

УДК 544.42 + 544.478.01-03 + 544.478.3

СТРУКТУРНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И МЕХАНИЗМ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ $\text{Pt, Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

© 2024 г. А. Д. Ложкин^{a, b, *}, Е. А. Кацман^a, Л. Г. Брук^{a, **}

^aМИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

^bООО Центр Водородных Технологий, Москва, Большой Балканский пер., 20, стр. 1, 129090 Россия

*e-mail: promchemie@gmail.com

**e-mail: lgbruk@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.2024 г.

После доработки 30.09.2024 г.

Принята к публикации 15.10.2024 г.

Детально изучены кинетические закономерности дегидрирования метилциклогексана в толуол и водород на нанесенном катализаторе $\text{Pt, Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в газовой фазе. На базе результатов кинетических экспериментов с использованием выдвижения и дискриминации гипотез создана адекватная структурная кинетическая модель обратимого процесса. В ее основе лежит механизм, включающий четыре маршрута с участием бифункционального активного центра катализатора и двух его адсорбционных комплексов: с водородом и с толуолом.

Ключевые слова: водородная энергетика, жидкие органические носители водорода, толуол, метилциклогексан, дегидрирование, катализ, платина, олово, оксид алюминия, кинетическая модель, механизм

DOI: 10.31857/S0453881124040106, EDN: RHKRGV

ВВЕДЕНИЕ

По мере развития мирового хозяйства роль водорода в нем претерпела существенные изменения. Это определяется уникальным комплексом его физических, химических, теплофизических, экономических и иных свойств и характеристик. Водород находит все более широкое применение не только как химический реагент в крупнотоннажных химических производствах, но и как идеальный с разных точек зрения энергоноситель и теплоноситель. Расширение использования водорода сдерживается экономическими и технологическими проблемами его получения, хранения и транспортировки [1, 2]. В работе [3] на основе анализа представительной выборки публикаций сделан ряд заключений. Крупнотоннажное производство водорода сопряжено

с большим удельным расходом природного газа или электроэнергии. Для хранения водорода предложено несколько альтернативных вариантов: А) в сжатом виде; Б) в сжиженном виде; В) в виде твердых соединений с металлами (гидриды металлов); Г) в жидком виде (продукты гидрирования азота (аммиак) или ароматических соединений). Каждый из этих вариантов имеет достоинства и недостатки. Вариант Г с применением жидких носителей водорода обладает преимуществами, которые заключаются в относительно высокой емкости по водороду, простоте выделения из них водорода и наличии инфраструктуры для перевозок потребителям (танкерный флот, железнодорожные цистерны и т.д.).

Кроме того, в климатических условиях России транспортировка, например, пары метилциклогексана–толуол является оптимальной из-за относительно низких температур кристаллизации и давления насыщенных паров.

Условия и показатели процессов гидрирования ароматических соединений и дегидрирова-

Сокращения и обозначения: М – метилциклогексан; Т – толуол; АЦ – активный центр катализатора; НПФ – нелинейная параметрическая функция; СКВП – среднеквадратическая взвешенная погрешность; ЧСС – число степеней свободы; НР – механизм Хориути–Поляни.

ния соответствующих циклических алканов для получения водорода в свободном виде в значительной мере определяются составом и качествами используемых в этих процессах катализаторов.

Рассмотрен ряд разнообразных по составу и методам приготовления катализаторов [3]. Наиболее часто основными компонентами нанесенных катализаторов дегидрирования циклоалканов являются платина, палладий, никель, серебро. Показатели процессов дегидрирования циклоалканов на этих катализаторах повышают за счет модифицирующих добавок — соединений молибдена, рения, марганца, олова и меди. Одна из причин понижения селективности дегидрирования циклических алканов — реакции крекинга, ускоряемые кислотными центрами на поверхности катализаторов. Поэтому в качестве модифицирующих добавок применяют соединения щелочных и щелочноземельных металлов. Из результатов анализа публикаций следует, что катализаторы на основе платины предпочтительны [4–23]. В настоящем исследовании использован один из самых широко распространенных катализаторов дегидрирования — платина на оксиде алюминия, модифицированный добавкой олова.

Анализ результатов изучения кинетических закономерностей дегидрирования циклоалканов дал большой объем часто противоречивой информации [3, 24, 25]. Так, в степенных эмпирических моделях (формальный вариант кинетического уравнения Гульдберга–Вааге) порядок по реагенту метилциклогексану (М) нулевой или изменяется от единицы до нуля при увеличении его концентрации, что вполне тривиально. Сложнее обстоит дело с кинетическими зависимостями скорости дегидрирования М от парциальных давлений продуктов реакции. В некоторых работах приходят к выводу о торможении реакции ее продуктом толуолом (Т), в то время как в других исследованиях такого эффекта не наблюдали. Что касается влияния водорода, то картина еще более противоречива. В разных публикациях содержатся выводы как об ускорении реакции дегидрирования М водородом, так и о ее торможении этим реагентом [3].

В большинстве работ кинетику реакции изучали при малых степенях превращения М (по начальным скоростям), план эксперимента не был достаточно полон. В частности, ни в одном случае план не включал проведение реакции

в обратном направлении. Возможно, это является одной из причин противоречивых выводов.

Структурных кинетических моделей реакции опубликовано мало. При построении этих моделей гипотетические механизмы имели важные общие черты, например, предусматривали только один маршрут превращения реагентов в продукты, предполагали участие в процессе только одного вида активных центров (АЦ), например, [26]. Превращение М постулировали либо на одном АЦ, либо с участием второго такого же АЦ. Все представленные гипотезы о механизме описывали реакцию дегидрирования МЦГ как необратимую. Кинетические модели были построены в предположении о наличии лимитирующей стадии, что ограничивает диапазон их применимости.

Наиболее высокий научный уровень имеет диссертационная работа [27], результаты которой проанализируем более детально. Кинетические эксперименты выполнены сериями при общем давлении 1, 5 и 9 бар, температуре 341, 361 и 380°C, условном времени контакта 3, 6 и 12 с $\tau_{\text{кат}}$ $\text{моль}_\text{М}^{-1}$. В каждой серии три начальных состава исходных реагентов: водород : М = 9 : 1, водород : М = 1 : 1 и инертный газ : М = 1 : 1. С целью оптимизации показателей выполнена дополнительная серия экспериментов с малыми временами контакта 1.6, 2.2 и 3.1 с $\tau_{\text{кат}}$ $\text{моль}_\text{М}^{-1}$ при более высоких температурах 380, 400, 420, 440 и 460°C. Начальные составы подаваемой смеси: концентрированный М, а также М с добавлением 12 и 22% инертного газа. В этой серии была достигнута почти полная степень превращения М. Отметим, что Т в реактор не подавали и реакцию гидрирования Т не изучали.

Простая эмпирическая модель кинетики реакции была построена автором [27] на основе уравнения закона действия масс Гульдберга и Вааге (1):

$$r = k(P_\text{М} - P_\text{Т}P_{\text{H}_2}^3/K)^n \quad (1)$$

в соответствии со стехиометрическим уравнением (I) [3]:



В уравнении (1) k — наблюдаемая константа скорости реакции в прямом направлении, K — константа равновесия уравнения (I), в скобках находится так называемый фактор достижения равновесия (где $P_\text{М}$, $P_\text{Т}$, P_{H_2} — парциальные давления метилциклогексана, толуола и водорода

соответственно), $n = 0.5$. Уравнение (1) позволяет описать степени превращения M по каждой серии отдельно с погрешностью до $\pm 10\%$. Но для всех трех серий погрешность составляет $\pm 85\%$. Это свидетельствует о неполной адекватности модели. Какой именно фактор замедляет реакцию, по этому уравнению установить нельзя. По мнению автора [27], реакцию тормозит T .

Отметим отдельно, что описанная выше модель в некоторых случаях дает расчетные значения степени превращения M выше 1. Это невозможно в принципе для модели такого типа. Не исключено, что метод решения уравнения модели некорректен.

Далее в работе [27] был разработан ряд структурных моделей для описания кинетики реакции. Первая группа моделей основана на подходе Ленгмюра–Хиншельвуда–Хоугена–Ватсона (LHHW). Рассмотрены два предполагаемых механизма: а) шесть стадий с участием двух взаимодействующих между собой интермедиатов, включающих АЦ и б) пять стадий без такого взаимодействия. Кинетические уравнения выведены с использованием предположений о лимитирующей стадии и быстрых обратимых стадиях. Среди них выбор сделан по критерию Фишера. Оптимальная модель позволила описать данные с погрешностью $\pm 15\%$. При этом данные при высокой температуре и низком времени контакта отдельно описываются с погрешностью $\pm 5\%$. В указанной модели скорость реакции лимитирует стадия отрыва первой молекулы водорода от M .

Рассмотрен также неконкурентный (9 стадий) и конкурентный (26 стадий) механизм Хориути–Поляни, в котором водород диссоциативно адсорбируется на АЦ [27]. Вывод и обработка кинетических уравнений, включая предположение о лимитировании скорости реакции отрывом первого атома водорода от M , проведена описанным выше образом. Оба варианта не позволяют адекватно описать экспериментальные данные даже при условии введения эмпирической подгоночной зависимости константы адсорбции водорода от общего давления.

Ранее нашей группой была предложена адекватная эмпирическая модель дегидрирования M на катализаторе $Pt, Sn/\gamma-Al_2O_3$, включающая обратное направление реакции [3]. Проверкой пяти десятков гипотез о механизме реакции было установлено, что простейшее адекватное описание данных планированного кинетическо-

го эксперимента возможно моделью с четырьмя маршрутами превращения реагента в продукты и обратно. План эксперимента включал независимое варьирование всех начальных концентраций (парциальных давлений) участников реакции (в том числе с использованием инертного газа аргона для сохранения начальных парциальных давлений участников реакции при варьировании парциального давления одного из них), времени контакта (объемной скорости) и температуры. Согласно механизму (модели) превращения происходят на бифункциональном АЦ (ZY) и двух его адсорбционных формах – с T и с двумя молекулами водорода. В прямом направлении реакции участвуют все три формы АЦ (три маршрута), а в обратном направлении основную роль играет “водородная” форма АЦ ($(H_2)_2ZY$). Модель имеет недостаток в части описания положения равновесия реакции – оно зависит, хотя и достаточно слабо, от начальных концентраций реагентов.

Целью настоящей работы является создание структурной кинетической модели, построенной на основе исследования кинетики прямой и обратной реакции (I) с учетом данных о составе и строении катализатора [3]. Для реализации этой цели используется формулировка и статистическая проверка гипотетических структурных моделей кинетики исследуемой реакции. Предложенная структурная модель открыта для изменения и дополнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора

Для экспериментального исследования кинетики реакцию проводили в присутствии катализатора $Pt, Sn/\gamma-Al_2O_3$, в состав которого входит 1.5% Pt и 0.25% Sn . Содержание компонентов оптимизировано [3]. Олово играет роль стабилизирующего компонента катализатора.

Навеску платинохлористоводородной кислоты $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ (0.410 г, ОАО “АУРАТ”) растворяли в 10 мл дистиллированной воды. Носитель (10 г) помещали в фарфоровый тигель и выдерживали в сушильном шкафу в атмосфере воздуха при $120^\circ C$ в течение получаса перед пропиткой. В качестве носителя использовали коммерческий $\gamma-Al_2O_3$ Редкинского катализаторного завода (экструдат с размерами гранул 3×4 мм, удельная поверхность не менее $150 \text{ м}^2/\text{г}$). Раствор платинохлористоводородной кислоты заливали

в горячий тигель с носителем, промывали освобожденную колбу 5-ю мл дистиллированной воды и добавляли в тигель с носителем, выдерживали 5 мин, после чего ставили в сушильный шкаф при температуре 155°C на 15 мин. Затем в тигель с полученной неостывшей суспензией добавляли раствор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.052 г, ООО “Русхим”) в дистиллированной воде (10 мл), перемешивали, помещали в сушильный шкаф и выдерживали 4 ч при 155°C. Полученный катализатор восстанавливали в реакторе в течение 4 ч в токе водорода (1 л/мин) при температуре 300–330°C.

Методика кинетических экспериментов

Кинетические опыты по дегидрированию М и гидрированию Т проводили на установке, включающей системы подачи аргона, водорода и жидких реагентов (М, Т), кварцевый реактор с электрообогревом и системой термостатирования, холодильник, сепаратор и приборы контроля расхода газов и жидкостей [3].

Заданное количество катализатора загружали на полку кварцевого реактора проточного типа (высота – 150 мм, диаметр – 20 мм, объем – 45 мл). Над катализатором в реакторе размещали 2 мл кварцевой насадки для испарения жидких реагентов. Перед опытом установку с загруженным в реактор катализатором продували аргоном при комнатной температуре. Заданную температуру в реакторе поддерживали с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$ с помощью управляемого электрообогрева и контролировали с помощью трех термопар, расположенных по высоте реактора. М (“Sigma”, 99.99%), Т (ООО “Спектр-хим”, “ч. д. а.”) или их смесь подавали в реактор перистальтическим насосом Lead Fluid BT50S (“Baoding Lead Fluid”, Китай) из мерного цилиндра. Аргон и водород поступали из баллонов через калиброванные реометры. Продукты реакции охлаждали, конденсировали, отделяли от газов и анализировали на хроматографе Кристаллюкс 4000-М (“Мета-хром”, Россия) с использованием капиллярной колонки (19091Z-413 HP-1 30 м $\times$ 0.320 мм, SN US2432564H, “Agilent Technologies”, США) и пламенно-ионизационного детектора. Объем получаемого в ходе реакции газа определяли с помощью расходомера BRONKHORST (Нидерланды). Опыт проводили в течение 1 ч после выхода реактора на стационарный режим. Собранные продукты реакции (газ и жидкость) выводили на взвешивание и хроматографический анализ каждые 15 мин. Данные обрабатывали с учетом калибровочных коэффициентов в программе Excel.

Планирование кинетического эксперимента

Опыты осуществляли при атмосферном давлении. Начальные концентрации реагентов варьировали независимым образом. Для этого в план была включена серия пробегов с подачей в реактор М и аргона. Для разделения влияния Т и водорода использовали результаты экспериментов с подачей в реактор смесей М и Т, М и водорода. Для проведения реакции в обратном направлении применяли смеси Т и водорода. Кроме того, выполнен опыт со смесью равных мольных долей М, Т и водорода. План предусматривает варьирование объемной скорости (времени контакта). Степень превращения М в дегидрировании составляет от 13 до 73%, степень превращения Т в гидрировании – от 2 до 12% при температуре 220°C (табл. 1). План состоит из 25 опытов, каждый из которых повторен 4–8 раз.

Для определения температурной зависимости скорости реакции выполнены соответствующие эксперименты при 260°C (табл. 2). План состоит из 6 опытов. Он построен на основе плана для 220°C за исключением промежуточных опытов в соответствующих сериях. Ранг информационной матрицы Фишера в этом случае составляет также шесть, и однозначно определяемые нелинейные параметрические функции (НПФ) практически идентичны [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим зависимость конверсии М от его начальной концентрации при разбавлении аргоном. Данные строк 1–5 (табл. 1) свидетельствуют об увеличении конверсии (степени превращения) М с ростом его начальной концентрации при постоянном времени контакта. Иными словами, формальный кинетический порядок по М превышает единицу. Этому могут быть несколько причин. Например, возможно ускоряющее влияние продуктов реакции.

Сравним степень превращения М в опытах с примерно одинаковым начальным парциальным давлением М, но в присутствии аргона, водорода или Т. Из сравнения результатов 5-го и 18-го опытов следует, что замена аргона на водород существенно повышает степень превращения М. Аналогичный, но менее ярко выраженный эффект введения Т виден из сравнения результатов опытов 5 и 12. Указанные эффекты наблюдаются при постоянном времени контакта и, следовательно, свидетельствуют об ускорении процесса дегидрирования М и водородом, и Т.

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения конверсии при 220°C*

№	Состав подаваемой в реактор смеси, мол. %				$W \times 10^2, \text{с}^{-1}$	$t, \text{с}$	$\alpha_E, \%$	$\alpha_C, \%$
	М	Т	H ₂	Ar				
1	100	0	0	0	6.22	16	25	25
2	85	0	0	15	6.22	16	21	22
3	71	0	0	29	6.22	16	18	19
4	57	0	0	43	6.22	16	18	16
5	43	0	0	57	6.22	16	17	13
6	97	3	0	0	6.22	16	26	26
7	89	11	0	0	6.22	16	26	26
8	84	16	0	0	6.22	16	25	26
9	79	21	0	0	6.22	16	26	27
10	74	26	0	0	6.22	16	26	27
11	55	45	0	0	6.22	16	33	29
12	41	59	0	0	6.22	16	28	32
13	84	16	0	0	5.00	20	37	33
14	69	31	0	0	5.00	20	37	34
15	85	0	15	0	6.22	16	33	34
16	71	0	29	0	6.22	16	41	44
17	57	0	43	0	6.22	16	53	53
18	42	0	58	0	6.22	16	73	62
19	0	25	75	0	24.9	4	19	13
20	0	50	50	0	8.30	12	8	9
21	0	50	50	0	12.4	8	6	8
22	0	75	25	0	2.49	40	1.7	1.1
23	100	0	0	0	12.5	8	13	11
24	100	0	0	0	3.11	33	53	52
25	33	33	34	0	10.2	10	33	31

*Состав подаваемой в реактор смеси, объемная скорость W , время контакта t и степени превращения экспериментальная (α_E) и расчетная по модели (α_C). Степень превращения приведена по М для прямой реакции и по Т для обратной. В кинетических расчетах для корректного учета погрешности данных использовали концентрации. Время контакта дано по объемной скорости на входе реактора.

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные значения конверсии при 260°C*

№	Состав подаваемой в реактор смеси, мол. %				$W \times 10^2, \text{с}^{-1}$	$t, \text{с}$	$\alpha_E, \%$	$\alpha_C, \%$
	М	H ₂	Т	Ar				
1	100	0	0	0	6.71	15	54	56
2	42	58	0	0	6.72	15	69	63
3	42	0	58	0	6.73	15	87	82
4	0	50	50	0	5.96	17	14	12
5	0	75	25	0	26.9	3.7	2.2	2.2
6	85	0	0	15	6.71	15	45	44

*Состав подаваемой в реактор смеси, объемная скорость W , время контакта t и степени превращения экспериментальная (α_E) и расчетная по модели (α_C). Степень превращения дана по М для прямого направления реакции и по Т для обратной реакции.

Разработку структурной кинетической модели проводили с использованием процедур выдвижения гипотетических механизмов процесса и их проверки на адекватность описания экспериментальных кинетических данных [29]. Все гипотезы не противоречили ранее полученным данным о строении катализатора и отличались числом и природой предполагаемых АЦ, а также числом и характером маршрутов, через которые реализуется реакция (I). Было проверено более 60 гипотез. Проверка включала построение математической модели, вычисление ее параметров и критерия Фишера аналогично [3]. По результатам специальных предварительных опытов среднеквадратическая взвешенная погрешность (СКВП) эксперимента оценена как $\pm 5\%$. Отметим, что в качестве результатов эксперимента использовали концентрации компонентов реакционной смеси, а не степени превращения М (прямая реакция) и Т (обратная реакция). Основания следующие: во-первых, в 3–4 раза возрастает важнейшая статистическая характеристика эксперимента — число степеней свободы (ЧСС), во-вторых, погрешность вычисления величин низких степеней превращения реагентов всегда велика, а это нарушает однородность дисперсий данных.

Обсудим основные результаты этих испытаний. Для одномолекулярных механизмов с одним типом АЦ, адсорбирующим либо органические молекулы, либо водород, либо конкурентно оба типа адсорбатов, математические модели очень далеки от адекватности. Они не способны передать ускоряющее влияние Т, предпочтительно описывают торможение при увеличении его концентрации. Соответственно, одновременное ускорение реакции водородом и Т тоже невозможно смоделировать. Рассмотрены также механизмы, предложенные в [27], включая неконкурентный и конкурентный механизмы Хориути–Поляни, в которых водород диссоциативно адсорбируется на АЦ. Адекватного отображения экспериментальных данных добиться не удалось.

Критический анализ полученных отрицательных результатов моделирования кинетики подсказывает, что проверенные гипотезы неадекватны именно из-за наличия только одного маршрута. Поэтому далее были проверены многомаршрутные механизмы. Поскольку ускорение реакции водородом и Т вполне очевидно, нами использовано предположение о протекании реакции на адсорбционных формах АЦ как

с водородом, так и с Т. Однако соответствующие попытки не принесли успеха по причине того, что в исходной системе нет водорода и Т. Иными словами, моделируемая реакция не начинается при отсутствии водорода. Отсюда следует, что для описания начала реакции следует привлечь исходно существующую в каталитической системе не связанную с продуктами реакции форму АЦ. Кроме этого, рассматривали возможность участия смешанной адсорбционной формы АЦ (с водородом и Т). Однако в процессе дискриминации гипотез выяснено, что, как и для эмпирической модели [3], вклад смешанной адсорбционной формы АЦ в скорость прямой реакции незначимо мал. Это можно объяснить ее очень низкой концентрацией и активностью в катализе. Поэтому мы остановились на трех формах АЦ, добавив только свободную от адсорбатов форму. Успешный результат был достигнут именно на этом пути. Получено адекватное описание всех данных кинетического эксперимента, включая кинетику реакции в обратном направлении. Согласно правилу “бритва Оккама”, дальнейшее усложнение механизма и математической модели не обосновано. Можно построить несколько формально адекватных моделей одинаковой сложности. Они описывают данные эксперимента с СКВП $\pm 2.9\div 3.4\%$. Оценка СКВП экспериментальных данных, как уже упоминалось ранее, составляет до $\pm 5\%$.

Выбор среди адекватных моделей примерно равной сложности возможен на основании дополнительной кинетической информации, полученной при расширении диапазона варьируемых факторов или некинетических данных, обеспеченных применением современных инструментальных методов.

В соответствии с предложенным механизмом (схема 1) в направлении дегидрирования М маршруты каталитической реакции начинаются с взаимодействия М с каждой из трех форм АЦ — свободной от адсорбатов, занятой водородом, и занятой Т (уравнения (II)–(XI)). В обратном направлении водород и Т могут реагировать с теми же тремя формами АЦ (6 вариантов).

Для обратного направления реакции оказывается значимым только вклад адсорбционной формы АЦ с водородом. Это можно объяснить протеканием обратной реакции при обязательном присутствии водорода (гидрирование Т), а также высокой каталитической активностью этой адсорбционной формы. Существует много вариантов записи промежуточных стадий маршру-

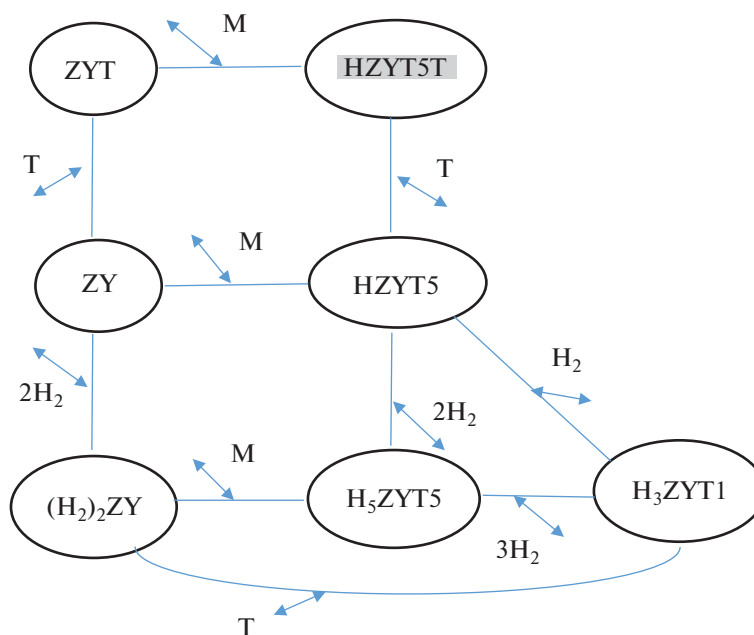
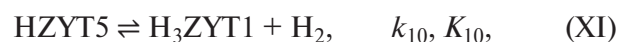
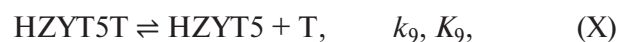
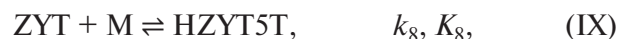
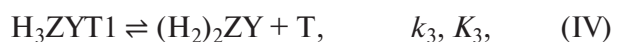


Схема 1. Кинетический граф механизма дегидрирования М в Т.

рутов, а также сочетаний маршрутов в одной модели. Поскольку между адекватными моделями статистический выбор невозможен, мы опишем подробно простейшую из них. Это соответствует применению критерия “бритва Оккама”. Дополнительным аргументом является формальная близость этой структурной модели к полуэмпирической модели [3].

Рассмотрим вероятный механизм и соответствующую структурную модель, включая варианты и пути возможного усовершенствования в будущем. Усложнение модели и механизма может стать необходимым при расширении пределов варьирования факторов, включая увеличение общего давления, при применении другого катализатора, введении описания побочных процессов, особенно образования кокса и т.п. Уравнения стадий механизма реакции, положенного в основу математической модели (II)–(XI) приведены ниже:



Здесь ZY — бифункциональный АЦ, в котором сайт Y адсорбирует предпочтительно органические молекулы, а Z — предпочтительно водород. Такой подход позволяет не рассматривать вопрос о допустимом для спilloвера водорода расстоянии [30], поскольку вовлеченные адсорбционные сайты расположены на расстоянии нескольких ангстрем. Т5 представляет собой М без одного атома водорода. Т1 — это Т с дополнительным атомом водорода. На основе результатов физико-химического изучения катализатора [3] можно предположить, что АЦ находятся в местах непосредственного контакта либо близкого (в масштабе ангстрем) расположения атомов платины и олова. Для платиновых катализаторов без модифицирующих добавок предложенный механизм предположительно может осуществляться на участках с близким соседством разнородных структур поверхности.

Стадия III оказалась незначимо медленной, возможно потому, что она не является простой. Стадии V и VII также неэлементарные, хотя могут реализоваться в “концертном режиме”, то есть практически одноактно. Проверка их записи через элементарные стадии показала, что в рамках рассматриваемой адекватной модели

Таблица 3. Распределение стадий II–XI между четырьмя линейно независимыми маршрутами предложенного механизма

Стадии	Стехиометрические числа стадий в маршрутах 1–4			
	1	2	3	4
II	1	0	0	0
III	1	1	0	0
IV	1	1	1	1
V	0	1	1	1
VI	0	1	0	1
VII	0	1	0	0
VIII	0	0	–1	0
IX	0	0	1	0
X	0	0	1	0
XI	0	0	1	1

они проходят в квазиравновесном режиме. Поэтому для ускорения компьютерных расчетов и упрощения восприятия компактная запись вполне допустима.

Предложенный механизм включает четыре линейно независимых маршрута (схема 1, табл. 3). Выбор наборов стадий, входящих в маршруты, неоднозначен. Если рассматривать только маршруты, итоговые уравнения которых соответствуют реакции (I), то можно предложить

следующий набор (табл. 3). Стадии II + III + IV образуют первый маршрут реакции (I) в прямом и обратном направлениях, протекающий на “водородной” форме АЦ (H₂)₂ZY. Второй маршрут включает стадии VI + VII + III + IV + V. Стадии IX + X + XI + IV + V + (–VIII) (в направлении дегидрирования М) образуют третий маршрут. Он начинается при дегидрировании М на АЦ состава ZYT, а в обратном направлении – на АЦ

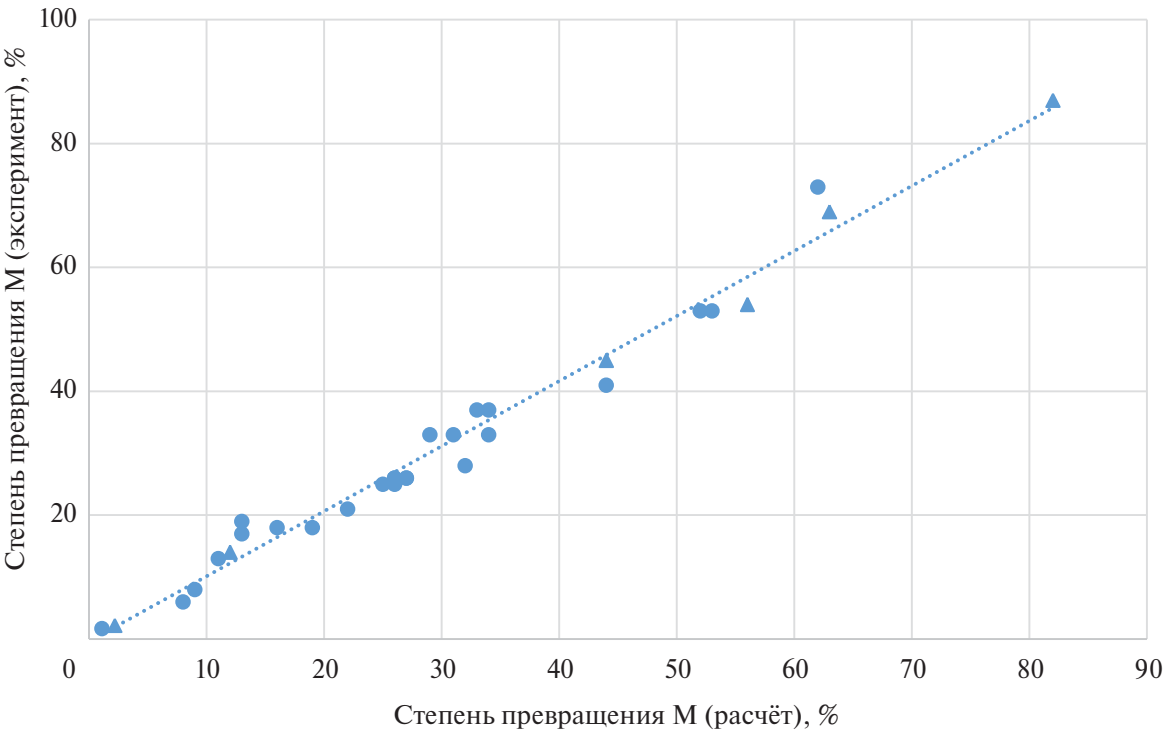


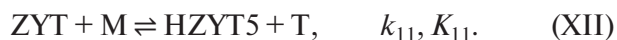
Рис. 1. Сравнение расчетных и экспериментальных значений степени превращения М в Т при температурах 220 (●) и 260°С (▲).

состава $(\text{H}_2)_2\text{ZY}$. Четвертый маршрут содержит стадии VI + XI + IV + V.

Адекватность описания экспериментальных данных моделью, разработанной на основе предложенного механизма, иллюстрируется графиком “расчет—эксперимент” (рис. 1). Для обеспечения возможности применения читателями подпрограмма вычисления скоростей накопления участников реакции приведена в разделе “Дополнительные материалы”. В модели концентрация АЦ в слое катализатора задана равной 10^{-6} моль/л. Эта величина была оценена исходя из следующих соображений. Максимальный зафиксированный размер частиц платины на поверхности катализатора составляет примерно 30 нм [3]. Приняв, что среднее число атомов платины в одном активном центре равно десяти, получаем приблизительную оценку — 10^{-6} моль/л поверхностных активных центров.

Время решения прямой кинетической задачи составляет около 1 с, а обратной кинетической задачи — до 10 ч.

В качестве примера более сложной альтернативной гипотезы использована модель, соответствующая описанному выше механизму с одной дополнительной стадией:



Она представляет собой разновидность механизма Или—Ридила. После добавления этой стадии получаем новую модель с дополнительным независимым маршрутом за счет замены стадий IX—X на стадию XII. Из решения обратной кинетической задачи следует, что модель адекватно описывает экспериментальные данные, но вклад новой стадии относительно мал, хотя и значим.

Результаты моделирования детально изучены численным анализом матрицы чувствительности откликов к вариации искомых параметров модели [28]. Найдено, что большинство адекватных вариантов модели находится в согласии с господствующим в научной литературе мнением, что лимитирующая стадия дегидрирования — это отрыв первого атома водорода от молекулы М. В построенных моделях это соответствует взаимодействию М с каждой из актуальных трех адсорбционных форм АЦ. В интермедиатах фрагмент Т5 связан с адсорбционным сайтом Y, а оторванный атом водорода — с адсорбционным сайтом Z бифункционального АЦ ZY. Конечно, понятие лимитирующей стадии не применяется

к многомаршрутным механизмам. Тем не менее, из результатов расчетов с использованием разработанных моделей следует, что текущие доли форм АЦ ZY, $(\text{H}_2)_2\text{ZY}$ и ZYT велики по сравнению с долями, относящимися к остальным интермедиатам. Это подтверждает, что именно их взаимодействие с М ограничивает скорость последующих превращений в продукты (эффект так называемого “бутылочного горлышка”, перед которым накапливается реагент стадии). Другое подтверждение — большие значения коэффициентов чувствительности откликов модели к вариации констант скорости этих взаимодействий.

Для обратного направления реакции (I) общепринятая лимитирующая стадия — присоединение первой молекулы или атома водорода к молекуле Т. Фрагмент Т1 оказывается связанным с Y, а первый, как и последующие, атом водорода поступает с адсорбционного сайта Z. Весьма вероятно, что это осуществляется путем спilloвера на расстояние порядка ангстремов [30].

Для обеспечения структурно необходимой единственности точки равновесия использовано общеизвестное соотношение: сумма уравнений стадий маршрута равна итоговому уравнению маршрута (суммарной реакции), и произведение констант равновесия стадий маршрута должно быть равно константе равновесия суммарной реакции. Поэтому для одной стадии на каждый независимый маршрут константу равновесия вычисляют, а не варьируют при решении обратной кинетической задачи. В предлагаемой модели рассчитывают значения констант равновесия K_2 , K_6 , K_9 и K_{10} . Численной проверкой установлено, что при увеличении времени контакта в 100 раз решения прямой кинетической задачи сходятся к соответствующим положениям равновесия.

Для представленной в статье модели СКВП составляет 2.9%. Это немного меньше, чем значение, полученное для эмпирической модели ранее в [3]. Численное исследование однозначности привело к следующим результатам (табл. 4–6). Однозначно оценены только k_4 , k_5 и k_7 . Для k_5 причина однозначности в том, что реакция начинается в отсутствие водорода и Т. В это время ее скорость определяется известной долей ZY и концентрацией М. В виде НПФ (“комплексов”) найдены пять величин. Причины тривиальны для каталитической кинетики. Например, при малых покрытиях АЦ скорость реакции пропорциональна произведению константы адсорбции на константу скорости распада адсорбционного комплекса.

Таблица 4. Константы скорости кинетической модели при 220°С

Константа	k_1	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
Размерность	л моль ⁻¹ с ⁻¹	1/с	1/с	л моль ⁻¹ с ⁻¹	л моль ⁻¹ с ⁻¹	1/с	л моль ⁻¹ с ⁻¹	1/с	1/с
Значение	1.6×10^{10}	8.8×10^{13}	3.6×10^5	3.2×10^3	1.5×10^7	6.1×10^3	3.0×10^{10}	1.5×10^{11}	9.5×10^{10}
Погрешность*	—	—	—	25%	—	—	—	—	—

Примечание. Здесь и в табл. 5–9. Прочерк означает неоднозначность вычисления по причине очень малой или очень большой величины параметра, либо его вхождения в НПФ (так называемый “комплекс”).

*Здесь и в табл. 5–9. Погрешности выражены в виде так называемых сложных (банковских) процентов. Например, $\pm 400\%$ означает интервал от одной пятой вычисленного значения параметра до его пятикратного значения. Это составляет полтора десятичных порядка.

Таблица 5. Константы равновесия кинетической модели при 220°С

Константа	K_1	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}	K_{11}
Размерность	л/моль	(моль/л) ³	(моль/л) ²	л/моль	(моль/л) ⁻²	моль/л	л/моль	моль/л	моль/л	(моль/л) ³
Значение	1.9×10^{-4}	3.7×10^2	1.9×10^{-1}	3.5×10^0	5.5×10^{-5}	1.3×10^0	6.2×10^{-1}	5.2×10^{-2}	2.7×10^{-6}	6.5×10^{-4}
Погрешность	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 6. Важнейшие НПФ (“комплексы”) кинетической модели при 220°С

НПФ	$k_4/K_4 = k_{-4}$	$k_7/K_7 = k_{-7}$
Размерность	л ² моль ⁻² с ⁻¹	л моль ⁻¹ с ⁻¹
Значение	1.9×10^6	4.7×10^3
Погрешность	25%	15%

Что касается влияния температуры на скорость реакции, то, как видно из табл. 2, конверсия ожидаемо возрастает с повышением температуры. СКВП описания моделью данных эксперимента при 260°С составляет 2%. Неоднозначность оценивания параметров модели затрудняет ее представление в общепринятой форме параметров уравнений Аррениуса и Вант-Гоффа. В табл. 7–9 приведены результаты вычисления величин параметров модели. Из них можно только приблизительно оценить некоторые термодинамические величины. Энтальпия реакции (I) составляет 183 кДж/моль, что не противоречит большинству литературных оценок. Энергия активации (E_a) стадии (VI) равна –112 кДж/моль. По-видимому, эта стадия не является элементарной, и полученное значение наблюдаемой E_a включает тепловой эффект экзотермической адсорбции метилциклогексана. Энергия активации стадии (VIII) составляет значительную величину 554 кДж/моль. Конечно,

следует учесть, что она включает теплоту адсорбции Т с образованием ЗУТ, и десорбция Т является эндотермическим процессом. Нельзя также исключать влияние на величины наблюдаемых E_a процедуры оценивания значений констант.

Нами было обнаружено, что при существенном понижении концентрации водорода, и, в особенности, при уменьшении соотношения $H_2 : T$ ниже 3 : 1, селективность реакции начинает значительно падать. Это не сопровождается появлением соответствующего количества побочных продуктов в газовой фазе, т.е., иными словами, связано, по-видимому, с образованием тяжелокипящих веществ – олигомеров и полимеров из ряда углеводородов. Очевидно, что на пути превращения Т в М по мере снижения концентрации водорода изменяется конкуренция между направлениями олигомеризации и гидрирования непредельных метилциклогексадиена и метилциклогексена. Вероятно, что это, прежде

Таблица 7. Константы скорости кинетической модели при 260°С, отличающиеся по величине от значений при 220°С

Константа	k_5	k_7
Размерность	л моль ⁻¹ с ⁻¹	1/с
Значение	3.9×10^2	1.5×10^8
Погрешность*	300%	400%

Таблица 8. Константы равновесия кинетической модели при 260°C, отличающиеся по величине от значений при 220°C

Константа	K_3	K_4	K_7	K_9	K_{10}	K_I
Размерность	(моль/л) ³	(моль/л) ²	моль/л	моль/л	моль/л	(моль/л) ³
Значение	5.7×10^2	2.9×10^{-2}	1.5×10^3	1.0×10^0	3.5×10^{-4}	2.0×10^{-2}
Погрешность	—	—	75%	—	—	—

Таблица 9. Важнейшие НПФ (“комплексы”) модели при 260°C

НПФ	$k_4/K_4 = k_{-4}$	$k_6/K_4 = k_{-4}$
Значение	1.2×10^7	4.5×10^8
Погрешность*	80%	80%

всего, касается метилциклогексадиена. Если бы гидрирование было моментальным, то при значениях соотношения $H_2 : T$ менее 3 : 1 наблюдалось бы только снижение конверсии T без уменьшения селективности.

Следовательно, детализация построенной модели в части стадий гидрирования T совместно с соответствующими данными эксперимента может в будущем позволить получить структурное количественное описание селективности реакции в зависимости от факторов — условий ее проведения. Такая модель способна послужить основой для сравнения и усовершенствования различных катализаторов по ее параметрам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана структурная кинетическая модель гетерогенно-каталитической обратимой реакции дегидрирования метилциклогексана до толуола на модифицированном оловом платиновом нанесенном катализаторе. Она включает участие в катализе двух адсорбционных форм одного бифункционального активного центра с участниками реакции. Модель включает четыре маршрута и адекватно описывает экспериментальные данные для прямого и обратного направлений реакции в широком интервале условий ее проведения. Обсуждены детали многомаршрутного механизма реакции.

Уравнения модели открыты для модификации и расширения, что делает возможным включение в нее маршрутов образования побочных продуктов, и прежде всего, связанных с отложением тяжелых продуктов на катализаторе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГБОУ ВО МИРЭА Российский технологический университет. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) РТУ МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от 01.09.2021 № 075-15-2021-089. Авторы выражают благодарность ООО “Центр Водородных Технологий” за помощь в выполнении экспериментов и ценные замечания.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okada Y., Sasaki E., Watanabe E., Hyodo S., Nishijima H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2006. V. 31. P. 1348.
2. Kustov L.M., Kalenchuk A.N., Bogdan V.I. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 9. P. 897.
3. Lozhkin A.D., Iskhakova L.D., Milovich F.O., Katsman E.A., Bruk L.G. // Kinet. Catal. 2024. V. 65. № 3. P. 280.
4. Pande J., Shukla A., Biniwale R. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 6756.
5. Kou Z., Zhi Z., Xu G., An Y., He C. Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 467. P. 196.
6. Li J., Chai Y., Liu B., Wu Y., Li X., Tang Z., Liu Y., Liu C. // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 469. P. 434.
7. Ping H., Xu G., Wu S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 15923.
8. Kreuder H., Boeltken T., Cholewa M., Meier J., Pfeifer P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 12082.

9. Tuo Y., Shi L., Cheng H., Zhu Y., Yang M., Xu J., Han Y., Li P., Yuan W. // *J. Catal.* 2018. V. 360. P. 175.
10. Boufaden N., Akkari R., Pawelec B., Fierro J.L.G., Said Zina M., Ghorbel A. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. V. 420. P. 96.
11. Xia K., Lang W., Li P., Yan X., Guo Y. // *J. Catal.* 2016. V. 338. P. 104.
12. Xia Z., Lu H., Liu H., Zhang Z., Chen Y. // *Catal. Commun.* 2017. V. 90. P. 39.
13. Nakano A., Manabe S., Higo T., Seki H., Nagatake S., Yabe T., Ogo S., Nagatsuka T., Sugiura Y., Iki H., Sekine Y. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 543. P. 75.
14. Li B., Xu Z., Jing F., Luo S., Wang N., Chu W. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 533. P. 17.
15. Deng L., Arakawa T., Ohkubo T., Miura H., Shishido T., Hosokawa S., Teramura K., Tanaka T. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 7160.
16. Xia Z., Liu H., Lu H., Zhang Z., Chen Y. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 422. P. 905.
17. Yu J., Ge Q., Fang W., Xu H. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 36. P. 11536.
18. Dong A., Wang K., Zhu S., Yang G., Wang X. // *Fuel Process Technol.* 2017. V. 158. P. 218.
19. Du J., Zhao R., Jiao G. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. V. 38. P. 5789.
20. Li X., Tuo Y., Jiang H., Duan X., Yu X., Li P. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. P. 12217.
21. Shi L., Liu X., Tuo Y., Xu J., Li P. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 17403.
22. Kariya N., Fukuoka A., Ichikawa M. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. V. 233. P. 91.
23. Scherer G.W.H., Newson E., Wokaun A. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1999. V. 24. P. 1157.
24. Sinfelt J.H. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. V. 163. P. 123.
25. Akram M.S., Aslam R., Alhumaidan F.S., Usman M.R. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2020. V. 52. P. 415.
26. Alhumaidan F., Cresswell D., Garforth A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 2509.
27. Usman M.S. Kinetics of Methylcyclohexane Dehydrogenation and Reactor Simulation for "On-board" Hydrogen Storage. PhD Thesis. The University of Manchester, 2010. 299 p.
28. Gorskii V.G., Katsman E.A., Klebanova F.D., Grigorev A.A. // *Theor. Exp. Chem.* 1987. V. 23. P. 181.
29. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Зейгарник А.В. // *Кинетика и катализ.* 1993. Т. 34. С. 445.
30. Fischer A., Iglesia E. Mechanistic Interpretations and Consequences of Hydrogen Spillover in Toluene Hydrogenation Catalysis. AIChE Annual Meeting, 2018.

Structural Kinetic Model and Mechanism of Methylcyclohexane Dehydrogenation over Pt,Sn/ γ -Al₂O₃ Catalyst

A. D. Lozhkin^{1, 2 *}, E. A. Katsman¹, L. G. Bruk^{1, **}

¹RTU MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Vernadsky prosp., 86, Moscow, 119571 Russia

²Hydrogen Technologies Center LLC, Bolshoy Balkansky Pereulok, 20, build. 1, Moscow, 129090 Russia

*e-mail: promchemie@gmail.com

**e-mail: lgbruk@mail.ru

The kinetic regularities of methylcyclohexane dehydrogenation into toluene and hydrogen on the supported Pt,Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst in the gas phase have been studied in detail. Based on the results of kinetic experiments, using the advancement and discrimination of hypotheses, an adequate structural kinetic model of the reversible process has been created. It is based on a mechanism that includes four routes involving the bifunctional active center of the catalyst and its two adsorption complexes: with hydrogen and with toluene.

Keywords: liquid organic hydrogen carriers, toluene, methylcyclohexane, dehydrogenation, catalysis, platinum, tin, aluminum oxide, kinetic model, mechanism

FUNDING

This work was supported by current institutional funding. No additional grants to carry out or direct this particular research were obtained.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was carried out using the equipment of the Collective Use Center (CSC) of RTU MIREA. The authors express their gratitude to the Hydrogen Technologies Center LLC for assistance in carrying out the experiments and useful comments.