

УДК 544.478.1

DOI: 10.15372/ChUR2021282

Синтез водорода путем разложения сероводорода в каталитическом мембранном реакторе

С. Р. ХАЙРУЛИН¹, А. В. САЛЬНИКОВ¹, М. А. КЕРЖЕНЦЕВ¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}¹Институт катализа СО РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: sergk@catalysis.ru

²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)

(Поступила 21.08.20; после доработки 03.12.20)

Аннотация

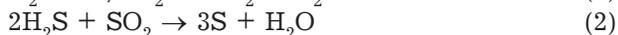
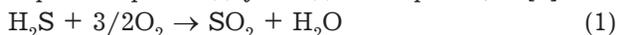
Исследован ряд каталитических мембранных реакторов (КМР) различной конструкции и состава для высокотемпературного разложения сероводорода. Использовались два типа КМР слоистой структуры: первый тип включал слой катализатора, носитель мембраны и мембранный слой, а второй – слой катализатора, носитель мембраны, промежуточный слой и мембранный слой. Показано, что структура пор и толщина мембранного слоя существенно влияют на проницаемость для H_2 и H_2S . Благодаря высокому коэффициенту разделения H_2/H_2S (более 2.5), наблюдается значительное улучшение показателей процесса разложения H_2S в КМР по сравнению с проточным реактором с гранулированным катализатором. Степень превращения H_2S (с образованием H_2) достигает 87 % при 900 °С в КМР оптимального состава и способа приготовления.

Ключевые слова: реактор, каталитическая мембрана, сероводород, разложение

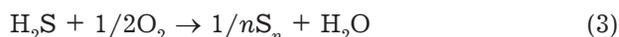
ВВЕДЕНИЕ

Сероводород (H_2S) образуется в качестве побочного продукта различных химических процессов, таких как добыча нефти и нефтехимические процессы [1, 2], гидрообессеривание углеводородов [1], переработка тяжелых нефтей [3], битума [4] и угля [4]. Он очень токсичен и вызывает коррозию [5], в связи с чем требуется его переработка для предотвращения выброса в атмосферу.

Сероводород обычно утилизируют с помощью хорошо известного процесса Клауса, где H_2S окисляется с образованием воды и элементарной серы по двухстадийной реакции [6]:



Другой способ переработки сероводорода – прямое окисление H_2S [7–9]:



обеспечивает окисление сероводорода до элементарной серы в одну стадию.

Несмотря на то, что сера, полученная в результате процессов Клауса и прямого окисления H_2S , является товарным продуктом, эти процессы не позволяют полностью использовать “потенциал” H_2S , поскольку содержащийся в нем водород связывается в виде паров воды [10–12].

В качестве альтернативы окислительным процессам рассматривается процесс разложения H_2S , в результате которого можно дополнительно к сере получить высоколиквидную продукцию – водород:



Известно большое количество способов разложения H_2S [13, 14]. Наиболее интересным представляется термическое разложение. Этот процесс имеет важное практическое значение

для производства не только элементарной серы, но и водорода в промышленных масштабах. Сера в продуктах реакции присутствует обычно в двухатомном состоянии, так как разложение сероводорода осуществляется при высоких температурах.

Термодинамика термического разложения H_2S неблагоприятна для проведения процесса при низких температурах. В частности, при температурах ниже $550\text{ }^\circ\text{C}$ равновесная концентрация H_2 составляет менее 1 %, при $900\text{ }^\circ\text{C}$ – только 13 % [15].

Исследование разложения H_2S при различных температурах, давлении и исходной концентрации показало, что пониженное давление и высокая температура способствуют увеличению выхода водорода [16]. Эффективность разложения H_2S существенно возрастает в присутствии гетерогенных катализаторов.

В качестве твердых катализаторов гетерогенного высокотемпературного разложения сероводорода были изучены оксиды [6, 15, 17, 18] и сульфиды [19–21] переходных металлов. В работе [22] в реакции разложения H_2S было исследовано более 10 различных оксидов (Fe_2O_3 , MnO_2 , SiO_2 , ZnO , CaO и др.). Показано, что в качестве катализатора разложения H_2S целесообразно использовать Fe_2O_3 из-за его способности легко образовывать сульфиды, которые активны в реакции.

Поскольку реакция равновесная, одновременное отделение H_2 от остальных реагентов улучшит производительность процесса за счет смещения равновесия в пользу образования продуктов реакции. Для этой цели можно использовать, например, мембранный реактор с насыпным слоем катализатора. Изучены различные типы мембранных реакторов [23–27]. Для отделения водорода от продуктов термического разложения H_2S использовались пористые мембраны на основе металлов (Pd или V) [23, 24] или керамических материалов [25–27]. Например, исследованы микропористая мембрана из стеклянных трубок типа “Викор” со средним диаметром пор 45 \AA и трубчатая мембрана из оксида алюминия со средним диаметром пор 1020 \AA . При применении этих мембран для прямого разложения H_2S , выход H_2 увеличивался примерно в два раза по сравнению с расчетными данными по равновесию для процесса без удаления водорода [27].

В настоящей статье описаны результаты разработки и испытаний композитных мембран

из оксида алюминия с нанесенным на него катализатором на основе оксида железа для разложения сероводорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление и исследование мембранных катализаторов

Каталитические мембранные реакторы (КМР) представляют собой керамические трубки (длина 15 мм, внешний диаметр 4 мм, внутренний диаметр 2 мм). Схематическое представление исследуемых КМР показано на рис. 1. Слой катализатора наносился на внешнюю поверхность керамической трубки, мембранный слой – на внутреннюю поверхность. Мембрана приготовлена по золь-гель технологии. Состав золя $Al(OH)_3$ со структурой псевдобемита, модифицированного добавками лантана, позволял получить мембрану состава 5 % $La_2O_3/\gamma-Al_2O_3$. Трубки с мембранным слоем нагревались до $550\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $100\text{ }^\circ\text{C/ч}$ и затем прокаливались при различных температурах ($T_{пр}$, $^\circ\text{C}$): $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, 700 или $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Толщина мембранного слоя (L , мкм) рассчитывалась следующим образом:

$$L = G \cdot 10^4 / S\rho \quad (5)$$

где G – масса слоя, г; S – геометрическая поверхность слоя, см^2 ; ρ – кажущаяся плотность слоя, г/см^3 .

Каталитический слой на внешней поверхности керамической трубки наносился в виде суспензии состава 80 мас. % катализатора (4.1 % $Fe/\alpha-Al_2O_3$), приготовленного по описанной в [17, 18] методике, и 20 мас. % $Al(OH)_3$ со структурой псевдобемита, с последующей сушкой, нагревом до $450\text{ }^\circ\text{C}$ и прокаливанием при 450 или $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

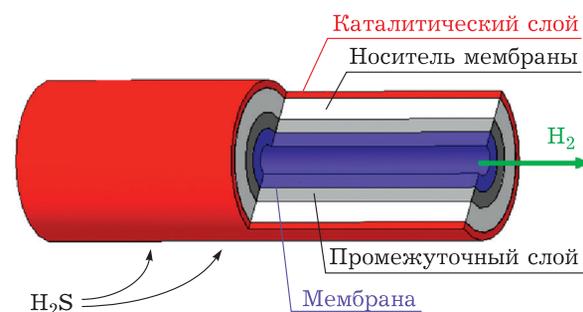


Рис. 1. Схематическое представление исследуемых каталитических мембранных реакторов для процесса разложения H_2S .

Фазовый состав катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра HZG-4 (Freiburger Praezisionemechnik GmbH, Германия) с медным излучением в области углов $10-70^\circ$ по 2θ . Текстуальные характеристики: удельная поверхность ($S_{уд}$, m^2/g), объем пор ($V_{пор}$, cm^3/g) и эффективный диаметр пор (D_{eff} , Å), изучали методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора ASAP 2400 (Micromeritics, США). Морфологию сферических, блочных и мембранных катализаторов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа РЭМ-100У (Россия).

Проницаемость мембран и активность в реакции разложения H_2S

Экспериментальные данные по проницаемости и каталитической активности получены при температуре $600-900^\circ C$ и давлении до 1 МПа на разработанной лабораторной установке (рис. 2). Каталитический мембранный реактор помещался в обечайку из нержавеющей стали с установленной на него печью и уплотнялся с помощью графитовых уплотнителей (рис. 3).

Проницаемость мембран тестировали при комнатной температуре в газовой смеси 1 об. % H_2 + 1 об. % H_2S + Ar. Реакционная смесь по-

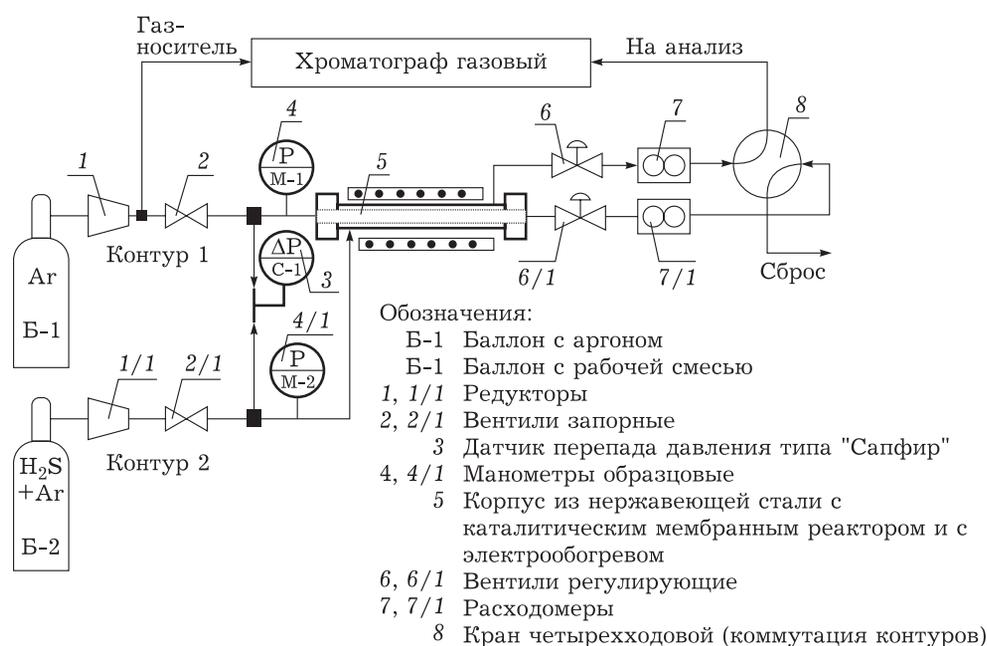


Рис. 2. Схема лабораторной установки для определения проницаемости и исследования процесса разложения H_2S в каталитическом мембранном реакторе.

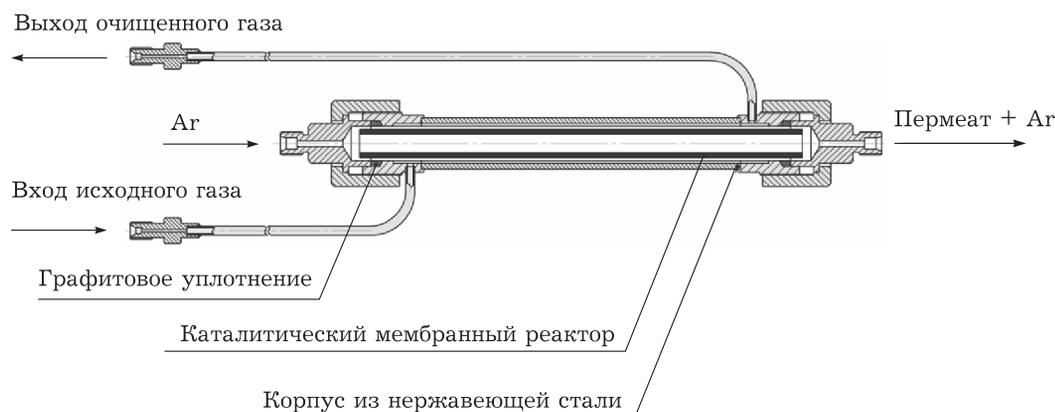


Рис. 3. Обечайка из нержавеющей стали с каталитическим мембранным реактором для разложения H_2S .

давалась во внешний контур реактора при заданном давлении. Определялся состав пермеата и скорость газового потока после мембраны.

Каталитическую активность тестировали путем подачи реакционной смеси (1 об. % H_2S в Ar) во внешний контур реактора. Газ-носитель Ar подавался во внутренний контур реактора. Перепад давлений между внешним и внутренним контурами реактора регистрировали с помощью пьезоэлектрического датчика давления “Сапфир” (Россия). Состав реакционной смеси и пермеата определяли с помощью газового хроматографа “Цвет-500” (Россия) с детектором по теплопроводности. Сера, образующаяся в результате реакции, в диапазоне исследуемых температур полностью удалялась из реактора с газовым потоком; никаких отложений серы на стенках мембранного реактора не наблюдалось.

Проницаемость компонентов реакции через мембрану (K_p , моль/(с · м² · Па)) определяли по уравнению [28, 29]:

$$K_p = \frac{V_p}{S_m \cdot \Delta P} \quad (6)$$

где V_p – мольный расход прохождения компонентов через мембранный реактор, моль/с; S_m – геометрическая поверхность мембраны, см²; ΔP – перепад давления, Па.

Степень превращения сероводорода (X_{H_2S} , %) рассчитывали по следующей формуле:

$$X_{H_2S} = \frac{V_1^0 C_{H_2S}^0 - V_1 C_{1H_2S} - V_2 C_{2H_2S}}{V_1^0 C_{1H_2S}^0} 100 \quad (7)$$

где V_1^0 – объемный расход исходной реакционной смеси на входе в реактор, см³/с; V_1 – объемный расход потока на выходе из внешнего контура реактора, см³/с; V_2 – объемный расход потока на выходе из внутреннего контура реактора после мембраны, см³/с; $C_{H_2S}^0$ – концентрация H_2S в исходной реакционной смеси, моль/см³; C_{1H_2S} , C_{2H_2S} – концентрации H_2S на выходе из внешнего и внутреннего контуров реактора соответственно, моль/см³.

Кроме того, степень превращения сероводорода была рассчитана исходя из количества образующегося в процессе реакции водорода ($X_{H_2S(H_2)}$, %):

$$X_{H_2S(H_2)} = \frac{V_1 C_{1H_2} + V_2 C_{2H_2}}{V_1^0 C_{1H_2S}^0} 100 \quad (8)$$

где C_{1H_2} , C_{2H_2} – концентрации H_2 на выходе из внешнего и внутреннего контуров реактора соответственно, моль/см³.

Коэффициент разделения H_2 и H_2S (α) рассчитывали из концентраций H_2 и H_2S по уравнению [24]:

$$\alpha = \frac{C_{2H_2} C_{1H_2S}}{C_{1H_2} C_{2H_2S}} \quad (9)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства каталитических мембранных реакторов

Анализ литературы показал, что работ по разработке и систематическому исследованию КМР для разложения сероводорода недостаточно. Имеющиеся данные позволяют заключить, что пористая структура и толщина мембранного слоя существенно влияют на эффективность каталитических мембран. В настоящей работе исследовали КМР с мембранами с различной пористой структурой и толщиной мембранного слоя.

Свойства керамических трубок (носителей мембраны), используемых для приготовления КМР, представлены в табл. 1.

В зависимости от температуры прокаливания общий объем пор используемых трубок изменялся в диапазоне 0.10–0.23 см³/г, эффективный диаметр пор, определенный методом БЭТ, варьировали от 900 до 1100 Å. На рис. 4 представлено изображение поверхности керамической трубки, полученное методом СЭМ.

Основные свойства мембранного слоя приведены в табл. 2. Эффективный диаметр пор мембранного слоя, состоящего из γ - Al_2O_3 , увеличивается от 60 до 360 Å при повышении температуры прокаливания от 550 до 900 °С. Данные РФА показали, что рост температуры прокаливания приводит к частичному переходу фазы γ - Al_2O_3 в δ - Al_2O_3 . Для увеличения термической стабильности мембранный слой был модифицирован добавками оксида лантана. Установлено, что эффективный диаметр пор мембранного слоя состава 5 % La_2O_3/γ - Al_2O_3 , прокаленного

ТАБЛИЦА 1

Свойства керамических трубок, используемых для приготовления каталитических мембранных реакторов для процесса разложения H_2S

№	Состав	$T_{пр}$, °С	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	D_{eff} , Å
1	Al_2O_3 - SiO_2	1000	6	0.23	900
2	Al_2O_3 - SiO_2	1160	1	0.10	1100

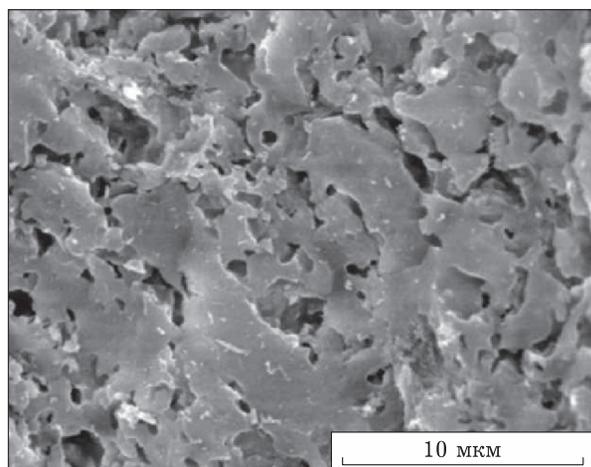


Рис. 4. СЭМ-изображение носителя мембраны [30].

при 900 °С, в три раза меньше, чем немодифицированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и составляет 114 Å. Рентгенофазовый анализ показал присутствие только фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что подтвердило стабилизирующий эффект добавок La_2O_3 .

Приготовленные КМР, отличающиеся носителем, температурой прокаливания и толщиной мембранного слоя, приведены в табл. 3. На рис. 5 в качестве примера приведены микрофотографии образца № 7 (см. табл. 3). Можно видеть хорошо обозначенную границу между пористым носителем и плотной мембраной. Толщина

ТАБЛИЦА 2

Свойства мембранного слоя

Состав мембранного слоя	$T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{эфф}}, \text{Å}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	550	210	60
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	700	180	120
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	900	100	360
5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	550	200	60
5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	700	190	77
5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	900	110	114

ТАБЛИЦА 3

Синтезированные каталитические мембранные реакторы для процесса разложения H_2S

№ образца	Носитель мембраны	Мембранный слой	$T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$	Толщина мембранного слоя, мкм	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{эфф}}, \text{Å}$
1	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($T_{\text{пр}} = 1000 ^\circ\text{C}$)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	550	80	8	60
2	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($T_{\text{пр}} = 1000 ^\circ\text{C}$)	5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	550	120	9	63
3	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($T_{\text{пр}} = 1000 ^\circ\text{C}$)	5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	900	25	7	120
4	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($T_{\text{пр}} = 1160 ^\circ\text{C}$)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	550	80	3	60
5	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($T_{\text{пр}} = 1160 ^\circ\text{C}$)	5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	550	10	3	63
6	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($T_{\text{пр}} = 1160 ^\circ\text{C}$)	5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	700	4	2	83
7	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($T_{\text{пр}} = 1160 ^\circ\text{C}$)	5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	900	9	1	120

мембранного слоя составляла около 8 мкм, в то время как рассчитанное значение – 9 мкм. При повышении температуры прокаливания наблюдалось увеличение эффективного диаметра пор, сопровождающееся уменьшением удельной поверхности.

Принимая во внимание то, что процесс разложения сероводорода протекает при высокой температуре (900 °С), в качестве исходного материала для изготовления КМР был выбран керамический носитель, прокаленный при 1160 °С. Основные характеристики синтезированных образцов КМР (КМР-1–КМР-3) типа мембранный слой/носитель мембраны/каталитический слой, а также образца КМР-4, дополнительно содержащего промежуточный слой, представлены в табл. 4.

Для наглядности, синтезированные КМР (без промежуточного и с промежуточным слоем) схематически представлены на рис. 6.

Мембранный слой состава $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с толщиной в пределах 3–25 мкм, как уже отмечалось выше, был прокален при различных температурах (550, 700 или 900 °С). Каталитический слой, содержащий специально приготовленный катализатор – 4.1 % $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, наносился на носитель мембраны с внешней стороны.

Образец КМР-4, содержащий дополнительный промежуточный слой, был изготовлен для улучшения селективности мембраны по отношению к водороду, который образуется в процессе реакции. В этом случае эффективный диаметр пор мембранного слоя составлял минимальное значение (45 Å).

Проницаемости по H_2 и Ar

Проницаемость мембран K_p вычисляли как тангенс угла наклона из экспериментальных данных, отложенных в координатах $V_p/S_m - \Delta P$. На рис. 7 приведены результаты определения проницаемости исследуемых мембран (при комнатной температуре) в отношении H_2 , H_2S и Ar [30].

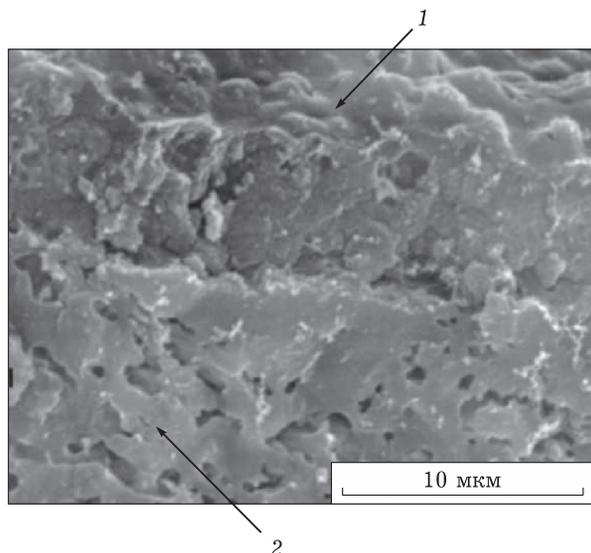


Рис. 5. СЭМ-изображение керамического носителя с нанесенным мембранным слоем: 1 – мембранный слой; 2 – носитель [30].

Полученные значение проницаемости K_p и коэффициента разделения H_2/H_2S (α) представлены в табл. 5. Отметим, что значения проницаемости H_2 и N_2 , которые были получены на мезопористом носителе $\alpha-Al_2O_3$, покрытом слоем $\gamma-Al_2O_3$, составляли $7 \cdot 10^{-7}$ и $0.5 \cdot 10^{-7}$ моль/(см²·Па) соответственно [31]. Это существенно ниже коэффициентов, рассчитанных в данной работе.

Значения коэффициентов разделения близки для всех исследуемых мембран и составляют приблизительно 2.5.

Каталитическая активность в реакции разложения H_2S

Показатели процесса разложения H_2S в КМР приведены в табл. 6. Конверсии сероводорода, рассчитанные по изменению его концентрации,

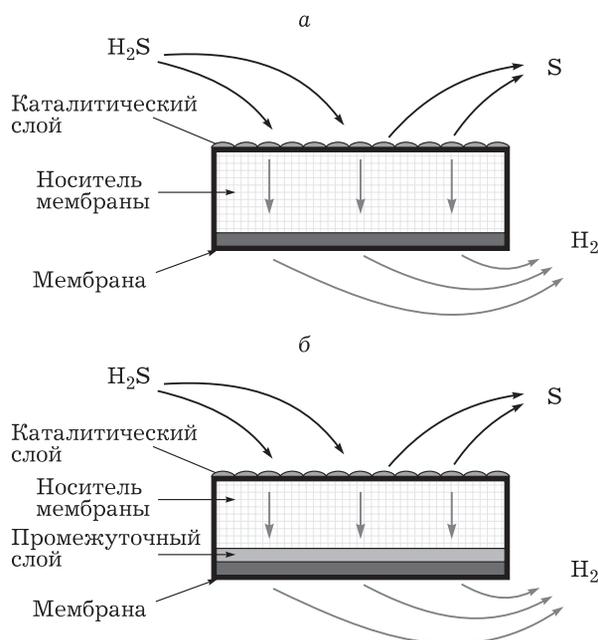


Рис. 6. Схематическое представление процесса разложения H_2S в каталитическом мембранном реакторе без промежуточного слоя (а) и с промежуточным слоем (б).

и конверсии, рассчитанные по концентрации образующегося водорода, в основном близки, некоторые расхождения наблюдаются при низких значениях конверсий. Температурные зависимости степени превращения сероводорода представлены на рис. 8. Для сравнения на рисунке приведены показатели процесса в проточном реакторе в присутствии гранулированного катализатора 4.1 % Fe/ $\gamma-Al_2O_3$.

Для всех исследуемых КМР наибольшая эффективность в реакции разложения H_2S достигается при 900 °С. Результаты, полученные для образцов без промежуточного слоя и при температуре прокаливании мембранного слоя 500 и 950 °С, близки по значениям с данными, полученными в проточном реакторе с гранулированным катализатором 4.1 % Fe/ $\gamma-Al_2O_3$ (см. рис. 8, КМР-1 и КМР-3). Наибольшая степень превра-

ТАБЛИЦА 4

Физико-химические свойства приготовленных каталитических мембранных реакторов для процесса разложения H_2S

Образец	Мембранный слой			Промежуточный слой			Каталитический слой
	$T_{пр}$, °С	L , мкм	D_{eff} , Å	$T_{пр}$, °С	L , мкм	D_{eff} , Å	L , мкм
КМР-1	550	19	63	–	–	–	51
КМР-2	700	10	83	–	–	–	60
КМР-3	900	25	114	–	–	–	62
КМР-4	900	6	45	900	9	110	53

Примечание. Прочерк – слой отсутствует.

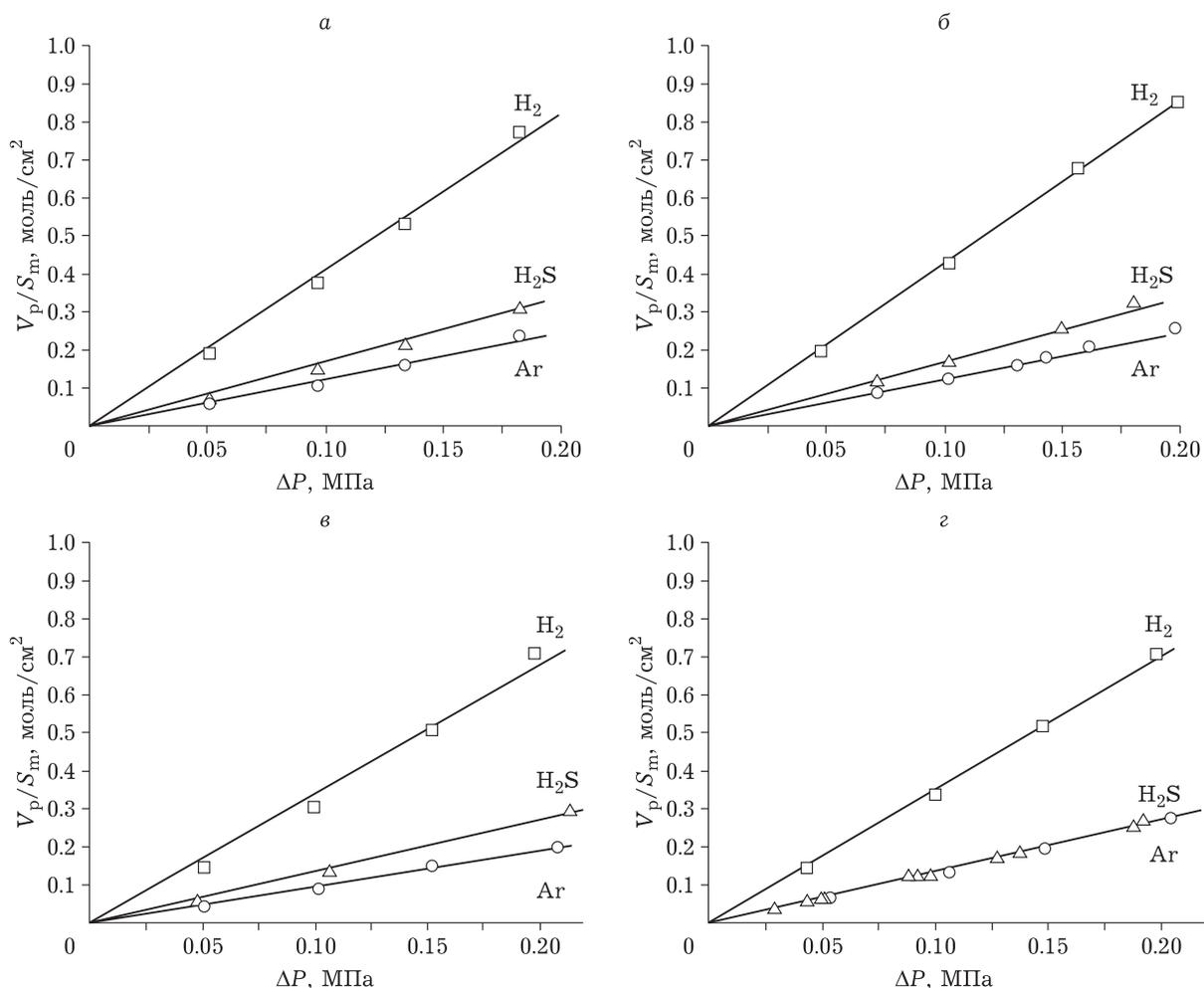


Рис. 7. Результаты определения проницаемости по H_2 , H_2S и Ar при комнатной температуре для КМР-1 (а), КМР-2 (б), КМР-3 (в) и КМР-4 (з) [30].

щения H_2S в КМР, не содержащих промежуточный слой, наблюдается для образца, прокаленного при $700\text{ }^\circ\text{C}$, и составляет 70 % при $900\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 8, КМР-2). Это, по-видимому, обусловлено эффективным разделением H_2 и H_2S ($\alpha = 3-4$). Коэффициенты разделения H_2 и H_2S при $900\text{ }^\circ\text{C}$ составили 1.65, 4.05 и 1.16 на образцах КМР-1, КМР-2 и КМР-3 соответственно.

ТАБЛИЦА 5

Результаты испытаний проницаемости каталитических мембранных реакторов по H_2 , H_2S и Ar при комнатной температуре

Образец	Проницаемость $K_p \cdot 10^7$, моль/(см ² · Па)			α
	H_2	H_2S	Ar	
КМР-1	41	16	12	2.2
КМР-2	44	18	13	2.4
КМР-3	33	14	10	2.4
КМР-4	35	14	14	2.5

ТАБЛИЦА 6

Результаты каталитических испытаний каталитических мембранных реакторов в реакции разложения H_2S

Образец	T , $^\circ\text{C}$	X_{H_2S} , %	$X_{H_2S(H_2)}$, %	α
КМР-1	621	5	13	1.00
	716	38	24	1.14
	813	45	42	1.12
	913	39	44	1.65
КМР-2	630	46	11	3.82
	720	60	23	3.01
	820	44	50	3.00
	880	61	70	4.05
КМР-3	717	20	21	0.81
	838	49	45	1.15
	913	56	50	1.16
КМР-4	608	22	21	1.0
	702	46	52	0.78
	814	59	76	1.10
	913	67	87	1.63

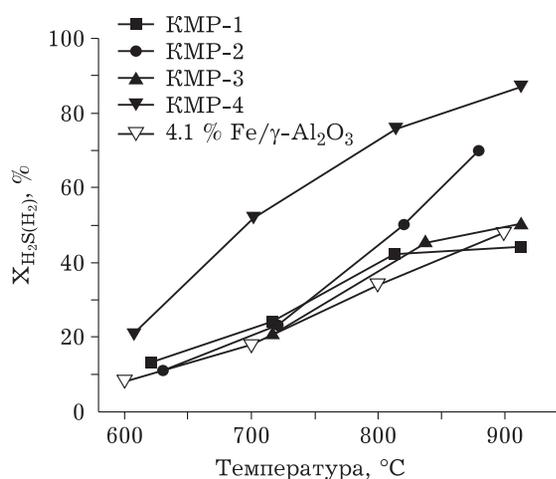


Рис. 8. Температурные зависимости степени превращения H_2S , рассчитанные по количеству образовавшегося водорода ($X_{H_2S(H_2)}$), в каталитических мембранных реакторах без промежуточного слоя (КМР-1, КМР-2, КМР-3) и с промежуточным слоем (КМР-4) и в проточном реакторе с гранулированным катализатором (4.1 % $Fe/\gamma-Al_2O_3$).

Введение в состав КМР дополнительного промежуточного слоя обеспечивает увеличение степени превращения H_2S , которая составляет 87 % при 900 °C (см. рис. 8, КМР-4). Представленные данные доказывают, что применение КМР приводит к существенному увеличению эффективности разложения сероводорода по сравнению с проточным реактором с гранулированным катализатором.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование КМР слоистой структуры двух типов, включающих в первом случае слой катализатора, носитель мембраны и мембранный слой, а во втором случае — слой катализатора, носитель мембраны, промежуточный слой и мембранный слой, показало, что пористая структура и толщина мембранного слоя существенно влияют на проницаемость и коэффициент разделения H_2 и H_2S . Достигнут высокий коэффициент разделения H_2 и H_2S (более 2.5), что обеспечивает увеличение степени превращения H_2S в КМР по сравнению с проточным реактором с гранулированным катализатором. Степень превращения H_2S (с образованием водорода) составляет 87 % при 900 °C в КМР оптимального состава и способа приготовления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Palma V., Vaiano V., Barba D., Colozzi M., Palo E., Barba L., Cortese S. H_2 production by thermal decomposition of H_2S in the presence of oxygen // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2015. Vol. 40. P. 106–113.
- Gao B., Han X., Zhang H. Study on H_2S monitoring technique for high risk wellsite // *Procedia Engineering*. 2012. Vol. 45. P. 898–903.
- Clark P. D., Hyne J. B., Tyrer J. D. Chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands // *Fuel*. 1983. Vol. 62. P. 959–962.
- Mohit N., Randhir S., Naveen K., Sushant U. Desulphurization of coke oven gas // *Int. J. Sci. Res. Rev.* 2013. Vol. 2. P. 13–22.
- Stanek J., Gift J., Woodall G., Foureman G. Hydrogen sulfide: Integrative analysis of acute toxicity data for estimating human health risk // In: *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, 2011. P. 124–139.
- Pieplu A., Saur O., Lavalley J.C., Legendre O., Nedez C. Claus catalysis and H_2S selective oxidation // *Catal. Rev.* 1998. Vol. 40. P. 409–450.
- Batygina M. V., Dobrynkin N. M., Kirichenko O. A., Khairulin S. R., Ismagilov Z. R. Studies of supported oxide catalysts in the direct selective oxidation of hydrogen sulfide // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1992. Vol. 48(1). P. 55–63.
- Ismagilov Z. R., Khairulin S. R., Kerzhentsev M. A. Direct selective catalytic oxidation of H_2S // *Int. Hydrocarbon*. 1994. Vol. 431–432. P. 56–64.
- Ismagilov Z. R., Khairulin S. R., Kerzhentsev M. A., Mazgarov A. M., Vildanov A. F. Development of catalytic technologies for purification of gases from hydrogen sulfide based on direct selective catalytic oxidation of H_2S to elemental sulfur // *Eurasian Chem.-Technol. J.* 1999. Vol. 1, No. 1. P. 49–56.
- Manenti F., Papasidero D., Ranzi E. Revised kinetic scheme for thermal furnace of sulfur recovery units // *Chem. Eng. Trans.* 2013. Vol. 32. P. 1185–1290.
- Zaman J., Chakma A. Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide // *Fuel Process Technol.* 1995. Vol. 41. P. 159–198.
- Galuszka J., Iaquaniello G., Ciambelli P., Palma V., Braccaccio E. Membrane-assisted catalytic cracking of hydrogen sulphide (H_2S) // In: *Membrane Reactor for Hydrogen Production Processes*. London: Springer, 2011. P. 161–182.
- Reverberi A. P., Klemes J. J., Varbanov P. S., Fabiano B. A review on hydrogen production from hydrogen sulphide by chemical and photochemical methods // *J. Clean Prod.* 2016. Vol. 136. P. 72–80.
- De Crisci A. G., Moniri A., Xu Yu. Hydrogen from hydrogen sulfide: Towards a more sustainable hydrogen economy // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44. P. 1299–1327.
- Reshetyenko T., Khairulin S. R., Ismagilov Z. R., Kuznetsov V. V. Study of the reaction of high-temperature H_2S decomposition on metal oxides ($\gamma-Al_2O_3$, $\alpha-Fe_2O_3$, V_2O_5) // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2002. Vol. 27., No. 4. P. 387–394.
- Kaloidas V., Papayannakos N. Hydrogen production from the decomposition of hydrogen sulphide. Equilibrium studies on the system $H_2S/H_2/S_2$ ($i = 1, \dots, 8$) in the gas phase // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1987. Vol. 12, No. 6. P. 403–409.
- Ismagilov Z. R., Podyacheva O. Y., Sakashita M., Tsykoza L. T., Shikina N. V., Ushakov V. A., Kuznetsov V. V., Tamura Sh., Fujimoto K. Development of Fe-based catalysts for purification of coke oven gases // *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2004. Vol. 6, No. 3. P. 213–219.
- Podyacheva O. Y., Ismagilov Z. R., Tsykoza L. T., Sakashita M., Shikina N. V., Ushakov V. A., Kuznetsov V. V., Ov-

- syannikova I. A., Tamura S., Fujimoto K. Study of Fe-based catalysts in the purification of coke oven gases // *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2005. Vol. 7, No. 3-4. P. 205-211.
- 19 Fukuda K., Dokiya M., Kameyama T., Kotera Y. Catalytic decomposition of hydrogen sulfide // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1978. Vol. 17. P. 243-248.
- 20 Sugioka M., Aomura K. A possible mechanism for catalytic decomposition of hydrogen sulfide over molybdenum disulfide // *Int. J. Hydrog. Energy.* 1984. Vol. 9. P. 891-894.
- 21 Kaloidas V. E., Papayannakos N. G. Kinetic studies on the catalytic decomposition of hydrogen sulfide in a tubular reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991. Vol. 30. P. 345-351.
- 22 Yumura M., Furimsky E. Hydrogen sulphide adsorption and decomposition in the presence of manganese nodules // *Appl. Catal.* 1985. Vol. 16. P. 157-167.
- 23 Zaman J. A simulation study on the thermal decomposition of hydrogen sulfide in a membrane reactor // *Int. J. Hydrog. Energy.* 1995. Vol. 20. P. 21-28.
- 24 Edlund D. J., Pledger W. A. Thermolysis of hydrogen sulfide in a metal-membrane reactor // *J. Membr. Sci.* 1993. Vol. 77, No. 2-3. P. 255-264.
- 25 Akamatsu K., Nakane M., Sugawara T., Hattori T., Nakao S. Development of a membrane reactor for decomposing hydrogen sulfide into hydrogen using a high-performance amorphous silica membrane // *J. Membr. Sci.* 2008. Vol. 325, No. 1. P. 16-19.
- 26 Badra C. Porous membrane reactors for hydrogen sulfide splitting // *Int. J. Hydrog. Energy.* 1995. Vol. 20. P. 717-721.
- 27 Kameyama T., Dokiya M., Fujishige M., Yokokawa H., Fukuda K. Production of hydrogen from hydrogen sulfide by means of selective diffusion membranes // *Int. J. Hydrog. Energy.* 1983. Vol. 8. P. 5-13.
- 28 Peureux J. Etude de reacteurs catalytiques a membrane. Caracterisation des transferts par mesures de permeabilite gazeuse. Application aux reactions triphasiques (Ph. D. Thesis), Lyon, 1994. 168 p.
- 29 Uzio D. Platinum/ γ - Al_2O_3 catalytic membrane: Preparation, morphological and catalytic characterizations // *Appl. Catal. Gen.* 1993. Vol. 96, No. 1. P. 83-97.
- 30 Хайрулин С. Р., Кузнецов В. В., Подъячева О. Ю., Исмагилов З. Р. Приготовление и исследование керамического мембранного реактора для каталитического разложения сероводорода // *Альтернативная энергетика и экология.* 2017. № 22-27 (237-239). P. 13-23.
- 31 Yoon M.-Y., Kim E.-Y., Kim Y.-H., Whang C.-M. Gas permeation of SiC membrane coated on multi-layer γ - Al_2O_3 with a graded structure for H_2 separation // *Korean J. Mater. Res.* 2010. Vol. 20. P. 451-456.