

ХЕМОСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦИНКА В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОПИЛМЕРКАПТАНА

К.А. Верес, А.А. Ильин, В.В. Усов, М.Б. Сейоум, Н.Н. Смирнов

Ксения Андреевна Верес (ORCID 0000-0003-3294-1932), Александр Александрович Ильин (ORCID 0000-0001-5233-4123)*, Владислав Вадимович Усов (ORCID 0009-0000-8706-4522), Микаэль Белай Сейоум (ORCID 0009-0002-3482-094X), Николай Николаевич Смирнов (ORCID 0000-0002-4774-1362)

Кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: vereskami@gmail.com, ilyin@isuct.ru*, vladus1202@gmail.com, docent37@mail.ru

В работе исследованы адсорбционные и каталитические свойства оксида цинка, проявляемые им в процессе десульфирования пропилмеркаптана. Показано, что оксид цинка, полученный по аммиачно-карбонатной технологии, имеет удельную площадь поверхности 40,34 м²/г. Изотермы адсорбции-десорбции азота относятся к IV типу по классификации ИЮПАК, что характерно для мезопористых материалов. Расчет распределения пор по размерам показывает, что в ZnO присутствуют поры диаметром от 2 до 40 нм. Приведена характеристика хемосорбционно-каталитической активности оксида цинка. Установлено, что в процессе каталитического восстановления C₃H₇SH водородом протекают процессы образования и поглощения H₂S с образованием сульфида цинка. При этом в зависимости от времени эксплуатации происходит постепенное снижение среднего размера кристаллитов фазы ZnO и увеличение размера кристаллитов фазы сульфида цинка. Исследование каталитической активности в реакции гидрирования пропилмеркаптана водородом исследовано в течение полного цикла эксплуатации ZnO при температурах 350 и 400 °C на установке проточного типа. Выявлены стадии процесса взаимодействия компонентов газовой смеси (пропилмеркаптана и сероводорода) с оксидом цинка. Показано, что в начальный период работы ZnO происходит интенсивное поглощение сероводорода с образованием фазы сульфида цинка. Появление сероводорода на выходе из каталитического реактора фиксируется через 100-200 мин эксплуатации. Второй этап характеризуется быстрым ростом концентрации сероводорода на выходе из каталитического реактора с одновременным снижением концентрации пропилмеркаптана. Третья стадия наступает после 450-550 мин эксплуатации и характеризуется постоянством состава газовой смеси на выходе из реактора.

Ключевые слова: катализатор-хемосорбент, оксид цинка, сероемкость, гидрирование меркаптанов, поглощение сероводорода

CHEMISORPTION-CATALYTIC PROPERTIES OF ZINC OXIDE IN THE PROCESS OF REDUCTION OF PROPYL MERCAPTAN

K.A. Veres, A.A. Il'in, V.V. Usov, M.B. Seyoum, N.N. Smirnov

Kseniya A. Veres (ORCID 0000-0003-3294-1932), Alexander A. Il'in (ORCID 0000-0001-5233-4123)*, Vladislav V. Usov (ORCID 0009-0000-8706-4522), Mikael B. Seyoum (ORCID 0009-0002-3482-094X), Nikolay N. Smirnov (ORCID 0000-0002-4774-1362)

Department of Technology of Inorganic Substances, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: vereskami@gmail.com, ilyin@isuct.ru*, vladus1202@gmail.com, docent37@mail.ru

In this work, the adsorption and catalytic properties of zinc oxide, which it exhibits in the process of desulfurization of propyl mercaptan, are studied. It is shown that zinc oxide obtained by ammonia-carbonate technology has a specific surface area of 40.34 m²/g. Nitrogen adsorption-desorption isotherms refer to type IV according to the IUPAC classification, which is typical for mesoporous materials. The calculation of the pore size distribution shows that ZnO contains pores with a diameter of 2 to 40 nm. The characteristics of the chemisorption-catalytic activity of zinc oxide are given. It has been established that during the catalytic reduction of C₃H₇SH with hydrogen, the formation and absorption of H₂S with the formation of zinc sulfide occur. In this case, depending on the time of operation, there is a gradual decrease in the average size of crystallites of the ZnO phase and an increase in the size of crystallites of the zinc sulfide phase. The study of catalytic activity in the hydrogenation reaction of propyl mercaptan with hydrogen was studied during the full cycle of ZnO operation at temperatures of 350 and 400 °C in a flow-type installation. The stages of the process of interaction of the components of the gas mixture (propyl mercaptan and hydrogen sulfide) with zinc oxide are revealed. It is shown that in the initial period of ZnO operation, intense absorption of hydrogen sulfide occurs with the formation of a zinc sulfide phase. The appearance of hydrogen sulfide at the outlet of the catalytic reactor is fixed after 100-200 min of operation. The second stage is characterized by a rapid increase in the concentration of hydrogen sulfide at the outlet of the catalytic reactor with a simultaneous decrease in the concentration of propyl mercaptan. The third stage occurs after 450-550 min of operation and is characterized by the constancy of the composition of the gas mixture at the outlet of the reactor.

Key words: chemisorbent catalyst, zinc oxide, sulfur capacity, hydrogenation of mercaptans, absorption of hydrogen sulfide

Для цитирования:

Верес К.А., Ильин А.А., Усов В.В., Сейоум М.Б., Смирнов Н.Н. Хемосорбционно-каталитические свойства оксида цинка в процессе восстановления пропилмеркаптана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 5. С. 96–101. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6792.

For citation:

Veres K.A., Il'in A.A., Usov V.V., Seyoum M.B., Smirnov N.N. Chemisorption-catalytic properties of zinc oxide in the process of reduction of propyl mercaptan. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 5. P. 96–101. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6792.

ВВЕДЕНИЕ

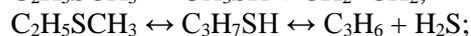
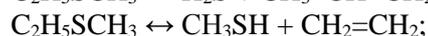
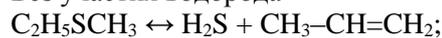
Исходной формой большинства хемосорбентов и катализаторов являются оксиды (ZnO, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, CoO, MoO₃, NiO) или металлы (Ni, Cu и др.) [1-3]. Эти вещества в процессе серочистки частично или полностью превращаются в сульфиды, причем в ряде случаев образуются твердые растворы серы в сульфидах металлов или нестехиометрические сернистые соединения [4-8].

В отличие от каталитического процесса, где работает практически весь объем контакта, химическое взаимодействие газообразных сернистых веществ с оксидами и металлами идет последовательно слой за слоем. Так же последовательно в твердом веществе происходит изменение химического и фазового состава [9-11]. Каталитическим действием по отношению к сероорганическим веществам обладают не только сульфиды элементов VI и VII групп, но и сульфиды цинка и меди, составляющие основную массу хемосорбентов и катализаторов-хемосорбентов. Поэтому изменение

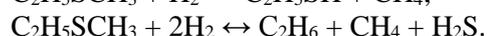
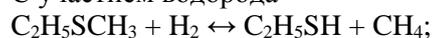
состава таких контактов должно неизбежно приводить к изменению не только хемосорбционных, но и каталитических свойств [12, 13].

В области низких температур (20-100 °C) взаимодействие сероорганических веществ с оксидами Al, Mo, Cr и др. протекает, в основном, по ассоциативному механизму и не сопровождается разложением исходного вещества [14]. При высоких температурах связь C–S ослабевает, и на поверхности появляются продукты деструкции. Каталитические реакции на сформированной поверхности контактов идут, в основном, по последовательно-параллельной схеме [15]:

Без участия водорода



С участием водорода



При создании хемосорбентов и катализаторов-хемосорбентов часто используют в качестве

носителей или упорядоченных добавок различные вещества: оксид алюминия, алюмосиликаты и др [16]. На этих веществах могут идти как полезные для процесса очистки реакции элиминирования серы, так и синтез нежелательных веществ (тиофен и его производные). Кроме того, для проведения тонкой очистки многосернистых газов эффективно использовать металлы VI-A и VIII групп периодической системы: Ni, Co, Mo. Таким образом, хемосорбенты и, в особенности, катализаторы-хемосорбенты являются сложными многокомпонентными композициями [17-19].

Целью данной работы является исследование каталитических свойств в реакции гидрирования пропилмеркаптана, а также хемосорбционных свойств оксида цинка в процессе поглощения образующегося сероводорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовались следующие реактивы: оксид цинка квалификации «Ч» ZnO, ГОСТ 10262-73; аммоний углекислый квалификации «Ч», ГОСТ 3770-75;

Образцы оксида цинка получали по аммиачно-карбонатной технологии. В стакан объемом 800 мл наливают 500 мл дистиллированной воды, затем добавляли 10 г технического оксида цинка и 14 г карбоната аммония. Суспензию перемешивали, периодически добавляя раствор аммиака небольшими порциями (2-3 мл) до растворения осадка.

В стеклянную плоскодонную колбу объемом 300 мл вносили навеску оксида цинка массой 10 г и добавляли 100 мл дистиллированной воды. Полученная суспензия перемешивалась для распределения взвешенных частиц в объеме жидкой фазы и предотвращения их оседания. Затем к суспензии приливали 140 мл 1,5 М раствора гидрокарбоната аммония и 30 мл 12,84 М водного раствора аммиака до полного растворения осадка. Осадок основного карбоната цинка (ОКЦ) получали упариванием гомогенного раствора до остаточного количества жидкой фазы 50 мл [20].

Изучение взаимодействия оксида цинка с пропилмеркаптаном проводилось на установке проточного типа ПКУ-2. Слой поглотителя в количестве 200-500 мг (фракция 0,3-0,6 мкм) загружали в стальной реактор, помещенный в электропечь с регулируемой температурой. Состав исходной реакционной смеси: H_2 – 10%; C_3H_7SH – 0,5%, остальное – N_2 . Предметом исследования была зависимость выхода продуктов от времени контакта. Объемная скорость газа составляла 5000 ч^{-1} . Температура в реакторе варьировалась от 100 до 400 °С.

Анализ продуктов на выходе из каталитического реактора осуществлялся на хроматографе Кристалл-Люкс 4000М с использованием детектора по теплопроводности.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $Cu_{K\alpha}$ излучения. Идентификация кристаллических фаз на дифрактограммах проводилась путем сравнения вычисленных межплоскостных расстояний с данными в базе ASTM.

Удельную площадь поверхности измеряли на приборе Sorbi-MS, который предназначен для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов методом низкотемпературной адсорбции инертных газов. Обработка экспериментальных изотерм адсорбции-десорбции проводилась по методу БЭТ. Диапазон измерения удельной поверхности 0,1-2000 m^2/g . Sorbi-MS сопряжен и управляется с помощью ПК. Перед исследованием образцы были просушены в токе азота при температуре 150 °С в течение 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов поглотителя различного времени эксплуатации. Хорошо прослеживается процесс сульфидирования поглотителя, появляются характерные рефлексы ZnS. Анализ рентгенограмм показал, что с увеличением времени работы наблюдается уменьшение среднего размера кристаллитов ZnO (с 18 до 17 нм) и рост кристаллитов ZnS (с 12 до 15 нм).

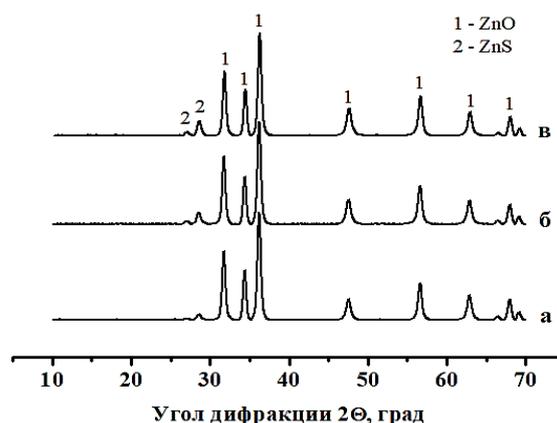


Рис. 1. Дифрактограммы осерненного ZnO, время работы: а – 60 мин; б – 180 мин; в – 360 мин

Fig. 1. Diffractograms of sulfurized ZnO, operating time: а - 60 min; б - 180 min; в - 360 min

Доступность поверхности адсорбентов и катализаторов для адсорбируемых компонентов играет важную роль при выборе твердого пористого вещества, которое должно служить актив-

ным компонентом в гетерогенных газовых реакциях. Чем больше для каждого адсорбента или катализатора величина поверхности, доступной для адсорбата, тем выше степень очистки, либо превращения в конечный продукт.

На рис. 2 (а) показана изотерма адсорбции-десорбции азота для образца поглотителя. Изотерма относится к IV типу и характеризуется наличием петли гистерезиса в области P/P_0 от 0,7 до 1,0. Такая изотерма ассоциируется с капиллярной конденсацией в мезопорах, что характеризуется увеличенной крутизной при повышенном относительном давлении.

Макропоры играют незначительную роль в величине адсорбции-десорбции азота, но оказывают существенное влияние на кинетику каталитического процесса, выполняя функцию транспортных пор для адсорбируемых молекул. Распределение пор представлено на рис. 2 (б).

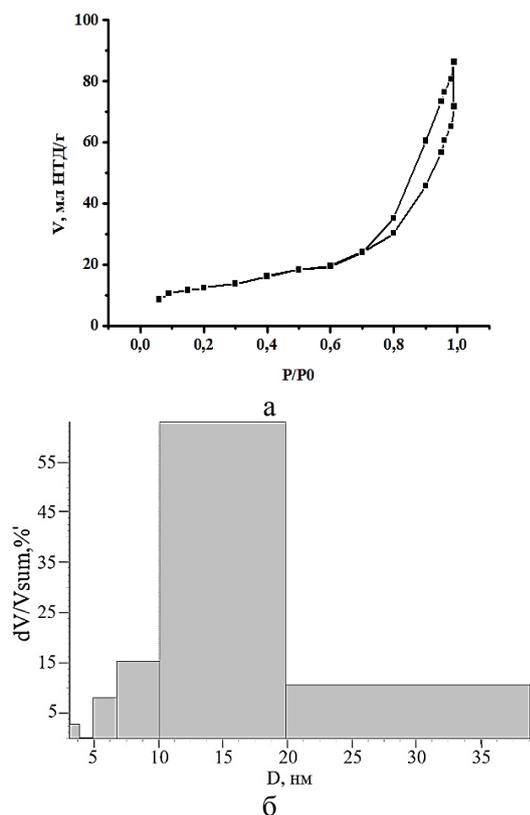


Рис. 2. а – изотерма адсорбции-десорбции азота; б – распределение пор по размерам образца ZnO

Fig. 2. а – isotherm of adsorption-desorption nitrogen; б – pore size distribution of the ZnO sample

На рис. 3 представлена картина взаимодействия опытного образца из серии катализаторов гидрирования со смесью C_3H_7SH и H_2 . Рассмотрение полученных данных показывает, что на поверхности катализатора идут сложные химические

процессы; их количественная сторона в большой мере зависит от температуры, но качественная сторона – практически одинакова. Вначале в отходящей парогазовой смеси отсутствует в пределах чувствительности анализа H_2S , а содержание пропана и меркаптана не изменяется во времени. С определенного момента (при $350\text{ }^\circ\text{C}$ – 250 мин, при $400\text{ }^\circ\text{C}$ – 100 мин) начинается выделение сероводорода, что говорит о начале работы катализатора. Одновременно с этим наблюдается снижение концентрации меркаптана и повышение содержания пропана.

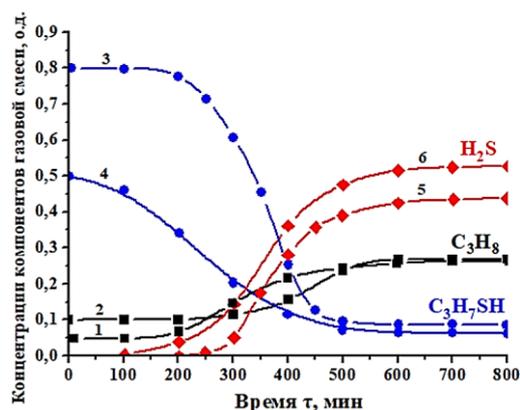
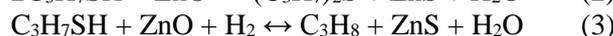
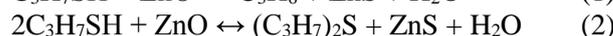
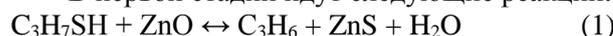


Рис. 3. Хемосорбционно-каталитическое взаимодействие ZnO со смесью C_3H_7SH и H_2 ; 1, 2 – пропан; 3, 4 – пропилмеркаптан; 5, 6 – сероводород; Температура в каталитическом реакторе: 1, 3, 5 – $350\text{ }^\circ\text{C}$, 2, 4, 6 – $400\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 3. Chemisorption-catalytic interaction of ZnO with a mixture of C_3H_7SH and H_2 ; 1, 2 – propane; 3, 4 – propyl mercaptan; 5, 6 – hydrogen sulfide; Temperature in the catalytic reactor: 1, 3, 5 – $350\text{ }^\circ\text{C}$, 2, 4, 6 – $400\text{ }^\circ\text{C}$

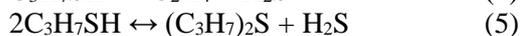
Знание исходных веществ, а также продуктов реакции позволяет сделать предположение о стадийности процесса взаимодействия компонентов газовой смеси с катализатором, и о протекающих на каждой стадии реакциях. Первая стадия взаимодействия пропилмеркаптана с ZnO, на протяжении которой в отходящей со слоя сорбента газовой фазе нет H_2S , является, в основном, хемосорбционной.

В первой стадии идут следующие реакции:



На слое контакта могут идти и другие, например, каталитические реакции с образованием H_2S , но в этой стадии он полностью взаимодействует с избытком ZnO, поэтому в отходящих газах его практически нет. После перехода определенной части ZnO в ZnS в газовой смеси появляется сероводород, и с этого момента начинается вторая, промежуточная стадия, в которой идут одновременно

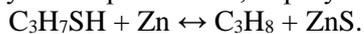
и хемосорбционные, и каталитические реакции, причем доля первых уменьшается, а вторых – растет. После полного перехода ZnO в ZnS при данной температуре наступает третья, каталитическая стадия. Ее характерный признак – постоянная концентрация всех веществ, выходящих со слоя. При этом протекают следующие реакции:



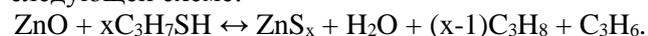
Для сероочистки полезными являются реакции 1, 3, 4, 6. Образующийся согласно им H₂S может быть достаточно легко поглощен. Реакции 2 и 4, в результате которых синтезируется (C₃H₇)₂S, являются крайне нежелательными.

Синтез (C₃H₇)₂S из C₃H₇SH – реакция экзотермическая. Для того, чтобы уменьшить выход дибутылсульфида и одновременно увеличить общую активность контакта во второй и третьей стадиях, необходимо поднять температуру на 50-60 °C.

Особо следует остановиться на образовании пропана. На оксиде и сульфиде цинка выходы C₃H₈ по реакциям 3 и 6 весьма малы. В то же время, отдельные данные говорят о том, что в первоначальный момент взаимодействия C₃H₇SH с ZnO, концентрация пропана в 2-3 раза выше средней. Это можно объяснить тем, что гидрирующая способность оксида цинка больше, чем у его смеси с сульфидом, а также наличием в оксиде цинка небольшого количества металлического цинка, который реагирует с меркаптаном, образуя C₃H₈:



Имеются данные [14] о том, что при взаимодействии Zn и ZnS с сернистыми соединениями могут образовываться сульфиды с нестехиометрическим количеством серы ZnS_x, где x > 1. В этом случае предельные углеводороды образуются по следующей схеме:



ЛИТЕРАТУРА

1. Рахматова, Г.Б., Аллабердиев И.И. Каталитические методы очистки газа от кислых компонентов. *Международ. академ. вестн.* 2019. № 1(33). С. 94-95.
2. Коротков, В.Г., Астащенко А.А. Методы очистки природного газа от серы. Тез. докл. Всеросс. науч.-практ. конф. «Университетская наука: решения и инновации». Оренбург: Оренбург. гос. ун-т. 2018. С. 172-177.
3. Седов И.В., Макарян И.А., Берзигияров П.К., Магомедова М.В., Максимов А.Л. Развитие технологий повышения эффективности глубокой переработки природного газа. *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. № 12. С. 1693-1707. DOI: 10.1134/S1070427218120030.
4. Денисова К.О., Ильин А.А., Верес К.А., Ильин А.П. Свойства адсорбента на основе оксида цинка для поглощения сероводорода. *Журн. прикл. химии.* 2022. Т. 95. № 1. С. 114-118. DOI: 10.1134/S1070427222010141.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований в работе изучены хемосорбционно-каталитические свойства оксида цинка в реакции восстановления пропилмеркаптана водородом при температуре 350 и 400 °C.

Показано, что взаимодействие с пропилмеркаптаном идет более энергично при 400 °C, чем при 350 °C. Поднимать температуру выше 400 °C нецелесообразно, так как при этом происходит спекание оксида цинка и, следовательно, уменьшение активной поверхности.

Данные, полученные при изучении взаимодействия C₃H₇SH с поверхностью ZnO, указывают на то, что последняя наиболее активно работает в первой стадии, на протяжении второй ее активность падает, а в третьей – наименьшую активность имеет осерненный хемосорбент.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10210 (<https://rscf.ru/project/21-73-10210/>) и с применением ресурсов центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 21-73-10210 (<https://rscf.ru/project/21-73-10210/>) and using the resources of the center for the collective use of scientific equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Education and Science of Russia, agreement No. 075-15-2021-671).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Rakhmatova G.B., Allaberdiev I.I. Catalytic methods of gas purification from acidic components. *Mezhdunar. Akad. Vestn.* 2019. N 1(33). P. 94-95 (in Russian).
2. Korotkov, V.G., Astashchenko A.A. Methods for purification of natural gas from sulfur. Coll. of abstracts All-Russian Scientific and Practical Conference University Science: Solutions and Innovations. Orenburg: Orenburg. gos. Univ. 2018. P. 172-177 (in Russian).
3. Sedov I.V., Makaryan I.A., Berzigiayrov P.K., Magomedova M.V., Maksimov A.L. Development of technologies for increasing the efficiency of deep processing of natural gas. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2018. V. 91. N 12. P. 1693-1707 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427218120030.
4. Denisova K.O., Ilyin A.A., Veres K.A., Ilyin A.P. Properties of an adsorbent based on zinc oxide for the absorption of hydrogen sulfide. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2022. V. 95. N 1. P. 114-118 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427222010141.

5. **Ильин А.А., Верес К.А., Иванова Т.В., Сейоум М.Б., Ильин А.П.** Синтез катализатора низкотемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 91-97. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6503.
6. **Каграманов Ю.А., Рыжков А.Ф., Осипов П.В., Тупоногов В.Г.** Исследование устойчивости сорбента на основе оксида цинка. Сб. тр. VII Росс. нац. конф. по теплообмену. Москва. 2018. С. 394 – 397.
7. **Каграманов Ю.А., Тупоногов В.Г., Рыжков А.Ф.** Разработка системы глубокой сероочистки синтез-газов. *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Энергетика*. 2016. Т. 16. № 4. С. 5–11.
8. **Крылов О.В.** Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. 679 с.
9. **Васильев Ю.В., Платонов О.И.** Сравнительная оценка активности катализаторов процесса Клауса. Сб. тр. III Всеросс. науч. конф. с междунар. участ. Т. 2. Иваново. 2018. С. 67-68.
10. **Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В.** Промышленный катализ в газохимии. Самара: АНО «Изд-во СНЦ». 2018. 160 с.
11. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Ильин А.П.** Основы физико-химической механики экструзионных катализаторов и сорбентов. М.: КРАСАНД. 2013. 320 с.
12. **Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Басова Т.В.** Исследование ранних стадий приготовления хемосорбента на основе оксида цинка. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2006. Т. 49. Вып. 4. С. 90-95.
13. **Добрыднев С.В., Молодцова М.Ю., Соломатина Ю.А.** Влияние соотношения аммиака и гидрокарбоната аммония на синтез основного карбоната цинка. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 123-125.
14. **Кацман Е.А., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Афанасьева Е.Е.** Теория и практика гетерогенных катализаторов и адсорбентов. М.: ЛЕНАНД. 2020. 584 с.
15. **Прокофьев В.Ю., Кульпина Ю.Н., Гордина Н.Е.** Приготовление алюмоцинкового сорбента с использованием ультразвуковых воздействий. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 11. С. 50 – 53.
16. **Ogurtsov K.N., Suzdal'tsev S.Yu., Gdalev A.V.** Microwave-Assisted Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures. *Nanotechnol. in Russia*. 2015. N 11. P. 320 – 325.
17. **Kasumov M.M.** Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures Catalytically Active in the Optical Range without Irradiation. *Techn. Phys.* 2012. N 9. P. 1304 – 1306. DOI: 10.1134/S1063784212090137.
18. **Xiao Han, Jonathan Harris, Lidija Siller.** Synthesis of porous zinc-based/zinc oxide composites via sol-gel and ambient pressure drying routes. *J. Mater. Sci.* 2017. N 10. P. 8170 – 8179. DOI: 10.1007/s10853-018-2138-2.
19. **Raimar Sadegh-Vaziri, Matthaus U. Babler.** Removal of Hydrogen Sulfide with Metal Oxides in Packed Bed Reactors – A Review from a Modeling Perspective with Practical Implications. *Appl. Sci.* 2019. N 9. P. 5316 – 5339. DOI: 10.3390/app9245316.
20. **Christian Frilund, Pekka Simell, Noora Kaisalo, Esa Kurkela, Mari-Leena Koskinen-Soivi.** Desulfurization of Biomass Syngas Using ZnO-Based Adsorbents: Long-Term Hydrogen Sulfide Breakthrough Experiments. *Energy Fuels*. 2020. V. 34. N 3. P. 3316 – 3325. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b04276.
5. **Ilyin A.A., Veres K.A., Ivanova T.V., Seyoum M.B., Ilyin A.P.** Synthesis of a catalyst for low-temperature conversion of carbon monoxide in the production of ammonia. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 91-97 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6503.
6. **Kagramanov Yu. A., Ryzhkov A.F., Osipov P.V., Tuponogov V.G.** Investigation of the stability of a sorbent based on zinc oxide. Coll. of abstracts Seventh Russian National Conference on Heat Transfer. Moscow. 2018. P. 394 - 397 (in Russian).
7. **Kagramanov Yu. A., Tuponogov V. G. Ryzhkov A.F.** Development of a system for deep desulfurization of synthesis gases. *Vestn. YuUrGU. Ser. Energetika*. 2016. V. 16. N 4. P. 5–11 (in Russian).
8. **Krylov O.V.** Heterogeneous catalysis. M.: ITC «Academkniga». 2004. 679 p. (in Russian).
9. **Vasiliyev Yu.V., Platonov O.I.** Comparative evaluation of the activity of catalysts in the Claus process. Coll. of abstracts III All-Russian scientific conference with international participation. V. 2. Ivanovo. 2018. P. 67-68. (in Russian).
10. **Afanasyev S.V., Sadovnikov A.A., Gartman V.L., Obysov A.V., Dulnev A.V.** Industrial catalysis in gas chemistry. Samara: ANO «Izd-vo SNC». 2018. 160 p. (in Russian).
11. **Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Ilyin A.P.** Fundamentals of physical and chemical mechanics of extrusion catalysts and sorbents. M.: «KRASAND». 2013. 320 p. (in Russian).
12. **Prokofiev V.Yu., Ilyin A.P., Basova T.V.** Study of the early stages of preparation of a chemisorbent based on zinc oxide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2006. V. 49. N 4. P. 90-95 (in Russian).
13. **Dobrydnev S.V., Molodtsova M.Yu., Solomatina Yu.A.** Influence of the ratio of ammonia and ammonium bicarbonate on the synthesis of basic zinc carbonate. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N 1. P. 123-125 (in Russian).
14. **Katsman E.A., Prokofiev V.Yu., Gordina N.E., Afanasyeva E.E.** Theory and practice of heterogeneous catalysts and adsorbents. M.: LENAND. 2020. 584 p. (in Russian).
15. **Prokofyev, V.Y., Kulpina Y.N., Gordina N.E.** Preparation of aluzinc sorbent using ultrasonic influences. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2015. V. 58. N 11. P. 50 – 53 (in Russian).
16. **Ogurtsov K.N., Suzdal'tsev S.Yu., Gdalev A.V.** Microwave-Assisted Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures. *Nanotechnol. in Russia*. 2015. N 11. P. 320 – 325.
17. **Kasumov M.M.** Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures Catalytically Active in the Optical Range without Irradiation. *Techn. Phys.* 2012. N 9. P. 1304 – 1306. DOI: 10.1134/S1063784212090137.
18. **Xiao Han, Jonathan Harris, Lidija Siller.** Synthesis of porous zinc-based/zinc oxide composites via sol-gel and ambient pressure drying routes. *J. Mater. Sci.* 2017. N 10. P. 8170 – 8179. DOI: 10.1007/s10853-018-2138-2.
19. **Raimar Sadegh-Vaziri, Matthaus U. Babler.** Removal of Hydrogen Sulfide with Metal Oxides in Packed Bed Reactors – A Review from a Modeling Perspective with Practical Implications. *Appl. Sci.* 2019. N 9. P. 5316 – 5339. DOI: 10.3390/app9245316.
20. **Christian Frilund, Pekka Simell, Noora Kaisalo, Esa Kurkela, Mari-Leena Koskinen-Soivi.** Desulfurization of Biomass Syngas Using ZnO-Based Adsorbents: Long-Term Hydrogen Sulfide Breakthrough Experiments. *Energy Fuels*. 2020. V. 34. N 3. P. 3316 – 3325. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b04276.

Поступила в редакцию (Received) 26.12.2022

Принята к опубликованию (Accepted) 09.02.2023