

4. Жаворонков Н.М. Справочник азотчика: В 2 ч. / Под ред. Н.М. Жаворонкова. – М.: Химия, 1987. – Ч.2. – 464 с.
5. Концевой А.Л. Алгоритмізація і програмування розрахунків у виробництві азотної кислоти: навч. посіб. для студ. спеціальності «Хімічна технологія неорганічних речовин»/ А.Л. Концевой, В.Г. Жук. – К.: НМК ВО, 1992. – 116 с.

УДК 66.097.1

## МОДЕЛЮВАННЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІТИЧНОГО ПРОЦЕСУ ВІДНОВЛЕННЯ КЕТОНІВ

Скорецька І.І., Безносик Ю.О.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КЕТОНОВ

Скорецкая И.И., Безносик Ю.А.

## MODELING OF HETEROGENEOUS CATALYTIC REDUCTION PROCESS OF KETONES

Skoretska I., Beznosyk Yu.

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут», Київ, Україна  
[ninyovska@mail.ua](mailto:ninyovska@mail.ua)

*В статті розглянуто математичну модель реакції відновлення циклогексанолу за механізмом Меєрвейна-Понндорфа-Верлея. Проаналізовано активність трьох каталізаторів, за участі яких відбувалась реакція та обрано для подальших розрахунків найактивніший.*

**Ключові слова.** Механізм Меєрвейна – Понндорфа – Верлея, математична модель, гетерогенний каталіз, цеоліти, кетони

*В статье рассмотрена математическая модель реакции восстановления циклогексанола по механизму Меервейна-Понндорфа-Верлея. Проанализирована активность трех катализаторов, при участии которых происходила реакция и выбран для дальнейших расчетов наиболее активный.*

**Ключевые слова.** Механизм Меервейна - Понндорфа - Верлея, математическая модель, гетерогенный катализ, цеолиты, кетоны

*The article considers the mathematical model of the reduction reaction of cyclohexanol by the Meerwein-Ponndorf-Verley mechanism. The activity of the three catalysts with the assistance of which the reaction took place has been analyzed and selected the most active for further calculations.*

**Key words.** Meerwein-Ponndorf-Verley mechanism, mathematical model, heterogeneous catalysis, zeolites, ketones

## **Вступ**

На сьогодні набула широкого розповсюдження така область хімії як зелена (екологічна), актуальним завданням в області якої є розробка технологій отримання цінних продуктів для фармацевтичної і косметичної промисловості шляхом заміни гомогенних процесів на гетерогенно-каталітичні, які є більш екологічно прийнятними. Так, в процесі відновлення органічних сполук в присутності гомогенних каталізаторів виникає ряд проблем, наприклад, необхідність використання додаткового розчинника, дезактивація каталізаторів, необхідність вилучення і відновлення каталізаторів [1].

Гетерогенний каталізатор можна використовувати в процесах синтезу багато разів, на відміну від гомогенного, який витрачається в наслідок побічних реакцій за один цикл роботи. Також простим є відділення гетерогенного каталізатора від органічних субстратів (фільтрування, центрифугування) [1].

Отже, реалізація процесів відновлення кетонів в присутності гетерогенних каталізаторів є важливим науково-технічним завданням.

## **1. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

Цеоліти — це оксиди металів кристалічної форми, який має значний потенціал використання в якості перероблюваних гетерогенних каталізаторів в багатьох хімічних реакціях [2]. Також у зв'язку з їх унікальною мікро-пористою структурою цеоліти показують різну селективність. Зараз відомо декілька прикладів використання цеолітів в реакції, що протікає за механізмом Меєрвейна-Понндорфа-Верлея (МПВ). Роботи [3-4], в яких наведені ці приклади, реакція відбувається в газовій фазі над цеолітами.

В статті [5] опубліковано результати дослідження селективності відновлення 4-тетра-бутилциклогексанона до цис-4-тетра-бутилциклогексанолу на цеолітному каталізаторі структурної групи ВЕА. Ця реакція відновлення має комерційне застосування, так як цис-ізомери масштабно застосовуються в парфумерній промисловості.

Принципова можливість гетерогенно-каталітичного процесу одержання спиртів за механізмом МПВ показана в роботах [2,6]. Перспективними каталізаторами даного процесу можуть бути цеоліти, мікро-мезопористі і мезопористі силікатні та алюмосилікатні матеріали. В даній роботі розглянуто синтез спирту на цеолітах.

## **2. Об'єкт, ціль та задачі дослідження**

Об'єктом дослідження є реакція відновлення циклогексанону до відповідного спирту на гетерогенних каталізаторах за механізмом МПВ.

Мета досліджень полягає в розрахунку концентрацій основних компонентів реакції, що досліджується, в присутності гетерогенних каталізаторів на основі отриманих експериментальних даних.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

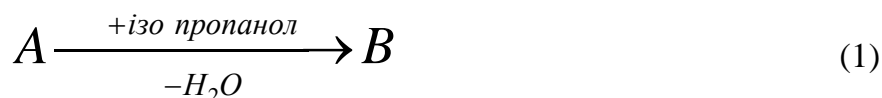
- проведено науковий експеримент з проведення реакції відновлення циклогексанону до циклогексанолу у присутності різних цеолітних каталізаторів;
- проведено обробку отриманих експериментальних даних в автоматизованому математичному пакеті MathCad 15.0;

- проаналізовано отримані результати розрахунків та обрано найефективніший каталізатор.

### 3. Розробка математичної моделі процесу, що досліджується

В Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України було досліджено цеолітні системи SnMgAl та отримано ступінь конверсії циклогексанону в різні моменти часу. Досліджені цеоліти є ієрархічно-пористі (мають подвійну систему пористості – мікро- і мезо- пори), які необхідні для транспорту великих органічних молекул. В літературних даних дослідження виконані на лише мікропористих цеолітах, що викликає науковий інтерес в дослідження цеолітних систем з подвійною системою пористості [2].

Досліджено реакцію відновлення циклогексанону до циклогексанолу за МПВ, що протікає за наступним механізмом:



де  $A$  - циклогексанон,  $B$  - циклогексанол.

Вибіркове відновлення карбонільних з'єднань до спиртів в присутності алкоголятів зазвичай називають відновленням за МПВ.

Реакція (1) проводилась на трьох різних цеолітних каталізаторах, основною відмінністю яких є тип мінералізуючого агенту (вказано в дужках біля типу каталізатору), які визначають тип і вміст кислотних центрів та величину зовнішньої поверхні цеоліту:

- Sn-MgAl(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O);
- Sn-MgAl(SiO<sub>4</sub>);
- Sn-MgAl(CO<sub>3</sub>).

Припущення, які були висунуті при побудові математичної моделі процесу відновлення циклогексанону:

- Шар каталізатора – квазігомогенне середовище, тому в математичній моделі площу поверхні каталізатору можна не враховувати.
- Оскільки ізопропанол надходить в реактор у надлишку, то зміну його концентрації можна вважати незначною і нею можна знехтувати.
- Шар каталізатора ізотермічний.
- Переміщення речовини відбувається в режимі ідеального перемішування.
- Перенесення речовини в осьовому напрямку не враховується.

Математична модель процесу відновлення циклогексанону до циклогексанолу має наступний вигляд:

$$\begin{cases} \frac{dCa}{dt} = -k_1 \cdot Ca \\ \frac{dCb}{dt} = k_1 \cdot Ca \end{cases} \quad (2)$$

Початкові умови для математичної моделі (2):

- $Ca(0)=0.3$  кмоль/м<sup>3</sup>.
- $Cb(0)=0$  кмоль/м<sup>3</sup>.

## КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

Варто зауважити, що виконуючи розрахунок констант швидкості реакції (1) за моделлю (2) для різних каталізаторів будуть отримані різні значення констант швидкості, так як чим ефективніший каталізатор, тим значення константи буде більшим.

Фрагменти розрахунку концентрацій циклогексанолу та циклогексанону в середовищі MathCad 15.0 для трьох каталізаторів наведено на рисунках 1-3.

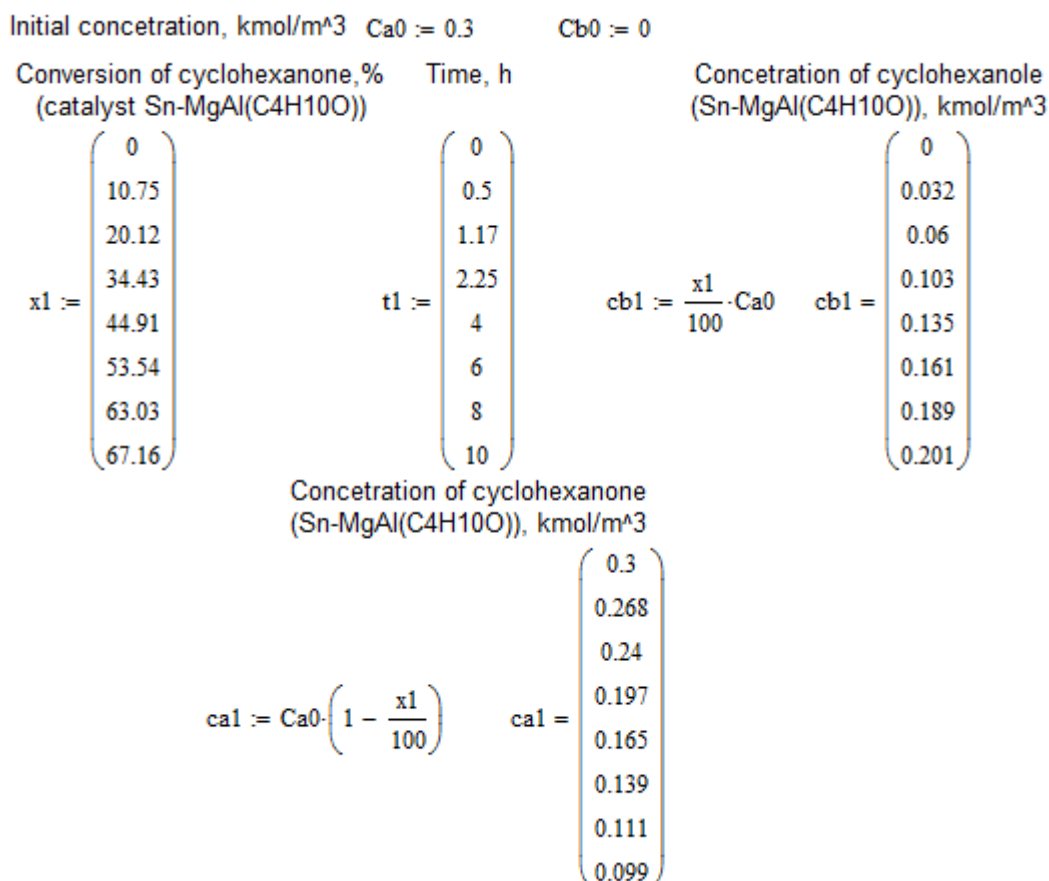


Рис. 1. Розрахунок в середовищі MathCad 15.0 концентрацій компонентів реакції (1)  
для Sn-MgAl(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O)

## КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

Initial concentration, kmol/m<sup>3</sup>  $Ca_0 := 0.3$   $Cb_0 := 0$

Conversion of cyclohexanone, %  
(catalyst Sn-MgAl(SiO<sub>4</sub>))      Time, h      Concentration of cyclohexanole  
(Sn-MgAl(SiO<sub>4</sub>)), kmol/m<sup>3</sup>

$$x_2 := \begin{pmatrix} 0 \\ 10.09 \\ 16.68 \\ 30.99 \\ 38.73 \\ 57.55 \\ 62.20 \end{pmatrix} \quad t_2 := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \\ 4 \\ 6 \\ 8 \\ 10 \end{pmatrix} \quad cb_2 := \frac{x_2}{100} \cdot Ca_0 \quad cb_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0.03 \\ 0.05 \\ 0.093 \\ 0.116 \\ 0.173 \\ 0.187 \end{pmatrix}$$

Concentration of cyclohexanone  
(Sn-MgAl(SiO<sub>4</sub>)), kmol/m<sup>3</sup>

$$ca_2 := Ca_0 \cdot \left(1 - \frac{x_2}{100}\right) \quad ca_2 = \begin{pmatrix} 0.3 \\ 0.27 \\ 0.25 \\ 0.207 \\ 0.184 \\ 0.127 \\ 0.113 \end{pmatrix}$$

Рис. 2. Розрахунок в середовищі MathCad 15.0 концентрацій компонентів реакції (1) для Sn-MgAl(SiO<sub>4</sub>)

Initial concentration, kmol/m<sup>3</sup>  $Ca_0 := 0.3$   $Cb_0 := 0$

Conversion of cyclohexanone, %  
(catalyst Sn-MgAl(CO<sub>3</sub>))      Time, h      Concentration of cyclohexanole  
(Sn-MgAl(CO<sub>3</sub>)), kmol/m<sup>3</sup>

$$x_3 := \begin{pmatrix} 0 \\ 65.46 \\ 89.20 \end{pmatrix} \quad t_3 := \begin{pmatrix} 0 \\ 4 \\ 10 \end{pmatrix} \quad cb_3 := \frac{x_3}{100} \cdot Ca_0 \quad cb_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0.196 \\ 0.268 \end{pmatrix}$$

Concentration of cyclohexanone  
(Sn-MgAl(CO<sub>3</sub>)), kmol/m<sup>3</sup>

$$ca_3 := Ca_0 \cdot \left(1 - \frac{x_3}{100}\right) \quad ca_3 = \begin{pmatrix} 0.3 \\ 0.104 \\ 0.032 \end{pmatrix}$$

Рис. 3. Розрахунок в середовищі MathCad 15.0 концентрацій компонентів реакції (1) для Sn-MgAl(CO<sub>3</sub>)

З використанням розрахованих концентрацій було побудовано залежності концентрацій різних компонентів реакції відновлення циклогексанону до циклогексанолу за механізмом Меєрвейна-Понддорфа-Верлея від часу протікання реакції (рисунок 4).

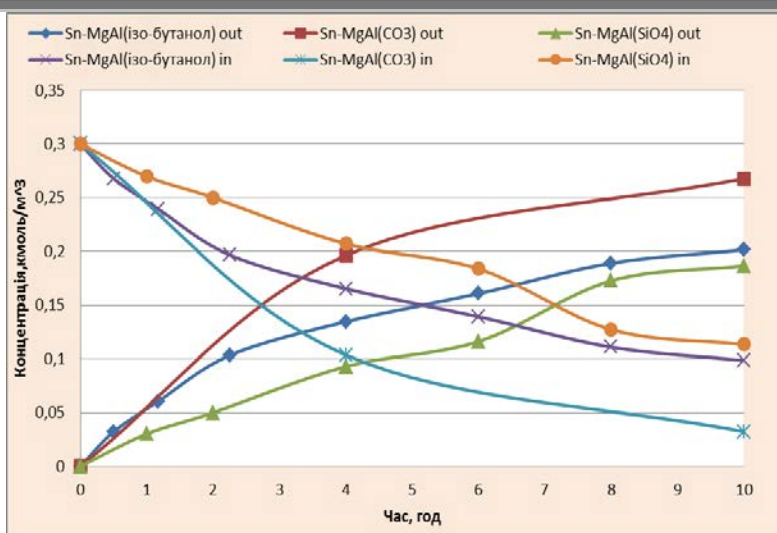


Рис. 4. Залежність концентрацій циклогексанону (in) та циклогексанолу (out) від часу для різних каталізаторів

Також було побудовано залежність ступеню перетворення (конверсії) від часу для різних каталізаторів (рисунок 5).

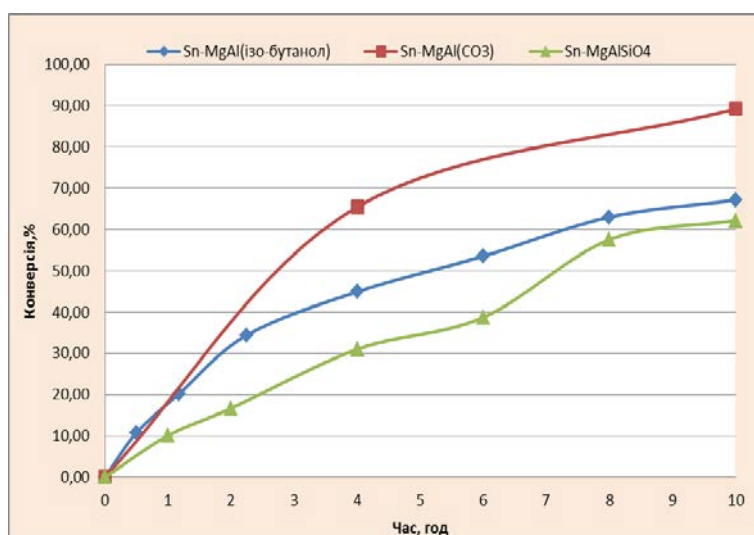


Рис. 5. Залежність ступеня перетворення циклогексанону від часу для різних каталізаторів

В таблицю 1 зведено розраховані значення концентрацій циклогексанону та циклогексанолу.

### Висновки

Як видно з рисунків 4-5 та таблиці 1 максимальна концентрація продукту реакції ( $0,2676 \text{ кмоль/м}^3$ ) та ступінь конверсії циклогексанону досягається з використанням каталізатору  $\text{Sn-MgAl}(\text{CO}_3)$ . Найгіршим виявився каталізатор з мінералізуючим агентом  $\text{SiO}_4$  ( $\text{Sn-MgAl}(\text{SiO}_4)$ ).

Отримані значення концентрацій компонентів можна використовувати для розрахунку констант швидкості даної реакції, а також для моделювання хімічних реакторів з різними режимами роботи – перемішування та витіснення.

Результати розрахунку концентрацій компонентів реакції

<i>Sn-MgAl(CO<sub>3</sub>)</i>		
<i>t, год</i>	<i>Ca, кмоль/м<sup>3</sup></i>	<i>Cb, кмоль/м<sup>3</sup></i>
0	0,3	0,0000
4	0,10363	0,1964
10	0,03240	0,2676
<i>Sn-MgAl(SiO<sub>4</sub>)</i>		
<i>t, год</i>	<i>Ca, кмоль/м<sup>3</sup></i>	<i>Cb, кмоль/м<sup>3</sup></i>
0	0,3	0,0000
1	0,2697	0,0303
2	0,2500	0,0500
4	0,2070	0,0930
6	0,1838	0,1162
8	0,1274	0,1726
10	0,1134	0,1866
<i>Sn-MgAl(ізо-бутанол)</i>		
<i>t, год</i>	<i>Ca, кмоль/м<sup>3</sup></i>	<i>Cb, кмоль/м<sup>3</sup></i>
0	0,3	0,0000
0,5	0,2677	0,0323
1,17	0,2396	0,0604
2,25	0,1967	0,1033
4	0,1653	0,1347
6	0,1394	0,1606
8	0,1109	0,1891
10	0,0985	0,2015

### Література

1. Ващук Д.В., Скорецька І.І., Бойко Т.В., Безносик Ю.О. «Моделювання кінетики процесу відновлення альдегідів та кетонів» Сборник статей научно-інформаційного центру «Знання» по матеріалам ІХ міжнародної заочної научно-практичної конференції: «Развитие науки в XXI веке» г. Харьков: сборник со статьями (уровень стандарта, академічний рівень). – Д. : научно-інформаційний центр «Знання», 2015. –110-114с.
2. Creighton E.J. Stereoselective Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalysed by zeolite BEA / E.J. Creighton, S.D. Ganeshie, R.S. Downing, H. van Bekkum. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 1997. – p.457-472.

3. *Shabtai J.* A molecular View of heterogeneous catalysis, proceedings of the first Francqui Colloquim, 19 – 20 February / J. Shabtai, Lazar and E. Biron // Brussels, 1984R. 27 (1984) – p. 35
4. *Maria J. Climent* Mono- and Multisite Solid Catalysts in Cascade Reactions for Chemical Process Intensification / J. Maria Climent, Avelino Corma, Sara Iborra // ChemSusChem 2009 – 2. – p. 500 – 506.
5. *Huang M.* A molecular View of heterogeneous catalysis, proceedings of the first Francqui Colloquim, 19 – 20 February / M. Huang, P.A. Zielinski, J. Moulod and S. Kaliaguine // Brussels, 1994R. 118, 1994. – p. 33.
6. *Creyghton E.J.* Stereoselective Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalysed by zeolite BEA / E.J. Creyghton, S.D. Ganeshie, R.S. Downing, H. van Bekkum // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 1997 – p. 457-472.

УДК 661.566

### КІНЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛІТИЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ $\text{NO}_x$ АМОНІАКОМ У ВИРОБНИЦТВІ НІТРОГЕН (I) ОКСИДУ

Масалітіна Н.Ю., Савенков О.С., Огурцов О.М.

### КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ $\text{NO}_x$ АММИАКОМ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОКСИДА АЗОТА (I)

Масалитина Н.Ю., Савенков А.С., Огурцов О.Н.

### KINETIC MODELING OF SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF $\text{NO}_x$ BY $\text{NH}_3$ IN NITROGEN (I) OXIDE PRODUCTION

Masalitina N., Savenkov A., Ogurtsov A.

Національний технічний університет "ХПІ",  
Харків, Україна  
[nat\\_masalitina@ukr.net](mailto:nat_masalitina@ukr.net)

*Розроблена кінетична модель селективного каталітичного відновлення  $\text{NO}_x$  амоніаком на церій-вмістних змішаних оксидних каталізаторах. Кінетична модель, що враховує зовнішньодифузійне гальмування, розроблена на основі комплексу експериментальних даних. Аналіз експериментальних даних показав значний вплив концентрацій  $\text{NO}_x$  і  $\text{NH}_3$  на ступінь конверсії за різних температур та часу контакту. Зіставлення експериментальних та розрахункових даних показало добру збіжність.*

**Ключові слова:** каталізатор, кінетична модель, селективне каталітичне відновлення (СКВ), нітроген оксид

*Разработана кинетическая модель селективного каталитического восстановления  $\text{NO}_x$  аммиаком на церий-содержащих смешанных оксидных катализаторах. Кинетическая*