

**О.Л. ОВСИЕНКО**, канд. хим. наук, зам. директора, ТИ ВНУ,  
**Т.Н. АЛЕКСЕЕВА**, нач. отдела, ИХТП, г. Северодонецк

## **ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЯМИ НАТРИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА**

Досліджено вплив промотуючих добавок Na на каталітичні та фізико-хімічні властивості Cu-Zn-Al каталізатора низькотемпературної конверсії CO. Випробовано 3 варіанти внесення промотора на різних стадіях виготовлення каталізатора: в карбонатну, прожарену та гідрооброблену каталізаторні маси. Встановлено, що внесення 0,5 % Na зменшує утворення побічного метанолу в 2 – 3 рази. Внесення Na в карбонатну масу зменшує концентрацію метанолу в більшій мірі, ніж внесення промотора в прожарену масу. Показано спекаючу дію Na на кристалічну структуру каталізатора, негативний вплив на його активність та стабільність в реакції конверсії CO. Присутність Na також впливає на фазовий склад каталізатора: кількість фази деформованого малахіту зменшується; замість гідраргілітної модифікації гідроксиду алюмінію формується баєритна модифікація.

Исследовано влияние промотирующих добавок Na на каталитические и физико-химические свойства Cu-Zn-Al катализатора низкотемпературной конверсии CO. Опробованы 3 варианта внесения промотора на разных стадиях приготовления катализатора: в карбонатную, прокаленную и гидрообработанную катализаторную массы. Установлено, что внесение 0,5 % Na уменьшает образование побочного метанола в 2 – 3 раза. Внесение Na в карбонатную массу уменьшает концентрацию метанола в большей мере, чем внесение промотора в прокаленную массу. Показано спекающее действие Na на кристаллическую структуру катализатора, негативное влияние на его активность и стабильность в реакции конверсии CO. Присутствие Na также влияет на фазовый состав катализатора: количество фазы деформированного малахита уменьшается; вместо гидраргилитной модификации гидроксида алюминия формируется байеритная модификация.

The effect of promoting Na admixtures on the catalyst and physico-chemical properties of Cu-Zn-Al catalyst of low-temperature CO conversion have been investigated. Three variants of introducing the promoter at different stages of catalyst preparation have been tested: into carbonate, calcinated and hydrotreated catalyst masses. It has been determined that the introduction of 0,5 % Na reduces the formation of by-product methanol by 2 – 3 times. Introducing Na into carbonate catalyst mass results in less amount of methanol formation compared to introducing Na into calcinated one. It is shown that Na gives a sintering action and reduces activity and stability of the catalyst in the target process of CO conversion. The presence of Na also effects the catalyst phase composition: the quantity of deformed malachite phase is reduced; bayerite modification of aluminium hydroxide is formed instead of gibbsite one.

Каталізатор низькотемпературної конверсії оксида вуглецю використовується в виробництвах аміака і водороду, на установках отримання захисних атмосфер виробств, зв'язаних з обробкою металлоизделий, а також

стекол. Для обеспечения работы химических, нефтехимических и металлургических предприятий только на Украине необходимо ежегодно до 500 тонн таких катализаторов.

На современном этапе возрос интерес к промотированному катализатору низкотемпературной конверсии CO, обеспечивающему низкую концентрацию метанола как побочного продукта реакции. Связано это прежде всего с тем, что во многих странах в силу экологических и экономических причин принимаются новые законы, ограничивающие выбросы метанола в атмосферу.

Минимальное образование побочного метанола важно еще и по той причине, что на его образование расходуется производственный водород. Кроме того, метанол негативно влияет на качество технологического конденсата в производственном цикле.

Анализ литературы показывает, что в большинстве случаев в качестве добавок, снижающих выход метанола в реакции конверсии CO, для катализаторов различного химического состава используются щелочные металлы IA группы периодической системы. Известно, что промотирование Zn-Cr и Cu-Zn катализаторов калием оказывает ингибирующий эффект на реакцию образования метанола. Однако большое содержание калия снижает активность катализаторов в реакции конверсии CO и их стабильность [1, 2]. В патенте [3] в качестве промотора использован цезий.

Что касается причины промотирующего действия оксида щелочного металла на катализаторы конверсии CO, то единого мнения не существует. Согласно работы [4] калий взаимодействует с Zn-Cr системой и закрепляется в катализаторе в виде Zn-Cr-K соединения. Авторы [5] показали, что промотирование добавками калия приводит к значительному увеличению содержания основных центров. Известно, что для нанесенных катализаторов введение на стадии приготовления модифицирующих добавок щелочных металлов позволяет в значительной мере изменить текстурные и кислотные свойства носителя, а также каталитические свойства полученных на его основе катализаторов [6].

Авторы [7] считают, что причинами промотирующего действия оксида щелочного металла могут быть:

- а) влияние на каталитическую активность изменения электронных свойств меди (понижают работу выхода электрона и облегчают их переход);
- б) или оксид щелочного металла отравляет кислотные группы поверхно-

сти  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , препятствуя катализируемому кислотами распаду промежуточных продуктов синтеза.

Промотирующую активность щелочных добавок связывают с их основностью, которая возрастает в ряду: литий < натрий < калий < рубидий < цезий.

**Цель данного исследования** – изучение влияния промотирующих добавок натрия на активность и физико-химические свойства катализатора низкотемпературной конверсии СО, а именно: его производительность, селективность, стабильность, кристаллическую структуру и морфологию в рамках решения задачи создания высокоактивного катализатора, обеспечивающего низкое содержание побочного метанола.

Исследования проведены для медь-цинк-алюминиевого катализатора, состав которого аналогичен составу отечественного непромотированного катализатора СНК-2, хорошо зарекомендовавшему себя в промышленной эксплуатации. В данной работе исследовано промотирующее действие натрия.

В исследовании опробованы 3 варианта внесения щелочного промотора.

Первый, наиболее простой в технической реализации – внесение промотора в готовую прокаленную катализаторную массу перед ее таблетированием.

Второй – внесение Na в карбонатную массу производства катализатора. Техническая реализация второго варианта, особенно в условиях промышленного производства, связана с трудностями расчета необходимого количества промотора, поскольку влажность и содержание карбонатных групп в полупродукте значительно колеблются. По третьему варианту - готовая катализаторная масса перед внесением промотора подвергается дополнительной, не предусмотренной технологией производства катализатора СНК-2, гидротермальной обработке (ГТО) с целью упрочения кристаллической структуры.

Сравнение характеристик экспериментальных образцов проводилось с промышленными образцами непромотированного базового катализатора СНК-2 и импортного промотированного катализатора близкого химического состава.

### **Методика эксперимента**

#### ***Методика приготовления образцов***

Образцы Cu-Zn-Al катализатора состава  $1\text{CuO}\cdot 1\text{ZnO}\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3$  готовили методом соосаждения азотнокислого медь-цинк-алюминиевого раствора (с

соотношением металлов в пересчете на оксиды  $1\text{CuO}\cdot 1\text{ZnO}\cdot 0,08\text{Al}_2\text{O}_3$ ) раствором соды с последующим добавлением в суспензию порошкообразного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1/2 часть от общего количества в образце). Полученную суспензию фильтровали, промывали дистиллированной водой от нитрата натрия, осадки сушили и прокаливали. Из прокаленной массы прессовали таблетки с добавлением графита. Фракции таблеток тестировали на каталитическую активность. Добавки натрия вносились в образцы катализатора в виде  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на разных стадиях их приготовления. В образцы первой группы промотор вносился в прокаленную катализаторную массу, в образцы второй группы - в катализаторную массу, подвергшуюся после прокалики гидротермальной обработке путем кипячения в дистиллированной воде в течении 2-х часов, в образцы третьей группы – в отмытую карбонатную массу (полупродукт производства катализатора).

Образцы промотировались щелочной добавкой путем механического смешения. На первом этапе сухая катализаторная масса смешивалась с сухим порошкообразным промотором, на втором этапе в смесь порциями добавлялся бидистиллят до содержания влаги ~ 65 %. Промотированную массу после сушки прокаливали при температуре 180 °С в течение 3 часов с целью разложения гидроалюминатов.

Для отделения влияния на структурные характеристики катализатора промотора от влияния технологических параметров, связанных с внесением промотора, были приготовлены «холостые образцы» – полученные с соблюдением технологии промотирования, но без добавок щелочного металла.

#### ***Методы исследований образцов***

*Рентгенофазовый анализ* выполнен на дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-7 с высокотемпературной камерой-приставкой в  $\text{Cu K}\alpha$  излучении. Размер кристаллитов меди в восстановленных образцах определяли in-situ с использованием высокотемпературной камеры-приставкой с помощью программного комплекса PDWin.

*Термогравиметрический анализ* проводили на дериватографе Q-1500 D со скоростью нагрева 10 град/мин в воздушной среде в области температур 20 – 1000 °С. Величина навески 200 мг.

*Поверхность меди* определяли с использованием газового хроматографа «Цвет-213» по низкотемпературной хемосорбции кислорода.

*Удельную поверхность* определяли на адсорбционно-вакуумной установке объемного типа по адсорбции азота по методу Брунауэра, Эмметта и

Теллера.

*Активность катализатора в реакции образования метанола* изучалась на лабораторной установке под давлением 3 МПа.

Состав реакционного газа (% об.): CO - 3; CO<sub>2</sub> - 12; N<sub>2</sub> - 20; H<sub>2</sub> – остаточное. Соотношение пар : газ – 1 : 3. Температура испытаний 220 °С. Объем загрузки катализатора 6 см<sup>3</sup> (фракция 2 – 3 мм). Восстановление катализатора велось азото-водородной смесью. Содержание метанола в конденсате определялось на хроматографе «Цвет 100». Анализ повторяли 4 раза с интервалом в 1 час.

*Активность катализаторов по степени конверсии оксида углерода* определялась при атмосферном давлении с объемом загрузки катализатора 3 см<sup>3</sup> (фракция 0,5 – 1 мм) при 180 °С по ТУ У 6-04687873.047-2000. Восстановление катализатора проводилось водородом в токе реакционной смеси при 200 – 220 °С в течение 3 часов. Объемная скорость парогазовой реакционной смеси во время испытаний – 5000 ч<sup>-1</sup> при соотношении пар : газ = 0,7 : 1; содержание CO в смеси с азотом – 10 об. %. Для определения стабильности катализатора проводили его перегрев в реакционных условиях в течение 3 часов при 350 °С.

*Контроль содержания натрия* в катализаторе осуществляли пламенно-фотометрическим методом.

### **Экспериментальные результаты**

Результаты испытаний образцов катализатора на селективность по метанолу представлены в таблице 1.

Во всех случаях щелочная добавка значительно уменьшает выход метанола (в 1,5 – 3 раза относительно базового непромотированного образца СНК-2). Степень снижения выхода побочного метанола зависит от технологии внесения промотора. При внесении 0,5 % Na в прокаленную катализаторную массу выход метанола уменьшается в 2 раза с 0,45 % до 0,21 % . Дополнительная стадия гидрообработки катализаторной массы перед внесением промотора, как видно из экспериментальных данных (образцы 5, 6), приводит к увеличению производительности по метанолу с 0,45 % до 0,68 % . Внесение 0,5 % Na в гидрообработанную прокаленную катализаторную массу снижает выход метанола в 2,5 раза с 0,68 % до 0,27 % . Таким образом, влияние технологии приготовления гидрообработанного промотированного катализатора и, собственно, щелочного промотора результируется в снижении образования метанола в ~ 1,5 раза относительно базового образца – про-

мышленного СНК-2 (с 0,45% до 0,27 %). Наиболее эффективным оказалось внесение промотора в карбонатную массу на стадии получения полупродукта катализатора. По экспериментальным данным при такой технологии внесения 0,5 % Na выход метанола относительно базового образца снижается в 3 раза – с 0,45 % до 0,16 %.

Внесение Na менее 0,5 % оказывает меньший эффект ингибирования реакции образования метанола (образец 7) и не представляет интереса. Присутствие Na в большем, чем 0,5 % количестве негативно влияет на активность катализатора в основной реакции конверсии CO и именно по этой причине содержание Na регламентируется при производстве промышленного непрототированного медь-цинк-алюминиевого катализатора (до 0,1 %) [8]. Данные испытаний прототированных 0,5 % Na образцов в основной реакции конверсии CO полностью это подтверждают: активность образцов снижается на 10 – 25 % в зависимости от технологии внесения промотора

Данные испытаний образцов в реакции конверсии CO после перегрева в реакционных условиях при температуре 350 °C указывают на негативное влияние промотора на стабильность катализатора: активность прототированного катализатора падает в ~ 2 раза – до недопустимо низкого уровня.

Активность медь-цинк-алюминиевых катализаторов связана с величиной поверхности активного медного компонента. Данные изменений поверхности меди, приведенные в таблице 1, коррелируют с данными по активности образцов. Внесение Na в прокаленную и гидрообработанную массы в количестве 0,5 % снижает поверхность с 31 м<sup>2</sup>/г до 23 – 24 м<sup>2</sup>/г. Однако, как показывают исследования, при внесении натрия в карбонатную массу поверхность меди остается практически неизменной (около 30 м<sup>2</sup>/г).

После воздействия реакционных условий и температурных перегревов (что моделирует в лабораторных условиях длительную промышленную эксплуатацию) в образцах с внесенным промотором в прокаленную и гидрообработанную прокаленную массы поверхность меди снижается с 23 – 24 м<sup>2</sup>/г до 15 – 16 м<sup>2</sup>/г. В образце с натрием, внесенным в карбонатную массу, снижение поверхности меди после испытаний активности менее значительно: с 29 м<sup>2</sup>/г до 21 м<sup>2</sup>/г. Это свидетельствует о том, что натрий, внесенный в карбонатную массу, оказывает меньшее спекающее действие.

Внесение 0,5 % Na ведет к уменьшению общей поверхности всех образцов катализатора с 84 м<sup>2</sup>/г до ~50 м<sup>2</sup>/г.

Что касается влияния на величину поверхности отдельных технологиче-

ских операций, то из полученных данных (табл. 1) следует, что сама процедура внесения промотора методом смешения влияния на поверхность активного медного компонента катализатора не оказывает: поверхность меди при этом остается  $\sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$ . В тоже время гидротермальная обработка (кипячение в течении 2-х часов) уменьшает поверхность меди до  $26 \text{ м}^2/\text{г}$ . Влияние технологических операций на величину общей поверхности образцов отлично от влияния на поверхность меди. Так перемешивание снижает величину общей поверхности, в то время как гидротермальная обработка влияния не оказывает. С учетом наложения влияния факторов можно предположить, что гидротермальная обработка способствует увеличению общей поверхности катализатора скорее всего за счет образования новых гидратированных фаз с большей величиной удельной поверхности по сравнению с фазами исходного образца.

Поскольку стабильность работы катализаторов в промышленных условиях связана с устойчивостью его кристаллической структуры, были проведены исследования экспериментальных образцов катализатора в высокотемпературной рентгеновской камере с проточной реакционной средой по разработанной методике тестирования катализаторов [9]. Изменения фазовой и кристаллической структуры образцов в интервале температур  $200 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$  исследовали *in-situ*.

На рисунке приведены зависимости среднего размера кристаллитов активного медного компонента образцов катализатора от температуры.

Чем ниже находится кривая, тем выше прогнозируемая активность катализатора, поскольку меньший размер кристаллитов активного компонента обеспечивает большую площадь его поверхности, и, соответственно, большее число активных центров поверхности.

Чем меньше угол наклона касательной кривой, тем выше термостабильность кристаллической структуры образца.

Как видно из рисунка, внесение Na увеличивает размер кристаллитов активного медного компонента катализаторов во всем интервале температур.

Степень снижения прогнозируемой активности образцов в основной реакции зависит от способа внесения промотора.

Минимальное снижение наблюдается при внесении Na в карбонатную массу, максимальное – при внесении промотора в гидрообработанную прокаленную массу. Данные рентгенографии коррелируют с данными испытаний активности образцов в реакции конверсии CO таблицы 1.

Таблица 1

## Каталитическая активность и морфологические характеристики образцов катализатора

№ п/п	Наименование	Образование метанола, %				Степень конверсии, %		$S_{Cu}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{Cu}$ после исп. акты по метанолу, м <sup>2</sup> /г	$S_{Cu}$ после исп. конверсии $CO_2$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{BET}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{BET}$ после исп. акты по метанолу, м <sup>2</sup> /г	Na, % (фото-метрия)
		I слив	II слив	III слив	IV слив	180 °С до перегрева	180 °С после перегрева						
1	Импортный промотированный аналог	0,28	0,26	0,21	<b>0,21</b>	92,0	87,1	27	24	23	74	39	–
2	СНК-2 промышленный	0,48	0,48	0,44	<b>0,45</b>	94,4	90,9	31	25	24	84	–	0,01
3	Прокаленная масса (холостой эксперимент)	0,35	0,34	0,35	<b>0,35</b>	87,3	84,8	29	14	–	64	–	–
4	Прокаленная масса + 0,5 % Na	0,37	0,26	0,21	<b>0,21</b>	71,1	49,3	24	16	–	49	–	–
5	ГО масса (гидрообработка)	0,75	0,64	0,72	<b>0,68</b>	73,0	38,2	26	18	–	83	–	–
6	ГО масса (холостой эксперимент)	0,61	0,61	0,62	<b>0,57</b>	–	–	26	15	–	73	–	–
7	ГО масса + 0,2 % Na	0,38	0,30	0,28	<b>0,26</b>	81,0	74,2	24	17	–	63	–	0,21
8	ГО масса + 0,5 % Na	0,27	0,21	0,24	<b>0,27</b>	67,4	50,3	23	15	–	53	–	0,47
9	Карбонатная масса (холостой эксперимент)	0,45	0,45	0,46	<b>0,46</b>	92,3	89,1	30	22	–	75	–	–
10	Карбонатная масса + 0,5 % Na	0,25	0,16	0,16	<b>0,10</b>	84,6	82,9	29	21	21	50	32	0,48

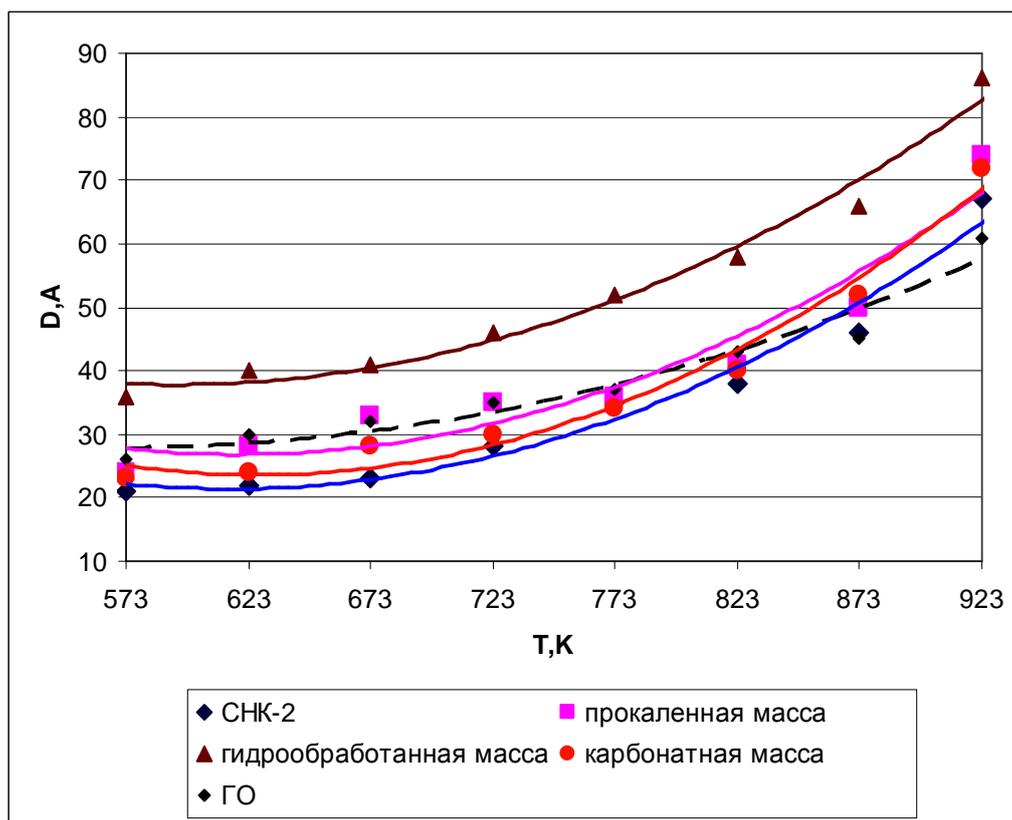


Рисунок – Зависимости среднего размера кристаллитов меди от температуры для промотированных Na образцов катализатора

Негативное влияние технологической операции гидрообработки заключается в ухудшении структурных характеристик катализатора - увеличении среднего размера кристаллитов меди, причем даже в большей мере, чем внесение 0,5 % промотора Na (рисунок).

Меньший угол наклона касательной температурной зависимости размеров кристаллитов меди гидрообработанного непромотированного образца по сравнению с кривыми, соответствующими промотированным образцам, прямо указывает на спекающее действие щелочного промотора.

Параллельность кривых рисунка 1, соответствующих промотированным образцам, свидетельствует о том, что спекающее действие промотора не зависит от способа его внесения в катализатор, а определяется количеством промотора.

С целью выяснения механизмов действия Na было проведено изучение фазового состава всех экспериментальных образцов методами рентгенографии и термогравиметрии.

Различий в фазовом составе образцов методом рентгенографии не установлено. Все образцы в оксидном (товарном) виде представляют собой смесь

высокодисперсных оксида меди и оксида цинка. В восстановленном состоянии, соответствующем активированному состоянию в условиях эксплуатации, образцы рентгенографически представляют собой смесь дисперсной металлической меди и оксида цинка. В некоторых образцах кроме металлической меди в очень малых (следовых) количествах присутствует оксидная форма меди, которая образуется при контакте образцов, запассивированных после испытаний в реакционных условиях, с кислородом воздуха.

Различаются образцы дисперсностью фаз (табл. 2).

Таблица 2

**Фазовый состав и размер кристаллитов образцов катализатора**

№ п/п	Наименование образца	Фазовый состав	
		в исходном состоянии	после испытаний активности
1	Импортный аналог	ZnO, CuO (58 Å)	ZnO, Cu (120 Å), С, следы CuO
2	СНК-2	ZnO, С, CuO (32Å)	ZnO, Cu (70 Å),
3	Прокаленная масса (холостой эксперимент)	ZnO, CuO (41 Å)	ZnO, Cu (80 Å),
4	Прокаленная масса + 0,5 % Na	ZnO, CuO (50 Å)	ZnO, Cu (94 Å), следы CuO
5	ГО масса	ZnO, CuO (52 Å)	ZnO, Cu (90 Å),
6	ГО масса (холостой эксперимент)	ZnO, CuO (52 Å)	ZnO, Cu (105 Å), следы CuO
7	ГО масса + 0,2 % Na	ZnO, CuO (52 Å)	ZnO, Cu (110 Å)
8	ГО масса + 0,5 % Na	ZnO, CuO (56 Å)	ZnO, Cu (120 Å), следы CuO
9	Карбонатная масса (холостой эксперимент)	ZnO, CuO (30 Å)	ZnO, Cu (72 Å),
10	Карбонатная масса + 0,5 % Na	ZnO, CuO (44 Å)	ZnO, Cu (78 Å),

Как видно из приведенных в таблице 2 данных, различия размеров кристаллитов оксида меди в оксидном состоянии катализатора полностью переносятся на различия размеров кристаллитов меди в активированном состоянии (после восстановления CuO до Cu).

Термогравиметрически в образцах обнаруживаются эффекты разложения фаз при температурах 90 – 120 °С, 180 – 210 °С, 230 – 290 °С, 285 – 300 °С, 370 °С, 500 – 530 °С и 710 – 740 °С, которые можно соответст-

венно отнести к удалению влаги (H<sub>2</sub>O), разложению гидроалюмината (ГА), разложению гидроксида алюминия (ГО), разложению фазы деформированного гидроцинкита (дГЦ), разложению деформированного малахита (дМ), фазовому переходу  $\gamma \text{AlOOH} \rightarrow \alpha \text{Al}_2\text{O}_3$  и окислению графита (С) (табл. 3).

Таблица 3

**Данные дериватографического анализа образцов катализатора**

№ п/п	Температура термоэффекта, °С							Σ, % масс.
	Убыль веса, масс. %							
	H <sub>2</sub> O	ГА	ГО	дГЦ	дМ	Al	С	
1	90 3,0	210 9,0	250 5,0	-	-	-	710 3,5	23,5
2	100 3,0	180 4,0	-	285 1,5	370 4,0	510 2,3	740 2,7	19,0
3	90 3,5	180 1,5	260 2,0	290 2,0	370 3,0	500 2,5	740 2,7	15,0
4	120 4,5	-	250 2,5	300 4,6	370 2,5	-	745 2,5	20,0
5	110 3,0	190 3,0	-	-	-	510 1,5	740 3,0	13,0
6	110 4,0	-	280 3,0	-	-	520 1,5	750 3,0	14,5
7	110 5,0	-	290 5,0	-	-	-	750 3,0	16,5
8	110 4,5	-	290 6,0	-	-	-	760 3,0	17,0
9	105 6,0	180 2,8	235 3,5	300 9,0	370 4,0	530 2,8	740 2,0	32,8
10	110 3,0	190 4,0	230 2,5	300 11,0	370 4,0	460 3,2	750 2,0	30,0

Сравнение термогравиметрических данных показывает, что внесение Na в катализаторную массу уменьшает количество фазы неразложившегося деформированного малахита.

Именно эта фаза в наибольшей степени обеспечивает активность катализатора [10]. Количество этой фазы в образцах коррелирует с их активностью в целевой реакции конверсии СО (табл. 1).

Кроме того, в промотированных образцах, включая импортный аналог, (кроме образца с внесенным промотором в карбонатную массу) полностью

отсутствует эффект фазового перехода  $\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 510 °С. Внесение натрия в карбонатную массу приводит к снижению температуры разложения фазы  $\gamma\text{-AlOOH}$  на 60 °С (с 530 до 460 °С).

Данные термографии позволяют заключить, что внесение Na способом мокрого смешения приводит к образованию гидроксида алюминия со структурой, отличной от структуры непромотированного образца. В исходном катализаторе присутствует модификация гидроксида алюминия, соответствующая гидраргиллиту, а при внесении щелочной добавки – модификация байерита. Об этом свидетельствуют максимумы ДТА-кривых, сдвигающиеся в область более низких температур.

Гидрообработка с последующей прокалкой образцов при температуре 300 °С приводит к полному разложению фаз, наблюдаемых в непромотированном базовом образце при  $T = 285$  °С и 370 °С. Можно с большой степенью уверенности полагать, что последующее внесение воды и водного раствора карбоната натрия в гидрообработанный образец ведет к гидролизу присутствующего в катализаторе алюминия, о чем свидетельствует появление эндоэффекта при  $T = 280 - 290$  °С.

### **Выводы.**

На основании комплексных исследований влияния добавок Na на катализатор низкотемпературной конверсии оксида углерода можно заключить следующее:

1. Внесение Na в количестве 0,5 % снижает активность катализатора в побочной реакции образования метанола в 2 – 3 раза.

2. Степень ингибирования побочной реакции образования метанола зависит от технологии промотирования катализаторной массы. Внесение Na в полупродукт производства катализатора – карбонатную катализаторную массу приводит к большему снижению выхода метанола по сравнению с внесением Na в готовую прокаленную массу.

3. Наряду со снижением активности катализатора в реакции образования метанола внесение Na снижает активность катализатора и в целевом процессе – конверсии CO.

4. Оптимальным с точки зрения активности катализатора в реакции конверсии CO и его селективности по метанолу является способ внесения щелочного промотора в карбонатную массу.

5. Na оказывает спекающее действие на кристаллическую структуру катализатора. Большой размер кристаллитов промотированных натрием образцов обуславливает уменьшение их общей удельной поверхности и удельной поверхности активного медного компонента в восстановленном состоянии по сравнению с непромотированными образцами.

6. Присутствие щелочного металла в катализаторе снижает его термостабильность. В условиях повышенных рабочих температур (350 °С) и реакционной среды активность промотированных 0,5 % Na образцов падает до недопустимо низкого уровня (~ в 2 раза).

7. Промотирующий эффект Na связан с его влиянием на фазовый состав катализатора, а именно:

- уменьшением количества фазы деформированного малахита из-за снижения в присутствии Na растворимости атомов цинка в гидроксокарбонате меди;

- формированием вместо гидрагиллитной модификации гидроксида алюминия его байеритной модификации.

**Список литературы:** 1. Пат. Франції № 2490215. Procédé pour la préparation de mélanges de méthanol et d'alcoolssupérieurs et mélanges ainsi obtenus / Paggini A., Lagana V., Manara G., Fattore V.; 14.09.81; publ. 19.03.82. 2. Пат. Великобританії № 2110558 A. Catalyst and its use for producing methanol/higher alcohol mixtures / Fattore V., Notary B., Paggini A., Lagana V.; 05.11.82; publ. 22.06.83. 3. Патент US 5530168. Process for synthesis of C.sub.2+ Aliphatic alcohol in a slurry reactor comprising an in-situ catalyst impregnation step / Underwood R.P., Toseland B.A., Dahl T.A., Hugo J.F.; 25.06.96. 4. Муренкова А.А. Влияние калия на структуру и каталитические свойства Zn-Cr-K катализатора синтеза смеси спиртов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> / [А.А. Муренкова, А.С. Маркова, Н.Н. Литовченко и др.] // Технология синтетического метанола. – М.: НИИТЭХИМ, 1989. – С. 31. 5. Курина Л.Н. Физико-химическое изучение катализаторов синтеза метанола и совместного синтеза метанола и высших спиртов / [Л.Н. Курина, Г.В. Итина, В.С. Леонов, Л.Э. Суцкая] // Физико-химические основы синтеза метанола «Метанол-3»: 3-е Всес. сов.: тез. докл. – Новомосковск, 1986. – С. 45. 6. Костров В.В. Твердофазное взаимодействие при термообработке нанесенных катализаторов CuO, ZnO, K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / [В.В. Костров, Л.Н. Морозов, А.С. Борисов, Л.Н. Титова] // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1988. – Т. 31, № 1. – С. 62 – 64. 7. Бремер Г. Введение в гетерогенный катализ / Г. Бремер, К.П. Вендлант. – М.: Мир, 1981. – 94 с. 8. Катализатор медь-цинк-алюминиевый (СНМ-У, СНК-2). ТУУ 6-04687873.047-2000. 9. Овсиенко О.Л. Методики тестирования и их использование для исследования медьсодержащих катализаторов / О.Л. Овсиенко, Л.М. Родин, Л.П. Сидоренко // Катализ в промышленности. – 2004. – № 2. – С. 27 – 34. 10. Овсиенко О.Л. Медь-цинк-алюминиевые катализаторы синтеза метанола / О.Л. Овсиенко, Л.М. Родин, Л.П. Сидоренко // Украинский химический журнал. – 1998. – № 7 – 8. – С. 97 – 102.

Поступила в редколлегию 10.06.10