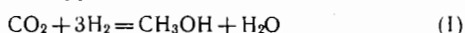


УДК 661.721.41.001

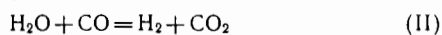
О ТОРМОЖЕНИИ ВОДЯНЫМ ПАРОМ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ*

Ф. С. ШУБ, М. И. ТЕМКИН

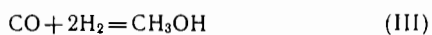
Промышленный синтез метанола из монооксида углерода и водорода на низкотемпературных медьсодержащих катализаторах, таких, как СММ-1 (оксиды меди, цинка и алюминия), проводят при температурах, близких к 250 °С, и давлениях 5—10 МПа с использованием газовых смесей, содержащих наряду с СО и Н₂ небольшое количество (несколько процентов) СО₂. Как установили Розовский и соавторы [1—4], в указанных условиях метанол образуется не из СО, а из СО₂ по уравнению



Реакция (I) сопровождается сдвигом водяного газа:



В итоге СН₃ОН получается в основном из СО, как если бы происходила реакция



Эти представления подтверждены в работе [5].

Лин обнаружила, что вода снижает скорость реакции (I) не только из-за ее обратимости: вода тормозит протекание реакции (I) в прямом направлении [4, 6, 7]. Результаты опытов при 2—7,6 МПа, в которых концентрация СО₂ велика и выход СН₃ОН много меньше равновесного, были описаны уравнением

$$r = aP_{\text{H}_2} / (1 + b'P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (I)$$

где r — скорость образования СН₃ОН; a и b' — постоянные; P_{H_2} и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — парциальные давления.

Исследование кинетики реакции (I) в прямом и обратном направлении при атмосферном давлении в безградиентном реакторе привело к выводу [8, 9], что торможение прямой реакции водой определяется не величиной $P_{\text{H}_2\text{O}}$, а соотношением $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$, поэтому при указанных выше условиях опытов Лин уравнение (I) должно быть заменено следующим:

$$r = aP_{\text{H}_2} / (1 + bP_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) \quad (2)$$

где b — постоянная. Отмечено [8], что это подтверждается и данными работы [7] по зависимости r от общего давления P .

Кроме того, в опытах при 200 °С было обнаружено [9], что высокие содержания Н₂О в газовой смеси вызывают наряду с торможением реакции (I), описываемым кинетическим уравнением, частичную дезактивацию катализатора. Процесс дезактивации происходит медленно — он продолжается часами. После снижения содержания Н₂О каталитическая активность остается уменьшенной по сравнению с наблюдавшейся до проведения реакции при высоком содержании Н₂О. Подобный эффект при 5 МПа и 190 °С описан в недавно опубликованной монографии [4, с. 198].

Торможение реакции водой, аналогичное представленному уравнением (2), было получено для паровой конверсии метана [10] и этана [11] на никеле.

* Публикуется в порядке обсуждения.

Оно было объяснено блокировкой поверхности атомами О, находящимися в равновесии с Н₂О и Н₂ в газовой фазе:



В монографии [4] вновь утверждается, что торможение реакции (I) водой не зависит от концентрации водорода. Это заключение обосновывается данными по влиянию добавок воды на скорость синтеза метанола на катализаторе СММ-1 из смесей Н₂ и СО₂ при 190 °С и 5 МПа (см. табл. 18 в [4], с. 199). Реакция происходила в проточно-циркуляционной системе, но с конденсацией СН₃ОН и Н₂О в цикле, так что реактор фактически был проточным. Так как степень превращения реагентов в опытах, результаты которых сведены в табл. 18 [4], а также в рассматриваемых ниже опытах ([4], табл. 19, с. 200) была мала, будем считать P_{H_2} и P_{CO_2} постоянными по длине слоя катализатора и будем пренебрегать изменением объема газовой смеси в ходе реакции. Кроме того, поскольку в обсуждаемых опытах скорость реакции (II) много меньше скорости реакции (I) (будет показано ниже), то практически постоянно и P_{CO} .

Аргументация в пользу независимости тормозящего действия Н₂О от P_{H_2} состоит в следующем [4]: при практически неизменных P_{CO_2} и объемной скорости, но различных P_{H_2} добавление равных количеств Н₂О на входе в реактор приводит к одинаковому снижению удельной производительности реактора по метанолу W , а именно — приблизительно в два раза, как при $P_{\text{H}_2} = 20 \cdot 10^5$ Па, так и при почти вдвое большем*.

Так как реакцию (I) тормозит не только добавленная Н₂О, но и Н₂О, образующаяся в ходе реакции, то для более полного обсуждения тормозящего действия Н₂О надо знать, сколько ее образуется. В табл. 18 [4] значения $P_{\text{H}_2\text{O}}$ на выходе из реактора не приведены. Такие данные имеются в табл. 19 [4], содержащей результаты опытов со смесями СО₂ и Н₂ без добавления Н₂О также при 190 °С. Приведенные в этой таблице значения W в ммоль/(г·с) и объемной скорости v_0 в ч⁻¹ при учете насыпной плотности («насыпной вес») невосстановленного катализатора СММ-1; равной 1,2 кг/л, дают возможность вычислить $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ на выходе из реактора:

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 22,4 \cdot 10^{-3} \cdot 1,2 \cdot 3600PW/v_0 \quad (3)$$

Получаем $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ в тех же единицах, в каких выражено P . В табл. 19 [4] $P = 5,35 \cdot 10^6$ Па (среднее).

В табл. 1 сопоставлены результаты расчета $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ на выходе по данным табл. 19 [4] и значения $P_{\text{H}_2\text{O}}$ на выходе, взятые из этой же таблицы. Видно, что величины $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ на выходе из реактора практически совпадают. Следовательно, в условиях

* Мы применяем для упрощения обозначение W взамен W_3 в табл. 18 и 19 [4]. На рисунках монографии [4] та же величина обозначена W или $W_{\text{CH}_3\text{OH}}$; в формулах [4] W обозначает скорость реакции (I).

Таблица 1

Строка табл. 19 [4]	$P_{\text{СН}_3\text{ОН}} \cdot 10^5 \text{ Па}$	$P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^5 \text{ Па}$
1	0,12	0,10
2	0,16	0,15
3	0,11	0,11
4	0,27	0,23
5	0,28	0,25
6	0,11	0,10
7	0,14	0,15

опытов, результаты которых представлены в табл. 19 [4]; происходит только реакция (I), скорость реакции (II) пренебрежимо мала. Этому выводу не противоречит присутствие в газовой смеси заметных количеств CO , поскольку последний накапливается в объеме цикла благодаря рециркуляции. Отметим, что так как величины $P_{\text{CO}_2}P_{\text{H}_2}/(P_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{CO}})$ в опытах табл. 19 [4] больше константы равновесия реакции (II), равной 280 при 190°C , то сдвиг водяного газа в этих опытах был бы направлен в сторону образования H_2O .

Полагаем, что и в опытах табл. 18 [4], проведенных при той же температуре и близких парциальных давлениях веществ, реакция (II) практически не происходила. Поэтому

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{СН}_3\text{ОН}} + P_{\text{H}_2\text{O}}^0 \quad (4)$$

где $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$ — парциальное давление добавленной воды. Отсутствие реакции (II) позволяет определить $P_{\text{H}_2\text{O}}$ на выходе из реактора, вычисляя $P_{\text{СН}_3\text{ОН}}$ на выходе по уравнению (3). Табл. 2 содержит данные табл. 18 [4], использованные в монографии для заключения о независимости тормозящего действия H_2O от P_{H_2} ; они дополнены значениями $P_{\text{H}_2\text{O}}$ на выходе из реактора, вычисленными по равенствам (3) и (4). Эти значения, согласно любезному сообщению авторов монографии [4], почти совпадают с измеренными в их опытах, чем подтверждается, что при обсуждении табл. 18 [4] реакцию (II) можно не учитывать.

Как было отмечено, реакция (I) происходит в условиях обсуждаемых опытов практически при постоянном объеме. Поэтому ее скорость можно представить как $dP_{\text{H}_2\text{O}}/dt$, где τ — время контакта. При постоянном P_{H_2} как уравнение (1), так и уравнение (2) равноценны следующему уравнению:

$$dP_{\text{H}_2\text{O}}/dt = aP_{\text{H}_2}^0/(1 + \beta P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (5)$$

где β — постоянная ($\beta = b'$ или $\beta = b/P_{\text{H}_2}$). Интегрирование дает

$$[(P_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{вых}} - P_{\text{H}_2\text{O}}^0]/\tau = aP_{\text{H}_2}^0/(1 + \beta P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (6)$$

где $(P_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{вых}}$ — значение $P_{\text{H}_2\text{O}}$ на выходе из реактора;

$\bar{P}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} [P_{\text{H}_2\text{O}}^0 + (P_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{вых}}]$. Величина $[(P_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{вых}} - P_{\text{H}_2\text{O}}^0]/\tau$ лишь постоянным множителем отличается от W . Таким образом, если справедливо уравнение (1) или уравнение (2) и реакция (II) не происходит, то удельная производительность реактора W зависит от $\bar{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ (среднего арифметического из $P_{\text{H}_2\text{O}}$ на входе и выходе), так же, как скорость реакции r зависит от

$P_{\text{H}_2\text{O}}$. В табл. 2 приведены величины $\bar{P}_{\text{H}_2\text{O}}$. Видно, что $\bar{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ в опытах с добавлением воды (строки 2 и 4) практически не отличаются от $P_{\text{H}_2\text{O}}$ в соответствующих опытах без добавления воды (строки 1 и 5). Но тогда значительное уменьшение W , наблюдаемое в опытах при добавлении воды, никак не согласуется с уравнением (5).

Впрочем, и без интегрирования видно, что обсуждаемые данные не могут быть описаны ни уравнением (1), ни уравнением (2) (и каким-либо иным подобным уравнением); так как результатом добавления воды при неизменных P_{H_2} и v_0 (а также P_{CO_2} и P_{CO}) в опытах было не увеличение $P_{\text{H}_2\text{O}}$ на выходе из реактора, а его снижение (см. табл. 2). Поэтому данные табл. 18 [4] не позволяют не только сделать выбор между уравнениями (1) и (2), но и вообще судить о том, как торможение реакции (I) водой отражается в кинетическом уравнении.

Продолжим обсуждение табл. 19 [4]. В монографии данные таблицы использованы для доказательства того, что скорость реакции (I) пропорциональна P_{H_2} . Действительно, согласно данным таблицы, изменение P_{H_2} более чем в два раза сопровождается пропорциональным изменением W . Но из таблицы видно, кроме того, что пропорционально P_{H_2} изменяется и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ на выходе [потому что $P_{\text{СН}_3\text{ОН}}$ на выходе пропорционально W , а $P_{\text{H}_2\text{O}}$ в отсутствие реакции (II) равно $P_{\text{СН}_3\text{ОН}}$]. Поскольку H_2O сильно тормозит реакцию (что видно из рис. 55 [4, с. 201]), то пропорциональность между W и P_{H_2} возможна лишь, если торможение определяется не величиной $P_{\text{H}_2\text{O}}$, а соотношением $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$, остающимся неизменным при увеличении P_{H_2} .

То обстоятельство, что в условиях опытов табл. 19 [4] реакция (II) не происходит, делает данные этой таблицы особенно подходящими для рассмотрении кинетики реакции (I), так как освобождает от необходимости знать кинетику реакции (II) при синтезе метанола в проточном реакторе (если не прибегать к дифференцированию опытных данных, дающему малую точность). На основе опытов при атмосферном давлении и температурах от 160 до 250°C было предложено [8, 9, 12, 13] следующее уравнение для скорости образования $\text{СН}_3\text{ОН}$ по реакции (1):

$$r = \frac{k_+ P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} [1 - P_{\text{СН}_3\text{ОН}} P_{\text{H}_2\text{O}} / (K_p P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}_2})]}{(1 + k_1 P_{\text{CO}_2} + k_2 P_{\text{СН}_3\text{ОН}} / P_{\text{H}_2}) (1 + k_3 P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} + k_4 P_{\text{CO}})} \quad (7)$$

Здесь k_+ и $k_1 - k_4$ — постоянные, K_p — константа равновесия реакции (I), выраженной через парциальные давления. Уравнение (7) допускает различные интерпретации, общим для них является предположение о том, что на поверхности катализатора имеются места двух родов и определяющая скорость стадия реакции происходит на паре соседних мест разного рода. Стехиометрическое число этой стадии равно 1.

Зависимость постоянных уравнения (7) от температуры была представлена формулами вида $k = A \exp(B/T)$. Полученные из опытных данных (с учетом ограничений величин A) значения A и B [12, 13] дают для 190°C следующие значения постоянных: $k_+ = 8,1 \cdot 10^{-12}$ моль/(ч·г·Па²), $k_1 = 9,0 \cdot 10^{-4}$ Па⁻¹, $k_2 = 1,4 \cdot 10^3$, $k_3 = 4,9 \cdot 10^2$, $k_4 = 4,8 \cdot 10^{-6}$ Па⁻¹. В отличие

Таблица 2.

Строка табл. 18 [4]	v_0 , 10^4 ч^{-1}	$P_x \cdot 10^5 \text{ Па}$ (на входе)				$\frac{W}{\text{ммоль г·с}}$	$P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^5 \text{ Па}$ (на выходе)	$\bar{P}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^5 \text{ Па}$	$\frac{W_{\text{выч}}}{\text{ммоль г·с}}$	$W/W_{\text{выч}}$
		CO_2	CO	H_2	H_2O					
1	6,2	9,8	2,3	20,5	—	1,25	0,098	0,049	1,33	0,94
2	6,2	9,8	2,1	20,7	0,026	0,65	0,077	0,052	1,23	0,53
3	6,2	10,6	0,75	18,8	—	1,24	0,097	0,048	1,46	0,85
4	8,6	10,4	0,2	37,4	0,032	1,25	0,102	0,067	3,12	0,40
5	8,6	10,1	0,2	37,4	—	2,35	0,132	0,066	3,47	0,68

Таблица 3

№	Номер загрузки	$v_0, 10^4$ ч ⁻¹	$P_{CO_2}, 10^5$ Па	$P_{H_2}, 10^5$ Па	W, мкмоль/(г·с)	
					опытная	вычисленная
1	1	6,6	0,16	17,3	1,48	1,47
2	2	5,7	0,22	22,4	1,71	1,72
3	1	6,6	0,2	16,8	1,44	1,42
4	1	6,6	0,35	40,2	3,47	3,33
5	2	5,7	0,35	40,3	3,05	3,16
6	1	5,8	0,2	15,0	1,24	1,20
7	2	5,0	0,4	17,7	1,36	1,32

от W в табл. 19 [4], k_+ отнесена к массе восстановленного катализатора. Согласно уравнению для константы равновесия K_f реакции (1), выраженной через летучести [14], K_f при 190 °С равна $1,2 \cdot 10^{-4}$ атм⁻². Для оценки влияния обратимости реакции (1) на ее скорость можно не учитывать отличие K_p от K_f . Используя данные табл. 1, находим, что в опытах табл. 19 [4] наибольшее значение $P_{CH_3OH} P_{H_2O} / (K_f P_{H_2}^3 P_{CO_2}) = 2,5 \cdot 10^{-3}$ (строка 6). Следовательно, в этих опытах реакция (1) практически необратима. Из данных табл. 19 [4] и табл. 1 и приведенных значений постоянных уравнения (7) следует, что $k_1 P_{CO_2} \gg k_2 P_{CH_3OH} / P_{H_2}$ и $k_1 P_{CO_2} \gg 1$, а $k_4 P_{CO}$ сравнимо с 1. Следовательно, в условиях опытов табл. 19 [4] уравнение (7) сводится к уравнению (2) с постоянными

$$a = k_+ / [k_1(1 + k_4 P_{CO})] \quad (8)$$

$$b = k_3 / (1 + k_4 P_{CO})$$

Представим W следующим образом:

$$W = \psi W^* \quad (9)$$

где W^* — удельная производительность реактора, которая была бы, если бы вода не тормозила реакцию, т. е. при $k_3 = 0$, ψ — фактор торможения реакции водой. Так как P_{H_2} и P_{CO} постоянны по длине слоя катализатора, то скорость реакции r^* при $k_3 = 0$ также постоянна по длине слоя катализатора:

$$r^* = \frac{k_+ P_{H_2}}{k_1(1 + k_4 P_{CO})} \quad (10)$$

Поэтому r^* является удельной производительностью реактора при $k_3 = 0$. Насыпная плотность восстановленного катализатора равна 1,1 кг/л. Учитывая различие единиц W^* [мкмоль/(г невосст·с)] и r^* [моль/(г восст·ч)], получаем, что

$$W^* = 1,1 \cdot 10^6 r^* / (1,2 \cdot 3600) \quad (11)$$

Из величины W^* по уравнению (3) определяем $P_{CH_3OH}^*$ — парциальное давление CH_3OH на выходе из реактора при $k_3 = 0$. Интегрирование уравнения (5) с $\beta = b/P_{H_2}$ дает для условий опытов табл. 19 [4], т. е. для $P_{H_2O} = P_{CH_3OH}$

$$\psi = \frac{\sqrt{1 + 2bP_{CH_3OH}^*/P_{H_2}} - 1}{bP_{CH_3OH}^*/P_{H_2}} \quad (12)$$

Согласно равенствам (3), (8), (10) и (11)

$$bP_{CH_3OH}^*/P_{H_2} = \frac{22,4 \cdot 10^3 \cdot 1,1 \Gamma(k_+ k_3 / k_1) P}{v_0(1 + k_4 P_{CO})^2} \quad (13)$$

Уравнения (12) и (13) показывают, что при $P_{H_2O}^0 = 0$ фактор торможения водой ψ не зависит от P_{H_2} . Если $P_{H_2O}^0 \neq 0$, то интегрирование дает:

$$\psi = \frac{\sqrt{(1 + bP_{H_2O}^0/P_{H_2})^2 + 2bP_{CH_3OH}^*/P_{H_2}} - (1 + bP_{H_2O}^0/P_{H_2})}{bP_{CH_3OH}^*/P_{H_2}} \quad (14)$$

В этом случае при данном $P_{H_2O}^0$ значение ψ тем ближе к 1, чем больше P_{H_2} .

В табл. 3 приведены данные табл. 19 [4] и вычисленная из них по уравнениям (9) — (13) с использованием приведенных выше значений постоянных уравнения (7) удельная производительность реактора W (во всех опытах $P_{CO_2} \approx 10 \cdot 10^5$ Па). Так как величины v_0 мало различаются и P_{CO} малы, то торможение водой почти одинаково во всех опытах, ψ близок к 0,4; иными словами, производительность реактора снижена вследствие торможения водой приблизительно в 2,5 раза.

Совпадение вычисленных и опытных значений W в табл. 3 показывает, что торможение водой подчиняется уравнению (2), а не (1). Подчеркнем, что для вычисления W не производили подбор постоянных по данным табл. 19 [4], а использовали кинетические параметры, полученные на основе измерений скорости реакции (1) на катализаторе СММ-1 при атмосферном давлении. Так как в опытах табл. 19 [4] общее давление $P = 53,5 \cdot 10^5$ Па, то, следовательно, уравнение (7) допускает экстраполяцию при увеличении давления более чем в 50 раз. Это является веским подтверждением уравнения (7).

В табл. 2 приведены значения W , вычисленные с помощью уравнений (9) — (13) и (9) — (11), (13) и (14). Они больше опытных, причем в разной степени; следовательно, данные табл. 18 [4] относятся к состояниям катализатора со сниженной активностью. Это видно и без вычислений при сравнении табл. 18 [4] и 19 [4]. Так, согласно табл. 19 [4] (строка 4), при $v_0 = 6,6 \cdot 10^4$ ч⁻¹, $P_{CO_2} = 10,1 \cdot 10^5$ Па, $P_{CO} = 0,35 \cdot 10^5$ Па и $P_{H_2} = 40,2 \cdot 10^5$ Па была получена $W = 3,7$ мкмоль/(г·с), а согласно табл. 18 [4] (строка 7), при $v_0 = 6,4 \cdot 10^4$ ч⁻¹, $P_{CO_2} = 11,1 \cdot 10^5$ Па, $P_{CO} = 0,2 \cdot 10^5$ Па и $P_{H_2} = 36,5 \cdot 10^5$ Па, т. е. при почти тех же условиях, $W = 2,2$ мкмоль/(г·с).

Можно предположить, что в опытах табл. 18 [4] происходила дезактивация катализатора водой. Но тогда требуют объяснения следующие, на первый взгляд противоречивые, результаты. При атмосферном давлении и 200 °С наблюдали [9] дезактивацию при $P_{H_2O} = 3 \cdot 10^2$ Па. В опытах табл. 19 [4] при 5 МПа и 190 °С на выходе из реактора P_{H_2O} много больше: от $1 \cdot 10^4$ Па до $2,5 \cdot 10^4$ Па, при этом дезактивации не было. С другой стороны, согласно табл. 2, если на входе в реактор $P_{H_2O}^0 = 3 \cdot 10^3$ Па, то при тех же условиях происходит дезактивация.

Эти факты, однако, делаются понятными, если принять, что метанол способен защищать катализатор от дезактивирующего действия воды, причем граница этого действия определяется не величиной P_{H_2O} , а отношением P_{H_2O}/P_{CH_3OH} . Тогда в проточном реакторе первый по ходу газа слой катализатора будет дезактивироваться даже при небольшом $P_{H_2O}^0$, так как в этом слое мало CH_3OH ; в результате будет постепенно снижаться P_{CH_3OH} в следующем по ходу газа слое, что вызовет его дезактивацию и т. д. и дезактивация будет распространяться все дальше от входа в реактор.

В опытах при атмосферном давлении [9] без добавления воды $0,3 < P_{H_2O}/P_{CH_3OH} < 4$ (происходил сдвиг водяного газа), а в опытах табл. 19 [4] отношение $P_{H_2O}/P_{CH_3OH} = 1$ по всему объему слоя катализатора; дезактивации в обоих случаях не наблюдается. В опытах при атмосферном давлении с добавлением H_2O начальное $P_{CH_3OH} = 0,2 \cdot 10^2$ Па, так что $P_{H_2O}/P_{CH_3OH} \geq 15$; при таком соотношении CH_3OH не защищает катализатор от дезактивации. Вероятно, H_2O дезактивирует катализатор потому, что окисляет его, а защитное действие CH_3OH обусловлено тем, что он является энергичным, быстро действующим восстановителем.

Приведенное предположительное объяснение результатов опытов, приведенных в табл. 18 [4], можно

Хим. пром., 1990, № 12: (709) 5

проверить. Для этого нужно повторить опыты, добавляя на входе в реактор, кроме H_2O , также CH_3OH в примерно таком же количестве. Тогда должно наблюдаться лишь торможение реакции (1) без дезактивации катализатора.

На основе тех же данных, какие представлены в табл. 18 [4], и такого же их обсуждения, как в монографии [4], в работе [15] (см. также [4])* сделан выбор уравнением кинетики синтеза метанола Розовского и Лин

$$r = \frac{k P_{H_2} P_{CO_2} [1 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / (K_P P_{CO_2} P_{H_2}^3)]}{P_{CO_2} + K_2 P_{CO_2} P_{H_2O} + K_1 P_{H_2O}} \quad (15)$$

где k , K_1 и K_2 — постоянные, и уравнением (7) в пользу уравнения (15). При $K_1 P_{H_2O} \ll (P_{CO_2} + K_2 P_{CO_2} P_{H_2O})$ и $P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_P P_{CO_2} P_{H_2}^3 \ll 1$ уравнение (15) сводится к уравнению (1). Из приведенного выше обсуждения следует, что опытные данные табл. 19 [4] совместимы с уравнением (7), но не с уравнением (15); что касается данных табл. 18 [4], то они не совместимы ни с уравнением (7), ни с уравнением (15) и поэтому нуждаются в особом объяснении.

* В работе [15] величины $P_{H_2O}^0$ меньше, чем в табл. 18 [4], в 10 раз; эта опечатка исправлена в монографии [4] (см. подстрочное примечание на с. 208).

Библиографический список

- Каган Ю. Б., Либеров Л. Г., Сливинский Е. В. и др. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. С. 1093; Т. 224. С. 1081.
- Каган Ю. Б., Розовский А. Я., Лин Г. И. и др. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 809.
- Розовский А. Я. // Там же. 1980. Т. 21. С. 97.
- Розовский А. Я., Лин Г. И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. М.: Химия, 1990.
- Кузнецов В. Д., Шуб Ф. С., Темкин М. И. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 661.
- Лин Г. И. Канд. дис. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1976.
- Материалы 3-й Всесоюзной конференции по кинетике гетерогенных каталитических реакций: Т. II/Лин Г. И., Розовский А. Я., Каган Ю. Б. и др. Калинин, 1980. С. 287.
- Шуб Ф. С., Кузнецов В. Д., Темкин М. И. // Хим. пром. 1983. № 12. С. 716.
- Кузнецов В. Д., Шуб Ф. С., Темкин М. И. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 606.
- Бодров И. М., Апелъбаум Л. О., Темкин М. И. // Там же. 1964. Т. 5. С. 696.
- Мешенко И. Т., Веселов В. В., Шуб Ф. С., Темкин М. И. // Там же. 1977. Т. 18. С. 962.
- Шуб Ф. С., Кузнецов В. Д., Иванова Р. А. и др. // Там же. 1984. Т. 25. С. 614; 1985. Т. 26. С. 349.
- Темкин М. И. // Болгарска Академия на науките: Изв. по химия. 1984. Т. 17. Кн. 1. С. 50.
- Кузнецов В. Д., Шуб Ф. С., Бельшева Т. В., Темкин М. И. // ТОХТ. 1977. Т. 11. С. 866.
- Малиновская О. А., Розовский А. Я., Золотарский И. А. и др. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 970.