

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

Катализаторы импортозамещения

Е.З. ГОЛОСМАН, д.х.н., проф., г.н.с.**С.А. ВОЛЧЕНКОВА**, инженер 1-й категорииНовомосковский институт азотной промышленности (ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»)
(Россия, Тульская обл., 301660, г. Новомосковск, ул. Связи, д. 10).

E-mail: evgolesman@yandex.ru

Представлены основные промышленные катализаторы, разработанные специалистами «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» в содружестве с рядом НИИ и вузов. Катализаторы нарабатываются катализаторным производством «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» и внедрены более чем на 200 предприятиях России, СНГ и дальнего зарубежья, относящихся к химической, нефтехимической, металлургической и другим отраслям промышленности. Срок службы ряда катализаторов составляет 15–20 лет. Высокая эффективность разработанных катализаторов, и в первую очередь катализаторов метанирования, конверсии углеводородных газов, сероочистки, очистки технологических и выбросных газов, позволила провести импортозамещение многих катализаторов иностранной фирмы. В январе 2017 года удалось провести импортозамещение высокоэффективного катализатора марки G1-11 немецкой фирмы для очистки коксовых газов, содержащих синильную кислоту, бензол, сероводород, воду, аммиак, на разработанный контакт НИАП-13-06 (КДА-18А). Температура процесса 1100–1200 °С. За счет низкого насыпного веса значительно снижен объем загрузки. Катализатор обеспечивает устойчивую конверсию диссоциации аммиака – 99,99%, что выше активности катализатора G1-11. Катализатор внедрен в цехе улавливания и переработки химических продуктов Магнитогорского металлургического комбината (ММК). В конце 2017 года планируется продолжить импортозамещение катализатором марки НИАП-13-06 (КДА-18А) в форме гранулы с двояковыпуклыми торцами и семью отверстиями еще в одном реакторе коксохимического производства ММК.

Ключевые слова: катализаторы, активность, насыпной вес, дезактивация, срок службы, импортозамещение.

Престиж, вот что, полагаем, в значительной степени движет творчество инженеров, ученых. И безусловно, хочется с хорошим многомиллионным эффектом внедрять свои разработки, на которые потрачены годы напряженного труда да и, как правило, немалые средства.

Приятно отметить, что среди 500 промышленных катализаторов, используемых в химии, нефтехимии, металлургии и других отраслях экономики России для широкого круга процессов неорганического, органического и экологического катализа, несколько десятков – это разработки Новомосковского института азотной промышленности (ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР») (на фото).

Широко известно, что с применением катализаторов создается 85–90% продукции химического и нефтехимического комплексов. Катализаторы также чрезвычайно широко

используются и для очистки технологических и выбросных газов практически во всех отраслях.

Яркий пример необходимости создания отечественных промышленных катализаторов был высказан академиком В. Пармоном. Страны – экспортеры катализаторов, особенно в условиях санкций, могут оказать огромное давление на экономику путем ограничения поставки важнейших катализаторов. Последствия этой жесткой политики весьма тревожны, ибо число стран, которые владеют полным комплексом технологий производства катализаторов, значительно меньше, чем число государств, владеющих технологией производства атомного оружия [1].

Катализаторы ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»

Промышленные катализаторы производства ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» выпускаются партиями от десятков килограмм до десятков тонн (табл. 1). Практически все выпускаемые катализаторы разработаны специалистами НИАП-КАТАЛИЗАТОРА, и в том числе в содружестве с рядом вузов и академических НИИ.

Часть вышеуказанных катализаторов синтезирована на основе разработанного нами направления – химия приготовления оксидных и металлоксидных смешанных цементосодержащих катализаторов. Разработаны физико-химические основы промышленной технологии приготовления высокоэффективных катализаторов метанирования, конверсии оксида углерода, получения защитных атмосфер, очистки газов и многих других процессов.

Многие из представленных катализаторов являются одними из лучших и в России, и в мире. Прежде всего это относится к выпускаемым ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» катализаторам для процессов метанирования, конверсии углеводородных газов, сероочистки, получения защитных

Геометрические формы катализаторов

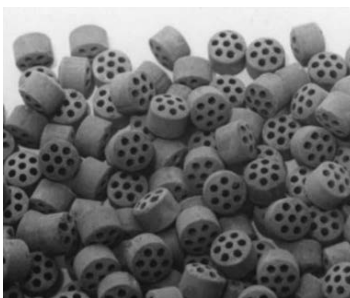


Таблица 1

Промышленные катализаторы, выпускаемые катализаторным производством ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»

Наименование	Марка, технические условия	Краткая характеристика
Метанирование		
1. Катализаторы метанирования	НИАП-07-01 (HKM-1) ТУ 2178-003-00209510-2006	NiO, Al ₂ O ₃ Таблетка
	НИАП-07-02 (HKM-4A) ТУ 2178-003-00209510-2006	NiO, Al ₂ O ₃ , CaO Таблетка
	НИАП-07-04 ТУ 113-03-00209510-89-2001	NiO, Al ₂ O ₃ Таблетка
	НИАП-07-05 ТУ 2178-005-00209510-2006	NiO, Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ Таблетка
	НИАП-07-07 ТУ 2178-018-83940154-2016	NiO, Al ₂ O ₃ , CaO Таблетка
Конверсия углеводородов		
2. Катализатор конверсии природного газа	НИАП-18 ТУ 113-03-2010-93	NiO, Al ₂ O ₃ , CaO Кольцо
3. Катализатор никелевый	НИАП-03-01 ТУ 2171-006-00209510-2007	NiO, Al ₂ O ₃ Цилиндр с двояковыпуклыми торцами и 7 отверстиями
4. Катализатор никелевый для конверсии углеводородных газов	НИАП-03-01Ш ТУ 2171-007-83940154-2011	NiO, Al ₂ O ₃ Шар с 7 отверстиями
5. Катализатор конверсии углеводородных газов	K-905-D1 ТУ 2171-003-83940154-2009	NiO, Al ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ Цилиндр с двояковыпуклыми торцами, 7 отверстиями и промотором
6. Катализатор для защитного слоя вторичных риформингов	НИАП-04-02 ТУ 113-03-00209510-103-2004	NiO, Al ₂ O ₃ Цилиндр с двояковыпуклыми торцами и 6-ю отверстиями
Конверсия оксида углерода		
7. Катализатор конверсии оксида углерода	НИАП-06-03 (HTK-10-2ФМ) ТУ 113-03-2013-2001	CuO, ZnO, CaO, Al ₂ O ₃ Экструдат
8. Катализатор для лобового слоя (конверсия оксида углерода)	НИАП-06-04 (HTK-10-2ЛФ) ТУ 113-03-2013-2001	CuO, ZnO, CaO, Al ₂ O ₃ Экструдат
9. Катализатор конверсии оксида углерода	K-CO (НИАП-06-07) ТУ 2171-009-83940154-2013	CuO, ZnO, MnO, Al ₂ O ₃ Таблетка, экструдат
10. Катализатор низкотемпературной конверсии оксида углерода	НИАП-06-06 (HTK-AKH) ТУ 113-03-00209510-105-2005	CuO, ZnO, Al ₂ O ₃ Таблетка
11. Катализатор низкотемпературной конверсии оксида углерода	HTK-4 ТУ 113-03-2001-91	CuO, Cr ₂ O ₃ , ZnO, Al ₂ O ₃ Таблетка
12. Катализатор синтеза 2-этилгексанола	HTK-10Г	CuO, ZnO, CaO, Al ₂ O ₃
13. Катализатор синтеза γ-бутиролактона (дегидрирование 1,4-бутандиола)	HTK-10Б	CuO, ZnO, CaO, Al ₂ O ₃
Катализаторы сероочистки		
14. Катализатор гидрирования сераорганических соединений	НИАП-01-01K НИАП-01-01H ТУ 2177-006-83940154-2009	CoO, MoO ₃ , Al ₂ O ₃ NiO, MoO ₃ , Al ₂ O ₃ Экструдат
15. Поглотитель для тонкой очистки газов от сернистых соединений	НИАП-02-05 ТУ 2165-001-00209510-2006	ZnO, MgO Экструдат
16. Очистка газов от сернистых соединений	НИАП-02-01 (ГИАП-ПС) НИАП-02-02 (ГИАП-10) ТУ 2165-001-00209510-2006	ZnO, MgO Экструдат ZnO Таблетка
17. Очистка газов от сернистых соединений	НИАП-02-03 (ГИАП-ПС-2) ТУ 2165-002-00209510-2006	ZnO, CuO, MgO Экструдат
	НИАП-02-04 (ГИАП-10-2) ТУ 2165-002-00209510-2006	ZnO, CuO Таблетка
18. Катализатор для процесса получения серы по реакции Клауса	АНКС-11K АНКС-11C ТУ 2163-0015-94509069-2009	Al ₂ O ₃ Сферические гранулы
19. Катализатор гидрирования жиров	НИАП-11-01 (ВНИИЖ-1H) ТУ 113-03-2009-94	Порошок никель-медный

Продолжение табл. 1

Наименование	Марка, технические условия	Краткая характеристика
20. Катализатор неплатиновый для производства азотной кислоты (окисление аммиака)	КН-2П ТУ 113-03-00209510-87-2000	Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ Таблетка, экструдат
21. Катализатор производства ацетальдегида из ацетилена	ККФ-Н ТУ 113-03-00209510-108-2006	Кальций-кадмий-фосфатный Таблетка
22. Катализатор для гидрирования органических продуктов (ксилозы, фурфурола и др.)	НИАП-14-01 ТУ 113-03-00209510-79-96	Ni, Ti, Fe, Al Дробленые зерна неправильной формы
23. Катализатор гидрирования сложных эфиров и альдегидов для производства бутиловых и жирных спиртов	НИАП-12-01 (НТК-10) ТУ 113-03-00209510-44-89	CuO, ZnO, Al ₂ O ₃ , CaO Таблетка
	НИАП-12-02 (НТК-10-1) ТУ 113-03-00209510-44-89	CuO, ZnO, Al ₂ O ₃ , CaO, NiO Таблетка
	НИАП-12-03 (НТК-10-2К) НИАП-12-04 (НТК-10-3К) ТУ 113-03-00209510-44-89	CuO, ZnO, Al ₂ O ₃ , CaO Кольцо CuO, ZnO, Al ₂ O ₃ , CaO NiO Кольцо
Очистка выбросных и технологических газов		
24. Катализатор очистки технологических газов от кислорода и оксидов азота	НИАП-15-02 (НКО-2 марка 3Ц) НИАП-15-03 (НКО-2 марка 3К) НИАП-15-09 (НКО-2 марка 3Ф) ТУ 113-03-2012-2002	NiO, CuO, Al ₂ O ₃ , CaO Кольцо, таблетка, экструдат
25. Хемосорбент для очистки инертных газов от кислорода	НИАП-15-08 (НКО-3Х) ТУ 113-03-00209510-60-90	CuO, Cr ₂ O ₃ , CaO, Al ₂ O ₃ Таблетка
26. Катализатор очистки отходящих газов от оксидов азота в производстве азотной кислоты	АПК-2Н АПК-3Н ТУ 2178-005-83940154-2009	Pd, Al ₂ O ₃ Цилиндрические гранулы
27. Катализатор селективной очистки газов от оксидов азота в производстве азотной кислоты	АВК-10Н ТУ 2178-008-83940154-2014	V ₂ O ₅ , Al ₂ O ₃ Сферические гранулы
28. Катализатор очистки отходящих газов от органических соединений (бензол, толуол....)	Модифицированные катализаторы НИАП-06-02 (НТК-10-2Ф) НИАП-06-03 (НТК-10-2ФМ) ТУ 113-03-2013-2001 НИАП-06-05 (НТК-10-3ФП) ТУ 113-03-00209510-91-2001	CuO, ZnO, CaO, Al ₂ O ₃ Экструдат CuO, ZnO, CaO, Al ₂ O ₃ , NiO Экструдат
29. Катализатор для тонкой очистки водородсодержащих газов	НИАП-12-05 ТУ 113-03-00209510-97-2003	Никель-хромовый Таблетка
30. Катализатор разложения закиси азота (N ₂ O)	НИАП-15-15 ТУ 2178-002-83940154-2008	CuO, ZnO, CaO, Al ₂ O ₃ Кольцо
31. Катализатор для комбинированной очистки газов в производствах азотной кислоты от NO _x , CO и NH ₃	НКО-2-3 ТУ 113-03-2012-2002	NiO, CuO, CaO, Al ₂ O ₃ Таблетки, кольца
	НКО-2-3 с послойной загрузкой с АПК-2Н для снижения температуры зажигания ТУ 2178-005-83940154-2009	NiO, CuO, CaO, Al ₂ O ₃
32. Катализатор очистки газов от озона и органических примесей	ГТТ ТУ 113-03-00209510-107-2005	NiO, Al ₂ O ₃ , CaO, CuO, Mn ₃ O ₄ Гранулы цилиндрической формы
33. Катализатор для очистки диоксида углерода от горючих примесей	ПК-3ШН ТУ 2178-012-83940154-2010	Pd, Al ₂ O ₃ Гранулы сферической формы
34. Катализатор очистки газов (аргона, азота) от кислорода и водорода	АПН-Ш ТУ 2178-012-83940154-2010	Pd, Al ₂ O ₃ Гранулы сферической формы
35. Катализатор для очистки газовых выбросов от органических примесей, а также для селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых компонентов	АПК-НШГС-0,2, марка 1 АПК-НШГС-0,2 марка 2 АПК-НШГС-1,5 Т У 2172-010-83940154-2014	Pd, Al ₂ O ₃ Гранулы сферической формы
36. Катализатор для процесса нейтрализации озона и угарного газа в выбросных газах тоннелей и различных производств	КНК ТУ 2178-010-59163967-2007	NiO, Al ₂ O ₃ , CaO, CuO, Mn ₃ O ₄ , Pt Гранулы цилиндрической формы
37. Катализатор для процессов дегидрирования циклогексанола и очистки от органических соединений в производствах капролактама и адипиновой кислоты	НИАП-15-04 (НТК-10-7Ф) НИАП-15-05 (НТК-10-7ФП) НИАП-15-06 (НТК-10-7ФД) НИАП-15-07 (НТК-10-7ФДП) ТУ 113-03-00209510-76-95	CuO, ZnO, Al ₂ O ₃ , CaO с добавками марганцевых соединений Экструдат

Продолжение табл. 1

Наименование	Марка, технические условия	Краткая характеристика
38. Катализаторы синтеза анилина и метиланилина	НИАП-06-03 (НТК-10-2ФМ) ТУ 113-03-2013-2001	CuO, ZnO, Al ₂ O ₃ , CaO Экструдат
	НТК-10-7Ф ТУ 113-03-00209510-76-95	CuO, ZnO, Mn ₃ O ₄ , CaO, Al ₂ O ₃ Экструдат
Защитные (контролируемые) атмосферы		
39. Катализатор конверсии газообразных углеводородов в эндотермических генераторах для получения защитных атмосфер из углеводородного сырья	НИАП-10-01 (КЗА) ТУ 113-03-2007-93	NiO на крупнопористом носителе (Al ₂ O ₃) Кубики
	НИАП-13-02 (КДА-10А(Ц)) ТУ 113-03-2008-2000	NiO, Al ₂ O ₃ , CaO Таблетка
40. Катализаторы диссоциации аммиака	НИАП-13-06 (КДА-18А) ТУ 113-03-00209510-88-2001	NiO, Al ₂ O ₃ , CaO Кольцо. Цилиндрические гранулы с двояковыпуклыми торцами и 7 отверстиями
	НИАП-13-06 (КДА-18А) ТУ 113-03-00209510-88-2001	NiO, Al ₂ O ₃ , CaO Цилиндрические гранулы с двояковыпуклыми торцами и 7 отверстиями
41. Катализатор очистки коксовых газов, содержащих аммиак, сероводород, синильную кислоту, бензол, воду	НИАП-13-06 (КДА-18А) ТУ 113-03-00209510-88-2001	NiO, Al ₂ O ₃ , CaO Цилиндрические гранулы с двояковыпуклыми торцами и 7 отверстиями
42. Катализатор для конверсии газообразных углеводородов	ГИАП-8 ТУ 113-03-382-86	NiO, Al ₂ O ₃ Цилиндры Кольцо
43. Катализатор разложения метанола для получения защитных атмосфер	НТК-10ФХМ(М) ТУ 113-03-00209515-67-92 (отм.)	CuO, ZnO, CaO, Al ₂ O ₃
	НИАП-12-02 (НТК-10-1) ТУ 113-03-00209510-44-89	CuO, ZnO, NiO, CaO, Al ₂ O ₃ Таблетка

(контролируемых) атмосфер, очистки технологических и выбросных газов и разложения озона [2–16].

По разработанным НИАП-КАТАЛИЗАТОРом технологиям масштабное производство катализаторов метанирования, низкотемпературной конверсии оксида углерода, сероочистки и др. было освоено Дорогобужским и Северодонецким катализаторными производствами.

Катализаторы крекинга аммиака для получения защитных (контролируемых) атмосфер и восстановительных сред

Отдельную нишу в разработках НИАП-КАТАЛИЗАТОРа занимают катализаторы диссоциации аммиака (ряд из них создавался при участии ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН – профессор В.И. Якерсон и др., а также Новолипецкого металлургического комбината – Я.А. Пекер и др.) [2, 3, 17].

Современные химические производства, порошковая металлургия, изготовление электротехнических, машиностроительных и других видов сталей, кинескопов цветных телевизоров, медицинских инструментов, специальных видов стекла и т. д. неразрывно связаны с использованием азотоводородных восстановительных и контролируемых атмосфер.

Водородсодержащий газ может быть применен в виде привозного жидкого водорода, получен путем электролиза воды, парокислородной или паровоздушной конверсии углеводородного сырья, а также крекингом аммиака. Экономически оправдано и подтверждено практикой использование азотоводородных смесей, получаемых путем крекинга (диссоциации) аммиака. Стоимость диссоциированного аммиака в несколько раз ниже стоимости электролитического водорода. Применение природного газа для получения азотоводородной среды в ряде производств ограничено присутствием в составе газа примесей CO, CO₂, CH₄, O₂, H₂O.

Наиболее широкое применение процесс крекинга аммиака находит для получения азотоводородных защитных атмосфер, которые используются для предотвращения окисления и изменения химического состава поверхности металла в производствах автомобильного листа, электротехнических сталей, оцинкованного железа, в порошковой металлургии, при обработке ювелирных изделий, инструментальных сталей, метизов, медицинских инструментов, специальных марок стекла, при получении водородсодержащих газов для топливных элементов в автономных малогабаритных электрогенераторах и т. д. [2, 3, 7, 18–23].

Метод каталитического крекинга аммиака смог стать перспективным в промышленности только после создания эффективных промышленных катализаторов.

Защитные атмосферы также получают при разложении метанола до CO и H₂, однако одновременно образуется сажа, CO₂, H₂O, формальдегид, метилформиат и др. [24–26].

В ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» были разработаны десятки катализаторов диссоциации аммиака и получены международные патенты.

Из всей серии созданных железных и никелевых промышленных катализаторов в настоящее время в основном производятся никелевые контакты в форме таблеток и колец марки КДА-10А и в форме колец и гранул с семью отверстиями марки КДА-18А.

Созданные катализаторы серии КДА предназначены для каталитической диссоциации аммиака с целью получения чистой азотоводородной смеси, используемой в качестве защитной (контролируемой) атмосферы и восстановительного газа в химической, металлургической, машиностроительной, электротехнической и других отраслях промышленности.

Катализаторы также могут использоваться для очистки выбросных газов от аммиака.

В.Н. Ефремовым были проведены расчеты равновесных концентраций

остаточного аммиака в процессе крекинга аммиака в интервале температур от 300 до 1000 °С и при давлениях от 0,1 до 2 МПа [7, 27] (табл. 2).

В соответствии с термодинамическими условиями процесс крекинга аммиака наиболее благоприятно осуществляется при низких давлениях и высоких температурах 800–950 °С.

Важным и перспективным направлением является использование на площадках, не оснащенных источниками водорода, высокотемпературного каталитического крекинга газообразного аммиака для получения азотоводородной смеси, которая применяется для восстановления катализаторов агрегатов синтеза аммиака большой единичной мощности в период пуска. В связи с рядом технических ограничений и необходимостью использования действующего оборудования процесс осуществляется под небольшим давлением до 1,57 МПа. Таким образом было проведено восстановление катализаторов больших агрегатов аммиака Одесского припортового завода, ПО «Азот» (Днепродзержинск, Украина), Придонского (Россошанского) химзавода [26, 28].

Удалось решить и проблему очистки низкоконцентрированных вентиляционных выбросов, в составе которых имеется до 1,0–2,0% об. аммиака, остальное – воздух. При применении абсорбционных методов образуется низкоконцентрированный водный раствор аммиака, не находящий применения.

Наличие в вентиляционных выбросах кислорода исключает проведение очистки методом каталитического крекинга аммиака, так как ниже 300 °С степень разложения незначительна, а при 350–450 °С и выше происходит окисление аммиака с образованием оксидов азота.

Совместно с НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева был разработан проект для завода «Химволокно» и др., основанный на адсорбции аммиака высокоемким хемосорбентом (активная окись алюминия, пропитанная хлоридом металла) с последующей его десорбцией и каталитическим крекингом десорбированного аммиака [29].

Проводились и исследования оптимальной активации катализаторов серии КДА (табл. 3) [29].

Полученные экспериментальные данные показывают, что при температурах активации 700–750 °С происходит практически полное восстановление катализатора. Для сокращения затрат, необходимых для осуществления активации в промышленных условиях, рекомендуется проводить ее в

Таблица 2

Равновесные концентрации остаточного аммиака в процессе крекинга аммиака

Температура, °С	Равновесная концентрация аммиака, % об.				
	Давление, МПа				
	0,1	0,5	1,0	1,6	2,0
300	1,948	8,485	14,732	20,584	23,777
500	0,125	0,615	1,216	1,920	2,379
600	0,049	0,242	0,482	0,765	0,951
650	0,033	0,163	0,324	0,516	0,643
700	0,023	0,114	0,228	0,362	0,451
750	0,017	0,063	0,165	0,262	0,327
800	0,013	0,052	0,124	0,196	0,244
850	0,010	0,047	0,095	0,150	0,187
900	0,008	0,037	0,075	0,118	0,147
950	0,006	0,030	0,060	0,095	0,118
1000	0,005	0,025	0,049	0,078	0,097

Таблица 3

Динамика восстановления катализатора

Время восстановления, мин	Остаточное содержание аммиака, % об.			
	600 °С	650 °С	700 °С	750 °С
0	4,75	4,70	4,40	4,20
20	0,85	0,132	0,118	0,112
60	0,148	0,1020	0,0890	0,0835
120	0,1240	0,0810	0,0795	0,0725
180	0,1120	0,0690	0,0765	0,0560
220	0,1040	0,0740	0,0640	0,0490
260	0,0940	0,0700	0,0575	0,0420
300	0,0820	0,0580	0,0460	0,0350
340	0,0760	0,0480	0,0380	0,0290
360	0,0750	0,0470	0,0370	0,0270

температурном диапазоне 700–750 °С, а температуру газообразного аммиака, поступающего на катализатор, поддерживать на уровне 400–500 °С. Подъем температуры до выхода на режим активации можно вести со скоростью до 30 °С/мин.

Рекомендации по оптимальным режимам восстановления катализаторов направлены ряду заводов, использующих вышеуказанные катализаторы.

Очистка коксохимических газов, содержащих аммиак, бензол, синильную кислоту, сероводород, воду

Многолетний опыт по созданию и применению высокотемпературных катализаторов диссоциации аммиака, а также конверсии метана позволил приступить к созданию модификации катализаторов для очистки коксохимического аммиака. Испытания почти

двух десятков катализаторов, синтезированных в НИАП-КАТАЛИЗАТОРе, проводились на опытных установках Восточного углехимического института (ВУХИН) в Свердловске (ныне Екатеринбург) [30–32].

Работа по разработке модификаций катализаторов КДА применительно к разложению коксохимического аммиака в присутствии синильной кислоты, паров воды, бензола и сернистых газов проводилась ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» совместно со специалистами ВУХИНа (Екатеринбург) – О.П. Сауль, Е.И. Андрейков и др., КХП ММК (Магнитогорск) и «Гипроникиеля» (Санкт-Петербург) – О.И. Платонов и др.

Специалисты в области промышленного катализа однозначно представляют, что условия проведения этого процесса исключительно сложные.

На опытных установках ВУХИНа (О.П. Сауль, Е.И. Андрейков) прошли длительные испытания катализато-

ры диссоциации аммиака, синтезированные в НИАП-КАТАЛИЗАТОРе. Наиболее подробно исследовались катализаторы, показавшие высокую эффективность в условиях, максимально приближенных к составу коксового газа коксохимического производства Магнитогорского металлургического комбината (табл. 4).

В присутствии больших количеств воды низкую активность показал железоалюминиевый катализатор КДА-1А. Медь-никелевый катализатор НКО-2-3 высокоактивен, но уступает по механической прочности катализаторам КДА-18А и КДА-10А.

Степень превращения на катализаторах КДА-18А и КДА-10А выше, чем на высокоэффективном катализаторе марки G1-11 фирмы BASF.

При высокой концентрации сероводорода (более 4 %) в газе при температурах не более 800–900 °С идет сильное отравление и снижение активности на 30%.

Высокая степень очистки от аммиака в присутствии сероводорода сохраняется при температурах процесса не ниже 1050–1100 °С.

Катализатор КДА-18А не уступает по прочности катализатору G1-11, а по активности (степень очистки – 99,9%) превосходит катализатор фирмы BASF (степень очистки – 99,7%).

Промышленное освоение технологии каталитической очистки коксового газа от аммиака было начато в 1989 году в США. Строительство новых установок в мире было быстро продолжено.

В России каталитическая очистка коксового газа была реализована в 1999 году в коксохимическом производстве ММК по методу Carl Still, включающему улавливание аммиака водным раствором и последующее каталитическое разложение аммиачных паров в восстановительной среде с получением азота и водорода, возвращаемых затем в сырой коксовый газ (рис. 1).

Отработка технологии в КХП ММК прошла с участием О.И. Платонова, В.Н. Егорова, И.И. Мельникова, М.А. Егорова и др.

В течение нескольких лет проводился мониторинг работы катализатора, оценивалась скорость дезактивации используемого катализатора марки G1-11. Обследование проводилось к.т.н., сотрудником ММК, а далее – Гипроникель О.И. Платоновым и другими специалистами коксохимического производства. В мониторинге принимали участие также специалисты ВУХИНа [30].

Таблица 4

Технические характеристики катализаторов

Характеристики	Показатели			
	КДА-1А	КДА-10А	КДА-18А	НКО-2-3
Насыпная плотность, кг/л	2,0–3,0	0,9–1,3	1,1 ± 0,1	
Содержание, % масс.: – никель в пересчете на NiO;		25–31	11,0	~23
– медь в пересчете на CuO;				~ 8
– общее железо в пересчете на Fe ₂ O ₃ , не <;	70			
– кальций в пересчете на CaO;		8–13		~10
– алюминий в пересчете на Al ₂ O ₃ , не <	20	48	Баланс	~50

Рис. 1

Схема очистки коксового газа от аммиака

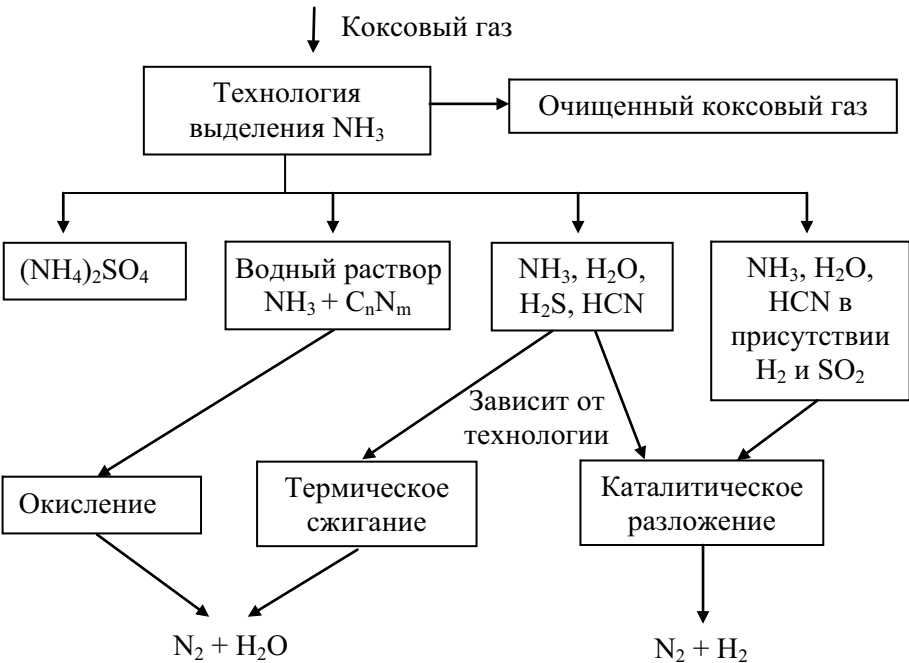


Таблица 5

Усредненный состав газа на входе в печь-реактор

Компонент газовой смеси	Расход, м³/ч	Содержание, % об.
NH ₃	1400	17,3
H ₂ O	2400	29,7
H ₂ S	45	0,6
HCN	40	0,5
CO ₂ , N ₂ и др.	4200	51,9
Всего	8085	100

Объем загруженного катализатора в один реактор составлял 15 м³. Были введены в эксплуатацию три реактора, загруженные никельмагниевым катализатором G1-11 в форме эллипсоидных гранул размером 18–25 мм.

Чтобы предотвратить возгорание аммиака, приводящее к спеканию

катализатора, процесс разложения аммиака ведут в восстановительной среде.

Присутствие в перерабатываемом газе значительных количеств водяных паров и сероводорода (табл. 5) вызывает ускоренное старение катализатора, ограничивая его ресурс, что

определяет необходимость текущего контроля активности катализатора.

Результаты измерений при проведении мониторинга работы катализатора показали заметное увеличение проскока аммиака в течение нескольких лет эксплуатации и наиболее сильно в первые 1,5 года. Скорость дезактивации катализатора G1-11 BASF в реальной технологии составляет 10% в год.

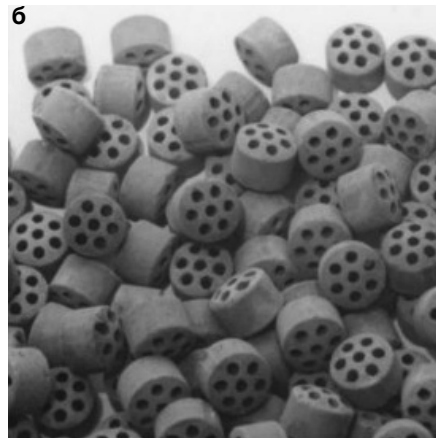
Снижение температуры процесса нецелесообразно, поскольку это приводит к отравлению катализатора и увеличению остаточного аммиака [30–32].

Снижение активности катализатора G1-11 и высокая его стоимость вновь поставили задачу внедрения отечественных катализаторов серии КДА. Рекомендации по применению катализаторов КДА, и прежде всего марки КДА-18А (на фото), многолетний опыт эксплуатации более чем на 150 предприятиях в процессах крекинга аммиака и других высокотемпературных процессах на предприятиях различного профиля в России, СНГ и дальнего зарубежья со сроком эксплуатации 15 и более лет позволили ММК после длительных переговоров и проведенного тендера приобрести у НИАП-КАТАЛИЗАТОРА требуемый новый контакт.

Значительная экономия при загрузке катализатора КДА-18А в форме цилиндрических гранул с семью отверстиями была достигнута за счет более низкого насыпного веса этой модификации катализатора (около 1,07 кг/дм³) по сравнению с катализатором G1-11 (1,7 кг/дм³). Благодаря этому объем загрузки КДА-18А составил 12,4 м³ вместо 15 м³ у контакта G1-11.

Основными потребителями катализаторов являются: металлургические комбинаты в городах Новолипецк, Магнитогорск, Белорецк, Мариуполь, Череповец, Ижевск, Тула; химические предприятия: Придонский химический завод, ПО «Азот» (Днепропетровск, Украина), Одесский припортовый завод, Вентспилский завод; трубные заводы – Первоуральский, Синарский, Волгоградский, Красносельский, Костромской; Львовский ювелирный завод; Казанский авиационный завод; Ульяновский завод «Электроприбор», Казанский и Кировоградский заводы пищевых машинок, Уфимский приборостроительный завод, Рязанский завод счетно-аналитических машин, тракторные, велосипедные и автомобильные заводы в Челябинске, Тольятти, Перми; Саратовский завод электродвигательного машиностроения, коксогозовый завод в

Катализатор марки КДА-18А (НИАП-13-06) в форме цилиндрических колец (а) и в форме гранул с семью отверстиями (б)



Санкт-Петербурге, Псковский электромашиностроительный завод, Челябинский и 1-й Московский часовые заводы, пермский завод «Нытва»; заводы «Композит» (Санкт-Петербург), «Стрела» (Оренбург), Электромаш (Новочеркасск), «Дизель-инструмент» (Санкт-Петербург), Мосточлегмаш (Москва) и ряд предприятий в Белоруссии, Индии, Пакистане, Украине, Израиле.

Кроме того, стабильность катализатора НИАП-13-06 (КДА-18А) подтверждена и в течение многих лет эксплуатацией модификаций этого катализатора в процессе высокотемпературного риформинга на множестве предприятий по производству аммиака (ОАО «НАК «Азот» (Новомосковск), ОАО «Тольяттиазот» (Тольятти), ОАО «Газпром нефтехим Салават» (Салават), ОАО «Гродно Азот» (Гродно) и др.), в том числе в процессе паровоздушного и парокислородного риформинга при температурах 1100–1300 °С и объемных скоростях до 5000 ч⁻¹ с загрузкой катализатора в один реактор 30 м³ и более [33–35].

Устойчивость к водяным парам и высокая термостабильность определяют возможность использования катализаторов НИАП-13-06 (КДА-18А) в присутствии паров воды и сероводорода, характерных для процессов очистки коксовых газов.

Более высокая эффективность контакта КДА-18А в форме гранулы с семью отверстиями определяется следующим. Катализатор в форме кольца, долгое время являвшейся стандартной для многих катализаторов, и прежде всего для катализаторов конверсии метана, перестал удовлетворять возрастающим требованиям потребителей. В связи с этим НИАП-КАТАЛИЗАТОР была разработана технология нового носителя на основе α -Al₂O₃

методом шликерного литья под давлением. Форма носителя – цилиндр или шар с семью отверстиями.

Переход от кольца к носителю в форме цилиндра или шара позволил снизить газодинамическое сопротивление на 15% и одновременно повысить поверхность контакта на 7%. Для дальнейшего снижения газодинамического сопротивления было применено скругление торцевых поверхностей и увеличение диаметра отверстий носителя [6, 33–38].

Технология производства НИАП-13-06 (КДА-18А) на основе носителя α -Al₂O₃, не содержащего добавок магния, кремния и кальция, позволила получить высокотемпературный катализатор со стабильным в условиях эксплуатации фазовым составом, что, в свою очередь, обеспечило высокую термостабильность катализатора.

В течение первых нескольких месяцев эксплуатации конверсия диссоциации аммиака составила 99,9%, что превосходит показатели активности такого высокоэффективного катализатора, каким является контакт G1-11 (табл. 6).

Планируемый срок эксплуатации катализатора КДА-18А при соблюдении технологического регламента должен составить не менее шести лет.

В наработке КДА-18А в катализаторном производстве НИАП-КАТАЛИЗАТОРА (начальник производства А.Я. ВейнбENDER), в исследовании катализаторов и испытаниях в лабораторных и опытных установках, физико-химических исследованиях принимали участие многие научные сотрудники, инженеры и аппаратчики (Е.А. Боевская, А.В. Кашинская и др.). Нельзя не упомянуть о специалистах ВУХИНа, ММК, Гипроникеля и об энергичном, созидательном участии генерального, технического, коммер-

Таблица 6

Конверсия аммиака (печь Н-6201)

Наименование показателя	Дата отбора					
	02.02.17	15.02.17	01.03.17	22.03.17	17.04.17	24.05.17
Массовый расход аммиака с аммиачными парами, кг/ч	1215	777	829	607	412	222
Массовая концентрация аммиака в отходящем газе, г/м ³	0,076	0,010	0,010	0,026	0,010	0,078
Расход коксового газа, м ³ /ч	1220	1188	1044	256	1098	1020
Расход воздуха, м ³ /ч	4440	4661	4075	1351	4120	3866
Объемный расход отходящего газа, м ³ /ч	10666	10651	10102	5021	8976	7635
Массовый расход аммиака с отходящим газом, кг/ч	0,81	0,11	0,10	0,13	0,09	0,60
Конверсия диссоциации аммиака, %	99,933	99,990	99,990	99,980	99,980	99,732
Температура в верхнем слое катализатора, °С	1117	1033	1112	1009	1033	1145
Температура в нижнем слое катализатора, °С	987	974,3	957	961	970	937
Соотношение воздух / газ	3,64	3,92	3,90	5,28	3,75	3,79
Аммиачные пары, % масс.	NH ₃	41,05	26,26	28,02	20,88	13,86
	HCN	1,45	0,99	1,33	0,88	0,68
	CO ₂	29,18	23,17	23,57	40,41	8,24
	H ₂ S	1,59	1,22	1,45	2,32	0,57
	H ₂ O	26,73	48,36	45,63	35,51	76,65

Коксохимическое производство ММК



ческого директоров ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» А. Садовникова, А. Дульнева, М. Обысова и, конечно, руководителей КХП и ММК.

Ввод катализатора КДА-18А (НИАП-13-06) в эксплуатацию осуществляли сотрудники КХП А. Кобзев, А. Осипов, А. Первухин, Т. Богданова, Д. Артюшечкин и специалисты ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» – главный специалист по технологиям, к.т.н. В. Ефремов, начальник группы мониторинга и технического сервиса Б. Поливанов, главный научный сотрудник, профессор Е. Голосман.

Результаты нескольких месяцев эксплуатации катализатора НИАП-03-06 (КДА-18А) в одном из реакторов коксохимического производства и позволили КХП Магнитогорского металлургического комбината принять решение по дальней-

Новомосковские специалисты в Магнитогорске

(слева направо: главный специалист по технологиям, к.т.н. В.Н. Ефремов, главный научный сотрудник, д.х.н. Е.З. Голосман, начальник группы мониторинга и технического сервиса Б.И. Поливанов)



шему импортозамещению. До конца 2017 года планируется загрузить катализатор НИАП-13-06 (КДА-18А) еще в один реактор вместо контакта G1-11.

Как представляется, несомненно, создание и внедрение катализаторов

как ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», так и многих других российских производителей было бы более значительным, если бы не непомерный рост стоимости сырьевых компонентов, энергетики, прецизионных приборов

и установок, а также многочисленные реформы, изменение условий налогообложения и характерная для сегодняшнего дня неустойчивость мировых и в том числе российских экономических реалий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пармон В.Н. Современный химический катализ – сплав науки и практики // Вестник РАН. 2012. Т. 82. № 6. С. 531–540.
- Голосман Е.З., Якерсон В.И. Производство и эксплуатация промышленных цементосодержащих катализаторов. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1992. 434 с.
- Голосман Е.З. Катализаторы НИАП для азотной и других отраслей промышленности // Новые технологии в азотной промышленности: Сб. тр. II Общес.-науч.-техн. конф. Ставрополь. 2007. С. 6–17.
- Якерсон В.И., Голосман Е.З. Катализаторы и цементы. М.: Химия, 1992. 256 с.
- Голосман Е.З., Ефремов В.Н. Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода // Катализ в промышленности. 2012. № 5. С. 36–55.
- Дульнев А.В., Обысов А.В. Опыт промышленной эксплуатации и пути совершенствования нанесенных Ni-катализаторов риформинга природного газа // Катализ в промышленности. 2011. № 4. С. 71–77.
- Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Зиновьева Т.А. Опыт промышленной эксплуатации никельмедных катализаторов в процессе очистки отходящих газов от NOx и CO // Химическая промышленность. 2000. № 8. С. 15–19.
- Голосман Е.З. Очистка технологических и выбросных газов с использованием промышленных цементосодержащих катализаторов // Химическая технология. 2000. № 12. С. 25–35.
- Голосман Е.З. Основные закономерности синтеза и формирования цементосодержащих катализаторов для различных процессов органического и экологического катализа // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 3. С. 383–393.
- Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Кашинская А.В. Промышленный катализатор метанирования для предприятий нефтепереработки, нефтехимии и химической промышленности // НефтегазоХимия. 2015. № 2. С. 39–43.
- Ткаченко С.Н., Голосман Е.З., Лунин В.В. Цементосодержащие катализаторы очистки газов от озона // Катализ в промышленности. 2001. № 2. С. 52–55.
- Лапидус А.Л., Голосман Е.З., Крылова А.Ю., Якерсон В.И. Кобальтцементные катализаторы Фишера-Тропша // Катализ в промышленности. 2002. № 2. С. 38–43.
- Голосман Е.З., Нечуговский А.И., Андросов П.Д. Активация и эксплуатация промышленных катализаторов серии НТК-10 // Химическая промышленность сегодня. 2006. № 5. С. 28–33.
- Ефремов В.Н., Голосман Е.З. Основы приготовления и формирования никельмедных каталитических систем на различных носителях и промышленные катализаторы на их основе // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 5. С. 805–817.
- Лапидус А.Л., Голосман Е.З., Стрижакова Ю.А. Кобальт-цементные катализаторы процесса синтеза компонентов моторных топлив из синтез-газа, получаемого из горючих сланцев // Химия твердого топлива. 2011. № 3. С. 36–39.
- Болдырев И.В., Смирнова Т.Н., Голосман Е.З. Нейтрализатор отработавших газов двигателей внутреннего сгорания на базе цементосодержащих катализаторов // Двигателестроение. 1998. № 2. С. 40–41.
- Голосман Е.З., Ефремов В.Н. Катализаторы крекинга аммиака // Химическая промышленность. 1985. № 5. С. 33–37.
- Гочис А.Дж., Вебер Х.М. Защитные атмосферы. М.: Машлит, 1959. 286 с.
- Эстрин Б.М. Производство и применение контролируемых атмосфер. М.: Металлургиздат., 1963. 343 с.
- Лукьянчиков В.С., Стеженский А.И. Получение водородсодержащего газа для топливных элементов. Киев: Наукова думка, 1970. 40 с.
- Эстрин Б.М. Производство и применение контролирующих атмосфер. М.: Металлургия, 1973. 392 с.
- Голосман К.М. Производство и применение контролируемых атмосфер в черной металлургии за рубежом // Черметинформация. М., 1975. Сер. 13. Вып. 3. 20 с.
- Эстрин Б.М., Шумяцкий Ю.И. Контролируемые атмосферы в производстве металлопродукции. М.: Металлургия, 1991. 303 с.
- Гельман В.Н., Карвовская А.А., Голосман Е.З., Нечуговский А.И. Разложение метанола на медьцементных промышленных катализаторах // Химическая промышленность. 1994. № 12. С. 810–813.
- Антонюк С.Н., Лапидус А.Л., Казанский В.Б. и др. Разложение метанола и водной метанольной смеси эквимолярного состава на медьцинкцементном катализаторе, промотированном никелем // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 6. С. 831–833.
- Голосман Е.З. Промышленные катализаторы на основе специальных цементов для интенсификации технологических процессов и обезвреживания отходящих газов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Серия: Актуальные проблемы нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Охрана окружающей среды. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1997. 44 с.
- Стрекалов Ю.В., Ефремов В.Н., Кашинская А.В., Голосман Е.З. Каталитическая очистка от аммиака аммиаксодержащих (продувочных, танковых, вентиляционных) выбросных газов // Экология и промышленность России. 2014. Авг. С. 24–27.
- Голосман Е.З., Ефремов В.Н. Промышленные катализаторы на основе алюминатов кальция для технологических процессов и охраны окружающей среды // Мат. IX Междунар. науч.-практ. конф. «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии». Нижнекамскнефтехим. 2016. С. 141–143.
- Ефремов В.Н., Стрекалов Ю.В., Кашинская А.В., Голосман Е.З. Активация никелевого цементосодержащего катализатора диссоциации аммиака // Катализ в промышленности. Т. 15. № 6. 2015. С. 14–20.
- Платонов О.И., Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Мельников И.И. Особенности промышленной технологии каталитического разложения коксохимического аммиака // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 10. С. 21–27.
- Сауль О.П., Платонов О.И., Голосман Е.З. и др. Оценка стабильности катализатора разложения аммиака G1-11 (BASF) в условиях коксохимического производства и подбор отечественных катализаторов для этого процесса // Катализ в промышленности. 2006. № 2. С. 34–39.
- Платонов О.И., Цемехман Л.Ш., Голосман Е.З. и др. Дезактивация катализаторов разложения коксохимического аммиака // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 49–52.
- Дульнев А.В., Обысов А.В., Дормидонтова С.Г. Исследование газодинамических характеристик катализаторов конверсии метана // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 11. С. 38–41.
- Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В., Афанасьев С.В. Новая базовая форма катализаторов для реакторов конверсии углеводородов // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 57–61.
- Дульнев А.В., Голосман Е.З., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С. Экспериментальные исследования и прогнозирование газодинамических характеристик промышленных катализаторов // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 2. С. 94–98.
- Голосман Е.З., Платонов О.И., Ефремов В.Н. и др. Каталитическое разложение аммиака в коксохимических и других производствах // Химия и химическая технология: достижения и перспективы. Мат. III Всерос. конф. 16–17 ноября 2016. Кемерово [Электронный ресурс].
- Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Дульнев А.В., Обысов М.А. Каталитическая очистка коксовых газов от аммиака // III Российский конгресс по катализу «Роскатализ»: тезисы докл. конгр. 22–26 мая 2017. Ниж. Новгород. С. 303–304 [Электронный ресурс].
- Голосман Е.З., Ефремов В.Н. Получение и очистка защитных атмосфер на промышленных катализаторах. Deutschland, Saarbrücken. Изд.: Palmarium Academic Publishing. 2016. 59 с.

THE CATALYSTS OF IMPORT SUBSTITUTION

GOLOSMAN E.Z., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Chief Researcher

VOLCHENKOVA S.A., Engineer of the first category

Novomoskovsk Institute of the Nitrogen Industry (LLC «NIAP-KATALIZATOR») (10, Svyazy st., Novomoskovsk, 301660, Tula Region, Russia).

E-mail: evgolosman@yandex.ru

ABSTRACT

The article presents the main industrial catalysts, developed by experts of «NIAP-Katalizator» in collaboration with several research institutes and universities. The catalysts are produced by the «NIAP-Katalizator» catalyst production and implemented in over 200 enterprises of Russia, CIS and far abroad in the chemical, petrochemical, metallurgical and other industries. The lifespan of a number of catalysts is 15–20 years. High efficiency of the developed catalysts in the first stage of methanation catalysts, conversion of hydrocarbon gases, desulphurization, purification of process and exhaust gases allowed to carry out import substitution of many catalysts of foreign companies. In January 2017, it has been able to conduct import substitution of high-performance G1-11 brand catalyst of German company for cleaning coke oven gases containing hydrocyanic acid, benzene, hydrogen sulfide, water, ammonia, by NIAP-13-06 (KDA-18A) developed contact. Process temperature is 1100–1200 °C. Due to the low bulk weight download size is significantly reduced. The catalyst provides a stable conversion of the dissociation of ammonia to 99.99%, which is above the activity of the G1-11 catalyst. The catalyst has been embedded in the shop of catching and processing chemical products of the Magnitogorsk metallurgical combine (MMC). At the end of 2017 it is planned to continue the substitution of the catalyst of the brand NIAP-13-06 (KDA-18A) in the form of granules with concave ends and 7 holes in a single cokereactors of MMC production.

Keywords: catalysts, activity, bulk weight, decontamination, service life, import substitution.

REFERENCES

1. Parmon V.N. Modern chemical catalysis – an alloy of science and practice. *Vestnik RAN*, 2012, vol. 82, no. 6, pp. 531–540 (In Russian).
2. Golosman Ye.Z., Yakerson V.I. *Proizvodstvo i ekspluatatsiya promyshlennyykh tsementsoderzhashchikh katalizatorov* [Production and operation of industrial cement-containing catalysts]. Cherkassy, NIITEKHIM Publ., 1992. 434 p.
3. Golosman Ye.Z. *Katalizatory NIAP dlya azotnoy i drugikh otrasley promyshlennosti* [NIAP catalysts for nitrogen and other industries]. Trudy II Obshcherossiyskoy nauchno–tekhnicheskoy konferentsii [Proc. of the II All-Russian Scientific and Technical Conference], Stavropol', 2007, pp. 6–17.
4. Yakerson V.I., Golosman Ye.Z. *Katalizatory i tsementy* [Catalysts and cements]. Moscow, Khimiya Publ., 1992. 256 p.
5. Golosman Ye.Z., Yefremov V.N. Industrial catalysts for hydrogenation of carbon oxides. *Kataliz v promyshlennosti*, 2012, no. 5, pp. 36–55 (In Russian).
6. Dul'nev A.V., Obysov A.V. Experience in industrial operation and ways to improve the deposition of Ni–catalysts of reforming natural gas. *Kataliz v promyshlennosti*, 2011, no. 4, pp. 71–77 (In Russian).
7. Yefremov V.N., Golosman Ye.Z., Zinov'yeva T.A. Experience in industrial operation of nickel–copper catalysts in the process of purification of waste gases from NOx and CO. *Khimicheskaya promyshlennost'*, 2000, no. 8, pp. 15 – 19 (In Russian).
8. Golosman Ye.Z. Purification of process and exhaust gases using industrial cement-containing catalysts. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2000, no. 12, pp. 25–35 (In Russian).
9. Golosman Ye.Z. The main regularities of synthesis and formation of cement-containing catalysts for various processes of organic and ecological catalysis. *Kinetika i kataliz*, 2001, vol. 42, no. 3, pp. 383–393 (In Russian).
10. Golosman Ye.Z., Yefremov V.N., Kashinskaya A.V. Industrial methane catalyst for refineries, petrochemicals and chemical industries. *NefteGazoKhimiya*, 2015, no. 2, pp. 39–43 (In Russian).
11. Tkachenko S.N., Golosman Ye.Z., Lunin V.V. Cement-containing catalysts for gas purification from ozone. *Kataliz v promyshlennosti*, 2001, no. 2, pp. 52–55 (In Russian).
12. Lapidus A.L., Golosman Ye.Z., Krylova A.YU., Yakerson V.I. Fischer–Tropsch cobalt–cement catalysts. *Kataliz v promyshlennosti*, 2002, no. 2, pp. 38–43 (In Russian).
13. Golosman Ye.Z., Nechugovskiy A.I., Androsov P.D. Activation and operation of industrial catalysts of the NTK–10 series. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*, 2006, no. 5, pp. 28–33 (In Russian).
14. Yefremov V.N., Golosman Ye.Z. Bases of preparation and formation of nickel–copper catalyst systems on various carriers and industrial catalysts on their basis. *Kinetika i kataliz*, 2006, vol. 47, no. 5, pp. 805–817 (In Russian).
15. Lapidus A.L., Golosman Ye.Z., Strizhakova YU.A. Cobalt–cement catalysts for the synthesis of motor fuel components from synthesis gas obtained from combustible shales. *Khimiya tverdogo topliva*, 2011, no. 3, pp. 36–39 (In Russian).
16. Boldyrev I.V., Smirnova T.N., Golosman Ye.Z. Neutralizer of exhaust gases of internal combustion engines based on cement-containing catalysts. *Dvigatelsestroyeniye*, 1998, no. 2, pp. 40–41 (In Russian).
17. Golosman Ye.Z., Yefremov V.N. Catalysts of ammonia cracking. *Khimicheskaya promyshlennost'*, 1985, no. 5, pp. 33–37 (In Russian).
18. Gochkis A.Dzh., Veber KH.M. *Zashchitnyye atmosfery* [Protective atmosphere]. Moscow, Mashlit Publ., 1959. 286 p.
19. Estrin B.M. *Proizvodstvo i primeneniye kontroliruyemykh atmosfer* [Production and application of controlled atmospheres]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1963. 343 p.
20. Luk'yanchikov B.C., Stezhenskiy A.I. *Polucheniye vodorodsoderzhashchego gaza dlya toplivnykh elementov* [Preparation of hydrogen-containing gas for fuel cells]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1970. 40 p.
21. Estrin B.M. *Proizvodstvo i primeneniye kontroliruyemykh atmosfer* [Production and application of controlling atmospheres]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1973. 392 p.
22. Golosman K.M. *Proizvodstvo i primeneniye kontroliruyemykh atmosfer v chernoy metallurgii za rubezhom* [Production and application of controlled atmospheres in ferrous metallurgy abroad]. Moscow, Informatsiya in–ta Chermetinformatsiya Publ., 1975. 20 p.
23. Estrin B.M., Shumyatskiy YU.I. *Kontroliruyemye atmosfery v proizvodstve metalloproduktov* [Controlled atmospheres in the production of metal products]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1991. 303 p.
24. Gel'man V.N., Karvovskaya A.A., Golosman Ye.Z., Nechugovskiy A.I. Decomposition of methanol on copper cement industrial catalysts. *Khimicheskaya promyshlennost'*, 1994, no. 12, pp. 810–813 (In Russian).
25. Antonyuk S.N., Lapidus A.L., Kazanskiy V.B., Yakerson V.I., Khanumyan A.A., Golosman Ye.Z., Nechugovskiy A.I., Pesin O.YU. Decomposition of methanol and aqueous methanol mixture of equimolar composition on nickel–promoted copper–cement catalyst. *Kinetika i kataliz*, 2000, vol. 41, no. 6, pp. 831–833 (In Russian).
26. Golosman Ye.Z. *Promyshlennyye katalizatory na osnove spetsial'nykh tsementov dlya intensivatsii tekhnologicheskikh protsessov i obezvezhivaniya otkhodyashchikh gazov v neftepererabatyvayushchey i neftekhimicheskoy promyshlennosti. Seriya: Aktual'nyye problemy neftepererabatyvayushchey i neftekhimicheskoy promyshlennosti. Okhrana okruzhayushchey sredy* [Industrial catalysts based on special cements for the intensification of technological processes and the neutralization of waste gases in the oil refining and petrochemical industry. Series: Actual problems of oil refining and petrochemical industry. Protection of the environment]. Moscow, TSNIIEneftekhim Publ., 1997. 44 p.
27. Strekalov YU.V., Yefremov V.N., Kashinskaya A.V., Golosman Ye.Z. Catalytic purification of ammonia-containing (blowing, tank, vent) exhaust gases from ammonia. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2014, pp. 24–27 (In Russian).
28. Golosman Ye.Z., Yefremov V.N. *Promyshlennyye katalizatory na osnove alyuminatov kal'tsiya dlya tekhnologicheskikh protsessov i okhrany okruzhayushchey sredy* [Industrial catalysts based on calcium aluminates for technological processes and environmental protection]. Trudy IX Mezhdunarodnoy nauchno–prakticheskoy konferentsii «Sovremennoye sostoyaniye i perspektivy innovatsionnogo razvitiya neftekhimii» [Proc. the IX International Scientific and Practical Conference “Current state and prospects of innovative development of petrochemistry”]. Nizhnekamskneftekhim, 2016, pp. 141–143.
29. Yefremov V.N., Strekalov YU.V., Kashinskaya A.V., Golosman Ye.Z. Activation of nickel cement-containing ammonia dissociation catalyst. *Kataliz v promyshlennosti*, 2015, vol. 15, no. 6, pp. 14–20 (In Russian).
30. Platonov O.I., Golosman Ye.Z., Yefremov V.N., Mel'nikov I.I. Features of industrial technology of catalytic decomposition of coke chemical ammonia. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*, 2005, no. 10, pp. 21–27 (In Russian).
31. Saul' O.P., Platonov O.I., Golosman Ye.Z., Andreykov Ye.I., Yegorov V.N., Mel'nikov I.I., Shchukina R.I. Evaluation of stability of ammonia decomposition catalyst G1–11 (BASF) under the conditions of coke production and selection of domestic catalysts for this process. *Kataliz v promyshlennosti*, 2006, no. 2, pp. 34–39 (In Russian).

32. Platonov O.I., Tsemekhman L.SH., Golosman Ye.Z., Yegorov M.A., Stepanov Ye.N. Deactivation of catalysts for the decomposition of coke chemical ammonia. *Kataliz v promyshlennosti*, 2009, no. 2, pp. 49–52 (In Russian).
33. Dul'nev A.V., Obysov A.V., Dormidontova S.G. Investigation of gas–dynamic characteristics of methane conversion catalysts. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2009, vol. 75, no. 11, pp. 38–41 (In Russian).
34. Gartman V.L., Obysov A.V., Dul'nev A.V., Afanas'yev S.V. New base form of catalysts for hydrocarbon reactors. *Kataliz v promyshlennosti*, 2012, no. 3, pp. 57–61 (In Russian).
35. Dul'nev A.V., Golosman Ye.Z., Tkachenko S.N., Tkachenko I.S. Experimental research and forecasting of gas–dynamic characteristics of industrial catalysts. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2009, vol. 10, no. 2, pp. 94–98 (In Russian).
36. Golosman Ye.Z., Platonov O.I., Yefremov V.N., Dul'nev A.V., Obysov M.A. *Kataliticheskoye razlozheniye ammiaka v koksokhimicheskikh i drugih proizvodstvakh* [Catalytic decomposition of ammonia in coke–chemical and other industries]. Trudy III Vserossiyskoy konferentsii [Proc. the III All–Russian Conference]. Kemerovo, 2016.
37. Golosman Ye.Z., Yefremov V.N., Dul'nev A.V., Obysov M.A. *Kataliticheskaya ochildka koksovykh gazov ot ammiaka* [Catalytic purification of coke gases from ammonia]. Trudy III Rossiyskogo kongressa po katalizu «Roskataliz» [Proc. III Russian Congress on Catalysis «Roskataliz»]. Nizhniy Novgorod, 2017, pp. 303–304.
38. Golosman Ye.Z., Yefremov V.N. *Polucheniye i ochildka zashchitnykh atmosfer na promyshlennykh katalizatorakh* [Preparation and purification of protective atmospheres on industrial catalysts]. Deutschland, Saarbrücken, Palmarium Academic Publ., 2016. 59 p.

КЛЮЧЕВОЕ СОБЫТИЕ ОТРАСЛИ: в центре внимания, в центре Москвы

НАЦИОНАЛЬНЫЙ
НЕФТЕГАЗОВЫЙ
ФОРУМ

16–18 апреля 2018

Москва, ЦВК «Экспоцентр»

www.oilandgasforum.ru

18-я международная выставка
НЕФТЕГАЗ–2018



16–19 апреля 2018

Москва, ЦВК «Экспоцентр»

www.neftegaz-expo.ru

12+

Реклама