

СИНТЕЗ Zn/Cu СОРБЕНТОВ ОЧИСТКИ СИНТЕЗ-ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА

В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман, В.Г. Матвеева, Н.В. Лакина, Э.М. Сульман

Валентин Юрьевич Долуда*, Валентина Геннадьевна Матвеева, Наталия Валерьевна Лакина, Эсфирь Михайловна Сульман

Кафедра Биотехнологии и химии, Тверской государственной технической университет, наб. А. Никитина 22, Тверь, Российская Федерация, 170026

E-mail: doludav@yandex.ru*, matveeva@science.tver.ru, lakina@yandex.ru, sulman@online.tver.ru

Михаил Геннадьевич Сульман

Кафедра стандартизации, сертификации и управления качеством, Тверской государственной технической университет, наб. А. Никитина 22, Тверь, Российская Федерация, 170026

E-mail: science@science.tver.ru

В статье отражены результаты исследования синтезированных Zn/Cu хемосорбентов в очистке синтез-газа от сероводорода. Хемосорбенты были синтезированы различными методами включая: золь-гель метод, гидротермальный метод, механохимический метод и микроэмульсионный метод. Синтезированные образцы были исследованы такими физико-химическими методами как хемосорбция водорода, низкотемпературная сорбция азота, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и электронная микроскопия. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наибольшей активностью обладает образец, синтезированный микроэмульсионным методом. Также этот образец характеризуется наибольшей общей площадью поверхности и наибольшей площадью поверхности активного металла. Поверхность этого образца имеет следующий элементный состав 57-61 ат. % Cu^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} в форме оксидов и 1,5-3,0 ат. % Zn^{+2} , Al^{+3} в форме соответствующих алюминатов. Наименьшую активность показал образец, синтезированный механохимическим способом, что может быть объяснено большим содержанием алюминатов в активной фазе. Полученные значения сорбционной емкости по извлечению сероводорода из синтез-газа показали корреляцию со значениями эффективной площади поверхности активного металла в синтезированных сорбентах.

Ключевые слова: Zn/Cu сорбент, синтез-газ, очистка, H_2S , CO_2

UDC: 547.721, 544.47

Zn/Cu SORBENT SYNTHESIS FOR SYN-GAS PURIFICATION FROM HYDROGEN SULFIDE

V.Yu. Doluda, M.G. Sulman, V.G. Matveeva, N.V. Lakina, E.M. Sulman

Valentin Yu. Doluda*, Valentina G. Matveeva, Natalia V. Lakina, Esfir M. Sulman

Department of Biotechnology and Chemistry, Tver State Technical University, Nab. A. Nikitina, 22, Tver, 170026, Russia

E-mail: doludav@yandex.ru*, matveeva@science.tver.ru, lakina@yandex.ru, sulman@online.tver.ru

Mikhail G. Sulman

Department of Standardization, Certification and Quality Management, Tver State Technical University, Nab. A. Nikitina, 22, Tver, 170026, Russia

E-mail: science@science.tver.ru

The article is devoted to the synthesis of Zn/Cu sorbents and their study for the adsorption purification of synthesis gas from sulfur-containing compounds. The sorbents were synthesized using precipitation method, hydrothermal treatment, and mechanical grinding and microemulsion method. The article contains results of the physico-chemical studies of Zn/Cu sorbents with hydrogen chemisorption, nitrogen adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy and electron microscopy. Studies showed that the most active sample, synthesized by microemulsion method, is characterized by highest surface area and highest concentration of surface active metal as compared with to other samples. The sample surface consists of 57-61 at. % Cu⁺², Zn⁺², Al⁺³ in form of oxides and 1.5-3.0 at. % Zn⁺², Al⁺³ in form of aluminates. The sample synthesized by mechanical grinding of oxides showed the lowest activity in hydrogen sulfide sorption that explains by higher concentration of aluminates in the active face. The results of Zn/Cu sorption activity showed well correlation of hydrogen sulfide sorption capacity with sample surface area and surface concentration of active metal.

Key words: Zn/Cu sorbent, syn-gas, purification, H₂S, COS

Для цитирования:

Долуда В.Ю., Сульман М.Г., Матвеева В.Г., Лакина Н.В., Сульман Э.М. Синтез Zn/Cu сорбентов очистки синтез-газа от сероводорода. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 61–66.

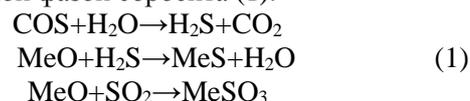
For citation:

Doluda V.Yu., Sulman M.G., Matveeva V.G., Lakina N.V., Sulman E.M. Zn/Cu sorbent synthesis for Syn-gas purification from hydrogen sulfide. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 3. P. 61–66.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез-газ является важным сырьем современной химической промышленности и широко применяется для получения как его отдельных составляющих – монооксида углерода и водорода, так и важных химических соединений, в том числе аммиака, метанола, органических растворителей и жидких топлив [1-5]. В настоящее время существует несколько методов получения синтез-газа, в том числе: паровая каталитическая конверсия газообразных и жидких углеводородов, паровая газификация биомассы и углеродсодержащих твердых топлив и пиролизическая обработка как жидкого, так и твердого органического топлива [6-7]. При этом в независимости от используемого метода, полученный исходный газ содержит большое количество примесей и требует очистки от диоксида углерода, оксидов азота, циановодорода, сероводорода и сульфида оксида углерода [6-7]. В настоящее время для этой цели чаще всего используется двухступенчатая очистка синтез-газа, включающая стадию абсорбционной очистки щелочными растворами от диоксида углерода, оксидов азота и циановодорода и стадию хемосорбционной очистки от серосодержащих соединений [8]. Получаемый таким образом синтез-газ не должен включать в себя более 0,006 моль/м³ серосодержащих соедине-

ний. В качестве активной фазы последней стадии очистки обычно используют оксиды цинка, магния, никеля, меди, марганца, молибдена, железа, олова и т.п. [8, 9]. Для увеличения механической прочности и дисперсности оксиды активных металлов могут быть смешаны с различными неорганическими сорбентами [10, 11]. При этом на поверхности подобных систем происходит гидролиз сульфида оксида углерода, взаимодействие сероводорода и диоксида серы с оксидной фазой сорбента (1).



Основными характеристиками эффективной работы подобных систем является максимальная хемосорбционная емкость образца до проскока сероводорода и других серосодержащих примесей, что может быть достигнуто увеличением активной поверхности синтезируемых систем.

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Методика синтеза хемосорбента

а) получение сорбента методом совместного осаждения

Для приготовления образца Zn/CuI сорбента методом соосаждения стакан с 1М раствором нитрата цинка, меди и алюминия помещался на магнитную мешалку, после чего к нему по каплям

добавлялся 1М раствор гидроксида натрия до прекращения образования осадка. Введение соединений алюминия в состав сорбента необходимо для образования фазы оксида алюминия, что в свою очередь способствует увеличению механической прочности и увеличению дисперсности оксидов цинка и меди на поверхности носителя [10, 11].

Суспензию гидроксидов оставляли на 48 ч при комнатной температуре для полного завершения процесса осаждения. После этого раствор центрифугировали, осадок трехкратно промывали водой и сушили при 105 °С. Высушенный осадок помещали в муфельную печь и кальцинировали при 550 °С.

б) получение сорбента гидротермальным способом

Для получения образца Zn/Cu₂ катализатора гидротермальным способом 1М раствор нитратов цинка, меди и алюминия помещали в автоклав, где он догревался до 180 °С. Нагретый образец оставляли на 1 сут в автоклаве для завершения реакции гидролиза. После этого приготовление образца велось в соответствии с первым методом.

в) получение сорбента механохимическим способом

Для получения образца Zn/Cu₃ механохимическим способом приготавливали смесь предварительно кальцинированных оксидов алюминия (24 мас.%), цинка (38 мас. %) и меди (38 мас. %). Смесь перемалывали в течение 2 ч в шаровой мельнице. После этого помещали в муфельную печь и кальцинировали при 550 °С.

г) получение сорбента эмульсионным способом

Для получения образца Zn/Cu₄ эмульсионным способом приготавливали эмульсию 1М растворов нитрата цинка, меди и алюминия в минеральном масле с добавлением стеариновой кислоты в качестве поверхностно активного вещества. К приготовленной эмульсии по каплям добавляли аликвотное количество 1М раствора гидроксида натрия и выдерживали суспензию в течение 12 ч. После этого осадок центрифугировали и поочередно промывали на центрифуге гексаном, изопропиловым спиртом и водой. Осадок сушили при 105 °С и кальцинировали в муфельной печи при 550 °С.

Физико-химическое исследование синтезированных образцов

Содержание Zn, Cu, Al в синтезированных образцах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. Измерения проводили на РФА-анализаторе Spectroscan max. Был использован родиевый анод с $l = 0,615 \text{ \AA}$; напряжение на аноде 30 кВ и сила

тока 30 mA, время накопления сигнала 300 с. Для определения содержания Zn, Cu и Al была приготовлена серия стандартных образцов, содержащих оксиды вышеуказанных металлов.

Определение количества поверхностно доступного оксида металла осуществлялось путем измерения количества адсорбированного поверхностью катализатора водорода. Для этого был использован анализатор хемосорбции газов Chemosorb 4580. Образец катализатора помещали в кварцевую кювету и продували гелием при температуре 300 °С, после охлаждения образца до температуры 25 °С производилась импульсная подача газовой смеси водорода и гелия. Количество адсорбированного водорода определялось при помощи катарометра по предварительно рассчитанной калибровочной прямой.

Для определения общей площади поверхности синтезированных образцов был использован анализатор сорбции газов Beckman coulter 3000. Расчет площади поверхности микро и мезопор катализатора производился с использованием модели Т-графика.

Для определения морфологических характеристик синтезированных катализаторов были получены микрофотографии образцов катализаторов с использованием сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG (США), а также просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM1010 (США).

Исследование поверхностного состава синтезированных катализаторов производилось с использованием спектрометра ЭС 2403 М-Т. Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое MgK α излучение ($h\nu = 1253,6 \text{ эВ}$). Математическое моделирование пиков S, Zn, Cu и Al проведено в соответствии с учетом параметров подуровней.

Методика проведения очистки синтез-газа

Установка для проведения очистки синтез-газа представлена на рис. 1.

Для проведения реакции был использован синтез-газ, полученный по методике, описанной в статье [12], предварительно очищенный моноэтаноломином и сжатый компрессором до давления 20 атм. В конечный состав синтез-газа входили следующие вещества – CO – 18,6 об. %, CO₂ – 0,08 об. %, H₂ – 53,4 об. %, N₂ – 14,4 об. %, CH₄ – 9,9 об. %, C₂H₂ – 0,09 об. %, C₂H₄ – 1,3 об. %, C₂H₆ – 0,17 об. %, H₂S – 0,02 об. %. Реактор 5 заполнялся сорбентом в количестве 10 г и нагревался до температуры 250 °С при помощи печи 6. В дальнейшем систему продували синтез-газом со скоростью 5 мл/мин. Реакционная смесь попадала в газовую кювету

объемом 10 мл ИК спектрометра Инфралюм ФТ-08 по соединительной трубке. Анализ содержания сероводорода в смеси проводился по ν SH колебаниям в области $2550\text{--}2600\text{ см}^{-1}$, измерение концентраций сероводорода производилось один раз в 5 мин. Для сравнения сорбционных свойств синтезированных сорбентов был использован образец Actisorb 301 компании Clariant inc.

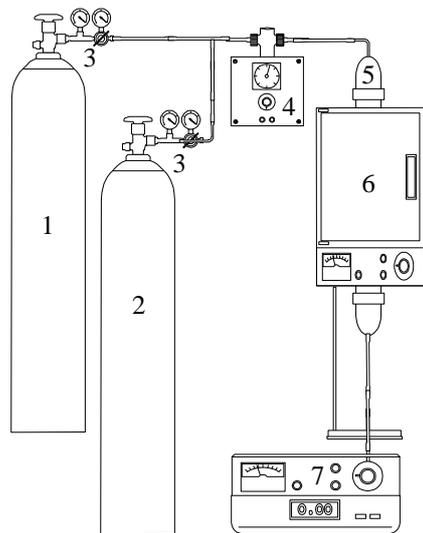


Рис. 1. Стенд для изучения процесса очистки синтез газа (1- баллон с неочищенным синтез газом, 2 – баллон с воздухом, 3 - редуктор, 4- регулятор расхода газа, 5 – трубчатый реактор, 6 – лабораторная трубчатая печь, 7 – ИК спектрометр)
Fig. 1. Reaction set up for syn gas purification process study, where: 1 – bottle with impure syn gas, 2 – gas bottle with air, 3 – gas reducer, 5 – tube reactor, 6 – laboratory tube furnace, 7 – IR analyzer

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты физико-химических исследований синтезированных сорбентов представлены в табл. 1. Высушенные, не прокаленные образцы синтезированных сорбентов характеризуются наличием больших площадей поверхности, превышающих таковую для коммерческого образца в 1,1-2,5 раза (табл. 1), что может быть объяснено более высоким содержанием алюминия в синтезированных образцах по сравнению с промышленным аналогом. В дальнейшем при прокаливании всех образцов происходит значительная потеря площади поверхности, что может быть обусловлено частичным спеканием образцов. Наибольшее содержание меди и цинка 38% обнаружено в образце Cu/Zn3, синтезированном механохимическим способом, однако этот образец характеризуется наименьшим значением площади мезопор и наименьшим количеством поверхностно доступных металлов.

Таблица 1

Физико-химические характеристики синтезированных образцов сорбентов
Table 1. Physical-chemical characteristics of synthesized sorbent samples

Образец	Cu/Zn/Al ^a , масс. %	S_{Me}^b , ммоль/г	S_{Mezo}^b , м ² /г	S_{Mezo}^g , м ² /г
Cu/Zn1	32/27/24	16,3	205	69
Cu/Zn2	36/25/24	24,9	231	73
Cu/Zn3	38/38/25	12,6	149	45
Cu/Zn4	24/38/26	38,7	242	87
Actisorb 301	42/22/11	32,5	115	41

Примечание: а – по данным РФА спектроскопии, б – определено по результатам хемосорбции водорода, в – определено по результатам исследования сорбции азота для образцов после сушки, г – определено по результатам исследования сорбции азота для образцов после кальцинирования
Note: a – according to XRD, б – determination from hydrogen chemo-sorption, в – determination from nitrogen sorption for samples after drying, г - determination from nitrogen sorption for samples after calcinations

Образец Cu/Zn4, синтезированный эмульсионным методом, характеризуется наибольшими значениями площади мезопор и наибольшим количеством поверхностно доступных металлов. Поверхность этого катализатора представлена кристаллитами оксидов с диаметром отдельных частиц от 20 до 100 нм (рис. 2).

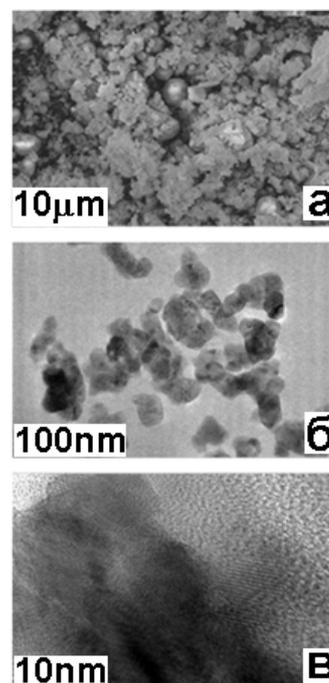


Рис. 2. Микрофотографии образца Cu/Zn4, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (а), просвечивающей электронной микроскопии (б, в)

Fig. 2. Microphotographs of Cu/Zn4 obtained with: SEM (а); TEM (б, в)

РФЭС исследование для образцов Cu/Zn1, Cu/Zn2, Cu/Zn4 и Actisorb 301 показало присутствие 57-61 ат. % Cu^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} в виде оксидов и 1,5-3 ат. % Zn^{+2} , Al^{+3} в виде алюмината. В то время как для образца Cu/Zn3 поверхностная концентрация Zn^{+2} , Al^{+3} в виде алюмината повышается до 12,4 ат. %.

В ходе изучения динамической сорбционной емкости синтезированных образцов (рис. 3, табл. 2) при хемосорбции сероводорода из потока синтез-газа было установлено, что катализатор Cu/Zn4 обладает наибольшей сорбционной емкостью, при этом увеличение содержания сероводорода в потоке происходит только после 18-20 ч реакции.

Таблица 2

Результаты динамического определения сорбционной емкости катализаторов по сероводороду
Table 2. The results of determination of catalysts sorption capacity on hydrogen sulfide

Образец	$C_{\text{дин}}, \text{г}(\text{H}_2\text{S})/\text{г}(\text{обр})$
Cu/Zn1	0,08
Cu/Zn2	0,1
Cu/Zn3	0,06
Cu/Zn4	0,12
Actisorb 301	0,11

Наименьшим значением сорбционной емкости характеризуется образец Cu/Zn3, приготовленный механохимическим способом и обладающий минимальным количеством поверхностно активного металла. Образцы Cu/Zn1 и Cu/Zn2, обладающие промежуточными значениями количества поверхностно доступного металла, также характеризуются промежуточной сорбционной емкостью при хемосорбции сероводорода.

Промышленный образец Actisorb 301 показал достаточно высокую сорбционную ёмкость по сероводороду (рис. 3, табл. 2), превышающую значения для образцов Cu/Zn1, Cu/Zn2, Cu/Zn3, что закономерно объясняется более высоким содержанием поверхностно доступного металла. Образец Cu/Zn3, синтезированный механохимическим способом, показал наименьшую активность, что может быть связано с формированием алюмината цинка, наличие которого подтверждается данными

РФЭС. РФЭС исследование синтезированных образцов после проведения хемосорбции сероводорода из потока газа показали формирование сульфидов и сульфатов меди и цинка на поверхности катализаторов.

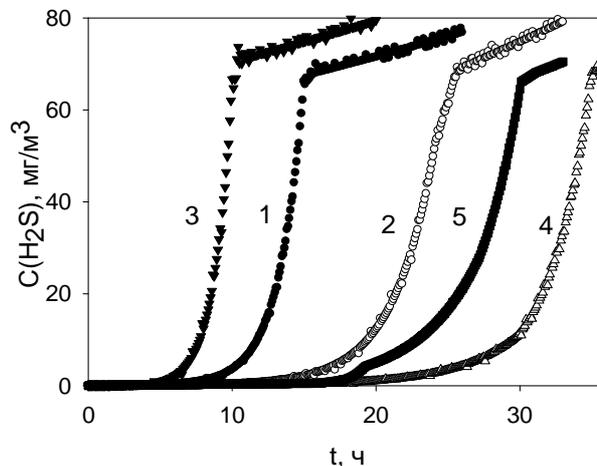


Рис. 3. Кривые проскока сероводорода через слой сорбента: 1 - Cu/Zn1, 2 - Cu/Zn2, 3 - Cu/Zn3, 4 - Cu/Zn4, 5 - Actisorb 301
Fig. 3. Curves of hydrogen sulfide breakthrough over sorbent layer: 1 - Cu/Zn1, 2 - Cu/Zn2, 3 - Cu/Zn3, 4 - Cu/Zn4, 5 - Actisorb 301

ВЫВОДЫ

Осуществлены синтезы хемосорбентов сероводорода из потока синтез-газа, позволившие получить активные образцы с различными структурно-морфологическими свойствами. Установлено, что применение эмульсионного способа синтеза способствует увеличению как общей площади поверхности образца, так и количества поверхностно активного оксида металла, сорбционная емкость синтезированного таким образом образца по сероводороду превышает значения сорбционной емкости для промышленного аналога. Использование различных методов синтеза Cu/Zn сорбентов сероводорода из потока синтез-газа позволило установить прямую зависимость между количеством поверхностно доступных оксидов металлов и общей сорбционной емкостью исследованных сорбентов по сероводороду.

Исследование проведено при финансовой поддержке РФФИ проект 14-08-00755.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киргина М.В., Левашова А.И., Попок Е.В., Чеканцев Н.В. Ультрадисперсные катализаторы синтеза углеводородов из CO и H₂ на основе электровзрывных порошков железа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 11. С. 57-59.
2. Писаренко В.Н., Писаренко Е.В., Саркисов П.Д. Технология процесса синтеза метанола из низконапорного

REFERENCES

1. Kirgina M.V., Levashova A.I., Popok E.V., Chekantsev N.V. Ultradispersed catalysts based on iron powders electro-explosion for hydrocarbons synthesis from CO and H₂. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 11. P. 57-59 (in Russian).
2. Pisarenko V.N., Pisarenko E.V., Sarkisov P.D. Technology of methanol synthesis from a low pressure natural gas.

- природного газа. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 111-113.
3. **Быков А.В., Рубин М.А., Сульман М.Г., Сульман Э.М.** Жидкофазный синтез метанола с использованием промышленного медно-цинкового катализатора. *Катализ в промышленности*. 2014. № 1. С. 60-67.
 4. **Наренков Р.Ю., Кладова Д.Ю., Сапунов В.Н.** Катализ модифицированными цеолитами процесса конверсии метанола в углеводороды. *Хим. пром-ть сегодня*. 2014. № 3. С. 11-19
 5. **Ечевский Г.В., Коденев Е.Г., Носырева Г.Н.** Способы повышения стабильности каталитического действия цеолитов типа MFI и увеличения общего срока службы катализаторов на их основе. *Катализ в пром-ти*. 2013. № 4. С. 6-10.
 6. **Латышев В.П., Мельник С.В., Казанцева Н.И., Шевченко Г.Г.** Технология производства горючего газа из бурьих углей в газогенераторе кипящего слоя. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51. Вып. 12. С. 77-79.
 7. **Мессерле В.Е., Устименко А.Б.** Плазмохимические технологии переработки топлив. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 30-34.
 8. **Лейтес И.Л., Аветисов А.К., Язвикова Н.В., Суворкин С.В., Байчток Ю.К., Дудакова Н.В., Деев К.Н., Косарев Г.В.** Исследование физико-химических свойств модифицированного МДЭА-абсорбента для тонкой очистки синтез-газа от диоксида углерода в производстве аммиака. *Хим. пром-ть сегодня*. 2003. № 1. С. 34.
 9. **Епихин А.Н., Сомов А.А.** Очистка и корректировка состава синтетического газа для получения жидких углеводородов. *Теплоэнергетика*. 2011. Т. 58. № 6. С. 76-80.
 10. Catalyst for SynGas. Catalysts catalogue. Switzerland: Clariant. 2010.
 11. **Yamadaya S., Oba M., Hasegawa T., Ogawa K., Kotera Y.** The mechanical strength of heterogeneous catalyst: I. The tensile strength of pelletized alumina catalysts. *J. Catalysis*. 1970. V. 19. P. 264-270. DOI: 10.1016/0021-9517(70)90247-2.
 12. **Долуда В.Ю., Сульман М.Г., Косивцов Ю.Ю., Лакина Н.В., Сульман Э.М.** Паровая газификация низкосортных твердых топлив твердой области. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 3. С. 69-73.
- Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 51. N 1. P. 111-113 (in Russian).
3. **Bykov A.V., Rubin M.A., Sulman M.G., Sulman E.M.** The liquid-phase methanol synthesis using a commercial copper-zinc catalyst. *Kataliz v promyshlennosti*. 2014. N 1. P. 60-67.
 4. **Narenkov R.Yu., Kladova D.Yu., Sapunov V.N.** Catalysis by modified zeolites of methanol conversion to hydrocarbons. *Khim. Promysh. Segodnya*. 2014. N 3. P. 11-19 (in Russian).
 5. **Echevsky G.V., Kodenev E.G., Nosyрева G.N.** The methods of stability improving of the MFI type zeolites and increase of their overall lifetime. *Kataliz v promyshlennosti*. 2014. N 4. P. 6-10 (in Russian).
 6. **Latishev V.P., Melnik S.V., Kazantseva N.I., Shevchenko G.G.** The technology of fuel gas production from brown coal in fluidized bed gasifier. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 51. N 12. P. 77-79 (in Russian).
 7. **Messerle V.E., Ustimenko A.B.** Plasma-chemical processing technology of fuels. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 4. P. 30-34 (in Russian).
 8. **Leityes I.L., Avetisov A.K., Yazvikova N.V., Suvorkin S.V., Baiychtok Yu.K., Dudakova H.V., Deev K.N., Kosarev G.V.** The study of physicochemical properties of the modified MDEA absorbents for fine purification of the synthesis gas from the carbon dioxide in ammonia production. *Khim. Prom. Segodnya*. 2003. N 1. P. 34 (in Russian).
 9. **Epikhin A.N., Somov A.A.** Cleaning of, and adjustment of the composition of the synthetic gas to produce liquid hydrocarbons. *Teplenergetika*. 2011. V. 58. N 6. P. 529-533 (in Russian).
 10. Catalyst for SynGas. Catalysts catalogue. Switzerland: Clariant. 2010.
 11. **Yamadaya S., Oba M., Hasegawa T., Ogawa K., Kotera Y.** The mechanical strength of heterogeneous catalyst: I. The tensile strength of pelletized alumina catalysts. *J. Catalysis*. 1970. V. 19. P. 264-270. DOI: 10.1016/0021-9517(70)90247-2.
 12. **Doluda V.Yu., Sulman M.G., Kosivtsov Yu.Yu., Lakina N.V., Sulamn E.M.** Steam gasification of low-grade solid fuels of Tver region. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 3. P. 69-73 (in Russian).

Поступила в редакцию 13.09.2016
Принята к опубликованию 28.12.2016

Received 13.09.2016
Accepted 28.12.2016