

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ**Овчинников Н.А., Смирнова А.А., Румянцев Р.Н., Папулова Э.Л., Морохова Е.С.**

Овчинников Николай Алексеевич (ORCID 0009-0000-1255-9563), Смирнова Анастасия Александровна (ORCID 0000-0001-9127-870X), Румянцев Руслан Николаевич (ORCID 0000-0002-7763-2028), Папулова Эльвира Леонидовна (ORCID 0009-0002-3366-1668), Морохова Елизавета Сергеевна (ORCID 0009-0005-6990-3210)

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, Российская Федерация, 153000

E-mail: moi.ovchinnicov@mail.ru, 326813@bk.ru, rnr86@ya.ru, papulovaelvira@gmail.com, emor-okhova123mac@gmail.com

В статье представлены результаты исследований влияния параметров осаждения, а именно температуры процесса осаждения на формирование активной фазы и физико-химические свойства $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. В ходе комплексного анализа полученных образцов, выполненных с применением современных и высокоточных методов, таких как рентгенофазовый, рентгеноструктурный анализ, температурная адсорбция-десорбция газов, изучены процессы, протекающие на стадии формирования активной фазы и дальнейшей термической обработки катализаторов. Изучено влияние температуры осаждения на такие свойства, как удельная поверхность и пористая структура, активная поверхность и дисперсность меди. Показано влияние способа получения на восстановление катализатора. Анализ полученных результатов показывает, что температура процесса осаждения оказывает значительное влияние на структуру и свойства медьцинкалюминиевых катализаторов. Установлено, что оптимальная температура получения $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов методом осаждения составляет 70 °C

Ключевые слова: оксид меди, оксид цинка, оксид алюминия, метод осаждения, катализатор

EFFECT OF DEPOSITION PARAMETERS ON THE PROPERTIES OF $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ CATALYSTS**Ovchinnicov N.A., Smirnova A.A., Rumyantsev R.N., Papulova E.L., Morokhova E.S.**

Ovchinnicov Nikolay Alexeyevich (ORCID 0009-0000-1255-9563), Smirnova Anastasia Alexandrovna (ORCID 0000-0001-9127-870X), Rumyantsev Ruslan Nikolaevich (ORCID 0000-0002-7763-2028), Papulova Elvira Leonidovna (ORCID 0009-0002-3366-1668), Morokhova Elizaveta Sergeevna (ORCID 0009-0005-6990-3210)

Ivanovo State University of Chemistry and Technology,

Ivanovo, Sheremetevskiy ave., 7, Russian Federation, 153000

E-mail: moi.ovchinnicov@mail.ru, 326813@bk.ru, rnr86@ya.ru, papulovaelvira@gmail.com, emor-okhova123mac@gmail.com.

The article presents the results of studies of the effect of deposition parameters, namely the temperature of the deposition process on the formation of the active phase and the physico-chemical properties of $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ catalysts. In the course of a comprehensive analysis of the obtained samples, performed using modern and high-precision methods such as X-ray phase analysis, X-ray diffraction analysis, temperature adsorption-desorption of gases, the processes occurring at the stage of formation of the active phase and further heat treatment of catalysts were studied. The effect of the deposition temperature on properties such as specific surface area and porous structure, active surface and dispersion of copper has been studied. The effect of the preparation method on the reduction of the catalyst is shown. The analysis of the obtained results shows that the temperature of the deposition process has a significant effect on the structure and properties of copper-zinc-aluminum catalysts. It was found that the optimum temperature for obtaining $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ catalysts by the deposition method is 70 °C

Keywords: copper oxide, zinc oxide, aluminum oxide, deposition method, catalyst

ВВЕДЕНИЕ

В химической промышленности используются разнообразные катализаторы, но особое место занял CuO/ZnO/Al₂O₃ катализатор, который получил широчайшее применение: он лежит в основе синтеза метанола и используется в производстве аммиака, а именно, в низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром [1, 2]. Данный катализатор помогает проводить процессы при более низкой температуре и давлении, а также он обладает высокой селективностью и стабильностью в реакционных средах [3 - 5]. Несмотря на продолжительное время использования этих катализаторов в промышленности, исследования и эксперименты, направленные на постоянное улучшение характеристик катализаторов, продолжают [6, 7].

Низкотемпературные катализаторы практически всегда изготавливаются на основе компонентов CuO/ZnO/Al₂O₃ или CuO/ZnO/Cr₂O₃ [8]. В таблице 1 показаны вариации состава низкотемпературных катализаторов, которые были взяты из различных литературных источников [9 - 12]. Смешанные катализаторы по меньшей мере на три порядка более активны, чем каждый из отдельных компонентов катализатора, а конечные его свойства в значительной мере зависят от способа получения. Имеющиеся недостатки CuO/ZnO/Al₂O₃ или CuO/ZnO/Cr₂O₃ катализаторов немногочисленны, но существенны: низкая устойчивость к термическим ударам, не позволяющая эксплуатировать катализатор выше 300 °С, крайняя чувствительность к отравлению серой и хлором [13], поэтому чтобы не было негативного влияния на катализаторы проводится тщательная и дорогостоящая очистка синтез-газа [14].

Как уже было упомянуто ранее, метод получения оказывает существенное влияние на свойства получаемых низкотемпературных катализаторов [15, 16]. На данный момент существует

множество способов получения CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов, такие как метод осаждения, золь-гель метод, метод смешения компонентов, метод пропитки и т.д. [17 - 20], но одним из перспективных методов остается метод осаждения, так как он более дешевый и экономичный, чем другие способы [21], также данный метод позволяет варьировать пористую структуру и внутреннюю поверхность катализатора и носителя в широких пределах [22].

Публикации, посвященные получению CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов методом осаждения, встречаются часто [23, 24]. Авторы работ предлагают получение CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов по единым этапам метода осаждения, где различаются только исходные реагенты и условия проведения процесса осаждения. Этапы получения CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов выглядят следующим образом:

Приготовление раствора: растворяют практически чистые твердые соединения (обычно соли в воде), которые переводят в раствор для облегчения последующих химических реакций.

Осаждение активных компонентов: смесь активных компонентов и носителя подвергается осаждению, в результате чего активные компоненты оседают на поверхности носителя;

Очистка осадка: полученный осадок промывается и фильтруется, чтобы минимизировать количество примесей;

Сушка и прокаливание: полученные осадки сушатся и прокаливаются при высоких температурах для активации и устойчивости катализатора;

Формовка катализатора: просушенному и прокаленному катализатору придают определенный размер и форму.

Что касается реагентов и условий проведения процесса, то, например, авторы работы [23] предлагают получать CuO/ZnO/Al₂O₃ катализатор, используя нитраты меди, цинка и алюминия при

Таблица 1. Составы низкотемпературных катализаторов
Table 1. Compositions of low-temperature catalysts

Марка катализатора	Химический состав, %				Удельная поверхность, м ² /г	Пористость, %	Ссылка
	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃			
СНК-2	43	34	11	–	70	–	[9]
СНМ-1 ТУ6-03-370-78	53	26	5,5	–	70 - 80	50 - 53	[10]
НТК-АК ТУ133-03-27-67-88	33	45	20	< 2	70 - 100	50 - 55	[11]
НТК-8 ТУ113-03-47-87	38	27	33	1,5	70 - 80	50 - 60	[11]
–	52 - 54	24 - 28	5 - 6	–	–	–	[12]

молярном соотношении Cu/Zn/Al в катализаторе 2:1:4, а в статье [24] предлагается использование, также нитратов меди, цинка и алюминия, только при массовом соотношении компонентов Cu/Zn/Al, которое составляет 60:30:10 мас. %. Процесс осаждения в данных работах варьируется от 80 до 90 °С. Авторы показывают возможность получения катализатора со свойствами, близкими к промышленным аналогам ведущих зарубежных производителей.

В данной работе рассматривается возможность получения CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов методом осаждения, где варьируется температура процесса осаждения, а также исследуется влияние данных температур на формирование активной фазы катализатора и его физико-химические свойства.

СЫРЬЕ И МАТЕРИАЛЫ

- В качестве основного сырья в работе использовались следующие реагенты:
- Медь азотнокислая 3-водная (II): Cu(NO₃)₂·3H₂O, ГОСТ 4163-68;
- Цинк азотнокислый 6-водный (II): Zn(NO₃)₂·6H₂O, ГОСТ 5106-77;
- Оксид алюминия: γ-Al₂O₃, ГОСТ 8136-85;
- Карбонат натрия: Na₂CO₃, ГОСТ 5100-85;
- Вода дистиллированная: H₂O, ГОСТ 6709-72.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез каталитических систем проводился с применением метода осаждения с варьированием температуры процесса осаждения (65 - 80 °С). Базовый состав катализатора определялся, исходя из анализа литературных данных и элементного анализа промышленных каталитических систем [3]: CuO/ZnO/Al₂O₃ = 35/35/30 масс. %.

Для получения образцов CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов были использованы 1 М растворы нитрата меди (Cu(NO₃)₂·3H₂O), нитрата цинка (Zn(NO₃)₂·6H₂O) и 0,5 М раствор карбоната натрия (Na₂CO₃), которые были приготовлены по отдельности в колбах на 500 мл.

Водные растворы нитрата меди и цинка смешивали и помещали в делительную воронку, а в другую делительную воронку - карбонат натрия. Далее проводили процесс осаждения в лабораторном термостате с поддержанием заданной температуры. γ-Al₂O₃ вносился в ходе процесса осаждения небольшими порциями при постоянном перемешивании раствора. Условия получения образцов приведены в таблице 2.

Каждый получившийся осадок промывали теплой дистиллированной водой и фильтровали до установления pH равным 7. При прокаливании

с данной температурой карбонаты меди и цинка разлагаются на соответствующий оксид и углекислый газ по реакциям 1 и 2:

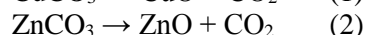
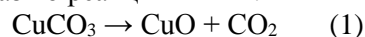


Таблица 2. Условия получения образцов CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов
Table 2. Conditions for obtaining samples of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts

Наименование образца	Условия получения		Температура сушки, °С	Температура прокаливания, °С
	T, °С	pH		
Образец I	65	7 - 8	120	350
Образец II	70	7 - 8	120	350
Образец III	80	7 - 8	120	350

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химические и физические свойства исходных и полученных компонентов исследованы следующими методами:

Рентгенофазовый анализ выполнен на приборе POWDIX 600 с вертикальной θ-θ оптической схемой Брэгга-Брентано, а также с неподвижным горизонтальным положением образца с использованием CuKα –излучения (λ = 0,15406 нм, Ni-фильтр). Параметры источника питания 30 кВ и 10 мА. Использовался быстродействующий кремниевый линейный детектор. Съемка проводилась в непрерывном режиме, т.е. не было задержек на конкретную точку. Расшифровка данных рентгеновского анализа проводилась с помощью базы данных Минкрисст.

Площадь поверхности, изотермы адсорбции-десорбции и данные по распределению пор по размерам получены на приборе Sorbi-MS. Удельная поверхность определялась методом БЭТ. Изотермы адсорбции-десорбции получены динамическим методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Перед исследованием образцы были просушены в токе азота при температуре 150 °С в течении 60 мин.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась с помощью микроскопа Vega 3 TESCAN, совмещенного с приставкой энергодисперсионного анализа OXFORD.

Определение активной поверхности, дисперсности и размера частиц меди проводились в проточных условиях на хемосорбционном анализаторе «Хемосорб».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгенограмм, осажденных при разной температуре образцов I, II и III медьцинка-

люминиевых катализаторов, приведенные на рисунке 1 показывают, что образцы состоят из фаз оксидов меди и цинка. Уширенные рефлексы в области углов $2\theta = 30 - 40^\circ$ косвенно свидетельствуют об образовании твердого раствора оксидов меди и цинка. Также из рентгенограмм следует, что с увеличением температуры наблюдается уменьшение интегральной интенсивности рефлексов характерных для оксидов меди и цинка. Можно предположить, что увеличение температуры осаждения приводит к формированию осадков с более мелким размером частиц гидроксокарбонатов меди и цинка, дальнейшее прокаливание которых приводит к более глубокому взаимодействию в системе CuO/ZnO с образованием их твердого раствора.

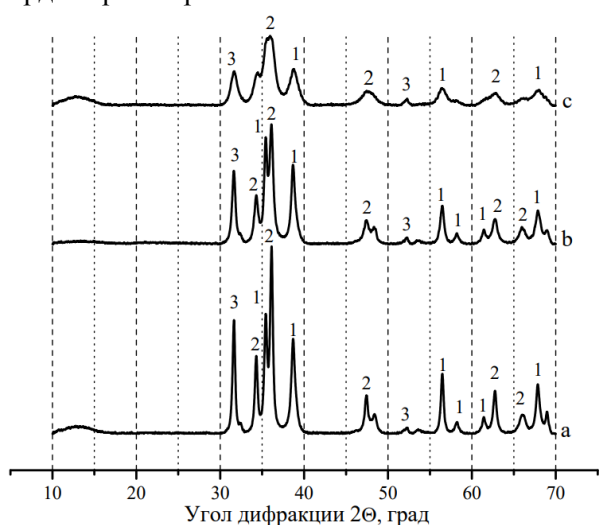


Рис. 1. Рентгенограммы прокаленных образцов № I (a), II (b), III (c) при 350 °С.

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of sample № I (a), II (b), III (c) calcined at 350°C. 1 – CuO, 2 – ZnO, 3 – Al₂O₃

Из СЭМ изображений, которые приведены на рисунке 2 видно, что образцы отличаются своей морфологией. На изображении *a* осажденного образца I, который был получен при температуре 65 °С можно заметить, что получаются крупные частицы с неправильной формой, неровной границей, а также неплотной структурой – на снимках поверхность выглядит неровной и имеет структуру «коралла». При осаждении образование частиц происходит равномерно, осадок «старееет», что в итоге приводит к укрупнению частиц, которые образуют агрегаты разных размеров от 20 до 40 мкм. На изображении *b* осажденного образца II, который был получен при температуре 70 °С наблюдается, что частицы сформировались практически идентичные частицам образца I. Образовавшиеся агрегаты имеют неровную поверхность, овальную форму, а также более плотную структуру, где размер варьируется от 5 до 40 мкм. На изображении *c* осажденного образца III, который был получен при температуре 80 °С заметно, что данный образец имеет сильные отличительные признаки от образцов I и II, а именно имеет достаточно мелкий размер частиц, которые не имеют четких границ и различить их четкую форму не представляется возможным. Диапазон частиц данного образца находится в пределах от 1 до 10 мкм.

По полученным данным по удельной поверхности, которые приведены в таблице 3, можно сказать, что с увеличением температуры осаждения увеличивается и удельная поверхность. Самый лучший результат по удельной поверхности имеет образец III, который был получен при температуре 80 °С. Важной характеристикой катализаторов является не только их общая удельная поверхность, но и активная поверхность и

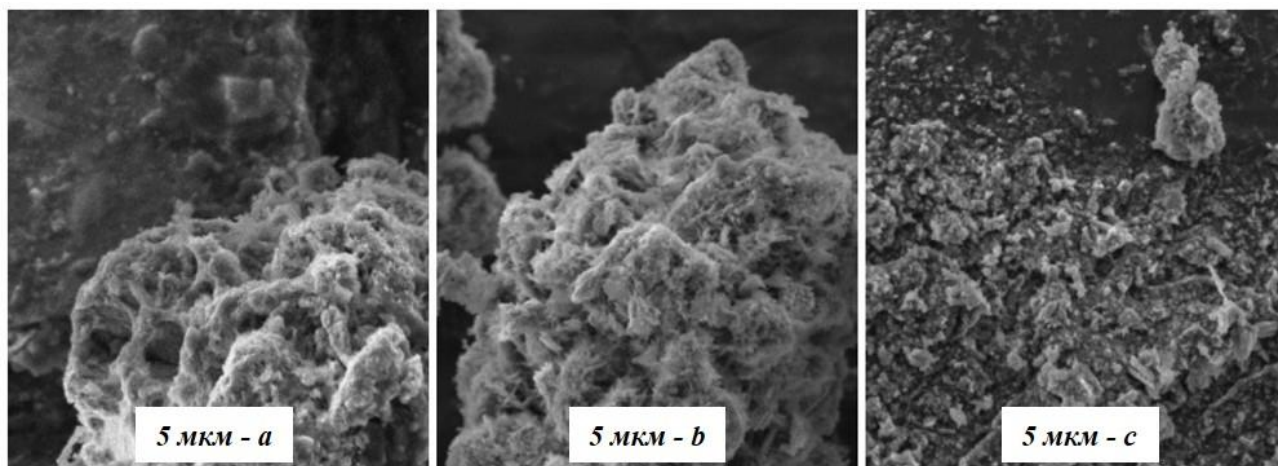


Рис. 2. СЭМ изображения образцов CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов, полученных при разной температуре: *a* – образец I, *b* – образец II, *c* – образец III

Fig. 2. SEM images of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst samples obtained at different temperatures. *a* – Sample I, *b* – sample II, *c* – sample III

дисперсность активного компонента – меди. Полученные данные по величинам активной поверхности и дисперсности частиц меди образцов I, II и III приведены в таблице 3. Самый лучший результат по дисперсности и активной поверхности меди обладает образец II, который был получен при температуре 70 °С: дисперсность составляет 4,20 %, а активная поверхность меди – 27,1 м²/г.

Таблица 3. Общая характеристика образцов CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов, полученных при разной температуре

Table 3. General characteristics of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst samples obtained at different temperatures

Наименование образца	Удельная поверхность, м ² /г	Активная поверхность меди, м ² /г	Дисперсность меди, %
Образец I	72,6 ± 0,7	22,3	3,50
Образец II	96,5 ± 1,3	27,1	4,20
Образец III	115,8 ± 0,8	20,5	3,17

Исследование процессов предварительной активации катализатора (восстановления), приведенные на рисунке 3 показывает, что катализаторы имеют близкие диапазоны температур восстановления. Наиболее большой интервал восстановления имеет образец I, который восстанавливается в области температур 147 - 258 °С с температурным максимумом в точке 234 °С. Образец II восстанавливается в области температур 156 - 250 °С с температурным максимумом в точке 238 °С. Образец III восстанавливается в области температур 156 - 243 °С с температурным максимумом в точке 216 °С.

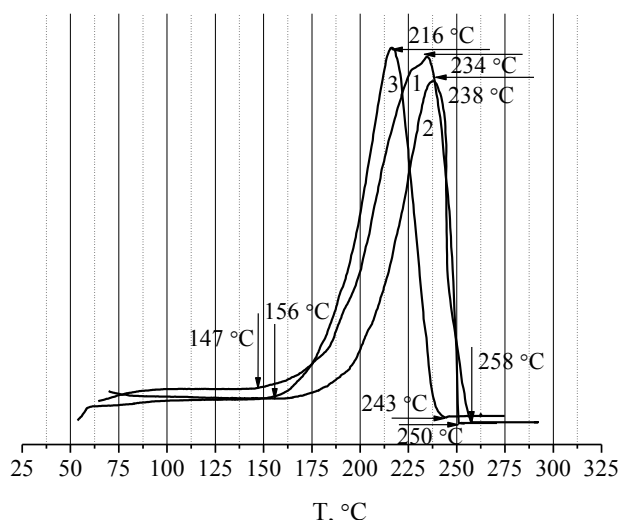


Рис. 3. Спектры ТПВ образцов CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов, полученных при разной температуре: 1 – образец I, 2 – образец II, 3 – образец III

Fig. 3. TPR spectra of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst samples obtained at different temperatures. 1 – Sample I, 2 – sample II, 3 – sample III

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из полученных данных, можно сказать, что температура проведения процесса осаждения оказывает существенное влияние на физико-химические свойства CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов, такие как удельная поверхность, дисперсность и активная поверхность меди.

Температура процесса осаждения влияет положительно на удельную поверхность CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов, где с увеличением температуры увеличивается и удельная поверхность, но неоднозначно влияет на дисперсность и активную поверхность меди.

Образец II CuO/ZnO/Al₂O₃ катализатора является самым оптимальным, который был получен при температуре осаждения 70 °С. Он обладает высокой удельной поверхностью, которая составляет 96,5 ± 1,3 м²/г, а также данный образец имеет высокую дисперсность и активную поверхность меди относительно других образцов: 4,20 % и 27,1 м²/г.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

ЛИТЕРАТУРА

- Ильин А.А., Бабайкин Д.В., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Проблемы низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром в водород в производстве аммиака. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. № 12. С. 3-14.
- Сазонов И.В. Катализаторы синтеза метанола. *Изв. вузов. Нефть и газ*. 2010. № 2. С. 117-122.
- Советин Ф.С., Гартман Т.Н., Панкрушина А.В., Асеев К.М., Павлов А.С. Обзор промышленных технологий получения метанола из природного газа. *Успехи в химии и химической технологии*. 2021. Т. 35. № 8. С. 143-146.
- Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. Технологии получения и применения метанола. Учеб. Пособие: Казан. ун-т. - Казань. 2016. С. 167.
- Dalena F., Senatore A., Marino A., Gordano A., Basile M., Basile A. Methanol production and applications: an overview. *Methanol*. 2018. P. 3-28. DOI: 10.1016/B978-0-444-63903-5.00001-7.
- Румянцев Р.Н., Батанов А.А., Цымбалист И.Н., Ильин А.А., Гордина Н.Е., Гришин И.С. Исследование свойств CuO-ZnO-Al₂O₃ катализаторов для синтеза метанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 56-64 DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6441.
- Смирнов Д.В., Румянцев Р.Н., Прозоров Д.А., Борисова Т.Н., Романенко Ю.Е., Афинеевский А.В., Гордина Н.Е. Содержание и формы адсорбированного водорода на катализаторах синтеза метанола на основе CuO/ZnO/Al₂O₃. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 102-110. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6648.
- Миниокова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М. Регулирование каталитических свойств медьсодержащих оксидных катализаторов. *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 1. С. 136-146.

9. **Калинченко Ф.В., Данилова Л.Г.** «Алвиго» на рынке катализаторов для производства аммиака в странах СНГ в 2004 г. *Катализ в промышленности*. 2005. № 3. С. 41-43.
10. **Комова З.В.** Опыт пуска в эксплуатацию катализатора СТК-СМФ конверсии СО. Катализ в промышленности. 2003. № 2. С. 89-95.
11. **Семенова В.П.** Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода. Л.: Химия. 1973. С. 148.
12. **Розовский А.Я., Лин Г.И.** Теоретические основы процесса синтеза метанола. М.: Химия. 1990.
13. **Овсиенко О.Л.** Механизмы действия добавок щелочных металлов на свойства медь–цинк–алюминиевых катализаторов конверсии водяного газа. *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. С. 455-465. DOI: 10.1134/S0023158416040108.
14. **Aasberg-Petersen K., Dybkjær I., Ovesen C.V., Schjødt N.C., Sehested J., Thomsen S.G.** Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2011. N 3. P. 423-459. DOI: 10.1016/j.jngse.2011.03.004.
15. **Гордина Н.Е., Борисова Т.Н., Клягина К.С., Румянцев Р.Н., Прозоров Д.А.** Сравнительный анализ свойств цеолита типа LTA в зависимости от метода получения: гидротермальный и ультразвуковой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 90-96. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6633.
16. **Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н., Афиневский А.В., Никитин К.А., Меледин А.Ю., Курникова А.А.** Структурирование катализатора синтеза метанола CuO/ZnO/γ-Al₂O₃ в процессе механохимического синтеза. *Стекло и керамика*. 2022. Т. 79. № 1-2. С. 37-41. DOI: 10.1007/s10717-022-00449-6.
17. **Ali K. A., Abdullah A.Z., Mohamed A.R.** Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. V. 44. P. 508-518. DOI: 10.1016/j.rser.2015.01.010.
18. **Zhang Q.C., Cheng K.P., Wen L.X., Guo K., Chen J.F.** A study on the precipitating and aging processes of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts synthesized in micro-impinging stream reactors. *RSC advances*. 2016. V. 6. N. 40. P. 33611-33621. DOI: 10.1039/C6RA02512A.
19. **Ahoba-Sam, C., Olsbye, U., Jens, K.J.** Low temperature methanol synthesis catalyzed by copper nanoparticles. *Catal. Today*. 2017. V. 299. P. 112-119. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.06.038.
20. **Fan Zhang, Yulong Zhang, Liu Yuan, Khaled A.M. Gasem, Jingyun Chen, Fukuo Chiang, Yonggang Wang, Maohong Fan.** Synthesis of Cu/Zn/Al/Mg catalysts on methanol production by different precipitation methods. *Molecular Catalysis*. 2017. V. 441. P. 190-198. DOI: 10.1016/j.mcat.2017.08.015.
21. **Gunatilake S.K.** Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*. 2015. ISSN 2912-1309. V. 1. Issue 1.
22. **Xanthopoulou G.G., Novikova V.A., Knysya Yu.A., Amosova A.P.** Nanocatalysts for Low-Temperature Oxidation of CO: Review. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2015. V. 17. P. 17-32. DOI: 10.18321/ectj190.
23. **Peng Wang, Wei Huang, GuangZhi Zhang, ZhiHua Gao, Yu Tang, Kai Sun, XiaoYu Zhang.** The facile preparation of Cu–Zn–Al oxide composite catalysts with high stability and performance for the production of dimethyl ether using modified aluminum alkoxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. V. 26. P. 243-250. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.12.001.
24. **Fan Zhang, Yuan Liu, Xiaoying Xu, Panpan Yang, Ping Miao, Yulong Zhang, Qi Sun.** Effect of Al-containing precursors on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol production. *Fuel Processing Technology*. 2018. V. 178. P. 148-155. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.04.021.

REFERENECES

1. **Piyin A.A., Babaikin D.V., Smirnov N.N., Piyin A.P.** Problems of low-temperature conversion of carbon monoxide by water vapor into hydrogen in ammonia production. News of higher educational institutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 12. P. 3-14. (in Russian).
2. **Sazonov I.V.** Catalysts for methanol synthesis. News of higher educational institutions. *Oil and gas*. 2010. N 2. P. 117-122. (in Russian).
3. **Sovetin F.S., Hartman T.N., Pankrushina A.V., Aseev K.M., Pavlov A.S.** Review of industrial technologies for producing methanol from natural gas. *Advances in Chemistry and Chemical Engineering*. 2021. V. 35. N 8. P. 143-146. (in Russian).
4. **Kemalov R.A., Kemalov A.F.** Technologies for the production and use of methanol. Textbook: Kazan. un-t. - Kazan. 2016. P. 167. (in Russian).
5. **Dalena F., Senatore A., Marino A., Gordano A., Basile M., Basile A.** Methanol production and applications: an overview. *Methanol*. 2018. P. 3-28. DOI: 10.1016/B978-0-444-63903-5.00001-7.
6. **Rumyantsev R.N., Batanov A.A., Zimbalist I.N., Piyin A.A., Gordina N.E., Grishin I.S.** Investigation of the properties of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalysts for the synthesis of methanol. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. Issue 10. P. 56-64 (in Russian) DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.644.
7. **Smirnov D.V., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Prozorov D.A., Borisova T.N., Romanenko Y.E., Afineevsky A.V., Gordina N.E.** Content and forms of adsorbed hydrogen on methanol synthesis catalysts CuO/ZnO/Al₂O₃. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65(8), N 8. P. 102-110. (in Russian). DOI 10.6060/ivkkt.20226508.6648.
8. **Minyukova T.P., Khassin A.A., Yuryeva T.M.** Controlling the Catalytic Properties of Copper-Containing Oxide Catalysts. *Kinetics and catalysis*. 2018. V. 59. N 1. P. 136-146. (in Russian).
9. **Kalinchenko F.V., Danilova L.G.** «Alvigo» in the market of catalysts for ammonia production in the CIS countries in 2004. *Journal Catalysis in Industry*. 2005. N 3. P. 41-43. (in Russian).
10. **Komova Z. V.** Experience in commissioning the MTS-SMF catalyst for CO conversion. *Journal Catalysis in Industry*. 2003. N 2. P. 89-95. (in Russian).
11. **Semenova V.P.** Reference guide to catalysts for ammonia and hydrogen production. L.: Chemistry. 1973. P. 148. (in Russian).
12. **Rozovsky A.Ya., Lin G.I.** Theoretical foundations of the methanol synthesis process. M.: Chemistry. 1990. (in Russian).
13. **Ovsienco O.L.** Mechanisms of the action of alkali metal admixtures on the properties of copper–zinc–aluminum water–gas shift catalysts. *Kinetics and Catalysis*. 2016. N 57, P. 455-465. (in Russian). DOI: 10.1134/S0023158416040108.
14. **Aasberg-Petersen K., Dybkjær I., Ovesen C.V., Schjødt N.C., Sehested J., Thomsen S.G.** Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes. *Journal of Natural*

- Gas Science and Engineering. 2011. N 3. P. 423-459. DOI: 10.1016/j.jngse.2011.03.004.
15. **Gordina N.E., Borisova T.N., Klyagina K.S., Rumyantsev R.N., Prozorov D.A.** Comparative analysis of the properties of LTA type zeolite depending on the production method: hydrothermal and ultrasonic. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 9. P. 90-96. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6633.
 16. **Smirnov D.V., Prozorov D.A., Rumyantsev R. N., Afineevskii A.V., Nikitin K.A., Meledin A.Y., Kournikova A.A.** Structuring of methanol synthesis catalyst CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃ during Mechanochemical Synthesis. *Glass and Ceramics*. 2022. V. 79, N 1-2. P. 37-41. (in Russian). DOI: 10.1007/s10717-022-00449-6.
 17. **Ali K. A., Abdullah A. Z., Mohamed A. R.** Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. V. 44. P. 508-518. DOI:10.1016/j.rser.2015.01.010.
 18. **Zhang Q.C., Cheng K.P., Wen L.X., Guo K., Chen J.F.** A study on the precipitating and aging processes of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts synthesized in micro-impinging stream reactors. *RSC advances*. 2016. V. 6, N 40. P. 33611-33621. DOI: 10.1039/C6RA02512A.
 19. **Ahoba-Sam, C., Olsbye, U., Jens, K.J.** Low temperature methanol synthesis catalyzed by copper nanoparticles. *Catal. Today*. 2017. V. 299. P. 112-119. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.06.038.
 20. **Fan Zhang, Yulong Zhang, Liu Yuan, Khaled A.M. Gasem, Jingyun Chen, Fukuo Chiang, Yonggang Wang, Maohong Fan.** Synthesis of Cu/Zn/Al/Mg catalysts on methanol production by different precipitation methods. *Molecular Catalysis*. 2017. V. 441. P. 190-198. DOI:10.1016/j.mcat.2017.08.015.
 21. **Gunatilake S.K.** Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*. 2015. ISSN 2912-1309. V. 1. Issue 1.
 22. **Xanthopoulou G.G, Novikova V.A., Knysha Yu.A., Amosova A.P.** Nanocatalysts for Low-Temperature Oxidation of CO: Review. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2015. V. 17. P. 17-32. DOI: 10.18321/ectj190.
 23. **Peng Wang, Wei Huang, GuangZhi Zhang, ZhiHua Gao, Yu Tang, Kai Sun, XiaoYu Zhang.** The facile preparation of Cu–Zn–Al oxide composite catalysts with high stability and performance for the production of dimethyl ether using modified aluminum alkoxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. V. 26. P. 243-250. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.12.001.
 24. **Fan Zhang, Yuan Liu, Xiaoying Xu, Panpan Yang, Ping Miao, Yulong Zhang, Qi Sun.** Effect of Al-containing precursors on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol production. *Fuel Processing Technology*. 2018. V. 178. P. 148-155. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.04.021.

Поступила в редакцию (Received) 01.04.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 29.04.2024