

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ ЦИНК-
МЕДНЫХ МЕТАНОЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ*Н. П. Курин и Н. Н. Танцов.*

Сообщение I.

Как известно, наиболее всестороннему исследованию были подвергнуты катализаторы, состоящие в исходной своей форме из окислов элементов, при этом из них наиболее активными и пригодными для целей промышленного синтеза метанола оказались цинк-хромовые и медные катализаторы. Первые обладают хорошей селективностью действия и хорошей активностью лишь при высоких температурах, вторые же весьма активны при пониженных температурах, но очень чувствительны к контактным ядам (соединение серы) и перегревам. Таким образом, эти две группы окисных катализаторов лишь частично удовлетворяют требования, предъявляемые промышленностью, поэтому проблема отыскания лучших метанольных катализаторов весьма актуальна.

Целью настоящей работы является исследование активности цинк-медных сульфидных катализаторов. Эти катализаторы предположительно должны обладать повышенной активностью, даже при пониженных температурах, так как ZnS и CuS при осаждении на холоду выпадают в виде сильно дисперсного осадка, который, при последующем восстановлении парами метанола или H_2 и CO должен сохранить свою дисперсность и это обусловит повышенную активность катализатора.

Далее, катализаторы, полученные из сульфидов цинка и меди, повидимому, не должны так сильно отравляться соединениями серы, как это наблюдается для окисных катализаторов, а если отравление и будет наблюдаться, то оно в значительной степени должно носить обратимый характер.

В литературе, кроме кратких патентных указаний¹⁾, по данному вопросу имеется лишь одна работа Долгова, Карпинского и Силиной²⁾, которые исследовали скорость разложения метанола в присутствии сульфидов цинка и его смеси с 1% и 5% сульфидов меди, кадмия, молибдена и сурьмы при температурах от 225 до 400°C и постоянной скорости пропускания паров метанола. Указанные авторы, в согласии с вышеизложенными предпосылками, наблюдали повышенную активность катализаторов, исходная форма которых состояла из смесей сульфидов перечисленных металлов.

В настоящей работе были изучены активности катализаторов, исходная форма которых состояла из сульфида цинка, сульфида меди и смесей этих веществ в следующих соотношениях: $ZnS + 0,5\% CuS$; $ZnS + 1\% CuS$; $ZnS + 2\% CuS$; $ZnS + 4\% CuS$; $ZnS + 8\% CuS$ и $ZnS + 16\% CuS$ при температурах от 250 до 400°C и объемных скоростях от 420 до 2100*). Изуче-

*) Объемной скоростью называется то количество объемов паробразного метанола (при 0°C и 760 мм Hg), которое пропускается в час через один насыпной объем катализатора.

ние велось методом обратного разложения метанола; при этом предполагалось, что наблюдаемые активности контактных веществ при обратной реакции будут в значительной степени соответствовать активностям при прямой реакции. Метод разложения метанола уже неоднократно применялся другими исследователями³).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Испытание катализаторов состояло из двух периодов: 1-й период, в течение которого катализатор обрабатывался при нагревании парами метанола до установления постоянной активности и 2-й период непосредственного исследования активности катализатора при различных температурах и объемных скоростях.

Для исследования нами был принят динамический метод, главными достоинствами которого являются:

1. Достаточная точность в определении степени разложения метанола.
2. Возможность установления стационарного состояния, при котором, в течение всего опыта, устанавливаются постоянные концентрации исходных, конечных, а также промежуточных веществ, образованных на поверхности катализатора.

Невозможность установления стационарного состояния при статическом методе приводит к затруднениям при обработке полученных результатов⁴).

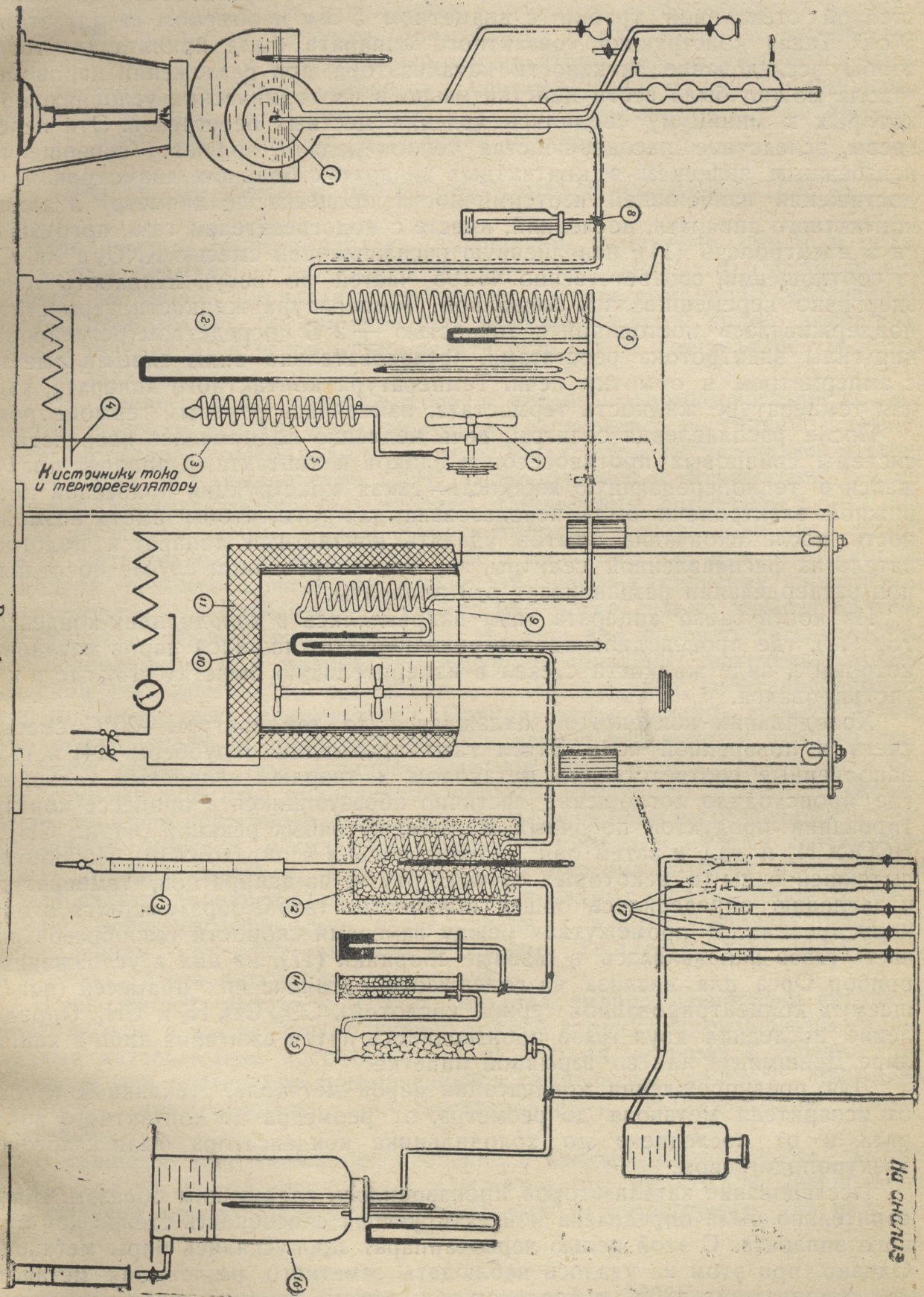
Исследование катализатора произведено на установке, изображенной на рис. 1. Вся аппаратура стеклянная и для достижения хорошей герметичности соединения отдельных аппаратов производилось спайкой.

Для получения паров метанола служил испаритель 1, во внутреннюю колбу которого наливался чистый метанол, а межстенное пространство между внешней и внутренней колбами, сообщенное через обратный холодильник с атмосферой, заполнялось четыреххлористым углеродом. Испаритель помещался в водяную баню, при нагревании которой четыреххлористый углерод, независимо от степени нагрева водяной бани (выше 76°C), кипел при постоянной температуре, равной его температуре кипения при приблизительно атмосферном давлении.

Испарившийся четыреххлористый углерод конденсировался в обратном холодильнике и стекал снова в колбу. Вследствие постоянства температуры избыточное давление паров метанола в испарителе, необходимое для преодоления сопротивления всей последующей аппаратуры, поддерживалось весьма постоянным, что было особенно важно для создания строго постоянной скорости газового потока. Из испарителя пары метанола направлялись в реометр (2), где измерялась их скорость.

Для предупреждения конденсации паров метанола реометр был помещен в деревянный термостат (3), передняя стенка которого для производства наблюдения была изготовлена из стекла. Обогрев термостата производился с помощью электроподогревателя (4). Температура термостата (80°C) поддерживалась постоянной ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) посредством ртутно-толуолового терморегулятора (5), выполненного в виде змеевика с высокоразвитой поверхностью и большим объемом. Для создания хорошей теплопередачи к змеевикам терморегулятора и подогревателя газа (6) и для установления одинаковой температуры во всех частях термостата, воздух в последнем интенсивно перемешивался вентилятором (7). В качестве жидкости для реометра был выбран бромнафталин. Эта жидкость не реагирует и не смешивается с метанолом и обладает при температуре термостата незначительной упругостью пара⁵). Высота колен реометра составляла 75 см, что обеспечивало достаточную точность отсчетов скорости паров метанола, которая регулировалась трехходовым краном (8). Из реометра пары метанола поступали в змеевик (9), где они подогревались до темпе-

Рис. 1.



И. С. С. С.

ратуры контактирования и, затем, направлялись в заполненный катализатором U-образный контактный аппарат (10). Величина стеклянного змеевика была подобрана таким образом, чтобы в интервале исследованных объемных скоростей происходило полное подогревание метанола до температуры контактирования. Контактный аппарат был приготовлен из тонкостенной стеклянной трубки с диаметром 5 мм и объемом катализатора 5 см³. Такая конструкция контактного аппарата была принята для того, чтобы исследование активности катализатора при разложении паров метанола можно было вести действительно в изотермических условиях, при которых к минимуму сводились явления местных перегревов. Эти перегревы, вследствие несовершенства теплопередачи, являются совершенно неизбежным явлением в контактных аппаратах больших диаметров. Для достижения наибольшей изотермичности процесса по диаметру и длине контактного аппарата, последний, вместе с подогревателем газа, погружался в электропечь (11), наполненную расплавленной смесью KNO₃ и NaNO₃ (в соотношении, соответственно 45:55 частей по весу). Жидкость печи энергично перемешивалась мешалкой. Температура жидкости термостата поддерживалась постоянной с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$ посредством регулирования силы электротока реостатами, последовательно включенными вместе с амперметром в обмотку печи. Температура контактного аппарата, равная температуре жидкости термостата, измерялась ртутным термометром.

После расплавления селитры, печь медленно поднималась посредством системы свинцовых противовесов и блоков и контактный аппарат погружался в теплопередающую жидкость. Такая конструкция подвесной подвижной электропечи была использована для того, чтобы иметь возможность, после окончания опытов, удалять контактный аппарат и подогреватель из расплавленной селитры, так как в противном случае последняя при затвердевании раздавливает эти аппараты.

Из контактного аппарата газы направлялись в холодильник-конденсатор (12), где происходила конденсация неразложившихся паров метанола, который в виде жидкости стекал в измерительную бюретку (13), где и регистрировался.

Холодильник-конденсатор охлаждался до температуры -20°C смесью снега и поваренной соли. Затем газы проходили скрубберы (14) и (15), наполненные соответственно метанолом и твердым хлористым кальцием, где происходило поглощение частично образующихся в процессе контактирования продуктов побочных и промежуточных реакций (напр., CH₂O, HCOOCH₃ и др.), и затем они направлялись в аспиратор (16). По объему вытекшей воды (в некоторых случаях ртути) из аспиратора, температуре и давлению определялось общее количество газов, образующихся в единицу времени. В промежутках между замерами скорости газообразования часть газов направлялась в газовые сборники (17), из них в усложненный прибор Орса для анализа на содержание органических примесей (поглощаемых концентрированной серной кислотой), CO₂, CO, H₂ и CH₄. Определение последних двух газов производилось путем сжигания либо в капилляре Дрешмидта или во взрывной пипетке.

Для предупреждения конденсации паров метанола, стеклянные трубки от испарителя метанола до реометра, от реометра до контактного аппарата и от последнего до холодильника конденсатора были снабжены электроподогревом.

Исследование катализаторов производилось следующим образом. Предварительно была определена контактирующая способность стенок контактного аппарата. С этой целью через аппарат пропускались пары метанола. Однако при этом не удалось наблюдать заметного разложения метанола до температуры 480°C в пределах тех объемных скоростей, с которыми были произведены все дальнейшие опыты с катализаторами.

После того, как катализатор приобретал постоянную активность, производилось само испытание. Пары метанола при данной температуре и объемной скорости пропускались в течение 30—40 минут через контактный аппарат для того, чтобы сделались стационарными все процессы, связанные с контактной поверхностью, и затем уже регистрировались все данные, необходимые для нахождения активности катализатора, т. е. измерялась по реометру скорость пропускания паров метанола, количество конденсирующегося в холодильнике-конденсаторе неразложившегося жидкого метанола, измерялась скорость газообразования по показаниям аспиратора и, наконец, часть газа направлялась на анализ. На основании этих данных вычислялся процент разложения метанола.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ.

Катализаторы готовились смешением сульфидов цинка и меди. Сульфиды осаждались сероводородом из разбавленных (0,5 нормальные) водных растворов нитратов с добавками ацетата аммония²⁾. Полученные осадки отсасывались и промывались дистиллированной водой, высушивались в течение 3—4 часов в термостате при 130° и смешивались в сухом виде в заданном соотношении.

Для осуществления равномерного и тесного соприкосновения компонентов, смесь сульфидов продолжительно растиралась в ступке с добавлением дистиллированной воды в пасту, которая затем высушивалась в течение 4 часов при температуре 130°C, раздроблялась и отсеивалась. В контактный аппарат загружались кусочки катализатора диаметром 1,5—2 мм.

В настоящее время можно считать твердо установленным, что активность метанольных катализаторов как с цинковой, так и, в особенности, с медной основой зависит не только от физико-химических свойств невосстановленного катализатора, но что она также сильно зависит от температурного режима восстановления. Именно, как правило, катализаторы, восстановленные при низких температурах, обладают значительно более высокой активностью по сравнению с катализаторами, восстановленными при более высоких температурах. Причина этого явления кроется в том, что образованные в результате восстановления мельчайшие частицы контактного вещества, под влиянием высокой температуры, спекаются в более крупные агрегаты, обладающие меньшей активностью. Это положение было показано рентгенографическими исследованиями ряда авторов, исследовавшими окисные и гидратные формы цинковых и медных катализаторов⁶⁾. Можно полагать, что аналогичная картина должна наблюдаться и для сильно дисперсных сульфидных цинк-медных катализаторов. К сожалению, рентгенографические исследования с этими катализаторами, за исключением краткого указания в работе Долгова, Карпинского и Силиной²⁾ в литературе отсутствуют.

В настоящей работе, с целью создания сильно развитой и активной поверхности, а также для получения тонкой структуры, сульфидные цинк-медные катализаторы восстанавливались парами метанола в течение 15—20 часов при постепенно повышающейся температуре до 325°C. Объемная скорость, применявшаяся при восстановлении катализаторов, равнялась 600.

В процессе восстановления, особенно в начальный его период, так же как Долгов, Карпинский и Силина, мы наблюдали интенсивное образование меркаптанов с отвратительным и характерным для них запахом*).

*) Процесс восстановления сульфидных цинк-медных катализаторов нужно рассматривать, как новый способ органического синтеза меркаптанов.

Процент разложения метанола в зависимости от температуры и объемной скорости в присутствии катализаторов, исходная форма которых состоит из:

1. ZnS

Температура в °C	Процент разложения метанола при объемных скоростях				
	420	600	1200	1800	2100
250	1,41	1,4	1,11	0,63	0,48
275	8,34	5,5	3,02	2,73	2,34
300	53,2	45,6	20,3	19,4	18,2
325	100	100	75,8	48,6	47,2
350	100	100	100	100	100

2. ZnS + 0,5 % CuS

250	0,92	0,6	0,53	0,33	0,3
275	6,07	4,08	2,5	2,44	2,08
300	25	17,6	14,8	13,2	12,03
325	83,4	78,9	70,0	41,3	28,8
350	100,0	100,0	100,0	87,1	70,6

3. ZnS + 1% CuS

250	1,31	1,13	0,52	0,39	0,33
275	11,4	9,15	6,8	3,24	3,14
300	63,4	49,14	23,30	21,6	18,9
325	100,0	100,0	81,2	59,6	53,6
350	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

4. ZnS + 2% CuS

250	1,38	1,4	1,0	0,58	0,46
275	11,2	9,8	6,0	4,34	4,02
300	67,4	62,6	37,5	23,6	20,4
325	100,0	100,0	74,6	54,2	49,2
350	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

5. ZnS + 4% CuS

250	1,42	1,36	0,57	0,45	0,4
275	11,44	8,9	7,43	5,2	4,3
300	73,4	59,6	36,0	25,7	24,3
325	100,0	100	75,4	56	52,5
350	100,0	100	100	100	100

6. ZnS + 8% CuS

275	1,11	1,05	0,274	0,144	0,107
300	3,14	2,25	1,05	0,71	0,493
325	25,9	15,9	6,35	4,30	2,87
350	91,7	55,6	35,4	18,40	13,4
375	100,0	100	100	85,40	85,0

7. ZnS + 16 % CuS

300	26,6	20,1	10,9	7,4	6,76
325	66,7	44,5	22,2	16,7	14,8
350	76,1	100	76,1	60,5	56,7
375	100,0	100	100	97,0	95,0

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ.

После восстановления было произведено исследование активности катализаторов при температурах от 250 до 400°C и объемных скоростях паров метанола от 420 до 2100. Полученные результаты для катализаторов ZnS; ZnS + 0,5% CuS; ZnS + 1,0% CuS; ZnS + 2% CuS; ZnS + 4% CuS; ZnS + 8% CuS; ZnS + 16% CuS (весов) сведены соответственно в таблицу 1, а также представлены на рисунках 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 и 14. Катализатор, полученный из CuS, оказался совершенно неактивным, так как в присутствии его не происходило заметного разложения метанола при температуре до 480° в исследованном интервале объемных скоростей.

Из приведенной таблицы и рисунков видно, что процент разложения метанола для катализаторов всех исследованных составов закономерно уменьшается с увеличением объемной скорости. Однако, это падение процента разложения метанола происходит значительно медленнее, чем возрастает объемная скорость. Так, например, для катализатора, полученного восстановлением чистого ZnS при температуре 300°C увеличение объемной скорости с 420 до 2100, т. е. в 5 раз, приводит к понижению процента разложения лишь с 53,2 до 18,2%, т. е. в 2,92 раза. Аналогичная зависимость наблюдается и для всех температур для этого, а также и для других исследованных нами катализаторов.

При постоянной объемной скорости процент разложения метанола с повышением температуры увеличивается для всех исследованных нами катализаторов. Так, например, катализатор из ZnS при объемной скорости 1200 при возрастании температуры с 250 до 350°C вызывает повышение процента разложения с 1,11 до 100%. При этом необходимо отметить, что для катализаторов, исходные формы которых содержали не больше 4% CuS, это повышение активности, выражаемое увеличением процента разложения, происходит наиболее резко в области температур 275—325°C. Для катализаторов же, содержащих большой процент меди, интервал температур, в котором наблюдается наиболее энергичное возрастание активности, передвигается в сторону более высоких температур, именно 300—350°C.

Температура начала заметного разложения паров метанола для сульфидных катализаторов, содержащих до восстановления не более 4% CuS, равняется 250°C, катализаторы же, содержавшие до восстановления 8% и 16% CuS, имели температуру начала разложения несколько более высокую—275°C. Аналогичная картина наблюдается и для температур 100% разложения. Именно, катализаторы, полученные из цинк-медных сульфидов, в которых содержание CuS не превышает 4%, эта температура при объемных скоростях 420—600 составляет 325°C (за исключением катализатора, содержавшего только 0,5% CuS), в то время как катализаторы с большим содержанием CuS давали 100% разложение при более высоких температурах 350—375°C. Изложенное здесь характеризуется таблицей 2.

ТАБЛИЦА 2.

Температура 100% разложения паров метанола в зависимости от состава катализаторов, исходная форма которых состояла из сульфидов цинка и меди (объемная скорость 420—600).

ZnS	325°C
ZnS + 0,5% CuS	350
ZnS + 1 % CuS	325
ZnS + 2 % CuS	325
ZnS + 4 % CuS	325
ZnS + 8 % CuS	375
ZnS + 16 % CuS	350

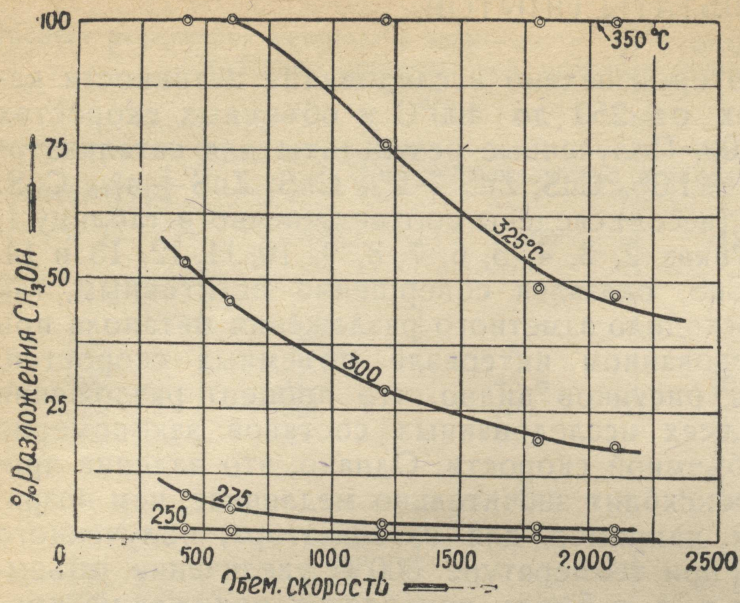


Рис. 2.

Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного из ZnS.

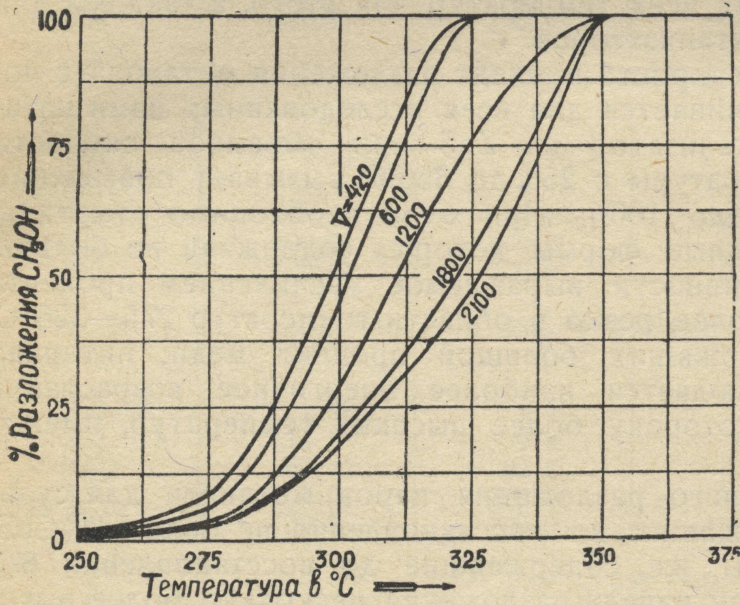


Рис. 3.

Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного из ZnS.

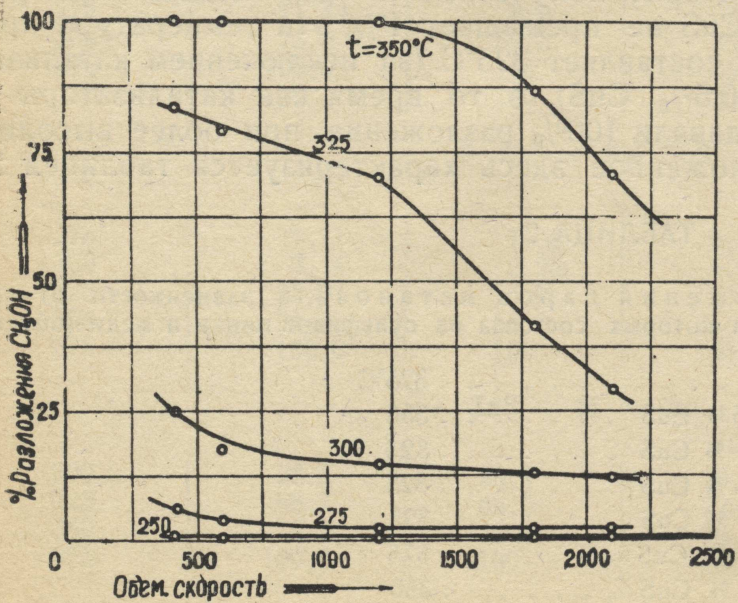


Рис. 4.

Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного из ZnS + 0,5% CuS.

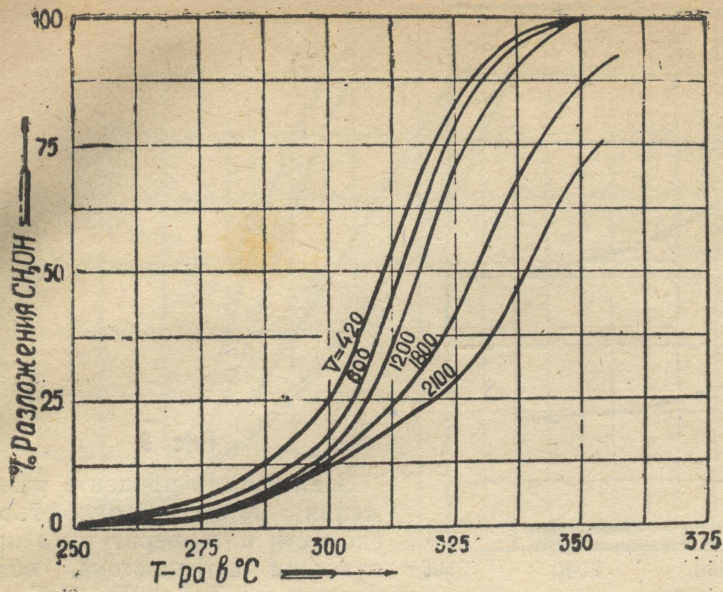


Рис. 5.

Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного из $ZnS + 0,5\% CuS$.

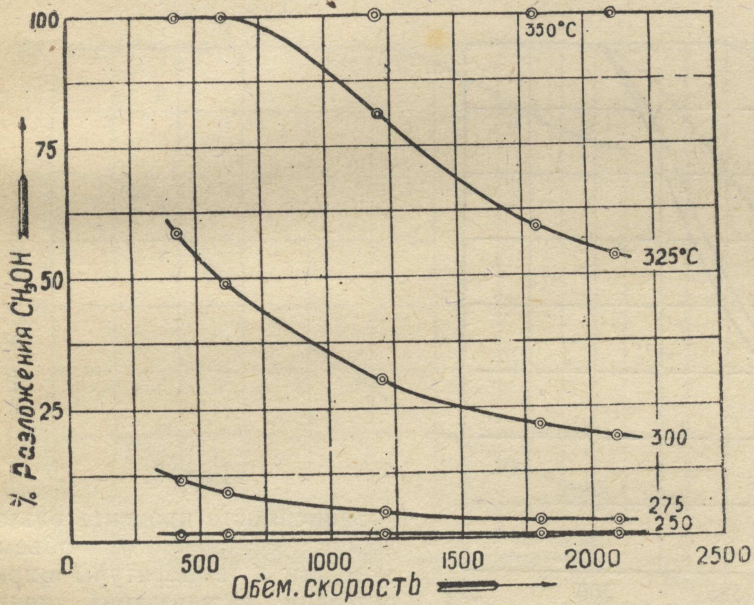


Рис. 6.

Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного из $ZnS + 1\% CuS$.

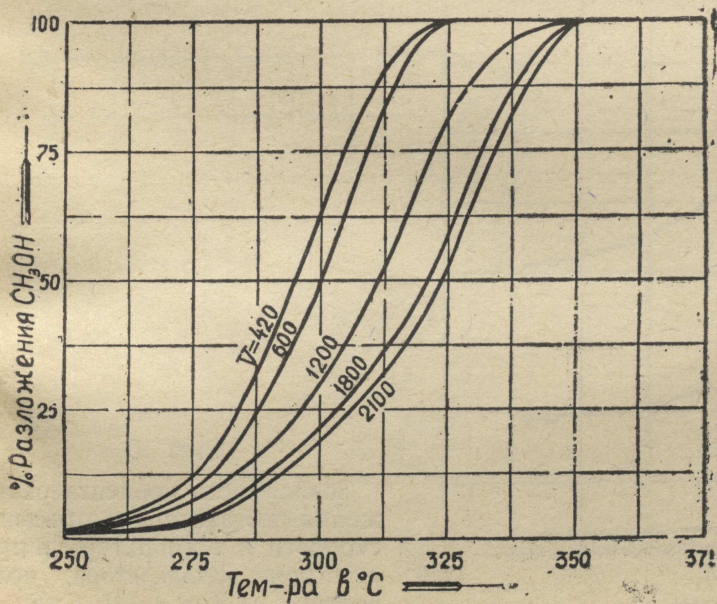


Рис. 7.

Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного из $ZnS + 1\% CuS$.

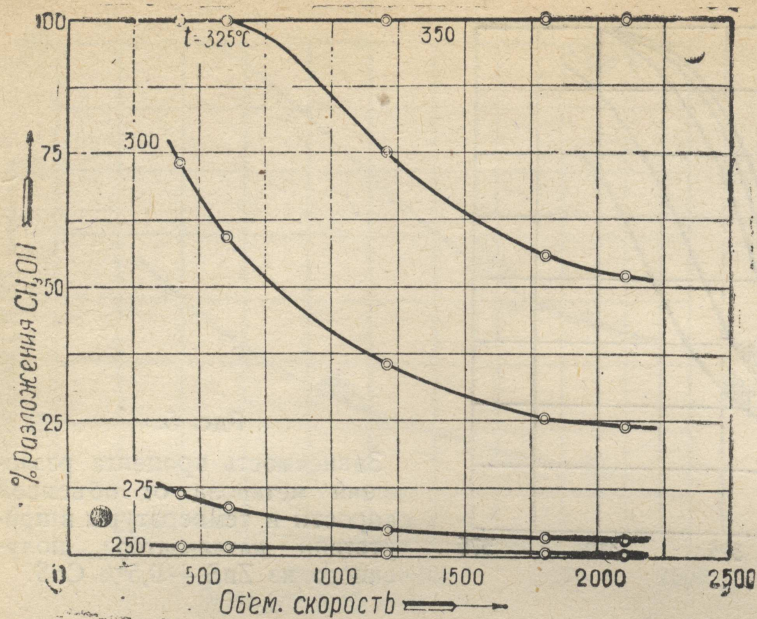


Рис. 8.

Зависимость процента разложения метанола от объема скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного из $ZnS + 2\% CuS$.

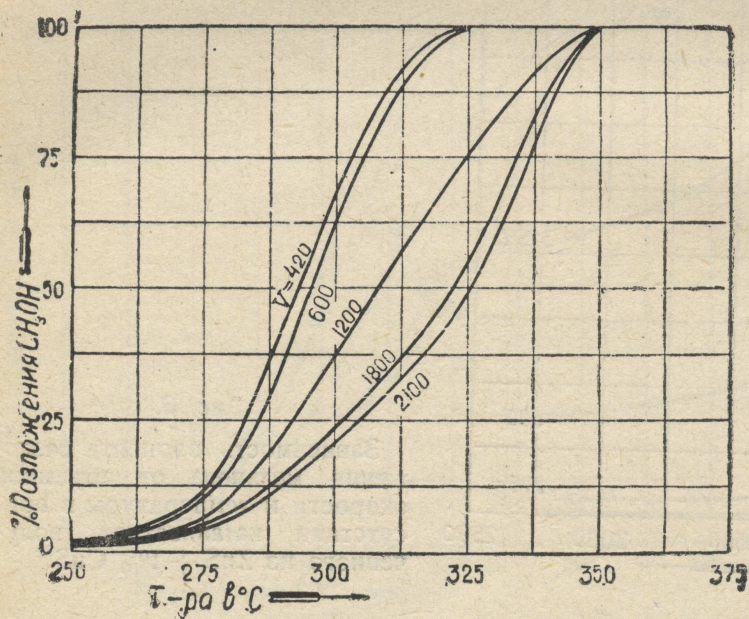


Рис. 9.

Зависимость процента разложения метанола от объема скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного из $ZnS + 2\% CuS$.

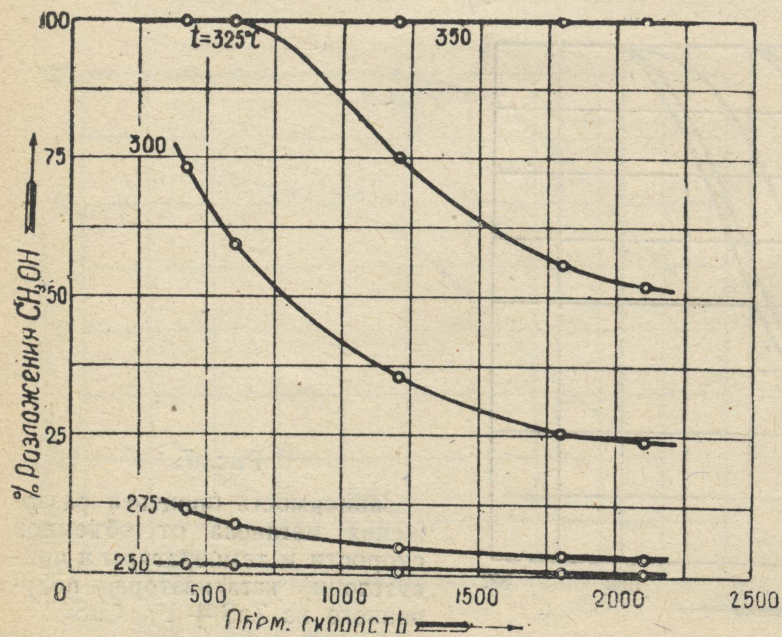


Рис. 10

Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного из $ZnS + 4\% CuS$.

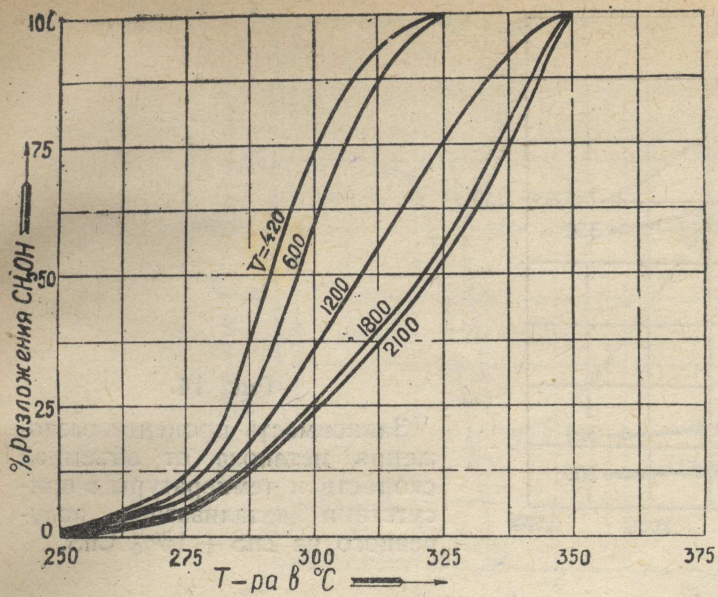


Рис. 11.

Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного из $ZnS + 4\% CuS$.

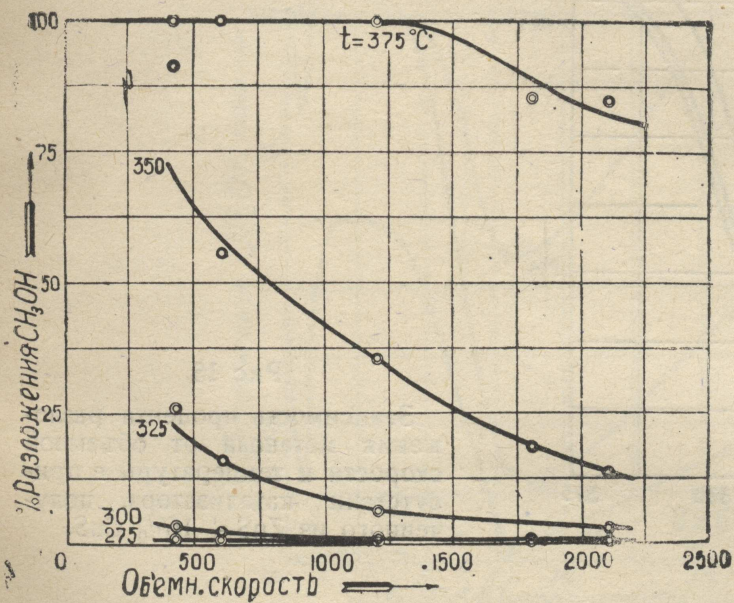


Рис. 12.

Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного из $ZnS + 8\% CuS$.

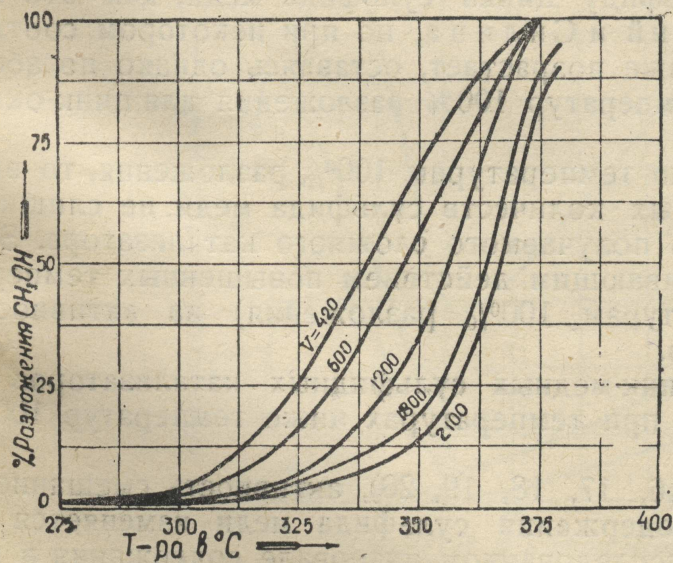


Рис. 13.

Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного из $ZnS + 8\% CuS$.

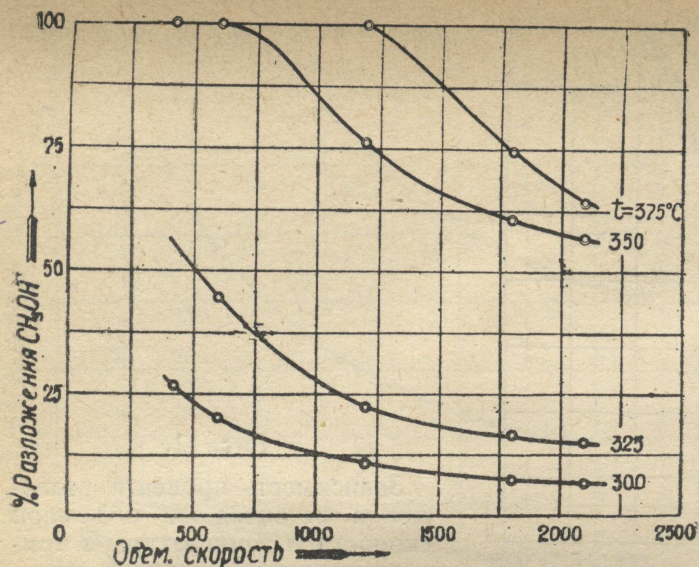


Рис. 14.

Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного из $ZnS + 16\% CuS$.

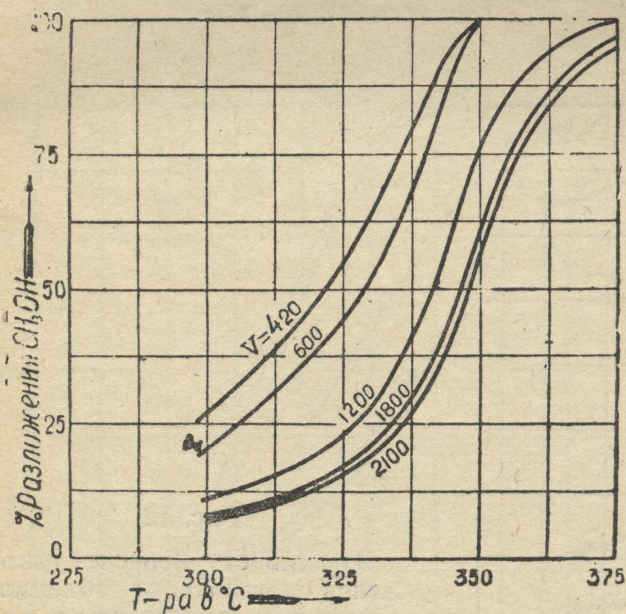


Рис. 15.

Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного из $ZnS + 16\% CuS$.

Из таблицы 2 также видно, что температура 100% разложения метанола, характерная для катализатора, полученного из чистого ZnS , не снижается при прибавлении к сульфиду цинка сульфида меди, как это наблюдали Долгов, Карпинский и Силина, но при некотором соотношении между ZnS и CuS она даже возрастает, оставаясь однако по абсолютной своей величине ниже температур 100% разложения для цинк-окисных катализаторов.

Если судить об активности по температурам 100% разложения, то введение в сульфид цинка различных количеств сульфида меди не слишком существенно меняет активность получаемого сложного катализатора. Это может быть объяснено выравнивающим действием повышенных температур (соответствующих температурам 100% разложения) на активность различных реакционных центров.

Однако, влияние состава цинк-медных сульфидных катализаторов на их активность резко выявляется при температурах ниже температур 100% разложения.

Как показывают рисунки (16, 17, 18, 19, 20), активность смешанного катализатора с увеличением содержания сульфида меди изменяется по сложной кривой, имеющей в исследованном интервале содержания в ка-

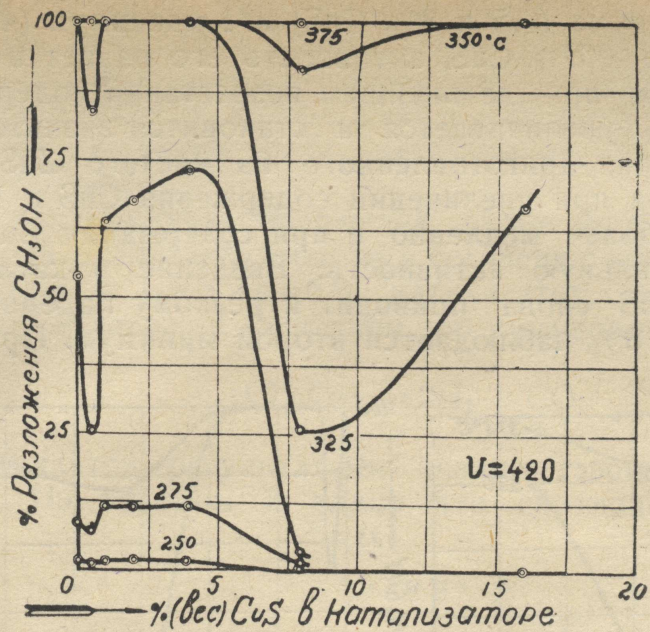


Рис. 16.

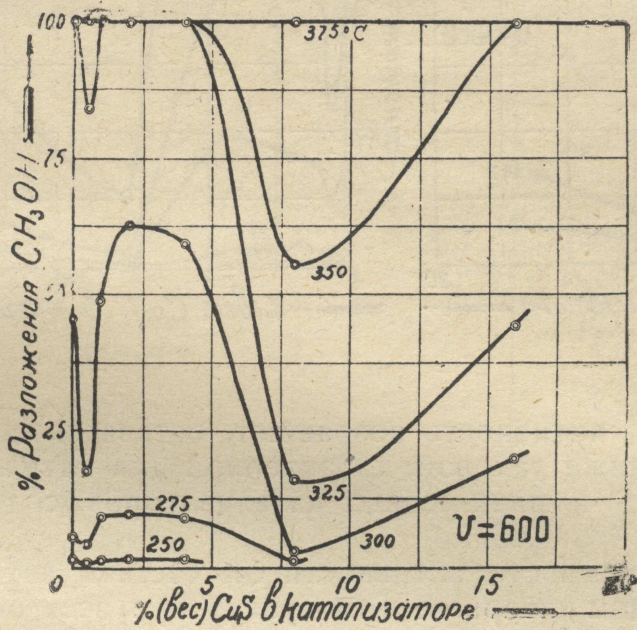


Рис. 17.

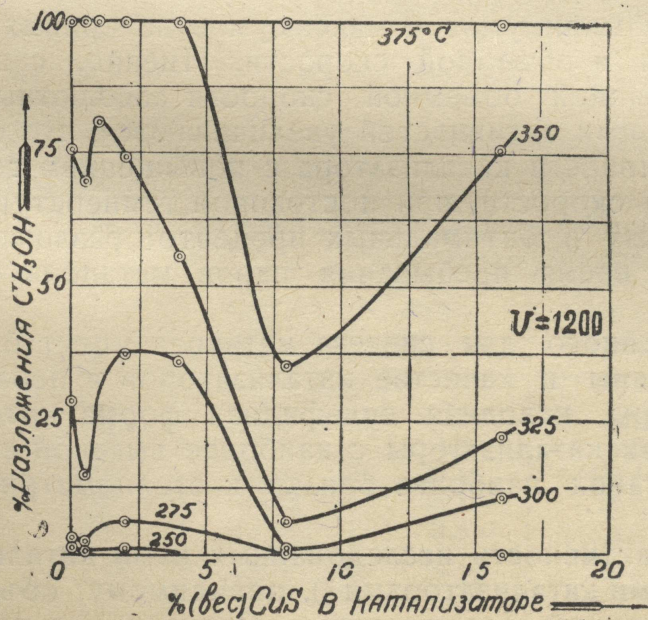


Рис. 18.

Тализаторе CuS 2 минимума (0,5 и 8% CuS) и 1 максимум (4% CuS). При введении в катализатор 0,5% CuS, активность его падает и наблюдается первый минимум, затем при дальнейшем возрастании содержания CuS с 0,5 до 4% активность увеличивается и становится значительно больше активности катализатора, приготовленного из чистого ZnS. Повышение активности катализатора при увеличении содержания CuS с 1 до 4% происходит, как правило, более медленно и при содержании CuS = 4% катализатор имеет максимальную активность. Введение в катализатор еще больших количеств CuS снова приводит к резкому падению активности и при содержании ее 8% наблюдается второй минимум. При увеличении

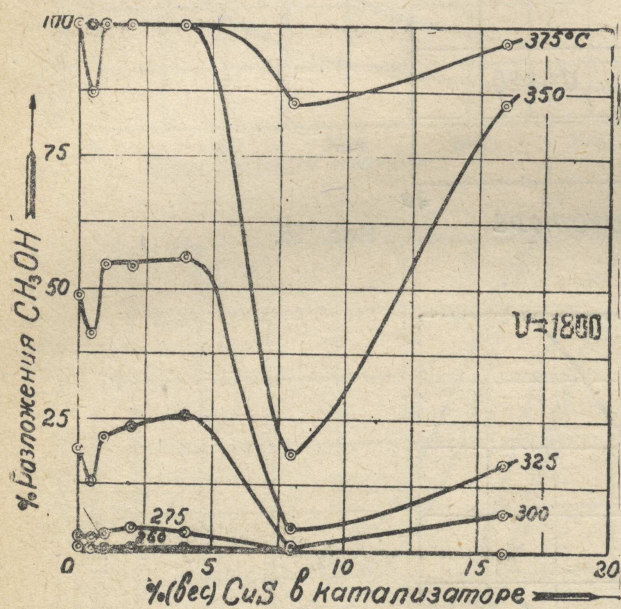


Рис. 19.

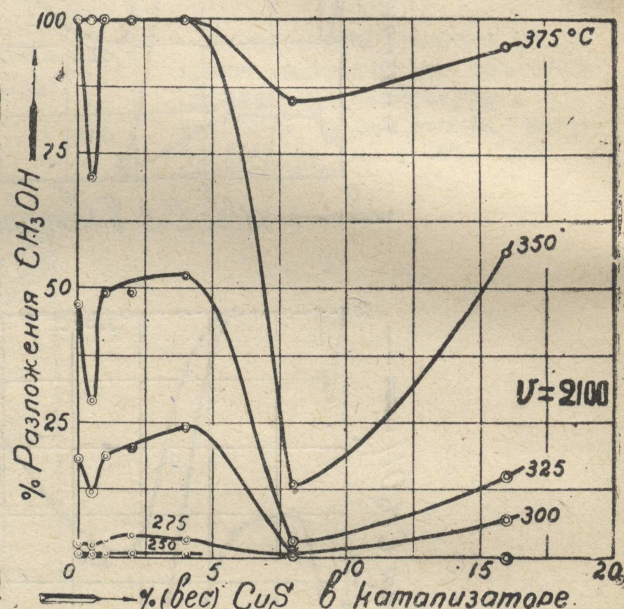


Рис. 20.

содержания CuS до 16% активность возрастает, оставаясь по абсолютной величине значительно ниже таковой, характерной для катализаторов, полученных из чистого ZnS и цинк-медных катализаторов, содержавших до восстановления от 1 до 4% CuS.

Описанная здесь зависимость активности от состава катализатора сохраняется в исследованном интервале температур при всех объемных скоростях газа.

Абсолютное значение минимумов и максимумов на кривых активности зависит от температуры и объемной скорости. Именно, с повышением температуры при постоянной объемной скорости абсолютные величины минимальных и оптимальных активностей увеличиваются, что объясняется общим увеличением активности катализатора с повышением температуры. С увеличением объемной скорости, при постоянной температуре, абсолютные значения минимальных и оптимальных процентов разложения естественно падают, так как время пребывания паров метанола на контакте уменьшается.

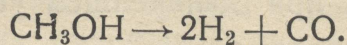
На основании изложенного для синтеза метанола могут быть предположительно рекомендованы в качестве катализаторов в первую очередь цинк-медные катализаторы, исходная сульфидная форма которых содержит от 1 до 4% CuS, как катализаторы с наиболее высокой активностью, так и разлагающие метанол наиболее близко к стехиометрическому составу (см. ниже).

Общая повышенная активность исследованных нами катализаторов по сравнению с цинк-медными катализаторами²⁾, повидимому, объясняется их сильно развитой реакционной поверхностью. Последнее в свою очередь

определяется степенью дисперсности сульфидов цинка и меди, которая существенно не меняется в процессе восстановления последних.

Причины, обуславливающие изменение активности в зависимости от содержания в исходной форме катализатора каталитически неактивного сульфида меди не могут быть выявлены на основании результатов настоящего исследования.

Что касается химизма разложения паров метанола и влияния на него изменения состава катализатора, то в согласии с наблюдениями Долгова, Карпинского и Силиной²⁾, катализатор, полученный из чистого ZnS, разлагает метанол в основном по суммарному стехиометрическому уравнению



Это подтверждается результатами анализа газовой фазы, приведенными в таблице 3. Из таблицы 3 видно, что соотношение между водородом

Таблица 3

Изменения состава газообразных продуктов разложения в зависимости от температуры в присутствии катализатора, полученного из ZnS

Г а з ы	Состав газа при объемной скорости 600 и различных температурах		
	250° С	300° С	350° С
Поглощ. H ₂ SO ₄	0,4	0,9	0,3
CO ₂	1,9	1,3	1,3
CO	23,6	32,0	30,8
H ₂	67,0	58,8	59,44
CH ₄	7,0	7,0	8,16
H ₂			
$\overline{\text{CO}}$	2,84	1,84	1,93

и окисью углерода при температурах 200 и 350°С близко к 2. Здесь же необходимо отметить повышенное содержание метана, которое в присутствии этого катализатора достигает 7—8%.

В таблице 4 приведены данные, характеризующие изменение состава газов в зависимости от содержания CuS. При 300°С и объемной скорости 600 добавки CuS стимулируют побочные реакции. Это характеризует-

Таблица 4

Изменения состава газообразных продуктов разложения метанола в зависимости от состава катализатора (температура 300° С, объемная скорость 600)

Г а з ы	Состав газов в присутствии катализатора, исходная форма которого содержала					
	ZnS	ZnS+ 1% CuS	ZnS+ 2% CuS	ZnS+ 4% CuS	ZnS+ 8% CuS	ZnS+ 16% CuS
Поглощ. H ₂ SO ₄	0,9	0,2	0,2	0,2	—	—
CO ₂ .	1,3	1,9	4,2	4,3	4,14	2,6
CO .	32,0	27,8	23,4	20,4	30,6	24,1
H ₂ .	58,8	66,8	68,4	71,7	60,94	73,30
CH ₄ .	7,0	3,3	3,8	3,4	4,32	0,0
H ₂ .						
$\overline{\text{CO}}$.	1,84	2,40	2,92	3,51	1,99	3,04

ся тем, что отношение $\frac{H_2}{CO}$ неуклонно увеличивается с повышением содержания CuS до 4%. Так, например, в присутствии катализаторов, полученных из ZnS и ZnS + 4% CuS отношение $\frac{H_2}{CO}$ соответственно равно 1,84 и 3,51. Однако, при содержании в катализаторе 8% CuS, $\frac{H_2}{CO}$ весьма близко (1,99) к теоретическому соотношению, соответствующему уравнению $CH_3OH \rightarrow 2H_2 + CO$ и при дальнейшем увеличении содержания CuS снова наблюдается рост отношения $\frac{H_2}{CO}$ (при 16% CuS оно равно 3,03).

Введение в цинковый катализатор сульфида меди приводит при $t = 300^\circ C$ и $V = 600$ к значительному уменьшению в продуктах разложения содержания метана (соответственно 7 и 3—4%). Содержание водорода, окиси углерода и углекислоты при этих условиях равняется соответственно 58,8—73,3; 32,0—24,1; 1,3—4, 14%.

Влияние температуры и объемной скорости на состав продуктов разложения метанола в присутствии катализаторов исходного состава ZnS + 8% CuS и ZnS + 16% CuS представлены в таблице 5. Из этой таблицы

Т а б л и ц а 5

Изменение состава газообразных продуктов разложения метанола в зависимости от температуры и объемной скорости катализатора, исходная форма которого содержала ZnS + 8% CuS

Температура в°С	Объемная скорость 600					Объемная скорость	Температура 350° С				
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	$\frac{H_2}{CO}$		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	$\frac{H_2}{CO}$
300	4,14	30,6	60,94	4,32	1,99	600	6,3	13,1	79,9	0,7	6,10
350	6,3	13,1	79,9	0,7	6,10	1200	8,4	13,6	76,9	1,1	5,65
400	3,2	26,0	68,9	1,9	2,65	1800	12,9	11,5	74,7	0,9	6,50
—	—	—	—	—	—	2100	11,4	9,0	78,3	1,3	7,42
ZnS + 16% CuS											
325	7,4	21,9	70,15	0,55	3,20	420	—	—	—	—	—
350	2,6	24,1	73,3	0,0	3,04	600	2,6	24,1	73,3	0,0	3,04
375	4,3	22,2	73,5	0,0	3,31	1200	3,7	24,3	—	—	—
400	7,2	25,9	65,9	1,0	2,54	1800	3,1	29,7	65,2	2,0	2,20
—	—	—	—	—	—	2100	4,6	22,2	71,69	1,51	3,23

видно, что при объемной скорости 600 и катализаторе с 8% CuS отношение $\frac{H_2}{CO}$ при повышении температуры с 300 до 400 сначала падает, а затем возрастает. Увеличение объемной скорости ($t = 350^\circ C$) в присутствии этого же катализатора существенно не изменяет состав газа, однако разложение сильно отклоняется от стехиометрического соотношения, что характеризуется большими значениями величины $\frac{H_2}{CO}$ (5,65—7,42) и высоким

содержанием CO₂. Состав продуктов разложения метанола в присутствии катализатора из ZnS + 16% CuS мало зависит от температуры и объемной скорости.

В конце исследования активности катализатора, полученного из ZnS, было произведено отравление его 100% сероводородом. С этой целью ток сероводорода пропускается со скоростью 50 см³/мин в течение 15 минут, при температуре 325°C. Произведенное затем разложение метанола на отравленном, таким образом, катализаторе показало, что явление отравления присуще также и катализатору, полученному из сульфида цинка. Однако, этот катализатор при пропускании чистых паров метанола при температуре 325°C и скорости прохождения 50 см³/мин полностью регенерировал свою активность в течение 10 минут, в то время как это явление не наблюдается для катализаторов с основанием из окиси меди⁷⁾. Однако, для установления точной картины отравления сероводородом катализаторов, полученных из сульфидов цинка и меди, требуется постановка специальных опытов.

По исследованиям Dohse⁸⁾ распад метанола при пропускании его через контактное вещество, состоящее из окиси цинка, протекает по закону реакций, имеющих нулевой порядок. Предполагая, что в присутствии исследованных нами катализаторов, исходная форма которых до восстановления состояла из сульфидов цинка и меди, реакция распада метанола имеет также нулевой порядок, можно, с точки зрения формальной кинетики, для скорости разложения написать следующее уравнение:

$$\frac{dx}{dt} = K_1. \quad (1)$$

После интегрирования получим

$$x = K_1 t + \text{Const.}$$

В начальный период время $t=0, x=0$ и Const также равно 0.

Отсюда
$$K_1 = \frac{1}{t} x. \quad (2)$$

Вводя вместо x степень разложения паров метанола $\alpha = \frac{x}{a}$ в долях единицы, где a —начальная постоянная концентрация паров метанола, получим

$$K_2 = \frac{1}{t} \alpha. \quad (3)$$

Для вычисления констант скоростей по формуле (3) необходимо знать время пребывания газа на катализаторе, в течение которого разложилось известное количество паров метанола. В наших опытах, проводившихся динамическим методом с катализатором, имевшим кусковую форму, время реакции определить нельзя, так как неизвестен истинный объем, занимаемый катализатором. Поэтому, в том случае, когда объем газа в результате реакции остается постоянным или меняется очень незначительно, вместо времени пребывания t можно в кинетическое уравнение подставлять обратную величину объемной скорости, предварительно исправленную на расширение газа с температурой⁹⁾, так как

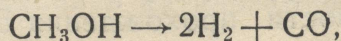
$$t \text{ пропорционально } \frac{1}{V \frac{T}{273}},$$

где V — объемная скорость,
 T — температура в °K.

Для случая разложения метанола вместо t величину $\frac{1}{V \frac{T}{273}}$ можно подставить лишь для тех условий, при которых степень разложения метанола

невелика; при больших степенях разложения подобная подстановка не будет соответствовать действительности, так как при разложении метанола до CO и H_2 происходит сильное увеличение объема. Поэтому, помимо температурной поправки необходимо ввести еще поправку на увеличение объема газа вследствие течения самой реакции.

Приведенные выше анализы газообразных продуктов указывают, что разложение метанола протекает в основном по суммарному уравнению



т. е. увеличение объема при полном разложении метанола происходит приблизительно в 3 раза. Поэтому объемная скорость в контактном аппарате будет также увеличиваться. Полагаем, что средняя объемная скорость газа будет равняться средней арифметической из начальной и конечной объемных скоростей,

т. е.

$$V_{\text{сред.}} = \frac{V + V_1}{2},$$

где V — начальная объемная скорость паров метанола;

V_1 — конечная объемная скорость газообразных продуктов разложения.

Но $V_1 = V(1 + 2\alpha)$ и отсюда

$$V_{\text{сред.}} = V(1 + \alpha),$$

где α — степень разложения метанола в долях единицы, равная проценту разложения, деленному на 100.

После подстановки в уравнение (3) вместо t величины, ей пропорциональной и равной для случая разложения метанола

$$\frac{1}{V(1 + \alpha) \frac{T}{273}},$$

было получено окончательное кинетическое уравнение (4)

$$K = V(1 + \alpha) \frac{T}{273} - \alpha. \quad (4)$$

Вычисленные по уравнению (4) константы скорости разложения в присутствии всех исследованных нами катализаторов представлены в таблице 6. Из этой таблицы видно, что в пределах ошибок опыта константы скорости, при постоянных температурах, но при различных объемных скоростях, остаются величинами постоянными. Исключение составляет катализатор, исходная форма которого содержала $\text{ZnS} + 8\% \text{ CuS}$. В этом случае с увеличением объемной скорости при температурах $275\text{--}350^\circ\text{C}$ наблюдается систематическое уменьшение констант скоростей.

Таким образом, в присутствии этого катализатора течение реакции распада метанола, повидимому, отступает от данного закона.

По вычисленным константам скорости были найдены энергии активации для всех исследованных нами катализаторов.

Как известно, связь энергии активации с константами скорости реакции выражается уравнением Arrhenius¹⁰⁾

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (5)$$

где K — константа скорости реакции,

T — абсолютная температура,

R — газовая постоянная в калориях,

E — энергия активации в калориях на моль разложенного вещества.

Таблица 6

Константы скорости реакции разложения метанола в присутствии катализатора, полученного из ZnS

Температура в °С	$\frac{I}{T}$	Объемная скорость V	Проц. раз- ложения метанола	Константа скорости разложен. метанола	K сред.	log K сред.
250°	1,912	420	1,41	11,5	19,0	1,2787
		600	1,40	16,3		
		1200	1,11	25,8		
		1800	0,63	21,9		
		2100	0,48	19,4		
275	1,825	420	8,34	76,2	85,9	1,934
		600	5,50	69,9		
		1200	3,20	79,5		
		1800	2,78	103,0		
		2100	2,34	101		
300	1,745	420	53,2	719	860	2,935
		600	45,6	836		
		1200	28,5	922		
		1800	19,4	875		
		2100	18,2	948		
325	1,672	1200	75,8	3500	3180	3,502
		1800	48,6	2850		
		2100	41,2	3200		
ZnS + 0,5% CuS						
250	1,912	420	0,92	7,47	10,2	1,009
		600	0,66	7,64		
		1200	0,53	12,2		
		1800	0,33	11,4		
		2100	0,30	12,1		
275	1,825	420	6,7	60,3	70,6	1,849
		600	4,08	51,1		
		1200	2,50	61,7		
		1800	2,44	90,3		
		2100	2,08	89,5		
300	1,745	420	25,0	276	428	2,631
		600	17,6	261		
		1200	14,8	428		
		1800	13,2	565		
		2100	12,3	608		
325	1,672	420	83,4	1410	2050	3,312
		600	78,9	1850		
		1200	70,0	2130		
		1800	41,3	2300		
		2100	28,8	1710		
350	1,605	1800	87,1	6690	6230	3,794
		2100	70,6	5770		
ZnS + 1% CuS						
250	1,912	420	1,31	10,7	13,0	1,114
		600	1,13	13,1		
		1200	0,52	12,0		
		1800	0,39	13,5		
		2100	0,33	13,3		
275	1,825	420	11,4	107	122	2,086
		600	9,15	120		
		1200	5,00	126		
		1800	3,24	121		
		2100	3,14	136		

Температура в °C	$\frac{1}{T}$	Объемная скорость V	Проц. раз- ложения метанола	Константа скорости разложен. метанола	K сред.	log K сред.
ZnS + 1% CuS						
300	1,745	420	63,4	914	960	2,982
		600	49,14	923		
		1200	30,0	982		
		1800	21,6	992		
		2100	18,9	990		
325	1,672	1200	81,2	3860	3520	3,547
		1800	54,6	3330		
		2100	49,2	3380		
ZnS + 2% CuS						
250	1,912	420	1,38	11,3	19,6	1,292
		600	1,4	16,3		
		1200	1,0	23,2		
		1800	0,58	20,1		
		2100	0,46	18,6		
275	1,825	420	1,12	103	156	2,193
		600	9,8	130		
		1200	6,0	153		
		1800	4,34	164		
		2100	4,02	176		
300	1,745	420	67,4	994	1150	2,061
		600	62,6	1280		
		1200	37,5	1300		
		1800	23,6	1100		
		2100	20,4	1080		
325	1,672	1200	74,6	3420	3360	3,526
		1800	54,2	3290		
		2100	49,2	3380		
ZnS + 4% CuS						
250	1,912	420	1,42	11,6	14,5	1,161
		600	1,36	15,8		
		1200	0,57	13,2		
		1800	0,45	15,6		
		2100	0,40	16,1		
275	1,825	420	11,44	108	122	2,086
		600	8,9	117		
		1200	5,0	126		
		1800	3,5	131		
		2100	3,0	130		
300	1,745	420	73,4	1120	1220	3,086
		600	59,6	1200		
		1200	36,0	1230		
		1800	25,7	1220		
		2100	24,3	1330		
325	1,672	1200	75,4	3480	3520	3,548
		1800	56,0	3440		
		2100	52,5	3680		

Температура в °С	$\frac{I}{T}$	Объемная скорость V	Проц. раз- ложения метанола	Константа скорости разложен. метанола	K сред.	log K сред.
ZnS + 8% CuS						
275	1,825	420	1,11	9,45	7,7	0,8865
		600	1,05	12,7		
		1200	0,274	5,62		
		1800	0,144	5,21		
		2100	0,107	4,51		
300	1,745	420	3,14	28,5	26,6	1,425
		600	2,25	28,9		
		1200	1,05	26,7		
		1800	0,71	27,0		
		2100	0,493	21,8		
325	1,672	420	25,9	300	206	2,314
		600	15,9	242		
		1200	6,35	177		
		1800	4,30	177		
		2100	2,87	136		
350	1,605	420	91,7	1680	1160	3,064
		600	55,6	1180		
		1200	35,4	1310		
		1800	18,4	895		
		2100	13,4	730		
375	1,543	1800	85,4	6740	7300	3,863
		2100	85,0	7840		
ZnS + 16% CuS						
300	1,745	420	26,6	297	305	2,488
		600	20,1	304		
		1200	10,9	304		
		1800	7,4	300		
		2100	6,76	318		
325	1,672	420	66,7	1020	777	2,890
		600	44,49	845		
		1200	22,22	714		
		1800	16,68	767		
		2100	14,8	781		
350	1,605	1200	76,1	3670	3970	3,599
		1800	60,5	3990		
		2100	56,7	4260		
375	1,543	1800	97,0	8170	8710	3,940
		2100	95,0	9240		

Полагая E независимым от температуры после интегрирования уравнения (5) и замены натуральных логарифмов десятичными, получим уравнение (6).

$$\log K = - \frac{E}{2,303 \cdot R} \left(\frac{1}{T} \right) + \text{Const.} \quad (6)$$

Уравнение (6) является уравнением прямой линии, тангенс угла наклона которой, помноженный на 2,303 · R, равен энергии активации. Так как газовая реакция $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ протекает в присутствии твердого катализатора, т. е. она является гетерогенной, то вычисления по уравнению (6) дают величину не истинной, а кажущейся энергии активации.¹¹⁾

Откладывая по оси абсцисс $\left(\frac{1}{T}\right)$, а по оси ординат $\log K$, мы полу-

чили в интервале исследованных температур для испытанных нами катализаторов прямые линии, которые и представлены на рис. (21) и (22).

По этим рисункам были графически определены тангенсы углов наклонов, умножение которых на

$$2,303 \cdot R = 2,303 \cdot 1,987$$

дало искомые значения кажущихся энергий активации. Результаты этих вычислений представлены в таблице 7.

На основании удовлетворительного постоянства констант скоростей, найденных при различных объемных скоростях и постоянных температурах, можно заключить о правильности сделанных нами ранее предположений относительно нулевого порядка реакции разложения паров метанола в присутствии катализаторов, исходная форма которых состояла из сульфидов цинка и меди.

В связи с этим, механизм распада метанола в нашем случае можно представить себе следующим образом: пары метанола, попадая на катализатор вследствие интенсивной адсорбции, почти полностью покрывают собой реакционно способную активную поверхность

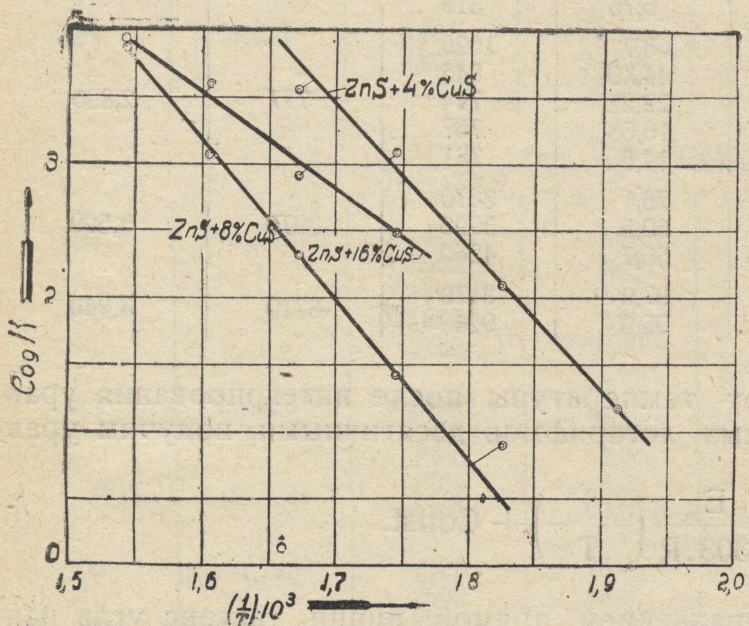


Рис. 2 2.

контакта, в результате этого концентрация исходного продукта в адсорбционном слое существенно не изменится при уменьшении концентрации паров метанола в газовой фазе и таким образом регистрируемая скорость распада при изотермических условиях будет величиной постоянной, определяемой кинетическим уравнением, характерным для реакций нулевого порядка:

$$\frac{dx}{dt} = K.$$

Наши исследования, устанавливающие нулевой порядок разложения метанола, не дают прямых указаний о процессах разложения, разыгрывающихся в самом адсорбционном слое, так как при реакциях кажущегося нулевого порядка истинный порядок реакции может быть весьма различ-

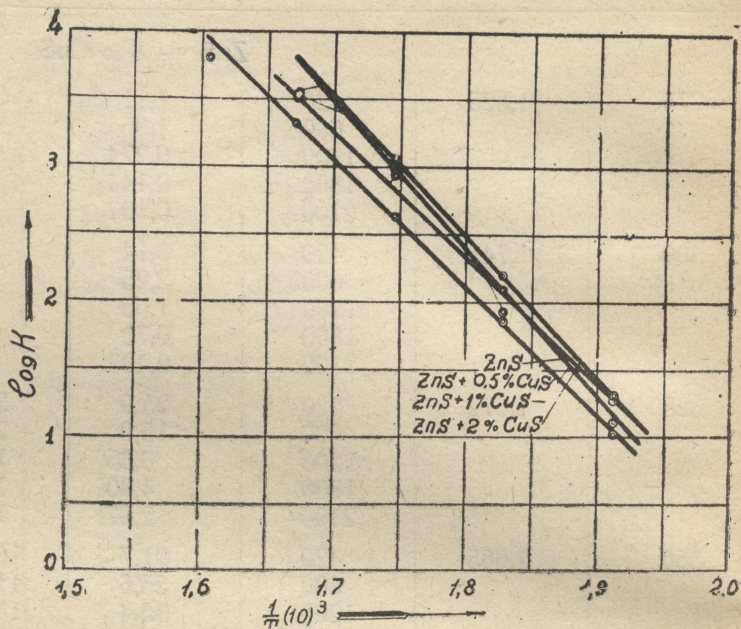


Рис. 21

ным. Однако, можно предположить, что механизм распада метанола в адсорбционном слое на исследованных нами катализаторах является таким же, каким он был установлен Dohse⁸⁾ для окиси цинка. Именно, распад адсорбированных паров метанола является последовательной реакцией, состоящей из двух последовательно протекающих реакций, согласно следующим уравнениям:



Для первой стадии разложения, характеризующейся образованием формальдегида, по исследованиям Dohse энергия активации в присутствии ZnO равняется 22 500 кал. Энергия активации второго, наиболее трудного процесса по исследованиям того же автора составляет 35 000 кал./моль.

По нашим исследованиям, как показывает таблица 7, энергия активации распада метанола меняется в зависимости от состава катализатора. Так, для катализатора, полученного из чистого ZnS, кажущаяся энергия активации составляет 42 400 кал./моль, при введении в катализатор до 1% CuS энергия активации возрастает до 49 500 кал./моль. Дальнейшее увеличение содержания CuS до 4% не приводит к существенному изменению энергии активации и лишь увеличение содержания CuS до 8% вызывает возрастание энергии активации до 54 500 кал./моль. Энергия активации, измеренная при более высоких температурах для катализатора, содержащего 16% CuS понижается до 32 700 кал./моль.

Как известно¹²⁾, обычным признаком протекания последовательной реакции является наличие перелома кривой, полученной при отложении

$\log K$ против $\left(\frac{1}{T}\right)$ и более пологое расположение верхней прямой по

сравнению с нижней. Однако, для решения вопроса о том, к какой именно частичной реакции (1 или 2-й) относится та или другая прямая, а следовательно и энергия активации, требуется постановка дополнительных опытов.

Dohse установил, что верхняя, более пологая прямая на диаграмме

$\log K$ против $\left(\frac{1}{T}\right)$ с энергией активации 22 500 кал. соответствует реак-

ции (1) и более крутая прямая с энергией активации 35 000 кал./моль частичной реакции (2).

Таблица 7

Значения кажущихся энергий активации процесса распада метанола в присутствии цинк-медных катализаторов

Исходный состав катализаторов	Область температур в °С	Кажущаяся энергия активации
ZnS	250—325	42400
ZnS + 0,5% CuS	250—350	43200
ZnS + 1,0% CuS	250—325	49500
ZnS + 2,0% CuS	250—325	47800
ZnS + 4,0% CuS	250—325	49300
ZnS + 8,0% CuS	300—350	54500
ZnS + 16,0% CuS	300—375	32700

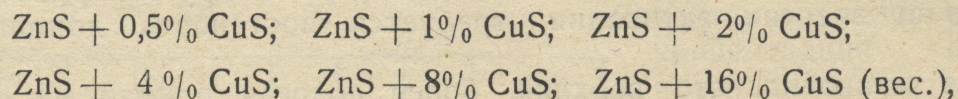
Повидимому, и для исследованных нами катализаторов, вычисленные энергии активации соответствуют реакции распада формальдегида (т. е. реакций 2-й ступени), так как на диаграммах $\log K$ против $\left(\frac{1}{T}\right)$ для ка-

тализаторов, содержащих до 4% CuS, логарифмы константы скорости при температуре 325°C систематично отклоняются от прямой в сторону меньшего наклона (см. диагр. 21 и 22) и при расширении температурного интервала исследования в сторону более высоких температур, повидимому, удастся наблюдать более пологую часть прямой, соответствующую реакции распада метанола на формальдегид и водород, что, вероятно, и наблюдается для катализатора, содержащего 16% CuS, в этом случае энергия активации реакции (1) составляет 32 700 кал./моль.

Таким образом, процесс разложения метанола в адсорбционном слое на поверхности исследованных нами катализаторов, повидимому, является последовательной реакцией, состоящей из двух ступеней: по первой из них из метанола образуется формальдегид и водород и по второй формальдегид распадается на окись углерода и водород. То обстоятельство, что состав газа после разложения, как правило, отклоняется от стехиометрического, объясняется наличием побочных реакций, которые приводят к образованию CH_4 , CO_2 и др. Изменение активности и энергии активации от состава катализатора, повидимому, связано с изменением физико-химической структуры катализаторов и, в частности, с размерами и строением мельчайших частиц, из которых построен катализатор, и развитием его поверхности. Однако, ответ на этот вопрос должны дать рентгенографические и электроноскопические исследования.

ВЫВОДЫ.

1. Описана установка для изучения скорости разложения метанола и были изучены катализаторы, состоявшие до восстановления из ZnS, CuS и их смесей следующих составов:



при объемных скоростях $V = 420\text{—}2100$ и температурах 250—400°C.

2. Катализатор, полученный из CuS, оказался совершенно неактивным, так как в пределах исследованных объемных скоростей не давал заметного разложения до температур 480°C.

3. Катализаторы, исходные формы которых состояли из ZnS и его смеси с CuS, при $V = 420\text{—}600$, полностью разлагали метанол при температурах 325—350°C (за исключением катализатора, полученного из $\text{ZnS} + 8\% \text{ CuS}$, для которого температура 100% разложения равнялась 375°C), т. е. они оказались значительно активнее цинк-окисных катализаторов.

4. В присутствии всех исследованных катализаторов и постоянной температуре процент разложения метанола падает с увеличением объемной скорости, однако это понижение процента разложения происходит значительно медленнее, чем возрастает объемная скорость.

5. С повышением температуры при $V = \text{Const.}$ для всех исследованных катализаторов процент разложения метанола увеличивается.

6. Активность сложного катализатора с увеличением в нем содержания сульфида меди изменяется по сложной кривой, имеющей в исследованном интервале 2 минимума (при 0,5 и 8% CuS) и 1 максимум (при 4% CuS).

7. Распад паров метанола протекает по закону, характерному для реакции кажущегося нулевого порядка. Вычислены константы скорости.

8. По температурным изменениям констант скоростей были вычислены кажущиеся энергии активации, причем для катализаторов, полученных из ZnS , $ZnS + 0,5 CuS$, $ZnS + 1\% CuS$, $ZnS + 2\% CuS$, $ZnS + 4\% CuS$, $ZnS + 8\% CuS$, $ZnS + 16\% CuS$, они оказались соответственно равными 42400, 43200, 49500, 47800, 49300, 54500 и 32700 кал/моль.

9. Делается предположение, что процесс распада метанола в адсорбционном слое является последовательной реакцией, состоящей из двух ступеней, причем в первой из них метанол разлагается на формальдегид и водород и во второй формальдегид распадается на окись углерода и водород. Вычисленные нами энергии активации (за исключением $E = 32700$ кал.) повидимому, относятся ко второй стадии разложения метанола. Наличие в газообразных продуктах разложения, кроме CO и H_2 , других газов (CO_2 , CH_4 и др.) объясняется наличием побочных реакций.

10. Для синтеза метанола в качестве катализаторов могут быть предположительно рекомендованы цинк-медные катализаторы, исходная сульфидная форма которых содержит от 1 до 4% CuS .

ЛИТЕРАТУРА.

1. Bader a. Thomas.—Celanese Corp. of America USP 1942530 (от 10.II—30; 9.I.1934 г.).
2. Долгов, Карпинский и Силина.—„Химия твердого топлива“. V. 5, 470, 1934 г.
3. Arkus a. Perkins.—J. Phys. Chem., 32, 221, 1928 г.
Smith a. Hawk.—J. Phys. Chem., 32, 415, 1928 г.
Storch.—J. Phys. Chem., 32, 1743, 1928 г.
Lewis a. Fröhlich.—Ind Eng. Chem., 20, 285, 1928 г.
Audibert a. Raineau.—Ind. Fng. Chem., 20, 1105, 1928 г.
Hoffman a. Dodge.—Ind. Eng. Chem., 21, 1056, 1929 г.
Плотников и Иванов.—Журн. Хим. Пром., 6, 941, 1929 г.
4. По данному вопросу см. статью Emmett в книге Кертиса „Связанный азот“, ГХТИ, 1933 г., в которой, в частности, рассматривается процесс разложения аммиака на железных катализаторах.
5. Kahlbaum.—Z. Phys. Chem., 26, 577, 1898 г.
6. Natta.—G. chim. ind. ed appl., 12, 13, 1930 г.
Hüttig u. Feher.—Z. anorg. Chem., 197, 129, 1931 г.
Hüttig, Kostelitz u. Feher.—Z. anorg. Chem., 198, 206, 1931 г.
Hüttig u. Steiner.—Z. anorg. Chem., 199, 149, 1931 г.
Ушаков, Зимаков и Зиновьев.—Журнал Хим. Промышл., 2, 590, 1931 г.
Иванников, Фрост и Шапиро.—„Доклады Академии наук“. 1933 г.
Долгов.—„Методы химического использования окислов углерода“. ОНТИ, 1936 г.
7. О процессе отравления цинк-хромовых катализаторов смотри работу Велистовой и Карпова, Бюллетень ГИИВД'а 7, 65, 1933 г.
8. Dohse.—Z. Phys. Chem., 8, 3, 159, 1930 г.
9. Курин.—Журнал Хим. Промышл., 7, 475, 1937 г.
Курин и Блох.—Журн. Прикл. Хим., 5, 734, 1938 г.
10. Arrhenius.—Z. Phys. Chem., 4, 226, 1889 г.
11. Гиншельвуд.—Кинетика газовых реакций. ГГГИ, 1933 г.
12. Эйкен и Раковский.—Химическая кинетика и катализ, ГХТИ, 1932 г.