

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

На правах рукописи



НУРМУРОДОВ ТАЛЪАТ ШУХРАТ УГЛИ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕСТАЦИОНАРНОЙ И СТАЦИОНАРНОЙ
КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА**

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.....	4
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА И МОДЕЛИРОВАНИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ.....	10
1.1 Кинетика окисления кумола. Влияние массопередачи кислорода.....	10
1.2 Современное состояние исследований в области кинетики окисления кумола.....	14
1.3 Качественный анализ кинетической схемы окисления кумола. Оценка путей увеличения выхода гидропероксида кумола.....	16
1.4 Программные пакеты для реализации моделей кинетики химических процессов, протекающих в промышленных условиях.....	20
1.5 Закономерности изменения граничных условий в модели кинетики химического процесса, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме.....	25
ГЛАВА 2 КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА, ПРОТЕКАЮЩЕГО В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ.....	33
2.1 Экспериментальная часть.....	33
2.1.1 Материалы и реагенты.....	33
2.1.2 Методика проведения лабораторного эксперимента.....	34
2.2 Основанная на радикально-цепной кинетической схеме модель кинетики окисления кумола, которое протекает в лабораторных условиях в нестационарном режиме.....	37
2.2.1 Уравнения модели кинетики.....	37
2.2.2 Расчет коэффициента массопередачи кислорода из азото-кислородной смеси в реакционную смесь.....	43
2.2.3 Решение обратной задачи кинетики.....	46
2.3 Результаты вычислительных экспериментов на модели кинетики	

окисления кумола, протекающего в лабораторных условиях в нестационарном режиме, и их обсуждение.....	50
ГЛАВА 3 ОПТИМИЗАЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА, ПРОТЕКАЮЩЕГО В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ В СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ.....	61
3.1 Основанная на формально-кинетической схеме модель кинетики окисления кумола, которое протекает в лабораторных условиях в нестационарном режиме.....	61
3.2 Модель кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в стационарном режиме.....	68
3.3 Результаты вычислительных экспериментов на модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в стационарном режиме, и их обсуждение.....	75
ГЛАВА 4 НЕСТАЦИОНАРНАЯ КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА В ТЕЧЕНИЕ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ.....	89
4.1 Модель кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме.....	89
4.2 Оценка чувствительности граничных условий реакторов окисления кумола к отклонению параметров процесса от стационарных значений при возникновении аварийных ситуаций	102
4.3 Кинетические закономерности окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, при возникновении аварийных ситуаций.....	107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	123
СПИСОК ИСТОЧНИКОВ.....	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Процесс окисления кумола¹ молекулярным кислородом (в составе воздуха) до гидропероксида является первой стадией производства фенола и ацетона. Также гидропероксид кумола используется в качестве инициатора радикально-цепных процессов (окисления, полимеризации) и носителя кислорода в реакциях эпексидирования непредельных углеводородов. Несмотря на огромное количество исследований окисления кумола, по-прежнему существуют противоречия по поводу роли факторов, влияющих на концентрацию кислорода в реакционной смеси и через нее – на скорость окисления кумола. Кроме того, несмотря на многолетнюю мировую историю успешного функционирования окисления кумола в промышленности, по-прежнему отсутствуют концептуальные представления о промышленной реализации процесса в аспекте компромисса между конверсией кумола, селективностью и минимумом общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола. При этом следует отметить, что нигде системно не обсуждаются вопросы, связанные с безопасным ведением процесса. Все эти актуальные проблемы можно решить, анализируя закономерности процесса с помощью нестационарных и стационарных моделей кинетики, верифицированных по экспериментальным данным.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта государственного задания на 2020-2022 гг. (инициативный научный проект №075-00315-20-01 «Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии»).

Цель работы – формирование концептуальных представлений о регулировании скорости окисления кумола за счет влияющих на концентрацию

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

кислорода в реакционной смеси факторов, о промышленной реализации и безопасном ведении процесса.

Для достижения поставленной цели в диссертации были решены следующие **задачи**:

- 1) выявление роли факторов, влияющих на концентрацию кислорода в реакционной смеси и через нее – на скорость окисления кумола;
- 2) оптимизация процесса окисления кумола в аспекте компромисса между конверсией кумола, селективностью и минимумом общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола;
- 3) анализ возможных аварийных ситуаций в процессе окисления кумола и выявление вариантов уменьшения их последствий.

Методология и методы исследования

Результаты работы получены с помощью нестационарных и стационарных моделей кинетики окисления кумола. Параметры моделей (значений констант скоростей реакций при определенных температурах реакционной смеси, предэкспоненциальные множители и энергии активации в температурных аррениусовских зависимостях констант скоростей реакций) находили в результате решения обратных задач кинетики путем минимизации функционала расхождения между данными, рассчитанными с использованием моделей, и соответствующими экспериментальными данными. В качестве экспериментальных данных использовали данные по концентрациям компонентов реакционной смеси, полученные методом газовой хроматографии и йодометрического титрования. Реализация решения обратных задач кинетики осуществлялась в программе Wolfram Mathematica. Модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в стационарном и нестационарном режимах, реализованы в программном пакете (универсальной моделирующей программе) Aspen HYSYS.

Научная новизна

I (п. 1 паспорта специальности 1.4.14.). Показано (с помощью моделей кинетики окисления кумола, основанных на радикально-цепной и формально-кинетической схемах):

- скорость массопередачи кислорода из газовой фазы в жидкую высока, поэтому не влияет на скорость окисления кумола;
- скорость окисления кумола определяется объемной скоростью подачи кислорода в реактор, а не объемной долей кислорода в азото-кислородной смеси, от которой зависит движущая сила массопередачи;
- в аспекте компромисса между конверсией кумола, селективностью и минимумом общегодовых затрат на единицу целевого продукта оптимальной является реализация окисления кумола в каскаде трех реакторов смешения непрерывного действия при температуре реакционной смеси 372 К в каждом реакторе.

II (п. 6 паспорта специальности 1.4.14.). По результатам моделирования нестационарной кинетики окисления кумола в течение аварийных ситуаций показано, что в случае реализации процесса в каскаде трех реакторов смешения непрерывного действия и температуре реакционной смеси 372 К в каждом реакторе:

- наиболее сильные отклонения температуры и концентраций компонентов реакционной смеси от их стационарных значений возникают при прекращении отбора пара из колонны разделения и прекращении циркуляции непрореагировавшего кумола; во избежание этого, для безопасного протекания процесса, необходимо в рецикловый поток кумола ввести промежуточные емкости для буферизации массы и энергии; для уменьшения последствий таких аварийных ситуаций необходимо перевести контуры регулирования массового расхода² воздуха в ручной режим и постепенно снижать массовый расход воздуха

² Мерой количества вещества, протекающего через поперечное сечение потока за единицу времени служит массовый расход (выражается в кг/ч). Для выражения количества азото-кислородной смеси, измеряемого в объемных единицах и подаваемого в реактор, используется термин «объемная скорость подачи» (выражается в м³/с или л/мин).

(то же самое необходимо выполнить при прекращении подачи в каскад реакторов сырья – шихты и/или воздуха);

- при возникновении аварийных ситуаций, связанных с прекращением сброса давления из процесса, следует отключить источники давления (насос, компрессор);

- при отказе охлаждающей системы каскада реакторов температура реакционной смеси в реакторах каскада медленно, но монотонно растет и достигает значения 403 К через 4.5 ч (за это время необходимо успеть нормализовать действие охлаждающей системы каскада реакторов);

- наименее сильные отклонения температуры и концентраций компонентов реакционной смеси от их стационарных значений возникают при отказе регулирующих клапанов на линии подачи воздуха, отказе подачи пара низкого давления в колонну разделения, отказе регулирующего клапана на линии отлива продукта из колонны разделения.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния различных факторов на концентрацию кислорода в реакционной смеси и через нее – на скорость окисления кумола.

2. Результаты оптимизации процесса окисления кумола в аспекте компромисса между конверсией кумола, селективностью и минимумом общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола.

3. Результаты анализа возможных аварийных ситуаций в процессе окисления кумола, варианты уменьшения их последствий.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты диссертации: 1) формируют концептуальные представления о регулировании скорости окисления кумола за счет влияющих на концентрацию кислорода в реакционной смеси факторов, промышленной реализации и безопасном ведении процесса; 2) могут выступать в качестве фундаментальной информации при проектировании новых и модернизации существующих производств гидропероксида кумола.

Достоверность научных положений и результатов работы обусловлена получением результатов работы с помощью общепринятых надежных методов моделирования кинетики химических процессов, современного программного обеспечения для моделирования кинетики химических процессов и согласованием результатов расчетов с экспериментальными данными, полученными, в свою очередь, общепринятыми надежными синтетическими и аналитическими методами.

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

Содержание диссертации 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. 6. в части «Нестационарные химические превращения.».

Апробация результатов работы

Результаты работы обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях: XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2018 г.), VII Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров», посвященная 90-летию К.С. Минскера (Уфа, 2019 г.), IX Международная молодежная научно-практическая конференция «Математическое моделирование процессов и систем» (Стерлитамак, 2019 г.), Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2021 г.), XXXI Менделеевская школа-конференция молодых ученых (Москва,

2021 г.), Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (Ярославль, 2022 г.), VII Всероссийская (заочная) молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2022 г.).

Публикации

Результаты работы представлены в 2 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций, и в 10 публикациях в сборниках материалов конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 147 страницах, содержит 41 рисунок и 16 таблиц, состоит из введения, 4 глав, заключения и списка источников, насчитывающего 174 наименований.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА И МОДЕЛИРОВАНИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ

Глава 1 состоит из двух логических частей. В 1-ой части главы 1 (пп. 1.1-1.3) представлен обзор исследований кинетики окисления кумола с учетом массопередачи кислорода, проведен качественный анализ кинетической схемы окисления кумола, оценены пути увеличения выхода гидропероксида кумола. Во 2-ой части главы 1 (пп. 1.4, 1.5) рассмотрены программные пакеты для построения моделей кинетики химических процессов, протекающих в промышленных условиях, проанализированы закономерности изменения граничных условий в модели кинетики химического процесса, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме.

1.1 Кинетика окисления кумола. Влияние массопередачи кислорода

Исследование механизма жидкофазного окисления алкилбензолов было начато в начале XX в. Обобщая экспериментальные данные по окислению органических соединений, А.Н. Бах и К. Энглер выдвинули пероксидную теорию окисления [1, 2] и ввели представление о пероксидах как о лабильных промежуточных продуктах в процессах окисления. В 1927 г. Х. Бекстрем доказал, что реакции окисления протекают по цепному механизму [3]. Позже Н.Н. Семенов выдвинул теорию цепных реакций с вырожденным разветвлением для объяснения кинетики медленных, но автоускоряющихся реакций окисления [4]. Важной вехой в исследовании окисления алкилбензолов было объяснение механизма образования цепи в отсутствие инициаторов с помощью прямой реакции углеводорода с кислородом [5]. Результатами работ Н.М. Эмануэля, Е.Т. Денисова, З.К. Майзус [6] стало подтверждение радикально-цепного механизма образования гидропероксидов – первичных молекулярных продуктов окисления

органических соединений. Начиная со второй половины XX в., радикально-цепной механизм образования гидропероксидов стал теоретической основой для экспериментального исследования в области окисления алкилбензолов. В табл. 1.1 представлена хронологическая таблица основных концепций и экспериментальных данных, на основе которых формировалось понимание о кинетике окисления алкилбензолов.

Таблица 1.1

Хронологическая таблица основных концепций и экспериментальных данных, на основе которых формировалось понимание о кинетике окисления алкилбензолов

Год	Событие	Авторы
1	2	3
1897	Разработка теории пероксидного окисления.	А.Н. Бах, К. Энглер [1, 2]
1900	Пероксиды водорода впервые предположены в качестве промежуточного продукта окисления.	Э. Фарбер [7]
1925-1927	Работа над концепцией цепных разветвленных реакций.	Н.Н. Семенов [4]
1927	Доказательство цепного механизма окисления на примере бензальдегида.	Х. Бекстрем [3]
1936	Теория цепных реакций с вырожденным разветвлением для объяснения кинетики медленных, но автоускоряющихся процессов.	Н.Н. Семенов [4]
1944	Впервые синтезирован гидропероксид кумола.	Х. Хок, Ш. Ланг [8]

1	2	3
1946	Впервые получено эмпирическое уравнение для выражения скорости окисления углеводородов.	Дж. Л. Болланд, Дж. Джи [9]
1953	Обнаружение радикалов в бимолекулярной реакции разложения гидропероксида.	Л. Бэйтмэн, Х. Хьюджс, А. Морис [10]
1958	Объяснение механизма образования цепи в отсутствие инициаторов.	Х.Р. Купер, Г.У. Мелвилл [5]
1960	Доказательство реакции гидропероксидов с углеводородом с образованием свободных радикалов.	З.К. Майзус, И.П. Скибида, Н.М. Эмануэль [11]
1961	Обнаружена тримолекулярная реакция образования цепи в окислении углеводородов.	Е.Т. Денисов [12]
1961	Образование пероксильного радикала в окислении кумола подтверждено с помощью метода электронного парамагнитного резонанса.	Я.С. Лебедев, В.Ф. Цепалов, В.Я. Шляпинтох [13]
1967	Выявлено выражение для кажущейся константы скорости реакции продолжения цепи.	Дж.А. Говард, У.Дж. Швалм, К.У. Ингольд [14]

Жидкофазное окисление алкилбензолов до их кислородсодержащих продуктов (спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот), включающее промежуточную стадию получения гидропероксидов алкилбензолов, имеет широкое промышленное значение. Например, более 95% мирового производства фенола приходится на способ, в котором кумол сначала окисляется кислородом

воздуха до гидропероксида кумола, а затем гидропероксид кумола каталитически разлагается на фенол и ацетон [15].

В настоящее время ведутся исследования, направленные на выявление влияния химических (наночастиц металлов [16, 17], ингибиторов [18], веществ с кислородно-активирующим эффектом [19], металлоорганических каркасов [20-22], ионных жидкостей на основе имидазолия [23, 24], углеродных нанотрубок [25-27]) и физических (магнитных полей [28], ультразвуковых волн [29], облучения светом [30, 31]) факторов на ускорение и подавление отдельных реакций в механизмах окисления углеводородов. Однако результаты этих исследований пока не получили промышленного применения [15]. Поэтому увеличение эффективности ведения окисления кумола в промышленных условиях представляется наиболее целесообразным за счет нахождения оптимальных технологических параметров процесса, концентраций реагентов, температуры реакционной смеси, объемного содержания кислорода в азото-кислородной смеси.

Влияние концентрации кислорода в азото-кислородной смеси на скорость растворения кислорода в реакционной смеси и на скорость окисления кумола изучалось неоднократно, например, в работах [32, 33]. Как отмечается в работе [33], скорость окисления кумола возрастает с увеличением количества растворенного в реакционной смеси кислорода. Из этого делается вывод, что в окислении кумола участвует как кислород на поверхности контакта фаз, так и кислород, растворенный в реакционной смеси. Но это противоречит экспериментальным данным из работы [34]. В работах [34, 35] утверждается, что в окислении кумола до гидропероксида кумола скоростью массопередачи через поверхность пузырьков можно пренебречь, так как скорость диффузии превалирует над скоростью химической реакции. Поэтому кажущийся, на первый взгляд, тривиальным вопрос о роли кислорода в окислении кумола не имеет однозначного ответа в работах, посвященных этой тематике. Он расщепляется на целый спектр вопросов, требующих ответа:

1) влияет ли скорость растворения кислорода в реакционной смеси (скорость массопередачи) на скорость окисления кумола (как полагают в [32, 33]) или нет (точка зрения авторов [34, 35]);

2) от чего зависит скорость окисления кумола: от объемной доли кислорода в азото-кислородной смеси или от скорости подачи азото-кислородной смеси;

3) и, наконец, влияют ли скорости реакций с участием кислорода на итоговую скорость окисления кумола, или она зависит от скорости других, более медленных лимитирующих стадий процесса? Без знания ответов на эти вопросы невозможно понимание кинетических закономерностей окисления кумола, что препятствует поиску путей повышения эффективности, экономичности и селективности данного процесса.

В литературе [34, 36] встречаются подходы к построению сложных моделей кинетики на основе радикально-цепных кинетических схем с учетом массопередачи кислорода из азото-кислородной смеси в реакционную смесь для получения ответов на вышеизложенные вопросы. Однако эти кинетические схемы не отражают всей «макрокинетической картины» радикально-цепного механизма для объяснения установленных закономерностей окисления кумола [15]. Модель кинетики, разработанная с учетом массопередачи кислорода из азото-кислородной смеси в реакционную смесь, позволит определить концентрацию кислорода в реакционной смеси на основе аддитивной величины фазовых диффузионных сопротивлений со стороны жидкости и газа массопередаче кислорода, а значит, и достаточно точно определить скорости всех реакций процесса и концентрации радикалов, что экспериментально определить довольно проблематично.

1.2 Современное состояние исследований в области кинетики окисления кумола

В работе [34] в кинетическую схему окисления кумола азото-кислородной смесью включили стадии зарождения, продолжения и обрыва цепи. При этом

полагали, что кислород растворяется в жидком кумоле, инициируя окисление. В работе [37] экспериментально установили формулу для расчета коэффициента массопередачи кислорода из азото-кислородной смеси в реакционную смесь при условии, что скорости перехода кислорода из азото-кислородной смеси в реакционную смесь и обратно равны друг другу. В работе [37] предположили, что из-за высокого значения этой скорости она не должна влиять на скорость окисления кумола. Поэтому скорость растворения кислорода в реакционной смеси приравнивали к скорости подачи кислорода [34]. Кинетику окисления кумола в работе [34] описали математической моделью в квазистационарном приближении, что ограничивает применимость данной модели и выводов, которые она позволила сделать.

Позже были созданы еще несколько моделей кинетики окисления кумола [38, 39]. В работе [38] была создана модель кинетики окисления кумола, которая модифицирует модель из работы [34] за счет добавления в кинетическую схему процесса дополнительных реакций продолжения и обрыва цепи. Это позволило более точно описать предельную конверсию кумола и селективность в окислении кумола, проводимом в лабораторном реакторе колонного типа [38]. Однако разработанная модель не позволила точно спрогнозировать предельную конверсию кумола в промышленном реакторе колонного типа [38]. Авторы работы [38] связали это с тем, что значения констант скоростей реакций в лабораторном и промышленном реакторах различны.

В работе [39] модель кинетики также построили с применением упрощающего допущения из работы [34] о том, что радикалы имеют квазистационарную концентрацию и зарождение цепи происходит только за счет мономолекулярного разложения гидропероксида кумола (без учета бимолекулярного распада). То есть в кинетической схеме не учитывается бимолекулярный распад гидропероксида кумола (скорость данной реакции заметно будет возрастать с увеличением концентрации гидропероксида кумола [40]) [39]. Кроме того, модель из работы [39] не учитывает возможность зарождения цепи в окислении кумола за счет прямого взаимодействия кумола с

кислородом (что общеизвестно и описано в фундаментальной работе [6]). Протекание окисления кумола без инициатора (гидропероксида кумола) экспериментально продемонстрировано в работе [40], где также установлена температурная аррениусовская зависимость константы скорости прямого взаимодействия кумола с кислородом. К недостаткам модели из работы [39] можно отнести и то, что она использует крайне низкие значения предэкспоненциальных множителей в температурных аррениусовских зависимостях констант скоростей реакций, найденные в результате решения обратной кинетической задачи, и то, что в уравнениях модели присутствуют коэффициенты, не соответствующие стехиометрии реакций.

1.3 Качественный анализ кинетической схемы окисления кумола.

Оценка путей увеличения выхода гидропероксида кумола

Концепция «зеленой химии» направлена на значительное сокращение негативного влияния химической промышленности на окружающую среду [41]. Она была сформулирована в 90-е гг. XX в. и впоследствии получила широкое распространение [41]. Эта концепция предполагает в получении, переработке и применении химических продуктов максимально рациональное использование сырья (предпочтительно, возобновляемого), минимальное использование токсичных и/или технологически опасных реагентов и растворителей, уменьшение или даже полное исключение образования побочных продуктов и их утилизацию [41]. Одним из таких «зеленых» процессов является процесс получения окиси пропилена³ по реакции пропилена с каким-либо гидропероксидом [42]. В настоящее время в промышленном процессе получения окиси пропилена в качестве сырья используется либо гидропероксид кумола, либо гидропероксид этилбензола, либо гидропероксид трет-бутила [43]. В реакции

³ 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.

пропилена с гидропероксидом этилбензола или гидропероксидом трет-бутила в качестве побочного продукта образуется стирол или трет-бутиловый спирт. В свою очередь, в реакции пропилена и гидропероксида кумола в качестве побочного продукта образуется диметилфенилкарбинол, который путем последовательных дегидратации и гидрирования может быть превращен в кумол.

Наибольшее количество исследований, посвященных вопросу интенсификации процесса окисления кумола, направлены на поиск гомогенных и гетерогенных катализаторов, способных обеспечить высокую производительность процесса и конверсию кумола [44-53]. Однако ни один из предложенных катализаторов [44-53] не был внедрен в производство [15]. Вместо этого в промышленном процессе окисления кумола в качестве инициатора используется сам гидропероксид кумола, то есть процесс протекает в режиме автоиницированного окисления и при организации рециркулирующего потока с определенным количеством гидропероксида кумола фактически не требует применения катализаторов [15]. Поскольку процесс, протекающий в отсутствие катализатора, не обладает высокой селективностью, образующиеся побочные продукты могут нерадикальным путем разлагать гидропероксид кумола (что было показано в работе [54] с помощью квантово-химических расчетов). Во избежание этого в промышленности процесс окисления кумола проводят до достижения небольшой конверсии кумола (максимум 30%), поскольку с увеличением конверсии кумола снижается селективность процесса – увеличивается скорость образования побочных продуктов: диметилфенилкарбинола, ацетофенона и муравьиной кислоты [15]. Причем муравьиная кислота еще и катализирует разложение гидропероксида кумола на фенол (ингибитор окисления) и ацетон [55, 56] – см. рис. 1.1.

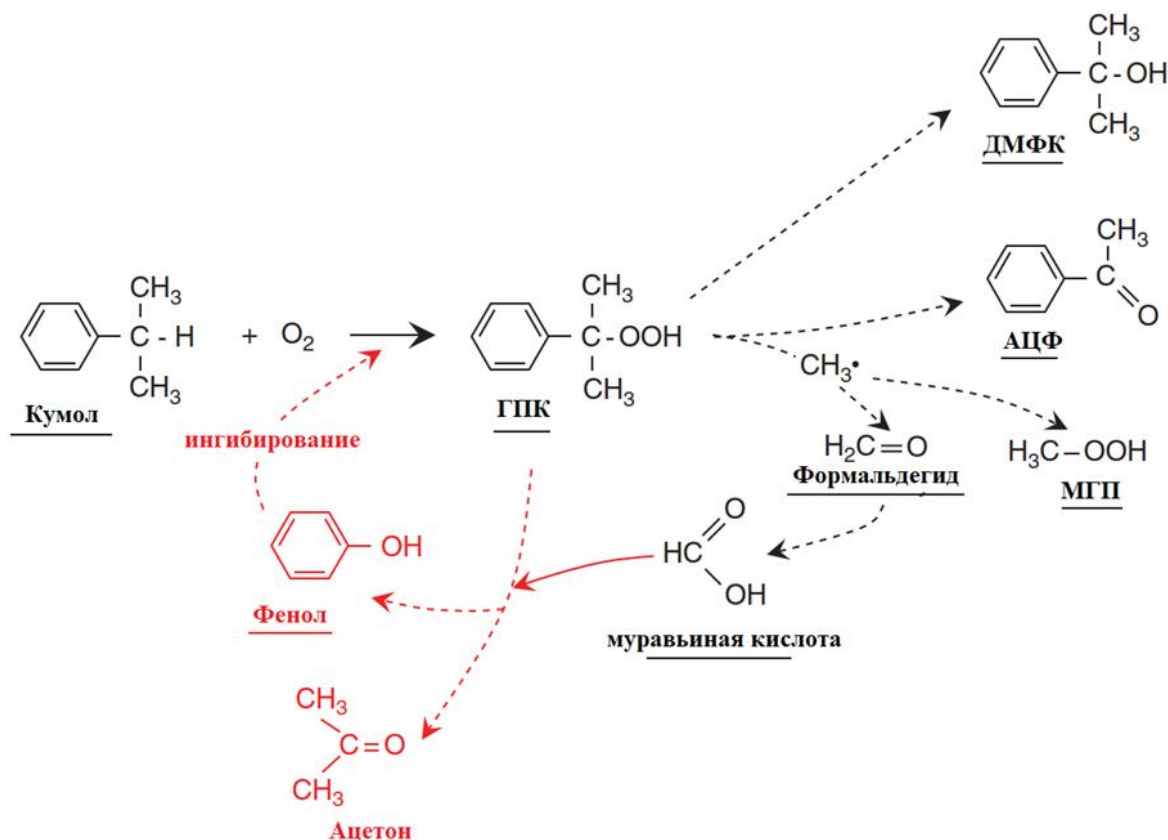


Рис. 1.1. Побочные реакции, приводящие к ингибированию окисления кумола (выделены красным цветом)

В связи с этим в работе [19] предложены 2 варианта решения актуальной задачи увеличения выхода гидропероксида кумола: 1) увеличение конверсии кумола без уменьшения селективности; 2) увеличение селективности без уменьшения конверсии кумола. Эти решения имеют один общий недостаток – резкое увеличение капитальных и/или эксплуатационных затрат [15]. Во-первых, это связано с использованием дорогостоящих катализаторов (например, в работе [19] предлагается дорогостоящий комплекс на основе меди (II) с пиридин-иминхелатным лигандом, позволяющий увеличить скорость образования гидропероксида кумола без уменьшения селективности). Во-вторых, это связано с использованием дорогостоящих реакторов (например, в работах [15, 36, 38, 57-59] предложили проводить окисление кумола вместо традиционных реакторов колонного типа в реакторах эрлифтного типа, обеспечивающих высокую селективность, но требующих больших капитальных затрат). Все сказанное в этом абзаце и сложившаяся в последние годы логика работ по проектированию

химико-технологических процессов [60-62] позволяют заключить, что оптимизацию промышленно реализуемого процесса окисления кумола нужно проводить с точки зрения поиска компромисса между значениями конверсии кумола и селективности и, одновременно, с точки зрения минимума общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола, учитывающих, как показано в работе [63], и капитальные затраты, и эксплуатационные затраты, и производительность целевого продукта (в нашем случае гидропероксида кумола). Поэтому проектирование промышленно реализуемого процесса окисления кумола необходимо осуществлять на основе следующих предпосылок: 1) создание в промышленных реакторах колонного типа условий идеального вытеснения снижает выход побочных продуктов [15, 64]; 2) согласно экспериментальным данным работ [6, 34], увеличение температуры окисления кумола приводит к увеличению конверсии кумола с параллельным уменьшением селективности. Задача оптимизации химико-технологического процесса может быть решена на модели кинетики процесса, реализованной в универсальных моделирующих программах [65, 66] и учитывающей еще и макрокинетические закономерности, которые связаны с массовым балансом, энергетическим балансом, парожидкостным равновесием, теплопередачей, массопереносом, химической кинетикой, фракционированием, гидродинамикой и т.д.⁴ Универсальные моделирующие программы уже успели показать свою эффективность в проектировании технологического оборудования [67], квантовой химии [68], оптимизации уже существующих заводов [69-72], экономической оценке химико-технологических процессов [73].

⁴ Строго говоря, все модели кинетики, представленные в диссертации, – это макрокинетические модели. Даже в модели кинетики окисления кумола, протекающего в лабораторных условиях, учитывается массопередача кислорода из газовой фазы в жидкую. Модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях, учитывают входные и выходные потоки массы и энергии реакторов. Однако в последнем случае детальный учет неоднородности полей концентраций реагентов и температуры реакционной системы в реакторах не проводился, что обычно подразумевается при создании моделей макрокинетики. Поэтому, чтобы не множить лишних смыслов, никак не влияющих на суть диссертации, все модели в ней называются моделями кинетики.

1.4 Программные пакеты для реализации моделей кинетики химических процессов, протекающих в промышленных условиях

Рост цифровизации в производственных процессах привел к появлению концепции «цифровых двойников», которая была призвана увеличить эффективность предприятий. История появления данной концепции восходит к программе «Аполлон», когда комбинация физических и математических моделей использовалась для безопасного возвращения космического корабля на Землю [74]. Затем термин «цифровой двойник» начал появляться в коммерческой и исследовательской литературе [75]. Благодаря значительному прогрессу вычислительных технологий за последнее десятилетие внедрение концепции «цифровых двойников» имеет значительный потенциал в химии и химической технологии [76]. Цифровой двойник – это реализованная в виде компьютерной программы математическая модель процесса, продукта или услуги, с помощью которой можно анализировать данные, контролировать систему, планировать будущее [77].

Используемые в химии и химической технологии математические модели с точки зрения динамики переменных разделяются на стационарные (когда переменные не меняются во времени) и нестационарные (когда переменные меняются во времени) [78]. Из-за усложнения современных химико-технологических процессов актуальной тенденцией является постепенный переход к нестационарным моделям, учитывающим накопление массы и энергии в системе во времени [79]. Тем самым с помощью нестационарных моделей оценивается переходное состояние процессов во время возникновения внешних возмущений. Оценка переходных состояний на модели, в конечном итоге, позволяет выполнить анализ безопасности (идентификацию возможных опасных ситуаций) отдельного взятого процесса [80]. Следует отметить, что идентификация опасностей с помощью нестационарной модели, главным образом, зависит от качества модели [81, 82]. Нестационарная модель может стать полезным инструментом при оценке опасностей процесса, когда есть четкое

понимание границ, ограничений и допущений [76]. Несмотря на множество примеров применения нестационарных моделей для описания переходных состояний реальных процессов [83], у некоторых исследователей все еще сохраняется скептицизм по отношению к идентификации опасностей на основе математических моделей [84].

Недавно были опубликованы результаты соответствия данных математической модели, разработанной в программном пакете (универсальной моделирующей программе) Aspen Plus Dynamics, данным реальной электростанции с паровым циклом [85]. Обнаруженные расхождения данных модели, полученные при горячем пуске электростанции, от фактических данных составили от 3 до 12%. Расхождения между моделью и фактическими данными были объяснены отсутствием специфических параметров электростанции в Aspen Plus Dynamics. В работе [86] проверка модели показала, что изменение нестационарных переменных во времени процесса дегидрирования этилбензола соответствует промышленным данным с погрешностью $\pm 1\%$. Более того, в работе [87] с помощью нестационарной модели, разработанной в программном пакете (универсальной моделирующей программе) UniSim Design, был проанализирован взрыв на нефтеперерабатывающем заводе в Техас-сити. Путем создания детальной нестационарной модели установки жидкостного каталитического крекинга была проанализирована и воспроизведена авария в городе Торранс [88]. Выходные данные нестационарной модели хорошо коррелировали с данными, взятыми из окончательного отчета о расследовании. На основе нестационарной модели в работе [88] предложили прогнозирующий регулятор для избегания аварий в аналогичных установках. Все вышесказанное подтверждает то, что инженеры-исследователи в будущем все чаще и чаще будут использовать нестационарные модели в следующих случаях: 1) анализ безопасности различных процессов [89]; 2) создание компьютерных тренажеров с целью обучения персонала существующих производств [90].

В настоящее время существует множество традиционных методов выявления опасностей и нарушений работоспособности системы. Из них наиболее часто

используемым является метод HAZOP анализа (от англ. HAZard and OPerability – опасность и работоспособность) [89] – анализа нестационарной кинетики аварийных ситуаций. Ввиду того, что традиционная форма этого анализа имеет явные недостатки (не позволяет исследовать все пути вероятного риска возникновения опасностей [91]), метод несколько раз был модифицирован и дополнен (например, определение необходимого уровня безопасности установки [92], методология смешанной идентификации опасностей [93], анализ на основе структурной модели [94]). Традиционный анализ использует стратегию мозгового штурма для определения уровня риска и отклонений в узлах технологического процесса на основе знаний и опыта мультидисциплинарной группы экспертов [95]. Следовательно, успех в этом трудоемком методе во многом будет зависеть от опыта и квалификации группы экспертов. Поэтому, как отмечается в работе [89], около 40% исследований, связанных с анализом нестационарной кинетики аварийных ситуаций методом HAZOP анализа, сосредоточено на его автоматизации. Между тем, применяя нестационарные модели, можно заметно сократить время, затрачиваемое на анализ и уменьшить человеческий фактор в процессе разработки отчета.

В работе [96] исследователи одними из первых успешно объединили нестационарную модель с анализом нестационарной кинетики аварийных ситуаций. Были изучены возможные отклонения в окислении 2-октанола с помощью моделирования переходных состояний [96]. Недостаток работы [96] и остальных схожих исследований [97, 98] заключался в том, что нестационарные модели были созданы с помощью систем компьютерной алгебры, которые требуют фактически ручной перезаписи переменных для применения в каждом новом случае, а не в специальных моделирующих программах, которые не требуют перезаписи переменных (например, термодинамических свойств). Разумеется, подход нестационарного моделирования в анализе кинетики аварийных ситуаций затем был развит с помощью применения моделирующих программ. Например, в работе [99] предложили интеграцию человеко-машинного интерфейса, созданного с помощью Aspen Plus Dynamics, с автоматизированным

анализом кинетики аварийных ситуаций. Для такого анализа может быть использована матрица рисков [100] или сеть Петри [101].

Важным преимуществом «модифицированного» анализа нестационарной кинетики аварийных ситуаций, является то, что на основе нестационарной модели последствие каждой симулируемой аварийной ситуации можно оценивать количественно [102, 103]. В этой связи анализ нестационарной кинетики аварийных ситуаций в сочетании с нестационарной моделью может заключаться в оценке чувствительности переменных процесса на вероятные отказы (отключение насоса, повышение давления и т.п.) [104]. При этом ранжирование последствий вероятных отказов поможет выделить наиболее существенные события, которые будут происходить [105]. Данные, полученные при симуляции отказов на модели, могут быть использованы при разработке систем аварийной сигнализации и защитной блокировки [106].

Важным аспектом при применении автоматизированного анализа нестационарной кинетики аварийных ситуаций является время, затрачиваемое на вычисления и обработку данных при математическом моделировании. Ускоренную обработку данных можно осуществить с помощью использования связи между программным пакетом MATLAB и программным пакетом (универсальной моделирующей программой) Aspen HYSYS [107]. А ускорение вычислений может быть достигнуто путем использования специального алгоритма на основе графического процессора [108]. При этом эффективность предлагаемой системы управления может определяться непосредственно на модели, реализованной в специальных моделирующих программах, путем симуляции нештатных ситуаций [109]. Например, в работе [110] была определена эффективная система управления⁵ производством диэтилоксалата, установленная с помощью нестационарной модели. Были рассчитаны оптимальные параметры регуляторов для перевода модели из стационарного состояния в нестационарное [110]. Благодаря этому в работе [110] были предложены конкретные

⁵ Здесь и далее под системой управления подразумевается взаимодействие объекта управления (химического процесса, протекающего в промышленных условиях) и совокупности автоматических устройств, связанных общей задачей управления.

рекомендации по безопасному ведению производства диэтилоксалата и добыты количественные тенденции изменения важных переменных для проектирования систем безопасности. Аналогичный целостный подход к проектированию, контролю и анализу безопасности был продемонстрирован и для процесса получения муравьиной кислоты [111]. Используя эвристические методы [112] для разработки эффективной системы управления технологическим процессом, исследователям удалось провести количественный анализ нестационарной кинетики аварийных ситуаций с симуляцией нескольких возможных сценариев отклонения технологических параметров (увеличение потока пара, избыточное давление в емкостях и т.п.).

В целом, к настоящему времени уже сформировалось устойчивое понимание того, как нестационарные модели могут помочь в разработке эффективных системы управления для конкретных промышленно значимых процессов, способных сохранять свою работоспособность даже при больших возмущениях (при возникновении вероятных отказов) [113]. Одним из таких промышленно значимых процессов является окисление кумола до гидропероксида кумола. Многие отдельные вопросы безопасности, связанные с проведением окисления кумола в реакторах колонного типа, хорошо изучены [114, 115]. Но, с другой стороны, нет систематических представлений об общезаводском контроле и безопасности в процессе окисления кумола с учетом динамического оборудования (насосов, компрессоров), колонны разделения и рецикла непрореагировавшего кумола. Рассмотрение вопросов безопасности процесса окисления кумола можно проводить с помощью усовершенствованного анализа нестационарной кинетики окисления кумола, наблюдаемой при возникновении аварийных ситуаций [104]. Анализ основан на ранжировании вероятных отказов с помощью расчета чувствительности переменных процесса к возникающим при этом возмущениям [104]. Такой подход резко снизит вероятность того, что несколько источников опасности в процессе будут упущены из виду и не учтены при разработке и безопасном ведении окисления кумола. Модель окисления кумола поможет определить влияние продолжительности отказа на поведение

нестационарной системы и определить время, необходимое для достижения пороговых значений основных переменных (максимальной температуры или давления). Следует отметить, что разрабатываемая при создании нестационарной модели эффективная система управления с правильно подобранными контурами и коэффициентами регулирования химико-технологическим процессом играет решающую роль при минимизации последствий при вероятных отказах.

1.5 Закономерности изменения граничных условий в модели кинетики химического процесса, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме

Закономерности, по которым меняются параметры входных и выходных потоков химических реакторов, – концентрации компонентов, температуры и давления потоков – определяются настройкой контура регулирования химико-технологическим процессом. Эти закономерности определяют изменения граничных условий химических реакторов и влияют тем самым на скорости химических реакций, конверсию реагентов и селективность. Настройка контура регулирования – это корректировка его параметров управления (коэффициентов пропорциональности, усиления и т.д.) до оптимальных значений для желаемой реакции управления технологическим процессом [116]. Стабильность (отсутствие неограниченных колебаний) переменных процесса является основным требованием при настройке контура регулирования. Для достижения стабильности переменных процесса при настройке контуров регулирования технологическим процессом должны быть выполнены несколько требований: кратковременность, отсутствие больших амплитуд и т.д. И эти требования иногда могут противоречить друг другу, что делает определение оптимальных значений параметров управления технологическим процессом сложной процедурой [117].

В системах управления технологическими процессами для формирования управляющего сигнала с целью получения необходимой точности и качества переходного процесса часто используют ПИД-закон регулирования

(пропорционально-интегрально-дифференциальный). ПИД-регулятор, в котором реализован ПИД-закон регулирования, формирует управляющий сигнал, являющийся суммой трех слагаемых, первое из которых пропорционально сигналу рассогласования (разность заданного значения переменной процесса и текущего), второе – интегралу сигнала рассогласования, третье – производной сигнала рассогласования [118]:

$$u(t) = K_p e(t) + K_i \int_0^t e(\tau) d\tau + K_d \frac{de(t)}{dt}, \quad (1.1)$$

где $u(t)$ – управляющий сигнал при текущем времени регулирования t ; K_p , K_i , K_d – коэффициенты усиления пропорциональной, интегральной и дифференциальной составляющих регулятора соответственно; τ – время регулирования, лежащее в интервале от начала регулирования (0) до текущего времени регулирования t ; $e = r - y$ – сигнал рассогласования (ошибка управления), в котором r – заданное значение (уставка), а y – текущее значение переменной процесса. В зависимости от неиспользуемых составляющих регулятор может быть пропорционально-интегральным, пропорционально-дифференциальным, пропорциональным и т.п.

На сегодняшний день существуют различные методы настройки контуров регулирования технологическим процессом. Эти методы можно условно разделить на разомкнутые и замкнутые методы настройки [119]. При этом выбор того или иного метода будет во многом зависеть от того, можно ли отключить обратную связь при настройке, и от времени отклика системы на управляющие сигналы. Если над системой можно проводить эксперименты без обратной связи (независимо от регулятора, который может присутствовать или отсутствовать при этом), то допускается применить: 1) оригинальный [119] или модифицированный метод Скогестада [120]; 2) метод открытого цикла Циглера-Никольса, основанный на кривой разгона процесса [121]; 3) устойчивый метод настройки Астрема-Хагглюнда [122]. А если над системой можно проводить эксперименты с обратной связью (система управления с обратной связью), то следует применить:

1) метод предельного усиления Циглера-Никольса [121]; 2) метод Тайруса-Лайбена [123]; 3) метод превышения уставки [124]. Сравнение наиболее часто используемых методов настройки контура регулирования технологическим процессом приведено в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Сравнение методов настройки контура регулирования

Метод	Основное преимущество	Основной недостаток
Метод «ручной» настройки	Математическая модель не требуется.	Требуется опытный персонал, высокие погрешности и неточности при настройке.
Метод предельного усиления Циглера-Никольса	Наиболее традиционный, проверенный метод.	Агрессивное усиление, приводящее к перерегулированию.
Метод Астрема-Хагглунда	Настройка при минимальной амплитуде.	Переменные процесса будут колебаться в некотором небольшом диапазоне.
Метод Тайруса-Лайбена	Настройка может быть использована для применения в математических моделях.	Может быть использован только в химико-технологических процессах.

Формула (1.1) справедлива в случае линейности и стационарности системы, что редко выполняется на практике. Современные методы настройки ПИД-регуляторов (в частности, метод Циглера-Никольса) используют несколько иную формулу для выходного сигнала, в которой на пропорциональный коэффициент усиления K_p умножены интегральная и дифференциальная составляющие:

$$u(t) = K_p \left(e(t) + \frac{1}{T_i} \int_0^t e(\tau) d\tau + T_d \frac{de(t)}{dt} \right), \quad (1.2)$$

$$K_i = \frac{K_p}{T_i}, \quad (1.3)$$

$$K_d = K_p T_d. \quad (1.4)$$

Современные регуляторы используют модифицированную формулу, которая позволяет рассчитывать не только требуемое положение исполнительного механизма $u(t)$, но и приращение $\Delta u(t)$, на которое должно измениться положение исполнительного механизма в определенный интервал времени Δt (инкрементальный алгоритм действия выходного сигнала регулятора. Этот алгоритм в теории автоматизации получил название алгоритма скорости ПИД-закона регулирования [65]:

$$u(t) = u(t-1) + K_p \left[e_p(t) - e_p(t-1) + \frac{h}{T_i} e(t) - \frac{T_d}{h} (e_d(t) - 2e_d(t-1) + e_d(t-2)) \right], \quad (1.5)$$

где $u(t)$, $u(t-k)$ – выходные сигналы регулятора при времени t и $t-k$, здесь $k = 0, 1, 2$ с; $e(t-k) = r(t-k) - y(t-k)$ – значение сигнала рассогласования при времени $t-k$; e_p , e_d – значение пропорционального и дифференциального сигнала рассогласования соответственно; K_p – коэффициент усиления пропорциональной составляющей регулятора; T_i , T_d – интегральная и дифференциальная постоянные времени соответственно, с; h – период настройки регулятора, с.

Наиболее популярный метод настройки контура регулирования технологическим процессом – метод предельного усиления Циглера-Никольса – заключается в определении максимального коэффициента усиления K_u путем постепенного увеличения пропорционального коэффициента усиления K_p , при котором на выходе контура регулирования (текущее значение процесса является выходом для регулятора) наблюдаются устойчивые и последовательные колебания (при этом интегральный K_i и дифференциальный K_d коэффициенты

усиления равны 0). Таким образом вычисляется предельный период колебаний P_u (рис. 1.2).

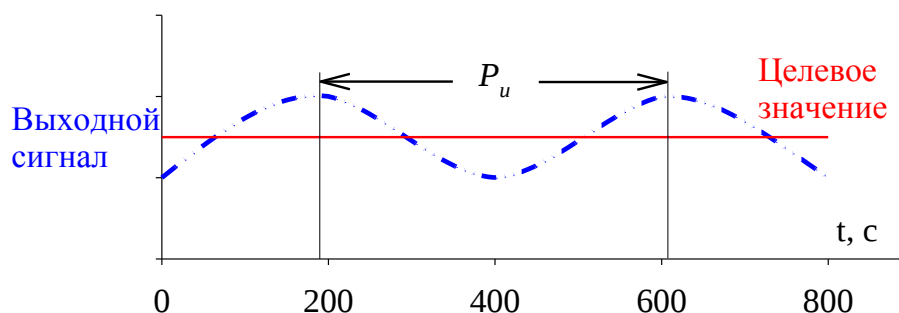


Рис. 1.2. Графическое представление определения периода колебаний P_u во время настройки контура регулирования по методу предельного усиления Циглера-Никольса [121]

После определения коэффициента усиления K_u и периода колебаний P_u вычисляются коэффициенты K_p , T_i , T_d по формулам метода предельного усиления Циглера-Никольса (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Формулы настройки коэффициентов K_p , T_i , T_d по методу Циглера-Никольса [121]

Регулятор	K_p	T_i	T_d
P	$\frac{K_u}{2}$	—	—
$ПИ$	$\frac{K_u}{2.2}$	$\frac{P_u}{1.2}$	—
$ПИД$	$\frac{K_u}{1.7}$	$\frac{P_u}{2}$	$\frac{P_u}{8}$

Причиной популярности и универсальности данного метода является хорошие результаты при подавлении помех в контуре регулирования. Однако это

зачастую приводит к агрессивному усилению и перерегулированию [123]. Именно поэтому в современных моделирующих программах для настройки контура регулирования технологическим процессом используют метод Тайруса-Лайбена [123], который, по сути, является модификацией метода Циглера-Никольса. Применение метода Тайруса-Лайбена в химической технологии сделало возможным автоматическую настройку регуляторов. Следует отметить, что это стало возможным еще и благодаря работе Астрема и Хагглунда [122], которые показали, что амплитуда a и период автоколебаний P_u могут быть предсказаны с помощью независимой теории, основанной на методе линеаризации. Метод линеаризации разработан для анализа нелинейных систем. Исходя из этой теории, было сформулировано следующее выражение предельного усиления K_u при использовании двухпозиционного регулятора:

$$K_u = \frac{4h}{a\pi}, \quad (1.6)$$

где h – максимальная процентильная амплитуда входа регулятора (например, регулирующего органа); a – амплитуда, также выраженная в процентильных единицах диапазона переменной процесса (рис. 1.3).

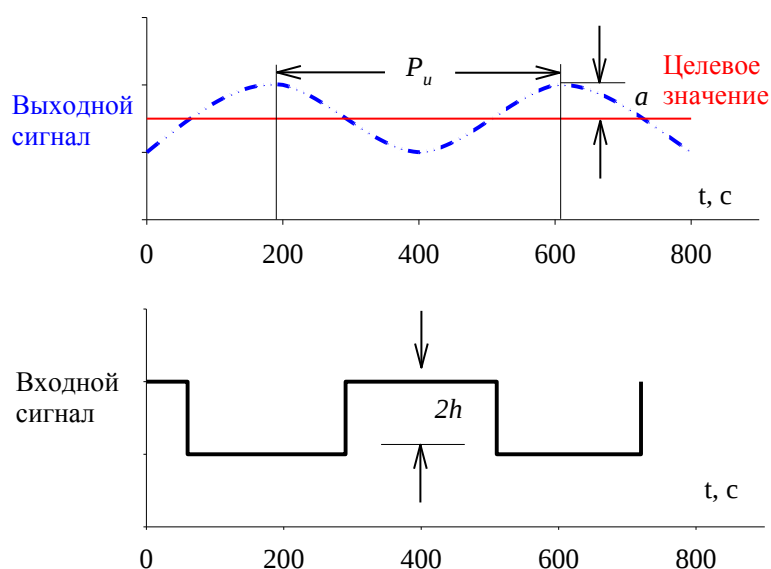


Рис. 1.3. Графическое представление определения периода колебаний P_u , амплитуд a и h с помощью формулы Астрема и Хагглунда [122]

Методы настройки, основанные на формуле (1.6), получили название методов «автоматической» настройки. Формула Астрема и Хагглунда успешно применяется на практике с наименьшим риском, потому что амплитуда колебаний переменных процесса a не представляет опасности для самих процессов, поскольку обычно она меньше, чем h , и в большинстве случаев составляет 5% от диапазона возможных значений переменной процесса.

Последним на сегодняшний день шагом при настройке контура регулирования технологическим процессом была адаптация отношения между максимальным конечным усилением K_u и периодом автоколебаний P_u к фактическим параметрам регулятора (K_p , T_i , T_d) для химико-технологических процессов, поскольку отношения Циглера-Никольса были идентифицированы ими для сервомеханизмов. Этот последний шаг был реализован в работе Тайруса и Лайбена в конце 90-х гг. XX в. [123]. В настоящей диссертации подбор коэффициентов ПИД-закона регулирования осуществлялся методом Тайруса-Лайбена по формулам, приведенным в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Формулы настройки коэффициентов K_p , T_i , T_d по методу Тайруса-Лайбена [123]

Регулятор	K_p	T_i	T_d
<i>ПИ</i>	$\frac{K_u}{3.2}$	$2.2P_u$	—
<i>ПИД</i>	$\frac{K_u}{2.2}$	$2.2P_u$	$\frac{P_u}{6.3}$

В настоящей диссертации использован целостный подход в формировании систематических представлений о кинетических закономерностях окисления

кумола, оптимизации этого процесса, анализе потенциально возможных в этом процессе аварийных ситуаций. Этот целостный подход состоит из следующих последовательных шагов.

Шаг 1. Проведение окисления кумола на лабораторной установке при разных температурах реакционной смеси.

Шаг 2. Создание модели кинетики окисления кумола, протекающего в лабораторных условиях в нестационарном режиме, с учетом скорости массопередачи кислорода из азото-кислородной смеси в реакционную смесь.

Шаг 3. Создание модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в стационарном режиме.

Шаг 4. Оптимизация процесса окисления кумола с точки зрения компромисса между конверсией кумола, селективностью и минимумом общегодовых затрат на единицу гидропероксида кумола (целевого продукта).

Шаг 5. Перевод стационарной модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях (когда переменные не меняются во времени), в нестационарную (когда переменные процесса меняются во времени).

Шаг 6. Анализ чувствительности переменных процесса на возможные аварийные ситуации (анализ безопасности). Симуляция аварийных отказов на нестационарной модели кинетики с их последующим ранжированием.

Шаг 7. Использование информации, полученной при анализе нестационарной кинетики окисления кумола в течение аварийных ситуаций, для выявления вариантов уменьшения их последствий.

ГЛАВА 2 КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА, ПРОТЕКАЮЩЕГО В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ

В главе 2 представлена модель кинетики окисления кумола до гидропероксида кумола, основанная на радикально-цепной кинетической схеме и учитывающая нерадикальный путь разложения гидропероксида кумола. Модель учитывает скорость массопередачи кислорода из азото-кислородной смеси в реакционную смесь. С помощью модели установлены факторы, влияющие на концентрацию кислорода в реакционной смеси и через нее – на скорость окисления кумола.

2.1 Экспериментальная часть

Все экспериментальные данные получили Х.Э. Харлампыди, Н.П. Мирошкин, Н.М. Нуруллина. Эти данные автор диссертации использовал для решения обратных задач кинетики. Кроме этого, в диссертации были использованы независимые экспериментальные данные из работ [34, 64].

2.1.1 Материалы и реагенты

Использовали товарный кумол производства ПАО «Казаньоргсинтез». Кумол на ПАО «Казаньоргсинтез» получают алкилированием бензола, при котором после стадии дистиляции получают продукт чистотой до 99% масс. [125]. В качестве окислителя использовали кислород воздуха. Концентрацию кислорода варьировали, разбавляя поступающий воздух азотом и создавая таким образом азото-кислородную смесь. Очистку воздуха совершали с помощью: 1) двух фильтров, заполненных стекловатой и стеклотканью; 2) осушителя, заполненного силикагелем и NaOH; 3) поглотителя органических паров.

2.1.2 Методика проведения лабораторного эксперимента

Кинетику окисления кумола исследовали в реакторе колонного типа при температуре реакционной смеси 375-403 К и при различных начальных концентрациях гидропероксида кумола как инициатора ($[ROOH]_0 = 0, 0.0250, 0.0536, 0.1686, 0.28$ моль/л; здесь и далее обозначение в квадратных скобках означает концентрацию вещества, индекс 0 относится к начальному моменту времени процесса) и объемной доли кислорода в азото-кислородной смеси ($Y_{O_2} = 5, 10, 15, 21\%$ об.). Возможность проведения процесса окисления кумола при $[ROOH]_0 = 0$ обусловлена 99% чистотой используемого кумола. Кроме этих экспериментальных данных, в настоящей работе для уточнения констант скоростей элементарных реакций в созданной нами модели кинетики были использованы независимые экспериментальные данные из следующих работ:

1) работы [34] – временная зависимость концентрации гидропероксида кумола в окислении кумола в автоиницированном режиме при температуре реакционной смеси 393 К и объемной доле кислорода в азото-кислородной смеси $Y_{O_2} = 100\%$ об.;

2) работы [64] – временные зависимости концентраций гидропероксида кумола, диметилфенилкарбинола и ацетофенона при температуре реакционной смеси 373 К.

Экспериментальная установка приведена на рис. 2.1. Реактор (поз. 10) диаметром 36 мм и высотой 500 мм (в наших экспериментах) и диаметром 50 мм и высотой 400 мм (в работе [34]) обогревается нагревательной спиралью (поз. 5) и снабжен системой охлаждения (поз. 4) и системой улова летучих паров (поз. 12 и 13). Шихту – смесь кумола и гидропероксида кумола без побочных продуктов или смесь кумола, гидропероксида кумола и побочных продуктов окисления кумола (диметилфенилкарбинол, ацетофенон, муравьиная кислота) – загружали в реактор (поз. 10) через воронку (поз. 11). Воздух пропускали через фильтр механических

примесей (поз. 1), после чего с помощью компрессора (поз. 2) подавали в систему осушки (поз. 3) для отделения от воздуха влаги и органических примесей. Подаваемый в реактор (поз. 10) воздух разбавляли азотом до нужной концентрации кислорода в азото-кислородной смеси. Диспергирование пузырьков по всему объему реактора достигалось при помощи распределительной сетки с отверстиями малых диаметров (менее 1 мм). Объемная скорость подачи азото-кислородной смеси (а значит, и объемная скорость подачи кислорода) в реактор в наших экспериментах составляла $G = 0.2$ л/мин и $G = 0.5$ л/мин (объемная скорость подачи азото-кислородной смеси $G = 0.5$ л/мин была подобрана таким образом, что дальнейшее ее увеличение не влияло на скорость окисления кумола). Давление $P = 101$ кПа и 304 кПа (избыточное давление в реакторе создавали с помощью компрессора (поз. 2)). В работе [64] давление в лабораторном реакторе колонного типа создавалось в пределах 152-506 кПа.

Температуру реакционной смеси контролировали в пределах ± 1 К. Через заданные промежутки времени отбирали пробы и определяли концентрацию гидропероксида кумола методом йодометрического титрования с чувствительностью 10^{-5} моль/л к концентрации I_2 [126] при относительной ошибке 15% (рассчитана на основе серии параллельных экспериментов). Для определения концентраций остальных веществ в пробах использовали газовый хроматограф с чувствительностью 10^{-7} моль/л.

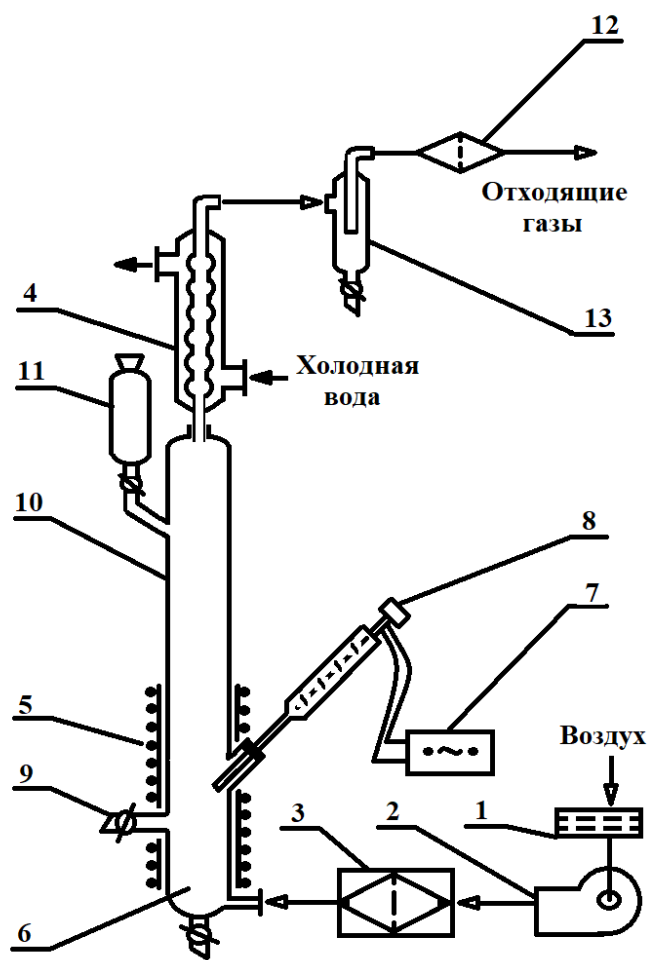


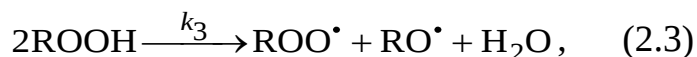
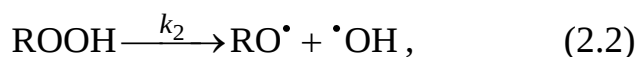
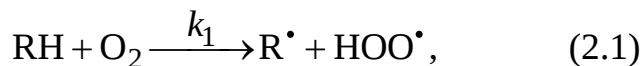
Рис. 2.1. Схема установки окисления кумола до гидропероксида кумола: 1 – фильтр механических примесей; 2 – компрессор; 3 – система осушки; 4 – система охлаждения; 5 – нагревательная спираль; 6 – распределительная решетка (фильтр Шотта); 7 – терморегулятор; 8 – контактный термометр, 9 – кран для отбора проб; 10 – реактор колонного типа; 11 – воронка; 12, 13 – система улова летучих паров

2.2 Основанная на радикально-цепной кинетической схеме модель кинетики окисления кумола, которое протекает в лабораторных условиях в нестационарном режиме

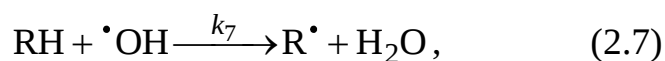
2.2.1 Уравнения модели кинетики

На основе набора реакций из работ [34, 38-40] была составлена кинетическая схема окисления кумола, состоящая из следующих реакций.

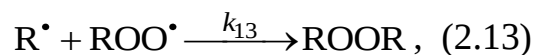
Зарождение цепи:



Продолжение
цепи:



Обрыв цепи:



Необрывающий путь рекомбинации
пероксильных радикалов:



Обрывающий путь рекомбинации:



где RH – кумол ($C_6H_5CH(CH_3)_2$), $R^\bullet$ – кумильный радикал, $HO_2^\bullet$ – пероксидный радикал водорода, $ROOH$ – гидропероксид кумола, $RO^\bullet$ – оксидный радикал кумила, $^\bullet OH$ – гидроксильный радикал, $ROO^\bullet$ – пероксидный радикал кумила, ROH – диметилфенилкарбинол, $C_6H_5C(O)CH_3$ – ацетофенон, $CH_3^\bullet$ – метильный радикал, $CH_3OO^\bullet$ – пероксидный радикал метила, CH_3OOH – гидропероксид метила, $HC(O)H$ – формальдегид, $ROOR$ – пероксид дикумила, RR – дикумил.

В кинетическую схему, кроме реакций из работ [34, 38-40], также была включена реакция



которая учитывает, что распад гидропероксида кумола может также протекать под действием кислородсодержащих органических соединений, накапливающихся параллельно с гидропероксидом кумола [54]. В нашем случае таковыми продуктами является ацетофенон и формальдегид. Однако в работе [127] была показана невозможность взаимодействия между ацетофеноном и гидропероксидом кумола. Реакция нерадикального разложения гидропероксида кумола (2.17) должна быть связана с высокой подвижностью гидропероксидного протона. Для проверки данного предположения в работе [54] с помощью квантово-химических расчетов была определена относительная газофазная кислотность гидропероксидов $R'OOH$, содержащих эфирную, альдегидную и карбоксильную группировки (табл. 2.1). Расчеты проводили на примере изодесмической реакции:



с использованием базиса RHF/6-31++G(d, p).

В этом случае:

$$\Delta A_{R'} = A(R'OOH/R'OO^-) - A(CH_3OOH/CH_3OO^-) = \Delta H^\circ (XV), \quad (2.19)$$

где $\Delta A_{R'}$ – относительная газофазная кислотность $R'OOH$ (за нуль принята кислотность метилгидропероксида), которая равна энтальпии реакции (2.18) ($\Delta A_{R'}$ рассчитывали с помощью полных энергий гидропероксидов и анионов).

Как видно из табл. 2.1, поляризация гидропероксида при наличии в его структуре кислородсодержащего фрагмента приводит к существенному уменьшению энергии связей в R'OOH, а значит, к уменьшению энергии, необходимой для отщепления гидропероксидного протона.

Таблица 2.1

Значение $-E_{total}$ (а.е.) и ΔA_R (кДж/моль) некоторых гидропероксидов [54]

R'	$-E_{total}(\text{RHF/6-31++G}(d, p))$		$-\Delta A_{R'}$
	R'OOH	R'OO ⁻	
CH ₃	189.814101	189.198972	0.0
CH ₃ OCH ₂	303.707459	303.102229	26.0
HC(O)CH ₂	302.539290	301.946243	58.0
HOС(O)CH ₂	377.436714	376.839133	46.1

Энергия диссоциации связи О-О гидропероксида кумола была определена с помощью методики сравнительного расчета относительной энергии диссоциации в сочетании с методом аддитивности термодимических инкрементов. Энергия диссоциации связи О-О гидропероксида кумола составила 183.5 кДж/моль, что хорошо согласуется с литературным значением энергии диссоциации (183.3 кДж/моль) из работы [40].

Таким образом, можно заключить, что распад ROOH вследствие отрыва высокоподвижного водорода гидропероксидной группы более вероятен, чем мономолекулярный гомолиз О-О связи. А это, в свою очередь, означает, что взаимодействие гидропероксида кумола и кислородосодержащих продуктов окисления кумола возможно по реакции (2.17).

Для кинетической схемы, состоящей из реакций (2.1)-(2.17), по закону действующих масс были записаны уравнения модели кинетики, которые позволяют рассчитывать изменения концентраций всех компонентов реакционной смеси во времени:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RH}]}{dt} = & -k_1[\text{RH}][\text{O}_2] - k_5[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet] - k_6[\text{RH}][\text{RO}^\bullet] - k_7[\text{RH}][^\bullet\text{OH}] - \\ & -k_{11}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{RH}], \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = & -k_1[\text{RH}][\text{O}_2] - k_4[\text{R}^\bullet][\text{O}_2] - k_{10}[\text{CH}_3^\bullet][\text{O}_2] + k_{14}[\text{ROO}^\bullet]^2 + k_{15}[\text{ROO}^\bullet]^2 + \\ & + k_{16}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] + 0.5k_{17}[\text{ROOH}][\text{ROH}] + \text{M}, \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{R}^\bullet]}{dt} = & k_1[\text{RH}][\text{O}_2] - k_4[\text{R}^\bullet][\text{O}_2] + k_5[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet] + k_6[\text{RH}][\text{RO}^\bullet] + \\ & + k_7[\text{RH}][^\bullet\text{OH}] + k_{11}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{RH}] - 2k_{12}[\text{R}^\bullet]^2 - k_{13}[\text{R}^\bullet][\text{ROO}^\bullet], \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\frac{d[\text{HOO}^\bullet]}{dt} = k_1[\text{RH}][\text{O}_2], \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = & -k_2[\text{ROOH}] - 2k_3[\text{ROOH}]^2 + k_5[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet] - k_8[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] - \\ & -k_{17}[\text{ROOH}][\text{ROH}], \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RO}^\bullet]}{dt} = & k_2[\text{ROOH}] + k_3[\text{ROOH}]^2 - k_6[\text{RH}][\text{RO}^\bullet] - k_8[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] - \\ & -k_9[\text{RO}^\bullet] + 2k_{14}[\text{ROO}^\bullet]^2, \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\frac{d[^\bullet\text{OH}]}{dt} = k_2[\text{ROOH}] - k_7[\text{RH}][^\bullet\text{OH}], \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ROO}^\bullet]}{dt} = & k_3[\text{ROOH}]^2 + k_4[\text{R}^\bullet][\text{O}_2] - k_5[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet] + k_8[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] - \\ & -k_{13}[\text{R}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] - 2k_{14}[\text{ROO}^\bullet]^2 - 2k_{15}[\text{ROO}^\bullet]^2 - k_{16}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{ROO}^\bullet], \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ROH}]}{dt} = & k_6[\text{RH}][\text{RO}^\bullet] + k_8[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] + k_{16}[\text{CH}_3\text{OO}^\bullet][\text{ROO}^\bullet] - \\ & -k_{17}[\text{ROOH}][\text{ROH}] + 2k_{17}[\text{ROOH}][\text{ROH}], \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_3[\text{ROOH}]^2 + k_7[\text{RH}][\text{OH}^\bullet], \quad (2.29)$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]}{dt} = k_9[\text{RO}^\bullet], \quad (2.30)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\dot{\text{C}}]}{dt} = k_9[\text{RO}\dot{\text{C}}] - k_{10}[\text{CH}_3\dot{\text{C}}][\text{O}_2], \quad (2.31)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OO}\dot{\text{C}}]}{dt} = k_{10}[\text{CH}_3\dot{\text{C}}][\text{O}_2] - k_{11}[\text{CH}_3\text{OO}\dot{\text{C}}][\text{RH}] - k_{16}[\text{CH}_3\text{OO}\dot{\text{C}}][\text{ROO}\dot{\text{C}}], \quad (2.32)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OOH}]}{dt} = k_{11}[\text{CH}_3\text{OO}\dot{\text{C}}][\text{RH}], \quad (2.33)$$

$$\frac{d[\text{RR}]}{dt} = k_{12}[\text{R}\dot{\text{C}}]^2, \quad (2.34)$$

$$\frac{d[\text{ROOR}]}{dt} = k_{13}[\text{R}\dot{\text{C}}][\text{ROO}\dot{\text{C}}] + k_{15}[\text{ROO}\dot{\text{C}}]^2, \quad (2.35)$$

$$\frac{d[\text{HC(O)H}]}{dt} = k_{16}[\text{CH}_3\text{OO}\dot{\text{C}}][\text{ROO}\dot{\text{C}}]. \quad (2.36)$$

Причем уравнение для изменения концентрации кислорода, растворенного в реакционной смеси, было записано так:

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = X + M, \quad (2.37)$$

где $[\text{O}_2]$ – концентрация кислорода в реакционной смеси, моль/л; X – скорость изменения концентрации кислорода, растворенного в реакционной смеси, вследствие химической реакции, моль/(л·с); M – скорость изменения концентрации кислорода в реакционной смеси вследствие его растворения, моль/(л·с).

Для расчета M требуется значение коэффициента массопередачи через поверхность контакта фаз при окислении кумола. Это значение было рассчитано в работе [34], исходя из измеренной межфазной площади пузырьков в газовой фазе по методу, предложенному в работе [37]. Однако метод, предложенный в работе [37], не учитывает сопротивление массопередаче со стороны газовой фазы. Даже в работе [37] отмечалась чрезмерная зависимость метода от плотностей жидкой и газовых фаз. Современные же методы определения скорости массопередачи учитывают аддитивное влияние фазовых диффузионных сопротивлений со стороны жидкости и газа [128]. Это побудило нас провести независимый расчет величины M . Формулу для расчета M получили по следующему алгоритму.

Сначала записали уравнение материального баланса по кислороду, содержащемуся в азото-кислородной смеси, для элементарно малого объема реактора (элементарно малый объем представляет собой цилиндр высотой dh , см. рис. 2.2):

$$K_y \cdot dF \cdot ([O_2^g] - m[O_2]) = -G \cdot d[O_2^g], \quad (2.38)$$

где K_y – коэффициент массопередачи кислорода из азото-кислородной смеси в реакцию смесь, м/с; dF – элементарно малая площадь поверхности массопередачи, м²; $[O_2^g]$ – концентрация кислорода в азото-кислородной смеси, моль/л; m – рассчитанный в программном пакете Aspen HYSYS коэффициент распределения, который показывает отношение концентрации кислорода в азото-кислородной смеси к концентрации кислорода в реакционной смеси (скорости перехода кислорода из азото-кислородной смеси в реакционную смесь и обратно равны друг другу); G – объемная скорость подачи азото-кислородной смеси в реактор, м³/с.

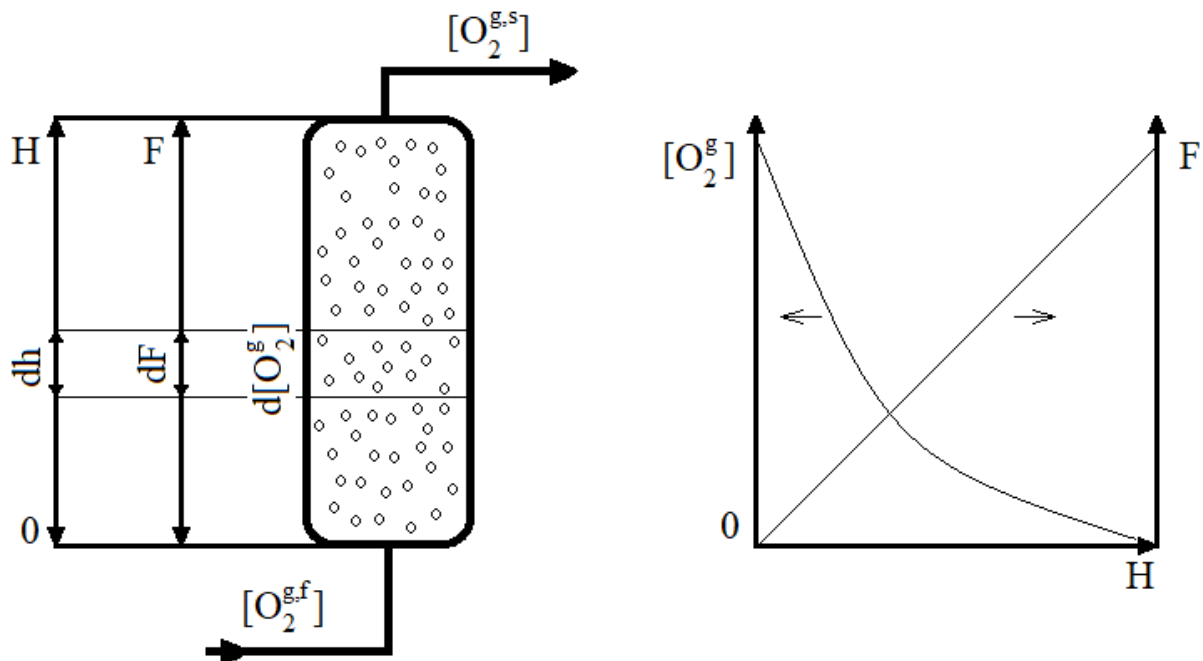


Рис. 2.2. Реактор окисления кумола

Решением дифференциального уравнения (2.38) является уравнение:

$$[O_2^g] = m[O_2] + ([O_2^{g,f}] - m[O_2]) \cdot e^{-\frac{K_y \cdot F}{G} \cdot h}, \quad (2.39)$$

где $[O_2^{g,f}]$ – концентрация кислорода в азото-кислородной смеси на входе в реактор, кмоль/м³; H – высота реактора, м; h – высота столба реакционной смеси, для которой вычисляется значение $[O_2^g]$, м.

Количество кислорода, проходящее через площадь границы раздела фаз F в единице объема реактора, будет равно интегралу по этой поверхности произведения коэффициента массопередачи K_y на движущую силу массопередачи $([O_2^g] - m[O_2])$, отнесенную к объему реактора V (при диаметре 36 мм и высоте 500 мм объем реактора $V = 5.1 \cdot 10^{-4}$ м³). С учетом уравнения (2.39) этот интеграл примет вид:

$$M = \int_0^H \frac{K_y}{V} ([O_2^g] - m[O_2]) dF = \frac{K}{V} \cdot \int_0^H \frac{dF_y}{dh} ([O_2^{g,f}] - m[O_2]) \cdot e^{-\frac{K_y \cdot F}{G} \cdot h} dh. \quad (2.40)$$

В результате нахождения данного интеграла была получена формула (2.41):

$$M = \frac{G([O_2^{g,f}] - m[O_2])(1 - e^{-\frac{K_y F}{G}})}{V}, \quad (2.41)$$

где множитель $1 - e^{-\frac{K_y F}{G}}$ отражает скорость массопередачи. При $1 - e^{-\frac{K_y F}{G}} \approx 1$ в жидкую фазу из газовой фазы переходит максимально возможное количество кислорода, соответствующее установлению равновесия между концентрациями кислорода в жидкой и газовой фазах.

2.2.2 Расчет коэффициента массопередачи кислорода из азото-кислородной смеси в реакционную смесь

В формуле (2.41) неизвестен коэффициент массопередачи кислорода из азото-кислородной смеси в реакционную смесь. Его можно рассчитать по формуле [128]:

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{\beta_g} + \frac{m}{\beta_l}}, \quad (2.42)$$

где β_g – коэффициент массоотдачи в газовой фазе (азото-кислородная смесь), м/с;

β_l – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе (реакционная смесь), м/с.

Коэффициент массоотдачи в газовой фазе связан с критерием Нуссельта [128] формулой:

$$\beta_g = \frac{Nu_g \cdot D_g}{d_b}, \quad (2.43)$$

где Nu_g – критерий Нуссельта; D_g – коэффициент диффузии кислорода в газовой фазе (азото-кислородная смесь), м²/с; d_b – диаметр газовых пузырей, м.

Входящий в формулу (2.43) коэффициент диффузии кислорода в газовой фазе рассчитывается по формуле [129]:

$$D_g = \frac{0.986 \cdot 10^{-8} \cdot T^{1.75}}{P \cdot (\sqrt[3]{v_{O_2}} + \sqrt[3]{v_{N_2}})^2} \sqrt{\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{N_2}}}, \quad (2.44)$$

где T – температура кислорода в газовой фазе (равна температуре реакционной смеси), К; P – давление газа, кгс/см²; v_{O_2} , v_{N_2} – молярные объемы газов, см³/моль; M_{O_2} , M_{N_2} – молярные массы газов, кг/кмоль.

Поскольку в жидкой фазе значение критерия Фурье на несколько порядков меньше, чем в газовой фазе (из-за соответствующего различия коэффициентов диффузии), коэффициент массоотдачи в реакционной смеси может быть рассчитан по формуле [128]:

$$\beta_l = 2 \sqrt{\frac{D_{l,383}}{\pi \cdot \theta}}, \quad (2.45)$$

где $D_{l,383}$ – коэффициент диффузии кислорода в жидкой фазе (реакционной смеси) при 383 К, м²/с; θ – время контакта газовой фазы с жидкой фазой, с.

Коэффициент диффузии кислорода в реакционной смеси при 383 К может быть рассчитан по значению коэффициента диффузии кислорода в реакционной смеси при 293 К, определяемого по формуле [129]:

$$D_{l,293} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{A \cdot B \sqrt{\mu_{293}} (\sqrt[3]{v_{O_2}} + \sqrt[3]{v_{RH}})^2} \sqrt{\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{RH}}}, \quad (2.46)$$

где A, B – безразмерные коэффициенты, зависящие от свойств растворителя и растворенного вещества при 293 К; μ_{293} – динамический коэффициент вязкости реакционной смеси при 293 К, Па/с; v_{O_2}, v_{RH} – молярные объемы растворенного кислорода и растворителя (кумола) при 293 К, см³/моль; M_{O_2}, M_{RH} – молярные массы растворенного кислорода и растворителя (кумола) при 293 К, кг/кмоль.

Коэффициент диффузии в жидкой фазе при 383 К определили по формуле [129]:

$$D_{l,383} = D_{l,293} \cdot \left[1 + \frac{0.2 \cdot \sqrt{\mu_{293}}}{\rho_{293}^{1/3}} \cdot (T - 293) \right], \quad (2.47)$$

где $D_{l,293}$ – коэффициент диффузии кислорода в жидкой фазе (реакционной смеси) при 293 К; μ_{293} – динамический коэффициент вязкости реакционной смеси при 293 К, Па/с; ρ_{293} – плотность реакционной смеси при 293 К, кг/м³ (ρ_{293} принимался равным плотности кумола, так как реакционная смесь на протяжении всего процесса практически полностью состоит из кумола); T – температура жидкой фазы (равна температуре реакционной смеси), К.

Рассчитанные значения коэффициентов диффузии представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Значения коэффициентов диффузии, массоотдачи и массопередачи

Параметры	$D_g, \text{ м}^2/\text{с}$	$\beta_g, \text{ м/с}$	$D_{l,383}, \text{ м}^2/\text{с}$	$\beta_l, \text{ м/с}$	$K_y, \text{ м/с}$
Результаты настоящей работы	$2.277 \cdot 10^{-6}$	0.0274	$1.166 \cdot 10^{-8}$	0.00307	0.00046
Результаты работы [34]	–	–	$1.25 \cdot 10^{-8}$	–	0.00108

Из табл. 2.2 видно, что установленное в данной работе значение коэффициента диффузии в жидкой фазе, рассчитанное по формуле (2.47), коррелирует с аналогичным экспериментальным значением из работы [34], а значение коэффициента массопередачи, рассчитанное по формуле (2.42), коррелирует с аналогичным значением из работы [34]. При рассчитанном значении K_y множитель $1 - e^{-\frac{K_y F}{G}}$ в формуле (2.41) равен 1 ($e^{-\frac{K_y F}{G}} = 6.54 \cdot 10^{-12}$), то есть массопередача кислорода из газовой фазы в жидкую имеет высокую скорость и не должна оказывать влияние на скорость окисления кумола.

2.2.3 Решение обратной задачи кинетики

Для определения значений всех констант скоростей реакций решили обратную задачу кинетики. Обратная задача кинетики – это оптимизационная задача определения таких параметров модели, чтобы расхождение между данными, рассчитанными по модели, и экспериментальными данными стало минимальным. В качестве экспериментальных данных для решения обратной задачи кинетики использовали:

1) временную зависимость концентрации гидропероксида кумола при проведении окисления кумола в автоиницированном режиме (объемная скорость подачи воздуха в реактор $G = 0.5$ л/мин, давление $P = 1$ атм, температура реакционной смеси $T = 393$ K) [34] – см. рис. 2.3;

2) временные зависимости концентрации гидропероксида кумола (рис. 2.4) и скорости его накопления в процессе окисления кумола при различных начальных концентрации гидропероксида кумола как инициатора ($[ROOH]_0 = 0, 0.0250, 0.0536, 0.1686, 0.28$ моль/л) и объемной доли кислорода в азото-кислородной смеси ($Y_{O_2} = 5, 10, 15, 21$ % об.) (рис. 2.5). Начальные приближения на значения констант скоростей реакций приведены в табл. 2.3.

Так как значения констант k_7 , k_{10} , k_{12} , k_{13} , k_{16} , k_{17} в литературных источниках не указаны, начальные приближения для этих констант принимали на основе начальных приближений для других констант. Начальное приближение для k_7 должно быть не меньше, чем для k_6 , так как $\bullet\text{ОН}$ радикалы намного активнее, чем радикалы $\text{RO}\bullet$. Поэтому приняли, что начальное приближение $k_7 \approx 10^9$ л/(моль·с). Начальное приближение для k_{10} было выбрано такое же, как для k_4 . Реакции (2.12) и (2.13) описывают рекомбинацию радикалов. Поэтому, для k_{12} , k_{13} начальные приближения составили 10^{10} л/(моль·с). В случае k_{16} учитывали, что значение k_{16} не может быть ниже k_{14} , так как $\text{CH}_3\text{OO}\bullet$ радикалы активнее $\text{ROO}\bullet$ радикалов. Поэтому приняли, что начальное приближение $k_{16} \approx 10^8$ л/(моль·с). Реакция (2.17) является нерадикальной реакцией, поэтому начальное приближение для $k_{17} \approx 10^{-7}$ л/(моль·с) принимали сопоставимым с начальным приближением для реакций (2.1), (2.2) и (2.3).

При поиске значений констант скоростей реакций минимизировали по методу прямого поиска нулевого порядка [130] следующий функционал расхождения между рассчитанными по модели и экспериментальными данными:

$$F_2 = \sum_j \sum_i \left(\frac{[\text{ROOH}]_{i,j}^{\text{расч.}} - [\text{ROOH}]_{i,j}^{\text{экс.}}}{[\text{ROOH}]_{i,j}^{\text{экс.}}} \right)^2 + \sum_j \sum_i \left(\frac{W_{i,j}^{\text{расч.}} - W_{i,j}^{\text{экс.}}}{W_{i,j}^{\text{экс.}}} \right)^2, \quad (2.48)$$

где j – номер экспериментальной кривой, i – номер экспериментальной точки, $[\text{ROOH}]$ – концентрация гидропероксида кумола, W – скорость накопления гидропероксида кумола, *расч.* – рассчитанные по модели значения, *экс.* – экспериментальные значения. Реализацию решения обратной кинетической задачи осуществили в программе Wolfram Mathematica [131]. Для численного решения системы жестких дифференциальных уравнений использовался неявный метод BDF (Backward differential formula) [132]. Найденные в результате решения обратной задачи кинетики константы скоростей реакций процесса окисления кумола и их значения при 383 К и 393 К приведены в табл. 2.3. Сопоставление экспериментальных данных и данных, рассчитанных по модели с найденными константами скоростей реакций, приведено на рис. 2.3-2.5.

Начальные приближения и результаты решения обратной задачи кинетики

Константа скорости*	Начальные приближения (значение при 393 К)	Результаты	
		Значение при 383 К	Значение при 393 К
k_1	$7.5 \cdot 10^{-7}$ [40]	$3.01^{+3.91}_{-1.51} \cdot 10^{-9} **$	$7.09^{+39.0}_{-6.88} \cdot 10^{-9}$
k_2	$5.2 \cdot 10^{-6}$ [133]	$1.33^{+0.03}_{-0.75} \cdot 10^{-7}$	$2.35^{+0.75}_{-0.42} \cdot 10^{-7}$
k_3	$1.3 \cdot 10^{-7}$ [40]	$5.73^{+0.54}_{-5.47} \cdot 10^{-7}$	$1.78^{+0.28}_{-0.23} \cdot 10^{-6}$
k_4	$1.0 \cdot 10^9$ [134], $9 \cdot 10^8$ [135]	$1.94^{+0.58}_{-0.98} \cdot 10^9$	$2.18^{+26.1}_{-0.88} \cdot 10^9$
k_5	20.1 [134]	$17.7^{+0.01}_{-5.75}$	$21.9^{+0.13}_{-0.06}$
k_6	$2.1 \cdot 10^6$ [134]	$3.71^{+0.05}_{-2.50} \cdot 10^5$	$5.18^{+1.14}_{-0.62} \cdot 10^5$
k_7	$1.0 \cdot 10^9$	$6.35 \cdot 10^9$	$8.89 \cdot 10^9$
k_8	$1.8 \cdot 10^6$ [134]	$2.96^{+1.48} \cdot 10^6$	$4.22^{+0.97}_{-0.11} \cdot 10^6$
k_9	$1.9 \cdot 10^6$ [134]	$1.14^{+1.81}_{-0.05} \cdot 10^6$	$1.98^{+0.18}_{-0.22} \cdot 10^6$
k_{10}	$1.0 \cdot 10^9$	$1.54 \cdot 10^9$	$1.77 \cdot 10^9$
k_{11}	0.134 [134]	$0.01^{+0.6}$	$0.01^{+4.07}$
k_{12}	$1.0 \cdot 10^{10}$	$1.29 \cdot 10^{10}$	$1.30^{+11.7} \cdot 10^{10}$
k_{13}	$1.0 \cdot 10^{10}$	$1.50^{+1.53}_{-0.05} \cdot 10^{10}$	$1.50^{+1.22}_{-1.40} \cdot 10^{10}$
k_{14}	$8.1 \cdot 10^5$ [40]	$1.29^{+3.15}_{-0.09} \cdot 10^6$	$2.36^{+0.21}_{-0.31} \cdot 10^6$
k_{15}	$6.8 \cdot 10^4$ [134]	$5.02^{+175} \cdot 10^4$	$8.13^{+11.4} \cdot 10^4$
k_{16}	$1.0 \cdot 10^8$	$3.76_{-1.43} \cdot 10^7$	$4.13 \cdot 10^7$
k_{17}	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$7.08^{+504} \cdot 10^{-6}$	$1.45^{+0.15}_{-0.10} \cdot 10^{-5}$

* размерность констант скоростей мономолекулярных реакций – 1/с, бимолекулярных реакций – л/(моль·с);

** определяемые в результате решения обратной задачи кинетики константы представлены с учетом интервалов неопределенности, в пределах которых модель кинетики описывает экспериментальные данные без превышения погрешности эксперимента (15%).

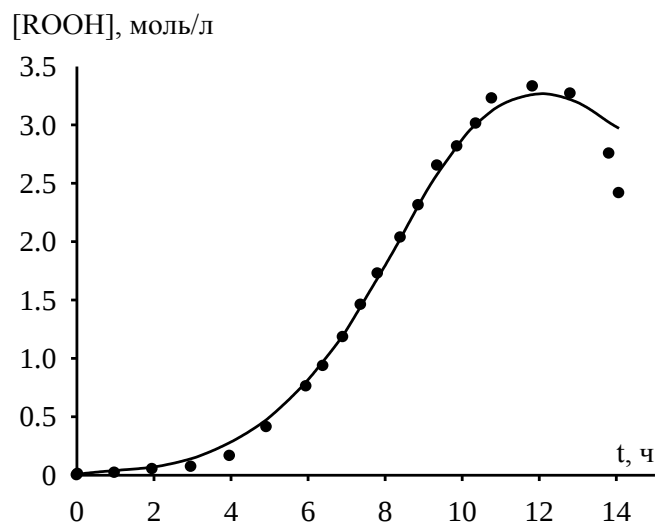


Рис. 2.3. Кинетика накопления гидропероксида кумола; начальная концентрация гидропероксида кумола $[ROOH]_0 = 0$ моль/л; объемная скорость подачи кислорода ($Y_{O_2} = 100\%$ об.) в реактор $G = 0.5$ л/мин, температура реакционной смеси $T = 393$ К, давление $P = 1$ атм; точки – эксперимент [34], линии – расчет по модели кинетики

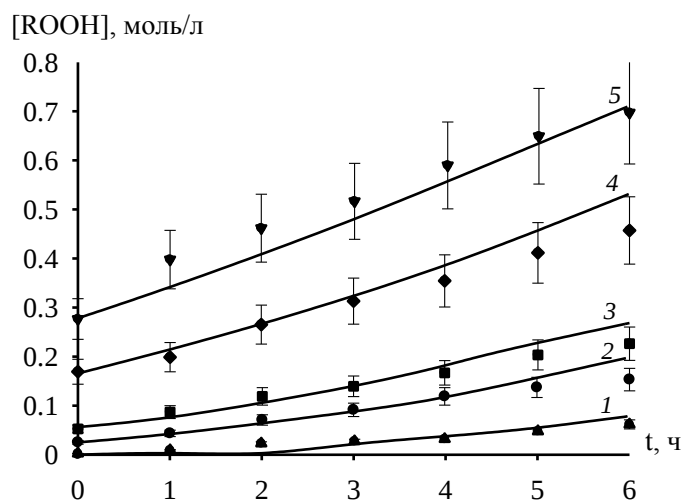


Рис. 2.4. Кинетика накопления гидропероксида кумола; начальная концентрация гидропероксида кумола $[ROOH]_0 = 0$ (1, $\blacktriangle$), 0.025 (2, $\bullet$), 0.0536 (3, $\blacksquare$), 0.1686 (4, $\blacklozenge$), 0.28 (5, $\blacktriangledown$) моль/л; объемная доля кислорода в азото-кислородной смеси $Y_{O_2} = 15\%$ об., объемная скорость подачи азото-кислородной смеси в реактор $G = 0.2$ л/мин, температура реакционной смеси $T = 383$ К, давление $P = 1$ атм; точки – эксперимент, линии – расчет по модели кинетики

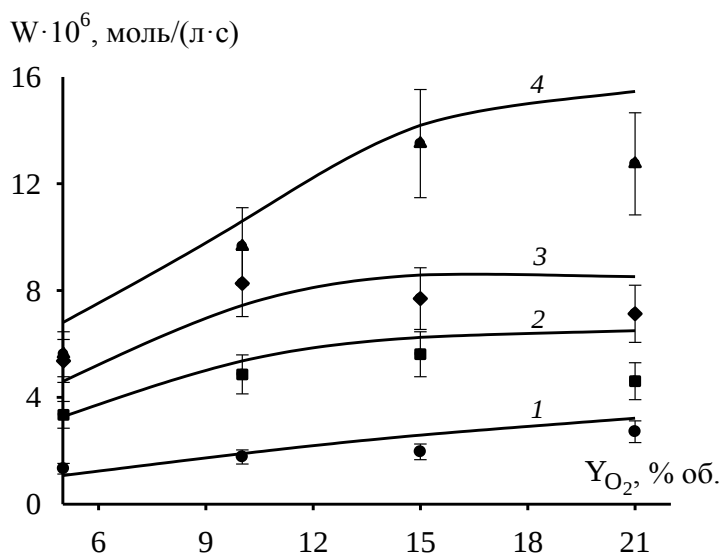


Рис. 2.5. Зависимость скорости накопления гидропероксида кумола W от объемной доли кислорода в азото-кислородной смеси; начальная концентрация гидропероксида кумола $[ROOH]_0 = 0$ (1, $\bullet$), 0.025 (2, $\blacksquare$), 0.0536 (3, $\blacklozenge$), 0.1686 (4, $\blacktriangle$) моль/л; объемная скорость подачи азото-кислородной смеси в реактор $G = 0.2$ л/мин, температура реакционной смеси $T = 383$ К, давление $P = 1$ атм; точки – эксперимент, линии – расчет по модели кинетики

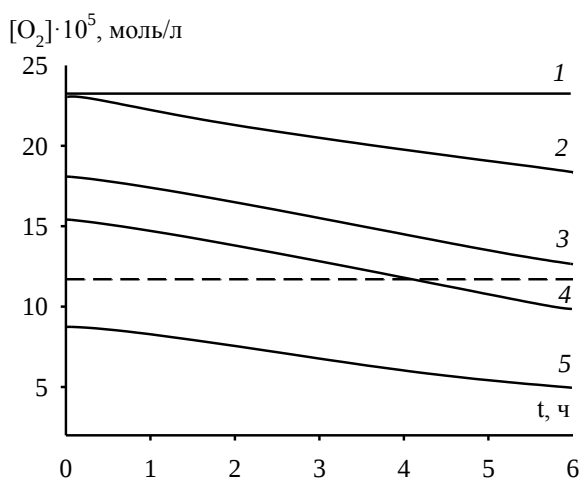
2.3 Результаты вычислительных экспериментов на модели кинетики окисления кумола, протекающего в лабораторных условиях в нестационарном режиме, и их обсуждение

Форма временной зависимости концентрации гидропероксида кумола в процессе автоиницированного окисления кумола (рис. 2.3) позволяет качественно выделить три периода:

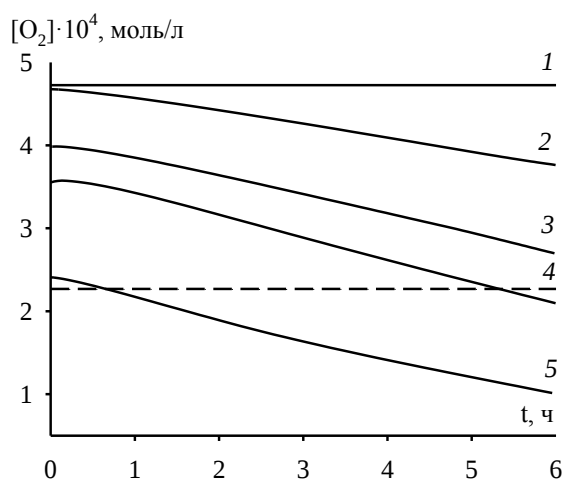
- 1) индукционный (до 4 часов – автоокисление, практически не наблюдается рост концентрации гидропероксида кумола);
- 2) продолжения цепи (от 4 до 12 часов – стремительный рост концентрации гидропероксида кумола);
- 3) обрыва цепи (после 12 часов – разложение гидропероксида кумола).

Все предыдущие попытки описать все три периода с помощью одной модели не увенчались успехом [34, 38, 39]. Модели из работ [34, 39] позволяют описать кинетику окисления кумола только в период продолжения цепи.

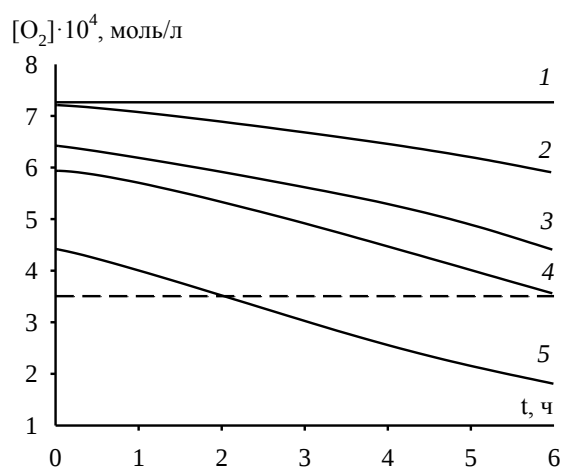
На зависимостях скорости накопления гидропероксида кумола от объемной доли кислорода в азото-кислородной смеси можно выделить два случая (рис. 2.5). Первый случай, когда изменение объемной доли кислорода практически не влияет на скорость окисления кумола (горизонтальные участки кривых на рис. 2.5). Второй случай, когда изменение объемной доли кислорода заметно влияет на скорость окисления (наклонные участки кривых на рис. 2.5), – по всей видимости, в этом случае на скорости накопления гидропероксида кумола начинает сильнее сказываться нехватка кислорода в реакционной смеси. Такая ситуация может возникать только либо из-за недостаточно высоких значений скорости массопередачи через границу раздела фаз, либо из-за недостаточной скорости подачи азото-кислородной смеси для окисления кумола. Выше указано, что в окислении кумола сопротивление массопередаче практически отсутствует. Поэтому влияние изменения объемной доли кислорода на скорость накопления гидропероксида кумола связано с изменением скорости подачи кислорода. Для подтверждения этого с помощью модели кинетики были проведены расчеты временных зависимостей концентрации кислорода в реакционной смеси при разных начальных концентрациях гидропероксида кумола и разных объемных долях кислорода в азото-кислородной смеси (рис. 2.6).



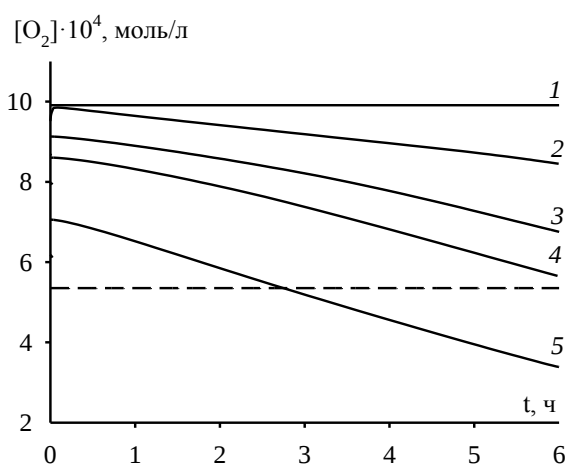
a



б



в



г

Рис. 2.6. Зависимость концентрации кислорода в реакционной смеси от времени протекания процесса окисления кумола; 1 – равновесные концентрации кислорода в реакционной смеси в случае, когда химические реакции не протекают (скорости перехода кислорода из азото-кислородной смеси в реакционную смесь и обратно равны друг другу); $[ROOH]_0 = 0$ (2), 0.025 (3), 0.0536 (3), 0.1686 (4) моль/л; объемная доля кислорода в азото-кислородной смеси $Y_{O_2} = 5$ (а), 10 (б), 15 (в), 21 (г) % об.; штрих-пунктирные линии соответствуют половине от равновесной концентрации кислорода в реакционной смеси, ниже которой уменьшение скорости окисления становится заметным; температура реакционной смеси $T = 383$ К, давление $P = 1$ атм

При начальной концентрации гидропероксида кумола $[\text{ROOH}]_0 = 0.1686$ моль/л при всех объемных долях кислорода в азото-кислородной смеси наблюдается сильная нехватка кислорода при окислении кумола, так как концентрация кислорода в реакционной смеси заметно ниже равновесной концентрации кислорода, в случае когда окисление не протекает (рис. 2.6). В целом, при увеличении начальной концентрации гидропероксида кумола наблюдается отклонение от равновесного значения концентрации кислорода в реакционной смеси (в отсутствие окисления) и заметное уменьшение скорости накопления гидропероксида кумола (рис. 2.5). Поэтому, чтобы скорость окисления кумола оставалась оптимальной, нужно добиваться наименьшего отклонения концентрации кислорода в реакционной смеси от равновесного значения. Таким образом, при проведении процесса окисления кумола даже при высоких объемных долях кислорода в азото-кислородной смеси могут возникнуть случаи (при высоких значениях $[\text{ROOH}]_0$), когда скорость накопления гидропероксида кумола будет ниже ожидаемого значения. То есть максимальная скорость накопления гидропероксида определяется не значением объемной доли кислорода в азото-кислородной смеси, как утверждается в работе [34] (исследователи определили критическую концентрацию кислорода в реакционной смеси, ниже которой кислород начинает влиять на скорость накопления гидропероксида кумола при одной начальной концентрации гидропероксида кумола), а объемной скоростью подачи кислорода в реактор, так как последняя однозначно определяет отклонение концентрации кислорода в реакционной смеси от равновесного значения, соответствующего отсутствию протекания реакций. Это равновесное значение определяет границу максимально возможной скорости окисления кумола. Из рис. 2.5 и 2.6 видно, что скорость накопления гидропероксида кумола заметно понижается в случаях отклонения концентрации кислорода в реакционной смеси от равновесной (в отсутствие окисления) более, чем в 2 раза. В этих же случаях более половины поступающего в реактор кислорода тратится на протекание химических реакций (эта доля вычислялась как

$(X \cdot V)/(Y_{O_2} \cdot G)$), оставшаяся доля выходит из реактора вместе с азото-кислородной смесью (рис. 2.7).

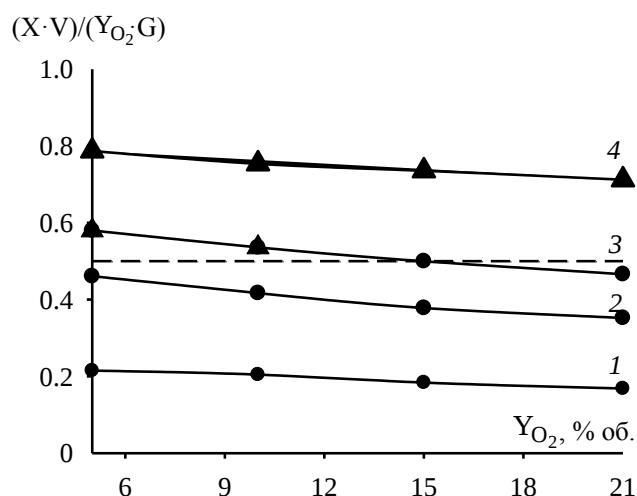


Рис. 2.7. Доля кислорода, израсходованного на протекание химических реакций процесса окисления кумола, от общего количества кислорода, поступающего в реактор при разных объемных долях кислорода в азото-кислородной смеси; $[ROOH]_0 = 0$ (1), 0.025 (2), 0.0536 (3), 0.1686 (4) моль/л; штрих-пунктирная линия соответствует случаю, когда на протекание химических реакций тратится половина от поступающего в реактор кислорода; температура реакционной смеси $T = 383 \text{ K}$, давление $P = 1 \text{ атм}$

Таким образом, результаты моделирования свидетельствуют о том, что окисление кумола является кинетически контролируемым процессом (скорость массопередачи превалирует над скоростью химической реакции). Однако описанное влияние кислорода на скорость накопления гидропероксида кумола создает еще один рычаг управления процессом окисления кумола. Окисление нужно проводить при минимально возможной скорости подачи кислорода, чтобы избежать его накопления в реакторе (следует из безопасности). Однако, при таком проведении процесса концентрация кислорода в реакционной смеси не должна отклоняться от его равновесной концентрации (когда химические реакции не протекают) более, чем наполовину, что также соответствует случаю, когда на

протекание процесса окисления тратится меньше половины проходящего через реактор кислорода, так как ниже этой границы скорость окисления кумола заметно снижается. Граница этой области, вычисленная на основе данных из рис. 2.7, представлена на рис. 2.8. Согласно рис. 2.8, заметное снижение скорости накопления гидропероксида кумола относительно максимально возможных для данной $[\text{ROOH}]_0$ значений возникает при $[\text{O}_2^g] < 0.1175[\text{ROOH}]_0 - 0.0023$ моль/л. Это неравенство было определено графически из рис. 2.8, где каждая точка соответствует начальным условиям экспериментов (начальная концентрация гидропероксида кумола $[\text{ROOH}]_0$ – по оси абсцисс; концентрация кислорода в азото-кислородной смеси $[\text{O}_2^g]$ – по оси ординат). На рис. 2.8 график прямой $[\text{O}_2^g] = 0.1175[\text{ROOH}]_0 - 0.0023$ моль/л разделяет две области:.

1) область, где изменение концентрации кислорода существенно влияет на скорость накопления гидропероксида кумола ($\blacktriangle$);

2) область, где изменение концентрации кислорода несущественно влияет на скорость накопления гидропероксида кумола ($\bullet$).

В случае $[\text{O}_2^g] \geq 0.1175[\text{ROOH}]_0 - 0.0023$ моль/л наблюдается слабая зависимость скорости накопления гидропероксида кумола от объемной доли кислорода в азото-кислородной смеси (рис. 2.5). Данный факт может объясняться тем, что реакции с участием кислорода (реакции (2.1), (2.4), (2.10)) не являются лимитирующими реакциями процесса окисления кумола в условиях, когда концентрация кислорода близка к равновесной концентрации кислорода в реакционной смеси. Действительно, из рис. 2.9 видно, что радикалы образуются по реакциям (2.2) и (2.3) (без участия кислорода) со скоростью на несколько порядков большей, чем скорость образования радикалов $\text{R}^\bullet$ по реакции (2.1) (с участием кислорода). Поэтому изменение скорости реакции (2.1) с изменением концентрации кислорода не будет оказывать заметного влияния на суммарную скорость зарождения цепи в процессе окисления кумола.

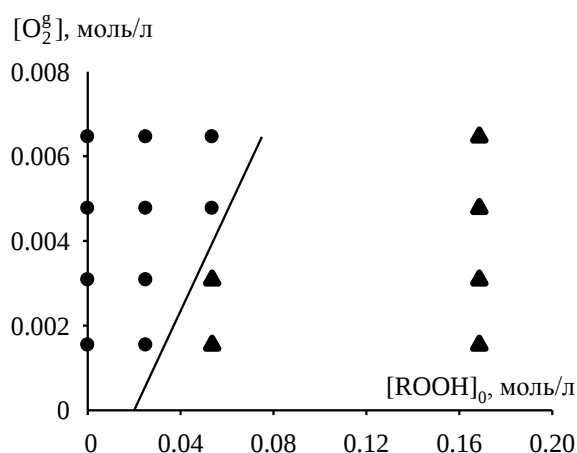


Рис. 2.8. Начальная концентрация кислорода в азото-кислородной смеси на входе в реактор колонного типа и начальная концентрация гидропероксида кумола в реакционной смеси в процессе окисления кумола (точки – эксперимент, линия – граница между областями, где возникает и не возникает нехватка кислорода); ● – эксперименты, в которых не возникает существенное снижение скорости накопления гидропероксида кумола; ▲ – эксперименты, в которых возникает существенное снижение скорости накопления гидропероксида кумола; температура реакционной смеси $T = 383$ К, давление $P = 1$ атм

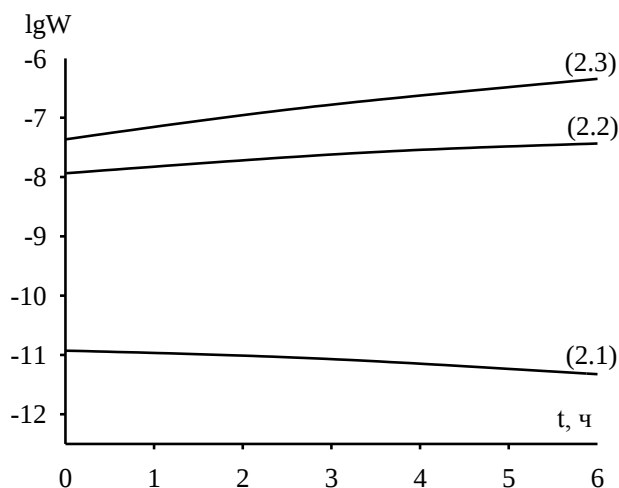


Рис. 2.9. Изменение десятичного логарифма скоростей реакций (в моль/(л·с)) зарождения цепи в течение процесса окисления кумола (цифры соответствуют номеру реакции в кинетической схеме); $[ROOH]_0 = 0.1686$ моль/л; объемная доля кислорода в азото-кислородной смеси $Y_{O_2} = 15\%$ об.; температура реакционной смеси $T = 383$ К, давление $P = 1$ атм

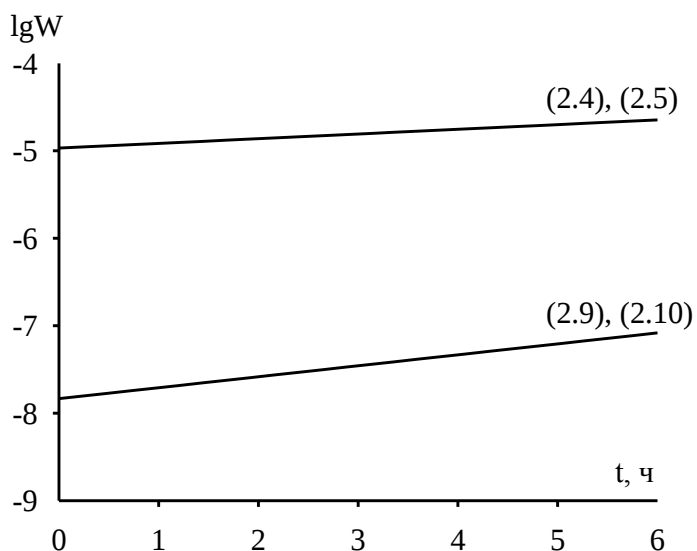


Рис. 2.10. Изменение десятичного логарифма скоростей реакций (в моль/(л·с)) в течение процесса окисления кумола (цифры соответствуют номеру реакции в кинетической схеме); $[\text{ROOH}]_0 = 0.1686$ моль/л; объемная доля кислорода в азото-кислородной смеси $Y_{\text{O}_2} = 15$ % об.; температура реакционной смеси $T = 383$ К, давление $P = 1$ атм

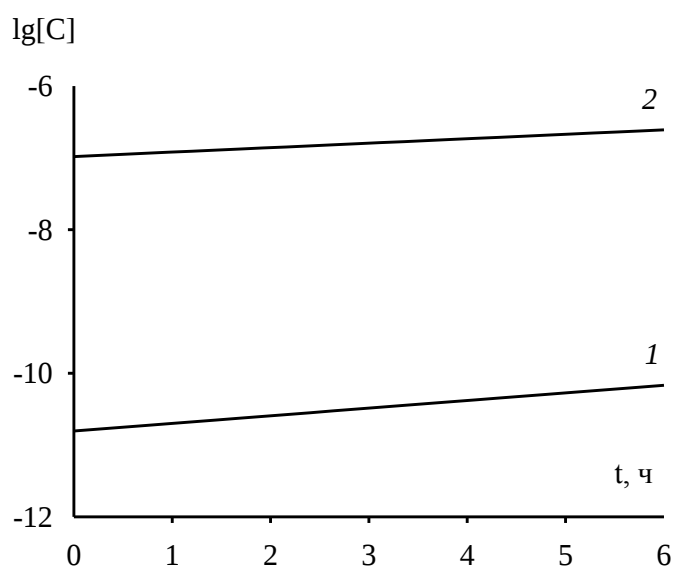


Рис. 2.11. Зависимость десятичного логарифма концентрации радикалов $\text{R}^\bullet$ (1), $\text{ROO}^\bullet$ (2) (в моль/л) от времени процесса окисления кумола; $[\text{ROOH}]_0 = 0.1686$ моль/л; объемная доля кислорода в азото-кислородной смеси $Y_{\text{O}_2} = 15\%$ об.; температура реакционной смеси $T = 383$ К, давление $P = 1$ атм

Скорости реакций продолжения цепи (2.4) и (2.5) равны друг другу, как и скорости реакций продолжения цепи (2.9) и (2.10) (рис. 2.10). Это значит, что в каждой паре этих реакций одна реакция является лимитирующей и ее скорость определяет скорость второй реакции из пары.

Из рис. 2.11 следует, что концентрации $R^\bullet$ (кривая 1) на несколько порядков меньше концентрации $ROO^\bullet$ (кривая 2). Это означает, что из двух последовательных реакций (2.4) и (2.5), в результате которых из одной молекулы RH образуется одна молекула $ROOH$, медленной стадией является реакция (2.5), так как радикалов $ROO^\bullet$ накапливается в реакционной смеси гораздо больше, чем радикалов $R^\bullet$. Из двух же реакций (2.9) и (2.10) лимитирующей может являться только реакция (2.9). Это вызвано следующей причиной. $R^\bullet$ является исходным веществом реакции (2.4) и продуктом реакции (2.5), а $ROO^\bullet$ является исходным веществом реакции (2.5) и продуктом реакции (2.4), и поэтому как скорость реакции (2.4) может влиять на скорость реакции (2.5), так и наоборот. В отличие от этого реакция (2.10) не имеет продукта, который был бы исходным веществом реакции (2.9), то есть только скорость реакции (2.9) может определять величину скорости реакции (2.10). Поэтому изменение скорости реакций (2.4) и (2.10) с изменением концентрации кислорода не будет оказывать заметного влияния на суммарную скорость продолжения цепи в процессе окисления кумола.

Следует отметить, что проведенный кинетический анализ влияния скоростей (2.1), (2.4) и (2.10) на скорость накопления гидропероксида кумола справедлив только для случая $[O_2^g] \geq 0.1175[ROOH]_0 - 0.0023$ моль/л, так как при понижении концентрации кислорода в реакционной смеси скорости реакций (2.1), (2.4) и (2.10) могут снизиться, и в данном случае уже реакция (2.4) является лимитирующей стадией для процесса окисления кумола.

По результатам исследования, представленным в главе 2, можно сделать следующие выводы.

1. Рассчитанное значение коэффициента массопередачи с учетом аддитивного влияния фазовых диффузионных сопротивлений со стороны жидкости и газа свидетельствует о высокой скорости растворения кислорода в реакционной смеси, достаточной для того, чтобы процесс растворения кислорода в кумоле не оказывал влияния на скорость окисления кумола.

2. Процесс окисления кумола может протекать с наибольшей для данной начальной концентрации гидропероксида кумола $[ROOH]_0$ скоростью, когда концентрация кислорода в реакционной смеси составляет не менее половины от концентрации кислорода в реакционной смеси, соответствующей установлению равновесия между концентрациями кислорода в жидкой и газовой фазах в отсутствие протекания химических реакций. Этот режим процесса в рассмотренном диапазоне объемной доли кислорода в азото-кислородной смеси 5-21% реализуется, когда концентрация кислорода в азото-кислородной смеси $[O_2^g] \geq 0.1175[ROOH]_0 - 0.0023$ моль/л (при условии, что объемная скорость подачи азото-кислородной смеси в реактор $G = 0.2$ л/мин и объем реактора $V = 5.1 \cdot 10^{-4}$ м³). В противном случае наблюдается заметное понижение скорости накопления гидропероксида кумола относительно максимально возможного значения для данной концентрации $[ROOH]_0$.

3. Показано, что скорость окисления кумола определяется объемной скоростью подачи кислорода в реактор, а не объемной долей кислорода в азото-кислородной смеси, от которой зависит движущая сила массопередачи.

4. При $[O_2^g] \geq 0.1175[ROOH]_0 - 0.0023$ моль/л изменение концентрации кислорода в азото-кислородной смеси $[O_2^g]$ практически не влияет на скорость накопления гидропероксида кумола, так как в этом случае элементарные реакции зарождения и продолжения цепи с участием кислорода не являются лимитирующими стадиями процесса и скорость окисления кумола зависит от скоростей других более медленных реакций процесса.

Основное содержание главы 2 изложено в работах [136-139]. Модель кинетики окисления кумола, представленная в главе 2, стала отправной точкой

(модельным объектом) для разработки моделей кинетики окисления кумола в присутствии соединений переходных металлов как катализаторов [140-147].

ГЛАВА 3 ОПТИМИЗАЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА, ПРОТЕКАЮЩЕГО В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ В СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ

В главе 3 представлена модель кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в стационарном режиме. Модель основана на формально-кинетической схеме процесса. С помощью модели проведена оптимизация процесса окисления кумола с точки зрения поиска компромисса между значениями конверсии кумола и селективности и, одновременно, с точки зрения минимума общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола (целевого продукта).

3.1 Основанная на формально-кинетической схеме модель кинетики окисления кумола, которое протекает в лабораторных условиях в нестационарном режиме

Для анализа процесса окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в стационарном режиме, выбран программный пакет (универсальная моделирующая программа) Aspen HYSYS. Процесс окисления кумола протекает по радикально-цепной кинетической схеме [6, 39, 136]. Но программный пакет Aspen HYSYS не позволяет учитывать реакции с участием радикалов [65]. Поэтому в настоящей диссертации, помимо сложной модели кинетики окисления кумола, основанной на радикально-цепной кинетической схеме, построена модель кинетики на основе формально-кинетической схемы, учитывающей образование только основного и побочных продуктов (рис. 3.1).

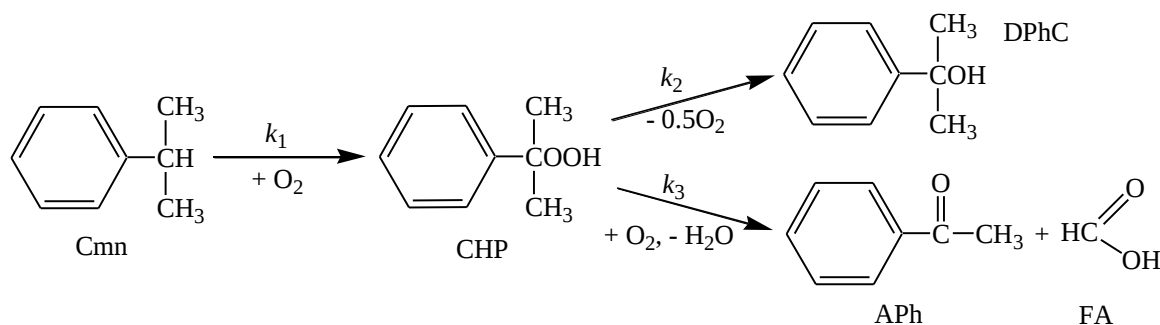


Рис. 3.1. Формально-кинетическая схема окисления кумола

Теоретическим основанием для формализации механизма окисления кумола и использования формально-кинетической схемы являются следующие закономерности (см. главу 2):

1) при достижении определенной предельной концентрации кислорода в реакционной смеси скорость окисления кумола перестает зависеть от концентрации кислорода, что позволяет рассматривать концентрацию кислорода в нашей модели как постоянную величину;

2) скорость накопления продуктов разложения гидропероксида кумола также практически не зависит от концентрации молекулярного кислорода в реакционной смеси в диапазоне концентраций последнего не ниже предельной;

3) кинетические закономерности накопления побочных продуктов (диметилфенилкарбинола, ацетофенона и муравьиной кислоты) свидетельствует об их образовании в параллельных процессах из одного и того же предшественника (гидропероксида кумола), причем ацетофенон и муравьиная кислота образуются в сопоставимых количествах (близкое к эквимольному отношение $[A_{Ph}]:[FA]$ сохраняется на значительную глубину процесса).

Формально-кинетическая схема процесса может быть описана следующей системой уравнений:

$$\frac{d[C_{mn}]}{dt} = -k_1[C_{mn}], \quad (3.1)$$

$$\frac{d[CHP]}{dt} = k_1[C_{mn}] - k_2[CHP] - k_3[CHP], \quad (3.2)$$

$$\frac{d[DPhC]}{dt} = k_2[CHP], \quad (3.3)$$

$$\frac{d[A_{Ph}]}{dt} = k_3[CHP], \quad (3.4)$$

$$\frac{d[FA]}{dt} = k_3[CHP], \quad (3.5)$$

где k_1, k_2, k_3 – эффективные константы скоростей соответствующих реакций.

Как и в нашем случае (см. главу 2), автор работы [64] подбирал объемную скорость подачи воздуха в реактор, исходя из объема реактора, чтобы

концентрация кислорода в реакционной смеси оставалась неизменной (это так называемая предельная концентрация кислорода $[O_2] = 1.44 \cdot 10^{-3}$ моль/л [37]). Только при выполнении этого условия значения констант k_1 , k_2 , k_3 , определяемые в лабораторных условиях, могут быть перенесены на промышленный реактор колонного типа, где объемная скорость подачи воздуха в реактор должна быть чуть выше, чем объемная скорость подачи воздуха в реактор, при которой достигается предельная концентрация кислорода. В связи с этим константы k_1 и k_3 не полагались диффузионно ограничиваемыми. То есть принимали: 1) скоростью массопередачи кислорода через поверхность пузырьков воздуха можно пренебречь, так как скорость диффузии превалирует над скоростью химической реакции [37]; 2) процесс является кинетически контролируемым, что показано в работе [35] путем сравнения экспериментальной скорости поглощения пузырьков воздуха в кумоле со скоростью, теоретически предсказанной на основе рассчитанного коэффициента диффузии.

Аррениусовские параметры констант k_1 , k_2 и k_3 определены в результате решения обратной задачи. Система уравнений (3.1)-(3.5) имеет аналитическое решение.

Решение уравнения (3.1)

$$[C_{mn}] = [C_{mn}]_0 e^{-k_1 t}.$$

Решение уравнения (3.2)

Подставляя решение уравнения (3.1) в уравнение (3.2), получаем:

$$\frac{d[CHP]}{dt} + (k_2 + k_3)[CHP] = k_1[C_{mn}]_0 e^{-k_1 t}.$$

Решаем полученное уравнение методом вариации постоянной. Сначала ищем общее решение:

$$\begin{aligned} \frac{d[CHP]}{dt} + (k_2 + k_3)[CHP] &= 0, \\ \frac{d[CHP]}{[CHP]} &= -(k_2 + k_3)dt, \end{aligned}$$

$$\int \frac{d[\text{CHP}]}{[\text{CHP}]} = \int (k_2 + k_3) dt + C_1,$$

$$\ln[\text{CHP}] = -(k_2 + k_3)t + C_1,$$

$$C_2 = e^{C_1},$$

$$[\text{CHP}] = C_2 e^{-(k_2 + k_3)t}.$$

Меняем постоянную C_2 на функцию F_3 , зависящую от времени, и подставляем общее решение в исходное уравнение:

$$\frac{d(F_3 \cdot e^{-(k_2 + k_3)t})}{dt} + (k_2 + k_3)F_3 \cdot e^{-(k_2 + k_3)t} = k_1[\text{Cmn}]_0 e^{-k_1 t},$$

$$\frac{dF_3}{dt} e^{-(k_2 + k_3)t} - (k_2 + k_3)F_3 \cdot e^{-(k_2 + k_3)t} + (k_2 + k_3)F_3 \cdot e^{-(k_2 + k_3)t} = k_1[\text{Cmn}]_0 e^{-k_1 t},$$

$$\frac{dF_3}{dt} = k_1[\text{Cmn}]_0 e^{(k_2 + k_3 - k_1)t},$$

$$dF_3 = k_1[\text{Cmn}]_0 e^{(k_2 + k_3 - k_1)t} dt,$$

$$\int dF_3 = \int k_1[\text{Cmn}]_0 e^{(k_2 + k_3 - k_1)t} dt + C_3,$$

$$F_3 = \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} e^{(k_2 + k_3 - k_1)t} + C_3.$$

Делаем обратную подстановку:

$$[\text{CHP}] = \left(\frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} e^{(k_2 + k_3 - k_1)t} + C_3 \right) e^{-(k_2 + k_3)t}.$$

Согласно начальному условию задачи Коши:

$$[\text{CHP}] = [\text{CHP}]_0 \text{ при } t = 0.$$

$$[\text{CHP}]_0 = \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} + C_3,$$

$$C_3 = [\text{CHP}]_0 - \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1},$$

$$[\text{CHP}] = \left(\frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} e^{(k_2 + k_3 - k_1)t} + [\text{CHP}]_0 - \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} \right) e^{-(k_2 + k_3)t},$$

$$[\text{CHP}] = \left(\frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} e^{(k_2 + k_3 - k_1)t} + [\text{CHP}]_0 - \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} \right) e^{-(k_2 + k_3)t}.$$

Подставляя последнюю формулу в уравнение (3.2), получаем:

$$\begin{aligned} & \frac{d \left(\frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} e^{(k_2 + k_3 - k_1)t} + [\text{CHP}]_0 - \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} \right) e^{-(k_2 + k_3)t}}{dt} + \\ & + (k_2 + k_3) \left(\frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} e^{(k_2 + k_3 - k_1)t} + [\text{CHP}]_0 - \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} \right) e^{-(k_2 + k_3)t} = \\ & = k_1[\text{Cmn}]_0 e^{-k_1 t}, \\ & - (k_2 + k_3) \left(\frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} e^{(k_2 + k_3 - k_1)t} + [\text{CHP}]_0 - \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} \right) e^{-(k_2 + k_3)t} + \\ & + e^{-(k_2 + k_3)t} (k_2 + k_3 - k_1) \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} e^{(k_2 + k_3 - k_1)t} + \\ & + (k_2 + k_3) \left(\frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} e^{(k_2 + k_3 - k_1)t} + [\text{CHP}]_0 - \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} \right) e^{-(k_2 + k_3)t} = \\ & = k_1[\text{Cmn}]_0 e^{-k_1 t}, \\ & e^{-(k_2 + k_3)t} (k_2 + k_3 - k_1) \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} e^{(k_2 + k_3 - k_1)t} = k_1[\text{Cmn}]_0 e^{-k_1 t}, \\ & k_1[\text{Cmn}]_0 e^{-k_1 t} = k_1[\text{Cmn}]_0 e^{-k_1 t}. \end{aligned}$$

То есть решено верно.

Решение уравнения (3.3)

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{DPhC}]}{dt} &= k_2 \left(\frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} e^{(k_2 + k_3 - k_1)t} + [\text{CHP}]_0 - \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} \right) e^{-(k_2 + k_3)t}, \\ \int_0^t d[\text{DPhC}] &= \int_0^t k_2 \left(\frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} e^{(k_2 + k_3 - k_1)t} + [\text{CHP}]_0 - \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} \right) e^{-(k_2 + k_3)t} dt, \\ [\text{DPhC}] &= k_2 \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} \int_0^t e^{-k_1 t} dt + k_2 \left([\text{CHP}]_0 - \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} \right) \int_0^t e^{-(k_2 + k_3)t} dt, \\ [\text{DPhC}] &= \frac{k_2[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} (1 - e^{-k_1 t}) + \frac{k_2}{k_2 + k_3} \left([\text{CHP}]_0 - \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} \right) (1 - e^{-(k_2 + k_3)t}). \end{aligned}$$

По аналогии с решением уравнения (3.3) получаем **решения уравнений (3.4) и (3.5):**

$$[\text{APh}] = \frac{k_2[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} \left(1 - e^{-k_1 t}\right) + \frac{k_2}{k_2 + k_3} \left([\text{CHP}]_0 - \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} \right) \left(1 - e^{-(k_2 + k_3)t}\right),$$

$$[\text{FA}] = \frac{k_3[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} \left(1 - e^{-k_1 t}\right) + \frac{k_3}{k_2 + k_3} \left([\text{CHP}]_0 - \frac{k_1[\text{Cmn}]_0}{k_2 + k_3 - k_1} \right) \left(1 - e^{-(k_2 + k_3)t}\right).$$

Обратную задачу кинетики решали методом нелинейного регрессионного анализа [148], минимизируя расхождение между результатами расчета на базе аналитического решения и экспериментальными данными. Найденные аррениусовские параметры эффективных констант скоростей реакций приведены в табл. 3.1. На рис. 3.2 представлено сопоставление результатов расчета на базе аналитического решения системы уравнений (3.1)-(3.5) и экспериментальными данными.

Таблица 3.1

Аррениусовские параметры эффективных констант скоростей реакций процесса окисления кумола в условиях поддержания предельной концентрации кислорода в

кумоле ($k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$)

Параметр	Значение*		
	k_1	k_2	k_3
E_a , Дж/моль	61000^{+800}_{-400}	103100^{+300}_{-1400}	103400^{+3900}_{-900}
A , 1/с	$1.7^{+0.3}_{-0.4} \cdot 10^6$	$4.1^{+1.5}_{-1.0} \cdot 10^8$	$9.7^{+1.4}_{-7.2} \cdot 10^{10}$

* Представлены аррениусовские параметры эффективных констант скоростей реакций, определенные в ходе решения обратной задачи кинетики с учетом интервалов неопределенности, при этом модель описывает экспериментальные данные в пределах ошибки эксперимента 15%.

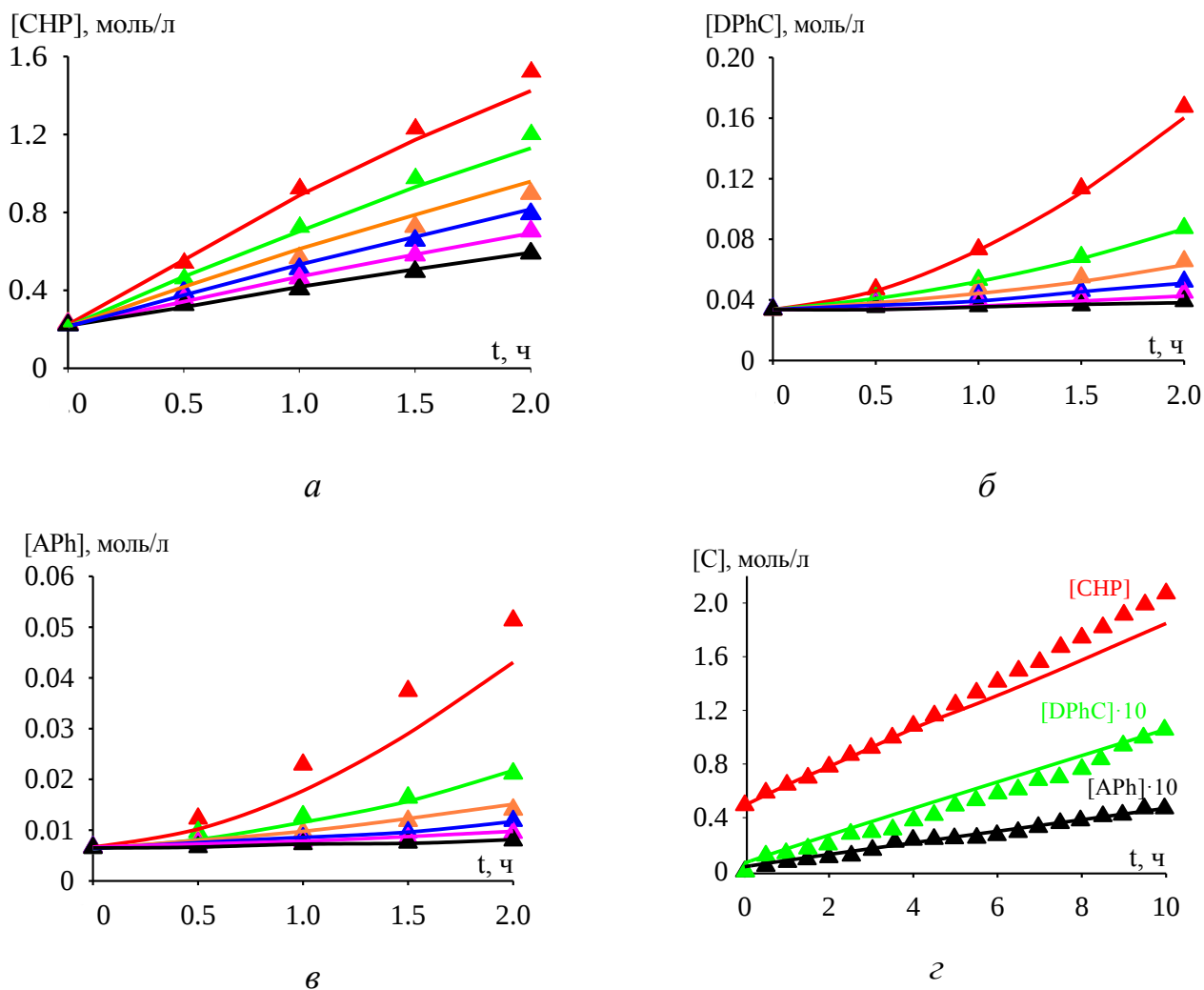


Рис. 3.2. Изменения концентраций гидропероксида кумола (а), диметилфенилкарбинола (б) и ацетофенона (в) в течение процесса окисления кумола: температура реакционной смеси $T = 403$ (▲), 395 (▲), 390 (▲), 385 (▲), 380 (▲), 375 К (▲); $[Cmn]_0 = 7$ моль/л, $[CHP]_0 = 0.5$ моль/л, $[DPhC]_0 = 0.033$ моль/л, $[APh]_0 = 0.007$ моль/л, $[FA]_0 = 0$ моль/л; объемная скорость подачи воздуха в реактор $G = 0.5$ л/мин; $P = 304$ кПа; изменения концентраций гидропероксида кумола (▲), диметилфенилкарбинола (▲) и ацетофенона (▲) в течение процесса окисления кумола (г): $T = 373$ К; $[Cmn]_0 = 6.2$ моль/л, $[CHP]_0 = 0.5$ моль/л, $[DPhC]_0 = 0$ моль/л, $[APh]_0 = 0$ моль/л, $[FA]_0 = 0$ моль/л; точки – эксперимент (а, б, в – наши данные, г – данные [64]); линии – расчет на базе аналитического решения системы уравнений (3.1)-(3.5)

Из табл. 3.1 видно, что энергии активации (E_a) образования

диметилфенилкарбинола и ацетофенона примерно вдвое выше, чем энергия активации образования гидропероксида кумола. То есть скорости образования диметилфенилкарбинола и ацетофенона увеличиваются с возрастанием температуры реакционной смеси в большей степени, чем скорость образования гидропероксида кумола. Причем аналогичные соотношения были получены в главе 2. Энергии активации образования диметилфенилкарбинола и ацетофенона по ключевым элементарным реакциям (80000 и 75000 Дж/моль соответственно) тоже примерно в два раза выше, чем энергия активации образования гидропероксида кумола (46000 Дж/моль) (см. главу 2). Все эти результаты объясняют уменьшение селективности с увеличением температуры реакционной смеси [15].

3.2 Модель кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в стационарном режиме

Принципиальная технологическая схема процесса окисления кумола приведена в работах [15, 149, 150]. На рис. 3.3 показана технологическая схема процесса окисления кумола, смоделированная в Aspen HYSYS с размерами оборудования и условиями, используемыми в настоящей работе при температуре реакционной смеси $T = 373$ К в реакторе. Поток кумола, полученный в процессе алкилирования бензола и обозначенный на рис. 3.3 как Fresh Cmn, смешивается с рецикловым потоком R1, содержащим гидропероксид кумола (инициатором промышленного процесса окисления кумола до гидропероксида кумола является сам гидропероксид кумола, то есть процесс протекает в режиме автоокисления). Полученная шихта Total с помощью насоса подается в нижнюю часть реактора колонного типа R1. Оттуда же подается воздух Air1 в реактор колонного типа R1. Шихта Total предварительно нагревается в теплообменнике Ex1. Поскольку процесс окисления кумола является экзотермическим, реактор R1 должен быть снабжен внутренним или внешним теплообменником, охлаждающим реакционную смесь. Теплообменник поддерживает температуру реакционной

смеси в реакторе в пределах 368-403 К.

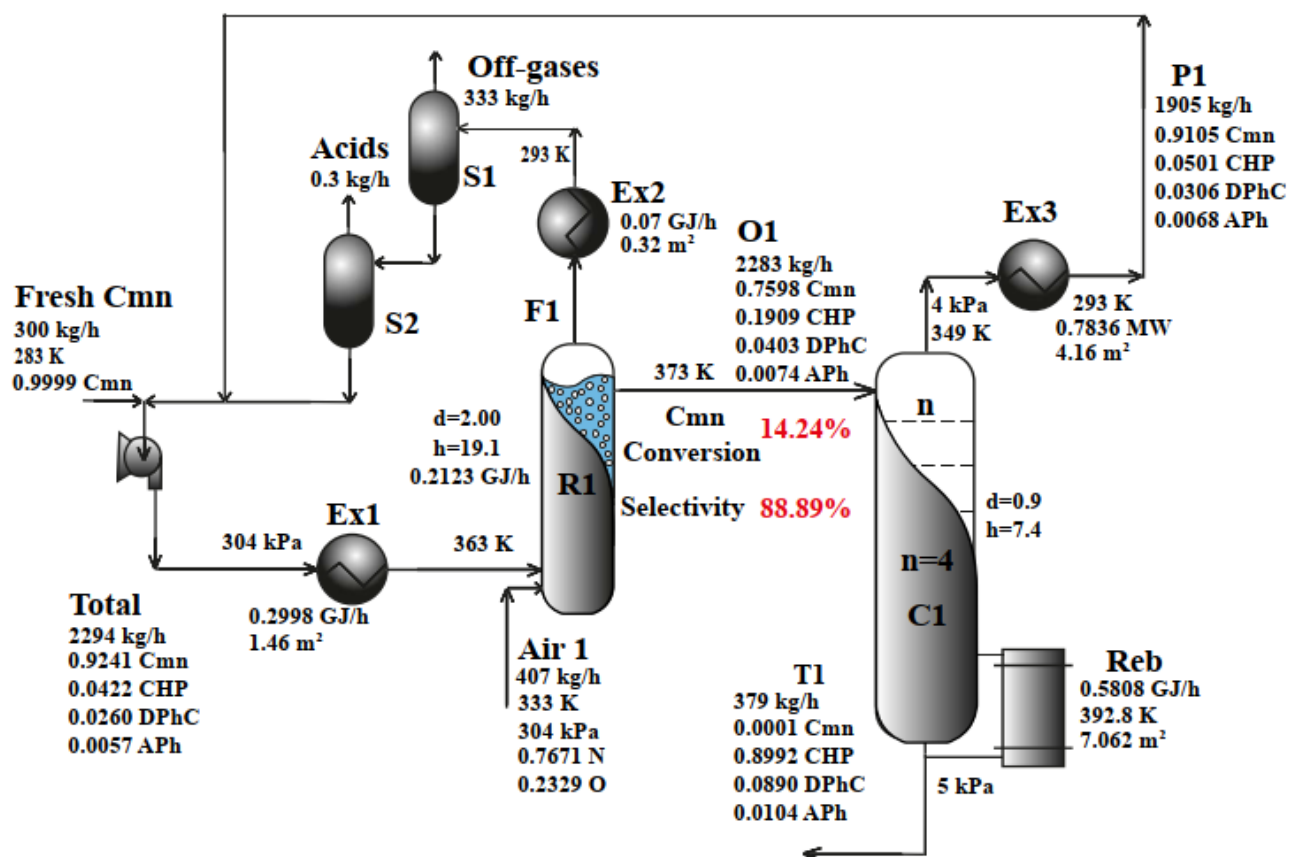


Рис. 3.3. Технологическая схема процесса окисления кумола, смоделированная в Aspen HYSYS: R1 – реактор колонного типа (объем реактора 60 м³), Ex1, Ex2, Ex3 – теплообменники, C1 – колонна разделения, Reb – ребойлер колонны разделения, S1 – сепаратор, S2 – нейтрализатор

Процесс окисления кумола является медленным процессом [15], поэтому для достижения необходимой конверсии кумола требуются реакторы с большим объемом. Время пребывания реакционной смеси в реакторе R1 не менее 12 часов, при этом получается оксидат O1, содержащий в своем составе: кумол (60-80% масс.), гидропероксид кумола (10-30% масс.), диметилфенилкарбинол (1-5% масс.), ацетофенон (0.2-2% масс.), муравьиную кислоту (менее 1% масс.). Отходящие от реактора R1 абгазы конденсируются в теплообменнике Ex2. Не сконденсировавшиеся в теплообменнике Ex2 пары отделяются от низкокипящих продуктов окисления в сепараторе S1. После сепаратора S1 конденсат очищается от легколетучего продукта окисления (муравьиной кислоты) путем ее

нейтрализации раствором NaOH в нейтрализаторе S2 (так как в процессе окисления образуется очень малое количество муравьиной кислоты, нейтрализатор S2 моделировался с помощью простого «разделителя» [65]). Непрореагировавший кумол отделяется от оксидата O1 в колонне разделения C1 под вакуумом до содержания гидропероксида кумола в кубе этой колонны от 60% до 90% масс.

Побочные продукты окисления кумола – диметилфенилкарбинол и ацетофенон – образуются в результате протекания реакций распада гидропероксида кумола (рис. 3.1). Это означает, что порядок побочных реакций по кумолу всегда меньше, чем порядок целевой реакции по кумолу [15, 64]. Согласно теории химических реакторов [151], усредненная по объему реактора концентрация кумола в реакторе идеального вытеснения должна быть выше, чем в реакторе идеального смешения. Отсюда следует, что реактор идеального вытеснения более предпочтителен для проведения процесса окисления кумола, чем реактор идеального смешения (отношение скорости целевой реакции к скоростям побочных реакций в случае реактора идеального вытеснения выше).

В то же время, как показано в работе [64], в окислении кумола его концентрация в газожидкостном реакторе практически одинакова по высоте реактора. То есть условия в реакторе окисления кумола близки к идеальному смешению. Это означает, что для создания условий, приближенных к идеальному вытеснению, окисление кумола нужно вести в каскаде реакторов. В обзорных работах, посвященных процессу окисления кумола, сообщается, что каскад может включать в себя два [152], три [64] или четыре [153] реактора окисления. Технологическую схему такого процесса окисления кумола, включающую в себя каскад реакторов, промоделировали в Aspen HYSYS. Каждый реактор моделировали как реактор идеального смешения непрерывного действия. Здесь следует отметить, что реактор идеального смешения непрерывного действия очень часто используется в качестве модельного объекта для мониторинга новых и уже существующих процессов [154-156]. Моделирование проводилось при различном количестве реакторов в каскаде, но сумма объемов реакторов каскада

была постоянной. Кинетика процесса окисления кумола закладывалась в Aspen HYSYS в виде уравнений (3.1)-(3.5). В качестве параметров температурных аррениусовских зависимостей констант k_1 , k_2 и k_3 использовали параметры, найденные в результате решения обратной задачи кинетики (табл. 3.1).

При моделировании в Aspen HYSYS массовый расход потока свежего кумола Fresh Cmn (с чистотой 99.9% [125]), смешивающегося с рецикловым потоком, задавали равным 300 кг/ч (см. рис. 3.3). Массовый расход воздуха $G_{Air\ 1}$ задавали таким, чтобы концентрация остаточного кислорода $y_{O_2}^{F1}$ в потоке F1 была ниже предельно допустимой из соображения безопасности концентрации кислорода – 5% об. [114]:

$$G_{Air\ 1}(y_{O_2}^{F1}) \text{ при условии, что } y_{O_2}^{F1} \leq 0.05. \quad (3.6)$$

Температура реакционной смеси в i -ом реакторе задавалась в диапазоне 368-393 К. В модели ее поддерживали за счет изменения тепловых нагрузок внешнего или внутреннего теплообменника:

$$368 \leq T_i^r \leq 393 \text{ К}, i = 1, \dots, 4. \quad (3.7)$$

Принималось, что время пребывания кумола в реакторе при температуре реакционной смеси $T^r = 368$ К должно быть:

$$\tau_{Cmn} \geq 12 \text{ часов}. \quad (3.8)$$

Условие (3.8) соответствует области до 15% конверсии кумола в реакторе при температуре реакционной смеси $T^r = 368$ К. Это условие при заданном объеме реакционной смеси 42 м³ (реакторы с суммарным объемом 60 м³ были заполнены на 70%) удовлетворялось, когда массовый расход потока Total был равным 2890 кг/ч (табл. 3.2).

Кроме каскада реакторов, технологическая схема процесса окисления кумола включает в себя колонну разделения продуктов окисления C1. В качестве модели активности для описания равновесия «газ-жидкость» в технологическом процессе окисления кумола использовали уравнение UNIQUAC [157]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R, \quad (3.9)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i}\right), \quad (3.10)$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}, \quad (3.11)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}, \quad (3.12)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln \frac{\sum_j q_j x_j \tau_{ji}}{\sum_j q_j x_j} - \sum_j \frac{q_j x_j \tau_{ij}}{\sum_j q_j x_j}\right), \quad (3.13)$$

$$\tau_{ij} = \exp(-\Delta u_{ij} / (RT)), \quad (3.14)$$

где γ_i – коэффициент активности i -го компонента; i, j – номера компонентов; γ_i^C – комбинаторный член уравнения, учитывающий размеры компонентов; γ_i^R – энтальпийный член уравнения, учитывающий энергетические параметры компонентов; r_i – ван-дер ваальсовы объемы чистых компонентов; q_i – площадь поверхности чистых компонентов; x_j – мольные доли чистых компонентов; Δu_{ij} – бинарный параметр энергии взаимодействия, Дж/моль; $R = 8.314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – температура системы, К; τ_{ij}, τ_{ji} – безразмерные параметры взаимодействия.

Неизвестные параметры бинарных взаимодействий рассчитывали методом UNIFAC [157]. Метод UNIFAC имеет сложный алгоритм расчета параметров бинарных взаимодействий и использует определенные формулы в зависимости от сложности задачи (в том числе от комбинации с методом UNIQUAC), поэтому в диссертации не приводятся формулы расчета по методу UNIFAC. Подробное описание методов UNIQUAC и UNIFAC можно найти в литературе [157].

Поскольку температура кипения кумола (425.4 К) ниже, чем температура кипения гидропероксида кумола (442.6 К), гидропероксид кумола уходит из куба колонны разделения, а кумол улетучивается с верхней части колонны разделения в виде паров. При этом нужно учитывать, что инициатором промышленного процесса окисления кумола до гидропероксида кумола является сам

гидропероксид кумола, то есть процесс протекает в режиме автоокисления, поэтому массовая доля гидропероксида кумола $y_{\text{CHP}}^{\text{P1}}$ в рецикловом потоке P1:

$$y_{\text{CHP}}^{\text{P1}} = 5\% \text{ масс.} \quad (3.15)$$

Принятое условие (3.15) позволит заданной части гидропероксида кумола улетучиваться вместе с кумолом с верхней части колонны разделения. Тем самым условие (3.15) поддерживает концентрацию инициатора (гидропероксида кумола) в реакционной смеси $[\text{CHP}]_0 = 0.5$ моль/л в тех же условиях, что и в нашем лабораторном эксперименте.

Общеизвестно, что значение давления в колоннах разделения, соответствующее минимуму эксплуатационных затрат, в большей степени зависит от температуры в колонне разделения [158] и давления в реакторе (стараяются проводить процесс разделения, не меняя давление по сравнению с реактором для обеспечения минимальных эксплуатационных затрат). Однако разделение продуктов окисления кумола при давлении 304 кПа будет означать высокие температуры в колонне разделения (423-443 К). Это неприемлемо, так как гидропероксид кумола начинает разлагаться уже при 393 К. С целью понижения температур кипения кумола и гидропероксида кумола при моделировании в колонне разделения был задан вакуум 5 кПа (см. рис. 3.4). Осуществлялось это при помощи ограничения, вводимого на температуру в колонне разделения T^{C1} :

$$T^{\text{C1}} \leq 393 \text{ К.} \quad (3.16)$$

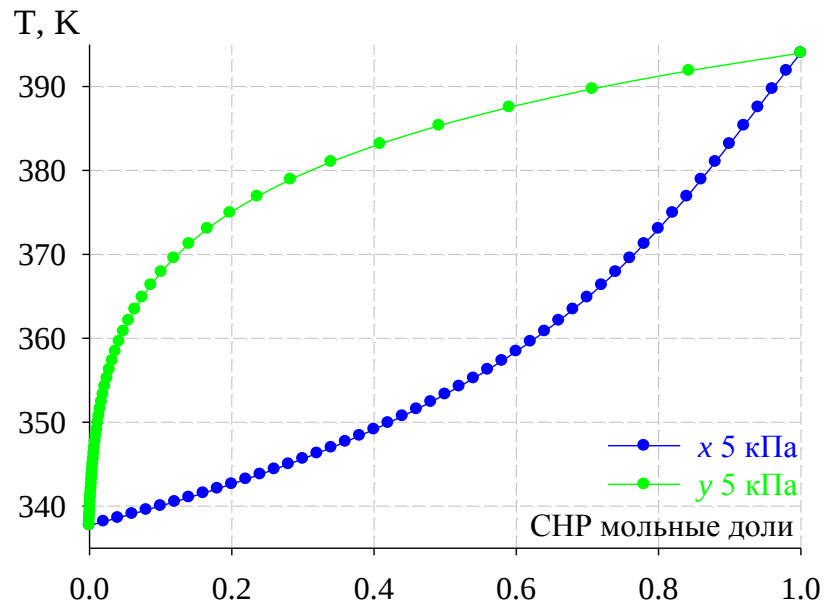


Рис. 3.4. Т-х-у диаграмма фазового равновесия псевдобинарной смеси кумола и гидропероксида кумола при 5 кПа

Согласно диаграмме фазового равновесия псевдобинарной смеси кумола и гидропероксида кумола в вакууме (5 кПа) массовая доля гидропероксида кумола в жидкой фазе $x_{\text{CHP}}^{\text{T1}} = 0.8$ (рис. 3.4, синяя линия) достигается при температуре реакционной смеси 373 К. Учитывая погрешности расчета, связанные с присутствием побочных продуктов в псевдобинарной смеси и влиянием ограничений (3.6)-(3.8), (3.15), (3.16) при моделировании колонны разделения С1 вводится дополнительное ограничение на массовую долю гидропероксида кумола $x_{\text{CHP}}^{\text{T1}}$ в потоке Т1:

$$0.7 \leq x_{\text{CHP}}^{\text{T1}} \leq 0.9. \quad (3.17)$$

В монографии [159] отмечено, что обычно затраты на сырье намного больше, чем капитальные и эксплуатационные затраты. Следовательно, процесс окисления кумола должен быть спроектирован таким образом, чтобы в конечном потоке Т1 содержание исходного сырья – кумола $x_{\text{Cmn}}^{\text{T1}}$ равнялось нулю. Для этого было подобрано количество тарелок $N_T = 4$ в колонне разделения С1 с принимаемой, согласно [160], эффективностью $e_T^S = 70\%$.

3.3 Результаты вычислительных экспериментов на модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в стационарном режиме, и их обсуждение

Технологическая схема процесса окисления кумола (рис. 3.3, 3.5), представленная в главе 3, до постановки цели настоящей диссертации не была оптимизирована с точки зрения экономики процесса. Большой массовый расход рециркулирующего потока и последующая низкая конверсия кумола (чем больше массовый расход рециркулирующего потока, тем меньше время пребывания кумола в реакторе) является проблемой, которую необходимо учитывать. Кроме этого, относительно невысокая селективность (89%, см. рис. 3.3), увеличивает размеры колонны разделения. Таким образом, в потоке оксидата О1 (2283 кг/ч) содержится только 436 кг/ч целевого продукта – гидропероксида кумола.

Как можно повысить и конверсию кумола, и селективность одновременно или хотя бы увеличить один из показателей при сохранении значения второго? Возможны два способа.

Во-первых, температура реакционной смеси в реакторе может быть понижена (это будет способствовать увеличению селективности), если использовать реактор большего объема (это, в свою очередь, обеспечит сохранение конверсии кумола). Обычно при нахождении компромисса между конверсией сырья и селективностью идут по этому пути.

Во-вторых, температура реакционной смеси в реакторе может быть понижена, если уменьшить рециркуляцию кумола при сохранении прежнего объема реактора. Тогда время пребывания кумола в реакторе увеличится (увеличение конверсии кумола при сохранении прежнего значения селективности). Проведение процесса окисления кумола в условиях, приближенных к идеальному вытеснению, то есть в каскаде реакторов, позволит повысить конверсию кумола, сохранив при этом суммарный объем реакторов каскада, равным объему исходного реактора смешения. Увеличение конверсии кумола, тем самым, снизит еще массовый расход рециркулирующего потока Р1.

Потери селективности можно скомпенсировать, снизив температуру реакционной смеси в реакторах. Для подтверждения вышесказанного были проведены вычислительные эксперименты на реализованной в Aspen HYSYS модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в стационарном режиме.

Сопоставление массовых расходов реагентов и продуктов процесса окисления кумола, а также технологических параметров процесса при минимально возможной температуре реакционной смеси в каждом реакторе (368 К), которую полагали «начальной точкой» при проведении вычислительных экспериментов, представлено в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Влияние количества реакторов, используемых в процессе окисления кумола, на массовые расходы реагентов и продуктов процесса и технологические параметры процесса при температуре реакционной смеси 368 К в каждом реакторе

Параметры	Количество реакторов в каскаде			
	1	2	3	4
Массовый расход потока Total, кг/ч	2890	1928	1510	1335
Конверсия кумола, %	11.87	15.58	20.21	22.87
Селективность, %	93.68	92.94	92.11	91.52
Суммарное время пребывания, ч	12.7	19	24	27.5
Тепловая нагрузка реактора, ГДж/ч	0.216	0.202	0.215	0.221
Массовый расход рециркулирующего потока P1, кг/ч	2507	1574	1150	973.3
Массовый расход потока O1, кг/ч	2887	1928	1510	1334
Производительность СНР, кг/ч	358.2	331.4	333.8	332.8
Доля СНР в потоке T1, %	94.2	93.6	92.8	92.2

Из табл. 3.2 видно, что увеличение количества реакторов в каскаде способствует возрастанию конверсии кумола при незначительном снижении селективности с 93 до 91%. Так как при этом увеличивается время пребывания

исходного компонента – кумола – в реакторах (суммарный объем реакторов остается неизменным), уменьшается количество непрореагировавшего кумола, который необходимо отправлять на повторное окисление, что снижает массовый расход рециркулирующего потока P1. Следовательно, при переходе на каскад реакторов уменьшаются размеры колонны разделения C1 и теплообменников Ex1-Ex3. Однако при увеличении температуры реакционной смеси в реакторе в целях увеличения конверсии кумола селективность должна неизменно падать, и возникнет ситуация, при которой увеличение количества реакторов в каскаде приведет к увеличению конверсии кумола, но значительно уменьшит селективность.

Приведем пример для того, чтобы подтвердить вышесказанное предположение на результатах одного из вычислительных экспериментов. На рис. 3.5 показана технологическая схема процесса окисления кумола, содержащая каскад из двух реакторов при температуре реакционной смеси в каждом реакторе 373 К. Из рис. 3.3 и 3.5 видно, что переход с одного реактора на каскад из двух реакторов приводит к уменьшению массового расхода рециркулирующего потока с 1905 кг/ч до 870 кг/ч. В результате уменьшается массовый расход потока Total с 2294 кг/ч до 1262 кг/ч, увеличивается суммарное время пребывания кумола в реакторах. Однако уменьшается селективность по сравнению с одним реактором, из-за этого уменьшается массовая доля гидропероксида кумола в потоке T1, увеличивается выработка легколетучих продуктов окисления.

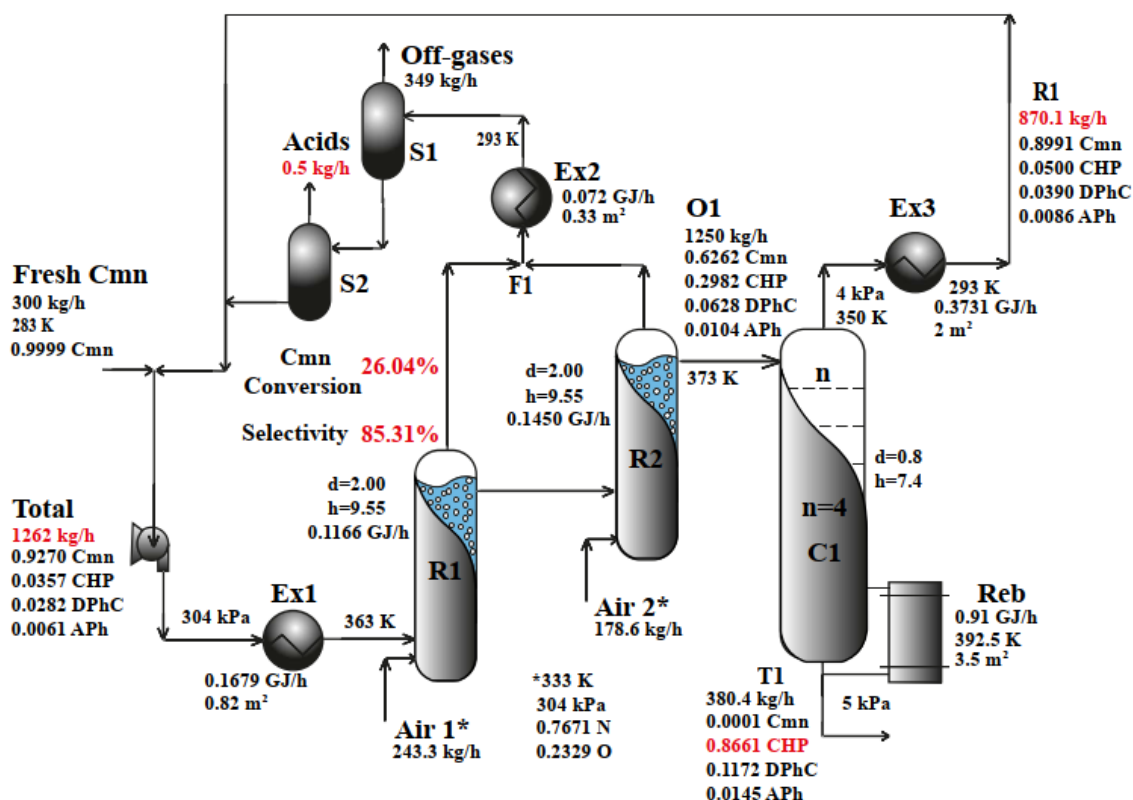


Рис. 3.5. Технологическая схема процесса окисления кумола, смоделированная в Aspen HYSYS: R1, R2 – реакторы колонного типа (объем каждого реактора 30 м³), Ex1, Ex2, Ex3 – теплообменники, C1 – колонна разделения, Reb – ребойлер колонны разделения, S1 – сепаратор, S2 – нейтрализатор

Возникает вопрос: если менять количество реакторов в каскаде и температуру в них, с какого момента это изменение перестанет улучшать экономику процесса? Чтобы количественно оценить влияние количества реакторов в каскаде и температуры в них на экономику процесса, необходимо рассчитать капитальные затраты на оборудование и эксплуатационные затраты.

Обычно в качестве экономического показателя химико-технологических процессов используют общегодовые затраты (ТАС от англ. Total Annual Cost), при этом учитывают только капитальные и эксплуатационные затраты [73, 161, 162]:

$$ТАС = \frac{\text{кап.затраты}(\$)}{г(\text{год})} + \text{экс.затраты} \left[\frac{\$}{\text{год}} \right], \quad (3.18)$$

где кап. затраты – капитальные затраты, г – срок окупаемости (3 года), экс. затраты – эксплуатационные затраты. Однако в нашем случае очень важно

учитывать производительность гидропероксида кумола, так как конверсия кумола при его окислении далека от 100%. То есть фактически мы считаем общегодовые затраты на единицу производимого целевого продукта (гидропероксида кумола) по методу Гатри [163]:

$$TAC = \frac{\frac{\text{кап.затраты}(\$)}{r(\text{год})} + \text{экс.затраты} \left[\frac{\$}{\text{год}} \right]}{CNP \left[\frac{\text{кг}}{\text{год}} \right]}. \quad (3.19)$$

Чем меньше этот показатель, тем экономически выгоднее проводить окисление кумола до гидропероксида кумола. Поскольку в знаменателе данной формулы присутствует производительность процесса по гидропероксиду кумола, зависящая от конверсии кумола и селективности, ТАС учитывает в себе как кинетические, так и экономические критерии оптимизации.

Капитальные затраты включают в себя затраты на реакторы R1-R4 и колонну разделения C1, затраты на тарелки колонны разделения C1 и теплообменники Ex1-Ex3:

$$\begin{aligned} \text{Кап.затраты} = & \text{Реакторы (емкость)} + \text{Колонна разделения (емкость)} + \\ & + \text{Колонна разделения (тарелки)} + \text{Теплообменники}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Высота реактора рассчитывалась, исходя из установленного диаметра (2 м во всех случаях) и объема реактора. Параметры колонны разделения C1 рассчитывались с помощью функции Tray sizing в Aspen HYSYS. Методы расчета размеров оборудования и их цен взяты из монографии Дугласа [159] и показаны в табл. 3.3. В работе используется наиболее распространенный из стоимостных индексов – индекс общепромышленного оборудования Маршалла и Свифта [73]. Эффективный фонд времени 8000 час/год. Дополнительные затраты на вспомогательные емкости S1 и S2, клапаны, насосы и трубы игнорируются, так как они намного ниже, чем затраты на реакторы R1-R4, колонну разделения C1 и теплообменники Ex1-Ex3.

Экономический базис [73, 159, 164]

капитальные затраты на реактор и колонну разделения $Cap_1 = \left(\frac{M \& S}{280} \right) \cdot 937.636 \cdot ID^{1.066} \cdot H^{0.802} \cdot (2.18 + F_c), \$$ Для реактора: H исходя из объема реактора $ID = 2$ м (внутренний диаметр) Для колонны разделения: ID рассчитывается функцией Tray sizing в Aspen HYSYS, м $H = 0.6 \cdot \left(\frac{N_T}{0.75} - 3 \right) + 6, \text{ м}$ $N_T = 4$ – количество тарелок Факторы корреляции: $F_c = F_m \cdot F_p$, $F_m = 3.67$ (материал – нерж. сталь), $F_p = 1$ ($p \leq 344.5$ кПа)	
капитальные затраты на тарелки колонны разделения $Cap_2 = \left(\frac{M \& S}{280} \right) \cdot 97.243 \cdot ID^{1.55} \cdot H \cdot F_c^*, \$$ $F_c^* = F_s + F_t + F_m$, $F_s = 1$ (расстояние между тарелками: 0.6 м), $F_t = 0$ (ситчатые тарелки), $F_m = 0$ (материал – нерж. сталь)	
капитальные затраты на теплообменники $Cap_3 = \left(\frac{M \& S}{280} \right) \cdot 474.668 \cdot A^{0.65} \cdot (2.29 + F_c^{**}), \$$ Площадь теплообменников: $A = \frac{Q}{\Delta T \cdot \beta_h}, \text{ м}^2$ Q – тепловая нагрузка теплообменника, кВт; ΔT – средне-логарифмическая разница температур, К; β_h – коэффициенты теплопередачи ($0.852 \text{ кВт}/(\text{К} \cdot \text{м}^2)$ – для конденсаторов, $0.568 \text{ кВт}/(\text{К} \cdot \text{м}^2)$ – для ребойлеров); $F_c^{**} = (F_d + F_p) \cdot F_m$, $F_d = 1.35$ (испаритель), $F_d = 0.8$ (для кожухо-трубчатых теплообменников), $F_p = 0$ ($p \leq 1033.5$ кПа), $F_m = 3.67$ (материал – нерж. сталь)	
коммунальные затраты Пар низкого давления (433 К) = 7.22 \$/ГДж. Вода = 4.43 \$/ГДж. Хладагент при 253 К = 7.89 \$/ГДж. Здесь $M \& S = 1431.7$ – индекс Маршалла и Свифта	

В работе используется три вида коммунальных услуг:

- 1) пар низкого давления (608 кПа, 433 К), необходимый для подогрева потока Total в теплообменнике Ex1 и колонны разделения C1 в ребойлере Reb;
- 2) охлаждающая вода (278 К), необходимая для поддержания температуры реакционной смеси в i -ом реакторе;
- 3) хладагент (253 К), необходимый для охлаждения рециркулирующего потока в теплообменниках Ex2 и Ex3. Их цены взяты из работы [164] и представлены в табл. 3.3. Эксплуатационные затраты, входящие в формулу (3.19), рассчитываются как сумма всех вышеперечисленных коммунальных услуг:

$$\text{Экс.затраты} = \text{Пар} + \text{Охл.вода} + \text{Хладагент} . \quad (3.21)$$

Стоимость сырья (кумола) не берется в учет, так как количество свежего кумола в потоке Fresh Cmp остается неизменным во всех случаях, рассмотренных в этой главе.

В табл. 3.4 представлено сопоставление экономических параметров технологических схем при минимально возможной температуре реакционной смеси в каждом реакторе $T = 368 \text{ К}$ (соответствует данным табл. 3.2). Из табл. 3.4 видно, что увеличение числа реакторов в каскаде увеличивает капитальные затраты (вид уравнения для капитальных затрат на реакторы из табл. 3.3 показывает, что один реактор объемом 60 м^3 стоит дешевле, чем два реактора объемом 30 м^3 каждый) и уменьшает эксплуатационные затраты (потребление хладагента и пара в теплообменниках Ex1-Ex3 и ребойлере Reb уменьшается за счет уменьшения массового расхода рециркулирующего потока P1). Еще одним фактором является производительность гидропероксида кумола, которая соперничает со значением конверсии кумола. Увеличение конверсии кумола с учетом вышепринятых ограничений ведет к уменьшению содержания гидропероксида кумола в потоке T1 (рис. 3.3, 3.5). В результате возникает ситуация, при которой нужно искать компромисс между тремя одинаково значащими членами целевой функции – общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола (капитальными затратами, эксплуатационными затратами и производительностью гидропероксида кумола).

Таблица 3.4

Влияние количества реакторов, используемых в процессе окисления кумола, на экономические показатели при температуре реакционной смеси 368 К в каждом реакторе

Параметры	Количество реакторов в каскаде			
	1	2	3	4
Капитальные затраты на реакторы, \$	625 382	717 380	777 347	822 911
Эксплуатационные затраты на реакторы, \$/год	7 654	7 159	7 621	7 844
Капитальные затраты на колонну разделения, \$	124 805	110 078	81 006	73 830
Капитальные затраты на тарелки колонны разделения, \$	8 438	7 030	4 501	3 933
Капитальные затраты на Reb, \$	52 748	39 580	32 602	29 429
Эксплуатационные затраты на Reb, \$/год	47 612	30 740	22 961	19 704
Капитальные затраты на Ex1, \$	10 806	8 336	7 136	6 600
Эксплуатационные затраты на Ex1, \$/год	23 204	15 605	12 313	10 932
Капитальные затраты на Ex2, \$	4 501	3 155	3 215	3 239
Эксплуатационные затраты на Ex2, \$/год	3 547	3 759	3 870	3 914
Капитальные затраты на Ex3, \$	21 764	16 261	13 325	11 987
Эксплуатационные затраты на Ex3, \$/год	63 356	40 721	30 232	25 820
Сумма капитальных затрат, \$	847 490	901 820	919 133	951 929
Сумма эксплуатационных затрат, \$/год	146 326	97 984	76 997	68 213
ТАС, \$/кг	0.1496	0.1503	0.1435	0.1448

Из табл. 3.4 следует, что в процессе окисления кумола при температуре реакционной смеси в каждом реакторе 368 К наиболее низкое значение общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола наблюдается при проведении процесса в каскаде из трех реакторов (0.1435 \$/кг).

Увеличение температуры реакционной смеси в реакторах должно снижать эксплуатационные затраты за счет увеличения конверсии кумола, что должно приводить к снижению общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола. Кроме того, увеличение температуры реакционной смеси в реакторах должно способствовать снижению селективности (что должно повышать общегодовые затраты на единицу производимого гидропероксида кумола). Поэтому влияние температуры реакционной смеси на общегодовые затраты на единицу производимого гидропероксида кумола заранее неизвестно. Для установления этого влияния были проведены вычислительные эксперименты на модели.

Вычислительные эксперименты были проведены для трех температурных режимов в реакторах:

1) температура реакционной смеси во всех реакторах в каскаде одинакова (рис. 3.6):

$$T_{i+1}^r = T_i^r, i = 1, \dots, 4; \quad (3.22)$$

2) температура реакционной смеси в каждом следующем реакторе снижается на 1 К (рис. 3.7):

$$T_{i+1}^r = T_i^r - 1, i = 1, \dots, 4; \quad (3.23)$$

3) температура реакционной смеси в каждом следующем реакторе повышается на 1 К (рис. 3.8):

$$T_{i+1}^r = T_i^r + 1, i = 1, \dots, 4. \quad (3.24)$$

Из рис. 3.6 видно, что увеличение температуры реакционной смеси в реакторах сначала приводит к понижению общегодовых затрат на единицу производимого целевого продукта (гидропероксида кумола), а затем – к их увеличению. При температуре реакционной смеси выше 375 К наилучшие показатели наблюдаются для процесса, проводимого в одном реакторе (рис. 3.6). Это говорит о том, что при высоких температурах реакционной смеси в реакторе с экономической точки зрения не имеет смысла увеличивать количество реакторов в каскаде, тем самым увеличивая капитальные затраты. Однако из рис. 3.6 видно,

что из семейства кривых ТАС минимальное значение общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола соответствует кривой ТАС для каскада из трех реакторов (0.1367 \$/кг).

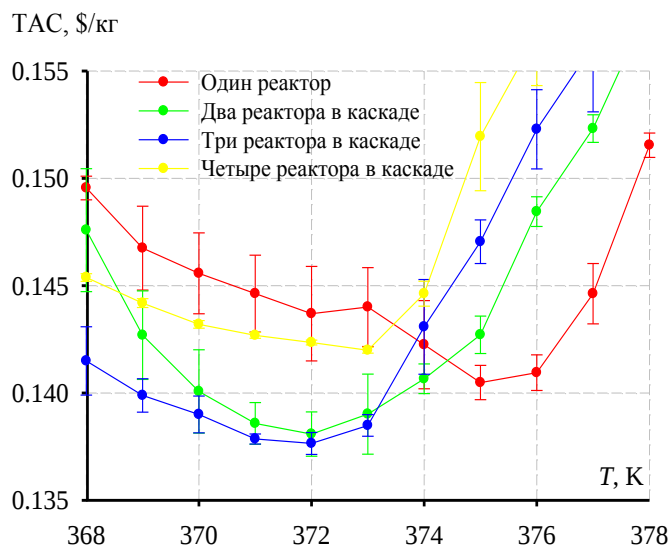


Рис. 3.6. Влияние температуры реакционной смеси в реакторах колонного типа в процессе окисления кумола на общегодовые затраты на единицу производимого гидропероксида кумола; температура реакционной смеси во всех реакторах каскада одинакова; здесь и далее для каждой точки приведены диапазоны результатов расчета, полученных при различных начальных приближениях

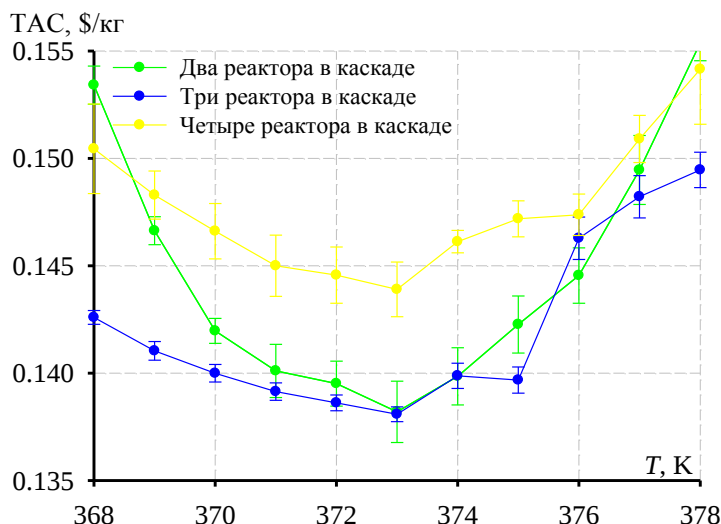


Рис. 3.7. Влияние температуры реакционной смеси в реакторах колонного типа в процессе окисления кумола на общегодовые затраты на единицу производимого гидропероксида кумола; температура реакционной смеси в каждом следующем реакторе понижается на 1 К (по оси абсцисс указаны температуры реакционной смеси только в первом реакторе)

Из рис. 3.7 и 3.8 видно, что с помощью понижающего (рис. 3.7) или повышающего (рис. 3.8) температурных режимов не удастся изменить значение общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола. В этих двух режимах минимальное значение общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола достигается с увеличением количества реакторов в каскаде, что подтверждает тенденции на рис. 3.6. Из этого следует, что с точки зрения экономики процесса не имеет значения, в каком режиме (речь идет о всех трех температурных режимах в реакторах) окислять кумол до гидропероксида кумола, так как значительно снизить общегодовые затраты на единицу производимого гидропероксида кумола с помощью понижающего или повышающего температурных режимов не удастся.

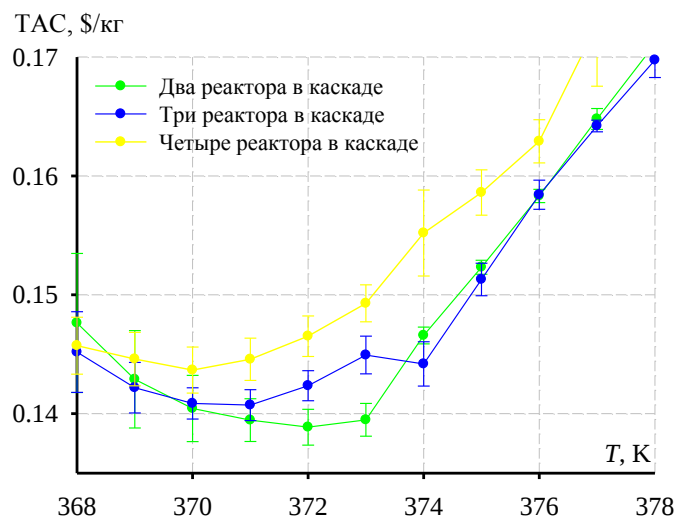


Рис. 3.8. Влияние температуры реакционной смеси в реакторах колонного типа в процессе окисления кумола на общегодовые затраты на единицу производимого гидропероксида кумола; температура реакционной смеси в каждом следующем реакторе повышается на 1 К (по оси абсцисс указаны температуры реакционной смеси только в первом реакторе)

Из рис. 3.6-3.8 видно, что во всех случаях наименьшее значение общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола наблюдается в интервале температур реакционной смеси от 369 до 375 К.

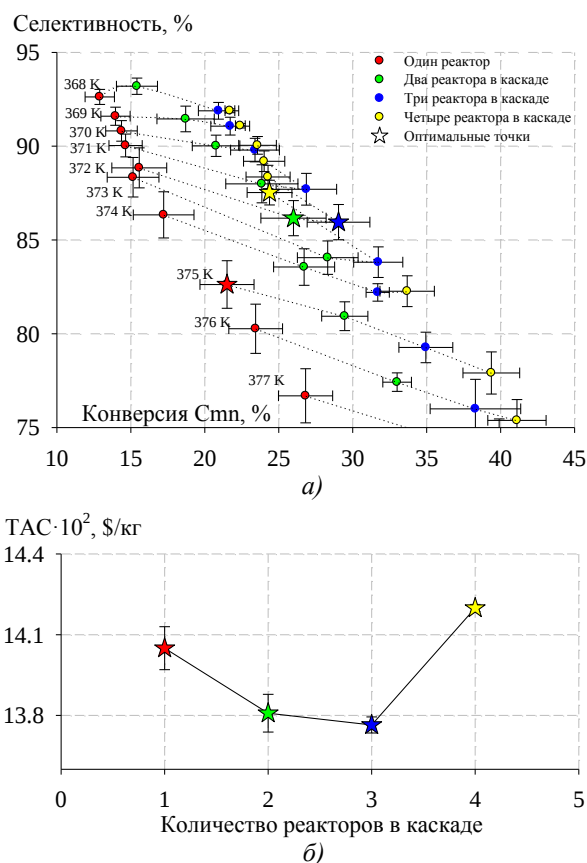


Рис. 3.9. Зависимости селективности от конверсии кумола в процессе окисления кумола (указаны средние температуры реакционной смеси в реакторах; штрих-пунктирные линии соединяют случаи с одинаковыми средними температурами реакционной смеси в реакторах при разных количествах реакторов в каскаде) (а); зависимость оптимальных точек, соответствующих минимальному значению общегодовых затрат, от количества реакторов в каскаде (б)

Согласно рис. 3.9, если для одного реактора (красные точки) минимальное значение общегодовых затрат (0.1405 \$/кг) наблюдается при температуре реакционной смеси 375 К, то для двух реакторов (зеленые точки) минимальное значение общегодовых затрат (0.1381 \$/кг) наблюдается при температуре реакционной смеси 372 К. Но наиболее интересными с точки зрения оптимизации процесса окисления кумола являются случай каскада из трех реакторов (синие точки). Для этого случая минимальное значение общегодовых затрат тоже наблюдаются при температуре реакционной смеси 372 К. Однако оптимальная точка для каскада из трех реакторов лежит в области более высокой конверсии

кумола по сравнению с оптимальной точкой для каскада из двух реакторов (при практически одинаковой селективности 86%). Поэтому для каскада из трех реакторов минимальное значение общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола наиболее низкое (0.1376 \$/кг). Это означает, что при теоретической производительности 10^6 т/год гидропероксида кумола переход на каскад из трех реакторов позволяет снизить производственные затраты на 2 900 000 \$ по сравнению со случаем без применения каскада, при условии, что в обоих случаях окисление кумола будет производиться при оптимальной температуре с точки зрения общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола. Дальнейшее увеличение количества реакторов (каскад из четырех реакторов) приводит к смещению наименьшего значения общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола в область более высокой селективности при меньшей конверсии кумола по сравнению с каскадом из трех реакторов. Вследствие этих изменений для каскада из четырех реакторов минимальное значение общегодовых затрат увеличивается по сравнению с процессом, проводимом в каскаде из трех реакторов, до 0.1420 \$/кг. Это говорит о том, что для процесса окисления кумола каскад из трех реакторов является наиболее оптимальным, дальнейшее увеличение числа реакторов в каскаде не имеет экономического смысла. Количество реакторов в каскаде, равное трем, и температура реакционной смеси, усредненная по всем реакторам каскада и равная 372 К, могут являться не оптимальными значениями в условиях, значительно отличающихся от условий, которые использовались при оптимизации. А именно, если: 1) высота реактора идеального смешения непрерывного действия для окисления кумола намного больше его диаметра ($H \gg ID$); 2) начальная концентрация гидропероксида кумола сильно отличается от экспериментальных значений ($[CHP]_0 \ll 0.236$ моль/л или $[CHP]_0 \gg 0.5$ моль/л); 3) окисление кумола ведется в присутствии дополнительных катализатора и/или инициатора.

В главе 3 с помощью основанной на формально-кинетической схеме модели кинетики окисления кумола, которое протекает в промышленных условиях в стационарном режиме, показано, что переход от реактора идеального смешения непрерывного действия на каскад таких реакторов интенсифицирует процесс окисления кумола. Этот вывод согласуется с теоретическими представлениями о формально-кинетической схеме окисления кумола: порядок побочных реакций по кумолу всегда меньше, чем порядок целевой реакции по кумолу. Отсюда следует, что отношение скорости целевой реакции к скоростям побочных реакций выше в случае реактора, условия которого приближены к идеальному вытеснению (каскад реакторов идеального смешения непрерывного действия), чем в случае одного реактора идеального смешения непрерывного действия.

Для каскада из трех реакторов наблюдается наиболее низкое минимальное значение общегодовых затрат на единицу произведенного гидропероксида кумола (0.1376 \$/кг) при температуре реакционной смеси, усредненной по всем реакторам каскада, $T = 372$ К. При этом с точки зрения оптимальной экономики процесса не имеет значения, в каком температурном режиме окислять кумол до гидропероксида кумола: при одинаковой температуре реакционной смеси во всех трех реакторах каскада, при ее понижении или повышении от реактора к реактору, – так как при этом не наблюдается уменьшения минимального значения общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола.

Основное содержание главы 3 изложено в работах [165-170].

ГЛАВА 4 НЕСТАЦИОНАРНАЯ КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА В ТЕЧЕНИЕ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ

В главе 4 представлена модель кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме. С помощью модели проведен анализ возможных аварийных ситуаций процесса и по результатам анализа предложены варианты уменьшения их последствий.

4.1 Модель кинетики окисления кумол, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме

Для анализа нестационарной кинетики процесса окисления кумола в течение аварийных ситуаций так же, как и в главе 3, выбран программный пакет (универсальная моделирующая программа) Aspen HYSYS. Создание модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, в Aspen HYSYS аргументировано: 1) легкостью настраивания модели; 2) скоростью вычислений (Aspen HYSYS использует обратный метод Эйлера для интегрирования [171]); 3) низкой относительной погрешностью модели, которая может достигать менее 1% и зависит от правильности выбора инструментов моделирования [172].

Модель кинетики, представленная в главе 3, описывает процесс окисления кумола в промышленных условиях в стационарном режиме. При этом не учитывались работа насосов, компрессоров и регулирующих клапанов. Поэтому, чтобы точно описать нестационарную кинетику окисления кумола, в модель кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в стационарном режиме, добавили данное периферийное оборудование. Добавленное в технологическую схему оборудование было в Aspen HYSYS переведено в соответствующие математические уравнения, параметры которых были заданы. Кроме того, в модель кинетики окисления кумола, протекающего в

промышленных условиях в нестационарном режиме, внесли изменения с учетом следующих рассуждений:

1) модель кинетики окисления кумола, представленная в главе 3, описывает процесс с относительно небольшим массовым расходом свежего кумола (300 кг/ч) для уменьшения погрешности расчетов (чем меньше объемы емкостей и массовые расходы потоков, тем больше модель кинетики чувствительна к изменениям переменных); при моделировании окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, массовый расход свежего кумола составляет 2000 кг/ч для создания условий, более приближенных к промышленным (соответственно увеличивается и объем емкостей);

2) в модели кинетики окисления кумола, представленной в главе 3, количество ситчатых тарелок колонны разделения составляло 4, давление низа колонны разделения – 4 кПа, а температура в ребойлере – 393 К, однако эти условия оказались не подходящими для моделирования окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, из-за неустойчивости давления в колонне разделения, поэтому условия в колонне разделения (давление и температура) были пересчитаны с точки зрения сохранения устойчивости давления (рис. 4.2, табл. 4.2).

Перечисленные выше изменения в модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, не повлияли на оптимальные значения конверсии кумола и селективности. К тому же, модель кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, сохранила имеющиеся ограничения (3.6)-(3.8), (3.15)-(3.17) и границы адекватного поведения, описанные в главе 3.

В главе 3 был сделан вывод, что каскад из трех реакторов является наиболее оптимальным для процесса окисления кумола с точки зрения минимума общегодовых затрат на единицу произведенного гидропероксида кумола (при температурах во всех реакторах 372 К). Модель кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, была

реализована в универсальной моделирующей программе Aspen HYSYS с учетом данного вывода.

Концептуальная блок-схема модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, представлена на рис. 4.1. В соответствии с этой блок-схемой теоретическое описание реакторов окисления кумола является главной, но не единственной составляющей модели кинетики. В ней присутствуют еще модели вспомогательного оборудования, где происходят процессы, связанные с парожидкостным равновесием, теплопередачей, массопереносом. Такая сложная модель кинетики окисления кумола обусловлена тем, что все эти физико-химические процессы, происходящие во вспомогательном оборудовании, влияют на граничные условия реакторов окисления. В свою очередь, в реакторах окисления протекает сам процесс химического превращения в сочетании с тепло- и массообменными процессами. Такой подход в построении модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, называется – целостным (глава 1). Теоретическое описание вспомогательного оборудования внутри модели кинетики помогает наиболее полно представить закономерности изменения граничных условий реакторов в течение аварийных ситуаций.

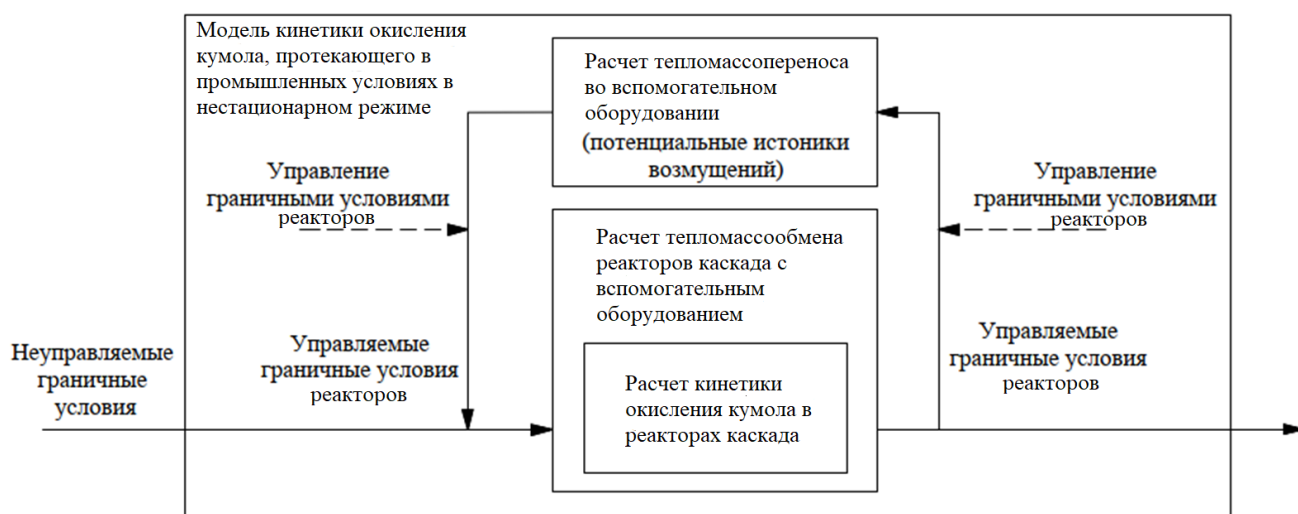


Рис. 4.1. Концептуальная блок-схема модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме

Технологическая схема процесса окисления кумола, на основании которой в Aspen HYSYS реализована модель кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, представлена на рис. 4.2. Наиболее важные потоки и их параметры (массовый расход, давление и др.) в технологической схеме процесса окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, приведены в табл. 4.1. Эти потоки для модели кинетики окисления кумола определяют граничные условия реакторов каскада (управляемые внутренние граничные условия между составными частями модели). Помимо этого, у модели есть внешние неуправляемые граничные условия. В табл. 4.2 представлены параметры основного и вспомогательного оборудования, которые использовались при разработке модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме.

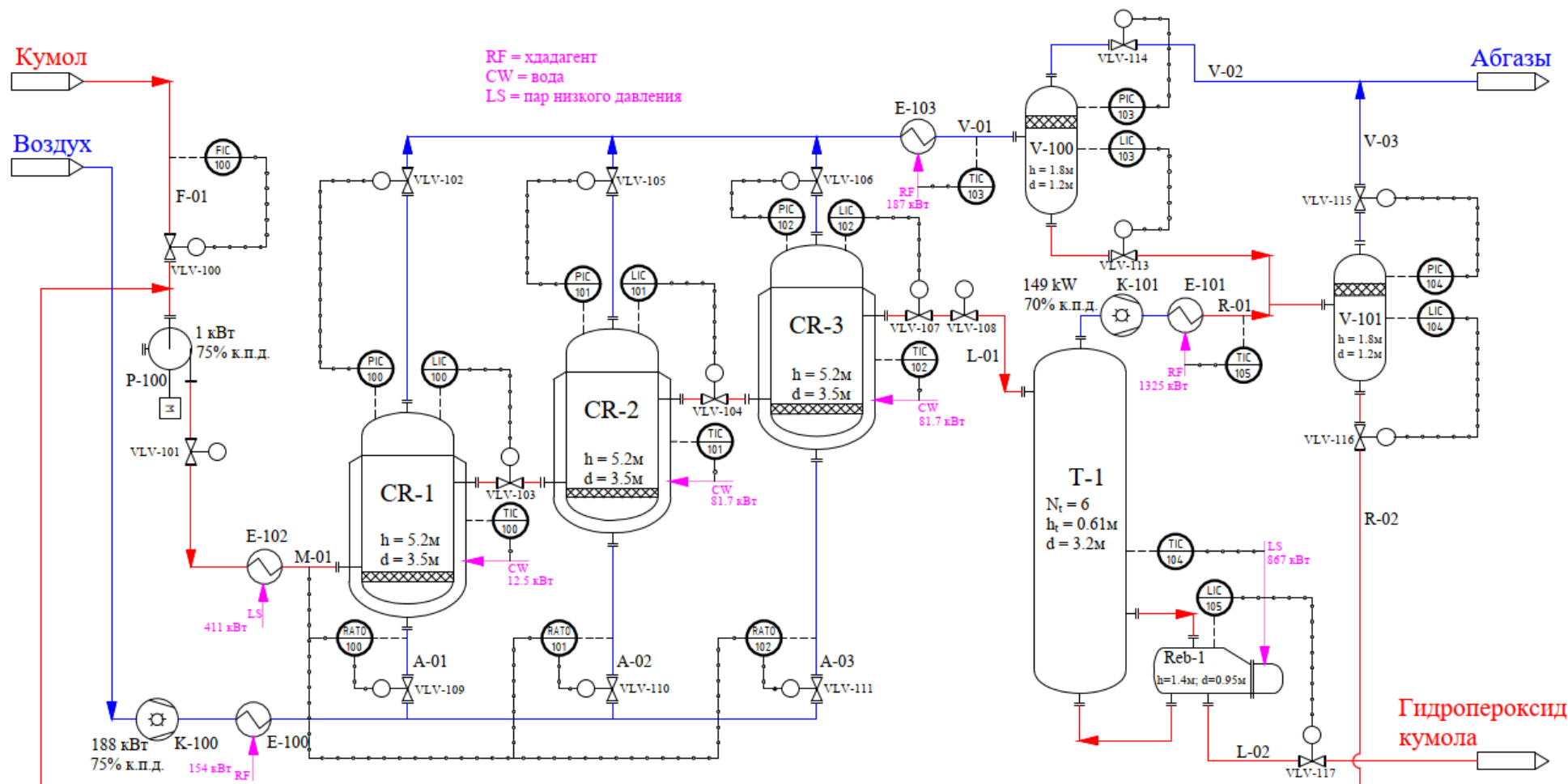


Рис. 4.2. Технологическая схема процесса окисления кумола, на основании которой в Aspen HYSYS реализована модель кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме

Таблица 4.1

Основные свойства потоков модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме

		F-01	M-01	A-01	A-02	A-03	V-01	V-02	L-01	R-01	V-03	R-01	L-02
Содержание пара, %		0	0	100	100	100	92.35	100	1.19	0.16	100	0.01	0
Массовый расход, кг/ч		2 000	11 460	1 002	1 002	1 032	3 587	2 666	10 909	8 542	3.3	9 460	2370
Температура, К		293	362	333	333	333	293	293	371	293	293	293	409
Давление, кПа		101.3	245	245	235	225	125	101.3	20.7	110	101.3	101.3	24.43
С _{mn}	% масс.	1	98.59	-	-	-	26.47	1.47	80.48	98.20	1.67	98.29	15.79
С _{HP}		-	1.09	-	-	-	0.21	-	18.57	1.38	-	1.32	81.36
D _{PhC}		-	0.23	-	-	-	0.06	-	0.73	0.29	-	0.28	2.35
A _{Ph}		-	0.04	-	-	-	0.01	-	0.14	0.05	-	0.04	0.51
FA		-	0.01	-	-	-	0.14	0.17	0.01	0.01	0.08	0.02	-
Вода		-	0.01	-	-	-	0.06	0.07	0.01	0.01	0.03	0.01	-
Кислород		-	-	23.29	23.29	23.29	8.2	11.04	-	-	10.24	-	-
Азот		-	0.02	76.71	76.71	76.71	64.85	87.25	0.04	0.06	87.99	0.02	-

Основные параметры оборудования

Р-100		К-100	
Адиабатический к.п.д., %	75	Адиабатический к.п.д., %	75
		Политропный к.п.д., %	80
Перепад давления, кПа	197.7	Перепад давления, кПа	386.6
Мощность, кВт	0.97	Мощность, кВт	187.8
Е-102		Е-100	
Разность температур, К	69	Разность температур, К	178.3
Перепад давления, кПа	51	Перепад давления, кПа	51
Тепловая нагрузка, кВт	410.9	Тепловая нагрузка, кВт	154
Е-103		Е-101	
Разность температур, К	80	Разность температур, К	150.9
Перепад давления, кПа	51	Перепад давления, кПа	51
Тепловая нагрузка, кВт	186.8	Тепловая нагрузка, кВт	1325
К-101		Reb-1	
Адиабатический к.п.д., %	70	Диаметр, м	1
Политропный к.п.д., %	77	Длина, м	1.4
Перепад давления, кПа	140	Объем, м ³	1
Мощность, кВт	149.3	Тепловая нагрузка, кВт	868.8
CR-1 (CR-2, CR-3)		T-1	
Диаметр, м	3.50	Количество тарелок	6
Высота, м	5.23	Давление верха, кПа	20
Давление емкости, кПа	245 (235, 225)	Давление низа, кПа	23.3
Уровень жидкости, %	70	Расстояние между тарелками, м	0.61
Объем, м ³	50 (50,50)	Диаметр, м	3.16
Тепловая нагрузка, кВт	12.53 (81.77, 81.70)	Тип колонны разделения	С ситчатыми тарелками
V-100		V-101	
Диаметр, м	1.2	Диаметр, м	1.2
Высота, м	1.8	Высота, м	1.8

Применяемый в диссертации целостный подход в построении модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, позволяет осуществлять управление над внутренними граничными условиями – параметрами промежуточных потоков (рис. 4.2). Они, в конечном итоге, определяют результирующую скорость протекания химической реакции в реакторах. При этом параметры промежуточных потоков позволяют решить уравнения не только при теоретическом описании процессов, протекающих внутри реакторов, но и рассчитать процессы тепломассопереноса в остальном оборудовании (колоннах разделения, сепараторах и т.д.). По этой причине параметры промежуточных потоков имеют свойства контролируемости с точки зрения теории нестационарных процессов. Контролируемость параметров промежуточных потоков обеспечивается контурами регулирования, входящими в систему управления химико-технологическим процессом. Кроме оборудования и потоков, на рис. 4.2 показана система управления в масштабах всего предприятия (общезаводской контроль), разработанная для процесса окисления кумола с использованием методологии управления технологическим процессом, которая описана в работах Лайбена (так называемый эвристический метод при разработке системы управления) [109, 112, 113].

Ниже перечислены все контуры регулирования в процессе окисления кумола протекающего в промышленных условиях:

1) контур регулирования массового расхода свежего кумола с помощью регулятора FIC-100;

2) контуры регулирования массового расхода воздуха, поступающего в реакторы CR-1, CR-2, CR-3; регулирование массового расхода воздуха осуществляется за счет поддержания соотношения между массовыми расходами шихты потока M-01 и воздуха с помощью регуляторов RATO-100, RATO-101, RATO-102, регулирующими органами при этом являются клапаны VLV-109, VLV-110, VLV-111;

3) контуры регулирования температуры, давления и уровня реакционной смеси для автоматизации процесса окисления кумола в каждом из трех реакторов

CR-1 (TIC-100, PIC-100, LIC-100), CR-2 (TIC-101, PIC-101, LIC-101), CR-3 (TIC-100, PIC-100, LIC-100);

4) контур регулирования температуры потока V-01 после конденсатора E-103 за счет подачи хладагента с помощью регулятора TIC-103;

5) контуры регулирования давления и уровня жидкости в сепараторе V-100 с помощью регуляторов PIC-103, LIC-103 соответственно;

6) контуры регулирования давления и уровня жидкости в сепараторе V-101 с помощью регуляторов PIC-104, LIC-104 соответственно;

7) контур регулирования температуры низа колонны разделения T-1 за счет подачи пара низкого давления с помощью регулятора TIC-104;

8) контур регулирования уровня в ребойлере Reb-1 колонны разделения T-1 с помощью регулятора LIC-105;

9) контур регулирования температуры потока R-01 после конденсатора E-101 за счет подачи хладагента с помощью регулятора TIC-105.

Управление химико-технологическим процессом в универсальной моделирующей программе Aspen HYSYS строится на основе ПИД-закона регулирования. С помощью этого закона определяется положение регулирующего органа (OP от англ. output) для поддержания определенных значений параметров потоков (PV от англ. process variable), поддерживающих граничные условия реакторов на определенном значении (SP от англ. set point).

Конфигурирование ПИД-регуляторов заключается в указании: 1) диапазонов значений граничных условий реакторов; 2) действий регуляторов (прямых или обратных); 2) параметров автоматической настройки. То есть, чтобы регулятор заработал, должны быть осуществлены несколько шагов конфигурирования:

1) настройка регулирующего клапана;

2) определение минимального и максимального значений для граничного условия реактора PV. Aspen HYSYS преобразует диапазон граничного условия реактора PV в диапазоне от 0 до 100%, который затем используется в алгоритме решения:

$$PV\% = \left(\frac{PV - PV_{\min}}{PV_{\max} - PV_{\min}} \right) \times 100; \quad (4.1)$$

- 3) задание уставки SP на значение граничного условия реактора PV;
- 4) определение действия регулятора – прямое (когда PV поднимается выше SP, OP увеличивается) или обратное (когда PV поднимается выше SP, OP уменьшается);
- 5) выбор типа алгоритма расчета ПИД-закона регулирования;
- 6) выбор типа регулятора (ПИД или ПИ). Для реализации автоматической настройки регулятора указываются значения релейного гистерезиса (по умолчанию, не больше 1%) и релейной амплитуды (по умолчанию, не больше 15%).

Для примера рассмотрим настройку контура регулирования уровня в сепараторе V-100 с помощью регулятора LIC-103. Конфигурация каждого контура регулирования начинается с настройки регулирующих клапанов. Зададимся перепадом давления на регулирующем клапане VLV-113, равным 15 кПа при 50% открытии клапана. Этого достаточно для того, чтобы рассчитать коэффициент пропускной способности C_v регулирующего клапана (расчетное значение C_v равно 6 для VLV-113). Затем осуществляется конфигурирование самого контура регулирования, а именно: 1) определение минимального (0%) и максимального значения (100%) уровня; 2) задание уставки 50%; 3) определение прямого действия регулятора; 4) выбор типа алгоритма расчета закона регулирования PID Velocity Form в Aspen HYSYS.

После конфигурации контура регулирования уровня в сепараторе запускаем в Aspen HYSYS модель кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, и процесс «автоматической» настройки регулятора LIC-103. Aspen HYSYS сам проводит вычислительные эксперименты по определению максимальной процентильной амплитуды выхода регулятора h , максимальной процентильной амплитуды переменной процесса a и максимального периода колебаний P_u по методу, описанному в п. 1.5. Затем

вычисляются коэффициенты K_p , T_i , T_d по методу Тайруса-Лайбена (табл. 1.4). При этом закон регулирования ПИ или ПИД выбирается пользователем (в нашем случае реализован ПИ-закон регулирования, а значит, отсутствует коэффициент дифференциального усиления T_d). Процесс настройки регулятора LIC-103 во времени приведен на рис. 4.3. Вычисленные коэффициенты K_p , T_i для регулятора LIC-103 показаны в табл. 4.3.

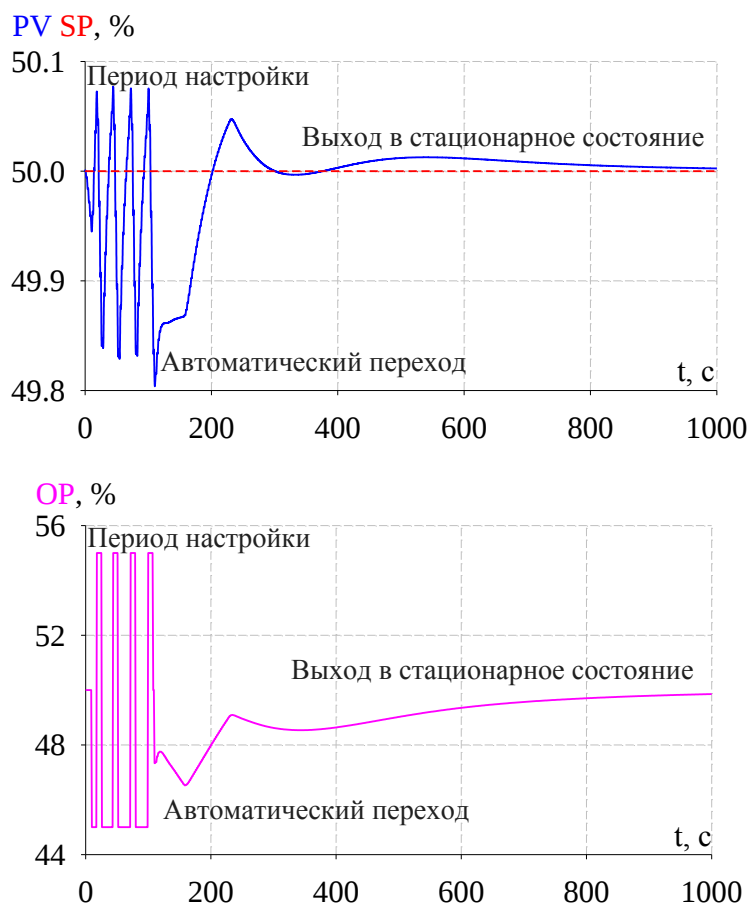


Рис. 4.3. Настройка контура регулирования уровня в сепараторе V-100

Настройку остальных регуляторов производили аналогичным путем с помощью использования инструмента «автоматической» настройки и формул метода Тайруса-Лайбена. В настоящей диссертации во всех контурах регулирования использовали ПИ-регуляторы, так как процесс имел быстрые отклики на выходные сигналы используемых при этом регуляторов.

В табл. 4.3 приведены основные параметры настройки всех регуляторов и регулирующих клапанов модели кинетики окисления кумола, протекающего в

промышленных условиях в нестационарном режиме. Рабочие характеристики каждого клапана линейны (коэффициент пропускной способности клапана C_v прямо пропорционален проценту открытия этого клапана).

Таким образом, благодаря ПИ-регуляторам и структуре управления, которая фиксирует значение граничных условий реакторов каскада в некотором устойчивом состоянии, достигается эффективное управление в модели кинетики окисления кумола в промышленных условиях в нестационарном режиме.

Таблица 4.3

Основные параметры регуляторов и регулирующих клапанов

Регулятор	Коэффициент пропорционального усиления K_p	Интегральная постоянная времени K_i , с.	Пропускная способность регулирующего органа C_v (галлон/мин. при 289К, 7 кПа и 100% открытия)	Уставка на значение граничного условия реактора $SP_{-PV_{min}}^{+PV_{max}*}$
1	2	3	4	5
FIC-100	0.47	4.4	7	2000_{-2000}^{+2000} кг/ч
RATO-100	0.43	4.4	30	0.0874 (1002 кг/ч)
RATO-101	0.44	4.4	30	0.0874 (1002 кг/ч)
RATO-102	0.44	8.8	30	0.09 (1032 кг/ч)
TIC-100	19.4	2490 (41.5 мин)	-	373 К

1	2	3	4	5
PIC-100	2.74	8.8	71	245_{-45}^{+55} кПа
LIC-100	19.8	1194 (19.9 мин)	91	70_{-70}^{+30} %
TIC-101	19.6	2724 (45.4 мин)	-	373 К
PIC-101	2.58	8.8	78	235_{-35}^{+65} кПа
LIC-101	19.8	1098 (18.3 мин)	88	70_{-70}^{+30} %
TIC-102	19.6	2772 (46.2 мин)	-	373 К
PIC-102	19.5	18	89	225_{-25}^{+75} кПа
LIC-102	19.7	1134 (18.9 мин)	86	70_{-70}^{+30} %
TIC-103	0.32	22	-	293 К
PIC-103	10.7	4.4	352	125_{-125}^{+125} кПа
LIC-103	19.8	642 (10.7 мин)	6	50_{-50}^{+50} %
TIC-104	11.9	156	-	395 К
TIC-105	0.8	22	-	293 К
PIC-104	19.7	523	1	110_{-110}^{+140} кПа
LIC-104	18.5	66	73	50_{-50}^{+50} %
LIC-105	19	1386 (23.1 мин)	10	50_{-50}^{+50} %

* Значения PV_{max} , PV_{min} используются для перевода значений граничных условий реакторов в проценты из диапазона 0-100%. Для RATO-100, RATO-101, RATO-102 и регуляторов температуры знание PV_{max} , PV_{min} не требуется.

4.2 Оценка чувствительности граничных условий реакторов окисления кумола к отклонению параметров процесса от стационарных значений при возникновении аварийных ситуаций

В экономике оценка чувствительности широко используется для количественного определения риска возникновения неопределенных факторов в инвестициях [104]. Эта оценка применяется для изучения одного или нескольких факторов, которые могут повлиять на экономические критерии. Поочередное изменение факторов (при условии фиксации всех остальных) – один из простейших и наиболее распространенных подходов к оценке чувствительности [104]. При этом подходе изменяется только одно неопределенное значение фактора и устанавливается его влияние на экономические критерии. Если небольшое изменение одного фактора может вызвать значительное изменение экономического критерия, этот фактор определяется как чувствительный фактор, в противном случае фактор классифицируется как нечувствительный.

Основываясь на концепции оценки чувствительности в экономике, упомянутой выше, на модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, можно проводить оценку чувствительности граничных условий (переменных процесса) на вероятные отказы (отключение насоса, повышение давления и т.п.).

Перечень возможных отказов оборудования в процессе окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, приведен в табл. 4.4. Рассмотренные вероятные отказы могут быть смоделированы на модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме. Например, прекращение отбора пара из колонны разделения смоделировано с помощью отключения второго компрессора К-101 (табл. 4.4). Тем самым меняется граничное условие реактора, а значит кинетика окисления кумола. При этом нужно понимать, что все перечисленные отказы должны быть смоделированы отдельно, но момент возникновения каждого отказа и его длительность должна подчиняться определенной логике: 1) отказ контуров

регулирования длится 5 мин, начиная с 10 мин по 15 мин; 2) отказ динамического оборудования (насоса, компрессоров) длится 2(5) мин, тоже начиная с 10 мин по 12(15) мин (отказ компрессора К-101 симулируется в течение 2 и 5 мин).

Таблица 4.4

Перечень возможных отказов оборудования в процессе окисления кумола, протекающего в промышленных условиях

Отказ	Симуляция отказа	Примечание
1	2	3
Отказ регулирующих клапанов на линии подачи воздуха.	Открытие регулирующих клапанов VLV-109, VLV-110, VLV-111 на 100%.	Отказ длится 5 мин начиная с 10 мин по 15 мин.
Прекращение подачи шихты в каскад реакторов.	Отключение насоса Р-100.	Отказ длится 2 мин, начиная с 10 мин по 12 мин.
Прекращение подачи воздуха в каскад реакторов.	Отключение компрессора К-100.	
Отказ охлаждающей системы каскада реакторов.	Прекращение регулирования температуры и подачи охлаждающей воды в каскаде реакторов.	Отказ длится, пока температура в хотя бы в одном из реакторов не станет равной максимально допустимой.
Прекращение отбора пара из колонны разделения.	Отключение второго компрессора К-101.	Отказ длится 2(5) мин, начиная с 10 мин по 12(15) мин.

Окончание табл. 4.4

1	2	3
Отказ регулирующих клапанов каскада реакторов на выходе абгазов.	Полное закрытие регулирующих клапанов VLV-102, VLV-105, VLV-106.	Отказ длится 5 мин, начиная с 10 мин по 15 мин.
Отказ регулирующего клапана на линии питания колонны разделения.	Полное закрытие регулирующего клапана VLV-107.	
Отказ регулирующего клапана на линии отлива продукта из колонны разделения.	Полное закрытие регулирующего клапана VLV-117.	
Отказ подачи пара низкого давления в колонну разделения.	Прекращение регулирования температуры колонны разделения.	Отказ длится, пока температура в ребойлере колонны разделения не станет равной максимально допустимой.
Прекращение сброса давления в атмосферу.	Отказ регулирующих клапанов VLV-114, VLV-116.	Отказ длится 5 мин, начиная с 10 мин по 15 мин.
Прекращение циркуляции непрореагировавшего кумола.	Отказ регулирующего клапана VLV-115.	

Очевидно, что каждый вероятный отказ по-разному влияет на граничные условия реакторов каскада (отклонение переменных процесса). При этом более высокое значение чувствительности будет означать, что при возникновении данного отказа высока вероятность непоправимых аварийных ситуаций в нестационарном окислении кумола. Ранжирование последствий вероятных отказов поможет выделить наиболее существенные события, которые будут происходить в нестационарном окислении кумола. В случае ранжирования последствий вероятных отказов невозможно учитывать физически все возмущения на все граничные условия в модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме. Поэтому в диссертации для ранжирования последствий вероятных отказов учитывали только те граничные условия, в которых происходят те или иные возмущения, происходящие непосредственно в контурах регулирования. Такой подход поможет оценить оптимальность рассчитанных параметров регулирования, входящих в структуру управления процессом, и определить время, требуемое для того, чтобы граничные условия вновь вышли к стационарному состоянию с помощью регулятора.

В диссертации расчет чувствительности S последствий k -го отказа к отклонению значений граничных условий реакторов каскада производили с помощью формулы:

$$S_k = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|PV_{i,k}^{max}| - SP_{i,k}}{SP_{i,k}^{max} - SP_{i,k}^{min}}}{n}, \quad i = TIC - 100, TIC - 101, \dots, n, \quad (4.2)$$

где $PV_{i,k}^{max}$ – максимальное значение по модулю i -го регулятора во время k -го отказа; $SP_{i,k}$ – уставка значений i -го регулятора; $SP_{i,k}^{max} = SP_{i,k} + 20\%$; $SP_{i,k}^{min} = SP_{i,k} - 20\%$.

4.3 Кинетические закономерности окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, при возникновении аварийных ситуаций

Отказ регулирующих клапанов на линии подачи воздуха симулировали с помощью открытия регулирующих клапанов VLV-109, VLV-110, VLV-111 на 100%. Данный отказ характеризуется уменьшением гидравлических потерь на линии подачи воздуха, что, в свою очередь, увеличивает суммарный массовый расход воздуха. Такая тенденция продолжается до тех пор, пока компрессор К-100 не достигнет своей максимальной производительности (рис. 4.4). При этом очень важно фиксировать изменение концентрации веществ, возникающее над реакторами CR-1, CR-2, CR-3 во время отказа для оценки риска самовоспламенения кумола (рис. 4.5). Из рис. 4.5 видно, что отказ регулирующих клапанов на линии подачи воздуха не создает условия самовоспламенения кумола в азото-кислородной смеси.

Во время отказа насоса Р-100 в течение 2 мин наблюдается чуть иная ситуация, а именно – чрезмерные флуктуации массового расхода воздуха (рис. 4.6а). Эти флуктуации обусловлены прекращением подачи шихты, так как массовый расход воздуха контролируется с помощью соотношения массовых расходов шихты и воздуха (табл. 4.3). Схожую ситуацию можно увидеть при отказе регулирующего клапана VLV-116 (рис. 4.7). Флуктуации массового расхода воздуха в этих двух случаях влияют на давление во всех емкостях (рис. 4.6з, 4.7з).

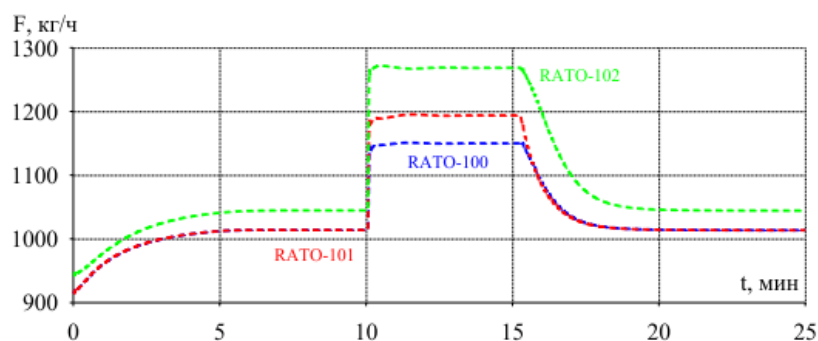


Рис. 4.4. Отказ всех контуров регулирования массового расхода воздуха

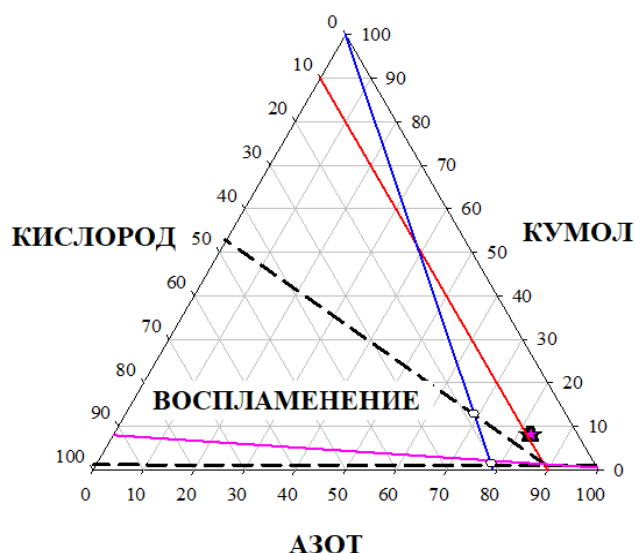
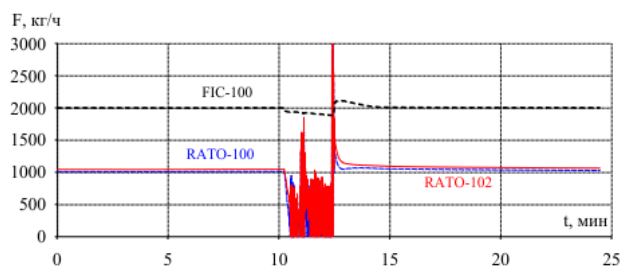
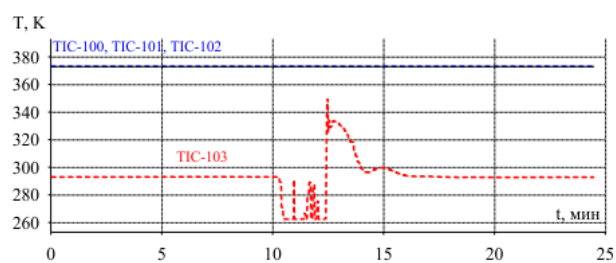


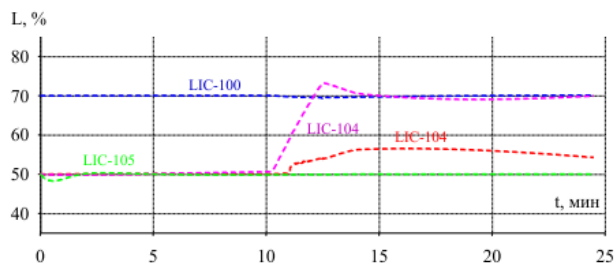
Рис. 4.5. Диаграмма воспламеняемости системы кумол/кислород/азот в течение отказа всех контуров регулирования массового расхода воздуха; красная линия — линия предельной концентрации кислорода; фиолетовая линия — стехиометрическая линия; синяя линия — воздушная линия (равновесный состав паров кумола и воздуха); круглые точки — верхний и нижний пределы воспламеняемости; звездочки — текущая концентрация во время отказа, выраженная в мольных процентах



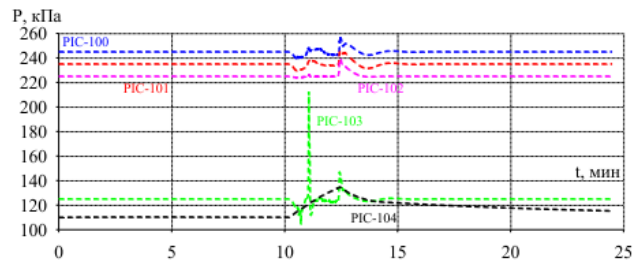
а



б



б



г

Рис. 4.6. Влияние отказа насоса Р-100 в течение 2 мин: а) массовые расходы свежего кумола и воздуха; б) уровень в емкостях; в) температурный режим; г) давление в емкостях

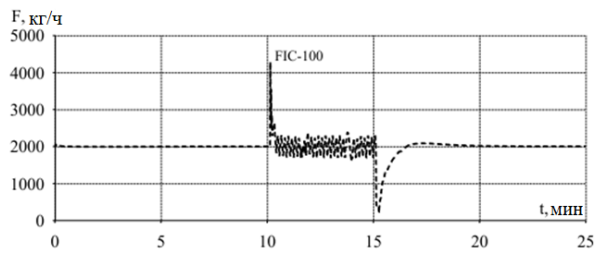
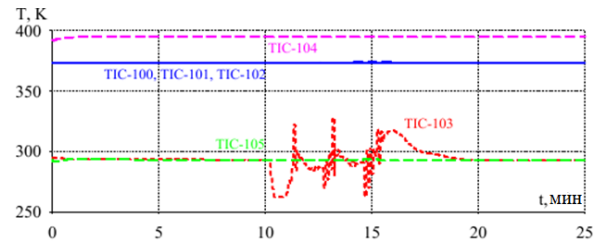
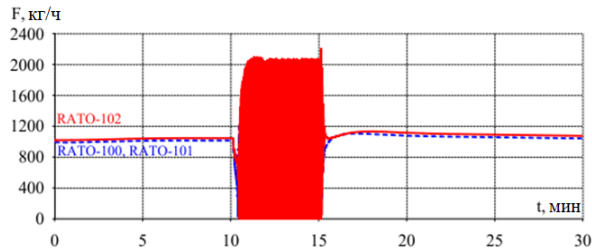
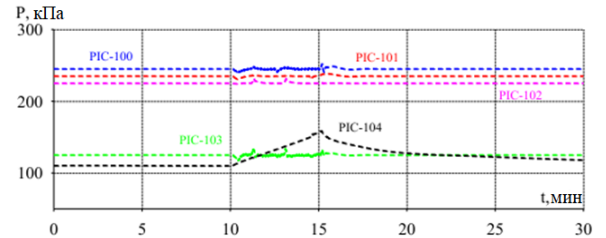
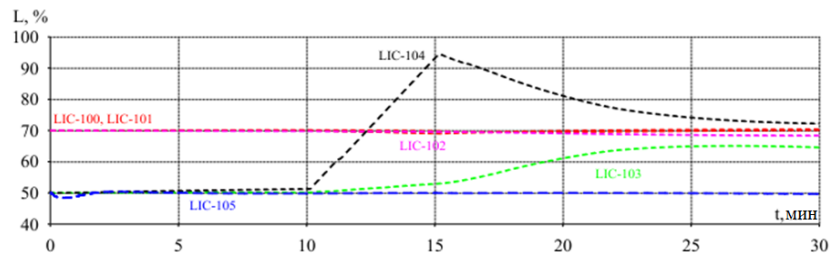
*a**б**в**г**д*

Рис. 4.7. Влияние отказа регулирующего клапана VLV-116 на: *a*) массовый расход свежего кумола; *б*) массовый расход воздуха; *в*) температурный режим; *г*) давление в емкостях; *д*) уровень жидкости в емкостях

Наиболее серьезные флуктуации массового расхода воздуха возникают во время отказа первого компрессора К-100 (рис. 4.8*а*). В момент отказа давление в емкостях одновременно снижается (рис. 4.8*б*). Однако после обратного включения компрессора К-100 профиль давления быстро восстанавливается.

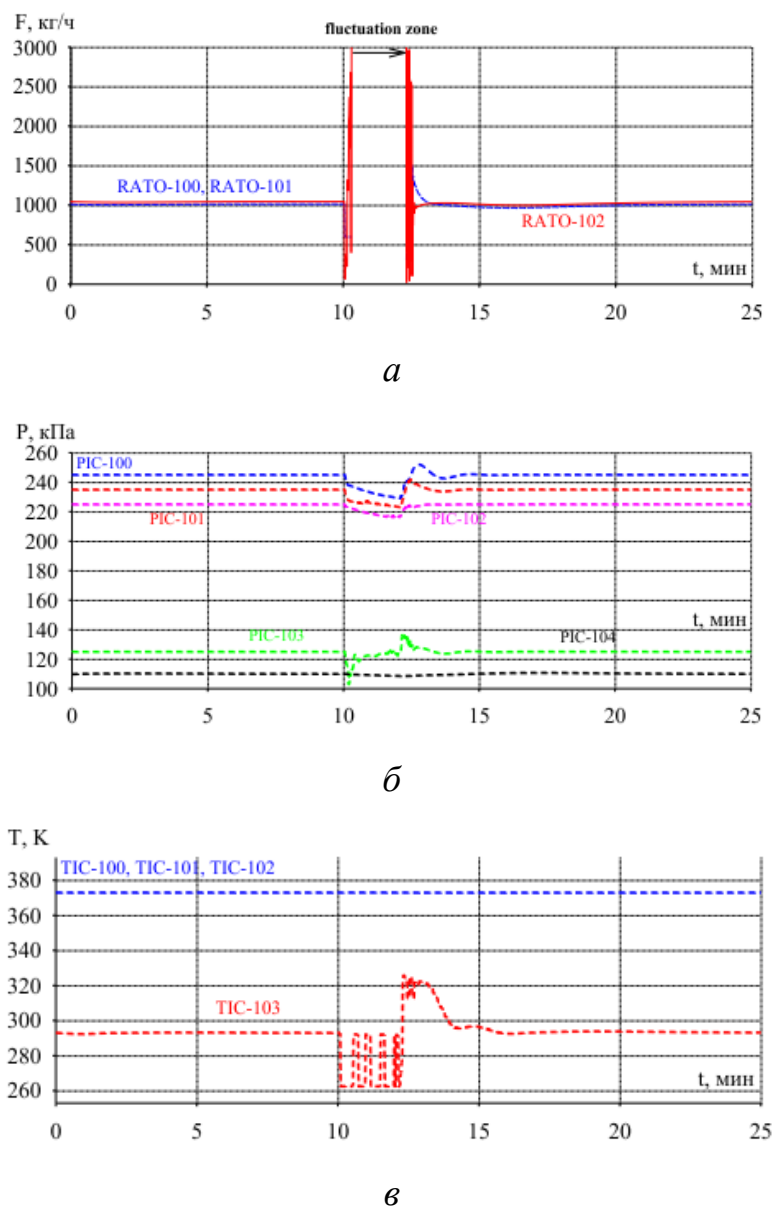


Рис. 4.8. Влияние отказа компрессора К-100 в течение 2 мин на: а) массовый расход свежего кумола; б) давление в емкостях; в) температурный режим

В стационарном состоянии каскад реакторов при температуре 373 К имеет точку пересечения кривой теплоотвода и тепловыделения. Однако, это не означает, что данный каскад реакторов будет всегда устойчив к внешним возмущениям. Действительно, полагается, что одной из самых опасных ситуаций на производстве гидропероксида кумола является отказ охлаждающей системы каскада реакторов окисления кумола. Поэтому с целью определения времени достижения порогового значения температуры реакционной смеси (403 К – температура неконтролируемой конверсии кумола до продуктов окисления)

провели вычислительные эксперименты на модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, во время отказа охлаждающей системы (прекращение подачи охлаждающей воды) – см. рис. 4.9. Поскольку обычно подача охлаждающей воды производится централизованно, данный отказ справедлив для всех реакторов в каскаде. Из рис. 4.9а видно, что температура реакционной смеси в каскаде реакторов медленно, но монотонно растет и достигает порогового значения через 4.5 ч. В отличие от ранее рассмотренных вероятных аварийных ситуаций прекращение подачи охлаждающей воды напрямую повлияет на кинетику окисления кумола. Однако несмотря на имеющиеся опасения по проведению окисления кумола в принятых в настоящей диссертации условиях, окисление кумола в каскаде реакторов имеет инерционность ко внешним возмущениям. Следует еще отметить, что в течение времени достижения порогового значения температуры над реакторами не возникают такие концентрации веществ, при которых есть вероятность самовоспламенения кумола в азото-кислородной смеси (рис. 4.10).

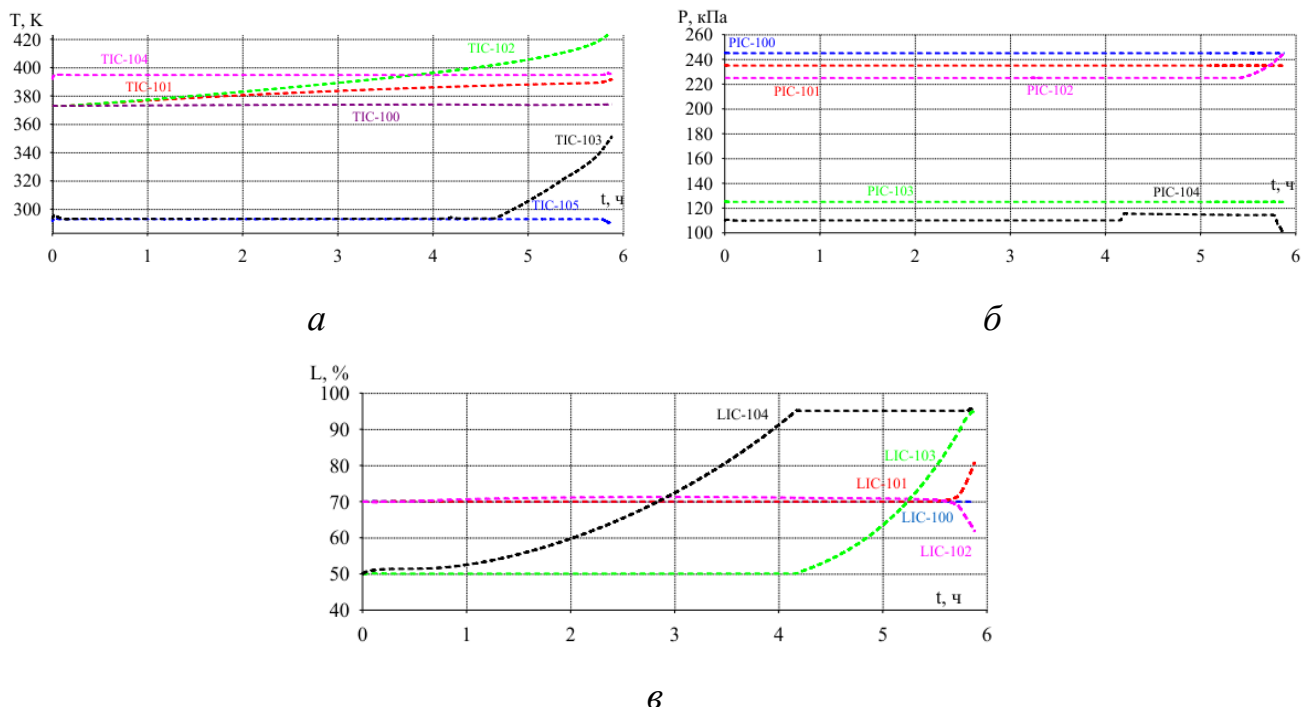


Рис. 4.9. Влияние отказа охлаждающей системы каскада реакторов на: а) температурный режим; б) давление в емкостях; в) уровень жидкости в емкостях

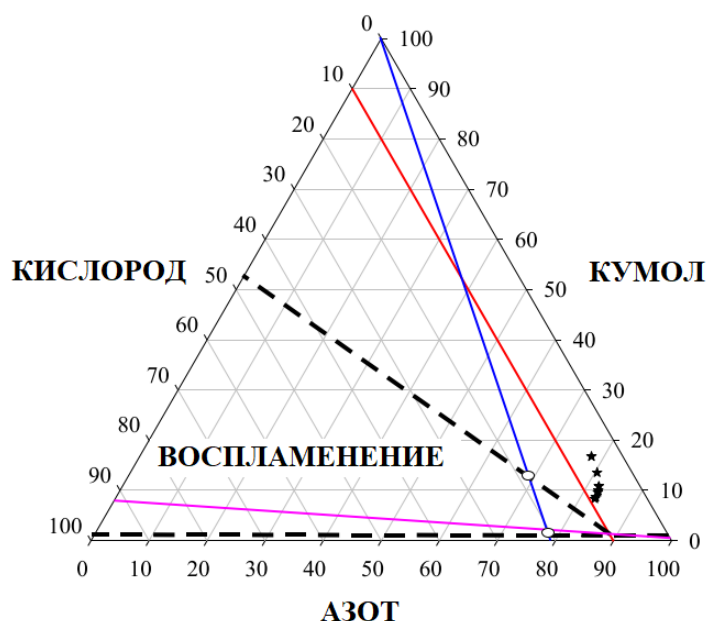


Рис. 4.10. Диаграмма воспламеняемости системы кумол/кислород/азот в течение отказа охлаждающей системы каскада реакторов; красная линия – линия предельной концентрации кислорода; фиолетовая линия – стехиометрическая линия; синяя линия – воздушная линия (равновесный состав паров кумола и воздуха); круглые точки – верхний и нижний пределы воспламеняемости; звездочки – текущая концентрация во время отказа, выраженная в мольных процентах

Важным аспектом при анализе безопасности процесса окисления кумола является влияние длительности исследуемого отказа. В настоящей диссертации этот аспект показан на примере отказа второго компрессора К-101. Из рис. 4.11 видно, что если отказ во втором компрессоре К-101 длится 2 мин, регуляторы способны обратно вывести процесс окисления кумола, протекающий в промышленных условиях, в стационарный режим. А при отказе в течение 5 мин это уже невозможно (рис. 4.12). Следует отметить, что невозможность возвращения к стационарности связано с большими флуктуациями в граничных условиях.

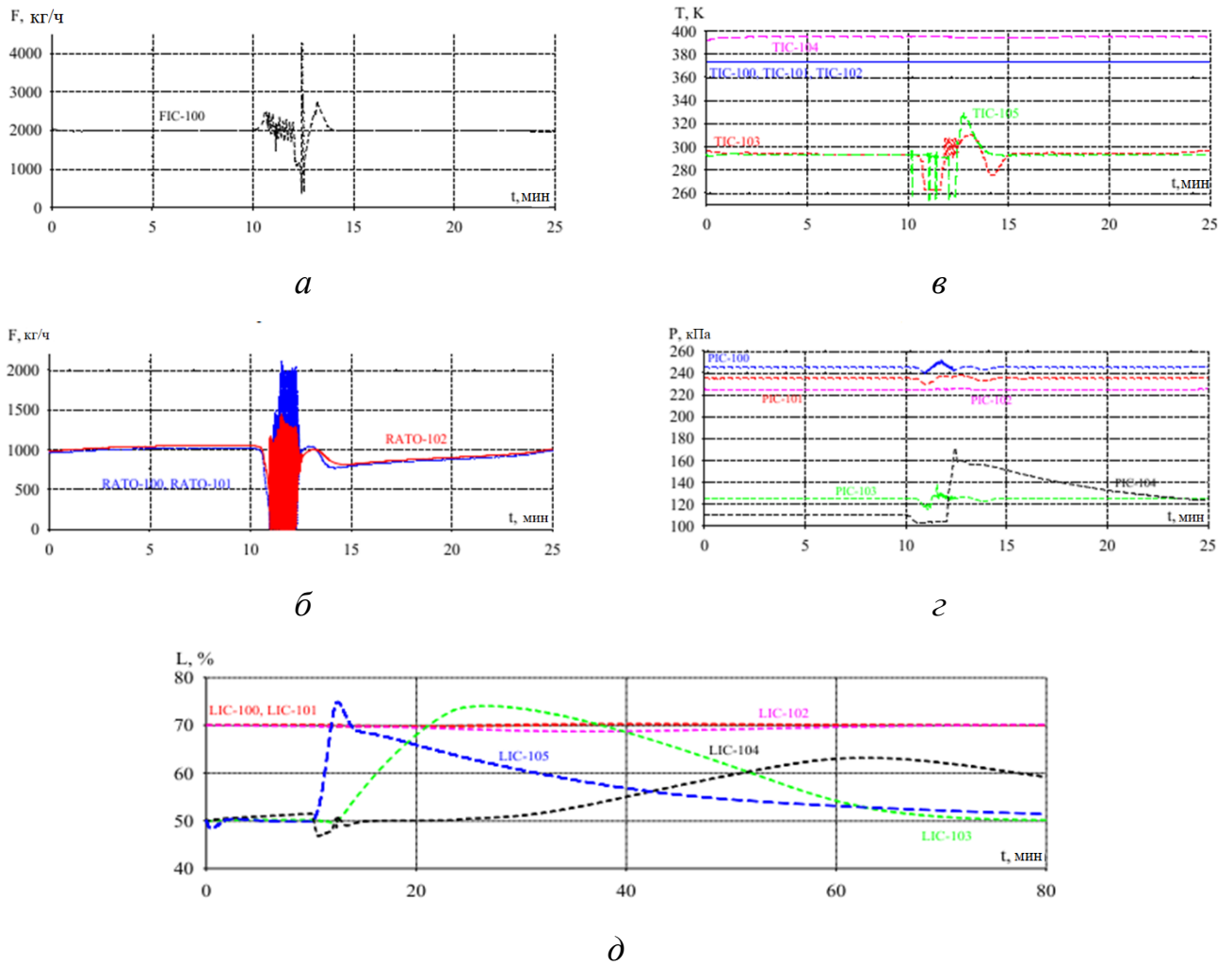


Рис. 4.11. Влияние отказа второго компрессора К-101 в течение 2 мин на:
 а) массовый расход свежего кумола; б) массовый расход воздуха;
 в) температурный режим; г) давление в емкостях; д) уровень жидкости в емкостях

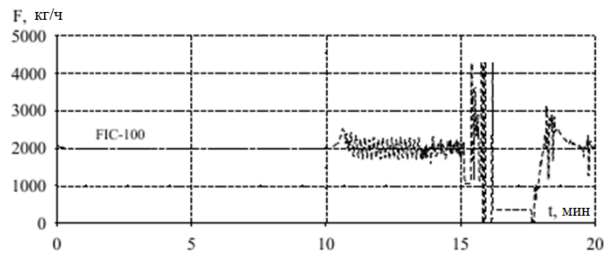
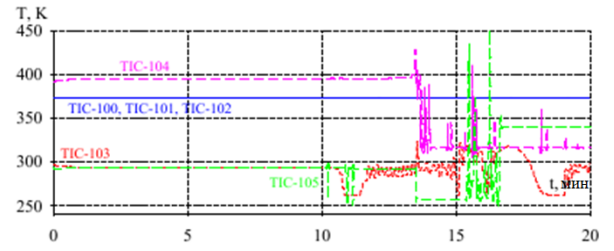
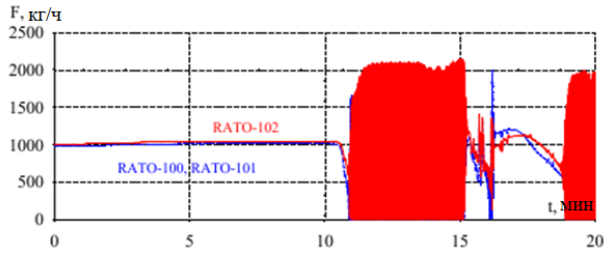
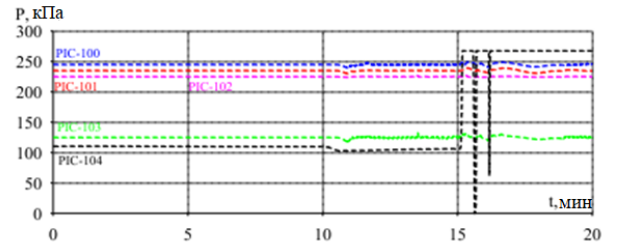
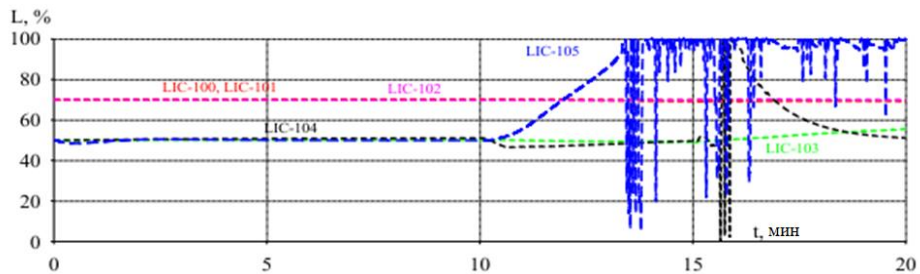
*a**б**в**г**д*

Рис. 4.12. Влияние отказа второго компрессора К-101 в течение 5 мин на:
a) массовый расход свежего кумола; *б)* массовый расход воздуха;
в) температурный режим; *г)* давление в емкостях; *д)* уровень жидкости в емкостях

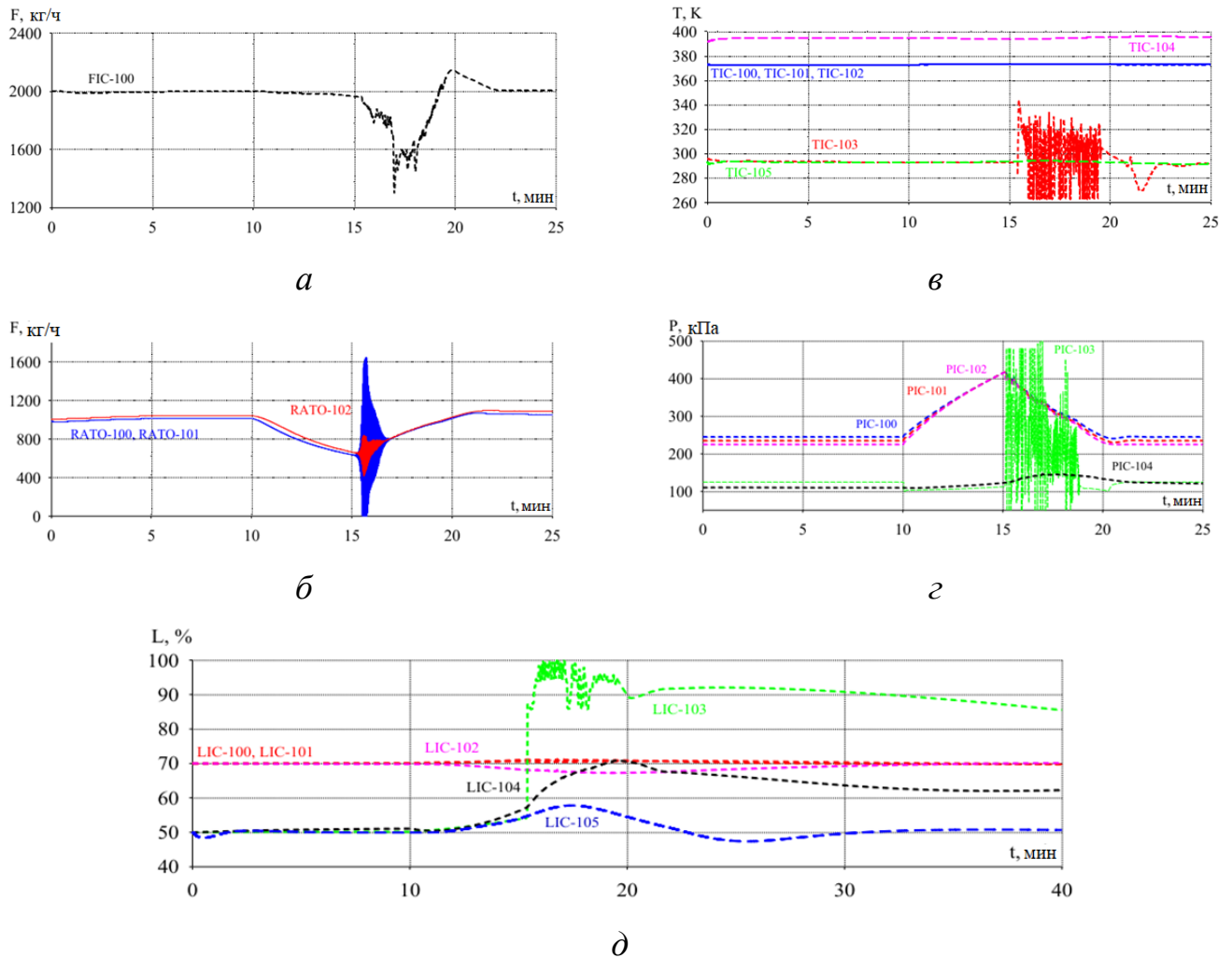


Рис. 4.13. Влияние закрытия регулирующих клапанов VLV-102, VLV-105, VLV-106 каскада реакторов на выходе абгазов на: *а*) массовый расход свежего кумола; *б*) массовый расход воздуха; *в*) температурный режим; *г*) давление в емкостях; *д*) уровень жидкости в емкостях

Полное закрытие регулирующих клапанов каскада реакторов на выходе абгазов VLV-102, VLV-105, VLV-106 ведет к увеличению давления во всех трех реакторах одновременно (рис. 4.13). Но опасность при этом возникает не во время отказа, а в тот момент, когда этот отказ прекращается: происходит увеличение давления в сепараторе V-100 (рис. 4.13г). Флуктуации давления в сепараторе ведут к флуктуациям уровня жидкости в нем (рис. 4.13д). А при прекращении сброса давления в атмосферу увеличение давления наблюдается не только в реакторах окисления, но и в сепараторе V-100 (рис. 4.14). В этом случае происходят большие возмущения в процессе окисления кумола (рис. 4.14) по

сравнению с отказом регулирующих клапанов каскада реакторов на выходе абгазов (рис. 4.13).

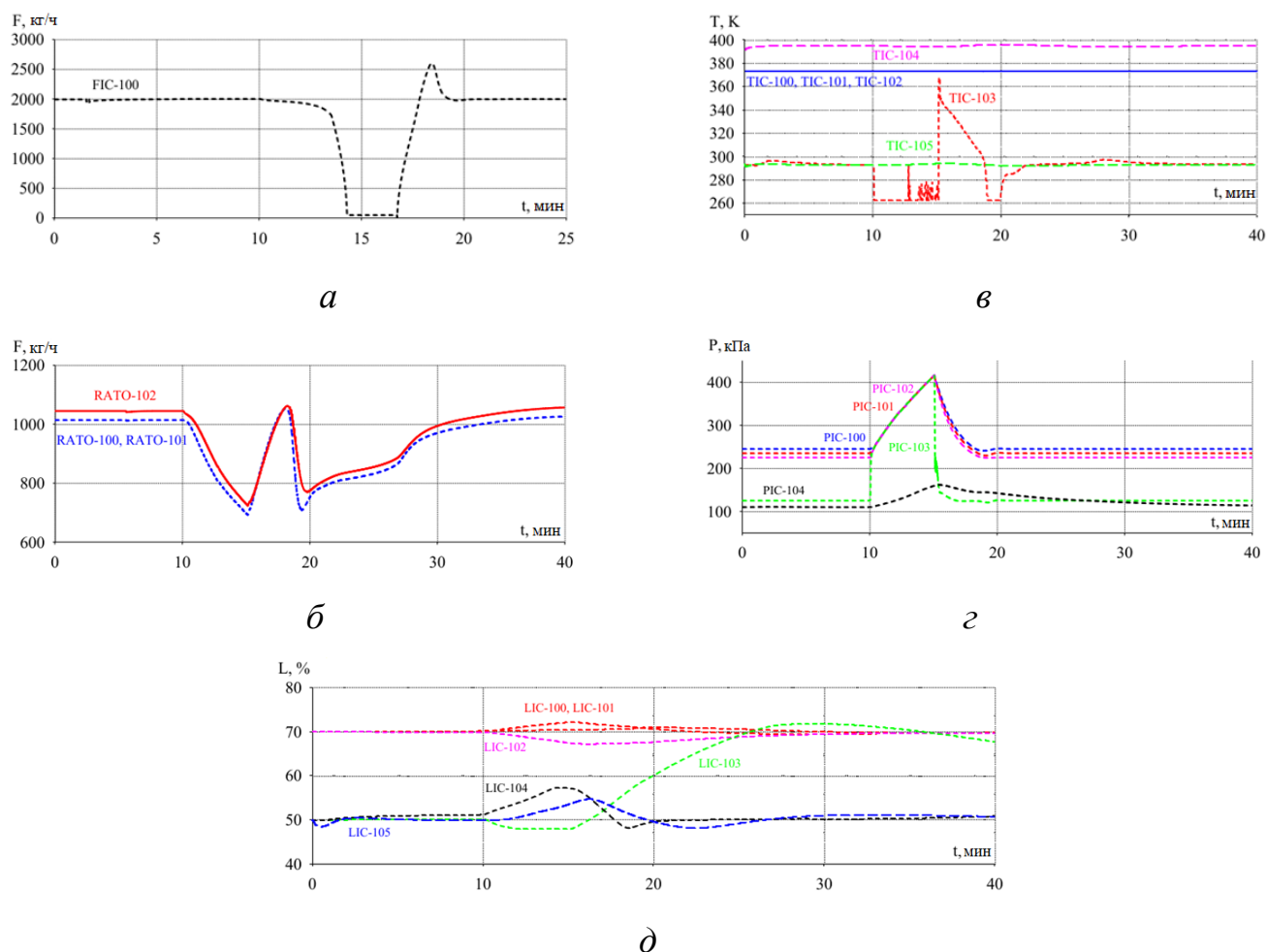


Рис. 4.14. Влияние отказа регулирующих клапанов VLV-114, VLV-116 на: а) массовый расход свежего кумола; б) массовый расход воздуха; в) температурный режим; г) давление в емкостях; д) уровень жидкости в емкостях

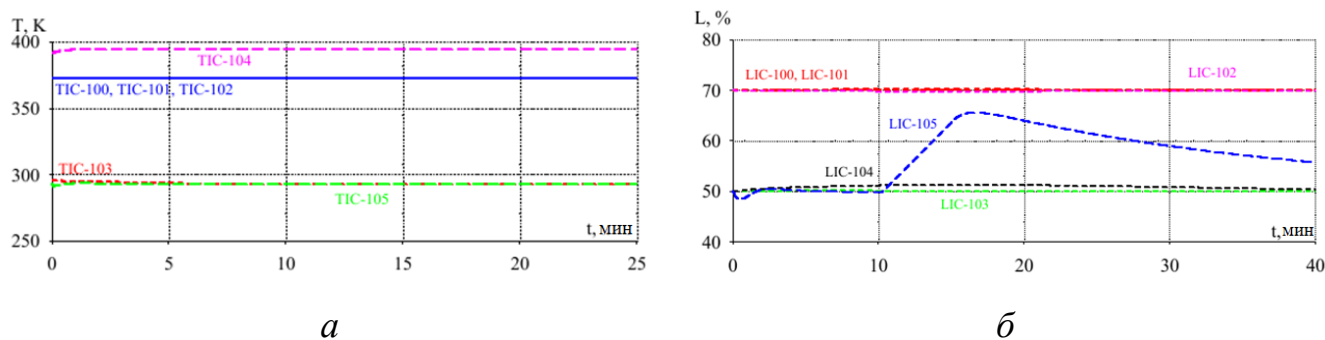


Рис. 4.15. Влияние отказа регулирующего клапана VLV-117 на: а) температурный режим; б) уровень жидкости в емкостях

Еще менее заметные возмущения происходят во время отказа регулирующего клапана: 1) на линии отлива продукта из колонны разделения (рис. 4.15); 2) на линии питания колонны разделения (рис. 4.16). А вот отказ регулирования температурного режима в колонне разделения при одновременном 40%-м увеличении тепловой нагрузки пара низкого давления может иметь серьезные последствия (рис. 4.17). Так как при этом температура низа колонны разделения начинает быстро увеличиваться и в течение 18 мин достигает порогового значения (403 К) – см. рис. 4.17а.

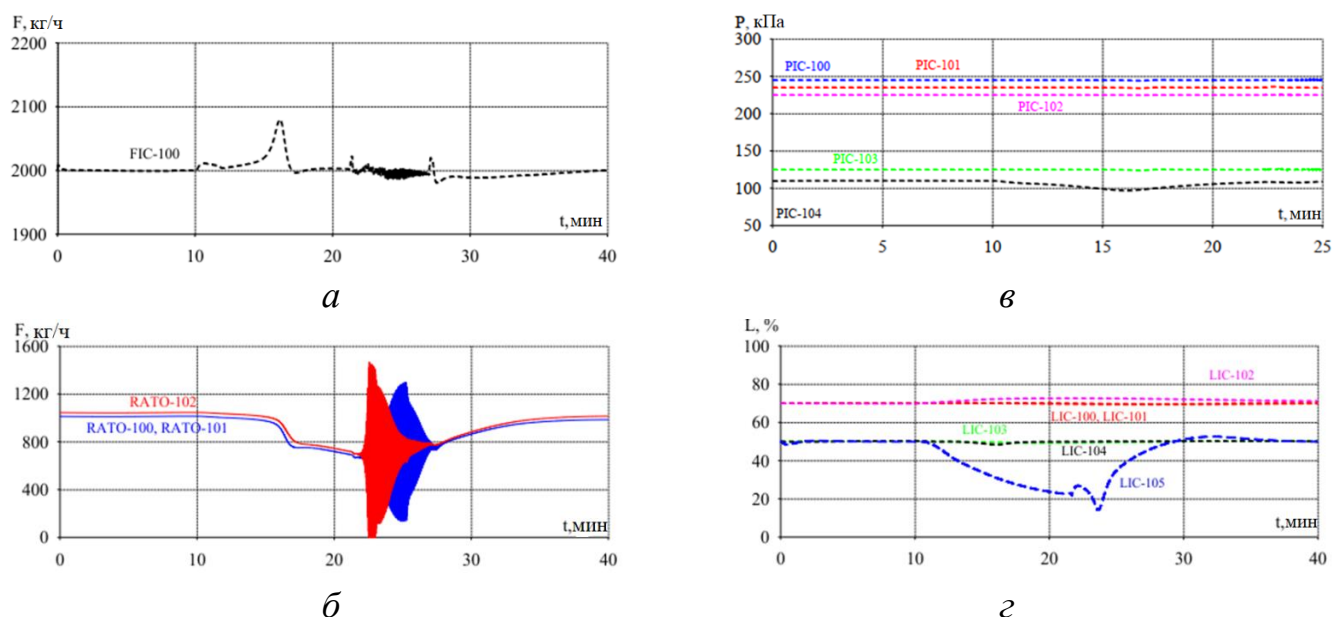


Рис. 4.16. Влияние отказа регулирующего клапана VLV-107 на: а) массовый расход свежего кумола; б) массовый расход воздуха; в) давление в емкостях; г) уровень в емкостях

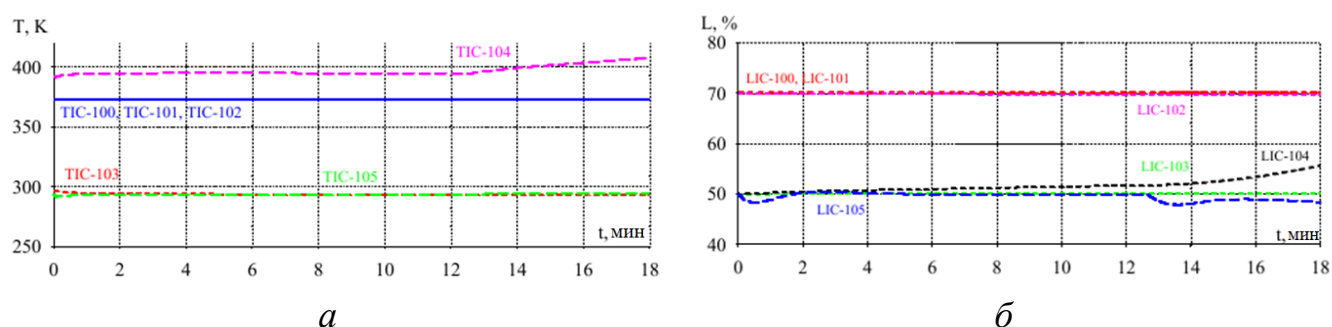


Рис. 4.17. Влияние отказа регулирования температурного режима в колонне разделения при одновременном 40%-м увеличении тепловой нагрузки пара низкого давления подачи пара в ребойлер на: а) температурный режим; б) уровень жидкости в емкостях

Таким образом, с помощью модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, проведен анализ протекания процесса окисления кумола в течение аварийных ситуаций. Проведенный анализ включал в себя расчет чувствительности S последствий k -го отказа к отклонению значений граничных условий реакторов каскада с последующим ранжированием последствий вероятного отказа. Результаты анализа чувствительности последствий k -го отказа к отклонению значений граничных условий реакторов каскада представлены в табл. 4.5.

Результаты анализа чувствительности последствий k -го отказа к отклонению значений граничных условий реакторов каскада показывают, что наибольшие возмущения на стационарное состояние процесса оказывают отказы, связанные (табл. 4.5):

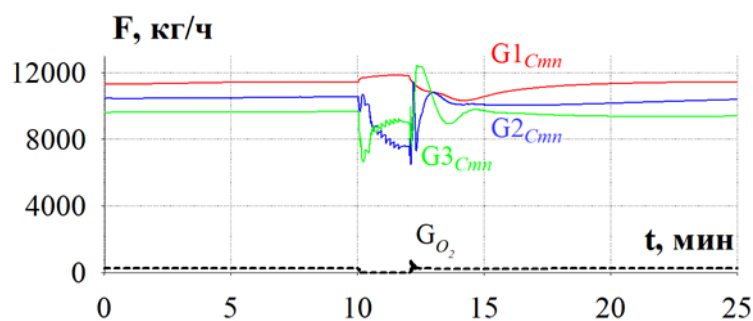
- 1) с отказами, которые происходят на линии рециркуляции кумола (ранги 1 и 2);
- 2) с прекращением сброса давления из процесса окисления кумола (ранги 3 и 4);
- 3) с прекращением подачи сырья (шихты и воздуха) в каскад реакторов (ранги 5 и 6).

Все эти случая объединяет то, что отклонения в течение аварийных ситуаций вызывают немедленное нарушение стационарного режима процесса окисления кумола, так как во время этих отказов происходит сильное нестационарное изменение граничных условий реакторов каскада. На рис. 4.18 представлено изменение граничных условий реактора окисления на примере массовых расходов кумола ($G1_{Cmn}$, $G2_{Cmn}$, $G3_{Cmn}$) и кислорода (G_{O_2}), поступающих в каскад реакторов во время: 1) прекращения подачи воздуха в каскад реакторов (рис. 4.18а); 2) прекращения отбора пара из колонны разделения (рис. 4.18б); 3) отказа регулирующих клапанов каскада реакторов на выходе абгазов (рис. 4.18в).

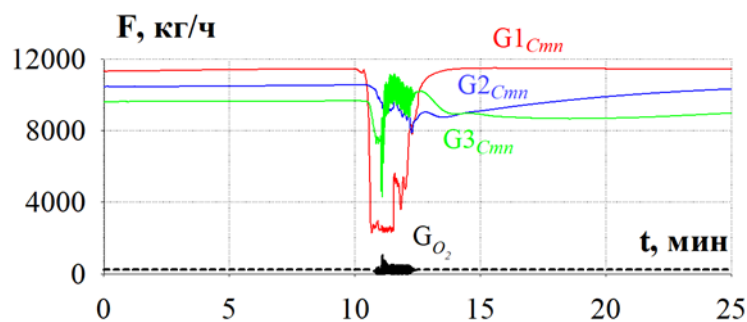
Таблица 4.5

Результаты анализа чувствительности последствий k -го отказа к отклонению значений граничных условий реакторов каскада

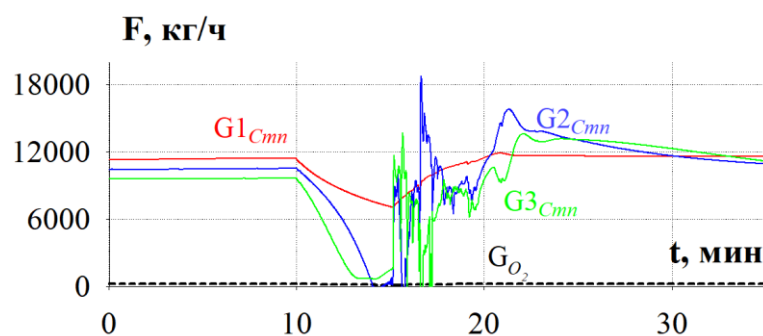
Чувствительность	Ранг	Отказы
1.5192	1	Прекращение отбора пара из колонны разделения.
1.3647	2	Прекращение циркуляции непрореагировавшего кумола.
1.3348	3	Прекращение сброса давления в атмосферу.
1.2641	4	Отказ регулирующих клапанов каскада реакторов на выходе абгазов.
1.2853	5	Прекращение подачи шихты в каскад реакторов.
1.1115	6	Прекращение подачи воздуха в каскад реакторов.
0.6783	7	Отказ регулирующего клапана на линии питания колонны разделения.
0.4688	8	Отказ охлаждающей системы каскада реакторов.
0.2333	9	Отказ регулирующих клапанов на линии подачи воздуха.
0.1616	10	Отказ подачи пара низкого давления в колонну разделения.
0.0972	11	Отказ регулирующего клапана на линии отлива продукта из колонны разделения.



а



б



в

Рис. 4.18. Изменение граничных условий реактора окисления на примере массовых расходов кумола ($G1_{Cmn}$, $G2_{Cmn}$, $G3_{Cmn}$) и кислорода (G_{O_2}), поступающих в каскад реакторов во время: а) прекращения подачи воздуха в каскад реакторов; б) прекращения отбора пара из колонны разделения; в) отказа регулирующих клапанов каскада реакторов на выходе абгазов

В главе 4 с помощью модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, проведен анализ возможных

аварийных ситуаций процесса. По результатам проведенного анализа, для уменьшения возмущений на стационарное состояние процесса, происходящих во время отказов на линии рециркуляции кумола, можно рекомендовать:

1) ввести в процесс окисления кумола промежуточные емкости на линии рециркуляции кумола, которые будут выполнять задачу буферизации массы и энергии; причем чем больше будут объемы этих емкостей, тем дольше процесс окисления кумола будет способен сохранять свое стационарное состояние, поэтому задача сепараторов V-100, V-101 (рис. 4.2) заключается не только в сепарации пара от жидкости, но и в буферизации определенного количества жидкости;

2) перевести контуры регулирования массового расхода воздуха RATO-100, RATO-101, RATO-102 (рис. 4.2) в ручной режим и постепенно снижать массовый расход воздуха во избежание его чрезмерных флуктуаций.

Очевидно, что при возникновении аварийных ситуаций, связанных с прекращением сброса давления из процесса окисления кумола, в первую очередь, следует отключить источники давления (насос Р-100 и компрессор К-100, см. рис. 4.2). Причем данные аварийные ситуации еще осложнены тем, что последующий неосторожный запуск динамического оборудования (насоса, компрессора) может за собой повлечь еще большие последствия, чем сам отказ.

Во время прекращения подачи сырья (шихты и/или воздуха) в каскад реакторов следует отметить важность перевода контуров регулирования массового расхода воздуха RATO-100, RATO-101, RATO-102 (рис. 4.2) в ручной режим.

Отказ охлаждающей системы каскада реакторов приводит к тому, что температура реакционной смеси в реакторах каскада медленно, но монотонно растет и достигает порогового значения только через 4.5 ч, что показывает достаточную инерционность температурного режима в каскаде реакторов на внешние возмущения. Этот вывод важен еще потому, что применение катализаторов в современных промышленных процессах окисления кумола затруднено из-за возможного выделения неконтролируемого экзотермического

тепла, которое может привести к неустойчивости температурного режима в каскаде реакторов.

Основное содержание главы 4 изложено в работах [173, 174].

На разных этапах выполнения работы соавторами в публикациях [136-139, 165-170, 173, 174] являлись Н.В. Улитин, Х.Э. Харлампики, Н.П. Мирошкин, Н.М. Нуруллина К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.Н. Зиятдинов, А.С. Зиганшина, С.Л. Хурсан, Н.А. Новиков, Т.В. Лаптева, Е.Ю. Николаева, В.П. Бондаренко. 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, Т.В. Лаптева консультировали автора диссертации в областях решения прямых и обратных задач кинетики, применения программных пакетов (универсальных моделирующих программ) для реализации и исследования моделей кинетики химических процессов, протекающих в промышленных условиях, и принимали участие в обсуждении результатов и написании публикаций. Х.Э. Харлампики, Н.П. Мирошкин, Н.М. Нуруллина получили экспериментальные данные, которые использовал автор диссертации для решения обратных задач кинетики. Н.П. Мирошкин консультировал автора диссертации по вопросам промышленной реализации процесса окисления кумола. С.Л. Хурсан консультировал автора диссертации в области механизмов окисления углеводородов. Н.А. Новиков, Е.Ю. Николаева, В.П. Бондаренко, А.С. Зиганшина оказывали помощь автору диссертации при визуализации результатов решения прямых и обратных задач кинетики. 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

1. С помощью основанной на радикально-цепной кинетической схеме модели кинетики окисления кумола, которое протекает в лабораторных условиях в стационарном режиме показано, что кислород растворяется в реакционной смеси с достаточно высокой скоростью, чтобы скорость окисления кумола не зависела от скорости растворения кислорода в реакционной смеси и определялась объемной скоростью подачи кислорода в реактор, а не объемной долей кислорода в азото-кислородной смеси. Наибольшая для данной начальной концентрации гидропероксида кумола $[ROOH]_0$ скорость окисления кумола достигается, когда концентрация кислорода в реакционной смеси составляет не менее половины от концентрации кислорода в реакционной смеси, соответствующей установлению равновесия между концентрациями кислорода в жидкой и газовой фазах в отсутствие протекания химических реакций. Этот режим процесса в рассмотренном диапазоне объемной доли кислорода в азото-кислородной смеси 5-21% реализуется, когда концентрация кислорода в азото-кислородной смеси $[O_2^g] \geq 0.1175[ROOH]_0 - 0.0023$ моль/л (при условии, что объемная скорость подачи азото-кислородной смеси в реактор $G = 0.2$ л/мин и объем реактора $V = 5.1 \cdot 10^{-4}$ м³).

2. С помощью основанной на формально-кинетической схеме модели кинетики окисления кумола, которое протекает в промышленных условиях в стационарном режиме, показано, что минимальное значение общегодовых затрат на единицу произведенного гидропероксида кумола наблюдается в случае осуществлении процесса в каскаде трех реакторов смешения непрерывного действия при температуре реакционной смеси в каждом реакторе каскада $T = 372$ К.

3. С помощью модели нестационарной кинетики окисления кумола для случая реализации процесса в каскаде трех реакторов смешения непрерывного действия и температуре реакционной смеси 372 К в каждом реакторе проанализированы возможные аварийные ситуации процесса и выявлены варианты уменьшения их последствий:

- для уменьшения возмущений на стационарное состояние процесса, происходящих во время отказов на линии рециркуляции кумола, можно рекомендовать: а) ввести в процесс окисления кумола промежуточные емкости на линии рециркуляции кумола, которые будут выполнять задачу буферизации массы и энергии; б) перевести контуры регулирования массового расхода воздуха в ручной режим и постепенно снижать массовый расход воздуха во избежание его чрезмерных флуктуаций;

- при возникновении аварийных ситуаций, связанных с прекращением сброса давления, в первую очередь, следует отключить источники давления, причем данные аварийные ситуации еще осложнены тем, что последующий неосторожный запуск динамического оборудования (насоса, компрессора) может за собой повлечь еще большие последствия, чем сам отказ;

- во время прекращения подачи сырья (шихты и/или воздуха) в каскад реакторов следует переводить контуры регулирования расхода воздуха в ручной режим;

- при отказе охлаждающей системы каскада реакторов температура реакционной смеси в реакторах каскада медленно, но монотонно растет и достигает значения 403 К через 4.5 ч (за это время необходимо успеть нормализовать действие охлаждающей системы каскада реакторов);

- наименее сильные отклонения температуры и концентраций компонентов реакционной смеси от их стационарных значений возникают при отказе регулирующих клапанов на линии подачи воздуха, отказе подачи пара низкого давления в колонну разделения, отказе регулирующего клапана на линии отлива продукта из колонны разделения.

Дальнейшее развитие исследования заключается в распространении полученных в диссертации концептуальных представлений о регулировании скорости окисления кумола за счет влияющих на концентрацию кислорода в реакционной смеси факторов, о промышленной реализации и безопасном ведении некаталитического процесса на процессы каталитического окисления кумола.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Bach, A.N. Du rôle des peroxydes dans les phénomènes d'oxydation lente / A.N. Bach // Comptes Rendus. – 1897. – V. 124. – P. 951-954.
2. Engler, C. Ueber die sogenannte, «Activirung» des Sauerstoffs und über Superoxydbildung / C. Engler, W. Wild // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1897. – V. 30, №2. – P. 1669-1681.
<https://doi.org/10.1002/cber.18970300295>
3. Bäckström, H.L.J. The chain-reaction theory of negative catalysis / H.L.J. Bäckström // Journal of the American Chemical Society. – 1927. – V. 49, №6. – P. 1460-1472. <https://doi.org/10.1021/ja01405a011>
4. Семенов, Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (свободные радикалы и цепные реакции) / Н.Н. Семенов. – 2-е перераб. и доп. изд. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1958. – 688 с.
5. Cooper, H.R. The kinetics of the autoxidation of n-decanal. Part I. The mechanism of reaction / H.R. Cooper, W. Melville // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1951. – P. 1984-1993. <https://doi.org/10.1039/JR9510001984>
6. Теория и практика жидкофазного окисления / отв. ред. Н.М. Эмануэль. – М.: Изд-во «Наука», 1974. – 330 с.
7. Farber, E. Induced oxidation-reduction processes, the history of a chemical paradox / E. Farber // Chymia. – 1965. – V. 10. – P. 121-181.
<https://doi.org/10.2307/27757249>
8. 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>
9. Bolland, J.L. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins / J.L. Bolland, G. Gee // Transactions

of the Faraday Society. – 1946. – V. 42. – P. 236-243.
<https://doi.org/10.1039/TF9464200236>

10. Bateman, L. Hydroperoxide decomposition in relation to the initiation of radical chain reactions / L. Bateman, H. Hughes, A.L. Moris // Discussions of the Faraday Society. – 1953. – V. 14. – P. 190-199. <https://doi.org/10.1039/DF9531400190>

11. Майзус, З.К. О механизме разветвления цепей в реакции окисления н-декана / З.К. Майзус, И.П. Скибида, Н.М. Эмануэль // Доклады АН СССР. – 1960. – Т. 131, №4. – С. 880-882.

12. Денисов, Е.Т. Механизм зарождения цепей в окисляющемся циклогексаноле / Е.Т. Денисов // Доклады АН СССР. – 1961. – Т. 141, №1. – С. 131-134.

13. Лебедев, Я.С. О возможности применения метода электронного парамагнитного резонанса для регистрации активных центров в реакциях жидкофазного окисления углеводородов / Я.С. Лебедев, В.Ф. Цепалов, В.Я. Шляпинтох // Доклады АН СССР. – 1961 – Т. 139, №6. – С. 1409-1412.

14. Howard, J.A. Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. VII. Reactivities of peroxy radicals toward hydrocarbons and hydroperoxides / J.A. Howard, W.J. Schwalm, K.U. Ingold // Advances in Chemistry. – 1968. – V. 75. – P. 6-23. <https://doi.org/10.1021/ba-1968-0075.ch002>

15. 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. – 456 p. <https://doi.org/10.1002/9783527690121>

16. 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>

17. 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)

18. 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>

19. 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)

20. 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>

21. 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>

22. 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>

23. 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>

24. 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>

25. 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>
26. 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>
27. 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>
28. 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>
29. 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>
30. 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>
31. Wittenberg, R. Cumene photo-oxidation over powder TiO_2 catalyst / R. Wittenberg, M.A. Pradera, J.A. Navio // *Langmuir*. – 1997. – V. 13, №8. – P. 2373-2379. <https://doi.org/10.1021/la961055a>
32. Zakoshansky, V.M. Phenomenology of oxidation of a cumene feed containing hydroperoxide: I. two paths of cumene hydroperoxide formation reaction / V.M. Zakoshansky // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2011. – V. 81, №5. – P. 845-864. <https://doi.org/10.1134/S1070363211050082>

33. Закошанский В.М. Фенол и ацетон: анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций / В.М. Закошанский. – СПб.: Химиздат, 2009. – 608 с.

34. 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>

35. Low, D.I.R. The unsteady state absorption of oxygen in cumene / D.I.R. Low // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1967. – V. 45, №3. – P. 166-170. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450450308>

36. Camarasa, E. A complete model for oxidation air-lift reactors / E. Camarasa, L.A.C. Meleiro, E. Carvalho, A. Domingues, R.M. Filho, G. Wild, S. Poncin, N. Midoux, J. Bouillard // Computers & Chemical Engineering. – 2001. – V. 25, №4-6. – P. 577-584. [https://doi.org/10.1016/s0098-1354\(01\)00637-8](https://doi.org/10.1016/s0098-1354(01)00637-8)

37. Calderbank, P.H. The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions / P.H. Calderbank, M.B. Moo-Young // Chemical Engineering Science. – 1961. – V. 16, №1-2. – P. 39-54. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(61\)87005-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(61)87005-X)

38. 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)

39. 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>

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. Anastas, P. Green chemistry: theory and practice / P. Anastas, N. Eghbali // Chemical Society Reviews. – 2010. – V. 39, №1. – P. 301-312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>

42. 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>

43. 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>

44. Konopińska, A. N-Hydroxyphthalimide as a catalyst of cumene oxidation with hydroperoxide / A. Konopińska, B. Orlńska, D. Gillner // *Modern Chemistry*. – 2017. – V. 5, №2. – P. 29-34. <https://doi.org/10.11648/j.mc.20170502.12>

45. Kasperczyk, K. Aerobic oxidation of cumene catalysed by 4-alkyloxycarbonyl N-hydroxyphthalimide / K. Kasperczyk, B. Orlńska, J. Zawadiak // *Central European Journal of Chemistry*. – 2014. – V. 12, №11. – P. 1176-1182. <https://doi.org/10.2478/s11532-014-0565-8>

46. Xu, Sh. Catalytic activity of Cu/MgO in liquid phase oxidation of cumene / Sh. Xu, Ch. Huang, J. Zhang, B. Chen // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2009. – V. 26, №6. – P. 1568-1573. <https://doi.org/10.1007/s11814-009-0258-8>

47. Sereda, G. Benzylic oxidation and photooxidation by air in the presence of graphite and cyclohexene / G. Sereda, V. Rajpara // *Tetrahedron Letters*. – 2007. – V. 48, №19. – P. 3417-3421. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.03.072>

48. 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>

49. 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>

50. 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>

51. 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>

52. Bryant, J.R. Cumene oxidation by cis-[RuIV(bpy)₂(py)(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>

53. 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>

54. Khursan, S.L. Bond dissociation energies of organic peroxide compounds / S.L. Khursan, D.A. Mikhailov, A.A. Gusmanov, I.M. Borisov // *Russian Journal of Physical Chemistry*. – 2001. – V. 75, №5. – P. 724-732.

55. Phenolic resins: a century of progress / ed. by L. Pilato. – Berlin-Heidelberg: Springer, 2010. – 545 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-04714-5>

56. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: in 40 v. – 7th ed. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – 40 v. <https://doi.org/10.1002/14356007>

57. 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.

58. 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.

59. Пат. 1951/2547938A US. Manufacture of alkyl benzene peroxides / R.H. Hall, D.C. Quin; заявитель и патентообладатель Hercules Powder Co Ltd. – №738726; заявл. 01.04.1947; опубл. 10.04.1951.

60. Luyben, W.L. Chemical reactor design and control / W.L. Luyben. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007. – 436 p.

61. Turton, R. Analysis, synthesis and design of chemical processes / R. Turton, J.A. Shaeiwitz, D. Bhattacharyya, W.B. Whiting. – 5th ed. – Hoboken, New Jersey: Prentice Hall, 2018. – 1549 p.

62. Luyben, W.L. Process modeling, simulation, and control for chemical engineers / W.L. Luyben. – 2nd ed. – New York: McGraw-Hill, Inc., 1999. – 741 p.

63. Segovia-Hernández, J.G. Stochastic process optimization using Aspen Plus® / J.G. Segovia-Hernández, F.I. Gómez-Castro. – Boca Raton: Taylor & Francis, CRC Press, 2017. – 223 p.

64. Weber, M. Large bubble columns for the oxidation of cumene in phenol processes / M. Weber // Chemical Engineering & Technology. – 2002. – V. 25, №5. – P. 553-558. [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200205\)25:5<553::AID-CEAT553>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200205)25:5<553::AID-CEAT553>3.0.CO;2-T)

65. Aspen HYSYS® [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-hysys/>, свободный.

66. Honeywell UniSim® Design Suite [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.honeywellforge.ai/us/en/products/industrial-operations/honeywell-unisim-design-suite>, свободный.

67. Taqvi, S.A. Aspen Plus® Simulation of a coal gasification process (geometric analysis) / S.A. Taqvi, F. Uddin, T. LD, I. Memon, M. Hussain // Journal of Chemical Engineering & Process Technology. – 2015. – V. 6, №6. – Article 1000264. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000264>

68. Larriba, M. COSMO-based/Aspen Plus process simulation of the aromatic extraction from pyrolysis gasoline using the {[4empy][NTf₂] + [emim][DCA]} ionic liquid mixture / M. Larriba, J. de Riva, P. Navarro, D. Moreno, N. Delgado-Mellado, J. García, V.R. Ferro, F. Rodríguez, J. Palomar // Separation and Purification Technology. – 2018. – V. 190. – P. 211-227. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.062>

69. Corbetta, M. Process simulator-based optimization of biorefinery downstream processes under the Generalized Disjunctive Programming framework / M. Corbetta, I.E. Grossmann, F. Manenti // Computers & Chemical Engineering. – 2016. – V. 88. – P. 73-85. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.02.009>

70. Mangili, P.V. Improvement of the butyl acetate process through heat integration: a sustainability-based assessment / P.V. Mangili, D.M. Prata // Chemical Engineering & Processing: Process Intensification. – 2019. – V. 135. – P. 93-107. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.11.020>

71. Mangili, P.V. Eco-efficiency evaluation of acetone-methanol separation processes using computational simulation / P.V. Mangili, Y.P.D.M. Souza, D.Q.F. de Menezes, L.S. Santos, D.M. Prata // Chemical Engineering & Processing: Process Intensification. – 2018. – V. 123. – P. 100-110. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.10.022>

72. Mangili, P.V. Comparison of the exergetic performance and CO₂ emissions of tetrahydrofuran-water separation processes / V. Mangili, M.P. Maia // Chemical Engineering & Processing: Process Intensification. – 2020. – V. 147. – Article 107748. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107748>

73. Li, X. Optimization of pressure-swing batch distillation with and without heat integration for separating dichloromethane/methanol azeotrope based on minimum total annual cost / X. Li, Y. Zhao, B. Qin, X. Zhang, Y. Wang, Zh. Zhu // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – V. 56, №14. – P. 4104-4112. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00464>

74. Apollo 13: Mission Details [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.nasa.gov/mission_pages/apollo/missions/apollo13.html, свободный.

75. Northcott, W. Modeling flow on a tile-drained watershed using a GIS-integrated DRAINMOD / W. Northcott, R.A. Cooke, S.E. Walker, J.K. Mitchell, M.C. Hirschi // Transaction of the ASAE. – 2002. – V. 45, №5. – P. 1405-1413. <https://doi.org/10.13031/2013.11077>

76. Lee, J. Improving process safety: what roles for digitalization and Industry 4.0? / J. Lee, I. Cameron, M. Hassall // Process Safety and Environmental Protection. – 2019. – V. 132. – P. 325-339. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.10.021>

77. Marr, B. What Is Digital Twin Technology – And Why Is It So Important? [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.forbes.com/sites/bernardmarr/2017/03/06/what-is-digital-twin-technology-and-why-is-it-so-important/?sh=3b58f1a92e2a>, свободный.

78. Sinnott, R. Coulson and Richardson's chemical engineering: in 6 v. V. 6. Chemical engineering design / R. Sinnott. – 4th ed. – Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. – 1038 p.

79. De Rademaeker, E. A review of the past, present and future of the European loss prevention and safety promotion in the process industries / E. De Rademaeker, G. Suter, H.J. Pasman, B. Fabiano // Process Safety and Environmental Protection. – 2014. – V. 92, №4. – P. 280-291. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.03.007>

80. Chen, J. A process simulation-based quantitative HAZOP analysis method / J. Chen, X. Liu, S. Jing, G. Xiong, X. Shang, C. Cheng // 2016 IEEE International Conference on Service Operations and Logistics, and Informatics (SOLI). – Beijing (China), 2016. – P. 239-244. <https://doi.org/10.1109/SOLI.2016.7551694>

81. Labovská, Z. Model-based hazard identification in multiphase chemical reactors / Z. Labovská, J. Labovský, Ľ. Jelemenský, J. Dudáš, J. Markoš // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2014. – V. 29. – P. 155-162. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.02.004>

82. Laššák, P. Influence of parameter uncertainty on modeling of industrial ammonia reactor for safety and operability analysis / P. Laššák, J. Labovský, Ľ. Jelemenský // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2010. – V. 23, №2. – P. 280-288. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2009.10.001>

83. Favarò, F.M. Toward risk assessment 2.0: Safety supervisory control and model-based hazard monitoring for risk-informed safety interventions / F.M. Favarò, J.H. Saleh // *Reliability Engineering & System Safety*. – 2016. – V. 152. – P. 316-330. <https://doi.org/10.1016/j.ress.2016.03.022>

84. Wu, J. An integrated qualitative and quantitative modeling framework for computer-assisted HAZOP studies / J. Wu, L. Zhang, J. Hu, M. Lind, X. Zhang, S.B. Jørgensen, G. Sin, N. Jensen // *AIChE Journal*. – 2014. – V. 60, №12. – P. 4150-4173. <https://doi.org/10.1002/aic.14593>

85. Sabia, G. ASPEN dynamics simulation for combined cycle power plant – Validation with hot start-up measurement / G. Sabia, C. Heinze, F. Alobaid, E. Martelli, B. Epple // *Energy*. – 2019. – V. 187. – Article 115897. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.115897>

86. Wang, X. Real-time optimization and control of an industrial ethylbenzene dehydrogenation process / X. Wang, V. Mahalec, Zh. Li, F. Qian // *Chemical Engineering Transactions*. – 2017. – V. 61. – P. 331-336. <https://doi.org/10.3303/CET1761053>

87. Isimite, J. A dynamic HAZOP case study using the Texas city refinery explosion / J. Isimite, Ph. Rubini // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2016. – V. 40. – P. 496-501. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2016.01.025>

88. Zhang, Zh. Operational safety via model predictive control: the torrance refinery accident revisited / Zh. Zhang, Zh. Wu, D. Rincon, P.D. Christofides // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2019. – V. 149. – P. 138-146. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.07.002>

89. Dunjó, J. Hazard and operability (HAZOP) analysis. A literature review / J. Dunjó, V. Fthenakis, J.A. Vilchez, J. Arnaldos // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 173, №1-3. – P. 19-32. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.076>

90. De Tommaso, J. Experimental methods in chemical engineering: process simulation / J. De Tommaso, F. Rossi, N. Moradi, C. Pirola, G.S. Patience, F. Galli // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2020. – V. 98, №11. – P. 2301-2320. <https://doi.org/10.1002/cjce.23857>

91. Single, J.I. State of research on the automation of HAZOP studies / J.I. Single, J. Schmidt, J. Denecke // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2019. – V. 62. – Article 103952. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2019.103952>

92. Dowell III, A.M. Layer of protection analysis for determining safety integrity level / A.M. Dowell III // *ISA Transactions*. – 1998. – V. 37, №3. – P. 155-165. [https://doi.org/10.1016/S0019-0578\(98\)00018-4](https://doi.org/10.1016/S0019-0578(98)00018-4)

93. Seligmann, B.J. A blended hazard identification methodology to support process diagnosis / B.J. Seligmann, E. Németh, K.M. Hangos, I.T. Cameron // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2012. – V. 25, №4. – P. 746-759. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2012.04.012>

94. Boonthum, N. A systematic formulation for HAZOP analysis based on structural model / N. Boonthum, U. Mulalee, Th. Srinophakun // *Reliability Engineering and System Safety*. – 2014. – V. 121. – P. 152-163. <https://doi.org/10.1016/j.ress.2013.08.008>

95. de la O Herrera, M.A. A structural approach to the HAZOP – Hazard and operability technique in the biopharmaceutical industry / M.A. de la O Herrera, A.S. Luna, A.C.A. da Costa, E.M.B. Lemes // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2015. – V. 35. – P. 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.03.002>

96. Eizenberg, S. Combining HAZOP with dynamic simulation – applications for safety education / S. Eizenberg, M. Shacham, N. Brauner // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2006. – V. 19, №6. – P. 754-761. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2006.07.002>

97. Labovský, J. Model-based HAZOP study of a real MTBE plant / J. Labovský, Z. Švandová, J. Markoš, Ľ. Jelemenský // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2007. – V. 20, №3. – P. 230-237. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2007.03.015>

98. Labovský, J. HAZOP study of a fixed bed reactor for MTBE synthesis using a dynamic approach / J. Labovský, Z. Švandová, J. Markoš, L. Jelemenský // *Chemical Papers*. – 2008. – V. 62, №1. – P. 51-57. <https://doi.org/10.2478/s11696-007-0078-4>

99. Jeerawongsuntorn, C. Integration of safety instrumented system with automated HAZOP analysis: an application for continuous biodiesel production /

C. Jeerawongsuntorn, N. Sainyamsatit, T. Srinophakun // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2011. – V. 24, №4. – P. 412-419. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2011.02.005>

100. Berdouzi, F. Dynamic simulation for risk analysis: application to an exothermic reaction / F. Berdouzi, C. Villemur, N. Olivier-Maget, N. Gabas // Process Safety and Environmental Protection. – 2018. – V. 113. – P. 149-163. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.019>

101. Zhang, Y. Automatic HAZOP analysis method for unsteady operation in chemical based on qualitative simulation and inference / Y. Zhang, W. Zhang, B. Zhang // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2015. – V. 23, №12. – P. 2065-2074. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.10.004>

102. Janošovský, J. The role of a commercial process simulator in computer aided HAZOP approach / J. Janošovský, M. Danko, J. Labovský, L. Jelemenský // Process Safety and Environmental Protection. – 2017. – V. 107. – P. 12-21. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.01.018>

103. Tian, W. HAZOP analysis-based dynamic simulation and its application in chemical processes / W. Tian, T. Du, S. Mu // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. – 2015. – V. 10, №6. – P. 923-935. <https://doi.org/10.1002/apj.1929>

104. Kang, J. HAZOP analysis based on sensitivity evaluation / J. Kang, L. Guo // Safety Science. – 2016. – V. 88. – P. 26-32. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2016.04.018>

105. Enemark-Rasmussen, R. A simulation based engineering method to support HAZOP studies / R.A. Enemark-Rasmussen, D. Cameron, P.B. Angelo, G. Sin // Computer Aided Chemical Engineering. – 2012. – V. 31. – P. 1271-1275. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59506-5.50085-7>

106. Moskowitz, I.H. Chemical process simulation for dynamic risk analysis: a steam-methane reformer case study / I.H. Moskowitz, W.D. Seider, M. Soroush, U.G. Oktem, J.E. Arbogast // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2015. – V. 54, №16. – P. 4347-4359. <https://doi.org/10.1021/ie5038769>

107. Kummer, A. Process simulator assisted framework to support process safety analysis / A. Kummer, T. Varga // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2019. – V. 58. – P. 22-29. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2019.01.007>

108. Danko, M. Model based hazard identification: process time accelerated by GPU redesigning approach / M. Danko, J. Labovský, Ľ. Jelemenský // *Computers and Chemical Engineering*. – 2020. – V. 144. – Article 107129. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.107129>

109. Luyben, W.L. Plantwide process control / W.L. Luyben, B.D. Tyréus, M.L. Luyben. – New York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 1999. – 395 p.

110. Zhu, J. Design of plantwide control and safety analysis for diethyl oxalate production via regeneration-coupling circulation by dynamic simulation / J. Zhu, L. Hao, W. Bai, B. Zhang, B. Pan, H. Wei // *Computers & Chemical Engineering*. – 2019. – V. 121. – P. 111-129. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2018.09.017>

111. Patle, D.S. Plantwide control of the formic acid production process using an integrated framework of simulation and heuristics / D.S. Patle, A.P. Gadhamsetti, S. Sharma, V. Agrawal, G.P. Rangaiah // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – V. 57, №40. – P. 13478-13489. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02654>

112. Luyben, M.L. Plantwide control design procedure / M.L. Luyben, B.D. Tyreus, W.L. Luyben // *AIChE Journal*. – 1997. – V. 43, №12. – P. 3161-3174. <https://doi.org/10.1002/aic.690431205>

113. Luyben, W.L. Plantwide dynamic simulators in chemical processing and control / W.L. Luyben. – New York: Marcel Dekker, Inc., 2002. – 448 p.

114. 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>

115. Wu, S.-H. Runaway reaction and thermal explosion evaluation of cumene hydroperoxide (CHP) in the oxidation process / S.-H. Wu // *Thermochimica Acta*. – 2013. – V. 559. – P. 92-97. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.02.028>

116. Instrument engineers' handbook. V. 2: Process control and optimization / ed. by B.G. Lipták. – 4 ed. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 2464 p. <https://doi.org/10.1201/9781315219028>

117. Plantwide control: recent developments and applications / ed. by G.P. Rangaiah, V. Kariwala. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2012. – 478 p.

118. King, M. Process control: a practical approach / M. King. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2011. – 400 p.

119. Skogestad, S. Simple analytic rules for model reduction and PID controller tuning / S. Skogestad // Journal of Process Control. – 2003. – V. 13, №4. – P. 291-309. [https://doi.org/10.1016/S0959-1524\(02\)00062-8](https://doi.org/10.1016/S0959-1524(02)00062-8)

120. Skogestad, S. Simple analytic rules for model reduction and PID controller tuning / S. Skogestad // Modeling, Identification and Control. – 2004. – V. 25, №2. – P. 85-120. <https://doi.org/10.4173/mic.2004.2.2>

121. Ziegler, J.G. Optimum settings for automatic controllers / J.G. Ziegler, N.B. Nichols // Transactions of the ASME. – 1942. – V. 64. – P. 759-768. <https://doi.org/10.1115/1.2899060>

122. Hägglund, T. Revisiting the Ziegler-Nichols tuning rules for PI control / T. Hägglund, K.J. Aström // Asian Journal of Control. – 2002. – V. 4, №4. – P. 364-380. <https://doi.org/10.1111/j.1934-6093.2002.tb00076.x>

123. Luyben, M.L. Essentials of process control / M.L. Luyben, W.L. Luyben – New York: McGraw-Hill Companies. Inc., 1997. – 584 p.

124. Shamsuzzoha, M. On-line PI controller tuning using closed-loop setpoint response / M. Shamsuzzoha, S. Skogestad, I. Halvorsen // IFAC Proceedings Volumes. – 2010. – V. 43, №5. – P. 511-516. <https://doi.org/10.3182/20100705-3-BE-2011.00085>

125. Luyben, W.L. Design and control of the cumene process / W.L. Luyben // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2010. – V. 49, №2. – P. 719-734. <https://doi.org/10.1021/ie9011535>

126. Anderson, F.L. Potentiometric iodometry at low concentration titration / F.L. Anderson, E.H. Appelman // Analytical Chemistry. – 1965. – V. 37, №2. – P. 298-299. <https://doi.org/10.1021/ac60221a037>

- 127.** Antonovskii, V.L. Thermolysis of organic peroxides in solution / V.L. Antonovskii, S.L. Khursan // Russian Chemical Reviews. – 2003. – V. 72, №11. – P. 939-963. <https://doi.org/10.1070/RC2003v072n11ABEH000749>
- 128.** Taylor, R. Multicomponent mass transfer / R. Taylor, R. Krishna. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1993. – 579 p.
- 129.** API technical data book. – 10th ed. – Washington: API Publishing Services, 2016.
- 130.** 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>
- 131.** 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.
- 132.** 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.
- 133.** Brandrup, J. Polymer handbook / J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. – 4th ed. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. – 2288 p.
- 134.** Mill, T. Kinetics and mechanisms of free radical oxidation of alkanes and olefins in the liquid phase / T. Mill, D.G. Hendry // Comprehensive chemical kinetics: in 22 v. V. 16. Liquid-phase oxidation / ed. by C.H. Bamford, C.F.H. Tipper. – Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Co., 1980. – P. 1-87.
- 135.** 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>
- 136.** 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>

137. Нурмуродов, Т.Ш. Кинетика с учетом массопередачи кислорода и дизайн химико-технологического процесса окисления кумола / Т.Ш. Нурмуродов, Н.В. Улитин // 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. 115.

138. Нурмуродов, Т.Ш. Влияние концентрации кислорода в азото-кислородной смеси на скорость окисления кумола / Т.Ш. Нурмуродов, Н.В. Улитин, Н.А. Новиков, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампиدي // 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. 105-106.

139. Нурмуродов, Т.Ш. Кинетическое моделирование окисления кумола с учетом массопередачи кислорода / Т.Ш. Нурмуродов, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Н.А. Новиков, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампиدي // 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. 61.

140. 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>

141. 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>

142. 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>

143. 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. Харлампиدي // 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.

144. 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. Харлампиدي // 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.

145. 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. Харлампиدي // 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.

146. 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

«Нижекамскнефтехим», 23-24 сентября 2021 г.): сб. мат-в. – Нижнекамск: ООО «Нефтехим Медиа» по заказу НТЦ ПАО «Нижекамскнефтехим», 2021. – С. 37.

147. Новиков, Н.А. Перспективы применения 2-этилгексаноатов металлов подгруппы цинка как катализаторов в процессе окисления кумола / Н.А. Новиков, К.А. Терещенко, Н.В. Улитин, Т.Ш. Нурмуродов, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампиди // Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 29 марта-2 апреля 2021 г.): сб. тез. докл. – Казань, 2021. – Тезисы доклада 1-5.

148. Law, V.J. Numerical methods for chemical engineers using Excel®, VBA, and MATLAB® / V.J. Law. – Boca Raton: CRC Press, 2013. – 227 p.

149. 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.

150. Fortuin, J.P. Production of phenol from cumene / J.P. Fortuin, H.I. Waterman // Chemical Engineering Science. – 1953. – V.2, №4. – P. 182-192. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(53\)80040-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(53)80040-0)

151. Levenspiel, O. Chemical reaction engineering / O. Levenspiel. – 3rd ed. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. – 668 p.

152. Schmidt, R.J. Ch. 9.2. Sunoco/UOP phenol process / A. Moore, R. Birkhoff // Handbook of petrochemicals production processes / ed. by R.A. Meyers. – The McGraw-Hill Companies, Inc., 2005. – 744 p.

153. 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.

154. Song, B. Multi-subspace elastic network for multimode quality related process monitoring / B. Song, H. Yan, H. Shi, Sh. Tan // IEEE Transactions on Industrial Informatics. – 2020. – V. 16, №9. – P. 5874-5883. <https://doi.org/10.1109/TII.2019.2959784>

155. Nawaz, M. Improved process monitoring using the CUSUM and EWMA-based multiscale PCA fault detection framework / M. Nawaz, A.Sh. Maulud, H. Zabiri, S.A.A. Taqvi, A. Idris // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2021. – V. 29. – P. 253-265. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.08.035>

156. Cheng, K.-Ch. Kinetic model of hyperbranched polymers formed by self-condensing vinyl polymerization of inimers and trifunctional cores with different reactivities in a continuous-stirred tank reactor / K.-Ch. Cheng // *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*. – 2020. – V. 147. – Article 107739. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107739>

157. Abrams, D.S. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems / D.S. Abrams, J.M. Prausnitz // *AIChE Journal*. – 1975. – V. 21, №1. – P. 116-128. <https://doi.org/10.1002/aic.690210115>

158. Kister, H.Z. Distillation design / H.Z. Kister. – New York: McGraw-Hill, Inc., 1992. – 710 p.

159. Douglas, J.M. Conceptual design of chemical processes / J.M. Douglas. – New York: McGraw-Hill, Inc., 1988. – 601 p.

160. Garcia, J.A. A fundamental model for the prediction of distillation sieve tray efficiency. 1. Database development / J.A. Garcia, J.R. Fair // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2000. – V. 39, №6. – P. 1809-1817. <https://doi.org/10.1021/ie990875q>

161. Junqueira, P.G. Economic and environmental analysis of the cumene production process using computational simulation / P.G. Junqueira, P.V. Mangili, R.O. Santos, L.S. Santos, D.M. Prata // *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*. – 2018. – V. 130. – P. 309-325. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.06.010>

162. Shi, X. Energy-saving quaternary extractive distillation processes with single or double-dividing-wall column for separation of acetone/methanol/butanone/tert-butyl alcohol / X. Shi, X. Zhao, Z. Zhang, M. Li, J. Gao // *Chemical Engineering &*

Processing: Process Intensification. – 2020. – V. 153. – Article 107999.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107999>

163. Guthrie, K.M. Capital cost estimating / K.M. Guthrie // Chemical Engineering. – 1969. – №76. – P. 114-142.

164. Luyben, W.L. Distillation design and control using Aspen™ simulation / W.L. Luyben. – 2nd ed. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2013. – 512 p.

165. 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. Shiyan, 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>

166. Нурмуродов, Т.Ш. Интенсификация процесса окисления кумола за счет поиска компромисса между технико-экономическими показателями / Т.Ш. Нурмуродов, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Н.А. Новиков, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампи́ди // Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 29 марта-2 апреля 2021 г.): сб. тез. докл. – Казань, 2021. – Тезисы доклада 1-6.

167. Нурмуродов, Т.Ш. Концептуальное проектирование процесса окисления кумола / Т.Ш. Нурмуродов, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Н.А. Новиков, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампи́ди // 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. 62.

168. Нурмуродов, Т.Ш. Моделирование процесса окисления кумола в программной среде UniSim Design / Т.Ш. Нурмуродов, Н.В. Улитин, Н.Н. Зиятдинов, Х.Э. Харлампи́ди, К.А. Терещенко // XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, Национальный

исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 15-17 мая 2018 г.): сб. тез. докл. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2018. – С. 362.

169. Нурмуродов, Т.Ш. Экономическая оценка первой стадии производства полипропиленгликоля / Т.Ш. Нурмуродов, Н.В. Улитин, Н.П. Мирошкин, А.С. Зиганшина, Н.А. Новиков, Е.Ю. Николаева, В.П. Бондаренко, Н.Н. Зиятдинов, Х.Э. Харлампики // VII Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров», посвященная 90-летию К.С. Минскера (Уфа, Башкирский государственный университет, 3-6 июня 2019 г.): сб. тез. докл. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. – С. 19-20.

170. Нурмуродов, Т.Ш. Оптимизация процесса окисления кумола на стадии разделения продуктов окисления / Т.Ш. Нурмуродов, Н.А. Новиков, К.А. Терещенко, А.С. Зиганшина, Е.Ю. Николаева, Н.П. Мирошкин, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин // IX Международная молодежная научно-практическая конференция «Математическое моделирование процессов и систем» (Стерлитамак, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, 30 октября – 1 ноября 2019 г.): сб. мат-в. – Стерлитамак: РИС Стерлитамакского филиала БашГУ, 2019. – С. 298-302.

171. Butcher, J.C. Numerical methods for ordinary differential equations / J.C. Butcher. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. – 425 p.

172. Crowl, D.A. Chemical process safety: fundamentals with applications / D.A. Crowl, J.F. Louvar. – 3rd ed. – Boston: Prentice-Hall, 2011. – 723 p.

173. Нурмуродов, Т.Ш. Целостный подход к проектированию, контролю и анализу безопасности процесса окисления кумола / Т.Ш. Нурмуродов, Н.В. Улитин, Н.А. Новиков, Х.Э. Харлампики, Д.А. Шиян, К.А. Терещенко // 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. 104.

174. Нурмуродов, Т.Ш. Общезаводской контроль и безопасность процесса окисления кумола / Т.Ш. Нурмуродов, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Н.А. Новиков, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампиди // 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. 63.