

## ОБРАЗОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СИНТЕЗ-ГАЗЕ НА СТАДИИ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ВОДОРОД В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА

Т.В. Иванова, А.А. Ильин, Р.Н. Румянцев, А.А. Курникова, А.П. Ильин

Татьяна Владимировна Иванова, Александр Александрович Ильин \*, Руслан Николаевич Румянцев, Анастасия Александровна Курникова, Александр Павлович Ильин

Кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: ilyin@isuct.ru \*

*В статье выполнен анализ работы отделения конверсии монооксида углерода водяным паром в водород в составе агрегата синтеза аммиака. Показано влияние температуры и продолжительности эксплуатации катализатора среднетемпературной конверсии на технических и технологических параметрах процесса. Каталитическая конверсия монооксида углерода является важной составной частью процесса получения водорода в промышленной технологии глубокой переработки природного газа. В современных агрегатах синтеза аммиака процесс конверсии протекает в две стадии: сначала при температуре 360 – 430 °С на железохромовом, а затем при 190 – 260 °С на медьсодержащем катализаторе. Установлено, что наряду с основными продуктами ( $H_2$ ,  $CO_2$ ) в синтез-газе обнаружено присутствие нежелательных примесей аммиака, аминов, спиртов, ацетатов и формиатов. Показано, что основным побочным продуктом на стадии среднетемпературной конверсии является аммиак, содержание которого в конденсате достигает 80-85%. Метанол образуется в качестве побочного продукта как на стадии среднетемпературной (9-13%), так и низкотемпературной конверсии (87-91%). Большая часть образующегося в процессе конверсии метанола конденсируется вместе с водой в сепараторах, другая часть поступает в систему очистки от  $CO_2$ . В сепараторе, где температура составляет 160-162 °С, в среднем 68% метанола остается в газовой фазе, а в сепараторе, где применяется более глубокое охлаждение газа до 72 °С, около 81% метанола остается в конденсате. Для уменьшения содержания метанола необходимо понижать температуру конверсии и увеличивать объемную скорость газа. В условиях производства аммиака из метанола и аммиака образуется смесь аминов разной степени замещенной преимущественно метиламин ( $CH_3NH_2$ ) и деметиламин ( $CH_3)_2NH_2$ . Причем, около 35-40% образующихся аминов переходит в конденсат, а большая часть остается в газовой фазе и поступает на стадию очистки от  $CO_2$ . В производстве аммиака для очистки конвертированного газа от  $CO_2$  применяются растворы на основе поташа –  $K_2CO_3$ , которые абсорбируют органические примеси, образующиеся в основном на стадии низкотемпературной конверсии. Примеси ухудшают работу стадии очистки, являются причиной вспенивания растворов. Одной из причин пенообразования является наличие в растворе продуктов деструкции органических веществ.*

**Ключевые слова:** конверсия монооксида углерода, медьцинкалюминиевый катализатор, активность, селективность

## FORMATION OF IMPURITIES IN SYNTHESIS GAS AT STAGE OF CONVERSION OF CARBON MONOXIDE TO HYDROGEN IN AMMONIA PRODUCTION

T.V. Ivanova, A.A. Il'in, R.N. Rumyantsev, A.A. Kurnikova, A.P. Ilyin

Tatyana V. Ivanova, Alexander A. Il'in \*, Ruslan N. Rumyantsev, Anastasia A. Kournikova, Alexander P. Ilyin  
Department of Technology of Inorganic Substances, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,  
Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: ilyin@isuct.ru \*

*The article analyzes the work of the department for the conversion of carbon monoxide with water vapor to hydrogen as part of the ammonia synthesis unit. The effect of temperature and duration of operation of the medium-temperature conversion catalyst on the technical and technological parameters of the process is shown. The catalytic conversion of carbon monoxide is an important component of the hydrogen production process in the industrial technology of deep processing of natural gas. In modern ammonia synthesis units, the conversion process takes place in two stages: first, at a temperature of 360 – 430 °C on iron-chromium, and then at 190 – 260 °C on a copper-containing catalyst. It was found that along with the main products (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), the presence of undesirable impurities of ammonia, amines, alcohols, acetates and formates was detected in the synthesis gas. It is shown that the main by-product at the stage of medium-temperature conversion is ammonia, the content of which in the condensate reaches 80-85%. Methanol is formed as a by-product both at the stage of medium-temperature (9-13%) and low-temperature conversion (87-91%). Most of the methanol generated during the conversion process is condensed with water in separators, while the rest goes to the CO<sub>2</sub> removal system. In the separator, where the temperature is 160-162 °C, on average 68% of methanol remains in the gas phase, and in the separator, where deeper gas cooling is applied to 72 °C, about 81% of methanol remains in the condensate. To decrease the methanol content, it is necessary to lower the conversion temperature and increase the gas space velocity. Under the conditions of ammonia production from methanol and ammonia, a mixture of amines of varying degrees of substitution is formed, predominantly methylamine (CH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub> and demethylamine (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. Moreover, about 35-40% of the formed amines goes into condensate, and most of it remains in the gas phase and goes to the stage of cleaning from CO<sub>2</sub>. In the production of ammonia, solutions based on potash - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> are used to clean the converted gas from CO<sub>2</sub>, which absorb organic impurities, which are formed mainly at the stage of low-temperature conversion. Impurities impair the operation of the purification stage and cause foaming of solutions. One of the reasons for foaming is the presence of organic matter degradation products in the solution.*

**Key words:** conversion of carbon monoxide, copper-zinc-aluminum catalyst, activity, selectivity

**Для цитирования:**

Иванова Т.В., Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Курникова А.А., Ильин А.П. Образование примесей в синтез-газе на стадии конверсии монооксида углерода в водород в производстве аммиака. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 5. С. 50–56

**For citation:**

Ivanova T.V., Il'in A.A., Rumyantsev R.N., Kurnikova A.A., Ilyin A.P. Formation of impurities in synthesis gas at stage of conversion of carbon monoxide to hydrogen in ammonia production. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 5. P. 50–56

**ВВЕДЕНИЕ**

Аммиак является важным крупнотоннажным продуктом химической промышленности и используется в основном для производства минеральных удобрений [1, 2]. Россия входит в число лидеров по производству аммиака. В мировой структуре производства аммиака ее доля составляет около 10%. Среднегодовой прирост производства аммиака, за последние 20 лет, составляет 10-19% [3-6]. Поэтому в настоящее время остро встает вопрос о модернизации производства с целью увеличения мощности. При этом, учитывая экономическую ситуацию в мире, а также нестабильные цены на природный газ, являющийся сырьем для производства аммиака, необходимо создавать энергоэффективные установки [7, 8]. Одним из

способов модернизации является улучшение работы катализаторов, создание новых более современных контактов. Поскольку значительная часть катализаторов, используемых в азотной промышленности, производится за рубежом, то импортозамещение, развитие собственного производства катализаторов имеет стратегическое значение не только для химической промышленности, но и для экономики всей страны [5-9].

Практика эксплуатации крупнотоннажных агрегатов производств аммиака показала, что в процессе работы активность использования катализаторов постепенно снижается. Особенно это имеет место в процессе конверсии оксида углерода, который проводится в две стадии: среднетемпературная и низкотемпературная. Стадия среднетемпературной конверсии оксида углерода проводится на достаточно стабильных железохромовых

катализаторах. Активность же низкотемпературных медьсодержащих катализаторов заметно снижается. В результате этого остаточная концентрация СО увеличивается с 0,1-0,3% до 0,5-0,6%. [9-13]. При этом каждая десятая доля процента непрореагировавшего оксида углерода эквивалентна потере мощности агрегата на 1-1,5%.

Таким образом, основными проблемами стадии низкотемпературной конверсии оксида углерода является разработка активного, стабильного катализатора с продолжительным сроком эксплуатации и высокой селективностью в реакции образования нежелательных побочных продуктов аммиака, метанола, аминов, формиатов других веществ [13]. В связи с этим в работе предложено изучить результаты эксплуатации различных промышленных катализаторов, проанализировать технологические параметры процесса на различных этапах, определить качественный и количественный состав примесей, которые образуются в процессе конверсии СО. Полученные результаты позволят выработать практические рекомендации для совершенствования процессов приготовления катализаторов.

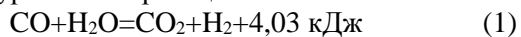
#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение каталитической активности промышленных катализаторов проводили на установке проточного типа ПКУ-2 на газовой смеси следующего состава: СО – 10,0%; СО<sub>2</sub> – 10,0%; N<sub>2</sub> – 55,0%; H<sub>2</sub> – остальное. При соотношении пар:газ = 1,0. Газовая смесь подавалась на катализатор с объемной скоростью 5000 ч<sup>-1</sup> при давлении 2,2 МПа. Хроматографический анализ продуктов реакции конверсии СО был выполнен на газовом хроматографе «Кристалл Люкс». Анализ конденсата на содержание примесей проводился хроматографическим методом и методом капиллярного электролиза на приборе «Капель – 103РТ». *Экспериментальная часть работы выполнена на приборах Центра коллективного пользования ИГХТУ.*

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитическая конверсия монооксида углерода является составной частью процесса получения водорода в промышленности, базирующейся на переработке природного газа. В связи с увеличением объемов производства водорода, синтеза аммиака и других процессов роль данной реакции в химической промышленности возрастает [14-17].

Конверсия монооксида углерода протекает согласно уравнению реакции:



В современных промышленных агрегатах конверсия монооксида углерода протекает в две стадии под давлением 2,5-3,0 МПа. На первой стадии конвертированный газ с температурой 360 °С поступает в реактор среднетемпературной конверсии и с температурой 420 °С выходит из него с содержанием монооксида углерода не более 2%. После теплообменника конвертированный газ с температурой 185-200 °С поступает в низкотемпературный конвектор, а затем после охлаждения в сепаратор, где происходит фракционное разделение газ-жидкость.

На первой стадии процесса конверсии перерабатывается большая часть, около 80%, монооксида углерода. Исследования каталитической активности промышленных катализаторов под давлением 2,2 МПа показали, что они обладают высокой активностью. Так, степень превращения СО при температуре 340 °С составляет 90-91,5%, что дает возможность обеспечить остаточное содержание монооксида углерода 1,5-2,6% (рис. 1). Анализ данных по промышленной эксплуатации катализаторов показывает, что катализаторы успешно работают в течение 6 лет (рис. 2). Однако с увеличением пробега наблюдается увеличение содержания СО на выходе с 1,5 до 2,5%, перепада давления по слою катализатора, что свидетельствует о снижении активности катализатора и его механической прочности.

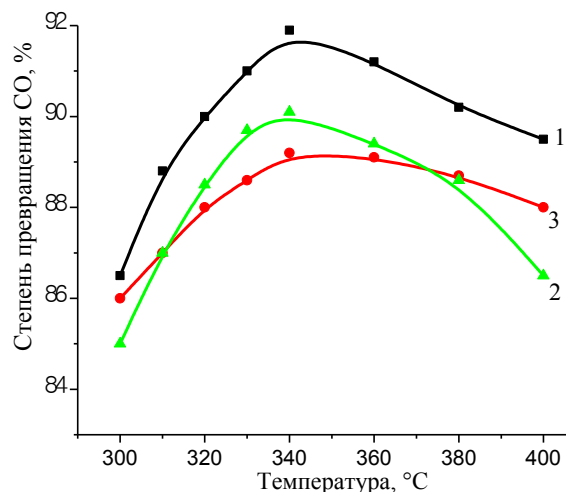


Рис. 1. Активность промышленных катализаторов в реакции конверсии СО при P=2,2 МПа. Промышленные катализаторы: 1 – C1, 2 – C2, 3 – C3

Fig. 1. Activity of industrial catalysts in the reaction of CO conversion at P = 2.2 MPa. Industrial catalysts: 1 - C1, 2 - C2, 3 - C3

Изучение состава конденсата со стадии среднетемпературной конверсии СО подтверждает термодинамические расчеты и результаты определения равновесного состава газов. Обнаружено,

что основным побочным продуктом в конденсате на 3-х промышленных катализаторах (таблица) является аммиак, содержание которого достигает 86,4%. Кроме того, в конденсате содержатся спирты – 3,4%, амины – 7,4%, формиаты – 2,5% и ацетаты – 0,3%.

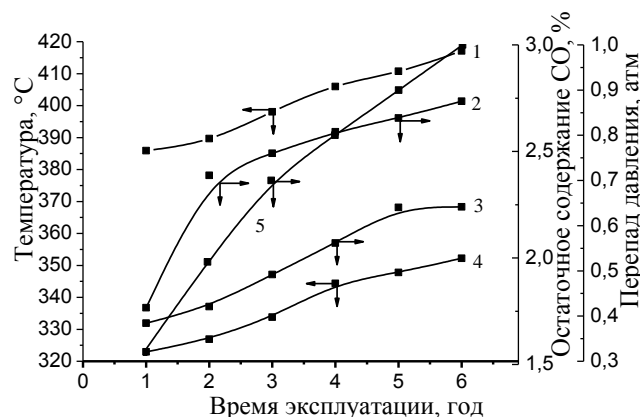


Рис. 2. Изменение технологических параметров в процессе эксплуатации катализатора среднетемпературной конверсии CO. 1 – температура на выходе из реактора, 2 – остаточное количество CO; 3 – температура в слое катализатора; 4 – температура на входе в реактор; 5 – перепад давления по слою катализатора

Fig. 2. Change in technological parameters during the operation of the catalyst for medium-temperature conversion of CO. 1 - temperature at the reactor outlet, 2 - residual amount of CO; 3 - temperature in the catalyst bed; 4 - temperature at the reactor inlet; 5 - pressure drop across the catalyst bed

#### Таблица

Содержание примесей в конденсате катализаторов среднетемпературной конверсии CO  
Table. Content of impurities in the condensate of catalysts for medium-temperature conversion of CO

Примеси конденсате, %	Наименование катализатора			
	C1	C2	C3	Среднее содержание, %
Аммиак	85,6	81,1	88,5	86,4
Амины	7,5	5,9	8,6	7,4
Спирты	1,5	6,3	2,0	3,4
Формиаты	1,0	6,0	0,4	2,5
Ацетон	-	0,2	0,3	0,3

В качестве сырья для получения катализаторов среднетемпературной конверсии CO целесообразно использовать порошки металлов – железа или чугуна, а их механохимическую активацию проводить в присутствии щавелевой кислоты. С целью увеличения селективности катализаторов СТК, снижения содержания аммиака в синтез-газе предложено использовать в качестве текстурного

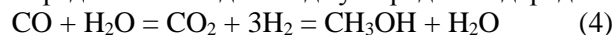
промотора, вместо токсичного оксида хрома, соединения кальция, а в качестве структурных промоторов – соединения Cu, Mn, Ni [18-23].

В качестве побочных соединений на всех низкотемпературных катализаторах в основном образуется аммиак и метанол, которые при достаточном охлаждении в сепараторе в большей степени переходят в конденсат, а неконденсированная часть остается в газе, поступающем на стадию очистки от CO<sub>2</sub>. Известно, что образование метанола протекает по двум реакциям:



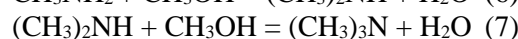
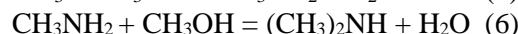
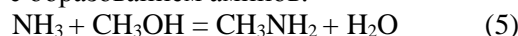
По результатам проведенных исследований стадии среднетемпературной и низкотемпературной конверсии CO установлено процентное соотношение метанола, образующегося на каждой из стадий конверсии монооксида углерода 9% на стадии СТК и 91% на стадии НТК (рис. 3а).

Образование метанола происходит при взаимодействии оксида углерода и водорода. При наличии в газе диоксида углерода первой стадией процесса является восстановление CO<sub>2</sub> до CO с последующим гидрированием его в метанол. Однако механизм образования метанола на медьсодержащих катализаторах представляется более сложным и недостаточно изученным. Синтез метанола протекает непосредственно из диоксида углерода и водорода



Согласно этой схеме, в результате конверсии оксида углерода водяным паром, образуются диоксид углерода, далее последний гидрируется до метанола [19-21].

Наиболее действенными технологическими мероприятиями по снижению содержания метанола является уменьшение температуры и концентрации CO на входе в реактор, а также увеличение объемной скорости и соотношения пар:газ. В сепараторе часть метанола и других примесей конденсируется вместе с водой, а другая часть вместе с газом поступает в систему очистки от CO<sub>2</sub> и влияет на качество производственного диоксида углерода и срок эксплуатации абсорбента. В сепараторе при температуре 162 °C около 68% метанола остается в газовой фазе, а при уменьшении температуры до 72 °C почти 81% метанола переходит в конденсат. Образующиеся на стадии конверсии аммиак и метанол способны к химическому взаимодействию с образованием аминов.



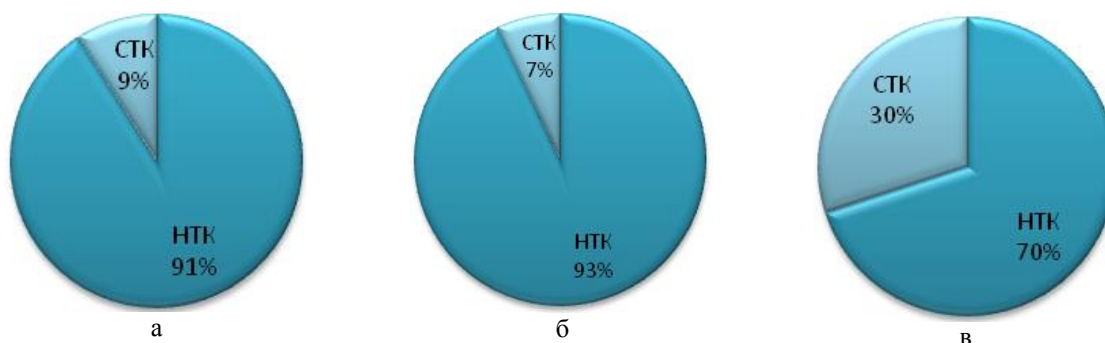
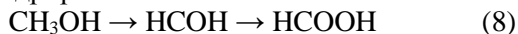


Рис. 3. Выход метанола (а), аминов (б), формиатов (в) на стадии низкотемпературной (НТК) и среднетемпературной (СТК) конверсии СО

Fig. 3. Yield of methanol (a), amines (б), formates (в) at the stage of low-temperature (LTC) and medium-temperature (STC) conversion of CO

Около 35-40% образующихся аминов переходит в технологический конденсат и далее в отпарную колонну, остальная часть остается в газовой фазе и поступает на стадию очистки от CO<sub>2</sub>. Большая часть аминов (93%) образуется на стадии низкотемпературной конверсии (рис. 1б).

Муравьиная кислота может образоваться при окислении метанола на медьсодержащих катализаторах при температуре 180-300 °С. Другой вариант этого процесса – образование метилформиата путем дегидрирования метанола.



Установлено, что формиаты преимущественно образуются на стадии низкотемпературной конверсии СО %, их выход на этой стадии достигает 30% (рис. 3в).

Водород, получаемый на стадии конверсии монооксида углерода водяным паром содержит значительное количество диоксида углерода, который необходимо выделить для использования в производствах карбамида и углекислоты. Одним из способов, применяемых в производстве аммиака для очистки конвертированного газа от диоксида углерода, является абсорбция горячим раствором на основе поташа – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Раствор «Карсол» и GV-раствор, отличающиеся применением различных веществ в качестве активаторов абсорбции. В процессе очистки конвертированного газа от диоксида углерода имеет место абсорбция раствором поташа органических примесей (метанол, амины, формиаты), образующихся на стадии конверсии, накопление механических примесей, продуктов осмоления и т.д. Эксплуатация установок применяемых растворов поташа сопровождается интенсивным пенообразованием. Причиной пенообразования может быть наличие смолистых продуктов термической деструкции органических веществ. Вспенивание

раствора приводит к снижению производительности агрегата, уменьшению степени очистки водорода от CO<sub>2</sub>, уносу части раствора на стадию метанирования. Установлено, что вспенивание раствора зависит от его концентрации (рис. 4).

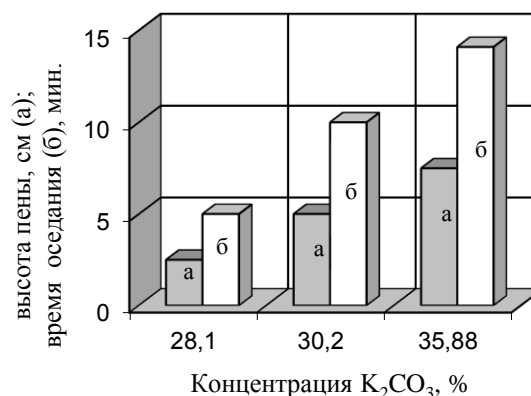


Рис. 4. Зависимость высоты пены (а) и времени ее оседания (б) от концентрации K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Fig. 4. Dependence of the foam height (a) and its settling time (б) on the concentration of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

#### ВЫВОДЫ

Выполнен анализ работы выделения конверсии монооксида углерода в составе крупного агрегата синтеза аммиака. Рассмотрено влияние температуры и продолжительности эксплуатации на активность катализаторов среднетемпературной конверсии монооксида углерода. Установлено, что на стадиях среднетемпературной и низкотемпературной конверсиях монооксида углерода возможно протекание нежелательных побочных процессов образования аммиака, метанола, аминов, формиатов. Обсуждены причины образований примесей, состав и способы их уменьшения. Установлено влияние примесей на процесс очистки конвертированного газа от диоксида углерода. Показано, что

одной из причин пенообразования является наличие продуктов деструкции органических примесей.

*Работа выполнена в рамках лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (организованной в рамках конкурсного отбора Минобрнауки на 2020-2022 г.г., тема № FZZW-2020-0010).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитический бюллетень. Химическое производство: тенденции и прогнозы. М.: РИА Новости. 2010. № 1. С. 1 – 15.
2. **Вакк Э.Г., Майков А.В.** Производство аммиака. М.: Галерея Принт. 2017. 239 с.
3. **Алейнов Д.П.** Основные направления технического прогресса в азотной промышленности. *Хим. пром. сегодня*. 2005. № 9. С. 3 – 15.
4. **Петров Л.А.** Роль катализа в развитии химической промышленности. *Катализ в пром-ти*. 2001. № 2. С. 4 – 8.
5. **Путилов А.В.** Актуальные проблемы в области новых материалов, химии и химической технологии. *Химия и рынок*. 2001. № 6. С. 41 – 45.
6. **Пармон В.Н.** Каталитические технологии будущего для возобновляемой и нетрадиционной энергетики. *Химия в интересах устойчив. развития*. 2000. Т. 8. № 4. С. 555 – 565.
7. **Пахомов Н.А.** Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния РАН. 2011. 261 с.
8. **Баронская Н.А., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М., Пармон В.Н.** Повышение эффективности процесса паровой конверсии монооксида углерода: катализаторы и варианты организации катализаторного слоя. *Усп. химии*. 2010. Т. 79. № 11. С. 1112 – 1133. DOI: 10.1070/RC2010v079n11ABEH004160.
9. **Ильин А.А., Бабайкин Д.В., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.** Проблемы низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром в водород в производстве аммиака. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 12. С. 3 – 14.
10. Очистка технологических газов. Под ред. Т.А. Семеновой, И.Л. Лейтеса. М.: Книга по требованию. 2014. 488 с.
11. **Сосна М.Х., Касым О.Н.** Основные тенденции в развитии технологии производства аммиака. *НефтеГазоХимия*. 2017. 4. С. 17-21.
12. **Овсиенко О.Л., Овсиенко П.В., Черепнова А.В.** Каталитическая конверсия углерода в реакторе с твердыми мелкодисперсным теплоносителем. *Катализ в пром-ти*. 2002. № 6. С. 41-45.
13. **Бабайкин Д.В., Ильин А.А., Ильин А.П., Румянцев Р.Н., Денисова К.О.** Исследование образования примесей в процессе конверсии оксида углерода при получении аммиака на агрегатах большой единичной мощности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 9. С. 29 – 33.
14. **Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А.** Разработка катализаторов для процесса среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. *Рос. хим. журн*. 2006. Т. 2. № 3. С. 84 – 93.
15. **Демиденко И.М.** Аммиак. Вопросы технологии. Донецк: ГИК «Новая печать», ООО «Лебедь». 2001. 497 с.

*The work was carried out within the framework of the laboratory for synthesis, research and testing of catalytic and adsorption systems for the processing of hydrocarbon raw materials (organized as part of the competitive selection of the Ministry of Education and Science for 2020-2022, topic No. FZZW-2020-0010).*

#### REFERENCES

1. Analytical Bulletin. Chemical production: trends and forecasts. M.: RIA Novosti. 2010. N 1. P. 1 – 15 (in Russian).
2. **Vakk E.G., Maikov A.V.** Ammonia production. M.: Gallery Print. 2017. 239 p. (in Russian).
3. **Aleynov D.P.** The main directions of technical progress in the nitrogen industry. *Khim. Prom. Segodnya*. 2005. N 9. P. 3-15 (in Russian).
4. **Petrov L.A.** The role of catalysis in the development of the chemical industry. *Kataliz Prom-ti*. 2001. N 2. P. 4-8 (in Russian).
5. **Putilov A.V.** Current problems in the field of new materials, chemistry and chemical technology. *Khim.Rynok*. 2001. N 6. P. 41 - 45 (in Russian).
6. **Parmon V.N.** Future catalytic technologies for renewable and unconventional energy. *Khim.Interesakh Ustoych. Razvitiya*. 2000. V. 8. N 4. P. 555 (in Russian).
7. **Pakhomov N.A.** Scientific bases of preparation of catalysts: introduction to theory and practice. Novosibirsk: Izd-vo Sib. otd-niya RAN. 2011. 261 p. (in Russian).
8. **Baronskaya N.A., Minyukova T.P., Khassin A.A., Yuryeva T.M., Parmon V.N.** Enhancement of water-gas shift reaction efficiency: catalysts and the catalyst bed arrangement. *Usp. Khim*. 2010. V. 79. N 11. P. 1112 – 1133 (in Russian). DOI: 10.1070/RC2010v079n11ABEH004160.
9. **Il'in A.A., Babaiykin D.V., Smirnov N.N., Il'in A.P.** Problems of low-temperature conversion of carbon monoxide by water vapor to hydrogen in the production of ammonia. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2013. V. 56. N 12. P. 3 – 14 (in Russian).
10. Purification of technological gases. Ed. by Semenova T.A., Leites. I.L. M.: Khimiya. 1977. 487 p. (in Russian).
11. **Sosna M.Kh., Kasym O.N.** Main trends in the development of ammonia production technology. *NeftGazoKhimiya*. 2017. 4. P. 17-21 (in Russian).
12. **Ovsienko O.L., Ovsienko P.V., Cherepnova A.V.** Catalytic conversion of carbon in a reactor with a solid fine-dispersed coolant. *Kataliz Prom-ti*. 2002. N 6. P. 41-45 (in Russian).
13. **Babaiykin D.V., Il'in A.A., Il'in A.P., Rumyantsev R.N., Denisova K.O.** Investigation of the formation of impurities during the conversion of carbon monoxide in the production of ammonia on aggregates of large unit capacity. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2015. V. 58. N 9. P. 29 – 33 (in Russian).
14. **Il'in A.P., Smirnov N.N., Il'in A.A.** Development of catalysts for the medium-temperature conversion of carbon monoxide in the production of ammonia. *Ros. Khim. Zhurn*. 2006. V. 2. N 3. P. 84 – 93 (in Russian).

16. Справочник азотчика. М.: Химия. 1986. 512 с.
17. **Голосман Е.З., Волченкова С.А.** Катализаторы импортозамещения. *Нефтегазохимия*. 2017. № 3. С. 41 – 51.
18. **Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А.** Механохимический синтез катализаторов на основе ферритов кальция и меди для процессов среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром. *Кинетика и катализ*. 2006. Т. 47. № 6. С. 1-6. DOI: 10.1134/S0023158406060139.
19. **Лин Г.И., Самохин П.В., Кипнис М.А.** Синтез метанола и диметилового эфира из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в проточно-циркуляционном режиме. *Катализ в пром-ти*. 2019. Т. 19. № 6. С. 436-444. DOI: 10.18412/1816-0387-2019-6-436-444.
20. **Centi G., Perathoner S.** Heterogeneous catalytic reactions with CO<sub>2</sub>: Status and perspective. *Stud. Surf. Sci. & Catal.* 2004. V. 153. P. 1–8.
21. **Сазонов И.В.** Катализаторы синтеза метанола. *Изв. вузов. Нефть и газ*. 2010. № 2. С. 117 – 122.
22. **Ильин А.А.** Получение оксида железа из металлических порошков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 5. С. 62-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20196205.6009.
23. **Румянцев Р.Н., Лебедев М.А., Попов Д.С., Ильин А.А., Ужевская У.С., Ильин А.П.** Анализ катализатора среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 83-88. DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5876a.
15. **Demidenko I. M. Ammiak.** Ammonia. Technology issues. Donetsk: GIK «Novaya pechat'», ООО «Lebed'». 2001. 497 p. (in Russian).
16. Reference book of azotchik. M.: Khimiya. 1986. 512 p. (in Russian).
17. **Golosman E.Z., Volchenkova S.A.** Import substitution catalysts. *Neftgazokhimiya*. 2017. N 3. P. 41 - 51 (in Russian).
18. **Il'in A.P., Smirnov N.N., Ilyin A.A.** Mechanochemical synthesis of calcium and copper ferrite catalysts for medium-temperature carbon monoxide conversion. *Kinet. Catal.* 2006. V. 47. N 6. P. 901-906. DOI: 10.1134/S0023158406060139.
19. **Lin G.I., Samokhin P.V., Kipnis M.A.** Synthesis of Methanol and Dimethyl Ether from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> Under Flow-Circulation Conditions. *Catal. Ind.* 2020. V. 12. P. 101–109. DOI: 10.18412/1816-0387-2019-6-436-444.
20. **Centi G., Perathoner S.** Heterogeneous catalytic reactions with CO<sub>2</sub>: Status and perspective. *Stud. Surf. Sci. & Catal.* 2004. V. 153. P. 1–8.
21. **Sazonov I.V.** Methanol Synthesis Catalysts. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Neft' Gaz*. 2010. N 2. P. 117 - 122 (in Russian).
22. **Il'in A.A.** Synthesis of iron oxide from metal powders. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. N 5. P. 62–70. DOI: 10.6060/ivkkt.20196205.6009.
23. **Rumyantsev R.N., Lebedev M.A., Popov D.S., Il'in A.A., Uzhenskaya U.S., Ilyin A.P.** Analysis of catalyst of medium-temperature conversion of carbon monoxide by water vapor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 9-10. P. 83–88. DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5876a.

Поступила в редакцию 22.01.2021  
Принята к опубликованию 01.03.2021

Received 22.01.2021  
Accepted 01.03.2021