

УДК 66.097.3

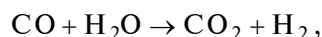
О.Л. Овсієнко, Т.М. Алексєєва

## ВПЛИВ СПОЛУК ЦЕЗІЮ НА ВЛАСТИВОСТІ КАТАЛІЗАТОРА НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ КОНВЕРСІЇ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ. ПРОМОТУВАННЯ НІТРАТОМ ЦЕЗІЮ

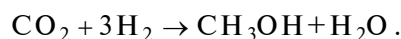
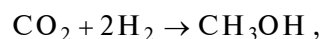
### Вступ

Каталітична стадія конверсії СО передбачена в ряді технологічних схем хімічних процесів, наприклад у виробництвах аміаку, водню, захисних атмосфер.

Крім основної реакції конверсії СО



протікає побічна реакція утворення метанолу:



Мінімізація утворення побічного продукту метанолу дає можливість заощаджувати продукційний водень і поліпшує якість технологічного конденсату, який використовується у виробничому циклі. Тому завдання розробки низькотемпературного каталізатора конверсії СО є актуальним. Провідні світові каталізаторні компанії "Haldor Topsoe", "Sud-Chemie" активно працюють над створенням марок таких каталізаторів, але публікацій, які стосуються способів і механізмів інгібування утворення метанолу на стадії конверсії СО, практично нема.

Аналіз літератури показує, що для зниження виходу метанолу можуть використовуватися лужні метали ІА групи періодичної системи [1–7]. Промотуючу активність лужних добавок зв'язують з їх основністю, яка зростає в ряду: літій < натрій < калій < рубідій < цезій.

### Постановка задачі

Мета даного дослідження – вивчення впливу промотуючих добавок цезію на фізико-хімічні і каталітичні властивості мідь-цинк-алюмінієвого каталізатора низькотемпературної конверсії СО, а саме на його активність, селективність, стабільність, а також на кристалічну структуру і морфологію.

Дослідження проводились для мідь-цинк-алюмінієвого каталізатора, склад якого аналогічний хімічному складу непротованого каталізатора СНК-2. У даній статті вивчено вплив крайнього за силою основності з ряду лужних металів – цезію. Промотор вносився в каталізатор у вигляді хімічної сполуки нітрату цезію ( $\text{CsNO}_3$ ). Було випробувано два варіанти внесення промотора: у готову прожарену каталізаторну масу і в напівпродукт виробництва каталізатора – карбонатну масу.

### Експериментальні методики

Зразки мідь-цинк-алюмінієвого каталізатора складу  $1\text{CuO}/1\text{ZnO}/0,16\text{Al}_2\text{O}_3$  готувались методом співосадження азотнокислого мідь-цинк-алюмінієвого розчину (із співвідношенням металів у перерахунку на оксиди  $1\text{CuO}/1\text{ZnO}/0,08\text{Al}_2\text{O}_3$ ) розчином соди з наступним додаванням у суспензію порошку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1/2 частини від загальної кількості в зразку). Отримана суспензія фільтрувалась, промивалась дистильованою водою, сушилась і прожарювалась. Із прожареної маси пресувались таблетки з додаванням графіту. Фракції таблеток тестувались на каталітичну активність. Добавки цезію вносились у зразки каталізатора у вигляді  $\text{CsNO}_3$  на різних стадіях їх приготування. У зразки першої групи промотор добавлявся в прожарену каталізаторну масу перед таблетуванням, у зразки другої групи – у напівпродукт – відмиту від нітрату натрію карбонатну масу.

Зразки промотувались мокрим змішуванням. Вологість промотованої маси становила ~ 65%. Промотована маса після сушіння прожарювалась при температурі 180 °С протягом трьох годин з метою розкладання гідроалюмінатів. Для відокремлення впливу саме промотору на структурні характеристики каталізатора від впливу технології його внесення були приготовлені "нульові зразки", одержані з дотриманням технології промотування, але без добавки лужного металу.

Рентгенофазовий аналіз було виконано на дифрактометрах ДРОН-2 і ДРОН-7 з високотемпературною камерою-приставкою в  $\text{Cu K}\alpha$ -випромінюванні. Розмір кристалітів міді у відновлених зразках визначали *in-situ* з використанням високотемпературної камери-пристав-

ки за допомогою програмного комплексу PDwin.

*Термогравіметричний аналіз* проводився на дериватографі Q-1500 із швидкістю нагрівання 10 град/хв у повітряному середовищі в інтервалі температур 20–1000 °С. Маса зразка становила 200 мг.

*Поверхня міді* визначалась із використанням газового хроматографа “Цвет-213” за низькотемпературною хемосорбцією кисню.

*Питома поверхня* визначалась на адсорбційно-вакуумній установці об’ємного типу при адсорбції азоту за методом Брунауера, Емметта й Теллера.

*Активність у реакції утворення метанолу* визначалась під тиском 3 МПа. Об’ємний склад реакційного газу був такий, %: CO – 3; CO<sub>2</sub> – 12; N<sub>2</sub> – 20; H<sub>2</sub> – решта. Співвідношення пара:газ було 1:3. Температура випробувань становила 220 °С. Об’єм завантаження каталізатора дорівнював 6 см<sup>3</sup> (фракція 2–3 мм). Відновлення каталізатора велося нітроген-водневою сумішшю. Вміст метанолу в конденсаті визначався на хроматографі “Цвет 100”. Аналіз повторювався чотири рази з інтервалом в одну годину.

*Активність каталізаторів за ступенем конверсії CO* визначалась при атмосферному тиску з об’ємом завантаження каталізатора 3 см<sup>3</sup> (фракція 0,5–1 мм) при температурі 180 °С згідно з методикою ТУ У 6-04687873.047–2000. Відновлення каталізатора проводилось воднем у струмі реакційної суміші при 200–220 °С протягом трьох годин. Об’ємна швидкість парогазової реакційної суміші під час випробувань сягала 5000 год<sup>-1</sup> при співвідношенні пара:газ 0,7:1; об’ємний вміст CO у суміші з нітрогеном – 10 %. Для визначення термостабільності каталізатора проводилось його перегрівання в реакційних умовах протягом трьох годин при температурі 350 °С.

*Контроль вмісту цезію* в каталізаторі виконувався методом рентгеноспектрального аналізу.

### Експериментальні результати

Зразки каталізатора, промотовані нітратом цезію в кількостях 0–3 %, були випробувані на активність в основній реакції конверсії CO і побічній реакції утворення метанолу. Результати випробувань наведено в табл. 1.

Внесення добавок Cs у прожарену каталізаторну масу в кількостях 0,5, 1, 2, 3 % знижує вихід метанолу до 0,31, 0,13, 0,10, 0,06 %, відповідно (зразки 3–6 табл. 1). Відносно непромотованого промислового зразка каталізатора СНК-2 (зразок 1) інгібування побічної реакції утворення метанолу 0,5–3 % Cs становить від 1,5 до 7,5 разів. Внесення таких самих кількостей цезію в карбонатну масу зменшує вихід метанолу до 0,4, 0,18, 0,12, 0,08 %, відповідно (зразки 8–11 табл. 1). Відносно каталізатора СНК-2 інгібування реакції синтезу метанолу в цьому випадку становить ~1,1–5,5 разів. Таким чином, спосіб внесення нітрату цезію в каталізатор істотно впливає на його промотуючу дію. Внесення цезієвого промотору в прожарену масу перед таблетуванням сприяє більш ефективному його впливу на активність каталізатора в синтезі метанолу порівняно із внесенням цезію на стадії приготування напівпродукту – карбонатної маси.

Що стосується власне технології внесення промотору методом мокрого змішування (“нульові зразки” 2 і 7 табл. 1), то випробування активності показують, що ця операція, проведена для карбонатної маси, не впливає на каталітичні властивості в реакції утворення метанолу. Обробка ж водою прожареної каталізаторної маси з наступним її сушінням і прожарюванням змінює активність каталізатора в синтезі метанолу. Відносно базового непромотованого зразка це зниження становить близько 20 %.

Слід зазначити, що добавка цезію в кількості 0,5 % як у прожарену, так і в карбонатну масу змінює активність каталізатора незначною мірою – приблизно на 30 %, а добавка 1 % цезію принципово впливає на активність – змінює її в три рази.

Випробування промотованих зразків у реакції конверсії CO показують, що із збільшенням вмісту промотору, внесеного в прожарену масу, активність каталізатора знижується. Зменшення активності відносно базового непромотованого зразка СНК-2 становить близько 10, 20 і 25 % для зразків із вмістом 0,5, 1 і 2 % Cs.

Активність зразків, в які промотор було внесено в карбонатну масу, знижується значно менше: на 0, 6 і 18 % для зразків із вмістом 0,5, 1 і 2 % Cs, відповідно. Ступінь конверсії CO для зразка, промотованого 0,5 % Cs, не нижча від ступеня конверсії непромотованого базового зразка.

Таблиця 1. Каталітична активність і морфологічні характеристики зразків каталізатора

№ зразка	Найменування зразка	Вихід метанолу, %	Ступінь конверсії CO, %		KTC	$S_{Cu}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{Cu}$ після випробування активності по метанолу, м <sup>2</sup> /г	$S_{Cu}$ після випробування у конверторі CO, м <sup>2</sup> /г	$S_{BET}$ , м <sup>2</sup> /г	Cs, % (спектральний аналіз)
			180 °C до перегріву	180 °C після перегріву						
1	СНК-2 промисловий	0,45	94	91	0,03	31	25	24	84	–
2	Прожарена маса (нульовий експеримент)	0,35	90	84	0,07	29	14	–	64	–
3	Прожарена маса + 0,5 % Cs	0,31	87	85	0,02	25	15	–	67	0,46
4	Прожарена маса + 1 % Cs	0,13	74	66	0,11	21	13	17	71	–
5	Прожарена маса + 2 % Cs	0,10	71	64	0,09	18	15	–	70	–
6	Прожарена маса + 3 % Cs	0,06	–	–	–	19	16	–	69	2,73
7	Карбонатна маса (нульовий експеримент)	0,45	93	90	0,03	30	22	–	75	–
8	Карбонатна маса + 0,5 % Cs	0,40	95	92	0,03	24	19	21	69	–
9	Карбонатна маса + 1 % Cs	0,18	88	80	0,09	25	17	–	81	0,91
10	Карбонатна маса + 2 % Cs	0,12	77	69	0,10	19	17	–	73	1,92
11	Карбонатна маса + 3 % Cs	0,08	–	–	–	18	14	–	72	2,69

Внесення промотору у вигляді нітрату цезію знижує величину питомої загальної поверхні промотованих зразків порівняно з непромотованим каталізатором, але чіткої залежності від кількості промотору в інтервалі концентрацій 0–3 % Cs не спостерігається. Питома загальна поверхня зразків із цезієм, внесеним у прожарену масу (зразки 4–7 табл. 1), становить близько 70 м<sup>2</sup>/г, а зразків із цезієм, внесеним у карбонатну масу (зразки 8–11 табл. 1), трохи вища і становить в середньому 74 м<sup>2</sup>/г.

Результати вимірювання питомої поверхні активного мідного компонента промотованих зразків корелюють із даними з активності: поверхня міді більш активних у реакції конверсії CO зразків вища.

На рис. 1 і 2 наведено залежності середнього розміру кристалітів активного мідного компонента від вмісту в зразках промотору.

Розмір кристалітів пов'язаний із площею поверхні каталізатора обернено пропорційною залежністю. В готовому товарному стані каталізатора мідний компонент знаходиться у формі CuO. Як видно з графіків рис. 1, із збільшенням вмісту Cs кристалічність CuO зростає як для зразків із внесеним промотором у прожарену масу, так і для зразків з внесеним ним у карбонатну масу. Негативний вплив промотору у випадку його внесення в прожарену масу значно більший: середній розмір кристалітів CuO в 1,5 раза вищий у всьому дослідженому інтервалі концентрацій цезію.

Під впливом реакційних умов (під час випробувань на активність) питома поверхня всіх зразків знижується (див. табл. 1). Це зниження більшою мірою має місце для зразків, отриманих промотуванням прожареної каталізаторної маси. Можна зазначити, що зменшення пито-

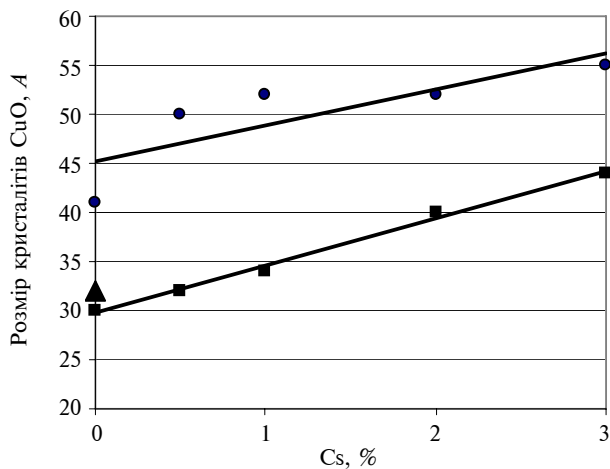


Рис. 1. Залежності середнього розміру кристалітів CuO від кількості промоторної добавки Cs для вихідних зразків каталізатора; ● – прожарені маси; ■ – карбонатні маси; ▲ – СНК-2

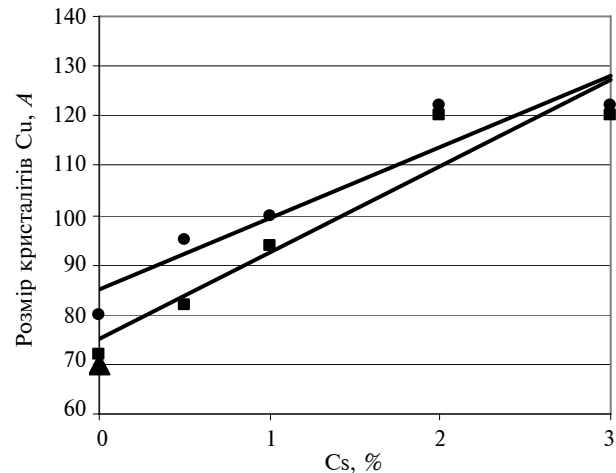


Рис. 2. Залежності середнього розміру кристалітів Cu від кількості промоторної добавки Cs для зразків каталізатора після випробувань активності; ● – прожарені маси; ■ – карбонатні маси; ▲ – СНК-2

мої поверхні міді після випробувань активності відбувається приблизно до однієї й тієї ж величини: для зразків із внесеним промотором у прожарену масу – до  $\sim 15$  м<sup>2</sup>/г, для зразків із внесеним промотором у карбонатну масу – в середньому до  $\sim 17$  м<sup>2</sup>/г. Розміри кристалітів міді у вивантажених після випробувань на активність зразків різняться менше (див. рис. 2), ніж розміри кристалітів CuO вихідних зразків, що добре узгоджується з результатами вимірювань питомої поверхні міді. Якісно тенденція більшого негативного впливу промотору у випадку його внесення в прожарену масу порівняно із внесенням у карбонатну масу поширюється і на кристалічність мідного компонента зразків, які піддавалися впливу реакційних умов.

Таким чином, при порівнянні впливу Cs на зразки, промотовані двома способами, простежується менший негативний вплив промотору на активність у реакції конверсії CO, кристалічність, питоми загальну поверхню й поверхню міді у випадку внесення нітрату цезію в карбонатну масу.

Щодо термостабільності зразків каталізаторів – характеристики, яка дає змогу прогнозувати тривалість їх роботи в умовах промислової експлуатації [9], то її з деяким ступенем наближення можна оцінити за коефіцієнтом термостабільності (КТС), який розраховується за даними випробувань активності. КТС визначають як відношення величини зниження активності після перегрівання каталізатора в реакційних умовах (при 350 °С протягом

трьох годин) до початкової активності:  $KTC = (A_{\text{до перегріву}} - A_{\text{після перегріву}}) / A_{\text{до перегріву}}$ , де  $A$  – ступінь конверсії CO. Розрахункові КТС наведено в табл. 1, за даними якої видно, що внесення 0,5 % Cs не знижує термостабільність зразків каталізатора, в той час як 1 % Cs і більше виявляють різко негативний вплив: термостабільність каталізатора зменшується в три рази.

Оскільки стабільність роботи каталізаторів у промислових умовах пов'язана з усталеністю їх кристалічної структури, то було проведено дослідження експериментальних зразків каталізатора у високотемпературній рентгенівській камері з проточним реакційним середовищем за методикою тестування [9]. Зміни фазової і кристалічної структури зразків в інтервалі температур 200–550 °С досліджувались *in-situ*.

На рис. 3 наведено залежності, які відображають динаміку збільшення середнього розміру кристалітів активного мідного компонента зразків каталізатора з підвищенням температури. Чим нижче проходить крива, тим вища прогнозована активність каталізатора, оскільки менший розмір кристалітів активного компонента забезпечує більшу площу його поверхні і, відповідно, більше число активних центрів поверхні. Чим менше кут нахилу дотичної кривої, тим вища термостабільність кристалічної структури зразка.

Як видно з рис. 3, а, внесення Cs 0,5–1 % не впливає на кристалічну структуру каталізатора у випадку промотування прожареної маси: залежності розмірів кристалітів Cu практично накладаються на залежність для не-

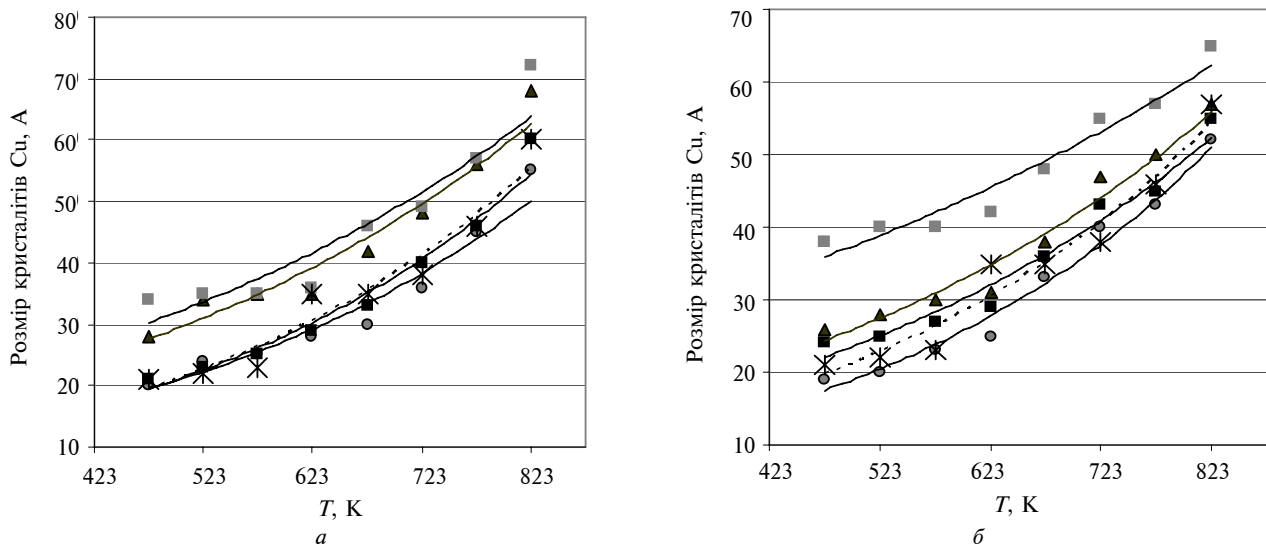


Рис. 3. Залежності середнього розміру кристалітів Cu від температури: *a* – для зразків із промотором, внесеним у прожарену масу; *б* – для зразків із промотором, внесеним у карбонатну масу; ● – 0,5 % Cs; ■ – 1 % Cs; ▲ – 2 % Cs; ■ – 3 % Cs; Ж – СНК-2

промотованого зразка СНК-2 (штрихова крива). Початковий розмір кристалітів Cu (при 200 °С) залежить від вмісту промотору у зразку: для зразків з більшим вмістом Cs він вищий. Таким чином, дані високотемпературної рентгенографії в реакційних умовах корелюють із даними рентгеноструктурних досліджень у звичайних умовах і тому можна із впевненістю говорити про спікаючу дію лужного металу Cs на кристалічну структуру мідь-цинк-алюмінієвого каталізатора низькотемпературної конверсії СО. У випадку промотування карбонатної маси, крім відсутності негативного впливу на кристалічність мідного компонента каталізатора, можна відзначити й незначний вплив (2 %) промотору. Тільки при вмісті 3 % Cs спостерігається значне зниження дисперсності міді.

З метою з'ясування механізмів дії Cs було проведено вивчення фазового складу всіх експериментальних зразків методом термогравіметрії. Результати його наведено в табл. 2.

Термогравіметрично в зразках виявляються ефекти розкладання фаз при температурах 80–100, 160–180, 285–295, 340–380, 470–510 і 740 °С, які можна відповідно віднести до видалення води ( $H_2O$ ), розкладання гідроалюмінату (ГА), розкладання фази деформованого гідроксиду (дГЦ), розкладання деформованого малахіту (дМ), фазового переходу  $\gamma-AlOOH \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  і окиснення графіту (С) (табл. 2).

На термічній кривій непромотованого зразка каталізатора СНК-2 спостерігаються термічні ефекти при температурах, °С: 100, 180, 285, 370, 510 і 740, які можна віднести до тих же процесів, що й на термогравіметричних кривих експериментальних зразків.

Обробка прожареної каталізаторної маси водою з наступним сушінням і прожарюванням (за процедурою внесення промотору) призводить до гідролізу: на термічній кривій з'являється додатковий ендотермічний ефект при 260 °С (ГО) і збільшується ендотермічний ефект при 290 °С (зразок 2 табл. 2).

Промотування прожареної маси каталізатора цезієм веде до руйнування фази деформованого малахіту (твердого розчину цинку в гідроксокарбонаті міді), яка найбільшою мірою забезпечує активність каталізатора [10]. Із збільшенням кількості цезію термічний ефект розкладання твердого розчину зміщується в низькотемпературну область з 370 до 340 °С. Це свідчить про зниження розчинності цинку в гідроксокарбонаті міді [10]. При вмісті  $\leq 2$  % Cs кількість фази деформованого малахіту зменшується, а при вмісті  $> 2$  % Cs ця фаза не проявляється зовсім.

Ендотермічний ефект переходу  $\gamma-AlOOH \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ , який спостерігається в непромотованому зразку при 510 °С, у промотованих зразках зміщується в низькотемпературну область до 480 °С. Кількість фази, що розкладається при 290 °С, збільшується в кілька разів

Таблиця 2. Результати термогравіметричного аналізу зразків каталізатора

№ зразка	Найменування зразка	Температура термічних ефектів, °С							Σ, %
		Зменшення маси, %							
		H <sub>2</sub> O	ГАЦ	ГО	дГЦ	дМ	Al	C	
1	СНК-2 промисловий	$\frac{100}{3,0}$	$\frac{180}{4,0}$	–	$\frac{285}{1,5}$	$\frac{370}{4,0}$	$\frac{510}{2,3}$	$\frac{740}{2,7}$	19,0
2	Прожарена маса (нульовий експеримент)	$\frac{90}{3,5}$	$\frac{180}{1,5}$	$\frac{260}{2,0}$	$\frac{290}{2,0}$	$\frac{370}{3,0}$	$\frac{500}{2,5}$	$\frac{740}{2,7}$	15,0
3	Прожарена маса + 0,5 % Cs	$\frac{100}{3,8}$	$\frac{180}{1,5}$	$\frac{240}{2,5}$	$\frac{290}{3,5}$	$\frac{360}{3,0}$	$\frac{500}{2,2}$	$\frac{740}{2,7}$	17,5
4	Прожарена маса + 1 % Cs	$\frac{100}{3,5}$	$\frac{180}{1,5}$	–	$\frac{290}{5,2}$	$\frac{350}{3,0}$	$\frac{490}{2,0}$	$\frac{740}{2,7}$	16,0
5	Прожарена маса + 2 % Cs	$\frac{90}{3,6}$	$\frac{170}{1,5}$	$\frac{250}{3,5}$	$\frac{285}{2,5}$	$\frac{340}{2,6}$	$\frac{480}{2,7}$	$\frac{740}{2,7}$	16,5
6	Прожарена маса + 3 % Cs	$\frac{100}{3,5}$	–	–	$\frac{295}{7,2}$	–	$\frac{480}{2,0}$	$\frac{720}{2,0}$	19,5
8	Карбонатна маса + 0,5 % Cs	$\frac{95}{4,0}$	$\frac{180}{3,5}$	$\frac{230}{1,2}$	$\frac{290}{3,5}$	$\frac{380}{3,5}$	$\frac{510}{3,0}$	$\frac{740}{2,7}$	22,1
9	Карбонатна маса + 1 % Cs	$\frac{90}{3,0}$	$\frac{170}{4,0}$	–	$\frac{290}{3,2}$	$\frac{370}{3,0}$	$\frac{510}{3,0}$	$\frac{740}{2,7}$	19,4
10	Карбонатна маса + 2 % Cs	$\frac{90}{4,0}$	$\frac{160}{3,5}$	–	$\frac{285}{3,1}$	$\frac{365}{2,0}$	$\frac{500}{3,0}$	$\frac{740}{2,6}$	19,0
11	Карбонатна маса + 3 % Cs	$\frac{80}{3,0}$	$\frac{170}{4,0}$	–	$\frac{295}{3,2}$	$\frac{360}{2,0}$	$\frac{470}{2,1}$	$\frac{740}{2,3}$	17,5

\* Над рискою – температура термічної ефективності, під рискою – зменшення маси.

(зменшення ваги для непромотованого зразка СНК-2 – 1,5 %, для зразка з 3,0 % Cs – 7,2 %).

Вплив цезію, внесеного в карбонатну масу каталізатора, також проявляється в негативному впливі на фазу деформованого малахіту, але меншою мірою, ніж для зразків із промотором, внесеним у прожарену масу. У цій серії зразків також спостерігається зсув ендотермічного ефекту дегідратації фази оксигідроксиду алюмінію  $\gamma$ -AlOOH у низькотемпературну область з 530 до 470 °С.

### Висновки

Промотуючий ефект Cs пов'язаний з його впливом на фазову структуру каталізатора, а саме із зменшенням фази деформованого ма-

лахіту і зниженням розчинності атомів цинку в гідроксокарбонаті міді.

Цезій виявляє негативну спікаючу дію на кристалічну структуру і термостабільність каталізатора.

Оптимальним з погляду на активність каталізатора в реакції конверсії CO і його селективності з метанолу є внесення промотору в карбонатну масу близько 1 % Cs.

З метою підтвердження отриманих результатів і розв'язання задачі оптимізації складу і способу приготування високоактивного і селективного каталізаторів низькотемпературної конверсії CO доцільним є проведення досліджень впливу на властивості каталізатора цезію, внесеного у формі інших хімічних сполук, наприклад формиату цезію.

О.Л. Овсиенко, Т.Н. Алексеева

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕЗИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА. ПРОМОТИРОВАНИЕ НИТРАТОМ ЦЕЗИЯ

Изучено влияние промотирующих добавок Cs на каталитическую активность, селективность, стабильность, а также кристаллическую структуру и морфологию Cu-Zn-Al-катализатора низкотемпературной конверсии CO. Опробованы два варианта внесения промотора: в прокаленную и карбонатную катализаторные массы. Установлено, что внесение Cs в количествах 1 и 3 % позволяет снизить выход побочного метанола в три и шесть раз, соответственно. Добавки нитрата цезия снижают активность катализатора в целевом процессе конверсии CO пропорционально количеству промотора. Cs оказывает негативное спекающее действие на кристаллическую структуру и термостабильность катализатора. Промотирующий эффект Cs связан с его влиянием на фазовый состав катализатора.

O.L.Ovsienko, T.M. Alexeeva

THE EFFECT OF CAESIUM COMPOUNDS ON THE PROPERTIES OF THE LOW-TEMPERATURE CATALYST OF CARBON MONOXIDE CONVERSION. CAESIUM NITRATE PROMOTION

This paper describes the effect of promoting Cs admixtures on the catalyst activity, selectivity, stability, crystal structure and morphology of Cu-Zn-Al-catalyst of low-temperature CO conversion. We also test two methods to introduce the promoter: into calcinated, as well as into the carbonate catalyst mass. We determine that the introduction of Cs in the amount of 1% and 3 % allows reducing the catalyst activity in a side reaction of methanol formation by 3 and 6 times. Caesium nitrate admixtures also reduce the catalyst activity in the target process of CO conversion in proportion to the promoter amount. Cs gives a negative sintering action on the crystal structure and thermal stability of the catalyst. Hence, promoting effect of Cs is connected with its influence on the catalyst phase composition.

1. Муренкова А.А., Маркова А.С., Литовченко Н.Н. и др. // Сб. "Технология синтетического метанола". – М.: НИИТЭХИМ, 1989. – С. 31.
2. Курина Л.Н., Итина Г.В., Леонов В.С., Суцая Л.Э. Физико-химические основы синтеза метанола // Тез. докл. 3-го Всесоюз. сов. "Метанол-3". – Новомосковск, 1986. – С. 45.
3. Костров В.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1988. – 31, № 1. – С. 62–6.
4. Бремер Г., Вендлант К.П. Введение в гетерогенный катализ. – М.: Мир, 1981. – 94 с.
5. Патент Франции № 2490215. Paggini Alberto, Lagana Vincenzo, Manara Giovanni, Fattore Vittorio. Procédé pour la préparation de mélanges de méthanol et d'alcools supérieurs et mélanges ainsi obtenus. 14.09.1981, publ.19.03.1982.
6. Патент Великобритании № 2110558 A. Fattore Vittorio, Notary Bruno, Paggini Alberto, Lagana Vincenzo. Catalyst and its use for producing methanol/higher alcohol mixtures. 05.11.1982, publ. 22.06.1983.
7. Патент US 5530168. Underwood R.P., Toseland B.A., Dahl T.A., Hugo J.F. Process for synthesis of C. sub.2 + Aliphatic alcohol in a slurry reactor comprising an *in-situ* catalyst impregnation step. June 25, 1996.
8. ТУ У 6-04687873.047–2000. Катализатор мідь-цинк-алюмінієвий (СНМ-У, СНК-2).
9. Овсиенко О.Л., Родин Л.М., Сидоренко Л.П. Методики тестирования и их использование для исследования медьсодержащих катализаторов // Катализ в промышленности. – 2004. – № 2. – С. 27–34.
10. Овсиенко О.Л., Родин Л.М., Сидоренко Л.П. Медь-цинк-алюминиевые катализаторы синтеза метанола // Укр. хим. журн. – 1998. – № 7-8. – С. 97–102.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
1 червня 2010 року