции; 5) достаточная механическая прочность [38].

Оксиды щелочно-земельных металлов образуют карбонаты при взаимодействии с углекислым газом. Это свойство может быть использовано для получения регенерируемых высокотемпературных поглотителей CO₂. На рис. 6 приведены расчетные данные по равновесному давлению CO₂ над карбонатами магния, кальция и бария при различных температурах [15]. При парциальном равновесном давлении CO₂ в 0.1 атм карбонаты магния,

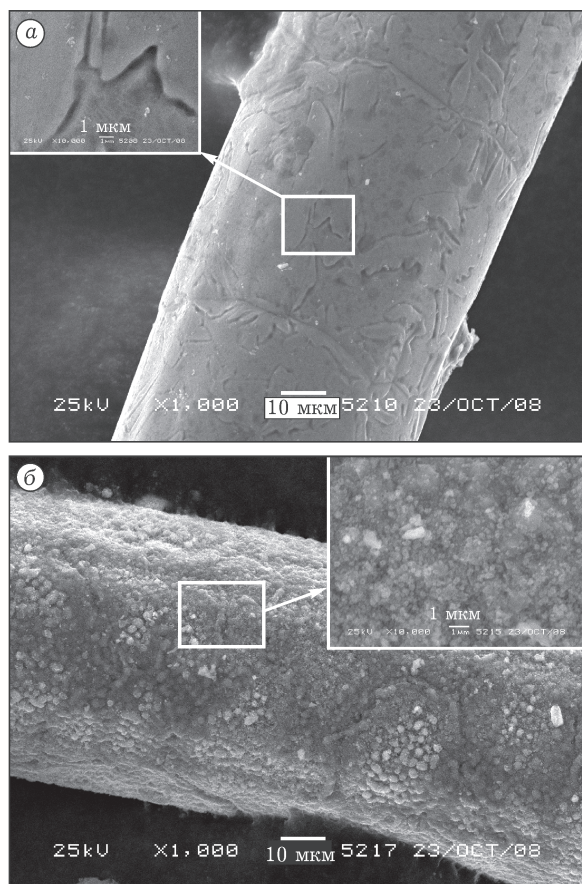


Рис. 5. СЭМ-микrogramмы нихромовой проволоки: а – исходная; б – после циклической паровой конверсии при 800 °C [34].

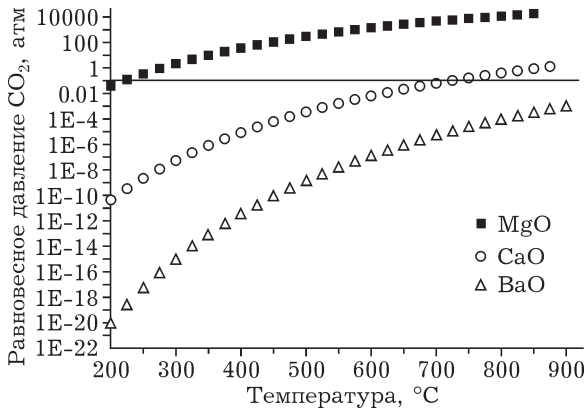


Рис. 6. Равновесное парциальное давление CO_2 над различными оксидами щелочно-земельных элементов.

кальция и бария разлагаются при температурах выше 220, 760 и 1100 °C соответственно. Таким образом, в условиях паровой конверсии углеводородов эффективное поглощение CO_2 возможно для оксидов кальция и бария. В связи с тем, что регенерация BaO требует очень высоких температур, достижимых только при использовании дорогих конструктивных материалов, большинство работ посвящено исследованиям материалов на основе CaO.

Хемосорбция CO_2 оксидом кальция редко протекает до полного завершения реакции за приемлемое время, что связано с необходимостью диффузии CO_2 через поверхностный слой продукта – карбоната кальция [39, 40]. С понижением температуры резко падает глубина, на которую протекает реакция за фиксированный отрезок времени (динамическая емкость). Типичная температура, выше которой поглотитель имеет заметную динамическую емкость по CO_2 , для CaO составляет около 550 °C [41], что и определяет рабочий диапазон температур на стадии конверсии от 550 до 750 °C.

Эффективность использования хемосорбентов в значительной мере зависит от условий их регенерации. Для оксида кальция регенерацию чаще всего проводят в атмосфере воздуха при температурах 800–850 °C [1, 4, 25]. Таким образом, перепад температур между стадиями сорбции и регенерации может достигать нескольких сотен градусов. Минимизация затрат тепла на нагрев поглотителя при регенерации требует использования материалов с высокой динамической емкостью.

Основная проблема при использовании CaO в качестве поглотителя связана с быстрым

снижением его динамической емкости. Например, емкость CaO, получаемого термическим разложением карбоната кальция при первом поглощении CO_2 , составляет 90 % от стехиометрического значения, в то время как после нескольких десятков циклов поглощения CO_2 и регенерации эта величина обычно не превышает 12 % [42, 43]. Если для процессов в кипящем слое возможно осуществить вывод части поглотителя с его заменой на свежий материал [18, 44], то в случае реакторов с неподвижным слоем большое внимание следует уделять стабильности сорбционной емкости поглотителя.

В работе [7] показано, что после первого разложения CaCO_3 образующийся оксид при повторной карбонизации реагирует не полностью даже через 1 сут проведения эксперимента. На кривой сорбции углекислого газа оксидом кальция (рис. 7, участок с увеличением массы) отчетливо заметны две области: быстрая и медленная. Быстрая реакция на пористом зерне CaO протекает в диффузионно-контролируемом режиме, когда скорость взаимодействия определяется диффузией реагентов в порах поглотителя. Этот участок кривой обусловлен превращением поверхностного слоя оксида кальция (см. рис. 7, а). После образования плотного слоя карбоната кальция скорость поглощения углекислоты лимитируется диффузией CO_2 через поверхностный слой карбоната. В этом режиме карбонизация CO_2 протекает чрезвычайно мед-

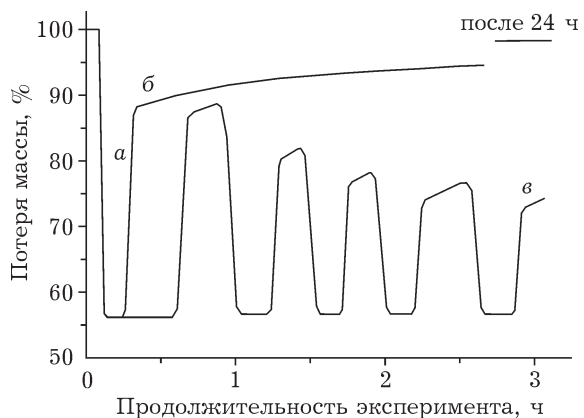


Рис. 7. Изменение массы хемосорбента на основе CaO: а – кинетическая область сорбции; б – диффузионная область сорбции; в – проведение циклов с малым вкладом диффузионной составляющей. Температура 886 °C, давление CO_2 на стадии сорбции 1 атм [7].

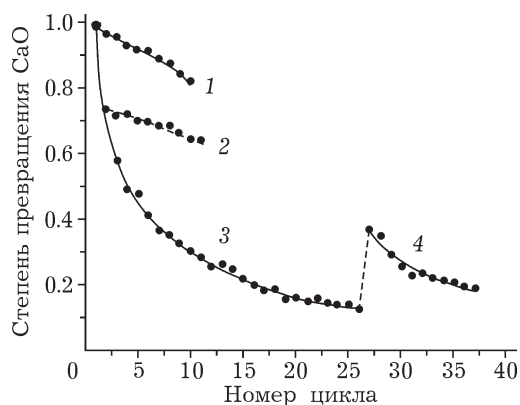


Рис. 8. Зависимость степени превращения CaO в реакции удаления CO₂ от номера цикла: 1 – циклы продолжительностью 24 ч; 2, 4 – один цикл продолжительностью 24 ч, затем короткие циклы; 3 – короткие циклы. Температура 886 °С, давление CO₂ на стадии сорбции 1 атм [7].

ленно, и даже через 24 ч реакции с CO₂ процесс не завершается (см. рис. 7, б). Критерий Пиллинга – Бедвордса (отношение молярных объемов твердых продукта и реагента) для реакции карбонизации CaO значительно выше единицы и составляет $36.9/16.5 = 2.23$ [45], что подтверждает предположение об образовании газоплотного слоя на поверхности реагирующего CaO [7]. От цикла к циклу емкость поглотителя снижается (см. рис. 7, в), причем для более длительных циклов (рис. 8, кривая 1) скорость падения емкости значительно меньше, чем для коротких (см. рис. 8, кривые 2, 3). Необходимо отметить, что попытки увеличить емкость хемосорбента после большого количества циклов за счет проведения одной длительной стадии сорбции приводят к незначительному увеличению емкости оксида кальция на несколько циклов, после чего ее значение возвращается к исходной величине (см. рис. 8, кривая 4). По мнению автора [7], для быстрого связывания CO₂ всем объемом оксида кальция необходимо, чтобы радиус частицы CaO был примерно равен толщине слоя CaCO₃, образующегося по окончании быстрой фазы сорбции. По оценкам, приведенным в той же работе, толщина такого слоя составляет около 22 нм. Однако, как было показано в работе [46], нанометровые частицы оксида кальция быстро и полностью реагируют только в первом цикле, а затем также теряют свою сорбционную емкость. В качестве одной из причин падения сорбционной емкости указано блокиро-

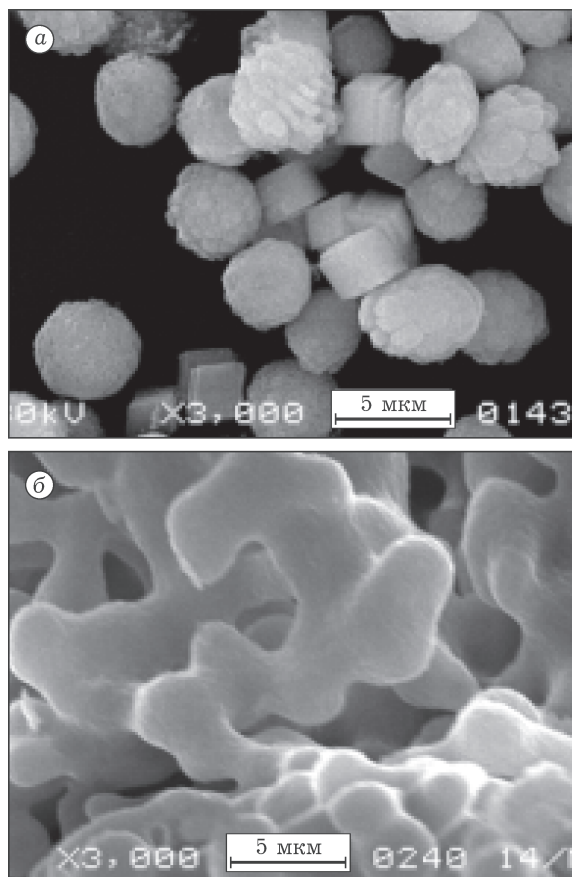


Рис. 9. Сравнение свежего оксида кальция (а) и после 100 циклов сорбции CO₂/регенерации (б). Деление на шкале соответствует 5 мкм [50].

вание внутренних пор поверхностным слоем карбоната кальция [7]. Другая, более распространенная причина падения емкости оксида кальция – его спекание, в ходе которого наблюдается укрупнение первичных частиц исходного хемосорбента (рис. 9) [47, 48]. В работе [6] было предложено эмпирическое уравнение, описывающее зависимость емкости от номера цикла (рис. 10):

$$x_N = f^{N+1} + b \tag{6}$$

где x_N – емкость CaO в цикле N ; f – эмпирический параметр, отвечающий за скорость спекания CaO; b – остаточная емкость поглотителя, наблюдаемая после достаточно большого количества циклов. Данное уравнение неплохо описывает поведение сорбционных свойств только в пределах первых десяти циклов (коэффициент корреляции 0.97). Для более длительных экспериментов коэффициент корреляции существенно хуже. Авторы работы [49] модифицировали уравнение (6) на

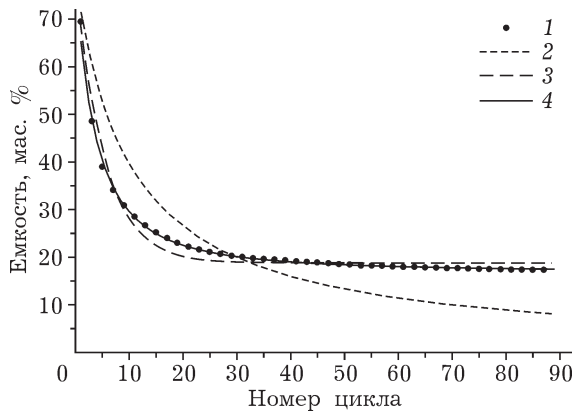


Рис. 10. Аппроксимации снижения емкости CaO по различным моделям спекания [34, 47, 48]: 1 – экспериментальные точки; 2 – модель Wang, Anthony (2005); 3 – модель Abanades, Alvarez (2003); 4 – модель Лысикова, Окунева (2007).

основе анализа пористой структуры CaO. Было предложено условно разбить поры CaO на две группы: с большим размером пор, устойчивым к спеканию, и малым размером пор, которые превращаются в более крупные. При данном подходе уравнение (6) имеет следующий вид:

$$x_N = x_{N,m} + x_{N,w} \quad (7)$$

где $x_{N,m}$ и $x_{N,w}$ – вклад в емкость CaO от мелких и крупных пор в N цикле соответственно. Учитывая, что мелкие поры полностью исчезают на стадии сорбции и постепенно переходят в более крупные поры, авторам [50] удалось получить следующую зависимость емкости от номера цикла (см. рис. 10):

$$x_N = (f_m^N(1 - f_w) + f_w)x_{0,m} \quad (8)$$

где f_m и f_w – коэффициенты, соответствующие потере мелких пор и образованию за их счет крупных пор соответственно; $x_{0,m}$ – начальная емкость оксида кальция. Полученная формула описывает падение емкости CaO значительно эффективнее предыдущей (коэффициент корреляции 0.99). Вместе с тем, как и в предыдущем случае, при аппроксимации результатов длительных экспериментов точность описания емкости CaO существенно снижается. Следует отметить, что предложенные формулы никак не учитывают собственно механизм спекания CaO и выведены на основании эмпирического подхода.

Более точное выражение для уменьшения емкости сорбента было получено на основе представлений об уменьшении реагирующей

поверхности CaO вследствие спекания и усадки в циклических испытаниях [43]. При разложении небольшой частицы карбоната кальция образуется пористая псевдоморфная частица CaO с размером первичных кристаллов около 10 нм [51]. Одновременно происходит небольшая усадка, вследствие которой объем псевдоморфозы становится несколько меньше объема исходной непористой частицы CaCO₃. Последующая реакция с CO₂ приводит к заполнению пустот, но имеющийся объем пор недостаточен для аккумулялирования стехиометрического количества CO₂. По этой причине после быстрой стадии реакции остается непрореагировавший CaO, доступ к которому возможен только в режиме диффузии через твердое тело. Повторение этого процесса приводит к полному спеканию небольшой частицы, границы между такими частицами размываются, в результате образуется связанный каркас CaO. Интересно, что после образования данного каркаса емкость оксида кальция практически не изменяется. Процесс хорошо описывается типичным степенным законом спекания [52] с поправкой на остаточную емкость p_4 (значение, которое достигается после прекращения спекания) (см. рис. 10) [43]:

$$x_N = \frac{p_1}{(p_2 + N)^{p_3}} + p_4 \quad (9)$$

где p_1 – константа скорости спекания; p_2 – параметр, зависящий от внутренних характеристик сорбента, таких как пористость, спеченность и др.; p_3 – параметр, зависящий только от механизма спекания (для CaO $p_3 \approx 1$ [43]). В случае, когда емкость выражается степенью превращения оксида кальция, все параметры системы являются безразмерными.

Кроме того, авторами работы [43] был предложен способ формирования заданной морфологии сорбента с высокой и стабильной емкостью на основе CaO. Ими было показано, что прокаливание порошкообразного карбоната кальция при температуре 1150 °C и выше позволяет получать поглотители с емкостью до 25 мас. %, стабильной на протяжении нескольких тысяч циклов.

Другой подход к уменьшению спекания заключается в использовании текстурных промоторов, снижающих скорость этого процес-

са. Температурная обработка смеси 80–90 мас. % CaO с SiO₂ позволяет получить прочный материал, пригодный для использования в кипящем слое [53]. В ходе температурной обработки смешанных оксидов и последующей сорбции CO₂ образуется стабильная в условиях АКК фаза взаимодействия состава Ca₃(SiO₄)₂CO₃ [54]. Поглощение углекислого газа происходит с участием несвязанного оксида кальция, в то время как носитель определяет высокую механическую прочность хемосорбента. По данным работы [55], промотированный SiO₂ хемосорбент выдерживает давление до 320 атм. Емкость этой системы достигает до 50 мас. % в пересчете на несвязанный оксид кальция и 40 мас. % в пересчете на полную массу хемосорбента. Вместе с тем, использование материалов, содержащих SiO₂, в условиях паровой конверсии углеводородов нежелательно вследствие образования при температуре выше 500 °С летучего гидроксида кремния, что приводит к разрушению материала и пылеобразованию [2].

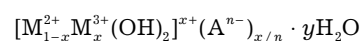
В качестве другой добавки может быть использован оксид алюминия. Оксид кальция, нанесенный на Al₂O₃, обладает высокой прочностью благодаря сходству его состава с цементом [56]. К сожалению, вследствие реакции CaO с Al₂O₃ емкость материала несколько снижается по сравнению с чистым CaO [57]. Количество фазы взаимодействия CaO и Al₂O₃ увеличивается от цикла к циклу, что приводит к симбатному падению емкости поглотителя. Так, для 75 мас. % CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ наблюдается падение емкости более чем в два раза за 56 циклов сорбции/регенерации [58]. Кроме того, при регенерации такого хемосорбента из-за ускоренной реакции CaO с носителем нельзя допускать перегревы выше 1000 °С [56].

В целом, к использованию промоторов следует подходить с осторожностью, если поглотитель подвергается воздействию температуры выше 800 °С, так как устойчивость смешанных оксидов к спеканию ниже по сравнению с устойчивостью исходного CaO. Исключение составляет термостойкий оксид магния, который не образует фаз взаимодействия с CaO. Значительное количество работ посвящено получению высокотемпературного хемосорбента CO₂ с помощью прокаливания доломитов, представляющих собой сме-

шанный карбонат кальция и магния (CaCO₃ · MgCO₃) [59]. Разложение доломита при прокаливании происходит ступенчато: сначала разлагается карбонат магния, который при высоких температурах образует химически инертную и стабильную фазу периклаза [22], затем – карбонат кальция. Таким путем образуется хемосорбент на основе CaO, нанесенного на MgO. Благодаря каркасу из периклаза, обладающего высокой механической прочностью и стойкостью к истиранию, такой поглотитель можно использовать в реакторах с кипящим слоем [60]. Емкость прокаленного доломита по CO₂ несколько ниже, чем у чистого CaO, вследствие значительного количества балластного MgO [13].

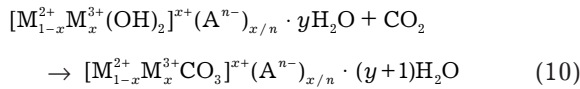
Несмотря на наличие инертного носителя, в системе CaO/MgO также наблюдается спекание активного компонента [13]. Один из путей повышения емкости состоит в регенерации поглотителя паром при повышенном давлении, что позволяет переводить карбонат кальция не в оксид, а в более легко карбонизирующийся гидроксид [21]. Реакция карбонизации гидроксида кальция протекает практически без изменения молярного объема поглотителя (критерий Пиллинга – Бедвордса для этой реакции равен 1.12), благодаря чему удается достичь более высокой динамической емкости поглотителя.

Помимо материалов, в которых активным компонентом выступает CaO, известны и другие системы на основе двойных оксидов или гидроксидов. Например, стабильной емкостью в условиях АКК обладает гидроталькит, промотированный карбонатом калия [61]. Гидроталькиты обычно имеют химический состав, описываемый формулой



где M²⁺ и M³⁺ – катионы двух- (чаще всего Mg, Ca, Ni, Mn, Cu или Zn) и трехвалентных (Al, Cr) металлов соответственно; Aⁿ⁻ – анионы CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻; n – заряд аниона; y – степень гидратации гидроталькита; величина x изменяется в диапазоне от 0.1 до 0.35 [62, 63]. Соединения данного типа имеют слоистую структуру. Первый слой состоит из катионов Mg²⁺ и Al³⁺, окруженных тетраэдрами из OH⁻-групп, а промежуточный слой представляет собой гидрат противоположно-

заряженных анионов, как, например, CO_3^{2-} [64]. Взаимодействие с углекислотой обусловлено на первом этапе встраиванием сорбата в анионный слой, а затем замещением OH^- -групп на CO_3^{2-} . Обычно сорбцию на данных системах описывают уравнением [38]



Для гидроталькитов существует зависимость емкости от соотношения двух- и трехвалентного катионов, при этом наибольшая динамическая емкость достигается при соотношении 1 : 1 [65]. С другой стороны, на сорбционные свойства гидроталькитов также влияет и температура удаления CO_2 . Как показано в работе [66], при температурах до 200 °С наблюдается физическая адсорбция на поверхности поглотителя, а при температуре 300 °С и выше – хемосорбция, которую можно описать уравнением адсорбции Лэнгмюра [61]. Данное наблюдение было сделано на основании зависимости сорбционных свойств гидроталькитов от температуры: при повышении температуры до 200 °С емкость гидроталькитов постепенно уменьшается, а затем начинает увеличиваться (рис. 11) [65]. При циклировании гидроталькитов в диапазоне температур 300–450 °С [67] их динамическая емкость быстро уменьшается и достигает значений порядка 0.45 моль $\text{CO}_2/\text{кг}_{\text{сорб}}$ (~2 мас. %) (рис. 12) [61]. При регенерации парами воды емкость гидроталькитов падает бы-

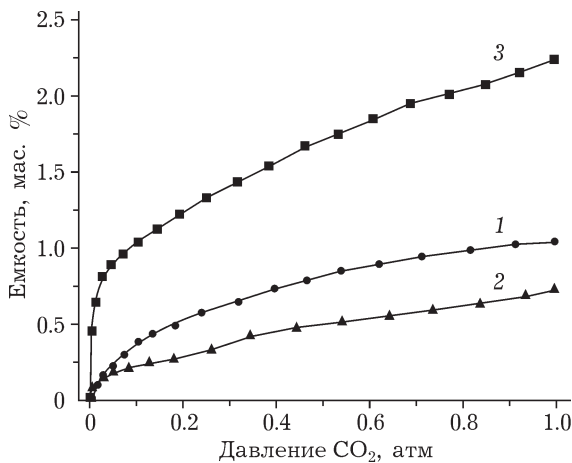


Рис. 11. Зависимость поглощающей способности гидроталькита $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2}$ от давления CO_2 и температуры сорбции [61], °С: 20 (1), 200 (2), 300 (3).

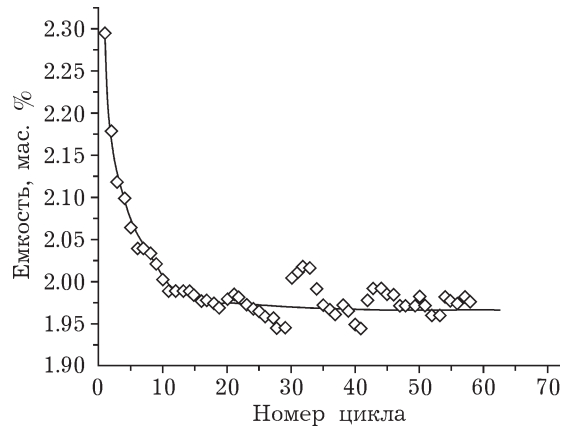


Рис. 12. Зависимость емкости $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_{2+x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, промотированного K_2CO_3 , в зависимости от номера цикла сорбции CO_2 /регенерации чистым азотом. Температура эксперимента 400 °С; продолжительность одного цикла 2 ч [61].

стрее, чем при регенерации сухим азотом или воздухом [68]. В этой связи в АКК для регенерации хемосорбента, которую обычно проводят при температурах ~600 °С, целесообразно использовать воздух.

Вследствие окисления никелевого катализатора в ходе регенерации поглотителя, при использовании гидроталькитов необходимо дополнительно вводить стадию восстановления катализатора водородом, так как прямое восстановление NiO реакционной средой в этих условиях затруднено. Альтернативой может также быть применение катализаторов на основе благородных металлов, которые не нуждаются в промежуточном восстановлении.

Термическая регенерация гидроталькитов невыгодна ввиду их низкой емкости. В работах [61, 69, 70] исследуется возможность регенерации гидроталькитов в режиме короткоциклового безнагревной адсорбции. Однако низкий рабочий температурный диапазон гидроталькита негативно сказывается на кинетике реакции (1), что определяет низкую степень превращения метана. В работе [69] максимальное содержание водорода составляло лишь 88–94 об. %. Теоретические предсказания возможности получения водорода чистой 99.99 об. % с использованием гидроталькита в качестве поглотителя CO_2 [71] пока не нашли экспериментального подтверждения.

Еще один тип сорбционных систем представляют двойные оксиды, такие как цирконаты [72], титанаты и силикаты лития, а также двойные оксиды лития с железом, нике-

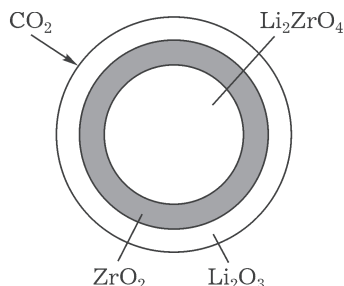
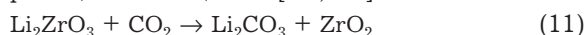


Рис. 13. Распределение продуктов и реагентов в зерне цирконата лития после взаимодействия с CO₂ [78].

лем и др. [73]. Например, цирконат лития взаимодействует с углекислотой по обратимой реакции замещения [74, 75]:



Однако непротитированный цирконат лития имеет слишком низкую скорость поглощения CO₂ [76], что связано со стерическими препятствиями при протекании реакции (рис. 13). При взаимодействии с углекислым газом на поверхности зерна образуется слой карбоната лития, за которым располагается слой оксида циркония [75]. При этом непрореагировавший Li₂ZrO₄ остается в ядре зерна, что делает его недоступным для CO₂ из-за слабой диффузии реагентов сквозь слой твердых продуктов [77].

В некоторых работах было отмечено положительное влияние добавок карбоната калия на скорость сорбции CO₂ цирконатом лития [76, 78]. По мнению авторов, это связано с образованием смешанного расплава карбонатов лития и калия, в котором растворяются продукты реакции [79], что заметно улучшает скорость диффузии CO₂ к непрореагировавшему ядру поглотителя. Таким образом удается обеспечить емкость систем на основе цирконатов щелочных металлов до 20 мас. % на протяжении более чем 50 циклов сорбции/регенерации при температуре 650 °С [74].

Наибольшей емкостью, по-видимому, обладают силикаты лития, взаимодействие которых с углекислым газом протекает по реакции

$$\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 \quad (12)$$

К преимуществам силикатов можно отнести также расширенный температурный диапазон (от комнатной температуры до 700 °С) и высокую удельную емкость, которая может достигать 30 мас. % при давлении CO₂ 1 атм. По мнению авторов [73], это объяс-

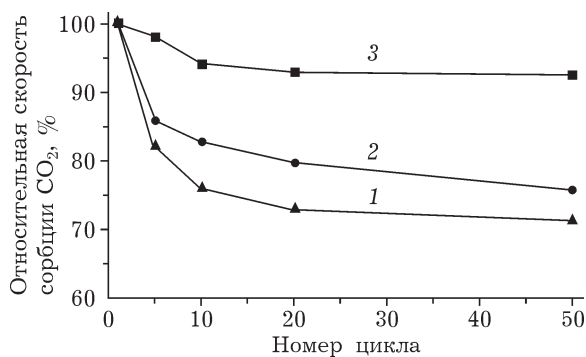


Рис. 14. Влияние добавки карбоната калия на изменение скорости поглощения CO₂ на Li₄SiO₄ в циклических испытаниях. Условия сорбции: 600 °С, давление CO₂ 1 атм; условия регенерации: 800 °С, продувка воздухом при давлении 1 атм [1]. 1 – без добавок K₂CO₃; 2, 3 – массовая доля K₂CO₃ 2 и 5 % соответственно.

няется меньшей молекулярной массой соединений кремния по сравнению с соединениями циркония и другими элементами. Скорость поглощения CO₂ может быть увеличена за счет добавления карбоната калия. Так, скорость сорбции CO₂ в циклах для систем, допированных карбонатом калия, уменьшалась медленнее, чем для чистых образцов (рис. 14) [1].

К сожалению, при низком парциальном давлении CO₂ данные поглотители резко теряют свои сорбционные свойства [80]. Как было показано в работе [73], при концентрации CO₂ 500 млн⁻¹, необходимой для выделения углекислоты из воздуха, емкость цирконата лития составляла всего 1 мас. % на протяжении двух недель сорбции. Как объясняют авторы работы, это связано с порядком реакции по CO₂, который близок к 2.

С другой стороны, сравнительный анализ равновесных давлений CO₂ над различными поглотителями показывает, что давление углекислого газа над чистым оксидом кальция при одних и тех же температурах значительно ниже, чем для различных соединений щелочных металлов, рассмотренных в данном разделе (рис. 15) [81]. Таким образом, использование именно материалов на основе CaO потенциально позволяет полнее удалять углекислый газ.

Дополнительные проблемы при использовании в АКЖ поглотителей, содержащих щелочные металлы, возникают вследствие отравления катализатора. Плавление чистого карбоната лития происходит при температу-

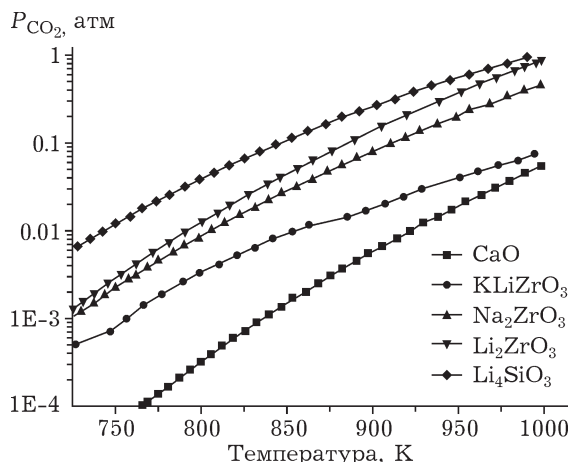


Рис. 15. Равновесное парциальное давление CO_2 в газовой фазе над различного типа поглотителями в зависимости от температуры [1].

ре 730 °C [45]. Добавка карбонатов других щелочных или щелочно-земельных металлов приводит к снижению этой температуры. Как было показано в работе [82], при использовании поглотителя, промотированного карбонатом лития, в первом цикле содержание водорода может превышать 96 %. Однако многоцикловые испытания для литийсодержащих поглотителей в литературе не описаны. По-видимому, при высокой температуре происходит перенос карбоната лития на катализатор и отравление его активных центров.

Подобного эффекта не наблюдалось для сорбентов на основе CaO [1]. Более того, реализация АКК в лабораторных и пилотных реакторах с использованием оксида кальция продемонстрировала стабильность катализатора и поглотителя на протяжении сотен циклов [4, 83]. При этом содержание водорода составляло более 96 об. %, а доля CO не превышала 100 млн⁻¹. Таким образом, на сегодняшний день наиболее реальна перспектива реализации процесса АКК на чистом или нанесенном CaO .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Абсорбционно-каталитическая конверсия представляет интерес как альтернативный малостадийный способ получения водорода с помощью паровой конверсии, особенно в случае малотоннажного производства. Для больших генераторов водорода предпочтитель-

на схема с двумя или более реакторами с неподвижным слоем, загруженными смесью катализатора паровой конверсии и высокотемпературного регенерируемого поглотителя CO_2 . Несмотря на периодичность процесса АКК, в ходе которого материалы подвергаются циклическому воздействию восстановительной и окислительной атмосфер, традиционные никельсодержащие катализаторы конверсии оказываются весьма эффективными и могут быть использованы с учетом особенностей их эксплуатации. Периодическая продувка окислителем (воздухом или парами воды) позволяет перерабатывать в АКК топлива с повышенным содержанием серы или низким отношением пар/газ, которые не могут быть конвертированы традиционным каталитическим способом.

Выбор поглотителя CO_2 оказывает существенное влияние на чистоту получаемого водорода. Наиболее активно были исследованы в реакции АКК поглотители на основе CaO , двойных оксидов щелочных металлов и промотированных гидроталькитов. Низкая температура сорбции CO_2 гидроталькитами не позволяет получать водород с высокой степенью чистоты, а ввиду их малой динамической емкости применение термической регенерации становится экономически неоправданным.

Оксиды щелочных металлов обладают высокой и стабильной емкостью, но плохой кинетикой поглощения CO_2 . Введение дополнительных компонентов (например, карбоната калия) может улучшить кинетику абсорбции, однако вопрос о стабильности катализаторов паровой конверсии в присутствии расплава карбонатов щелочных металлов требует дополнительного изучения. Наилучшие результаты в АКК достигаются при использовании оксида кальция. В ходе конверсии метана в одну стадию можно получать водород чистотой выше 96 об. % с низким содержанием CO . Стабильность поглотителя и катализатора подтверждена сотнями циклов испытаний в лабораторных и пилотных реакторах. Основной проблемой поглотителей на основе CaO остается спекание и связанное с ним падение динамической емкости. Данная проблема решается как за счет предварительной термической обработки порошковых предшественников CaO , так и с помощью текстур-

ного промотирования CaO термостабильными соединениями (алюминатами и силикатами кальция, оксидом магния). По-видимому, процесс АКК на основе CaO-содержащих поглотителей имеет самые близкие перспективы коммерциализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Harrison D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. Vol. 47. P. 6486.
- Rostrup-Nielsen J. R. *Catalytic Steam Reforming, (Catalysis – Science and Technology)*. Berlin: Akad. Verlag, 1984. Vol. 5. P. 280.
- Song C. // *Catal. Today*. 2002. Vol. 77. P. 17.
- Lysikov A. I., Trukhan S. N., Okunev A. G. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33. P. 3061.
- Справочник азотчика. 2-е изд. Москва: Химия, 1987.
- Abanades J. C. // *Chem. Eng. J.* 2002. Vol. 90. P. 303.
- Barker R. J. // *Appl. Chem. Biotechnol.* 1973. Vol. 23. P. 733.
- Bhatia S. K., Perlmutter D. D. // *AIChE J.* 1980. Vol. 26. P. 379.
- Baade W. F., Parekh U. N., Raman V. S. Hoboken. NY.: Wiley-Interscie., 2005. P. 759.
- Balasubramanian B., Lopez Ortiz A., Kaytakoglu S., Harrison D. P. // *Chem. Eng. Sci.* 1999. Vol. 54. P. 3543.
- Ortiz A. L. and Harrison D. P. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. Vol. 40. P. 5102.
- Silaban A. and Harrison D. P. // *Chem. Eng. Commun.* 1995. Vol. 137. P. 177.
- Silaban A., Narcida M. and Harrison D. P. // *Chem. Eng. Commun.* 1996. Vol. 146, No. 1. P. 149.
- Yi K. B. and Harrison D. P. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. Vol. 44. P. 1665.
- Равдель А. А., Пономарева А. М. *Краткий справочник физико-химических величин*. 8-е изд. Л.: Химия, 1983. С. 72.
- А. с. 465897 СССР. Способ получения водородсодержащего газа. / Брун-Цеховой А. Р., Кацобашвили Я. Р. 1974.
- А. с. 1066634 СССР. Способ получения окиси углерода. / Брун-Цеховой А. Р., Кацобашвили Я. Р., Курдюмов С. С., Сидорова Н. В., Макарьев С. В., Круглова Т. Ф. 1981.
- А. с. 747415 СССР. Аппарат для проведения химических процессов с сепарацией в кипящем слое. / Брун-Цеховой А. Р., Хотомлянский Л. Н., Евреинов А. Н. 1973.
- А. с. 111894 СССР. Способ каталитической конверсии газообразных и жидких углеводородов в кипящем слое. / Брун-Цеховой А. Р., Кацобашвили Я. Р. // *Бюл. изобр.* 1958. № 3. С. 29.
- А. с. 778753 СССР. Способ получения сферических гранул поглотителя углекислого газа. / Брун-Цеховой А. Р., Кацобашвили Я. Р., Курдюмов С. С., Сидорова Н. В. 1978.
- А. с. 565697 СССР. Способ получения твердого поглотителя углекислого газа. / Брун-Цеховой А. Р., Курдюмов С. С., Сидорова Н. В. 1975.
- А. с. 796616 СССР. Способ получения твердого поглотителя углекислого газа. / Брун-Цеховой А. Р., Кацобашвили Я. Р., Курдюмов С. С., Сидорова Н. В. 1980.
- Лукьянов Б. Н., Лысиков А. И., Окунев А. Г. // *Химия уст. разв.* 2010. Т. 18. С. 115.
- Пат. 2271333 РФ, 2004.
- Lee K. B., Beaver M. G., Caram H. S., Sircar S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol. 46, No. 14. P. 5003.
- Manovic V. and Anthony E. J. // *Environ. Sci. Technol.* 2007. Vol. 41. P. 1420.
- Lysikov A. I., Trukhan S. N. and Okunev A. G. // *2nd World Congress of Young Scientists on Hydrogen Energy Systems*. Turin, Italy, 2007.
- Лысиков А. И., Окунев А. Г., Трухан С. Н. // *Тез. докл. II Междунар. симп. по водородной энергетике*. Москва, 2007.
- Лысиков А. И., Трухан С. Н., Окунев А. Г. // *Тез. докл. Всеросс. конф. лауреатов благотворит. науч. фонда им. К. И. Замаараев*. Новосибирск, 2007. С. 31.
- Пат. 2301772 РФ, 2007.
- Zagoruiko A. N. and Okunev A. G. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2007. Vol. 91, No. 2. P. 315.
- Лысиков А. И., Нецкина О. В., Окунев А. Г. // *Тез. докл. III Междунар. симп. по водородной энергетике*. Москва, 2009.
- Химия – Большой энциклопедический словарь. 2-е изд. М.: Большая научная энциклопедия, 1998.
- Лысиков А. И. *Исследование поглотителей и катализаторов для абсорбционно-каталитической конверсии метана в неподвижном слое*: Дисс. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2009.
- Oudar J. and Wise H. / *Deactivation and Poisoning of Catalysts*. CRC Press. 1985. P. 99.
- Figueiredo J. L., Trimm D. L. // *J. Catal.* 1975. Vol. 40, No. 2. P. 154.
- Baker R. T. K. and Sherwood R. D. // *J. Catal.* 1981. Vol. 70, No. 1. P. 198.
- Yong Z., Mata V. and Rodrigues A. E. // *Sep. Purif. Technol.* 2002. Vol. 26, No. 2–3. P. 195.
- Bhatia S. K. and Perlmutter D. D. // *AIChE J.* 1983. Vol. 29, No. 1. P. 79.
- Gupta H. and Fan L. S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. Vol. 41, No. 16. P. 4035.
- Linares-Solano A., Almela-Alarcon M. and Salinas-Martinez de Lecea C. // *J. Catal.* 1990. Vol. 125. P. 401.
- Grasa G. S. and Abanades J. C. // *Ind. Engng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45, No. 26. P. 8846.
- Lysikov A. I., Salanov A. N. and Okunev A. G. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol. 36, No. 13. P. 4633.
- Abanades J. C., Anthony E. J., Wang J. S., Oakey J. E. // *Environ. Sci. & Technol.* 2005. Vol. 39, No. 8. P. 2861.
- Рабинович В. А., Хавин З. Я. *Краткий химический справочник*. Л.: Химия, 1978. С. 42.
- Barker R. J. // *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 1974. Vol. 24. P. 221.
- Alvarez D. and Abanades J. C. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. Vol. 44, No. 15. P. 5608.
- Wang J. S. and Anthony E. J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. Vol. 44, No. 3. P. 627.
- Abanades J. C. and Alvarez D. // *Energy Fuels*. 2003. Vol. 17, No. 2. P. 308.
- Abanades J. C., Anthony E. J., Lu D. Y., Salvador C., Alvarez D. // *AIChE J.* 2004. Vol. 50, No. 7. P. 1614.
- Beruto D. T., Searcy A. W. and Kim M. G. // *Thermochim. Acta*. 2004. Vol. 424, No. 1–2. P. 99.
- Гегузин Я. Е. *Физика спекания*. М.: Наука, 1967. С. 55–91.
- Пат. 4330430 США, 1982.
- Пат. 4284528 США, 1981.
- Пат. 4231760 США, 1980.
- Li Z. S., Cai N. S. and Yang J. B. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45, No. 26. P. 8788.
- Li Z.S., Cai N. S., Huang Y. Y., Han H. J. // *Energy Fuels*. 2005. Vol. 19, No. 4. P. 1447.

- 58 Li Z. S., Cai N. S. and Huang Y. Y. // *Ind.Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45, No. 6. P. 1911.
- 59 Курдюмов С. С., Брун-Цеховой А. П., Розенталь А. Л. // *Нефтехимия.* 1996. Т. 36, № 2. С. 142.
- 60 Johnsen K., Ryu H. J., Grace J. R., Lim C. J. // *Chem. Eng. Sci.* 2006. Vol. 61, No. 4. P. 1195.
- 61 Hufton J. R., Mayorga S. and Sircar S. // *AIChE J.* 1999. Vol. 45, No. 2. P. 248.
- 62 Basilea F., Fornasaria G., Gazzanob M., Vaccaria A. // *Appl. Clay Sc.* 2000. Vol. 16, No. 3-4. P. 185.
- 63 Mastalir A., Patzko A., Frank B., Schomacker R., Ressler T., Schlogl R. // *Catal. Commun.* 2007. Vol. 8, No. 11. P. 1684.
- 64 Reijers H. T. J., Valster-Schiermeier S. E. A., Cobden P. D., van den Brink R. W. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45, No. 8. P. 2522.
- 65 Yong Z., Mata V. and Rodrigues A. E. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. Vol. 40, No. 1. P. 204.
- 66 Sircar S., Anand M., Carvill B.T., Hufton J., Mayorga S., Miller B. // *USDOE Hydrogen Program Rev.* 1995. P. 815.
- 67 Anand M., Hufton J., Mayorga S., Nataraj S., Sircar S., Gaffney T. // *Proc. USDOE Hydrogen Program Rev.* 1996. P. 537.
- 68 Hufton J. R., Weigel S. J., Waldron W. F., Rao M. B., Nataraj S., Sircar S. // *DOE-Air Products Co-operative Agreement. # DEFC36-95G010059, Final Report.* 2000.
- 69 Waldron W. E., Hufton J. R. and Sircar S. // *AIChE.* 2001. Vol. 47, No. 6. P. 1477.
- 70 Ding Y. and Alpay E. // *Chem. Engng. Sci.* 2000. Vol. 55, No. 18. P. 3929.
- 71 Lee K. B. // *Ind. Engng. Chem. Res.* 2007. Vol. 46, No. 14. P. 5003.
- 72 Ohashi T. and Nakagawa K. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1999.
- 73 Kato Y., Yamada M., Kanie T., Yoshizawa Y. // *Nucl. Eng. Des.* 2001. Vol. 210, No. 1-3. P. 1.
- 74 Nakagawa K. and Ohashi T. // *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145, No. 4. P. 1344.
- 75 Nakagawa K. and Ohashi T. // *Electrochem.* 1999. Vol. 67, No. 6. P. 618.
- 76 Ida J., Xiong R. T. and Lin Y. S. // *Separ. Purif. Technol.* 2004. Vol. 36, No. 1. P. 41.
- 77 Xiong R. T., Ida J. and Lin Y. S. // *Chem. Eng. Sci.* 2003. Vol. 58, No. 19. P. 4377.
- 78 Ida J. and Lin Y. S. // *Environ. Sci. & Technol.* 2003. Vol. 37. P. 1999.
- 79 Thompson A. // *Chemistry in Britain.* 1984. Vol. 20, No. 11. P. 1029.
- 80 Yi K. B. and Eriksen D. O. // *Separ. Sci. Technol.* 2006. Vol. 41, No. 2. P. 283.
- 81 Ochoa-Fernández E., Haugena G., Zhaoa T., Rønninga M., Aartunb I., Børresenb B., Rytterb E., Rønnekleivb M., Chen D. // *Green Chem.* 2007. Vol. 9. P. 654.
- 82 Yi K. B., Meyer J. and Eriksen D. // *Nordic H2-Seminar.* Oslo, 2006.
- 83 Li Z. S., Cai N. S. and Yang J. B. // *Ind. Engng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45, No. 26. P. 8788.