

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТАЛИТИЧЕСКИХ ХЕМОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА С ДОБАВКАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, Д.В. Смирнов, Е.П. Смирнов,
Н.Е. Гордина, Р.Н. Румянцев, Т.Ю. Осадчая*, К.А. Никитин

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета (ФГБОУ ВО «ИГХТУ»), Шереметевский пр., д. 7, Иваново, Россия, 153000
E-mail: afineevskiy@mail.ru, prozorovda@mail.ru, morgandvs37@gmail.com, smirnov12egor@mail.ru, gordiane@mail.ru, rnr86@yandex.ru, osadchayatyu@gmail.com*, kirillnikitin09@gmail.com

В статье рассмотрен синтез сформованного адсорбента (СА) на основе оксида цинка с добавками оксидов переходных металлов (кобальт, медь, магний, титан). Показано влияние этих добавок на физические и эксплуатационные свойства. Установлена роль количества введенных добавок на величины удельной поверхности, пористости; показано влияние добавок оксидов переходных металлов на морфологию поверхности и прочностные свойства СА. Экспериментально получены величины хемосорбции сероуглерода на синтезированных оксидных системах. Изучено влияние хемосорбции сероуглерода на морфологию поверхности, а также на прочностные свойства СА. Исследована активность СА в процессе деструктивного восстановления сераорганических соединений, для чего в качестве модельного акцептора водорода был выбран тиофен. Показана селективность процесса гидрирования тиофена до 2,3-дигидроотиофена в интервале температур от 350 до 410 °С. Установлена оптимальная температура восстановления тиофена – 390 °С, и найдено, что она не зависит от количества введенных добавок. С помощью газовой хроматографии определен химический состав гидрогенизата, показана сложная зависимость состава гидрогенизата от природы введенного оксида. Показано, что введение незначительных количеств оксидов кобальта и меди (до 1,5 масс.%) обеспечивают значительную каталитическую способность в реакции восстановления тиофена, добавки оксидов титана и магния обеспечивают увеличение прочностных свойств при введении 0,5 масс.%. Использование для приготовления шихты водных растворов аммиака различной концентрации не оказывали заметного влияния на прочностные характеристики СА. Установлены значения повышения прочности СА после проведения процесса сероочистки. Показано, что процесс эксплуатации СА незначительно влияет на морфологию и кристалличность.

Ключевые слова: оксид меди, оксид цинка, оксид алюминия, оксид титана, оксид магния, оксид меди (II), оксид кобальта (II), сероёмкость

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CATALYTIC CHEMOSORBENTS BASED ON ZINC OXIDE WITH ADDITIVES OF TRANSITION METALS

A.V. Afineevskii, D.A. Prozorov, D.V. Smirnov, E.P. Smirnov,
N.E. Gordina, R.N. Rumyantsev, T.Yu. Osadchaya, K.A. Nikitin

Research Institute of Thermodynamics and Kinetics of Chemical Processes of Ivanovo State University of Chemical Technology (IGHTU), Sheremetyevo ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000
E-mail: afineevskiy@mail.ru, prozorovda@mail.ru, morgandvs37@gmail.com, smirnov12egor@mail.ru, gordiane@mail.ru, rnr86@yandex.ru, osadchayatyu@gmail.com*, kirillnikitin09@gmail.com

The article considers the synthesis of a molded adsorbent (MA) based on zinc oxide with additives of transition metal oxides (cobalt, copper, magnesium, titanium). The influence of these additives on the physical and operational properties is shown. The role of the quantity of added additives on the values of the specific surface area and porosity has been established; the effect of

additives of transition metal oxides on the surface morphology and strength properties of MA is shown. The values of carbon disulfide chemisorption on the synthesized oxide systems were experimentally obtained. The effect of carbon disulfide chemisorption on the surface morphology, as well as on the strength properties of MA, has been studied. The activity of MA in the process of destructive reduction of organosulfur compounds was studied, for which thiophene was chosen as a model hydrogen acceptor. The selectivity of the hydrogenation of thiophene to 2,3-dihydrothiophene was shown in the temperature range from 350 to 410 °C. Optimal the reduction temperature of thiophene is 390 °C, and it was found that it does not depend on the quantity of added additives. Using gas chromatography, the chemical composition of the hydrogenate was determined, and the complex dependence of the composition of the hydrogenate on the nature of the introduced oxide was shown. It is shown that the introduction of small amounts of cobalt and copper oxides (up to 1.5 wt.%) provide a significant catalytic ability in the reaction of reduction of thiophene, the addition of titanium and magnesium oxides provide an increase in strength properties with the introduction of 0.5 wt.%. The use of aqueous solutions of ammonia of various concentrations for the preparation of the charge did not have a noticeable effect on the strength characteristics of MA. The values of the increase in the strength of MA after the desulphurization process have been established. It is shown that the MA operation process has little effect on the morphology and crystallinity.

Key words: copper oxide, zinc oxide, aluminum oxide, titanium oxide, magnesium oxide, copper (II) oxide, cobalt (II) oxide, sulfur capacity

Для цитирования:

Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Смирнов Д.В., Смирнов Е.П., Гордина Н.Е., Румянцев Р.Н., Осадчая Т.Ю., Никитин К.А. Синтез и свойства каталитических хемосорбентов на основе оксида цинка с добавками переходных металлов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 4. С. 55–62. DOI: 10.6060/rcj.2022664.8.

For citation:

Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Smirnov D.V., Smirnov E.P., Gordina N.E., Rumyantsev R.N., Osadchaya T.Yu., Nikitin K.A. Synthesis and properties of catalytic chemisorbents based on zinc oxide with additives of transition metals. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 4. P. 55–62. DOI: 10.6060/rcj.2022664.8.

ВВЕДЕНИЕ

Сорбенты и каталитические хемосорбенты на основе оксида цинка широко используются в промышленности при глубокой переработки природного газа. Большинство работ по данной тематике посвящено поиску способов увеличения величин удельной поверхности исходного оксида цинка [1–4]. Отдельные исследования показали возможность увеличения удельной поверхности дисперсного оксида цинка до 50–70 м²/г [4, 5], хотя это и приводит к увеличению его сорбционной емкости по отношению к соединениям серы, тем не менее при формовании изделий, независимо от выбранного способа формования, величина удельной поверхности полученных гранул снижается до значений 25–35 м²/г [4], а такие величины легко достижимы известными, многократно верифицированными способами синтеза [4–8].

В настоящее время, в целях оптимизации производства, стадию поглощения соединений серы стараются проводить совместно с процессом восстановления сероорганических соединений с

высокой молекулярной массой газообразным водородом до сероводорода [4, 10, 11]. Одним из подходов для решения задачи по такой оптимизации является внедрение переходных металлов и их оксидов в структуру поверхности поглотителей на основе оксида цинка [11], оставляя при этом доступной для процесса поглощения серы активную поверхность оксида цинка. Таким образом, создание научных основ синтеза подобных оксидных сорбционных систем «ZnO-переходный металл» обладающих, как высокими адсорбционными свойствами, так и устойчивой каталитической активностью в реакциях гидрогенизации является важной практической задачей.

Целью настоящей работы было установление влияния добавок оксидов переходных металлов на прочностные и эксплуатационные свойства сформованного хемосорбента на основе оксида цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе для анализа структуры сформованных сорбентов, использовали следующие физико-химические методы анализа:

– Лазерный анализ распределения частиц по размерам проводился на приборе Analysette 22 Compact, который является универсальным инструментом для экспериментального построения функций распределения твердых частиц по радиусу в жидкостях, эмульсиях и газах;

– Рентгенофазовый (РФА) анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $\text{CuK}\alpha$ –излучения ($\lambda = 0,15406$ нм, напряжение 40 кВ, 20 мА, углы снятия $2\Theta=10^\circ - 100^\circ$, скорость сканирования $4^\circ/\text{мин}$, дискретность – $0,01^\circ$). Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовались кристаллографическая база данных МИНКРИСТ;

– Удельная поверхность определялась с помощью аппаратного комплекса «Sorbi MS», с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ;

– Микрофотографии получены с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 TESCAN. По микрофотографиям с помощью режима SE определена морфология частиц катализатора, с помощью режима BSE – дисперсия агломератов никеля по размеру. Для определения среднего размера агломерата никеля делалось 200 замеров диаметра частицы.

– В качестве стационарного лабораторного прибора циклического действия для измерения величины силы разрушения гранулы при определении ее статической прочности согласно ГОСТ 21560.2-82 был использован измеритель прочности гранул ИПГ-1М АО "УНИХИМ с ОЗ" г. Екатеринбург, диапазон измерения 5–200 Н.

– продукты гидрирования определялись по данным газового хроматографа Кристаллюкс - 4000М с пламенно-ионизационным детектором. Для разделения экстрагента использовались капиллярная колонка TRB-PETROL $100\text{м}\times 0,25\text{мм}\times 0,5\text{мкм}$ (100% диметилполисилоксан). Параметры программы анализа: Время анализа 120 мин. Начальная температура колонок 35°C 15 мин., программированный нагрев до 150°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$., далее до 250°C в течение оставшегося времени анализа. Температура детектора 270°C , температура испарителя 270°C . Объем пробы, отобранной на анализ 0,4 мкл.

В работе, в качестве исходного сырья, использовали оксид цинка марки х.ч., поставляемый в виде порошков с плотностью $0,745\text{ см}^3/\text{г}$ и величиной удельной поверхности $5,5\text{ м}^2/\text{г}$. Оксид цинка обрабатывали карбонатом аммония по известной методике [9], увеличивая площадь поверхности до $45\text{ м}^2/\text{г}$. В работе также использовали дисперсные

CoO, CuO, MgO, TiO_2 марки х.ч., насыпная плотность оксидов составляла соответственно 0.8891; 0.5404; 2.6833; 0.8491; $1.5512\text{ см}^3/\text{г}$. Внесение оксидов переходных металлов проводили механохимическим методом (керамический синтез). Подготовленную массу гранулировали, влажность массы составляла порядка 16 масс.%, затем проводили сушку при 70°C в течении 2 часов и прокаливали при 250°C в течении 2 часов. Диаметр сформованных гранул составлял $5,0\pm 0,5\text{ мм}$.

Составы оксидных систем, исследуемых в работе, приведены в табл.1, данные получены с применением энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (спектрометр энергодисперсионный безазотный X-Act фирмы "Oxford Instruments Analytical", Великобритания).

Таблица 1

Химический состав исследуемых образцов

№	Химический состав*
#1	$\text{Zn}_{65}\text{O}_{16}$
#2	$\text{Zn}_{65}\text{Co}_{0,14}\text{O}_{16}$
#3	$\text{Zn}_{65}\text{Co}_{0,28}\text{O}_{16}$
#4	$\text{Zn}_{65}\text{Co}_{0,56}\text{O}_{16}$
#5	$\text{Zn}_{65}\text{Cu}_{0,32}\text{O}_{16}$
#6	$\text{Zn}_{65}\text{Cu}_{0,63}\text{O}_{16}$
#7	$\text{Zn}_{65}\text{Cu}_{1,26}\text{O}_{16}$
#8	$\text{Zn}_{65}\text{Mg}_{0,12}\text{O}_{16}$
#9	$\text{Zn}_{65}\text{Mg}_{0,24}\text{O}_{16}$
#10	$\text{Zn}_{65}\text{Mg}_{0,48}\text{O}_{16}$
#11	$\text{Zn}_{65}\text{Ti}_{0,235}\text{O}_{16}$
#12	$\text{Zn}_{65}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_{16}$
#13	$\text{Zn}_{65}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_{16}$

*- подстрочными цифрами обозначены массовые проценты

Сероемкость образцов измерялась по поглощению сероуглерода статическим методом, схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Определение статической сероемкости проводилось согласно методике [12], и заключалось в следующем. Гранулированный сорбент помещались в реактор 1, находящийся в электропечи 2 с регулируемой температурой. Тиофен перед работой заливается в испаритель-сборник 3, помещённый в водяной термостат 7. По достижении заданной температуры в реакторе температура в испарителе поднимается до $50-62^\circ\text{C}$, и пары тиофена проходят через слой поглотителя 4, где они взаимодействуют с образцом. Непрореагировавшие пары тиофена конденсируются в холодильнике и возвращаются в сборник 3, периодически проходил отбор пробы для химического анализа. Поглотители со-

держателе переходный металл, перед работой восстанавливаются водородом, для чего предусмотрели специальный вывод б смеси H₂ и инертного газа.

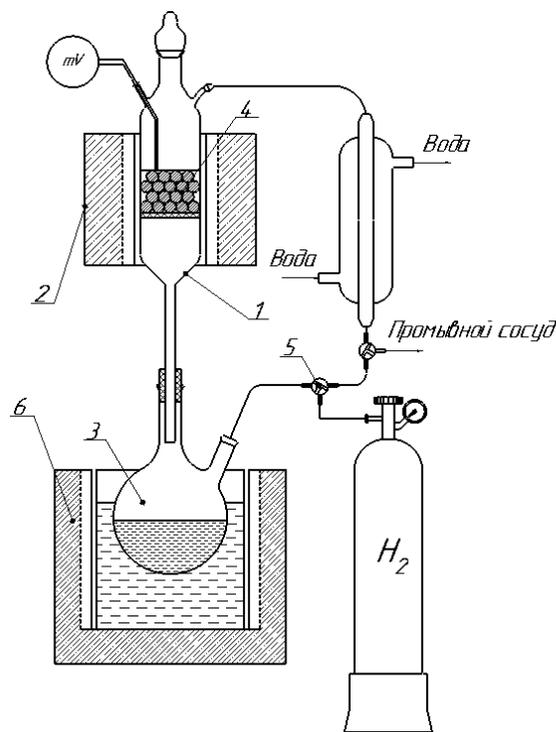


Рис. 1. Принципиальная схема установки для определения статической сероёмкости:
1 – реактор; 2 – электропечь; 3 – испаритель-сборник; 4 – образец поглотителя;
5 – ввод смеси водорода и инертного газа; 6 – водяной термостат

В качестве модельного серосодержащего соединения использовали тиофен, стехиометрические схемы превращения тиофена хорошо известны [13,14]. Анализ состава гидрогенизата проводили с помощью газовой хроматографии, условия анализа: температура колонки 35-255 °С, детектор – пламенно-ионизационный, неполярная капиллярная колонка 100м×0,25мм×0,5мкм, температура детектора 255 °С, время анализа 120 мин, газ носитель – гелий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовались структура и морфология поверхности каталитических хемосорбентов на основе оксида цинка с добавками переходных металлов (табл. 1). Показано, что внесение оксидов переходных металлов не оказывало значительного влияния на размер областей когерентного рассеяния (ОКР), размер кристаллитов находился в интервале 21,9÷47,8 нм. Рентгеновские спектры показаны на рис. 2, основные структурные данные каталитических хемосорбентов приведены в таблице 2.

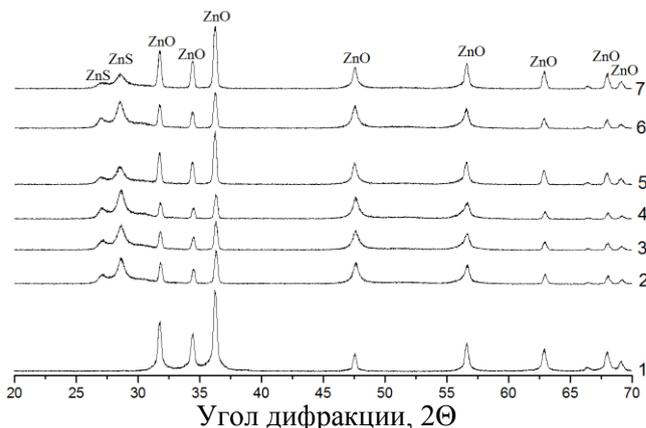


Рис. 2. Рентгенограмма исследуемых адсорбционных систем после процесса осернения:
1 – CuO_{0,5}/ZnO_{99,5}; 2 – CuO_{0,5}/ZnO_{99,5} + CS₂; 3 – ZnO + CS₂; 4 – Al₂O₃/ZnO₉₈; 5 – CoO_{0,5}/ZnO_{99,5} + CS₂; 6 – MgO_{0,5}/ZnO_{99,5} + CS₂; 7 – TiO₂/ZnO_{99,5} + CS₂

Данные по пористости образцов были получены с использованием подходов теории БЭТ, коэффициент корреляции составлял не менее 0,9877. Введение оксидов Co, Cu, Mg не оказывало значимого влияния на ОКР при всех процентных содержаниях, которая составляла примерно 49 нм, однако при введении TiO₂ размер ОКР уменьшается более чем в два раза до 21 нм, кроме того в ряде случаев (образцы с добавками кобальта и меди) наблюдался рост пористости хемосорбента.

Морфология поверхности частиц хемосорбента при введении оксидов металлов меняется незначительно, по сравнению с чистым оксидом цинка, пример изображений поверхности, полученных с использованием электронной микроскопии приведены на рис. 3.

Таблица 2

Структурные параметры сформованных каталитических хемосорбентов на основе оксида цинка с добавками оксидов переходных металлов

№ образца	ρ, см ³ /г	S _{уд} , м ² /г	П, см ³ /г	ОКР, нм
#1	1,71	41,6±0,2	0,075	47,8
#2	1,59	31,2±0,1	0,071	49,2
#3	1,57	30,51±0,2	0,078	49,1
#4	1,57	31,27±0,1	0,088	-
#5	1,45	47,6±0,1	0,088	49,2
#6	1,36	37,1±0,1	0,089	49,1
#7	1,26	39,3±0,2	0,071	-
#8	1,51	33,02±0,1	0,070	49,2
#9	1,62	31,9±0,1	0,071	49,1
#10	1,61	33,9±0,2	0,077	-
#11	1,47	35,74±0,1	0,078	49,2
#12	1,31	36,94±0,1	0,077	-
#13	1,53	38,31±0,2	0,077	21,0

ρ – насыпная плотность сформованного каталитического хемосорбента;

$S_{уд}$ – удельная площадь поверхности;

V – объем пор с радиусом меньшим 94,6 нм.

Согласно данным РЭМ морфология исследованных образцов следующая: частицы полидисперсны и представляют из себя гладкие многогранные агломераты, состоящие из аналогичных мно-

гогранников. Использование 10% гидроксида аммония и оксида титана дает более четко выраженные границы зерен. Оксид титана также привел к увеличению наблюдаемой кристалличности зерен. Взаимодействие с сернистыми соединениями приводит к аморфизации поверхности, а в ряде случаев к возникновению тонких игольчатых структур.

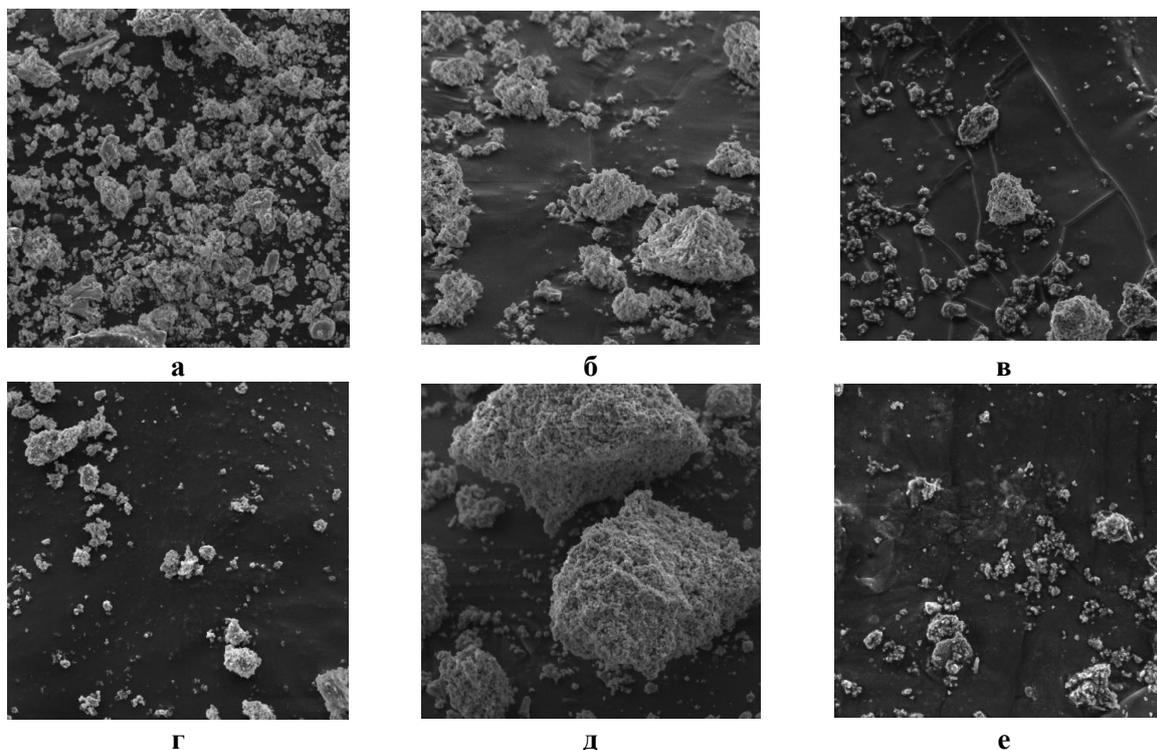


Рис. 3. Микрофотографии со сканирующего электронного микроскопа, размер видимого поля 31,3 мкм: сорбенты до реакции сероочистки: а – ZnO, б – $Al_2O_3 \cdot 2ZnO_{98}$, в – $CoO_{0,5}/ZnO_{99,5}$; сорбенты после реакции сероочистки г – ZnO + CS₂, д – $Al_2O_3 \cdot 2ZnO_{98}$ + CS₂, е – $CoO_{0,5}/ZnO_{99,5}$ + CS₂

Таблица 3

Прочность гранул цинкового поглотителя с добавками оксидов переходных металлов

Её количество \ Добавка	-	-*	-**	CoO	CuO	TiO ₂	MgO
0% масс.	22,56	25,5	30,52	-	-	-	-
0,5% масс.	-	-	-	44,5	48,725	56,08	53,36
1% масс.	-	-	-	72,3	46,375	33,66	35,76
2% масс.	-	-	-	46,98	36,325	21,16	37,12

Прочность измерена в ньютонах.

*-растворитель водный раствор аммиака 10 масс. %; **-растворитель водный раствор аммиака 25 масс. %

Таким образом видно, что введение добавок приводит к изменению морфологии: меняется форма зерен, составляющих агломераты, меняется плотность упаковки зерен в агломератах, меняется размер агломератов. Такие изменения, очевидно, должны приводить к различной прочности гранул. Поэтому было решено измерить прочность сформованных гранул (см. табл. 3).

Во всех случаях добавки малых количествах (0,5–1%) повышали прочность гранул, а дальнейшее повышение количества добавки до 2% приводило к снижению прочности, причём в случае оксида титана, прочность оказывалась даже ниже прочности гранул из чистого оксида цинка. Таким образом наибольшая прочность оказалась у образцов, которые по данным РЭМ были самыми

аморфными, т.е. не имели четких границ между зернами в агломератах.

Из большинства сероорганических соединений Тиофен наиболее трудно поддается гидрогенизации (в т.ч. деструктивной), поэтому тиофен часто используют в качестве модельного соединения при разработке катализаторов гидроочистки [13, 14]. В литературе имеется ряд данных по стехиометрическим схемам превращения тиофена [13, 14], однако сопоставительный анализ литературных данных не всегда является возможным в виду использования различных каталитических систем и условий при восстановлении тиофена. На рис. 4 приведена схема превращения тиофена на алюмокобальтмолибденовом катализаторе [15], включающая в себя большинство наиболее часто встречающихся полупродуктов при восстановлении тиофена на переходных металлах и катализаторах на их основе.

При восстановлении тиофена на адсорбционно-каталитических системах, исследуемых в работе, состав продуктов реакции, определённый по данным газовой хроматографии (см. экспериментальную часть), менялся в широких пределах при изменении температуры опыта, но относительно слабо зависел от активного компонента. В табл. 4 приведено сравнение химических составов гидрогенизата при гидрировании тиофена для известной ранее системы [16] и для системы, содержащей в качестве активного металла медь в количестве 0,32 масс.%.
Из представленных данных видно, что эффективность системы ZnO+0,32%CuO возрастает с ростом температуры и достигает максимума при 390 °С, а далее начинает падать. Можно предположить, что аналогичным образом должна зависеть и селективность. По полученным данным была рассчитана селективность по процессу восста-

новления тиофена до 2,3-дигидротиофена на оксиде цинка с различными добавками оксида меди (0,5 масс.%; 1,0 масс.%; ▲ – 2,0 масс.%) при различных температурах. Результат расчёта представлен на рис. 5.

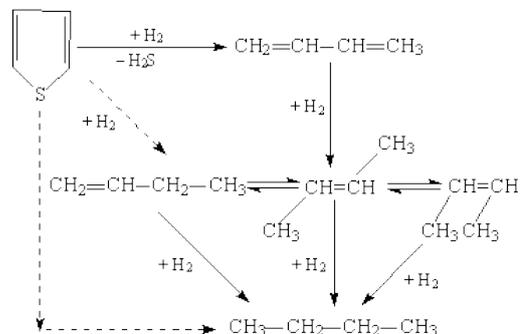


Рис. 4. Стехиометрическая схема превращения тиофена при 288 °С на алюмокобальтмолибденовом катализаторе

В случае введения в систему оксида титана процесс восстановления тиофена отсутствовал, происходило образование сульфида цинка с выделением продуктов ряда: бутен-1, *цис*- и *транс*-Бутен-2. При этом насыщение каталитического хемосорбента серой во всех случаях составляло порядка 25±2 % от возможного по стехиометрии (по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии), что хорошо согласуется с литературными данными по статической сероёмкости поглотителей на основе оксида цинка без добавок [13, 15, 17–24].

При насыщении серой гранулы поглотителя претерпевали структурные изменения, уменьшалась величина удельной поверхности со значений указанных в табл. 3 до 12 м²/г, также практически в три раза увеличивалась механическая прочность гранул достигая значений 120 Н.

Таблица 4

Состав продуктов гидроочистки с использованием различных адсорбционных и каталитических систем ZnO+0,32%CuO

Продукты	CoMo/ γ-Al ₂ O ₃ , 288 °С [16]	Температура, °С						
		350	360	370	380	390	400	410
Тиофен	0	84,31	71,20	52,81	45,65	1,23	3,22	5,44
Бутадиен	2,2	3,65	3,77	4,87	1,23	0,99	0,89	0,91
Бутен-1	47,5	5,21	7,55	7,01	7,02	7,01	7,03	7,01
<i>цис</i> -Бутен-2	19,8	следы						
<i>транс</i> -Бутен-2	24,3	4,78	4,11	2,22	1,98	1,02	0,55	0,36
Бутан	6,2	следы						
2,3 дигидротиофен	-	2,05	6,69	19,11	28,2	55,50	41,12	3,95
Тиофан	-	следы						
2,5 дигидротиофен	-	следы		0,12	0,55	0,78	0,11	0,37
Не идентифици- рованные пики	нет	нет	да	да	да	да	да	да

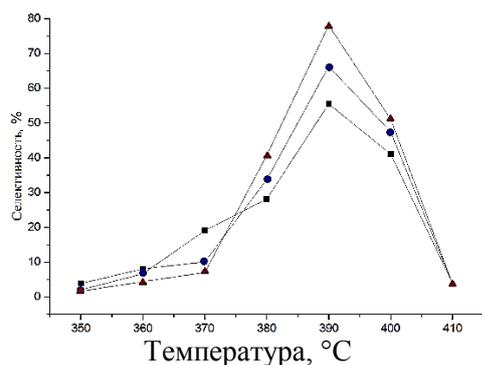


Рис. 5. Селективность по процессу восстановления тиафена до 2,3-дигидротиафена с использованием систем CuO/ZnO при атмосферном давлении, содержание меди: ■ – 0,5 масс.%; ● – 1,0 масс.%; ▲ – 2,0 масс.%

ВЫВОДЫ

Исходя из полученных данных можно заключить, что системы, содержащие испытанные добавки оксидов металлов, нельзя использовать как замену кобальт молибденового катализатора. Тем не менее, добавки (кроме титана) могут быть использованы для доочистки, так как обладают активностью, сопоставимой с «классическим» катализатором, но при этом хемосорбционная емкость остается равной емкости хемосорбента, не содержащего вышеуказанных добавок.

Таким образом, показано, что введение небольших добавок оксидов металлов положительно сказывается на прочности сформованных гранул,

приводит к появлению заметной каталитической активности в процессах деструктивной гидрогенизации сераорганических соединений, не снижая при этом хемосорбционных свойств.

Кроме того, установлено, что селективность по процессу восстановления тиафена до 2,3-дигидротиафена, зависит от температуры экстремально и достигает экстремума при 390 °C независимо от количества введенной добавки.

БЛАГОДАРНОСТИ

При проведении экспериментальной части работы использовалось оборудование Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Синтез и исследование свойств образцов #2-4 и #8-13 выполнен в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Теоретический анализ выполнен в рамках Гранта Президента МК-4147.2022.1.3. План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2022. Синтез и исследование свойств образцов #1-3 и #5-7 при поддержке Российского Научного Фонда, проект 21-73-10210.

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

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Anand K., Varghese S., Krishnamoorthy A. Role of surfactants on the stability of nano-zinc oxide dispersions. Part. Sci. Technol. 2017. V. 35. P. 67–70. DOI: 10.1080/02726351.2015.1131787.
2. Tang E., Cheng G., Ma X., Pang X., Zhao Q. Surface modification of zinc oxide nanoparticle by PMAA and its dispersion in aqueous system. Applied Surface Science. 2006. V. 252. N 14. P. 5227–5232. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.08.004.
3. Jitianu M., Goia D. V. Zinc oxide colloids with controlled size, shape, and structure. Journal of Colloid and Interface Science. 2007. V. 309. N 1. P. 78–85. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.12.020.
4. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. Materials. 2014. V. 7. N 4. P. 2833–2881. DOI: 10.3390/ma7042833.
5. Musić S., Dragčević Đ., Popović S. Influence of synthesis route on the formation of ZnO particles and their morphologies. Journal of Alloys and Compounds. 2007. V. 429. N 1-2. P. 242–249. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.03.084.
6. Segets D., Gradl J., Taylor R.K., Vassilev V., Peukert W. Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility, and surface energy. ACS nano. 2009. V. 3. N 7. P. 1703–1710. DOI: 10.1021/nn900223b.
7. Lou X., Shen H. S., Shen Y. S. Development of ZnO series ceramic semiconductor gas sensors. J. Sens. Trans. Technol. 1991. V. 3. N 1. P. 1–5.
8. Moezzi A., Cortie M., McDonagh A. Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles Dalton transactions. 2011. V. 40. N 18. P. 4871–4878. DOI: 10.1039/C0DT01748E.

REFERENCES

1. Anand K., Varghese S., Krishnamoorthy A. Role of surfactants on the stability of nano-zinc oxide dispersions. Part. Sci. Technol. 2017. V. 35. P. 67–70. DOI: 10.1080/02726351.2015.1131787.
2. Tang E., Cheng G., Ma X., Pang X., Zhao Q. Surface modification of zinc oxide nanoparticle by PMAA and its dispersion in aqueous system. Applied Surface Science. 2006. V. 252. N 14. P. 5227–5232. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.08.004.
3. Jitianu M., Goia D. V. Zinc oxide colloids with controlled size, shape, and structure. Journal of Colloid and Interface Science. 2007. V. 309. N 1. P. 78–85. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.12.020.
4. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. Materials. 2014. V. 7. N 4. P. 2833–2881. DOI: 10.3390/ma7042833.
5. Musić S., Dragčević Đ., Popović S. Influence of synthesis route on the formation of ZnO particles and their morphologies. Journal of Alloys and Compounds. 2007. V. 429. N 1-2. P. 242–249. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.03.084.
6. Segets D., Gradl J., Taylor R.K., Vassilev V., Peukert W. Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility, and surface energy. ACS nano. 2009. V. 3. N 7. P. 1703–1710. DOI: 10.1021/nn900223b.
7. Lou X., Shen H. S., Shen Y. S. Development of ZnO series ceramic semiconductor gas sensors. J. Sens. Trans. Technol. 1991. V. 3. N 1. P. 1–5.
8. Moezzi A., Cortie M., McDonagh A. Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles Dalton transactions. 2011. V. 40. N 18. P. 4871–4878. DOI: 10.1039/C0DT01748E.

9. Румянцев Р. Н., Мельников А.А., Батанов А.А., Прозоров Д.А., Ильин А. А., Афинеевский А.В. Влияние условий механохимической активации на физико-химические свойства оксида цинка. Стекло и керамика. 2020. № 10. P. 41–46.
10. Pandey S. K., Kim K. H. A review of methods for the determination of reduced sulfur compounds (RSCs) in air. Environmental science & technology. 2009. V. 43. N 9. P. 3020–3029. DOI: 10.1021/es803272f.
11. Wang X. L. et al. Adsorptive removal of sulfur compounds using IRMOF-3 at ambient temperature. Applied surface science. 2014. V. 289. P. 107–113. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.10.115.
12. Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В. Промышленный катализ в газохимии: под ред. Д.т.н. С.В. Афанасьева. Монография. – Самара: АНО «Издательство СНЦ». 2018. 160 с.
13. Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P., Talsi V.P., Likholobov V.A. Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions. Applied Catalysis B: Environmental. 2012. V. 117. P. 177–184. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.01.014.
14. Ruiz-Martínez J., Buurmans I.L., Knowles W.V., Van Der Beek D., Bergwerff J.A., Vogt, E.T., Weckhuysen B. M. Microspectroscopic insight into the deactivation process of individual cracking catalyst particles with basic sulfur components. Applied Catalysis A: General. 2012. V. 419. P. 84–94. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.01.016.
15. Апостолов С.А., Бабаши С.Е., Белкина Е.И., Беренц А.Д. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Часть I. // НПО "Профессионал", г. Санкт-Петербург. 2002. 988 с.
16. Гейтс Б.К. Химия каталитических процессов: учебник для вузов / Б.К. Гейтс, Дж. Кетцир, Г. Шуйт. - М.: Химия, 1981. 550 с.
17. Girard V., Chiche D., Baudot A., Bazer-Bachi D., Cléménçon I., Moreau F., Geantet C. Innovative low temperature regenerable zinc based mixed oxide sorbents for synthesis gas desulfurization. Fuel. – 2015. V. 140. P. 453–461. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.09.090.
18. Moezzi A., McDonagh A. M., Cortie M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. Chemical engineering journal. 2012. V. 185. P. 1–22. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.076.
19. Sayyadnejad M. A., Ghaffarian H. R., Saeidi M. Removal of hydrogen sulfide by zinc oxide nanoparticles in drilling fluid. International Journal of Environmental Science & Technology. 2008. V. 5. N 4. P. 565–569. DOI: 10.1007/BF03326054.
20. Song H. S., Park M.G., Kwon S.J., Yi K.B., Croiset E., Chen Z., Nam S.C. Hydrogen sulfide adsorption on nano-sized zinc oxide/reduced graphite oxide composite at ambient condition. Applied Surface Science. 2013. V. 276. P. 646–652. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.03.147.
21. Usha S. P., Mishra S. K., Gupta B. D. Zinc oxide thin film/nanorods based lossy mode resonance hydrogen sulphide gas sensor. Materials research express. 2015. V. 2. N 9. P. 095003. DOI: 10.1088/2053-1591/2/9/095003.
22. Denisova K. O., Ilyin A.A., Veres K.A., Ilyin A.P. Properties of Zinc Oxide Adsorbent for Adsorbing Hydrogen Sulfide. Journal of Applied Chemistry. 2022. V. 95. N 1. P. 113–117. DOI: 10.1134/S1070427222010141.
23. Фарберова Е.А., Максимов А.С., Ширкунов А.С., Рябов В.Г., Тингаева Е.А., Стрелков В.А. Исследование возможности переработки нефтяного кокса с повышенным содержанием летучих веществ в углеродные сорбенты. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 92–99. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6331.
24. Пивоварова Н.А., Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Акишина Е.С. Перспективные технологии удаления и утилизации сероводорода из мазута. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 39–53. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6143.
9. Rumyantsev R.N., Mel'nikov A.A., Batanov A.A., Prozorov D.A., Il'in A.A., Afineevskii A.V. Glass and Ceramics. 2021. v. 77(9). p. 400–404. DOI: 10.1007/s10717-021-00315-x.
10. Pandey S. K., Kim K. H. A review of methods for the determination of reduced sulfur compounds (RSCs) in air. Environmental science & technology. 2009. V. 43. N 9. P. 3020–3029. DOI: 10.1021/es803272f.
11. Wang X. L. et al. Adsorptive removal of sulfur compounds using IRMOF-3 at ambient temperature. Applied surface science. 2014. V. 289. P. 107–113. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.10.115.
12. Afanasiev S.V., Sadovnikov A.A., Gartman V.L., Obysov A.V., Dulnev A.V. Industrial catalysis in gas chemistry: ed. Doctor of technical sciences S.V. Afanasiev. Monograph. - Samara: ANO "Publishing House of the SNC". 2018. 160 p. (in Russian).
13. Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P., Talsi V.P., Likholobov V.A. Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions. Applied Catalysis B: Environmental. 2012. V. 117. P. 177–184. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.01.014.
14. Ruiz-Martínez J., Buurmans I.L., Knowles W.V., Van Der Beek D., Bergwerff J.A., Vogt, E.T., Weckhuysen B. M. Microspectroscopic insight into the deactivation process of individual cracking catalyst particles with basic sulfur components. Applied Catalysis A: General. 2012. V. 419. P. 84–94. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.01.016.
15. Apostolov S.A., Babash S.E., Belkina E.I., Berents A.D. New handbook of chemist and technologist. Raw materials and products of the industry of organic and inorganic substances. Part I. NPO "Professional", St. Petersburg. 2002. 988 p.
16. Gates B.K., Ketzir J., Shuit G. Chemistry of catalytic processes: a textbook for universities. M.: Chemistry. 1981. 550 p.
17. Girard V., Chiche D., Baudot A., Bazer-Bachi D., Cléménçon I., Moreau F., Geantet C. Innovative low temperature regenerable zinc based mixed oxide sorbents for synthesis gas desulfurization. Fuel. – 2015. V. 140. P. 453–461. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.09.090.
18. Moezzi A., McDonagh A. M., Cortie M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. Chemical engineering journal. 2012. V. 185. P. 1–22. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.076.
19. Sayyadnejad M. A., Ghaffarian H. R., Saeidi M. Removal of hydrogen sulfide by zinc oxide nanoparticles in drilling fluid. International Journal of Environmental Science & Technology. 2008. V. 5. N 4. P. 565–569. DOI: 10.1007/BF03326054.
20. Song H. S., Park M.G., Kwon S.J., Yi K.B., Croiset E., Chen Z., Nam S.C. Hydrogen sulfide adsorption on nano-sized zinc oxide/reduced graphite oxide composite at ambient condition. Applied Surface Science. 2013. V. 276. P. 646–652. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.03.147.
21. Usha S. P., Mishra S. K., Gupta B. D. Zinc oxide thin film/nanorods based lossy mode resonance hydrogen sulphide gas sensor. Materials research express. 2015. V. 2. N 9. P. 095003. DOI: 10.1088/2053-1591/2/9/095003.
22. Denisova K. O., Ilyin A.A., Veres K.A., Ilyin A.P. Properties of Zinc Oxide Adsorbent for Adsorbing Hydrogen Sulfide. Journal of Applied Chemistry. 2022. V. 95. N 1. P. 113–117. DOI: 10.1134/S1070427222010141.
23. Farberova E.A., Maximov A.S., Shirkunov A.S., Ryabov V.G., Tingaeva E.A., Strelkov V.A. Research of possibility of processing petroleum coke with increased volatile substances into activated carbons. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 4. P. 92–99. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6331.
24. Pivovarova N.A., Berberova N.T., Shinkar E.V., Akishina E.S. Promising technology for removal and disposal of hydrogen sulfide from fuel oil. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2020. V. 63. N 8. P. 39–53. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6143.

Поступила в редакцию (Received) 11.10.2022

Принята к опубликованию (Accepted) 05.12.2022