

УДК 542.941.8:547.59

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2016 г. А. М. Алиев, З. А. Шабанова, У. М. Наджаф-Кулиев, С. М. Меджидова

Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Баку

E-mail: [itpcht@itpcht.ab.az](mailto:itpcht@itpcht.ab.az)

Поступила в редакцию 09.09.2015 г.

Исследованы каталитические активности модифицированных цеолитов в реакции селективного окислительного дегидрирования циклогексана. Установлено, что полиметаллцеолитный катализатор CuZnCoCr-клинотилолит (0.5% Cu<sup>2+</sup>, 0.2% Zn<sup>2+</sup>; 0.1% Co<sup>2+</sup>; 0.1% Cr<sup>3+</sup>) проявляет наиболее высокую активность в рассматриваемой реакции. Предложена кинетическая схема механизма протекания реакций и на основе стадийных схем механизма разработана кинетическая модель процесса. Рассчитаны численные значения кинетических параметров.

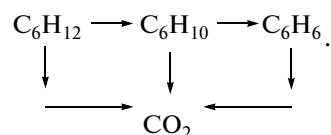
**Ключевые слова:** циклогексен, окислительное дегидрирование, гетерогенный катализ, полиметаллцеолитные катализаторы.

**DOI:** 10.7868/S002824211604002X

Алициклические диеновые углеводороды являются исходным сырьем для синтеза различных классов полифункциональных веществ. Функциональные производные этих соединений в связи с высокой активностью кратной связи используются в синтезе полимерных и композиционных материалов специального назначения, физиологически активных соединений, а также хиральных синтонов для направленного получения аналогов природных соединений и лекарственных препаратов. Одно из перспективных направлений производства циклических непредельных углеводородов – одностадийное каталитическое превращение нафтеновых углеводородов, ресурсы которых в нефтях и продуктах их переработки весьма значительны. Наиболее широко исследована реакция каталитического дегидрирования нафтеновых углеводородов в бескислородном режиме [1–3]. Известно, что это реакция, ограниченная термодинамически, осуществляется в жестких условиях, приводящих к ароматизации и осмолению значительной части углеводородной фракции, а также быстрому закоксовыванию и дезактивации применяемых катализаторов.

Окислительное дегидрирование нафтенов с получением алициклических диеновых углеводородов относится к малоизученным гетерогенно-каталитическим реакциям, протекающим с участием кислорода. Использование в качестве акцепторов водорода молекулярного кислорода позволяет провести процесс в более мягких условиях и предотвратить вышеуказанные осложнения.

Каталитические свойства цеолитных катализаторов в реакции окисления циклогексана исследовались в работе [4]. Авторами было установлено, что на фожазитах в основном протекают реакции глубокого и окислительного дегидрирования с образованием диоксида углерода и бензола. Узкопористые цеолиты (содалит, шабазит, эрионит, морденит, клинотилолит и натролит) проявляют селективность в образовании циклогексена по следующей схеме:



Циклогексадиен-1,3 в продуктах окисления циклогексана на всех исследованных в качестве катализатора цеолитах не был обнаружен; данные по получению циклогексадиена-1,3 окислительным дегидрированием циклогексана на цеолитных катализаторах в литературе отсутствуют.

Описано широкое применение циклогексадиена-1,3 для производства ряда физиологически активных соединений, получения пищевых добавок (шафран), цветочно-фруктовых духов (Poison Dior), различных полимеров и т.д. [5]. С этой точки зрения синтез высокоактивного и селективного катализатора на основе цеолитов для реакции селективного окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен-1,3 имеет большое теоретическое и практическое значение.

В настоящей работе приведены результаты исследований окислительного дегидрирования цик-

**Таблица 1.** Окислительное дегидрирование циклогексана на различных исходных цеолитах ( $T = 380^\circ\text{C}$ ,  $V = 2000 \text{ ч}^{-1}$ , циклогексан :  $\text{O}_2 = 1 : 1$ )

Цеолит	$X, \%$	$S, \%$	Выход продуктов реакции, %					
			$\text{C}_6\text{H}_{10}$	$\text{C}_6\text{H}_8$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{CO}_2$
NaY	20.4	—	—	—	3.1	0.3	—	16.6
NaX	19.2	—	0.9	—	2.7	1.2	0.5	13.9
NaA	22.3	5.4	16.3	1.2	0.9	2.1	0.7	1.1
Морденит	16.6	7.8	12.5	1.3	1.1	0.7	0.3	0.7
Клиноптилолит	23.5	19.5	15.8	4.6	1.7	0.3	0.8	0.3

Примечание:  $X$  – конверсия спирта;  $S$  – селективность процесса по циклогексадиену-1,3.

логексана молекулярным кислородом с целью выявления условий избирательного образования циклогексадиена-1,3 в присутствии модифицированных цеолитных катализаторов и изучения кинетики и механизма реакции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию осуществляли на лабораторнойточной установке с кварцевым реактором над стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении, в температурном интервале  $280\text{--}390^\circ\text{C}$ , объемной скорости газовой смеси  $1000\text{--}3000 \text{ ч}^{-1}$  и мольном соотношении циклогексан :  $\text{O}_2$  :  $\text{N}_2 = 1 : (0.24\text{--}1) : 5.3$ . Использованы синтетические цеолиты NaY ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \lambda = 4.2$ ), NaX ( $\lambda = 2.9$ ), NaA ( $\lambda = 2.0$ ) и природные цеолиты клиноптилолит ( $\lambda = 8.68$ ) и морденит ( $\lambda = 9.6$ ) азербайджанского месторождения, модифицированные различными катионами переходных и непереходных элементов (Zn, Cu, Co, Cr, Mn, Fe, Mg, Mo и т.д.).

Катализаторы были синтезированы ионообменным методом. Перед ионным обменом природные цеолиты обрабатывали  $0.5 \text{ N HCl}$ . Количество введенных в состав цеолита элементов было определено ионоспектральным анализом на приборе ICP-MS Agilent 7700 и составляло  $0.1\text{--}2\%$  от массы цеолита. Использовали катализаторы с размером частиц  $0.25\text{--}0.63 \text{ мм}$  и циклогексан чистотой  $99.5\%$ .

Анализ сырья и продуктов реакции осуществляли на газовом хроматографе, непосредственно соединенном с реакционным узлом, в колонке длиной  $3 \text{ м}$ , заполненной паропаком-Т, в условиях линейно-программированного подъема температуры термостата хроматографа от  $50$  до  $200^\circ\text{C}$ . Анализ продуктов реакции проводили также на газовом хроматографе "Agilent 7890" с массовым детектором "Agilent-5975" с колонкой HP-5 MS длиной  $30 \text{ м}$ . Полученный циклогексадиен-1,3 был идентифицирован методами хромато-масс-спектрометрии, ИК- и УФ-спектроскопии.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования позволили выявить как специфические, так и общеизвестные для гетерогенно-окислительных каталитических процессов закономерности окислительного дегидрирования насыщенных алициклических углеводородов и осуществить подбор эффективно катализатора для изучаемой реакции.

Было установлено, что преобразование циклогексана на исследуемых катализаторах происходит по следующим направлениям: окислительное дегидрирование; парциальное и глубокое окисление. Сначала была исследована каталитическая активность исходных цеолитов в реакции окислительного дегидрирования циклогексана. В табл. 1 приведены результаты исследований на цеолитах, не содержащих катионы металлов. Результаты исследования подтвердили, что Na-формы фожазитов, внутренние полости которых доступны молекулам циклогексана, активны только при глубоком окислении и эти цеолиты практически не активируют окислительное дегидрирование циклогексана в циклогексен и циклогексадиен-1,3 [6, 7]. Вероятно, это объясняется прочной адсорбцией циклогексана на фожазитах. В отличие от широкопористых цеолитов (NaX, NaY) узкопористые цеолиты, характеризующиеся малой поверхностью ( $8.0\text{--}20.0 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и небольшими размерами пор ( $4.2\text{--}4.9 \text{ \AA}$ ) способствуют селективному превращению циклогексана в циклогексен. Из данных табл. 1 следует, что среди катионных форм узкопористых цеолитов наибольший выход циклогексадиена-1,3 наблюдается на природном клиноптилолите.

Введение в состав клиноптилолита катионов металлов, входящих в состав известных катализаторов дегидрирования (Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Mn, Mo), приводит к изменению активности этих катализаторов. Было установлено, что влияние катионов этих металлов неодинаково и в отдельности они проявляют относительно низкую каталитическую активность по выходу циклогексадиена-1,3. Так, в изученных условиях проведения реакции (табл. 2), на образцах, модифицированных катионами  $\text{Zn}^{2+}$  и

**Таблица 2.** Окислительное дегидрирование циклогексана на модифицированном природном клиноптилолите ( $T = 380^\circ\text{C}$ ,  $V = 2000 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1 : 5.3$ )

Номер опыта	Содержание цеолита, мас. %	X %	S %	Выход продуктов реакции, %					
				$\text{C}_6\text{H}_{10}$	$\text{C}_6\text{H}_8$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{CO}_2$
1	Zn (0.2)	14.3	2.8	0.7	0.4	0.3	12.1*	—	0.8
2	Cr (0.1%)	49.3	9.5	8.8	4.7	15.5	7.9	10.5	1.9
3	Cu (0.5%)	49.7	5.8	3.6	2.9	12.5	10.5	17.7	2.5
4	Co (0.1)	41.6	9.4	6.9	3.9	9.8	6.5	10.6	3.9
5	ZnNi (0.2 : 0.1)	18.2	2.7	0.8	0.5	0.9	14.8*	—	1.2
6	CuCr (0.5 : 0.1)	39.3	13.9	0.9	5.5	9.8	7.9	8.6	6.6
7	CuSn (0.5 : 0.1)	34.1	9.6	2.2	3.3	1.3	6.1	15.3	5.9
8	CuMn (0.5 : 0.1)	33.9	12.1	3.8	4.1	7.5	—	13.8	4.7
9	CuFe (0.5 : 0.25)	14.6	54.1	0.6	7.9	1.7	3.7	—	0.7
10	CoCr (0.1 : 0.1)	44.1	18.6	5.4	8.2	9.9	10.8	5.5	4.1
11	CoMnCu (0.1 : 0.5 : 0.5)	16.3	41.7	3.5	6.8	1.3	—	3.8	0.9
12	CoMnCr (0.1 : 0.5 : 0.5)	43.1	20.6	11.3	8.9	16.7	—	4.9	1.3
13	CuZnCo (0.5 : 0.2 : 0.1)	45.6	25.8	16.7	11.8	2.1	7.2	6.5	1.3
14	CoMoCr (0.1 : 0.5 : 0.1)	41.4	7.97	7.8	3.3	2.9	13.7	9.3	4.4
15	CuZnCoCr (0.5 : 0.2 : 0.1 : 0.1)	35.8	65.1	—	23.3	0.5	7.1	—	4.9
16	CuZnCoCr (2 : 2 : 1.0 : 0.5)	54.4	29.7	2.5	16.2	3.9	16.9	13.5	1.4

\* Выход гексена.

$\text{Ni}^{2+}$ , реакция окислительного дегидрирования циклогексана сопровождается деструктивным дегидрированием с образованием гексена (оп. № 1 и 5); модифицированных  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  — парциальным и глубоким окислительным дегидрированием с образованием циклогексанона и диоксида углерода (оп. № 3, 7 и 8), модифицированных  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{2+}$  — дегидрированием, парциальным и глубоким окислением с образованием бензола, циклогексанона и диоксида углерода (оп. № 2, 4, 10 и 14). В результате проведенных исследований было установлено, что наиболее высокий выход циклогексадиена-1,3 наблюдается на катализаторе CuZnCoCr-клиноптилолит, содержащем 0.5%  $\text{Cu}^{2+}$ , 0.2%  $\text{Zn}^{2+}$ , 0.1%  $\text{Co}^{2+}$ ; 0.1%  $\text{Cr}^{3+}$  (оп. № 15). Увеличение концентрации этих катионов в составе катализатора приводит к снижению выхода циклогексадиена-1,3 и повышению выхода продукта парциального окисления (оп. № 16, см. табл. 2).

Таким образом, проведенные исследования показали возможность превращения циклогексана в циклогексадиен-1,3 варьированием структуры и состава цеолитов. Определены оптимальный состав введенных в клиноптилолит катионов ( $\text{Cu}^{2+}$  — 0.5%;  $\text{Zn}^{2+}$  — 0.2%;  $\text{Co}^{2+}$  — 0.1%;  $\text{Cr}^{3+}$  — 0.1%) и оптимальные условия проведения реакции ( $T = 380^\circ\text{C}$ ,  $V_0 = 2000 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1 : 5.3$ ), при которых достигается выход циклогексадиена-1,3 23.3% при конверсии циклогексана 35.8%.

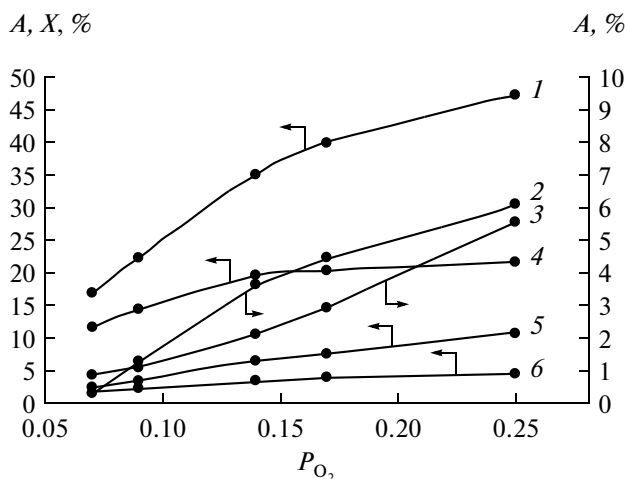
Кинетические опыты проводили на проточной установке при атмосферном давлении в интервале температур  $320\text{--}380^\circ\text{C}$ , объемной скорости  $500\text{--}3000 \text{ ч}^{-1}$ , парциального давления реагентов:  $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 0.05\text{--}0.14 \text{ атм.}$ ;  $P_{\text{O}_2} = 0.07\text{--}0.25 \text{ атм.}$

Для определения области протекания реакции была проведена серия опытов при различных размерах зерен катализатора (от 0.25 до 2 мм) и различных линейных скоростях исходного сырья. Результаты исследования влияния размеров частиц катализатора на ход реакции представлены в табл. 3.

Линейную скорость варьировали путем изменения объема катализатора (1.0, 1.5, 2.0, 2.5  $\text{см}^3$ ) с

**Таблица 3.** Влияние размеров частиц катализатора на ход реакции при мольном соотношении  $\text{C}_6\text{H}_{12} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1 : 5.3$ ,  $V_0 = 2000 \text{ ч}^{-1}$ ,  $T = 380^\circ\text{C}$ 

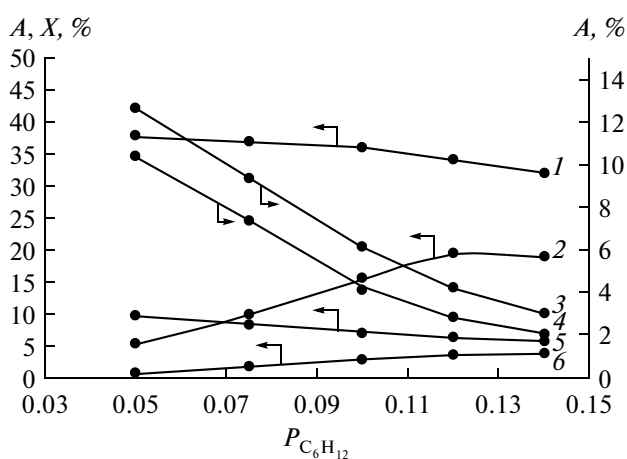
Размер частиц катализатора, мм.	Выход циклогексадиена-1,3, %	Селективность по циклогексадиену-1,3, %
0.25–0.40	23.1	65.1
0.40–0.63	23.2	65.2
0.63–1.25	23.3	65.1
1.25–1.60	23.4	65.2
1.60–2.00	23.3	65.1



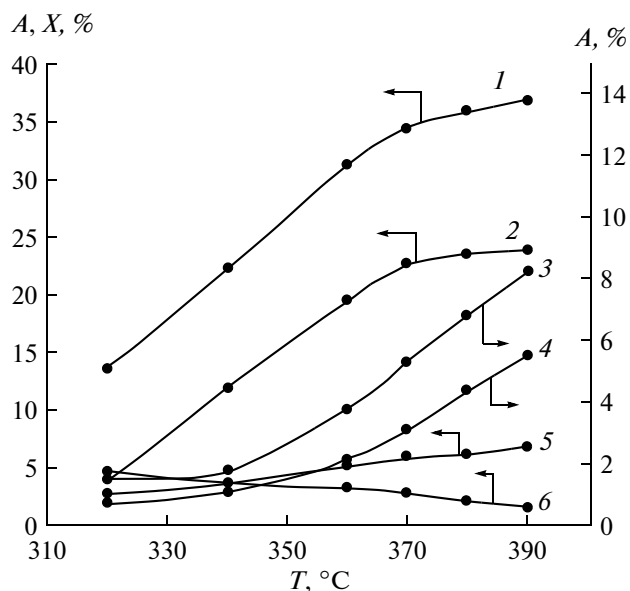
**Рис. 1.** Зависимость конверсии циклогексана  $X$  (кривая 1) и выходов  $A$  продуктов реакции: циклогексанола (2), диоксида-углерода (3), циклогексаниена (4), бензола (5) и циклогексена (6) от парциальных давлений кислорода при  $T = 340^\circ\text{C}$ ,  $V = 2000 \text{ ч}^{-1}$ ,  $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 0.12$ .

сохранением постоянной объемной скорости ( $2000 \text{ ч}^{-1}$ ) при мольном соотношении  $\text{C}_6\text{H}_{12} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1 : 5.3$  и  $T = 380^\circ\text{C}$ . Эксперименты показали, что изменение линейной скорости исходной смеси не оказывает существенного влияния на основные показатели процесса (выход циклогексаниена-1.3 составляет 23.1–23.4%, селективность по циклогексаниену-1.3 65–65.2%).

На основе проведенных исследований можно заключить, что внешне- и внутренидиффузионные факторы на скорость процесса не влияют и

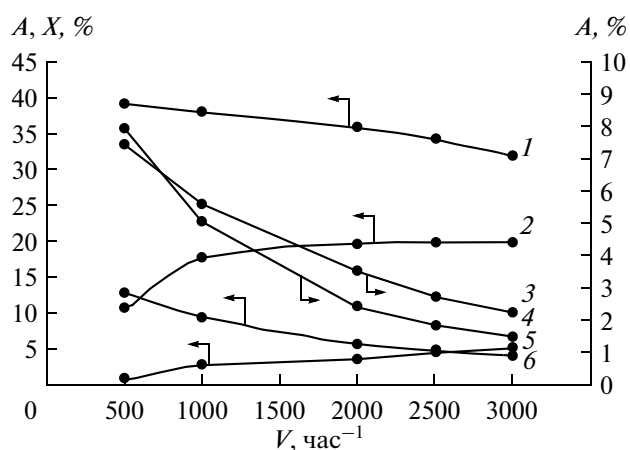


**Рис. 2.** Зависимость конверсии циклогексана  $X$  (кривая 1) и выходов  $A$  продуктов реакции: циклогексаниена (2), циклогексанола (3), диоксида-углерода (4), бензола (5) и циклогексена (6) от парциальных давлений циклогексана при  $T = 360^\circ\text{C}$ ,  $V = 2000 \text{ ч}^{-1}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0.14$ .



**Рис. 3.** Зависимости конверсии ( $X$ ) циклогексана (1) и выходов ( $A$ ) продуктов реакции: циклогексаниена (2), циклогексанола (3), диоксида-углерода (4), бензола (5) и циклогексена (6) от температуры реакции при мольном соотношении  $\text{C}_6\text{H}_{12} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1 : 5.3$  и  $V = 2000 \text{ ч}^{-1}$ .

реакция окислительного дегидрирования циклогексана на исследуемом катализаторе протекает в кинетической области, в которой все диффузионные этапы значительно быстрее всех химических стадий, составляющих механизм этой реакции. Результаты изучения влияния парциальных давлений реагентов на ход реакции представлены на рис. 1, 2.



**Рис. 4.** Зависимости конверсии ( $X$ ) циклогексана (1) и выходов ( $A$ ) продуктов реакции: циклогексаниена (2), циклогексанола (3), диоксида углерода (4), циклогексена (5) и бензола (6) от объемной скорости при мольном соотношении  $\text{C}_6\text{H}_{12} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1 : 5.3$  и  $T = 380^\circ\text{C}$ .

Как видно из рис. 1, увеличение  $P_{O_2}$  от 0.07 до 0.17 атм. приводит к повышению выхода циклогексадиена-1,3 от 5.9 до 13.1%, что объясняется увеличением концентрации поверхностного кислорода, а при дальнейшем увеличении  $P_{O_2}$  до 0.25 атм практически не изменяется (13.3%). Во всем изученном интервале с повышением парциального давления кислорода выход: циклогексена, бензола, диоксида углерода и циклогексанола и конверсия циклогексана увеличиваются.

Как видно из рис. 2 с ростом парциального давления циклогексана  $P_{C_6H_{12}}$  от 0.05 до 0.12 атм выход циклогексадиена-1,3 увеличивается до 11.7%. Дальнейшее увеличение  $P_{C_6H_{12}}$  от 0.12 до 0.14 атм приводит к незначительному уменьшению выхода циклогексадиена-1,3 при этом растет выход циклогексена, а выход бензола падает. Это свидетельствует о том, здесь реализуется последовательная схема образования бензола из циклогексана.

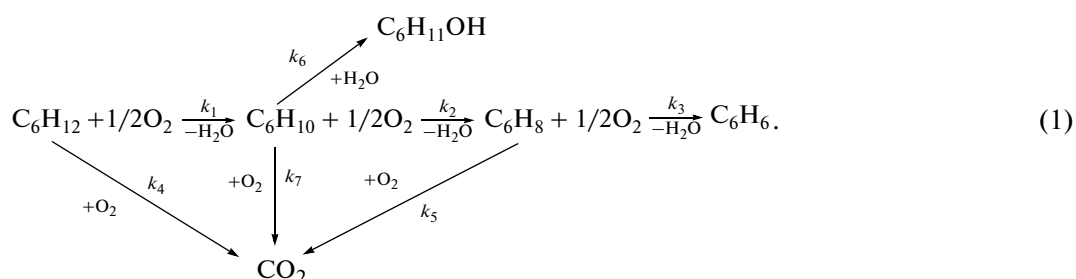
Из вышеизложенных результатов следует, что оптимальными парциальными давлениями реагентов, при которых достигается наибольший выход циклогексадиена-1,3, являются:  $P_{C_6H_{12}} = 0.12$  атм и  $P_{O_2} = 0.14$  атм.

Влияние температуры и объемной скорости на ход реакции исследовано при оптимальных  $P_{C_6H_{12}}$  и  $P_{O_2}$  и результаты этих исследований представлены на рис. 3, 4. Из рис. 3 следует, что, с повыше-

нием температуры от 320 до 380°C выход циклогексадиена-1,3 непрерывно увеличивается и при 380°C достигает 23.3%, а при дальнейшем повышении температуры (380–390°C) практически не изменяется (23.3–23.7%). Во всем изученном температурном интервале увеличение выхода бензола связано с тем что, из-за высокой реакционной способности циклогексен и циклогексадиен-1,3 быстро превращаются в бензол. Это свидетельствует о том, что здесь реализуется последовательная схема образования бензола от циклогексана. С повышением температуры также увеличиваются выхода циклогексанола и  $CO_2$ . Это связано с тем, что при высоких температурах происходит глубокое окисление циклогексана, циклогексена и циклогексадиена-1,3, а также увеличивается скорость гидратации циклогексена.

С увеличением объемной скорости от 500 до 3000 ч<sup>-1</sup> выход бензола, диоксида углерода, циклогексанола и конверсия циклогексана падают, что связано с уменьшением времени контакта (рис. 4), а увеличение выхода циклогексена и циклогексадиена-1,3 с тем, что уменьшение времени контакта препятствует доокислительному дегидрированию этих продуктов в бензол, глубокому окислению в  $CO_2$  и гидратации в циклогексанол.

По полученным экспериментальным данным предложена следующая кинетическая схема протекания реакции окислительного дегидрирования циклогексана на металлоолитном катализаторе CuZnCoCr-клинопитилит:



Предположим: циклогексен образуется при взаимодействии адсорбированных молекул циклогексана с диссоциативно адсорбированными молекулами кислорода. Тогда согласно механизму Ленгмюра-Хиншельвуда кинетическое уравнение для этой реакции имеет вид:

$$r_1 = \frac{k_1 K_1 P_1 \sqrt{K_2 P_2}}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_6)^2}. \quad (2)$$

Циклогексадиен-1,3 образуется при взаимодействии адсорбированных молекул циклогексена с диссоциативно адсорбированными молекулами кислорода. Кинетическое уравнение, соответствующее этому механизму:

$$r_2 = \frac{k_2 K_3 P_3 \sqrt{K_2 P_2}}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_6)^2}. \quad (3)$$

Образование  $CO_2$  протекает при взаимодействии адсорбированных молекул циклогексена и

кислорода. Этому механизму соответствует кинетическое уравнение:

$$r_3 = \frac{k_7 K_3 P_3 K_6 P_2}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2)^2} \quad (4)$$

Реакция образования циклогексанола идет между адсорбированной молекулой циклогексена и молекулой воды из газовой фазы. Кинетическое уравнение соответствующее этому механизму:

$$r_4 = \frac{k_6 K_3 P_3 P_6}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2)} \quad (5)$$

Согласно кинетической схеме (1) суммарную скорость образования циклогексена можно представить в следующем виде:

$$r_{C_6H_{10}} = r_1 - r_2 - r_3 - r_4 \quad (6)$$

Глубокое окисление циклогексадиена-1,3 происходит при взаимодействии адсорбированных молекул циклогексадиена-1,3 и кислорода и образовании бензола при взаимодействии адсорбированных молекул циклогексадиена-1,3 с диссоциативно адсорбированными молекулами кислорода. На основе этого механизма можно написать следующие уравнения для скорости образования  $CO_2$  и  $C_6H_6$ :

$$r_5 = \frac{k_5 K_4 P_4 K_6 P_2}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2)^2} \quad (7)$$

$$r_6 = \frac{k_3 K_4 P_4 \sqrt{K_2 P_2}}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2)^2} \quad (8)$$

Согласно кинетической схеме (1) уравнения суммарной скорости образования циклогексадиена-1,3 и бензола имеют вид:

$$r_{C_6H_8} = r_2 - r_5 - r_6, \quad (9)$$

$$r_{C_6H_6} = r_6. \quad (10)$$

С учетом образования двуокиси углерода при взаимодействии адсорбированных молекул циклогексана и кислорода по кинетическому уравнению:

$$r_7 = \frac{k_4 K_1 P_1 K_6 P_2}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2)^2} \quad (11)$$

и согласно кинетической схеме (1) уравнение суммарной скорости образования двуокиси углерода можно представить:

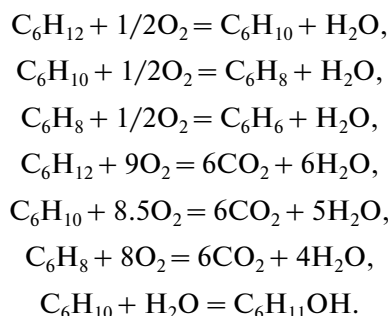
$$r_{CO_2} = r_7 + r_3 + r_5. \quad (12)$$

Уравнение суммарной скорости образования циклогексанола имеет вид

$$r_{C_6H_{12}OH} = r_4, \quad (13)$$

где  $K_i$  – константы адсорбционного равновесия ( $K_i = K_i^0 \cdot e^{\frac{Q_i}{RT}}$ ),  $k_i$  – константа скорости реакций ( $k_i = k_i^0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ ).

Стехиометрические уравнения брутто-механизма образования продуктов реакции можно представить в следующем виде:



С использованием этих уравнений, выходов продуктов реакции и исходных мольных количеств реагентов определяем текущие мольные скорости в потоке для циклогексана, циклогексена, циклогексадиена-1,3, бензола, диоксида углерода, циклогексанола, кислорода и воды, соответственно по следующим уравнениям:

$$\left. \begin{aligned} n_{C_6H_{12}} &= n_{C_6H_{12}}^0 - (A_1 n_{C_6H_{12}}^0 + A_2 n_{C_6H_{12}}^0 + A_3 n_{C_6H_{12}}^0 + A_4 n_{C_6H_{12}}^0 + A_5 n_{C_6H_{12}}^0) / 100 \\ n_{C_6H_{10}} &= A_1 n_{C_6H_{12}}^0 / 100 \\ n_{C_6H_8} &= A_2 n_{C_6H_{12}}^0 / 100 \\ n_{C_6H_6} &= A_3 n_{C_6H_{12}}^0 / 100 \\ n_{CO_2} &= 6 A_4 n_{C_6H_{12}}^0 / 100 \\ n_{C_6H_{11}OH} &= A_5 n_{C_6H_{12}}^0 / 100 \\ n_{O_2} &= n_{O_2}^0 - \left( \frac{1}{2} A_1 n_{C_6H_{12}}^0 + \frac{1}{2} A_2 n_{C_6H_{12}}^0 + 8.5 A_4 n_{C_6H_{12}}^0 \right) / 100 \\ n_{H_2O} &= (A_1 n_{C_6H_{12}}^0 + A_2 n_{C_6H_{12}}^0 + A_3 n_{C_6H_{12}}^0 + 5 A_4 n_{C_6H_{12}}^0) / 100 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Парциальное давление реагентов выразим уравнением:

**Таблица 4.** Численные значения констант кинетической модели

$\ln k_i^0 (\ln K_i^0)$		$E_i (Q_i)$ , ккал/моль	
$\ln k_1^0$	34.18	$E_1$	25.25
$\ln k_2^0$	51.77	$E_2$	31.94
$\ln k_3^0$	32.24	$E_3$	10.01
$\ln k_4^0$	20.86	$E_4$	35.15
$\ln k_5^0$	41.52	$E_5$	21.55
$\ln k_6^0$	23.17	$E_6$	17.82
$\ln k_7^0$	10.51	$E_7$	39.79
$\ln K_1^0$	23.16	$Q_1$	2.49
$\ln K_2^0$	1.02	$Q_2$	11.00
$\ln K_3^0$	8.75	$Q_3$	8.57
$\ln K_4^0$	6.84	$Q_4$	11.00
$\ln K_5^0$	25.48	$Q_5$	3.19
$\ln K_6^0$	3.027	$Q_6$	2.49

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P$$

$P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, P_6$  – парциальное давление циклогексана, кислорода, циклогексена, циклогексадиена-1,3, бензола и воды соответственно.  $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$  – выход циклогексена, циклогексадиена-1,3, бензола, диоксида углерода и циклогексанола, соответственно.

Уравнения (6), (9), (10), (12), (13), (14) составляют кинетическую модель данного процесса. Разработанная кинетическая модель реакции подвергнута статистическому анализу на основании кинетических данных. Расчет предэкспоненциальных множителей реакционных констант  $\ln k_i^0 (\ln K_i^0)$ , значения энергий активации ( $E_i^0$ ) и

теплоты адсорбции ( $Q_i^0$ ) проведен методами “скользящего допуска” и Пауэля с использованием программной системы “Поиск” [8], где целевая функция имела вид:

$$F = \min \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \left( \frac{A_{ji}^{\text{экс}} - A_{ji}^{\text{расч}}}{A_{ji}^{\text{экс}}} \right)^2$$

$A_{ji}^{\text{экс}}, A_{ji}^{\text{расч}}$  – экспериментальные и расчетные значения выходов  $i$ -го компонента в  $j$ -ем опыте,  $m$  – число экспериментов,  $n$  – число компонентов.

Численные значения констант кинетической модели представлены в табл. 4. Расчеты показали, что относительная погрешность экспериментальных и расчетных данных не превышала 10–15%.

На основании проведенных исследований и их обсуждения можно заключить: предложенная кинетическая модель в изученном диапазоне варьирования параметров достаточно хорошо описывает механизм протекания реакции и может быть использована при разработке математической модели процесса

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягдовский В.Д., Псху З.В., Исаева Н.Ю., Ягдовская Т.В., Кифяк Р.А., Беляева К.С. // Журн. физической химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 847.
2. Bruce E.K., David A.B., Emily A.C. // J. of Molecular Catalysis A. 1998. № 131. P. 39.
3. Rajesh B.B., Nobuko K., Masaru I. // Catalysis Letters. 2005. № 105. P. 83.
4. Тагиев Д.Б., Миначев Х.М. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 11. С. 1935.
5. Миронов В.А., Федорович А.Д., Ахрем А.А. // Успехи химии. 1983. Т. 52. Вып. № 1. С. 104.
6. Миначев Х.М., Тагиев Д.Б., Зульфугаров З.Г., Харламов В.В. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. С. 399.
7. Brendan C., Mark A.K. // Catalysis letters. 1990. № 4. P. 223.
8. Шахташтинский Т.Н., Бахманов М.Ф., Келбалиев Г.Н. Методы оптимизации процессов химической технологии с программами ЭВМ. Баку: Элм, 1985. с. 260.