

# 环己醇脱氢催化反应本征动力学研究

张明慧, 李 伟, 关乃佳, 陶克毅

(南开大学化学系新催化材料科学研究所, 天津 300071)

**摘要** 采用管式连续流动固定床积分反应器, 对环己醇在Cu-Co/MgO 催化剂上的脱氢反应本征动力学进行了研究, 求出幂式速率模型各项参数, 得到反应的表观活化能为 44.28 kJ/mol. 将上述实验数据与由似平衡浓度法导出的速控步骤的数学模型相关联, 求出各有关参数和物种的吸附焓. 结果表明, 以环己醇吸附和表面反应为速控步骤的模型可较好地进行关联. 对上述模型进行了方差和残差分析, 误差在宏观动力学研究允许范围内, 实验无系统误差. 方差分析表明, 表面反应为速控步骤的模型对描述反应具有相对最小误差.

**关键词** 环己醇; 脱氢; 动力学

**中图分类号** O643.32

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2002)05-0861-05

环己酮广泛用于有机溶剂、合成橡胶以及工业涂料等方面, 是化学工业的一个重要产品. 由环己醇(CHL)脱氢制环己酮(CHN)是合成己内酰胺生产中的一步重要反应. 由于脱氢法制环己酮的工艺过程副反应少、操作容易、收率高, 而且比较安全, 因此在大规模的工业生产中得到采用<sup>[1]</sup>. 本文系统地研究了环己醇脱氢催化反应本征动力学, 提出了该反应机理, 并推导出不同速控步骤下的反应速率方程; 掌握了各参数对反应速度的影响, 对于指导工业生产具有重要意义<sup>[2]</sup>.

## 1 实验部分

环己醇脱氢催化反应本征动力学实验在常压固定床连续流动反应器上进行. 催化剂以氧化镁为载体, 氧化铜和氧化钴为活性组分, 在反应前经预先还原, 还原温度 220 °C.

### 1.1 内扩散和外扩散的排除

为取得本征速率模型, 需消除由物理传输过程造成的反应物种的外扩散和内扩散阻力的影响. 在反应所允许的最高反应温度下, 采用提高通过单位催化剂截面积的环己醇的线速度来实现外扩散的排除. 保持接触时间不变, 随着气相反应物线速度的提高, 环己醇的转化率逐渐增加为止, 直到转化率不再增加. 此时的线速度即为排除外扩散所需的最小线速度. 本实验排除外扩散所需的最低线速度为 5.6 mm/s; 采用减小催化剂颗粒度的方法可实现内扩散的排除. 在排除外扩散所需的最低线速度上, 改变催化剂的颗粒度, 保持反应液空速不变, 观察颗粒度的改变对转化率的影响. 由于随着催化剂颗粒度的变化, 环己醇转化率几乎没有改变, 因此内扩散阻力影响很小. 本实验采用催化剂的颗粒度为 20~40 目.

### 1.2 不同温度下接触时间对反应转化率的影响

在排除内、外扩散的条件下, 分别于 220, 240, 260, 280 和 300 °C 和较高的空速下考察了接触时间对环己醇转化率的影响(图 1). 该反应为放热反应, 为了降低热效应对催化剂床层温度的影响, 实

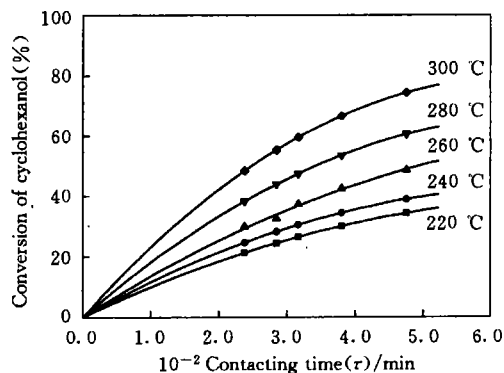


Fig. 1 Dependence of conversion of cyclohexanol on contacting time at different temperatures

收稿日期: 2001-04-18.

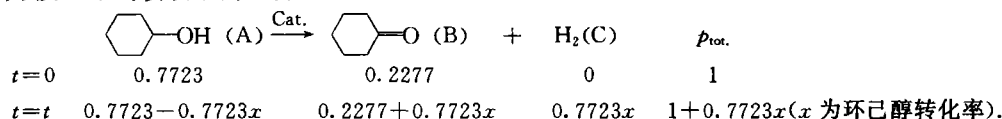
基金项目: 国家教育部科技重点项目(批准号: 99018)资助.

联系人简介: 张明慧(1972年生), 男, 博士, 讲师, 从事多相催化研究. E-mail: zhangmh@eyou.com

验中选用一定配比的环己醇和环己酮混合原料. 在相同反应温度下, 随着接触时间的增加, 环己醇转化率也随之提高; 在相同接触时间下, 随着反应温度的升高, 环己醇转化率亦随之提高.

### 1.3 各组分相对压力和不同接触时间的反应速率求取

1.3.1 各组分相对压力的求取 原始物料中, 环己醇相对浓度为 0.7723, 常压反应, 反应中各组分的相对压力按以下计算方法求出:



各组分相对压力计算:  $p(\text{Cyclohexanol})/p_{\text{tot.}} = (0.7723 - 0.7723x)/(1 + 0.7723x)$ ;  
 $p(\text{Cyclohexanone})/p_{\text{tot.}} = (0.2277 + 0.7723x)/(1 + 0.7723x)$ ;  $p(\text{H}_2)/p_{\text{tot.}} = 0.7723x/(1 + 0.7723x)$ .  
 各组分相对压力的具体数据见表 1.

Table 1 The basic data for calculating kinetics

$t/^\circ\text{C}$	Contacting time/min	Conv. of cyclohexanol(%)	$r_{\text{exp.}} / (\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	Relative pressure of reactants		
				$p(\text{Cyclohexanol})/p_{\text{tot.}}$	$p(\text{Cyclohexanone})/p_{\text{tot.}}$	$p(\text{H}_2)/p_{\text{tot.}}$
220	0.023 8	21.121 1	0.014 8	0.523 7	0.336 0	0.140 2
	0.028 5	24.320 0	0.013 4	0.492 1	0.349 8	0.158 1
	0.031 7	26.322 4	0.012 5	0.472 9	0.358 2	0.168 9
	0.038 1	29.899 8	0.010 7	0.439 8	0.372 6	0.187 6
	0.047 6	34.160 3	0.007 9	0.402 3	0.388 9	0.208 7
240	0.023 8	24.475 4	0.016 9	0.490 6	0.350 5	0.159 0
	0.028 5	28.110 0	0.015 1	0.456 2	0.365 5	0.178 4
	0.031 7	30.355 5	0.013 9	0.435 7	0.374 4	0.189 9
	0.038 1	34.296 3	0.011 6	0.401 2	0.389 4	0.209 4
	0.047 6	38.767 6	0.008 0	0.363 8	0.405 7	0.230 5
260	0.023 8	29.740 2	0.021 2	0.441 3	0.372 0	0.186 8
	0.028 5	32.340 0	0.019 3	0.400 8	0.389 6	0.209 6
	0.031 7	37.228 8	0.018 0	0.376 5	0.400 2	0.223 3
	0.038 1	42.394 5	0.015 4	0.335 2	0.418 2	0.246 7
	0.047 6	48.575 2	0.011 5	0.288 8	0.438 4	0.272 8
280	0.023 8	38.189 4	0.026 2	0.368 6	0.403 6	0.227 8
	0.028 5	43.840 0	0.023 5	0.324 0	0.423 0	0.252 9
	0.031 7	47.328 8	0.021 7	0.297 9	0.434 4	0.267 7
	0.038 1	53.457 9	0.018 0	0.254 4	0.453 4	0.292 2
	0.047 6	60.451 5	0.012 5	0.208 2	0.473 5	0.318 3
300	0.023 8	48.317 6	0.032 3	0.290 7	0.437 6	0.271 8
	0.028 5	55.220 0	0.028 5	0.242 4	0.458 6	0.299 0
	0.031 7	59.428 2	0.025 9	0.214 8	0.470 7	0.314 6
	0.038 1	66.633 2	0.020 7	0.170 1	0.490 1	0.339 8
	0.047 6	74.364 1	0.013 0	0.125 8	0.509 4	0.364 8

1.3.2 各反应点反应速率的求取 采用积分数据的微分处理方式, 将图 1 中各温度线上的各点沿各曲线的反应点做切线, 其斜率即为相应的反应速率(表 1).

## 2 结果与讨论

在一般多相催化反应动力学中, 一种反应所包含的基元步骤序列中只有一个基元步骤是速控步骤. 在多相催化反应的各个化学的基元步骤序列中, 速控步骤可以是吸附、表面反应或脱附. 速控步骤不同, 速率方程形式也有很大不同.

环己醇脱氢反应动力学模型的推导是在以上基础上, 采用 Langmuir-Hinshelwood 方法<sup>[3]</sup>, 基于催化剂均匀表面, 用覆盖度  $\theta$  表示速率, 用 Langmuir 吸附方程与流体相中的作用物的相对压力相关联.

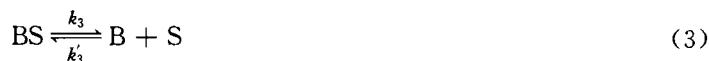
环己醇在催化剂表面的吸附:



环己醇在催化剂表面的反应:



环己醇在催化剂表面的脱附:



氢气在催化剂表面的脱附:



## 2.1 环己醇吸附(速控步骤)

由方程(2):  $k_1\theta_A\theta_V = k_2\theta_B\theta_C$ , 则

$$K_r\theta_A\theta_V = \theta_B\theta_C \quad (5)$$

由方程(3):  $k_3\theta_B = k_3p_B\theta_V$ , 则

$$\theta_B = K_B p_B \theta_V \quad (6)$$

由方程(4):  $k_4\theta_C = k_4p_C\theta_V$ , 则

$$\theta_C = K_C p_C \theta_V \quad (7)$$

其中,  $\theta_V$  为催化剂表面活性吸附位的分数,  $\theta_A$ ,  $\theta_B$  和  $\theta_C$  分别为环己醇、环己酮和  $H_2$  在催化剂表面上所占吸附位的分数,  $K_A$ ,  $K_B$  和  $K_C$  分别为环己醇、环己酮和  $H_2$  的吸附平衡常数,  $K_r$  为反应平衡常数.

将式(6)和式(7)代入式(5)中, 得到

$$\theta_A = (K_B K_C / K_r) p_B p_C \theta_V \quad (8)$$

已知  $\theta_V = 1 - \theta_A - \theta_B - \theta_C$ , 环己醇吸附的总速率方程式为  $r = k_A p_A \theta_V - k'_A \theta_A$ , 其中  $k_A$  和  $k'_A$  为环己醇吸附

为速控步骤时正、逆反应速率常数. 将  $\theta_A$  和  $\theta_V$  代入总速率方程中, 得到如下方程:

$$r = \frac{k_A(p_A - \frac{K_B K_C}{K_r K_A} p_B p_C)}{1 + \frac{K_B K_C}{K_r} + K_B p_B + K_C p_C} \quad (9)$$

其中  $K_A = k_A/k'_A$ , 因为在反应中的  $K_C$  值很小, 所以上式可简化为

$$r = (k_A p_A) / (1 + K_B p_B) \quad (10)$$

用表 1 中的数据和非线性最小二乘法对式(10)

进行参数估算, 求得模型中的两个变量值(表 2).

利用表 2 中  $k_A$  和  $K_B$  的自然对数值对温度的倒数  $1/T$  作图( $T$  单位为 K), 分别得到图 2 的两条直线, 从两条直线的斜率可以进一步求得反应的活化能和环己酮在催化剂表面的吸附焓分别为  $E_a = 44.74 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{CHN} = -11.34 \text{ kJ/mol}$ .

## 2.2 环己醇在催化剂表面的脱氢反应(速控步骤)

由方程(1)得  $k_A p_A \theta_V = k'_A \theta_A$ , 则

$$\theta_A = K_A p_A \theta_V \quad (11)$$

此时反应速率方程为  $r = k_S \theta_A \theta_V - k'_S \theta_B \theta_C$ , 其中  $k_S$ ,  $k'_S$  是脱氢反应为速控步骤时正、逆反应的速率常数. 将式(6), (7)和(11)代入该速率方程, 已知  $\theta_V = 1 - \theta_A - \theta_B - \theta_C$ , 则得到如下反应速率方程:

$$r = \frac{k_S(K_A p_A - \frac{K_B K_C}{K_r} p_B p_C)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C)^2} \quad (12)$$

若考虑到  $K_C$  的值很小, 则上式可简化为

$$r = (k_S K_A p_A) / (1 + K_A p_A + K_B p_B)^2 \quad (13)$$

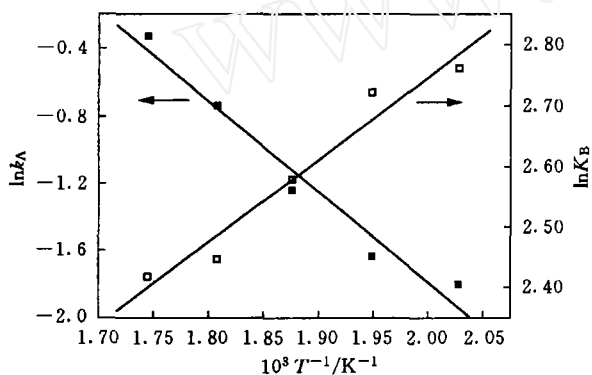


Fig. 2  $\ln k_A, \ln K_B \sim T^{-1}$

采用如上所用的数学方法, 对式(13)进行动力学参数拟合, 结果如表 3 所示.

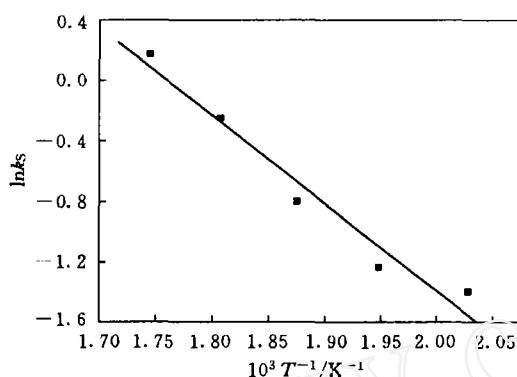
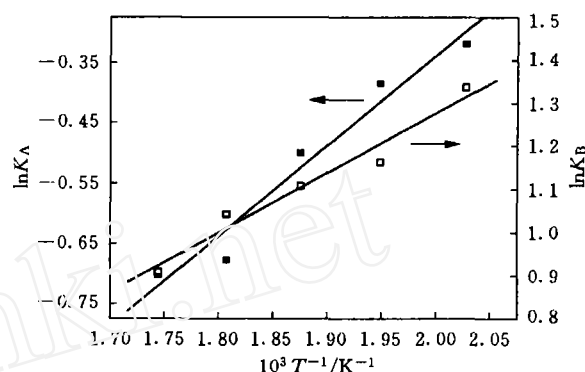
Table 2 Kinetic parameter in equation (10)

$t/C$	Kinetic Parameter	
	$k_A/(\text{mol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	$K_B$
220	$0.1651 \times 10^{-5}$	15.827 0
240	$0.1949 \times 10^{-5}$	15.215 3
260	$0.2888 \times 10^{-5}$	13.183 2
280	$0.4769 \times 10^{-5}$	11.542 4
300	$0.7184 \times 10^{-5}$	11.220 4

Table 3 The kinetic parameter in equation (13)

$t/C$	Kinetic parameter		
	$k_S/(\text{mol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$K_A$	$K_B$
220	0.247 5	0.726 4	3.805 5
240	0.291 4	0.679 9	3.200 0
260	0.450 0	0.606 4	3.026 9
280	0.780 0	0.508 1	2.838 0
300	1.194 9	0.495 2	2.481 4

将  $k_S$ ,  $K_A$ ,  $K_B$  的自然对数值对温度的倒数  $1/T$  作图, 得到 3 条直线(图 3 和图 4). 由直线的斜率可以计算出反应的活化能、环己醇和环己酮的吸附焓分别为  $E_a = 48.21 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{\text{CHL}} = -12.41 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{\text{CHN}} = -11.48 \text{ kJ/mol}$ .

Fig. 3  $\ln k_S \sim T^{-1}$ Fig. 4  $\ln K_A, \ln K_B \sim T^{-1}$ 

### 2.3 环己酮脱附(速控步骤)

由 2.1 节和 2.2 节推导可知,  $\theta_A = K_A p_A \theta_V$ ,  $\theta_B = K_r \theta_A \theta_V / \theta_C$ ,  $\theta_C = K_C p_C \theta_C$ ,  $\theta_V = 1 - \theta_A - \theta_B - \theta_C$ . 而环己酮脱附为速控步骤时, 其速率方程为  $r = k'_B \theta_B - k_B p_B \theta_V = k_B [(\theta_B / K_B) - p_B \theta_V]$ , 其中  $k_B$ ,  $k'_B$  是环己酮脱附为速控步骤时正、逆反应速率常数. 因此可以推导出如下速率方程:

$$r = k_B \left( \frac{K_r k_A}{K_B K_C} \frac{p_A}{p_C} - p_B \right) / \left( 1 + K_A p_A + \frac{K_r K_A}{K_C} \frac{p_A}{p_C} + K_C p_C \right) \quad (14)$$

若将  $K_r K_A p_A / (K_C p_C)$  作为一个未知数  $K_P$  处理, 而  $K_C$  值接近于零, 则方程可以简化为

$$r = k_B [(K_P / K_B) - p_B] / (1 + K_A p_A + K_P) \quad (15)$$

采用如上所用的数学方法, 对式(15)进行最小二乘法计算后, 得到动力学参数中环己醇的吸附平衡常数为负值, 表明环己酮脱附为速控步骤这一反应机理不成立.

### 2.4 幂式速率模型方程的建立

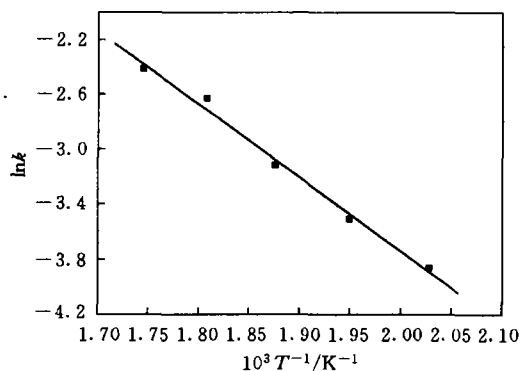
幂式速率模型方程(通常也称为经验动力学方程)对反应速率的表达有良好的适应性. 由热力学数据可计算出环己醇脱氢反应在 220~300 °C 下的反应平衡常数, 该常数的变化范围在 1~10 之间. 因此, 在建立模型的过程中, 不能排除逆反应的影响. 其幂式速率方程为

$$r = k p_A^a p_B^b p_C^c - k' p_A^a p_B^b p_C^c \quad (16)$$

通过初步计算得到幂式动力学方程参数  $b$ ,  $c$  和  $c'$  的值趋近于零, 因而将式(16)简化为

$$r = k p_A^a - k' p_A^a p_B^b \quad (17)$$

进而求得该方程的参数列于表 4 中. 将反应速率常数  $k$  的自然对数对温度的倒数  $1/T$  作图(图

Fig. 5  $\ln k \sim T^{-1}$ 

5), 由斜率计算总包反应的活化能  $E_a = 44.28 \text{ kJ/mol}$ .

## 2.5 数据误差分析

将以上所得 3 个本征反应速率模型参数代入各相应的方程中, 求得反应速率的计算值, 与实验值相比较, 其误差满足动力学所允许的误差范围. 残差分析结果表明, 本动力学实验不存在系统误差.

为验证上述 3 个模型的合理性和准确性, 用相关指数  $R^2$  和  $F$  分布对其进行检验, 方法见表 5.

Table 4 The kinetic parameter in power equation (17)

$t/^\circ\text{C}$	Kinetic parameter				
	$k$	$a$	$k'$	$a'$	$b'$
220	0.021 0	0.37	0.010 1	-0.51	1.12
240	0.030 0	0.37	0.014 5	-0.52	1.05
260	0.044 1	0.39	0.018 9	-0.51	1.00
280	0.071 9	0.42	0.025 9	-0.51	1.05
300	0.089 2	0.40	0.020 7	-0.52	1.00

Table 5 Analysis of error statistics

Method	Formula*	Eq. (10)	Eq. (13)	Eq. (17)
Correlation index( $R^2$ )	$R^2 = 1 - \frac{\sum (r_{i \text{ cal.}} - r_{i \text{ exp.}})^2}{\sum r_{i \text{ exp.}}^2}$	0.990 9	0.996 0	0.986 4
$F$ -Check	$F = (U/m) / [Q/(N-m-1)]$	59.01	104.06	46.83

\*  $U = \sum (r_{i \text{ cal.}} - r_{\text{average}})^2$ ;  $Q = \sum (r_{i \text{ exp.}} - r_{i \text{ cal.}})^2$ .  $U$ : Regression sum of squares;  $Q$ : residual sum of squares;  $N$ : number of experiment;  $m$ : number of independent variable. When  $\alpha = 0.01$ ,  $F_{\alpha}(5, 19, 0.01) = 4.17$ ;  $i = 1, 2, 3 \dots n$ .

由表 5 可见, 三种速率方程的  $R^2$  均接近于 1,  $F > 10F_{\alpha}^{[4]}$ , 表明在置信度 0.01 的水平上, 所得的动力学方程具有较高精度. 在相同置信度下, 脱氢反应为速控步骤时, 所得结果具有相对最高精度.

## 参 考 文 献

- [1] YANG Wei-Rong(杨维榕), LI Guo-Hua(李国华), ZHANG Fang(张方) *et al.*. Manufacture and Application of Caprolactam(己内酰胺生产及应用)[M]. Beijing: Hydrocarbon Processing Press, 1988: 99—110
- [2] YIN Yuan-Gen(尹元根). The Research of Heterogeneous Catalysts(多相催化剂的研究方法)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 1988: 279—282
- [3] XU An-Wu(徐安武), LIU Han-Qin(刘汉钦), LI Yu-Guang(李玉光). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, 21(8): 1 252—1 256
- [4] Dantai G., Ferraris G. B. Ing. Chem. Ita. [J], 1972, 8: 183—186

## Kinetics Study on Catalytic Dehydrogenation of Cyclohexanol

ZHANG Ming-Hui\*, LI Wei, GUAN Nai-Jia, TAO Ke-Yi

(Institute of New Catalytic Materials Science, Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract** A continuous flow fixed bed reactor was used to study the heterogeneous catalytic reaction kinetics for dehydrogenation of cyclohexanol. The kinetic parameter of power velocity model was calculated and the reaction's apparent activation energy  $E_a$  was equal to 44.28 kJ/mol. The velocity-controlling models were derived from self-equilibration method, and the model's parameter and the material's adsorption enthalpy were calculated. The results showed that the models based on adsorption of cyclohexanol and surface reaction were correlated. The results of variance and residual error showed that the error was in the range of kinetic toleration, and the experiment did not have any system error. The velocity-controlling model based on surface reaction had a relatively minimal error.

**Keywords** Cyclohexanol; Dehydrogenation; Kinetics

(Ed.: V, X)