

УДК 66.074.371+544.723+544.4+546.26

DOI: 10.15372/KhUR20180615

Углеродные материалы для очистки газов от сероводорода и перспективы их использования в базовых технологиях очистки попутных нефтяных газов

С. Р. ХАЙРУЛИН¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}, М. А. КЕРЖЕНЦЕВ¹, А. В. САЛЬНИКОВ¹, Р. И. ЛОГИНОВ³, А. Г. ФИЛИППОВ⁴, А. Ф. ВИЛЬДАНОВ⁵, А. М. МАЗГАРОВ⁵

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: sergk@catalysis.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН, Кемерово (Россия)

³ООО «НОВАТЭК-Усть-Луга», Вистино, Ленинградская обл. (Россия)

⁴ПАО «ГАЗПРОМ», Санкт-Петербург (Россия)

⁵АО «ВНИИУС», Казань (Россия)

Аннотация

Проведен обзор адсорбентов и катализаторов на основе углеродных материалов, используемых для очистки газов от сероводорода. Наряду с традиционными материалами на основе активированного угля, значительное внимание уделено использованию углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон для приготовления катализаторов селективного окисления сероводорода до серы. Эффективность очистки от сероводорода с использованием катализаторов на их основе существенно выше, а допирование материала азотом значительно улучшает показатели этого процесса. Описаны три базовые технологии утилизации сероводорода, разработанные в Институте катализа СО РАН и основанные на использовании псевдооживленного слоя катализатора селективного окисления сероводорода и катализаторов-сорбентов в стационарном слое: 1) из кислых газов аминовой очистки попутного нефтяного газа; 2) очистка газов отдувки высокосернистой нефти; 3) окисление сероводорода непосредственно в составе попутных нефтяных газов. Предложено использовать эффективные углеродные катализаторы и сорбенты для доочистки хвостовых газов установок, созданных по базовым технологиям.

Ключевые слова: очистка газов, сероводород, адсорбция, селективное каталитическое окисление, углеродные катализаторы, углеродные сорбенты, активированный углерод, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, установки утилизации сероводорода, псевдооживленный слой катализатора

ВВЕДЕНИЕ

Сероводород и диоксид серы, относящиеся по современной классификации к высокоопасным веществам, играют ведущую роль в загрязнении атмосферы. Угнетение растительного покрова, гибель, водной флоры и фауны, увеличение количества раковых заболеваний

и болезней дыхательного тракта, “кислотные” дожди – типичные последствия выбросов H_2S и SO_2 . Основными источниками попадания сероводорода и диоксида серы в атмосферу и воду служат техногенные факторы, такие как добыча и переработка сернистых нефтей, газификация углей, переработка биомассы, а также металлургическая промышленность.

В качестве примера можно привести проблему утилизации сернистых попутных нефтяных газов, образующихся при добыче сернистых нефтей. Суммарный дебит месторождений, расположенных в густонаселенных районах Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, достигает 1 млрд м³/год. Вовлечение таких газов в топливно-энергетический баланс позволит сэкономить до 1 млн т/год условного топлива. Однако высокое содержание сероводорода (1–6 об. %) исключает возможность их использования в качестве углеводородного топлива, реализуемого населению и промышленным предприятиям, либо сырья для синтеза химических продуктов. Факельное сжигание таких газов приводит к загрязнению атмосферы токсичными ди- и триоксидом серы, серной кислотой, продуктами недожога углеводородов, канцерогенной сажей в количестве до миллиона тонн в год.

В связи с глобальной актуальностью проблемы в настоящее время используется широкий спектр технологий утилизации серосодержащих соединений, однако законодательно регламентированное ужесточение требований к защите окружающей среды диктует необходимость создания новых технологий, эффективных в широком диапазоне параметров очищаемых газов, с минимизацией ущерба для окружающей среды и попутным получением ценной продукции. Технологии должны также отвечать требованиям компактности и простоты в управлении процессом.

Каталитические методы – наиболее приемлемый путь решения этой проблемы, так как позволяют конвертировать с максимальной эффективностью высокоопасные сероводород и диоксид серы в нетоксичный ликвидный продукт – элементарную серу. Базовыми процессами для конверсии сероводорода в серу служат прямое окисление H₂S в элементарную серу и низкотемпературное восстановление диоксида серы.

В мире ведутся активные поиски по созданию и совершенствованию процессов очистки и переработки сероводородсодержащих газов. К настоящему времени можно выделить три основные группы методов для очистки газов от сероводорода: адсорбционные, абсорбционные и каталитические.

Первые два по сути представляют собой способы концентрирования сероводорода из очищаемого газа и должны эксплуатироваться в комплексе с установками получения серы по способу Клауса. Этот процесс пока остается единственной крупнотоннажной технологией для получения серы из высококонцентрированного сероводородсодержащего газа (порядка 300 установок различной мощности во всем мире) и характеризуется: многостадийностью; недостаточной экологической безопасностью из-за наличия в технологической цепи высокотемпературной печи – источника образования токсичных побочных компонентов; ограниченным кругом объектов применения (невозможно переработать газы с содержанием сероводорода менее 20 об. % и газовые потоки с дебитом ниже 1000 нм³/ч).

В качестве дополнения либо альтернативы процессу Клауса разрабатываются процессы прямого селективного каталитического окисления сероводорода до элементарной серы [1–3]. Они подразделяются на непрерывные (при температурах выше точки росы серы, 180 °С) и периодические (при $T < 180$ °С), когда сера накапливается в порах катализатора, и для восстановления работоспособности катализатора требуется регенерация с удалением серы из пор.

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК СОРБЕНТЫ СЕРОВОДОРОДА. ИХ РОЛЬ И МЕСТО В РЯДУ СОРБЕНТОВ

В адсорбционных методах очистки применение нашли два вида адсорбции: физическая и химическая. В результате химической адсорбции поглощаемые вещества теряют свои индивидуальные качества, образуя комплекс с поверхностью адсорбента. Химическая адсорбция необратима, что подразумевает использование “жестких” процедур регенерации. Важнейшее преимущество физической адсорбции по сравнению с химической – ее обратимость. Для многих технологических целей интерес представляет размер пор адсорбентов, т. е. диаметр цилиндрических пор и расстояние между краями щелевых пор. Удобная для практических целей классификация пор по размерам – микропоры, макропоры и переходные мезопоры. Адсорбенты, которые применяют для очистки газов от сероводорода

да, должны удовлетворять ряду требований [4]: 1) большая поглотительная способность, т. е. способность поглощать большие количества компонента при низких концентрациях его в обрабатываемом газе; 2) высокая селективность; 3) отсутствие химического взаимодействия с другими компонентами газовой смеси; 4) высокая механическая прочность; 5) способность к регенерации; 6) низкая стоимость.

В качестве адсорбентов сероводорода используют оксиды металлов, цеолиты, активированный уголь, а также композитные материалы на основе углеродных материалов с добавками оксидов переходных металлов [5]. Каждый из типов адсорбентов имеет свои достоинства и недостатки. Так, цеолиты достаточно селективны и имеют высокую адсорбционную емкость [6, 7], но чувствительны к наличию влаги в очищаемых газах. Высокие концентрации воды, тяжелых алифатических или ароматических углеводородов и других соединений, хорошо адсорбируемых цеолитом, в значительной мере влияют на величину адсорбционной емкости цеолита по сернистым соединениям [8, 9]. Из-за высокой поглотительной способности цеолитов по воде и периодически повторяющихся циклов регенерации метастабильная структура цеолитов подвергается процессам старения (аморфизация и другие изменения, химические реакции между самими поглощенными компонентами и сорбентом) [10, 11].

Оксиды металлов, в отличие от цеолитов и активированного угля, способны эффективно адсорбировать сероводород при высоких температурах – до 1000 °С и выше [12]. Это связано с тем, что сероводород адсорбируется по механизму химической адсорбции с образованием термодинамически устойчивых сульфидов металлов. При этом данное достоинство оборачивается недостатком, связанным с трудностью регенерации таких адсорбентов. Так, показано, что сорбенты на основе ZnO в ходе циклов регенерации теряют активность в связи со спеканием, восстановлением активного металла до металлического состояния и образованием устойчивых сульфатов [13, 14].

Активированный уголь (АУ) – широко известный микропористый адсорбент. В этом качестве он был целенаправленно синтезирован в начале прошлого века и с тех пор активно используется во многих процессах очи-

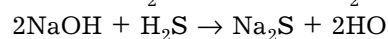
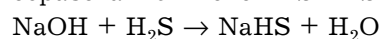
стки газовых и жидких сред. Активированный уголь получают из любого углеродсодержащего сырья: древесины, ископаемого угля, торфа, полимерных материалов. Обычно процесс проводят в два этапа. Первый заключается в высокотемпературном нагреве сырья без доступа воздуха, при этом разрываются слабые связи материала: отщепляются молекулы воды, образуются летучие низкомолекулярные карбонильные соединения и аморфный углерод. На втором этапе, называемом активацией, из потенциальных пор химически удаляется аморфный углерод, который более активен, чем углерод, входящий в каркас материала. Для этого полупродукт при достаточно высокой температуре (900 °С) обрабатывают диоксидом углерода и водяным паром или при более низкой температуре – расплавами и растворами некоторых неорганических веществ. В результате из исходного материала образуется сложноажурная структура, состоящая из кристаллов графита. Межкристаллитные трещины и зазоры образуют зоны микропористости. Поры между зонами микропористости имеют радиус от 1 до 100 нм и являются транспортными полостями [15].

Активированный уголь нейтрален по отношению к полярным и неполярным молекулам адсорбируемых соединений. Он менее селективен, чем многие другие сорбенты, и используется, в частности, для очистки газов от дурно пахнущих веществ, рекуперации растворителей и т. д. Для эффективной очистки газов от сероводорода применяют импрегнированные АУ со щелочными или каталитическими добавками [16–18].

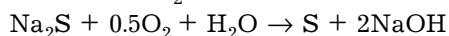
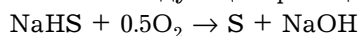
Модификация поверхности АУ промотирует хемосорбцию и образование химических связей с частицами адсорбата [19]. Активированные угли удаляют сероводород через стадию его диссоциации до иона HS⁻. Последний окисляется либо кислородом воздуха, либо добавками окислителей в составе АУ [20].

Пропитка АУ щелочными реагентами, такими как KOH, NaOH, способствует некоторому уменьшению микропористости и одновременно увеличению адсорбционной емкости [21].

Гидроксид реагирует с сероводородом с образованием ионов HS⁻ и S²⁻:

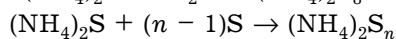
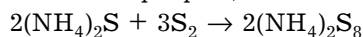


Затем образовавшиеся сульфиды окисляются по следующим реакциям [22]:



Среди различных щелочных добавок наиболее эффективной оказалась NaOH [23].

Для регенерации адсорбента используют методы, направленные на удаление серы из пор. Так, регенерацию АУ производят раствором сернистого аммония [24]. Раствор получают пропусканием через аммиачную воду газообразного сероводорода; состав раствора регулируют, разбавляя его водой или раствором аммиака. В процессе регенерации моносульфид аммония превращается в полисульфид:



Разложение полисульфида с выделением серы осуществляют острым паром при 125–130 °С. Для очистки АУ промывают, обрабатывают острым паром, охлаждают и сушат.

Серу из пор можно также удалять термической регенерацией в инертной атмосфере [25]. Этот метод не требует реагентов, поэтому адсорбент не нуждается в дальнейшей очистке.

Термическая регенерация приводит, как правило, только к частичному восстановлению адсорбционной емкости. Так, после трех циклов адсорбции сероводорода и регенерации АУ воздухом при 130 °С сохранялось только примерно 30 % от исходной адсорбционной емкости [26].

К недостаткам сорбентов на основе АУ относятся высокая стоимость (2–6 долл. США за 1 кг) и склонность к самовозгоранию при адсорбции сероводорода.

В последнее время разрабатывается новый класс сорбентов для адсорбции сероводорода, представляющих собой композиты, полученные модифицированием углеродных материалов другими функциональными материалами, например оксидами металлов. Так, получена серия адсорбентов сероводорода на основе оксида графита, модифицированного оксидами и гидроксидами некоторых переходных металлов [27, 28]. Показано, что эти добавки способствуют увеличению адсорбционной емкости адсорбента. В [29] приведены результаты исследований специально разработанного композитного сорбента сероводорода на основе оксида цинка, нанесенного на восстановленный оксид графита. Показано, что

использование восстановленного оксида графита как носителя играет ключевую роль в достижении высоких целевых показателей – адсорбционной емкости по сероводороду для разработанных материалов. Разработанный сорбент демонстрирует более высокую (в 5.4 раза) адсорбционную емкость и способность к регенерации по сравнению с массивным оксидом цинка. Авторы объясняют наблюдаемые результаты большим количеством функциональных кислородсодержащих групп, препятствующих разрушению кристаллической решетки оксида цинка в процессах адсорбции и регенерации. Недостаток композитных адсорбентов заключается в том, что в некоторых случаях, например при модифицировании углеродного материала медьсодержащими добавками, может протекать нежелательная реакция окисления сероводорода до диоксида серы [30].

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА ПРЯМОГО СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

Катализаторы на основе активированного угля

Как показано выше, АУ служит одновременно адсорбентом сероводорода и катализатором его окисления в серу, так как в процессе очистки сероводород превращается в серу, накапливающуюся в порах АУ.

Микропористые АУ хорошо исследованы в качестве адсорбентов/катализаторов процесса периодического парциального окисления сероводорода при температурах менее 150 °С [31–41]. В этих условиях наблюдаются достаточно высокие активность и селективность. Показано, что для процесса окисления требуется относительно большой объем крупных пор, в то время как для процессов адсорбционной десульфуризации требуются более мелкие поры. Элементарная сера преимущественно накапливается в порах <12 Å, причем сначала в мелких, потом в более крупных. Показано, что наибольшая адсорбция наблюдается в случае, если размер пор максимально близок к размеру молекул адсорбата [34–36]. Следовательно, эффективный углеродный материал должен обладать оптимальной пористой структурой с высоким объемом как микропор, так и мезопор с достаточно узким распреде-

лением размера пор для обеспечения высокой селективности по сере. Однако полная картина влияния пористой структуры АУ на селективное окисление сероводорода еще недостаточно ясна.

Влияние паров воды на эффективность адсорбента изучено в работе [32]. Вода способствует увеличению скорости реакции при относительной влажности около 20 %. При уменьшении влажности скорость реакции резко снижается, а при увеличении снижается менее значительно. Предполагается, что в воде образуются ионы HS^- , которые легко окисляются кислородом до серы.

На эффективность катализатора значительно влияет химия поверхности, поэтому адсорбенты/катализаторы на основе АУ подвергаются модифицированию различными реагентами: солями металлов [34], щелочными добавками [23, 38, 39], окислительными добавками (перманганат) [37], введением гетероатомов (таких как азот, кислород, фосфор) [20, 40], термообработкой и контролируемым окислением поверхности [20, 42, 43].

Обработка АУ азотной кислотой приводит к образованию кислородсодержащих групп ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}^-$) [44–47]. Модифицированные АУ, содержащие заряженные частицы кислорода, обладают более высокой каталитической активностью и могут окислять до 1.9 г $\text{H}_2\text{S}/\text{г}$ катализатора, что значительно выше по сравнению с литературными данными для углеродных катализаторов [33, 47, 48].

Динамическая адсорбционная емкость АУ уменьшается, так как высокие температуры снижают эффективность адсорбции и уменьшают селективность по сере из-за образования COS и SO_2 . Для улучшения емкости по сере и каталитической активности при повышенных температурах используется модифицирование АУ оксидами металлов [37]. При 180 °С и в отсутствие паров воды каталитическая активность изменяется в ряду: $\text{Mn}/\text{АУ} > \text{Cu}/\text{АУ} > \text{Fe}/\text{АУ} > \text{Ce}/\text{АУ} > \text{Co}/\text{АУ} > \text{V}/\text{АУ}$, уменьшаясь от 142 для $\text{Mn}/\text{АС}$ до 6 мг $\text{H}_2\text{S}/\text{г}$ для $\text{V}/\text{АС}$. Основной продукт реакции – элементная сера, образующаяся на активных центрах (микропорах оксидов и угля). При забивании этих пор серой происходит дезактивация катализатора.

В случае, если в газе присутствуют CO и CO_2 , появляется побочный продукт COS [49, 50]. Пропитка АУ гидроксидом натрия способ-

ствует конверсии сероводорода [23, 51–53], так как NaOH облегчает диссоциацию H_2S с образованием гидросульфидного иона (HS^-) и последующим его окислением до серы SO_2 и серной кислоты. Щелочные группы OH^- на поверхности углерода позволяют связывать SO_2 , а также COS за счет ион-дипольного взаимодействия между OH^- и COS .

Условия проведения реакции селективного каталитического окисления сероводорода (температуры, отношения $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ и объемной скорости) существенно влияют на активность и селективность катализаторов на основе АУ [36]. При этом микропористость и относительно небольшой объем пор АУ ограничивают адсорбционную емкость значениями 0.2–0.6 г $\text{H}_2\text{S}/\text{г}$ для АУ, обработанного щелочами, и 1.7–1.9 г $\text{H}_2\text{S}/\text{г}$ для АУ с кислородсодержащими группами на поверхности. Насыщение катализатора серой требует его частой замены. Другие недостатки таких адсорбентов/катализаторов, препятствующие их широкому применению, связаны с возможностью возгорания при адсорбции сероводорода на щелочных АУ и ограниченные возможности регенерации.

В работе [54] описаны приготовление и свойства мезопористого углерода, допированного азотом. Этот материал характеризуется высокой концентрацией каталитически активных центров и высоким объемом пор. При содержании азота 8 % получены значения адсорбционной емкости 2.77 г $\text{H}_2\text{S}/\text{г}$ при 30 °С и относительной влажности 80 %. Повышенную емкость объясняют наличием пиридинового азота. Атомы N, расположенные на гранях графеновых плоскостей, имеют сильную электроакцепторную способность, что способствует адсорбции кислородных атомов и тем самым облегчает протекание окислительной реакции. Кроме того, присутствие пиридиновых основных центров на поверхности увеличивает основность водяного слоя на поверхности и облегчает диссоциацию H_2S с образованием ионов HS^- . Содержание азота играет ключевую роль, так как от него зависят основность и, следовательно, концентрация HS^- .

Катализаторы на основе углеродных нанотрубок

Нанокаталитические материалы – углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродные нановолокна

(УНВ) – привлекают внимание исследователей [55–68]. В частности, благодаря отсутствию микропористости, разнообразной структуре (внешний или внутренний диаметр и число графеновых слоев) и богатой химии поверхности (гетероатомы и дефекты структуры) они более перспективны по сравнению с микропористым АУ, в котором большое количество микропор увеличивает значительно роль диффузии. В частности, трубчатая морфология УНТ обеспечивает особенную реакционную способность по отношению к жидким и газообразным реагентам при прохождении через трубочки, например, так называемый эффект удержания (confinement effect) [56], а химическая инертность УНТ позволяет избежать их сульфатирования.

Оксиды металлов, щелочные реагенты и гетероатомы часто используются для модифицирования УНТ. Согласно данным [55, 69], УНТ, модифицированные Ni_2S , обладают высокой емкостью по сере (1.8 г H_2S /г катализатора) при 60 °С в реакторе с орошаемым слоем. Активные центры Ni_2S находятся внутри трубки в результате эффекта удерживания, а конденсированная вода работает как лента конвейера, перенося элементарную серу из внутренних графеновых слоев к внешним слоям многослойных УНТ, откуда она десорбируется с активной фазы. Этот механизм обеспечивает высокую скорость удаления сероводорода без какой-либо дезактивации в течение 70 ч. Значительный свободный объем катализатора позволяет хранить образующуюся серу. Однако из-за гидрофобных свойств Ni_2S /УНТ для поддержания высокой активности необходима конденсированная вода, что осложняет конструирование и изготовление реактора.

Согласно данным [70], одностенные УНТ, модифицированные Na_2CO_3 , также позволяют достичь значений емкости 1.86 г H_2S /г катализатора при низкой температуре (30 °С), что, по данным [58], примерно в 4 раза больше по сравнению с коммерческим активированным углеродом (0.48 г H_2S /г катализатора). Как и в случае NiS_2 /УНТ, высокая емкость по сере обеспечивается наличием большого свободного объема, образованного пустотами между агрегатами УНТ. Кроме того, введение Na_2CO_3 увеличивает гидрофильность и щелочные свойства УНТ как адсорбента. Щелочные свойства промотируют сорбцию и дис-

социацию H_2S в ионы HS^- в водном слое. Постепенная дезактивация катализатора связана с уменьшением pH при образовании сульфата натрия и блокировкой пор катализатора серой.

Окисление сероводорода на многостенных УНТ, декорированных сульфидом вольфрама, изучено в работе [71]. Содержание металла в катализаторах составляло 4.7–4.9 %. Активность катализатора изучалась в сравнении с катализаторами WS_2 /АУ и WS_2 на одностенных УНТ при следующих условиях: 5000 м. д. H_2S , 20 % водяных паров, объемная скорость 5000 ч⁻¹, $O_2/H_2S = 2$, температура 60 °С. Показано, что максимальную активность проявляет катализатор на многостенных трубках. Изучено влияние температуры, объемной скорости и содержания металла в катализаторе на конверсию сероводорода на катализаторе WS_2 /МУНТ. Показано, что активность катализатора повышается с увеличением содержания металла, но при более 15 % поры в катализаторе блокируются, и активность не растет. С увеличением объемной скорости закономерно снижается степень конверсии. При увеличении температуры от 70 до 180 °С наблюдается наиболее высокая степень конверсии сероводорода (при 180 °С), близкая к 100 %, стабильная в течение 10 ч, в отличие от данных, полученных при более низких температурах. Это связано с тем, что при высокой температуре, близкой к температуре плавления, сера быстрее удаляется из пор катализатора.

Макроскопические УНТ, допированные азотом (N-УНТ), разработаны в [72] для окисления сероводорода при высоких температурах (>180 °С) при больших массовых скоростях потока $WHSV = 0.2–1.2$ ч⁻¹. Показано, что конверсия H_2S растет с содержанием азота, что связано с одновременным увеличением активных кислородных центров. При температуре 250 °С для катализатора с содержанием азота 2.6 % степень конверсии H_2S составляла 99.8 %, при этом селективность по сере была низкой (10 %). При снижении температуры до 190 °С степень конверсии и селективность составили 91 и 75 % соответственно. При нанесении катализатора на ячеистый носитель SiC показатели процесса значительно улучшаются: степень конверсии и селективность достигают 90 % после 120 ч работы при 190 °С и высоких значениях $WHSV$.

В недавней работе [73] исследована активность катализаторов N-УНТ, сформированных в виде сферических гранул диаметром около 5 мм. Условия испытаний: температура 210–230 °С, концентрация H_2S 1 %, O_2 2.5 %, концентрация воды 30 %, объемная скорость $\text{GHSV} = 2400 \text{ ч}^{-1}$. Показано, что катализатор N-УНТ по сравнению с катализатором $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ более эффективно удаляет сероводород: степень конверсии достигает 100 %, селективность – около 80 % при 210 °С по сравнению с нанесенным оксидным катализатором, для которого степень конверсии H_2S в этих условиях оставляла только 30 %.

Катализаторы на основе углеродных нановолокон

Как и в случае нанотрубок, главные преимущества катализаторов на основе углеродных нановолокон связаны с их высокой теплопроводностью, химической инертностью и отсутствием пор в виде чернильниц (ink-bottle pores), где может удерживаться элементная сера [74]. Кроме того, наличие пор в виде микропустот между нановолокнами обуславливает повышенную сероемкость материала.

Использование УНВ для селективного окисления H_2S при высоких температурах (>180 °С) исследовано более глубоко по сравнению с катализаторами на основе УНТ. Эти катализаторы более перспективны в плане использования при больших избытках кислорода относительно стехиометрии [75, 76]. При этом каталитические характеристики могут весьма различаться в зависимости от природы исходного катализатора, на котором производился синтез нановолокон.

В отсутствие воды наибольшей селективностью по сере обладают нановолокна, полученные на катализаторе Fe-Ni [77] со структурой многослойных УНТ. Селективность по сере держится на уровне 90 %, в то время как степень конверсии H_2S уменьшается до 65 % после 25 ч реакции. Наиболее активные образцы УНВ получены на катализаторе Ni-Cu. После 25 ч реакции степень конверсии сероводорода и селективность по сере составляют 95 и 70 % соответственно. По сравнению с ними нановолокна, выращенные на Ni-катализаторе, проявляют низкую активность из-за от-

ложений серы. Для улучшения каталитических характеристик они модифицированы обработкой HNO_3 или NH_3 [78]. Обнаружено, что обработка кислотой позволяет улучшить стабильность катализатора и его селективность по сере в результате частичного удаления никеля из УНВ. Обработка аммиаком, напротив, снижает селективность. Отмечено, что присутствие 40 % паров воды улучшает показатели процесса: степень конверсии 70 %, селективность 89 %.

Кинетика процесса селективного окисления сероводорода на УНВ исследована в работе [79]. Предложенная кинетическая модель хорошо описывает экспериментальные результаты в широком интервале температур (155–250 °С), при концентрациях сероводорода 0.5–2 об. %, кислорода 0.25–10 об. %, водяного пара 0–35 об. %. Полученные результаты могут быть использованы при моделировании процессов и конструировании реакторов для селективного окисления H_2S с использованием катализаторов на основе нановолокон.

Селективное окисление сероводорода при низких температурах на УНВ, полученных из акрилонитрила и пропитанных Na_2CO_3 , систематически исследовано в работе [80]. Емкость по сере на таких катализаторах составляла 0.10–0.81 г H_2S /г. На сероемкость влияет в первую очередь пористая структура и, в отличие от других углеродных материалов, допированных азотом, концентрация азотсодержащих функциональных групп, практически не имеет эффекта на показатели процесса окисления сероводорода. Анализ результатов показал, что в более крупных порах ($d > 0.7 \text{ нм}$) откладывается доминирующий продукт – элементная сера, а в мелких порах (<0.7 нм) образуется серная кислота.

В работе [81] исследовано влияние температуры и воды на селективное окисление сероводорода на макроскопических катализаторах на основе УНВ. Углеродные нановолокна выращивали на субстрате из графитового войлока. В качестве активной фазы использовали NiS_2 . Катализатор демонстрировал очень высокую активность, селективность и стабильность при 60 °С благодаря его устойчивости к отложениям серы, которая удалялась из катализатора.

В табл. 1 приведены показатели катализаторов разных типов на основе углерода в реак-

ТАБЛИЦА 1

Показатели удаления сероводорода для различных углеродных катализаторов

| Состав газа (концентрация) | Катализатор | T, °C | Относительная влажность, % | Емкость по сере, г H ₂ S/г | Выход серы, % | Ссылка |
|---------------------------------|---|--------|-------------------------------|--|------------------|--------|
| H ₂ S (3000 м. д.) | АУ из древесины | 25 | 80 | 0.30 | | [19] |
| H ₂ S (1000 м. д.) | АУ + Na ₂ CO ₃ | 30 | 80 | 0.42 | | [39] |
| H ₂ S (3000 м. д.) | Mn/АУ | 180 | | 0.14 | | [16] |
| O ₂ (3000 м. д.) | | | | | | |
| H ₂ S (1000 м. д.) | Мезопористый углерод, допированный N | 30 | 80 | 2.77 | | [54] |
| H ₂ S (2000 м. д.) | Ni ₂ S/УНТ | 60 | 30 | 1.80 | | [55] |
| O ₂ (3200 м. д.) | | | | | | |
| H ₂ S (1000 м. д.) | ОУНТ + Na ₂ CO ₃ | 30 | 80 | 1.86 | | [58] |
| O ₂ (1 %) | | | | | | |
| H ₂ S (1000 м. д.) | N-УНТ | 190 | 80 | | 68 | [60] |
| O ₂ (2.5 %) | | | | | | |
| H ₂ S (1 %) | N-УНТ | 230 | | | 60 | [61] |
| O ₂ (2.5 %) | | | | | | |
| H ₂ O (30 %) | | | | | | |
| H ₂ S (10 000 м. д.) | УНВ, модифицированный | 200 | 0 | | 82 | [65] |
| O ₂ (1.25 %) | Ni-Cu | | | | | |
| H ₂ O (30 %) | | | | | | |
| H ₂ S (1000 м. д.) | УНВ из пека | 30 | 80 | 0.81 | | [68] |
| O ₂ (1 %) | | | | | | |
| H ₂ S (1000 м. д.) | NiS ₂ /УНВ | 60–180 | | | 100 | [69] |
| O ₂ (2000 м. д.) | на графитовом войлоке | | | | | |
| H ₂ O (0–30 %) | | | | | | |

ции селективного каталитического окисления сероводорода. Видно, что эффективность очистки от сероводорода с использованием катализаторов на основе новых нанокаталитических материалов – УНТ и УНВ – существенно выше, а допирование материала азотом еще в большей мере улучшает показатели процесса очистки.

Проведенные исследования показали, что углеродные материалы высокоэффективны в процессах прямого окисления сероводорода и сорбции сернистых соединений.

Таким образом, уникальные свойства углеродных материалов в процессах сероочистки определяют широкие перспективы их использования в базовых технологиях каталитической утилизации сероводорода Института катализа СО РАН [82–103] как адсорбентов, катализаторов и комбинированных адсорбционно-каталитических систем. Основным процессом

этих технологий является реакция прямого окисления сероводорода до элементарной серы:

$$2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{S}_n + 2\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

Описание базовых технологий и результаты их промышленного использования приводятся ниже.

Установка утилизации сероводорода кислых газов аминовой очистки попутного нефтяного газа

Использование попутных нефтяных газов (ПНГ) жестко регламентируется постановлением правительства РФ от 08.11.2012 N 1148 (ред. от 17.12.2016) “Об особенностях исчисления платы за негативное воздействие на окружающую среду при выбросах в атмосферный воздух загрязняющих веществ, образующихся при сжигании на факельных установках и (или) рассеивании попутного нефтяного

газа” (вместе с “Положением об особенностях исчисления платы за негативное воздействие на окружающую среду при выбросах в атмосферный воздух загрязняющих веществ, образующихся при сжигании на факельных установках и (или) рассеивании попутного нефтяного газа”). Наряду с этим ПНГ служат источником для получения пропан-бутановой фракции для предприятий нефтехимии РФ, которые испытывают серьезный дефицит в сырье такого рода. Для решения проблемы первичной очистки в местах сбора ПНГ создаются сорбционные установки аминной очистки с выделением сероводорода, а углеводородные компоненты транспортируются к местам дальнейшей переработки. Однако в этом случае проблема решается лишь частично, так как выделенный сероводород сжигается на факеле.

Типичные примеры реализации такого подхода – Бавлинский газовый цех ПАО “Татнефть”, Шкаповский и Туймазинский ГПЗ ПАО АНК “Башнефть”.

В 2011 г. для утилизации H_2S кислых газов аминной очистки ПНГ Институтом катализа СО РАН совместно со специалистами ПАО “Татнефть” и АО “ВНИИУС” была создана и запущена в эксплуатацию промышленная установка с псевдооживленным слоем катализатора.

Основные итоги эксплуатации промышленной установки в Бавлинском газовом цехе:

1. Произведено 650 млн m^3 очищенного газа для поставки потребителям.
2. 3500 т сероводорода переработано в элементарную серу (рис. 1).
3. Предотвращен выброс в атмосферу 7000 т диоксида серы и серной кислоты (200 железнодорожных цистерн).
4. Предотвращен экологический ущерб на сумму до 2.2 млрд руб.

ТАБЛИЦА 2

Основные параметры установки утилизации сероводорода газов отдувки высокосернистой нефти для ООО УК “ШЕШМАОЙЛ”

| Параметр | Значение |
|--|----------|
| Дебит кислого газа после установки аминной очистки на блок прямого окисления, $nm^3/ч$ | До 110 |
| Концентрация H_2S в кислом газе, об. % | 75–90 |
| Диаметр реактора кипящим слоем, м | 0.52 |
| Загрузка катализатора, кг | 185 |
| Выход серы, т/ч | 0.13 |



Рис. 1. Промышленная установка в Бавлинском газовом цехе.

Установка очистки газов отдувки высокосернистой нефти

С 2002 г. в Российской Федерации действуют жесткие ограничения по содержанию сероводорода в нефти для трубопроводного транспорта. При этом массовая доля сероводорода лимитируется величиной в пределах 20–100 м. д. (ГОСТ Р 51858–2002. Нефть. Общие технические условия, Межгосударственный стандарт. ГОСТ 31378–2009. Нефть. Общие технические условия). При очистке 200 т нефти в час образуется до 0.1 т H_2S , или в годовом исчислении – 800 т H_2S . Данное направление тем более актуально в связи с переходом в ближайшее время (2019–2020 гг.) на нормы, определяемые Техническим регламентом Евразийского экономического Союза “О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию” (ТР ЕАЭС 045/2017), лимитирующим содержание сероводорода величиной 20 м. д.

Для нефтей месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (Нурлатское,

Азнакаевское, Кичуйчское) с содержанием сероводорода до 600 м. д. применяется процесс отдувки H_2S очищенным газом (магистральный природный газ) [104–107].

В этом случае образуется обогащенный сероводородом углеводородный поток, который направляется на аминовую очистку, а концентрированный сероводород должен быть утилизирован максимально рациональным способом.

Для решения этой проблемы Институтом катализа СО РАН совместно со специалистами ООО УК “ШЕШМАОЙЛ” и АО “ВНИИУС” была создана промышленная установка (табл. 2).

Установка запланирована к вводу в постоянную промышленную эксплуатацию в 2018 г.

Установка прямого окисления сероводорода в составе попутных нефтяных газов

Другим направлением использования сернистых ПНГ является использование малодобитных потоков мощностью до $1000 \text{ м}^3/\text{ч}$. Такие потоки, с одной стороны, служат источником экологического загрязнения, а с другой – могут быть использованы при наличии компактного способа очистки для автономной генерации тепловой и электрической энергии для путевых нагревателей, питания газотурбинных установок и т. д.

В 2016 г. на установке подготовки нефти при ДНС 3010 компании АО “СМП-Нефтегаз” Институтом катализа СО РАН совместно со специалистами АО “ТатНИИнефтемаш” и АО



Рис. 2. Промышленная установка очистки ПНГ прямым каталитическим окислением ДНС-3010. АО “СМП-Нефтегаз”.

“ВНИИУС” была создана промышленная установка для селективного удаления сероводорода непосредственно в составе ПНГ [91] (рис. 2). Установка прошла полный цикл промышленных испытаний и готова для штатной эксплуатации.

Описанные базовые технологии, в которых используются специализированные катализаторы на основе оксидов металлов [108–110], продемонстрировали высокую эффективность в условиях промышленной эксплуатации. Наряду с этим для совершенствования технологий представляет интерес разработка новых каталитических и адсорбционных материалов с высокой селективностью в процессе прямого окисления и сорбционной емкостью на основе углеродных материалов.

Перспективными являются следующие направления:

1. Разработка новых катализаторов прямого окисления на основе углерода для очистки углеводородных газовых потоков при температуре ниже “точки росы” с достижением остаточного содержания сероводорода ниже 20 м. д.

2. Разработка многофункциональных адсорбентов-катализаторов, способных эффективно поглощать сернистые соединения различных классов (сероводород, меркаптаны) с последующим окислением до элементарной серы.

3. Разработка новых адсорбционных углеродных материалов для очистки попутных нефтяных газов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен обзор адсорбентов и катализаторов на основе углеродных материалов, используемых для очистки газов от сероводорода. В настоящее время, наряду с традиционными материалами на основе активированного угля, значительное внимание исследователей уделяется использованию углеродных нанотрубок и нановолокон для приготовления катализаторов селективного окисления сероводорода до серы. Это связано с тем, что эффективность очистки от сероводорода с использованием катализаторов на основе новых наноуглеродных материалов – УНТ и УНВ – существенно выше, причем допирование материала азотом может значительно улучшить показатели процесса. Описаны три базовые

технологии утилизации сероводорода, разработанные в Институте катализа СО РАН: для утилизации сероводорода из кислых газов аминовой очистки попутного нефтяного газа, очистки газов отдувки высокосернистой нефти и окисления сероводорода непосредственно в составе попутных нефтяных газов, основанные на использовании псевдооживленного слоя катализатора селективного окисления сероводорода. Приведены перспективы использования углеродных материалов как адсорбентов, катализаторов и комбинированных адсорбционно-каталитических систем для модификации разработанных базовых технологий.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А17-117041710086-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Wiheeb A. D., Shamsudin I. K., Ahmad M. A., Murat M. N., Kim J., Othman M. R. // *Rev. Chem. Eng.* 2013. Vol. 29, No. 6. P. 449–470.
- 2 Ismagilov Z. R., Khairulin S. R., Kerzhentsev M. A., Mazgarov A. M., Vildanov A. F. // *Euras. Chem.-Technol. J.* 1999. Vol. 1, No. 1. P. 49–56.
- 3 Zhang X., Tang Y. Y., Qu S. Q., Da J. W., Hao Z. P. // *ACS Catal.* 2015. Vol. 5, No. 2. P. 1053–1067.
- 4 Хайрулин С. Р., Кузнецов В. В., Батуев Р. А., Теряева Т. Н., Трясунов Б. Г., Гарифуллин Р. Г., Филимонов С. Н., Сальников А. В., Исмагилов З. Р. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2014. Т. 143, № 3. С. 60–80.
- 5 Habeeb O. A., Ramesh K., Ali G. A. M., Yunus R. B. M. // *Rev. Chem. Eng.* 2017, Published Online: 2017-09-19 DOI: <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0004>
- 6 Вольцов А. А., Лыгин В. И., Ляпина Н. К., Улендеева А. Д. // *Кинетика и катализ.* 1979. Т. 20, № 1. С. 253–256.
- 7 Ляпина Н. К., Лыгин В. И., Улендеева А. Д. // *Успехи химии.* 1980. Т. 49, № 6. С. 998–1013.
- 8 Харьковская Е. Н., Зельвенский Я. Д., Пронина Р. Н. // *Хим. пром-сть.* 1966. № 4. С. 268–272.
- 9 Chi C. W., Hanju L. A. // *J. Chem. Eng. Symp. Ser.* 1973. Vol. 69, No. 134. P. 55.
- 10 Bulow M., Micke A. // *Proceed. of 5th Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption.* Boston, Massachusetts. 1996. P. 132–137.
- 11 Bulow M., Struve P. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994. Vol. 87. P. 551–561.
- 12 Dolan M. D., Pyushchkin A. Y., McLennan K. G., Sharma S. D. // *Asia Pac. J. Chem. Eng.* 2012. Vol. 7. P. 1–13.
- 13 Ko T. H., Chu H., Chaung L. K., Tseng T. K. // *J. Hazard. Mater.* 2004. Vol. 114. P. 145–152.
- 14 Park N. K., Lee D. H., Lee J. D., Chang W., Ryu S. O., Lee T. J. // *Fuel.* 2005. Vol. 84. P. 2158–2164.
- 15 Лукин В. Д., Курочкина М. Н. Очистка вентиляционных выбросов в химической промышленности. Л.: Химия, 1980. 232 с.
- 16 Hui-bin F., Jian-tao Z., Yi-tian F., Jie-jie H., Yang W. // *Fuel.* 2013. Vol. 108. P. 143–148.
- 17 Bagreev A., Katikaneni S., Parab S., Bandosz T. J. // *Catal. Today.* 2005. Vol. 99. P. 329–337.
- 18 Bandosz T. J. // *J. Colloid Interface. Sci.* 2002. Vol. 246. P. 1–20.
- 19 Adib F., Bagreev A., Bandosz T. J. // *Langmuir.* 1999. Vol. 16. P. 1980–1986.
- 20 Bandosz T. J. // Chapter 5. Desulfurization on Activated Carbons in Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation / T. J. Bandosz (Ed.). NY: Acad. Press, 2006.
- 21 Bagreev A., Bandosz T. J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. Vol. 41. P. 672–679.
- 22 Bagreev A., Bandosz T. // *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 2004. Vol. 49, No. 2. P. 817–821.
- 23 Chiang H. L., Tsai J. H., Tsai C. L., Hsu Y. C. // *Sep. Sci. Technol.* 2000. Vol. 35, No. 6. P. 903–918.
- 24 Справочник азотчика. Т. 1. М.: Химия, 1967. 492 с.
- 25 Dalai A. K., Majumdar A., Chowdhury A., Tollefson E. L. // *The Canadian J. Chem. Eng.* 1993. Vol. 71. P. 75–82.
- 26 Bagreev A., Rahman H., Bandosz T. J. // *Carbon.* 2001. Vol. 39, No. 9. P. 1319–1326.
- 27 Seredych M., Bandosz T. J. // *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 166. P. 1032–1038.
- 28 Mabayoje O., Seredych M., Bandosz T. J. // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 378. P. 1–9.
- 29 Song H. S., Park M. J., Ahn W., Lim S. N., Lim, Yi K. B., Croiset E., Chen Z., Nam S. C. // *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 253. P. 264–273.
- 30 Nguyen-Thanh D., Bandosz T. J. // *Carbon* 2005. Vol. 43. P. 359–367.
- 31 Meeyoo V., Trimm D. L., Cant N. W. J. // *Chem. Technol. Biotechnol.* 1997. Vol. 68. P. 411–416.
- 32 Primavera A., Trovarelli A., Andreussi P., Dolcetti G. // *Appl. Catal. A.* 1998. Vol. 173. P. 185–192.
- 33 Adib F., Bagreev A., Bandosz T. J. // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. Vol. 216. P. 360–369.
- 34 Bashkova S., Armstrong T. R., Schwartz V. // *Energy Fuels.* 2009. Vol. 23. P. 1674–1682.
- 35 Bashkova S., Baker F. S., Wu X., Armstrong T. R., Schwartz V. // *Carbon.* 2007. Vol. 45. P. 1354–1363.
- 36 Wu X. X., Schwartz V., Overbury S. H., Armstrong T. R. // *Energy Fuels.* 2005. Vol. 19. P. 1774–1782.
- 37 Fang H. B., Zhao J. T., Fang Y. T., Huang J. J., Wang Y. // *Fuel.* 2013. Vol. 108. P. 143–148.
- 38 Tsai J. H., Jeng F. T., Chiang H. L. // *Adsorpt.: J. Int. Adsorpt. Soc.* 2001. Vol. 7. P. 357–366.
- 39 Xiao Y., Wang S., Wu D., Yuan Q. // *Sep. Purif. Technol.* 2008. Vol. 59. P. 326–332.
- 40 Abatzoglou N., Steve Boivin S. // *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2009. Vol. 3. P. 42–71.
- 41 Seredych M., Bandosz T. J. // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 113. P. 946–952.
- 42 Cal M. P., Strickler B. W., Lizzio A. A., Gangwal S. K. // *Carbon.* 2000. Vol. 38, No. 13. P. 1767–1774.
- 43 Feng W., Kwon S., Borguet E., Vidic R. // *Env. Sci. Technol.* 2005. Vol. 39. P. 9744–9749.
- 44 Pigamo A., Besson M., Blanc B., Gallezot P., Blackburn A., Kozynchenko O., Tennon S., Crezee E., Kapteijn F. // *Carbon* 2002. Vol. 40. P. 1267–1278.
- 45 Szymanski G. S., Karpinski Z., Biniak S., Szwiatkowski A. // *Carbon.* 2002. Vol. 40. P. 2627–2639.
- 46 Strelko V. Jr., Malik D. J., Streat M. // *Carbon.* 2002. Vol. 40. P. 95–104.

- 47 Bagreev A., Bandosz T. J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. Vol. 41. P. 672–679.
- 48 Mikhailovsky S. V., Zaitsev Y. P. // *Carbon.* 1997. Vol. 35. P. 1367–1374.
- 49 Gardner T. H., Berry D. A., David Lyons K., Beer S. K., Freed A. D. // *Fuel.* 2002. Vol. 81. P. 2157–2166.
- 50 Wu X., Kercher A. K., Schwartz V., Overbury S. H., Armstrong T. R. // *Carbon.* 2005. Vol. 43. P. 1087–1090.
- 51 Bandosz T. J., Bagreev A., Adib F., Turk A. // *Environ. Sci. Technol.* 2000. Vol. 34. P. 1069–1074.
- 52 Bagreev A., Bandosz T. J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. Vol. 44. P. 530–538.
- 53 Rhodes C., Riddel S. A., West J., Williams B. P., Hutchings G. J. // *Catal. Today.* 2000. Vol. 59. P. 443–464.
- 54 Sun F., Liu J., Chen H., Zhang Z., Qiao W., Long D., Ling L. // *ACS Catal.* 2013. Vol. 3. P. 862–870.
- 55 Nhut J. M., Nguyen P., Pham-Huu C., Keller N., Ledoux M. J. // *Catal. Today.* 2004. Vol. 91. P. 91–97.
- 56 Ledoux M. J., Vieira R., Pham-Huu C., Keller N. // *J. Catal.* 2003. Vol. 216. P. 333–342.
- 57 Исмагилов З. Р., Шалагина А. Е., Подъячева О. Ю., Барнаков Ч. Н., Козлов А. П., Квон Р. И., Исмагилов И. З., Керженцев М. А. // *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48, № 4. С. 621–628.
- 58 Ismagilov Z. R., Shalagina A. E., Podyacheva O. Yu., Ischenko A. V., Kibis L. S., Boronin A. I., Chesalov Yu. A., Kochubey D. I., Romanenko A. I., Anikeeva O. B., Buryakov T. I., Tkachev E. N. // *Carbon.* 2009. Vol. 47. P. 1922–1929.
- 59 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Shikina N. V., Lysitsyn A. S., Okhlopko L. B., Barnakov C. N., Sakashita M., Iijima T., Tadokoro K. // *Catal. Today.* 2005. Vol. 102–103. P. 58–66.
- 60 Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R., Shalagina A. E., Ushakov V. A., Shmakov A. N., Tsybulya S. V., Kriventsov V. V., Ischenko A. V. // *Carbon.* 2010. Vol. 48. P. 2792–2801.
- 61 Подъячева О. Ю., Шмаков А. Н., Исмагилов З. Р., Пармон В. Н. // *ДАН.* 2010. Т. 439. С. 72–75.
- 62 Podyacheva O. Yu., Schmakov A. N., Ismagilov Z. R. // *Carbon.* 2013. Vol. 52. P. 486–492.
- 63 Podyacheva O. Yu., Shmakov A. N., Boronin A. I., Kibis L. S., Koscheev S. V., Gerasimov E. Yu., Ismagilov Z. R. // *J. Energy Chem.* 2013. P. 22, No. 2. P. 270–278.
- 64 Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R., Boronin A. I., Kibis L. S., Slavinskaya E. M., Noskov A. S., Shikina N. V., Ushakov V. A., Ischenko A. V. // *Catal. Today.* 2013. Vol. 186. P. 42–47.
- 65 Jia L., Bulushev D. A., Podyacheva O. Yu., Boronin A. I., Kibis L. S., Gerasimov E. Yu., Beloshapkin S., Seryak I. A., Ismagilov Z. R., Ross J. R. H. // *J. Catal.* 2013. Vol. 307. P. 94–102.
- 66 Ayusheev A., Taran O., Seryak I., Podyacheva O., Descorme C., Besson M., Kibis L., Boronin A., Romanenko A., Ismagilov Z., Parmon V. // *Appl. Catal. B.* 2014. Vol. 146. P. 177–185.
- 67 Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R. // *Catalysis Today.* 2015. Vol. 249. P. 12–22.
- 68 Ismagilov Z. R., Shalagina A. E., Podyacheva O. Yu., Ushakov V. A., Kriventsov V. V., Kochubey D. I., Startsev A. N. // *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology.* 2007. Vol. 3, No. 47. P. 150–158.
- 69 Nhut J. M., Pesant L., Tessonnier J. P., Winer G., Guille J., Pham Huu C., Ledoux M. J. // *Appl. Catal. A.* 2003. Vol. 254. P. 345–363.
- 70 Chen Q., Wang J., Liu X., Zhao X., Qiao W., Long D., Ling L. // *Carbon.* 2011. Vol. 49. P. 3773–3780.
- 71 Mohamadizadeh A., Towfighi J., Adinehnia M., Bozorgzadeh H. R. // *Korean J. Chem. Eng.* 2013. Vol. 30, No. 4. P. 871–877.
- 72 Chizari K., Deneuve A., Ersen O., Florea I., Liu Y., Edouard D., Janowska I., Begin D., Pham-Huu C. // *Chem. Sust. Chem.* 2012. Vol. 5. P. 102–108.
- 73 Ba H., Duong-Viet C., Liu Y., Nhut J.-M., Granger P., Ledoux M. J., Pham-Huu C. // *C. R. Chimie.* 2016. Vol. 19. P. 1303–1309.
- 74 De Jong K. P., Geus J. W. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 2000. Vol. 42. P. 481–510.
- 75 Пат. 2111164 РФ, 1998.
- 76 Kuvshinov G. G., Shinkarev V. V., Glushenkov A. M., Boyko M. N., Kuvshinov D. G. // *China Particuology.* 2006. Vol. 4. P. 70–72.
- 77 Shinkarev V. V., Glushenkov A. M., Kuvshinov D. G., Kuvshinov G. G. // *Appl. Catal. B.* 2009. Vol. 85. P. 180–191.
- 78 Shinkarev V. V., Glushenkov A. M., Kuvshinov D. G., Kuvshinov G. G. // *Carbon.* 2010. Vol. 48. P. 2004–2012.
- 79 Shinkarev V. V., Kuvshinov G. G., Zagoruiko A. N. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2018. Vol. 123. P. 625–639.
- 80 Chen Q., Wang Z., Long D., Liu X., Zhan L., Liang X., Qiao W., Ling L. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, Vol. 49. P. 3152–3159.
- 81 Coelho N. M. A., da Cruz G. M., Vieira R. // *Catal. Lett.* 2012. Vol. 142. P. 108–111.
- 82 Batygina M. V., Dobrynkin N. M., Kirichenko O. A., Khairulin S. R., Ismagilov Z. R. // *React. Kinetics and Catal. Lett.* 1992. Т. 48, № 1. С. 55–63.
- 83 Ismagilov Z. R., Khairulin S. R., Ismagilov F. R., Dobrynkin N. M. // *Oil & Gas J.* 1994.
- 84 Ismagilov Z. R., Khairulin S. R., Ismagilov F. R., Kerzhentsev M. A., Ismagilov F. R., Karakutz V. N. // *Hydrocarbon Technol. Int. Winter Issue.* 1994–1995.
- 85 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Керженцев М. А. // *Хим. пром.-сть.* 1996. № 4. С. 530.
- 86 Ismagilov Z. R., Khairulin S. R., Kerzhentsev M. A., Mazgarov A. M., Vildanov A. F. // *Euro-Asian J. Chem. Technol.* 1999. Vol. 1, No. 1. P. 49–56.
- 87 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Хайрулин С. Р., Кузнецов В. В. // *Химия уст. разв.* 1999. Т. 7, № 4. С. 375–396.
- 88 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Хайрулин С. Р. // *Химия уст. разв.* 1999. Т. 7, № 4. С. 443–449.
- 89 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Пармон В. Н., Садыков А. Ф., Голованов А. А., Яруллин Р. С., Гибадуков М. М., Мазгаров А. М., Тахаутдинов Ш. Ф., Закиев Ф. А., Гарифуллин Р. Г. // *Газохимия.* 2011. № 3–4. С. 57–61.
- 90 Хайрулин С. Р., Пармон В. Н., Кузнецов В. В., Батуев Р. А., Трясунов Б. Г., Теряева Т. Н., Мазгаров А. М., Вильданов А. Ф., Голованов А. Н., Гараиев А. М., Берсенев А. И., Исмагилов З. Р. // *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология.* 2014. № 19. С. 86–106.
- 91 Хайрулин С. Р., Филиппов А. Г., Мазгаров А. М., Вильданов А. Ф. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2017. Т. 25. № 6. С. 589–597.
- 92 А. с. СССР 1608109, 1988 г.
- 93 Пат. 1627507 РФ, 1988.
- 94 Пат. 1695612 РФ, 1988.
- 95 Пат. 2035210 РФ, 1989.
- 96 А. с. СССР 1708396, 1989.
- 97 Пат. 1723761 РФ, 1990.
- 98 Пат. 1823940 РФ, 1990.
- 99 Пат. 2144495 РФ 1997.
- 100 Пат. 4886649 US, 1989.
- 101 Пат. 39 03294 DE, 1989.

- 102 Пат. 2626784 FR, 1989.
- 103 Исмагилов З. Р., Журавлева Н. В., Керженцев М. А., Яшник С. А., Матус Е. В., Подъячева О. Ю., Хайрулин С. Р., Шикина Н. В., Исмагилов И. Э., Козлов А. П., Смирнов В. Г. // Химия уст. разв. 2018. Т. 26, № 3. С. 241–260.
- 104 Мазгаров А. М. Дис. ... д-ра техн. наук. Бугульма, 1984. 160 с.
- 105 Пат. 2412740 РФ, 2011.
- 106 Теляшев Г. Р., Теляшева М. Р., Теляшев Г. Г., Арсланов Ф. А. // Нефтегазовое дело. 2010. Т. 1. С. 1–7.
- 107 Пат. 2177494 РФ, 2001.
- 108 Пат. 2069586 РФ, 1992.
- 109 Пат. 2035221 РФ, 1992.
- 110 Пат. 1829182 РФ, 1990.

