

DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6866

УДК: 66.011: 544.461:544.013

**МЯГКИЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  КАТАЛИЗАТОРА  
ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА****А.А. Курникова, Р.Н. Румянцев, А.В. Афинеевский, Т.Н. Борисова, Е.С. Севергина, Н.Е. Гордина**

Анастасия Александровна Курникова (ORCID 0000-0001-9127-870X), Руслан Николаевич Румянцев (ORCID 0000-0002-7763-2028)\*, Андрей Владимирович Афинеевский (ORCID 0000-0001-6933-5130), Татьяна Николаевна Борисова (ORCID 0000-0003-1001-0184), Екатерина Сергеевна Севергина (ORCID 0000-0001-5522-7948), Наталья Евгеньевна Гордина (ORCID 0000-0002-1067-4688)

Лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: 326813@bk.ru, rnr86@ya.ru\*, afineevskiy@mail.ru, borisova.tat.n@gmail.ru, katya.severgina@mail.ru, gordinane@mail.ru

*В работе комплексом методов физико-химических исследований, таких как рентгенофазовый, рентгеноструктурный, синхронный термический и энергодисперсионный анализ, сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ИК-Фурье спектроскопия изучены процессы, протекающие на стадии механохимической активации и дальнейшей термической обработки системы  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что на стадии механохимической активации происходит интенсивное взаимодействие нитратов меди и цинка со щавелевой кислотой с образованием одноводного оксалата меди ( $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и двухводного оксалата цинка ( $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Образование оксалатов происходит в начальный период активации 0-15 мин, что подтверждается данными ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термического анализа. Прокаливание образцов приводит к формированию тройной оксидной системы  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и взаимодействию оксидов меди и цинка с образованием твердого раствора. Показано, что с увеличением времени МХА происходит уменьшение размеров областей когерентного рассеяния со  $152 \text{ \AA}$  у исходного образца до  $115 \text{ \AA}$  после 60 мин обработки. При этом происходит накопление дефектов кристаллической структуры со 0,24 до 0,72%, соответственно. Величина удельной поверхности проходит через максимум и при 30 мин обработки составляет  $67,1 \pm 0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ . В ходе обработки формируется мезопористая структура катализатора с суммарным объемом пор  $0,132 \text{ см}^3/\text{г}$ . Для проведения процесса масштабирования или подбора мельниц другого типа рассчитаны значения подведенной энергии. Установлено, что для получения катализатора со свойствами, близкими к промышленным аналогам ведущих зарубежных производителей, необходимо проводить обработку с подведенной энергией  $79 \text{ кДж/г}$ , а процесс прокаливания вести при температуре  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  и продолжительности 360 мин.*

**Ключевые слова:** катализатор, синтез метанола, механохимическая активация, оксалат меди, оксалат цинка

**Для цитирования:**

Курникова А.А., Румянцев Р.Н., Афинеевский А.В., Борисова Т.Н., Севергина Е.С., Гордина Н.Е. Мягкий механохимический синтез  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора для процесса получения метанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 21–29. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6866.

**For citation:**

Kournikova A.A., Rumyantsev R.N., Afineevsky A.V., Borisova T.N., Severgina E.S., Gordina N.E. Soft mechanochemical synthesis of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methanol production. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 2. P. 21–29. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6866.

**SOFT MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF CuO/ZnO/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST FOR METHANOL PRODUCTION**

**A.A. Kournikova, R.N. Rumyantsev, A.V. Afineevsky, T.N. Borisova, E.S. Severgina, N.E. Gordina**

Anastasia A. Kournikova (ORCID 0000-0001-9127-870X), Ruslan N. Rumyantsev (ORCID 0000-0002-7763-2028)\*, Andrey V. Afineevsky (ORCID 0000-0001-6933-5130), Tatyana N. Borisova (ORCID 0000-0003-1001-0184), Ekaterina S. Severgina (ORCID 0000-0001-5522-7948), Natalya E. Gordina (ORCID 0000-0002-1067-4688)

Laboratory of Synthesis, Research and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for Hydrocarbon Processing, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: 326813@bk.ru, rnr86@ya.ru\*, afineevskiy@mail.ru, borisova.tat.n@gmail.ru, katya.severgina@mail.ru, gordinane@mail.ru

*In the work, using a set of methods for physicochemical studies, such as X-ray phase, X-ray diffraction, synchronous thermal and energy-dispersion analysis, scanning electron microscopy, low-temperature adsorption-desorption of nitrogen, IR-Fourier spectroscopy, the processes occurring at the stage of mechanochemical activation and further heat treatment of the Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O were studied. It has been established that at the stage of mechanochemical activation, intensive interaction of copper and zinc nitrates with oxalic acid occurs with the formation of one-water copper oxalate (CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) and two-water zinc oxalate (ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O). The formation of oxalates occurs at the initial moment of activation 0–15 min, which is confirmed by the data of IR spectroscopy, X-ray phase and thermal analysis. The calcination of the samples leads to the formation of the ternary oxide system CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the interaction of copper and zinc oxides with the formation of a solid solution. It is shown that with an increase in the MCA time, the size of the coherent scattering regions decreases from 152 Å for the initial sample to 115 Å after 60 min of treatment. In this case, the accumulation of defects in the crystal structure occurs from 0.24 to 0.72%, respectively. The value of the specific surface passes through a maximum and at 30 min of treatment is 67.1 ± 0.3 m<sup>2</sup>/g. During processing, a mesoporous structure of the catalyst is formed with a total pore volume of 0.132 cm<sup>3</sup>/g. For the scaling process or the selection of other types of mills, the values of the supplied energy were calculated. It has been established that in order to obtain a catalyst with properties close to industrial analogs of leading foreign manufacturers, it is necessary to carry out treatment with an input energy of 79 kJ/g, and the calcination process should be carried out at a temperature of 350 °C and a duration of 360 min.*

**Key words:** catalyst, methanol synthesis, mechanochemical activation, copper oxalate, zinc oxalate

**ВВЕДЕНИЕ**

Метанол занимает второе место в мире по объемам производства из синтез-газа после аммиака [1]. В качестве сырья метанол применяют в производстве продуктов органического синтеза, уксусной и муравьиной кислот [2], формальдегидных смол [3], диметилового эфира [4] и других веществ [5].

В настоящее время основным промышленным способом получения метанола является переработка синтез-газа на CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах [6–8].

Несмотря на то, что процесс каталитического синтеза метанола исследуется уже более 100 лет, тематика не прекращает быть актуальной в связи с большой промышленной значимостью процесса и развитием новых методов получения каталитических систем [9, 10].

В литературе опубликовано большое число работ, посвященных синтезу CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, большинство авторов рассматривают различные вариации метода соосаждения, который реализуется в несколько этапов: осаждение, старение, промывка осадков, фильтрация, сушка, прокаливание и восстановление. Каталитическая активность зависит

от таких факторов, как площадь удельной и активной поверхности, распределение пор по размерам [11]. Перечисленные факторы существенно зависят от параметров проводимого процесса осаждения (температура, скорость перемешивания и сливания растворов, pH) [12]. Альтернативой методу осаждения является механохимический синтез (МХС), использование которого позволяет получать катализаторы с заданными свойствами, такими как дисперсность, фазовый состав, морфология и распределение пор по размерам. Помимо измельчения и образования новых свободных поверхностей МХС позволяет увеличивать реакционную способность за счет устойчивых изменений в структуре материала, например, накопление дефектов и аморфизация [13, 14]. Реализация метода МХС требует высоких энергетических затрат. Снизить энергетические затраты и увеличить скорость взаимодействия компонентов возможно путем проведения так называемого «мягкого механохимического синтеза» (ММС), предполагающего использование в качестве исходного сырья гидратированных оксидов, твердых кислот, солей металлов и кристаллогидратов [15]. Публикации, посвященные вопросам МХС  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов встречаются реже. Так, например, авторы работы [16] предлагают использовать в качестве исходного сырья основные карбонаты меди и цинка, оксиды меди и цинка, гидроксид цинка, а МХС проводить в планетарной мельнице. В статье [17] авторы исследуют процессы, протекающие на стадиях МХС и дальнейшей термической обработки безводных оксидов меди цинка и алюминия, активированных совместно с карбонатом аммония. Авторский коллектив работ [18, 19] предлагает получать катализатор путем МХС с использованием газообразных ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ) и твердых компонентов ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ) без участия жидкой фазы. В ходе синтеза при этом образуются аммиакаты, карбонаты меди и цинка и их двойные соли. Проводить синтез в шаровой мельнице с использованием в качестве сырья малахита и гидроцинкита, активируемых совместно с  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  для облегчения диффузии  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , предложено в [20]. Различные вариации приготовления  $\text{Cu}/\text{ZnO}$  катализаторов, в которых участвуют механохимические реакции, в том числе с использованием газообразных сред рассмотрены в [21].

В работе рассмотрены основные аспекты взаимодействия нитратов меди, цинка и алюминия с этандиевой кислотой в условиях механохимической активации и дальнейшей термической обработки.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

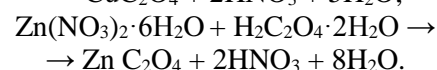
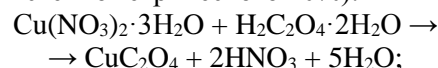
### СЫРЬЕ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве основного сырья в работе использовались следующие реагенты:

- 3-водный нитрат меди. Массовая доля  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  не менее 98,5%;
- 6-водный нитрат цинка. Массовая доля  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  не менее 99,12%;
- 9-водный нитрат алюминия. Массовая доля  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  не менее 99,5%;
- щавелевая кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Массовая доля  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не менее 99,5%.

### ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Синтез катализаторов проводили при совместной механохимической обработке смеси нитратов меди цинка и алюминия, взятых в стехиометрическом соотношении, исходя из следующего состава катализатора: содержание  $\text{CuO}$  (в пересчете на  $\text{Cu}$ ) – 49%,  $\text{ZnO}$  (в пересчете на  $\text{Zn}$ ) – 21%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в пересчете на  $\text{Al}$ ) – 5%. Механическая обработка проводилась в ролик-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 (Чехия). Диаметр размольной камеры составляет 98 мм, а общий объем камеры 0,302 л. Частота колебаний составляла 930  $\text{мин}^{-1}$ , амплитуда – 10 мм. Масса мелющих тел 1194 г. Масса загружаемого материала 50 г. Время механической обработки составляло 15-60 мин. Количество этандиевой кислоты брали из расчета образования оксалатов меди и цинка по реакциям (избыток от стехиометрического 10%):



Смесь после активации подвергали сушке при температуре 120 °С и прокаливанию при температуре 350 °С.

### ПРОЦЕДУРЫ ТЕСТИРОВАНИЯ

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

– Рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы порошков были получены на рентгеновском дифрактометре Powdix 600 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,15406$  нм, Ni-фильтр). Параметры источника питания 40 кВ и 20 мА. Скорость сканирования 2°/мин. Исходная щель 2 мм, щель детектора 0,25 мм.

– Синхронный термический анализ выполнен на приборе STA 449 F5 Netzsch с анализом газообразных продуктов на масс-спектрометре QMS-

403 Quadro Aëolos фирмы Netzch в атмосфере Ar-O<sub>2</sub>. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин.

– 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 150 °С в течение 60 мин.

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

Межплоскостные расстояния (d), размеры области когерентного рассеяния (CSR) и среднее квадратичное значение микродеформаций (ε) были рассчитаны по данным рентгеноструктурного анализа.

Идентификация кристаллических фаз на дифрактограммах проводилась путем сравнения вычисленных межплоскостных расстояний с межплоскостными расстояниями, приведенными в базе данных ASTM. Межплоскостные расстояния рассчитаны согласно уравнению Брегга [22]:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}, \quad (1)$$

где λ – длина волны, θ = X<sub>c</sub>/2, угол дифракции, который был рассчитан по положению центра тяжести рефлекса [23]:

$$X_c = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\theta)d\theta}{I_{max}} \text{ или } X_c = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} (I_i + I_{i+1})\Delta\theta}{2I_{max}}, \quad (2)$$

где I – интенсивность при угле дифракции θ, а I<sub>max</sub> – максимальная интенсивность.

Расчет размера области когерентного рассеяния (CSR) был выполнен с использованием модифицированного уравнения Шеррера [24], которое после линеаризации имеет вид:

$$\beta_{ph} \cos\theta = \frac{\lambda}{D_{SCR}} + 4\varepsilon \sin\theta, \quad (3)$$

где D<sub>SCR</sub> – размер области когерентного рассеяния, ε – значение среднеквадратичных микродеформаций (MD), β<sub>ph</sub> – интегральное физическое уширение рентгеновского профиля образца, которое было рассчитано с использованием функции Гаусса [25]:

$$\beta_s^2 = \beta_{ph}^2 + \beta_{inst}^2, \quad (4)$$

где β<sub>s</sub><sup>2</sup> – интегральное уширение рентгеновского профиля образцом, β<sub>inst</sub><sup>2</sup> – инструментальное уширение. В качестве инструментального уширения использовалось расширение рентгеновского профиля эталона.

Интегральное уширение рентгеновского профиля было рассчитано по уравнению [26]:

$$\beta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\theta)\theta d\theta}{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\theta)d\theta} \text{ или } \beta = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} I_i \theta_i}{\sum_{i=1}^N I_i}, \quad (5)$$

Чтобы вычислить параметры элементарной ячейки использовались межплоскостные расстояния и соответствующие им индексы Миллера. Для кубической сингонии уравнение имеет вид [27]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (6)$$

Расчет подведенной энергии (E) проводили по методике, предложенной в работе [28]. Подведенная энергия – это только чистая энергия, которая прикладывается от мелющих тел к порошку. Это значение не включает потери энергии в различных механических компонентах мельничного оборудования.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На начальной стадии МХА (0-30 мин) смеси нитратов меди цинка и алюминия совместно с щавелевой кислотой наблюдается интенсивное химическое взаимодействие с выделением в газовую фазу оксидов азота. На рис. 1 представлены рентгенограммы продуктов МХА, установлено, что уже в начальный период (до 15 мин) в продуктах МХА на рентгенограммах присутствуют рефлексы фаз, характерные для одноводного оксалата меди (CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) и двухводного оксалата цинка (ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O). Увеличение времени активации приводит к снижению интегральной интенсивности рефлексов фаз оксалатов вследствие их частичной аморфизации. Соединения алюминия на рентгенограммах не зафиксированы вследствие его малого количества и аморфизации в процессе обработки.

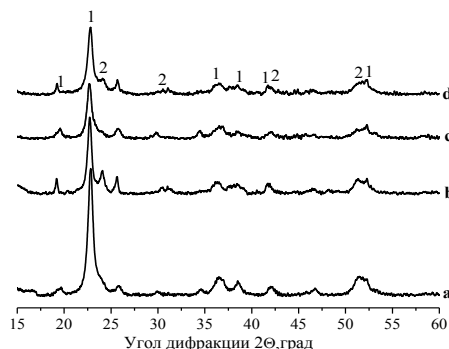


Рис. 1. Рентгенограмма продуктов МХА системы Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Время МХА, мин: а – 15, б – 30, с – 45, д – 60.

1 – CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O; 2 – ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O  
Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the MCA system products Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. MCA time, min: а – 15, б – 30, с – 45, д – 60. 1 – CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O; 2 – ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

Процесс прокаливания образовавшихся продуктов сопровождается пятью тепловыми эффектами и ступенчатыми потерями массы образца на 48,5% (рис. 2). Первый эндотермический тепловой эффект, находящийся в температурном интервале 35-140 °С, связан с удалением свободной воды и дегидратацией оксалатов меди и цинка. Второй и третий экзотермические эффекты, расположенные в интервале температур 230-320 °С, вызваны протеканием ряда параллельных процессов. В приведенном температурном интервале происходит разложение оксалатов меди и цинка с выделением в газовую фазу монооксида углерода и одновременным перекрытием эндотермических эффектов данных процессов экзотермическими эффектами окисления монооксида углерода до диоксида углерода. Высказанное предположение согласуется с литературными данными по термолизу оксалатов меди и цинка, полученных из различных прекурсоров [29-31]. Четвертый экзотермический эффект в области температур 330-520 °С связан с окислением металлической меди, образовавшейся при разложении оксалата меди, и процессами, связанными с разложением незначительного количества остаточного нитрата цинка [32].

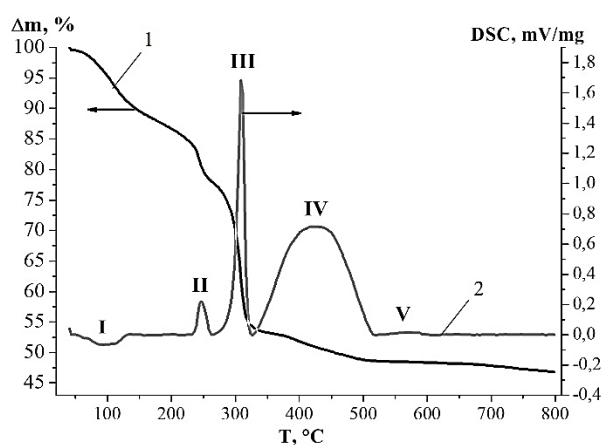


Рис. 2 Результаты синхронного термического анализа продуктов МХА системы  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в течение 30 мин. 1 - ТГ; 2 - ДТА  
Fig. 2. Results of synchronous thermal analysis of products of the MCA system  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  within 30 min. 1 - TG; 2 - DTA

ИК-Фурье-спектр полученных оксалатов показывает наличие набора полос поглощения, указывающих на колебания различных групп. В спектре присутствуют полосы с максимумами при 3447 и 1663  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям ОН-групп и свидетельствующие о при-

сутствии воды в структуре оксалата. Также наблюдались полосы при 1363 и 1319  $\text{cm}^{-1}$  (валентные и деформационные колебания группы С=О) и полосы при 822 и 505  $\text{cm}^{-1}$ , указывающие на колебание связи металл-кислород и свидетельствующие об образовании продукта. В ИК-Фурье-спектре продуктов термического разложения полученных оксалатов при 350 °С в течение 6 ч, наблюдаются полосы поглощения при 531 и 575, и 470 и 457  $\text{cm}^{-1}$ , которые характеризуют колебательные связи Cu–O и Zn–O соответственно.

На рентгенограммах прокаленных образцов наблюдаются рефлексы фаз оксидов меди CuO и цинка ZnO (рис. 3).

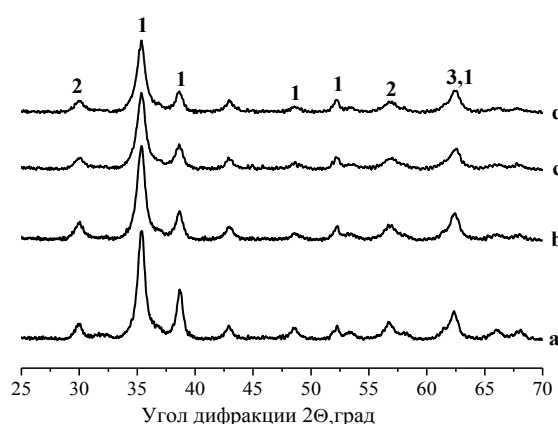


Рис. 3. Рентгенограммы прокаленных образцов. Время МХА, мин: а – 15, б – 30, с – 45, д – 60. 1 – CuO; 2 – ZnO; 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
Fig. 3. X-ray patterns of calcined samples. MCA time, min: a – 15, b – 30, c – 45, d – 60. 1 – CuO; 2 – ZnO; 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Увеличение времени активации исходной смеси приводит к уменьшению интегральной интенсивности характерных рефлексов оксидов и уменьшению размера областей когерентного рассеяния оксида меди с 139 Å после 15 мин МХА до 115 Å после 60 мин. МХА. При этом наблюдается накопление дефектов кристаллической структуры и рост величины среднеквадратичных микродеформаций с 0,43 до 0,72 %. Величину размера областей когерентного рассеяния можно принять за размер первичных частиц – кристаллитов, однако, необходимо учитывать, что размер ОКР меньше размера кристаллита, так как он не включает в себя внешние аморфизированные слои кристаллита, а величина микродеформаций включает в себя все искажения кристаллической решетки, которые вызваны точечными (дефекты Френкеля и Шоттки), линейными (краевые и винтовые дислокации) и другими видами дефектов.

Важными характеристиками материалов, являющихся основой катализаторов, являются та-

кие структурные характеристики, как удельная поверхность и параметры пористой структуры. Установлено, что с увеличением времени механической активации наблюдается рост удельной поверхности в интервале времени 0-30 мин с 32 м<sup>2</sup>/г у исходного образца, не подвергнутого МХА, до 67,1 м<sup>2</sup>/г после обработки в течение 30 мин (табл. 1). Дальнейшее увеличение времени обработки приводит к снижению данного показателя.

Таблица 1

Оптимальные условия получения и основные характеристики полученного CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора

Table 1. Optimum preparation conditions and main characteristics of the resulting CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

Образец	$t_{\text{МХА}}$ , мин/Е, кДж/г	$T_{\text{прокал.}}$ , °С	$S_{\text{уд.}}$ , м <sup>2</sup> /г	$\epsilon$ , %	$D_{\text{SCR}}^{\text{CuO}}$ , Å
1	0 / 0	350	30,2	0,24	152
2	15 / 39,5	350	56,3±0,06	0,43	139
3	30 / 79	350	67,1±0,3	0,57	125
4	45 / 118,5	350	57,5±0,2	0,65	120
5	60 / 158	350	53,8±0,3	0,72	115

Как показывает анализ промышленных катализаторов синтеза метанола, они обладают мезопористой структурой [33]. На рис. 4 представлены изотерма адсорбции-десорбции азота лучшего образца из полученных и соответствующее ей распределение пор по размерам в табл. 2. Анализируя характер полученной изотермы, можно сделать вывод о том, что она относится к изотермам IV типа. Характерным признаком этого типа изотерм является петля гистерезиса, обусловленная капиллярной конденсацией в мезопорах. Полученное распределение пор по размерам свидетельствует о том, что преимущественными являются мезопоры с диаметром 5-15 нм. Суммарный объем пор составляет 0,132 см<sup>3</sup>/г.

Таблица 2

Распределение пор по размерам

Table 2. Pore size distribution

$D$ , нм	3,50	4,43	5,86	8,44	14,99	29,35	43,56	71,96
$dV/V_{\Sigma}$ , %	5,57	1,46	13,83	21,48	40,71	16,12	0	0,83

При переходе от лабораторной технологии к промышленной используют различные типы оборудования для МХА с разными принципами воздействия на твердое тело, поэтому время обработки не всегда является объективной характеристикой для масштабирования, так же оно не может

использоваться при смене лабораторного активатора на другой тип. Чтобы определить оптимальные параметры получения, рассчитано количество подведенной энергии, опираясь на которое можно подобрать другое оборудование и время обработки в нем. Рассчитанные величины подведенной энергии для вибрационной мельницы приведены в табл. 1.

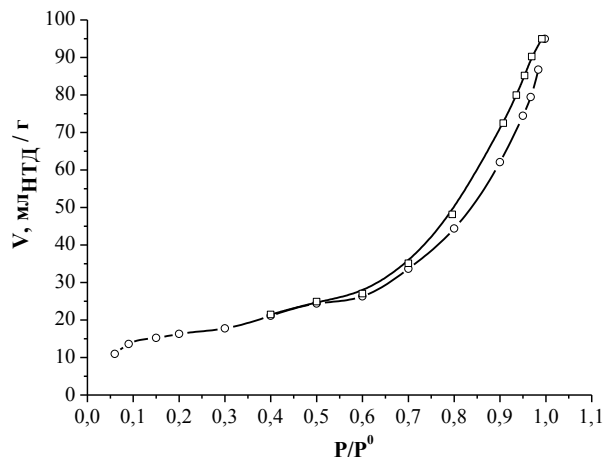


Рис. 4. Изотерма низкотемпературной адсорбции/десорбции азота образца № 3 и распределение пор по радиусу  
Fig. 4. Isotherm of low-temperature nitrogen adsorption / desorption of sample No. 3 and the distribution of pores along the radius

Морфология поверхности лучшего образца исследовалась методом растровой микроскопии. На рис. 5 представлены СЭМ изображения, полученные с разным разрешением, на которых можно наблюдать частицы, соединенные в более крупные агрегаты с размером не более 8 мкм (рис. 5 а, б). При анализе рассматривались разные участки, на которых были проанализированы размеры 200 агрегатов частиц). Агрегаты формируют более мелкие частицы сферической и неправильной формы с преимущественным размером 125-250 нм.

Таким образом, установлено, что МХА смеси гидратированных нитратов меди, цинка и алюминия совместно с щавелевой кислотой приводит к их интенсивному взаимодействию в начальный период активации с образованием в качестве продуктов реакции оксалатов меди и цинка. Из полученных прекурсоров проведен синтез CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора и определены оптимальные условия его получения. Установлено, что оптимальное время МХА составляет 30 мин, чему соответствует значение подведенной энергии 79 кДж/г, температура прокаливания составляет 350 °С, а время термообработки 360 мин. При данных условиях формируется катализатор по свойствам, близким к лучшим зарубежным аналогам.

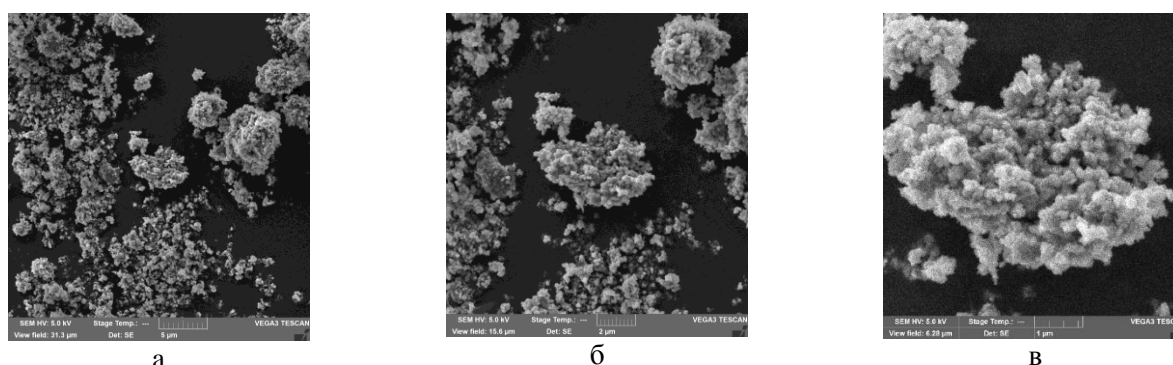


Рис. 5. СЭМ изображения образца № 3. Поле обзора: а – 5 мкм; б – 2 мкм; в – 1 мкм  
 Fig. 5. SEM image of sample № 3. View field: a – 5 μm; b – 2 μm; v – 1 μm

#### БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210>.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ за доступ к оборудованию, закупленному при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors thank Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT for access to the equipment purchased with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671.

The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Trifan B., Lasobras J., Soler J.** Modifications in the composition of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the synthesis of methanol by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Catalysts*. 2021. V. 11. N 7. P. 774. DOI: 10.3390/catal11070774.
2. **Гордина Н.Е.** Механохимическая активация как способ интенсификации процессов синтеза низкомолекулярных цеолитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 4-22. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5687.
3. **Ильин А. А., Румянцев Р.Н., Жуков А.Б., Ильин А.П.** Механохимический синтез железомолибденового катализатора синтеза формальдегида. *Росс. нанотехнол.* 2016. Т. 11. № 9-10. С. 51-58. DOI: 10.1134/S1995078016050086.
4. **Bozzano G., Manenti F.** Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progr. Energy and Combust. Sci.* 2016. V. 56. P. 71-105. DOI: 10.1016/j.pecs.2016.06.001.
5. **Холикова С.Д., Исмагуллаев Х.М.У., Исмаилова Л.А.** Перспективные пути применения метанола. *Universum: химия и биология*. 2021. № 5-2 (83). С. 22-26. DOI: 10.32743/UniChem.2021.83.5.11632.
6. **Abbas I., Kim H., Shin** Differences in bifunctionality of ZnO and ZrO<sub>2</sub> in Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in hydrogenation of carbon oxides for methanol synthesis. *Appl. Catal. B: Environ.* 2019. V. 258. P. 117971. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117971.
7. **Морозов Л.Н., Павлов Ю.Л., Тимошин Е.С.** Окислительная реактивация медьсодержащего катализатора синтеза метанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 1. С. 42-45.

#### REFERENCES

1. **Trifan B., Lasobras J., Soler J.** Modifications in the composition of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the synthesis of methanol by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Catalysts*. 2021. V. 11. N 7. P. 774. DOI: 10.3390/catal11070774.
2. **Gordina N.E.** Mechanochemical activation as method of intensifying synthesis processes of low-modulus zeolites. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 7. P. 4-22 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5687.
3. **Ilyin A.A., Rumyantsev R.N., Zhukov A.B., Ilyin A.P.** Mechanochemical synthesis of iron-molybdenum catalyst for formaldehyde synthesis. *Nanotechnol. Russia*. 2016. V. 11. N 9-10. P. 569-578. DOI: 10.1134/S1995078016050086.
4. **Bozzano G., Manenti F.** Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progr. Energy Combust. Sci.* 2016. V. 56. P. 71-105. DOI: 10.1016/j.pecs.2016.06.001.
5. **Kholikova S.D., Ismatullaev Kh.M.U., Ismailova L.A.** Promising ways of using methanol. *Universum: Khim. Biology*. 2021. N 5-2(83). P. 22-26 (in Russian). DOI: 10.32743/UniChem.2021.83.5.11632.
6. **Abbas I., Kim H., Shin** Differences in bifunctionality of ZnO and ZrO<sub>2</sub> in Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in hydrogenation of carbon oxides for methanol synthesis. *Appl. Catal. B: Environ.* 2019. V. 258. P. 117971. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117971.
7. **Morozov L.N., Pavlov Yu.L., Timoshin E.S.** Oxidative reactivation of a copper-containing catalyst for methanol synthesis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 1. P. 42-45 (in Russian).

8. **Nishida K., Atake I., Li D.** Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for water–gas shift reaction: Catalyst preparation by adopting “memory effect” of hydrotalcite. *Appl. Catal. A: Gen.* 2008. V. 337. N 1. P. 48–57. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.11.036.
9. **Халиуллин Т.Ф.** Анализ существующих каталитических систем для гидрогенизации CO<sub>2</sub> с получением метанола. *Актуал. пробл. природопольз. и природообустр.* 2022. С. 205–209.
10. **Slotboom, Y., Bos, M. J., Pieper, J.** Critical assessment of steady-state kinetic models for the synthesis of methanol over an industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chem. Eng. J.* 2020. V. 389. P. 124181. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124181.
11. **Болдырев Д.А., Грызунова Н.Н.** Физика и металловедение материалов с повышенной каталитической активностью. М., Вологда: Инфра-Инженерия. 2022. С. 196.
12. **Шеболтасов А.Г., Верниковская Н.В., Чумаченко В.А.** Численное исследование процесса окисления метанола в формальдегид в экологически безопасном микроструктурированном реакторе щелевого типа. Наука Промышленность Оборона: Тр. XXIII Всеросс. науч.-техн. конф., посв. 100-л. осн. КБ "Туполев". Новосибирск, 20–22 апреля 2022 г. Новосибирск: Новосиб. гос. Техн. ун-т. 2022. Т. 3. С. 229–233.
13. **Centi G., Perathoner S.** Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catal. Today.* 2009. V. 148. P. 191–205. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.075.
14. **Wang B., Li Y., Wu N., Lan C.Q.** CO<sub>2</sub> bio-mitigation using microalgae. *Appl. Microbial. Biotechnol.* 2008. V. 79. P. 707–718. DOI: 10.1007/s00253-008-1518-y.
15. **Milani D., Khalilpour R., Zahedi G., Abbas A.** A model-based analysis of CO<sub>2</sub> utilization in methanol synthesis plant. *J. CO<sub>2</sub> Utilization.* 2015. V. 10. P. 12–22. DOI: 10.1016/j.jcou.2015.02.003.
16. **Baltes C., Vukojevic S., Schuth F.** Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis. *J. Catal.* 2008. V. 258. P. 334–344. DOI: 10.1016/j.jcat.2008.07.004.
17. **Ahoba-Sam, C., Olsbye, U., Jens, K.J.** Low temperature methanol synthesis catalyzed by copper nanoparticles. *Catal. Today.* 2018. V. 299. P. 112–119. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.06.038.
18. **Grabow L. C., Mavrikakis M.** Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO<sub>2</sub> and CO Hydrogenation. *ACS Catal.* 2011. N 1. V. 4. P. 365–384. DOI: 10.1021/cs200055d.
19. **Sharma S.K., Khan T.S., Singha R.K.** Bal Design of highly stable MgO promoted Cu/ZnO catalyst for clean methanol production through selective hydrogenation of CO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. A Gen.* 2021. V. 623. P. 2411–2502. DOI: 10.1016/j.apcata.2021.118239.
20. **Tarasov A.V., Seitz F., Schlogl R., Frei E.** In situ quantification of reaction adsorbates in low-temperature methanol synthesis on a high-performance Cu/ZnO: Al catalyst. *ACS Catal.* 2019. V. 9. N 6. P. 5537–5544. DOI: 10.1021/acscatal.9b01241.
21. **Behrens M., Zander S., Kurr P.** Performance improvement of nanocatalysts by promoterinduced defects in the support material: methanol synthesis over Cu/ZnO:Al. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. N 16. P. 6061–6068. DOI: 10.1021/ja310456f.
22. **Tourinho F.A., Franck R., Massart R.** Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25. N 7. P. 3249–3254. DOI: 10.1007/BF00587682.
23. **Cabuil V., Dupuis V., Talbot D., Neveu S.** Ionic magnetic fluid based on cobalt ferrite nanoparticles: influence of hydrothermal treatment on the nanoparticle size. *J. Magn.*
8. **Nishida K., Atake I., Li D.** Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for water–gas shift reaction: Catalyst preparation by adopting “memory effect” of hydrotalcite. *Appl. Catal. A: Gen.* 2008. V. 337. N 1. P. 48–57. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.11.036.
9. **Khaliullin T.F.** Analysis of existing catalytic systems for hydrogenation of CO<sub>2</sub> with the production of methanol. *Aktual. Probl. Prirodopolz. Prirodoobustr.* 2022. P. 205–209 (in Russian).
10. **Slotboom, Y., Bos, M. J., Pieper, J.** Critical assessment of steady-state kinetic models for the synthesis of methanol over an industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chem. Eng. J.* 2020. V. 389. P. 124181. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124181.
11. **Boldyrev D.A., Gryzunova N.N.** Physics and metallurgy of materials with increased catalytic activity. М., Вологда: Инфра-Инженерия. 2022. P. 196 (in Russian).
12. **Sheboltasov A.G., Vernikovskaya N.V., Chumachenko V.A.** Numerical study of the oxidation of methanol into formaldehyde in an environmentally safe microstructured slit-type reactor. Science Industry Defense: Proc. of the XXIII All-Russ. Sci. and Techn. Conf. ded. to the 100th ann. of the found. of the Tupolev Design Bureau. Novosibirsk, April 20–22, 2022. Novosibirsk: Novosib. gos. tekhn. univ. 2022. V. 3. P. 229–233 (in Russian).
13. **Centi G., Perathoner S.** Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catal. Today.* 2009. V. 148. P. 191–205. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.075.
14. **Wang B., Li Y., Wu N., Lan C.Q.** CO<sub>2</sub> bio-mitigation using microalgae. *Appl. Microbial. Biotechnol.* 2008. V. 79. P. 707–718. DOI: 10.1007/s00253-008-1518-y.
15. **Milani D., Khalilpour R., Zahedi G., Abbas A.** A model-based analysis of CO<sub>2</sub> utilization in methanol synthesis plant. *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2015. V. 10. P. 12–22. DOI: 10.1016/j.jcou.2015.02.003.
16. **Baltes C., Vukojevic S., Schuth F.** Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis. *J. Catal.* 2008. V. 258. P. 334–344. DOI: 10.1016/j.jcat.2008.07.004.
17. **Ahoba-Sam, C., Olsbye, U., Jens, K.J.** Low temperature methanol synthesis catalyzed by copper nanoparticles. *Catal. Today.* 2018. V. 299. P. 112–119. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.06.038.
18. **Grabow L. C., Mavrikakis M.** Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO<sub>2</sub> and CO Hydrogenation. *ACS Catal.* 2011. N 1. V. 4. P. 365–384. DOI: 10.1021/cs200055d.
19. **Sharma S.K., Khan T.S., Singha R.K.** Bal Design of highly stable MgO promoted Cu/ZnO catalyst for clean methanol production through selective hydrogenation of CO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. A Gen.* 2021. V. 623. P. 2411–2502. DOI: 10.1016/j.apcata.2021.118239.
20. **Tarasov A.V., Seitz F., Schlogl R., Frei E.** In situ quantification of reaction adsorbates in low-temperature methanol synthesis on a high-performance Cu/ZnO: Al catalyst. *ACS Catal.* 2019. V. 9. N 6. P. 5537–5544. DOI: 10.1021/acscatal.9b01241.
21. **Behrens M., Zander S., Kurr P.** Performance improvement of nanocatalysts by promoterinduced defects in the support material: methanol synthesis over Cu/ZnO:Al. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. N 16. P. 6061–6068. DOI: 10.1021/ja310456f.
22. **Tourinho F.A., Franck R., Massart R.** Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25. N 7. P. 3249–3254. DOI: 10.1007/BF00587682.



- Magn. Mater.* 2011. V. 323. N 10. P. 1238–1241. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.11.013.
24. **Silva J.B., Diniz C.F., Lago R.M., Mohallem N.D.** Catalytic properties of nanocomposites based on cobalt ferrites dispersed in sol–gel silica. *J. Non-Cryst. Solids.* 2004. V. 348. P. 201–204. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2004.08.169.
  25. **Cabuil V., Dupuis V., Talbot D., Neveu S.** Ionic magnetic fluid based on cobalt ferrite nanoparticles: influence of hydrothermal treatment on the nanoparticle size. *J. Magn. Mater.* 2011. V. 323. N 10. P. 1238–1241. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.11.013.
  26. **Ekström T., Chatfield C., Wruss W., Maly–Schreiber M.** The use of X–ray diffraction peak–broadening analysis to characterize ground Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. *J. Mater. Sci.* 1985. V. 20. N 4. P. 1266 – 1274. DOI: 10.1007/BF01026322.
  27. **Heegn H.** On the connection between ultrafine grinding and mechanical activation of minerals. Ueber den Zusammenhang von Feinstzerkleinerung und mechanischer Aktivierung. *Aufbereitungs–Technik.* 1989. V. 30. N 10. P. 635 – 642.
  28. **Tourinho F. A., Franck R., Massart R.** Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25. N 7. P. 3249–3254. DOI: 10.1007/BF00587682.
  29. **Shamsipur M., Roushani M., Pourmortazavi S.M.** Electrochemical synthesis and characterization of zinc oxalate nanoparticles. *Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48. N 3. P. 1275–1280. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.12.032.
  30. **Пивоваров Д.А., Голубчикова Ю.Ю., Ильин А.П.** Получение порошков металлов и их оксидов термическим разложением оксалатов Cu, Ni, Co. *Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов.* 2012. Т. 321. № 3. С. 11–16.
  31. **Ильин А.А., Верес К.А., Иванова Т.В.** Синтез катализатора низкотемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 91–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6503.
  32. **Malecka B., Gajerski R., Malecki A.** Mass spectral studies on the mechanism of thermal decomposition of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O. *Thermochim. Acta.* 2003. V. 404. N 1–2. P. 125–132. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00101-1.
  33. **Румянцев Р.Н., Батанов А.А., Цымбалист И.Н.** Исследование свойств CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов для синтеза метанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 56–64. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6441.
  23. **Cabuil V., Dupuis V., Talbot D., Neveu S.** Ionic magnetic fluid based on cobalt ferrite nanoparticles: influence of hydrothermal treatment on the nanoparticle size. *J. Magn. Mater.* 2011. V. 323. N 10. P. 1238–1241. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.11.013.
  24. **Silva J.B., Diniz C.F., Lago R.M., Mohallem N.D.** Catalytic properties of nanocomposites based on cobalt ferrites dispersed in sol–gel silica. *J. Non-Cryst. Solids.* 2004. V. 348. P. 201–204. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2004.08.169.
  25. **Cabuil V., Dupuis V., Talbot D., Neveu S.** Ionic magnetic fluid based on cobalt ferrite nanoparticles: influence of hydrothermal treatment on the nanoparticle size. *J. Magn. Mater.* 2011. V. 323. N 10. P. 1238–1241. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.11.013.
  26. **Ekström T., Chatfield C., Wruss W., Maly–Schreiber M.** The use of X–ray diffraction peak–broadening analysis to characterize ground Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. *J. Mater. Sci.* 1985. V. 20. N 4. P. 1266 – 1274. DOI: 10.1007/BF01026322.
  27. **Heegn H.** On the connection between ultrafine grinding and mechanical activation of minerals. Ueber den Zusammenhang von Feinstzerkleinerung und mechanischer Aktivierung. *Aufbereitungs–Technik.* 1989. V. 30. N 10. P. 635 – 642.
  28. **Tourinho F. A., Franck R., Massart R.** Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25. N 7. P. 3249–3254. DOI: 10.1007/BF00587682.
  29. **Shamsipur M., Roushani M., Pourmortazavi S.M.** Electrochemical synthesis and characterization of zinc oxalate nanoparticles. *Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48. N 3. P. 1275–1280. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.12.032.
  30. **Pivovarov D.A., Golubchikova Yu.u., Ilyin A.P.** Preparation of metal powders and their oxides by thermal decomposition of Cu, Ni, Co oxalates. *Izv. Tomsk. Politekh. Univ. Inzhiniring Georesursov.* 2012. V. 321. N 3. P. 11–16 (in Russian).
  31. **Ilyin A.A., Veres K.A., Ivanova T.V.** Synthesis of a catalyst for low-temperature conversion of carbon monoxide in ammonia production. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 10. P. 91–97 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6503.
  32. **Malecka B., Gajerski R., Malecki A.** Mass spectral studies on the mechanism of thermal decomposition of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O. *Thermochim. Acta.* 2003. V. 404. N 1–2. P. 125–132. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00101-1.
  33. **Rumyantsev R.N., Batanov A.A., Tsymbalist I.N.** Study of properties of CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 10. P. 56–64 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6441.

Поступила в редакцию 12.04.2023  
Принята к опубликованию 25.09.2023

Received 12.04.2023  
Accepted 25.09.2023