НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 3, с. 380–387

УДК 547.593.211.542.973

КИНЕТИКА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНОЙ ФОРМОЙ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА

© 2021 г. В. И. Ванчурин[1,*], О. Ю. Сальникова[1], О. И. Караченко[2]

[1] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, 125047 Россия*
[2] *ОАО «Гродно Азот», Гродно, 230013 Беларусь*
**E-mail: vanchourin@mail.ru*

Поступила в редакцию 13 марта 2020 г.
После доработки 25 февраля 2021 г.
Принята к публикации 18 марта 2021 г.

Исследованы свойства нанесенных промышленных медьсодержащих катализаторов Н3-11 и МАК-К в реакции дегидрирования циклогексанола, отличающихся формами состояния активного компонента на кремнеземном носителе – физически связанная и химически закрепленная формы. В интервалах изменения температуры и объемной скорости (200–250°C, 0.5–2.0 $ч^{-1}$) получены данные о величинах конверсии и селективности катализаторов, а также изменении содержания состава побочных продуктов. Зависимости для обоих катализаторов демонстрируют схожий характер. При обработке кинетических данных использовано уравнение, предложенное ранее для медномагниевого катализатора смешанного типа. Установлено, что известное уравнение может быть использовано для описания кинетического эксперимента на исследованных катализаторах независимо от способа приготовления медьсодержащего катализатора и формы состояния нанесенного активного компонента. Рассчитаны макрокинетические характеристики при использовании промышленного состава реакционной смеси и зернения катализатора.

Ключевые слова: дегидрирование циклогексанола, нанесенные медьсодержащие катализаторы, побочные продукты, конверсия, селективность, выход циклогексанона, макрокинетические характеристики

DOI: 10.31857/S0028242121030096

Для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в производстве капролактама используют, в основном, два типа низкотемпературных катализаторов, приготовленных: как методом смешения, так и нанесения активного компонента. К смешанным катализаторам можно отнести широко эксплуатируемый ранее медно-магниевый Cu–Mg-катализатор [1]. В начале 2000-х гг. заменой ему становится смешанный Cu–Zn–Al-катализатор марки К-СО [2]. Существенными недостатками медных катализаторы смешаного типа является недостаточно высокая селективность, не превышающая 98%, что удорожает стоимость процесса и увеличивает нагрузку на систему разделения. В настоящее время на смену смешанным катализаторам приходят высокоселективные катализаторы нанесенного типа [3–7]. Так, Корпорация BASF поставляет в РФ катализатор марки Н3-11, в котором по данным элементного анализа содержится (мас. %): CuO – 20 ± 0.6; SiO_2 – 76 ± 0.7; Na_2O – 1.4 ± 0.2.

Из-за отсутствия новых мощностей и недостаточной изученности процесса дегидрирования на нанесенных катализаторах, эксплуатацию агрегатов ведут по нормативам смешанного медно-магниевого катализатора и на том же оборудовании.

В катализаторе Н3-11 активный медный компонент располагается на пирогенном кремнеземном носителе с низкой поверхностной функциональностью. Вследствие возможных перегревов, возникающих в ходе нештатных ситуаций в период пуска, эксплуатации катализатора и выжигания коксовых отложений, слабое взаимодействие атомов металла с носителем позволяет им мигрировать с образо-

ванием более крупных устойчивых образований и потерей активности.

Альтернативой Н3-11 является отечественный катализатор МАК-К (медьалюмокремнеземный) [4], содержащий, мас. %: CuO – 21 ± 0.7; Na_2O – 3.5 ± 0.2; SiO_2 – 54 ± 0.8; Al_2O_3 – 17 ± 0.4. Технология МАК-К приводит к получению катализатора нанесенного типа с химически закрепленным активным компонентом. Этот факт установлен данными ряда физико-химических методов анализа: РФА, термогравиметрии, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, петрографии. Иммобилизация активного компонента в поверхностном слое носителя аморфного кремнезема с образованием привитой фазы значительно увеличивает термостабильность катализатора.

Изучению свойств смешанных медных катализаторов и кинетики реакции дегидрирования циклогексанола посвящен ряд работ [8–12]. Напротив, для нанесенных медьсодержащих катализаторов в литературе недостаточно информации о влиянии природы активных центров, промоторов и носителей на селективность, активность и состав образующихся побочных соединений. Отсутствуют данные о макрокинетике процесса. Дефицит информации по импортному катализатору Н3-11 можно объяснить, исходя из соображений сохранения коммерческой тайны. Что касается отечественного МАК-К, он находится на стадии опытно-промышленных испытаний. Недавно проведенные испытания в промышленном реакторе ООО ОХТ «Щекиноазот» показали его конкурентно способность по отношению к Н3-11. Оба катализатора проявляют высокую активность при значениях селективности, превышающих показатели всех других марок.

Можно допустить, что катализаторы с одним и тем же активным компонентом, приготовленные разными методами, существенно различаются по свойствам. Прямой перенос физико-химических и кинетических закономерностей, характерных для катализаторов смешанного типа, на нанесенные катализаторы может оказаться некорректным. Появление на рынке эффективных медьсодержащих катализаторов нанесенного типа обусловливает необходимость подробного изучения особенностей их функционирования в процессе дегидрирования циклогексанола. Актуальным является также выяснение влияние формы состояния нанесенного активного компонента на носителе (физически сорбированный или химически закрепленный) на макрокинетические характеристики катализаторов в условиях промышленного дегидрирования циклогексанола.

Цель настоящей работы – исследование влияния режимных параметров процесса дегидрирования циклогексанола (объемной скорости, температуры) и текстуры нанесенных медьсодержащих катализаторов с различной формой состояния активного компонента на их свойства, состав и содержание побочных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований – нанесенные катализаторы Н3-11 и МАК-К с размерами частиц (таблеток) 5–3 мм. Измерение каталитических характеристик проводили в многоканальной установке проточного типа в области температур 200–250°C при атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья в жидкой фазе 0.5–2.0 $ч^{-1}$. Для обогрева реактора использовали термоблок, изготовленный из алюминиевого бруска с нихромовой спиралью, подключенной к автоматической системе температурного регулирования. Отклонение в изотермичности по слою катализатора не превышала 2°C.

В качестве сырья в экспериментах брали сырой промышленный циклогексанол состава (мас. %): циклогексанол (анол) – 83.82; легкокипящие соединения + спирты (ЛК + СП) 0.40; циклогексанон (анон) –2.0; бутилциклогексиловый эфир (БЦГЭ) + амилциклогексан – 12.3; фенол – 0.29; тяжелокипящие соединения (ТК) – 1.19.

Продолжительность кинетических испытаний составляла не менее 64 ч, в том числе 10 ч на приработку катализатора. Перед началом испытаний образцы разогревали до 220°C в токе азота, после чего вводили водород с постепенным повышением концентрации его к азоту от 40 до 70 об. % при нагрузке по газу 40 $ч^{-1}$ в течение 20 ч. После восстановления отключали подачу водорода и начинали подачу сырья со скоростью (0.005 ± 0.001) $дм^3$/ч в токе азота. За 2 ч поднимали температуру до 240°C, а расход сырья до 0.015 $дм^3$/ч, после чего прекращали подачу азота в установку. В течение 8 ч подачу сырья и температуру доводили до рабочих значений.

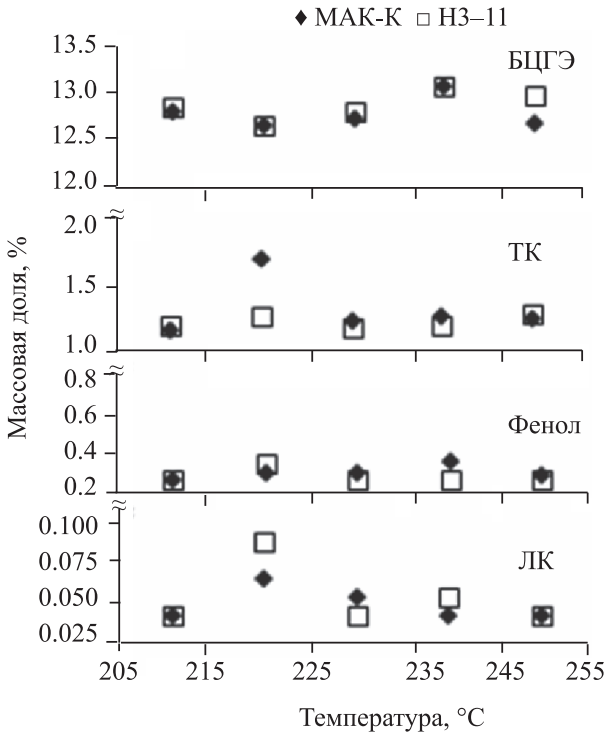

Рис. 1. Изменение содержания побочных продуктов от температуры испытания (w = 1 ч$^{-1}$).

Концентрации основных компонентов в сырье и катализате определяли хроматографическим методом с использованием пламенно-ионизационного детектора. Разделение компонентов смеси производили на колонке длиной 3.0 м, заполненной хромосорбом W или хроматоном N-AW-DMCS, модифицированными полифенилметилсилоксаном-4 (ПФМС-4), с программированием температуры от 125 до 200°C со скоростью подъема 5 град/мин. Расчет вели по методу внутренней нормализации. Расход газа-носителя гелия составлял 3.0 ± 0.1 дм^3/ч, расходы водорода и воздуха были одинаковые по 2.0 ± 0.1 дм^3/ч. Объем вводимой пробы – (1.0–2.0)×10^{-3} см^3. В ходе анализов не было отмечено образования газообразных продуктов. Ошибка расчета материального баланса с использованием аппаратно-программного комплекса на базе хроматографа не превышает 2% (при ручном вводе пробы) и 1% – при использовании автодозатора.

Активность катализатора A (%) рассчитывали как общую конверсию циклогексанола:

$$A = \frac{(c_1 - c_2)}{c_1} \times 100, \quad (1)$$

селективность S (%) определяли как отношение превращенного циклогексанола в циклогексанон к общему количеству превращенного циклогексанола:

$$S = \frac{(c_3 - c_4)}{c_1 - c_2} \times 100, \quad (2)$$

где c_1, c_2 – концентрации циклогексанола в сырье и катализате соответственно, c_3, c_4 – концентрация циклогексанона в катализате и сырье соответственно, мас. %. Выход циклогексанона (x) рассчитывали как произведение конверсии на селективность.

Изучение элементного состава катализаторов проводили методом рентгенофлуоресцентного микроанализа с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA Energy фирмы «Oxford Instruments», установленном на растровом электронном микроскопе JSM-6 ×10 фирмы «JEOL Ltd». Удельную поверхность и распределение объемов пор по размерам измеряли на газовом адсорбционном анализаторе ASAP 2020 V3.04 H фирмы Micromeritics. Перед измерением изотерм адсорбции азота проводили дегазацию образцов при 200°C и остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 4 ч. Для получения кинетических характеристик катализаторов использовали интегральный метод анализа экспериментальных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование состава побочных продуктов. Дегидрирование циклогексанола в циклогексанон представляет собой сложную схему превращений, включающую ряд последовательных и параллельных реакций с образованием побочных продуктов. Побочные продукты могут влиять не только на текстурные свойства катализатора, вызывая коксообразование или блокировку активной поверхности, но и на кинетические параметры целевой реакции. Изменение содержания побочных продуктов в зависимости от температуры и объемной скорости подачи сырья для катализаторов МАК-К и Н3-11 можно наблюдать на рис. 1 и 2. Так, из рис. 1 видно, что содержание тяжелокипящих соединений (ТК) в катализате для обоих катализаторов показывает небольшой прирост от 1.19 мас. % при 210°C до (1.30–1.34) мас. % при 250°C.

Содержание БЦГЭ и фенола в катализате также практически не изменяется. По ЛК+СП обе зависи-

мости имеют пологий характер и практически совпадают для образцов Н3-11 и МАК-К, при этом заметного изменения их концентраций по сравнению с содержанием в сырье не происходит. В целом, приведенные зависимости демонстрируют схожий характер при отсутствии каких-либо значительных отклонений в составе побочных продуктов.

Подобные закономерности изменения содержания побочных продуктов для обоих катализаторов проявляются также при варьировании объемной скорости пропускания реакционной смеси (рис. 2). Общим для МАК-К и Н3-11 является тенденция к снижению до одинакового уровня содержания всех побочных продуктов с увеличением объемной скорости от 0.5 до 2 ч$^{-1}$. Для МАК-К при малых объемных скоростях обнаружена более высокая концентрация фенола в катализате. Его концентрация возрастает от 0.28 мас. % при скорости 2 ч$^{-1}$ до 0.69 мас. % при 0.5 ч$^{-1}$, в то время как для Н3-11 при том же содержании фенола при скорости 2 ч$^{-1}$ этот рост оказался меньше на 0.2 мас. %. Согласно схеме превращения [6] образование фенола может протекать в реакции диспропорционирования циклогексанона (последовательная схема), или при дегидрировании циклогексанола (параллельная схема). Для смешанного Cu–Mg-катализатора характерно образование фенола в параллельной схеме превращения циклогексанола. На наш взгляд, небольшое превышение содержания фенола в катализате для МАК-К при низких объемных скоростях и высоких температурах можно объяснить особенностями его текстурных характеристик.

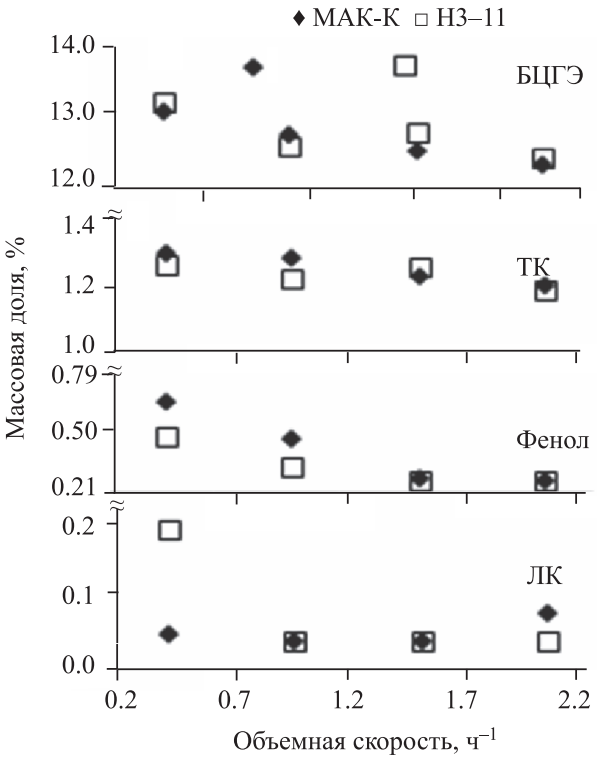

Рис. 2. Изменение содержания побочных продуктов от объемной скорости подачи сырья (T = 250°C).

На рис. 3 приведены кривые распределение пор по размерам для обоих катализаторов.

Доля пор с эффективным диаметром 3–4 нм в МАК-К значительна и составляет около 10% от общего объема пор, равного 0.58 см^3/г. Катализатор Н3-11 имеет более крупные поры, их преобладаю-

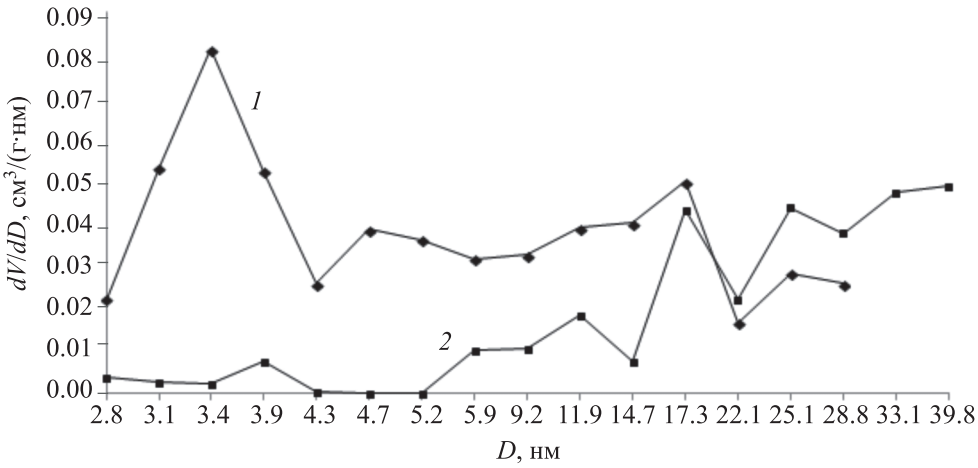

Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам катализаторов МАК-К (*1*) и Н3-11 (*2*).

щий размер около 25 нм, доля которых составляет до ≈30% от общего объема пор, равного 0.32 см^3/г. На поры диаметром 3–4 нм приходится не более 2% от общего объема пор. При этом удельная поверхность МАК-К доходит до 300 м^2/г и более, что примерно в 3–4 раза больше, чем у Н3-11 (80–100 м^2/г). Наличие большого числа мелких пор при низких объемных скоростях может быть причиной задержки полезного продукта в зерне катализатора при протекании сложной реакции дегидрирования циклогексанола. В условиях появления внутридиффузионных затруднений возникает риск нецеленаправленного последовательного превращения циклогексанона и снижения селективности. С увеличением объемной скорости парогазовой смеси или уменьшением времени контакта, значения концентраций фенола в катализате для обоих катализаторов сближаются и при скорости более 1.5 ч$^{-1}$ они нивелируются. Приведенные на рис. 2 зависимости показывают, что оба катализатора предпочтительно использовать в агрегатах повышенной мощности при высоких объемных скоростях.

Кинетические исследования. Согласно [12] кинетическая модель реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон на смешанном Cu–Mg-катализаторе имеет вид:

$$W = k\frac{p_1}{(p_1 + Kp_2)^{0.6}}\left[1 - \frac{p_2 p_3}{K_p p_1}\right], \quad (3)$$

где k – константа скорости; p_1, p_2 и p_3 – парциальные давления циклогексанола, циклогексанона и водорода соответственно; K_p – константа равновесия, определяемая из уравнения:

$$\lg K_p = 6.4338 - \frac{3427.05}{T}, \quad (4)$$

где K – некоторая константа, равная $3.4\times10^3\cdot e^{-(8100/RT)}$.

Следует отметить, что в указанной работе приведены результаты экспериментов на мелком зерне катализатора в кинетической области при атмосферном давлении, с использованием модельных составов смеси и при концентрациях компонентов, значительно отличающихся от тех, которые имеют место в промышленном реакторе. Например, парциальное давление циклогексанола варьировали в пределах 30–200 мм рт. ст., или 0.04–0.26 атм, в то время как в промышленных условиях оно может быть значительно выше.

Метод приготовления катализатора, форма состояния активного компонента и состав реакционной среды могут определенным образом влиять на кинетику процесса и ее механизм. Представляется целесообразным выяснить валидность применения известного кинетического уравнения для нанесенных медьсодержащих катализаторов при переработке парогазовой смеси промышленного состава в условиях, реализуемых в промышленном реакторе. Используя полученные данные по выходу циклогексанона, можно рассчитать константу скорости реакции. Выразив парциальные давления компонентов через показатель выхода циклогексанона (x), уравнение (1) преобразуется к виду:

$$\frac{dx}{d\tau} = k\frac{(1-x)}{[p_{10}(1-x) + K(p_{10}x + p_{20})]^{0.6}}\left[1 - \frac{(p_{10}x + p_{20})}{Kp_{10}(1-x)}\right], \quad (5)$$

где p_{10}, p_{20} начальные парциальные давления циклогексанола и циклогексанона соответственно, τ время контакта.

Из уравнения (4) определяют константу скорости реакции:

$$k = \frac{1}{\tau}\int_0^x \frac{dx}{\dfrac{(1-x)}{[p_{10}(1-x) + K(p_{10}x + p_{20})]^{0.6}}\left[\dfrac{K_p p_{10}(1-x) - (p_{10}x + p_{20})p_{10}x}{K_p p_{10}(1-x)}\right]}. \quad (6)$$

Катализатор МАК-К. Показатели селективности, конверсии и выхода циклогексанона для катализатора МАК-К в реакции дегидрирования цикогексанола, рассчитаные при температуре 200−250°C и объемной скорости 1–2 ч$^{-1}$ представлены в табл. 1.

Из приведенных данных рассчитаны константы скорости по уравнению (5), значения которых отражены в табл. 2.

Таблица 1. Результаты испытаний катализатора МАК-К

T, °C	Объемная скорость *w*, ч$^{-1}$	1.0	1.5	2.0
250	Селективность	0.982	0.991	0.992
	Конверсия	0.612	0.436	0.334
	Выход циклогексанона	0.601	0.432	0.331
240	Селективность	0.982	0.991	0.992
	Конверсия	0.512	0.394	0.304
	Выход циклогексанона	0.503	0.390	0.302
230	Селективность	0.990	0.992	0.994
	Конверсия	0.447	0.324	0.241
	Выход циклогексанона	0.443	0.321	0.240
220	Селективность	0.991	0.992	0.992
	Конверсия	0.374	0.275	0.203
	Выход циклогексанона	0.371	0.273	0.201
210	Селективность	0.990	0.991	0.994
	Конверсия	0.233	0.154	0.104
	Выход циклогексанона	0.231	0.153	0.103
200	Селективность	0.986	0.990	0.994
	Конверсия	0.143	0.089	0.060
	Выход циклогексанона	0.141	0.088	0.060

Таблица 2. Значения констант скорости реакции на катализаторе МАК-К

T, °C	Объемная скорость *w*, ч$^{-1}$			Среднее значения, ч$^{-1}$ ат$^{0.6}$
	1.0	1.5	2.0	
250	1.14	1.07	1.09	1.10
240	0.82	0.86	0.89	0.86
230	0.56	0.61	0.63	0.60
220	0.48	0.45	0.47	0.47
210	0.20	0.23	0.26	0.23
200	0.13	0.14	0.13	0.13

Значения констант при различных объемных скоростях и постоянной температуре оказались близкими, что может свидетельствовать об адекватности кинетического уравнения экспериментальным данным, полученным на нанесенном медьсодержащем катализаторе с химически закрепленным активным компонентом.

Рассчитанные значения энергий активации в кинетической и внутридиффузионной области оказались равными 108300 Дж/моль и 54900 Дж/моль соответственно.

Катализатор Н3-11. Аналогичным образом, в тех же условиях испытания, что и для катализатора МАК-К, получены данные о свойствах катализатора Н3-11, которые сведены в табл. 3.

Небольшое различие в значениях *k* для обоих катализаторов наблюдается в области средних температур испытания и не превышает 10%. Найденные значения энергии активации для катализатора Н3-11 слабо отличаются от значений, полученных для МАК-К, и составили 106200 и 56600 Дж/моль в кинетической и внутридиффузионной области соответственно.

Значения констант скорости, рассчитанные по уравнению (5) сведены в табл. 4.

Как и для МАК-К значения констант скорости при различных объемных скоростях и постоянных температурах достаточно близки, т.е. известное кинетическое уравнение также применимо для расчета кинетических данных в случае нанесенного

Таблица 3. Результаты испытаний катализатора Н3-11

T, °C	Объемная скорость w, ч$^{-1}$	1.0	1.5	2.0
250	Селективность	0.983	0.991	0.993
	Конверсия	0.590	0.431	0.329
	Выход циклогексанона	0.580	0.427	0.327
240	Селективность	0.988	0.990	0.992
	Конверсия	0.517	0.389	0.302
	Выход циклогексанона	0.511	0.385	0.300
230	Селективность	0.990	0.992	0.992
	Конверсия	0.441	0.313	0.236
	Выход циклогексанона	0.437	0.311	0.234
220	Селективность	0.991	0.992	0.991
	Конверсия	0.368	0.271	0.200
	Выход циклогексанона	0.365	0.269	0.198
210	Селективность	0.990	0.991	0.991
	Конверсия	0.235	0.153	0.106
	Выход циклогексанона	0.233	0.152	0.105
200	Селективность	0.991	0.992	0.993
	Конверсия	0.142	0.089	0.060
	Выход циклогексанона	0.141	0.088	0.060

Таблица 4. Значения констант скорости реакции на катализаторе Н3-11

T, °C	Объемная скорость w, ч$^{-1}$			Среднее значения k, ч$^{-1}$ ат$^{0.6}$
	1.0	1.5	2.0	
250	1.09	1.06	1.07	1.07
240	0.81	0.84	0.84	0.83
230	0.54	0.56	0.52	0.54
220	0.41	0.43	0.43	0.42
210	0.20	0.20	0.23	0.21
200	0.12	0.14	0.11	0.12

медьсодержащего катализатора с физически связанным активным компонентом.

Для обоих типов катализаторов влияние внутридиффузионных затруднений начинает проявляться при температуре 215–220°C, при температуре 230°C для МАК-К и Н3-11 степень использования внутренней поверхности зерна катализатора снижется до 77 и 88% соответственно. Наиболее сильное внутридиффузионное торможение процесса дегидрирования циклогексанола достигается при температуре 250°C, когда используется менее половины объема зерна катализатора.

Очевидно, что для эффективной работы слоя медьсодержащего нанесенного катализатора целесообразно его использовать в форме зерен с развитой внешней поверхностью, например в виде полых цилиндров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены сравнительные характеристики нанесенных медьсодержащих катализаторов для процесса дегидрирования циклогексанола, отличающихся формой состояния нанесенного активного компонента: физически связанная для Н3-11 и химически закрепленная для МАК-К.

Получены данные о влиянии температуры и объемной скорости пропускания реакционной смеси на образование побочных продуктов. Зависимости демонстрируют схожий характер.

Установлено, что кинетическая модель, разработанная для медьсодержащих катализаторов смешанного типа, с высокой точностью может быть использована для описания макрокинетического эксперимента на нанесенных медьсодержащих катализаторах независимо от формы состояния активного компонента.

Рассчитаны кинетические характеристики катализаторов Н3-11 и МАК-К в условиях, реализуемым в промышленности, которые могут быть использованы для проектирования новых реакторов дегидрирования циклогексанола.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ванчурин Виктор Илларионович, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-6909-2837

Сальникова Ольга Юрьевна, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-8589-4928

Караченко Ольга Ивановна, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-5914-9462

БЛАГОДАРНОСТИ

Измерения проводили в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева и в ЦЗЛ ОАО «Гродно Азот».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнов Н.Н., Широков Ю.Г., Ильин А.П., Кочетков С.П.* Механохимический синтез медьсодержащих катализаторов // В сб.: Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова. Иваново: ИГХТУ. 2008. С. 43–63.
2. *Козлов И.Л., Калинченко Ф.В., Калиневич А.Ю., Данилова Л.Г.* Способ получения катализатора конверсии оксида углерода водяным паром // Патент РФ № 2157279. Б.И. 2000. № 28.
3. *Хайнеке Д., Майсснер Р., Хессе М., Геркен Х.* Способ получения окисных катализаторов, содержащих медь со степенью окисления более нуля // Патент РФ № 2218987. Б.И. 2003. № 35.
4. *Vanchurin V.I., Karachenko O.I., Petrov A.Yu., Tarakanovskii I.V., Dzhumamukhamedov D.Sh., Pavlov Yu.L., Dulnev A.V.* Characterization and testing of copper-containing catalysts in dehydrogenation of cyclohexanol into cyclohexanone // Catalysis in Industry. 2019. V. 11. № 1. P. 74–79. https://doi.org/10.1134/S2070050419010100
5. *Soumini Ch., Sugunan S., Haridas S.* Copper oxide modified SBA-15 for the selective vapour phase dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone // J. of Porous Materials. 2018. № 26. P. 631–640. https://doi.org/10.1007/s10934-018-0658-4
6. *Nagaiah P., Pramod Ch.V., Rao M.V., Raju B.D.* Product selectivity as a function of ZrO_2 phase in Cu/ZrO_2 catalysts in the conversion of cyclohexanol // Catalysis Letters. 2019. P. 878–885. https://doi.org/10.1007/s10562-018-2473-6
7. *Mageeda A.K., Radiah A.B., Salmiaton A., Izhar Sh., Razak M.A., Ayodele B.V.* Nitrogen doped graphene-supported trimetallicт CuNiRu nanoparticles catalyst for catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone // J. of King Saud University Science. 2018. № 44. P. 7619–7639. https://doi.org/10.1016/j.jksus. 2018.08.007
8. *Fridman V.Z., Davydov A.A., Titievsky K.* Dehydrogenation of cyclohexanol on copper-containing catalysts II. The pathways of the cyclohexanol dehydrogenation reaction tocyclohexanone on copper-active sites in oxidation state Cu^0 and Cu^+ // J. of Catalysis. 2004. № 222. P. 545–557. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.12.016
9. *Фридман В.З., Бедина Л.Н., Петров И.Я.* Дегидрирование циклогексанола на катализаторах // Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 1. С. 48–51.
10. *Guoyi Bay, Hailong Wang, Huisen Ning, Fei He, Guofeng Chan* Effects of the preparation method and calcination temperature on Cu–Cr–Mg–Al catalysts for the dehydrogenation of cyclohexanol // React. Kinet. Catal. Lett. 2009. № 98. P. 341–348. https://doi.org/10.1007/s11144-009-0082-5
11. *Nagaraja B.M., Kumar V.S., Shashikala V., Padmasri A.H., Reddy S.S., Raju B.D., Rama Rao K.S.* Effect of method of preparation of copper – magnesium oxide catalyst on the dehydrogenation of cyclohexanol // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2004. № 223. P. 330–345. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.11.046
12. *Rovskii V.A., Medvedeva O.N., Bel'skaya R.I., Kiperman S.L.*The kinetics of the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone on a modified copper-magnesium catalyst // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. 1981. V. 30. P. 306–368. https://doi.org/10.1007/BF00949575