

ЦИНКОВЫЙ ПОГЛОТИТЕЛЬ С ЗАДАННЫМ ФОРМ-ФАКТОРОМ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Н.В. Сальникова, Д.А. Прозоров, Д.В. Смирнов, Е.П. Смирнов

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 15300

E-mail: nata_salnikova@list.ru, smirnov12egor@mail.ru, prozorovda@mail.ru, afineevskiy@mail.ru, morgan-dvs37@gmail.com, gordinane@mail.ru

Статья рассматривает процесс формирования цинкового поглотителя с различными добавками. Проведенные исследования позволяют сформулировать научные основы технологии получения гранулированного (в виде шаров диаметром 4-6 мм) цинкового поглотителя. Проанализировано влияние введения различных добавок в виде солей щелочных металлов на прочностные характеристики цинкового поглотителя. С применением современных методов анализа получены физико-химические, структурные и эксплуатационные свойства исследованных образцов оксида цинка. Экспериментально доказано, что введение в систему Na_2O в количестве от 2 масс.% позволяет получить гранулы необходимой в эксплуатации прочности из оксида цинка, полученного по карбонатной технологии с величиной площади удельной поверхности $\sim 47,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Проанализировано распределение Na_2O в объеме гранулы после кальцинирования. Установлено, что натрий преимущественно концентрируется в приповерхностных слоях гранулы, при этом обеспечивается достаточная ее прочность, а препятствий поглощению серы не возникает. В работе, также, была измерена величина площади удельной поверхности всех образцов гранул. Выявлено, что внесение большого количества добавок снижает площадь поверхности более чем в два раза. Получены значения статической сероёмкости хемосорбента по CS_2 и H_2S . Образование и распределение Zn_2S в объеме гранулы определены с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализа. Выявлены различные степени сероёмкости в зависимости от природы серосодержащей молекулы: от 0,26 для сероводорода до 0,33 для сероуглерода. Показано влияние осернения и последующего перевода в оксидную форму цинкового поглотителя на прочность гранул (прочность снижается до 20 Н).

Ключевые слова: оксид цинка, сероёмкость, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, сероводород, сероуглерод

ZINC ABSORBER WITH A GIVEN FORM FACTOR: SYNTHESIS, PHYSICO-CHEMICAL AND ADSORPTION PROPERTIES

N.V. Salnikova, D.A. Prozorov, D.V. Smirnov, E.P. Smirnov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, Russian Federation, 15300

E-mail: nata_salnikova@list.ru, smirnov12egor@mail.ru, prozorovda@mail.ru, afineevskiy@mail.ru, morgan-dvs37@gmail.com, gordinane@mail.ru

The article examines the process of forming a zinc absorber with various additives. The conducted research allows us to formulate the scientific basis of the technology for producing granular (in the form of balls with a diameter of 4-6 mm) zinc absorber. The effect of introducing various additives in the form of alkali metal salts on the strength characteristics of a zinc absorber has been analyzed. Using modern analytical methods, the physicochemical, structural and operational properties of the studied zinc oxide samples were obtained. It has been experimentally proven that the introduction of Na_2O into the system in an amount of 2 wt.% makes it possible to obtain granules of required operational strength from zinc oxide obtained using carbonate technology with a

specific surface area of $\sim 47.5 \text{ m}^2/\text{g}$. The distribution of Na_2O in the volume of the granule after calcination was analyzed. It has been established that sodium is predominantly concentrated in the surface layers of the granule, which ensures sufficient strength and does not interfere with the absorption of sulfur. The work also measured the specific surface area of all granule samples. It was found that adding a large amount of additives reduces the surface area by more than half. The values of the static gray capacity of the chemisorbent for CS_2 and H_2S were obtained. The formation and distribution of Zn_2S in the granule volume were determined using X-ray energy dispersive analysis. Various degrees of sulfur capacity have been identified depending on the nature of the sulfur-containing molecule: from 0.26 for hydrogen sulfide to 0.33 for carbon disulfide. The effect of sulfurization and subsequent conversion of the zinc absorber into the oxide form on the strength of the granules is shown (the strength decreases to 20 N).

Keywords: zinc oxide, sulfur capacity, scanning electron microscopy, energy dispersive analysis, hydrogen sulfide, carbon disulfide

Для цитирования:

Сальникова Н.В., Прозоров Д.А., Смирнов Д.В., Смирнов Е.П. Цинковый поглотитель с заданным форм-фактором: синтез, физико-химические и адсорбционные свойства. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 3. С. 9–15. DOI: 10.6060/rcj.2024683.2.

For citation:

Salnikova N.V., Prozorov D.A., Smirnov D.V., Smirnov E.P. Zinc absorber with a given form factor: synthesis, physico-chemical and adsorption properties. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 3. P. 9–15. DOI: 10.6060/rcj.2024683.2.

ВВЕДЕНИЕ

Для глубокой переработки природного газа используют целый ряд гетерогенных катализаторов на основе переходных металлов и их оксидов [1–3]. При этом соединения серы (содержание которых в природном газе может достигать до 3000 ppm) являются сильнейшими каталитическими ядами и способны в короткие сроки снизить активность катализатора на 90%. Так согласно [4–8] один атом серы блокирует (или создает значительные стерические затруднения в ходе протекания реакции) до 10 поверхностных атомов никеля в катализаторах гидрирования.

В том числе и по этой причине по технологическим регламентам предельная норма содержания серы в природном газе, поступающем на первичный риформинг не должна превышать $0,5 \text{ мг/нм}^3$ [9, 10]. Совершенствование всех стадий процесса гидроочистки в настоящее время остается, несомненно, актуальной задачей [11, 12].

В настоящее время на Российских катализаторных заводах цинковый поглотитель выпускают лишь в форме экструдата, в то время как в технологических регламентах крупных заводов производства минеральных удобрений заложен гранулят. Последнее связано с тем, что форм-фактор применяемых катализаторов и сорбентов решает, как технологические задачи по обеспечению оптималь-

ного внутреннего массопереноса в процессе эксплуатации при обеспечении требуемой прочности [13]. Основной проблемой при производстве гранулята из оксида цинка являются прочностные характеристики недостаточные для протекания процесса. Таким образом задача создания технологии получения достаточно прочного гранулята цинкового поглотителя является актуальной задачей, и позволит создать конкурентные преимущества отечественных производителей катализаторов.

Цель настоящей работы: разработать научные основы получения гранулированного хемосорбента на основе оксида цинка и определить его основные физико-химические и эксплуатационные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

СИНТЕЗ ХЕМОСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

В ходе выполнения экспериментальной части работы использовали следующие реактивы:

1. Оксид цинка, марки чда, содержание основного вещества 99,7 масс.% по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии;
2. Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, марки ч, ГОСТ 3770-75;
3. Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 , марки ч, ГОСТ 4201-79;

4. Дисульфид углерода CS_2 , содержание основного компонента 99,5 масс.%;
5. Водород электролитический марки Б, ГОСТ 3022-80;
6. Сероводород H_2S , получали при взаимодействии электролитического водорода и серы;
7. Дистиллированная вода, электропроводность $\leq 0,9$ мкСм/см;
8. Гидроксид калия КОН марки хч, ГОСТ 24363-80;
9. Гидроксид лития LiOH марки хч, ГОСТ 8595-83.

Методика синтеза гранулированного цинкового поглотителя заключалась в следующем. В ролик-кольцевую вибромельницу помещали исходный оксид цинка, с удельной поверхностью около $5 \text{ м}^2/\text{г}$ и карбонат аммония в соотношении 5:1. Время механообработки смеси составляло 5 мин, этого времени достаточно, чтобы полностью усреднить массу с получением аммиаката цинка. Разложение аммиаката цинка проводили при 200°C до постоянной массы. Полученный таким образом оксид цинка имел удельную поверхность порядка $47,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученный оксид цинка смешивали с навеской выбранной добавки (NaHCO_3) и проводили керамический синтез до полного усреднения массы. Далее проводили грануляцию с помощью тарельчатого лабораторного гранулятора, увлажняя массу до формуемой влажности [14]. Полученные гранулы сушили при 100°C поднимая температуру со скоростью не более $1^\circ/\text{мин}$, выдерживали в течении 2 ч до постоянной массы, и прокаливали при 350°C в течении 2 ч (скорость подъема температуры $2^\circ/\text{мин}$).

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОЕМКОСТИ

В работе применяли следующие физико-химические методы: рентгенофазовый анализ (РФА), низкотемпературная адсорбция газа, растровая электронная микроскопия (РЭМ), энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС).

РФА проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $\text{CuK}\alpha$ –излучения ($\lambda = 0,15406 \text{ нм}$, напряжение 40 кВ, 20 мА, углы снятия $2\Theta = 10^\circ - 80^\circ$, скорость сканирования $4^\circ/\text{мин}$, дискретность – $0,01^\circ$). Расшифровка рентгенограмм проводилась с использованием кристаллографической базы данных МИНКРИСТ.

Элементный состав определяли на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре (Oxford Instruments Nano Analysis, Великобритания) с детектором X-АСТ. Разрешение детектора было протестировано в соответствии со стандартом ISO 156 32:2012. Аппаратура спектрометра была

синхронизирована с электронной пушкой РЭМ, что позволило выполнить детальное элементное картирование поверхности и обеспечить высокую точность анализа. Диапазон анализируемых элементов составил 4Ве–94Рu. Угол съёмки к образцу: 35° , ускоряющее напряжение 20 кВ.

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

Сероемкость образцов с применением в качестве осережняющего агента сероуглерода исследовали на установке, представленной на рис. 1. При осеренении сероводородом термостат (6) меняли на муфельную печь, а в колбу (3) помещали серу, взаимодействие серы с водородом проводили при 400°C , расход водорода $100 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Подробно методика испытаний описана в работе [15], суть ее можно изложить следующим образом. Навеску адсорбента массой 2,5 г помещали в реактор 4, при достижении рабочих температур в реакторе (скорость подъема температуры не более $5^\circ/\text{мин}$) поднимают температуру в испарителе 3 до 60°C , этого достаточно чтобы пары CS_2 проходили через слой поглотителя. Время осеренения составляло 30 мин.

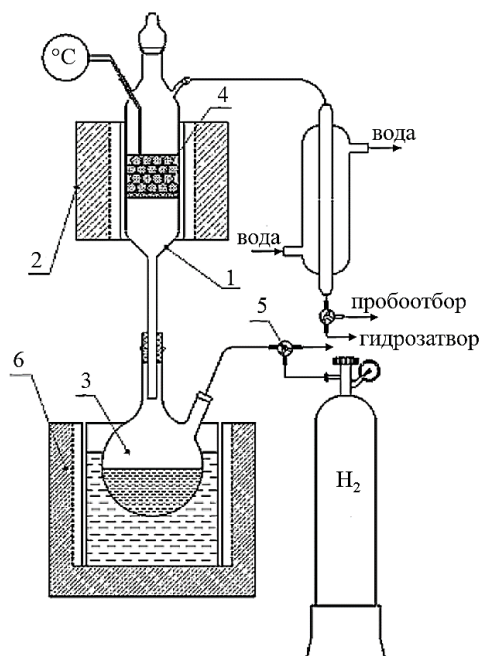


Рис. 1. Схема установки для определения статической сероемкости: 1 – реактор; 2 – электропечь; 3 – испаритель; 4 – образец поглотителя; 5 – ввод смеси водорода и инертного газа; 6 – водяной термостат (печь)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первым этапом работы был выбор технологической добавки, задачей которой является при относительно незначительных количествах увеличивать прочность сформованных гранул. В качестве добавок были выбраны соли щелочных металлов. В ряде предварительных экспериментов было показано, что введение в систему солей щелочных металлов в количествах менее 5 масс.% значительно увеличивает прочность сформованного оксида цинка, причем прочность возрастает в ряду: $\text{Ca} \rightarrow \text{Li} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Na}$. Дополнительным плюсом выбранных добавок было то, что оксиды щелочных металлов способны взаимодействовать с сероводородом переходя в сульфиды. Добавка 2 масс.% LiOH или KOH увеличивает прочность сформованного гранулята до 10 или 55 Н соответственно. В табл. 1 приведены значения прочности гранул и величины площади удельной поверхности при добавлении различных количеств гидрокарбоната натрия.

Таблица 1

Прочность гранул и величины удельной поверхности поглотителя на основе оксида цинка с различными добавками NaHCO_3

Количество введенного NaHCO_3 , % масс.	Прочность г гранул, Н	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
50	$223,5 \pm 13,1$	$15,7 \pm 0,1$
20	$151,3 \pm 10,2$	$16,5 \pm 0,1$
10	$177,5 \pm 10,5$	$21,4 \pm 0,1$
5	$140,9 \pm 10,1$	$26,2 \pm 0,1$
2	$144,6 \pm 10,1$	$27,0 \pm 0,1$

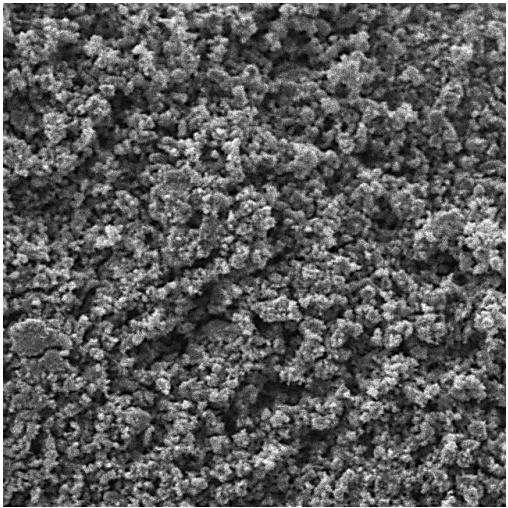
Закономерности, приведенные в табл. 1, по влиянию концентрации введенной соли натрия в состав формовочной массы сохраняются практически для любых солей щелочных металлов. Таким образом на практике введение в массу более 2 масс.% соли не целесообразно.

С помощью метода рентгеновского энергодисперсионного анализа выполнено картирование поверхности сформованной гранулы. Было показано равномерное распределение всех элементов на поверхности полученных хемосорбентах.

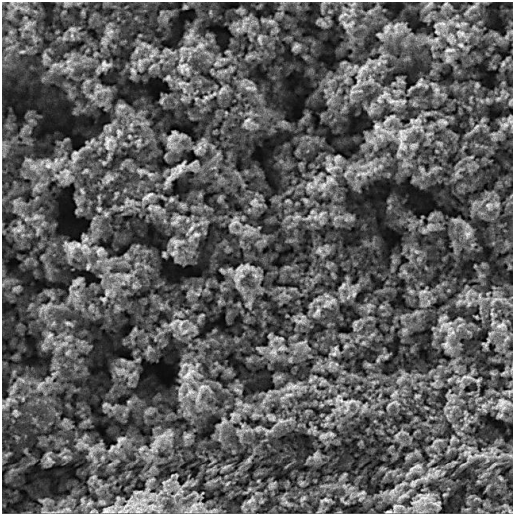
Кроме поверхности гранул также была изучена внутренняя структура гранулы, для этого была выполнена микроскопия скола гранулы сорбента после процесса прокаливания (см. рис. 2).

Из анализа микрофотографий, выполненных со скола готовой гранулы видно, что сорбенты имеют регулярную структуру во всем объеме гранулы. Хорошо видны межчастичные щелевые

макро и мезопоры. Крупные агломераты частиц (размер около 1 мкм) состоят из частиц преимущественно размером менее 100 нм. С калием при небольших увеличениях наблюдаются множественные каналы размером менее 100 мкм, что должно облегчать внутреннюю диффузию сульфидов.



а



б

Рис. 2. Микрофотографии гранул сорбента с различными добавками после процесса прокаливания (размер видимого поля 15,6 мкм): а – с добавкой калий; б – с добавкой лития

В литературе имеются данные о лабильности компонентов катализаторов и адсорбентов в грануле в процессе эксплуатации [16, 17], что может приводить к некоторому изменению активности и адсорбционной емкости в процессе работы. Также имеются сведения [18] об адсорбционной деформации углеродных и металлических систем, масштабы изменения, по-видимому, зависят не только от природы адсорбента, но и геометрии молекулы адсорбата. Однако чаще всего подобные

эффекты протекают в первые минуты или часы работы и это можно назвать выходом на режим.

В работе было изучено изменение элементного состава гранулы в процессе осернения. На рис. 3 приведено сечение гранулы адсорбента с добавкой 2 масс.% гидрокарбоната натрия после первых 30 мин взаимодействия с H_2S при температуре $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в таблице 2 приведен элементный состав гранулы.

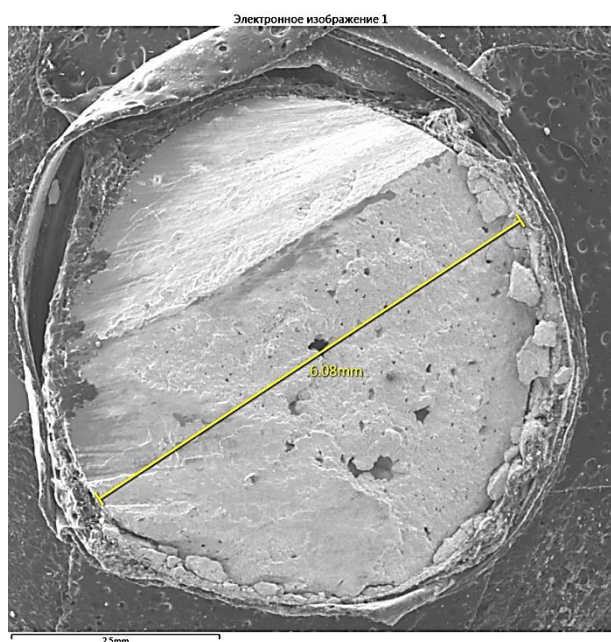


Рис. 3. Гранула хемосорбента состава 98 масс.% ZnO , 2 масс.% NaO , диаметром 6,08 мм, после осернения сероводородом в течении 30 мин

В процессе осернения гранул цинкового поглотителя (добавка: $NaHCO_3$ 2 масс.%) в течение первых 30 мин опыта серопоглощение составило в среднем 3,6 масс.%, а наибольшее содержание серы обнаруживается в верхних слоях сорбента.

На рис. 4 и 5 представлены данные о распределении компонентов по объему гранулы до и после процесса осернения соответственно.

Результаты, представленные на рис. 3-5 позволяют утверждать, что диаметр гранулы около 6 мм создает определенные стерические затруднения для процессов внутреннего массопереноса. Нужно также учитывать, что используемый в работе метод определения статической сероемкости имеет серьезный недостаток: продолжительность эксперимента для достижения максимальных значений сероемкости достигает 20 ч. При этом максимальная скорость сульфидирования именно в начале эксперимента, пока скорость степень превра-

щения оксида цинка в поверхностных слоях не достигает значений близких к единице, после чего скорость начинает падать наиболее значимо.

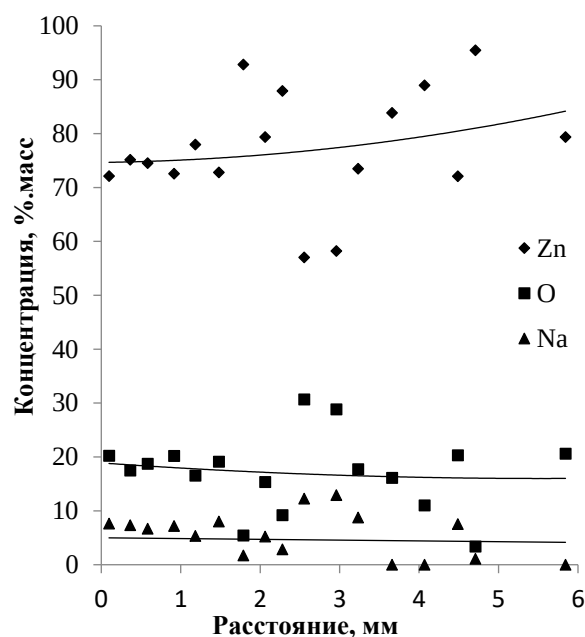


Рис. 4. Распределение компонентов по объему для исходной гранулы хемосорбента

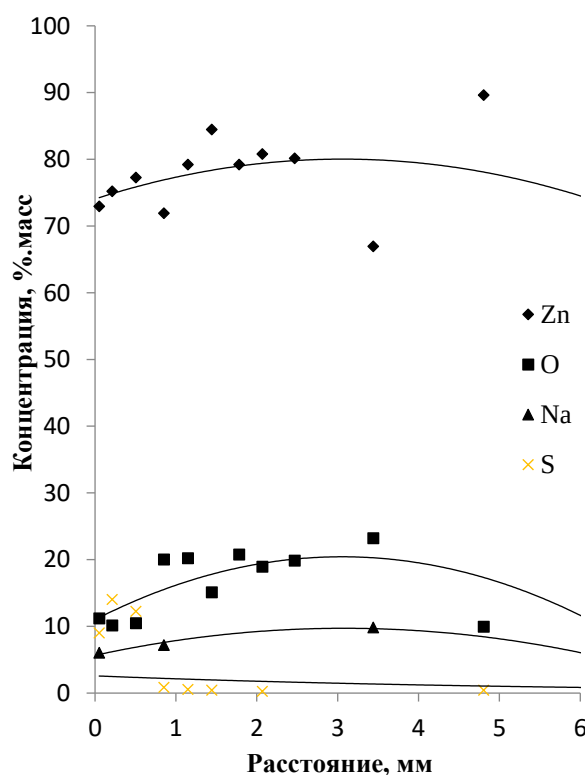


Рис. 5. Распределение компонентов по объему для гранулы хемосорбента после процесса осернения

Нужно отметить, что сероёмкость цинкового поглотителя в промышленности не превышает 26-28% [19], при диаметре гранул от 5 мм, что может свидетельствовать о значительном вкладе процесса внутренней диффузии на скорость реакции.

Как было указано выше, на установке для определения статической сероёмкости исследовалось осернение двумя соединениями. Полученные гранулы ZnO с добавлением NaHCO_3 подвергали осернению путем взаимодействия хемосорбента с H_2S и CS_2 .

Было установлено, что при использовании сероуглерода скорость осернения выше, что, очевидно, приводило и к большей степени осернения: $33 \pm 2\%$. Напротив, реакция с сероводородом протекала медленнее, а получаемые значения не превышали $26 \pm 1\%$.

Увеличение степени осернения более 0,3 наблюдается и при испытании каталитических хемосорбентов в реакции восстановления молекулы тиофена введенной в газовую среду [20]. Таким образом можно обосновано утверждать, что использование сероорганических молекул, как и сероуглерода, позволяет увеличить степень превращения оксида цинка. Согласно данным литературы при осернении хемосорбента на основе оксида цинка наблюдают рост прочности гранул [15]. В ходе экспериментов было установлено, что такое же поведение хемосорбента сохраняется и при введении добавок на основе щелочных металлов. Тем не менее при регенерации осерненного адсорбента кислородом воздуха при температурах до 350°C наблюдается уменьшение прочности гранул до 20 Н. Однако это все равно выше значений, полученных для чистого (без введения добавок) хемосорбента: 4-5 Н.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пинаева Л. Г., Носков А. С. Кат. в пром. 2021. Т. 21. №. 5. С. 308–330. DOI: 10.18412/1816-0387-2021-5-308-330.
2. Куличков А. В., Сладковский Д. А., Кузичкин Н. В., Лисицын Н. В. Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2014. №. 23. С. 48–51.
3. Минюкова Т. П., Хасин А. А., Хасин А. В., Юрьева Т. М. Направленный синтез медьсодержащих катализаторов переработки синтез-газа. Новосибирск : Издательство Сибирского отделения РАН. 2019. 138 с.
4. Афинеевский А. В., Князев А. В., Лукин М. В., Осадчая Т. Ю., Проzorov Д. А., Румянцев Р. Н. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Казань : Бук. 2018. 316 с.
5. Afineevskii A. V., Prozorov D. A., Osadchaya T. Y., Gordina N. E. Fine Chemical Technologies. 2023. V. 18. N 4. P. 341–354. DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-354.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного исследования было выявлено положительное влияние добавок солей щелочных металлов на прочностные характеристики гранул хемосорбента. Полученные данные показывают, что наиболее подходящей является добавка гидрокарбоната натрия в количестве 2 масс.%. В этом случае прочность полученных образцов гранулята достигает 144 Н.

В работе была измерена сероёмкость полученных образцов сорбентов, экспериментально показано, что результаты осернения будут зависеть от природы серосодержащей молекулы. Степень осернения после 20 ч опыта при 350°C в зависимости от осерняющего агента составила 0,26-0,33.

Кроме того, в ходе эксперимента было установлено, что диаметр гранул шесть и более миллиметров не подходит для промышленного использования. Это объясняется тем, что, начиная с шести миллиметров, размер гранулы становится слишком большим, что препятствует свободному сорбированию серы вглубь гранулы, а значит, часть массы гранулы остается вне зоны реакции, а значит, используется не эффективно.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2024.

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.

REFERENCES

1. Pinaeva L. G., Noskov A. S. Cat. v prom. 2021. V. 21. N 5. P. 308–330. DOI: 10.18412/1816-0387-2021-5-308-330.
2. Kulichkov A.V., Sladkovsky D. A., Kuzichkin N. V., Lisitsyn N. V. Izvestiya Sankt-Peterb. Gosudarstvennogo tehnologicheskogo instituta (Tehnicheskogo Universiteta). 2014. N 23. P. 48–51.
3. Minyukova T. P., Khasin A. A., Khasin A.V., Yuryeva T. M. Directed synthesis of copper-containing catalysts for synthesis gas processing. Novosibirsk : Publishing House of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. 2019. 138 p.
4. Afineevsky A.V., Knyazev A.V., Lukin M. V., Osadchaya T. Y., Prozorov D. A., Rumyantsev R. N. Catalytic properties and deactivation of skeletal nickel in liquid-phase hydrogenation reactions Kazan : Buk. 2018. 316 p.
5. Afineevskii A. V., Prozorov D. A., Osadchaya T. Y., Gordina N. E. Fine Chemical Technologies. 2023. V. 18. N 4. P. 341–354. DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-354.

6. Ruiz-Martínez J., Buurmans I. L.C., Knowles W. V., Beek D. V.-D., Bergwerff J. A., Vogt E. T.C., Weckhuysen B. M. *Applied Catalysis A: General*. 2012. V. 419–420. P. 84–94. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.01.016.
7. Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. *Handbook of heterogeneous catalysis*. Weinheim : VCH. 1997. V. 2. P. 427–440.
8. Афинеевский А. В., Прозоров Д. А., Князев А. В., Никитин К. А. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2020. Т. 64. №. 2. С. 3–11. DOI: 10.6060/rcj.2020642.1.
9. Афанасьев С. В., Садовников А. А., Гартман В. Л., Обысов А. В., Дульнев А. В. *Деловой журнал Neftegaz. RU*. 2018. №. 10. С. 88–94.
10. Ершов А. Н. *Глобус*. 2019. №. 12. С. 70–74.
11. Пимерзин А. А., Томина Н. Н., Никульшин П. А., Максимов Н. М., Можяев А. В., Ишутенко Д. И., Вишневская Е. Е. *Кат. в пром.* 2014. №. 5. С. 49–55. Занин И. К., Иванчина Э. Д., Чузлов В. А., Чеканцева Н. В. *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2015. №. 6. С. 13–18.
12. Гартман В. Л., Обысов А. В., Дульнев А. В., Афанасьев С. В. *Кат. в пром.* 2014. №. 3. С. 57–61.
13. Прокофьев В. Ю., Гордина Н. Е. *Стекло и керамика*. 2014. №. 1. С. 11–16.
14. Афанасьев С. В., Садовников А. А., Гартман В. Л., Обысов А. В., Дульнев А. В. *Промышленный катализ в газохимии*. Самара : АНО «Издательство СНЦ». 2018. 160 с.
15. Афинеевский А. В., Прозоров Д. А., Осадчая Т. Ю., Румянцев Р. Н. *Гидрирование на гетерогенных катализаторах*. Казань : Бук. 2020. 476 с.
16. Ещенко Л. С. *Технология катализаторов и адсорбентов*. Минск : БГТУ. 2015. 167 с.
17. Прозоров Д. А., Афинеевский А. В., Смирнов Д. В., Никитин К. А. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. №. 1. С. 66–75. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6426.
18. Гаврилюк А. Н., Дормешкин О. Б. *Технология связанного азота и азотных удобрений*. Минск : БГТУ. 2018. 162 с.
19. Афинеевский А. В., Прозоров Д. А., Смирнов Д. В., Смирнов Е. П., Гордина Н. Е., Румянцев Р. Н., Осадчая Т. Ю., Никитин К. А. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. 66. №. 4. С. 55–62. DOI: 10.6060/rcj.2022664.8.
6. Ruiz-Martínez J., Buurmans I. L.C., Knowles W. V., Beek D. V.-D., Bergwerff J. A., Vogt E. T.C., Weckhuysen B. M. *Applied Catalysis A: General*. 2012. V. 419–420. P. 84–94. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.01.016.
7. Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. *Handbook of heterogeneous catalysis*. Weinheim : VCH. 1997. V. 2. P. 427–440.
8. Afineevsky A.V., Prozorov D. A., Knyazev A.V., Nikitin K. A. *Ros. Khim. Zh.* 2020. V. 64. N 2. P. 3–11. DOI: 10.60/rcj.2020642.1.
9. Afanasyev S. V., Sadovnikov A. A., Hartman V. L., Obysov A.V., Dulnev A.V. *Delovoi Journal Neftegaz. RU*. 2018. N 10. P. 88–94.
10. Ershov A. N. *Globus*. 2019. N 12. P. 70–74.
11. Pimerzin A. A., Tomina N. N., Nikulshin P. A., Maksimov N. M., Mozhaev A.V., Ishutenko D. I., Vishnevskaya E. E. *Cat. in prom.* 2014. N 5. P. 49–55.
12. Zinin I. K., Ivanchina E. D., Suslov V. A., Chekantsev N. V. *Neftepererabotka I neftekhimiya. Nauchno-tehnicheskie dostizheniya I peredovoi opit*. 2015. N 6. P. 13–18.
13. Hartman V. L., Obysov A.V., Dulnev A.V., Afanasyev S. V. *Cat. in prom.* 2014. N 3. P. 57–61.
14. Prokof'ev V.Y., Gordina N.E. *Glass and Ceramics*. 2014. V. 71. P. 10–14.
15. Afanasyev S. V., Sadovnikov A. A., Hartman V. L., Obysov A.V., Dulnev A.V. *Industrial catalysis in gas chemistry*. Samara : ANO "SNC Publishing House". 2018. 160 p.
16. Afineevsky A.V., Prozorov D. A., Osadchaya T. Y., Rumyantsev R. N. *Hydrogenation on heterogeneous catalysts*. Kazan : Buk. 2020. 476 p.
17. Eshchenko L. S. *Technology of catalysts and adsorbents*. Minsk : BSTU. 2015. 167 p.
18. Prozorov D. A., Afineevsky A.V., Smirnov D. V., Nikitin K. A. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 1. P. 66–75. DOI: 10.60/ivkkt.20226501.6426.
19. Gavriluk A. N., Dormeshkin O. B. *Technology of bound nitrogen and nitrogen fertilizers*. Minsk : BSTU. 2018. 162 p.
20. Afineevsky A.V., Prozorov D. A., Smirnov D. V., Smirnov E. P., Gordina N. E., Rumyantsev R. N., Osadchaya T. Y., Nikitin K. A. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 4. P. 55–62. DOI: 10.60/rcj.2022664.8.

Поступила в редакцию 10.03.2024
 Принята к опубликованию 18.04.2024

Received 10.03.2024
 Accepted 18.04.2024