

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

На правах рукописи



НОВИКОВ НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА
В ПРИСУТСТВИИ 2-ЭТИЛГЕКСАНОАТОВ МЕТАЛЛОВ 12 ГРУППЫ**

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Н.В. Улитин

Казань-2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	10
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	27
2.1 Исходные вещества.....	27
2.2 Окисление кумола.....	27
2.3 Разложение гидропероксида кумола.....	29
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	30
3.1 Установление возможной кинетической схемы окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы.....	30
3.2 Объяснение каталитических способностей металлов 12 группы в составе 2-этилгексаноатов в окислении кумола.....	59
3.3 Оценка перспектив применения 2-этилгексаноатов металлов 12 группы в промышленном процессе окисления кумола.....	63
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	92
СПИСОК ИСТОЧНИКОВ.....	95

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Фенол представляет практический интерес в качестве исходного вещества для получения олигомеров и полимеров, которые, в свою очередь, востребованы в качестве полимерных матриц для композитов. 95% мирового производства фенола приходится на кумольный метод, состоящий из двух основных стадий: 1) окисление кумола¹ (полученного алкилированием бензола пропиленом) кислородом воздуха до гидропероксида кумола, 2) разложение гидропероксида кумола на фенол и ацетон, – и являющийся наиболее экономичным среди всех известных способов получения фенола. Следует отметить, что рынок сбыта ацетона, эквивалентный рынку сбыта фенола, отсутствует. Тем не менее, существующие производства фенола и ацетона продолжают наращивать мощности. Это связано с тем, что в кумольном методе в качестве самостоятельного продукта также образуется гидропероксид кумола, спрос на который сильно возрос в последние 20 лет: в частности, он востребован в качестве инициатора для радикально-цепных процессов. Кроме того, получение окиси пропилена² эпоксидированием пропилена гидропероксидом кумола начало активно вытеснять традиционный метод получения окиси пропилена – гидрохлорирование пропилена, что связано с негативным воздействием на окружающую среду хлоргидрина – промежуточного продукта гидрохлорирования пропилена. Поэтому на всех недавно построенных заводах компании Sumitomo Chemical для получения окиси пропилена используется гидропероксид кумола. В пользу принятия данного решения сыграло еще и то, что получение окиси пропилена с использованием гидропероксида кумола «безотходно» из-за

¹ В отечественной и зарубежной научной и патентной литературе применяются следующие названия: кумол (тривиальная номенклатура), cumene (тривиальная номенклатура), изопропилбензол (систематическая номенклатура), isopropylbenzene (систематическая номенклатура), пропан-2-илбензол (номенклатура ИЮПАК), (propan-2-yl)benzene (номенклатура ИЮПАК). Поскольку в подавляющем большинстве источников приняты названия «кумол» и «cumene», в настоящей диссертации используется название «кумол».

² В отечественной и зарубежной научной и патентной литературе применяются следующие названия: окись пропилена, оксид пропилена, пропилен окись, пропиленоксид, propylene oxide. В настоящей диссертации используется название «окись пропилена», как это установлено в ГОСТ 23001-88.

способности диметилфенилкарбинола (побочного продукта эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола) легко подвергаться гидрогенизации с образованием кумола, который затем снова может быть окислен до гидропероксида кумола. Производительность этой цепочки превращений во многом определяется производительностью окисления кумола, так как для этого процесса характерно: низкое значение конверсии кумола (до 25%), поскольку с увеличением конверсии кумола селективность (обычно находящаяся на уровне 85-90%) снижается; накопление фенола как ингибитора окисления; особые требования по безопасности из-за возможного накопления кислорода в реакторе и большого количества выделяющегося тепла. Необходимость совершенствования технологии окисления кумола вызвана, в первую очередь, сильной взаимозависимостью конверсии кумола и селективности. В связи с чем внимание ученых сосредоточено на изучении возможностей, которые предоставляют для интенсификации окисления кумола физические методы (магнитные поля, ультразвук, фотоиницирование, ускорение целевой реакции за счет увеличения массопередачи кислорода), усовершенствование конструкции реактора и химические методы (использование катализаторов, как гетерогенных, так и гомогенных). Подавляющее число работ рассматривает использование катализаторов, причем большинство катализаторов окисления алкилароматических углеводородов составляют соединения переходных металлов, каталитические способности которых вызваны, в первую очередь, участием в зарождении цепи по механизму реакции Фентона. Однако ни одно соединение переходного металла не нашло применения в качестве катализатора в промышленном процессе окисления кумола, что, прежде всего, связано с избыточно высокой каталитической активностью переходных металлов, способствующей быстрому распаду гидропероксида кумола и приводящей, как следствие, к большому тепловыделению и снижению селективности. Указанные проблемы мотивируют исследователей на поиск новых катализаторов, способных инициировать окисление кумола с меньшей активностью, чем соединения переходных металлов, но с селективностью, поддерживающейся на одном уровне в течение всего процесса окисления кумола, что является одним из ключевых факторов на пути к оптимизации промышленного процесса, причем новые

катализаторы не должны приводить к внесению изменений в конструкцию действующих промышленных реакторов во избежание увеличения капитальных затрат на оборудование и эксплуатационных затрат. Несмотря на значительное количество исследований каталитического окисления кумола, катализаторам на основе металлов 12 группы не было уделено должного внимания. Это обусловлено в основном тем, что металлы 12 группы не обладают способностью к валентным превращениям по реакции Фентона, поэтому предполагалось, что данные металлы обладают гораздо более низкой каталитической активностью по сравнению с переходными металлами. Кроме того, очевидно, что общий механизм окисления кумола и распада гидропероксида кумола, предложенный для случая применения в качестве катализаторов соединений переходных металлов, нельзя использовать для объяснения каталитического действия соединений непереходных металлов. Тем не менее, известно, что соединения металлов, не способных к валентным превращениям, могут катализировать окисление углеводородов через образование промежуточных аддуктов с компонентами реакционной смеси.

В связи со всем вышесказанным **актуальна** задача установления возможного механизма окисления кумола в присутствии соединений непереходных металлов, объяснения их каталитических способностей и оценки перспектив применения этих катализаторов в промышленном процессе окисления кумола, что стало **целью настоящей диссертации**. Эта задача в диссертации решена для окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы (Zn, Cd, Hg). Наиболее подходящий путь достижения данной цели – кинетическое моделирование окисления кумола, отталкивающееся от экспериментальных кинетических данных, так как комплексное экспериментальное и теоретическое исследование обладает преимуществом перед только экспериментальным исследованием. Кинетическая модель позволяет оценить степень участия 2-этилгексаноатов металлов 12 группы на любой стадии окисления, а значит, достаточно точно установить «жизненный цикл» промежуточных аддуктов, трудно фиксируемых экспериментально.

Для достижения поставленной цели в диссертации решили следующие **задачи**:

1) установление возможной кинетической схемы окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы;

2) объяснение каталитических способностей металлов 12 группы в составе 2-этилгексаноатов в окислении кумола;

3) оценка перспектив применения 2-этилгексаноатов металлов 12 группы как катализаторов промышленного процесса окисления кумола.

Диссертационное исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №22-13-00461 «Фундаментальные аспекты окисления углеводородов в условиях гомогенного катализа соединениями непереходных металлов: эксперимент и моделирование» на 2022-2024 гг.).

Научная новизна работы

Построена и верифицирована по экспериментальным данным кинетическая модель окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы. На основе результатов анализа чувствительности модели к изменению ее коэффициентов (предэкспоненциальных множителей и энергий активации в температурных аррениусовских зависимостях констант скоростей реакций) установлена возможная кинетическая схема окисления кумола, включающая реакции образования промежуточных аддуктов из молекулярных компонентов реакционной смеси и молекул катализатора, классические реакции зарождения, продолжения и обрыва цепи, реакции зарождения цепи с участием промежуточных аддуктов и молекулярные реакции (в том числе, с участием промежуточных аддуктов). Из гипотетической кинетической схемы, изначально используемой при построении модели, в возможную кинетическую схему не вошли реакция распада аддукта «кумол – катализатор» на исходные реагенты, отдельные реакции зарождения и продолжения цепи с участием промежуточных аддуктов и отдельные реакции обрыва цепи.

Показано:

- увеличение скорости накопления гидропероксида кумола (целевого продукта) в окислении кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы по сравнению с некаталитическим окислением кумола определяется, в первую очередь, способностью данных катализаторов образовывать промежуточный аддукт с гидропероксидом кумола как инициатором и не

коррелирует со способностью данных катализаторов образовывать промежуточный аддукт с кумолом;

- применение рассматриваемых катализаторов позволит не терять селективность процесса по сравнению с некаталитическим окислением кумола даже на поздних стадиях окисления кумола при относительно низких начальных концентрациях катализаторов (≤ 2.5 ммоль/л);

- наиболее целесообразным катализатором (из всех рассмотренных катализаторов) для использования в промышленном процессе окисления кумола является 2-этилгексаноат Cd, так как он обеспечивает максимальную скорость накопления гидропероксида кумола (целевого продукта);

- достижение максимального значения критерия, отражающего производительность промышленного процесса окисления кумола в момент достижения максимальной концентрации гидропероксида кумола (целевого продукта), за самое короткое время при селективности, сопоставимой с селективностью некаталитического процесса, из всех рассмотренных катализаторов также обеспечивает 2-этилгексаноат Cd при сравнительно низкой своей начальной концентрации (1 ммоль/л) в условиях умеренно высоких температур процесса (393-413 К).

Теоретическая и практическая значимость работы

Установленная кинетическая схема окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы может быть распространена на процессы окисления других ароматических углеводородов (например, 1,4-диизопропилбензола, этилбензола), катализируемые соединениями переходных металлов.

Кинетическая модель окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы:

- может быть отправной точкой (модельным объектом) для разработки кинетических моделей процессов окисления других ароматических углеводородов, катализируемых соединениями переходных металлов;

- может быть встроена как кинетический модуль в модель химико-технологического процесса.

Методология и методы исследования

Результаты работы получены по итогам решения обратных и прямых задач химической кинетики. Уравнения кинетической модели записывались по закону действующих масс и решались численно неявным методом BDF 5-го порядка. Обратные задачи химической кинетики по нахождению кинетических параметров элементарных реакций решались путем минимизации методом прямого поиска нулевого порядка функционала расхождения между данными, рассчитанными с использованием модели, и соответствующими экспериментальными данными. В качестве экспериментальных данных использовали данные по концентрациям компонентов реакционной смеси, полученные методом газовой хроматографии и йодометрического титрования. Реализация численного решения обратных и прямых задач химической кинетики осуществлялась в системе компьютерной алгебры Wolfram Mathematica.

Положения, выносимые на защиту

1. Механизм действия металлов 12 группы в составе 2-этилгексаноатов как гомогенных катализаторов в окислении кумола.
2. Кинетические закономерности протекания гомогенных каталитических превращений в окислении кумола в присутствии металлов 12 группы в составе 2-этилгексаноатов.
3. Целесообразность применения металлов 12 группы в составе 2-этилгексаноатов как гомогенных катализаторов в промышленном процессе окисления кумола.

Достоверность результатов работы и обоснованность положений, выносимых на защиту, обусловлена получением результатов работы с помощью общепринятых надежных методов кинетического моделирования и согласованием результатов расчетов с экспериментальными данными.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения задач исследования, анализе результатов, формулировании заключения и участии в написании и подготовке публикаций. Работа выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Соответствие специальности

Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ: п. 1. в части «Скорости элементарных и сложных химических превращений в гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных системах. Экспериментальные исследования и теория скоростей химических превращений.»; п. 2. в части «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений.».

Апробация результатов работы

Результаты обсуждались на XXXI Менделеевской школе-конференции молодых ученых (Москва, 2021), V Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Инновации и молодежь – два вектора развития отечественной нефтехимии» (Нижекамск, 2021), Всероссийской молодежной научной конференции «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (Ярославль, 2022), VII Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2022).

Публикации

Результаты работы представлены в 4 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций, и в 5 публикациях в сборниках материалов конференций.

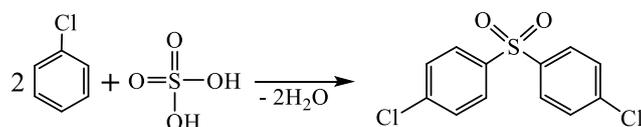
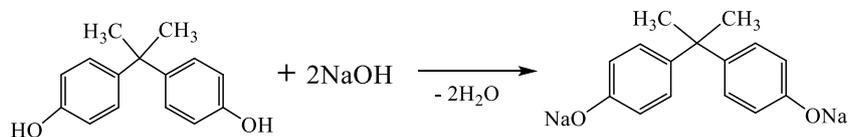
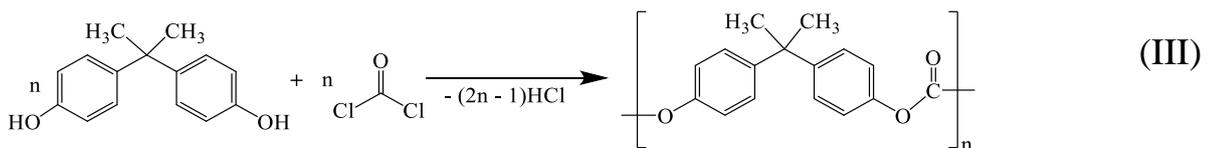
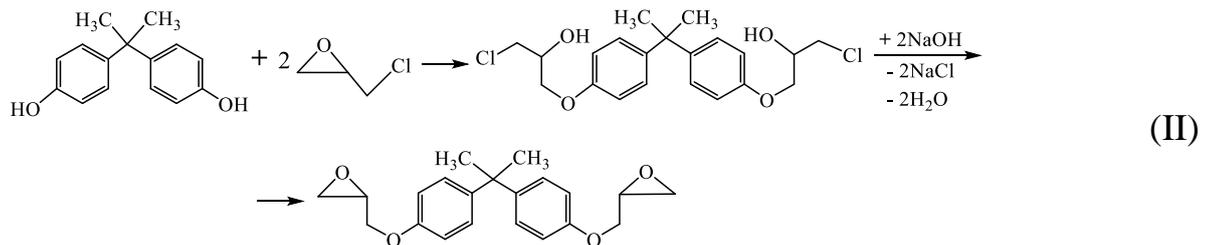
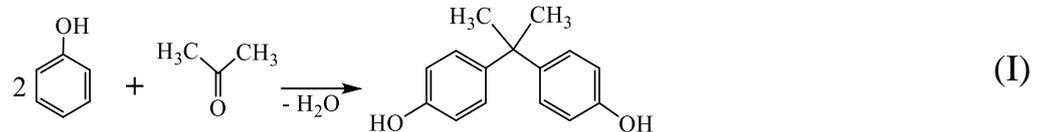
Структура и объем работы

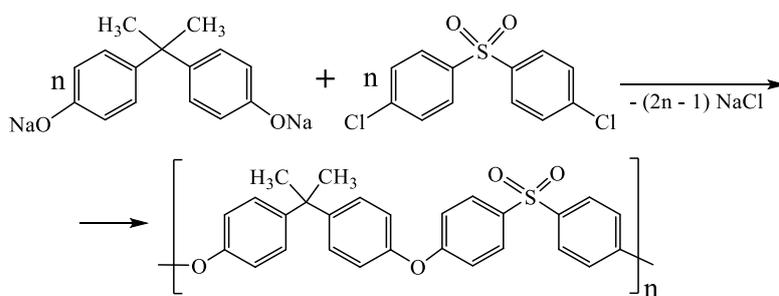
Диссертация изложена на 110 страницах, содержит 22 рисунка и 4 таблицы, состоит из введения, трех глав, заключения и списка источников, насчитывающего 117 наименований.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

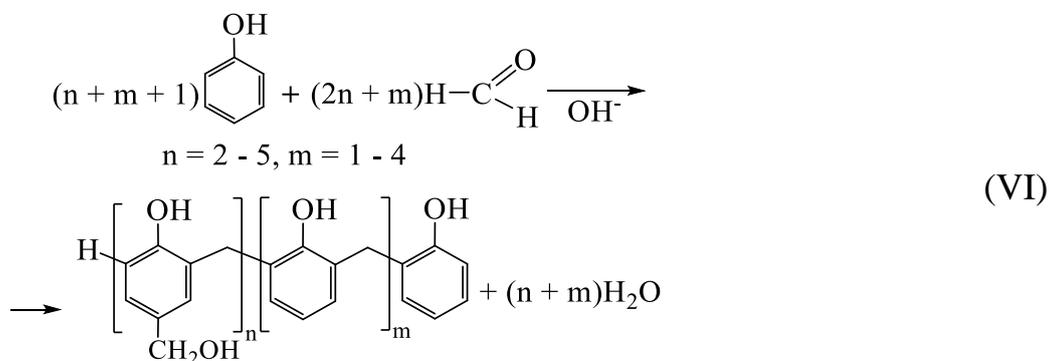
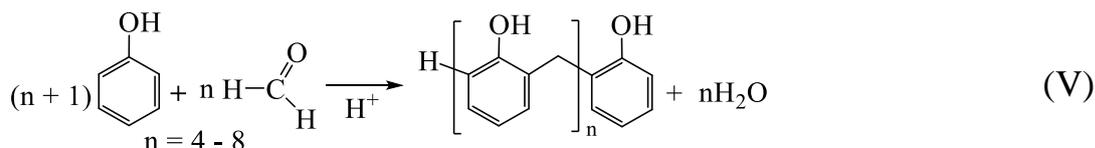
Фенол представляет практический интерес в качестве исходного вещества для получения таких олигомеров и полимеров, как эпоксидные смолы [1, 2], фенолформальдегидные смолы [3, 4], поликарбонаты [5, 6], полисульфоны [7, 8] и полиамиды [9, 10], которые, в свою очередь, крайне востребованы в качестве полимерных матриц для композитов. Мировое потребление фенола в настоящее время выглядит следующим образом [11]:

1) около 44% идет на производство бисфенола А (продукта конденсации фенола и ацетона (I)), который, в свою очередь, является сырьем для производства эпоксидных смол (II), поликарбонатов (III), полисульфонов (IV):

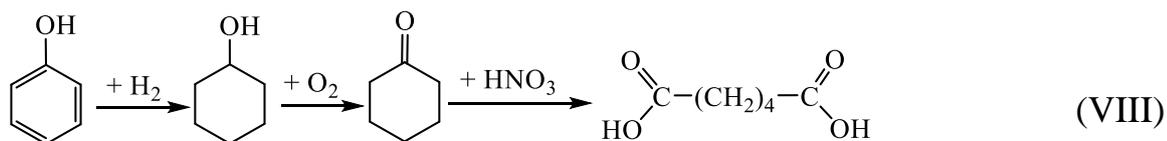
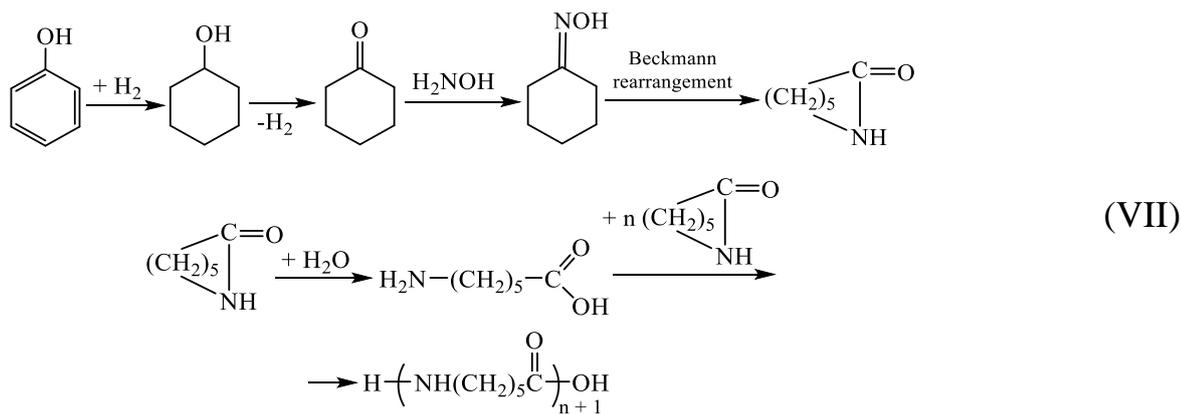


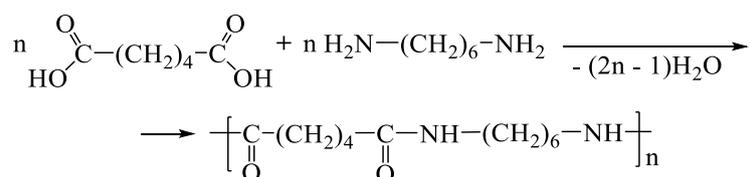


2) около 30% идет на производство фенолформальдегидных смол (получение новолаков (V) и резолов (VI)):



3) около 12% фенола идет на производство полиамидов (в частности, полиамида 6 (VII) и полиамида 66 (VIII)):

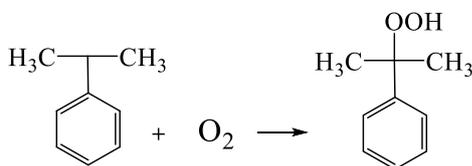




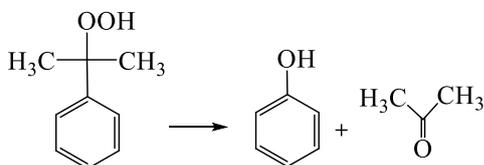
4) около 14% идет на производство других веществ (антиоксидантов, неионогенных поверхностно-активных веществ, крезолов, лекарственных препаратов, антисептиков и пестицидов).

95% мирового производства фенола приходится на кумольный метод [11-13]. Этот процесс состоит из двух основных стадий:

1) окисление кумола (полученного алкилированием бензола пропиленом) кислородом воздуха до гидропероксида кумола:



2) разложение гидропероксида кумола на фенол и ацетон (катализатор – серная кислота):



Совместное получение фенола и ацетона кумольным методом является одним из крупнотоннажных промышленных процессов основного органического синтеза и наиболее экономичным среди всех известных способов получения фенола [11-13].

Следует отметить, что, помимо получения фенола и ацетона кумольным методом, окисление углеводородов [14] лежит в основе методов получения многих крупнотоннажных кислородсодержащих продуктов, в частности:

1) окиси пропилена (совместно со стиролом по процессу PO/SM – «propylene oxide and styrene monomer process» [15]);

2) метанола [16];

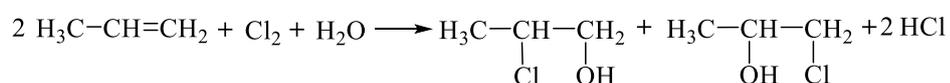
3) терефталевой кислоты [17].

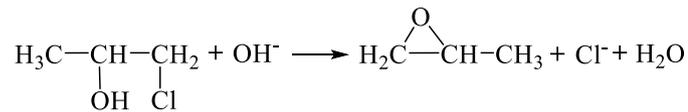
Реализованный в прекрасно отлаженной и долго эксплуатируемой технологии кумольный метод имеет ряд недостатков. Прежде всего, это связано с

многостадийностью метода. Но самый важный и принципиально неустранимый недостаток кумольного метода связан с образованием ацетона. Это обстоятельство, которое первоначально рассматривалось как сильная сторона метода, становится все более серьезной проблемой, поскольку ацетон не находит эквивалентного рынка сбыта [18]. Так была разработана технология, предусматривающая рецикл ацетона с помощью двух стадий: гидрирование ацетона в изопропиловый спирт и дегидратация последнего в пропилен [19]. Затем образующийся пропилен снова возвращают на стадию алкилирования бензола [19].

Конъюнктура потребления ацетона на мировом рынке нестабильна [11]. Тем не менее, существующие производства фенола и ацетона продолжают наращивать мощности [11]. Это связано с тем, что в кумольном методе в результате окисления кумола кислородом воздуха в качестве самостоятельного продукта также образуется гидропероксид кумола [20]. Несмотря на обеспокоенность исследователей сильной окислительной способностью гидропероксида кумола (вследствие которой возникает вероятность возгорания на промышленных объектах [21]), спрос на него сильно возрос в последние 20 лет [20, 22]. В промышленности гидропероксид кумола используется в качестве инициатора для радикальной полимеризации диенов и сшивки сульфидных каучуков [23], в качестве инициатора в радикально-цепном окислении кумола при получении фенола и ацетона [12] и для получения пероксида дикумила [20].

Кроме этого, получение окиси пропилена эпоксидированием пропилена гидропероксидом кумола [24] начало активно вытеснять традиционный метод получения окиси пропилена – гидрохлорирование пропилена, заключающееся во взаимодействии на первой стадии пропилена с хлорноватистой кислотой HOCl с образованием промежуточного соединения – пропиленхлоргидрина, который на второй стадии обрабатывают избытком известкового молока, водного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, или водным раствором гидроксида калия KOH или натрия NaOH [25]:





Причина этому заключается в негативном воздействии на окружающую среду хлоргидрина – промежуточного продукта гидрохлорирования пропилена. Поэтому на всех недавно построенных заводах компании Sumitomo Chemical для получения окиси пропилена используется гидропероксид кумола [15, 26]. Данное решение мотивировано еще и тем фактом, что получение окиси пропилена с использованием гидропероксида кумола является «безотходным», так как образующийся при этом побочный продукт (диметилфенилкарбинол) легко подвергается гидрогенизации с образованием кумола [24, 25]. Кумол, в свою очередь, окисляется кислородом воздуха с образованием гидропероксида кумола. Окисление кумола в этой цепочке превращений будет иметь доминирующее влияние, так как для этого процесса характерно:

1) низкое значение конверсии кумола (до 25%), поскольку с увеличением конверсии кумола снижается селективность (обычно находящаяся на уровне 85-90%) [27];

2) накопление фенола как ингибитора окисления [28];

3) особые требования по безопасности из-за возможного накопления кислорода в реакторе [29] и большого количества тепла, образующегося в окислении кумола [30].

Как правило, окисление кумола ведут в барботажных реакторах колонного типа при температуре 353-403 К и давлении 1-7 атм в режиме автоокисления, где инициатором выступает сам гидропероксид кумола [27]. Процесс характеризуется относительно низкой конверсией кумола (до 25%) во избежание образования побочных продуктов (ацетофенона, диметилфенилкарбинола, метанола, формальдегида, муравьиной кислоты, фенола и др.), при этом достигается достаточно высокая селективность (85-90%) [27]. Необходимость совершенствования технологии окисления кумола вызвана, в первую очередь, сильной взаимозависимостью конверсии кумола и селективности. В связи с чем

внимание ученых сосредоточено на изучении возможностей, которые предоставляют для интенсификации окисления кумола:

- 1) физические методы (магнитные поля [31], ультразвук [32], фотоиницирование [33, 34], ускорение целевой реакции за счет увеличения массопередачи кислорода [35, 36]);
- 2) усовершенствование конструкции реактора [37-39];
- 3) химические методы (использование катализаторов [40-71], как гетерогенных, так и гомогенных).

В работе [31] показали, что магнитные поля могут ускорять окисление углеводородов за счет увеличения скорости зарождения цепи и уменьшения скорости обрыва цепи. Повышение конверсии кумола в его окислении наблюдали в сонохимических реакторах с применением ультразвуковых волн по сравнению с условиями без ультразвука [32].

В настоящий момент подробно изучены кинетика фотоокисления [33] и роль гетерогенного фотокатализа [34] в окислении кумола. Однако результаты исследования [34] ставят под вопрос применимость явления фотокатализа для промышленного окисления кумола, так как вместо гидропероксида кумола в работе [34] получили ацетофенон и CO_2 .

Конструкция реактора окисления кумола может быть усовершенствована за счет:

- 1) поиска оптимальных точек подачи воздуха и шихты (прямоточный или противоточный реактор [37]);
- 2) установки распределителей воздуха и шихты (тарелка, смеситель потоков, вытяжная труба для рециркулирующего потока воздуха внутри реактора [38]);
- 3) перехода на каскад реакторов [39]. Использование вышеперечисленного обычно ограничивают экономические факторы, такие как капитальные затраты на оборудование и эксплуатационные затраты [72].

Круг катализаторов окисления алкилароматических углеводородов обширен. Так, в качестве катализаторов окисления кумола могут выступать даже ионные жидкости [41, 42]. Например, при использовании ионных жидкостей на основе

имидазола достигаются конверсия кумола 16.7% и селективность 87.7% [41]. Причем, поскольку кислый протон имидазолиевого кольца ионных жидкостей катализирует еще и разложение гидропероксида кумола, лучшую селективность обеспечивают ионные жидкости с менее кислыми протонами [41, 42].

Ионная жидкость N-гидроксифталимид проявляет себя как высокоэффективный универсальный катализатор при окислении углеводородов [43-49]. В частности, в окислении кумола при 353-393 К конверсия кумола 25-30% и селективность 90-95% [43, 45]. В работе [44] отмечается высокая активность каталитической системы N-гидроксифталимид-Co(II) в окислении кумола, но констатируется, что селективность может понижаться за счет соли металла, также способствующей разложению гидропероксида кумола.

В работах [50-52] отмечают высокую каталитическую активность углеродных нанотрубок в окислении кумола. Каталитические свойства углеродных нанотрубок связаны, прежде всего, с их способностью ускорять распад гидропероксида кумола [50-52]. Кроме того, в окислении кумола в присутствии углеродных нанотрубок образуется промежуточный аддукт «нанотрубка – кислород», при этом кислород в составе аддукта реагирует с кумолом, генерируя свободные радикалы [50]. При достаточно низкой температуре (353 К) достигаются конверсия кумола 24.1% и селективность 88.4% [50]. Несмотря на хорошие показатели устойчивости углеродных нанотрубок к старению (катализаторы пригодны даже после пяти циклических испытаний [50]), конверсии кумола, селективности, исследователям пока не удалось убедить промышленников в целесообразности применения углеродных нанотрубок как катализаторов окисления кумола (известно, что применение гетерогенных катализаторов резко увеличивает капитальные затраты на реакторы [27]).

Таким образом, использование ионных жидкостей и углеродных нанотрубок в качестве катализаторов позволяет снизить температуру окисления кумола (до 353-363 К), что уменьшает риски появления неконтролируемого автоокислительного эффекта в промышленном процессе (гидропероксид кумола является одновременно и продуктом, и инициатором окисления кумола), однако

время достижения конверсии кумола 15-20% при пониженной температуре будет достаточно большим (8-9 ч [52]), а это, в свою очередь, будет приводить к увеличению капитальных затрат на оборудование и эксплуатационных затрат.

В работе [53] рассмотрено каталитическое действие металлопорфиринов на окисление кумола при температуре 393-403 К и атмосферном давлении: показано, что мономарганецпорфирин имеет хорошие перспективы как катализатор окисления кумола.

Последние 15 лет интенсивно исследуется влияние поверхностно-активных веществ на окисление углеводородов [54-56]. Так, в кумоле, окисляющемся в присутствии катионных поверхностно-активных веществ кислородом воздуха, возникающие гидропероксиды образуют с молекулами поверхностно-активных веществ смешанные мицеллы, в которых происходит ускоренный распад гидропероксида кумола на радикалы с последующим образованием гидрофильных продуктов: воды, диметилфенилкарбинола, ацетофенона [54]. Образование данных соединений оказывает влияние на структуру и размеры смешанных мицелл и, к сожалению, снижает селективность [54].

В окислении кумола хорошо зарекомендовали себя катализаторы на основе наночастиц металлов: Ag и Au [57, 58], Cu [59], Pt [60].

Необходимо подчеркнуть, что большинство катализаторов окисления алкилароматических углеводородов (в том числе, кумола) представлено соединениями переходных металлов [61-70], под действием которых происходит зарождение цепи со взаимнообменным участием восстановленной и окисленной форм иона металла в окислительно-восстановительной схеме. Примеров применения соединений переходных металлов в качестве катализаторов в окислении алкилароматических углеводородов очень много: исследованы соединения Fe [61, 68, 69], Co [62-64], Mn [63], Cu [65-67], Ni [63, 68, 69], Ru [70].

Подводя итог рассмотрению круга катализаторов в окислении кумола, следует отметить, что действие катализаторов в этом процессе заключается в увеличении скоростей отдельных реакций: либо скоростей реакций зарождения цепи, либо скоростей реакций продолжения цепи, – которое, в конечном итоге,

приводит к увеличению скорости накопления гидропероксида кумола [40]. Так, изучение взаимодействия соединений переходных металлов с реакционной смесью позволило установить участие катализатора, в первую очередь, в зарождении цепи по механизму реакции Фентона [40]. Катализаторы на основе меди, содержащие 1,10-фенантролин [67], и катализаторы на основе наночастиц серебра и золота [57] ускоряют реакции зарождения цепи. Причем каталитические способности наночастиц серебра и золота обусловлены не только реакцией Фентона, но и образованием промежуточного аддукта «кумилпероксильный радикал – наночастица» [57]. В работе [71] окисление кумола катализируется с помощью комплекса на основе меди, содержащего пиридин-имин-хелатный лиганд и обладающего, по мнению авторов, кислородно-активирующим эффектом, что способствует ускорению реакций продолжения цепи с участием кислорода.

Несмотря на то что соединения переходных металлов составляют большинство катализаторов окисления алкилароматических углеводородов, ни одно соединение переходного металла не нашло применения в качестве катализатора в промышленном процессе окисления кумола [27]. Этому есть две основные причины:

1) высокая каталитическая активность переходных металлов: скорость каталитического распада инициатора (гидропероксида кумола) намного выше скорости его термического распада [40], вследствие чего окисление кумола в присутствии соединения переходного металла как катализатора идет с большим тепловыделением, поэтому, очевидно, что в промышленности возникает вопрос контролируемости и управляемости такого высокоэкзотермического процесса [29];

2) ускоряя окисление алкилароматических углеводородов в целевые продукты (соответствующие гидропероксиды), соединения переходных металлов вызывают заметное разложение гидропероксидов с образованием множества побочных химических соединений, снижая таким образом селективность на глубоких стадиях процесса [40].

Именно из-за указанных проблем процесс окисления кумола в промышленности все еще базируется без заметных изменений на концепции и постулатах первых исследователей [12]. Указанные проблемы мотивируют исследователей на поиск новых катализаторов, способных инициировать окисление кумола с меньшей активностью, чем соединения переходных металлов, но с селективностью, поддерживающейся на одном уровне в течение всего окисления кумола, что тоже является одним из ключевых факторов на пути к оптимизации промышленного процесса окисления кумола, причем новые катализаторы не должны приводить к внесению изменений в конструкцию действующих промышленных реакторов во избежание увеличения капитальных затрат на оборудование и эксплуатационных затрат [72]. Например, достаточно эффективными гомогенными катализаторами жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов являются карбоксилаты [73], нафтенаты и стеараты [74] непереходных металлов, которые достаточно просто синтезируются и хорошо растворяются в углеводородах. В частности, в работе [73] показано, что использование соединений непереходных металлов (2-этилгексаноатов магния и цинка) как катализаторов способствует «мягкому» инициированию окисления кумола, что сохраняет селективность на глубоких стадиях процесса и позволяет использовать эти катализаторы в уже существующих реакторах окисления кумола без изменения их конструкции. Следует отметить, что в работе [73] каталитическую способность 2-этилгексаноатов магния и цинка исследовали одновременно и для окисления кумола, и для распада гидропероксида кумола. При этом, несмотря на большое число исследований каталитического окисления кумола, катализаторам на основе металлов 12 группы не было уделено должного внимания. Причины отсутствия интереса у исследователей к катализаторам на основе металлов 12 группы несколько:

- 1) экспериментально доказано, что каталитические порошки на основе цинка способствуют образованию фенолов (ингибиторов окисления кумола) путем окисления бензола [75];

2) металлы 12 группы много лет классифицировали как внешне-переходные металлы – это связано с тем, что металлы 12 группы образуют химические соединения только за счет электронов валентного *s*-подуровня, как следствие, металлы 12 группы обладают слабой переменной валентностью (их максимальная степень окисления равна +2) [76];

3) поскольку металлы 12 группы не обладают способностью к валентным превращениям по реакции Фентона, предполагалось, что данные металлы обладают более низкой каталитической активностью по сравнению с переходными металлами [40]; кроме того, очевидно, что общий механизм окисления кумола и распада гидропероксида кумола, предложенный для случая использования как катализаторов соединений переходных металлов, нельзя использовать для объяснения каталитического действия соединений непереходных металлов.

Однако в работах [40, 72, 77-79] показано, что:

1) в современных промышленных процессах окисления кумола до гидропероксида кумола бензол отсутствует [72];

2) цинк, кадмий и ртуть должны классифицироваться как металлы основного блока, а не как непереходные металлы [77];

3) металлы, не способные к валентным превращениям, могут катализировать окисление углеводородов через образование промежуточных аддуктов с компонентами реакционной смеси [40, 78, 79].

В связи со всем вышесказанным актуальна задача установления возможного механизма окисления кумола в присутствии непереходных металлов, объяснение их каталитических способностей и определение перспектив применения этих катализаторов в промышленном процессе окисления кумола, что стало целью настоящей диссертации. Эта задача в диссертации решена для окисления кумола в присутствии металлов 12 группы в составе 2-этилгексаноатов.

Наиболее подходящий путь достижения данной цели – кинетическое моделирование окисления кумола, отталкивающееся от экспериментальных кинетических данных, так как комплексное экспериментальное и теоретическое

исследование обладает преимуществом перед только экспериментальным исследованием. Кинетическая модель позволяет оценить степень участия 2-этилгексаноатов металлов 12 группы на любой стадии процесса, а значит, достаточно точно установить «жизненный цикл» промежуточных аддуктов, трудно фиксируемых экспериментально.

Развитие вычислительной техники и программного обеспечения позволили выделить математическое моделирование как полноценный метод исследования механизмов сложных химических процессов [80, 81]. В настоящее время с помощью математического моделирования исследователи устанавливают вероятные механизмы сложных химических процессов [81, 82] и определяют концентрацию промежуточных соединений, не фиксируемых экспериментально [83]. Кроме этого, предпринимаются попытки в создании специальной методологии [84] и программного обеспечения [85] для установления механизмов сложных химических процессов в автоматизированном режиме.

В целом, процедура установления механизма сложного химического процесса состоит из последовательного применения эмпирического подхода (для изучения небольших фрагментов общей кинетической схемы с помощью физико-химических методов) и кинетического подхода (для обобщения эмпирических результатов и выявления общих закономерностей) [80]. На основе фундаментальных законов химической кинетики и полученных эмпирических результатов постулируется предполагаемая кинетическая схема, состоящая из отдельных элементарных реакций. Затем, базируясь на кинетической схеме, по закону действующих масс записывается система нелинейных дифференциальных уравнений, которая называется кинетической моделью [81, 86]. Здесь следует отметить, что с помощью нелинейных дифференциальных уравнений моделируются не только химическая кинетика, но и множество остальных сложных физико-химических процессов [87-90]. Для решения нелинейных дифференциальных уравнений необходимо знать значения коэффициентов в этих уравнениях. Зачастую значения коэффициентов находятся в результате решения обратной задачи [91, 92]. Решение обратной задачи заключается в нахождении

таких физически обоснованных значений коэффициентов уравнений, при которых рассматриваемые уравнения опишут имеющиеся экспериментальные данные в пределах погрешности последних.

Широко известным примером обратной задачи является обратная кинетическая задача – задача нахождения значений констант скоростей химических реакций или нахождения значений коэффициентов зависимостей этих констант от внешних условий. В результате решения обратной кинетической задачи может получиться, что скорость одной из конкурирующих реакций будет значительно меньше, чем скорости других конкурирующих реакций. В таком случае часть элементарных реакций может быть исключена из кинетической схемы. Следовательно, с известной точностью обосновывается возможный механизм сложного химического процесса, который может быть дополнен другими элементарными реакциями в ходе развития и получения эмпирических данных об этом процессе.

Начиная с конца 60-х годов XX в., активное применение методов вычислительной математики позволило определить элементарные стадии радикально-цепных процессов [30]. В качестве «модельных» радикально-цепных процессов при этом рассматривались наиболее востребованные в промышленности процессы окисления алкилароматических углеводородов, такие как окисление кумола [93] и этилбензола [94]. Были получены кинетические уравнения, с помощью которых исследователи смогли оценить влияние технологических параметров на процесс окисления [95] и предсказывать конверсию сырья и селективность с определенной погрешностью для применения в промышленных масштабах [36, 96].

В результате обзора и анализа источников информации по теме диссертации можно сделать следующее заключение. Фенол представляет практический интерес в качестве исходного вещества для получения таких олигомеров и

полимеров, как эпоксидные смолы, фенолформальдегидные смолы, поликарбонаты, полисульфоны и полиамиды, которые, в свою очередь, востребованы в качестве полимерных матриц для композитов. 95% мирового производства фенола приходится на кумольный метод, состоящий из двух основных стадий: 1) окисление кумола (полученного алкилированием бензола пропиленом) кислородом воздуха до гидропероксида кумола, 2) разложение гидропероксида кумола на фенол и ацетон, – и являющийся наиболее экономичным среди всех известных способов получения фенола. Следует отметить, что рынок сбыта ацетона, эквивалентный рынку сбыта фенола, отсутствует. Тем не менее, существующие производства фенола и ацетона продолжают наращивать мощности. Это связано с тем, что в кумольном методе в качестве самостоятельного продукта также образуется гидропероксид кумола, спрос на который сильно возрос в последние 20 лет: в частности, он востребован в качестве инициатора для радикально-цепных процессов. Кроме того, получение окиси пропилена эпоксидированием пропилена гидропероксидом кумола начал активно вытеснять традиционный метод получения окиси пропилена – гидрохлорирование пропилена, что связано с негативным воздействием на окружающую среду хлоргидрина – промежуточного продукта гидрохлорирования пропилена. Поэтому на всех недавно построенных заводах компании Sumitomo Chemical для получения окиси пропилена используется гидропероксид кумола. В пользу принятия данного решения сыграло еще и то, что получение окиси пропилена с использованием гидропероксида кумола «безотходно» из-за способности диметилфенилкарбинола (побочного продукта эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола) легко подвергается гидрогенизации с образованием кумола, который затем снова может быть окислен до гидропероксида кумола. Окисление кумола в этой цепочке превращений будет иметь доминирующее влияние, так как для этого процесса характерно: низкое значение конверсии кумола (до 25%), поскольку с увеличением конверсии кумола селективность (обычно находящаяся на уровне 85-90%) снижается; накопление фенола как ингибитора окисления; особые требования по безопасности из-за

возможного накопления кислорода в реакторе и большого количества выделяющегося тепла. Необходимость совершенствования технологии окисления кумола вызвана, в первую очередь, сильной взаимозависимостью конверсии кумола и селективности. В связи с чем внимание ученых сосредоточено на изучении возможностей, которые предоставляют для интенсификации окисления кумола физические методы (магнитные поля, ультразвук, фотоиницирование, ускорение целевой реакции за счет увеличения массопередачи кислорода), усовершенствование конструкции реактора и химические методы (использование катализаторов, как гетерогенных, так и гомогенных). Подавляющее число работ рассматривает использование катализаторов, причем большинство катализаторов окисления алкилароматических углеводородов составляют соединения переходных металлов, каталитические способности которых вызваны, в первую очередь, участием в зарождении цепи по механизму реакции Фентона. Однако ни одно соединение переходного металла не нашло применения в качестве катализатора в промышленном процессе окисления кумола, что, прежде всего, связано с избыточно высокой каталитической активностью переходных металлов, способствующей быстрому распаду гидропероксида кумола и приводящей, как следствие, к большому тепловыделению и снижению селективности. Указанные проблемы мотивируют исследователей на поиск новых катализаторов, способных инициировать окисление кумола с меньшей активностью, чем соединения переходных металлов, но с селективностью, поддерживающейся на одном уровне в течение всего процесса, что тоже является одним из ключевых факторов на пути к оптимизации промышленного процесса окисления кумола, причем новые катализаторы не должны приводить к внесению изменений в конструкцию действующих промышленных реакторов во избежание увеличения капитальных затрат на оборудование и эксплуатационных затрат. Несмотря на значительное количество исследований каталитического окисления кумола, катализаторам на основе металлов 12 группы не было уделено должного внимания. Это обусловлено в основном тем, что металлы 12 группы не обладают способностью к валентным превращениям по реакции Фентона, поэтому предполагалось, что

данные металлы обладают гораздо более низкой каталитической активностью по сравнению с переходными металлами. Кроме того, очевидно, что общий механизм окисления кумола и распада гидропероксида кумола, предложенный для случая применения в качестве катализаторов соединений переходных металлов, нельзя использовать для объяснения каталитического действия соединений непереходных металлов. Тем не менее, известно, что металлы, не способные к валентным превращениям, могут катализировать окисление углеводородов через образование промежуточных аддуктов с компонентами реакционной смеси.

В связи со всем вышесказанным **актуальна** задача установления возможного механизма окисления кумола в присутствии соединений непереходных металлов, объяснения их каталитических способностей и оценки перспектив применения этих катализаторов в промышленном процессе окисления кумола, что стало **целью настоящей диссертации**. Эта задача в диссертации решена для окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы (Zn, Cd, Hg). Наиболее подходящий путь достижения данной цели – кинетическое моделирование окисления кумола, отталкивающееся от экспериментальных кинетических данных, так как комплексное экспериментальное и теоретическое исследование обладает преимуществом перед только экспериментальным исследованием. Кинетическая модель позволяет оценить степень участия 2-этилгексаноатов металлов 12 группы на любой стадии процесса, а значит, достаточно точно установить «жизненный цикл» промежуточных аддуктов, трудно фиксируемых экспериментально.

Для достижения поставленной цели в диссертации решили следующие **задачи**:

- 1) установление возможной кинетической схемы окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы;
- 2) объяснение каталитических способностей металлов 12 группы в составе 2-этилгексаноатов в окислении кумола;

3) оценка перспектив применения 2-этилгексаноатов металлов 12 группы как катализаторов промышленного процесса окисления кумола.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества

В экспериментах использовали следующие вещества:

- 1) кумол производства ПАО «Казаньоргсинтез»;
- 2) гидропероксид кумола производства ПАО «Казаньоргсинтез» (25% масс. гидропероксида кумола и 75% масс. кумола), который подвергали дистилляции вплоть до достижения 99.4% масс. гидропероксида кумола;
- 3) кислород воздуха как окислитель;
- 4) 2-этилгексаноаты Zn, Cd и Hg³ как катализаторы окисления кумола и разложения гидропероксида кумола: получали путем реакции 2-этилгексановой кислоты с оксидами металлов в кипящем бензоле; образующуюся в реакции воду отделяли в ловушке Дина-Старка; для полного вовлечения в реакцию 2-этилгексановой кислоты применяли небольшой (1-2% масс.) избыток оксида металла; после отделения избыточного оксида металла и отгонки бензола катализаторы промывали дистиллированной водой; содержание 2-этилгексаноатов металлов в полученных образцах составляло 99.12-99.74% масс.;
- 5) хлорбензол как растворитель в разложении гидропероксида кумола.

2.2 Окисление кумола

Окисление кумола проводили при температуре 383 К (температуру реакционной смеси в реакторе контролировали с точностью ± 0.5 К) и атмосферном давлении на установке, показанной на рис. 1. Стекланный реактор колонного типа (поз. 1) диаметром 36 мм и длиной 500 мм снабжен нагревательной спиралью (поз. 2) для обогрева и системой охлаждения (поз. 3)

³ На рисунках, в подрисуночных подписях и таблицах в качестве обозначений катализаторов будем приводить только химические символы металлов.

для конденсации паров. В качестве распределителя воздуха в реакторе (поз. 1) размещена сетка (поз. 4) с отверстиями диаметром не более 1 мм.

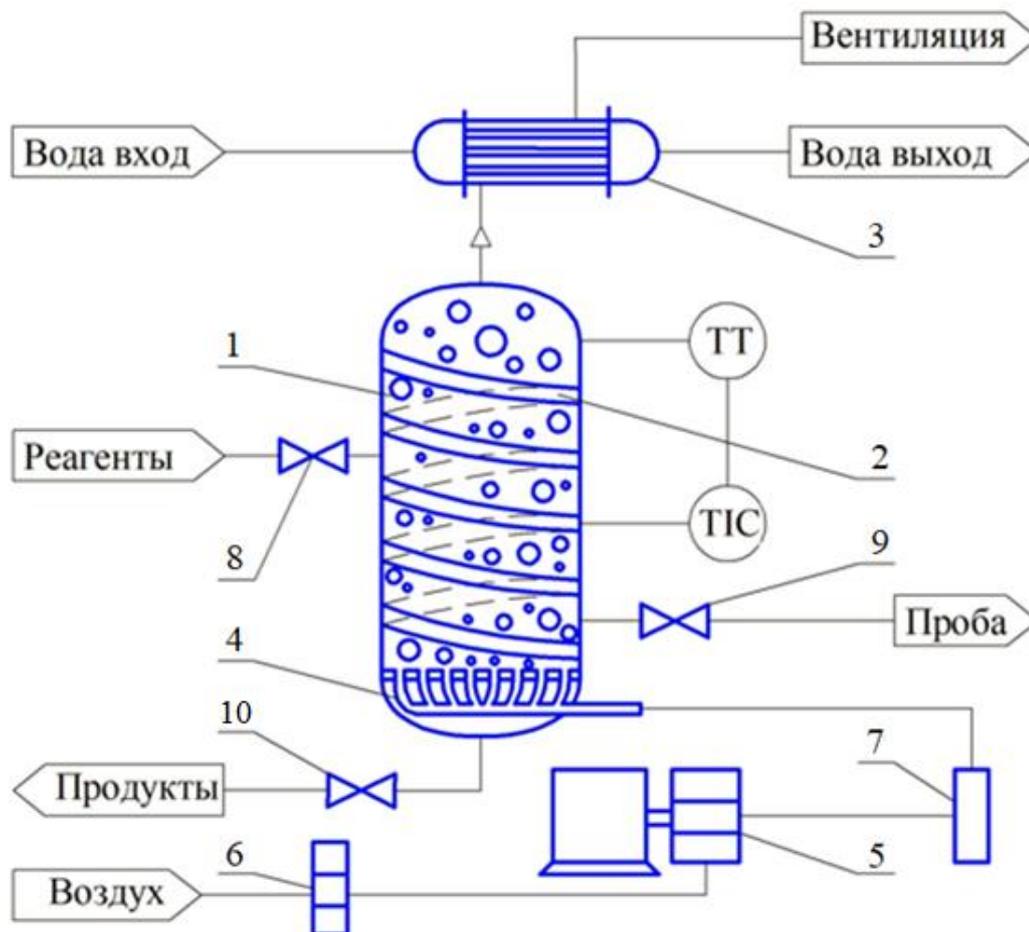


Рис. 1. Схема установки окисления кумола: 1 – реактор; 2 – нагревательная спираль; 3 – система охлаждения; 4 – распределительная сетка; 5 – компрессор; 6 – фильтр; 7 – система осушителей; 8 – кран; 9 – кран для отбора проб; 10 – кран для слива реакционной смеси; ТТ – контактный термометр; ТЭС – термостат

Эксперимент проводили по следующему алгоритму:

- 1) включили непрерывную подачу воды в систему охлаждения (поз. 3);
- 2) включили обогрев (поз. 2) реактора (поз. 1);
- 3) включили непрерывную подачу компрессором (поз. 5) в реактор (поз. 1) воздуха (объемная скорость подачи воздуха в реактор $G = 0.6$ л/мин), который предварительно проходил через фильтр (поз. 6) для очистки от механических примесей и через систему осушителей (поз. 7), заполненных силикагелем и NaOH, для очистки от влаги и других химических примесей;

4) заполнили реактор (поз. 1) через кран (поз. 8) кумолом ($[RH]_0 = 6.44$ моль/л) или шихтой состава: кумол $[RH]_0 = 6.31$ моль/л, гидропероксид кумола $[ROOH]_0 = 0.14$ моль/л;

5) добавили в кумол или шихту катализатор ($[Cat]_0 = 3-7.5$ ммоль/л) после нагрева кумола или шихты до необходимой температуры (этот момент фиксировали как начало процесса);

6) отбирали пробы реакционной смеси через кран (поз. 9) каждый час; количественное содержание гидропероксида кумола в пробе определяли методом йодометрического титрования, а побочных продуктов – методом газовой хроматографии (хроматограф Chromatec Crystal 5000, производитель – ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола; капиллярная колонка Sol Gel Wax с полярной фазой); окисление кумола вели 6 часов.

2.3 Разложение гидропероксида кумола

Эксперимент проводили по следующему алгоритму:

1) тщательно перемешанную смесь гидропероксида кумола ($[ROOH]_0 = 1$ или 1.5 моль/л), катализатора ($[Cat]_0 = 5$ ммоль/л) и хлорбензола как растворителя заливали в стеклянные ампулы и запаивали их;

2) ампулы одновременно погружали в термостат, разогретый до необходимой температуры, и включали встряхивающее устройство;

3) через определенные промежутки времени ампулы извлекали по одной, и реакцию останавливали за счет охлаждения ампул в ледяной воде; состав реакционной смеси анализировали так же, как и при окислении кумола (см. п. 2.2).

Все экспериментальные данные получили Х.Э. Харлампиди, Н.М. Нуруллина, С.Н. Тунцева, М.Н. Денисова. Эти данные автор диссертации использовал для решения обратных задач химической кинетики.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Установление возможной кинетической схемы окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы

Кинетическая схема окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноата Zn, Cd или Hg как катализатора (см. кинетическую схему 1) включает в себя кинетическую схему некаталитического окисления кумола до гидропероксида кумола, составленную на основе результатов работ [30, 36, 93, 95-98] – это реакции (5), (7), (9), (11), (12), (14), (16), (18), (20)-(23), (26), (27), (29), (30), (39). Кинетическую схему каталитического окисления кумола до гидропероксида кумола дополнили реакциями образования промежуточных аддуктов катализатора с компонентами реакционной смеси (реакции (1)-(4)). Причем реакции (1)-(3) обратимы, а реакцию (4) полагали необратимой из-за отсутствия отклика на формальдегид на полученных нами хроматограммах.

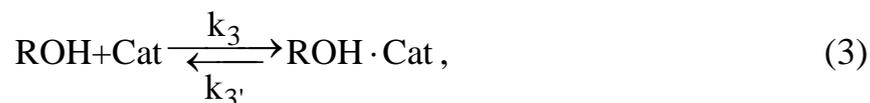
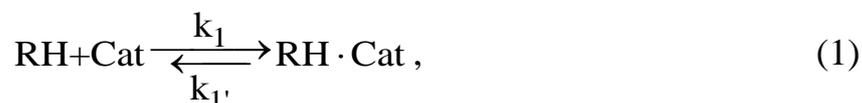
Согласно работе [73], окисление кумола в присутствии 2-этилгексаноата непереходного металла повышает скорость накопления гидропероксида кумола не только в период автоускорения, но и в начальный линейный период (даже без инициатора). Данный факт косвенно доказывает образование аддукта «кумол – катализатор» в линейный период окисления по реакции (1). Образование аддуктов за счет координации атомов кислорода компонентов реакционной смеси по атому металла катализатора (реакции (2)-(4)) отмечали еще в работе [78]. Следует также отметить, что в работе [73] результатами квантово-химических расчетов, выполненных с помощью программных пакетов Priroda 11 и Gaussian 09, подтвердили образование этих аддуктов.

В аддукте «гидропероксид кумола – катализатор» происходит снижение электронной плотности на атомах кислорода гидропероксида кумола, что делает атомы кислорода более чувствительными к реакциям продолжения цепи [78]. Промежуточный аддукт «гидропероксид кумола – катализатор» имеет возможность гомолитического разложения, аналогичного некаталитическому

разложению гидропероксида кумола [78]. Подтверждение сказанному можно увидеть в работе [40], где рассмотрены вопросы конкурирующего влияния гомолитического и гетеролитического распадов гидропероксидов углеводородов под действием катализаторов на основе переходных металлов (с образованием ионов по реакции Фентона). В работе [40] сделали вывод, что влияние гомолитического распада гидропероксида кумола в окислении кумола сопоставимо с гетеролитическим распадом. Поэтому реакции с участием промежуточных аддуктов (это реакции (6), (8), (10), (13), (15), (17), (19), (24) и (40)) записали по аналогии с реакциями, в которых участвуют индивидуальные вещества (это реакции (5), (7), (9), (12), (14), (16), (18), (23), (39)). Остальные реакции (то есть реакции (25), (28), (31)-(38), (41)-(44)) добавили как гипотетически возможные, исходя из продуктов, обнаруженных нами хроматографически, и руководствуясь известными представлениями о радикально-цепном механизме окисления кумола [30, 40, 97].

Кинетическая схема 1

Образование промежуточных аддуктов:

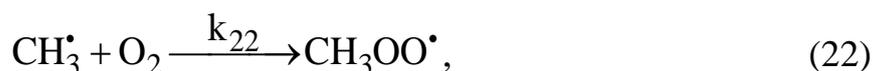
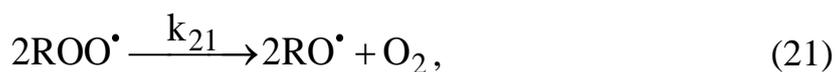
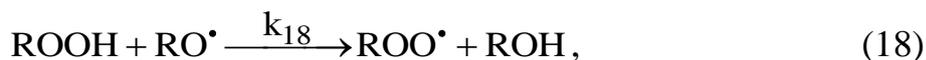
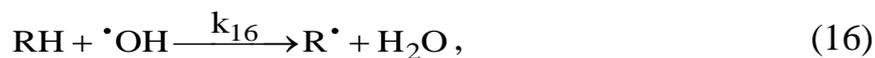


Зарождение цепи:



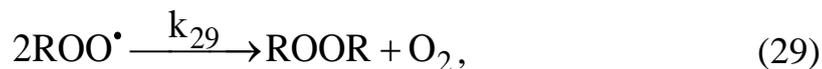


Продолжение цепи:

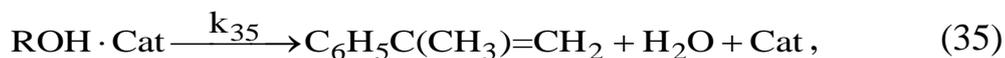


Обрыв цепи:





Молекулярные реакции:



где $\text{RH} \cdot \text{Cat}$ – промежуточный аддукт «кумол – катализатор», $\text{ROOH} \cdot \text{Cat}$ – промежуточный аддукт «гидропероксид кумола – катализатор», $\text{ROH} \cdot \text{Cat}$ – промежуточный аддукт «диметилфенилкарбинол – катализатор», $\text{HC(O)H} \cdot \text{Cat}$ – промежуточный аддукт «формальдегид – катализатор», $\text{ROOH} \cdot \text{HC(O)OH}$ – промежуточный аддукт «гидропероксид кумола – муравьиная кислота», RH –

кумол ($C_6H_5CH(CH_3)_2$), Cat – катализатор, Cat' – дезактивированный катализатор, R^\bullet – кумильный радикал, RO^\bullet – кумилокисьный радикал, CH_3^\bullet – метильный радикал, $C_6H_5O^\bullet$ – бензилокисьный радикал, CH_3OO^\bullet – метилперокисьный радикал, $^\bullet OH$ – гидрокисьный радикал, ROO^\bullet – кумилперокисьный радикал, $^\bullet OOH$ – гидроперокисьный радикал, O_2 – кислород, H_2O – вода, ROOH – гидропероксид кумола, CH_3OOH – гидропероксид метила, ROH – диметилфенилкарбинол, $C_6H_5C(O)CH_3$ – ацетофенон, RR – бис(2-фенил-2-пропил), ROOR – пероксид дикумила, C_6H_5OOR – бензилкумоноат, $HC(O)H$ – формальдегид, $HC(O)OH$ – муравьиная кислота, C_6H_5OH – фенол, CH_3OH – метанол, $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$ – α -метилстирол, $CH_3C(O)CH_3$ – ацетон.

Окисление кумола в присутствии 2-этилгексаноата Zn, Cd или Hg как катализатора описывается общей кинетической схемой, поскольку эти металлы входят в 12 группу и поэтому обладают схожими химическими свойствами. Следует отметить, что данная кинетическая схема является справедливой не только для окисления кумола, но и для распада гидропероксида кумола при условии, что скорость изменения концентрации кислорода в реакционной смеси вследствие его растворения в ней равняется нулю.

Кинетическую модель записали по закону действующих масс на основе этой кинетической схемы в виде системы нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих скорости изменения концентраций всех веществ реакционной смеси в течение процессов.

$$\frac{d[RH]}{dt} = -k_1[RH][Cat] + k_1'[RH \cdot Cat] - k_5[RH][O_2] - k_{12}[RH][ROO^\bullet] -$$

$$-k_{14}[RH][RO^\bullet] - k_{16}[RH][^\bullet OH] - k_{23}[CH_3OO^\bullet][RH],$$

$$\frac{d[Cat]}{dt} = -k_1[RH][Cat] + k_1'[RH \cdot Cat] - k_2[ROOH][Cat] + k_2'[ROOH \cdot Cat] -$$

$$-k_3[ROH][Cat] + k_3'[ROH \cdot Cat] - k_4[HC(O)H][Cat] + k_6[RH \cdot Cat][O_2] +$$

$$+k_8[ROOH \cdot Cat] + 2k_{10}[ROOH \cdot Cat]^2 + k_{13}[RH \cdot Cat][ROO^\bullet] + k_{15}[RH \cdot Cat][RO^\bullet] +$$

$$+k_{17}[RH \cdot Cat][^\bullet OH] + k_{19}[ROOH \cdot Cat][RO^\bullet] + k_{24}[CH_3OO^\bullet][RH \cdot Cat] +$$

$$+k_{35}[\text{ROH} \cdot \text{Cat}] + k_{36}[\text{HC(O)H} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2]^{0.5} + k_{38}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] +$$

$$+k_{40}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}][\text{ROH}] - k_{44}[\text{Cat}],$$

$$\frac{d[\text{RH} \cdot \text{Cat}]}{dt} = k_1[\text{RH}][\text{Cat}] - k_1'[\text{RH} \cdot \text{Cat}] - k_6[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2] -$$

$$-k_{13}[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{ROO}^\bullet] - k_{15}[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{RO}^\bullet] - k_{17}[\text{RH} \cdot \text{Cat}][^\bullet\text{OH}] -$$

$$-k_{24}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{RH} \cdot \text{Cat}],$$

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = -k_2[\text{ROOH}][\text{Cat}] + k_2'[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] - k_7[\text{ROOH}] - 2k_9[\text{ROOH}]^2 +$$

$$+k_{12}[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet] + k_{13}[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{ROO}^\bullet] - k_{18}[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] + k_{25}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{ROO}^\bullet] +$$

$$+k_{33}[\text{R}^\bullet][^\bullet\text{OOH}] - k_{37}[\text{ROOH}] - k_{39}[\text{ROOH}][\text{ROH}] - k_{41}[\text{ROOH}][\text{HC(O)OH}] +$$

$$+k_{41}'[\text{ROOH} \cdot \text{HC(O)OH}],$$

$$\frac{d[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]}{dt} = k_2[\text{ROOH}][\text{Cat}] - k_2'[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] - k_8[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] -$$

$$-2k_{10}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]^2 - k_{19}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}][\text{RO}^\bullet] - k_{38}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] -$$

$$-k_{40}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}][\text{ROH}],$$

$$\frac{d[\text{ROH}]}{dt} = -k_3[\text{ROH}][\text{Cat}] + k_3'[\text{ROH} \cdot \text{Cat}] + k_{14}[\text{RH}][\text{RO}^\bullet] + k_{15}[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{RO}^\bullet] +$$

$$+k_{18}[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] + k_{19}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}][\text{RO}^\bullet] + k_{30}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] - k_{34}[\text{ROH}] -$$

$$-k_{39}[\text{ROOH}][\text{ROH}] + 2k_{39}[\text{ROOH}][\text{ROH}] - k_{40}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}][\text{ROH}] +$$

$$+2k_{40}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}][\text{ROH}],$$

$$\frac{d[\text{ROH} \cdot \text{Cat}]}{dt} = k_3[\text{ROH}][\text{Cat}] - k_3'[\text{ROH} \cdot \text{Cat}] - k_{35}[\text{ROH} \cdot \text{Cat}],$$

$$\frac{d[\text{HC(O)H}]}{dt} = -k_4[\text{HC(O)H}][\text{Cat}] + k_{30}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] +$$

$$+k_{43}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2][\text{O}_2],$$

$$\frac{d[\text{HC(O)H} \cdot \text{Cat}]}{dt} = k_4[\text{HC(O)H}][\text{Cat}] - k_{36}[\text{HC(O)H} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2]^{0.5},$$

$$\begin{aligned} \frac{d[O_2]}{dt} = & -k_5[RH][O_2] - k_6[RH \cdot Cat][O_2] - k_{11}[R^\bullet][O_2] + k_{21}[ROO^\bullet]^2 - \\ & -k_{22}[CH_3^\bullet][O_2] + k_{29}[ROO^\bullet]^2 + k_{30}[CH_3OO^\bullet][ROO^\bullet] + k_{31}[C_6H_5O^\bullet][ROO^\bullet] + \\ & + 0.5k_{32}[C_6H_5O^\bullet][ROO^\bullet] - 0.5k_{36}[HC(O)H \cdot Cat][O_2]^{0.5} + 0.5k_{39}[ROOH][ROH] + \\ & + 0.5k_{40}[ROOH \cdot Cat][ROH] - k_{43}[C_6H_5C(CH_3)=CH_2][O_2] + MT, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R^\bullet]}{dt} = & k_5[RH][O_2] + k_6[RH \cdot Cat][O_2] - k_{11}[R^\bullet][O_2] + k_{12}[RH][ROO^\bullet] + \\ & + k_{13}[RH \cdot Cat][ROO^\bullet] + k_{14}[RH][RO^\bullet] + k_{15}[RH \cdot Cat][RO^\bullet] + k_{16}[RH][^\bullet OH] + \\ & + k_{17}[RH \cdot Cat][^\bullet OH] + k_{23}[CH_3OO^\bullet][RH] + k_{24}[CH_3OO^\bullet][RH \cdot Cat] - \\ & - 2k_{26}[R^\bullet]^2 - k_{27}[R^\bullet][ROO^\bullet] - k_{33}[R^\bullet][^\bullet OOH], \end{aligned}$$

$$\frac{d[^\bullet OOH]}{dt} = k_5[RH][O_2] + k_6[RH \cdot Cat][O_2] - k_{33}[R^\bullet][^\bullet OOH],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[RO^\bullet]}{dt} = & k_7[ROOH] + k_8[ROOH \cdot Cat] + k_9[ROOH]^2 + k_{10}[ROOH \cdot Cat]^2 - \\ & - k_{14}[RH][RO^\bullet] - k_{15}[RH \cdot Cat][RO^\bullet] - k_{18}[ROOH][RO^\bullet] - k_{19}[ROOH \cdot Cat][RO^\bullet] - \\ & - k_{20}[RO^\bullet] + 2k_{21}[ROO^\bullet]^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[^\bullet OH]}{dt} = & k_7[ROOH] + k_8[ROOH \cdot Cat] - k_{16}[RH][^\bullet OH] - k_{17}[RH \cdot Cat][^\bullet OH] - \\ & - k_{28}[CH_3^\bullet][^\bullet OH], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[ROO^\bullet]}{dt} = & k_9[ROOH]^2 + k_{10}[ROOH \cdot Cat]^2 + k_{11}[R^\bullet][O_2] - \\ & - k_{12}[RH][ROO^\bullet] - k_{13}[RH \cdot Cat][ROO^\bullet] + k_{18}[ROOH][RO^\bullet] + \\ & + k_{19}[ROOH \cdot Cat][RO^\bullet] - 2k_{21}[ROO^\bullet]^2 - k_{25}[C_6H_5OH][ROO^\bullet] - \\ & - k_{27}[R^\bullet][ROO^\bullet] - 2k_{29}[ROO^\bullet]^2 - k_{30}[CH_3OO^\bullet][ROO^\bullet] - k_{31}[C_6H_5O^\bullet][ROO^\bullet] - \\ & - k_{32}[C_6H_5O^\bullet][ROO^\bullet], \end{aligned}$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_9[ROOH]^2 + k_{10}[ROOH \cdot Cat]^2 + k_{16}[RH][^\bullet OH] + k_{17}[RH \cdot Cat][^\bullet OH] +$$

$$+k_{34}[\text{ROH}] + k_{35}[\text{ROH} \cdot \text{Cat}],$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]}{dt} = k_{20}[\text{RO}^\bullet] + k_{43}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2][\text{O}_2],$$

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = k_{20}[\text{RO}^\bullet] - k_{22}[\text{CH}_3^\bullet][\text{O}_2] - k_{28}[\text{CH}_3^\bullet][^\bullet\text{OH}],$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet]}{dt} = k_{22}[\text{CH}_3^\bullet][\text{O}_2] - k_{23}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{RH}] -$$

$$-k_{24}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{RH} \cdot \text{Cat}] - k_{30}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{ROO}^\bullet],$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OOH}]}{dt} = k_{23}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{RH}] + k_{24}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{RH} \cdot \text{Cat}],$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{dt} = -k_{25}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{ROO}^\bullet] + k_{31}[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] + k_{37}[\text{ROOH}] +$$

$$+k_{38}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] + k_{42}[\text{ROOH} \cdot \text{HCOOH}],$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet]}{dt} = k_{25}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{ROO}^\bullet] - k_{31}[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] - k_{32}[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet][\text{ROO}^\bullet],$$

$$\frac{d[\text{RR}]}{dt} = k_{26}[\text{R}^\bullet]^2,$$

$$\frac{d[\text{ROOR}]}{dt} = k_{27}[\text{R}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] + k_{29}[\text{ROO}^\bullet]^2,$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} = k_{28}[\text{CH}_3^\bullet][^\bullet\text{OH}],$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]}{dt} = k_{31}[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] + k_{34}[\text{ROH}] + k_{35}[\text{ROH} \cdot \text{Cat}] -$$

$$-k_{43}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2][\text{O}_2],$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{OOR}]}{dt} = k_{32}[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet][\text{ROO}^\bullet],$$

$$\frac{d[\text{HC}(\text{O})\text{OH}]}{dt} = k_{36}[\text{HC}(\text{O})\text{H} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2]^{0.5} - k_{41}[\text{ROOH}][\text{HC}(\text{O})\text{OH}] +$$

$$+k_{41}'[\text{ROOH} \cdot \text{HC}(\text{O})\text{OH}] + k_{42}[\text{ROOH} \cdot \text{HC}(\text{O})\text{OH}],$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]}{dt} = k_{37}[\text{ROOH}] + k_{38}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] + k_{42}[\text{ROOH} \cdot \text{HC}(\text{O})\text{OH}],$$

$$\frac{d[\text{ROOH} \cdot \text{HC(O)OH}]}{dt} = k_{41}[\text{ROOH}][\text{HC(O)OH}] - k_{41}'[\text{ROOH} \cdot \text{HC(O)OH}] - k_{42}[\text{ROOH} \cdot \text{HC(O)OH}],$$

$$\frac{d[\text{Cat}']}{dt} = k_{44}[\text{Cat}],$$

где [...] – концентрация соответствующего вещества, моль/л; t – время процесса, с; $k_1 \div k_{44}$ – константы скоростей соответствующих реакций.

В этой модели уравнение изменения концентрации растворенного в реакционной смеси кислорода записали следующим образом:

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = X + \text{MT},$$

где $[\text{O}_2]$ – концентрация кислорода в реакционной смеси, кмоль/м³; X – скорость изменения концентрации кислорода в реакционной смеси за счет химической реакции, кмоль/(м³·с); MT – скорость изменения концентрации кислорода за счет его растворения в реакционной смеси (то есть за счет массопереноса кислорода из газовой фазы в жидкую), кмоль/(м³·с). Расчет MT проводили по формуле [36]:

$$\text{MT} = \frac{G([\text{O}_2^g] - m[\text{O}_2])(1 - e^{-\frac{K_y U}{G}})}{V},$$

где G – объемная скорость подачи азото-кислородной смеси в реактор, м³/с; $[\text{O}_2^g]$ – концентрация кислорода в азото-кислородной смеси на входе в реактор, кмоль/м³; $[\text{O}_2]$ – концентрация кислорода в реакционной смеси, кмоль/м³; m – коэффициент распределения, который показывает отношение концентрации кислорода в азото-кислородной смеси к концентрации кислорода в реакционной смеси (скорости переноса кислорода из азото-кислородной смеси в реакционную смесь и наоборот равны друг другу); K_y – коэффициент массопередачи кислорода из азото-кислородной смеси в реакционную смесь, м/с; U – общая площадь поверхности массопереноса кислорода из азото-кислородной смеси в реакционную смесь, м²; V – объем реактора, м³.

Модель применима для описания кинетики окисления кумола и разложения гидропероксида кумола при $MT \neq 0$ (если описаны процессы, протекающие в периодическом реакторе идеального смешения для жидкой фазы и в реакторе идеального вытеснения для газовой фазы, то есть если описаны процессы, протекающие в полупериодическом реакторе) и применимо для описания кинетики разложения гидропероксида кумола при $MT = 0$ (если описаны процессы, протекающие в периодическом реакторе идеального смешения).

Константы скоростей реакций в модели задали в виде функций от температуры по уравнению Аррениуса $k = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$ [99]. Здесь A – предэкспоненциальный множитель (имеет размерность соответствующей константы скорости реакции: $1/c$ – мономолекулярные реакции, $л/(моль \cdot c)$ – бимолекулярные реакции, $л^{0.5}/(моль^{0.5} \cdot c)$ – реакция (36)); E – энергия активации, Дж/моль; $R = 8.31$ Дж/(моль · К); T – температура, К. Постановка обратной задачи заключалась в следующем. Для заданной кинетической схемы необходимо определить такие значения предэкспоненциальных множителей A_l и энергий активации E_l (l – порядковый номер реакции в кинетической схеме), которые обеспечивают минимум средней относительной погрешности:

$$F^* = \min_{A_l, E_l} F(A_l, E_l) \quad (1)$$

при ограничениях:

$$10^3 \text{ 1/c (или л/(моль} \cdot \text{c), л}^{0.5}/(\text{моль}^{0.5} \cdot \text{c))} \leq A_l \leq 10^{20} \text{ 1/c (или л/(моль} \cdot \text{c), л}^{0.5}/(\text{моль}^{0.5} \cdot \text{c)), \quad (2)$$

- на значения энергий активации

$$0 \leq E_l \leq 1.5 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль,} \quad (3)$$

где

$$F(A_l, E_l) = \sum_i \left| \frac{[C]_i^{calc.} - [C]_i^{exp.}}{[C]_i^{exp.}} \right| / I, \quad (4)$$

$i = 1, \dots, I$ – номер экспериментальной точки; I – количество экспериментальных точек; $[C]$ – концентрации веществ; *calc.* – рассчитанные по модели значения; *exp.* – экспериментальные значения.

Задача (1)-(4) – это задача нелинейного математического программирования с позиционными ограничениями. Для ее решения необходимо задаться начальными приближениями для значений A_l , E_l и выбрать метод решения.

Значения k_l с $l = 5, 7, 9, 11, 12, 14, 16, 18, 20-23, 26, 27, 29, 30, 39$ при 383 К и 393 К приняли по данным работы [36]. Начальные приближения для значений A_l и E_l с $l = 5, 7, 9, 11, 12, 14, 16, 18, 20-23, 26, 27, 29, 30, 39$ получили, аппроксимировав эти данные в координатах $\ln k_l - \ln \frac{1}{T}$ логарифмической формой

уравнения Аррениуса $\ln k_l = \ln A_l - \frac{E_l}{RT}$. В качестве начальных приближений для

значений A_l и E_l с $l \neq 5, 7, 9, 11, 12, 14, 16, 18, 20-23, 26, 27, 29, 30, 39$ приняли следующие значения: $A_l = 10^{13}$ 1/с (мономолекулярные реакции), $A_l = 10^{10}$ л/(моль·с) (бимолекулярные реакции), $E_l = 5 \cdot 10^4$ Дж/моль. Начальные приближения для значений A_l и E_l с $l \neq 5, 7, 9, 11, 12, 14, 16, 18, 20-23, 26, 27, 29, 30, 39$ и ограничения (2), (3) для всех A_l и E_l выбраны, исходя из множества значений A и E , определенных экспериментально для аналогичных реакций, которые приведены в фундаментальной работе [40].

Распространенными методами решения задач нелинейного программирования с позиционными ограничениями являются методы прямого поиска первого или второго порядков [100]. В нашем случае применение этих методов осложняется по следующим причинам:

1) высокая трудоемкость вычисления градиента критерия разностным способом из-за необходимости численно решать жесткую систему дифференциальных уравнений (кинетическая схема содержит как медленные реакции без участия радикалов, например, реакции (1)-(10), так и быстрые реакции с участием радикалов, например, реакции (11)-(33), причем значения констант скоростей медленных и быстрых реакций отличаются на несколько

порядков, поэтому полученная система нелинейных дифференциальных уравнений является жесткой);

2) сложность подбора приращений по A_l и E_l для расчета производных (опять же, из-за жесткости системы дифференциальных уравнений).

Чтобы избежать необходимости вычисления градиента средней относительной погрешности F при решении обратной задачи (1)-(4), использовали метод прямого поиска нулевого порядка [101], который хорошо себя зарекомендовал при решении подобного рода обратных задач [102, 103]. Реализацию решения обратной задачи (1)-(4) осуществили в программе компьютерной алгебры Wolfram Mathematica [104].

Для численного решения системы нелинейных дифференциальных уравнений использовали BDF метод 5-го порядка [105], относящийся к неявным, а значит, хорошо подходящий для решения жестких систем дифференциальных уравнений. Этот метод рассчитывает производные функций $[C]_r$ (в нашем случае такими функциями являются концентрации веществ) в момент времени t_r (r – текущий номер шага по времени), используя информацию о значениях функций в предыдущие моменты времени:

$$h_r \left(\frac{[C]_r}{dt} \right)_{t=t_r} = \sum_{a=1}^q \alpha_{r,a} [C]_{r-a}, \quad (5)$$

где q – порядок метода (в нашем случае $q = 5$); $\alpha_{r,a}$ – коэффициент, зависящий от q и размера выполненного шага h_r ; $a = 1, 2, \dots, q$ – индекс. В результате расчет сводится к решению системы уравнений вида:

$$\Phi \left(t_r, [C]_r, \frac{1}{h_r}, \sum_{a=1}^q \alpha_{r,a} [C]_{r-a} \right) = 0. \quad (6)$$

Данная система решается методом Ньютона с использованием аппроксимации к матрице Якоби:

$$J = \frac{d\Phi}{d[C]_r} + c_r \frac{d\Phi}{d \left(\frac{d[C]_r}{dt} \right)}, \quad c_r = \frac{\alpha_{r,0}}{h_r}, \quad (7)$$

где $\alpha_{r,0}$ – значение $\alpha_{r,a}$ при $a = 0$.

В качестве экспериментальных данных для решения обратной задачи (1)-(4) использовали данные об изменениях концентраций продуктов рассматриваемых процессов во времени. Сопоставление результатов расчета по модели с найденными коэффициентами и результатов экспериментов продемонстрировано на рис. 2-5 и табл. 1. Модель в пределах средней относительной погрешности $F^* \leq 0.25$ удовлетворительно описала экспериментальные данные об окислении кумола и распаде гидропероксида кумола в присутствии 2-этилгексаноата Zn, Cd или Hg как катализатора при следующих условиях: начальная концентрация гидропероксида кумола $[ROOH]_0 = 0-1.5$ моль/л, начальная концентрация кумола $[RH]_0 = 0-7$ моль/л, начальная концентрация 2-этилгексаноата Zn, Cd или Hg $[Cat]_0 = 3-7.5$ ммоль/л, объемная скорость подачи азото-кислородной смеси в реактор $G = 0-0.6$ л/мин, объемная доля кислорода в азото-кислородной смеси $Y_{O_2} = 15-100\%$ об., температура $T = 383-403$ К, давление $P = 1$ атм. Полученные в результате решения обратной задачи значения A_l и E_l представлены в табл. 2.

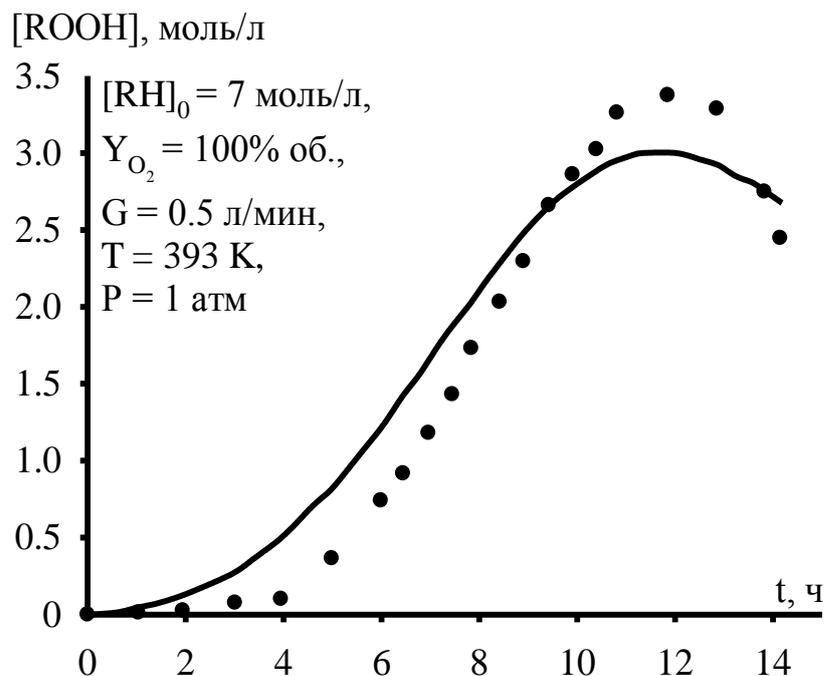


Рис. 2. Временная зависимость концентрации гидропероксида кумола в некаталитическом автоиницированном окислении кумола; точки – эксперимент [93], линия – расчет

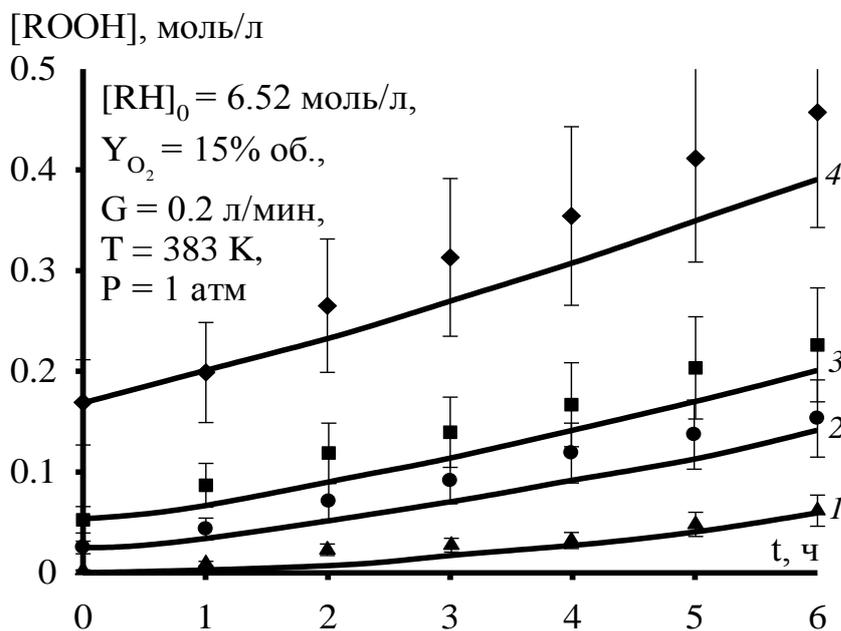


Рис. 3. Временные зависимости концентрации гидропероксида кумола в некаталитическом окислении кумола в присутствии гидропероксида кумола как инициатора; $[ROOH]_0 = 0$ (1, ▲), 0.025 (2, ●), 0.0536 (3, ■), 0.1686 (4, ◆) моль/л; точки – эксперимент [36], линии – расчет

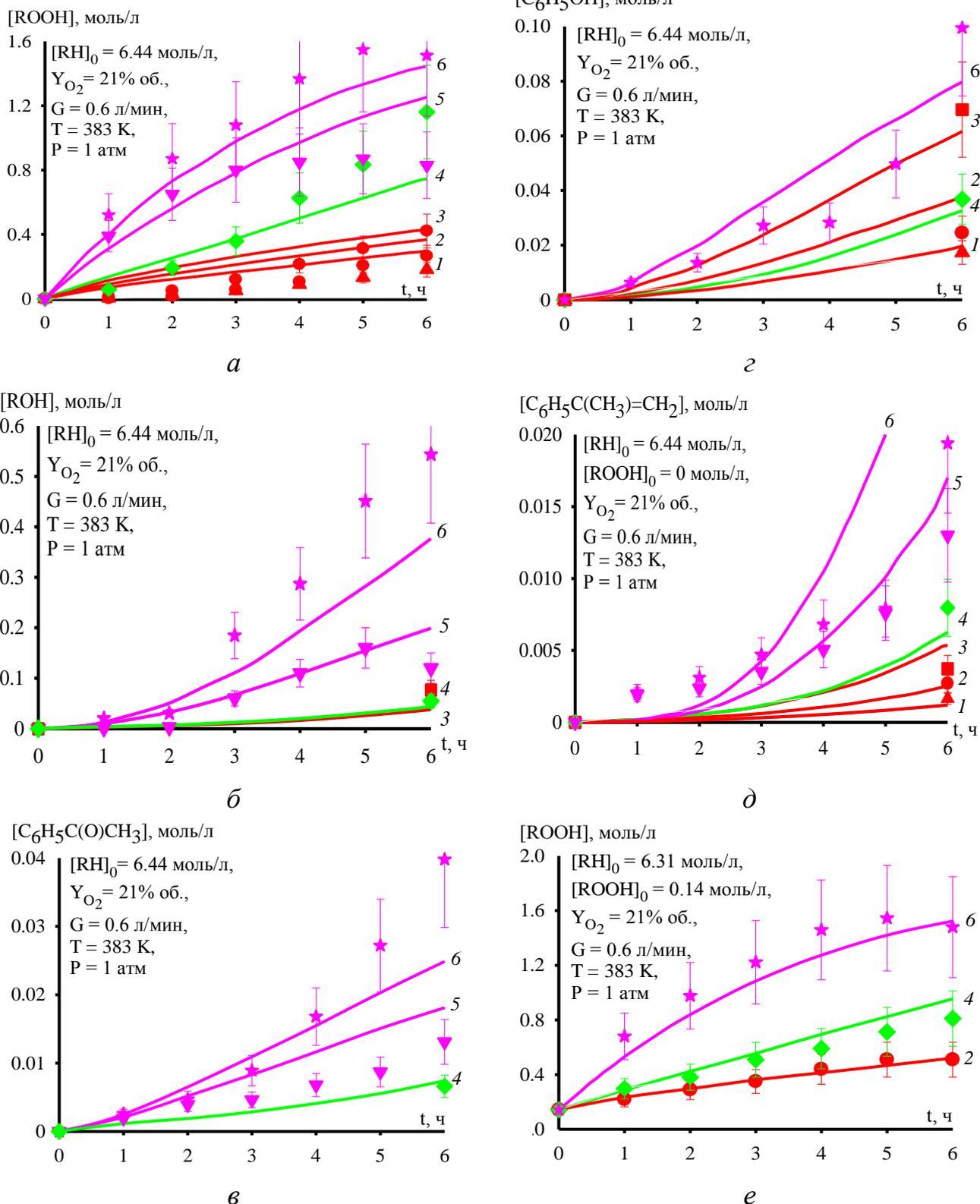


Рис. 4. Временные зависимости концентраций гидропероксида кумола (а, е), диметилфенилкарбинола (б), ацетофенона (в), фенола (г), α-метилстирола (д) в каталитическом окислении кумола; [Zn]₀ = 3 (1, ▲), 5 (2, ●), 7.5 (3, ■), [Hg]₀ = 5 (4, ◆), [Cd]₀ = 3 (5, ▼), 5 (6, ★) ммоль/л; точки – эксперимент, линии – расчет

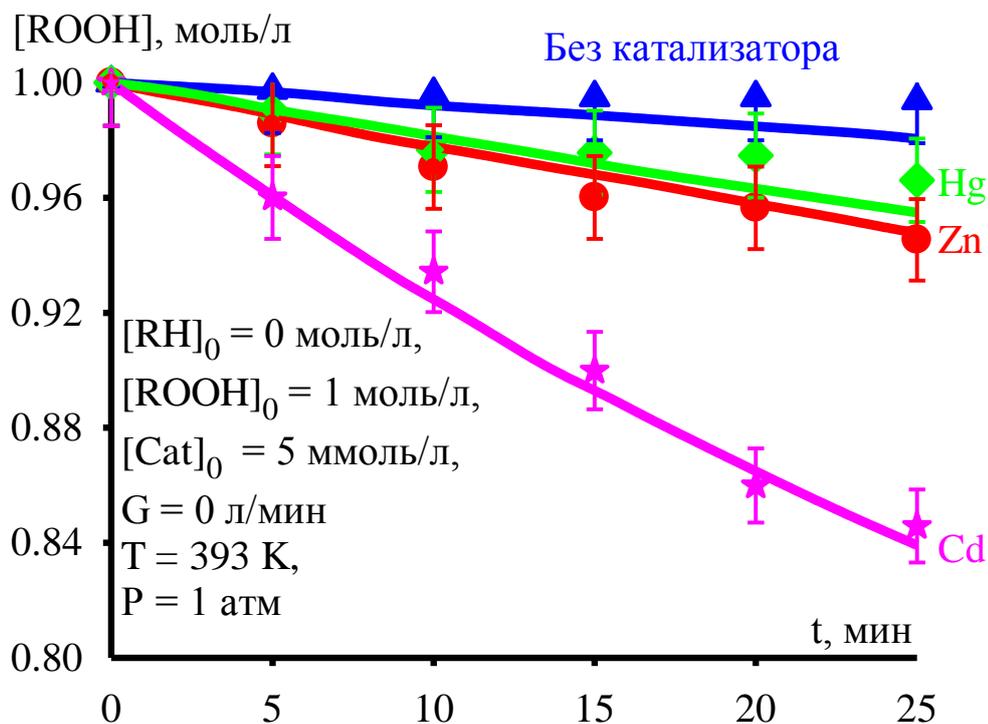


Рис. 5. Временные зависимости концентрации гидропероксида кумола при его некаталитическом и каталитическом распаде; точки – эксперимент, линии – расчет

Таблица 1

Концентрации веществ (моль/л) после 4 часов распада гидропероксида кумола в присутствии катализатора ($G = 0 \text{ л/мин}$, $T = 403 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм}$; $[RH]_0 = 0 \text{ моль/л}$, $[ROOH]_0 = 1.5 \text{ моль/л}$, $[Cat]_0 = 5 \text{ ммоль/л}$)

Вещества	Катализатор					
	Zn		Cd		Hg	
	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет
ROOH	$0.9950^{+0.05}_{-0.05}$	1.000	$0.8750^{+0.12}_{-0.12}$	0.8762	$0.9600^{+0.1}_{-0.1}$	0.8911
ROH	$0.2890^{+0.03}_{-0.03}$	0.2898	$0.3880^{+0.09}_{-0.09}$	0.3102	$0.1590^{+0.03}_{-0.03}$	0.2119
$C_6H_5C(O)CH_3$	$0.1030^{+0.02}_{-0.02}$	0.1485	$0.1180^{+0.02}_{-0.02}$	0.1524	$0.2190^{+0.05}_{-0.05}$	0.1367
C_6H_5OH	$0.1360^{+0.03}_{-0.03}$	0.1433	$0.0920^{+0.01}_{-0.01}$	0.0921	$0.1120^{+0.01}_{-0.01}$	0.1122
$C_6H_5C(CH_3)=CH_2$	$0.0120^{+0.003}_{-0.003}$	0.0103	$0.0280^{+0.03}_{-0.03}$	0.0288	$0.0150^{+0.03}_{-0.03}$	0.0129

Оценку чувствительности модели к изменению коэффициентов A_l и E_l провели с использованием интервалов неопределенности каждого коэффициента A_l и E_l . Интервалы неопределенности представляют собой диапазоны значений коэффициентов, в пределах которых модель описывает экспериментальные данные в пределах заданной средней относительной погрешности. Предельное значение средней относительной погрешности $F = 0.25$ рассчитано на основе серии параллельных экспериментов

$$\max_s \left(\dots, \left| \frac{[C]_i^s - [C]_i}{[C]_i} \right|, \dots \right), \quad (8)$$

где s – индекс, соответствующий порядковому номеру эксперимента в серии параллельных экспериментов; $[C]_i$ – средние значения концентраций веществ в серии параллельных экспериментов; $i = 1, \dots, I$ – номер экспериментальной точки; I – количество экспериментальных точек.

Границы интервалов неопределенности для каждого коэффициента определялись в результате последовательности решения следующих задач:

$$\max_{X_m} \left| F(X_1^*, \dots, X_m, \dots, X_M^*) \right| \leq 0.25, \quad (9)$$

где X_m – значение m -го компонента вектора коэффициентов $\bar{X} = \{A_1, A_2, \dots, A_l, \dots, E_1, E_2, \dots, E_l, \dots\}$, знаком * указано значение, определенное в результате решения обратной задачи (1)-(4); $m = 1, 2, \dots, M$; M – размерность вектора \bar{X} .

Решение задачи (9) проводилось по следующему алгоритму.

1. Полагали $m = 1$.
2. Присваивали коэффициенту X_m значение, которое отвечает условию $X_m \neq X_m^*$, где X_m^* найдено в результате решения обратной задачи (1)-(4). При этом для всех $m \neq 1$ значения коэффициентов $X_m = X_m^*$. Рассчитывали среднюю относительную погрешность $F(X_1^*, \dots, X_m, \dots, X_M^*)$ по уравнению (4).

3. Если $F(X_1^*, \dots, X_m, \dots, X_M^*) \leq 0.25$, то X_m входит в интервал неопределенности данного коэффициента.

4. Выбирали новое значение коэффициента X_m вблизи X_m^* .

Шаги 3 и 4 алгоритма повторяли, изменяя X_m в заданном диапазоне вблизи X_m^* с заданным шагом.

5. Присваивали $m = m + 1$. Если $m > M$, то алгоритм завершал работу, иначе осуществлялся переход к шагу 2.

Результаты оценки чувствительности модели к изменению коэффициентов A_i и E_i представлены в табл. 2. Диапазон интервалов неопределенности показан в записи коэффициентов. Отсутствие нижней границы интервала неопределенности коэффициента означает, что она равна 0. Это напрямую говорит о том, что слагаемые уравнений, содержащие данный коэффициент, могут быть исключены из модели без превышения средней относительной погрешности F выше заданного значения. Отсутствие верхней границы означает, что она, как минимум, в два раза превышает значения самого коэффициента.

Значения А и Е с учетом интервалов неопределенности

k	А*			Е*		
	Zn	Cd	Hg	Zn	Cd	Hg
l	2	3	4	5	6	7
k ₁	$2.19^{+0.02}_{-0.13} \cdot 10^{12}$	$1.03^{+0.03}_{-1.24} \cdot 10^{11}$	$3.96^{+2.35}_{-0.63} \cdot 10^{12}$	115700^{+8600}_{-0}	97800^{+2400}_{-100}	115600^{+300}_{-1500}
k_{1'}**	$1.85 \cdot 10^{13}$	$2.81 \cdot 10^{11}$	$1.49 \cdot 10^{10}$	133100	121100	109300
k ₂	$1.02^{+0.09}_{-1.73} \cdot 10^7$	$3.25^{+0.03}_{-1.75} \cdot 10^5$	$9.27^{+3.93}_{-0} \cdot 10^7$	68100	50200^{+2500}_{-0}	73800^{+200}_{-1200}
k _{2'}	$2.24^{+0.95}_{-1.03} \cdot 10^{12}$	$6.55_{-0.06} \cdot 10^{12}$	$3.81^{+0.34}_{-1.29} \cdot 10^{11}$	70100^{+2100}_{-800}	71900^{+0}_{-2500}	62600^{+1200}_{-200}
k ₃	$8.64^{+3.02}_{-2.07} \cdot 10^{10}$	$1.21 \cdot 10^8$	$6.88^{+5.77}_{-1.24} \cdot 10^6$	69200^{+700}_{-1000}	83200_{-2500}	42300^{+500}_{-1800}
k _{3'}	$1.32^{+0.41}_{-0.07} \cdot 10^{10}$	$3.14_{-1.6} \cdot 10^9$	$3.04^{+0.63}_{-1.36} \cdot 10^9$	56300^{+600}_{-900}	84700^{+3400}	58000^{+1700}_{-600}
k ₄	$1.61^{+1.04}_{-0.31} \cdot 10^8$	$5.56_{-3.81} \cdot 10^6$	$1.26^{+0.62}_{-0.26} \cdot 10^5$	69700^{+700}_{-1400}	35000^{+3900}	49000^{+500}_{-1000}
k ₅	$6.14_{-5.62} \cdot 10^6$			106500^{+10400}_{-19400}		
k ₆	$8.62^{+2.93}_{-0.43} \cdot 10^9$	$1.65_{-1.55} \cdot 10^9$	$2.61_{-0.13} \cdot 10^{12}$	62100^{+19500}_{-930}	41200^{+14800}	36400
k ₇	$9.27^{+2.92}_{-0.39} \cdot 10^6$			95700^{+100}_{-700}		
k ₈	$3.18^{+1.65} \cdot 10^5$	$2.28^{+0.05}_{-1.09} \cdot 10^5$	$3.85^{+2.42}_{-0.92} \cdot 10^5$	33500_{-1300}	24600^{+200}_{-60}	28100^{+840}_{-1400}
k ₉	$1.28^{+0.42}_{-0} \cdot 10^6$			94700^{+100}_{-400}		
k₁₀	$5.51 \cdot 10^{13}$	$7.45 \cdot 10^{10}$	$4.55 \cdot 10^{10}$	92900	64100	63100
k ₁₁	$9.60^{+0.28}_{-4.99} \cdot 10^{11}$			21700^{+1700}_{-0}		
k ₁₂	$1.43^{+0.27}_{-0.04} \cdot 10^{14}$			95900^{+0}_{-400}		
k₁₃	$9.04 \cdot 10^7$	$2.37 \cdot 10^{11}$	$5.51 \cdot 10^9$	65200	56100	41300

1	2	3	4	5	6	7
k ₁₄	$6.34_{-0.57} \cdot 10^{10}$			42000_{-2700}^{+200}		
k₁₅	$2.65 \cdot 10^{13}$	$3.42 \cdot 10^{12}$	$1.01 \cdot 10^{13}$	38100₋₂₄₀₀	38200₋₁₃₃₀₀	40100
k ₁₆	$5.96_{-5.66} \cdot 10^{12}$			24400		
k₁₇	$1.76 \cdot 10^6$	$7.41 \cdot 10^{12}$	$8.22 \cdot 10^{11}$	83000	50300	87400
k ₁₈	$1.20_{-0.15}^{+0.14} \cdot 10^7$			3700_{-300}^{+400}		
k₁₉	$6.76 \cdot 10^{12}$	$5.45 \cdot 10^{11}$	$2.37 \cdot 10^{11}$	76100	8200	58400
k ₂₀	$5.83_{-0.99}^{+0.41} \cdot 10^{13}$			60200_{-100}^{+600}		
k ₂₁	$5.04_{-1.61}^{+0.32} \cdot 10^7$			6700_{-200}^{+600}		
k ₂₂	$8.82_{-4.12} \cdot 10^9$			8700^{+2200}		
k ₂₃	$4.50_{-1.21} \cdot 10^6$			62100_{-6500}^{+900}		
k₂₄	$4.26 \cdot 10^7$	$4.25 \cdot 10^{11}$	$9.75 \cdot 10^8$	66900	59900	40200
k ₂₅	$3.60_{-1.81}^{+0.37} \cdot 10^{12}$			81900_{-250}^{+2500}		
k₂₆	$2.33 \cdot 10^{11}$			7700		
k ₂₇	$4.99_{-0.26}^{+3.61} \cdot 10^{10}$			420		
k ₂₈	$7.60_{-7.12}^{+7.22} \cdot 10^{12}$			21100_{-2200}^{+8000}		
k ₂₉	$2.26_{-1.25}^{+2.14} \cdot 10^{13}$			59300_{-1800}^{+2400}		
k ₃₀	$7.41_{-5.98}^{+3.26} \cdot 10^{11}$			36200_{-1100}^{+5700}		
k ₃₁	$1.65_{-1.56}^{+0.22} \cdot 10^{11}$			63400_{-380}^{+15500}		
k₃₂	$4.89 \cdot 10^{12}$			99100		
k ₃₃	$4.39_{-0.28} \cdot 10^8$			2020^{+200}		
k ₃₄	$1.12_{-0.59}^{+0.03} \cdot 10^7$			89100_{-100}^{+2200}		

1	2	3	4	5	6	7
k_{35}	$5.10_{-1.22}^{+1.68} \cdot 10^8$	$1.90 \cdot 10^9$	$7.80_{-1.36}^{+5.92} \cdot 10^5$	76000_{-900}^{+1000}	87300_{-800}^{+800}	58500_{-1800}^{+600}
k_{36}	$2.63 \cdot 10^{12}$	$4.20_{-3.51}^{+0.19} \cdot 10^{10}$	$7.57_{-7.19} \cdot 10^{11}$	50600	85600_{-90}^{+5100}	46500
k_{37}	$1.21_{-0.72}^{+0.17} \cdot 10^5$			83600_{-400}^{+2700}		
k_{38}	$3.88_{-0.54}^{+1.65} \cdot 10^9$	$1.10_{-0.88}^{+0.02} \cdot 10^9$	$8.48_{-0.71}^{+4.41} \cdot 10^6$	49300_{-1000}^{+500}	53100_{-30}^{+5500}	34700_{-1400}^{+300}
k_{39}	$6.38_{-2.42}^{+0.33} \cdot 10^8$			102200_{-100}^{+1100}		
k_{40}	$5.17_{-2.63}^{+1.44} \cdot 10^7$	$1.20^{+0.68} \cdot 10^{12}$	$6.61^{+6.27} \cdot 10^5$	24500_{-700}^{+2200}	68600_{-1300}	23800_{-2100}
k_{41}	$5.99_{-3.23}^{+2.54} \cdot 10^6$			75100_{-1100}^{+2200}		
$k_{41'}$	$2.34_{-0.73} \cdot 10^{12}$			113600_{-2500}^{+1200}		
k_{42}	$7.10_{-4.04}^{+2.11} \cdot 10^7$			88900_{-800}^{+2600}		
k_{43}	$2.94_{-1.54} \cdot 10^6$			58500_{-4700}^{+2300}		
k_{44}	$6.25_{-0.5} \cdot 10^{13}$	$1.99_{-0.02} \cdot 10^{14}$	$1.65_{-0.33}^{+0.11} \cdot 10^{13}$	135000_{-6700}^{+0}	134900_{-1300}^{+0}	131800_{-200}^{+700}

* размерность А для мономолекулярных реакций – 1/с, для бимолекулярных реакций – л/(моль·с), для реакции (36) – л^{0.5}/(моль^{0.5}·с), размерность Е – Дж/моль; отсутствие нижней границы интервала неопределенности коэффициента означает, что значение нижней границы равно 0; отсутствие верхней границы интервала неопределенности коэффициента означает, что значение верхней границы как минимум вдвое больше значения самого коэффициента; значение +0 верхней и -0 нижней границы интервала неопределенности коэффициента А_l и Е_l означает, что увеличение или уменьшение коэффициента А_l и Е_l свыше 1% от заданного значения приведет к увеличению средней относительной погрешности F выше допустимого значения 0.25;

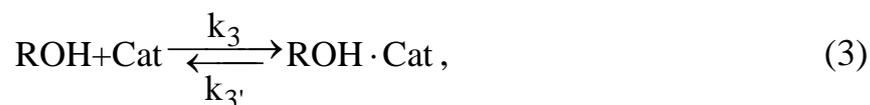
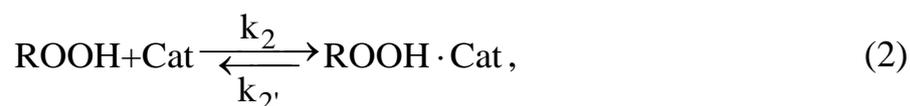
** полужирным шрифтом выделены константы скоростей для реакций, которые могут быть исключены из кинетической схемы.

Нижняя граница интервалов неопределенности А_l с l = 1', 10, 13, 15, 17, 19, 24, 26, 32 равна 0. Это означает, что зануление данных А_l (и, следовательно, зануление соответствующих k_l) не приведет к увеличению средней относительной

погрешности F выше допустимого значения 0.25. Поэтому слагаемые уравнений модели, содержащие коэффициенты с $l = 1', 10, 13, 15, 17, 19, 24, 26, 32$, могут быть исключены. То есть результаты анализа чувствительности кинетической модели окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноата Zn, Cd или Hg как катализатора показали, что из кинетической схемы 1 могут быть исключены реакции (1'), (10), (13), (15), (17), (19), (24), (26), (32). Причем исключенные реакции (10), (13), (15), (17), (19), (24) являются реакциями продолжения цепи с участием промежуточных аддуктов и свободных радикалов. Из этого можно сделать вывод, что образующиеся промежуточные аддукты не вступают в реакцию со свободными радикалами с образованием устойчивых соединений (такие реакции теоретически могли бы увеличивать скорость накопления гидропероксида кумола, как это показано в работах [50, 57]). Таким образом, кинетическую схему 1 привели к кинетической схеме 2. Кинетическая схема 2 является более простой по сравнению с изначально используемой при построении модели гипотетической кинетической схемой 1 и одновременно не противоречащей экспериментальным данным. Все реакции в кинетической схеме 2 (как и соответствующие им константы скоростей – см. табл. 3) последовательно перенумеровали по сравнению с кинетической схемой 1 с учетом исключенных реакций. Далее будем использовать нумерацию, принятую в кинетической схеме 2.

Кинетическая схема 2

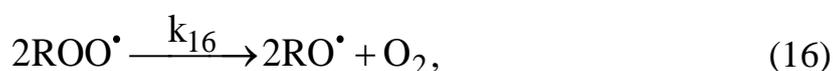
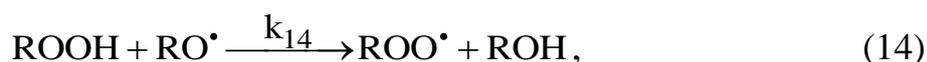
Образование промежуточных аддуктов:



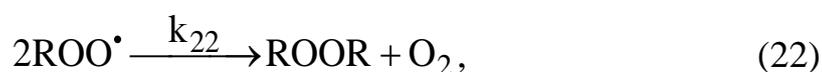
Зарождение цепи:



Продолжение цепи:

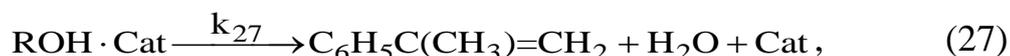
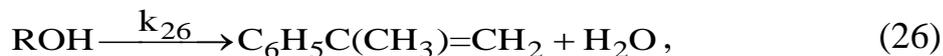


Обрыв цепи:





Молекулярные реакции:



Кинетическая модель на основе кинетической схемы 2 выглядит следующим образом:

$$\frac{d[\text{RH}]}{dt} = -k_1[\text{RH}][\text{Cat}] - k_5[\text{RH}][\text{O}_2] - k_{11}[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet] - k_{12}[\text{RH}][\text{RO}^\bullet] -$$

$$-k_{13}[\text{RH}][\text{}^\bullet\text{OH}] - k_{18}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{RH}],$$

$$\frac{d[\text{Cat}]}{dt} = -k_1[\text{RH}][\text{Cat}] - k_2[\text{ROOH}][\text{Cat}] + k_2'[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] - k_3[\text{ROH}][\text{Cat}] +$$

$$+k_3'[\text{ROH} \cdot \text{Cat}] - k_4[\text{HC}(\text{O})\text{H}][\text{Cat}] + k_6[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2] + k_8[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] +$$

$$+k_{27}[\text{ROH} \cdot \text{Cat}] + k_{28}[\text{HC}(\text{O})\text{H} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2]^{0.5} + k_{30}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] +$$

$$+k_{32}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}][\text{ROH}] - k_{36}[\text{Cat}],$$

$$\frac{d[\text{RH} \cdot \text{Cat}]}{dt} = k_1[\text{RH}][\text{Cat}] - k_6[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = & -k_2[\text{ROOH}][\text{Cat}] + k_2[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] - k_7[\text{ROOH}] - 2k_9[\text{ROOH}]^2 + \\ & + k_{11}[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet] - k_{14}[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] + k_{19}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{ROO}^\bullet] + k_{25}[\text{R}^\bullet][\text{OOH}] - \\ & - k_{29}[\text{ROOH}] - k_{31}[\text{ROOH}][\text{ROH}] - k_{33}[\text{ROOH}][\text{HC(O)OH}] + k_{33}[\text{ROOH} \cdot \text{HC(O)OH}], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]}{dt} = & k_2[\text{ROOH}][\text{Cat}] - k_2[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] - k_8[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] - k_{30}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] - \\ & - k_{32}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}][\text{ROH}], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ROH}]}{dt} = & -k_3[\text{ROH}][\text{Cat}] + k_3[\text{ROH} \cdot \text{Cat}] + k_{12}[\text{RH}][\text{RO}^\bullet] + k_{14}[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] + \\ & + k_{23}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] - k_{26}[\text{ROH}] - k_{31}[\text{ROOH}][\text{ROH}] + 2k_{31}[\text{ROOH}][\text{ROH}] - \\ & - k_{32}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}][\text{ROH}] + 2k_{32}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}][\text{ROH}], \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{ROH} \cdot \text{Cat}]}{dt} = k_3[\text{ROH}][\text{Cat}] - k_3[\text{ROH} \cdot \text{Cat}] - k_{27}[\text{ROH} \cdot \text{Cat}],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HC(O)H}]}{dt} = & -k_4[\text{HC(O)H}][\text{Cat}] + k_{23}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] + \\ & + k_{35}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2][\text{O}_2], \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{HC(O)H} \cdot \text{Cat}]}{dt} = k_4[\text{HC(O)H}][\text{Cat}] - k_{28}[\text{HC(O)H} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2]^{0.5},$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = & -k_5[\text{RH}][\text{O}_2] - k_6[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2] - k_{10}[\text{R}^\bullet][\text{O}_2] + k_{16}[\text{ROO}^\bullet]^2 - \\ & - k_{17}[\text{CH}_3^\bullet][\text{O}_2] + k_{22}[\text{ROO}^\bullet]^2 + k_{23}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] + k_{24}[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] - \\ & - 0.5k_{28}[\text{HC(O)H} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2]^{0.5} + 0.5k_{31}[\text{ROOH}][\text{ROH}] + \\ & + 0.5k_{32}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}][\text{ROH}] - k_{35}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2][\text{O}_2] + \text{MT}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{R}^\bullet]}{dt} = & k_5[\text{RH}][\text{O}_2] + k_6[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2] - k_{10}[\text{R}^\bullet][\text{O}_2] + k_{11}[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet] + \\ & + k_{12}[\text{RH}][\text{RO}^\bullet] + k_{13}[\text{RH}][\text{OH}^\bullet] + k_{18}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{RH}] - k_{20}[\text{R}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] - \end{aligned}$$

$$-k_{25}[R^\bullet][^\bullet\text{OOH}],$$

$$\frac{d[^\bullet\text{OOH}]}{dt} = k_5[\text{RH}][\text{O}_2] + k_6[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2] - k_{25}[R^\bullet][^\bullet\text{OOH}],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RO}^\bullet]}{dt} &= k_7[\text{ROOH}] + k_8[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] + k_9[\text{ROOH}]^2 - k_{12}[\text{RH}][\text{RO}^\bullet] - \\ &- k_{14}[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] - k_{15}[\text{RO}^\bullet] + 2k_{16}[\text{ROO}^\bullet]^2, \end{aligned}$$

$$\frac{d[^\bullet\text{OH}]}{dt} = k_7[\text{ROOH}] + k_8[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] - k_{13}[\text{RH}][^\bullet\text{OH}] - k_{21}[\text{CH}_3^\bullet][^\bullet\text{OH}],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ROO}^\bullet]}{dt} &= k_9[\text{ROOH}]^2 + k_{10}[R^\bullet][\text{O}_2] - k_{11}[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet] + \\ &+ k_{14}[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] - 2k_{16}[\text{ROO}^\bullet]^2 - k_{19}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{ROO}^\bullet] - k_{20}[R^\bullet][\text{ROO}^\bullet] - \\ &- 2k_{22}[\text{ROO}^\bullet]^2 - k_{23}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] - k_{24}[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet][\text{ROO}^\bullet], \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_9[\text{ROOH}]^2 + k_{13}[\text{RH}][^\bullet\text{OH}] + k_{26}[\text{ROH}] + k_{27}[\text{ROH} \cdot \text{Cat}],$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]}{dt} = k_{15}[\text{RO}^\bullet] + k_{35}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2][\text{O}_2],$$

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = k_{15}[\text{RO}^\bullet] - k_{17}[\text{CH}_3^\bullet][\text{O}_2] - k_{21}[\text{CH}_3^\bullet][^\bullet\text{OH}],$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet]}{dt} = k_{17}[\text{CH}_3^\bullet][\text{O}_2] - k_{18}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{RH}] - k_{23}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{ROO}^\bullet],$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OOH}]}{dt} = k_{18}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{RH}],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{dt} &= -k_{19}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{ROO}^\bullet] + k_{24}[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] + k_{29}[\text{ROOH}] + \\ &+ k_{30}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] + k_{34}[\text{ROOH} \cdot \text{HCOOH}], \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet]}{dt} = k_{19}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{ROO}^\bullet] - k_{24}[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet][\text{ROO}^\bullet],$$

$$\frac{d[\text{ROOR}]}{dt} = k_{20}[R^\bullet][\text{ROO}^\bullet] + k_{22}[\text{ROO}^\bullet]^2,$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} = k_{21}[\text{CH}_3^\bullet][\cdot\text{OH}],$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]}{dt} = k_{24}[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] + k_{26}[\text{ROH}] + k_{27}[\text{ROH} \cdot \text{Cat}] -$$

$$-k_{35}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2][\text{O}_2],$$

$$\frac{d[\text{HC}(\text{O})\text{OH}]}{dt} = k_{28}[\text{HC}(\text{O})\text{H} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2]^{0.5} - k_{33}[\text{ROOH}][\text{HC}(\text{O})\text{OH}] +$$

$$+k_{33'}[\text{ROOH} \cdot \text{HC}(\text{O})\text{OH}] + k_{34}[\text{ROOH} \cdot \text{HC}(\text{O})\text{OH}],$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]}{dt} = k_{29}[\text{ROOH}] + k_{30}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] + k_{34}[\text{ROOH} \cdot \text{HC}(\text{O})\text{OH}],$$

$$\frac{d[\text{ROOH} \cdot \text{HC}(\text{O})\text{OH}]}{dt} = k_{33}[\text{ROOH}][\text{HC}(\text{O})\text{OH}] - k_{33'}[\text{ROOH} \cdot \text{HC}(\text{O})\text{OH}] -$$

$$-k_{34}[\text{ROOH} \cdot \text{HC}(\text{O})\text{OH}],$$

$$\frac{d[\text{Cat}]}{dt} = k_{36}[\text{Cat}].$$

Таблица 3

Значения А и Е с учетом интервалов неопределенности

k	А*			Е*		
	Zn	Cd	Hg	Zn	Cd	Hg
<i>l</i>	2	3	4	5	6	7
k_1	$2.19^{+0.02}_{-0.13} \cdot 10^{12}$	$1.03^{+0.03}_{-1.24} \cdot 10^{11}$	$3.96^{+2.35}_{-0.63} \cdot 10^{12}$	115700^{+8600}_{-0}	97800^{+2400}_{-100}	115600^{+300}_{-1500}
k_2	$1.02^{+0.09}_{-1.73} \cdot 10^7$	$3.25^{+0.03}_{-1.75} \cdot 10^5$	$9.27^{+3.93}_{-0} \cdot 10^7$	68100	50200^{+2500}_{-0}	73800^{+200}_{-1200}
$k_{2'}$	$2.24^{+0.95}_{-1.03} \cdot 10^{12}$	$6.55_{-0.06} \cdot 10^{12}$	$3.81^{+0.34}_{-1.29} \cdot 10^{11}$	70100^{+2100}_{-800}	71900^{+0}_{-2500}	62600^{+1200}_{-200}

1	2	3	4	5	6	7
k_3	$8.64_{-2.07}^{+3.02} \cdot 10^{10}$	$1.21 \cdot 10^8$	$6.88_{-1.24}^{+5.77} \cdot 10^6$	69200_{-1000}^{+700}	83200_{-2500}	42300_{-1800}^{+500}
$k_{3'}$	$1.32_{-0.07}^{+0.41} \cdot 10^{10}$	$3.14_{-1.6} \cdot 10^9$	$3.04_{-1.36}^{+0.63} \cdot 10^9$	56300_{-900}^{+600}	84700^{+3400}	58000_{-600}^{+1700}
k_4	$1.61_{-0.31}^{+1.04} \cdot 10^8$	$5.56_{-3.81} \cdot 10^6$	$1.26_{-0.26}^{+0.62} \cdot 10^5$	69700_{-1400}^{+700}	35000^{+3900}	49000_{-1000}^{+500}
k_5	$6.14_{-5.62} \cdot 10^6$			106500_{-19400}^{+10400}		
k_6	$8.62_{-0.43}^{+2.93} \cdot 10^9$	$1.65_{-1.55} \cdot 10^9$	$2.61_{-0.13} \cdot 10^{12}$	62100_{-930}^{+19500}	41200^{+14800}	36400
k_7	$9.27_{-0.39}^{+2.92} \cdot 10^6$			95700_{-700}^{+100}		
k_8	$3.18^{+1.65} \cdot 10^5$	$2.28_{-1.09}^{+0.05} \cdot 10^5$	$3.85_{-0.92}^{+2.42} \cdot 10^5$	33500_{-1300}	24600_{-60}^{+200}	28100_{-1400}^{+840}
k_9	$1.28_{-0}^{+0.42} \cdot 10^6$			94700_{-400}^{+100}		
k_{10}	$9.60_{-4.99}^{+0.28} \cdot 10^{11}$			21700_{-0}^{+1700}		
k_{11}	$1.43_{-0.04}^{+0.27} \cdot 10^{14}$			95900_{-400}^{+0}		
k_{12}	$6.34_{-0.57} \cdot 10^{10}$			42000_{-2700}^{+200}		
k_{13}	$5.96_{-5.66} \cdot 10^{12}$			24400		
k_{14}	$1.20_{-0.15}^{+0.14} \cdot 10^7$			3700_{-300}^{+400}		
k_{15}	$5.83_{-0.99}^{+0.41} \cdot 10^{13}$			60200_{-100}^{+600}		
k_{16}	$5.04_{-1.61}^{+0.32} \cdot 10^7$			6700_{-200}^{+600}		
k_{17}	$8.82_{-4.12} \cdot 10^9$			8700^{+2200}		
k_{18}	$4.50_{-1.21} \cdot 10^6$			62100_{-6500}^{+900}		
k_{19}	$3.60_{-1.81}^{+0.37} \cdot 10^{12}$			81900_{-250}^{+2500}		
k_{20}	$4.99_{-0.26}^{+3.61} \cdot 10^{10}$			420		
k_{21}	$7.60_{-7.12}^{+7.22} \cdot 10^{12}$			21100_{-2200}^{+8000}		

1	2	3	4	5	6	7
k ₂₂	$2.26_{-1.25}^{+2.14} \cdot 10^{13}$			59300_{-1800}^{+2400}		
k ₂₃	$7.41_{-5.98}^{+3.26} \cdot 10^{11}$			36200_{-1100}^{+5700}		
k ₂₄	$1.65_{-1.56}^{+0.22} \cdot 10^{11}$			63400_{-380}^{+15500}		
k ₂₅	$4.39_{-0.28} \cdot 10^8$			2020^{+200}		
k ₂₆	$1.12_{-0.59}^{+0.03} \cdot 10^7$			89100_{-100}^{+2200}		
k ₂₇	$5.10_{-1.22}^{+1.68} \cdot 10^8$	$1.90 \cdot 10^9$	$7.80_{-1.36}^{+5.92} \cdot 10^5$	76000_{-900}^{+1000}	87300_{-800}^{+800}	58500_{-1800}^{+600}
k ₂₈	$2.63 \cdot 10^{12}$	$4.20_{-3.51}^{+0.19} \cdot 10^{10}$	$7.57_{-7.19} \cdot 10^{11}$	50600	85600_{-90}^{+5100}	46500
k ₂₉	$1.21_{-0.72}^{+0.17} \cdot 10^5$			83600_{-400}^{+2700}		
k ₃₀	$3.88_{-0.54}^{+1.65} \cdot 10^9$	$1.10_{-0.88}^{+0.02} \cdot 10^9$	$8.48_{-0.71}^{+4.41} \cdot 10^6$	49300_{-1000}^{+500}	53100_{-30}^{+5500}	34700_{-1400}^{+300}
k ₃₁	$6.38_{-2.42}^{+0.33} \cdot 10^8$			102200_{-100}^{+1100}		
k ₃₂	$5.17_{-2.63}^{+1.44} \cdot 10^7$	$1.20_{-0.68}^{+0.68} \cdot 10^{12}$	$6.61_{-6.27} \cdot 10^5$	24500_{-700}^{+2200}	68600_{-1300}	23800_{-2100}
k ₃₃	$5.99_{-3.23}^{+2.54} \cdot 10^6$			75100_{-1100}^{+2200}		
k _{33'}	$2.34_{-0.73} \cdot 10^{12}$			113600_{-2500}^{+1200}		
k ₃₄	$7.10_{-4.04}^{+2.11} \cdot 10^7$			88900_{-800}^{+2600}		
k ₃₅	$2.94_{-1.54} \cdot 10^6$			58500_{-4700}^{+2300}		
k ₃₆	$6.25_{-0.5} \cdot 10^{13}$	$1.99_{-0.02} \cdot 10^{14}$	$1.65_{-0.33}^{+0.11} \cdot 10^{13}$	135000_{-6700}^{+0}	134900_{-1300}^{+0}	131800_{-200}^{+700}

* Размерность A для мономолекулярных реакций – 1/с, для бимолекулярных реакций – л/(моль·с), для реакции (28) – л^{0.5}/(моль^{0.5}·с), размерность E – Дж/моль; отсутствие нижней границы интервала неопределенности коэффициента означает, что значение нижней границы равно 0; отсутствие верхней границы интервала неопределенности коэффициента означает, что значение верхней границы как минимум вдвое больше значения самого коэффициента; значение +0 верхней и -0 нижней границы интервала неопределенности коэффициента A_i и E_i означает, что увеличение или уменьшение коэффициента A_i и E_i свыше 1% от заданного значения приведет к увеличению средней относительной погрешности F выше допустимого значения 0.25.

3.2 Объяснение каталитических способностей металлов 12 группы в составе 2-этилгексаноатов в окислении кумола

Каталитическую активность 2-этилгексаноатов Zn, Cd и Hg оценивали в результате вычислительных экспериментов, проведенных с использованием кинетической модели, по значениям конверсии кумола и конверсии гидропероксида кумола в окислении кумола и разложении гидропероксида кумола соответственно к определенному моменту времени процесса (6 ч в случае окисления кумола и 25 мин в случае разложения гидропероксида кумола). Увеличение начальной концентрации катализаторов приводило к увеличению их каталитической активности и в окислении кумола (рис. 6), и в разложении гидропероксида кумола (рис. 7).

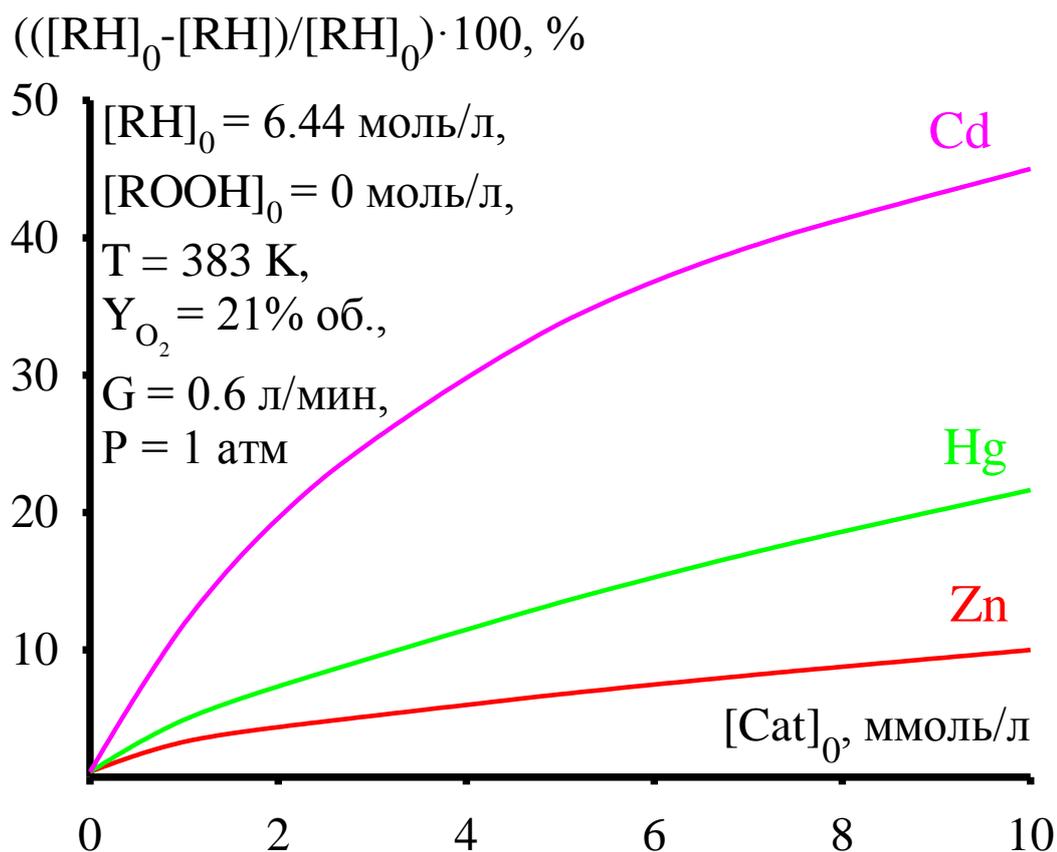


Рис. 6. Зависимость конверсии кумола от начальной концентрации катализатора при 6 ч каталитического окисления кумола (результаты вычислительных экспериментов на кинетической модели)

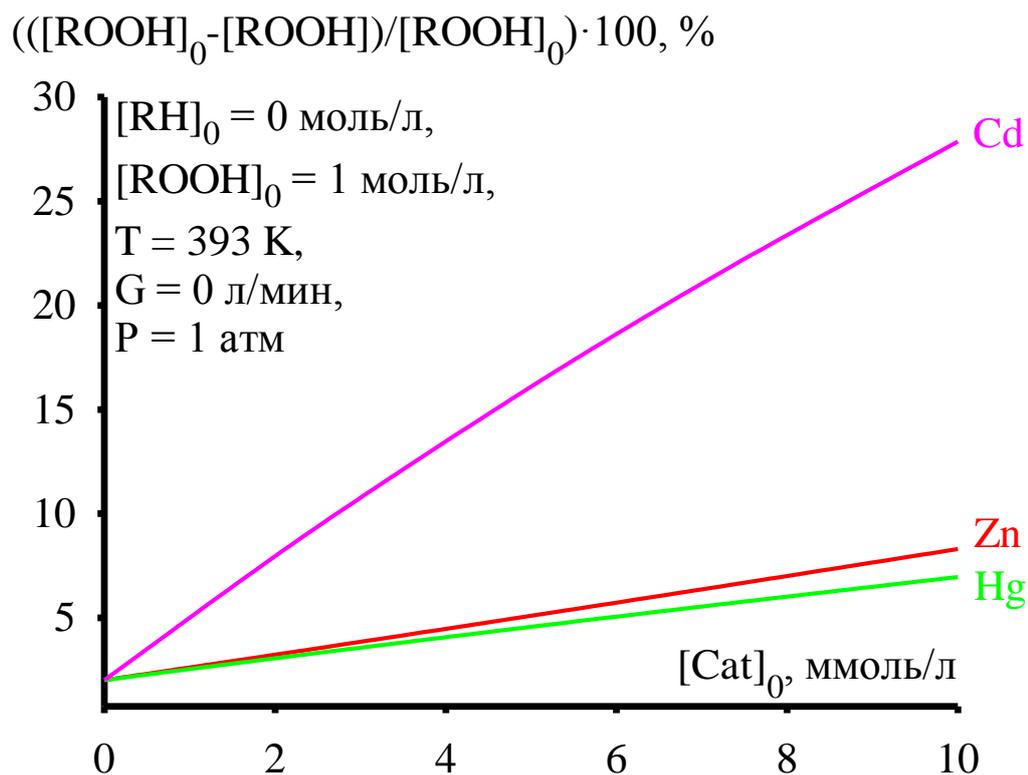


Рис. 7. Зависимость конверсии гидропероксида кумола от начальной концентрации катализатора $[\text{Cat}]_0$ при 25 мин каталитического разложения гидропероксида кумола (результаты вычислительных экспериментов на кинетической модели)

Данный факт является еще одним подтверждением того, что в результате применения соединений непереходных металлов как катализаторов образуется промежуточный аддукт $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$, который, в свою очередь, является дополнительным источником свободных радикалов (см. реакцию (8) кинетической схемы). При этом для возникновения данного эффекта промежуточный аддукт $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$ должен быть менее термически устойчив, чем следующие соединения:

1) исходный катализатор (иначе катализатор будет распадаться раньше, чем промежуточный аддукт $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$ будет успевать образовываться);

2) гидропероксид кумола (иначе катализатор будет замедлять распад гидропероксида кумола). С целью проверки данного утверждения с помощью кинетической модели определили температурные зависимости (рассматривали

диапазон температур 383-403 К, поскольку в этом диапазоне получены экспериментальные данные, которые использовались для решения обратной кинетической задачи) концентраций катализатора Cat, гидропероксида кумола ROOH и промежуточного аддукта ROOH·Cat после 25 мин их термического распада (рис. 8). При этом в кинетической модели были созданы «специальные» условия для точной идентификации распада рассматриваемых веществ: начальные концентрации рассматриваемых веществ задали равными 5 ммоль/л, а начальные концентрации всех остальных веществ – 0. Термический распад катализатора заложен в реакцию (36), которая формально отражает уменьшение концентрации катализатора за счет его трансформации в неактивную форму.

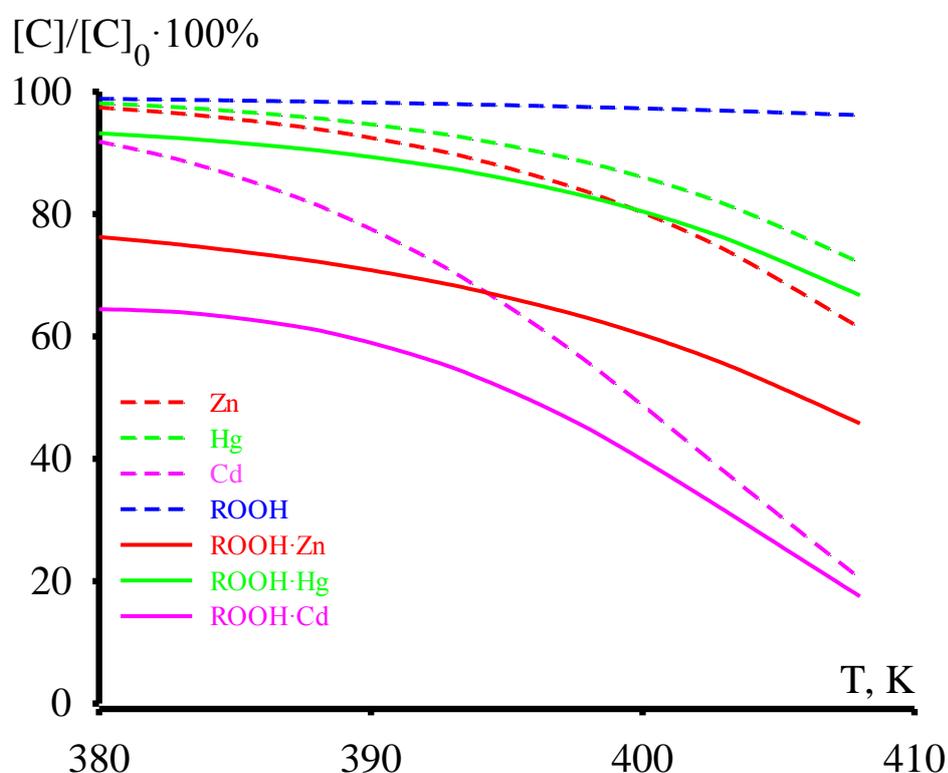


Рис. 8. Отношения концентраций Cat, ROOH и ROOH·Cat к их начальным значениям после 25 мин термического распада (результаты вычислительных экспериментов на кинетической модели)

Из рис. 8 видно, что термический распад всех рассматриваемых веществ ускоряется с увеличением температуры. К тому же, термическая стабильность веществ возрастает в ряду $ROOH \cdot Cat < Cat < ROOH$. Это подтверждает

высказанное выше утверждение о необходимости низкой термической стабильности аддукта $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$ и еще раз доказывает, что аддукт $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$ является дополнительным источником свободных радикалов. Образующиеся при распаде $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$ радикалы увеличивают скорости продолжения цепи в окислении кумола и соответственно скорость образования устойчивых продуктов окисления (гидропероксида кумола, диметилфенилкарбинола, ацетофенона и других). Данное явление может быть использовано в практических целях для увеличения скорости накопления гидропероксида кумола в окислении кумола.

Из результатов экспериментального исследования кинетики распада гидропероксида кумола видно, что 2-этилгексаноаты металлов 12 группы ускоряют распад гидропероксида кумола (рис. 5). Эти данные еще раз подтверждают участие промежуточного аддукта $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$ в образовании свободных радикалов по реакции (8). Причем из найденных в результате решения обратной кинетической задачи значений энергии активации для реакций (7) и (8) (см. табл. 3) видно, что для распада аддукта $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$ по реакции (8) требуется в четыре раза меньше энергии, чем для распада ROOH по реакции (7). Следовательно, введение катализаторов должно привести к увеличению скорости накопления гидропероксида кумола в окислении кумола, так как образовавшиеся свободные радикалы по реакции (8) активизируют реакции продолжения цепи с участием кислорода (эффект автоиницирования).

Экспериментальные исследования по кинетике накопления продуктов окисления кумола отчетливо показывают, что с увеличением концентрации 2-этилгексаноата Zn , Cd или Hg увеличивается скорость накопления не только гидропероксида кумола, но и остальных продуктов окисления кумола (рис. 4). Данный факт свидетельствует о влиянии 2-этилгексаноатов Zn , Cd и Hg не только на реакции зарождения цепи, но и на другие реакции. Значит, 2-этилгексаноаты Zn , Cd и Hg при условии подбора оптимальных концентраций данных катализаторов для сохранения селективности имеют хорошие предпосылки их использования в промышленном процессе окисления кумола.

3.3 Оценка перспектив применения 2-этилгексаноатов металлов 12 группы в промышленном процессе окисления кумола

Использование 2-этилгексаноатов металлов 12 группы в качестве гомогенных катализаторов в промышленном процессе окисления кумола может иметь успех еще и потому, что гетерогенные катализаторы нельзя использовать в уже существующих реакторах без дополнительных затрат [27]. Однако вопрос необходимости и возможности применения любых гомогенных катализаторов в промышленном процессе окисления кумола по-прежнему остается открытым.

В работе [72] показали, что проведение промышленного процесса окисления кумола осложнено несколькими факторами:

1) существует необходимость в больших реакторах; доля капитальных затрат на реактор окисления может достигать до 70% от общих капитальных затрат с учетом отгонной колонны для разделения продуктов окисления от кумола и теплообменников для поддержания температурного режима;

2) высокие значения расхода рециркулирующего потока из-за низкой конверсии кумола (в некоторых условиях расход рециркулирующего потока может быть на порядок больше, чем расход свежего кумола);

3) постоянная необходимость в гидропероксиде кумола (как инициаторе) в рециркулирующем потоке.

Следовательно, каждый предлагаемый катализатор должен иметь возможность решать все эти проблемы, а именно:

1) сокращать время достижения необходимой конверсии кумола;

2) увеличивать конверсию кумола по сравнению с некаталитическим процессом для уменьшения расхода рециркулирующего потока;

3) иметь возможность ускорять накопление гидропероксида кумола даже в условиях отсутствия инициатора. Для демонстрации того, что 2-этилгексаноаты металлов 12 группы обладают всеми отмеченными качествами, на кинетической модели провели вычислительные эксперименты (рис. 9 и 10). При этом в каждом из этих вычислительных экспериментов рассматривали два случая начальной

концентрации веществ в реакционной смеси. Первый случай – когда в окислении кумола в начальный момент времени отсутствуют продукты окисления (в том числе, и в отсутствие инициатора). Второй случай – когда в окислении кумола в начальный момент времени присутствуют продукты окисления (в том числе, и в присутствии нецелевых побочных продуктов). Данный случай позволит оценить влияние 2-этилгексаноатов металлов 12 группы в промышленных условиях, в которых поток свежего кумола смешивается с рециркулирующим потоком перед реактором окисления кумола. Здесь следует отметить, что оптимальное значение конверсии кумола с точки зрения минимума общегодовых затрат лежит в области от 25 до 30% [72], поэтому в проведенных вычислительных экспериментах оценивали катализаторы до момента достижения 30%-й конверсии кумола.

На рис. 9 показаны зависимости конверсии кумола от времени в окислении кумола:

1) в отсутствие гидропероксида кумола как инициатора в начальный момент времени (рис. 9, *а*);

2) в промышленных условиях (начальные концентрации веществ соответствуют составу шихты из работы [72]), когда в шихте присутствует не только гидропероксид кумола, но и побочные продукты (рис. 9, *б*).

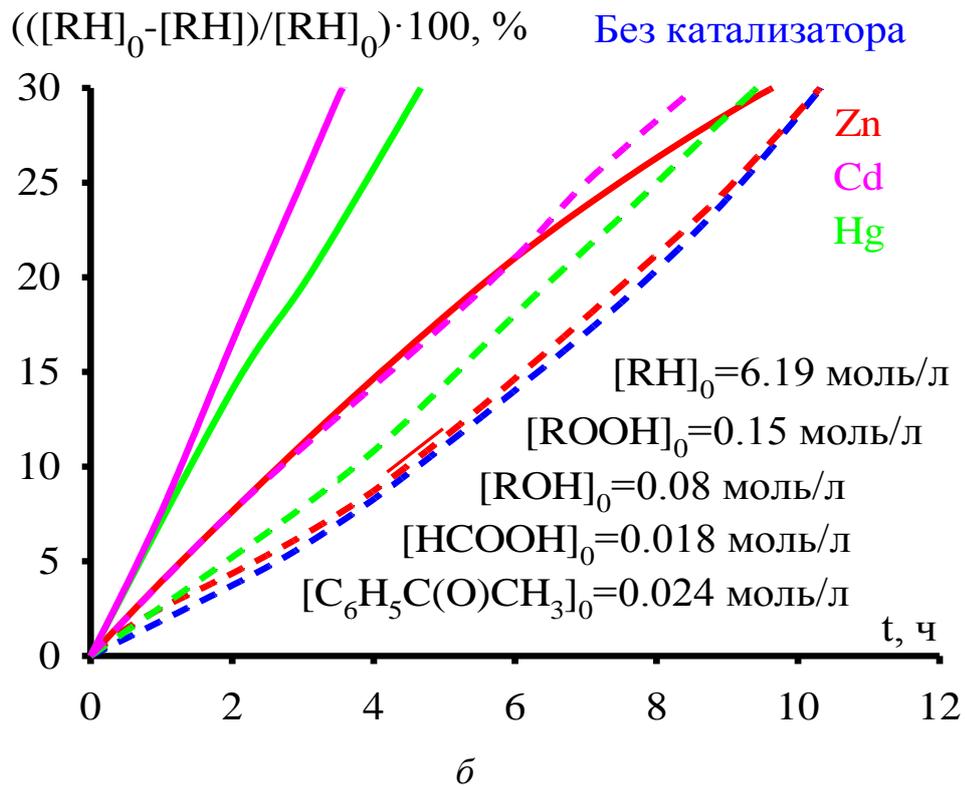
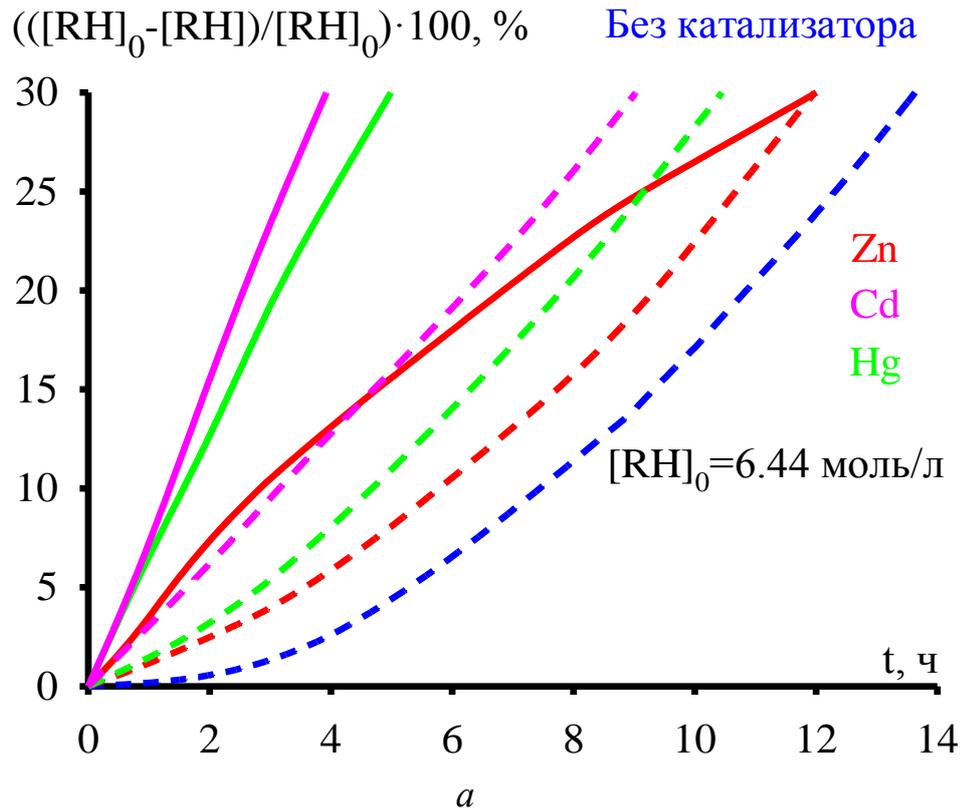


Рис. 9. Зависимость конверсии кумола от времени в окислении кумола (а) и шихты (б); условия вычислительных экспериментов: $[Cat]_0 = 1$ (штрихпунктирные линии), 10 (основные линии) ммоль/л; $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $T = 393$ К, $P = 1$ атм

Необходимая конверсия кумола в этих двух случаях достигается не раньше, чем за десять часов. Если рассмотреть случай применения 1 ммоль/л 2-этилгексаноата Cd, то мы можем увидеть, что окисление кумола ускоряется в 1.5 раза в случае окисления чистого кумола (рис. 9, а) и в 1.25 раза в случае окисления шихты (рис. 9, б) по сравнению с некаталитическим окислением кумола. То есть применение данного катализатора:

1) уменьшит время окисления для достижения необходимой конверсии кумола;

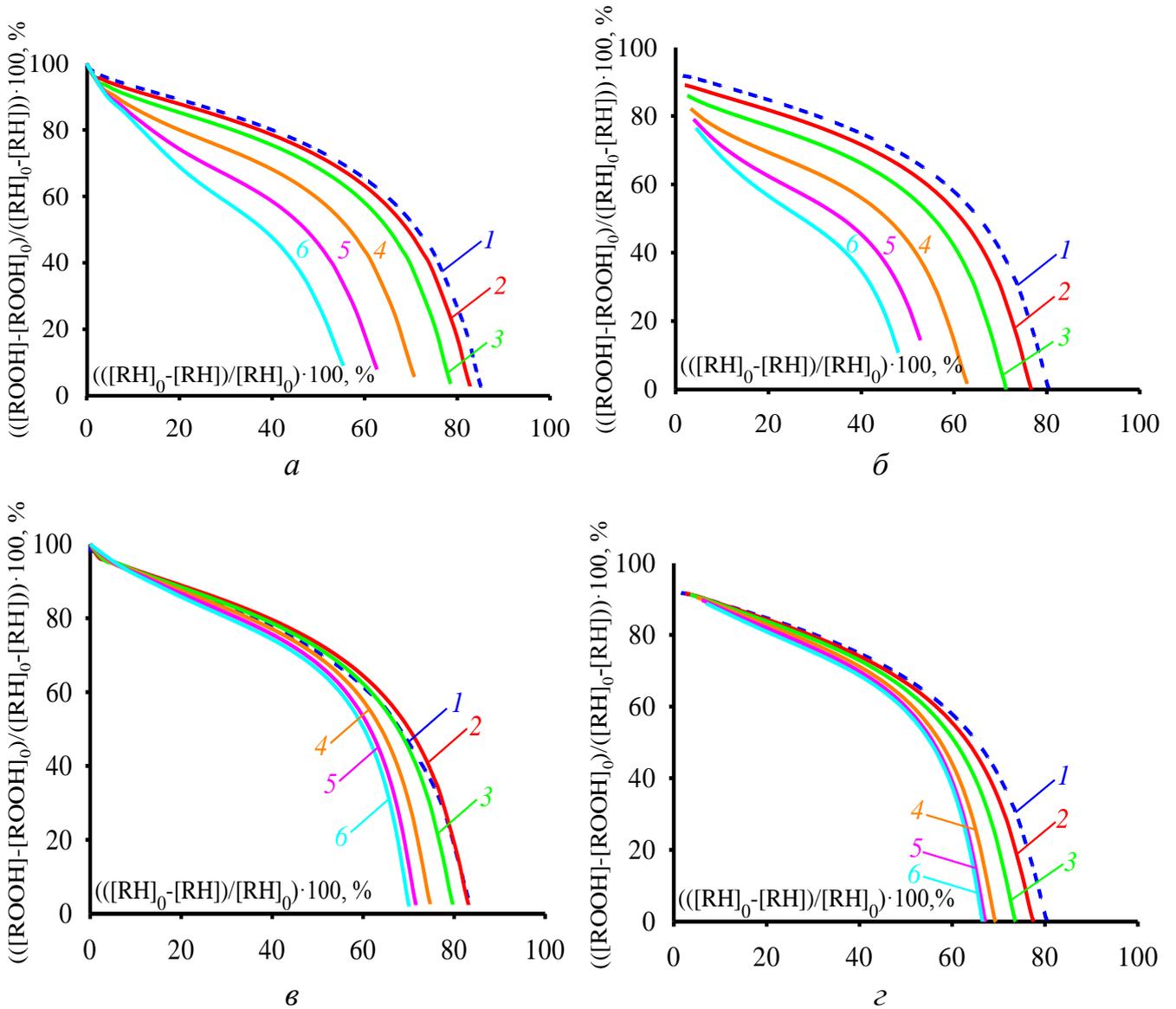
2) увеличит конверсию кумола на любой стадии окисления по сравнению с некаталитическим окислением, тем самым уменьшит расход рециркулирующего потока в промышленном процессе;

3) позволит ускорить окисление кумола даже в отсутствие инициатора в начальный момент времени. Здесь следует подчеркнуть, что большинство существующих катализаторов тоже позволяют решить все вышеперечисленные проблемы промышленного процесса окисления кумола. Но, несмотря на все это, промышленный процесс окисления кумола продолжают реализовывать без катализаторов. Причиной этого является то, что имеющиеся катализаторы теряют свою способность селективно окислять кумол на поздних стадиях процесса.

В случае применения 2-этилгексаноатов металлов 12 группы в окислении кумола также наблюдается снижение селективности по мере увеличения конверсии кумола (рис. 10). Однако резкое снижение селективности характерно только для поздних стадий окисления кумола, когда конверсия кумола превышает 50% (рис. 10). Причем можно отметить, что 2-этилгексаноаты Cd и Hg лучше себя проявляют и в отсутствие инициатора (рис. 10, в, д), и в присутствии побочных продуктов (рис. 10, г, е), чем 2-этилгексаноат Zn (рис. 10, а, б). Зависимости селективности от конверсии кумола для каталитического окисления кумола при относительно низкой начальной концентрации катализатора ($[Zn]_0 \leq 1$ ммоль/л, $[Cd]_0 \leq 2.5$ ммоль/л, $[Hg]_0 \leq 2.5$ ммоль/л) практически идентичны зависимости селективности от конверсии кумола для некаталитического процесса (рис. 10). В остальных случаях (при больших начальных концентрациях катализаторов)

каталитическое окисление кумола идет с заметно меньшей селективностью, чем некаталитическое окисление кумола.

Очевидно, что уменьшение селективности на поздних стадиях окисления кумола связано с заметным увеличением скорости образования побочных продуктов. Временные зависимости скоростей образования продуктов окисления кумола, рассчитанные с использованием кинетической модели, приведены на рис. 11-13.



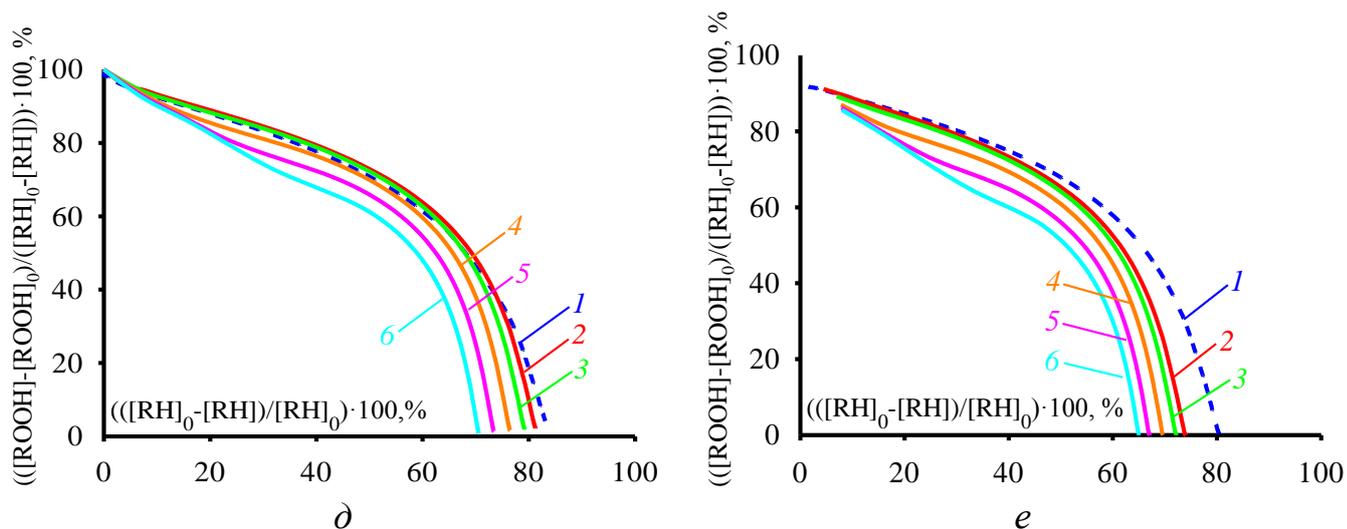


Рис. 10. Зависимость селективности от конверсии кумола в окислении кумола (*a*, *в*, *д*) и шихты (*б*, *з*, *е*); начальные концентрации $[Zn]_0$ (*a*, *б*), $[Hg]_0$ (*в*, *з*), $[Cd]_0$ (*д*, *е*): 0 (1), 1 (2), 2.5 (3), 5 (4), 7.5 (5), 10 (6) ммоль/л; условия вычислительных экспериментов: $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $T = 393$ К, $P = 1$ атм; $[RH]_0 = 6.44$ моль/л (*a*, *в*, *д*); $[RH]_0 = 6.19$ моль/л, $[ROOH]_0 = 0.15$ моль/л, $[ROH]_0 = 0.08$ моль/л, $[HCOOH]_0 = 0.018$ моль/л, $[C_6H_5C(O)CH_3]_0 = 0.024$ моль/л (*б*, *з*, *е*)

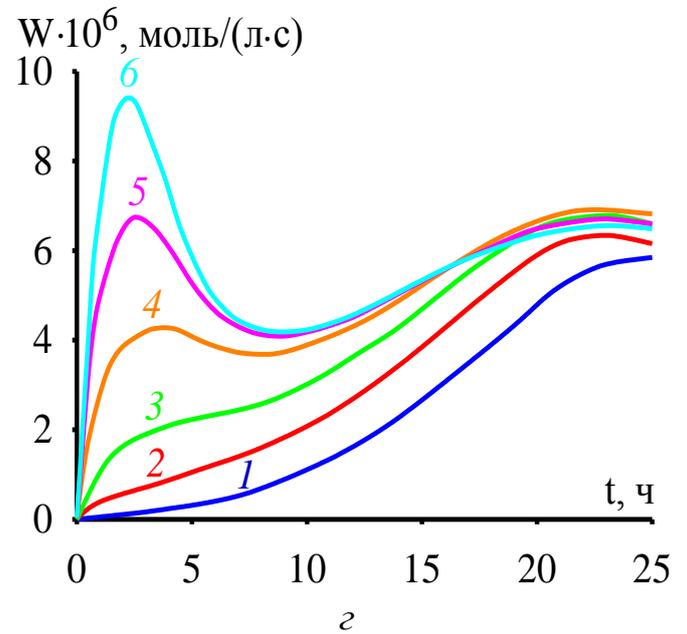
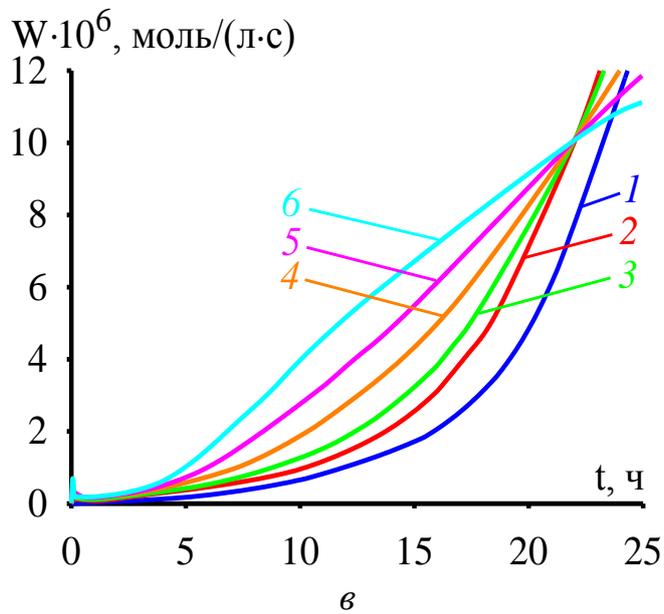
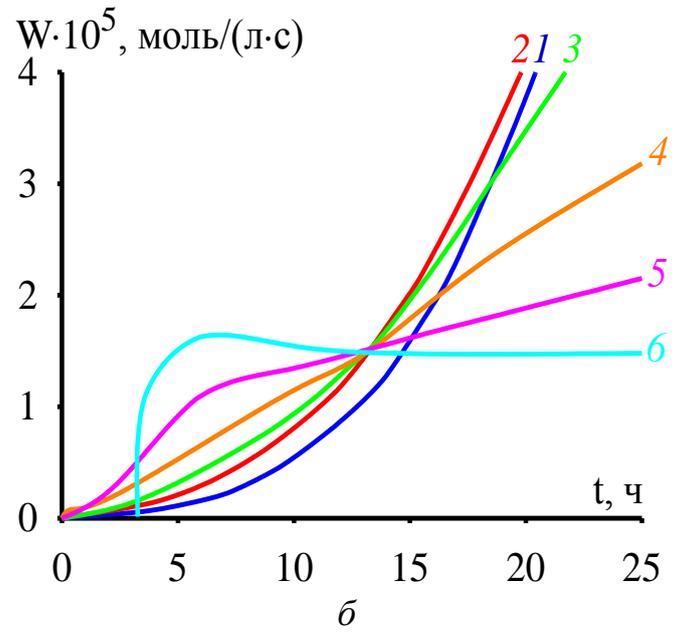
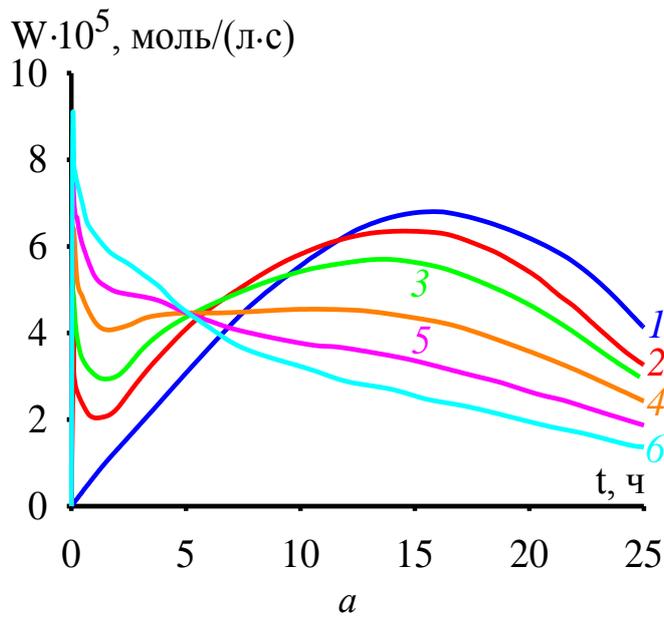
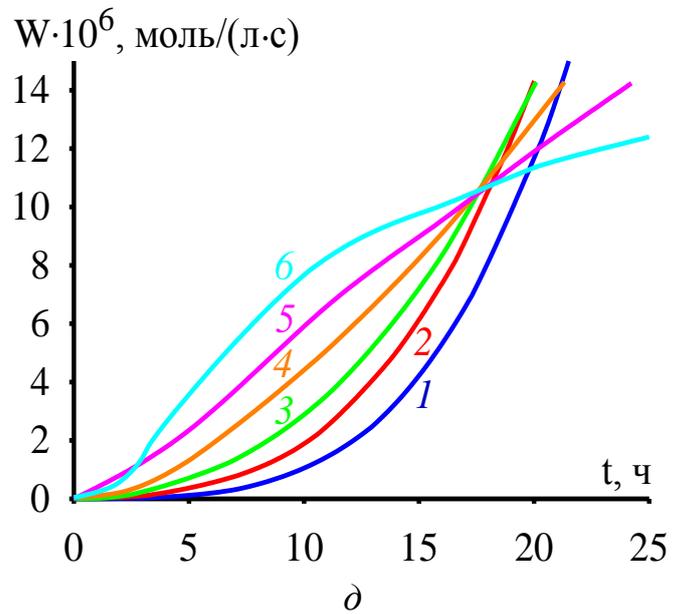


Рис. 11. Временные зависимости скоростей образования гидропероксида кумола (а), диметилфенилкарбинола (б), ацетофенона (в), фенола (з), α -метилстирола (д) в окислении кумола; условия вычислительных экспериментов: $[RH]_0 = 6.44$ моль/л, $[Zn]_0 = 0$ (1), 1 (2), 2.5 (3), 5 (4), 7.5 (5), 10 (6) ммоль/л; $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $T = 393$ К, $P = 1$ атм



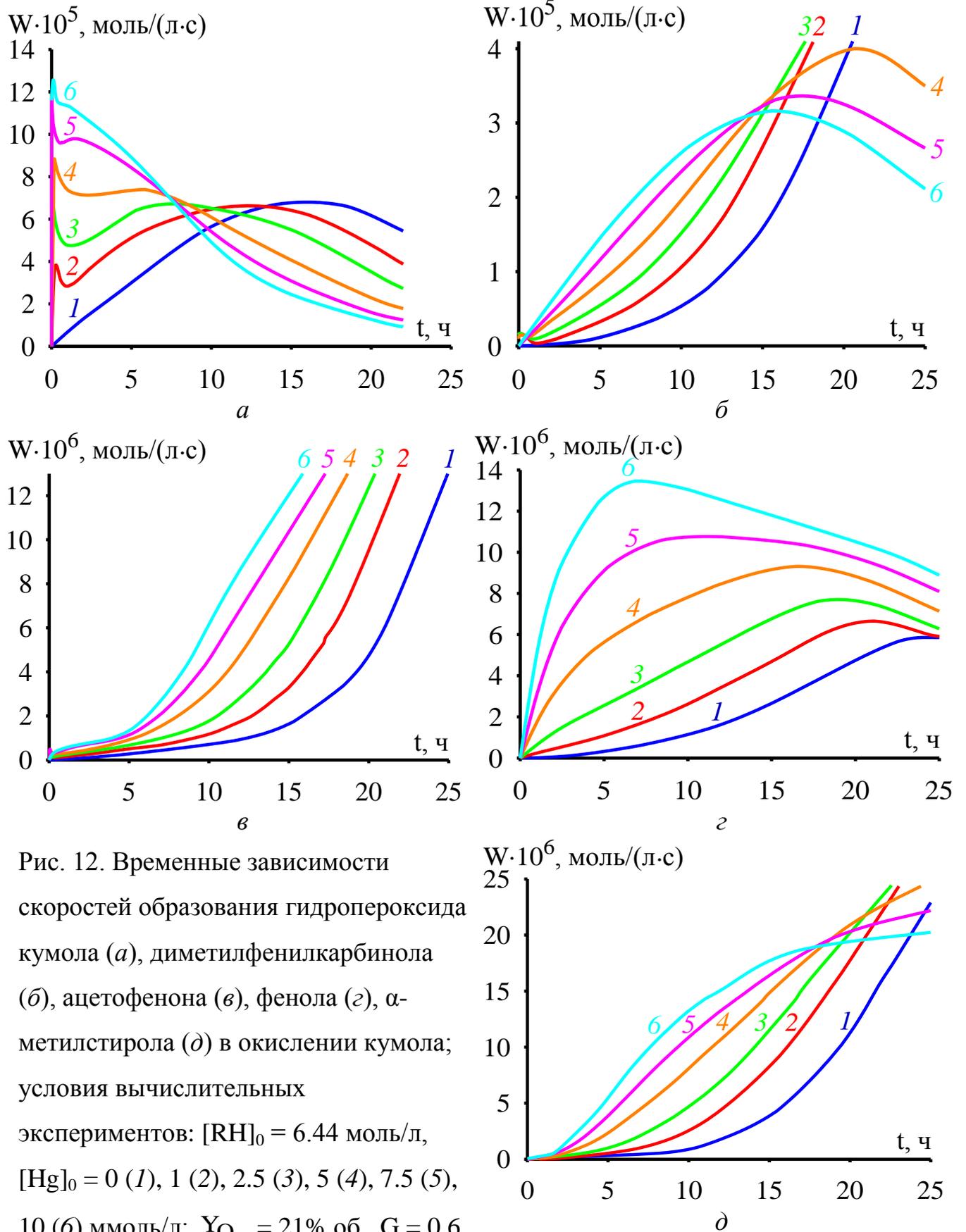


Рис. 12. Временные зависимости скоростей образования гидропероксида кумола (а), диметилфенилкарбинола (б), ацетофенона (в), фенола (г), α -метилстирола (д) в окислении кумола; условия вычислительных экспериментов: $[RH]_0 = 6.44$ моль/л, $[Hg]_0 = 0$ (1), 1 (2), 2.5 (3), 5 (4), 7.5 (5), 10 (6) ммоль/л; $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $T = 393$ К, $P = 1$ атм

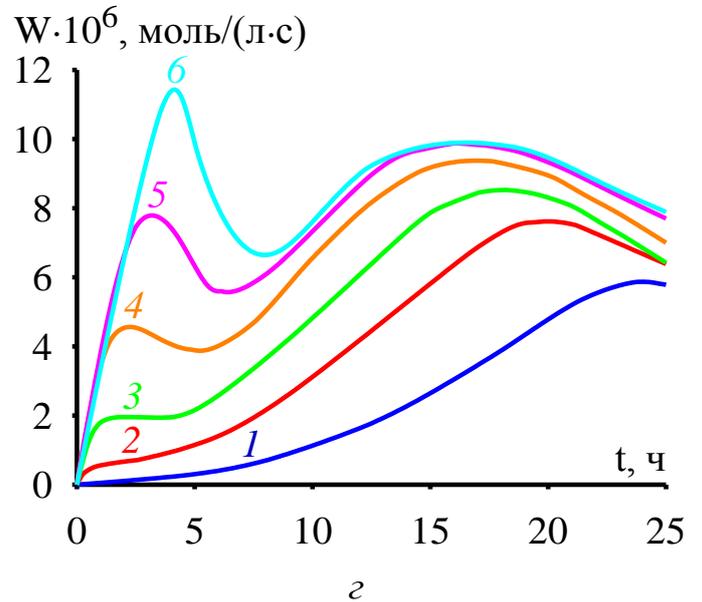
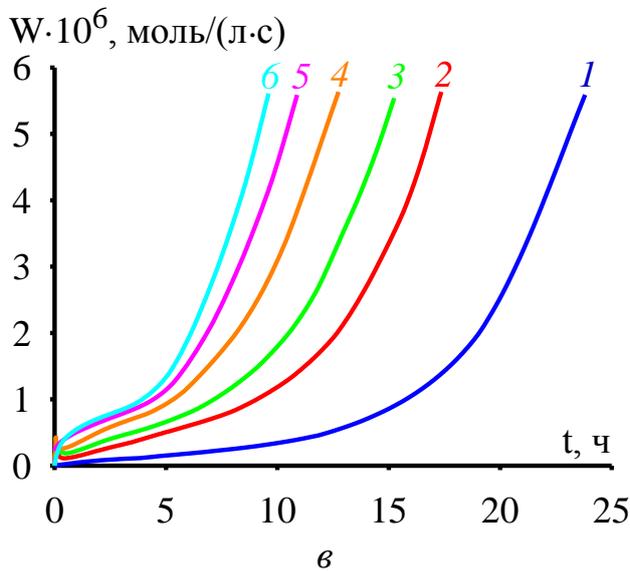
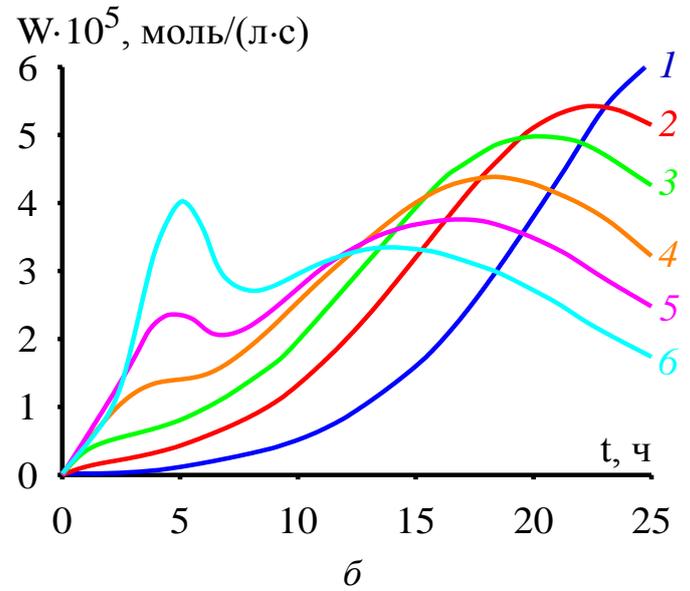
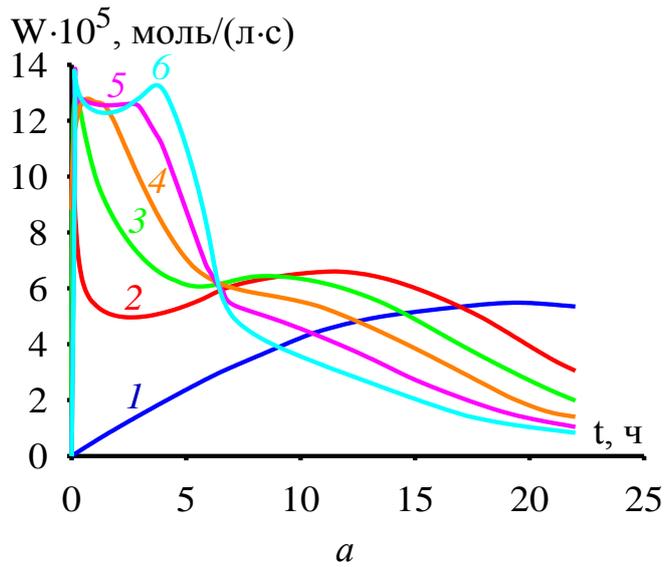
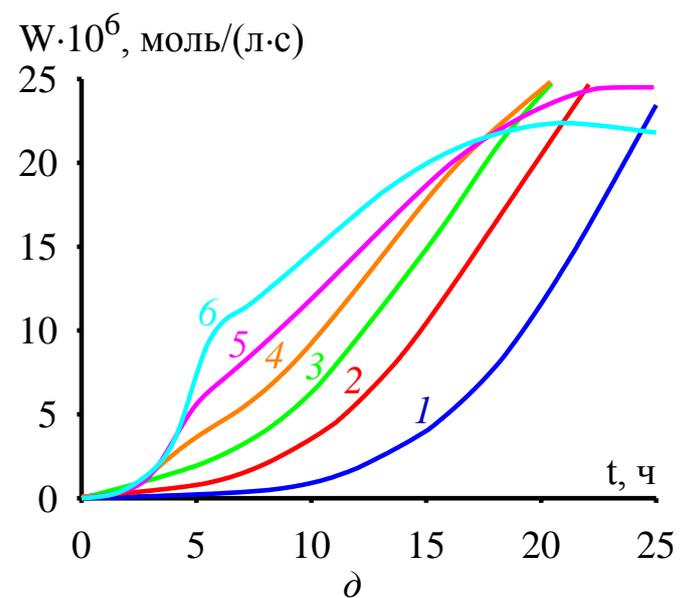


Рис. 13. Временные зависимости скоростей образования гидропероксида кумола (а), диметилфенилкарбинола (б), ацетофенона (в), фенола (з), α -метилстирола (д) в окислении кумола; условия вычислительных экспериментов: $[RH]_0 = 6.44$ моль/л, $[Cd]_0 = 0$ (1), 1 (2), 2.5 (3), 5 (4), 7.5 (5), 10 (6) ммоль/л; $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $T = 393$ К, $P = 1$ атм



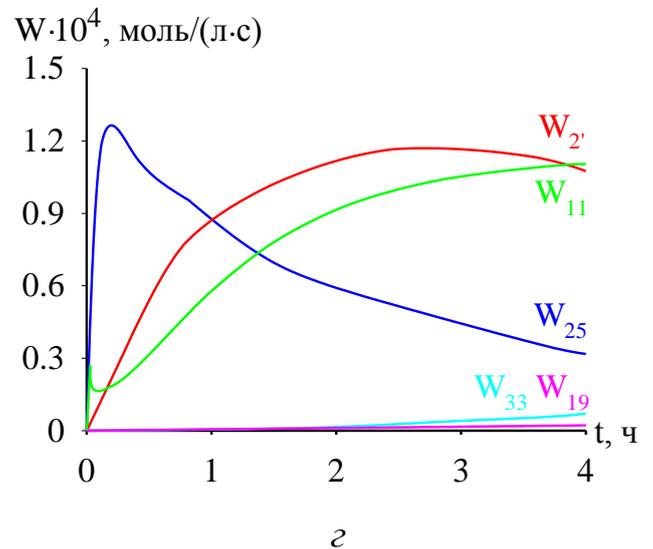
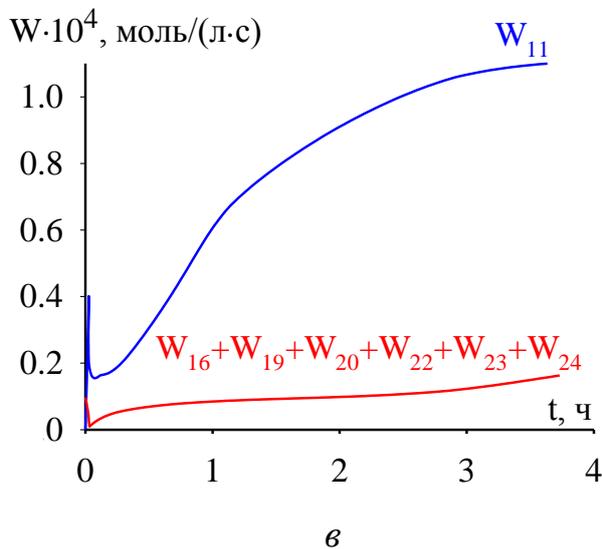
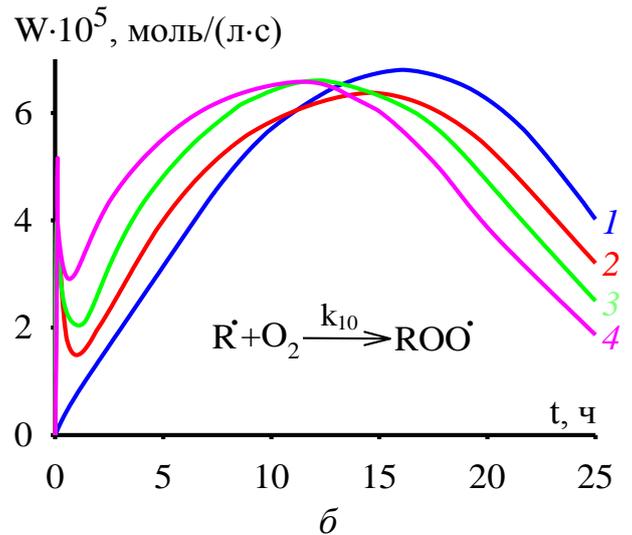
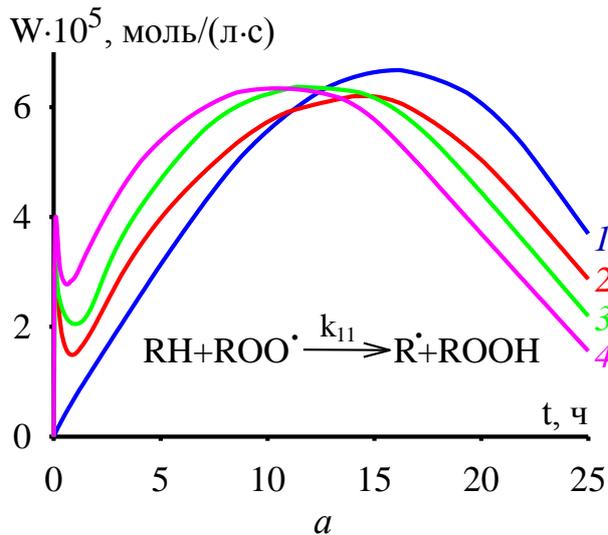
На начальном участке временной зависимости скорости образования гидропероксида кумола (целевого продукта) в каталитическом окислении кумола значение скорости относительно высокое (тем выше, чем больше начальная концентрация катализатора) – см. рис. 11-13, все *a*. После этого с увеличением времени окисления кумола скорость образования гидропероксида кумола снижается. При относительно небольших начальных концентрациях катализатора на временной зависимости скорости образования гидропероксида кумола появляется еще один максимум.

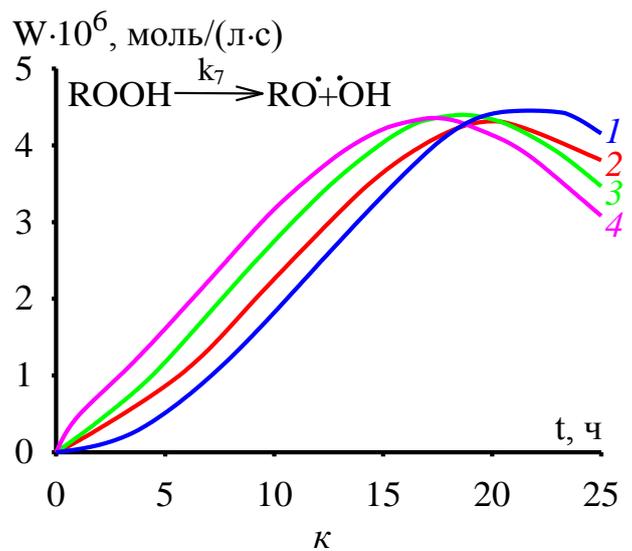
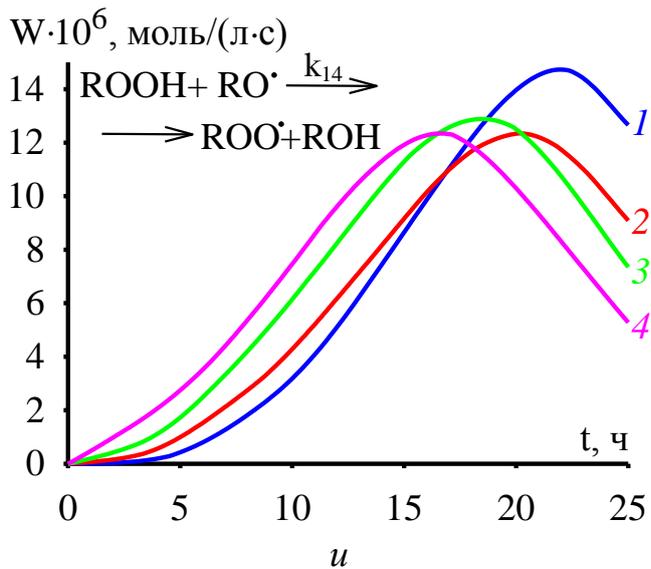
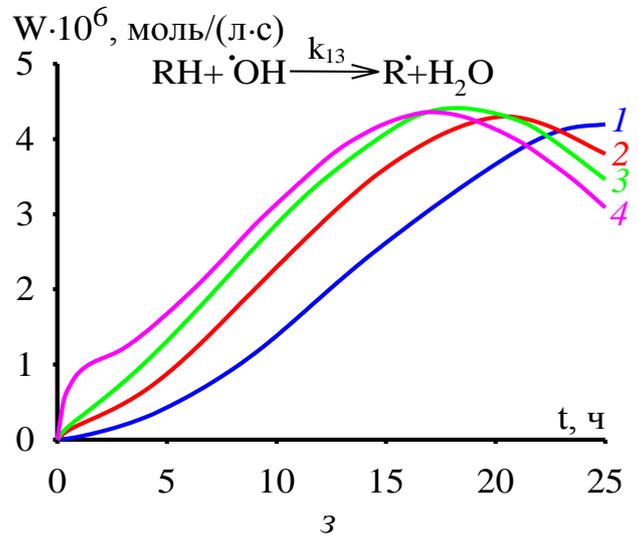
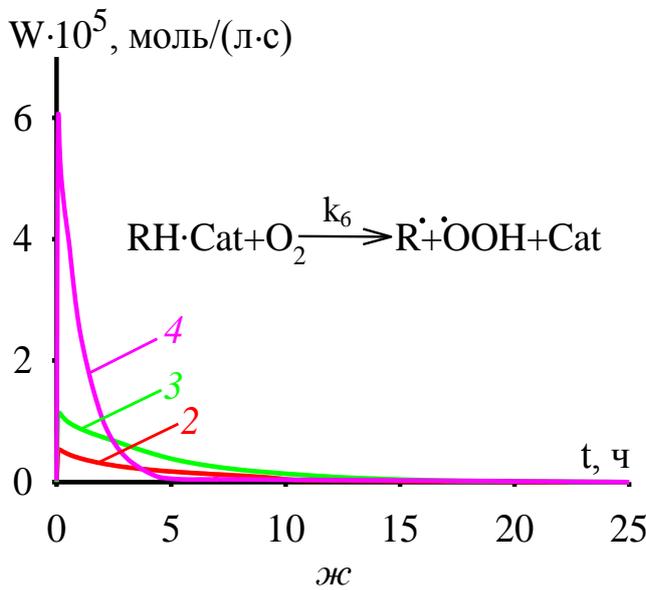
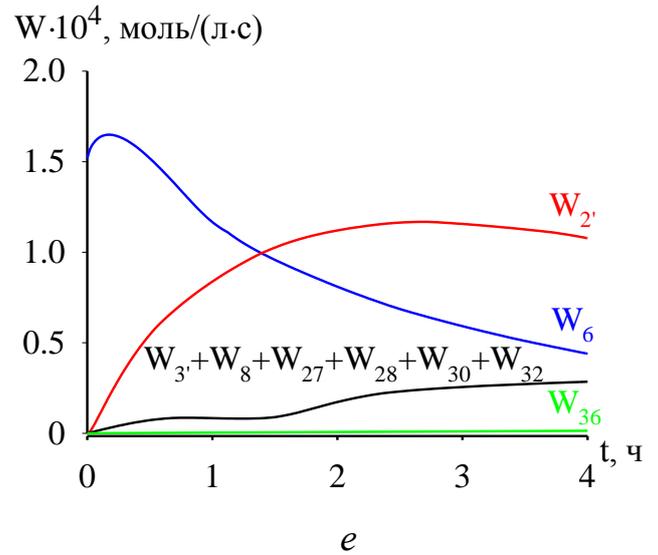
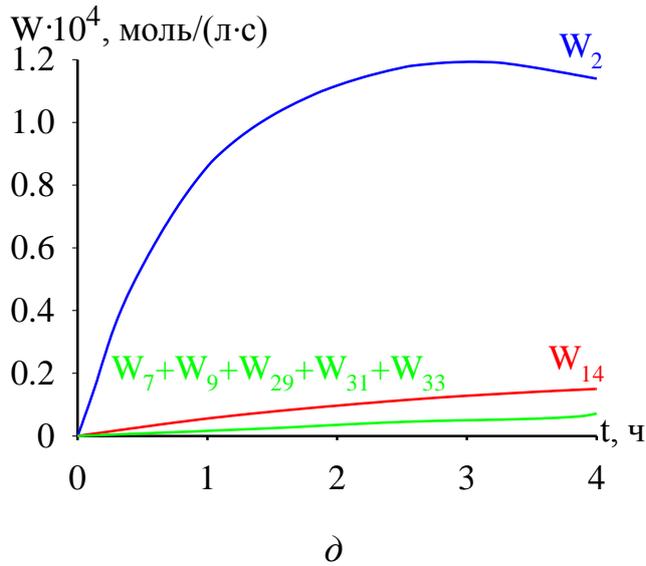
Скорость образования гидропероксида кумола (рис. 11-13, все *a*) равна скорости реакции (11) – см. рис. 14, *a*. Согласно кинетической схеме 2, радикал ROO^\bullet расходуется по реакциям (11), (16), (19), (20), (22), (23), (24). Если просуммировать скорости расходования ROO^\bullet по реакциям (16), (19), (20), (22), (23), (24), то суммарная скорость будет на порядок ниже, чем скорость реакции (11) – см. рис. 14, *b*. Данный факт является доказательством того, что скорость образования гидропероксида кумола ROOH преимущественно зависит от скорости реакции (11).

На рис. 14, *c* и *d* представлены зависимости скоростей накопления и расходования гидропероксида кумола ROOH в течение окисления кумола. Скорость накопления ROOH складывается в основном из скоростей реакций (2'), (11) и (25) – см. рис. 14, *c*. Скорость расходования ROOH в основном определяется скоростью реакции (2) – см. рис. 14, *d*. Если учесть, что реакция (2') является обратной по отношению к реакции (2), то можно понять, что скорость накопления гидропероксида кумола, главным образом, зависит от реакции (11): кумол, реагируя с ROO^\bullet , дает дополнительно радикал R^\bullet (реакция (11), рис. 14, *a*), который, в свою очередь, реагирует с O_2 , переходя в ROO^\bullet (реакция (10), рис. 14, *b*), и рекомбинирует с ROOH с образованием ROOH (реакция (25)).

Еще раз подчеркнем: основная роль катализатора сводится к тому, что в течение окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноата Zn , Cd или Hg образуется промежуточный аддукт $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$, распад которого приводит к образованию новых радикалов ROO^\bullet (см. п. 3.2). Помимо гидропероксида кумола,

катализатор образует промежуточные аддукты и с другими компонентами реакционной смеси (см. кинетическую схему 2). Катализатор «восстанавливается» по реакциям (2'), (3'), (6), (8), (27), (28), (30), (32). Скорость этих реакций на несколько порядков выше, чем скорость реакции дезактивации катализатора (36) – рис. 14, е. Реакция (36) формально отражает уменьшение концентрации катализатора за счет его перехода в неактивную форму (термический распад, образование каталитически неактивного соединения и др.).





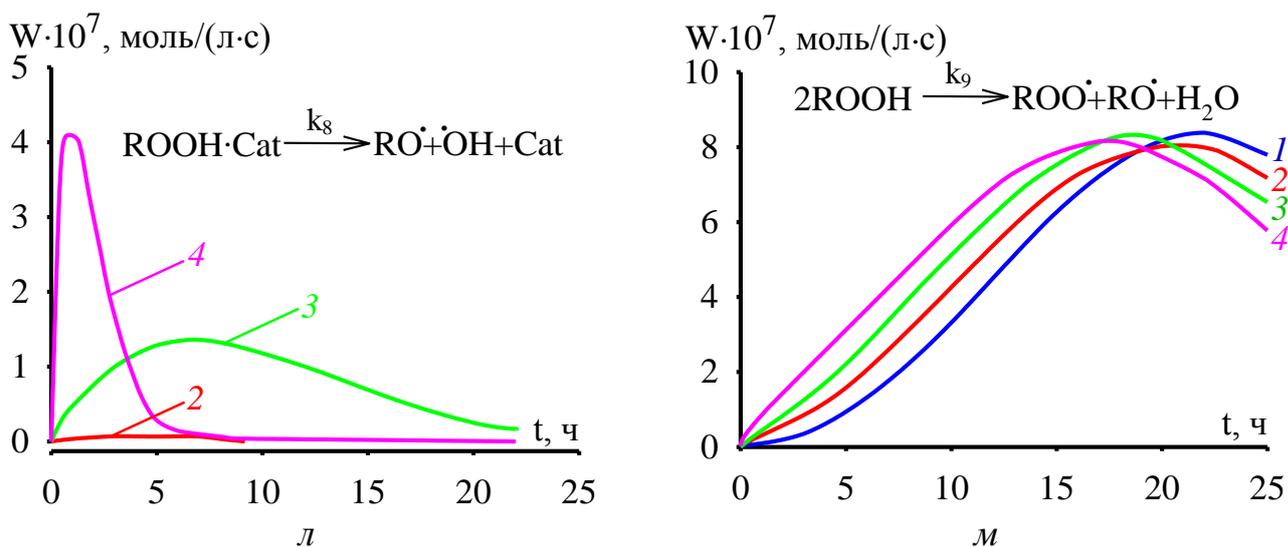


Рис. 14. Временные зависимости скоростей реакций (11) – а, (10) – б, (б) – ж, (13) – з, (14) – и, (7) – к, (8) – л, (9) – м; скорость расходования радикалов $ROO\dot{O}$ (в); скорость накопления $ROOH$ (з); скорость расходования $ROOH$ (д); скорости «восстановления» и дезактивации катализатора (е); условия вычислительных экспериментов: а, б, ж-м) $[Zn]_0$ (2), $[Hg]_0$ (3), $[Cd]_0$ (4): 0 (1), 1 ммоль/л, $[RH]_0 = 6.44$ моль/л, $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $T = 393$ К, $P = 1$ атм; в-е) $[RH]_0 = 6.44$ моль/л, $[Cd]_0 = 5$ ммоль/л, $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $T = 383$ К, $P = 1$ атм

Скорость образования гидропероксида кумола определяется концентрациями RH (рис. 15, а) и $ROO\dot{O}$ (рис. 15, б). Снижение скорости образования гидропероксида кумола на конечном участке ее временной зависимости (рис. 14, а) связано с уменьшением концентрации кумола RH (рис. 15, а), а начальный участок этой кривой определяется концентрацией $ROO\dot{O}$ (рис. 15, б).

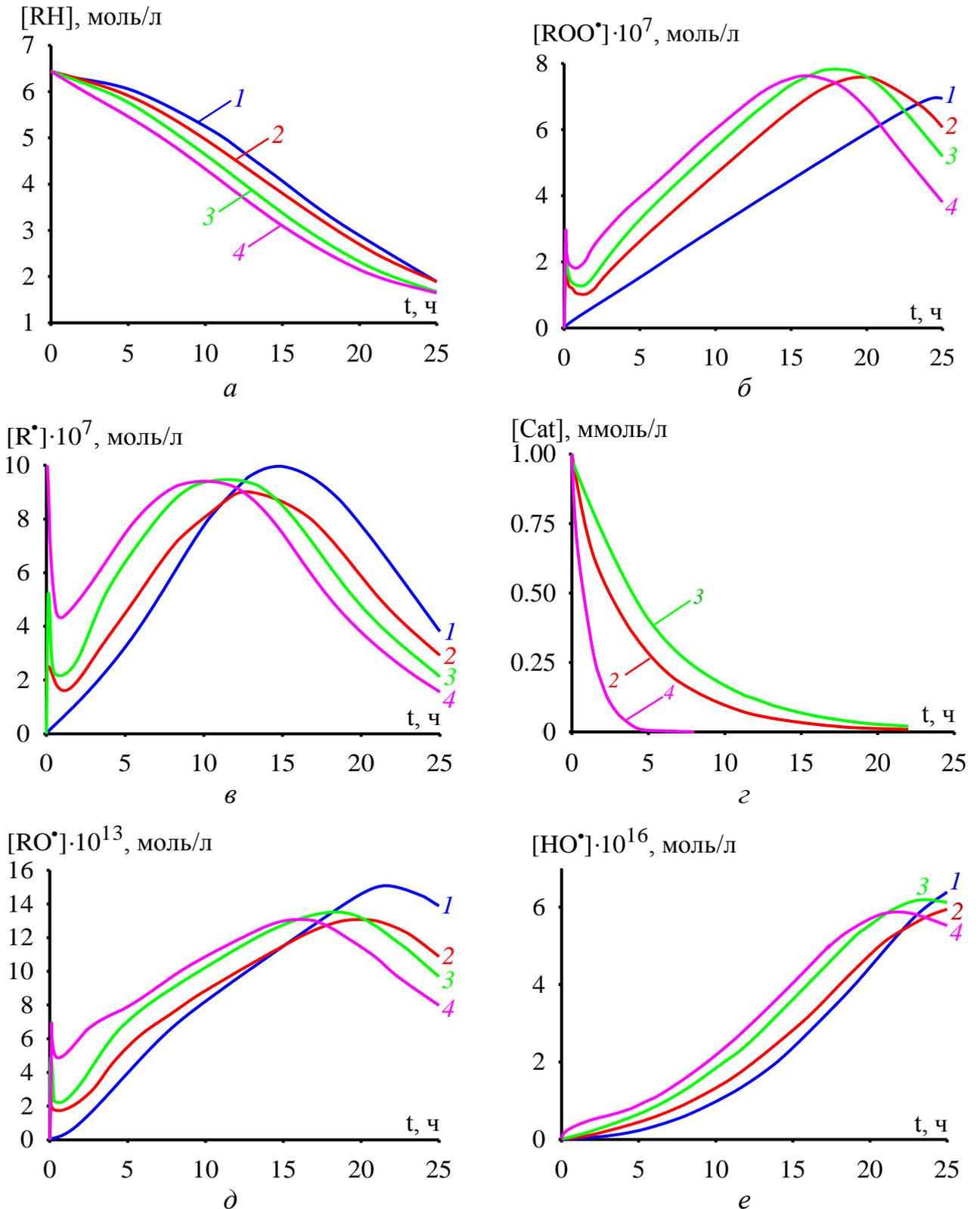


Рис. 15. Временные зависимости концентраций кумола (а), кумилпероксильного радикала (б), кумильного радикала (в), катализатора (г), кумилоксильного радикала (д) и гидроксильного радикала (е) в окислении кумола; условия вычислительных экспериментов: $[Zn]_0$ (2), $[Hg]_0$ (3), $[Cd]_0$ (4): 0 (1), 1 ммоль/л; $[RH]_0 = 6.44$ моль/л, $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $T = 393$ К, $P = 1$ атм

Из всех скоростей реакций образования ROO^\bullet наибольшее значение имеет скорость реакции (10) (рис. 14, б). Эта скорость равна скорости реакции (11) (рис. 14, а). Данный результат вполне логичен, так как это основные реакции продолжения цепи, по которым радикалы ROO^\bullet и R^\bullet переходят друг в друга. Концентрации ROO^\bullet (рис. 15, б) и R^\bullet (рис. 15, в) находятся в состоянии динамического равновесия. Отсюда следуют два заключения:

1) реакции (10) и (11) нельзя использовать для объяснения изменения концентрации ROO^\bullet в условиях постоянства $[\text{O}_2]$ (соотношение скоростей данных реакций просто устанавливает пропорцию между концентрациями ROO^\bullet и R^\bullet);

2) для объяснения временной зависимости концентрации ROO^\bullet (рис. 15, б) нужно рассматривать скорости образования ROO^\bullet и R^\bullet совместно. Из оставшихся реакций образования ROO^\bullet и R^\bullet наибольшие значения скоростей имеют реакции (6), (13) и (14) (рис. 14, ж-и). Первый максимум на временной зависимости скорости образования гидропероксида кумола (рис. 11-13 (все а)) связан с повышенной концентрацией радикалов ROO^\bullet (рис. 15, б), образующихся из радикалов R^\bullet (рис. 15, в), которые сами образуются по реакции (6) (рис. 14, ж), – и это логично, ни с чем другим первый максимум не может быть связан, так как в начальный момент времени в реакционной смеси есть только RH , катализатор и кислород, поступающий из воздуха. Скорость данной реакции (рис. 14, ж) уменьшается пропорционально уменьшению концентрации катализатора в реакционной смеси в результате его дезактивации (рис. 15, з).

Второй максимум на временной зависимости скорости образования гидропероксида кумола (рис. 11-13, все а) связан с эффектом автоинициирования. Из-за увеличения скоростей распада гидропероксида кумола по реакциям (7)-(9) (рис. 14, к-м) в реакционной смеси по мере накопления гидропероксида кумола возрастает концентрация радикалов RO^\bullet и $^\bullet\text{OH}$ (рис. 15, д, е), которые в основном через реакции (13) и (14) (рис. 14, з, и) превращаются в радикалы R^\bullet и ROO^\bullet . Увеличение концентрации ROO^\bullet (рис. 15, б) приводит к появлению второго максимума на временной зависимости скорости образования гидропероксида кумола (рис. 11-13, все а, рис. 14, а).

Рассмотрим изменение скоростей образования побочных продуктов в течение окисления кумола. Временные зависимости скоростей образования всех побочных продуктов – это возрастающие функции (как минимум на своем конечном участке). С увеличением начальной концентрации катализатора скорость образования диметилфенилкарбинола РОН возрастает на начальном этапе процесса и уменьшается на конечном этапе (рис. 11-13, все б). Это связано с тем, что РОН в основном образуется по реакциям (31) и (32). Поэтому зависимость скорости образования РОН от начальной концентрации катализатора (рис. 11-13, все б) повторяет зависимость скорости образования РООН от начальной концентрации катализатора (рис. 11-13, все а).

Скорости образования ацетофенона $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (рис. 11-13, все в) и α -метилстирола $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (рис. 11-13, все д) возрастают с увеличением начальной концентрации катализатора из-за увеличения скоростей реакций (27) и (35), так как скорость образования диметилфенилкарбинола РОН возрастает (рис. 11-13, все б).

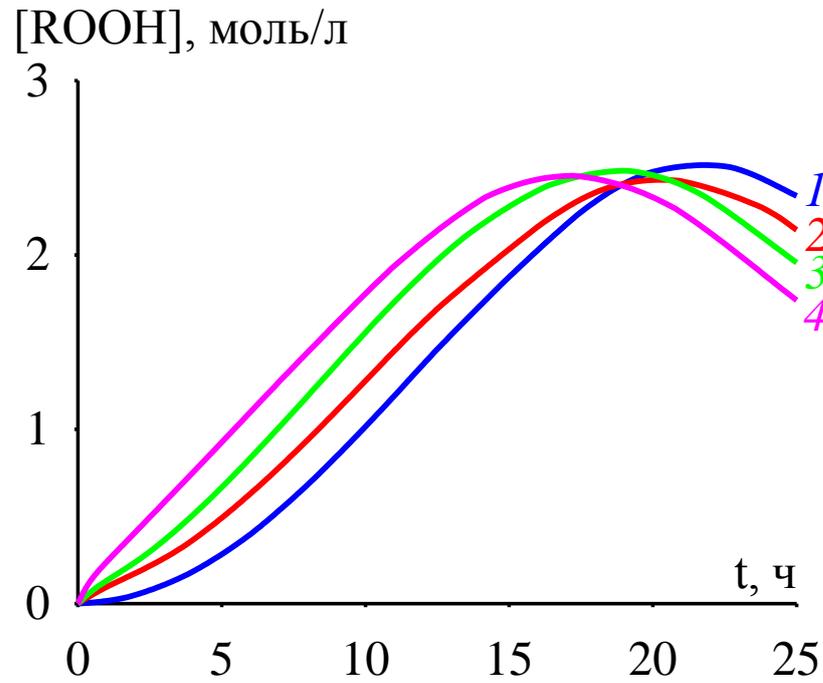
Скорость образования фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{ОН}$ увеличивается с возрастанием начальной концентрации катализатора (рис. 11-13, все з) из-за увеличения скоростей реакций (29) и (34), поэтому на временной зависимости скорости образования фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{ОН}$ (рис. 11-13, все з) имеется максимум. Значение скорости образования $\text{C}_6\text{H}_5\text{ОН}$ в максимуме тем больше, чем больше начальная концентрация катализатора (рис. 11-13, все з). Возникновение максимума связано с протеканием реакции (30).

Из всех побочных продуктов наибольшую скорость образования имеет диметилфенилкарбинол РОН (рис. 11-13, все б). Это увеличение скорости осуществляется по реакции (32) – основная причина снижения селективности с возрастанием начальной концентрации катализатора.

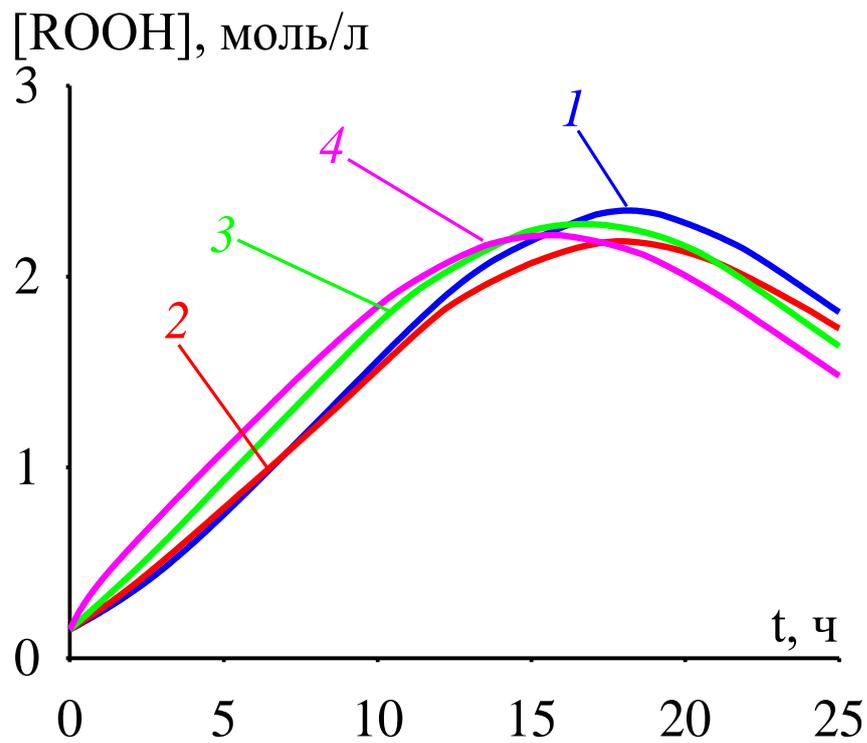
Кинетический анализ показал, что при относительно низких начальных концентрациях катализаторов окисление кумола можно вести так, чтобы на начальных стадиях процесса (до 15 часов) потеря селективности

компенсировалась увеличением скорости образования гидропероксида кумола. Фактически это означает, что наиболее целесообразным для использования в промышленных условиях является тот катализатор, который больше всех увеличит скорость образования гидропероксида кумола. Для того чтобы определить наиболее подходящий катализатор, с помощью кинетической модели получили временные зависимости концентрации гидропероксида кумола в каталитическом окислении кумола (начальная концентрация всех катализаторов 1 ммоль/л) – см. рис. 16. Анализ данных зависимостей показал, что целесообразно применять 2-этилгексаноат Cd, так как скорость накопления гидропероксида кумола (целевого продукта) в этом случае максимальна как в случае отсутствия продуктов окисления, в том числе, инициатора (рис. 16, *a*), так и при наличии побочных продуктов окисления в реакционной смеси в начальный момент времени (рис. 16, *б*).

В работе [73] утверждали, что скорость накопления гидропероксида кумола в окислении кумола в присутствии 2-этилгексаноата Zn решающим образом должна зависеть от концентрации промежуточных аддуктов. Расчеты, проведенные в настоящей диссертации на кинетической модели, действительно показали, что скорость накопления гидропероксида кумола зависит от концентрации промежуточного аддукта $ROOH \cdot Cat$ (рис. 17, *a*).



a



б

Рис. 16. Временные зависимости накопления гидропероксида кумола в окислении кумола (а) и шихты (б); условия вычислительных экспериментов: $[Zn]_0$ (2), $[Hg]_0$ (3), $[Cd]_0$ (4): 0 (1), 1 ммоль/л; $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $T = 393$ К, $P = 1$ атм; $[RH]_0 = 6.44$ моль/л (а); $[RH]_0 = 6.19$ моль/л, $[ROOH]_0 = 0.15$ моль/л, $[ROH]_0 = 0.08$ моль/л, $[HCOOH]_0 = 0.018$ моль/л, $[C_6H_5C(O)CH_3]_0 = 0.024$ моль/л (б)

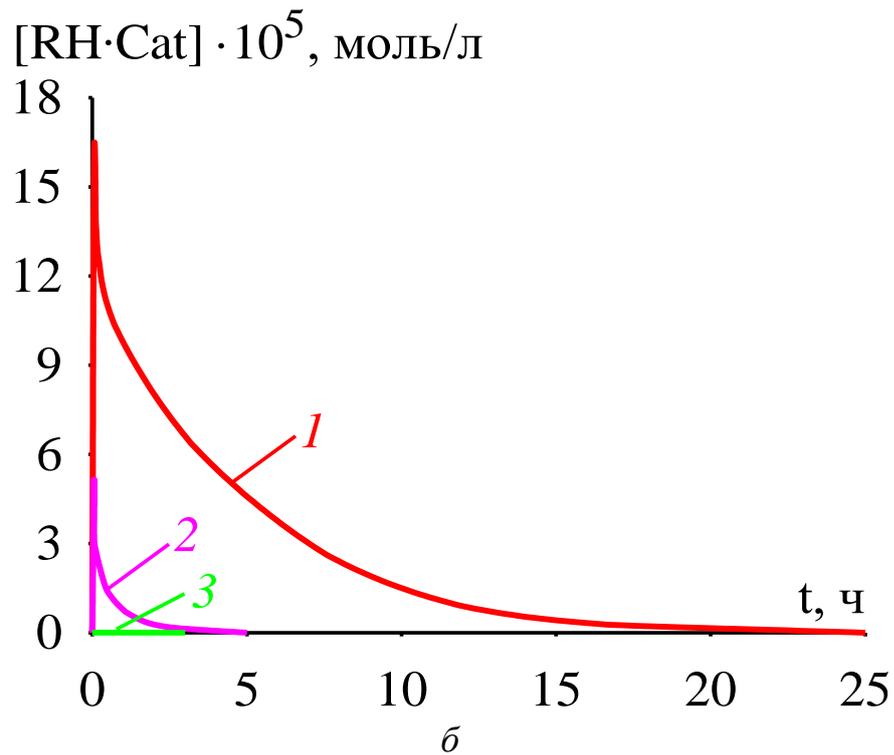
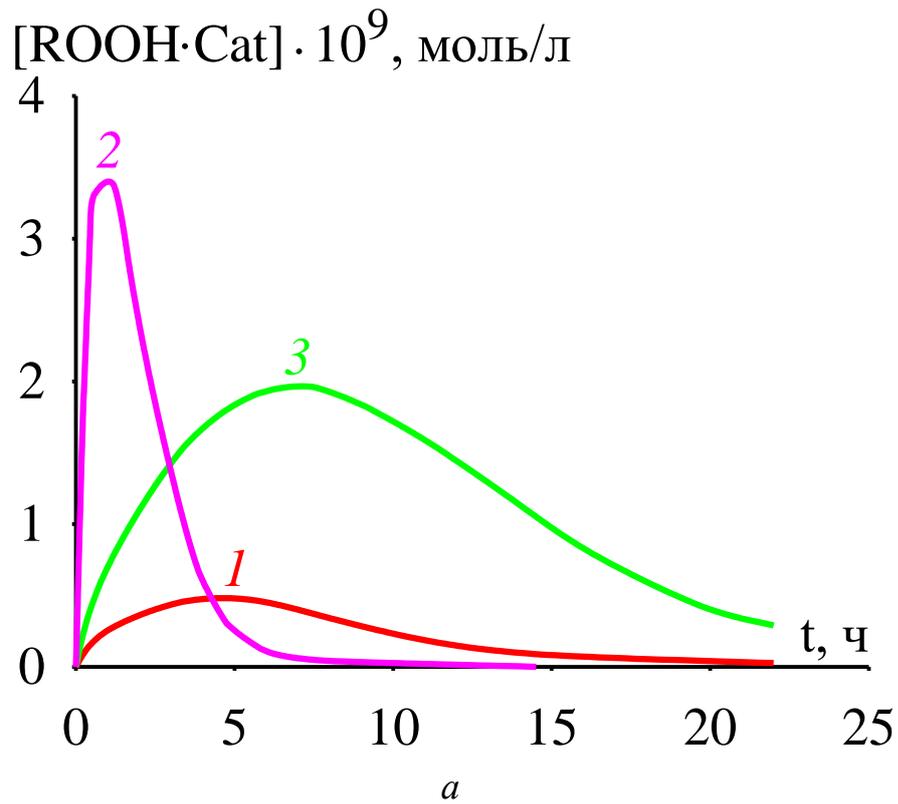


Рис. 17. Временные зависимости концентраций промежуточных аддуктов $\text{ROOH} \cdot \text{Cat}$ (а) и $\text{RH} \cdot \text{Cat}$ (б) в окислении кумола; условия вычислительных экспериментов: $[\text{Zn}]_0$ (1), $[\text{Cd}]_0$ (2), $[\text{Hg}]_0$ (3): 1 ммоль/л; $[\text{RH}]_0 = 6.44$ моль/л, $Y_{\text{O}_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $T = 393$ К, $P = 1$ атм

Из рис. 17, *а* видно, что концентрация промежуточного аддукта $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$ на начальных стадиях окисления кумола (характеризующихся появлением свободных радикалов) увеличивается в ряду $\text{Zn} < \text{Hg} < \text{Cd}$, как и концентрация гидропероксида кумола (рис. 16). Причем из рис. 17, *б* видно, что концентрации аддуктов $\text{RH}\cdot\text{Cat}$ во всех случаях превалируют над концентрациями аддуктов $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$ (рис. 17, *а*), но имеют другую последовательность ($\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$). Данный факт отчетливо показывает, что скорость накопления гидропероксида кумола в каталитическом окислении кумола зависит только от способности рассматриваемых катализаторов образовывать конкретный промежуточный аддукт $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$.

Распад аддукта $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$ приводит к образованию новых радикалов, а распад аддукта $\text{RH}\cdot\text{Cat}$ происходит под действием радикалов, уже присутствующих в реакционной системе, что не увеличивает общую концентрацию радикалов и скорость всего процесса.

В конечном итоге можно сказать, что за счет распада промежуточного аддукта $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$ увеличивается количество радикалов $\text{RO}\cdot$ и $\text{ROO}\cdot$, которые участвуют в циклических преобразованиях в радикально-цепном окислении кумола (рис. 18). В этих преобразованиях радикалы $\text{RO}\cdot$ и $\text{ROO}\cdot$ вступают в реакции с кумолом RH с образованием ROH и ROOH . Именно поэтому применение рассматриваемых катализаторов ведет к снижению селективности на поздних стадиях окисления кумола. При этом происходит смещение в сторону преимущественного образования побочных продуктов. В дальнейшем, использование дополнительных агентов для уменьшения распада $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$ в сторону $\text{RO}\cdot$ поможет избежать такого смещения и увеличить не только конверсию кумола в его окислении, но и селективность.

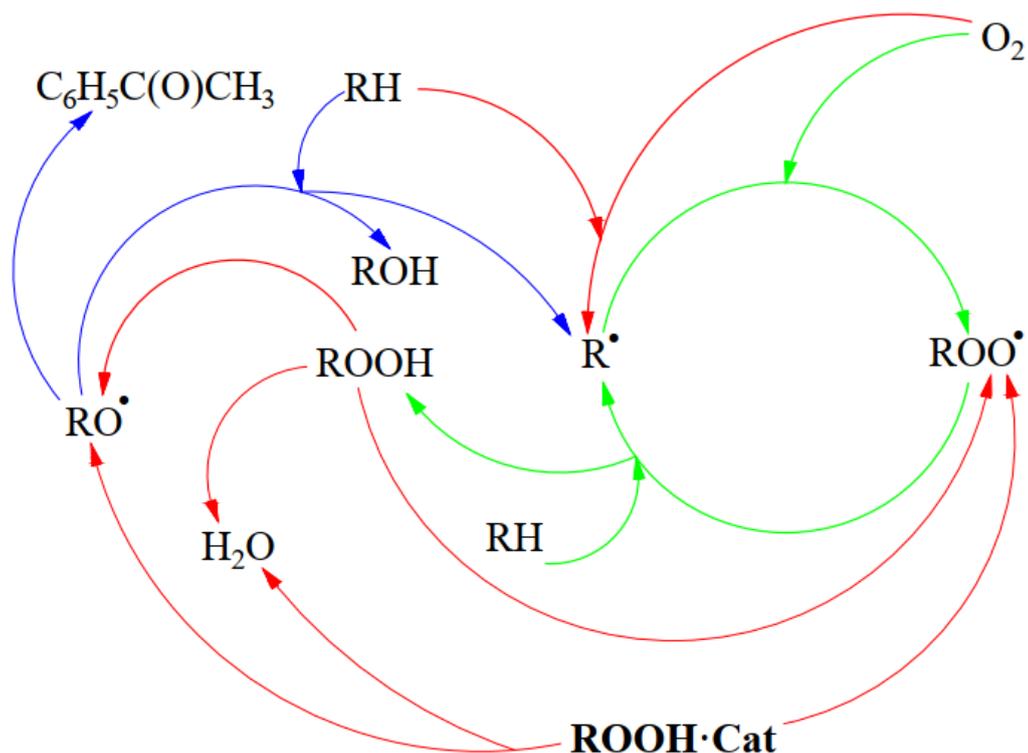


Рис. 18. Цикличность радикальных преобразований в окислении кумола; зеленые линии – быстрые преобразования; красные линии – медленные преобразования; синие линии – преобразования с образованием побочных продуктов

Термодинамические характеристики образования и распада промежуточного аддукта $\text{ROOH}\cdot\text{Cat}$ (ΔH , ΔS , E и т.д.) во многом обуславливают наибольшую каталитическую активность 2-этилгексаноата Cd , так как все эти характеристики проходят через минимум в ряду Zn-Cd-Hg (табл. 4). Нерегулярность изменения свойств в ряду Zn-Cd-Hg хорошо известна и объясняется легкой деформируемостью d^{10} -электронных оболочек металлов 12 группы. В результате возникает дополнительный эффект поляризации, который приводит к возможности образования ковалентных связей. Деформируемость d^{10} -оболочки сверху вниз по 12 группе увеличивается [106], что приводит к легкости образования ковалентных связей у Hg . Однако и Zn легко образует такие связи (цинкорганические соединения). Cd в этом отношении уступает и Zn , и Hg (провал ковалентности) вследствие нерегулярности изменения поляризующего действия в ряду Zn-Cd-Hg . Способность атомов, молекул, ионов действием

собственного электронного поля смещать электронные оболочки других атомов, молекул, ионов (поляризующее действие) имеет различную природу у Zn и Hg. Поскольку радиус ионов металлов растет в ряду $Zn < Cd < Hg$, то максимальным поляризующим действием должен обладать Zn, однако в то же время в этом же ряду резко возрастает эффект дополнительной поляризации. То есть у Cd поляризующее действие минимально вследствие наложения двух закономерностей [107]:

1) рост поляризующего действия с увеличением деформируемости d^{10} -электронной оболочки в ряду $Zn < Cd < Hg$;

2) рост поляризующего действия из-за уменьшения радиуса иона металла в ряду $Hg > Cd > Zn$.

Таблица 4

Связь между свойствами металлов 12 группы и характеристиками (образования, распада) промежуточных аддуктов $ROOH \cdot Cat$

Параметры	Zn	Cd	Hg
Энтальпия образования аддукта ΔH , кДж/моль [108]	71	62	124
Энтропия образования аддукта ΔS , Дж/(моль·К) [108]	207	174	349
Энергия активации распада аддукта E , кДж/моль (см. табл. 3)	33.5	24.6	28.1
Предэкспоненциальный множитель A , s^{-1} (см. табл. 3)	$3.18 \cdot 10^5$	$2.28 \cdot 10^5$	$3.85 \cdot 10^5$
Энтальпия образования связи $Me - O_{ROOH}$ (здесь Me – металл), кДж/моль [108]	62-72	48	106
Радиус иона металла Me^{2+} , нм [108]	0.083	0.103	0.112
Первый потенциал ионизации I_1 , эВ [108]	9.39	8.99	10.43
Второй потенциал ионизации I_2 , эВ [108]	17.89	16.84	18.65

Таким образом, именно минимальное поляризующее действие приводит к «выпадению» Cd из «нормального» ряда элементов 12 группы. В связи с вышесказанным наибольшей каталитической активностью в распаде гидропероксидов должны обладать соединения Zn и Hg. Но в настоящей работе показано, что именно 2-этилгексаноат Cd разлагает гидропероксид кумола с наибольшей скоростью, и этот процесс требует наименьшей среди исследованных металлов энергии активации (табл. 4). В работе [107] отмечается меньшая устойчивость комплексных соединений Cd по сравнению с аналогичными комплексами Zn и Hg. Действительно, из рис. 17, *a* видно, что промежуточный аддукт ROOH·Cat в случае 2-этилгексаноата Cd быстрее всех распадается на свободные радикалы, имея при этом наименьшие значения энтальпии и энтропии образования аддукта (табл. 4).

Концентрация гидропероксида кумола накапливается во времени до определенного максимального значения, после чего понижается (рис. 16) из-за превалирования реакций, приводящих к его разложению (см. реакции (7)-(9), (14), (29)-(34) в кинетической схеме 2). В связи с этим имеет смысл вести окисление кумола до этой максимальной концентрации гидропероксида кумола. С увеличением температуры процесса время достижения максимальной концентрации гидропероксида кумола уменьшается (рис. 19). Причем для обеспечения разумных времен достижения максимальной концентрации гидропероксида кумола окисление кумола необходимо проводить при довольно высоких температурах (в условиях процесса, отраженных рис. 19, это температуры > 393 К).

В качестве критерия, отражающего производительность окисления кумола в момент достижения максимальной концентрации гидропероксида кумола и учитывающего достигаемую при этом конверсию кумола и селективность, использовали следующий критерий:

$$C = \frac{[\text{ROOH}]_{\text{max}}}{t_{\text{max}}} \left(1 - ([\text{RH}]_{t_{\text{max}}} / [\text{RH}]_0) \right) \frac{[\text{ROOH}]_{\text{max}} - [\text{ROOH}]_0}{[\text{RH}]_0 - [\text{RH}]_{t_{\text{max}}}}$$

где $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$ – максимальная концентрация гидропероксида кумола, моль/л; t_{max} – время достижения максимальной концентрации гидропероксида кумола, ч; $[\text{ROOH}]_0$ – начальная концентрация гидропероксида кумола, моль/л; $[\text{RH}]_{\text{max}}$ – концентрация кумола в момент времени t_{max} , моль/л; $[\text{RH}]_0$ – начальная концентрация кумола, моль/л; $1 - ([\text{RH}]_{\text{max}}/[\text{RH}]_0)$ – конверсия кумола в момент времени t_{max} ; $([\text{ROOH}]_{\text{max}} - [\text{ROOH}]_0)/([\text{RH}]_0 - [\text{RH}]_{\text{max}})$ – селективность.

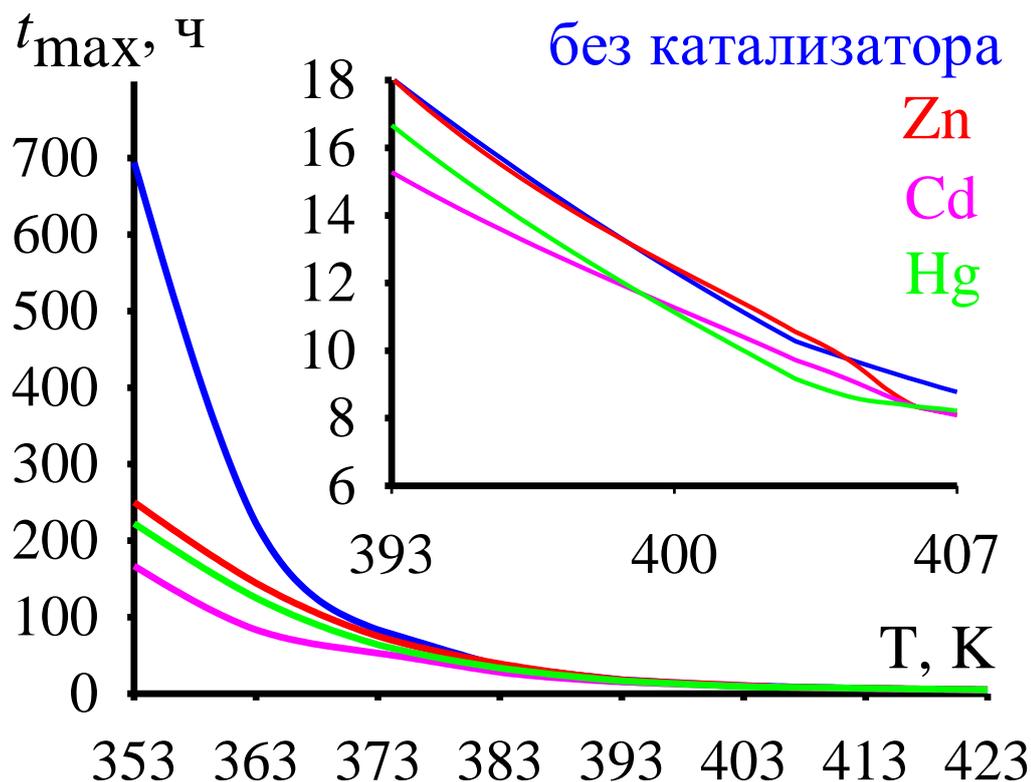


Рис. 19. Время достижения максимальной концентрации гидропероксида кумола в зависимости от температуры окисления кумола; условия вычислительных экспериментов: $Y_{\text{O}_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $P = 1$ атм; $[\text{RH}]_0 = 6.19$ моль/л, $[\text{ROOH}]_0 = 0.15$ моль/л, $[\text{ROH}]_0 = 0.08$ моль/л, $[\text{НСOOH}]_0 = 0.018$ моль/л, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_0 = 0.024$ моль/л, $[\text{Cat}]_0 = 1$ ммоль/л

При увеличении температуры окисления кумола критерий S возрастает до максимального значения, после чего понижается (рис. 20, а). В условиях процесса, отраженных рис. 20, максимум наблюдается в диапазоне температур возле значения 406 К, то есть в диапазоне умеренно высоких температур (393-413

К). В этом же диапазоне имеют максимумы и зависимости $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$ (рис. 20, б), конверсии кумола в момент времени t_{max} (рис. 20, в) и селективности в момент времени t_{max} (рис. 20, г) от температуры окисления кумола. Причем однозначно оценить влияние катализатора на ординату максимума в выделенном диапазоне умеренно высоких температур довольно проблематично (рис. 20). Тем не менее, можно отметить, что в этом диапазоне температур 2-этилгексаноаты Cd и Hg обеспечивают селективность в момент времени t_{max} , сопоставимую со значением некаталитического процесса, а 2-этилгексаноат Zn обеспечивает пониженную селективность в момент времени t_{max} по сравнению со значением для некаталитического процесса: без катализатора $\approx \text{Cd} \approx \text{Hg} > \text{Zn}$ (рис. 20, г).

По зависимостям критерия C от начальных концентраций рассматриваемых катализаторов при температуре 406 К, выбранной из диапазона умеренно высоких температур 393-413 К, видно, что при начальной концентрации 1 ммоль/л критерий C имеет максимальное или близкое к максимальному значение (с увеличением начальной концентрации катализатора значение C после своего максимального или близкого к максимальному значения уменьшается или после незначительного увеличения выходит на слабо убывающее плато) и зависит от катализатора, как $\text{Hg} > \text{Cd} \approx \text{Zn}$ (рис. 21, а). Время достижения максимального значения критерия C при начальной концентрации катализатора 1 ммоль/л в среднем одинаково для всех рассматриваемых катализаторов (рис. 21, б). Максимальная концентрация гидропероксида кумола (рис. 21, в), конверсия кумола (рис. 21, г) и селективность (рис. 21, д) при начальной концентрации катализатора 1 ммоль/л слабо зависят от катализатора и лежат в диапазоне 2.2-2.3 моль/л (значение 2.2 моль/л характерно для некаталитического процесса), 0.55-0.61 и 0.56-0.60 соответственно.

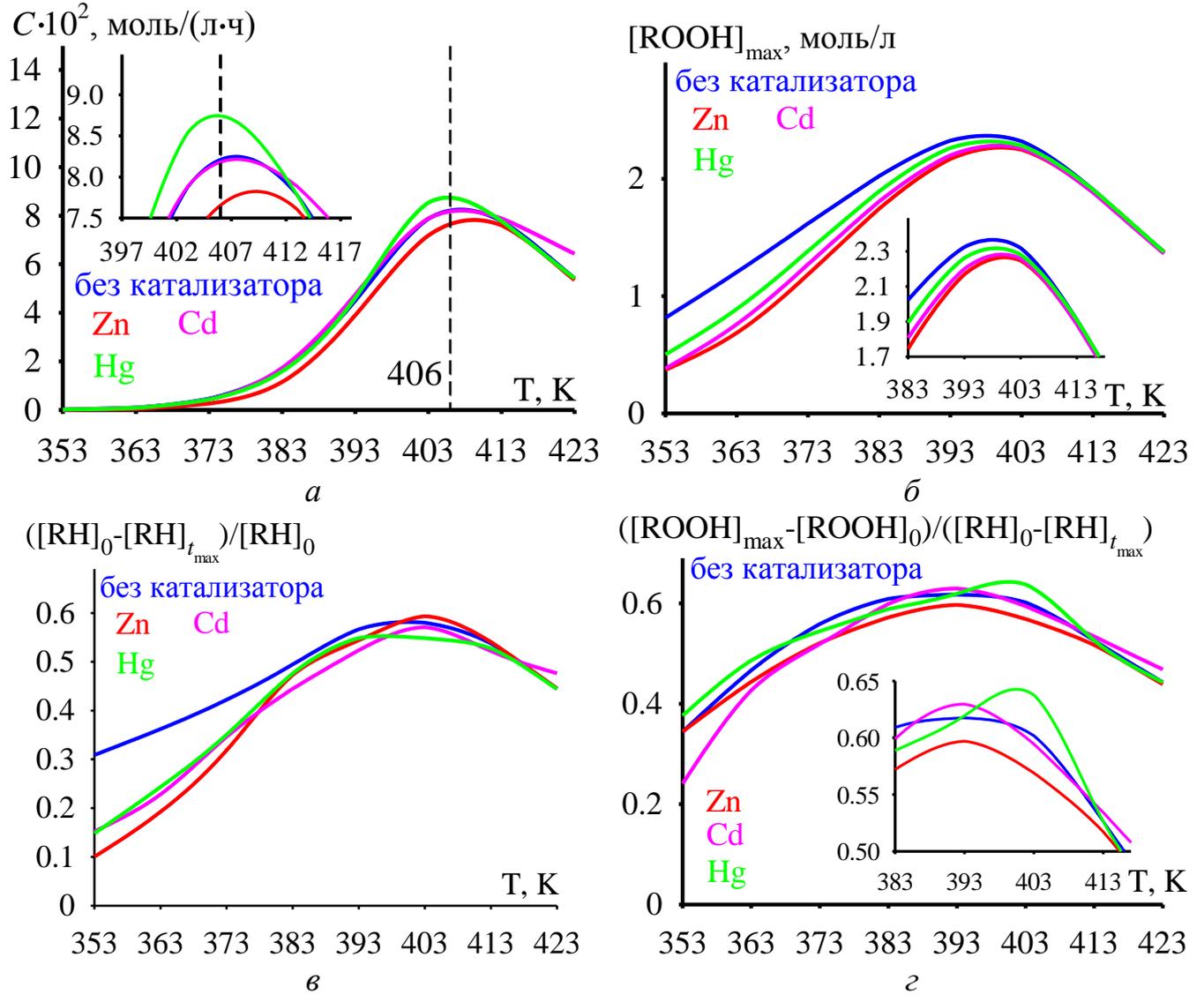


Рис. 20. Критерий C (а), $[ROOH]_{max}$ (б), конверсия кумола в момент времени t_{max} (в) и селективность в момент времени t_{max} (г) в зависимости от температуры окисления кумола; условия вычислительных экспериментов: $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $P = 1$ атм; $[RH]_0 = 6.19$ моль/л, $[ROOH]_0 = 0.15$ моль/л, $[ROH]_0 = 0.08$ моль/л, $[HCOOH]_0 = 0.018$ моль/л, $[C_6H_5C(O)CH_3]_0 = 0.024$ моль/л, $[Cat]_0 = 1$ ммоль/л

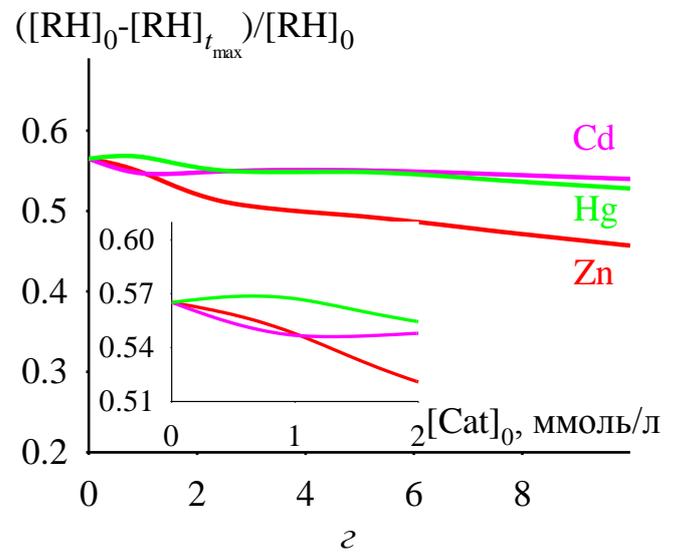
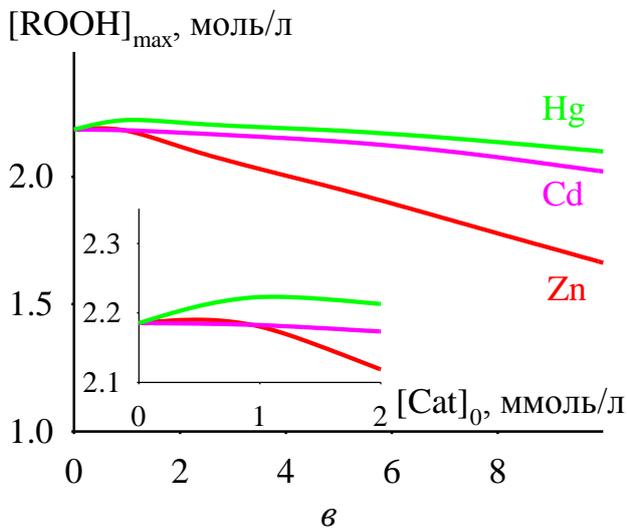
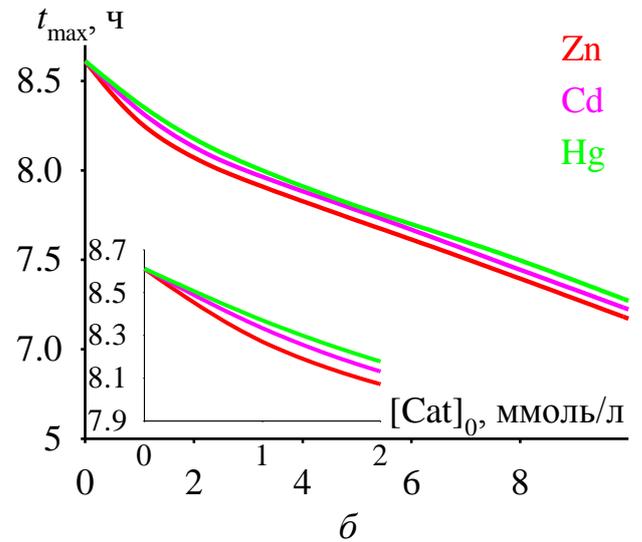
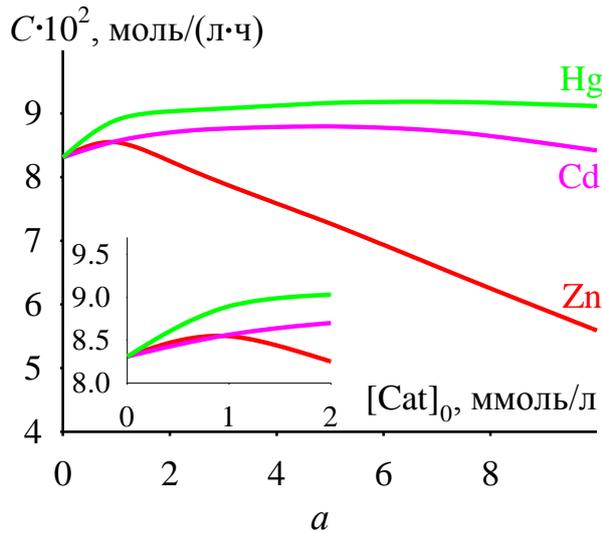
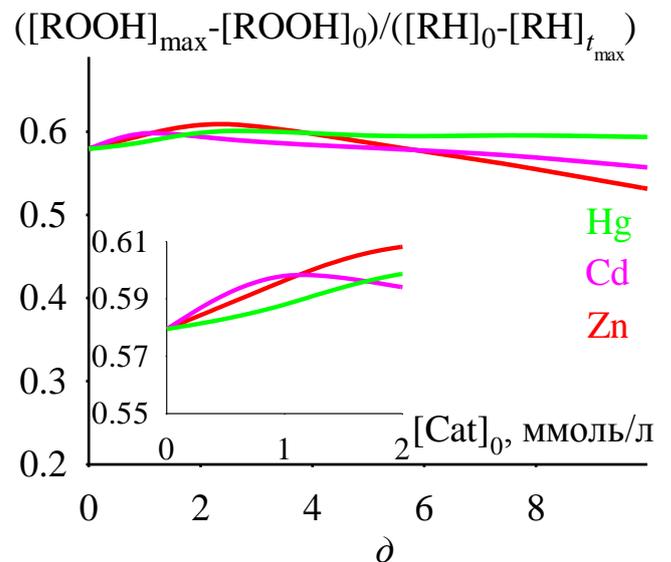


Рис. 21. Критерий C (а), t_{\max} (б), $[\text{ROOH}]_{\max}$ (в), конверсия кумола в момент времени t_{\max} (г) и селективность в момент времени t_{\max} (д) в зависимости от начальной концентрации катализатора; условия вычислительных экспериментов: $Y_{\text{O}_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $P = 1$ атм; $[\text{RH}]_0 = 6.19$ моль/л, $[\text{ROOH}]_0 = 0.15$ моль/л, $[\text{ROH}]_0 = 0.08$ моль/л, $[\text{НСOOH}]_0 = 0.018$ моль/л, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_0 = 0.024$ моль/л, $[\text{Cat}]_0 = 1$ ммоль/л



Следует отметить, что проведение окисления кумола в присутствии гомогенных катализаторов в промышленном масштабе создает проблему их выделения. Предположительно 2-этилгексаноат Cd может выделяться на последней стадии технологического производства фенола и ацетона – на стадии отделения фенола от кубовых продуктов ректификацией. 2-Этилгексаноат Cd из-за его меньшей фугитивности будет накапливаться в кубе ректификационной колонны. Кроме того, большая часть 2-этилгексаноата Cd будет дезактивированной после окисления кумола (рис. 22).

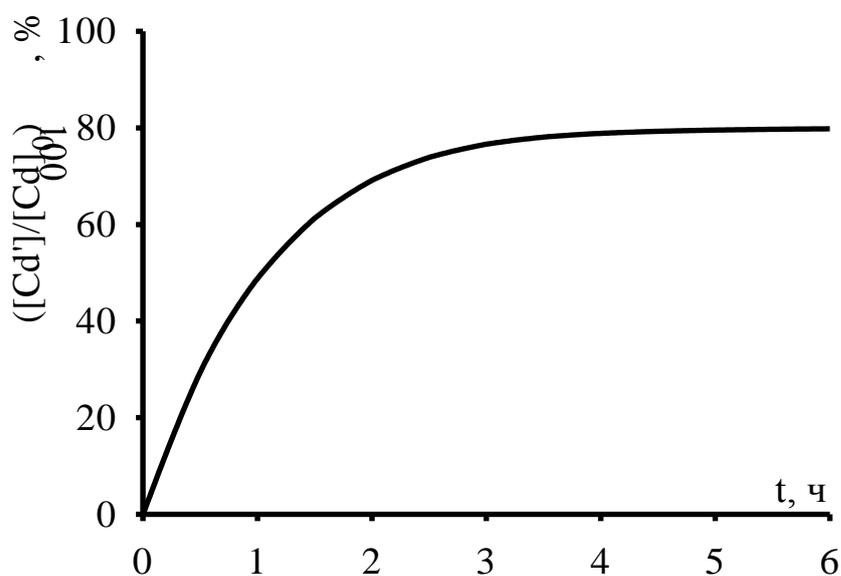


Рис. 22. Изменение доли катализатора в дезактивированной форме относительно начальной концентрации катализатора в течение окисления кумола; условия вычислительного эксперимента: $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $P = 1$ атм; $[RH]_0 = 6.19$ моль/л, $[ROOH]_0 = 0.15$ моль/л, $[ROH]_0 = 0.08$ моль/л, $[HCOOH]_0 = 0.018$ моль/л, $[C_6H_5C(O)CH_3]_0 = 0.024$ моль/л, $[Cd]_0 = 1$ ммоль/л

Это означает, что дезактивированный катализатор не повлияет ни на протекание разложения гидропероксида кумола на фенол и ацетон, ни на разделение продуктов этого разложения в ректификационных колоннах.

Результаты диссертации полностью опубликованы в работах [109-117]. На разных этапах выполнения работы соавторами в публикациях являлись

Н.В. Улитин, Х.Э. Харлампида, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Т.Ш. Нурмуродов, Н.М. Нуруллина, Н.Н. Зиятдинов, Н.П. Мирошкин, С.Н. Тунцева, О.В. Стоянов, Я.Л. Люлинская, М.Н. Денисова, В.И. Анисимова, Я.О. Межуев. Научный руководитель Н.В. Улитин поставил цель и задачи диссертации, принимал участие в обсуждении результатов и написании публикаций. К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.Н. Зиятдинов консультировали автора диссертации в области решения прямых и обратных задач химической кинетики, принимали участие в обсуждении результатов и написании публикаций. Х.Э. Харлампида, Н.М. Нуруллина, С.Н. Тунцева, М.Н. Денисова получили экспериментальные данные, которые использовал автор диссертации для решения обратных задач химической кинетики. Н.П. Мирошкин консультировал автора диссертации по вопросам промышленной реализации окисления кумола. О.В. Стоянов и Я.О. Межуев консультировали автора диссертации по вопросам получения олигомеров и полимеров из фенола – одного из целевых продуктов разложения гидропероксида кумола, являющегося, в свою очередь, целевым продуктом окисления кумола молекулярным кислородом. В.И. Анисимова консультировала автора диссертации по свойствам металлов 12 группы. Я.Л. Люлинская и Т.Ш. Нурмуродов оказывали помощь автору диссертации на этапе программной реализации решения прямых и обратных задач химической кинетики и на этапе визуализации результатов решения. Личный вклад автора диссертации заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения задач исследования, анализе результатов, формулировании заключения и участии в написании и подготовке публикаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационного исследования можно сделать следующие выводы.

1. На основе закона действующих масс, в виде жесткой системы нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих скорости временных изменений концентраций всех компонентов реакционной смеси, построена кинетическая модель окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноата Zn, Cd или Hg как катализатора. В результате решения обратной задачи химической кинетики найдены физически обоснованные значения неизвестных коэффициентов модели (предэкспоненциальных множителей и энергий активации в температурных аррениусовских зависимостях констант скоростей реакций), при которых кинетическая модель в пределах средней относительной погрешности 25% удовлетворительно описала экспериментальные данные по концентрациям реакционных смесей процессов окисления кумола и разложения гидропероксида кумола. Проведенный анализ чувствительности модели к изменению ее коэффициентов позволил на основе гипотетической кинетической схемы процесса, изначально используемой при построении модели, установить более простую возможную кинетическую схему. В возможную кинетическую схему вошли реакции образования промежуточных аддуктов из молекулярных компонентов реакционной смеси и молекул катализатора, классические реакции зарождения, продолжения и обрыва цепи, реакции зарождения цепи с участием промежуточных аддуктов и молекулярные реакции (в том числе, с участием промежуточных аддуктов). Из гипотетической кинетической схемы, изначально используемой при построении модели, в возможную кинетическую схему не вошли реакция распада аддукта «кумол – катализатор» на исходные реагенты, отдельные реакции зарождения и продолжения цепи с участием промежуточных аддуктов и отдельные реакции обрыва цепи.

2. По итогам решения прямых задач химической кинетики показано:

- каталитическая активность 2-этилгексаноатов Zn, Cd и Hg в окислении кумола вызвана тем, что они образуют промежуточные аддукты с гидропероксидом кумола, которые, в свою очередь, являются дополнительными источниками свободных радикалов из-за своей меньшей термической стабильности по сравнению с катализатором и самим гидропероксидом кумола как инициатором;

- применение рассматриваемых катализаторов: уменьшит время процесса для достижения необходимой конверсии кумола; увеличит конверсию кумола независимо от стадии окисления по сравнению с некаталитическим процессом, тем самым уменьшит расход рециркулирующего потока в промышленном процессе; позволит ускорить процесс даже в отсутствие инициатора в начальный момент времени; позволит не терять селективность даже на поздних стадиях процесса при относительно низких начальных концентрациях катализаторов (≤ 2.5 ммоль/л);

- наиболее целесообразным катализатором для использования в промышленном процессе окисления кумола является 2-этилгексаноат Cd, так как скорость накопления гидропероксида кумола (целевого продукта) в этом случае будет максимальной как в случае отсутствия продуктов окисления, в том числе инициатора, так и при наличии побочных продуктов окисления в реакционной смеси в начальный момент времени;

- достижение максимального значения критерия, отражающего производительность промышленного процесса окисления кумола в момент достижения максимальной концентрации гидропероксида кумола (целевого продукта) и учитывающего достигаемую при этом конверсию кумола и селективность, за самое короткое время при селективности, сопоставимой с селективностью некаталитического процесса, из всех рассмотренных катализаторов обеспечивает 2-этилгексаноат Cd при сравнительно низкой своей начальной концентрации (1 ммоль/л) в условиях умеренно высоких температур процесса (393-413 K);

- применение 2-этилгексаноата Cd в качестве гомогенного катализатора в промышленном процессе окисления кумола не создаст проблемы его выделения, поскольку большая часть катализатора будет дезактивированной после процесса, то есть дезактивированный катализатор не повлияет ни на протекание процесса разложения гидропероксида кумола на фенол и ацетон, ни на разделение продуктов процесса разложения гидропероксида кумола в ректификационных колоннах, кроме того, оставшийся активным 2-этилгексаноат Cd может выделяться на последней стадии технологического производства фенола и ацетона – на стадии отделения фенола от кубовых продуктов ректификацией (катализатор из-за его меньшей фугитивности будет накапливаться в кубе ректификационной колонны).

3. Высокая каталитическая способность в случае 2-этилгексаноата Cd объясняется тем, что промежуточный аддукт «гидропероксид кумола – 2-этилгексаноат Cd» быстрее всех распадается на свободные радикалы, имея при этом наименьшие значения энтальпии и энтропии образования аддукта по сравнению со случаями образования промежуточных аддуктов с участием 2-этилгексаноатов Zn и Hg.

Дальнейшее развитие научного направления, представленного в диссертации, заключается: 1) в исследовании возможности распространения установленной кинетической схемы окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы на процессы окисления других ароматических углеводородов (например, 1,4-диизопропилбензола, этилбензола), катализируемые соединениями переходных металлов, с целью объяснения наблюдаемых экспериментально закономерностей с помощью кинетического моделирования; 2) в исследовании работоспособности 2-этилгексаноатов металлов 12 группы в промышленном окислении кумола с помощью цифрового двойника процесса, который будет реализован в универсальной моделирующей программе (например, Aspen HYSYS и т.п.) и в который в качестве кинетического модуля будет встроена представленная в диссертации кинетическая модель.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Parameswaranpillai, J. Epoxy composites: fabrication, characterization and applications / J. Parameswaranpillai, H. Pulikkalparambil, S.M. Rangappa, S. Siengchin. – Weinheim: Wiley-VCH, 2021. – 430 p. <https://doi.org/10.1002/9783527824083>
2. Michelena, A.H. Sustainable manufacture of natural fibre reinforced epoxy resin composites with coupling agent in the hardener / A.H. Michelena, J. Summerscales, J. Graham-Jones, W. Hall // Journal of Composites Science. – 2022. – V. 6. – Article 97. <https://doi.org/10.3390/jcs6030097>
3. Purse, M. Reactive molecular dynamics study of the thermal decomposition of phenolic resins / M. Purse, G. Edmund, S. Hall, B. Howlin, I. Hamerton, S. Till // Journal of Composites Science. – 2019. – V. 3. – Article 32. <https://doi.org/10.3390/jcs3020032>
4. Burmistr, M.V. Antifriction and construction materials based on modified phenol-formaldehyde resins reinforced with mineral and synthetic fibrous fillers / M.V. Burmistr, V.S. Boiko, E.O. Lipko, K.O. Gerasimenko, Yu.P. Gomza, R.L. Vesnin, A.V. Chernyayev, V.A. Ananchenko, V.L. Kovalenko // Mechanics of Composite Materials. – 2014. – V. 50, №2. – P. 213-222. <https://doi.org/10.1007/s11029-014-9408-0>
5. Abdeen, M.A. Preparation and physical characterization of conjugated polymer-polycarbonate polymer blends / M.A. Abdeen, A.S. Ayesh, S.S. Ibrahim, R.H.A. Khaldi // Journal of Composite Materials. – 2014. – V. 48, №16. – P. 1947-1957. <https://doi.org/10.1177/0021998313492360>
6. Brunella, V. Thermal/electrical properties and texture of carbon black PC polymer composites near the electrical percolation threshold / V. Brunella, B.G. Rossatto, C. Mastropasqua, F. Cesano, D. Scarano // Journal of Composites Science. – 2021. – V. 5. – Article 212. <https://doi.org/10.3390/jcs5080212>
7. Khvatov, A.V. Thermal and physical and mechanical properties of polysulfone composites with carbon nanotubes / A.V. Khvatov, P.N. Brevnov, N.G. Shilkina,

S.M. Lomakin // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2019. – V. 13, №3. – P. 519-524. <https://doi.org/10.1134/S1990793119030175>

8. Deberdeev, T.R. Aromatic polysulfones: strategies of synthesis, properties, and application / T.R. Deberdeev, A.I. Akhmetshina, L.K. Karimova, E.K. Ignat'eva, N.R. Galikhmanov, S.V. Grishin, A.A. Berlin, R.Ya. Deberdeev // Polymer Science, Series D. – 2020. – V. 13, №3. – P. 320-328. <https://doi.org/10.1134/S1995421220030065>

9. Vaidya, U. Mechanical response and processability of wet-laid recycled carbon fiber PE, PA66 and PET thermoplastic composites / U. Vaidya, M. Janney, K. Graham, H. Ghossein, M. Theodore // Journal of Composites Science. – 2022. – V. 6. – Article 198. <https://doi.org/10.3390/jcs6070198>

10. Kim, J. Effects of alkali-treatment and feeding route of henequen fiber on the heat deflection temperature, mechanical, and impact properties of novel henequen fiber/polyamide 6 composites / J. Kim, D. Cho // Journal of Composites Science. – 2022. – V. 6. – Article 89. <https://doi.org/10.3390/jcs6030089>

11. Global cumene market size study, by production (zeolite, solid phosphoric acid, aluminum chloride), by application (phenol, acetone, others), and regional forecasts 2022-2028 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.giiresearch.com/report/bzc1090047-global-cumene-market-size-study-by-production.html>, свободный.

12. Hock, H. Autoxydation von kohlenwasserstoffen, IX. Mitteil.: Über peroxyde von benzol-derivaten / H. Hock, S. Lang // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). – 1944. – V. 77, №3-4. – P. 257-264. <https://doi.org/10.1002/cber.19440770321>

13. Wallace, J. Phenol / J. Wallace // Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology: in 27 v. V. 18. – 4th ed. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998. – P. 286-291.

14. Hammerich, O. Oxidation of hydrocarbons / O. Hammerich // Organic electrochemistry/ ed. by O. Hammerich, B. Speiser. – 5th ed. – Boca Raton: CRC Press, 2015. – P. 891-916. <https://doi.org/10.1201/b19122-33>

15. Пат. 6646139 US. Process for producing propylene oxide / T. Seo, J. Tsuji; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company, Limited. – №10/220501; заявл. 19.03.2001; опубл. 11.11.2003.

16. Methanol: the basic chemical and energy feedstock of the future. Asinger's vision today / ed. by M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, F. Schmidt, H.-J. Wernicke. – Berlin-Heidelberg: Springer, 2014. – 677 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39709-7>

17. Sheehan, R.J. Terephthalic acid, dimethyl terephthalate, and isophthalic acid / R.J. Sheehan // Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: in 40 v. V. 36. – 7th ed. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – P. 17-28. https://doi.org/10.1002/14356007.a26_193.pub2

18. Shutkina, O.V. Catalytic synthesis of cumene from benzene and acetone / O.V. Shutkina, O.A. Ponomareva, I.I. Ivanova // Petroleum Chemistry. – 2013. – V. 53, №1. – P. 20-26. <https://doi.org/10.1134/S096554411301009X>

19. Miyamoto, A. Recent progress in the direct synthesis of phenol / A. Miyamoto // Applied Catalysis A: General. – 1994. – V. 114, №1. – P. N2-N3. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)85116-6](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)85116-6)

20. Klenk, H. Peroxy compounds, organic / H. Klenk, P.H. Götz, R. Siegmeier, W. Mayr // Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: in 40 v. V. 26. – 7th ed. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – P. 325-360. https://doi.org/10.1002/14356007.a19_199

21. Organic peroxide decomposition, release, and fire at Arkema Crosby following Hurricane Harvey flooding (investigation report) // U.S. chemical safety and hazard investigation board (CSB) / Report Number: 2017-08-I-TX. – 2018. – 154 p.

22. Sumitomo Chemical: annual report 2021 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.sumitomo-chem.co.jp/english/ir/library/annual_report/files/docs/ar2021e.pdf, свободный.

23. Пат. 0250024 E. Unsaturated peroxides and their use as cross-linking agents for polymers / J.P.J Verlaan, W.M. Beijleveld; заявитель и патентообладатель AKZO N.V. – №87201068.1; заявл. 09.06.1987; опубл. 23.12.1987.

24. Nijhuis, T.A. The production of propene oxide: catalytic processes and recent developments / T.A. Nijhuis, M. Makkee, J.A. Moulijn, B.M. Weckhuysen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2006. – V. 45, №10. – P. 3447-3459. <https://doi.org/10.1021/ie0513090>

25. Russo, V. Chemical and technical aspects of propene oxide production via hydrogen peroxide (HPPO process) / V. Russo, R. Tesser, E. Santacesaria, M. Di Serio // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – V. 52, №3. – P. 1168-1178. <https://doi.org/10.1021/ie3023862>

26. Sumitomo Chemical: annual report 2022 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.sumitomo-chem.co.jp/english/ir/library/annual_report/files/docs/ar2022e.pdf, СВОБОДНЫЙ.

27. Weber, M. Ch. 2. Noncatalyzed radical chain oxidation: cumene hydroperoxide / M. Weber, J.-B.G. Daldrup, M. Weber // *Liquid phase aerobic oxidation catalysis: industrial applications and academic perspectives* / ed. by Sh.S. Stahl, P.L. Alsters. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. – P. 15-31. <https://doi.org/10.1002/9783527690121.ch2>

28. Weber, M. Phenols / M. Weber, M. Weber // *Phenolic resins: a century of progress* / ed. by L. Pilato. – Berlin-Heidelberg: Springer, 2010. – P. 9-23. https://doi.org/10.1007/978-3-642-04714-5_2

29. Weber, M. Some safety aspects on the design of sparger systems for the oxidation of organic liquids / M. Weber // *Process Safety Progress*. – 2006. – V. 25, №4. – P. 326-330. <https://doi.org/10.1002/prs.10143>

30. Теория и практика жидкофазного окисления / отв. ред. Н.М. Эмануэль. – М.: Изд-во «Наука», 1974. – 330 с.

31. Pliss, E.M. Magnetic field effect on the oxidation of hydrocarbons by molecular oxygen / E.M. Pliss, A.M. Grobov, A.K. Kuzaev, A.L. Buchachenko // *Mendeleev Communications*. – 2017. – V. 27, №3. – P. 246-247. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.05.009>

32. Chavan, V.P. Intensification of synthesis of cumene hydroperoxide using sonochemical reactors / V.P. Chavan, P.R. Gogate // *Industrial & Engineering*

Chemistry Research. – 2011. – V. 50, №22. – P. 12433-12438.
<https://doi.org/10.1021/ie201098m>

33. Krongauz, V.V. Kinetics of catalyst-free thermal and photo-oxidation of cumene / V.V. Krongauz, J.F. O'Connell, M.T.K. Ling // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – V. 116. – P. 1285-1299. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3577-2>

34. Wittenberg, R. Cumene photo-oxidation over powder TiO₂ catalyst / R. Wittenberg, M.A. Pradera, J.A. Navio // Langmuir. – 1997. – V. 13, №8. – P. 2373-2379. <https://doi.org/10.1021/la961055a>

35. Zakoshansky, V. Phenol process celebrates its 60th anniversary: the role of chemical principles in technological breakthroughs / V. Zakoshansky // Russian Journal of General Chemistry. – 2009. – V. 79, №10. – P. 2244-2266. <https://doi.org/10.1134/S1070363209100260>

36. Kharlampidi, Kh.E. The kinetic modeling of cumene oxidation taking into account oxygen mass transfer / Kh.E. Kharlampidi, K.A. Tereshchenko, T.Sh. Nurmurodov, D.A. Shiyan, N.P. Miroshkin, N.N. Ziyatdinov, A.S. Ziganshina, N.M. Nurullina, S.L. Khursan, N.V. Ulitin // Chemical Engineering Journal. – 2020. – V. 392. – Article 123811. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123811>

37. Пат. 2006/0047142 US. Optimized liquid-phase oxidation / A.G. Wonders, H.W. Jenkins JR., L.R. Partin, W.S. Strasser, M. de Vreede; заявитель и патентообладатель Eastman Chemical Company. – №11/153993; заявл. 16.06.2005; опубл. 02.03.2006.

38. Пат. 2012/0283486 US. Process for the preparation of phenol from cumene / M. Burattini, R. Bagatin; заявитель и патентообладатель Versalis S.p.A. – №131508619; заявл. 29.10.2010; опубл. 08.11.2012.

39. Moore, A. Ch. 9.3. KBR phenol process/ A. Moore, R. Birkhoff // Handbook of petrochemicals production processes / ed. by R.A. Meyers. – The McGraw-Hill Companies, Inc., 2005. – 744 p.

40. Denisov, E.T. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005. – 1024 p. <https://doi.org/10.1201/9781420030853>
41. Xu, Sh. Process intensification on the selective catalytic oxidation of cumene with ionic liquids / Sh. Xu, J. Zhang, B. Chen, Zh. Lei // *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. – 2018. – V. 130. – P. 88-92. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.06.002>
42. Yang, M. Selective oxidation of cumene to the equivalent amount of dimethylbenzyl alcohol and cumene hydroperoxide / M. Yang, G. Qiu, Ch. Huang, X. Han, Y. Li, B. Chen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – V. 58, №43. – P. 19785-19793. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03476>
43. Sapunov, V.N. The role of N-hydroxyphthalimide in the reaction mechanism of liquid-phase oxidation of p-cumene / V.N. Sapunov, G.N. Koshel', Yu.B. Rummyantseva, E.A. Kurganova, N.D. Kukushkina // *Petroleum Chemistry*. – 2013. – V. 53, №3. – P. 171-176. <https://doi.org/10.1134/S0965544113030092>
44. Recupero, F. Free radical functionalization of organic compounds catalyzed by N-hydroxyphthalimide / F. Recupero, C. Punta // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107, №9. – P. 3800-3842. <https://doi.org/10.1021/cr040170k>
45. Sapunov, V.N. Kinetics and mechanism of cumene oxidation initiated by N-hydroxyphthalimide / V.N. Sapunov, E.A. Kurganova, G.N. Koshel // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2018. – V. 50, №1. – P. 3-14. <https://doi.org/10.1002/kin.21135>
46. Yang, G. Biomimetic catalytic system driven by electron transfer for selective oxygenation of hydrocarbon / G. Yang, Y. Ma, J. Xu // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – V. 126, №34. – P. 10542-10543. <https://doi.org/10.1021/ja047297b>
47. Ma, H. Selective oxidation of ethylbenzene by a biomimetic combination: hemin and N-hydroxyphthalimide (NHPI) / H. Ma, J. Xu, Q. Zhang, H. Miao, W. Wu // *Catalysis Communications*. – 2007. – V. 8, №1. – P. 27-30. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.05.023>

48. Hermans, I. Mechanism of the catalytic oxidation of hydrocarbons by N-hydroxyphthalimide: a theoretical study / I. Hermans, L. Vereecken, P.A. Jacobs, J. Peeters // *Chemical Communications*. – 2004. – V. 9. – P. 1140-1141. <https://doi.org/10.1039/B401050G>

49. Kuznetsova, N.I. Low-temperature oxidation of isopropylbenzene mediated by the system of NHPI, Fe(acac)₃ and 1,10-phenanthroline / N.I. Kuznetsova, D.E. Babushkin, V.N. Zudin, O.S. Koscheeva, L.I. Kuznetsova // *Catalysis Communications*. – 2021. – V. 149. – Article 106218. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106218>

50. Liao, Sh. Carbon nanotubes as catalyst for the aerobic oxidation of cumene to cumene hydroperoxide / Sh. Liao, F. Peng, H. Yu, H. Wang // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – V. 478. – P. 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.024>

51. Mu, Ch. Ni foams decorated with carbon nanotubes as catalytic stirrers for aerobic oxidation of cumene / Ch. Mu, K. Huang, T. Cheng, H. Wang, H. Yu, F. Peng // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 306. – P. 806-815. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.016>

52. Mu, Ch. A kinetics study on cumene oxidation catalyzed by carbon nanotubes: effect of N-doping / Ch. Mu, Y. Cao, H. Wang, H. Yu, F. Peng // *Chemical Engineering Science*. – 2018. – V. 177. – P. 391-398. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.11.016>

53. Yang, W.-J. Aerobic oxidation of cumene to cumene hydroperoxide catalyzed by metalloporphyrins / W.-J. Yang, C.-Ch. Guo, N.-Y. Tao, J. Cao // *Kinetics and Catalysis*. – 2010. – V. 51, №2. – P. 194-199. <https://doi.org/10.1134/S0023158410020047>

54. Kasaikina, O.T. Micellar catalysis in the oxidation of lipids / O.T. Kasaikina, A.A. Golyavin, D.A. Krugovov, Z.S. Kartasheva, L.M. Pisarenko // *Moscow University Chemistry Bulletin*. – 2010. – V. 65, №3. – P. 206-209. <https://doi.org/10.3103/S0027131410030193>

55. Kasaikina, O.T. Catalysis of radical reactions in mixed micelles of surfactants with hydroperoxides / O.T. Kasaikina, N.V. Potapova, D.A. Krugovov, L.M. Pisarenko

// Kinetics and Catalysis. – 2017. – V. 58, №5. – P. 556-562.
<https://doi.org/10.1134/S0023158417050093>

56. Kittipongpittaya, K. Association colloids formed by multiple surface active minor components and their effect on lipid oxidation in bulk oil / K. Kittipongpittaya, A. Panya, L. Cui, D.J. McClements, E.A. Decker // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2014. – V. 91, №11. – P. 1955-1965.
<https://doi.org/10.1007/s11746-014-2541-z>

57. Crites, Ch.-O.L. Insights into the mechanism of cumene peroxidation using supported gold and silver nanoparticles / Ch.-O.L. Crites, G.L. Hallett-Tapley, M. Frenette, M. González-Béjar, J.C. Netto-Ferreira, J.C. Scaiano // ACS Catalysis. – 2013. – V. 3, №9. – P. 2062-2071. <https://doi.org/10.1021/cs400337w>

58. Opeida, I.A. Silver nanoparticle catalysis of the liquid-phase radical chain oxidation of cumene by molecular oxygen / I.A. Opeida, A.R. Kytsya, L.I. Bazylyak, O.I. Pobigun // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2017. – V. 52, №6. – P. 369-374. <https://doi.org/10.1007/s11237-017-9492-z>

59. Zhang, M. Cumene liquid oxidation to cumene hydroperoxide over CuO nanoparticle with molecular oxygen under mild condition / M. Zhang, L. Wang, H. Ji, B. Wu, X. Zeng // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2007. – V. 16, №4. – P. 393-398. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60010-9](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60010-9)

60. Panayotova-Björnbom, E.N. Oxidation of cumene to hydroperoxide in the presence of platinum / E.N. Panayotova-Björnbom, D.I. Dimitrov, M.P. Popangelova, A.A. Petkov, P. Björnbom // Journal of Catalysis. – 1980. – V. 62, №1. – P. 79-83. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90422-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90422-4)

61. Kugel, V.Ya. Study of the initiation route of cumene liquid-phase oxidation over iron-aluminum oxide catalysts obtained by the alkoxy method / V.Ya. Kugel, M.V. Tsodikov, G.N. Bondarenko, Ye.V. Slivinskii, D.I. Kochubey, M.C. Hidalgo, J.A. Navio // Langmuir. – 1999. – V. 15, №2. – P. 463-468. <https://doi.org/10.1021/la980837w>

62. Jiang, J. Metalloporphyrin-mediated aerobic oxidation of hydrocarbons in cumene: Co-substrate specificity and mechanistic consideration / J. Jiang, R. Luo,

X. Zhou, F. Wang, H. Ji // *Molecular Catalysis*. – 2017. – V. 440. – P. 36-42.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.07.007>

63. Nowacka, A. Selective aerobic oxidation of cumene to cumene hydroperoxide over mono- and bimetallic trimesate metal-organic frameworks prepared by a facile «green» aqueous synthesis / A. Nowacka, P. Briantais, C. Prestipino, F.X. Llabrés i Xamena // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2019. – V. 7, №8. – P. 7708-7715. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06472>

64. Nowacka, A. Cobalt(II) bipyrazolate metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts in cumene aerobic oxidation: a tag-dependent selectivity / A. Nowacka, R. Vismara, G. Mercuri, M. Moroni, M. Palomino, K.V. Domasevitch, C. Di Nicola, C. Pettinari, G. Giambastiani, F.X. Llabrés i Xamena, S. Galli, A. Rossin // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – V. 59, №12. – P. 8161-8172. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00481>

65. Wang, F. Self-template synthesis of CuO@Cu₃(BTC)₂ composite and its application in cumene oxidation / F. Wang, Sh. Jia, D. Li, B. Yu, L. Zhang, Y. Liu, X. Han, R. Zhang, S. Wu // *Materials Letters*. – 2016. – V. 164. – P. 72-75. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.044>

66. Ivanov, S.K. Effect of the polarity of the medium on the decomposition of cumyl hydroperoxide and cumene autoxidation in the presence of Cu(II)-acetylacetonate / S.K. Ivanov, Chr. Karshalykov // *Journal of Catalysis*. – 1979. – V. 56, №2. – P. 141-149. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90100-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90100-3)

67. Turovskij, N. Anion effect on the cumene hydroperoxide decomposition in the presence of Cu(II) 1,10-phenanthrolinates / N. Turovskij, E. Raksha, Y. Berestneva, A. Eresko // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – V. 922. – Article 121371. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121371>

68. Matienko, L.I. Selective catalytic oxidation of hydrocarbons. New prospects / L.I. Matienko, L.A. Mosolova, G.E. Zaikov // *Russian Chemical Reviews*. – 2009. – V. 78, №3. – P. 211-230. <https://doi.org/10.1070/rc2009v078n03abeh003919>

69. Matienko, L.I. Supramolecular macrostructures in the mechanisms of catalysis with nickel or iron heteroligand complexes / L.I. Matienko, V.I. Binyukov, E.M. Mil,

G.E. Zaikov // *Current Organocatalysis*. – 2019. – V. 6, №1. – P. 36-43.
<http://doi.org/10.2174/2213337206666181231120410>

70. Bryant, J.R. Cumene oxidation by $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{O})]^{2+}$, revisited / J.R. Bryant, T. Matsuo, J.M. Mayer // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – V. 43, №4. – P. 1587-1592. <https://doi.org/10.1021/ic035298j>

71. Matsui, S. New cumene-oxidation systems: O₂ activator effects and radical stabilizer effects / S. Matsui, T. Fujita // *Catalysis Today*. – 2001. – V. 71, №1-2. – P. 145-152. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00450-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00450-3)

72. Kharlampidi, Kh.E. Design of cumene oxidation process / Kh.E. Kharlampidi, T.Sh. Nurmurodov, N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, N.P. Miroshkin, D.A. Shiyani, N.A. Novikov, O.V. Stoyanov, N.N. Ziyatdinov, T.V. Lapteva, S.L. Khursan // *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. – 2021. – V. 161. – Article 108314. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108314>

73. Kharlampidi, Kh.E. Catalytic systems based on magnesium and zinc compounds in the oxidation reactions of alkylarenes and the decomposition reactions of the corresponding hydroperoxides / Kh.E. Kharlampidi, N.M. Nurullina, N.N. Batyrshin, Yu.Kh. Usmanova // *Kinetics and Catalysis*. – 2018. – V. 59, №3. – P. 328-332. <https://doi.org/10.1134/S0023158418030096>

74. Perkel, A.L. Liquid-phase oxidation of cyclohexane. Elementary steps in the developed process, reactivity, catalysis, and problems of conversion and selectivity / A.L. Perkel, S.G. Voronina, G.G. Borkina // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. – 2018. – V. 67, №10. – P. 1747-1758. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2288-z>

75. Sumimoto, Sh. Zinc powder as an effective reducing reagent during liquid-phase oxidation of benzene to phenol using molecular oxygen over V-substituted heteropoly acid catalysts / Sh. Sumimoto, Ch. Tanaka, Sh. Yamaguchi, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, Sh. Tsuruya // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2006. – V. 45, №22. – P. 7444-7450. <https://doi.org/10.1021/ie060743e>

76. Henderson, W. Main group chemistry / W. Henderson. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2000. – 196 p.

77. Jensen, W.B. The place of zinc, cadmium, and mercury in the Periodic Table / W.B. Jensen // *Journal of Chemical Education*. – 2003. – V. 80, №8. – P. 952-961. <https://doi.org/10.1021/ed080p952>

78. Мастерс, К. Гомогенный катализ переходными металлами / К. Мастерс; пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 304 с.

79. Jiang, J. Metalloporphyrin-mediated aerobic oxidation of hydrocarbons in cumene: Co-substrate specificity and mechanistic consideration / J. Jiang, R. Luo, X. Zhou, F. Wang, H. Ji // *Molecular Catalysis*. – 2017. – V. 440. – P. 36-42. <http://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.07.007>

80. Brin, E.F. Study of converse problems in chemical kinetics as a method for the investigation of the mechanisms of complex reactions / E.F. Brin // *Russian Chemical Reviews*. – 1987. – V. 56, №3. – P. 252-263. <https://doi.org/10.1070/rc1987v056n03abeh003268>

81. Tikhonova, M.V. The kinetic model of *n*-decane oxidation in the presence of inhibitory composition / M.V. Tikhonova, G.G. Garifullina, A.Ya. Gerchikov, S.I. Spivak // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2014. – V. 46, №4. – P. 220-230. <https://doi.org/10.1002/kin.20848>

82. Carreon-Gonzalez, M. Thiophenols, promising scavengers of peroxy radicals: mechanisms and kinetics / M. Carreon-Gonzalez, A. Vivier-Bunge, J.R. Alvarez-Idaboy // *Journal of Computational Chemistry*. – 2019. – V. 40, №24. – P. 2103-2110. <https://doi.org/10.1002/jcc.25862>

83. Iioka, T. A kinetics study of ligand substitution reaction on dinuclear platinum complexes: stochastic versus deterministic approach / T. Iioka, S. Takahashi, Y. Yoshida, Y. Matsumura, Sh. Hiraoka, H. Sato // *Journal of Computational Chemistry*. – 2019. – V. 40, №1. – P. 279-285. <https://doi.org/10.1002/jcc.25588>

84. Wu, Y. Extracting the mechanisms and kinetic models of complex reactions from atomistic simulation data / Y. Wu, H. Sun, L. Wu, J.D. Deetz // *Journal of Computational Chemistry*. – 2019. – V. 40, №16. – P. 1586-1592. <https://doi.org/10.1002/jcc.25809>

85. Rodríguez, A. tsscds2018: a code for automated discovery of chemical reaction mechanisms and solving the kinetics / A. Rodríguez, R. Rodríguez-Fernández, S.A. Vázquez, G.L. Barnes, J.J.P. Stewart, E. Martínez-Núñez // *Journal of Computational Chemistry*. – 2018. – V. 39, №23. – P. 1922-1930. <https://doi.org/10.1002/jcc.25370>

86. Gubaydullin, I. Mathematical modeling of induction period of the olefins hydroalumination reaction by diisobutylaluminiumchloride catalyzed with Cp_2ZrCl_2 / I. Gubaydullin, K. Koledina, L. Sayfullina // *Engineering Journal*. – 2014. – V. 18, №1. – P. 13-24. <https://doi.org/10.4186/ej.2014.18.1.13>

87. Rasi, M. Hydrogen production by a photosynthetic bacterium: some analytical solutions / M. Rasi, L. Rajendran // *Chemical Engineering & Technology*. – 2015. – V. 38, №7. – P. 1235-1242. <https://doi.org/10.1002/ceat.201400381>

88. Malcata, F.X. Mathematics for enzyme reaction kinetics and reactor performance / F.X. Malcata. – Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, 2019. – 2 v.

89. Geiser, J. Iterative operator-splitting methods for nonlinear differential equations and applications / J. Geiser // *Numerical Methods for Partial Differential Equations*. – 2011. – V. 27, №5. – P. 1026-1054. <https://doi.org/10.1002/num.20568>

90. Durin, A. Semianalytical models to predict the crystallization kinetics of thermoplastic fibrous composites / A. Durin, N. Boyard, J.-L. Bailleul, N. Billon, J.-L. Chenot, J.-M. Haudin // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – V. 134, №8. – Article 44508. <https://doi.org/10.1002/app.44508>

91. Abdullin, A.I. Approach to solving the inverse problem of filtration based on descriptive regularization / A.I. Abdullin // *Lobachevskii Journal of Mathematics*. – 2019. – V. 40, №11. – P. 1892-1896. <https://doi.org/10.1134/S1995080219110027>

92. Badertdinova, E.R. Numerical method for solving the inverse problem of nonisothermal filtration / E.R. Badertdinova, M.Kh. Khairullin, M.N. Shamsiev, R.M. Khairullin // *Lobachevskii Journal of Mathematics*. – 2019. – V. 40, №6. – P. 718-723. <https://doi.org/10.1134/S1995080219060052>

93. Hattori, K. Kinetics of liquid phase oxidation of cumene in bubble column / K. Hattori, Y. Tanaka, H. Suzuki, T. Ikawa, H. Kubota // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. – 1970. – V. 3, №1. – P. 72-78. <https://doi.org/10.1252/jcej.3.72>
94. Dai, X. Efficient aerobic oxidation of ethylbenzene accelerated by Cu species in hydrotalcite / X. Dai, X. Li, Sh. Tang, X. Peng, X. Zheng, O. Jiang // *Catalysis Communications*. – 2021. – V. 149. – Article 106184. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106184>
95. Bhattacharya, A. Kinetic modeling of liquid phase autoxidation of cumene / A. Bhattacharya // *Chemical Engineering Journal*. – 2008. – V. 137, №2. – P. 308-319. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.043>
96. Andrigo, P. Phenol-acetone process: cumene oxidation kinetics and industrial plant simulation / P. Andrigo, A. Caimi, P. Cavalieri d'Oro, A. Fait, L. Roberti, M. Tampieri, V. Tartari // *Chemical Engineering Science*. – 1992. – V. 47, №9-11. – P. 2511-2516. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)87085-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)87085-5)
97. *Comprehensive chemical kinetics: in 22 v. V. 16. Liquid-phase oxidation* / ed. by C.H. Bamford, C.F.H. Tipper. – Amsterdam: Elsevier scientific publishing company, 1980. – 264 p.
98. Hendry, D.G. Rate constants for oxidation of cumene / D.G. Hendry // *Journal of the American Chemical Society*. – 1967. – V. 89, №21. – P. 5433-5438. <https://doi.org/10.1021/ja00997a025>
99. Rodríguez-Díaz, J.M. Study of the best designs for modifications of the Arrhenius equation / J.M. Rodríguez-Díaz, M.T. Santos-Martín // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. – 2009. – V. 95, №2. – P. 199-208. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2008.10.011>
100. Isachenko, R.V. Quadratic programming optimization with feature selection for nonlinear models / R.V. Isachenko, V.V. Strijov // *Lobachevskii Journal of Mathematics*. – 2018. – V. 39, №9. – P. 1179-1187. <https://doi.org/10.1134/S199508021809010X>

101. Dolan, E.D. On the local convergence of pattern search / E.D. Dolan, R.M. Lewis, V. Torczon // *SIAM Journal on Optimization*. – 2003. – V. 14, №2. – P. 567-583. <https://doi.org/10.1137/S1052623400374495>

102. Akhmadullina, L.F. Numerical methods for reaction kinetics parameters: identification of low-temperature propane conversion in the presence of methane / L.F. Akhmadullina, L.V. Enikeeva, I.M. Gubaydullin // *Procedia Engineering*. – 2017. – V. 201. – P. 612-616. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.09.654>

103. Mustafina, S.A. Search the kinetic parameters of the reduced scheme of α -methylstyrene dimerization reaction / S.A. Mustafina, V.A. Vaytiev, E.V. Stepashina // *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2014. – V. 9, №7. – P. 1118-1120.

104. Hastings, C. Hands-on start to Wolfram Mathematica and programming with the Wolfram language / C. Hastings, K. Mischo, M. Morrison. – 2nd ed. – Champaign (IL, USA): Wolfram Media, 2016. – 484 p.

105. Ascher, U.M. Computer methods for ordinary differential equations and differential-algebraic equations / U.M. Ascher, L.R. Petzold. – Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 1998. – 331 p.

106. Klopogge, J.Th. The Periodic Table: nature's building blocks. An introduction to the naturally occurring elements, their origins, and their uses / J.Th. Klopogge, C.P. Ponce, T.A. Loomis. – Amsterdam: Elsevier Inc., 2020. – 930 p.

107. Cotton, F.A. Advanced inorganic chemistry / F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann. – 6th ed. – New York: John Wiley & Sons, 1999. – 1355 p.

108. Nurullina, N.M. Cumyl hydroperoxide decomposition under the action of group II metal compounds / N.M. Nurullina, N.N. Batyrshin, Kh.E. Kharlampidi // *Kinetics and Catalysis*. – 2013. – V. 54, №6. – P. 662-666. <https://doi.org/10.1134/S0023158413060098>

109. Ulitin, N.V. The cumene oxidation and cumene hydroperoxide decomposition in the presence of Zn, Cd or Hg 2-ethylhexanoate: kinetic model and analysis of its sensitivity / N.V. Ulitin, Kh.E. Kharlampidi, K.A. Tereshchenko, N.A. Novikov, D.A. Shiyan, T.Sh. Nurmurodov, N.M. Nurullina, N.N. Ziyatdinov, N.P. Miroshkin //

Molecular Catalysis. – 2021. – V. 515. – Article 111886.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111886>

110. Ulitin, N.V. Prospects for the use of Zn, Cd and Hg 2-ethylhexanoates as catalysts for cumene oxidation / N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, N.A. Novikov, T.Sh. Nurmurodov, D.A. Shiyan, N.M. Nurullina, Kh.E. Kharlampidi, S.N. Tuntseva, O.V. Stoyanov // Applied Catalysis A, General. – 2022. – V. 636. – Article 118584.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118584>

111. Ulitin, N.V. Catalytic properties of metals of the 2nd and 12th groups in cumene oxidation / N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, N.A. Novikov, D.A. Shiyan, Y.L. Lyulinskaya, N.M. Nurullina, M.N. Denisova, V.I. Anisimova, T.Sh. Nurmurodov, Kh.E. Kharlampidi // Applied Catalysis A, General. – 2023. – V. 653. – Article 119044.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119044>

112. Ulitin, N.V. The effect of metals of the 2nd and 12th groups on the productivity and selectivity of cumene oxidation – the first stage of the technological chain for the production of polymer composites / N.V. Ulitin, D.A. Shiyan, Y.L. Lyulinskaya, N.A. Novikov, K.A. Tereshchenko, N.M. Nurullina, M.N. Denisova, Kh.E. Kharlampidi, Y.O. Mezhev // Journal of Composites Science. – 2023. – V. 7. – Article 70. <https://doi.org/10.3390/jcs7020070>

113. Новиков, Н.А. Влияние соединений непереходных металлов подгруппы цинка на окисление кумола до гидропероксида кумола и разложение гидропероксида кумола / Н.А. Новиков, К.А. Терещенко // XXXI Менделеевская школа-конференция молодых ученых (Москва, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Некоммерческое партнерство «Содействие химическому и экологическому образованию», 12-14 мая 2021 г.): сб. мат-в. – М.: Издательство «Перо», 2021. – С. 114.

114. Новиков, Н.А. Влияние 2-этилгексаноатов цинка, кадмия, ртути на окисление кумола / Н.А. Новиков, Н.В. Улитин, Т.Ш. Нурмуродов, К.А. Терещенко, Н.М. Нуруллина, Х.Э. Харлампиدي // V Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Инновации и молодежь – два

вектора развития отечественной нефтехимии» (Нижнекамск, ПАО «Нижнекамскнефтехим», 23-24 сентября 2021 г.): сб. мат-в. – Нижнекамск: ООО «Нефтехим Медиа» по заказу НТЦ ПАО «Нижнекамскнефтехим», 2021. – С. 37.

115. Новиков, Н.А. Анализ кинетики окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов Zn, Cd или Hg как катализаторов / Н.А. Новиков, К.А. Терещенко, Н.В. Улитин, Т.Ш. Нурмуродов, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампики // Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (Ярославль, Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 21 апреля 2022 г.): сб. тез. докл. – Ярославль: ЯрГУ, 2022. – С. 58.

116. Новиков, Н.А. Перспективы применения 2-этилгексаноатов Zn, Cd и Hg для катализа промышленного процесса окисления кумола / Н.А. Новиков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Т.Ш. Нурмуродов, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампики // Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (Ярославль, Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 21 апреля 2022 г.): сб. тез. докл. – Ярославль: ЯрГУ, 2022. – С. 59.

117. Новиков, Н.А. Проектирование химико-технологической системы окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноата Cd / Н.А. Новиков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Т.Ш. Нурмуродов, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампики // VII Всероссийская (заочная) молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, Башкирский государственный университет, 19-20 мая 2022 г.): сб. тез. докл. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2022. – С. 100-103.