

УДК 542.941.8:547.59

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МЕТАЛЛ-ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**А.М.Алиев, З.А.Шабанова, А.И.Керимов, У.М.Наджаф-Кулиев**

*Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад.М.Нагиева*

*Национальной АН Азербайджана,*

*AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail:kerimov.alibala@mail.ru*

*Исследована катализическая активность модифицированных цеолитов в реакции селективного окислительного дегидрирования циклогексана и метилициклогексана и установлено, что катализаторы, приготовленные на основе природного клиноптилолита, модифицированного катионами  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Cr^{3+}$ , проявляют наиболее высокую активность в рассматриваемых реакциях. Выявлена роль компонентов катализической системы в реакциях окислительного дегидрирования нафтеновых углеводородов. Предложена кинетическая схема механизма протекания реакций и на основе стадийных схем механизма разработана кинетическая модель процесса. Рассчитаны численные значения кинетических параметров.*

**Ключевые слова:** циклогексан, 1,3-циклогексадиен, метилициклогексан, 1-метил-1,3-циклогексадиен.

### ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты, модифицированные катионами металлов, широко используются на практике в качестве катализаторов и являются объектом интенсивных исследований в фундаментальном катализе. Важной задачей является разработка подходов к приготовлению модифицированных цеолитных катализаторов с максимально достижимой степенью использования активного компонента. Одним из методов получения катализаторов такого типа является модификация цеолитов катионами

металлов ионообменом [1, 2]. В ранее опубликованных работах нами было показано, что природный клиноптилолит, модифицированный катионами  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Cr^{3+}$  ионообменом, является активным катализатором реакции окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен-1,3 [3].

Целью настоящей работы является выявление роли компонентов катализической системы в реакции окислительного дегидрирования нафтеновых углеводородов [4].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции осуществляли на лабораторной проточной установке с кварцевым реактором на стационарном слое катализатора при атмосферном давлении, в температурном интервале 280–390°C, объемной скорости газовой смеси 1000–3000 ч<sup>-1</sup> и различных мольных соотношениях. Кинетические опыты проводили в интервалах температур 320–380°C, объемных скоростей 500–3000 ч<sup>-1</sup>, парциальных давлений реагентов  $P_{C6H12}=0.05–0.14$  атм;  $P_{O2}=0.07–0.25$  атм.

Были использованы синтетические цеолиты NaY ( $SiO_2/Al_2O_3=\lambda=4.2$ ), 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 методом ионного обмена. Количество введенных элементов в состав цеолита было определено ионоспектральным анализом на ICP-MS Agilent 7700.

Анализ сырья и продуктов реакции осуществлялся на газовом хроматографе, непосредственно соединённом с реакционным узлом. Разделение продуктов реакции осуществляли в колонке длиной 3 м, заполненной паропаком-Т, в условиях линейно-программированного подъёма

температуры термостата хроматографа от 50 до 200°C. Анализ продуктов реакции проводился также на газовом хроматографе «Agilent 7890» с массовым детектором «Agilent-5975» с колонкой HP-5 MS длиной 30 м.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты по испытанию активности синтезированных металлоцелитов в реакции окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен-1,3 представлены в таблице 1. Из данных таблицы видно, что природный клиноптиолит и его модифицированная катионами Zn форма проявляют низкую каталитическую активность в реакции окислительного дегидрирования циклогексана (оп. №1,2). Каталитическая активность образцов природного клиноптиолита, модифицированного катионами Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup>, относительно высока по сравнению с вышеуказанными, особенно в направлении ароматизации циклогексана (оп. № 3-5); выходы бензола составляют 15.5, 12.5 и 9.8% соответственно. При этом циклогексадиен-1,3 образуется с низкими выходами. Введение двух катионов в природный клиноптиолит (Cu<sup>2+</sup>,Cr<sup>3+</sup> и Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>) приводит к незначительному увеличению выходов циклогексадиена-

1,3.Однако при этом также доминирует реакция ароматизации циклогексана (оп. № 7,8). Введение в эти каталитические системы третьего катиона (Zn<sup>2+</sup>) приводит к увеличению выходов циклогексадиена-1,3. При этом выходы бензола значительно уменьшаются (оп. № 12, 13). Относительно высокие выходы циклогексадиена-1,3 достигаются на каталитических системах, содержащих катионы Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> (оп. №19, 20). Природный клиноптиолит, модифицированный катионами Fe, Mn, Sn, Mo, Ni, проявляет относительно низкую каталитическую активность в реакции окислительного дегидрирования циклогексана (оп. № 9-18) в циклогексадиен-1,3.

Из данных таблицы следует, что активным катализатором для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен-1,3 является природный клиноптиолит, содержащий Cu<sup>2+</sup> - 0.5, Zn<sup>2+</sup> - 0.2, Co<sup>2+</sup> - 0.1 и Cr<sup>3+</sup> - 0.1 мас.%. (оп. № 19).

**Табл. 1.** Окислительное дегидрирование циклогексана на модифицированном природном клиноптиолите (T — 380°C, V<sub>o</sub> — 2000 ч<sup>-1</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:1:5,3)

№	Количество катионов в составе цеолита, мас. %	Конверсия циклогексана, мас. %	Селективность по циклогексадиену, мас. %	Выходы продуктов реакции, мас. %					
				C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	CO <sub>2</sub>
1	-	14.8	6.1	10.8	0.9	1.7	0.3	0.8	0.3
2	Zn (0.2)*	14.3	2.8	0.7	0.4	0.3	12.1	—	0.8
3	Cr (0.1)	49.3	9.5	8.8	4.7	15.5	7.9	10.5	1.9
4	Cu (0.5)	49.7	5.8	3.6	2.9	12.5	10.5	17.7	2.5
5	Co (0.1)	41.6	9.4	6.9	3.9	9.8	6.5	10.6	3.9
6	ZnNi (0.2:01)	18.2	2.7	0.8	0.5	0.9	14.8	—	1.2
7	CuCr (0.5:0.1)	39.3	13.9	0.9	5.5	9.8	7.9	8.6	6.6
8	CoCr (0.1:0.1)	44.1	18.6	5.4	8.2	9.9	10.8	5.5	4.1
9	CuSn (05:0.1)	34.1	9.6	2.2	3.3	1.3	6.1	15.3	5.9
10	CuMn (05:0.1)	33.9	12.1	3.8	4.1	7.5	—	13.8	4.7
11	CuFe (0.5:0.25)	14.6	54.1	0.6	7.9	1.7	3.7	—	0.7
12	ZnCoCr(0.2:0.1:0.1)	39.2	30.3	4.8	12.5	4.9	8.5	2.2	6.3

13	ZnCuCr(0.2:0.5:0.1)	35.5	21.8	0.5	8.4	4.5	6.7	7.9	7.5
14	CuCoCr(0.5:0.1:0.1)	47.9	21.5	4.5	10.3	6.4	11.5	8.4	6.8
15	CuZnCo (0.5:0.2:0.1)	45.6	25.8	16.7	11.8	2.1	7.2	6.5	1.3
16	CoMnCu (0.1:0.5:0.5)	16.3	41.7	3.5	6.8	1.3	—	3.8	0.9
17	CoMnCr (0.1:0.5:0.5)	43.1	20.6	11.3	8.9	16.7	—	4.9	1.3
18	CoMoCr (0.1:0.5:0.1)	41.4	7.97	7.8	3.3	2.9	13.7	9.3	4.4
19	CuZnCoCr (0.5:0.2:0.1:0.1)	35.8	65.1	—	23.3	0.5	7.1	—	4.9
20	CuZnCoCr (2:2:1:0:0.5)	54.4	29.7	2.5	16.2	3.9	16.9	13.5	1.4

\*-цифры в скобках показывают содержание катионов обмена в мас.%.

В таблице 2 приведены результаты экспериментальных исследований по подбору активного катализатора для реакции дегидрирования метилциклогексана в метилциклогексадиен-1,3. Как видно из данных табл. 2, природный клиноптиолит, модифицированный катионами Zn, Cu, Cr, Co, Fe и Ni, проявляет относительно низкую активность в реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана в метилциклогексадиен-1,3 (оп. №1-6). Наиболее высокой каталитической активностью в этой реакции обладает природный клиноптиолит, модифицированный катионами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$

(оп. №11-15). Введение в состав этих катализитических систем катиона  $\text{Zn}^{2+}$  снижает их каталитическую активность в этой реакции (оп. №16, 17). Клиноптиолит, содержащий катионы Cu, Zn, Co и Cr, обладает относительно низкой каталитической активностью в этой реакции по сравнению с клиноптиолитом, содержащим катионы, Co и  $\text{Cr}^{3+}$  (оп. №14, 18). Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что клиноптиолит, содержащий;  $\text{Co}^{2+}$  - 0.5 и  $\text{Cr}^{3+}$  - 0.25 мас.%, является активным катализатором для реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана в метилциклогексадиен-1,3

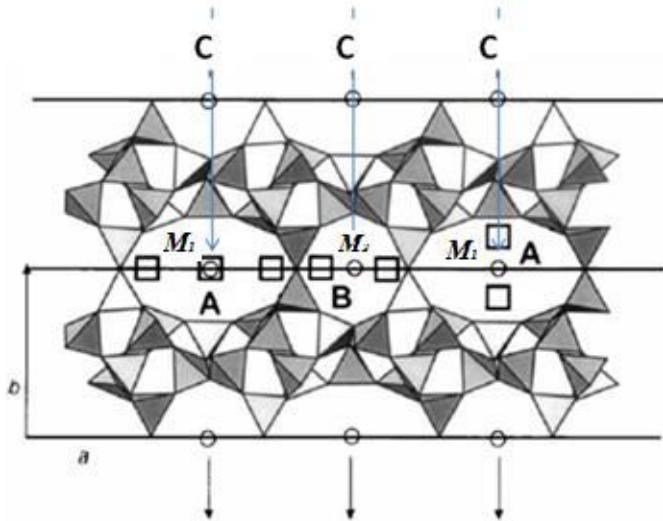
**Табл. 2.** Окислительное дегидрирование метилциклогексана на модифицированном природном клиноптиолите ( $T = 380^\circ\text{C}$ ,  $V_o = 2000 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:5,3$ )

№	Количество катионов в составе цеолита, мас. %	Конверсия метилциклогексана, мас. %	Селективность по метилциклогексадиену, мас. %	Выходы продуктов реакции, мас. %			
				$\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{CO}_2$
1	Zn (0.2)*	7.6	7.9	0.9	0.6	5.2	0.9
2	Cu (0.5)	28.9	1.03	3.8	0.3	8.5	16.3
3	Cr (0.1)	21.4	21.02	5.9	4.5	9.5	1.5
4	Co (0.1)	19.4	19.6	6.2	3.8	7.4	2.0
5	Fe (0.25)	21.4	-	1.5	-	6.7	13.2
6	Ni (0.1)	50.2		-	-	40.3	9.9
7	CuFe (0.5:0.25)	34.6	6.4	3.2	2.2	10.3	18.9
8	CuCo (0.5:0.1)	32.5	10.8	5.8	3.5	15.7	7.5
9	CuCr (0.5:0.1)	28.6	7.7	3.9	2.2	19.8	2.7
10	ZnCr (0.2:0.1)	18.8	4.3	1.9	0.8	14.5	1.6
11	CoCr (0.1:0.1)	32.7	30.3	3.6	9.9	13.9	5.3
12	CoCr (0.5:0.1)	37.4	28.9	5.8	10.8	12.3	8.5
13	CoCr (1.0:0.1)	41.1	23.4	5.2	9.6	13.8	12.5
14	CoCr (0.5:0.25)	49.8	28.9	7.2	14.4	15.6	12.6
15	CoCr (0.5:0.5)	53.9	12.1	1.9	6.5	35.7	9.8
16	ZnCoCr (0.2:0.5:0.25)	45.9	23.3	12.5	10.7	10.9	11.8
17	ZnCoCr (0.2:0.5:0.5)	49.4	13.9	13.5	6.9	21.5	7.5
18	CuZnCoCr (0.5:0.2:0.1:0.1)	37.4	22.7	5.3	8.5	9.9	13.7

\*-цифры в скобках показывают содержание катионов обмена в мас.%.

Известно, что активность цеолитных катализаторов в разных реакциях зависит от структуры цеолита, природы катионов, метода приготовления и распределения катионов на поверхности цеолита. Нами ранее [3] было выявлено, что оптимальной для приготовления катализаторов окислительного дегидрирования

нафтеновых углеводородов является структура клиноптилолита. Известно, что кристаллическая решетка клиноптилолита содержит три открытых канала - А, В и С [5]. На рис. 1 представлена полиэдрическая модель, отображающая фрагмент структуры клиноптилолита с обменными катионами.



**Рис.1.** Полиэдрическая модель клиноптилолита, отображающая фрагмент структуры с обменными катионами

Две первых параллельных оси *c* состоят из десятичленных и восьмичленных колец. Они пересекаются третьим восьмичленным каналом, параллельным оси *a*. Гексагональные плоскости в структуре клиноптилолита окружены каналами А, В и С, в которых локализуются обменные катионы. Плоская молекула циклогексана, представляющая собой шестичленный цикл, прочно адсорбируется на гексагональных плоскостях в структуре клиноптилолита, которые окружены обменными катионами.

В клиноптилолите имеется 4 типа мест локализации обменных катионов:  $M_1$ -в канале А;  $M_2$ -в канале В,  $M_3$ -в канале С, расположенному вдоль оси *a* около центра шестичленного кольца, и  $M_4$ -место расположения в канале А в центре инверсии. Количество их невелико.  $M_3$  расположено вблизи  $M_1$ [6, 7].

Роли компонентов катализитической системы в реакции окислительного дегидрирования циклогексана можно объяснить путем анализа окружения адсорбированных молекул циклогексана

обменными катионами с диссоциативно адсорбированным кислородом, учитывая их энергии связи, которые можно определить по формуле [8]

$$q_0 = \frac{1}{2} (q_{ads} + 500), \quad (1)$$

где 500 кДж/моль - энергия диссоциации молекулярного кислорода на атомы,  $q_{ads}$  - теплота адсорбции кислорода на чистых поверхностях поликристаллических образцов переходных металлов [9];  $q_{ads}(Cu)=478$  кДж/моль,  $q_{ads}(Zn)=240$  кДж/моль,  $q_{ads}(Co)=418$  кДж/моль,  $q_{ads}(Cr)=753$  кДж/моль.

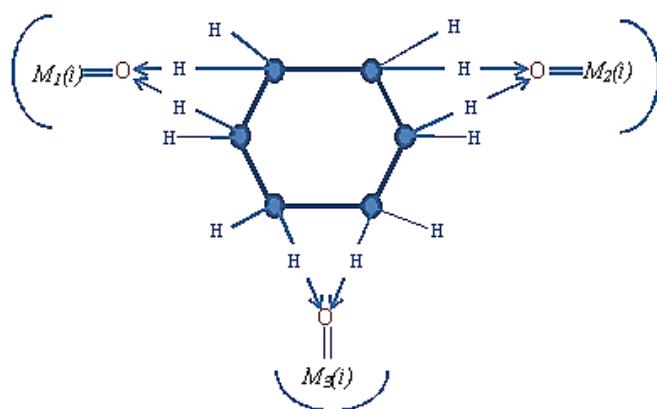
С использованием этих данных можно вычислить значения энергии связи компонентов катализатора с кислородом по формуле (1);  $q_0(Cu)=489$  кДж/г-атом,  $q_0(Zn)=370$  кДж/г-атом,  $q_0(Co)=459$  кДж/г-атом,  $q_0(Cr)=612$  кДж/г-атом. В зависимости от прочности этих связей меняется сила оттягивания водородных атомов циклогексана. Наибольшей силой оттягивания водородных атомов циклогексана обладают атомы кислорода, связанные с компонентом катализатора  $Cr^{3+}$ .

На основе экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, и с учетом энергии связи компонентов катализатора с атомарным кислородом можно сгруппировать активные центры из компонентов катализатора для реакции окислительного дегидрирования циклогексана, которые ответственны за образование циклогексадиен-

на-1,3, циклогексена и бензола. Общая схема окислительного дегидрирования цикло-

гексана на этих активных центрах представлена на рис.2.

**Рис.2.**Общая схема окислительного дегидрирования циклогексана на модифицированном клиноптиолите Кл-CuCrCoZn (*i*- обменный катион, *i* =1-4; 1- Cr<sup>3+</sup>, 2- Cu<sup>2+</sup>, 3- Zn<sup>2+</sup>, 4- Co<sup>2+</sup>) на активном центре.



Для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен-1,3 существуют два типа активных центров: {M<sub>1</sub>(1), M<sub>2</sub>(2), M<sub>3</sub>(3)} и {M<sub>1</sub>(1), M<sub>2</sub>(4), M<sub>3</sub>(3)}. Из-за прочности связей катионов Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> с атомарным кислородом они сильнее оттягивают водородные атомы, образуя молекулы циклогексадиена-1,3, стабилизируемые оксидом цинка, который обладает относительно меньшей энергией связи, Zn=0.

Путём анализа экспериментальных данных и энергий связей компонентов катализатора с атомарным кислородом можно предложить три типа активных центров для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в бензол {M<sub>1</sub>(1), M<sub>2</sub>(1), M<sub>3</sub>(1)}, {M<sub>1</sub>(2), M<sub>2</sub>(2), M<sub>3</sub>(2)} и {M<sub>1</sub>(4), M<sub>2</sub>(4), M<sub>3</sub>(4)}, а также 3 типа

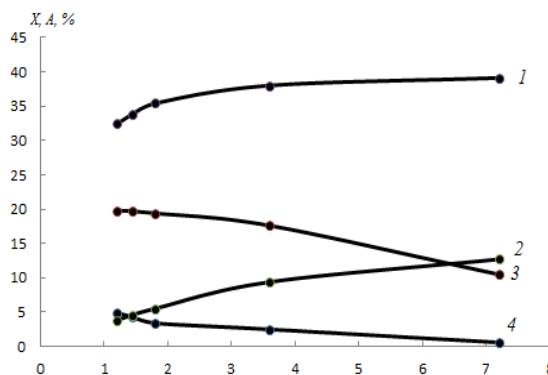
активных центров для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексен: {M<sub>1</sub>(1), M<sub>2</sub>(3), M<sub>3</sub>(3)}, {M<sub>1</sub>(2), M<sub>2</sub>(3), M<sub>3</sub>(3)} и {M<sub>1</sub>(4), M<sub>2</sub>(3), M<sub>3</sub>(3)}.

Следует отметить, что преимущественное образование того или иного продукта реакции окислительного дегидриро-

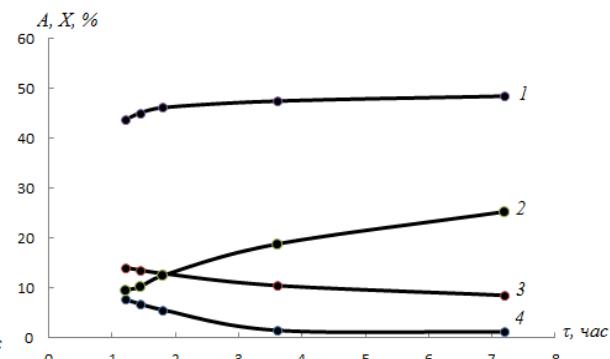
вания циклогексана зависит от количества активных центров для соответствующих реакций, которое в свою очередь зависит от концентраций и последовательности введения катионов ионообменом. С целью получения циклогексадиена-1,3 оптимальной последовательностью введения катионов в клиноптиолит является



Экспериментальные данные по изучению кинетических закономерностей рассматриваемых реакций на активных каталитических системах свидетельствуют о том, что эти реакции протекают не по последовательному механизму. На рис. 4 и 5 представлено влияние условного времени контакта на ход протекания реакций окислительного дегидрирования: циклогексана на катализаторе CuCrCoZn-клиноптиолит и метилциклогексана на катализаторе СоCr-клиноптиолит, соответственно.



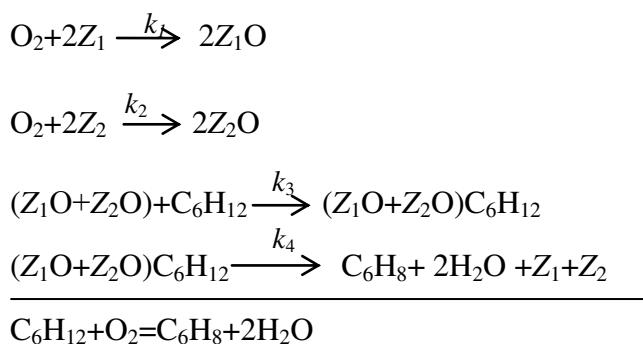
**Рис.4.** Зависимости конверсии (X) циклогексана (1) и выходов (A) продуктов реакции циклогексена (2), циклогексадиена(3) и бензола (4) от условного времени контакта при мольном соотношении  $C_6H_{12}:O_2:N_2=1:1:5.3$  и  $T=380^{\circ}C$



**Рис.5.** Зависимости конверсии (X) метилциклогексана (1) и выходов (A) продуктов реакции метилциклогексена (2), метилциклогексадиена (3) и толуола (4) от условного времени контакта при мольном соотношении  $C_6H_{12}:O_2:N_2=1:1:5.3$  и  $T=380^{\circ}C$

Из рисунков 4 и 5 видно, что характеры кривых зависимостей выходов промежуточных и конечных продуктов от условного времени контакта не соответствуют последовательному механизму протекания реакции. Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных можно заключить, что на поверхности катализаторов имеются разные активные центры, состоящие из их компонентов, которые ответственны за образование продуктов реакции, что согласуется с вышеупомянутыми активными центрами.

Стадийную схему механизма окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен-1,3 на вышеуказанных активных центрах можно представить в следующем виде:



$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$
1
1

Можно написать следующие выражения для скоростей стадий

$$r_1 = k_1 \theta_1^2 P_{O_2}, r_2 = k_2 \theta_2^2 P_{O_2}, r_3 = k_3 \theta_3 P_{C_6H_{12}}, r_4 = k_4 \theta_4$$

В условиях стационарности

$$r = r_1 = r_2 = r_3 = r_4,$$

где  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  и  $\theta_4$ - доли свободных участков поверхности катализатора, способные адсорбировать кислород, покрытый атомарно-сорбционным кислородом и молекулами циклогексана

$$\theta_4 = \frac{k_3 \theta_3 P_{C_6H_{12}}}{k_4} \theta_1 = \sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_1 P_{O_2}}} \sqrt{\theta_3} \theta_2 = \sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_2 P_{O_2}}} \sqrt{\theta_3},$$

$$\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4 = 1,$$

$$\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_4} \theta_3 + \left( \sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_2 P_{O_2}}} \right) \sqrt{\theta_3} - 1 = 0.$$

Обозначив

$$\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_4} = A, \left( \sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_2 P_{O_2}}} \right) = B, \theta_3 = x^2, \sqrt{\theta_3} = x$$

Получим  $Ax^2 + Bx - 1 = 0$

$$x = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4A}}{2A}$$

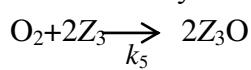
$$\theta_3 = x^2 = \left\{ \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4A}}{2A} \right\}^2$$

Тогда уравнение скорости образования циклогексадиена-1,3 приобретет вид:

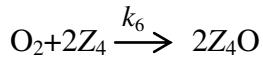
$$r = r_{C_6H_8}^1 = k_3 P_{C_6H_{12}} \cdot \left\{ \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4A}}{2A} \right\}^2$$

$$r = r_{C_6H_8}^I = k_3 P_{C_6H_{12}} \cdot \left\{ \frac{-\left( \sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_2 P_{O_2}}} \right) + \sqrt{\left( \sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_2 P_{O_2}}} \right)^2 + 4 \frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_4}}}{2 \frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_4}} \right\}^2 \quad (2)$$

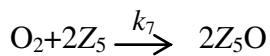
Стадийную схему механизма окислительного дегидрирования циклогексана в бензол на вышеуказанных активных центрах можно представить в виде:



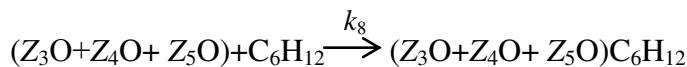
$\frac{1}{2}$



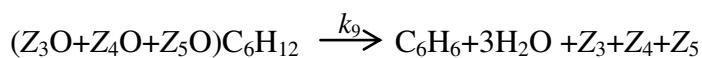
$\frac{1}{2}$



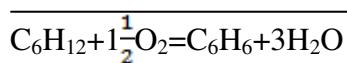
$\frac{1}{2}$



1



1



Выражения для скоростей стадий:

$$r_5 = k_5 \theta_5^2 P_{O_2}, r_6 = k_6 \theta_6^2 P_{O_2}, r_7 = k_7 \theta_7^2 P_{O_2}, r_8 = k_8 \theta_8 P_{C_6H_{12}}, r_9 = k_9 \theta_9,$$

где  $\theta_5, \theta_6, \theta_7, \theta_8$  и  $\theta_9$ -доли свободных участков поверхности катализатора, способных адсорбировать кислород, покрытый атомарно-сорбционным кислородом и молекулами циклогексана

$$\theta_5 + \theta_6 + \theta_7 + \theta_8 + \theta_9 = 1$$

В условиях стационарности

$$r = r_5 = r_6 = r_7 = r_8 = r_9,$$

$$\theta_9 = \frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_9} \theta_8, \quad \theta_5 = \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_5 P_{O_2}}} \sqrt{\theta_8}, \quad \theta_6 = \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_6 P_{O_2}}} \sqrt{\theta_8}, \quad \theta_7 = \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_7 P_{O_2}}} \sqrt{\theta_8}$$

$$\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_9} \theta_8 + \left( \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_5 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_6 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_7 P_{O_2}}} \right) \sqrt{\theta_8} - 1 = 0$$

Обозначив

$$\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_9} = a, \quad \left( \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_5 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_6 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_7 P_{O_2}}} \right) = b, \quad \theta_8 = x^2, \quad \sqrt{\theta_8} = x$$

получим

$$ax^2 + bx - 1 = 0$$

$$x = \frac{-b + \sqrt{b^2 + 4a}}{2a},$$

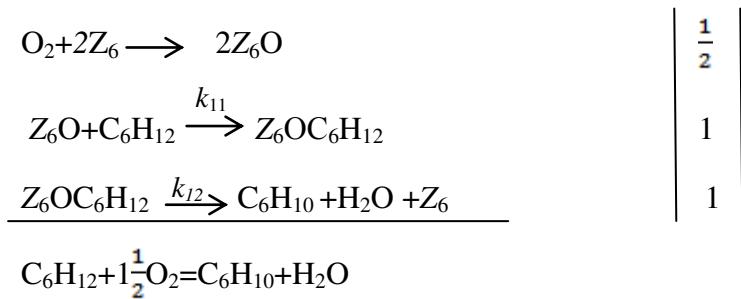
$$\theta_8 = x^2 = \left\{ \frac{-b + \sqrt{b^2 + 4a}}{2a} \right\}^2.$$

Тогда уравнение скорости образования бензола примет вид

$$r = r_{C_6H_6}^1 = k_8 P_{C_6H_{12}} \cdot \left\{ \frac{-b + \sqrt{b^2 + 4a}}{2a} \right\}^2$$

$$r = r_{C_6H_6}^1 = k_8 P_{C_6H_{12}} \cdot \left\{ \frac{- \left( \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_5 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_6 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_7 P_{O_2}}} \right) + \sqrt{\left( \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_5 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_6 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_7 P_{O_2}}} \right)^2 + 4 \frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_9}}}{2 \frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_9}} \right\}^2 \quad (3)$$

Стадийную схему механизма образования циклогексена можно представить в следующем виде:



Выражения для скоростей стадий

$$r_{10} = k_{10}\theta_{10}^2 P_{O_2}, \quad r_{11} = k_{11}\theta_{11}P_{C_6H_{12}}, \quad r_9 = k_{12}\theta_{12}.$$

В условиях стационарности

$$r = r_{10} = r_{11} = r_{12},$$

где  $\theta_{10}$ ,  $\theta_{11}$ , и  $\theta_{12}$  - доли свободных участков поверхности катализатора, способных адсорбировать кислород, покрытый атомарно-сорбционным кислородом и молекулами циклогексана;

$$\begin{aligned}
 \theta_{10} + \theta_{11} + \theta_{12} &= 1 \\
 \theta_{12} &= \frac{k_{11}P_{C_6H_{12}}}{k_{12}}\theta_{11}, \quad \theta_{10} = \sqrt{\frac{k_{11}P_{C_6H_{12}}\theta_{11}}{k_{10}P_{O_2}}}, \\
 \frac{k_{11}P_{C_6H_{12}}}{k_{12}}\theta_{11} + \theta_{11} + \sqrt{\frac{k_{11}P_{C_6H_{12}}}{k_{10}P_{O_2}}}\sqrt{\theta_{11}} - 1 &= 0
 \end{aligned}$$

Обозначив

$$\frac{k_{11}P_{C_6H_{12}}}{k_{12}} + 1 = c, \quad \sqrt{\frac{k_{11}P_{C_6H_{12}}}{k_{10}P_{O_2}}} = d, \quad \theta_{11} = x^2, \quad \sqrt{\theta_{11}} = x,$$

получим

$$\begin{aligned}
 x^2 + dx - 1 &= 0 \\
 x &= \frac{-d + \sqrt{d^2 + 4c}}{2c}, \\
 \theta_{11} &= x^2 = \left\{ \frac{-d + \sqrt{d^2 + 4c}}{2c} \right\}^2
 \end{aligned}$$

Тогда уравнение скорости образования циклогексена примет вид

$$r = r_{C_6H_{10}}^1 = k_{11}P_{C_6H_{12}} \cdot \left\{ \frac{-d + \sqrt{d^2 + 4c}}{2c} \right\}^2,$$

$$r = r_{C_6H_{10}}^1 = k_{11}P_{C_6H_{12}} \cdot \left\{ \frac{-\sqrt{\frac{k_{11}P_{C_6H_{12}}}{k_{10}P_{O_2}}} + \sqrt{\left( \sqrt{\frac{k_{11}P_{C_6H_{12}}}{k_{10}P_{O_2}}} \right)^2 + 4 \left( \frac{k_{11}P_{C_6H_{12}}}{k_{12}} + 1 \right)}}{2 \left( \frac{k_{11}P_{C_6H_{12}}}{k_{12}} + 1 \right)} \right\}^2 \quad (4)$$

Результаты экспериментального исследования кинетических закономерностей реакции окислительного дегидрирования циклогексана на металлоолитном CuZnCoCr-клиноптиолите представлены в таблице 3.

**Табл. 3.** Результаты кинетических экспериментов

Парциальное давление реагентов, атм $P_{C_6H_{12}}$	$P_{O_2}$	Объёмная скорость, ч <sup>-1</sup>	T, °C	Конверсия циклогексана, мас. %	Выходы продуктов реакции, мас. %				
					C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> OH	CO <sub>2</sub>
0.12	0.07	2000	320	22.2	4.6	2.1	1.4	0.7	0.1
0.12	0.12	500	340	30.3	1.3	6.8	11.2	5.9	5.1
0.05	0.18	2000	380	47.5	16.5	1.2	0.5	5.4	2.9
0.12	0.25	2000	380	44.8	2.8	23.3	7.2	4.4	7.1
0.05	0.14	2000	340	27.1	0.8	4.1	6.5	6.8	8.9
0.10	0.14	2000	340	24.6	3.4	9.9	5.3	2.5	3.5
0.12	0.14	2000	340	23.2	4.3	11.7	4.3	1.1	1.8
0.14	0.07	2000	360	15.6	2.3	9.6	2.2	0.8	0.7
0.25	0.17	2000	360	38.8	3.8	20.2	7.5	2.9	4.4
0.3	0.25	2000	360	47.6	4.5	21.5	10.6	5.4	5.6
0.12	0.14	2500	320	12.5	5.8	4.1	1.2	0.5	0.9
0.12	0.14	3000	340	20.9	5.7	12.4	1.5	0.6	0.7
0.12	0.14	3000	360	31.7	4.9	19.8	3.3	1.5	2.2

Предположив, что CO<sub>2</sub> образуется при взаимодействии адсорбированных молекул циклогексана, циклогексена и циклогексадиена-1,3 с адсорбированными молекулами кислорода, а образование

циклогексанола при взаимодействии адсорбированных молекул циклогексена с молекулами воды из газовой фазы, кинетические уравнения, соответствующие этим механизмам, будут следующими:

$$r_{CO_2}^1 = \frac{k_{13}K_1PK_6P_2}{(1 + K_1P_1 + \sqrt{K_2P_2} + K_3P_3 + K_4P_4 + K_5P_5 + K_6P_2)^2} \quad (5)$$

$$r_{CO_2}^2 = \frac{k_{14}K_3P_3K_6P_2}{(1 + K_1P_1 + \sqrt{K_2P_2} + K_3P_3 + K_4P_4 + K_5P_5 + K_6P_2)^2} \quad (6)$$

$$r_{CO_2}^3 = \frac{k_{15}K_4P_4K_6P_2}{(1 + K_1P_1 + \sqrt{K_2P_2} + K_3P_3 + K_4P_4 + K_5P_5 + K_6P_2)^2} \quad (7)$$

$$r_{C_6H_{10}OH}^1 = \frac{k_{16}K_3P_3P_6}{(1 + K_1P_1 + \sqrt{K_2P_2} + K_3P_3 + K_4P_4 + K_5P_5 + K_6P_2)} \quad (8)$$

$$r_{C_6H_{10}} = r_{C_6H_{10}}^1 - r_{CO_2}^2 - r_{C_6H_{10}OH}^1 \quad (9)$$

$$r_{C_6H_8} = r_{C_6H_8}^1 - r_{CO_2}^3 \quad (10)$$

$$r_{C_6H_6} = r_{C_6H_6}^1 \quad (11)$$

$$r_{CO_2} = r_{CO_2}^1 + r_{CO_2}^2 + r_{CO_2}^3 \quad (12)$$

$$r_{C_6H_{11}OH} = r_{C_6H_{11}OH}^1 \quad (13)$$

Уравнения (9)-(13) составляют кинетическую модель данной реакции.

Разработанная кинетическая модель реакции подвергнута статистическому анализу на основании кинетических данных. Расчет предэкспоненциальных множителей

реакционных констант  $\ln k_i^0(\ln K_i^0)$ , значений энергии активации ( $E_i^0$ ) и теплоты адсорбции ( $Q_i^0$ ) проведен методами «скользящего допуска» и Паузеля с использованием программной системы «Поиск», где целевая функция имела вид:

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

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

Таблица 3. Численные значения констант кинетической модели

$\ln k_i^0(\ln K_i^0)$		$E_i^0(Q_i^0)$ , кДж/моль	
$\ln k_1^0$	15.71	$E_1$	34.86
$\ln k_2^0$	4.56	$E_2$	46.20
$\ln k_3^0$	-0.16	$E_3$	46.16
$\ln k_4^0$	-2.63	$E_4$	28.27
$\ln k_5^0$	7.10	$E_5$	18.73
$\ln k_6^0$	11.9	$E_6$	25.45
$\ln k_7^0$	29.72	$E_7$	32.21
$\ln k_8^0$	3.93	$E_8$	16.8
$\ln k_9^0$	-2.39	$E_9$	16.76
$\ln k_{10}^0$	12.44	$E_{10}$	35.24
$\ln k_{11}^0$	16.37	$E_{11}$	16.8
$\ln k_{12}^0$	6.94	$E_{12}$	30.95
$\ln k_{13}^0$	20.86	$E_{13}$	147.63
$\ln k_{14}^0$	-10.51	$E_{14}$	167.12
$\ln k_{15}^0$	41.52	$E_{15}$	90.51
$\ln k_{16}^0$	23.17	$E_{16}$	74.84

$\ln K_1^0$	23.16	$Q_1$	10.46
$\ln K_2^0$	1.02	$Q_2$	46.20
$\ln K_3^0$	8.75	$Q_3$	35.99
$\ln K_4^0$	6.84	$Q_4$	46.20
$\ln K_5^0$	25.48	$Q_5$	13.39
$\ln K_6^0$	3.027	$Q_6$	10.46

Численные значения констант кинетической модели представлены в табл. 3. Расчеты показали, что относительное

расхождение экспериментальных и расчетных данных не превышало 10–15%.

## ВЫВОДЫ

- Исследована каталитическая активность ряда ультрадисперсных многокомпонентных металлоцеолитных катализаторов, синтезированных на основе природного цеолита – клиноптиколита и катионов металлов ( $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Mo^{2+}$ ) в реакции парофазного окислительного дегидрирования циклогексана и метилциклогексана молекулярным кислородом в соответствующие диены.
- Установлено, что природный цеолит – клиноптиколит, содержащий  $Co^{2+}$  - 0.5 и  $Cr^{3+}$  - 0.25 мас.%, является активным катализатором для реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана в метилциклогексадиен-1,3, а для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен-1,3 активным катализатором является природный клиноптиколит, содержащий  $Cu^{2+}$  - 0.5,  $Zn^{2+}$  - 0.2,  $Co^{2+}$  - 0.1 и  $Cr^{3+}$  - 0.1 мас. %.
- Выявлена роль компонентов катализической системы в реакции окислительного дегидрирования нафтеновых углеводородов.
- Предложена вероятная кинетическая схема механизма протекания реакций и разработана теоретически обоснованная кинетическая модель процесса.

## REFERENCES

- Brek D. *Seolitovie molekulyarnie sita* [Zeolite molecular sieves]. Mosvow, Mir Publ., 1976. 781 p.
- Minachev H.M., Isakov Ya.I. *Metalsoderjashie seoliti v katalize* [Metal-containing zeolites in catalysis]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 111 p.
- Aliyev A.M., Shabanova Z.A., Najaf-Guliyev U.M. Selection of active modified zeolite catalyst and kinetics of the reaction of selective oxidative dehydrogenation of cyclohexane to cyclohexadiene 1,3. *Modern Researches in Catalysis*. 2015, no.4, pp. 87-96.
- Aliev A.M., Shabanova Z.A., Karimov A.I., Najaf-Guliyev U.M. Studies of the catalytic activity of the modified zeolite in the oxidative dehydrogenation of methylcyclohexane. / *1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies*. Sarayovo. 2015, p.320.
- Koyama K. and Takeushi Y. Clinoptilolite: the distribution of Potassium atoms and its role in thermal stability. *Z.Kristallogr.* 1977, vol. 145, pp. 216-239.
- Boreskov G.K. *Geterogennyj kataliz* [Heterogeneous catalysis]. Moscow, Nauka Publ., 1986, 300 p.
- Toyoshima I., Samorjai G.A. Heats of chemisorption of  $O_2$ ,  $H_2$ , CO,  $CO_2$  and  $N_2$  on polycrystalline and single crystal transition metal. *Catal. Rev.*, 1979, vol.19, no.1, pp.105-159.

8. Armbruster Th. Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite; single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K. *American Mineralogist*. 1993, vol.78, pp. 260-264.
9. Jhonson M., O'Connor D., Barnes P., et al. Cation exchange, Dehydration, and Calculation in Clinoptilolite: in Situ X-ray Diffraction and Computer Modeling. *J. Phys. Chem.* 2003, vol. B107, pp.942-951.

***OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF NAPHTHENIC HYDROCARBONS ON METAL-ZEOLITE CATALYSTS***

***A.M.Aliyev, Z.A.Shabanova, A.İ.Karimov, U.M.Nacaf-Kuliyev***

*Acad.M.Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic; e-mail:kerimov.alibala@mail.ru*

*Catalytic activity of modified zeolites in the reaction of oxidative dehydrogenation of cyclohexane and methylcyclohexane has been analyzed and to reveal that catalysts based on natural clinoptilolite modified by cations  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Cr^3$  display the highest activity in the reactions mentioned above. A role of components of catalytic system in the reaction of oxidative dehydrogenation of naphthene hydrocarbons has been identified. A kinetic scheme of mechanism of the reaction progress has been suggested and a kinetic model of the process on the basis of a phasic diagram developed. Also, numerical values of kinetic parameters have been calculated.*

**Keywords:** cyclohexane, 1,3-cyclohexadiene, methylcyclohexane, 1-methyl-1,3-cyclohexadiene, zeolite molecular sieves.

***METALSEOLİT KATALİZATORLARI ÜZƏRİNĐƏ NAFTEN KARBOHİDROGENLƏRİNİN OKSIDLƏŞDİRİCİ DEHİDROGENLƏŞMƏSİ***

***A.M.Əliyev, Z.A.Şabanova, Ə.İ.Kərimov, Ü.M.Nəcəf-Quliyev***

*AMEA-nin akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu  
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail:kerimov.alibala@mail.ru*

*Tsikloheksan və metilsikloheksanın selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında modifikasiya olunmuş seolitlərin katalitik aktivlikləri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ və  $Cr^{3+}$  kationları ilə modifikasiya olunmuş tabii klinoptilolit katalizatoru göstərilən reaksiyalarda yüksək aktivlik göstərir. Naften karbohidrogenlərinin oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyalarında katalitik sistemin komponentlərinin rolü müəyyən olunmuşdur. Reaksiyanın getmə mexanizminin kinetik sxemi təklif olunmuş və mexanizmin mərhələli sxemi əsasında kinetik model hazırlanmışdır. Kinetik parametrlərin dəqiqliyi hesablanmışdır.*

**Açar sözlər:** tsikloheksan, 1,3-tsikloheksadien, metilsikloheksan, 1-metil-1,3-tsikloheksadien.

Поступила в редакцию 17.09.2016.