

УДК 541.128

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

*Розовский А. Я.*

Рассмотрено состояние исследований и имеющаяся информация о макроскопическом и детальном механизмах синтеза метанола из оксидов углерода и водорода, особенностях технологий промышленного процесса, применяемых катализаторах и кинетических моделях реакции на важнейших медьсодержащих катализаторах. Наиболее детально рассмотрены результаты исследований механизма протекающих реакций, в том числе с использованием меченых атомов.

Библиография — 102 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	68
II. Краткие сведения о процессе получения метанола . . . . .	69
III. Катализаторы синтеза метанола . . . . .	70
IV. Макроскопический механизм синтеза метанола . . . . .	72
V. Процесс в слое катализатора . . . . .	83
VI. Детальный механизм синтеза метанола . . . . .	84
VII. Кинетика синтеза метанола . . . . .	87

## I. ВВЕДЕНИЕ

Синтез метанола из оксидов углерода и водорода является одним из важнейших процессов современной химической промышленности. Базируясь на брутто-реакции  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ , этот процесс не только обеспечивает получение метанола — важнейшего химического продукта и полупродукта, но и дает эффективный путь переработки оксидов углерода, получаемых в качестве побочных продуктов в разнообразных производствах, или специально производимых при переработке природного газа, тяжелых остатков и другого углеродсодержащего сырья.

Синтез метанола представляет и самостоятельный интерес, как простейшая модельная реакция селективного каталитического гидрирования; закономерности этой реакции характеризуют свойства углерода — одного из важнейших элементов Периодической системы. В силу обеих этих особенностей соответствующая информация входит в комплекс фундаментальных основ химической науки.

Промышленная значимость процесса синтеза метанола обусловила неослабевающий интерес исследователей к его физико-химическим основам. Этот интерес получил дополнительный импульс в 70-х годах как по конъюнктурным соображениям (переоценка роли альтернативных источников сырья, появление в перспективе новых потребителей — производство белково-витаминных концентратов и др.), так и в силу собственной логики развития исследований.

Дело в том, что к началу 70-х годов физико-химические основы процесса синтеза метанола выглядели как вполне завершенное здание, куда входили, в частности, и известный механизм протекающих реакций, и особенности действия катализаторов, и сложившаяся, хорошо отработанная технология промышленного процесса. Некоторую неудовлетворенность вызывало лишь отсутствие адекватной кинетической модели и некоторые частные особенности процесса, не находившие объяснений в рамках общепринятых представлений. Появление в середине 70-х годов серии публикаций, утверждавших, что эти общепринятые представления некорректны и даже макроскопическая схема протекающих при синтезе

реакций неверна (метанол получается в результате гидрирования  $\text{CO}_2$ , а не  $\text{CO}$ ), стимулировало проведение дополнительных исследований с целью проверки этих утверждений, отстаивания общепринятых концепций и т. п.

Наряду с этими направлениями, скорее, тактического плана, возникла и стратегическая задача разработки новых физико-химических основ промышленного процесса, поскольку имевшиеся ранее базировались на отвергнутых концепциях. Актуальность этой задачи определялась тем обстоятельством, что с точки зрения новых представлений о механизме протекающих реакций сама существующая технология процесса могла оказаться неоптимальной.

Такие разнообразные мотивы в их совокупности привели к тому, что проблемы синтеза метанола заняли одно из ведущих мест в тематике исследовательских публикаций по химии за последнее десятилетие. Настоящая работа имеет целью как некоторое обобщение имеющегося материала, так и рассмотрение узловых проблем новых физико-химических основ процесса синтеза метанола.

С точки зрения автора, особенности развития исследований в рассматриваемой области представляют и некоторый методологический интерес, поскольку здесь рельефно проявляется и взаимное переплетение фундаментальных и прикладных задач и роль фундаментальных знаний в принципиальных решениях прикладных проблем.

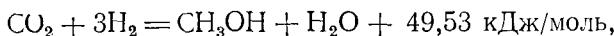
## II. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА

Промышленный синтез метанола из оксидов углерода и водорода впервые был осуществлен в 1923 г. [1, с. 6]. В связи с широким спросом на метанол и разнообразием имеющихся и потенциальных источников сырья (природный газ, отходы производства ацетилена и др. тяжелые нефтяные остатки, уголь и т. д.) промышленные мощности производства метанола быстро возрастили, приблизившись в настоящее время к 20 млн т в год. Одновременно развивалась технология процесса, в первую очередь за счет совершенствования применяемых катализаторов и конструкций реакторов.

В течение почти полувека основным катализатором синтеза метанола был оксидный цинк-хромовый катализатор, позволяющий вести процесс с достаточно высокой производительностью при температурах 320—400° С. Однако из-за неблагоприятного равновесия брутто-реакций синтеза метанола как из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$



так и из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$



процесс приходится вести при высоких давлениях порядка 30 МПа [1]. Кроме того, из-за относительно высокой температуры проведения синтеза образуется ряд побочных продуктов (эфиры, альдегиды, кетоны, высшие спирты и др.), что снижает качество получаемого метанола.

Неблагоприятная термодинамика и высокая экзотермичность синтеза метанола обусловили целесообразность осуществления промышленного процесса в циркуляционной по газу системе. Образующиеся метанол и воду отделяют чаще всего путем охлаждения газовой смеси. Холодный газ после отделения метанола возвращают в цикл, в том числе и непосредственно в реактор при помощи байпасов, снижая таким образом температуру в слое катализатора [2].

В 60—70-х годах цинк-хромовые катализаторы были вытеснены катализаторами нового поколения, основу которых составили композиции с оксидом меди в качестве базового компонента. Медьсодержащие катализаторы характеризуются существенно более высокой активностью, что позволило снизить температуру промышленного процесса в среднем до уровня 250° С. Это, в свою очередь, сделало возможным осу-

ществление синтеза при значительно более низких давлениях — 5—10 МПа.

Особенности промышленных установок производства метанола описаны в ряде монографий (см., например, [1]). В современных агрегатах синтеза метанола катализатор обычно размещают в виде последовательных адиабатических слоев, между которыми по байпасам вводят холодный газ. Имеются и альтернативные технические решения реакционного узла, который может быть выполнен, например, в виде системы большого числа трубок (трубчатый реактор), причем катализатор размещают либо в трубках, либо в межтрубном пространстве, а охлаждение газовой смеси ведут, используя кипящую воду под давлением.

Такая конструкция (фирма «Лурги») позволяет осуществлять процесс в условиях, близких к изотермическим, а также использовать основную часть тепла реакции для получения относительно более ценного пара с давлением 4 МПа. Однако в связи с конструкционными сложностями рост мощности индивидуальных агрегатов этого типа пока отстает от соответствующих величин для агрегатов синтеза метанола, базирующихся на реакторах с адиабатическими слоями катализатора.

В обоих вариантах технология процесса хорошо отработана и предусматривает высокую степень переработки сырья и утилизации тепла реакции. Принципиальным недостатком действующих технологий является, пожалуй, лишь относительно низкая производительность единицы объема катализатора, составляющая в лучших схемах  $\sim 0,3$  т/(м<sup>3</sup>·ч) (при давлении 5—8 МПа), что существенно ниже величин, которые могли бы быть реализованы, судя по активности применяемых катализаторов ( $\sim 1$  т/(м<sup>3</sup>·ч)). Открывающиеся в связи с этим возможности повышения эффективности процесса могут быть осуществлены, однако, лишь на базе детальной проработки его физико-химических основ, что дает мощный стимул для исследований в этой области.

### III. КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Промышленное осуществление синтеза метанола в 20-х годах этого столетия совпало с периодом быстрого развития исследований в области гетерогенного катализа. В этой области за короткий исторический период появился ряд ярких имен (А. А. Баландин, С. З. Рогинский, В. И. Ипатьев, Шваб, Тэйлор и ряд других), интересных теорий и концепций. Особенно бурными темпами шло испытание каталитических свойств различных материалов, поиск новых катализаторов, что обусловило широкий фронт исследований катализаторов синтеза метанола. К началу 30-х годов в журнальной и патентной литературе сформировался фундаментальный банк данных о каталитических свойствах различных веществ в синтезе метанола. В патентах 20-х годов предлагалось использовать в качестве катализаторов этого процесса MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с добавками оксидов Pb, Bi, Te, Zn, Cd, Cu, Sn, Sb, Si, B, Ti, а также соединения K, Na, Mg, V, Cr, Mo, Fe, Ni, Co, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, As, Sb, Bi, Be, Mn, Al, Ge, Si, Ti, Zr, Th, U, Ca, Ba, W и т. д. [3] (см. также [4]). Фактически здесь уже перечислены все элементы, соединения которых в различных сочетаниях в настоящее время используют или исследуют в качестве катализаторов синтеза метанола. Были отмечены и специфические особенности медьсодержащих систем. На получение совершенно чистого метанола на медных катализаторах с примесью оксидов металлов II и III групп указано в работе [5].

Уже к концу 20-х годов определились две группы наиболее ценных катализаторов — медьсодержащие и цинк-хромовые. По Б. Н. Долгову [4] производительность медьсодержащих катализаторов в оптимальных условиях составляет 1,5—2 л метанола на 1 л катализатора в час при 15 МПа, а цинк-хромовых — 1—1,5 л CH<sub>3</sub>OH/(л·ч) при 30 МПа. Сопоставляя эти данные с современными разработками (см., например, [6]), можно констатировать, что уровень активности медьсодержащих и цинк-хромовых катализаторов мало изменился со времен 20—30-х го-

дов. Тогда же были заложены основы современных методов приготовления катализаторов синтеза метанола — соосаждением и смешением оксидов.

Первое поколение промышленных катализаторов составили цинк-хромовые катализаторы, по-видимому, впервые предложенные фирмой «BASF» [7]. Их преимущество перед медьсодержащими составляла относительно низкая чувствительность к катализитическим ядам.

Развитие методов очистки синтез-газа сыграло решающую роль в вытеснении цинк-хромовых катализаторов катализаторами второго поколения — медьсодержащими системами [1, 8—10]. Не последнюю роль в этом сыграло качество метанола, содержание примесей в котором существенно снижается при проведении синтеза на медьсодержащих катализаторах [11, 12].

При всем разнообразии состава медьсодержащих катализаторов, рекомендуемых к использованию, тем не менее можно выделить две ведущие композиции: медь-цинк-алюминиевые и медь-цинк-хромовые оксидные системы. Интервал рекомендуемых соотношений отдельных компонентов в таких катализаторах весьма широк. Состав промышленных катализаторов, однако, достаточно близок к стандарту; во всех случаях содержание в них основных компонентов составляет:  $\text{CuO}$  — 50—70,  $\text{ZnO}$  — 20—30,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 5—15 мас. %. Производительность подобных катализаторов (по данным одного из патентов [13]<sup>1</sup>) после сотен часов эксплуатации составляет 1—1,5 кг/(л·ч) при температуре 250°С, давлении 5 МПа, объемной скорости 40 000 ч<sup>-1</sup> и составе исходной смеси:  $\text{CO}$  — 10;  $\text{CO}_2$  — 10;  $\text{H}_2$  — 80 об. %.

Такая высокая производительность единицы объема катализатора не достигается в промышленной практике, где значения производительности в рамках различных технологических схем составляют 0,1—0,3 кг/(л·ч) при давлении 5 МПа.

Медьсодержащие катализаторы описаны в многочисленных обобщающих и обзорных работах [1, 6, 8—10, 14—18]. Наибольшее распространение получили катализаторы фирм «ICI» и «Лурги» (см., например, [13, 19—21]). Это, как правило, медь-цинк-алюминиевые композиции, получаемые соосаждением из растворов солей с последующим прокаливанием и восстановлением, которое обычно проводят непосредственно в колонне синтеза. Отечественный катализатор аналогичного состава известен под названием СНМ-1 (Северодонецкий низкотемпературный метанольный) [22].

Начиная с 70-х годов эти катализаторы доминируют на рынке: с их использованием построены практические все новые установки синтеза метанола [8, 9]. Основные преимущества медьсодержащих катализаторов определяются возможностью проведения синтеза при относительно низких температурах и давлениях, что ведет за собой, как отмечалось, резкое повышение качества получаемого метанола. Их основной недостаток — относительно низкая стабильность, что обуславливает ограниченный срок эксплуатации (1—2 года).

Продолжается поиск добавок, повышающих активность и стабильность медьсодержащих катализаторов. Изучено, в частности, влияние добавок  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Ag}$ , РЗЭ<sup>2</sup> [23—25].

Из новых систем наиболее популярны в исследованиях катализаторы, содержащие  $\text{Pd}$  на различных носителях (см., например, [26—30]), однако, по уровню активности они пока уступают промышленным, обладая к тому же относительно низкой селективностью по метанолу.

<sup>1</sup> См. также Hydrocarbon Proc. 1981, V. 60, N 11. P. 183.

<sup>2</sup> Катализаторы с этими добавками описаны в ряде патентов (Пат. 2154074 и 2163317 (ФРГ); Пат. 1371638 и 2037176 (Великобритания); Пат. 2049193 и 2113467 (Франция)). Наибольший интерес, по-видимому, представляет патентная информация о катализаторах, содержащих добавки бора к медь-цинковой и медь-цинк-алюминиевой композициям (Пат. 54-37108 (Япония); Пат. 3971535 (США); Пат. 2047556 и 2064352 (Великобритания)), что позволяет повысить производительность до 3,5—3,8 кг  $\text{CH}_3\text{OH}$ /(л·ч) при 260°С, 7 МПа, объемной скорости 20 000 ч<sup>-1</sup> и составе синтез-газа:  $\text{CO}$  — 23,  $\text{CO}_2$  — 3 и  $\text{H}_2$  — 70 об. %.

Наиболее интенсивный поиск ведется, пожалуй, в области новых методов получения и формирования медьсодержащих катализаторов, что сочетается с испытаниями новых компонентов медьсодержащих композиций.

В цикле работ [31–36] изучены катализаторы ренеевского типа, полученные выщелачиванием сплавов меди, цинка и алюминия. При оптимальном составе исходного сплава ( $\text{Cu} = 33\text{--}43$ ,  $\text{Zn} = 7\text{--}17$ ;  $\text{Al} = 50$  ат. %) активность таких катализаторов приближается к активности промышленных образцов при близкой селективности. Для достижения высокой активности и селективности требуется присутствие  $\text{CO}_2$  в синтез-газе [31].

Другой путь создания катализаторов на базе сплавов заключается в их окислительно-восстановительной обработке, приводящей к образованию сложной гетерогенной системы, включающей и оксидные и металлические фазы. Из числа катализаторов такого типа наибольшую активность в синтезе метанола проявили системы  $\text{Cu} = \text{Th}$  [37, 38]. При использовании интерметаллидов  $\text{Th}_2\text{Cu}$ ,  $\text{ThCu}_2$ ,  $\text{ThCu}_{3,6}$ ,  $\text{ThCu}_6$ , а также сплавов  $\text{ThCu}_5$  и  $\text{ThCu}$  (соответственно 95 и 5 мас. %) самыми активными оказались катализаторы, полученные из интерметаллидов  $\text{ThCu}_5$  и  $\text{ThCu}_{3,6}$ ; по активности они превосходили промышленные катализаторы (до 3 кг  $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{л}\cdot\text{ч})$  при  $240^\circ\text{C}$ , 6 МПа, объемной скорости  $22\,600 \text{ ч}^{-1}$  и соотношении  $\text{H}_2 : \text{CO} = 2,4$ ).

Катализаторы на основе сплавов  $\text{Th} = \text{Cu}$ , а также  $\text{Cu} = \text{Zr}$ ,  $\text{Cu} = \text{Hf}$ ,  $\text{Cu} = \text{Ti}$ ,  $\text{Au} = \text{Zr}$  менее активны [39, 40], как и сплавы  $\text{Cu} = \text{РЗЭ}$  ( $\text{Ho}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Nd}$ ) [41–43].

В серии катализаторов на базе интерметаллидов  $\text{Zr}_2\text{Cu}$ ,  $\text{ZrCu}$  и  $\text{ZrCu}_4$  наивысшей и близкой к активности промышленного катализатора оказалась активность образца, полученного из интерметаллида промежуточного состава  $\text{ZrCu}$ . Образец на основе  $\text{CuHf}$  был менее активен [44, 45].

Условия окислительно-восстановительной обработки интерметаллидов в процессе приготовления катализаторов существенно влияют на их активность [46, 47]. Неизвестен и оптимальный состав газовой смеси для синтеза метанола на подобных катализаторах. Поэтому не исключено в дальнейшем повышение уровня их измеряемой активности.

Сообщалось [48] об использовании плазмохимического способа для получения катализатора синтеза метанола из раствора, соотношение компонентов которого примерно соответствует составу катализатора СНМ-1. Активность такого катализатора приближается к активности прототипа — СНМ-1.

Исследуются возможности улучшения свойств медьсодержащих катализаторов путем изменения условий формирования активной фазы, технологии получения катализатора. В частности, предложены способы распылительной сушки-прокалки в процессе приготовления [49], получения микросферического катализатора посредством гранулирования в жидкой среде [50], а также способ модифицирования катализатора путем введения органических добавок в процессе соосаждения [51], что обеспечивает почти двукратное увеличение активности. Анализ особенностей формирования активной фазы проведен в цикле исследований [52, 53]. Применительно к медь-цементным катализаторам эти особенности обсуждаются в работе [54]. Варьирование технологии получения катализаторов пока не привело к резкому повышению их активности.

#### IV. МАКРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Как отмечалось во введении, вопрос о том, в результате гидрирования какого из оксидов углерода образуется метанол, стал в последнее десятилетие предметом достаточно острой дискуссии. К 1975 г. общепринятой была точка зрения, что взаимодействие оксидов углерода с водородом представляет собой совокупность последовательных реак-

ций: восстановление диоксида углерода до оксида



и оксида углерода в метанол



или в более компактном виде



Схема (3), выдвинутая впервые Бумером и Морисом [55], Долговым и Карпинским [56], хотя и представляется достаточно очевидной с общехимических позиций, тем не менее базировалась на экспериментальных наблюдениях о том, что при синтезе метанола из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в реакционной смеси появляется  $\text{CO}$  [55, 56], концентрация которого проходит через максимум во времени [56]. Такое поведение системы вообще говоря, характерно для последовательных реакций, но в данном случае это наблюдение не является достаточным для обоснования схемы (3), поскольку в условиях синтеза метанола должна протекать (и фактически протекает) реакция, обратная реакции (1) — конверсия  $\text{CO}$  водой



Поэтому схема, включающая синтез метанола из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , альтернативная схеме (3)



также приводит к нарастанию концентрации  $\text{CO}$  во времени в результате восстановления  $\text{CO}_2$  и к последующему ее снижению из-за перехода в конечном счете обоих оксидов углерода в метанол. Для того, чтобы судить о механизме реакции, очевидно, требуется более детальный анализ.

Применимость схем (3) и (5) к описанию реакции синтеза метанола явилась предметом острой дискуссии, не прекращающейся в течение последнего десятилетия. К настоящему времени имеется достаточно полный банк экспериментальных данных, позволяющий подвести итоги этой дискуссии. В первую очередь это относится к исследованиям, в которых применялись меченные атомы.

## 1. Метод меченых атомов

Метод меченых атомов дает, пожалуй, наиболее наглядную информацию о макроскопическом механизме химического процесса, которая, в совокупности с другими кинетическими данными, позволяет, как правило, однозначно установить последовательность превращений различных соединений — участников протекающих в системе химических реакций.

В настоящее время синтез метанола — одна из наиболее полно изученных этим методом реакций: в опубликованных работах использованы «метки» всех атомов — С, Н и О, — входящих в состав молекулы метанола. Этот цикл исследований макроскопического механизма в настоящее время можно считать завершенным, за вычетом некоторой неоднозначности в трактовке данных, полученных с использованием меченого кислорода, которая будет обсуждаться ниже.

Меченный углерод  $^{14}\text{C}$ . Рассмотрим сначала пути перехода атомов углерода, данные о которых в наименьшей степени искажаются изотопным обменом с поверхностью катализатора. Исследования с применением радиоактивного изотопа углерода  $^{14}\text{C}$  [57—60] явились первым примером использования метода меченых атомов для изучения механизма синтеза метанола. Метод применялся в обоих возможных вариантах: введение меченых  $^{14}\text{CO}$  и  $^{14}\text{CO}_2$  в реагирующую газовую смесь. Если обмен углеродом между  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  не слишком велик, то измеряя

радиоактивность получаемого метанола можно однозначно установить, какое из этих соединений является его углеродсодержащим предшественником.

Реакцию проводили в циркуляционной установке при непрерывном отборе метанола в охлаждаемой ловушке, включенной в цикл, на оксидном медьсодержащем катализаторе СНМ-1 в условиях, приближающихся к условиям промышленного процесса (давление ~5 МПа, температура 180—250° С, различные составы газовой смеси) [57—60]. Высокая скорость циркуляции газа обеспечивала дифференциальность реактора. Данные по распределению радиоактивности в углеродсодержащих компонентах реакционной смеси в опытах с добавкой  $^{14}\text{CO}$  приведены в табл. 1, а с добавкой  $^{14}\text{CO}_2$  — в табл. 2.

Как видно по изменениям количества оксидов углерода и метансла в системе, во всех случаях конечные степени превращения оксидов углерода в метанол значительны (~0,3), причем они достигаются в условиях ограниченного обмена изотопами между оксидами углерода, за исключением опытов при высоких температурах, где тем не менее, различия в удельных радиоактивностях оксидов углерода остаются достаточно большими, чтобы можно было судить об источнике углерода в метаноле.

Наиболее наглядны результаты опытов с меченым CO в исходной смеси (табл. 1) при низких температурах, поскольку конечные удельные радиоактивности оксидов углерода в этих опытах сильно различаются. При этом удельная радиоактивность метанола даже ниже удельной радиоактивности  $\text{CO}_2$ . Поскольку удельная радиоактивность метанола соответствует интегральной пробе, отбираемой непрерывно в течение опыта, т. е. является промежуточной между удельной радиоактивностью начальных и конечных порций метанола, данные

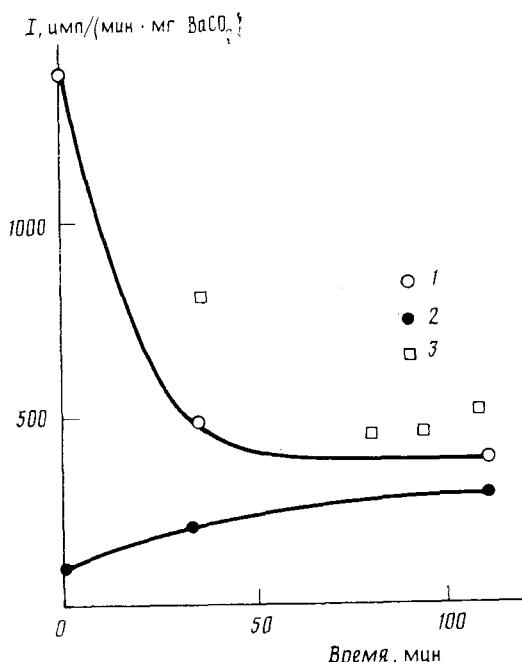


Рис. 1. Эволюция удельной радиоактивности компонентов реакционной смеси при синтезе метанола на цинкхромовом катализаторе: 1 —  $\text{CO}_2$ , 2 — CO, 3 —  $\text{CH}_3\text{OH}$

табл. 1 показывают количественно, что весь полученный метанол образовался непосредственно из  $\text{CO}_2$ , минуя CO. Этому, впрочем, благоприятствовал состав исходной смеси, в которой концентрация  $\text{CO}_2$  была значительно более высокой, чем концентрация CO.

Данные табл. 2 получены, наоборот, в условиях значительного избытка CO в исходной и конечной смесях. Поскольку этот опыт наиболее принципиален, в нем анализировались также интегральные пробы газовой смеси, специально отбирающиеся в течение всего опыта параллельно с отбором проб метанола. Как видно, удельные радиоактивности метанола и  $\text{CO}_2$  в интегральной пробе практически совпадают и значительно превышают удельную радиоактивность CO, т. е. метанол образовался исключительно из  $\text{CO}_2$ . При этом общее количество CO, превратившегося в конечном счете (через стадию конверсии CO водой) в метанол за время опыта, вдвое превышает начальное количество  $\text{CO}_2$  в смеси.

Отсюда следует количественный вывод о том, что на медь-цинк-алюминиевом катализаторе СНМ-1 синтез метанола происходит только не-

Таблица 1

Распределение радиоактивности в продуктах синтеза метанола из смеси  $^{14}\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$  на катализаторе СНМ-1 [57, 58, 60]

Компоненты реакционной смеси	Количество, л		Концентрация, об. %		Удельная радиоактивность, имп/(мин·мг BaCO <sub>3</sub> )	
	начальное	конечное	начальная	конечная	начальная	конечная
180° С; $P_{\text{ср}} = 4,8$ МПа						
CO	0,38	0,55	1,2	2,4	406	189
CO <sub>2</sub>	6,8	4,2	22,0	18,0	0	9
CH <sub>3</sub> OH	0	2,0	—	—	—	5
218° С; $P_{\text{ср}} = 5,2$ МПа						
CO	0,39	0,55	1,1	1,9	406	194
CO <sub>2</sub>	6,0	4,3	19,0	17,0	0	11
CH <sub>3</sub> OH	0	2,1	—	—	—	7
250° С; $P_{\text{ср}} = 5,3$ МПа						
CO	0,4	3,1	1,1	11,9	406	30
CO <sub>2</sub>	7,6	2,7	19,5	10,7	0	16
CH <sub>3</sub> OH	0	2,2	—	—	—	11

Примечание: Удельная радиоактивность метанола характеризует интегральную пробу, отбираемую непрерывно в течение опыта.

Таблица 2

Распределение радиоактивности в продуктах синтеза метанола из смеси CO +  $^{14}\text{CO}_2 + \text{H}_2$  на катализаторе СНМ-1 (240° С, 5 МПа) [58, 61]

Компоненты реакционной смеси	Количество, л		Концентрация, об. %		Удельная радиоактивность, имп/(мин·мг BaCO <sub>3</sub> )		
	начальное	конечное	начальная	конечная	начальная	интегральная	конечная
CO	22	16,5	30	30	0	430	490
CO <sub>2</sub>	2,9	2,2	4,0	4,0	5900	1480	790
CH <sub>3</sub> OH	—	6,0	—	—	—	1500	1380

посредственно из CO<sub>2</sub>; превращения CO протекают только по реакции конверсии, т. е. совокупность протекающих реакций описывается схемой (5).

На рис. 1 приведены данные по динамике изменений распределения удельной радиоактивности при синтезе метанола из смеси CO + H<sub>2</sub> с добавкой  $^{14}\text{CO}_2$  на оксидном цинк-хромовом катализаторе<sup>3</sup>. Как и ранее, текущие анализы газовой смеси сопоставляются здесь с анализами интегральных проб метанола. Хотя синтез метанола в этом случае сопровождается значительным обменом меткой между оксидами углерода, данные рисунка не оставляют сомнений в том, что метанол, по крайней мере в основном, образуется путем гидрирования CO<sub>2</sub>. Оценка нижнего предела вклада механизма (5) составляет 70%. Впрочем, судя по приведенным данным, ситуация здесь вполне аналогична наблюдавшейся для меди-цинк-алюминиевого катализатора.

По-видимому, схема (5) является характерной для оксидных катализаторов синтеза метанола, на которых CO<sub>2</sub> ведет себя как высокореакционноспособный реагент, а CO, напротив, не гидрируется, а подвергается лишь конверсии в CO<sub>2</sub> при реакции с водой. Совершенно иной оказывается ситуация для металлических катализаторов. Так, на плавленых железных катализаторах в условиях синтеза спиртов при малой степени превращения оксидов углерода (7%) и незначительном обмене между ними были получены следующие результаты [58]:

<sup>3</sup> Данные получены Ю. Б. Каганом, Е. В. Сливинским, Г. И. Лин, С. М. Локтевым, Л. Г. Либеровым с участием автора.

Компонент	CO <sub>2</sub>	CO	Спирты C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>
Начальная удельная радиоактивность, имп/(мин·мг BaCO <sub>3</sub> )	5120	0	—
Конечная удельная радиоактивность, имп/(мин·мг BaCO <sub>3</sub> )	5100	3	12

Как видно, вклад механизма (5), т. е. вклад синтеза метанола из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>, составляет 0,2%. Хотя состав газовой смеси в этом опыте был благоприятен для превращений CO (содержание CO ~25 об.%, <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> — 2 об.%), ясно, что схема (3) отражает здесь основной канал реакции.

Подробное изложение здесь результатов опытов с меченными <sup>14</sup>CO и <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> обусловлено тем, что они дают практически однозначную информацию о механизме синтеза. Это было весьма существенно, поскольку описанные результаты и выводы противоречили общепринятым представлениям и были вначале встречены с естественным недоверием. В 1985 г., однако, появилось сообщение [62] о воспроизведении этих результатов группой английских исследователей, а недавно [63] и соответствующая авторская публикация.

В опытах [63] метанол получали в проточном реакторе на медь-цинк-алюминиевом катализаторе при 250°C и давлении 5 МПа. Было использовано 5 газовых смесей, содержание CO<sub>2</sub> в которых варьировало от 10 об.% (при содержании CO ~10 об.%) до ничтожно малого — 0,01 об.% (CO — 21,7 об.%).

Для оценки доли метанола, образовавшегося путем гидрирования CO<sub>2</sub> (вклад механизма (5)), удельную радиоактивность CH<sub>3</sub>OH сопоставляли со средним значением удельной радиоактивности оксидов углерода на входе и выходе из реактора. Как можно видеть из приведенных выше данных (см. табл. 1 и 2), этот прием вполне приемлем при малых изменениях удельной радиоактивности компонентов. Он однако приводит к неточным оценкам, если изменения удельной радиоактивности велики, и позволяет найти лишь нижний предел вклада рассматриваемого механизма, довольно сильно отличающийся от истинного вклада (см. табл. 2). Для получения более точных результатов удельную радиоактивность метанола в этом случае требуется сопоставлять с удельной радиоактивностью интегральных проб газа, как это делалось выше.

Из пяти использованных в работе [63] смесей, три по составу входят в интервал концентраций, охарактеризованный ранее [57—59]. Вклад механизма (5) в этих опытах составил 1,0, в соответствии с приведенными выше оценками. Для двух других смесей, отличавшихся малым содержанием CO<sub>2</sub>, удельная радиоактивность CO<sub>2</sub> в ходе синтеза сильно изменялась, что приводило к отмеченным выше погрешностям. Для смеси, содержащей CO<sub>2</sub> и CO в отношении (в об.%) 0,45:23, вклад механизма (5) оценен 0,7 (нижний предел). Для смеси с 0,01 об.% CO<sub>2</sub> (см. выше) этот вклад не оценивался из-за больших погрешностей. Тем не менее, из данных по удельной радиоактивности на выходе из реактора (CO — 0,012; CO<sub>2</sub> — 4,54; метанол (интегральная проба) — 4,88 мКи/моль) ясно, что механизм (5) и здесь является по крайней мере преобладающим.

Заметим, что при низком содержании CO<sub>2</sub> в смеси (0,01 об.%) метанол образовывался лишь в следовых количествах, в согласии с данными [58].

Суммируя информацию о макроскопическом механизме синтеза метанола, полученную с использованием <sup>14</sup>C, можно отметить продуктивность изотопного метода для подобных задач. В табл. 3 дана сводка результатов, полученных при проведении синтеза на различных катализаторах, включая промышленные образцы. Как видно, механизм синтеза метанола различен для разных катализаторов. При проведении синтеза на оксидных, в первую очередь медьсодержащих катализаторах, источником углерода в метаноле является CO<sub>2</sub>. На металлических ка-

Таблица 3

Сводка результатов исследования механизма синтеза метанола на различных катализаторах с использованием  $^{14}\text{C}$

Катализатор	Меченая молекула	Условия проведения реакции			Предшественник метанола	Ссылка
		$P_{\text{CO}_2}$ , МПа	$P_{\text{CO}}$ , МПа	$T^\circ$ , С		
$\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CO}, \text{CO}_2$	0,16—1,3	0,07—1,7	180—250	$\text{CO}_2$	[57, 58, 60]
$\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CO}, \text{CO}_2$	0,0005—0,5	0,35—1,2	250	$\text{CO}_2$	[63]
$\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CO}_2$	0,34	2,3	330	$\text{CO}_2$	[58]
Fe (плавленный катализатор)	$\text{CO}_2$	0,2	2,3	173	CO	[58]

тализаторах, представителем которых является плавленый железный катализатор, источником углерода в метаноле (во фракции спиртов  $\text{C}_1-\text{C}_2$ ) служит CO; доля метанола, образующегося из  $\text{CO}_2$ , не превышает 0,2%.

Меченный кислород  $^{18}\text{O}$ . Результаты исследования механизма синтеза метанола с использованием воды, содержащей  $^{18}\text{O}$ , были доложены Клиром [64] на 8 Международном Конгрессе по катализу в 1984 г. Синтез осуществляли в интегральном проточном реакторе при давлении 7,5 МПа на медь-цинковом оксидном катализаторе с атомным соотношением 30 : 70. В газовую смесь с соотношением  $\text{CO} : \text{H}_2 = 30 : 70$  добавляли 1 об. %  $\text{H}_2\text{O}$ , содержащей  $\frac{2}{3}$  атомов кислорода в виде  $^{18}\text{O}$ . Объемная скорость смеси составляла около  $10^4$  ч<sup>-1</sup>, температура реакции — 225° С. Полученные данные (потоки веществ на входе и выходе из проточного интегрального реактора (в ммоль/ч)) приведены ниже:

Компоненты	CO	$\text{C}^{18}\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}^{18}\text{O}$	$\text{C}^{18}\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3^{18}\text{OH}$
На входе	184,00	0	0	0	0	2,20	4,40	0	0
На выходе	110,33	0,67	5,49	0,40	0,01	0,29	0,01	64,91	2,29

На основании этих данных авторы [64] заключили, что в синтезе метанола участвуют CO и  $\text{H}_2\text{O}$ . Этот вывод нельзя принять безоговорочно, в особенности учитывая интегральность реактора и значительные степени превращения. Поэтому проведем более строгий анализ данных. Прежде всего, определим изотопные доли  $^{18}\text{O}$  (доли атомов  $^{18}\text{O}$  среди всех атомов кислорода в молекулах данного вида) в различных кислородсодержащих компонентах реакционной смеси на выходе из реактора. Изотопные доли  $^{18}\text{O}$  могут быть рассчитаны из приведенных выше данных и составляют

$$\begin{aligned} \text{для CO: } & 0,67/(110,33+0,67)=0,6\%; \\ \text{для CO}_2: & (0,40:2+0,01)/(5,49+0,40+0,01)=3,6\%; \\ \text{для H}_2\text{O: } & (0,01/(0,01+0,29)=3,3\%; \\ \text{для CH}_3\text{OH: } & 2,29/(64,91+2,29)=3,4\%. \end{aligned}$$

Простое сопоставление полученных значений показывает, что лишь CO не может рассматриваться как источник кислорода в метаноле, так как изотопная доля  $^{18}\text{O}$  в CO на выходе из реактора (а это максимальное ее значение) существенно ниже, чем в  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Что касается  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , то изотопная доля меченого кислорода в них практически одинакова и близка к ее значению в метаноле, т. е. оба они на основании обсуждаемых данных могут рассматриваться как возможные источники атома кислорода в молекуле метанола. Более вероятным источником кислорода при этом можно считать  $\text{CO}_2$ , поскольку он является продуктом реакции конверсии CO водой и на его изотопном составе интегральность реактора оказывается в той же мере, что и на изотопном составе метанола. В то же время измеряемая на выходе изотопная доля  $^{18}\text{O}$  в воде минимальна (ее значение на входе — 65%), и в случае участия

кислорода воды в формировании молекулы метанола можно было бы ожидать более высокого уровня метки в метаноле.

Предпринятая в работе [62] проверка не подтвердила выводов [64] об участии кислорода воды в образовании молекулы метанола. В опытах с меченными по кислороду  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  авторы [62] пришли к выводу, что в системе протекают реакции гидрирования  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в метанол, конверсия  $\text{CO}$  водой и обмен кислородом между  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , быстрый обмен между  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также обмен с кислородом решетки катализатора. Согласно принятой в [62] методике, катализатор обрабатывали стандартной смесью до достижения постоянной активности, затем проводили 30-минутные опыты со смесями, содержащими меченные соединения, между опытами систему откачивали в течение 15 мин. Анализировались начальные скорости перехода метки.

При такой методике состояние поверхности катализатора зависит от его «биографии», т. е. от состава смеси в предыдущем опыте и существенно изменяется от опыта к опыту. Наиболее важным в этом плане компонентом на поверхности является  $\text{H}_2\text{O}$ , поверхностные концентрации которой значительны и не уменьшаются в заметной степени после 15-минутной откачки при  $220^\circ\text{C}$ , как и в ходе катализитического опыта [65–67].

Прочно связанная вода на поверхности катализатора, с одной стороны, принимает участие в реакции конверсии с  $\text{CO}$  из газовой фазы и в реакциях адсорбционного замещения [65, 68], а с другой, может подвергаться кислородному обмену с адсорбированным  $\text{CO}_2$  (судя по данным [62]). Эти эффекты могут вносить значительные искажения именно в начальные скорости перехода метки. Прямым подтверждением высказанных соображений является наблюдавшееся в [62] появление меченых соединений при использовании немеченых реагентов.

В итоге можно сказать, что присутствие на поверхности прочно связанной воды, участвующей в реакциях изотопного обмена, адсорбционного замещения, конверсии  $\text{CO}$ , приводит к запаздыванию проявлений изотопного состава реагентов в наблюдаемом изотопном составе продуктов, что дает существенную погрешность при измерении начальных скоростей выделения меченых продуктов. Поэтому данные [62] требуют более детального анализа, а выводы — обоснования. По этим соображениям, в частности, нельзя полностью исключить постулированное в работе [64] участие воды в синтезе метанола.

В целом опыты с меченым кислородом дают наименее определенные результаты из-за наличия прочно связанной воды на поверхности и быстрого обмена кислородом между  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Пожалуй, единственным надежно установленным фактом можно считать отсутствие перехода кислорода из  $\text{CO}$  в молекулу метанола; участие кислорода  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в построении молекулы метанола остается дискуссионным.

**Меченный водород.** Использованиедейтерированной воды для изучения механизма синтеза метанола неожиданно оказалось весьма продуктивным, несмотря на наличие быстрых процессов изотопного обмена между водой, гидроксильной группой метанола и гидроксильными группами поверхности.

Опыты с дейтерированной водой проведены впервые в цитированной работе [64]. В этих опытах также использовали медьюцинковый оксидный катализатор и интегральный проточный реактор. Большие времена контакта (объемная скорость  $\sim 10^4 \text{ ч}^{-1}$ ) приводили к весьма малым концентрациям воды на выходе из реактора. Исходная смесь содержала  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2\text{O}$ . Результаты опытов приведены в табл. 4, где представлены также рассчитанные нами изотопные доли дейтерия в водороде, воде и метаноле на выходе из реактора.

Как видно из табл. 4, в  $\text{CH}_3$ -группе метанола появляется значительное количество дейтерия, изотопная доля которого примерно втрое превышает его изотопную долю в водороде.

Заметный переход дейтерия из молекулы воды в  $\text{CH}_3$ -группу метанола явился основанием для вывода об участии воды в синтезе мета-

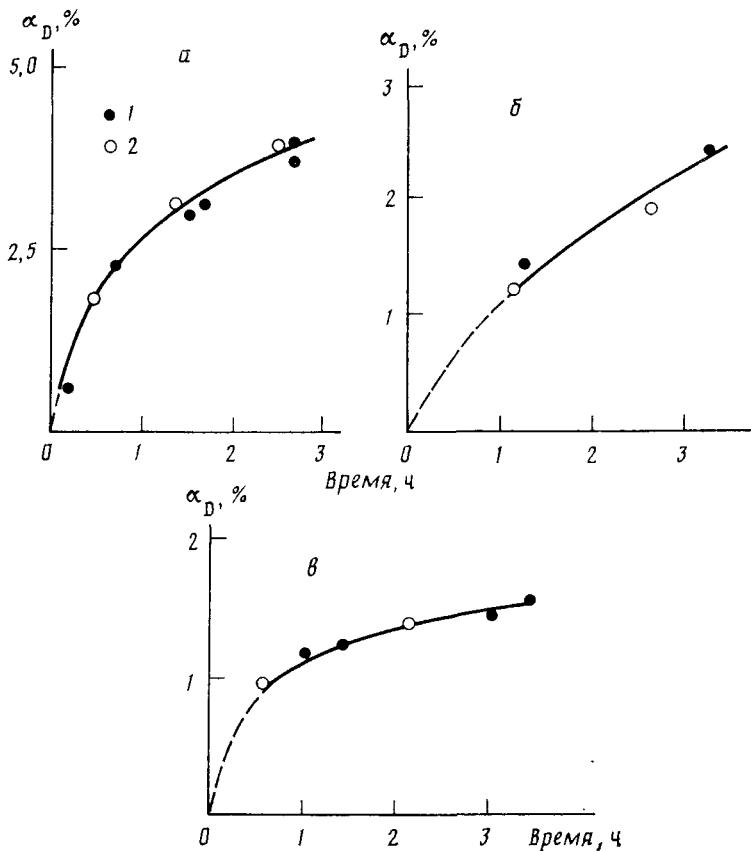


Рис. 2. Кинетика накопления доли изотопа D в водороде (1) и в метаполе (2) при синтезе метанола из смесей, содержащих (мол. %): а — CO (17,0), H<sub>2</sub> (72,9) и D<sub>2</sub>O 0,49 ( $V_0 = 7 \cdot 10^5$  ч<sup>-1</sup>); б — CO (10,5), CO<sub>2</sub> (10,0), H<sub>2</sub> (72,1) и D<sub>2</sub>O (0,54) ( $V_0 = 1,2 \cdot 10^6$  ч<sup>-1</sup>); в — CO (0,7), CO<sub>2</sub> (18,3), H<sub>2</sub> (75,7) и D<sub>2</sub>O (0,54) ( $V_0 = 1,2 \cdot 10^6$  ч<sup>-1</sup>) (состав циркулирующего газа с добавкой D<sub>2</sub>O к концу трехчасового пробега) [69]

нола [64], что во всяком случае не противоречит обсуждавшимся выше данным, полученным с применением меченого кислорода, и придает достаточно жесткий характер их интерпретации. Кроме того, участие воды в синтезе сразу выводит на первый план в возможных схемах гидроксильные группы, как активные центры поверхности, что побуждает отдать предпочтение и определенным механизмам синтеза. Таким образом, вывод об участии воды в синтезе имеет принципиальный характер.

В то же время малые концентрации воды (и CO<sub>2</sub>) в реакционной смеси и относительно большие времена контакта, обусловливающие вы-

Таблица 4

Превращения D<sub>2</sub>O в условиях синтеза метанола при больших временах контакта  
(объемная скорость  $\sim 10^4$  ч<sup>-1</sup>, смесь CO + H<sub>2</sub> + D<sub>2</sub>O)

Показатели	Потоки компонентов смеси, ммоль/ч							Изотопная долядейтерия, %			
	H <sub>2</sub>	HD	CO	CO <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> D OH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> -группа
На входе	429,5	0	184	0	16,6	0	0	0	100	—	—
На выходе	289,3	10,2	95,8	15,4	0,2	0,8	63,0	9,8	1,7	20	4,5

А. Данные [64]: 225° С, 7,5 МПа, навеска катализатора 2,45 г

На входе	429,5	0	184	0	16,6	0	0	0	100	—	
На выходе	289,3	10,2	95,8	15,4	0,2	0,8	63,0	9,8	1,7	20	4,5

А. Данные [69]: 240° С, 5,4 МПа, навеска катализатора 3 г

На входе	2290	0	840	0	17,75	0	0	0	100	—	
На выходе	1930	48,3	650	13,2	0,23	4,35	166	8,6	0,5	5,0	1,6

Таблица 5

**Синтез метанола на медь-цинк-алюминиевом оксидном катализаторе СНМ-1  
при малых временах контакта (температура 240° С) [69]**

Объемная скорость, $\text{ч}^{-1}$	Общее давление, МПа	Парциальные давления компонентов синтез-газа, МПа				Потоки на выходе, ммоль/(г·ч)	
		CO	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	$\text{D}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$
0,7	5,0	0,85	0,034	3,6	0,024	38,3	103
1,2	5,4	0,56	0,54	3,9	0,029	24,2	126
1,2	5,4	0,037	0,99	4,1	0,029	20,8	126

сокую концентрацию метанола на выходе из реактора (см. табл. 4), резко увеличивают возможный вклад вторичных реакций в наблюдаемые пути перехода дейтерия в условиях работы [64], так что вывод об участии воды в синтезе становится недостаточно надежным. В связи с этим нами были повторно проанализированы пути перехода дейтерия из воды в условиях синтеза метанола [69, 70]. Реакцию проводили в проточных и проточно-циркуляционных установках высокого давления на промышленном медь-цинк-алюминиевом оксидном катализаторе в широком интервале времен контакта: объемную скорость варьировали от значений порядка  $10^4 \text{ ч}^{-1}$  (что соответствует условиям опытов [64]) до  $10^6 \text{ ч}^{-1}$ . В последнем случае протекание вторичных реакций, в особенности дальнейших превращений метанола, отмеченных в работе [71], сводится к минимуму.

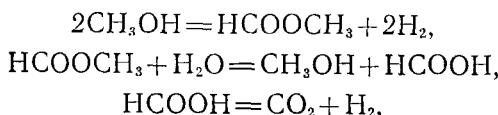
В табл. 4 приведены данные [69], полученные при больших временах контакта, моделирующих условия опытов [64]. Из табл. 4 видно, что результаты Клира и др. воспроизводятся в наших условиях: изотопная доля дейтерия в  $\text{CH}_3$ -группе метанола в обеих опытных сериях примерно втрое превышает изотопную долю дейтерия в водороде, хотя и остается существенно меньше средней изотопной доли дейтерия в воде.

Опыты с малыми временами контакта проводились [69] в циркуляционной системе, так что содержание дейтерия в циркулирующем водороде постепенно нарастало. Скорости этого роста оставались достаточно малыми (обычно 1—2% в час), чтобы обеспечить возможность количественного анализа данных в квазистационарном приближении. Результаты опытов для смесей различного состава (в том числе и смеси  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{D}_2\text{O}$ , аналогичной смеси, использованной в [64]) представлены на рис. 2, условия опытов указаны в табл. 5.

Изотопная доля дейтерия в воде изменялась в этих опытах от 100% в начале реактора до 70 или 40% (опыт со смесью  $\text{CO} + \text{H}_2$ ) на выходе, т. е. составляла в среднем по реактору 85 и 70% соответственно. Эти условия были существенно более благоприятными для перехода дейтерия в  $\text{CH}_3$ -группу метанола, чем в опытах [64]. Однако, как видно из рисунка, изотопная доля дейтерия в  $\text{CH}_3$ -группе метанола оказалась существенно ниже, чем в воде, и практически количественно соответствовала изотопной доле дейтерия в водороде. Отсюда следует, что переход дейтерия из воды в  $\text{CH}_3$ -группу метанола вообще отсутствует в условиях его синтеза.

Этот результат позволяет не только отвергнуть конкретный механизм, предусматривающий участие воды в синтезе метанола [64], но и отклонить все механизмы синтеза метанола с участием гидроксильных групп поверхности, обмен которых с водой протекает с весьма высокой скоростью. Дополнительную информацию дает появление дейтерия в  $\text{CH}_3$ -группе при больших временах контакта. Наиболее вероятной причиной этого является либо обмен, происходящий при протекании обратной реакции (см. схему (5)), либо протекание вторичных реакций превращения самого метанола. Среди последних прежде всего, по-видимому, следует рассматривать образование метилформиата с после-

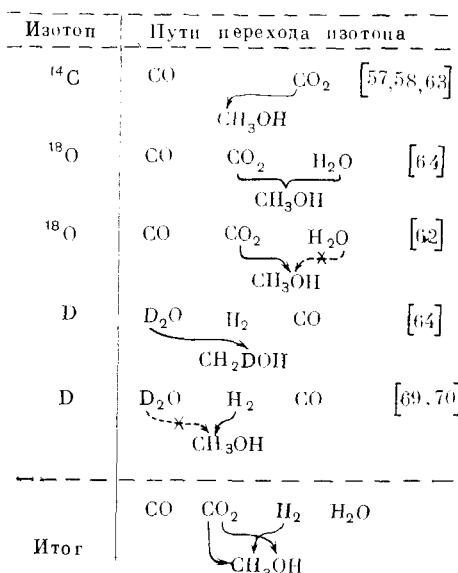
дующим его гидролизом [67, 71]



что, конечно, дает лишь предполагаемый путь, в отличие от предыдущих однозначных выводов.

Результаты исследований механизма синтеза метанола на медьюсодержащих катализаторах с использованием меченых атомов суммиро-

Схема 6



ваны на схеме 6. Видно, что в состав молекулы метанола входят атомы С из CO<sub>2</sub>, О из CO<sub>2</sub> (или H<sub>2</sub>O), Н из H<sub>2</sub> (но не из H<sub>2</sub>O). Таким образом, метанол получается в результате гидрирования CO<sub>2</sub>.

## 2. Кинетический анализ

Наряду с методом меченых атомов, информацию о механизме реакции можно получить, используя и другие варианты кинетического анализа. Такая информация обычно бывает надежной лишь в отношении последовательности превращений наблюдавшихся в эксперименте химических соединений; схемы, включающие предполагаемые промежуточные вещества, концентрация которых не может быть измерена, в большей или меньшей степени всегда гипотетичны. В отношении макроскопического механизма синтеза метанола, т. е. в отношении последовательности превращений оксидов углерода, кинетический анализ приводит к однозначным выводам. Такой анализ проведен в работах [60, 61], (см. также [72, 73]). Здесь мы кратко остановимся на важнейших результатах.

При сопоставлении альтернативных схем (3) и (5) наиболее информативны данные по кинетике превращений смесей CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>, не содержащих CO, в условиях, когда время реакции достаточно мало, чтобы не успевало установиться равновесие реакций водяного газа (1), (4). Тогда отношение селективностей по образующимся метанолу и CO (относительная селективность) и ее зависимость от времени контакта (для проточных систем) дает однозначную информацию о последовательности превращений оксидов углерода.

Действительно, в рамках схемы (3) метанол получается как продукт последовательной реакции с промежуточным образованием CO,

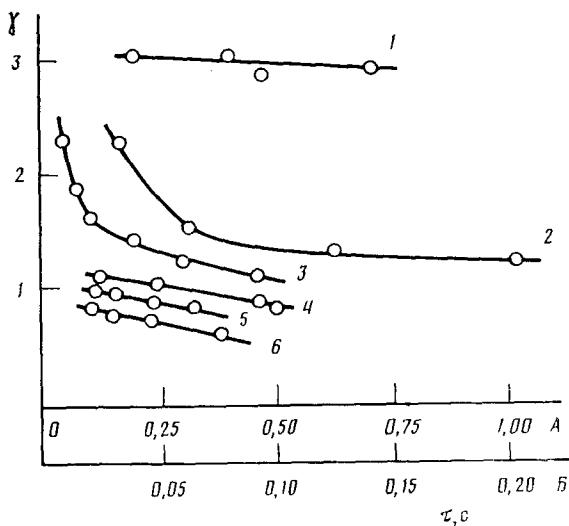


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость относительной селективности от времени контакта в условиях синтеза метанола на катализаторе СНМ-1 из смеси  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  при температурах: 1 — 180, 2 — 200, 3 — 220° С (шкала А); 4 — 240, 5 — 250, 6 — 260° С (шкала Б) [61]

Рис. 4. Зависимость концентрации оксида углерода в условиях синтеза метанола из смеси  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  на катализаторе СНМ-1 (220° С, 5 МПа) от времени контакта: 1 — текущая концентрация; 2 — равновесные значения, соответствующие наблюдаемым концентрациям прочих компонентов [60, 61]

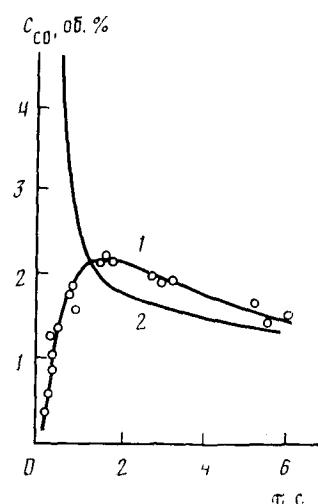


Рис. 4

начальная концентрация которого равна нулю. Тогда при уменьшении времени контакта ( $\tau$ ) до весьма малых значений относительная селективность  $\gamma = x_{\text{CH}_3\text{OH}}/x_{\text{CO}}$  должна стремиться к нулю

$$\gamma_0 = \lim_{\tau \rightarrow 0} \gamma = \lim_{\tau \rightarrow 0} (x_{\text{CH}_3\text{OH}}/x_{\text{CO}}) = \lim_{\tau \rightarrow 0} W_2/W_1 = 0$$

( $x_i$  — степени превращения  $\text{CO}_2$  в соответствующие продукты,  $W_1$  и  $W_2$  — скорости реакций (1) и (2) соответственно) и во всяком случае уменьшаться при уменьшении времени контакта.

В рамках схемы (5) превращения смеси  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  в метанол и  $\text{CO}$  должны протекать как параллельные реакции, так что относительная селективность при малых временах контакта должна вести себя произвольным образом (в зависимости от наблюдаемой кинетики обеих реакций) и не обращаться в нуль при  $\tau \rightarrow 0$ .

Экспериментально найденные зависимости относительной селективности от времени контакта в условиях синтеза метанола из смеси  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  на промышленном медь-цинк-алюминиевом оксидном катализаторе СНМ-1 при давлении 5 МПа и различных температурах показаны на рис. 3 [61]. Приведенные фрагменты кривых относятся к области малых времен контакта, при которых не успевает установиться равновесие реакции водяного газа. Как видно, кривые относительной селективности отнюдь не исходят из начала координат, как это должно было бы быть согласно схеме (3), что сразу показывает ее неприменимость к описанию превращений оксидов углерода в данной системе.

Другим путем кинетического анализа, смыкающегося с термодинамическим рассмотрением, является сопоставление наблюдаемых концентраций компонентов реакционной смеси с их допустимыми значениями в рамках схем протекающих реакций. Так, согласно схеме (3),  $\text{CO}$  получается в реакции (1) и расходуется на синтез метанола по реакции (2). При синтезе метанола из смесей  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  количество  $\text{CO}$ , образовавшегося по реакции (1), не может превысить величину, допускаемую равновесием этой реакции. Часть образовавшегося  $\text{CO}$  расходуется на синтез метанола, поэтому его текущая концентрация (как и концентра-

ция воды) должна быть всегда несколько ниже равновесного значения (в отношении реакции (1)).

В рамках схемы (5), напротив, концентрации CO и H<sub>2</sub>O должны сначала расти до равновесных (в отношении реакции водяного газа) значений, а затем превышать их, так как CO<sub>2</sub> расходуется на синтез метанола, а вода в этом синтезе образуется. На рис. 4 показана кинетика накопления CO в условиях синтеза метанола из смеси CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> на катализаторе СНМ-1 при 5 МПа и 220° С в сопоставлении с равновесными значениями, соответствующими наблюдаемым концентрациям прочих участников реакции (1) [61]. Видно, что кинетика накопления CO строго соответствует схеме (5) и противоречит схеме (3). Принципиальное значение этих данных определяется тем, что процесс синтеза метанола высокоселективен, так что других путей образования или потребления CO или воды, кроме самого синтеза, не существует. Аналогичные данные о концентрациях воды в условиях синтеза метанола, намного превышающих равновесные значения (в отношении реакции (1)), были получены в работе [74] для цинк-хромового катализатора, хотя они и не нашлиальной оценки.

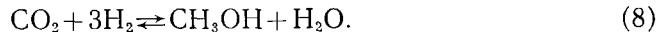
Еще более показательны результаты расчета равновесия синтеза метанола для смесей с относительно малыми концентрациями CO, по сравнению с CO<sub>2</sub>, в особенности для исходных смесей CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>. Согласно расчетам [75—78], в этих условиях на различных медьсодержащих катализаторах наблюдаемые концентрации метанола на выходе из реактора намного превышают равновесные значения, рассчитанные на основе схемы (3), т. е. в предположении синтеза метанола из CO и H<sub>2</sub>.

Приведенные данные позволяют сделать однозначное заключение о путях превращения оксидов углерода на оксидных катализаторах. Синтез метанола осуществляется в две макроскопические стадии:

1) конверсия CO водой



и 2) образование метанола из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>



#### V. ПРОЦЕСС В СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

На основании результатов, рассмотренных в предыдущем разделе, можно считать, что на промышленных оксидных катализаторах синтез метанола протекает по схеме (5), т. е. включает реакции (7) и (8). Возникает естественный вопрос, какое значение имеет эта информация при характеристике свойств суммарного процесса. Это тем более существенно, что в рамках достаточно распространенного подхода для управления и оптимизации процесса можно использовать кинетическое уравнение, найденное эмпирическим путем и прямо не связанное с его механизмом. Синтез метанола является весьма наглядным примером несовершенства подобного подхода.

Наиболее очевидны изменения свойств процесса, связанные с изменением стехиометрических уравнений реакций: изменился реагент (CO<sub>2</sub> вместо CO) и появился дополнительный продукт реакции — вода. Именно на их влияние переносится центр тяжести в поиске кинетического уравнения. Да и объектом для такого поиска становится синтез из смесей CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>, а не синтез из тройных смесей (CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>), где взаимные переходы оксидов углерода вуалируют их влияние на скорость образования метанола. Действительно, в первом же кинетическом исследовании синтеза метанола из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> было обнаружено сильное торможение водой, наблюдаемый порядок по которой для практически важных условий оказался близким к —1 [60].

Сказанное, однако, отнюдь не исчерпывает ситуацию. В системе реакций (7), (8), вода выступает как реагент в реакции (7) и как продукт в реакции (8). С одной стороны, она необходима для воспроизведения CO<sub>2</sub>, с другой, тормозит собственно синтез метанола. Фактически

совокупность реакций (7) и (8) представляет собой циклический процесс, подобный цепной реакции, в котором вода выступает как переносчик избыточного атома кислорода из комплекса, предшествующего образованию молекулы метанола, в диоксид углерода. При этом наблюдаемая скорость синтеза метанола определяется главным образом концентрацией воды в реакционной зоне, а последняя есть результат баланса реакций (7) и (8). Отсюда следует неожиданный вывод, что катализатор синтеза метанола, идущего по схеме (5), должен проявлять высокую активность в реакции конверсии CO водой, как необходимое условие для его эффективности в самом синтезе метанола. Таким образом, изменение схемы макроскопического механизма синтеза метанола ведет за собой новые подходы к подбору катализаторов этого процесса.

Для более полной характеристики особенностей процесса синтеза метанола в кинетическом аспекте вернемся к рис. 4. Очевидно, что для тройных смесей CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>, обычно применяемых в синтезе метанола вид кривых на рис. 4 сохранится тем же (он определяется отсутствием воды в исходной смеси), лишь восходящая ветвь кривой концентрации CO будет начинаться со значений, отличных от нуля.

Рассмотрим ситуацию в различных сечениях проточного реактора. Во входном сечении смесь CO+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> не содержит воды: реакция (7) протекает справа налево, т. е. в направлении восстановления CO<sub>2</sub> в CO, причем вдали от равновесия. По мере продвижения реакционной смеси вдоль слоя катализатора в результате восстановления CO<sub>2</sub> до CO и синтеза метанола в системе накапливается вода, соотношение концентраций компонентов приближается к равновесному в отношении реакции водяного газа (7). При дальнейшем продвижении реакционной смеси концентрация CO в ней становится «сверхравновесной» и начинается обратный переход CO в CO<sub>2</sub> (конверсия CO водой), концентрация CO проходит через максимум и постепенно снижается по мере накопления метанола, по-прежнему превышая равновесные значения, как и концентрация воды.

Таким образом, в различных сечениях слоя катализатора реакция (7) протекает как вдали, так и вблизи от равновесия и, более того, по разные стороны от него. Напомним, что кинетика реакции (7) в совокупности с реакцией (8) определяет текущую концентрацию воды в системе и соответственно скорость синтеза метанола. Отсюда следует, что для построения кинетической модели процесса синтеза метанола, прежде всего, требуется детальная кинетическая характеристика реакции конверсии CO водой, вдали, вблизи и по разные стороны от равновесия. Эти исключительно жесткие требования практически исключают возможность получения достоверной кинетической модели путем обычного эмпирического поиска. Для ее разработки требуется знать детальный механизм реакции конверсии CO, что и дает возможность построить теоретическую кинетическую модель.

Возникает своеобразная ситуация, в которой необходимость решения чисто прикладного вопроса ставит задачу, разрешение которой доступно лишь в рамках серьезных фундаментальных исследований. Можно также констатировать, что переход от схемы (3) к схеме (5) обусловливает необходимость новых подходов и к подбору катализаторов процесса синтеза метанола и к характеристике его закономерностей.

## VI. ДЕТАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Для анализа детального механизма синтеза метанола в первую очередь было бы целесообразно использовать результаты спектральных исследований, позволяющие оперировать конкретными промежуточными соединениями на поверхности катализатора. Однако несмотря на относительно широкое развитие таких исследований (см., например, работы [15, 16, 79–82]), кинетическая их часть обычно оказывается недостаточно проработанной, чтобы можно было построить достоверную последовательность превращений наблюдавшихся поверхностных соединений

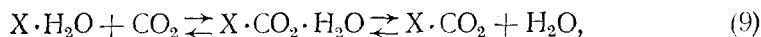
или хотя бы однозначно оценить их роль в механизме катализитического синтеза метанола. Поэтому выдвигаемые схемы механизма синтеза не только гипотетичны, но и противоречат друг другу и результатам кинетических исследований, в частности, проведенных методом меченых атомов. Достоверно установлено лишь присутствие на поверхности катализатора практически всех возможных углеродсодержащих поверхностных соединений (карбонилов, метоксильных, формильных, формиатных и карбонатных групп), а также корреляции интенсивности соответствующих полос поглощения с катализитическими свойствами образцов.

Исключение из указанного цикла исследований составляет работа [81], в которой спектральные измерения *in situ* сопровождались кинетическими. Как было показано, при синтезе метанола из смеси  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  на медь-цинк-алюминиевом оксидном катализаторе скорость синтеза изменяется симбатно интенсивности полосы поглощения  $1640 \text{ см}^{-1}$ , отнесенной к формиатному комплексу меди.

Осложняет интерпретацию данных [81] то обстоятельство, что наблюдавшаяся формиатная структура с равной вероятностью может оказаться как промежуточным соединением в синтезе метанола, так и продуктом его превращений, например упоминавшихся при обсуждении опытов с дейтероводой. Последнее становится более вероятным, если учсть, что формиатная структура легко образуется с участием молекул и  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  из газовой фазы. Если эта структура является предшественником метанола, то ее следовало бы рассматривать как общее промежуточное соединение в синтезе метанола и конверсии  $\text{CO}$  водой (как и считают авторы [81]). В этом случае, однако, должен был бы происходить переход углеродной метки из  $\text{CO}$  в метанол, чего не наблюдается на опыте. Соответственно отнесение формиатной структуры к промежуточному соединению в синтезе метанола противоречило бы прямому эксперименту [58, 63, 83].

Неожиданное продвижение в развитии представлений о детальном механизме синтеза метанола наметилось в результате исследований превращений стабильных поверхностных соединений в нестационарных условиях, неполный обзор которых представлен в работе [65]. В этих исследованиях изучали превращения хемосорбированных воды,  $\text{CO}$ , а также метанола [84] при атмосферном давлении и температурах промышленного процесса. И предмет исследования и далекие от реального синтеза условия позволяли ожидать лишь академических результатов. В итоге, однако, выяснилось, что уже при незначительных концентрациях воды в газовой фазе поверхность промышленных катализаторов заполняется прочно связанный водой, характерные времена десорбции которой при температурах катализа составляют десятки часов и более. Эта вода может быть удалена с ограниченного числа центров поверхности в результате реакции конверсии моноксидом углерода из газовой фазы, а также при протекании реакции адсорбционного замещения [68] с образованием другой прочно хемосорбированной частицы.

Важнейшей из реакций замещения является реакция



где  $\text{X}$  — медьсодержащий центр поверхности, не принадлежащий фазе меди, например дублет ионов меди в решетке оксида цинка. Природа медных центров (примесные дефекты или примесная «фаза» на границах) обосновывается их способностью подвергаться окислительно-восстановительным превращениям при температуре катализа  $250^\circ\text{C}$  при взаимодействии с  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  (окислители),  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  (восстановители), в то время как сама медь в виде отдельной фазы не окисляется водой. Поскольку эти центры являются единственными реакционноспособными местами на поверхности катализатора (во всяком случае в присутствии воды в газовой фазе), они остаются практически единственными возможными кандидатами на роль активных центров в синтезе метанола. Этот тезис подкрепляется тем обстоятельством, что снятие воды с дру-

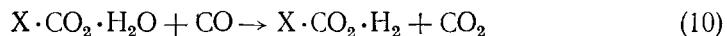
гих мест поверхности осуществляется через ее диффузию на рассматриваемые центры с последующим выделением в газовую фазу в результате конверсии с CO [65, 85].

Было также показано, что H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> связаны с активными центрами намного прочнее, чем CO и H<sub>2</sub>, так что при наличии воды и диоксида углерода в газовой фазе поверхностные соединения с их участием абсолютно преобладают.

Описанные выводы были подтверждены термодесорбционными исследованиями, которые позволили также зафиксировать образование второй, менееочно связанной формы CO<sub>2</sub> в присутствии H<sub>2</sub>O [66, 67, 71].

Таким образом, ситуация на поверхности в условиях синтеза метанола неожиданно существенно упростилаась: фактически, кроме H<sub>2</sub>O, следует считаться с присутствием лишь двух углеродсодержащих компонентов, представляющих хемосорбированный CO<sub>2</sub> с различной прочностью связи. Гидрирование обеих форм CO<sub>2</sub>, как показано в работе [86], приводит к образованию метанола.

Роль этих форм в стационарном процессе остается неясной, в смысле вклада их превращений в наблюдаемую кинетику процесса. Между тем, закономерности синтеза метанола должны оказаться существенно различными при участии в процессе разных форм CO<sub>2</sub> (см. реакцию (9)). Можно, в частности, отметить, что восстановление промежуточной формы, содержащей H<sub>2</sub>O, может происходить в условиях синтеза не только с участием водорода, но и с участием CO по реакции



с образованием комплекса X·CO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>, на существование которого указывалось, например, в работе [87]. Реакция (10) прямо не противоречит обсуждавшимся выше результатам исследования с использованием меченых атомов углерода и кислорода. Действительно, несмотря на непосредственное участие CO в реакции (10), в образующийся комплекс X·CO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub> и соответственно в молекулу метанола могут включаться атомы C и O только из CO<sub>2</sub>. Однако в этом комплексе хотя бы один из атомов водорода должен быть связан непосредственно с атомом углерода и в дальнейшем при образовании метанола оказаться в составе CH<sub>3</sub>-группы. Тогда реакция (10), если она является стадией синтеза метанола, должна привести к включению водорода из воды в CH<sub>3</sub>-группу метанола. В опытах с использованием D<sub>2</sub>O мы видели, что такое включение не реализуется в стационарном процессе. Отсюда следует, что превращения комплекса X·CO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O по реакции (10) не вносят существенного вклада в стационарный процесс синтеза метанола.

Из приведенных рассуждений следует, что синтез метанола происходит путем гидрирования хемосорбированного (прочно связанного) CO<sub>2</sub> водородом из газовой фазы:



Совокупность реакций (9) и (11) и дает механизм, по которому осуществляется синтез метанола из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Реакция (9) обсуждалась выше. Ее характерные времена соответствуют характерным временам катализа. Реакция (11), очевидно протекает в несколько стадий. Судя по тому, что все кинетические описания процесса синтеза метанола (см. ниже) при всем их разнообразии сходятся на том, что наблюдаемый порядок реакции по водороду близок к единице, наиболее медленной стадией в реакции (11) является первая.

В результате реакции (11) образуются две молекулы — H<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>OH, которые могут остаться на центре или выделиться в газовую фазу. Если на поверхности остается молекула метанола, то ее взаимодействие с центром приводит к его глубокому восстановлению [84, 85] и превращению самого метанола. Такая последовательность стадий фактически не является уже катализом.

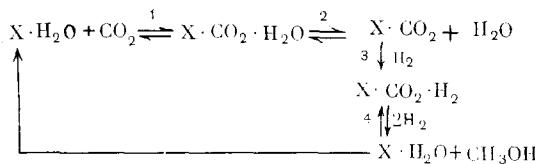
Если обе частицы остаются на центре, то наиболее вероятный исход — обратная реакция.

Если обе образовавшиеся молекулы выделяются в газовую фазу, то простое рассмотрение показывает, что обратный процесс не может быть реализован.

Действительно, проведя все стадии процесса в обратном направлении, мы придем к состоянию  $X \cdot CO_2$ , из которого  $CO_2$  не десорбируется, во всяком случае за время, соизмеримое со временем реакции, а может лишь подвергнуться реакции замещения (9) в обратном направлении. Это автоматически означает, что обратная реакция начинается со взаимодействия  $CH_3OH$  не со свободным центром, а с центром, содержащим хемосорбированную воду  $X \cdot H_2O$ . В силу принципа микроскопической обратимости это же состояние должно завершать прямую реакцию, что и соответствует записи реакции (11). Фактически мы рассматриваем вырожденные схемы, что обусловлено необратимой хемосорбцией отдельных компонентов.

Реакции (9) и (11) в совокупности дают схему детального механизма синтеза метанола (схема 12). Медленная стадия (3) показана на

Схема 12



схеме как необратимая, хотя она, естественно, может протекать и в обратном направлении. На базе этой схемы может быть получена теоретическая кинетическая модель реакции синтеза метанола из  $CO_2$  и  $H_2$ , что и будет сделано в следующем разделе.

## VII. КИНЕТИКА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Кинетические модели синтеза метанола весьма разнообразны, в особенности полученные до 1975 г. [1], когда сама постановка исследований базировалась на некорректных представлениях о макроскопическом механизме процесса. Подводя итоги исследованиям в этой области, авторы [88] констатировали отсутствие моделей, удовлетворительно описывающих экспериментальные кинетические данные в широком интервале условий. Тем не менее соответствующие модели — назовем их моделями первого поколения — продолжают появляться и в работах последних лет. В качестве примера можно привести недавние публикации [89, 90]. Предлагаемая в первой из них кинетическая модель, по существу, базируется на подходе Натта [91], развитом позднее Паскуоном [92]. В основе ее лежит кинетическое уравнение:

$$W = \frac{f_{CO} f_{H_2}^2 - f_{CH_3OH} / K_p}{(c_1 + c_2 f_{CO} + c_3 f_{CO_2} + c_4 f_{H_2})^2}, \quad (13)$$

где  $f_i$  — летучести соответствующих соединений,  $K_p$  — константа равновесия реакции синтеза метанола,  $c_i$  — константы. В данной модели не учитывается, в частности, сильное влияние  $H_2O$  на скорость синтеза метанола, а также сложное влияние  $CO_2$ , установленное в ряде исследований.

Аналогичные замечания вызывает и более простое уравнение [90]

$$W = k \left( P_{CO} P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_3OH}}{K_p} (P_{CO} P_{H_2}^{0.5}) \right)^{-1.3}, \quad (14)$$

где  $P_i$  — парциальные давления. Формализм этих моделей в свете данных о макроскопическом механизме синтеза метанола очевиден.

Модели второго поколения в значительной мере явились следствием новых представлений о механизме синтеза и соответственно проверки и затем учета влияния  $H_2O$  и  $CO_2$  на наблюдаемую скорость реакции. Первое исследование такого плана проведено, по-видимому, в работах [60, 94, 95], где показано сильное торможение процесса синтеза метанола водой. В широком интервале температур, объемных скоростей и давлений для смесей богатых  $CO_2$  кинетика синтеза метанола на промышленном катализаторе СНМ-1 описывалась уравнением

$$W = kP_{H_2}/(1 + bP_{H_2O}) \quad (15)$$

Согласно этому уравнению,  $CO$  вообще не влияет на скорость синтеза метанола, которая практически определяется парциальным давлением  $H_2O$ . Разительные различия между этой моделью и кинетическими моделями первого поколения очевидны, что наглядно демонстрирует тот факт, сколь велик еще вклад волевых решений в построение кинетических моделей стационарных процессов. Заметим, что уравнение (15) представляет собой аппроксимацию теоретической кинетической модели [96] при высоких концентрациях  $CO_2$  в системе.

Теоретическая кинетическая модель синтеза метанола может быть получена из схемы детального механизма, приведенной в предыдущем разделе. Структура этой модели определяется уже видом схемы, лишь для установления порядка по водороду требуется ввести дополнительное предположение о медленной стадии процесса. Полагая, что такой стадией является присоединение первой молекулы водорода, после соответствующих преобразований получаем выражение

$$W = k_3 K_1 P_{CO_2} P_{H_2} / [K_1 P_{CO_2} + K_{-2} P_{H_2O} + K_1 K_{-2} P_{CO_2} P_{H_2O} + (k_3/k_2) P_{H_2} (K_1 P_{CO_2} + k_2/k_{-1} + 1)], \quad (16)$$

где  $k_i$  и  $K_i$  — константы скорости и равновесия соответствующих стадий схемы. В рамках этого допущения последний член знаменателя может быть опущен, так как в него входит в качестве сомножителя малая величина  $(k_3/k_2)$ . Тогда получается относительно простое кинетическое уравнение (неприменимое лишь при весьма малых концентрациях  $CO_2$ )

$$W = \frac{k_3 K_1 P_{CO_2} P_{H_2}}{K_1 P_{CO_2} + K_{-2} P_{H_2O} + K_1 K_{-2} P_{CO_2} P_{H_2O}} \quad (17)$$

Уравнение (17) отличается от обычных моделей нелинейностью в знаменателе, что характерно для реакций с участием прочно хемосорбирующихся частиц. При высоких концентрациях  $CO_2$  уравнение (17) упрощается и приводится к виду уравнения (15).

Из других кинетических моделей второго поколения в первую очередь заслуживает внимания модель, предложенная Темкиным М. И., Шубом Ф. С. и др. [97, 98]. Кинетическое уравнение, описывающее экспериментальные данные по синтезу метанола и обратной реакции метанола с водой на катализаторе СНМ-1 при атмосферном давлении, в упрощенной форме имеет вид

$$W = \frac{k_4 P_{H_2} P_{CO_2} (1 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_p P_{H_2}^3 P_{CO_2})}{(1 + k_1 P_{CO_2} + k_2 P_{CH_3OH} / P_{H_2}) (1 + k_3 P_{H_2O} / P_{H_2} + k_4 P_{CO})} \quad (18)$$

Уравнение (18) довольно близко к уравнениям теоретической кинетической модели, оно отличается наличием дополнительных членов, отражающих торможение реакции метанолом и  $CO$ ; кроме того, согласно уравнению (18), торможение водой ослабевает с повышением парциального давления водорода. Эти особенности, однако, не подтверждаются экспериментом, во всяком случае при повышенном давлении. В частности, влияние парциального давления водорода на интенсивность торможения синтеза метанола на катализаторе СНМ-1 водой при 5 МПа отсутствует, согласно экспериментальным данным, приведенным в работе [78].

Таблица 6

Влияние добавок метанола на скорость его образования  
на катализаторе СНМ-1 при 5 МПа в проточном реакторе  
( $P_{CO_2} = 10$  атм,  $P_{H_2} = 35$  атм)

Температура, °C	$P_{CH_3OH}$ , атм (на входе)	Скорость образо- вания $CH_3OH$ , мкмоль/(г·с)	Примечание
220	0	8,0	До подачи $CH_3OH$
220	1,7	8,6	С добавкой $CH_3OH$
220	0	8,0	После подачи $CH_3OH$
240	0	9,2	До подачи $CH_3OH$
240	1,4	10,0	С добавкой $CH_3OH$
240	0	9,6	После подачи $CH_3OH$

Отсутствие тормозящего действия метанола показывают данные табл. 6, полученные Г. И. Лин и др. в нашей лаборатории. Как видно, в серии последовательных опытов (без подачи и с подачей метанола в реактор) на промышленном катализаторе СНМ-1 в присутствии метанола в исходной газовой смеси скорость его синтеза по крайней мере не убывает, что согласуется с более ранними данными [60]. Таким образом экспериментальная проверка заставляет отдать предпочтение уравнению теоретической кинетической модели (17).

Близкое к уравнению (17) описание предложено в рассматривавшейся выше работе [81] на основе исследования механизма синтеза метанола. Согласно [81], скорость синтеза метанола определяется уравнением

$$W = kK_{CO_2}P_{CO_2}P_{H_2}/(1 + K_{CO_2}P_{CO_2}), \quad (19)$$

где  $k$  и  $K_{CO_2}$  — константы.

Очевидно, что при весьма малых концентрациях  $H_2O$  уравнение (19) приближается к уравнению (16) или (17). Поскольку экспериментальные данные [81] получены именно в таких условиях (весьма малые степени превращения), становится понятным отсутствие в уравнении (19) учета тормозящего действия воды, надежно доказанного в эксперименте [60, 97, 98].

В целом можно заключить, что, хотя предпочтение заслуживает теоретическая кинетическая модель — уравнения (16) или (17) — все модели второго поколения (15)–(19) отражают относительно близкие зависимости и резко отличаются от моделей первого поколения, представленными здесь уравнениями (13) и (14).

В заключении кратко остановимся на некоторых уравнениях, появившихся в последние годы, которые можно считать промежуточными между моделями первого и второго поколения.

Влияние  $CO_2$  на скорость синтеза метанола было истолковано в работе [99] как следствие окислительно-восстановительных превращений активных центров (окисляющихся диоксидом и восстанавливающихся моноксидом углерода). В соответствии с этими представлениями в традиционную кинетическую модель был введен «поправочный» член, содержащий  $p_{CO_2}$ .

Однако наблюдавшаяся в [99] зависимость скорости синтеза от концентрации  $CO_2$  частично была обусловлена торможением образующейся при его восстановлении водой. Торможение синтеза диоксидом углерода не подтвердилось (см., например, [81, 95, 97]). Не подтвердилась и концепция об окислительных превращениях центров под действием  $CO_2$ . Как показали опыты с использованием изотопов D и  $^{18}O$ , вода, а не  $CO_2$  является основным окислителем для восстановленного катализатора [100].

На основе данных о хемосорбции, тепловых эффектах и о других особенностях процесса, в работе [101] была предложена схема меха-

низма синтеза метанола и вытекающая из нее кинетическая модель. Поскольку, однако, автором [101] предполагается слабая адсорбция воды, а именно вода является наиболее прочно связанной с активными центрами частицей (см. выше), дальнейшее рассмотрение этой модели, видимо, нецелесообразно.

Наконец, в недавней работе [102] предложено эмпирическое описание кинетики синтеза метанола, включающее комбинацию обоих путей синтеза: из CO и из CO<sub>2</sub>. Отсутствие заметного вклада синтеза из CO на медьсодержащих катализаторах обсуждалось выше.

Описанная быстрая эволюция кинетических моделей синтеза метанола в какой-то мере может служить иллюстрацией влияния представлений о механизме (даже не о детальном, а о макроскопическом механизме) процесса, на его кинетическое описание. Хотя эмпирические кинетические описания базируются на независимом эксперименте и, казалось бы, должны быть инвариантны к соответствующим представлениям, однако наличие такого влияния со всей несомненностью вытекает даже из простого сопоставления кинетических моделей первого и второго поколений.

В заключение этого раздела проиллюстрируем применимость теоретической кинетической модели 15 к описанию синтеза метанола на промышленном катализаторе СНМ-1 [96]. На рис. 5 показаны кинетические кривые для реакции синтеза метанола из смеси CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> при давлениях 7,6 и 10,1 МПа и температуре 240°С. Приведенные на рисунке кривые зависимости степени превращения от времени контакта рассчитаны по модели, основанной на уравнении (17) (с учетом обратимости) и на аналогичной модели восстановления CO<sub>2</sub> в CO, причем параметры уравнения определены по экспериментальным данным, полученным при 5 МПа. Как видно, экспериментальные точки укладываются на расчетные кривые, т. е. уравнение правильно передает зависимость скорости синтеза и от времени контакта и от давления в системе.

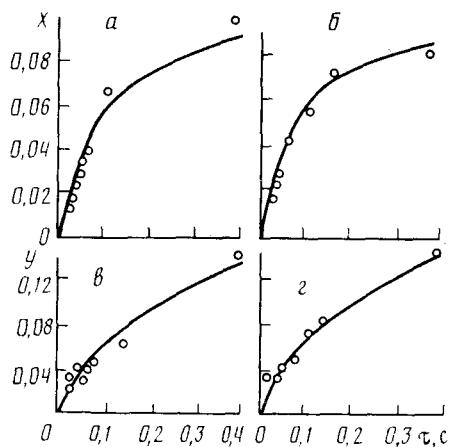


Рис. 5. Кинетика восстановления CO<sub>2</sub> в CO (а и б) и синтеза метанола (в и г) из смеси CO<sub>2</sub> (23 об. %)+H<sub>2</sub> (68 об. %) при температуре 240°С, давлениях 7,6 МПа (а и в) и 10,1 МПа (б и г): кривые — расчет, точки — эксперимент (x, y — степени превращения) [96]

Наличие теоретической кинетической модели позволяет провести анализ существующих технологических схем производства метанола, выявить их недостатки и вскрыть возможности резкого повышения производительности единицы объема катализатора по сравнению с действующими технологическими схемами. Хотя этот материал выходит за рамки данного обзора, он дополнительно иллюстрирует взаимное переплетение фундаментальных и прикладных задач в химической практике.

\*

\* \*

Проведенное рассмотрение показывает, что синтез метанола в настоящее время является одним из наиболее изученных катализитических процессов. Исследования макроскопического механизма синтеза на

основных медьсодержащих катализаторах можно считать завершенными. Получена существенная информация и о детальном механизме протекающих реакций. Хотя здесь наши знания еще не полны — неизвестна структура промежуточных поверхностных соединений (вероятно, это одна из карбонатных структур) — на основании имеющихся данных можно построить обоснованную схему механизма синтеза метанола, что позволяет найти структуру теоретической кинетической модели процесса. Располагая теоретической кинетической моделью, можно решать различные прикладные задачи, в том числе задачу разработки новой высокоэффективной технологии промышленного процесса. Это, по-видимому, наиболее важное направление исследований на современном этапе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Караваев М. М., Леонов В. Е., Попов И. Г. Технология синтетического метанола. М.: Химия, 1984. 240 с.
2. Пат. 1259945, 1296212 (Великобритания). 1972.
3. Пат. 251483 (Канада). 1925. Пат. 229714; 229715 (Великобритания). 1925.
4. Долгов Б. Н. Катализ в органической химии. Л.: Госхимиздат, 1959. 808 с.; Методы химического использования окислов углерода. Л.: ОНТИ, 1936. 428 с.
5. Пат. 308 181. (Великобритания). 1927.
6. Kotowski W., Klimes I., Bujara M. //Przem. Chem. 1982. V. 61. N 9. P. 292.
7. Пат. 415686. (Германия). 1925; Пат. 227147 (Великобритания). 1925.
8. Фальбе Ю. //Химические вещества из угля. М.: Химия, 1980. С. 422.
9. Шелдон Р. А. //Химические продукты на основе синтез-газа. М.: Химия, 1987. С. 16.
10. Asinger F. //Methanol — Chemie — und Energierohstoff: Die Mobilisation der Kohle. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1986. S. 186.
11. Лендер Ю. В., Цыбина Е. Й., Попов И. Г. и др. //Хим. пром-сть. 1973. С. 899.
12. Попов И. Г., Воронкова Н. С., Решетняк Л. Ф. и др. //III Всесоюз. совещ. «Физико-химические основы синтеза метанола. Метанол-3»: Тез. докл. Новомосковск. 1986. М.: Наука, 1986. С. 36.
13. Пат. 1159035 (Великобритания). 1969.
14. Kupiec S., Wywiol E., Cagole E. //Przem. Chem. 1980. V. 59. N 2. P. 80.
15. Kung H. H. //Catal. Rev.-Sci. Eng. 1980. V. 22. P. 235.
16. Klier K. //Adv. Catal. 1982. V. 31. P. 243.
17. Giotti G., Boccuzzi F. //Catal. Rev.-Sci. Eng. 1987. V. 29. N 2—3. P. 151.
18. Shimomura K., Ogata K., Oba M., Kotera Y. //J. Catal. 1978. V. 52. P. 191.
19. Hydrocarbon Proc. 1983. V. 62. N 12. P. 113; 1981. V. 60. N 11. P. 281.
20. Supp E. //Chem. Techn. 1973. N 7. P. 430.
21. Пат. 1930702 (ФРГ). 1969.
22. А. с. 215205 (СССР). 1969. Опубл. в Б. И. 1969. № 8.
23. Черкасов Г. П., Тарапов Л. А., Жилин В. А. и др. //III Всесоюз. совещ. «Физико-химические основы синтеза метанола. Метанол-3»: Тез. докл. Новомосковск. 1986. М.: Наука, 1986. С. 64.
24. Кузнецова Л. И., Фомичева Л. П., Подбоцкая О. В. и др. //Там же. С. 64.
25. Lee G., Ronec Y. //Catal. Rev.-Sci. Eng. 1987. V. 29. N 2—3. P. 183.
26. Ryndin Yu. A., Hicks R. F., Bell A. T., Yermakov Yu. I. //J. Catal. 1980. V. 70. P. 287.
27. Sudhakar C., Vannice M. A. //Ibid. 1985. V. 95. P. 227.
28. Kikuzono B. Y., Kagami S., Naito S. et al. //Farad. Discuss Chem. Soc. 1981. V. 72. P. 135.
29. Fayula F., Anthony R. G., Lunsford J. H. //J. Catal. 1982. V. 73. P. 237.
30. Тарапов А. Л., Швец В. А., Казанский В. Б. //III Всесоюз. совещ. «Физико-химические основы синтеза метанола. Метанол-3»: Тез. докл. Новомосковск. 1986. М.: Наука, 1986. С. 9.
31. Marsden W. L., Wainwright M. S., Friedrich J. B. //Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980. V. 19. P. 551.
32. Friedrich J. B., Young D. J., Wainwright M. S. //J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. P. 1840; 1845.
33. Friedrich J. B., Young D. J., Wainwright M. S. //J. Catal. 1983. V. 80. P. 1; V. 81. P. 14.
34. Friedrich J. B., Wainwright M. S., Young D. J., Boag J. F. //Chem. Eng. Commun. 1984. V. 26. P. 163.
35. Bridgewater A. S., Wainwright M. S., Young D. J. et al. //Appl. Catal. 1983. V. 7. P. 369.
36. Bridgewater A. S., Wainwright M. S., Young D. J. //Appl. Catal. 1986. V. 28. P. 241.
37. Baglin E. G., Atkinson G. B., Hicks L. J. //Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1981. V. 20. P. 87.
38. Atkinson G. B., Hicks L. J., Baglin E. G., Bauer D. T. //Rept. Bur. Mines U. S. Dep. Inter. 1982. N 8631.
39. Yoshida S., Yamashita M., Funabiki T. //Surface. 1986. V. 24. N 7. P. 349.
40. Shibata M., Kawata N., Masumoto T., Kimura H. //Chem. Lett. 1985. P. 1605.

41. Nix R. M., Rayment T., Lambert R. M. et al.//J. Catal. 1987. V. 106. P. 216.  
 42. Bardet R., Thivolle-Cazat J., Trambouze Y.//*C<sub>1</sub> Mol. Chem.* 1985. V. 1. P. 201.  
 43. Saussey J., Lavalle J. C., Lamotte J., Rais T.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 278.  
 44. Лунин В. В., Камянский В. И., Лин Г. И. и др.//Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 212.  
 45. Лунин В. В., Камянский В. И., Лин Г. И. и др.//III Всесоюз. совещ. «Физико-химические основы синтеза метанола. Метанол-3»: Тез. докл. Новомосковск. 1986. М.: Наука, 1986. С. 57.  
 46. Hay C. M., Jennings J. R., Lambert R. M. et al.//Appl. Catal. 1988. V. 37. P. 291.  
 47. Chibata M., Kawata N., Masumoto T., Kimura H. M.//J. Catal. 1987. V. 108. N 1. P. 263.  
 48. Новиков А. А., Набоких А. В., Волосожар и др.//III Всесоюз. совещ. «Физико-химические основы синтеза метанола. Метанол-3»: Тез. докл. Новомосковск. 1986. М.: Наука, 1986. С. 62.  
 49. Горошко О. Н., Бондарь П. Г., Илько Э. Г. и др.//II Всесоюз. совещ. по физико-химическим основам синтеза метанола и его переработке: Тез. докл. Северодонецк, 1983. С. 48.  
 50. Бабенко С. А., Мордвинова О. К., Шваб Н. С.//III Всесоюз. совещ. «Физико-химические основы синтеза метанола. Метанол-3»: Тез. докл. Новомосковск. 1986. М.: Наука, 1986. С. 66.  
 51. Витюгин В. М., Медведев М. Д., Швалев Ю. Б., Бондарь П. Г.//Там же. С. 67.  
 52. Минюкова Т. П., Юрьевна Т. М., Плясова Л. М.//Там же. С. 48.  
 53. Kuznetsova L. I., Yurieva T. M., Minyukova T. P. et al.//React. Kinet. Catal. Lett. 1984. V. 19. P. 355.  
 54. Голосман Е. З., Боевская Е. А., Якерсон В. И. и др.//III Всесоюз. совещ. «Физико-химические основы синтеза метанола. Метанол-3»: Тез. докл. Новомосковск. 1986. М.: Наука, 1986. С. 65.  
 55. Boomer, Morris//J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 407.  
 56. Долеев Б. Н., Карпинский М. Р.//Химия тверд. топлива. 1933. № 4. С. 69.  
 57. Каган Ю. Б., Либеров Л. Г., Сливинский Е. В. и др.//Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. С. 1093.  
 58. Каган Ю. Б., Розовский А. Я., Либеров Л. Г. и др.//Там же. 1975. Т. 224. С. 1081.  
 59. Розовский А. Я., Лин Г. И., Либеров Л. Г.//Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 691.  
 60. Лин Г. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1976.  
 61. Розовский А. Я.//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 97.  
 62. Liu G. I., Willcox D., Garland M., Kung H. H.//J. Catal. 1985. V. 96. P. 251.  
 63. Chinchen G. C., Denny P. J., Parker D. G. et al.//Appl. Catal. 1987. V. 30. P. 333.  
 64. Vedage C. A., Pitchai R., Herman R. G., Klier K.//8th Intern. Congr. on Catalysis. Berlin (West): Proc., 1984. V. 2. P. 47.  
 65. Розовский А. Я., Вытнова Л. А., Третьяков В. Ф. и др.//Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 1401.  
 66. Котяев К. П., Лин Г. И., Розовский А. Я. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2652.  
 67. Миначев Х. М., Котяев К. П., Лин Г. И. и др.//IV Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций: Тез. докл. М.: Наука, 1986. Ч. 1. С. 323.  
 68. Розовский А. Я., Вытнова Л. А., Третьяков В. Ф. и др.//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 1351.  
 69. Лин Г. И., Розовский А. Я., Микая А. И., Заикин В. Г.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. С. 890.  
 70. Rosowskii A. Ya.//6th Intern. Symp. Heterogeneous Catalysis: Proc. Sofia, 1987. Part I. P. 253.  
 71. Котяев К. П., Лин Г. И., Розовский А. Я. и др.//Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 225.  
 72. Каган Ю. Б., Розовский А. Я., Лин Г. И. и др.//Там же. 1975. Т. 16. С. 809.  
 73. Розовский А. Я., Каган Ю. Б., Лин Г. И. и др.//Там же. 1975. Т. 16. С. 810.  
 74. Караваев М. М., Леонов В. Е.//Хим. пром-сть Украины. 1969. № 6. С. 10.  
 75. Кузнецов В. Д., Шуб Ф. С., Темкин М. И.//Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 932.  
 76. Tagawa T., Pleizier G., Amenomiya Y.//Appl. Catal. 1985. V. 18. P. 285.  
 77. Amenomiya Y.//Ibid. 1987. V. 30. P. 57.  
 78. Малиновская О. А., Розовский А. Я., Золотарский И. и др.//Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 970.  
 79. Visser-Luirink G., Matulovicz E. R. A., Hart J. et al.//J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 1470.  
 80. Edwards F., Shrader G. L.//Ibid. 1984. V. 88. P. 5620.  
 81. Amenomiya Y., Tagawa T.//8th Intern. Congr. on Catalysis. Berlin (West): Proc., 1984. V. 2. P. 557.  
 82. Соловатин Г. И., Соболевский В. С., Якерсон В. И.//IV Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций: Тез. докл. М.: Наука, 1986. Ч. 1. С. 318.  
 83. Розовский А. Я., Каган Ю. Б., Лин Г. И. и др.//Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 1314.  
 84. Вытнова Л. А., Розовский А. Я.//Там же. 1986. Т. 27. С. 352.  
 85. Вытнова Л. А. Дис. ... канд. хим. наук. М., ИНХС АН СССР. 1981.  
 86. Котяев К. П. Дис. ... канд. хим. наук. М., ИОХ АН СССР. 1987.

87. Дятлов А. А. Дис. ... канд. хим. наук. М., НИФХИ. 1985.
88. Попов И. Г., Лендер Ю. В., Караваев М. М. и др.//Хим. пром-сть. 1974. С. 655.
89. Villa P., Forzatti P., Buzzi-Erraris G. et al.//Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1985. V. 24. P. 12.
90. Agny R. M., Takoudis C. G.//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1985. V. 24. P. 50.
91. Natta G., Pino P., Mazzanti G. et al.//Chim. Ind. (Ital.). 1953. V. 35. P. 705.
92. Natta G., Mazzanti G., Pasquon I.//Ibid. 1955. V. 37. P. 1015.
93. Pasquon I.//Ibid. 1960. V. 42. P. 352.
94. Розовский А. Я.//Хим. пром-сть. 1980. С. 652.
95. Лин Г. И., Розовский А. Я., Каган Ю. Б. и др.//«Кинетика-3»: Матер. III Всесоюз. конф. Калинин. 1980. Калинин: ВНИИСВ, 1981. Т. 2. С. 287.
96. Мочалин В. П., Лин Г. И., Розовский А. Я.//Хим. пром-сть. 1984. С. 11.
97. Шуб Ф. С., Кузнецов В. Д., Иванова Р. А. и др.//Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 349.
98. Шуб Ф. С., Кузнецов В. Д., Темкин М. И.//Хим. пром-сть. 1983. С. 716.
99. Klier K., Chatikavanij V., Herman R. G., Simmons G. M.//J. Catal. 1982. V. 74. P. 343.
100. Григорьев В. В.//III Всесоюз. совещ. «Физико-химические основы синтеза метанола. Метанол-3»: Тез. докл. Новомосковск. 1986. М.: Наука, 1986. С. 8.
101. Островский В. Е.//Там же. С. 10.
102. Takagawa M., Ohsugi M.//J. Catal. 1987. V. 107. P. 161.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР, Москва