

АНАЛИЗ КАТАЛИЗАТОРА СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Р.Н. Румянцев, М.А. Лебедев, Д.С. Попов, А.А. Ильин, У.С. Ужевская, А.П. Ильин

Руслан Николаевич Румянцев*, Михаил Анатольевич Лебедев, Данил Сергеевич Попов, Александр Александрович Ильин, Ульяна Сергеевна Ужевская, Александр Павлович Ильин
Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра технологии неорганических веществ, Шереметевский проспект, 7, г. Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: rnr86@ya.ru*, kaftnv@mail.ru, p_danil@mail.ru, ilyin@isuct.ru, auroks.blass@mail.ru, ilyinap@isuct.ru

Работа посвящена исследованию железохромового катализатора, который используется на стадии среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром в крупнотоннажных производствах аммиака и водорода. В качестве объекта исследований выбран катализатор марки S, литературные данные по свойствам которого отсутствуют. При выполнении работы применялись такие методы исследований как рентгенофазовый, синхронный термический и лазерный анализ, сканирующая электронная спектроскопия, газовая хроматография, метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Показано, что в состав катализатора входят, кроме основных компонентов (Fe, Cr, Si), промотирующие добавки (Ca, Mn) в виде соединений, находящихся в нанодисперсной рентгеноморфной фазе. Исследуемый катализатор имеет довольно развитую удельную поверхность, которая составляет $96,4 \pm 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Путем обработки изотерм адсорбции-десорбции азота установлено, что в образце отсутствуют микро- и макропоры, а мезопоры имеют размеры от 3 до 15 нм. Каталитическая активность образца оценивалась по степени превращения CO на каталитической установке высокого давления ПКУ-2. Условия эксперимента были максимально приближены к промышленным: давление в реакторе составляло 2,2 МПа, интервал исследуемых температур 300-420 °С, объемная скорость газа 2500 ч⁻¹. Максимальная степень превращения CO достигается при 360 °С и составляет 91%. Анализ парового конденсата, который образуется в процессе конверсии, выявил наличие в нем метилацетата, метанола, этанола, бутанола. Результаты выполненной работы могут быть использованы при разработке новых, более эффективных каталитических систем для процесса среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром.

Ключевые слова: железохромовый катализатор, конверсия монооксида углерода, активность, селективность, физико-химические свойства

ANALYSIS OF CATALYST OF MEDIUM-TEMPERATURE CONVERSION OF CARBON MONOXIDE BY WATER VAPOR

R.N. Rumyantsev, M.A. Lebedev, D.S. Popov, A.A. Il'in, U.S. Uzhevskaya, A.P. Il'in

Ruslan N. Rumyantsev*, Mikhail A. Lebedev, Danil S. Popov, Alexander A. Il'in, Ulyana S. Uzhevskaya, Alexander P. Il'in
Department of Inorganic Substances Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: rnr86@ya.ru*, kaftnv@mail.ru, p_danil@mail.ru, ilyin@isuct.ru, auroks.blass@mail.ru, ilyinap@isuct.ru

The work is devoted to the investigation of the iron-chromium catalyst, which is used at the stage of medium-temperature conversion of carbon monoxide by steam in large-capacity ammonia and hydrogen production. S brand catalyst was chosen as the object for research. Literature data on the properties of this object are absent. In carrying out the work, such research methods as X-ray phase, synchronous thermal and laser analysis, scanning electron spectroscopy, gas chromatography, and the method of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen were used. It is shown that, in addition to the main components (Fe, Cr, Cu) the catalyst contains promoters (Ca, Mn) in the form of compounds in the nanodispersed X-ray diffraction phase. The investigated catalyst has a rather developed specific surface, which is $96.4 \pm 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$. By processing nitrogen adsorption-desorption isotherms, it has been found that there are no micro- and macropores in the sample, and the available mesopores have sizes from 3 to 15 nm. The catalytic activity of the sample was evaluated by the degree of CO conversion in the catalytic high-pressure unit PKU-2. The maximum degree of CO conversion is reached 91% at 360 °C. Analysis of the steam condensate formed during the conversion revealed the presence of methyl acetate, methanol, ethanol, butanol in it. The results of the work performed can be used to develop new, more efficient, catalytic systems for the process of medium-temperature conversion of carbon monoxide by steam.

Key words: iron chromium catalyst, carbon monoxide conversion, activity, selectivity, physicochemical properties

Для цитирования:

Румянцев Р.Н., Лебедев М.А., Попов Д.С., Ильин А.А., Ужевская У.С., Ильин А.П. Анализ катализатора средне-температурной конверсии монооксида углерода водяным паром. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 83–88

For citation:

Rumyantsev R.N., Lebedev M.A., Popov D.S., Il'in A.A., Uzhevskaya U.S., Il'in A.P. Analysis of catalyst of medium-temperature conversion of carbon monoxide by water vapor. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 9-10. P. 83–88

Аммиак является важным продуктом химической промышленности, а его производство – одно из самых крупнейших среди всех неорганических производств. Ежегодно на химических предприятиях выпускается более 225 млн т. аммиака. В основном аммиак используют для получения минеральных удобрений (карбамид [1], нитрат аммония [2] и др.), азотной кислоты, взрывчатых веществ [3], полимеров, соды (по аммиачному методу) [4] и других продуктов химической промышленности.

Одной из самых значимых и определяющих стадий в производстве синтетического аммиака является конверсия оксида углерода (II) водяным паром. Данная реакция протекает с применением катализаторов, что ставит задачу рационального выбора высокоселективного катализатора для данного процесса [5, 6].

В промышленности процесс конверсии проводится в две стадии: среднетемпературная (СТК), которая реализуется на железохромовых катализаторах при температурах 350–450 °С, и низкотемпературная (НТК), которая протекает на Cu-Zn контактах при температурах 200–250 °С [7, 8].

Катализаторы СТК производятся как в России, так и за рубежом. В большинстве имею-

щихся литературных данных [9–11] состав катализатора определяется тремя основными компонентами: оксид железа (~ 88%, в пересчете на Fe_2O_3), хрома (~ 7% – в пересчете на Cr_2O_3) и меди (~ 2% в пересчете CuO). Кроме того, в состав катализатора вводят промотирующие добавки, которые оказывают значительное влияние на активность и селективность процесса. Так, например, долгое время лучшим структурным промотором считался оксид калия [12]. Известно, что введение K_2O в состав катализатора в количестве 0,5–1,5% мас., увеличивает его удельную поверхность и существенно ускоряет процесс восстановления катализатора, а следовательно, повышает его активность. Введение ванадия также повышает удельную поверхность [13]. В работах [14, 15] предлагается вводить в катализатор оксиды лантаноидов, что позволяет снизить энергию активации реакций разложения органических соединений до CO_2 и H_2 , и тем самым повысить селективность катализатора. Имеются практические данные, подтверждающие теоретические исследования о том, что активность катализатора конверсии CO увеличивается за счет использования оксидов марганца [16].

В качестве текстурных промоторов, стабилизирующих структуру железохромового катали-

затора в условиях конверсии оксида углерода(II), применяют оксиды алюминия, кальция, магния, титана [17]. Эти вещества присутствуют в катализаторе в виде тонкодисперсных частиц и препятствуют спеканию микрочастиц активной фазы. Они отделяют кристаллы катализатора друг от друга, предотвращая, таким образом, уменьшение активной поверхности во время работы катализатора. Кроме термостабильности оксиды кальция и титана способствуют улучшению механической прочности гранул катализатора.

Значительное количество работ встречается по катализаторам конверсии монооксида углерода водяным паром, которые не содержат в своем составе соединений хрома [8, 14, 18, 19].

В настоящее время предприятиями, осуществляющими выпуск аммиака, используются зарубежные катализаторы, так как российские аналоги, способные конкурировать по свойствам с зарубежными, на рынке отсутствуют. Проводимая в настоящее время политика импортозамещения делает исследования в этой области весьма актуальными.

Любая разработка катализаторов начинается с исследований основных физико-химических и каталитических свойств уже существующих аналогов, опираясь на которые появляется возможность определить слабые стороны и сформулировать основные требования к новым, более эффективным каталитическим системам. Так как сведения по новейшим катализаторам в литературе отсутствуют, настоящая работа ставит перед собой целью исследование физико-химических и каталитических свойств зарубежного катализатора конверсии монооксида углерода водяным паром марки S.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбран катализатор марки S.

Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре ДРОН – 3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,15406$ нм, Ni-фильтр). Параметры источника питания 40 кВт и 20 мА. Скорость сканирования $2^\circ/\text{мин}$. Исходная щель 2 мм, щель детектора 0,25 мм. Площадь поверхности, изотермы адсорбции-десорбции и данные по распределению пор по размерам получены на приборе Sorbi-MS. Удельная поверхность определялась методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции – десорбции азота. Изотермы адсорбции-десорбции получены динамическим методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Перед исследованием образцы были просушены в токе азота при температуре 250°C в течение 60 мин.

Микрофотографии и данные по энергодисперсионному анализу состава получены с помощью микроскопа Vega 3 TESCAN.

Каталитические свойства в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром исследовались на проточной установке высокого давления ПКУ-2ВД. Состав реакционной газовой смеси: $\text{CO} - 12\%$; $\text{CO}_2 - 9\%$; $\text{H}_2 - 55\%$; остальное – N_2 . Соотношение пар : газ = 1. Фракция катализатора 0,315-0,63 мм. Давление в реакторе 2,2 МПа. Объемная скорость газа составляла 2500 ч^{-1} . Перед началом работы катализатор восстанавливался в течение 1 ч в токе реакционной газовой среды. Для определения продуктов реакции использовался газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М с детекторами по теплопроводности. Для разделения газовой смеси использовались насадочные колонки с адсорбентами NaX и HayeSep Q.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На СЭМ изображениях (рис. 1) катализатора видно, что он состоит из хлопьеобразных частиц, объединенных в агрегаты, которые имеют четко выраженную пористую структуру.

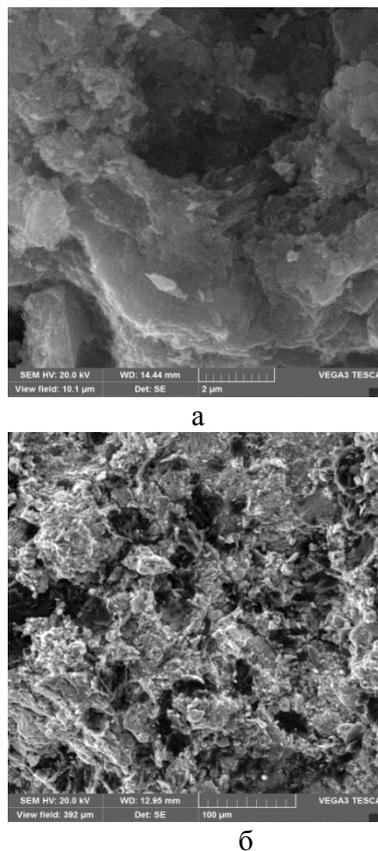


Рис. 1. СЭМ изображения катализатора марки S с разрешением 2 мкм (а) и 100 мкм (б)

Fig. 1. SEM images of S brand catalyst with 2 μm (a) and 100 μm (b) resolution

Исследование образца методом рентгенофазового анализа (рис. 2) показывает, на рентгенограмме наблюдается широкое гало в области углов до $2\Theta < 35^\circ$, свидетельствующее о том, что некоторая часть соединений, входящих в состав катализатора, находится в менее упорядоченном аморфном состоянии. Наряду с этим наблюдается четко выраженный рефлекс $2\Theta = 26,59^\circ$, который может быть отнесен к углероду. Очевидно, что углерод добавляется в катализатор с целью улучшения его формуемости при таблетировании. Кроме того, на рентгенограмме присутствуют уширенные рефлексы оксида железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

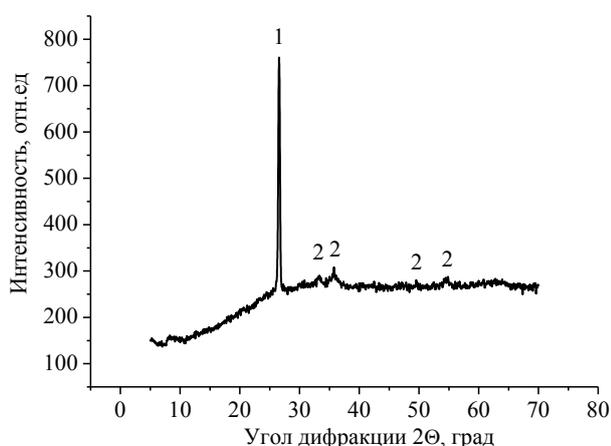


Рис. 2. Рентгенограмма катализатора марки S 1 – C; 2 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Fig. 2. The X-ray pattern of S brand catalyst 1 – C; 2 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Выполненный энергодисперсионный анализ (табл. 1) указывает на то, что в составе катализатора присутствуют кроме основных компонентов (Fe, Cr, Cu) промотирующие добавки (Ca, Mn). Соединения хрома в катализаторе выполняют роль текстурного промотора и предотвращают его спекание, оксиды меди позволяют повысить активность катализатора при низких температурах. Можно предположить, что кальций, который используется в качестве промотирующей добавки, необходим для повышения прочности катализатора, а марганец может оказывать положительное влияние как на каталитические свойства [16], так и на термостабильность катализатора.

Таблица 1

Фазовый состав

Table 1. The phase composition

Элемент	Fe	O	Cr	Cu	Ca	Mn
Содержание, %	72,66	13,55	8,13	2,78	2,37	0,51

Данные метода низкотемпературной десорбции азота (БЭТ) показывают, что образец катализатора имеет довольно развитую удельную поверхность, которая составляет $96,4 \pm 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$. На рис. 3 приведены изотермы адсорбции/десорбции азота образца катализатора. Данную изотерму можно отнести к IV типу, такого рода изотермы свойственны телам, имеющим переходные поры (мезопоры) по классификации Дубинина, то есть поры диаметром от десятков до сотен ангстрем [20].

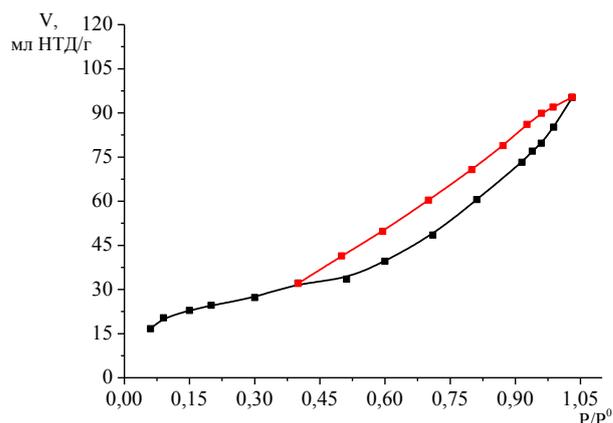


Рис. 3. Изотермы адсорбции/десорбции азота образца катализатора марки S

Fig. 3. The isotherms of adsorption/desorption processes of nitrogen of the sample of S brand catalyst

Данные обработки изотерм (табл. 2) указывают на то, что в нем отсутствуют микро- и макропоры. Мезопоры имеют узкое распределение, их средний диаметр равен 3-15 нм. Суммарный объем пор катализатора составляет $0,121 \text{ см}^3/\text{г}$.

Таблица 2

Распределение пор относительно их общего объема
Table 2. The distribution of the pore relative to their total volume

D_i , нм	dV_i/V_{sum} , %
3,4957	23,67
4,4297	11,36
5,8631	30,09
8,4406	21,34
14,998	13,53

Исследования каталитической активности (табл. 3) показывают, что максимальная степень превращения CO достигается при температуре 360°C и составляет 91%. Анализ парового конденсата выявил наличие в нем метилацетата, метанола, этанола, бутанола.

Таблица 3
Зависимость степени превращения СО от температуры
Table 3. The dependence of the degree of CO conversion on temperature

T, °C	300	320	340	360	380	400	420
XCO, %	52,35	75,76	86,47	91	88	80	60,8

ВЫВОДЫ

Установлено, что катализатор марки S состоит преимущественно из соединений, находящихся в нанодисперсном рентгеноаморфном состоянии, и содержит в своем составе помимо основных компонентов (Fe, Cr и Cu) промотирующие добавки (Ca и Mn).

Исследуемый катализатор обладает развитой удельной поверхностью, которая составляет

$96,4 \pm 0,5$ м²/г, и имеет мезопористую структуру с суммарным объемом пор, равным 0,121 см³/г.

Каталитическая активность образца оценивалась по степени превращения СО, максимальное ее значение достигается при температуре 360 °С и составляет 91%. Анализ парового конденсата выявил наличие в нем метилацетата, метанола, этанола, бутанола.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ, проект №СП-3477.2016.1 (в части исследования физико-химических свойств катализатора) и частичной поддержке Минобрнауки РФ, проект 3.1371.2017/4.6 (в части исследования каталитических свойств). При выполнении исследования привлекались ресурсы Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Elman A.R., Batov A.E.** Urea obtaining by CO and ammonia interaction Proc. of 5th Intern. Conf. on Env. Cat. Belfast University, UK. 31 Aug.-3 Sept. 2008. P. 184.
2. **Ворохобин И.С., Вязенова И.А., Таранушич В.А.** Технология получения фазостабилизированного нитрата аммония. *Изв. вузов. Сев.-Кав. рег. Сер.: Тех. науки.* 2012. № 5. С. 102-105.
3. **Ульянова Е. В., Денисюк А. П., Е Зо Тве, Русин Д.Л.** Баллиститные пороха с нитратом аммония. *Усп. в хим. и хим. тех.* 2011. Т. 128. № 12. С. 30-34.
4. **Насыров Р.Р., Даминев Р.Р.** Метод переработки основного отхода производства кальцинированной соды. *Баш. хим. ж.* 2008. Т. 15. № 3. С. 95-100.
5. **Воробьев Н.И.** Технология связанного азота и азотных удобрений. Минск: БГТУ. 2011. 215 с.
6. **Цалко Е.В., Михеев А.А.** Каталитические процессы в производстве аммиака. Стадия конверсии оксида углерода (II). *Вестн. КузГТУ.* 2010. № 5. С. 126-128.
7. **Mattos L.V., Jacobs G., Davis B.H., Noronha F.B.** Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. *Chem. Rev.* 2012. V. 112. N 7. P. 4094-4123. DOI: 10.1021/cr2000114.
8. **Ильин А.П., Ильин А.А., Смирнов Н.Н.** Разработка катализаторов для процесса среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. *Рос. хим. журн.* 2006. Т. 50. № 3. С. 84-93.
9. Каталог катализаторов ОАО Ангарский завод катализаторов и органического синтеза. Ангарск: АЗКиОС. 2011. 66 с.
10. **Быхало Е.А., Меньшиков В.В., Щанкина В.Г.** Оксид железа в технологии железохромового катализатора конверсии со водяным паром. *Усп. в хим. и хим. техн.* 2016. Т. 171. № 2. С. 101-102.
11. **Шпинель Е., Винтер М.С.** Технологии и катализаторы Топсе для производства водорода. *Газохимия.* 2010. Т. 11 № 1. С. 56-59.
12. **Курочкин В.Ю., Ильин А.А., Ильин А.П.** Механохимический синтез и каталитические свойства ферритов свинца, меди и марганца. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2006. Т. 49. Вып. 5. С. 42-45.

REFERENCES

1. **Elman A.R., Batov A.E.** Urea obtaining by CO and ammonia interaction Proc. of 5th Intern. Conf. on Env. Cat. Belfast University, UK. 31 Aug.-3 Sept. 2008. P. 184.
2. **Vorokhobin I.S., Vyzenova I.A., Taranushich V.A.** Technology for the production of phase-stabilized ammonium nitrate. *Izv. vuzov. Sev.-Kav. Reg. Ser.: Tekh. Nauki.* 2012. N 5. P. 102-105 (in Russian).
3. **Ul'yanova E. V., Denisjuk A. P., E Zo Tve, Rusin D. L.** Ballistic powder with ammonium nitrate. *Usp. v Khim. i Khim. Tekhnol.* 2011. V. 128. N 12. P. 30-34 (in Russian).
4. **Nasyrov R.R., Daminev R.R.** Method of processing of the main wastes of soda ash production. *Bash. Khim. Zhurn.* 2008. V. 15. N 3. P. 95-100 (in Russian).
5. **Vorob'ev N.I.** Technology of bounded nitrogen and nitrogen fertilizers. Minsk: BGTU. 2011. 215 p. (in Russian).
6. **Calko E.V., Mikheev A.A.** Catalytic processes in the production of ammonia. Stage of conversion of carbon oxide (II). *Vestn. KuzGTU.* 2010. N 5. P. 126-128 (in Russian)
7. **Mattos L.V., Jacobs G., Davis B.H., Noronha F.B.** Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. *Chem. Rev.* 2012. V. 112. N 7. C. 4094-4123. DOI: 10.1021/cr2000114.
8. **Il'in A. P., Il'in A.A., Smirnov N.N.** Development of catalysts for the process of medium-temperature conversion of carbon monoxide in the production of ammonia. *Ross. Khim. Zhurn.* 2006. V. 50. N 3. P. 84-93 (in Russian).
9. Catalyst Catalog OJSC Angarsk Plant of Catalysts and Organic Synthesis. Angarsk: AZKiOS. 2011. 66 p. (in Russian).
10. **Bykhalo E.A., Men'shikov V.V., Shchankina V.G.** The iron oxide in the technology of iron-chrome catalyst conversion of CO with steam. *Usp. v Khim. i Khim. Tekhnol.* 2016. V. 171. N 2. P. 101-102 (in Russian).
11. **Shpinel' E., Vinter M. S.** Technology and catalysts of Topsoe for the production of hydrogen. *Gazokhimiya.* 2010. V. 11. N 1. P. 56-59 (in Russian).
12. **Kurochkin V.Yu., Il'in A.A., Il'in A.P.** Mechanochemical synthesis and catalytic properties of lead, copper and manganese ferrites. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2006. V. 49. N 5. P. 42-45 (in Russian).

13. **Петров И.Я., Трясунов Б.Г.** Структура и каталитические свойства нанесенных оксидомolibденовых, оксидованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 17. Влияние щелочных промоторов на активность нанесенных оксидованадиевых катализаторов. *Вестн. КузГТУ*. 2008. № 4. С. 71-81.
14. **Курочкин В.Ю., Ильин А.А., Ильин А.П.** Регулирование активности и селективности катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода. *Современ. наукоемк. технологии*. 2007. № 2-3. С. 78-82.
15. **Кадыничив А.Ю., Калинин Ф.В., Данилова Л.Г.** Способ приготовления катализатора паровой конверсии оксида углерода и катализатор паровой конверсии оксида углерода. Пат. РФ № 2170615. 2001.
16. **Комова З.В., Калинин Ф.В., Коробка Н.С.** Способ приготовления железохромового катализатора. Пат. РФ №2275963. 2005.
17. **Петрова Е.М., Юнусова Л.М., Богачева Т.М., Касьянова Л.З., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г.** Влияние основного компонента и промоторов железоксидного катализатора на показатели процесса второй стадии дегидрирования изопентана. *Вестн. Казан. техн. ун-та*. 2013. № 22. С. 191-194.
18. **Ильин А. П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А.** Способ приготовления катализатора для среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром. Пат. РФ № 2254922. 2005.
19. **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.
20. **Greg S.J., Sing K.S.W.** Adsorption, Surface Area, Porosity. New York: Academic Press. 1982. 313 p.
13. **Petrov I.Ya., Tryasunov B.G.** Structure and catalytic properties of deposited oxide-molybdenum, oxide-vanadium oxide and oxide chromium catalysts for the dehydrogenation of hydrocarbons. 17. Effect of alkaline promoters on the activity of supported oxide-nanadic catalysts. *Vestn. KuzGTU*. 2008. N 4. P. 71-81 (in Russian).
14. **Kurochkin V.Yu., Il'in A.A., Il'in A.P.** Regulation of activity and selectivity of the catalyst for medium-temperature conversion of carbon monoxide. *Sovremen. Naukoemk. Tekhnologii*. 2007. N 2-3. P. 78-82 (in Russian).
15. **Kadyanichiv A.Yu., Kalinichenko F.V., Danilova L.G.** Method of preparation of the catalyst for the steam conversion of carbon monoxide and the catalyst for the steam conversion of carbon monoxide. RF Patent N 2170615. 2001. (in Russian).
16. **Komova Z.V., Kalinchenko F.V., Korobka N.S.** Iron-chromium catalyst preparation method (Options). RF Patent N 2275963. 2005. (in Russian).
17. **Petrova E.M., Yunusova L.M., Bogacheva T.M., Kas'yanova L.Z., Ahmed'yanova R.A., Liakumovich A.G.** Influence of the main component and promoters of the iron oxide catalyst on the process parameters of the second stage of isopentane dehydrogenation. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta*. 2013. N 22. P. 191-194 (in Russian)
18. **Il'in A.P., Smirnov N.N., Il'in A.A.** Method of preparing catalyst for median-temperature carbon monoxide with water steam conversion. RF Patent N 2254922. 2005. (in Russian).
19. **Il'in A.P., Smirnov N.N., Il'in A.A.** Mechanochemical synthesis of calcium and copper ferrite catalysts for medium-temperature carbon monoxide conversion. *Kinetika I Kataliz*. 2006. V. 47. N 6. P. 1-6 (in Russian).
20. **Greg S.J., Sing K.S.W.** Adsorption, Surface Area, Porosity. New York: Academic Press. 1982. 313 p.

Поступила в редакцию 25.06.2018
Принята к опубликованию 03.08.2018

Received 25.06.2018
Accepted 03.08.2018