

## СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА

А.А. Ильин, К.А. Верес, Т.В. Иванова, М.Б. Сейоум, А.П. Ильин

Александр Александрович Ильин \*, Ксения Андреевна Верес, Татьяна Владимировна Иванова,  
Микаэль Белай Сейоум, Александр Павлович Ильин

Кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: ilyin@isuct.ru\*, ilyinap@isuct.ru

*Исследованы процессы приготовления медьцинкалюминиевого катализатора низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром в производстве аммиака. Предложено для получения катализатора использовать металлические порошки меди и цинка, которые предварительно обрабатывались в растворах щавелевой кислоты с использованием ультразвуковой обработки. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в процессе ультразвуковой обработки порошков меди и цинка в растворе щавелевой кислоты образуются гидратированные оксалаты меди и цинка. Температурный интервал разложения смеси оксалатов меди и цинка существенно меньше разложения индивидуальных оксалатов и составляет 290-360 °С, что свидетельствует о возможности катионного изоморфизма и образования на стадии термической обработки твердого раствора типа  $Cu_xZn_{1-x}C_2O_4 \cdot yH_2O$ . Данные синхронного термического анализа свидетельствуют о наличии эндо- и экзотермических тепловых эффектов, которыми сопровождается процесс прокаливания. Показано, что эндотермические эффекты обусловлены удалением воды и выделением оксида углерода, а экзотермические эффекты связаны с окислением монооксида углерода до диоксида и окислением металла, возможен и процесс конверсии монооксида углерода с образованием  $CO_2$  и  $H_2$ . Методом масс-спектрометрии определен температурный интервал и состав газовой фазы, образующейся при термической обработке оксалатов меди и цинка. Доказано, что оксиды меди и цинка способны частично восстанавливаться в процессе термолиза оксалатов газами, которые выделяются в процессе прокаливания. Полученные оксиды меди и цинка характеризуются высокой площадью удельной поверхности, которая составляет 60 и 80  $m^2/g$  соответственно. Катализатор, полученный по оксалатной технологии не уступает по своим характеристикам промышленным аналогам. Степень превращения  $CO$  составляет 92% при температуре эксплуатации 220 °С, площадь удельной поверхности – 98  $m^2/g$ .*

**Ключевые слова:** конверсия монооксида углерода, медьцинкалюминиевый катализатор, оксалат

## SYNTHESIS OF A LOW-TEMPERATURE CONVERSION CATALYST OF CARBON MONOXIDE IN AMMONIA PRODUCTION

A.A. Il'in, K.A. Veres, T.V. Ivanova, M.B. Seioum, A.P. Il'in

Alexander A Il'in\*, Ksenia A. Veres, Tatiana V. Ivanova, Mikael B. Seioum, Alexander P. Ilyin

Department of Technology of Inorganic Substances, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: ilyin@isuct.ru ilyinap@isuct.ru

*The processes of preparation of copper-zinc-aluminum catalyst for low-temperature conversion of carbon monoxide with water vapor in the production of ammonia have been investigated. It is proposed to use metal powders of copper and zinc, which were pretreated in oxalic acid solutions using ultrasonic treatment, to obtain a catalyst. It was established by X-ray phase analysis*

*that during the ultrasonic treatment of copper and zinc powders in a solution of oxalic acid, hydrated oxalates of copper and zinc are formed. The temperature range of decomposition of a mixture of copper and zinc oxalates is significantly less than the decomposition of individual oxalates and is 290-360 °C, which indicates the possibility of cationic isomorphism and the formation of a solid solution of the  $Cu_xZn_{1-x}C_2O_4 \cdot yH_2O$  type at the stage of heat treatment. Synchronous thermal analysis data indicates the presence of endo- and exothermic heat effects that accompany the calcination process. It has been shown that endothermic effects are due to the removal of water and the release of carbon monoxide, while exothermic effects are associated with the oxidation of carbon monoxide to dioxide and metal oxidation. The process of conversion of carbon monoxide with the formation of  $CO_2$  and  $H_2$  is also possible. The temperature range and composition of the gas phase formed during the heat treatment of copper and zinc oxalates were determined by mass spectrometry. It has been proven that copper and zinc oxides can be partially reduced during the thermolysis of oxalates by gases that are released during calcination. The obtained oxides of copper and zinc are characterized by a high specific surface area, which is 60 and 80  $m^2/g$ , respectively. The catalyst obtained by oxalate technology is not inferior in its characteristics to industrial analogs. The CO conversion is 92% at an operating temperature of 220 °C, the specific surface area is 98  $m^2/g$ .*

**Key words:** carbon monoxide conversion, copper-zinc-aluminum catalyst, oxalate

**Для цитирования:**

Ильин А.А., Верес К.А., Иванова Т.В., Сейоум М.Б., Ильин А.П. Синтез катализатора низкотемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 91–97

**For citation:**

Ilyin A.A., Veres K.A., Ivanova T.V., Seioum M.B., Ilyin A.P. Synthesis of a low-temperature conversion catalyst of carbon monoxide in ammonia production. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 91–97

## ВВЕДЕНИЕ

Современная химическая промышленность характеризуется высокой энергоемкостью большинства производств. Резкое увеличение в последнее время мощностей их производств делает актуальной проблему наиболее рационального использования сырья и энергии [1-5].

Рост экономики индустриальных стран в значительной степени определяется уровнем развития науки и технологии в области катализа, поскольку более 70% процессов в современных химических нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности являются каталитическими. Качество и ассортимент выпускаемых катализаторов относятся к основным технологическим факторам, определяющим эффективность практически любых химических и смежных производств [4-6].

Дальнейшее повышение эффективности основных отраслей химической промышленности связано с разработкой и внедрением новых катализаторов и каталитических процессов. Приоритетными направлениями в области промышленного катализатора являются:

– разработка катализаторов и каталитических технологий новых поколений для углубленной переработки углеводородного сырья;

– создание новых установок получения синтез-газа и водорода, в проектах которых предусматривается снижение капитальных и текущих затрат на производство по сравнению с действующими установками [7].

В последние годы, в связи с усиливающимся интересом к водородной энергетике, возросла потребность в катализаторах и сорбентах, применяемых в производстве водорода и водородсодержащих газов методом конверсии углеводородного сырья [8-12].

Медьсодержащие катализаторы широко используются в промышленности в процессах синтеза метанола и в производствах аммиака и водорода, для конверсии СО водяным паром, а также для очистки различных газов от примесей серы, монооксида углерода, кислорода и др., для реакций гидрирования ряда органических соединений, в том числе для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в производстве капролактама [12].

Развитие химической промышленности невозможно без создания новых технологий производства сырьевых компонентов и продуктов. Поэтому одной из актуальных проблем современной химической технологии является поиск нового недефицитного сырья синтеза катализаторов, а также

разработка каталитических систем нового поколения с высокой активной селективностью. В настоящее время технология приготовления катализаторов и их компонентов базируется на методе осаждения, который имеет ряд недостатков, основными из которых являются значительное количество сточных вод и газовых выбросов. Применение методов механической активации позволит существенно снизить высокие экономические затраты и улучшить экологическую ситуацию технологических процессов [13-15]. Цель работы – изучение возможности получения катализатора низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром с использованием методов механической активации и в качестве сырья металлических порошков.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования и сырья для получения катализаторов использовались порошки металлической меди ПМС-II и цинка ПЦР-1 и щавелевая кислота ГОСТ 22180-76, «х.ч.» ООО «МХим». Растворение металлических порошков в растворе щавелевой кислоты проводили в ультразвуковом низкочастотном диспергаторе УЗДН-1 при 22 кГц. Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием Си-излучения. Идентификация кристаллических фаз на дифрактограммах проводилась путем сравнения вычисленных межплоскостных расстояний с данными в базе ASTM. Удельную площадь поверхности измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на приборе Sorbi-MS. Термический анализ образцов проведен на приборе синхронного термического анализа STA449C Jupiter с анализом газообразных продуктов на масс-спектрометре QMS-403C Aeolus фирмы Netzch. Скорость нагрева образцов на воздухе составляет 5 °С/мин. Каталитическую активность в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром исследовали на установке высокого давления ПКУ-2ВД при давлении 2,2 МПа. Состав реакционной смеси: СО – 12%; СО<sub>2</sub> – 9%; Н<sub>2</sub> – 55%; остальное – N<sub>2</sub>. Соотношение пар:газ = 1,0. Объемная скорость – 5000 ч<sup>-1</sup>.

*Синхронный термический анализ и определение площади удельной поверхности авторами выполнено на приборах центра коллективного пользования ИГХТУ.*

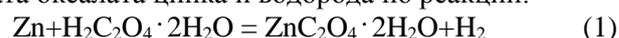
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения меди и цинка, благодаря своим разнообразным свойствам, находят широкое применение в производстве катализаторов, сорбентов,

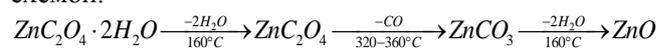
металлокерамических изделий, производстве приборов и материалов электронной техники [16-19]. В последние годы сильно возрос интерес исследователей к оксидным материалам, полученным термоллизом оксалатов металлов, что связано с обнаруженными у них интересными физическими и химическими свойствами.

Оксалаты металлов обычно получают методом осаждения оксалатом аммония из растворов хлоридов и сульфатов. Однако данный метод имеет ряд существенных недостатков: многостадийность процесса, большой расход воды на промывку осадков, загрязнение продукта хлоридами и сульфатами.

В связи с этим в работе был проведен процесс растворения металлических порошков Zn и Cu в растворе щавелевой кислоты в условиях ультразвуковой обработки с частотой 22 кГц. Установлено, что в результате 30 мин обработки с последующим упариванием металлический цинк растворяется в щавелевой кислоте с образованием дигидрата оксалата цинка и водорода по реакции:



На термограмме полученного продукта имеются 2 эндотермических и 2 экзотермических процесса (рис. 1а). Первый эффект при температуре 160 °С соответствует дегидратации исходного продукта с образованием безводного оксалата цинка ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В области второго эффекта в температурном интервале 320-360 °С протекают два процесса. При этом эндотермический эффект разложения оксалата цинка с выделением СО перекрывается экзотермическим эффектом окисления монооксида углерода до диоксида углерода. На рис. 1б представлены масс-спектры газообразных продуктов термоллиза дигидрата оксалата цинка. При дальнейшем повышении температуры в интервале 360-410 °С протекает термоллиз продукта с выделением диоксида углерода с одновременным экзотермическим процессом восстановления образовавшегося оксида цинка до металлического цинка. Таким образом, в процессе нагревания дигидрата оксалата цинка протекают эндотермические процессы разложения с выделением СО и СО<sub>2</sub> и экзотермические – окисление СО до СО<sub>2</sub> и восстановление диоксида цинка до металлического цинка. Процесс термоллиза можно представить следующей схемой:



Металлическая медь также способна к химическому воздействию с раствором щавелевой кислоты по реакции:



Термическое разложение CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O сопровождается двумя эндотермическими и одним

экзотермическим эффектом (рис. 2). Первый эффект при 100-120 °С связан с удалением свободной влаги, а второй при 140-200 °С соответствует термической дегидратации  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  до  $\text{CuC}_2\text{O}_4$ . При 295 °С начинается разложение оксалата меди, так как карбонат меди (II) является неустойчивым соединением, то разложение оксалата идет до  $\text{CuO}$  с выделением  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  и по мере своего образования начинает восстанавливаться выделяющимся монооксидом углерода до металлической меди. При этом в присутствии влаги возможен и процесс конверсии  $\text{CO}$  с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Указанным процессам соответствует большой экзотермический эффект при 300-320 °С. Таким образом, восстановление оксида меди до металлической меди накладывается на эндотермический эффект разложения оксалата меди. Суммарный процесс термоллиза гидрата оксалата меди может быть представлен следующей схемой:

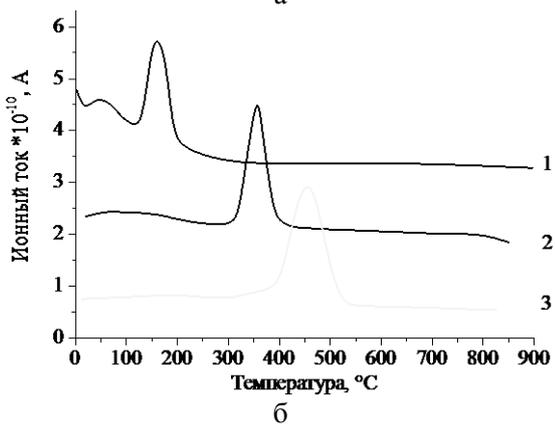
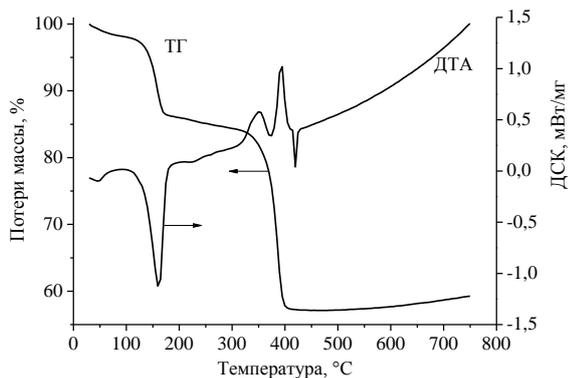
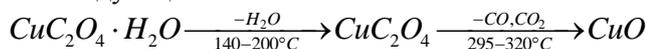


Рис. 1. Синхронный термический анализ (а) и масс-спектры газовой фазы (б) при разложении дигидрата оксалата цинка. Массовые числа, характеризующие вещества: 1 – а.е.м.=18 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 – а.е.м.=28 –  $\text{CO}$ , 3 – а.е.м.=44 –  $\text{CO}_2$   
 Fig. 1. Simultaneous thermal analysis (a) and mass spectra of the gas phase (б) during the decomposition of zinc oxalate dihydrate. Mass numbers characterizing substances: 1 - amu = 18 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 - amu = 28 –  $\text{CO}$ , 3 - amu = 44 –  $\text{CO}_2$

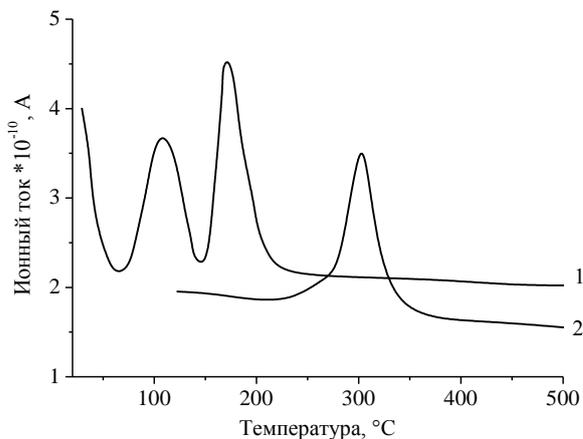
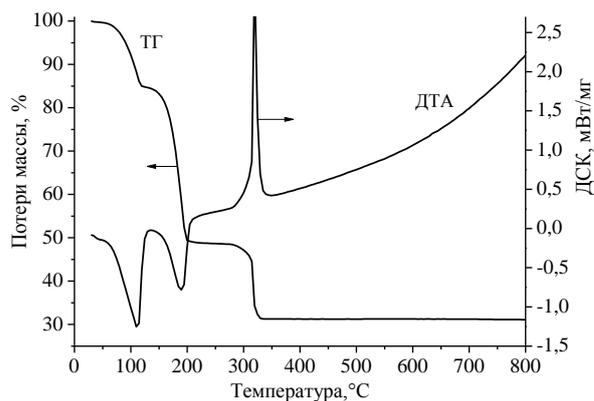


Рис. 2. Синхронный термический анализ (а) и масс-спектры газовой фазы (б) при разложении гидрата оксалата меди. Массовые числа, характеризующие вещества: 1 – а.е.м.=18 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 – а.е.м.=44 –  $\text{CO}_2$   
 Fig. 2. Synchronous thermal analysis (a) and mass spectra of the gas phase (б) during the decomposition of copper oxalate hydrate. Mass numbers characterizing substances: 1 - amu = 18 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 - amu = 44 –  $\text{CO}_2$

Рентгенофазовый анализ систем  $\text{Zn} - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu} - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  после обработки в ультразвуковом поле в течение 30 мин при массовом соотношении металл:кислота = 1:2 и последующей сушки при 120 °С в течение 6 ч показывает наличие фаз безводного оксалата цинка  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$  и гидрата оксалата меди  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а также небольшого количества 3-5% мас. непрореагировавшего металла. При этом температурный интервал разложения  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 - 320-410$  °С, а  $\text{CuC}_2\text{O}_4 - 295-320$  °С, т.е. смесь индивидуальных солей разлагается в интервалах 295-410 °С (таблица). При растворении в щавелевой кислоте смеси металлов система после термообработки содержит также оксалаты меди и цинка, но температурный интервал ее разложения существенно меньше 290-360 °С, что свидетельствует о возможности катионного изоморфизма

и образования на стадии термической обработки твердого раствора типа  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [19]. Поскольку радиус катиона  $\text{Cu}^{2+}$  составляет  $0,075 \pm 0,002$  нм, а  $\text{Zn}^{2+}$  –  $0,076 \pm 0,002$  нм, то образование фаз переменного состава вполне возможно [19, 20].

На основании проведенных исследований с использованием металлических порошков Zn, Cu,

Al был приготовлен катализатор состав CuO – 48%, ZnO – 35%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 17% и испытан в реакции паровой конверсии монооксида углерода в водород. Установлено, что при температуре 220 °С степень его активности определяется по степени превращения CO и составляет 92%, что не уступает лучшим промышленным аналогам.

Таблица

Анализ процессов термического разложения оксалатов меди и цинка  
Table. Analysis of the processes of thermal decomposition of copper and zinc oxalates

Образец	Фазовый состав		Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Температурный интервал разложения, °С
	После сушки T = 120 °С	После прокаливании		
Оксалат цинка	$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ZnO (T=410°C)	60	320-410
Оксалат меди	$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CuO (T=330°C)	80	295-320
Cu-Zn-Al катализатор по оксалатной технологии	$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CuO, ZnO твердый раствор	98	290-360

## ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс растворения металлических порошков меди и цинка в растворе щавелевой кислоты с использованием ультразвукового низкочастотного диспергатора.

2. Показано, что процесс растворения металлических порошков завершился образованием дигидрата оксалата цинка  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и гидрата оксалата меди  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

3. Установлено, что процесс термолиза солей включает стадии дегидратации и разложения оксалатов с образованием CO и CO<sub>2</sub> и сопровождается процессами окисления монооксида углерода до диоксида и незначительным восстановлением оксидов до металлов.

4. Показана возможность синтеза на оксалатной технологии Al-Zn-Cu катализатора низкотемпературной конверсии монооксида углерода в водород.

*Практическая часть работы выполнена в рамках плана работ лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (созданной при поддержке Минобрнауки РФ на 2012-2022) тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

*The practical part of the work was performed as part of the work plan of the laboratory for synthesis, research and testing of catalytic and adsorption systems for the processing of hydrocarbon raw materials (created with the support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for 2012-2022), topic No. FZZW-2020-0010). The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of ISUCT (with the support of the Ministry of Education and Science of Russia, agreement No. 075-15-2021-671).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии: информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. М.: Бюро НТД. 2015. 98 с.
2. Новоселова А.А. Особенности рынка аммиака. Сб. матер. VIII Всерос. Науч.-практ. конф. Молод. уч. с междунар. участ. «Россия молодая». 2016. С. 593-593.
3. Пармон В.К., Анфимова Н.П., Шмачкова В.П., Носков А.С. Состояние и перспективы развития каталитической подотрасли и разработок по катализу в России. *Катализ в пром-ти*. 2006. № 1. С. 6-20.

## REFERENCES

1. Federal Agency for Technical Regulation and Metrology: information and technical guide to the best available technologies. M.: Byuro NTD. 2015. 98 p. (in Russian).
2. Novoselova A.A. Features of the ammonia market. Coll. of mater. of the VIII All-Russian sci.-pract. conf. of young scientists with internat. particip. "Young Russia". 2016. P. 593-593 (in Russian).
3. Parmon V.K., Anfimova N.P., Shmachkova V.P., Noskov A.S. State and prospects for the development of the catalyst sub-industry and developments in catalysis in Russia. *Kataliz Prom-ti*. 2006. N 1. P. 6-20 (in Russian).

4. **Голосман Е.З., Кононова Д.Е.** Проблемы развития производства катализаторов для азотной и других отраслей промышленности в России. *Рос. хим. журн.* 2006. Т. 1. № 3. С. 167-172.
5. **Вакк Э.Г., Шуклин Г.В., Лейтес И.Л.** Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов. Теоретические основы, технологии, катализаторы, оборудование, системы управления. М.: Учебное пособие. 2011. 480 с.
6. **Доронин В.П., Липин П.В., Потапенко О.В., Сорочкина Т.П., Короткова Н.В., Горденко В.И.** Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним. *Катализ в пром-ти.* 2014. № 5. С. 82-87. DOI: 10.1134/S2070050414040072.
7. **Баронская Н.А., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М., Пармон В.Н.** Повышение эффективности процесса паровой конверсии монооксида углерода: катализаторы и варианты организации катализаторного слоя. *Усп. химии.* 2010. Т. 79. № 11. С. 1112-1133. DOI: 10.1070/RC2010v079n11ABEH004160.
8. **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. Вып. 12. С. 3-14.
9. **Вакк, Э.Г., Майков А.В.** Производство аммиака. М.: Галерея Принт. 2017. 239 с.
10. **Баронская Н. А., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М., Пармон В.Н.** Повышение эффективности процесса паровой конверсии монооксида углерода: катализаторы и варианты организации катализаторного слоя. *Усп. химии.* 2010. Т. 79. № 11. С. 1112-1133. DOI: 10.1070/RC2010v079n11ABEH004160.
11. **Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А., Комаров Ю.М.** Механохимическое окисление меди в паровоздушной аммиачно-углекислотной среде. *Кинетика и катализ.* 2010. Т. 51. № 4. С. 1-7. DOI: 10.1134/S0023158410040208.
12. **Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А., Комаров Ю.М., Бабайкин Д.В.** Влияние оксидов щелочных металлов на селективность процесса конверсии монооксида углерода в водород на медьсодержащих катализаторах. *Журн. приклад. химии.* 2013. Т. 86. Вып. 1. С. 31-35. DOI: 10.1134/S1070427213010060.
13. **Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Румянцев Р.Н., Иванова Т.В., Ильин А.П.** Механохимический синтез оксидов цинка с использованием жидких и газообразных сред. *Журн. приклад. химии.* 2014. Т. 87. № 10. С. 1410-1415. DOI: 10.1134/S1070427214100036.
14. **Овсиенко О.Л.** Влияние добавок нитрата и формиата цезия на свойства Cu-Zn-Al-катализатора конверсии CO. *Катализ в пром-ти.* 2011. № 6. С. 60 – 66.
15. **Симакина Е.А., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В.** Низкотемпературный катализатор M/CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>, где M – Pd, для конверсии монооксида углерода монооксида углерода. *Усп. в химии и хим. технологии.* 2017. Т. XXXI. № 6. С. 73 – 75.
16. **Минюкова Т.П., Баронская Н.А., Демешкина М.П., Плясова Л.М., Юрьева Т.М.** Новые подходы к приготовлению высокоэффективных оксидных хромсодержащих катализаторов паровой конверсии монооксида углерода. *Кинетика и катализ.* 2016. Т. 37. № 2. С. 218 – 222.
4. **Golosman E.Z., Kononova D.Ye.** Problems of development of production of catalysts for nitrogen and other industries in Russia. *Ros. Khim. Zhurn.* 2006. V. 1. N 3. P. 167-172 (in Russian).
5. **Vakk E.G., Shuklin G.V., Leites I.L.** Obtaining process gas for the production of ammonia, methanol, hydrogen and higher hydrocarbons. Theoretical foundations, technologies, catalysts, equipment, control systems. M.: Tutorial. 2011. 480 p. (in Russian).
6. **Doronin V.P., Lipin P.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Korotkov N.V., Gordenko V.I.** Promising developments: cracking catalysts and additives to them. *Kataliz Prom-ti.* 2014. N 5. P. 82-87 (in Russian). DOI: 10.1134/S2070050414040072.
7. **Baronskaya N.A., Minyukova T.P., Khasin A.A., Yurieva T.M., Paramon V.N.** Increasing the efficiency of the process of steam conversion of carbon monoxide: catalysts and options for organizing the catalyst layer. *Usp. Khim.* 2010. V. 79. N 11. P. 1112-1133 (in Russian). DOI: 10.1070/RC2010v079n11ABEH004160.
8. **Ilyin A.A., Babaykin D.V., Smirnov N.N., Ilyin A.P.** Problems of low-temperature conversion of carbon monoxide with water vapor to hydrogen in the production of ammonia. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2013. V. 56. N 12. P. 3-14 (in Russian).
9. **Vakk, E.G., Maikov A.V.** Ammonia production. M.: Gallery Print. 2017. 239 p. (in Russian).
10. **Baronskaya N.A., Minyukova T.P., Khasin A.A., Yurieva T.M., Parmon V.N.** Increasing the efficiency of the steam reforming of carbon monoxide: catalysts and options for organizing the catalyst layer. *Usp. Khim.* 2010. V. 79. N 11. P. 1112-1133 (in Russian). DOI: 10.1070/RC2010v079n11ABEH004160.
11. **Ilyin A.P., Smirnov N.N., Ilyin A.A., Komarov Yu.M.** Mechanochemical oxidation of copper in a vapor-air ammonia-carbon dioxide medium. *Kinet. Katal.* 2010. V. 51. N 4. P. 1-7 (in Russian). DOI: 10.1134/S0023158410040208.
12. **Ilyin A.P., Smirnov N.N., Ilyin A.A., Komarov Yu.M., Babaykin D.V.** Influence of alkali metal oxides on the selectivity of the process of conversion of carbon monoxide to hydrogen on copper-containing catalysts. *Zhurn. Priklad. Khim.* 2013. V. 86. N 1. P. 31-35 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427213010060.
13. **Ilyin A.A., Smirnov N.N., Rumyantsev R.N., Ivanova T.V., Ilyin A.P.** Mechanochemical synthesis of zinc oxides using liquid and gaseous media. *Zhurn. Priklad. Khim.* 2014. V. 87. N 10. P. 1410-1415 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427214100036.
14. **Ovsienko O.L.** Influence of cesium nitrate and formate additives on the properties of Cu-Zn-Al-catalyst for CO conversion. *Katal. Prom-ti.* 2011. N 6. P. 60 – 66 (in Russian).
15. **Simakina E.A., Lieberman E.Yu., Kon'kova T.V.** Low-temperature catalyst M/CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>, where M is Pd, for the conversion of carbon monoxide carbon monoxide. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. XXXI. N 6. P. 73 – 75 (in Russian).
16. **Minyukova T.P., Baronskaya N.A., Demeshkina M.P., Plyasova L.M., Yurieva T.M.** New approaches to the preparation of highly efficient oxide chromium-containing catalysts for steam reforming of carbon monoxide. *Kinet. Kataliz.* 2016. V. 37. N 2. P. 218 – 222 (in Russian).

17. **Комова З.В., Зрелова И.П., Шкитина В.И., Крендель А.И., Шаркина В.И., Боевская Е.А.** Бессточная технология получения медьсодержащих катализаторов. *Катализ в пром-ти*. 2007. № 5. С. 43 – 51.
18. **Zavare S.K., Jadhav S.S.** Kinetics and mechanism of thermal decomposition of a binary mixture of iron oxalate and copper oxalate in a molar ratio (1: 2) *Int. J. Eng. Res. Technol.* 2012. V. 01. N 10. P.760-775.
19. **Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л.** Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации. *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. Химия*. 2008. Т. 49. № 6. С. 363 – 384. DOI: 10.3103/S0027131408060011.
20. **Ильин А.А.** Получение оксида железа из металлических порошков. *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*. 2019. Т. 62. Вып. 5. С. 62-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20196205.6009.
17. **Komova Z.V, Zrelova I.P., Shkitina V.I., Krendel A.I., Sharkina V.I., Boyevskaya E.A.** Wasteless technology for producing copper-containing catalysts. *Katal. Prom-ti*. 2007. N 5. P. 43 – 51 (in Russian).
18. **Zavare S.K., Jadhav S.S.** Kinetics and mechanism of thermal decomposition of a binary mixture of iron oxalate and copper oxalate in a molar ratio (1: 2) *Int. J. Eng. Res. Technol.* 2012. V. 01. N 10. P.760-775.
19. **Bugaenko L.T., Ryabykh S.M., Bugaenko A.L.** Almost complete system of average ionic crystallographic radii and its use to determine ionization potentials. *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. Khim.* 2008. V. 49. N 6. P. 363 – 384 (in Russian). DOI: 10.3103/S0027131408060011.
20. **Il'in A.A.** Synthesis of iron oxide from metal powders. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. N 5. P. 62-70 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196205.6009.

*Поступила в редакцию 25.05.2021  
Принята к опубликованию 24.08.2021*

*Received 25.05.2021  
Accepted 24.08.2021*