УДК 544.476.2

С. А. Яшник, В. В. Кузнецов, З. Р. Исмагилов

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ИХ АКТИВНОСТИ В ОКИСЛЕНИИ H_2S

Введение

Метод прямого каталитического окисления сероводорода [1-3] основан на одностадийном гетерогенно-каталитическом окислении сероводорода в элементную серу по реакции $nH_2S + 1/2nO_2 \rightarrow S_n + nH_2O$. Этот непрерывный процесс позволяет селективно удалять сероводород из природного газа без заметного превращения углеводородной части газа при “мягких” (T=220-280°C) условиях процесса. Несмотря на значительное количество литературных данных, касающихся прямого каталитического окисления H_2S, количество каталитических систем, используемых в данном процессе, ограничено. Используются активированный уголь [4-7] или цеолиты [8]. Оксиды переходных металлов или смеси оксидов, нанесенные на различные носители, также весьма активны в данном процессе [9-11].

К катализаторам прямого гетерогенно-каталитического окисления сероводорода применяются специальные требования: высокая активность и селективность к образованию элементной серы в широком интервале концентраций сероводорода и объемной скорости; высокая стабильность в присутствии углеводородов и паров воды. Стабильность нанесенных катализаторов в большинстве случаев определяется природой носителя. Гранулированные и блочные носители на основе оксида алюминия широко используются для данного процесса [11-14]. Однако, оксид алюминия может ускорять как прямую, так и обратную реакцию Клауса [14], и это необходимо учитывать при разработке нанесенных катализаторов прямого окисления сероводорода.

В каталитических реакциях окисления [10] или высокотемпературного разложения H_2S [15] первоначальная адсорбция H_2S на поверхности катализатора и его последующее превращение в сульфиды или сульфит-сульфатные комплексы является необходимой стадией для активации молекулы H_2S [16].

В данной работе методом ИК спектроскопии исследованы адсорбция и взаимодействие H_2S с оксидами алюминия различного фазового состава. Проведена идентификация активных центров Al_2O_3 с использованием метода ИК спектроскопии адсорбированного CO. Проведено сопоставление поверхностных кислотных центров оксидов алюминия с их активностью в реакции прямого окисления H_2S.

Экспериментальная часть

Приготовление образцов Al_2O_3

В работе использовались пять образцов сферического оксида алюминия: γ-Al_2O_3, γ-+15%χ-Al_2O_3, γ-+35%χ-Al_2O_3, MgO/γ-+15%χ-Al_2O_3 and α-Al_2O_3, приготовленные методом углеводородно-аммиачного формования [17, 18].

Сферический γ-Al_2O_3 был приготовлен из гидроксида алюминия со структурой псевдобемита в соответствии с [17].

Образцы γ-Al_2O_3, содержащие 15% и 35% χ-Al_2O_3, были приготовлены из гидроксида алюминия со структурой псевдобемита, полученного термическим разложением гиббсита в каталитическом генераторе тепла [18, 19]. Температура прокаливания для этих образцов составила 550°C.

Введение ионов магния в сферические гранулы гидроксида алюминия с последующей сушкой при 110°C и прокаливанием при 550°C проводилось в соответствии с методикой, описанной в [12]. Содержание магния в образцах составило 3,2 мас.%.

Сферический α-Al_2O_3 был приготовлен из γ-Al_2O_3 прокаливанием при 1250°C в течение 6 часов.

Сульфатированный γ-Al_2O_3 был приготовлен методом пропитки по влагоемкости сферического γ-Al_2O_3, содержащего 15% χ-Al_2O_3 2M раствором серной кислоты с последующими сушкой при 110°C и прокаливанием при 500°C в течение 4 часов. Содержание серы в образце составило 10 мас.% в пересчете на SO_4^{2-}. Модифицированный хлором образец оксида алюминия был приготовлен методом пропитки по влагоемкости сферического γ-Al_2O_3, содержащего 15% χ-Al_2O_3 0,5M раствором соляной кислоты с последующими сушкой при 110°C и прокаливанием при 500°C в течение 4 часов. Содержание хлора в образце составило 1 мас.% в пересчете на Cl^-.

Физико-химические свойства образцов Al_2O_3 приведены в табл. 1.

Исследование активности в реакции окисления H_2S

Каталитическая активность образцов определялась на проточной установке при стехиометрическом отношении реагентов (H_2S/O_2 = 2/1) в диапазоне температур 200-400°C. Концентрация H_2S в исходной реакционной смеси составила 0,6 об.%. Во всех экспериментах навеска катализатора объемом 1 $см^3$ помещалась в кварцевый реактор. Скорость подачи реакционной смеси составила 100 $см^3$/мин, что соответствует 6000 $ч^{-1}$.

Таблица 1. Физико-химические свойства образцов Al_2O_3

№	Образец	$T_{пр.}$, °C	S_{BET} $м^2/г$	Объем пор, V_Σ, $см^3/г$	Фазовый состав
1	γ-Al_2O_3	550	214	0,46	γ-Al_2O_3
2	γ-+15%χ-Al_2O_3	550	167	0,55	85%γ-Al_2O_3+15%χ-Al_2O_3
3	γ-+35%χ- Al_2O_3	550	160	0,58	65%γ-Al_2O_3+35%χ-Al_2O_3
4	MgO/γ-+15%χ-Al_2O_3 (MgO~3.2 wt.%)	550	160	0,52	γ*-Al_2O_3, (a~7.952Å)
5	α-Al_2O_3	1250	9,3	0,37	α-Al_2O_3
6	SO_4^{2-}/γ-+15%χ-Al_2O_3 (SO_4^{2-} - 10 wt.%)	500	245	0,58	85%γ-Al_2O_3+15%χ-Al_2O_3
7	Cl^-/γ-+15%χ-Al_2O_3 (Cl^- - 3.5 wt.%)	500	225	0,58	85%γ-Al_2O_3+15%χ-Al_2O_3

γ*-Al_2O_3 – твердый раствор Mg^{2+} в γ-Al_2O_3

Анализ состава газовых смесей проводился с использованием газового хроматографа «Цвет-500», оснащенного детектором по теплопроводности. Разделение компонентов реакции проводилось на тефлоновой колонке с сорбентом Hayesep C, модифицированном 0,5% H_3PO_4, при температуре колонки 150°C.

ИК спектроскопические эксперименты

ИК спектры регистрировались на ИК спектрометре с Фурье преобразованием "BOMEM MB102". Адсорбция CO и H_2S проводилась в специальных низкотемпературной и высокотемпературной кюветах.

Методика проведения экспериментов по адсорбции CO заключалась в следующем. Мелко измельченные образцы катализаторов прессовались в таблетки толщиной 10-20 мг/$см^2$ и помещались в спектроскопическую кювету. Затем образец вакуумировался при температуре 400°C в течение 4 часов. CO в количестве 1-3 мбар напускался в кювету, регистрировался ИК спектр при комнатной температуре. Затем образец охлаждался жидким азотом до температуры -196°C, регистрировался ИК спектр. После этого проводилась запись серии ИК спектров при нагревании кюветы до комнатной температуры.

Сила и количество наблюдаемых Льюисовских центров на поверхности образцов рассчитывались по методике, описанной в [20].

Адсорбция сероводорода исследовалась при температурах 20, 100, 200 и 300°C при напуске 40 мбар H_2S в кювету.

Результаты и обсуждение

Каталитическая активность

Данные по каталитической активности и селективности различных модификаций Al_2O_3 приведены на рисунке 1. Как видно из рисунка, фазовый состав исходного оксида алюминия значительно влияет на каталитическую активность в окислении H_2S. Активность образцов, определенная как общая степень превращения H_2S, увеличивается в ряду: α-Al_2O_3 < γ-Al_2O_3 < γ-+15%χ-Al_2O_3 < MgO/γ-+15%χ-Al_2O_3 < γ-+35%χ-Al_2O_3 при 200°C. Максимально достигаемая степень превращения составляет ~90% при 400°C на MgO/γ-+15%χ-Al_2O_3 и ~80% на γ-+35%χ-Al_2O_3 при 250-300°C. Селективность по сере для всех исследованных алюмооксидных носителей составляет ~100% при 200°C и уменьшается с ростом температуры до 95% на MgO/γ-+15%χ-Al_2O_3 и до 90% на γ-Al_2O_3 за счет протекания реакций полного окисления: $H_2S + 3/2O_2 \rightarrow H_2O + SO_2$ и обратного Клауса: $3S + 2H_2O \Leftrightarrow 2H_2S + SO_2$.

Кислотные свойства Al_2O_3

Кислотные свойства исходных образцов Al_2O_3 различного фазового состава исследованы методом ИК спектроскопии адсорбированного CO.

На рис. 2 представлены в диапазоне валентных колебаний CO спектры адсорбированного CO на образцах Al_2O_3, различающихся фазовым составом, при температурах от -196ºC до 20ºC. Для всех образцов можно выделить группы кислотных центров, соответствующих CO, водородносвязанному с Бренстедовскими кислотными центрами (БКЦ) (полосы в диапазоне 2140 – 2160 $см^{-1}$), и CO, адсорбированному на Льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ) (полосы в районе 2180 – 2220 $см^{-1}$), в соответствие с литературными данными [10].

На образцах γ-Al_2O_3 и α-Al_2O_3 адсорбция CO приводит к появлению в спектре помимо полос, соответствующих CO, адсорбированному на ЛКЦ Al^{3+} промежуточной силы (полосы поглощения до 2200 $см^{-1}$), высокочастотных полос поглощения 2210, 2216 $см^{-1}$ для γ-Al_2O_3 и 2212 $см^{-1}$ для α-Al_2O_3, соотвествующих CO, адсорбированному на ЛКЦ Al^{3+} с теплотой адсорбции больше 40 кДж/моль [20].

На образцах катализаторов, содержащих различное количество χ- фазы оксида алюминия наблюдается наличие только ЛКЦ промежуточной силы: полосы поглощения 2187, 2197 $см^{-1}$ для (γ+15%χ)-Al_2O_3 и 2186, 2195 $см^{-1}$ для (γ+35%χ)-

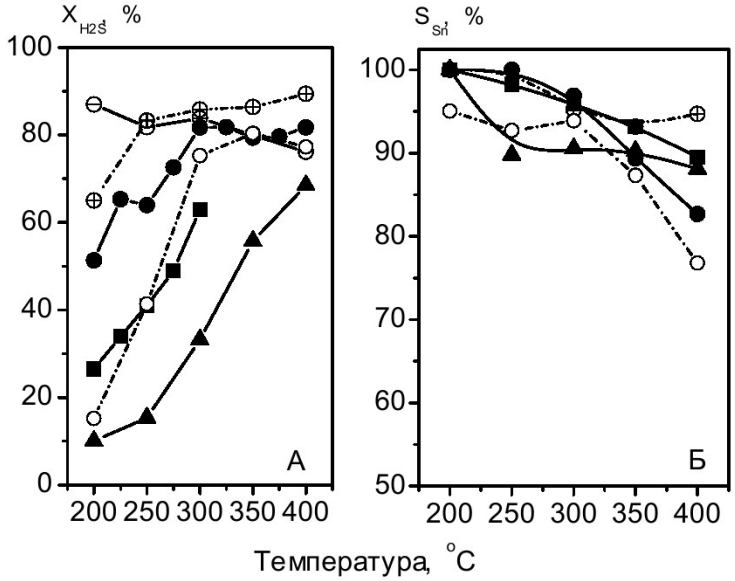

Рис.1. Температурные зависимости степени превращения H_2S (А) и селективности в отношении к образованию элементной серы (Б) на различных модификациях Al_2O_3:
⊖ - γ+35%χ-Al_2O_3, ⊕ - MgO/γ+15%χ-Al_2O_3, ● - γ+15%χ-Al_2O_3, ■ - γ-Al_2O_3, ▲ - α-Al_2O_3, ○ - SO_4^{2-} /(γ+15%χ)-Al_2O_3

Al_2O_3.

Значения силы и концентрации наблюдаемых ЛКЦ на поверхности исследуемых образцов представлены в таблице 2. Значения силы и концентрации БКЦ в данной работе не рассматриваются.

На рис. 3 представлены спектры адсорбированного CO на образцах (γ+15%χ)-Al_2O_3, модифицированного добавками MgO, SO_4^{2-} и Cl^-. Как видно из рисунка, адсорбция CO на модифицированном MgO образце приводит к появлению полос поглощения 2154 $см^{-1}$, соответствующей колебаниям CO, адсорбированному на БКЦ, а также полос поглощения 2181 и 2193 $см^{-1}$, отвечающих колебаниям CO, адсорбированному на ЛКЦ Al^{3+}. Адсорбция CO на SO_4^{2-}/(γ+15%χ)-Al_2O_3 приводит к появлению полос поглощения 2210, 2199 и 2168 $см^{-1}$, соответствующих CO, адсорбированному на сильных ЛКЦ Al^{3+} (2210 $см^{-1}$), катионах Al^{3+} промежуточной силы (2199 $см^{-1}$) и гидроксильных группах катализатора 2168 $см^{-1}$. Адсорбция CO на образце Cl^-/(γ+15%χ)-Al_2O_3 показывает наличие двух типов ЛКЦ на поверхности катализатора,

Таблица 2. Значения силы и концентраций наблюдаемых Льюисовских кислотных центров на поверхности оксида алюминия различных модификаций (ν_{CO} – положение полосы поглощения, C_s – количество центров на грамм образца, C_S – количество центров на единицу поверхности, Q_{CO} – теплота адсорбции CO)

Образец	ν_{CO}, $см^{-1}$	C_s, мкмоль/г	C_S, мкмоль/$м^2$	Q_{CO}, кДж/моль
γ-Al_2O_3	2216	5,2	0,05	47
	2210	4,1	0,02	44
	2186	72	0,36	32
(γ+15%χ)-Al_2O_3	2197	33	0,18	38
	2187	370	2,06	33
(γ+35%χ)-Al_2O_3	2195	22	0,14	37
	2186	182	1,14	32
α-Al_2O_3	2212	0,09	0,007	45
	2198	0,07	0,005	38
	2185	4,6	0,35	32
MgO/(γ+15%χ)-Al_2O_3	2193	45	0,25	36
	2181	580	3,22	30
SO_4^{2-}/(γ+15%χ)-Al_2O_3	2210	16	0,066	44
	2199	22	0,091	39
Cl^-/(γ+15%χ)-Al_2O_3	2198	46	0,20	38
	2191	214	0,95	35

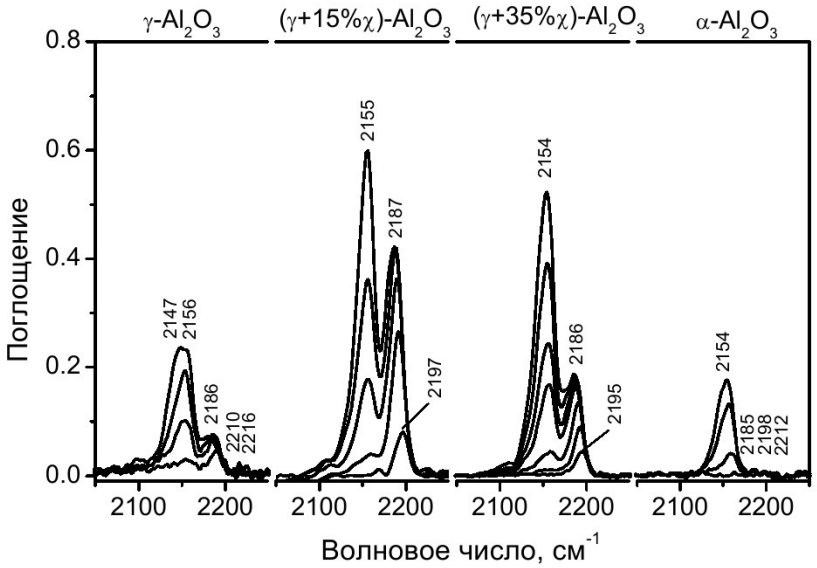

Рис.2. ИК спектры адсорбированного CO на образцах оксида алюминия различных модификаций при различных степенях покрытия поверхности. Нижний спектр соответствует адсорбции CO при комнатной температуре, верхний – при температуре –196ºC

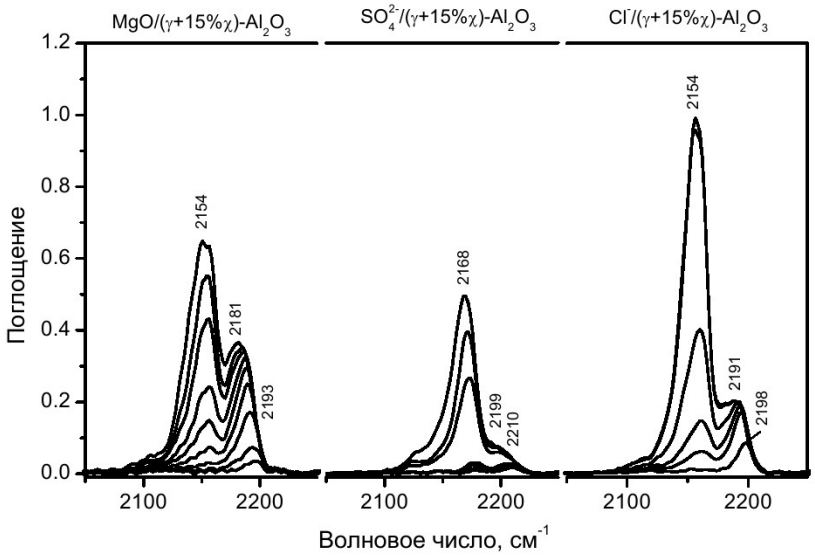

Рис.3. ИК спектры адсорбированного CO на образце (γ+15%χ)-Al_2O_3, модифицированного добавками MgO, SO_4^{2-} и Cl^- при различных степенях покрытия поверхности

соответствующих полосам поглощения адсорбированного CO 2198 и 2191 $см^{-1}$.

Значения силы и концентрации наблюдаемых ЛКЦ на поверхности модифицированных образцов представлены в табл. 2.

Сопоставляя данные, полученные в результате адсорбции CO, можно заключить, что оксиды алюминия различного фазового состава существенно отличаются по кислотности поверхности. На поверхности образцов γ-Al_2O_3 и α-Al_2O_3 наблюдается наличие сильных ЛКЦ (частоты колебаний CO больше 2000 $см^{-1}$) с теплотами адсорбции CO, превышающими 40 кДж/моль. Однако количество этих центров значительно меньше, чем центров, характеризующихся теплотой адсорбции CO менее 40 кДж/моль. Суммарное количество ЛКЦ, наблюдаемое на γ-Al_2O_3 и α-Al_2O_3 и отнесенное к 1 $м^2$ поверхности, сопоставимо. Присутствие χ- фазы оксида алюминия в γ-Al_2O_3 приводит к появлению ЛКЦ только промежуточной силы (теплоты адсорбции < 40 кДж/моль), и увеличению суммарного количества наблюдаемых ЛКЦ по сравнению с γ- и α-Al_2O_3. В то же время сопоставление данных для 2-х образцов, содержащих 15 и 35% χ-фазы, показывает, что увеличение количества разупорядоченной χ- фазы Al_2O_3 приводит к уменьшению концентрации Льюисовских центров Al^{3+}.

Адсорбция H_2S

Известно, что процесс адсорбции H_2S протекает с участием различных центров поверхности катализатора. Наиболее подробно процесс адсорбции H_2S исследован на γ-Al_2O_3 [16, 21-23], на котором H_2S может адсорбироваться в молекулярной форме на БКЦ [16-22], диссоциативно на основных центрах, в частности на поверхностном кислороде [22, 24], а на сильных ЛКЦ как в молекулярной форме, так и диссоциативно [16-22, 24]. При адсорбции H_2S на поверхности оксидных катализаторов помимо физической адсорбции может происходить окисление H_2S до различных поверхностных сульфит-сульфатных комплексов, за счет мостикового решеточного кислорода катализатора или поверхностно адсорбированного O_2 [25], хотя протекание такого процесса для Al_2O_3 затруднено из-за низкой подвижности кислорода поверхности.

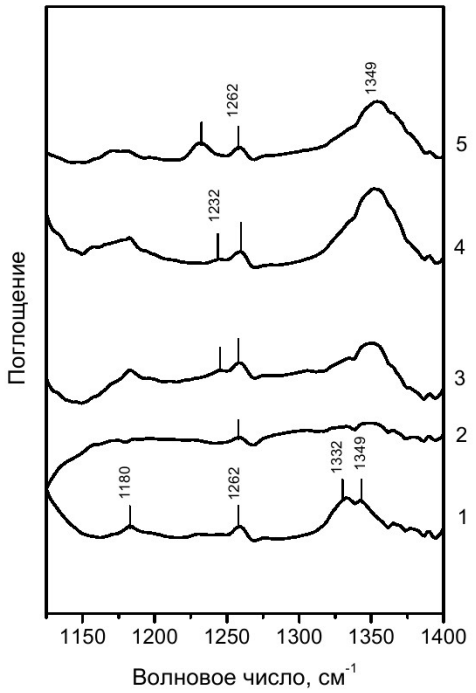

Рис.4. ИК спектры образца γ-Al_2O_3 после взаимодействия с сероводородом: 1 – адсорбция 40 мбар H_2S, комнатная температура; 2 – 100°C; 3 – 200°C; 4 – 300°C; 5 – вакуумирование до 10^{-3} мбар, комн. температура

На рис. 4 представлены ИК-спектры H_2S, адсорбированного на поверхности γ-Al_2O_3. Адсорбция сероводорода при комнатной температуре приводит к образованию в спектре полосы поглощения 1332 $см^{-1}$, соответствующей деформационным колебаниям физически адсорбированного сероводорода [23, 25]. Кроме этого, уже при комнатной температуре наблюдается образование полос поглощения 1180, 1262 и 1349 $см^{-1}$, соответствующих колебаниям поверхностных сульфат-сульфитных комплексов. Полосу 1180 $см^{-1}$ можно отнести к антисимметричным колебаниям S–O связей сульфат иона [10, 26]. Полосы 1262 и 1349 $см^{-1}$ могут быть отнесены к колебаниям поверхностных неорганических сульфатов [26], имеющих свободные невозмущенные водородными связями группы SO_2. При повышении температуры образца до 100°C полоса 1332 $см^{-1}$ исчезает, что может быть связано с окислением физически адсорбированного сероводорода.

В целом, взаимодействие сероводорода с поверхностью носителей катализаторов при повышенной температуре (> 100°C) приводит к образованию поверхностных соединений SO_x и неорганических сульфатов. Образец γ-Al_2O_3 отличается от остальных образцов тем, что окисление сероводорода с образованием поверхностных соединений SO_x начинается уже при комнатной температуре. Можно предположить, что окисление физически адсорбированного сероводорода протекает за счет поверхностного кислорода образца [25].

На образцах γ-Al_2O_3 и α-Al_2O_3 при взаимодействии с H_2S наблюдается образование двух типов неорганических сульфатов на поверхности, что может быть объяснено наличием двух типов ЛКЦ: сильных и промежуточной силы на поверхности. ИК спектры образцов (γ+15%χ)-Al_2O_3, (γ+35%χ)-Al_2O_3 и MgO/(γ+15%χ)-Al_2O_3 при взаимодействии с H_2S существенно не отличаются. Из-за отсутствия сильных ЛКЦ на поверхности этих катализаторов адсорбция сероводорода приводит к образованию неорганических сульфатов только одного типа.

Вопрос повышения селективности реакции окисления сероводорода в элементарную серу имеет принципиальное значение при разработке промышленных гетерогенно-каталитических процессов окисления сероводорода. Учитывая, что Al_2O_3 различных модификаций широко используется в качестве носителя [11, 13, 14] катализаторов селективного окисления H_2S, интересно рассмотреть вклад различных алюмооксидных носителей в активность и селективность данного процесса. Данные по исследованию активности в реакции окисления H_2S на различных модификациях Al_2O_3 указывает, что максимальной активностью среди рассмотренных образцов обладает γ-+35%χ-Al_2O_3. Селективность образцов чистого γ-Al_2O_3 с добавкой χ-Al_2O_3 практически одинакова при температурах ниже 300°C. Различие в селективности наблюдается при температурах выше 350°C и может объясняться различием как текстурных (объем пор и их распределение по размерам), так и поверхностных кислотно-основных свойств носителей.

Влияние текстурных свойств на селективность процесса более ярко проявляется на α-Al_2O_3, для которого падение селективности (с 100% до 90%) наблюдается уже при повышении температуры с 200 до 250°C. Известно, что влияние пористой структуры катализаторов на селективность процесса окисления H_2S [27-29] связано с возможно-

стью капиллярной конденсации в узких порах паров серы, которая далее сама катализирует окисление сероводорода преимущественно с образованием элементной серы. Капиллярная конденсация наблюдалась, к примеру, на цеолитах и активированном угле [30].

Наблюдаемые температурные зависимости степени превращения и селективности могут указывать как на роль различных типов кислотно-основных центров алюмооксидных носителей, принимающих участие в адсорбции H_2S, так и на различие в механизме протекания процесса окисления H_2S. При температурах 200-300°С наблюдается линейный рост степени превращения H_2S с увеличением количества ЛКЦ промежуточной силы, которые свойственны образцам, содержащим χ-фазу. Модифицирование поверхности γ-15%χ-Al_2O_3 добавкой сульфат-иона (~10 мас.%) приводит, согласно ИК спектрам адсорбированного CO, к полному подавлению ЛКЦ промежуточной силы. Подавление ЛКЦ промежуточной силы приводит к снижению активности сульфатированного образца по сравнению с исходным при температурах ниже 250°С. В области температур выше 300°С влияние сульфат-иона как на конверсию H_2S, так и на селективность процесса нивелируется. Это может указывать на изменение механизма окисления H_2S.

Обобщая большой массив полученных данных можно заключить, что ЛКЦ промежуточной силы вносят основной вклад в каталитическую активность различных модификаций Al_2O_3, причем этот вклад изменяется в зависимости от температуры и наиболее существен при температурах ниже 300°С. Следовательно, в зависимости от температуры проведения процесса каталитического окисления H_2S, меняются требования к кислотно-основным свойствам Al_2O_3. При температурах ниже 300°С могут быть рекомендованы катализаторы, имеющие высокую концентрацию ЛКЦ промежуточной силы, т.е. γ-Al_2O_3, содержащий разупорядочную χ-фазу Al_2O_3.

Выводы

Фазовый состав исходного Al_2O_3 (α-, γ-, χ-) оказывает существенное влияние на активность в реакции окисления H_2S. Обнаружена тенденция увеличения каталитической активности γ-Al_2O_3 при температурах 200-300°С, в том числе и модифицированного ионом Mg^{2+}, в присутствии χ-фазы Al_2O_3.

Кислотные свойства поверхности α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3, γ-+χ-Al_2O_3 исследованы методом ИК спектроскопии по адсорбции CO. Было показано, что на α- и γ-Al_2O_3 наблюдаются сильные ЛКЦ, характеризующиеся частотой колебания CO более 2200 $см^{-1}$ и промежуточные с частотой колебаний 2186 $см^{-1}$. На γ-Al_2O_3, содержащем χ-фазу, наблюдаются ЛКЦ только промежуточной силы (2186 $см^{-1}$). Показано, что взаимодействие H_2S со всеми модификациями Al_2O_3 (α-,γ-,γ-+χ-) приводит к появлению поверхностных соединений SO_x с полосами поглощения в районе 1100 $см^{-1}$, а также неорганических сульфатов, характеризующихся высокочастотными полосами поглощения (1232 и 1349 $см^{-1}$). На образцах α- и γ-Al_2O_3, имеющих сильные ЛКЦ, дополнительно образуются неорганические сульфаты с полосами поглощения в районе 1265 и 1330 $см^{-1}$.

Сравнение каталитической активности и селективности образцов Al_2O_3 с данными ИК спектроскопии позволяют предположить, что адсорбция H_2S протекает в основном на ЛКЦ промежуточной силы. Образец Al_2O_3, содержащий χ-фазу характеризуется высоким содержанием ЛКЦ промежуточной силы и обладает высокой каталитической активностью. При температурах ниже 300°С могут быть рекомендованы образцы, имеющие высокую концентрацию ЛКЦ промежуточной силы, т.е. γ-Al_2O_3, содержащий разупорядочную χ-фазу Al_2O_3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Исмагилов, З.Р.* Сжигание топлив и каталитические генераторы тепла / З. Р. Исмагилов, Г. К. Боресков, Е. А. Левицкий // ЖВХО им. Менделеева, 1984. – Т. 29. – № 4. – С. 379-386.

2. *Ismagilov, Z.R.* Catalytic Fuel Combustion. A Way of Reducing Emissions of Nitrogen Oxides / Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev // Catal. Rev. – Sci. Eng., 1990. – V. 32. – No. 1-2. – P. 51-91.

3. *Ismagilov, Z.R.* Direct Selective Oxidation of Hydrogen Sulphide to Sulphur the Process for Environmental Protection / Z. R. Ismagilov, S. R. Khairulin, F. R. Ismagilov // Oil&Gas J., 1994. – V. 7. – P. 81-82.

4. *Gamson, B. W.* Sulfur from Hydrogen Sulfide / B. W. Gamson, R. H. Elkins // Chemical Engineering Progress, 1953. – V. 49. – P. 203-215.

5. *Klein, J.* Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulphide on Activated Carbons / J. Klein, K.-D. Henning // Fuel, 1984. – V. 63. – N. 8. – P. 1064-1067.

6. *Pan, Zhenglu* Kinetics of the Self-Fouling Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbon / Pan Zhenglu, Hung Shan Weng, Feng Hau-yn, J. M. Smith // AIChE Journal, 1984. – V. 30. – N. 6. – P. 1021-1025.

7. *Swinarski, A.* Effect of pore size on the catalytic properties of activated carbon / A. Swinarski, A. Zytkowicz // Rev. Roum. Chim., 1974. – V. 19. – N. 12. – P. 1877-1881.

8. Заявка №51-16386, Япония, МКИ[3] С 01 В 17/04. Способ получения серы из сероводорода – Опубл. в 1976 г.

9. *Маршнева, В.И.* Каталитическая активность оксидов металлов в реакции окисления сероводорода кислородом и диоксидом серы / В. И. Маршнева, В. В. Мокринский // Кинет. Катал., 1988. – Т. 29. - № 4. – С. 989-993.

10. *Исмагилов, З.Р.* Одностадийные Каталитические Методы Очистки Кислых Газов от Сероводорода / З. Р. Исмагилов, М. А. Керженцев, С. Р. Хайрулин, В. В. Кузнецов // Химия в интересах устойчивого развития, 1999. – Т. 7. – № 4. – С. 375-396.

11. *Batygina, M.V.* Studies of supported oxide oxide catalysts in the direct selective oxidation of hydrogen sulfide / M. V. Batygina, N. M. Dobrynkin, O. A. Kirichenko, S. R. Khairulin, Z. R. Ismagilov // React. Kinet. Catal. Lett., 1992. – V. 48. – N. 1. – P. 55-63.

12. *Koryabkina, N.A.* Influence on the method of alumina modification on formation of low-temperature solid solutions in magnezia-alumina systems / N. A. Koryabkina, Z. R. Ismagilov, R. A. Shkrabina et.al. // Appl. Catal., 1991. – V. 91. – P. 63.

13. *Алхазов, Т.Г.* Прямое гетерогенно-каталитическое окисление сероводорода в элементарную серу / Т. Г. Алхазов, А. А. Вартанов // Известия ВУЗов. Нефть и газ, 1981. – № 3. – С. 45-49.

14. *Van den Brink, P.J.* Study of the reaction of hydrogen sulfide oxidation on vanadia catalysts : Ph.D Thesis – University of Utrecht, The Netherlands, 1992.

15. *Reshetenko, T.V.* Study of the reaction of high-temperature H_2S decomposition on metal oxides (γ-Al_2O_3, α-Fe_2O_3, V_2O_5) / T. V. Reshetenko, S. R. Khairulin, Z. R. Ismagilov, V. V. Kuznetsov // Intern. J. Hydrogen Energy, 2002. – V. 27. – N. 4. – P. 387-394.

16. *Машкина, А.В.* Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы. – Новосибирск: Наука, 1977. – 339 с.

17. *Shepeleva, M.N.* Improvement of the hydrocarbon-ammonia granulation method for production of spherical Al_2O_3 with variable properties / M. N. Shepeleva, R. A. Shkrabina, Z. R. Ismagilov // Technology Today, 1990. – N. 3. – P. 150.

18. *Ismagilov, Z.R.* New technology for production of spherical alumina supports for fluidized bed combustion / Z. R. Ismagilov, R. A. Shkrabina, N. A. Koryabkina // Catal. Today, 1999. – V. 47. – P. 51-71.

19. Comparative study of spherirical alumina supports prepared from Al_2O_3 / R. A. Shkrabina, Z. R. Ismagilov, M. N. Shepeleva et.al. // Recent Develop. In Catalysis. Proc. 10. Nat. Sympos. Madrid: New Delhi, 1990. – P.30.

20. *Паукштис, Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе, Новосибирск: Наука. Сиб. Отд., 1992. – 255 с.

21. *Машкина, А.В.* Активность основных центров катализаторов в реакции метанола с сероводородом / А. В. Машкина, Е. А. Паукштис, В. Н. Яковлева // Кинет. Катал., 1988. – Т. 29. – № 3. – С. 596-602.

22. *Desyatov, I.V.* IR spectroscopic studies of H_2S adsorption on acid and base catalysts / I. V. Desyatov, E. A. Paukshtis, A. V. Mashkina // React. Kinet. Catal. Lett., 1990. – V. 41. – N. 1. – P. 161-165.

23. *Saur, O.* Infrared Study of Surface Modes on Alumina / O. Saur, T. Chevreau, J. Lamotte, J. Travert, J.-C. Lavalley // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1981. – V. 77. – N. 2. – P. 427-437.

24. *Liu, C.L.* The oxidizing properties of y-alumina: infrared studies of the adsorption of H_2S and CS_2 / C. L. Liu, T. T. Chuang, I. G. Dalla Lana // J. Catal., 1972. – V. 26. – N. 3. – P. 474-476.

25. *Deo, I.G.* Infrared studies of the adsorption and surface reactions of hydrogen sulfide and sulfur dioxide on some aluminas and zeolites / I. G. Deo, I. G. Dalla Lana, H.W. Habgood // J. Catal., 1971. – V. 21. – N. 3. – P. 270-281.

26. *Yamaguchi, T.* Structure of acid sites on sulfur-promoted iron oxide / T. Yamaguchi, T. Jin, K. Tanabe // J. Phys. Chem., 1986. – V. 90. – P. 3148-3152.

27. *Bond, G.C.* Heterogeneous Catalysis, Principles and Applications, 1987. – Oxford Science Publ. – P.W.Atkins et al. (eds.) Oxford.

28. *Satterfield, C.N.* Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. – M.I.T Press Cambridge, 1970.

29. *Wheeler, A.* // Adv.Catal. – Academic Press. New York, 1951. – P. 313.

30. *Steijns, M.* Catalytic oxidation of hydrogen sulfide. Influence of pore structure and chemical composition of various porous substances / M. Steijns, P. Mars // Ind. Chem. Prod. Res. Dev., 1977. – V. 16. – N. 1. – P. 35.

□Авторы статьи:

Яшник
Светлана Анатольевна
к.х.н., с.н.с. Института катализа СО РАН.

e-mail: yashnik@catalysis.ru

Кузнецов
Вадим Владимирович
м.н.с. Института катализа СО РАН

e-mail: vadimk@catalysis.ru

Исмагилов
Зинфер Ришатович
чл.-корр. РАН, д.х.н., дир. Института углехимии и химического материаловедения СО РАН
e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru