

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ ГАЗ–ЖИДКОСТЬ НА ПРИМЕРЕ ГИДРИРОВАНИЯ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ КЕТОНОВ

© Э. А. Каралин<sup>1</sup>, Г. Г. Елиманова<sup>1</sup>, А. В. Опаркин<sup>2</sup>, А. С. Крупин<sup>1</sup>, Х. Э. Харлампиди<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

<sup>2</sup> ООО «ГАВАРИ ГРУПП»,  
142440, Московская обл., Ногинский район, пгт. Обухово, ул. Ленина, д. 87  
E-mail: karalin@yandex.ru

Поступила в Редакцию 23 мая 2022 г.

После доработки 27 января 2023 г.

Принята к публикации 4 февраля 2023 г.

*Дана сравнительная оценка результатов экспериментального исследования и термодинамического анализа химического равновесия гетерофазной гетерогенно-каталитической реакции гидрирования циклогексана. Показано, что при расчете термодинамической константы равновесия гетерофазных (система газ–жидкость) реакций гидрирования необходимо учитывать изменение энтальпии и энтропии исходной химической системы в результате абсорбции водорода. Величина энтальпии абсорбции водорода не только отражает эндотермический физический процесс растворения газа, но и характеризует состояние реагентов экзотермической химической реакции гидрирования, поэтому тепловой расчет аппарата, в котором одновременно протекают абсорбция газа и химическая реакция с его участием, должен проводиться без учета теплоты растворения газа.*

Ключевые слова: гетерофазное гидрирование; циклогексанон; константа равновесия; термодинамический анализ; тепловой расчет

DOI: 10.31857/S0044461822090092; EDN: PSKWXL

Гидрирование карбонильных соединений выделяют в качестве отдельной стадии в таких процессах, как совместное получение фенола и ацетона (гидрирование диметилкетона до 2-пропанола), совместное получение оксида пропилена и стирола (гидрирование метилфенилкетона до 1-фенилэтанола), совместное получение фенола и капролактама (гидрирование фенилметанала до фенилметанола) [1–3].

Гидрирование может осуществляться как в гомогенной (газофазной), так и в гетерогенной (газ–жидкость) системах. К преимуществам гетерофазных процессов гидрирования относят высокую производительность и селективность, а также относительно низкие энергозатраты [4–6], однако создание математической модели подобных систем на основе экспериментальных кинетических закономерностей протекающих реакций является более трудоемким, так как требует исследования фазового равновесия водород

(газ–реагент)–жидкость. Отметим, что в большинстве случаев при описании кинетики гетерофазных реакций гидрирования исследователи ограничиваются кинетическим уравнением, включающим общее давление в системе или парциальное давление водорода [7].

Попытка оценить влияние состава жидкой фазы, в том числе с позиции различной растворимости водорода, предпринята в работе [8]. Несмотря на использование широкого спектра растворителей различной природы (2-пропанол, циклогексан, бензол, толуол), авторы ограничились экспериментальным исследованием кинетики гидрирования только при одной температуре и одном давлении, тогда как равновесная растворимость водорода существенно изменяется не только с давлением, но и с температурой. Например, в системе водород–метилфенилкетон–1-фенилэтанол увеличение температуры на 80°C сопровождается

увеличением содержания водорода в жидкой фазе в  $\sim 2$  раза, а в системе водород– $\alpha$ -метилстирол–изопробилбензол — в  $\sim 1.5$  раза [9, 10]. В системах водород–толуол, водород–толуол–циклогексанон, водород–толуол–циклогексанол увеличение температуры на  $50^\circ\text{C}$  сопровождается изменением растворимости водорода в  $\sim 1.4$  раза [11].

Кроме того, во многих случаях обсуждение результатов кинетических экспериментов ограничивается областью относительно невысоких степеней превращения органического реагента, поскольку для определения порядка по веществу используется начальный участок кинетической кривой [12–14]. Что касается области конверсий, близких к количественному превращению, то она традиционно интерпретируется с позиций взаимосвязи конверсии и селективности, несмотря на возможность достижения в системе состояния химического равновесия [15].

Цель работы — экспериментальное исследование и термодинамический анализ химического равновесия гетерофазной (газ–жидкость) гетерогенно-каталитической реакции гидрирования циклогексанона.

Выбор объекта исследования в первую очередь обусловлен высокой устойчивостью продукта реакции (циклогексанола) в широком диапазоне температур и давлений, в том числе в присутствии водорода [16, 17]. Следует также отметить, что в настоящее время проявляется интерес к получению циклогексанола гидрированием циклогексанона [18].

### Экспериментальная часть

Эксперименты по исследованию равновесия реакции проводили в реакторе смешения периодического действия (статический метод экспериментального определения констант равновесия) [19]. Материал реактора — нержавеющая сталь 12X18H10T; объем —  $1 \text{ дм}^3$  (степень заполнения 0.7); кольцевой нагреватель марки ReqHeat с миканитовой изоляцией (ООО «Нагрев-Оптима»); термостатирующая система на базе двух терморегуляторов ОВЕН ТРМ-500 (ООО «ПО ОВЕН»), датчики температуры в обмотке и в аппарате — термопара тип К, точность поддержания температуры в реакторе  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ; газовый регулятор давления (редуктор) с ручной регулировкой; контроль давления в системе стрелочным деформационным образцовым манометром МО-160-0.4% с верхним пределом измерения избыточного давления  $25 \text{ кгс}\cdot\text{см}^{-2}$ , точность поддержания давления в реакторе  $\pm 0.2 \text{ кгс}\cdot\text{см}^{-2}$ .

Перемешивание жидкости посредством винтовой мешалки ( $D = 32 \text{ мм}$ ,  $n = 1000 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ , частотный

преобразователь VFD ZW-AT1, дискретность измерения  $1 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ ), расположенной в диффузоре [20].

В работе использовали: толуол (х.ч., массовая доля основного вещества не менее 99.85%, воды не более 0.03%, АО «ЭКОС-1»), циклогексанон (х.ч., массовая доля основного вещества не менее 99.8%, воды не более 0.05%, АО «ЭКОС-1»), водород газобразный чистый (марка Б, объемная доля водорода в пересчете на сухой газ не менее 99.999%, ООО «ТехноРемСтрой-Казань»).

Исходный раствор — бинарная смесь толуол–циклогексанон (начальная концентрация кетона  $\sim 1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ). Катализатор, гранулированный в форме колец (Cu + ZnO)/AlOOH [21], располагался в корзине из нержавеющей стали, монтируемой на диффузор мешалки. Активация катализатора осуществлялась обработкой в атмосфере водорода ( $295^\circ\text{C}$ , 4 ч).

Для глубокого превращения циклогексанона в циклогексанол исходный раствор выдерживался в атмосфере водорода в течение 10 ч при максимальной рабочей температуре в серии ( $170^\circ\text{C}$ ) и манометрическом давлении в системе  $21.0 \text{ кгс}\cdot\text{см}^{-2}$  (на уровне чувствительности хроматографического анализа циклогексанол являлся единственным продуктом превращения).

В экспериментах по исследованию равновесия реакционная смесь с низкой концентрацией кетона выдерживалась при заданных температуре и давлении в течение 5 ч. Затем прекращали подачу водорода в систему и фиксировали изменение показаний манометра. При отсутствии потребления водорода в течение 30 мин (изменение давления менее  $0.1 \text{ кгс}\cdot\text{см}^{-2}$ ) последовательно с интервалом 30 мин отбирали пробы реакционной смеси (объем  $\sim 1 \text{ мл}$ ). При совпадении состава двух проб (различие на уровне ошибки хроматографического анализа) значения концентраций циклогексанона и циклогексанола фиксировали и использовали в дальнейшем при расчете экспериментальной константы равновесия.

Для анализа жидкой фазы использовался метод газожидкостной хроматографии (Хроматэк Кристалл 5000.2, ЗАО СКБ «ХРОМАТЭК»). Пламенно-ионизационный детектор; колонка капиллярная неполярная TR-1,  $L = 60 \text{ м}$ ,  $d = 0.32 \text{ мм}$ ; толщина фазы —  $0.25 \text{ мкм}$ ; газ-носитель — гелий; термостат колонки: изотерма  $50^\circ\text{C}$  15 мин, нагрев со скоростью  $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$  до  $250^\circ\text{C}$ ; изотерма  $250^\circ\text{C}$ ; объем пробы  $0.2\text{--}1.0 \text{ мкл}$  (деление потока 1:26.3). Детектор по теплопроводности; колонка капиллярная полярная SolGelWax,  $L = 30 \text{ м}$ ,  $d = 0.32 \text{ мм}$ ; толщина фазы —  $0.50 \text{ мкм}$ ; газ-носитель — гелий; термостат колонки: без изотермы нагрев от 50 со скоростью

10 град·мин<sup>-1</sup> до 250°C; изотерма 250°C; объем пробы 0.2–1.0 мкл (деление потока 1:15.8). Температуры испарителя (250°C) и детектора (270°C) одинаковые для обоих методик.

Качественную идентификацию пиков на хроматограммах проводили сравнением абсолютных значений времени удерживания компонентов анализируемых смесей и индивидуальных веществ, а также методом добавки. Количественный анализ при использовании: детектора по теплопроводности — метод внутренней нормализации с учетом экспериментальных поправочных коэффициентов (относительно толуола); пламенно-ионизационного детектора — метод внутренней нормализации с учетом расчетных поправочных коэффициентов [22].

Экспериментальная методика, использованная для определения растворимости водорода в жидкой фазе, подробно изложена в работе [23].

### Обсуждение результатов

В зависимости от фазового состояния реагентов и продуктов константа равновесия может быть выражена через равновесные мольные доли и (или) парциальные давления компонентов (в случае газозных и гетерофазных реакций) [24]. Для расчета экспериментальной константы равновесия реакции присоединения водорода к карбонильной группе циклогексанона нами использовано соотношение, связывающее относительные равновесные концентрации в жидкой фазе реагентов и продукта прямого направления реакции  $C_6H_{10}O + H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}O$ :

$$K_{\text{экс}} = K_N = \frac{N_{\text{ЦГОЛ}}^*}{N_{\text{ЦГОН}}^* N_{H_2}^*}, \quad (1)$$

где  $N_i^*$  — равновесная мольная доля участника реакции в жидкой фазе (ЦГОН и ЦГОЛ — циклогексанон и циклогексанол соответственно).

В качестве допущения принималось, что газовая и жидкая фазы являются идеальными растворами. В случае жидкой фазы такое допущение правомерно вследствие использования разбавленных растворов — суммарная мольная доля в равновесной системе реагентов и продукта реакции на уровне 0.1. Влиянием избыточного давления на свойства жидкой фазы можно пренебречь, так как оно проявляется при давлениях  $\geq 1000$  атм [25].

Для газовой фазы рекомендуемые значения коэффициентов сжимаемости  $Z_k$  компонентов системы составляют: для продукта — 0.25, растворителя и кетона — 0.27, водорода — 0.29 [24]. Для условий

эксперимента (интервал температур 383–443 К, манометрическое давление 6–22 кгс·см<sup>-2</sup>) приведенные температуры органических компонентов составляют 0.6–0.7, водорода — 9.3–10.8; приведенные давления — 0.2–0.5 и 0.3–1.0 соответственно. Таким образом, можно принять, что коэффициенты летучести кетона, спирта и растворителя значительно меньше 1, а коэффициент летучести водорода близок к 1.

Несмотря на относительно низкие значения коэффициентов летучести органических компонентов вследствие того, что давление их насыщенных паров существенно ниже общего давления в системе, допущение об идеальности газовой фазы принципиально не влияет на величину мольной доли водорода в растворе при данной температуре и соответственно на величину константы равновесия.

Для расчета величины мольной доли водорода в жидкой фазе была использована зависимость, полученная объединением массива экспериментальных данных по растворимости для систем водород–толуол–циклогексанон и водород–толуол–циклогексанол (рис. 1, табл. 1):

$$N_{H_2}^* = \frac{p_{H_2}}{e^{(0.7499 \frac{1000}{T} + 5.7291)}}. \quad (2)$$

Экспериментальное исследование равновесия реакции гидрирования карбонильной группы циклогексанона выполнено в интервале температур 383–443 К (табл. 2), для которого изменение константы равновесия соответствует уравнению изобары Вант-Гоффа (рис. 2).

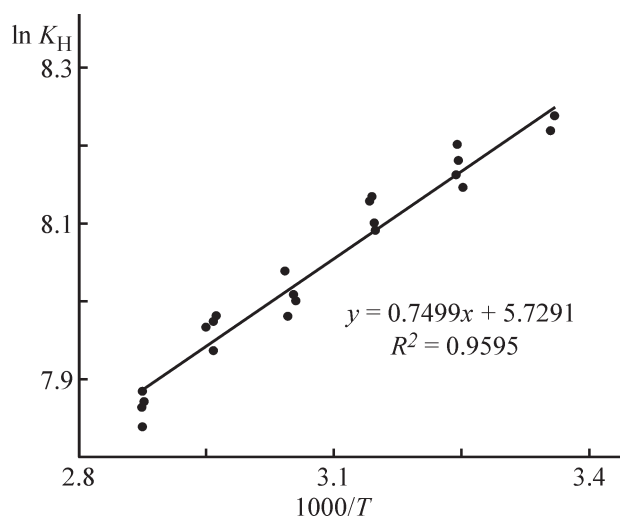


Рис. 1. Экспериментальная температурная зависимость константы Генри для исследуемой реакционной системы.

Таблица 1

Результаты регрессионного анализа для температурной зависимости константы Генри для исследуемой реакционной системы (доверительная вероятность 95%)

Параметр	Значение
Множественный $R$	0.9795
$R$ -Квадрат	0.9595
Наблюдения	24
$F$ расчетное	521
Значимость $F$	$8 \cdot 10^{-17}$

## Коэффициенты уравнения линейной регрессии

Параметр уравнения	Свободный член	Угловой коэффициент
Значение	5.7291	0.7499
Стандартная ошибка	0.1022	0.0328
$P$ -Значение	$3 \cdot 10^{-25}$	$8 \cdot 10^{-17}$

Таблица 2

Параметры равновесия в системе водород–циклогексанон–циклогексанол

$T$ , К	Манометрическое давление, кгс·см <sup>-2</sup>	Парциальное давление водорода, атм	Конверсия кетона, %	$K_{\text{эсп}} (K_N)$
383	$21.5 \pm 0.2$	20.40	99.978	485625
403		19.77	99.952	208350
413		19.34	99.929	137613
423		18.82	99.865	71203
443		17.48	99.757	39271
403	$6.3 \pm 0.2$	5.49	99.854	246428

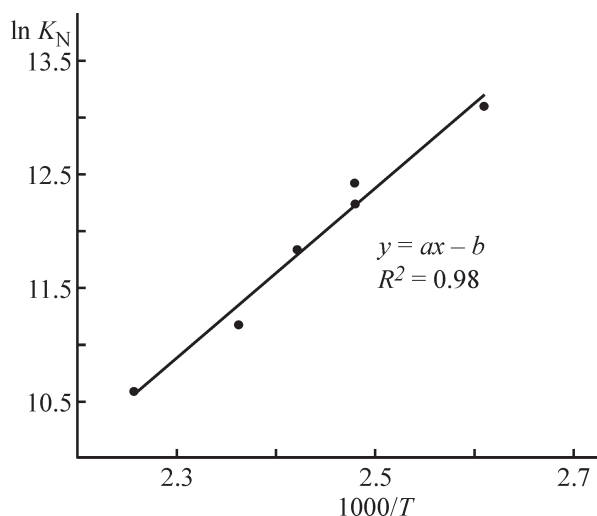


Рис. 2. Температурная зависимость экспериментальной константы равновесия в системе водород–циклогексанон–циклогексанол.

При теоретическом описании равновесия жидкофазного гидрирования циклогексанона до циклогексанола в первом приближении были проведены расчеты константы равновесия для газофазной реакции. Стандартные значения энтальпии и энтропии образования участников реакции в газообразном состоянии при 298.15 К (табл. 3) взяты из базы данных NIST Chemistry WebBook, SRD 69,\* зависимости теплоемкости в газовой фазе от температуры вида  $C_p^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3$  (табл. 4) получены аппроксимацией дискретных значений изобарической теплоемкости, приведенных там же. Для расчета теплового эффекта и энтропии реакции при рабочих температурах использовали метод Темкина–Шварцмана [19].

\* URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> сайт The National Institute of Standards and Technology (NIST) U.S. Department of Commerce, 2022.

**Таблица 3**  
Стандартные значения термодинамических параметров участников реакции\*

Компонент	$\Delta_f H_f^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S_f^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
Водород	0	$130.7 \cdot 10^{-3}$
Циклогексанон	-231.1	$335.5 \cdot 10^{-3}$
Циклогексанол	-290.0	$353.8 \cdot 10^{-3}$

**Таблица 4**  
Температурные зависимости теплоемкости участников реакции

Компонент	Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Водород	27.12	$9.27 \cdot 10^{-3}$	$-1.67 \cdot 10^{-5}$	$7.64 \cdot 10^{-9}$
Циклогексанон	-42.62	$6.72 \cdot 10^{-1}$	$-4.47 \cdot 10^{-4}$	$1.19 \cdot 10^{-7}$
Циклогексанол	-36.63	$6.66 \cdot 10^{-1}$	$-3.84 \cdot 10^{-4}$	$5.57 \cdot 10^{-8}$
Реакционная система	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta d$
	-21.13	$1.49 \cdot 10^{-2}$	$1.16 \cdot 10^{-4}$	$-7.09 \cdot 10^{-8}$

Значение константы равновесия, выраженной через парциальные давления участников обратимой реакции, рассчитывали как

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right). \quad (3)$$

Переход от величины  $K_p$  к величине  $K_N$  осуществляли с учетом общего давления ( $P_\Sigma$ ) в экспериментах по исследованию равновесия, рассчитываемого как сумма манометрического давления (табл. 2) и атмосферного давления (принято равным 1 атм). Результаты расчетов приведены в табл. 5.

Значения термодинамических констант равновесия ( $K_N$ ) для газофазной модели системы существенно (на два порядка) ниже значений, полученных для экспериментальной гетерофазной системы.

Переход к расчету константы равновесия  $K_{pN}$  для гетерофазной модели системы осуществлен в соответствии с рекомендациями [19], подробно изложенными в монографии [24]:

$$\ln K_{pN} = \ln(K_p K_N) = \ln[(\prod p_i^{\nu_i})(\prod N_j^{\nu_j})], \quad (4)$$

где  $p_i$  — парциальное давление  $i$ -того газообразного участника реакции,  $N_j$  — мольная доля  $j$ -того жидкофазного участника реакции,  $\nu$  — стехиометрический коэффициент.

\* URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> сайт The National Institute of Standards and Technology (NIST) U.S. Department of Commerce, 2022.

Применительно к реакции жидкофазного гидрирования вида  $A_{ж} + H_2 \rightleftharpoons B_{ж}$  автор [24] оговаривает, что вследствие низкого содержания водорода в жидкой фазе величиной  $N_{H_2}$  можно пренебречь, рассматривая жидкую фазу как бинарную смесь  $A_{ж} + B_{ж}$  ( $N_A + N_B \approx 1$ ).

Расчет теплоты образования и абсолютной энтропии вещества в конденсированном (жидком) состоянии проводили по уравнениям

$$\Delta_f H_{ж}^\circ = \Delta_f H_f^\circ - \Delta H_{п}^\circ - \Delta H^*, \quad (5)$$

$$\Delta S_{ж}^\circ = S_f^\circ - \frac{\Delta H_{п}^\circ}{T} - R \ln \frac{p}{p^0}, \quad (6)$$

где  $\Delta_f H_{ж}^\circ$  — стандартная энтальпия образования вещества в конденсированном состоянии,  $\Delta H_{п}^\circ$  — энтальпия парообразования вещества,  $\Delta H^*$  — энтальпия перехода пара в состояние идеального газа,  $S_{ж}^\circ$  — энтропия вещества в конденсированном состоянии,  $p$  — давление насыщенных паров компонента,  $p^0$  — стандартное давление (101 325 Па).

Согласно [24], для перехода от теплоты газофазной к теплоте газожидкостной реакции достаточно использовать теплоты испарения конденсированных участников реакции  $A_{ж}$  и  $B_{ж}$ , соответственно тепловой эффект реакции в системе газ–жидкость рассчитывается как

$$\Delta H_{гж}^\circ = \Delta H_f^\circ + (\Delta H_{п}^\circ)_A - (\Delta H_{п}^\circ)_B. \quad (7)$$

Обсуждая величину энергии Гиббса газожидкостной реакции, автор постулирует малую разницу

Таблица 5

Термодинамические параметры и константа равновесия: газофазная модель ( $P_{\Sigma} = 22.5$  атм)

$T, K$	$\Delta H_{\Gamma}^{\circ}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta S_{\Gamma}^{\circ}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$\Delta G_{\Gamma}^{\circ}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$K_p, \text{атм}^{-1}$	$K_N = K_p P_{\Sigma}$
383	-60.220	-0.1163	-15.650	136.2	3065
403	-60.490	-0.1170	-13.320	53.2	1197
413	-60.620	-0.1173	-12.150	34.4	774
423	-60.740	-0.1176	-10.970	22.6	509
443	-60.980	-0.1182	-8.620	10.4	234

теплот парообразования  $A_{\text{ж}}$  и  $B_{\text{ж}}$ , делает вывод о близких значениях тепловых эффектов газофазной и гетерофазной реакций и, не оговаривая влияния на энергию Гиббса энтропийной составляющей, приходит к заключению, что стандартные энергии Гиббса газофазной и газожидкостной реакций соизмеримы.

Действительно, из взаимосвязи абсолютных энтропий жидких участников реакции в газофазном и конденсированном состояниях (6) видно, что при допущении близких значений теплот парообразования и очевидной близости давления насыщенных паров реагента и продукта присоединения водорода изменения энтропии газофазной и газожидкостной реакций должны быть соизмеримы.

Отметим, что автор [24] подчеркивает возможность расчета энергии Гиббса газожидкостной реакции «...по стандартным термодинамическим функциям  $A_{\text{ж}}$  и  $B_{\text{ж}}$ ...», и далее «...по величине  $\Delta S_{\Gamma\text{ж}}^{\circ}$  может быть определена константа  $K_{\text{pN}}^{\circ}$  для идеального раствора...».

Значения энергии Гиббса и термодинамических констант равновесия для газофазной и газожидкостной реакций гидрирования (табл. 5, 6) соизме-

римы, но существенно отличаются от экспериментальных.

На следующем этапе расчетов было принято решение оценить изменение энтальпии и энтропии гетерофазной системы в результате растворения (абсорбции) газообразного водорода в жидкой фазе.

Энтальпия и энтропия растворения связаны с равновесной мольной долей газа в жидкости соотношением [26]

$$\ln N_{\text{H}_2}^* = -\frac{\Delta H_{\text{sol}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{sol}}}{RT}, \quad (8)$$

где  $N_{\text{H}_2}^*$  — мольная доля водорода в растворе при достижении равновесия в системе газ–жидкость при данных  $T$  и  $P$ , приведенная к парциальному давлению водорода 1.0 атм;  $\Delta H_{\text{sol}}$  и  $\Delta S_{\text{sol}}$  — изменение энтальпии и энтропии при переходе 1 моля водорода из газовой фазы при давлении 101 325 Па в бесконечно разбавленный раствор.

Принимая, что значения  $\Delta H_{\text{sol}}$  и  $\Delta S_{\text{sol}}$  не зависят от температуры [26], допустимо использовать следующие выражения для расчета величин энтальпии и энтропии растворенного водорода:

$$\Delta_f H_{\text{H}_2\text{ж}}^{\circ} = \Delta_f H_{\text{H}_2\text{г}}^{\circ} - \Delta H_{\text{sol}}, \quad (9)$$

Таблица 6

Термодинамические параметры и константа равновесия: гетерофазная модель (алгоритм расчета: уравнения (4)–(7) [24])

$T, K$	$\Delta H_{\Gamma\text{ж}}^{\circ}, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta S_{\Gamma\text{ж}}^{\circ}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$\Delta G_{\Gamma\text{ж}}^{\circ}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$K_{\text{pN}}, \text{атм}^{-1}$	$K_N = K_{\text{pN}} \cdot p_{\text{H}_2}$
383	-74.339	-0.149	-17.179	219.8	4484
403	-73.256	-0.146	-14.354	72.4	1431
413	-72.709	-0.145	-13.001	44.0	851
423	-72.157	-0.143	-11.681	27.7	521
443	-71.039	-0.140	-9.121	11.9	208
403	-73.256	-0.146	-14.354	72.4	397

Примечание. Парциальное давление водорода см. табл. 2.

$$S_{H_{2ж}}^{\circ} = S_{H_{2г}}^{\circ} - \Delta S_{sol}, \quad (10)$$

где  $\Delta_f H_{H_{2г}}^{\circ}$  и  $S_{H_{2г}}^{\circ}$  — энтальпия образования и энтропия водорода в газообразном состоянии,  $\Delta_f H_{H_{2ж}}^{\circ}$  и  $S_{H_{2ж}}^{\circ}$  — энтальпия образования и энтропия водорода в растворенном состоянии.

На основании вышеизложенного выражение для расчета энергии Гиббса газожидкостной реакции гидрирования циклогексанона с учетом изменения термодинамических параметров системы в результате растворения (абсорбции) газообразного водорода в жидкой фазе [выражения (9), (10)] принимает вид

$$\begin{aligned} \Delta G_{Гж}^{\circ} &= (\Delta_f H_{ЦГОЛГж}^{\circ} - \Delta_f H_{ЦГОНГж}^{\circ} - \Delta H_{H_{2ж}}^{\circ}) - \\ &\quad - T(S_{ЦГОЛГж}^{\circ} - S_{ЦГОНГж}^{\circ} - S_{H_{2ж}}^{\circ}) = \quad (11) \\ &= [(\Delta_f H_{ЦГОЛГж}^{\circ} - \Delta_f H_{ЦГОНГж}^{\circ} - (\Delta_f H_{H_{2г}}^{\circ} + \Delta H_{sol})) - \\ &\quad - T[S_{ЦГОЛГж}^{\circ} - S_{ЦГОНГж}^{\circ} - (S_{H_{2г}}^{\circ} + \Delta S_{sol})]]. \end{aligned}$$

Результаты расчета, соответствующие выражению (11), для реакции жидкофазного гидрирования циклогексанона приведены в табл. 7. Значения  $\Delta H_{sol} = 6.23$  кДж·моль<sup>-1</sup> и  $\Delta S_{sol} = -47.63$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> получены с использованием выражений (2) и (8).

Кратное изменение энергии Гиббса при расчете по уравнению (11) в основном определяется энтропийной составляющей (табл. 6, 7).

Для наглядного сравнения термодинамической (табл. 7) и экспериментальной констант равновесия (табл. 2) на рис. 3 представлены их температурные зависимости.

Таким образом, при учете изменения энтальпии и энтропии системы в результате абсорбции водорода значения термодинамической константы равновесия увеличиваются на два порядка, резко сближаясь с экспериментальными значениями. Исходя из этого, можно полагать, что способ выражения (и соответственно размерность) термодинамической константы

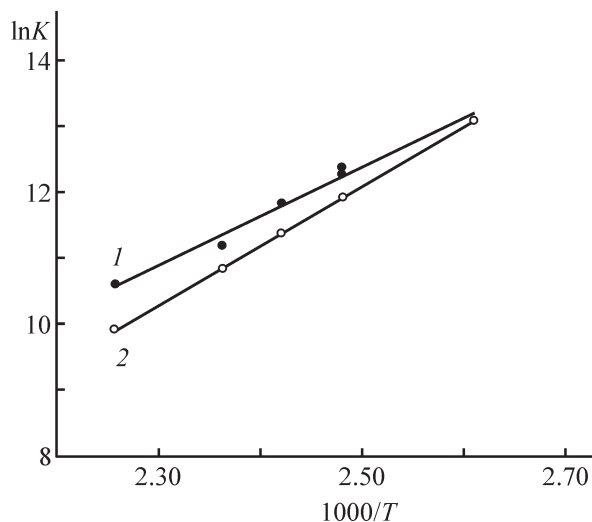


Рис. 3. Температурная зависимость констант равновесия в системе водород–циклогексанон–циклогексанол. 1 —  $K_N$  (экспериментальная константа), 2 —  $K_X$  (термодинамическая константа).

равновесия в этом случае должны соответствовать экспериментальной константе равновесия, выраженной через равновесные молярные доли кетона, спирта и водорода в жидкой фазе:

$$K_X = K_N = \frac{N_{ЦГОЛ}^*}{N_{ЦГОН}^* N_{H_2}^*}. \quad (12)$$

Значение теплового эффекта химической реакции для исследуемой реакционной системы ( $\Delta H_{Гж}^{\circ}$ , кДж·моль<sup>-1</sup>), полученное при использовании термодинамической константы равновесия  $K_X$  (-76.27), и верхнее интервальное значение, полученное при использовании экспериментальных  $K_N$  ( $-62.01 \pm 12.24$ ), хорошо соотносится с литературными данными ( $-75.86 \pm 0.50$ ) [27].

Особенности теплового расчета реактора для проведения гетерофазной реакции в системе газ–жидкость. При проектировании химико-технологии

Таблица 7

Термодинамические параметры и константа равновесия: гетерофазная модель [алгоритм расчета: уравнения (8)–(11)]

T, К	$\Delta H_{Гж}^{\circ}$ , Дж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{Гж}^{\circ}$ , кДж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta G_{Гж}^{\circ}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$K_X$
383	-80.574	-0.101	-41.750	494469
403	-79.491	-0.098	-39.848	146251
413	-78.944	-0.097	-38.731	79190
423	-78.392	-0.095	-38.051	49995
443	-77.274	-0.092	-36.355	19353

ческих систем закон сохранения энергии при составлении теплового баланса можно представить в виде\*

$$q_C \pm q_T \pm \Delta H_r = q_{\Pi} + q_H + q_{TP}, \quad (13)$$

где  $q_C$  — физическая теплота, вносимая в систему твердыми, жидкими и газообразными сырьевыми потоками;  $q_T$  — тепло, вводимое в систему теплоносителями (со знаком плюс) или выводимое из системы хладагентами (со знаком минус);  $\Delta H_r$  — тепловые эффекты химических реакций и сопровождающих их физических процессов;  $q_{\Pi}$  — физическая теплота продуктовых потоков;  $q_H$  — теплота, затраченная на нагрев реактора (для непрерывных реакторов равна 0);  $q_{TP}$  — тепловые потери в окружающую среду.

Ранее в работе [28] на основании выражения (13) было обосновано уравнение для расчета величины адиабатического изменения температуры при жидкофазном гидрировании различных субстратов, включающее величину теплового эффекта физического процесса абсорбции водорода в жидкой фазе. Для гипотетической системы водород–кетон–монофункциональный катализатор с гидрирующей функцией набор возможных химических реакций может быть ограничен реакцией присоединения водорода к карбонильной группе кетона с образованием вторичного спирта, и в конечном виде уравнение выглядит как

$$\Delta T_{\text{адб}} = \left| \frac{\frac{m_{\text{ж}} w_{\text{кет}}}{M_{\text{кет}}} \alpha_{\text{кет}} (\Delta H_r + 1 \cdot \Delta H_{\text{sol}})}{m_{\text{ж}} C_{\text{ж}} + \frac{m_{\text{ж}} w_{\text{кет}}}{M_{\text{кет}}} n_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2} C_r} \right|, \quad (14)$$

где  $m_{\text{ж}}$  — массовый поток жидкого сырья на входе в реактор (кг/время);  $w_{\text{кет}}$  — массовая доля кетона в сырье;  $M_{\text{кет}}$  — молярная масса кетона (кг·моль<sup>-1</sup>);  $\alpha_{\text{кет}}$  — степень превращения кетона;  $\Delta H_r$  — тепловой эффект реакции (кДж·моль<sup>-1</sup>);  $\Delta H_{\text{sol}}$  — теплота растворения (физической абсорбции) водорода в жидкой фазе (кДж·моль<sup>-1</sup>); 1 — количество водорода, реагирующее с 1 моль кетона (моль);  $C_{\text{ж}}$  и  $C_r$  — удельная теплоемкость жидкой и газовой фаз (кДж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>);  $n_{\text{H}_2}$  — молярный избыток водорода по отношению к кетону (моль·моль<sup>-1</sup>);  $M_{\text{H}_2}$  — молярная масса водорода (кг·моль<sup>-1</sup>).

Поскольку при расчете термодинамической константы равновесия реакций жидкофазного гидрирова-

ния результаты хорошо соотносятся с экспериментом только при учете теплоты и энтропии абсорбции водорода, тепловой эффект химической реакции, протекающей с участием растворенного водорода, должен рассчитываться как

$$\Delta H_r = \Delta_f H_{\text{сп,ж}}^{\circ} - [\Delta_f H_{\text{кет,ж}}^{\circ} + (\Delta H_{\text{H}_2\text{r}}^{\circ} + \Delta H_{\text{sol}})]. \quad (15)$$

При подстановке выражения (15) в уравнение (14) теплота растворения водорода учитывается дважды: первый раз — как физическая составляющая процесса со знаком, противоположным экзотермическому тепловому эффекту реакции, второй раз — как химическая составляющая, относящаяся к реагенту, т. е. с противоположным физической составляющей знаком. Отметим, что на макроскопическом уровне теплота абсорбции и эквивалентная ей часть теплоты химической реакции компенсируют друг друга, тогда как в реальном аппарате с гетерогенным (твердым) катализатором растворение газа-реагента в жидкости и химическая реакция с его участием протекают в разных зонах. Вследствие этого можно говорить о существовании некоторого градиента температур, связанного с разделением этих процессов в пространстве реактора, в котором осуществляется гетерогенно-каталитическая гетерофазная (газ–жидкость) реакция.

## Выводы

На основании результатов экспериментального исследования химического равновесия реакции жидкофазного гидрирования карбонильной группы циклогексанона установлено, что в диапазоне температур 383–443 К значения константы равновесия  $K_N$  лежат в интервале  $(0.4\text{--}5) \cdot 10^5$ . Значения термодинамической константы равновесия для этого же диапазона температур при расчете по известным алгоритмам составляют: в случае газовой модели  $(0.2\text{--}3) \cdot 10^3$ , в случае газожидкостной модели  $(0.4\text{--}4) \cdot 10^3$ . Показано, что включение в алгоритм расчета для газожидкостной модели изменения энтальпии и энтропии системы в результате физического процесса абсорбции газа-реагента жидкостью резко повышает сходимость значений экспериментальной и термодинамической констант равновесия. Обосновано, что для стационарного режима работы аппарата, в котором параллельно протекают абсорбция водорода и химическая реакция с его участием, тепловой расчет должен осуществляться без учета теплоты растворения водорода в жидкой фазе.

\* Кузнецова И. М., Харлампиди Х. Э., Иванов В. Г., Чиркунов Э. В. Общая химическая технология. Основные концепции проектирования ХТС. СПб: Лань, 2022. С. 335–336.



### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке МОН РФ в рамках госзадания договор № 075-00925-21-00.

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

Э. А. Каралин, А. В. Опаркин, Х. Э. Харлампыди — постановка задач исследования; Э. А. Каралин, А. В. Опаркин — монтаж экспериментальной установки, планирование и проведение эксперимента; Э. А. Каралин, Г. Г. Елиманова — хроматографический анализ, включая определение коэффициентов чувствительности; Э. А. Каралин, А. В. Опаркин, А. С. Крупин — обработка экспериментальных данных; Х. Э. Харлампыди — обзор литературы.

### Информация об авторах

*Каралин Эрнест Александрович*, д.т.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4718-8608>  
*Елиманова Галина Геннадиевна*, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0328-8164>  
*Опаркин Алексей Владимирович*, к.т.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3660-4458>  
*Крупин Александр Сергеевич*, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8854-4429>  
*Харлампыди Харлампыи Эвклидович*, д.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3215-275X>

### Список литературы

- [1] *Mironenko R. M., Belskaya O. B., Gulyaeva T. I., Trenikhin M. V., Nizovskii A. I., Kalinkin A. V., Bukhtiyarov V. I., Lavrenov A. V., Likhobov V. A.* Liquid-phase hydrogenation of benzaldehyde over Pd-Ru/C catalysts: Synergistic effect between supported metals // *Catal. Today*. 2017. V. 279. P. 2–9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.022>
- [2] *Haddad N., Saadi A., Löfberg A., Vannier R. N., Bordes-Richard E., Rabia C.* Benzaldehyde reduction over Cu-Al-O bimetallic oxide catalyst. Influence of pH during hydrothermal synthesis on the structural and catalytic properties // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2015. V. 396. P. 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.09.037>
- [3] *Kong X., Chen L.* Chemoselective hydrogenation of aromatic aldehydes over SiO<sub>2</sub> modified Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Appl. Catal. A*. 2014. V. 476. P. 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.011>
- [4] Pat. US 11167280 B2 (publ. 2021). Catalyst for preparing α-phenylethanol by hydrogenation of acetophenone, preparation method thereof and application thereof.
- [5] Pat. CN 113024351 A (publ. 2021). Method for producing isopropanol.
- [6] Pat. CN 109824484 A (publ. 2019). Method for preparing benzyl alcohol through benzaldehyde liquid phase hydrogenation under mild condition.
- [7] *Rassolov A. V., Mashkovsky I. S., Bragina G. O., Baeva G. N., Markov P. V., Smirnova N. S., Wärnå J., Stakheev A. Yu., Murzin D. Yu.* Kinetics of liquid-phase diphenylacetylene hydrogenation on «single-atom alloy» Pd-Ag catalyst: Experimental study and kinetic analysis // *Mol. Catal.* 2021. V. 506. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111550>
- [8] *Nicolás M. Bertero, Carlos R. Apesteguía, Alberto J. Marchi.* Catalytic and kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst // *Appl. Catal. A*. V. 349. 2008. P. 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.014>
- [9] *Ксенофонтов Д. В., Каралин Э. А., Батыршин Н. Н., Харлампыди Х. Э.* Расчет адиабатического изменения температуры для гетерофазных реакций, протекающих в органических растворителях // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2010. № 2. С. 180–182. EDN LAJHAN
- [10] *Каралин Э. А., Ксенофонтов Д. В., Харлампыди Х. Э.* Кинетические закономерности жидкофазного гидрирования альфа-метилстирола в реакторе вытеснения со стационарным слоем скелетного медного катализатора // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2003. № 1. С. 125–129. EDN HUYIWD
- [11] *Каралин Э. А., Опаркин А. В., Муртазин Н. Ф., Федосеева А. М.* Взаимосвязь молекулярной структуры и химической природы растворителя с абсолютной равновесной концентрацией газа в жидкой фазе // *Вестн. Технол. ун-та*. 2015. Т. 18. № 20. С. 38–40. EDN VBWNWP
- [12] *Денисов Е. Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк., 1978. С. 28–30.
- [13] *Shenzhi Yue Shenzhi Yue, Lin Dong, Xiaohui Liu, Yong Guo, Yanqin Wang.* Hydrogenation of palmitic acid over Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst: Synergetic effect and kinetic study // *Ind. Crops Prod.* 2020. V. 158. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113006>
- [14] *McAllister M. I., Boulho C., Gilpin L. F., McMillan L., Brennan C., Lennon D.* Hydrogenation of benzonitrile over supported Pd catalysts: Kinetic and mechanistic insight // *Org. Process Res. Dev.* 2019. V. 23. N 5. P. 977–989. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.9b00058>
- [15] *Небыков Д. Н., Попов Ю. В., Мохов В. М., Щербакова К. В., Зотов Ю. Л.* Исследование процесса гидрирования 1,5,9-циклододекатриена в трехфазной системе в присутствии наночастиц

- никеля, нанесенных на цеолит NaX // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 1. С. 115–120.  
<https://doi.org/10.31857/S0044461821010163>  
[Nebykov D. N., Popov Y. V., Mokhov V. M., Shcherbakova K. V., Zotov Y. L. Hydrogenation of 1,5,9-cyclododecatriene in a three-phase system in the presence of nickel nanoparticles supported on NaX zeolite // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. N 1. P. 110–115.  
<https://doi.org/10.1134/S107042722101016X>].
- [16] Bockisch C., Lorange E. D., Hartnett H., Shock E., Gould I. Kinetics and mechanisms of dehydration of secondary alcohols under hydrothermal conditions // ACS Earth Space Chem. 2018. V. 2. N 8. P. 821–832.  
<https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00030>
- [17] Liu Y., Vjunov A., Shi H., Eckstein S., Camaioni D. M., Mei D., Baráth E., Lercher J. A. Enhancing the catalytic activity of hydronium ions through constrained environments // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms14113>
- [18] Pat. CN 111701621 A (publ. 2020). Synthesis of coordination type zirconium pyrogallol and application thereof in preparation of cyclohexanol.
- [19] Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швец В. Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1984. С. 23–37.
- [20] Вишнеvский Н. Е., Глуханов Н. П., Ковалев И. С. Аппараты с герметичным электроприводом: производственно-практическое издание. Л.: Машиностроение, 1977. С. 157.
- [21] Пат. RU 2705589 С1 (опубл. 2019). Способ получения катализатора для жидкофазного гидрирования смесей, содержащих карбонильные и гидроксильные производные ароматических углеводородов.
- [22] Сакодынский К. И., Бражников В. В., Волков С. А., Зельвенский В. Ю., Ганкина Э. С., Щатц В. Д. Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. С. 403.
- [23] Елиманова Г. Г., Каралин Э. А., Ксенофонов Д. В., Мирошкин Н. П., Батыршин Н. Н., Харлампиди Х. Э. Влияние температуры, давления и состава жидкой фазы на растворимость пропилена в этилбензоле и продуктах его окисления // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2014. Т. 17. № 2. С. 207–209. EDN RWUOIN
- [24] Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985. С. 39–42, 62–67, 298–299.
- [25] Poling Bruce E., Prausnitz J. M., O'Connell John P. The properties of gases and liquids, New York: McGraw-Hill, 2001. P. 4.31, 5.2, 8.121.
- [26] Brunner E. Solubility of hydrogen in 10 organic solvents at 298.15, 323.15, and 373.15 // J. Chem. Eng. Data. 1985. V. 30. N 3. P. 729–733.  
<https://doi.org/10.1021/je00041a010>
- [27] Wiberg K. B., Crocker L. S., Morgan K. M., Thermochemical studies of carbonyl compounds. 5. Enthalpies of reduction of carbonyl groups // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 3447–3450.  
<https://doi.org/10.1021/ja00009a033>
- [28] Каралин Э. А., Опаркин А. В., Абрамов А. Г., Павлов С. Б., Муртазин Н. Ф., Аппакова Д. М., Ксенофонов Д. В., Мирошкин Н. П., Харлампиди Х. Э. Ресурсные испытания и кинетический эксперимент в реакторе вытеснения с неподвижным слоем катализатора // Катализ в пром-сти. 2016. № 2. С. 34–40.  
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-2-34-40>  
[Karalin E. A., Oparkin A. V., Abramov A. G., Pavlov S. B., Murtazin N. F., Appakova D. M., Ksenofontov D. V., Miroshkin N. P., Kharlampidi Kh. E. Endurance tests and kinetic experiment in a plug-flow reactor with a fixed catalyst bed // Catal. Ind. 2016. V. 8. N 3. P. 242–247.  
<https://doi.org/10.1134/S2070050416030041>].