

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-21-29>



УДК 66.092.57: (546.263.3-31+546.264-31)

Никелевые катализаторы для процесса очистки азотоводородной смеси от оксидов углерода

Е.З. Голосман[@], В.Н. Ефремов, А.В. Кашинская

ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск, Тульская область, 301660 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: evgolosman@yandex.ru

Цели. Настоящее исследование посвящено разработке никелевого катализатора нового поколения для очистки азотоводородной смеси от оксидов углерода, который должен аккумулировать лучшие качества контактов серии НИАП-07.

Методы. Использованы дериватографический и рентгенографический методы анализа; методы температурно-программированного восстановления, разложения и совместного температурно-программированного разложения и восстановления; низкотемпературная адсорбция азота (определение удельной поверхности). Механическая прочность определялась на приборе МП-2С раздавливанием гранул с приложением нагрузки на торец. Химический состав и каталитическую активность определяли по методикам ТУ 2178-003-00209510.

Результаты. Выполнены исследования никель-алюмокальциевого катализатора метанирования на всех стадиях его приготовления. Показано, что при смешении гидросокарбоната никеля с активным оксидом алюминия в присутствии водного раствора аммиака происходит образование гидросокарбоалюмината никеля, являющегося предшественником активного компонента катализатора, и установлена его химическая формула. Обнаружено, что величина механической прочности катализатора определяется количеством технического алюмината кальция, добавляемого в Ni-Al композицию. Оптимизированы составы катализатора, имеющего различное содержание активного компонента.

Выводы. Разработанный катализатор имеет пониженную температуру активации, высокую каталитическую активность и термостабильность, большую механическую прочность, устойчивость к воздействию органических и щелочных абсорбентов-поглотителей углекислого газа. Катализатор может изготавливаться в форме кольца, цилиндрических таблеток и экструдатов с различными геометрическими размерами.

Начата промышленная эксплуатация катализатора в установке метанирования ООО «Ставролен», г. Буденновск, Ставропольский край, Россия.

Ключевые слова: гидрирование, оксиды углерода, никелевый катализатор, фазовый состав, механическая прочность, активация, каталитическая активность, промышленное внедрение.

Для цитирования: Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Кашинская А.В. Никелевые катализаторы для процесса очистки азотоводородной смеси от оксидов углерода. *Тонкие химические технологии.* 2020;15(2):21-29.

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-21-29>

Nickel catalysts for nitrogen–hydrogen mixture purification from carbon oxides

Evgeniy Z. Golosman[@], Vasiliy N. Efremov, Anna V. Kashinskaya

NIAP-KATALIZATOR, Novomoskovsk, Tula oblast, 301660 Russia

[@]Corresponding author, e-mail: evgolosman@yandex.ru

Objectives. This study is devoted to developing new-generation nickel (Ni) catalysts for the purification of a nitrogen–hydrogen mixture from carbon oxides, which should encompass the best qualities of the NIAP-07-series solid catalysts.

Methods. This study used derivatographic and radiographic methods; temperature-programmed recovery, decomposition, and joint temperature-programmed decomposition and recovery; and low-temperature nitrogen adsorption (specific surface determination). The mechanical strength of catalysts was determined using an MP-2C device by crushing granules with an applied load on the end face. The chemical composition and catalytic activity were determined by the methods of TU 2178-003-00209510 Technical Conditions.

Results. Many studies regarding Ni–aluminum (Al)–calcium (Ca) methanation catalyst at all stages of its preparation have been conducted. It is demonstrated that Ni hydroxycarboxaluminates, a precursor of the active component of the catalyst, is formed when Ni hydroxycarbonate is mixed with active alumina in the presence of an aqueous solution of ammonia, and its chemical formula is established. Moreover, it was found that the mechanical strength of the catalyst is determined by the amount of industrial Ca aluminate added to the Ni–Al composition. The compositions of catalysts with different contents of the active component have been optimized.

Conclusions. The developed catalyst has a low activation temperature and high catalytic activity, thermal stability, and mechanical strength and is resistant to organic and alkaline carbon dioxide absorbers. The catalyst can be produced in the form of a ring, cylindrical tablets, and extrudates of various geometric sizes. The methanation unit at Stavrolen (Budennovsk, Stavropol krai, Russia) has begun commercially operating the catalyst.

Keywords: hydrogenation, carbon oxides, nickel catalyst, phase composition, mechanical strength, activation, catalytic activity, industrial use.

For citation: Golosman E.Z., Efremov V.N., Kashinskaya A.V. Nickel catalysts for nitrogen–hydrogen mixture purification from carbon oxides. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(2):21-29 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-21-29>

ВВЕДЕНИЕ

Тонкая очистка азотоводородной смеси (синтез-газа) от оксидов углерода применяется в крупнотоннажных производствах синтетического аммиака. Качество катализаторов метанирования определяет производительность, стабильность работы и технико-экономические показатели подобных производств. Катализаторы метанирования производятся рядом инофирм. В Российской Федерации катализаторы метанирования производятся в г. Новомосковске катализаторным производством ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР».

Катализаторы метанирования в качестве активного компонента содержат никель, являются металлооксидными, имеют высокую температуру восстановления, изготавливаются с использованием различных носителей и различаются геометрической формой. Выпускаемые в РФ катализаторы серии

НКМ (НИАП-07 и ТО-2М)¹ нашли широкое применение в химической, нефтехимической и других отраслях промышленности.

Увеличение регламентной производительности агрегата синтеза аммиака с 1360 до 1700 т/сутки обусловило уменьшение температуры синтез-газа на входе в метанатор до 270–290 °С, что потребовало проведения работ по усовершенствованию катализаторов метанирования. Усовершенствование катализаторов должно идти в следующих направлениях: 1) разработка технологии, которая позволяла бы получить активный компонент никель в высокодисперсном состоянии; 2) создание технологии приготовления катализатора с пониженной температурой

¹ Технические условия ТУ 2178-003-00209510-2006. Катализаторы метанирования. [Технические условия ТУ 2178-003-00209510-2006. Катализаторы метанирования (Technical Conditions TU 2178-003-00209510-2006. Methanation catalysts) (in Russ.)].

активации (220–230 °С), который может эксплуатироваться при больших объемных скоростях; 3) обеспечение возможности изготовления катализатора различной геометрической формы (цилиндрические таблетки, кольца, экструдаты и экструдаты с отверстием).

Настоящее исследование посвящено разработке катализатора нового поколения, который должен аккумулировать лучшие качества контактов серии НИАП-07.

Объектом исследования являлся никельальюмокальциевый катализатор. В качестве сырья для его приготовления использованы гидроксокарбонат никеля (ГКН), активный оксид алюминия, технический алюминат кальция (таллом) и водный раствор аммиака.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для определения фазового состава и дисперсности кристаллитов проводили рентгенографические исследования с использованием дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α-излучение с графитовым монохроматором на отраженном пучке). Для идентификации фаз использовали базу данных Международного комитета порошковых дифракционных стандартов (JCPDS – Joint committee on powder diffraction standards). Комплексные термические исследования осуществляли с применением оптического дериватографа марки ОД-103 (скорость линейного подъема температуры 5 °С/мин.). Общую удельную поверхность определяли по низкотемпературной адсорбции азота. Общую пористость рассчитывали по данным истинной и кажущейся плотности. Насыпную плотность рассчитывали по формуле

$$\rho = (m_1 - m_2)/V,$$

где m_1 – масса мерного цилиндра с поглотителем, кг;
 m_2 – масса мерного цилиндра без поглотителя, кг;
 V – объем цилиндра, дм³.

Механическая прочность определялась на приборе МП-2С раздавливанием гранул с приложением нагрузки на торец. Химический состав и каталитическую активность в процессе метанирования на пилотной установке при давлении 3.0 МПа и объемной скорости $W = 4000 \text{ ч}^{-1}$ определяли по методикам, приведенным в ТУ 2178-003-00209510. Исследования процессов разложения и активации проводили с использованием метода температурно-программированного разложения (ТПР) и восстановления (ТПВ) на термохроматографической установке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработка катализатора базировалась на многолетнем опыте эксплуатации катализаторов метанирования [1–9] и, в частности, серии НИАП-07 (НКМ), а также на результатах исследования катализаторов смешанного типа [10–18].

Основу катализатора метанирования нового поколения НИАП-07-07 (НКМ-7) составляет никель-алюминиевая композиция, которая является прекурсором, отвечающим за каталитические свойства. Было установлено, что наиболее глубокое взаимодействие между гидроксокарбонатом никеля и активным оксидом алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) происходит при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ не более 1.2.

Для выявления различий процесса синтеза никель-алюминиевой композиции выполнены рентгенографические исследования образцов 1–4, отличающихся концентрацией водного раствора аммиака, применяющегося при приготовлении (табл. 1), а также не подвергнутой обработке механической смеси $\text{ГКН} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для определения межплоскостного расстояния для всех исследуемых образцов была прописана на скорости 0.25°/мин в области углов $2\theta = 8\text{--}14^\circ$ линия 100%-ой интенсивности, соответствующая отражению от плоскости hkl 003 для соединения гидроксокарбоалюмината никеля (ГКАН). В соответствии с данными, приведенными в карточке 15-0087 (база данных PCPDF-WIN версии 1999 г.),

Таблица 1. Влияние концентрации водного раствора аммиака на величину межплоскостного расстояния никельсодержащей фазы
Table 1. The effect of the concentration of an aqueous solution of ammonia on the interplanar spacing of the Ni-containing phase

№ образца Sample №	$C_{\text{NH}_4\text{OH}}$, %	d , Å
Механическая смесь $\text{ГКН} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Mechanical mixture $\text{NHC} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Без обработки Unprocessed	5.2
Тальковит / Talcovite ($\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	–	7.54
1	0	7.6
2	5.0	7.8
3	15.0	7.8
4	25.0	7.8

никельсодержащая фаза $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (*мальковит*) имеет межплоскостное расстояние $d = 7.54 \text{ \AA}$ и гексагональную решетку.

С использованием данных рентгенографического метода анализа были определены межплоскостные расстояния образовавшейся никельсодержащей фазы (табл. 1).

Рентгенографическим методом анализа было установлено отсутствие в фазовом составе ГКН и зафиксировано новое никельсодержащее соединение. Можно отметить, что использование на стадии приготовления водного раствора аммиака приводит к увеличению величины межплоскостного расстояния новой никельсодержащей фазы до 7.8 \AA . Увеличение межплоскостного расстояния новой образовавшейся никельсодержащей фазы свидетельствует в пользу того, что при приготовлении на стадии смешения происходит химическое взаимодействие между ГКН и оксидом алюминия с внедрением в структуру ГКН аниона $[Al(OH)_4]^{-1}$ за счет его анионного обмена на CO_3^{-2} [19].

Анализ полученных данных показывает, что межплоскостное расстояние этого соединения независимо от концентрации водного раствора аммиака остается постоянным и равно 7.8 \AA (табл. 1). Это позволяет сделать предположение, что и дисперсность этой никельсодержащей фазы в приготовленных образцах также будет постоянной. Рентгенографические исследования активированных образцов 1–4 показали, что дисперсность Ni в них не изменяется и ее значение находится на уровне $60\text{--}70 \text{ \AA}$. Поскольку образовавшееся никельсодержащее соединение является прекурсором никелевого катализатора метанирования марки НИАП-07-07 (НКМ-7), приготовленного методом «химического смешения» исходных компонентов сырья в водноаммиачной среде,

особый интерес представляет исследование состава этого соединения. Анализ экспериментальных данных, полученных с применением дериватографического и рентгенографического методов анализа, температурно-программированного восстановления, разложения и совместного температурно-программированного разложения и восстановления, позволил установить, что в структуру никелевой составляющей Ni–Al композиции после её обработки водным раствором аммиака наряду с Ni входят анионы $[Al(OH)_4]^{-1}$, CO_3^{-2} и OH^{-1} . Таким образом, данное соединение представляет собой гидроксокарбоалюминат никеля. Экспериментальным путем было установлено, что образующийся в процессе приготовления Ni–Al композиции ГКАН близок по своей структуре к ГКН.

Для того чтобы приготовить никелевый алюмо-алюмокальциевый катализатор, содержащий 25 (п.1), 28 (п.2), 31 (п.3) и 36 (п.4) масс. % NiO, в никель-алюминиевую композицию добавляли в различном количестве алюминат кальция. В табл. 2 приведены расчетные данные химического состава катализаторной шихты. Можно отметить, что минимальное количество алюмината кальция равно 28% будет иметь катализаторная шихта, содержащая 36% NiO, а максимальное количество алюмината кальция (45.5%) – катализаторная шихта, содержащая 25% NiO.

Механическую смесь, состоящую из непрокаленной никель-алюминиевой массы, алюмината кальция и графита, формовали в виде колец с внешним диаметром 10 мм и таблеток с диаметром 6 мм.

В табл. 3 приведены данные по фазовому составу, механической прочности и насыпной плотности готового катализатора, прошедшего стадию гидротермальной обработки (ГТО).

Таблица 2. Расчетные содержания компонентов в катализаторной шихте
Table 2. Calculated content of the components in the catalyst mixture

№ партии Batch №	1	2	3	4
NiO–Al ₂ O ₃ , масс. % NiO–Al ₂ O ₃ , mass %	54.5	61	67.6	72
Алюминат кальция, масс. % Calcium Aluminate, mass %	45.5	39	32.4	28

Таблица 3. Фазовый состав, механическая прочность и насыпная плотность готового катализатора с различным содержанием NiO–Al₂O₃ и алюмината кальция
Table 3. Phase composition, mechanical strength, and bulk density of the finished catalyst with different contents of NiO–Al₂O₃ and Ca aluminate

№ партии Batch №	Фазовый состав Phase composition	Механическая прочность, МПа Mechanical strength, MPa	γ, кг/дм ³ γ, kg/dm ³
1	ГКАН, γ-Al ₂ O ₃ , C ₃ AH ₆ , Al(OH) ₃ , CaCO ₃ , графит Ni hydroxocarboaluminat, γ-Al ₂ O ₃ , C ₃ AH ₆ , Al(OH) ₃ , CaCO ₃ , graphite	78	1.05
2		75	1.07
3		67	1.07
4		64	1.08

При равных значениях механической прочности всех исследуемых опытных партий после таблеточной машины и в готовом катализаторе ее величины различаются (табл. 3).

Увеличение механической прочности катализатора после проведения стадии ГТО с 15–17 МПа до 64–78 МПа объясняется тем, что добавляемый в Ni–Al композицию алюминат кальция выполняет роль гидравлического вяжущего, который в процессе гидротермальной обработки гидратирует, а продукты гидратации в виде высокоосновного алюмината кальция ($C_3A \cdot nH_2O$) и гидроксида алюминия модификации гиббсит образуют механически прочный каркас катализатора. Малые усилия прессования и применение ГТО способствуют тому, что в готовом катализаторе практически отсутствуют внутренние микронапряжения, оказывающие негативное воздействие на механическую прочность в процессе активации и при дальнейшей его эксплуатации.

Для определения минимальной температуры активации были проведены исследования с привлечением метода ТПВ. Исследования показали, что процесс активации катализатора НИАП-07-07 совмещен с процессом разложения никелевой составляющей (ГКАН) и является многостадийным.

Начиная с температуры 210–220 °С, происходит разложение гиббсита до $\gamma-Al_2O_3$ и воды, а также удаление из ГКАН межслоевой воды. Одновременно с этим образуется и восстанавливается до Ni некоторое

количество высокодисперсного NiO. Процесс удаления межслоевой воды сопровождается образованием высокодисперсной фазы гидроксоалюмината никеля, который при дальнейшем нагревании в потоке водорода разлагается с выделением в газовую фазу CO_2 . В этом же температурном интервале (270–370 °С) начинает интенсивно активироваться NiO. Максимальная скорость активации NiO на этой стадии достигается при 330 °С. Основная часть NiO восстанавливается в интервале температур 380–650 °С.

В табл. 4 приведены результаты исследований каталитической активности в реакции метанирования исследуемых катализаторов, имеющих различное содержание активного компонента. Для сравнения в табл. 4 приведена также каталитическая активность катализатора НИАП-07-01, содержащего 39% NiO, который используется в качестве стандартного образца для оценки правильности работы установки. Содержание CO в азотоводородной смеси на входе в реактор метанирования находилось в пределах 0.65–0.72 об. %, что в 2–3 раза больше, чем его содержание перед промышленным метанатором.

Анализ представленных экспериментальных данных по каталитической активности исследуемых катализаторов показывает, что после активации при 210 °С не достигается регламентное значение CO в очищенном газе (<10 ppm). Однако, повышение температуры активации всего на 10 °С привело к тому, что катализаторы независимо от содержания активного компонента проявляют одинаковую каталитическую

Таблица 4. Каталитическая активность никелевых катализаторов в процессе метанирования
Table 4. The catalytic activity of Ni catalysts during the methanation process

Температура активации, °С Activation temperature, °С	Остаточное содержание CO в очищенном газе, ppm The residual CO content in the purified gas, ppm				Содержание CO в очищаемом газе, об. % CO content in the purified gas, vol %
	НИАП-07-01 NIAP-07-01	НИАП-07-07 NIAP-07-07			
	масс. % NiO / mass % NiO				
	39	25	31	36	
После 210 After 210	>10	>10	>10	>10	0.70
После 220 After 220	0.00	0.00	0.00	0.00	0.70
215	0.00	0.00	0.00	0.00	
214	>10	>10	>10	>10	
После 230 After 230	0.00	0.00	0.00	0.00	0.72
215	0.00	0.00	0.00	0.00	
214	0.00	0.00	0.00	0.00	
213	0.00	>10	0.00	0.00	
208	0.00	–	0.00	0.00	
207	>10	–	>10	0.00	
202	–	–	–	0.00	
201	–	–	–	>10	

Таблица 4. Окончание
Table 4. Continued

Температура активации, °C Activation temperature, °C	Остаточное содержание СО в очищенном газе, ppm The residual CO content in the purified gas, ppm				Содержание СО в очищаемом газе, об. % CO content in the purified gas, vol %
	НИАП-07-01 NIAP-07-01	НИАП-07-07 NIAP-07-07			
	масс. % NiO / mass % NiO				
	39	25	31	36	
После 550 After 550	0.00	0.00	0.00	0.00	0.65
176	0.00	0.00	0.00	0.00	
175	0.00	>10	0.00	0.00	
171	0.00	–	0.00	0.00	
170	0.00	–	>10	0.00	
167	0.00	–	–	0.00	
166	0.00	–	–	>10	
154	0.00	–	–	–	
153	>10	–	–	–	

активность. При этом температура проскока СО в очищенном газе составляет 214 °С. Дальнейшее увеличение температуры активации до 230 °С приводит к росту каталитической активности только для образцов катализаторов, имеющих повышенное содержание активного компонента (36–39 масс. %). Необходимо отметить, что активация исследуемых катализаторов в интервале температур 220–230 °С позволяет достигать высоких значений каталитической активности, достаточной для их промышленной эксплуатации.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что катализатор НИАП-07-07 начинает активироваться при температуре 220 °С, что более чем на 100 °С ниже по сравнению с эксплуатируемыми в промышленности катализаторами метанирования.

Можно также отметить, что разработанные катализаторы даже с содержанием активного компонента 25–31 масс. %, будут обеспечивать устойчивую длительную эксплуатацию с соблюдением регламентных значений стадии метанирования, поскольку рабочая температура метанатора находится на уровне 300–320 °С.

Проведение процесса активации при 550 °С привело к существенному увеличению каталитической активности для всех исследуемых образцов. Можно отметить общую закономерность увеличения каталитической активности с ростом содержания активного компонента. Кроме того, было установлено, что разработанные катализаторы в течении 30 ч практически сохраняют свою каталитическую активность на уровне 165–175 °С и после перегрева при 650 °С, что подтверждает их высокую термостабильность.

В агрегатах синтеза аммиака очистка конвертированного газа от СО₂ происходит в абсорберах с применением таких поглотителей как водные щелочные растворы «Бейнфилд» и «Карсол», а также органических поглотителей в виде водных растворов моноэтаноламина (МЭА) и активированного метилдиэтаноламина (МДЭА) [20, 21]. Вследствие технологических нарушений может происходить унос абсорбентов со стадии очистки конвертированного газа от СО₂ в реактор метанирования. В большинстве случаев для никель-алюминиевых катализаторов происходит снижение активности катализаторов и увеличение газодинамического сопротивления реактора метанирования [22]. В результате проведенных исследований была установлена высокая устойчивость разработанных катализаторов к воздействию данных абсорбентов при температурах 280–320 °С [23, 24].

В 2017 г. катализатор НИАП-07-07 с пониженной температурой активации был загружен в метанатор узла метанирования СО цеха «Разделение пирогаза и получение бензола» в ООО «Ставролен», г. Буденновск, Ставропольский край, Россия. Активация катализатора осуществлялась технологическим газом. После разогрева повысили температуру в метанаторе до 220 °С с увеличением содержания СО на входе в реактор до 0.7–0.8 об. %, при нагрузке 4000–6000 м³/ч. После вывода метанатора на рабочий режим (температура на входе 235 °С, температура в зоне катализа 255 °С) суммарное остаточное содержание СО и СО₂ в очищенной метано-водородной фракции находилось на уровне менее 1 ppm. Катализатор обеспечивает необходимую степень очистки от кислородсодержащих соединений при нагрузке по исходному сырью до 16000 м³/ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при выбранных условиях обработки жидкостным реагентом механической смеси гидроксокарбоната никеля и активного оксида алюминия между ними происходит химическое взаимодействие с образованием гидроксокарбоалюмината никеля. Оптимизированы составы катализатора, имеющего различные содержания активного компонента, и определены температурные области процес-

са активации предшественника активной фазы. Катализатор имеет пониженную температуру активации, высокие каталитическую активность, термостабильность и механическую прочность. Может изготавливаться из одной и той же катализаторной шихты таблетированием или экструзией в виде гранул различной геометрической формы и размеров. Катализатор внедрен в промышленность.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник азотчика, под ред. Е.Я. Мельникова. М.: Химия; 1986. 512 с.
2. Очистка технологических газов, под ред. Т.А. Семеново и И.Л. Лейтеса. М.: Химия; 1977. 488 с.
3. Производство аммиака, под ред. В.П. Семенова. М.: Химия; 1985. 368 с.
4. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода, под ред. В.П. Семенова. Л.: Химия; 1973. 248 с.
5. Березина Ю.И., Шумилкина В.А., Семенова Т.А. и др. Катализаторы метанирования. Обзор. информ. Сер. Азотная пром-сть. М.: НИИТЭХим; 1986. 46 с.
6. Обзор и анализ работы реакторов и катализаторов на установках производства этилена и переработки пироконденсата. М.: ООО «ВНИИОС-НАУКА»; 2004. 10 с.
7. Голосман Е.З. Очистка технологических и выбросных газов с использованием промышленных цементсодержащих катализаторов. *Химическая технология*. 2000;12:25-35.
8. Вакк Э.Г., Шуклин Г.В., Лейтес И.Л. Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов: теоретические основы, технология, катализаторы, оборудование, системы управления: учеб. пособие. М.: 2011. 478 с. ISBN 978-5-98801-033-3
9. Димиденко И.М., Янковский Н.А., Степанов В.А., Никитина Э.Ф., Кравченко Б.В. Аммиак. Вопросы технологии, под общ. ред. Н.А. Янковского. Донецк: ГИК «Новая печать». ООО «Лебедь», 2001. 497 с.
10. Ефремов В.Н., Данюшевский В.Я., Греченко А.Н., Голосман Е. З., Якерсон В.И. Формирование никелевого катализатора с различным соотношением окиси алюминия и алюмината кальция. *Кинетика и катализ*. 1979;20(5):1315-1323.
11. Якерсон В.И., Голосман Е.З. Катализаторы и цементы. М.: Химия; 1992. 256 с. ISBN 5-7245-0762-5
12. Промышленный катализ в газохимии, под ред. С.В. Афанасьева. Самара: АНО «Издательство СНЦ»; 2018. 160 с.
13. Газимзянов Н.Р., Гартман В.Л. Особенности эксплуатации катализаторов метанирования на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии. *Катализ в промышленности*. 2006;4:44-51.
14. Дульнев А.В., Обысов А.В., Дормидонтова С.Г. Способ получения катализатора метанирования: пат. 2472587 РФ. Заявка № 2011144743/04; заявл.03.11.2011; опубл. 20.01.2013. Бюл. № 2.

REFERENCES

1. Mel'nikov E.Ya. (Ed.). *Spravochnik azotchika* (Nitric directory). Moscow: Chemistry; 1986. 512 p. (in Russ.).
2. Semenova T.A., Leites I.L. (Eds.). *Ochistka tekhnologicheskikh gazov* (Process gas cleaning). Moscow: Chemistry; 1977. 488 p. (in Russ.).
3. Semenov V.P. (Ed.). *Proizvodstvo ammiaka* (Ammonia production.). Moscow: Chemistry; 1985. 368 p. (in Russ.).
4. Semenov V.P. (Ed.). *Spravochnoe rukovodstvo po katalizatoram dlya proizvodstva ammiaka i vodoroda* (Catalysts guide for ammonia and hydrogen production). Leningrad: Chemistry; 1973. 248 p. (in Russ.).
5. Berezina Yu.I., Shumilkina V.A., Semenova T.A., et al. *Katalizatory metanirovaniya. Obzorn. inform. Ser. Azot. Prom.* (Methanation catalysts. A Review. Nitrogen Industry Series). Moscow: NIITEKhim; 1986. 46 p. (in Russ.).
6. *Obzor i analiz raboty reaktorov i katalizatorov na ustanovkakh proizvodstva etilena i pererabotki pirokondensata* (Review and analysis of the operation of reactors and catalysts in plants for the production of ethylene and pyrocondensate processing). Moscow: VNIOS-NAUKA; 2004. 10 p. (in Russ.).
7. Golosman E. Z. Treatment of process and exhaust gases using industrial cement-containing catalysts. *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical Technology*. 2000;12:25-35 (in Russ.).
8. Vakk E.G., Shuklin G.V., Leites I.L. *Poluchenie tekhnologicheskogo gaza dlya proizvodstva ammiaka, metanola, vodoroda i vysshikh uglevodorodov: teoreticheskie osnovy, tekhnologiya, katalizatory, oborudovanie, sistemy upravleniya* (Obtaining process gas for the production of ammonia, methanol, hydrogen and higher hydrocarbons: theoretical foundations, technology, catalysts, equipment, control systems). Moscow: 2011. 478 p. ISBN 978-5-98801-033-3 (in Russ.).
9. Dimidenko I.M., Yankovskii N.A., Stepanov V.A., Nikitina E.F., Kravchenko B.V. *Ammiak. Voprosy tekhnologii* (Ammonia. Technology issues), N.A. Yankovskii (Ed.). Donetsk: GIK Novaya Pechat'. ООО Lebed'; 2001. 497 p. (in Russ.).
10. Efremov V.N., Danyushevskii V.Ya., Grechenko A.N., Golosman E.Z., Yakerson V.I. Formation of a nickel catalyst with a different ratio of aluminum oxide and calcium aluminate. *Kinetika i Kataliz = Kinetics and Catalysis*. 1979;20(5):1315-1323 (in Russ.).
11. Yakerson V.I., Golosman E.Z. *Katalizatory i tsementy* (Catalysts and cements). Moscow: Khimiya; 1992. 256 p. (in Russ.). ISBN 5-7245-0762-5
12. Afanas'ev S.V. (Ed.). *Promyshlennyy kataliz v gazokhimii* (Industrial catalysis in gas chemistry). Samara: ANO SNTs Publishing House; 2018. 160 p. (in Russ.).

15. Обысов А.В., Гартман В.Л., Вейнбендер А.Я., Сухоручкина Л.А. Способ получения никель-алюмо-хромового катализатора для окислительно-восстановительных процессов, в частности, для метанирования оксидов углерода: патент 2205068 РФ. Заявка № 2002103954/04; заявл. 18.02.2002; опубл. 27.05.2003.
16. Рождественский В.П., Полянский А.Б., Антипов А.В., Лямина Л.А. Катализатор для синтеза метана: пат. 1287356. СССР. 1984.
17. Кладова Н.В., Борисова Т.В., Качкин А.В., Макаренко М.Г. Способ получения катализатора для гидрирования ароматических соединений, для метанирования CO и CO₂: 2186623 пат. РФ. Заявка № 2001106564/04; заявл. 11.03.2001; опубл. 10.08.2002.
18. Голосман Е.З., Ефремов В.Н. Получение и очистка защитных атмосфер на промышленных катализаторах. Deutschland. Saarbucken: Palmarium Academie Publishing; 2016. 68 с. ISBN 978-3-659-72283-7
19. Нечуговский А.И., Греченко А.Н., Голосман Е.З. Изучение взаимодействия гидроксокарбонатов металлов с алуминатами кальция в водной среде. *Журн. прикл. химии*. 1990;63(8):1747-1751.
20. Лейтес И.Л., Аветисов А.К., Язвикова Н.В., Суворкин С.В., Байчток Ю.К., Дудакова Н.Б., Деев К.Н. Исследование физико-химических свойств модифицированного МДЭА-абсорбента для тонкой очистки синтез-газа от диоксида углерода в производстве аммиака. *Хим. пром. сегодня*. 2003;1:34-41.
21. Аветисов А.К., Кононов С.М., Соколов А.М., Байчток Ю.К., Суворкин С.В., Лейтес И.Л., Дерипасов В.В. Опыт модернизации отделения абсорбционной очистки агрегата синтеза аммиака АМ-70 на ОАО «Невинномысский азот» с заменой МЭА-раствора на МДЭА-сорбент российского производства. *Хим. пром. сегодня*. 2003;2:22-24.
22. Нечуева Л.Г., Березина Ю.И., Язвикова Н.В., Чудинов М.Г., Глаголева Л.И. Производство азотных удобрений. *Труды ГИАП*. 1979;55:37-44.
23. Кашинская А.В., Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Поливанов Б.И. Исследование и внедрение в промышленность наноструктурированного никельцементсодержащего катализатора процесса метанирования. Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы науки». Материалы конференции. Часть 1. Химия и химическая технология. ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). Новомосковск: 2019. с. 24-36.
24. Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Кашинская А.В., Поливанов Б.И., Полушин А.П. О разрушении активированных никелевых катализаторов метанирования под воздействием неорганических сорбентов CO₂. *Хим. пром. сегодня*. 2018;4:14-21.
13. Gazimzyanov N.R., Gartman V.L. Features of methanation catalyst operation at petrochemical and oil refining plants. *Kataliz v Promyshlennosti = Catal. Ind.* 2006;4:44-51 (in Russ.).
14. Dul'nev A.V., Obysov A.V., Dormidontova S.G. Method of producing a methanation catalyst. RF Pat. 2472587. Publ. 20.01.2013 (in Russ.).
15. Obysov A.V., Gartman V.L., Veinbender A.Ya., Sukhoruchkina L.A. Method of preparing nickel-aluminum-chromium catalyst for reduction-oxidation processes, in particular, for carbon monoxide methanation. RF Pat. 2205068. Publ. 27.05.2003 (in Russ.).
16. Rozhdestvenskii V.P., Polyanskii A.B., Antipov A.V., Lyamina L.A. Methane synthesis catalyst. USSR Inventor's Certificate 1287356. 1984 (in Russ.).
17. Kladova N.V., Borisova T.V., Kachkin A.V., Makarenko M.G. Method of synthesis of catalyst for hydrogenation of aromatic compounds, for methanation of CO and CO₂. RF Pat. 2186623. Publ. 10.08.2002 (in Russ.).
18. Golosman E.Z., Efremov V.N. *Poluchenie i ochistka zashchitnykh atmosfer na promyshlennykh katalizatorakh* (Obtaining and purification of protective atmosphere on industrial catalysts). Deutschland. Saarbucken: Palmarium Academie Publishing; 2016. 68 p. (in Russ.). ISBN 978-3-659-72283-7
19. Nechugovskii A.I., Grechenko A.N., Golosman E.Z. Study of the interaction of metal hydroxocarbonates with calcium aluminates in an aqueous medium. *Russ. J. Appl. Chem.* 1990;63(8):1747-1751 (in Russ.).
20. Leites I.L., Avetisov A.K., Yazvikova N.V., Suvorkin S.V., Baichtok Yu.K., Dudakova N.B., Deev K.N. Investigation of the physicochemical properties of the modified MDEA absorbent for fine purification of synthesis gas from carbon dioxide in the production of ammonia. *Khim. Prom. Segodnya = Chem. Ind. Today*. 2003;1:34-41 (in Russ.).
21. Avetisov A.K., Kononov S.M., Sokolov A.M., Baitchok Yu.K., Suvorkin S.V., Leites I.L., Deripasov V.V. Experience of modernization of the absorption cleaning unit of the ammonia synthesis unit AM-70 at Nevinnomyskii azot with the replacement of the MEA solution with a Russian-made MDEA sorbent. *Khim. Prom. Segodnya = Chem. Ind. Today*. 2003;2:22-24 (in Russ.).
22. Nechueva L.G., Berezina Yu.I., Yazvikova N.V., Chudinov M.G., Glagoleva L.I. Nitrogen fertilizer production. *Trudy GIAP = Procc. of GIAP*. 1979;55:37-44 (in Russ.).
23. Kashinskaya A.V., Efremov V.N., Golosman E.Z., Polivanov B. I. *Issledovanie i vnedrenie v promyshlennost' nanostryktirovannogo nikel'tsementsoderzhashchego katalizatora protsesssa metanirovaniya* (Research and implementation of a nanostructured Nickel-cement-containing catalyst for the methanation process in industry). All-Russian scientific and technical conference "Problems of science." Conference proceedings. Part 1. Chemistry and chemical technology. D.I. Mendeleev Russian State Technical University, Novomoskovsk Institute (branch). Novomoskovsk: 2019. P. 24-36 (in Russ.).
24. Efremov V.N., Golosman E.Z., Kashinskaya A.V., Polivanov B.I., Polushin A.P. About destruction of nickel catalysts of a methanation under the influence of inorganic and organic absorbents CO₂. *Khim. Prom. Segodnya = Chem. Ind. Today*. 2018;4:14-21 (in Russ.).

Об авторах:

Голосман Евгений Зиновьевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник, ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» (301660, Россия, г. Новомосковск, Тульская область, ул. Связи, д. 10). E-mail: evgolosman@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-3805-7884>

Ефремов Василий Николаевич, кандидат технических наук, главный специалист по катализаторам, ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» (301660, Россия, г. Новомосковск, Тульская область, ул. Связи, д. 10). E-mail: vne45@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-7913-5754>

Кашинская Анна Вячеславовна, заведующая лабораторией физико-химических исследований, ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» (301660, Россия, г. Новомосковск, Тульская область, ул. Связи, д. 10). E-mail: anutka-20005@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-6629-4983>

About the authors:

Eugeny Z. Golosman, Dr. of Sci. (Chemistry), Main Researcher, NIAP-KATALIZATOR (10, Svyazi ul., Novomoskovsk, Tula oblast, 301660, Russia). E-mail: evgolosman@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-3805-7884>

Vasily N. Efremov, Cand. of Sci. (Engineering), Main Specialist on Catalysts, NIAP-KATALIZATOR (10, Svyazi ul., Novomoskovsk, Tula oblast, 301660, Russia). E-mail: vne45@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-7913-5754>

Anna V. Kashinskaya, Head of the Laboratory of Physical and Chemical Research, NIAP-KATALIZATOR (10, Svyazi ul., Novomoskovsk, Tula oblast, 301660, Russia). E-mail: anutka-20005@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-6629-4983>

*Поступила: 26.12.2019; Получена после доработки: 18.02.2020; Принята к опубликованию: 03.04.2020.
Submitted: December 26, 2019; Reviewed: February 18, 2020; Accepted: April 03, 2020.*