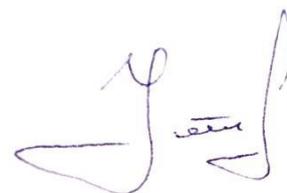


На правах рукописи



Новиков Николай Александрович

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

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань-2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»).

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Улитин Николай Викторович

Официальные оппоненты:

Егорова Светлана Робертовна

доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», ведущий научный сотрудник НИЛ Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом / сектор аккумулирования водорода в жидком носителе Химического института им. А.М. Бутлерова

Хайруллина Вероника Радиевна

доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий», профессор кафедры физической химии и химической экологии

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится 27 декабря 2023 года в 12⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.312.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, корп. А, ауд. 330).

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет. В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, ученая степень (с указанием шифра и наименования научной специальности), ученое звание, должность с указанием структурного подразделения, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации, почтовый адрес (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте

https://www.kstu.ru/event.jsp?id=148996&id_cat=141

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.312.03,
доктор химических наук, доцент

К.А. Терещенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Фенол представляет практический интерес в качестве исходного вещества для получения олигомеров и полимеров, которые, в свою очередь, востребованы в качестве полимерных матриц для композитов. 95% мирового производства фенола приходится на кумольный метод, состоящий из двух основных стадий: 1) окисление кумола¹ (полученного алкилированием бензола пропиленом) кислородом воздуха до гидропероксида кумола, 2) разложение гидропероксида кумола на фенол и ацетон, – и являющийся наиболее экономичным среди всех известных способов получения фенола. Следует отметить, что рынок сбыта ацетона, эквивалентный рынку сбыта фенола, отсутствует. Тем не менее, существующие производства фенола и ацетона продолжают наращивать мощности. Это связано с тем, что в кумольном методе в качестве самостоятельного продукта также образуется гидропероксид кумола, спрос на который сильно возрос в последние 20 лет: в частности, он востребован в качестве инициатора для радикально-цепных процессов. Кроме того, получение окиси пропилена² эпоксицированием пропиленом гидропероксидом кумола начало активно вытеснять традиционный метод получения окиси пропилена – гидрохлорирование пропиленом, что связано с негативным воздействием на окружающую среду хлоргидрина – промежуточного продукта гидрохлорирования пропиленом. Поэтому на всех недавно построенных заводах компании Sumitomo Chemical для получения окиси пропилена используется гидропероксид кумола. В пользу принятия данного решения сыграло еще и то, что получение окиси пропилена с использованием гидропероксида кумола «безотходно» из-за способности диметилфенилкарбинола (побочного продукта эпоксицирования пропиленом гидропероксидом кумола) легко подвергаться гидрогенизации с образованием кумола, который затем снова может быть окислен до гидропероксида кумола. Производительность этой цепочки превращений во многом определяется производительностью окисления кумола, так как для этого процесса характерно: низкое значение конверсии кумола (до 25%), поскольку с увеличением конверсии кумола селективность (обычно находящаяся на уровне 85-90%) снижается; накопление фенола как ингибитора окисления; особые требования по безопасности из-за возможного накопления кислорода в реакторе и большого количества выделяющегося тепла. Необходимость совершенствования технологии окисления кумола вызвана, в первую очередь, сильной взаимозависимостью конверсии кумола и селективности. В связи с чем внимание ученых сосредоточено на изучении возможностей, которые предоставляют для интенсификации окисления кумола физические методы (магнитные поля, ультразвук, фотоиницирование, ускорение целевой реакции за счет увеличения массопередачи кислорода), усовершенствование конструкции реактора и химические методы (использование катализаторов, как гетерогенных, так и гомогенных). Подавляющее число работ рассматривает использование катализаторов, причем большинство катализаторов окисления алкилароматических углеводородов составляют соединения переходных металлов, каталитические способности которых вызваны, в первую очередь, участием в зарождении цепи по механизму реакции Фентона. Однако ни одно соединение переходного металла не нашло применения в качестве катализатора в промышленном процессе окисления кумола, что, прежде всего, связано с избыточно высокой каталитической активностью переходных металлов, способствующей быстрому распаду гидропероксида кумола и приводящей, как следствие, к большому тепловыделению и снижению селективности. Указанные проблемы мотивируют исследователей на поиск новых катализаторов, способных ини-

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

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

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

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

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

- 1) установление возможной кинетической схемы окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы;
- 2) объяснение каталитических способностей металлов 12 группы в составе 2-этилгексаноатов в окислении кумола;
- 3) оценка перспектив применения 2-этилгексаноатов металлов 12 группы как катализаторов промышленного процесса окисления кумола.

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

Научная новизна работы

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

Показано:

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

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость работы

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

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

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

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

Методология и методы исследования

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

Положения, выносимые на защиту

1. Механизм действия металлов 12 группы в составе 2-этилгексаноатов как гомогенных катализаторов в окислении кумола.

2. Кинетические закономерности протекания гомогенных каталитических превращений в окислении кумола в присутствии металлов 12 группы в составе 2-этилгексаноатов.

3. Целесообразность применения металлов 12 группы в составе 2-этилгексаноатов как гомогенных катализаторов в промышленном процессе окисления кумола.

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

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

Соответствие специальности

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

Апробация результатов работы

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

Публикации

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

Структура и объем работы

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 рассмотрены пути интенсификации окисления кумола за счет физических методов (магнитных полей, ультразвука, фотоиницирования, увеличения скорости массопередачи кислорода), усовершенствования конструкции реактора и химических методов (использования катализаторов, как гетерогенных, так и гомогенных).

В главе 2 описаны методики подготовки исходных веществ, проведения кинетических экспериментов и анализа полученных данных. Все экспериментальные данные получили Х.Э. Харлампиди, Н.М. Нуруллина, С.Н. Тунцева, М.Н. Денисова. Эти данные автор диссертации использовал для решения обратных задач химической кинетики.

В главе 3 сначала рассмотрена гипотетическая кинетическая схема (кинетическая схема 1) окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы:

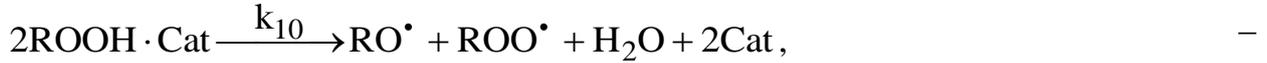
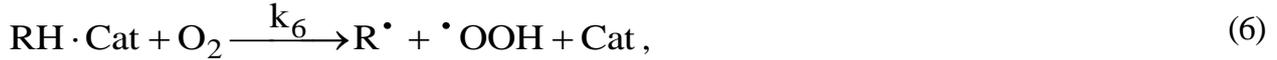
Кинетическая схема 1

Образование промежуточных аддуктов:

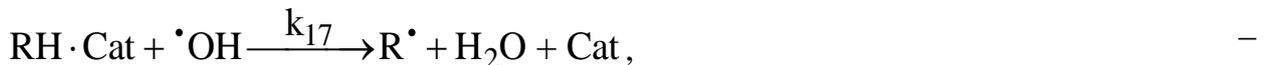
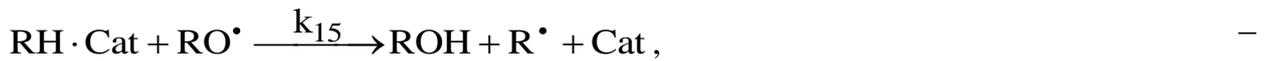


Зарождение цепи:

Нумерация
реакций в
кинетической
схеме 2

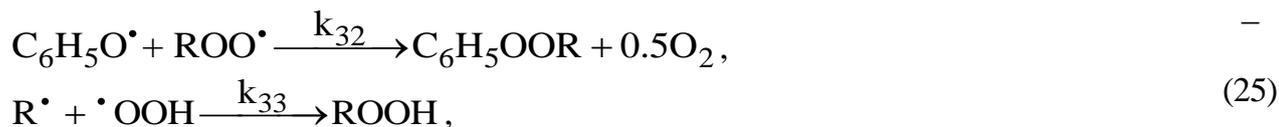
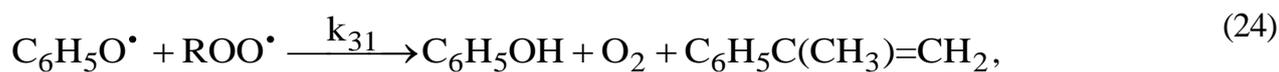


Продолжение цепи:

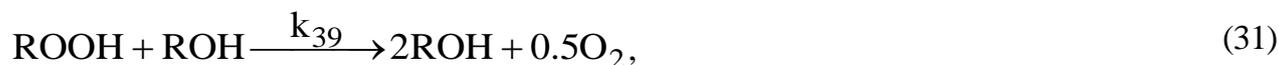
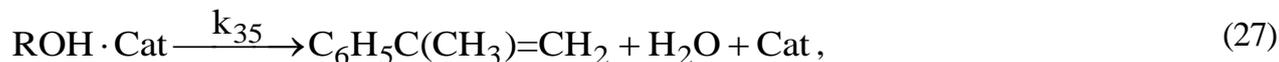
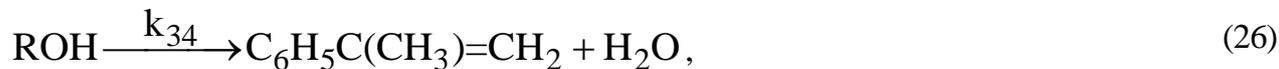


Обрыв цепи:





Молекулярные реакции:



где $\text{RH} \cdot \text{Cat}$ – промежуточный аддукт «кумол – катализатор», $\text{ROOH} \cdot \text{Cat}$ – промежуточный аддукт «гидропероксид кумола – катализатор», $\text{ROH} \cdot \text{Cat}$ – промежуточный аддукт «диметилфенилкарбинол – катализатор», $\text{HC}(\text{O})\text{H} \cdot \text{Cat}$ – промежуточный аддукт «формальдегид – катализатор», $\text{ROOH} \cdot \text{HC}(\text{O})\text{OH}$ – промежуточный аддукт «гидропероксид кумола – муравьиная кислота», RH – кумол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), Cat – катализатор, Cat' – дезактивированный катализатор, R^\bullet – кумильный радикал, RO^\bullet – кумилокисьный радикал, CH_3^\bullet – метильный радикал, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet$ – бензилокисьный радикал, $\text{CH}_3\text{OO}^\bullet$ – метилперокисьный радикал, $^\bullet\text{OH}$ – гидрокисьный радикал, ROO^\bullet – кумилперокисьный радикал, $^\bullet\text{OOH}$ – гидроперокисьный радикал, O_2 – кислород, H_2O – вода, ROOH – гидропероксид кумола, CH_3OOH – гидропероксид метила, ROH – диметилфенилкарбинол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ – ацетофенон, RR – бис(2-фенил-2-пропил), ROOR – пероксид дикумила, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OOR}$ – бензилкумоноат, $\text{HC}(\text{O})\text{H}$ – формальдегид, $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ – муравьиная кислота, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ – фенол, CH_3OH – метанол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ – α -метилстирол, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ – ацетон.

Окисление кумола в присутствии 2-этилгексаноата Zn , Cd или Hg^3 как катализатора описывается общей кинетической схемой, поскольку эти металлы входят в 12 группу и поэтому обладают схожими химическими свойствами. Следует отметить, что данная кинетическая схема является справедливой не только для окисления кумола, но и для распада гидропероксида кумола при условии, что скорость изменения концентрации кислорода в реакционной смеси вследствие его растворения в ней равняется нулю.

Константы скоростей реакций в модели задали в виде функций от температуры по уравнению Аррениуса $k = A \exp(-E/(RT))$. Обратные задачи химической кинетики по нахождению

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

кинетических параметров элементарных реакций решались путем минимизации методом прямого поиска нулевого порядка функционала расхождения между данными, рассчитанными с использованием модели, и соответствующими экспериментальными данными. В качестве экспериментальных данных для решения обратной задачи использовали данные об изменениях концентраций продуктов рассматриваемых процессов во времени. Сопоставление результатов расчета по модели с найденными коэффициентами и результатов экспериментов продемонстрировано на рис. 1-4 и в табл. 1.

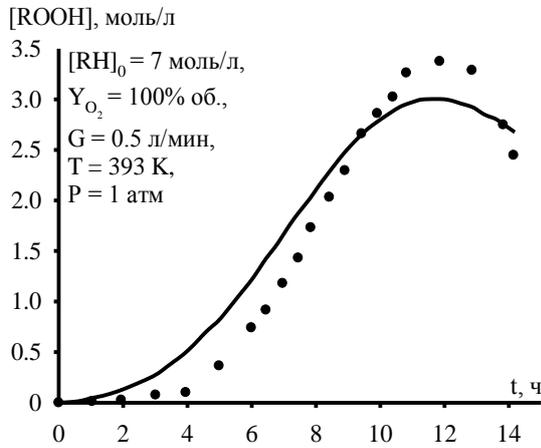


Рис. 1. Временная зависимость концентрации гидропероксида кумола в некаталитическом автоиницированном окислении кумола; точки – эксперимент [1], линия – расчет

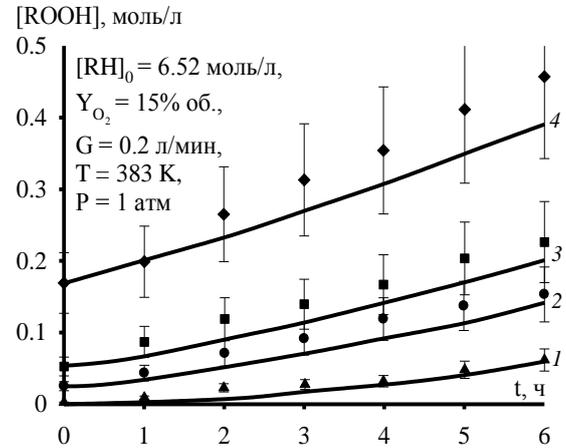


Рис. 2. Временные зависимости концентрации гидропероксида кумола в некаталитическом окислении кумола в присутствии гидропероксида кумола как инициатора; $[ROOH]_0 = 0$ (1, ▲), 0.025 (2, ●), 0.0536 (3, ■), 0.1686 (4, ◆) моль/л; точки – эксперимент [2], линии – расчет

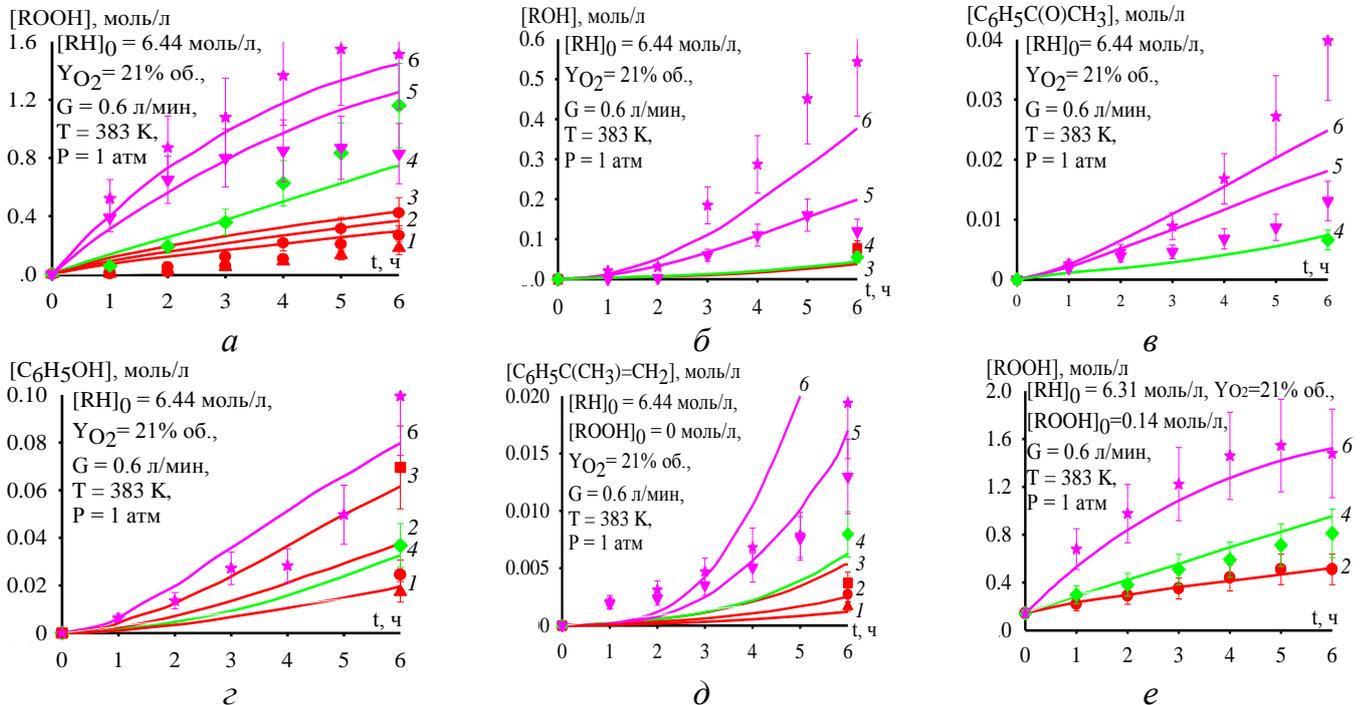


Рис. 3. Временные зависимости концентраций гидропероксида кумола (а, е), диметилфенилкарбинола (б), ацетофенона (в), фенола (г), α -метилстирола (д) в каталитическом окислении кумола; $[Zn]_0 = 3$ (1, ▲), 5 (2, ●), 7.5 (3, ■), $[Hg]_0 = 5$ (4, ◆), $[Cd]_0 = 3$ (5, ▼), 5 (6, ★) ммоль/л; точки – эксперимент, линии – расчет

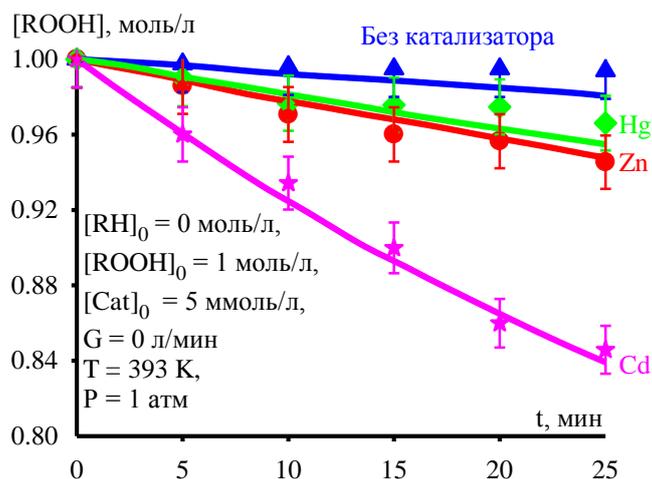


Рис. 4. Временные зависимости концентрации гидропероксида кумола при его некаталитическом и каталитическом распаде; точки – эксперимент, линии – расчет

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

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

Модель в пределах средней относительной погрешности $F^* \leq 0.25$ удовлетворительно описала экспериментальные данные об окислении кумола и распаде гидропероксида кумола в присутствии 2-этилгексаноата Zn, Cd или Hg как катализатора при следующих условиях: начальная концентрация гидропероксида кумола $[ROOH]_0 = 0-1.5$ моль/л, начальная концентрация кумола $[RH]_0 = 0-7$ моль/л, начальная концентрация 2-этилгексаноата Zn, Cd или Hg $[Cat]_0 = 3-7.5$ ммоль/л, объемная скорость подачи азото-кислородной смеси в реактор $G = 0-0.6$ л/мин, объемная доля кислорода в азото-кислородной смеси $Y_{O_2} = 15-100\%$ об., температура $T = 383-403$ К, давление $P = 1$ атм. Полученные в результате решения обратной задачи значения A_i и E_i представлены в табл. 2.

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

Результаты оценки чувствительности модели к изменению коэффициентов A_i и E_i представлены в табл. 2. Диапазон интервалов неопределенности показан в записи коэффициентов. Отсутствие нижней границы интервала неопределенности коэффициента означает, что она равна 0. Это напрямую говорит о том, что слагаемые уравнений, содержащие данный коэффициент, могут быть исключены из модели без превышения средней относительной погрешности F выше заданного значения. Таким образом, кинетическую схему 1 привели к кинетической схеме 2. Все реакции в кинетической схеме 2 (как и соответствующие им константы скоростей) после-

довательно перенумеровали по сравнению с кинетической схемой 1 с учетом исключенных реакций. Далее использовали нумерацию, принятую в кинетической схеме 2.

Табл. 2. Значения А и Е с учетом интервалов неопределенности

k	A*			E*		
	Zn	Cd	Hg	Zn	Cd	Hg
1	2	3	4	5	6	7
k ₁	$2.19^{+0.02}_{-0.13} \cdot 10^{12}$	$1.03^{+0.03}_{-1.24} \cdot 10^{11}$	$3.96^{+2.35}_{-0.63} \cdot 10^{12}$	115700^{+8600}_{-0}	97800^{+2400}_{-100}	115600^{+300}_{-1500}
k₁**	$1.85 \cdot 10^{13}$	$2.81 \cdot 10^{11}$	$1.49 \cdot 10^{10}$	133100	121100	109300
k ₂	$1.02^{+0.09}_{-1.73} \cdot 10^7$	$3.25^{+0.03}_{-1.75} \cdot 10^5$	$9.27^{+3.93}_{-0} \cdot 10^7$	68100	50200^{+2500}_{-0}	73800^{+200}_{-1200}
k _{2'}	$2.24^{+0.95}_{-1.03} \cdot 10^{12}$	$6.55_{-0.06} \cdot 10^{12}$	$3.81^{+0.34}_{-1.29} \cdot 10^{11}$	70100^{+2100}_{-800}	71900^{+0}_{-2500}	62600^{+1200}_{-200}
k ₃	$8.64^{+3.02}_{-2.07} \cdot 10^{10}$	$1.21 \cdot 10^8$	$6.88^{+5.77}_{-1.24} \cdot 10^6$	69200^{+700}_{-1000}	83200_{-2500}	42300^{+500}_{-1800}
k _{3'}	$1.32^{+0.41}_{-0.07} \cdot 10^{10}$	$3.14_{-1.6} \cdot 10^9$	$3.04^{+0.63}_{-1.36} \cdot 10^9$	56300^{+600}_{-900}	84700^{+3400}	58000^{+1700}_{-600}
k ₄	$1.61^{+1.04}_{-0.31} \cdot 10^8$	$5.56_{-3.81} \cdot 10^6$	$1.26^{+0.62}_{-0.26} \cdot 10^5$	69700^{+700}_{-1400}	35000^{+3900}	49000^{+500}_{-1000}
k ₅	$6.14_{-5.62} \cdot 10^6$			106500^{+10400}_{-19400}		
k ₆	$8.62^{+2.93}_{-0.43} \cdot 10^9$	$1.65_{-1.55} \cdot 10^9$	$2.61_{-0.13} \cdot 10^{12}$	62100^{+19500}_{-930}	41200^{+14800}	36400
k ₇	$9.27^{+2.92}_{-0.39} \cdot 10^6$			95700^{+100}_{-700}		
k ₈	$3.18^{+1.65} \cdot 10^5$	$2.28^{+0.05}_{-1.09} \cdot 10^5$	$3.85^{+2.42}_{-0.92} \cdot 10^5$	33500_{-1300}	24600^{+200}_{-60}	28100^{+840}_{-1400}
k ₉	$1.28^{+0.42}_{-0} \cdot 10^6$			94700^{+100}_{-400}		
k₁₀	$5.51 \cdot 10^{13}$	$7.45 \cdot 10^{10}$	$4.55 \cdot 10^{10}$	92900	64100	63100
k ₁₁	$9.60^{+0.28}_{-4.99} \cdot 10^{11}$			21700^{+1700}_{-0}		
k ₁₂	$1.43^{+0.27}_{-0.04} \cdot 10^{14}$			95900^{+0}_{-400}		
k₁₃	$9.04 \cdot 10^7$	$2.37 \cdot 10^{11}$	$5.51 \cdot 10^9$	65200	56100	41300
k ₁₄	$6.34_{-0.57} \cdot 10^{10}$			42000^{+200}_{-2700}		
k₁₅	$2.65 \cdot 10^{13}$	$3.42 \cdot 10^{12}$	$1.01 \cdot 10^{13}$	38100_{-2400}	38200_{-13300}	40100
k ₁₆	$5.96_{-5.66} \cdot 10^{12}$			24400		
k₁₇	$1.76 \cdot 10^6$	$7.41 \cdot 10^{12}$	$8.22 \cdot 10^{11}$	83000	50300	87400
k ₁₈	$1.20^{+0.14}_{-0.15} \cdot 10^7$			3700^{+400}_{-300}		
k₁₉	$6.76 \cdot 10^{12}$	$5.45 \cdot 10^{11}$	$2.37 \cdot 10^{11}$	76100	8200	58400
k ₂₀	$5.83^{+0.41}_{-0.99} \cdot 10^{13}$			60200^{+600}_{-100}		
k ₂₁	$5.04^{+0.32}_{-1.61} \cdot 10^7$			6700^{+600}_{-200}		
k ₂₂	$8.82_{-4.12} \cdot 10^9$			8700^{+2200}		
k ₂₃	$4.50_{-1.21} \cdot 10^6$			62100^{+900}_{-6500}		

1	2	3	4	5	6	7
k₂₄	4.26 · 10⁷	4.25 · 10¹¹	9.75 · 10⁸	66900	59900	40200
k ₂₅	3.60 ^{+0.37} _{-1.81} · 10 ¹²			81900 ⁺²⁵⁰⁰ ₋₂₅₀		
k₂₆	2.33 · 10¹¹			7700		
k ₂₇	4.99 ^{+3.61} _{-0.26} · 10 ¹⁰			420		
k ₂₈	7.60 ^{+7.22} _{-7.12} · 10 ¹²			21100 ⁺⁸⁰⁰⁰ ₋₂₂₀₀		
k ₂₉	2.26 ^{+2.14} _{-1.25} · 10 ¹³			59300 ⁺²⁴⁰⁰ ₋₁₈₀₀		
k ₃₀	7.41 ^{+3.26} _{-5.98} · 10 ¹¹			36200 ⁺⁵⁷⁰⁰ ₋₁₁₀₀		
k ₃₁	1.65 ^{+0.22} _{-1.56} · 10 ¹¹			63400 ⁺¹⁵⁵⁰⁰ ₋₃₈₀		
k₃₂	4.89 · 10¹²			99100		
k ₃₃	4.39 _{-0.28} · 10 ⁸			2020 ⁺²⁰⁰		
k ₃₄	1.12 ^{+0.03} _{-0.59} · 10 ⁷			89100 ⁺²²⁰⁰ ₋₁₀₀		
k ₃₅	5.10 ^{+1.68} _{-1.22} · 10 ⁸	1.90 · 10 ⁹	7.80 ^{+5.92} _{-1.36} · 10 ⁵	76000 ⁺¹⁰⁰⁰ ₋₉₀₀	87300 ⁺⁸⁰⁰ ₋₈₀₀	58500 ⁺⁶⁰⁰ ₋₁₈₀₀
k ₃₆	2.63 · 10 ¹²	4.20 ^{+0.19} _{-3.51} · 10 ¹⁰	7.57 _{-7.19} · 10 ¹¹	50600	85600 ⁺⁵¹⁰⁰ ₋₉₀	46500
k ₃₇	1.21 ^{+0.17} _{-0.72} · 10 ⁵			83600 ⁺²⁷⁰⁰ ₋₄₀₀		
k ₃₈	3.88 ^{+1.65} _{-0.54} · 10 ⁹	1.10 ^{+0.02} _{-0.88} · 10 ⁹	8.48 ^{+4.41} _{-0.71} · 10 ⁶	49300 ⁺⁵⁰⁰ ₋₁₀₀₀	53100 ⁺⁵⁵⁰⁰ ₋₃₀	34700 ⁺³⁰⁰ ₋₁₄₀₀
k ₃₉	6.38 ^{+0.33} _{-2.42} · 10 ⁸			102200 ⁺¹¹⁰⁰ ₋₁₀₀		
k ₄₀	5.17 ^{+1.44} _{-2.63} · 10 ⁷	1.20 ^{+0.68} · 10 ¹²	6.61 ^{+6.27} · 10 ⁵	24500 ⁺²²⁰⁰ ₋₇₀₀	68600 ₋₁₃₀₀	23800 ₋₂₁₀₀
k ₄₁	5.99 ^{+2.54} _{-3.23} · 10 ⁶			75100 ⁺²²⁰⁰ ₋₁₁₀₀		
k _{41'}	2.34 _{-0.73} · 10 ¹²			113600 ⁺¹²⁰⁰ ₋₂₅₀₀		
k ₄₂	7.10 ^{+2.11} _{-4.04} · 10 ⁷			88900 ⁺²⁶⁰⁰ ₋₈₀₀		
k ₄₃	2.94 _{-1.54} · 10 ⁶			58500 ⁺²³⁰⁰ ₋₄₇₀₀		
k ₄₄	6.25 _{-0.5} · 10 ¹³	1.99 _{-0.02} · 10 ¹⁴	1.65 ^{+0.11} _{-0.33} · 10 ¹³	135000 ⁺⁰ ₋₆₇₀₀	134900 ⁺⁰ ₋₁₃₀₀	131800 ⁺⁷⁰⁰ ₋₂₀₀

* размерность A для мономолекулярных реакций – 1/с, для бимолекулярных реакций – л/(моль·с), для реакции (36) – л^{0.5}/(моль^{0.5}·с), размерность E – Дж/моль; отсутствие нижней границы интервала неопределенности коэффициента означает, что значение нижней границы равно 0; отсутствие верхней границы интервала неопределенности коэффициента означает, что значение верхней границы как минимум вдвое больше значения самого коэффициента; значение +0 верхней и –0 нижней границы интервала неопределенности коэффициента A_i и E_i означает, что увеличение или уменьшение коэффициента A_i и E_i свыше 1% от заданного значения приведет к увеличению средней относительной погрешности F выше допустимого значения 0.25; ** полужирным шрифтом выделены константы скоростей для реакций, которые могут быть исключены из кинетической схемы 1.

Каталитическую активность 2-этилгексаноатов Zn, Cd и Hg оценивали в результате вычислительных экспериментов, проведенных с использованием кинетической модели, по значениям конверсии кумола и конверсии гидропероксида кумола в окислении кумола и разложении гидропероксида кумола соответственно к определенному моменту времени процесса (6 ч в случае

окисления кумола и 25 мин в случае разложения гидропероксида кумола). Увеличение начальной концентрации катализаторов приводило к увеличению их каталитической активности и в окислении кумола (рис. 5), и в разложении гидропероксида кумола (рис. 6).

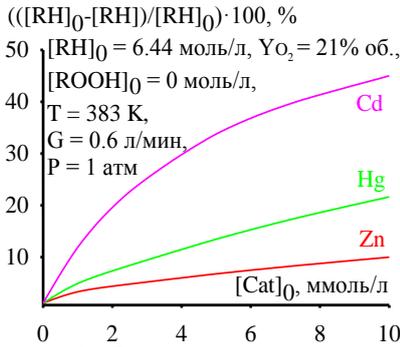


Рис. 5. Зависимость конверсии кумола от начальной концентрации катализатора при 6 ч каталитического окисления кумола (результаты вычислительных экспериментов на кинетической модели)

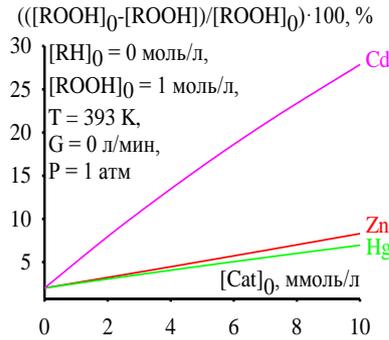


Рис. 6. Зависимость конверсии гидропероксида кумола от начальной концентрации катализатора [Cat]₀ при 25 мин каталитического разложения гидропероксида кумола (результаты вычислительных экспериментов на кинетической модели)

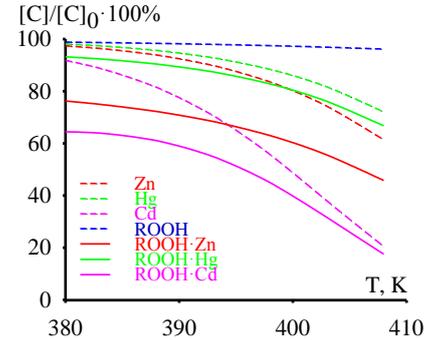


Рис. 7. Отношения концентраций Cat, ROOH и ROOH·Cat к их начальным значениям после 25 мин термического распада (результаты вычислительных экспериментов на кинетической модели)

Данный факт является еще одним подтверждением того, что в результате применения соединений непереходных металлов как катализаторов образуется промежуточный аддукт ROOH·Cat, который, в свою очередь, является дополнительным источником свободных радикалов (см. реакцию (8) кинетической схемы). При этом для возникновения данного эффекта промежуточный аддукт ROOH·Cat должен быть менее термически устойчив, чем следующие соединения: 1) исходный катализатор (иначе катализатор будет распадаться раньше, чем промежуточный аддукт ROOH·Cat будет успевать образовываться); 2) гидропероксид кумола (иначе катализатор будет замедлять распад гидропероксида кумола). С целью проверки данного утверждения с помощью кинетической модели определили температурные зависимости концентраций катализатора Cat, гидропероксида кумола ROOH и промежуточного аддукта ROOH·Cat после 25 мин их термического распада (рис. 7).

Из рис. 7 видно, что термический распад всех рассматриваемых веществ ускоряется с увеличением температуры. К тому же, термическая стабильность веществ возрастает в ряду ROOH·Cat < Cat < ROOH. Это подтверждает высказанное выше утверждение о необходимости низкой термической стабильности аддукта ROOH·Cat и еще раз доказывает, что аддукт ROOH·Cat является дополнительным источником свободных радикалов.

Экспериментальные исследования по кинетике накопления продуктов окисления кумола отчетливо показывают, что с увеличением концентрации 2-этилгексаноата Zn, Cd или Hg увеличивается скорость накопления не только гидропероксида кумола, но и остальных продуктов окисления кумола (рис. 3).

Необходимая конверсия кумола в 30% достигается не раньше, чем за десять часов. Если рассмотреть случай применения 1 ммоль/л 2-этилгексаноата Cd, то мы можем увидеть, что окисление кумола ускоряется в 1.5 раза в случае окисления чистого кумола (рис. 8, а) и в 1.25 раза в случае окисления шихты (рис. 8, б) по сравнению с некаталитическим окислением кумола. То есть применение данного катализатора: 1) уменьшит время окисления для достижения необходимой конверсии кумола; 2) увеличит конверсию кумола на любой стадии окисления по сравнению с некаталитическим окислением, тем самым уменьшит расход рециркулирующего потока в промышленном процессе; 3) позволит ускорить окисление кумола даже в отсутствие инициатора в начальный момент времени.

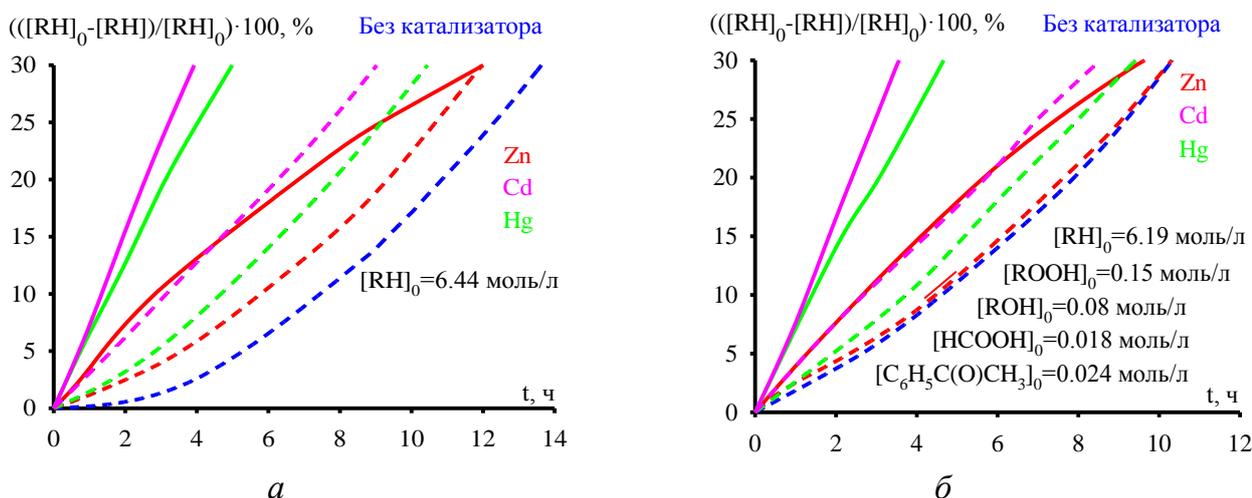


Рис. 8. Зависимость конверсии кумола от времени в окислении кумола (а) и шихты (б); условия вычислительных экспериментов: $[Cat]_0 = 1$ (штрихпунктирные линии), 10 (основные линии) ммоль/л; $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6 \text{ л/мин}$, $T = 393 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм}$

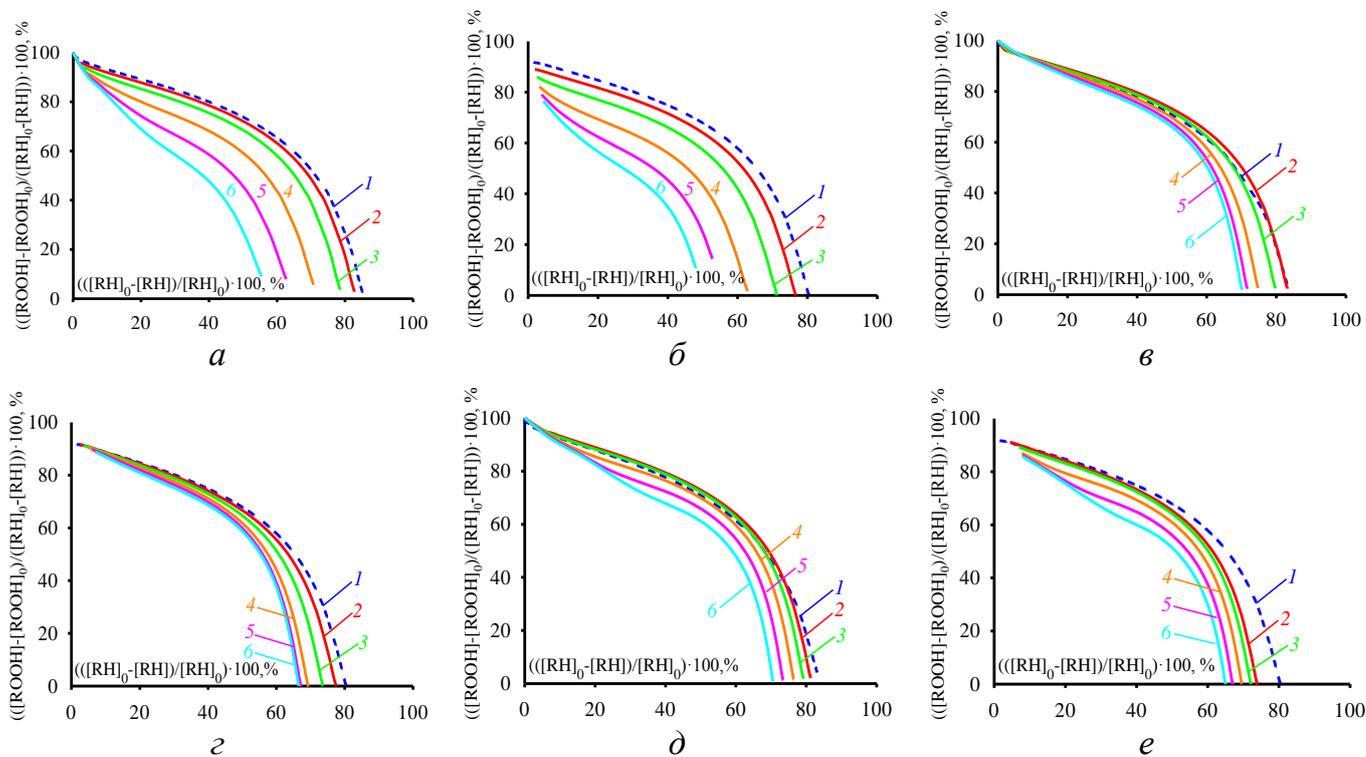


Рис. 9. Зависимость селективности от конверсии кумола в окислении кумола (а, в, д) и шихты (б, з, е); начальные концентрации $[Zn]_0$ (а, б), $[Hg]_0$ (в, з), $[Cd]_0$ (д, е): 0 (1), 1 (2), 2.5 (3), 5 (4), 7.5 (5), 10 (6) ммоль/л; условия вычислительных экспериментов: $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6 \text{ л/мин}$, $T = 393 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм}$; $[RH]_0 = 6.44 \text{ моль/л}$ (а, в, д); $[RH]_0 = 6.19 \text{ моль/л}$, $[ROOH]_0 = 0.15 \text{ моль/л}$, $[ROH]_0 = 0.08 \text{ моль/л}$, $[HCOOH]_0 = 0.018 \text{ моль/л}$, $[C_6H_5C(O)CH_3]_0 = 0.024 \text{ моль/л}$ (б, з, е)

В случае применения 2-этилгексаноатов металлов 12 группы в окислении кумола также наблюдается снижение селективности по мере увеличения конверсии кумола (рис. 9). Однако резкое снижение селективности характерно только для поздних стадий окисления кумола, когда конверсия кумола превышает 50% (рис. 9). Причем можно отметить, что 2-этилгексаноаты Cd и Hg лучше себя проявляют и в отсутствие инициатора (рис. 9, в, д), и в присутствии побочных продуктов (рис. 9, з, е), чем 2-этилгексаноат Zn (рис. 9, а, б). Зависимости селективности от конверсии кумола для каталитического окисления кумола при относительно низкой начальной концентрации катализатора ($[Zn]_0 \leq 1 \text{ ммоль/л}$, $[Cd]_0 \leq 2.5 \text{ ммоль/л}$, $[Hg]_0 \leq 2.5 \text{ ммоль/л}$) практически идентичны зависимости селективности от конверсии кумола для некаталитического про-

цесса (рис. 9). В остальных случаях (при больших начальных концентрациях катализаторов) каталитическое окисление кумола идет с заметно меньшей селективностью, чем некаталитическое окисление кумола.

Очевидно, что уменьшение селективности на поздних стадиях окисления кумола связано с заметным увеличением скорости образования побочных продуктов. Временные зависимости скоростей образования продуктов окисления кумола, рассчитанные с использованием кинетической модели, приведены на рис. 10-12.

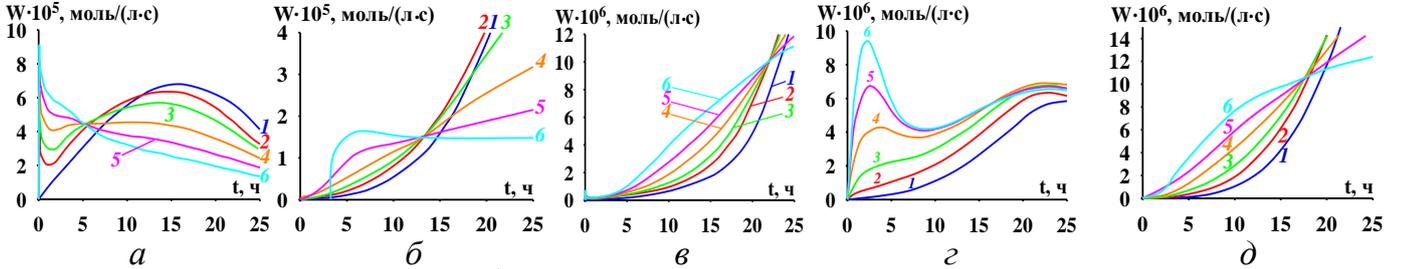


Рис. 10. Временные зависимости⁴ скоростей образования гидропероксида кумола (а), диметилфенилкарбинола (б), ацетофенона (в), фенола (г), α -метилстирола (д) в окислении кумола; $[Zn]_0 = 0$ (1), 1 (2), 2.5 (3), 5 (4), 7.5 (5), 10 (6) ммоль/л

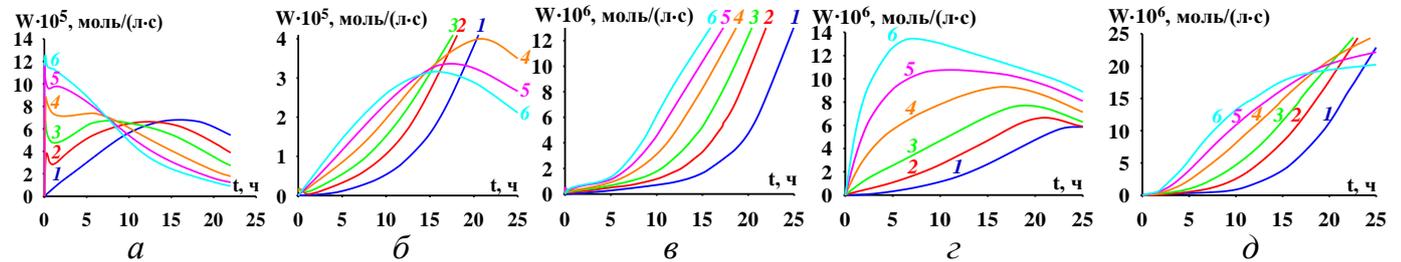


Рис. 11. Временные зависимости скоростей образования гидропероксида кумола (а), диметилфенилкарбинола (б), ацетофенона (в), фенола (г), α -метилстирола (д) в окислении кумола; $[Hg]_0 = 0$ (1), 1 (2), 2.5 (3), 5 (4), 7.5 (5), 10 (6) ммоль/л

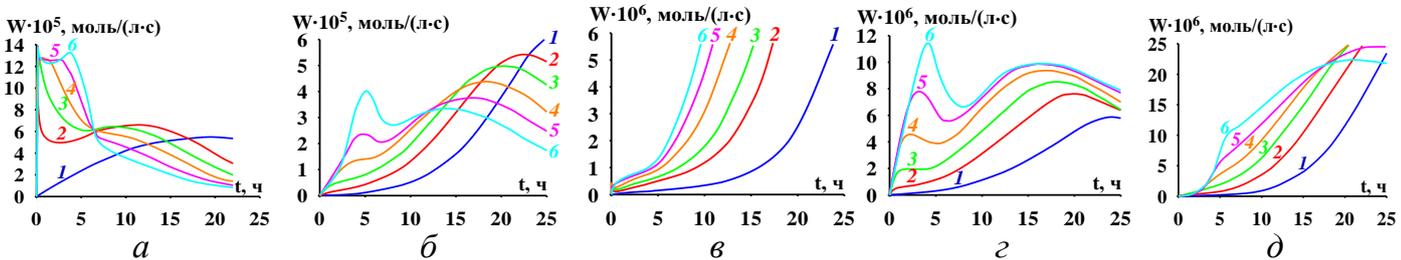


Рис. 12. Временные зависимости скоростей образования гидропероксида кумола (а), диметилфенилкарбинола (б), ацетофенона (в), фенола (г), α -метилстирола (д) в окислении кумола; $[Cd]_0 = 0$ (1), 1 (2), 2.5 (3), 5 (4), 7.5 (5), 10 (6) ммоль/л

На начальном участке временной зависимости скорости образования гидропероксида кумола (целевого продукта) в каталитическом окислении кумола значение скорости относительно высокое (тем выше, чем больше начальная концентрация катализатора) – см. рис. 10-12, все *a*. После этого с увеличением времени окисления кумола скорость образования гидропероксида кумола снижается. При относительно небольших начальных концентрациях катализатора на временной зависимости скорости образования гидропероксида кумола появляется еще один максимум.

Скорость образования гидропероксида кумола (рис. 10-12, все *a*) равна скорости реакции (11) – см. рис. 13, *a*. Согласно кинетической схеме 2, радикал ROO^\bullet расходуется по реакциям (11), (16), (19), (20), (22), (23), (24). Если просуммировать скорости расходования ROO^\bullet по реакциям

⁴ Условия вычислительных экспериментов: 1) на рис. 10-12, 14: $[RH]_0 = 6.44$ моль/л; $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $P = 1$ атм, $T = 393$ К; 2) на рис. 13: $[RH]_0 = 6.44$ моль/л, $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $P = 1$ атм; $T = 393$ К, (*a*, *б*, *ж-м*) и $T = 383$ К (*в-е*).

(16), (19), (20), (22), (23), (24), то суммарная скорость будет на порядок ниже, чем скорость реакции (11) – см. рис. 13, в. Данный факт является доказательством того, что скорость образования гидропероксида кумола ROOH преимущественно зависит от скорости реакции (11).

На рис. 13, з и д представлены зависимости скоростей накопления и расходования гидропероксида кумола ROOH в течение окисления кумола. Скорость накопления ROOH складывается в основном из скоростей реакций (2'), (11) и (25) – см. рис. 13, з. Скорость расходования ROOH в основном определяется скоростью реакции (2) – см. рис. 13, д. Если учесть, что реакция (2') является обратной по отношению к реакции (2), то можно понять, что скорость накопления гидропероксида кумола, главным образом, зависит от реакции (11): кумол, реагируя с ROO^{\bullet} , дает дополнительно радикал R^{\bullet} (реакция (11), рис. 13, а), который, в свою очередь, реагирует с O_2 , переходя в ROO^{\bullet} (реакция (10), рис. 13, б), и рекомбинирует с $^{\bullet}OOH$ с образованием ROOH (реакция (25)).

Еще раз подчеркнем: основная роль катализатора сводится к тому, что в течение окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноата Zn, Cd или Hg образуется промежуточный аддукт $ROOH \cdot Cat$, распад которого приводит к образованию новых радикалов ROO^{\bullet} . Помимо гидропероксида кумола, катализатор образует промежуточные аддукты и с другими компонентами реакционной смеси (см. кинетическую схему 2). Катализатор «восстанавливается» по реакциям (2'), (3'), (6), (8), (27), (28), (30), (32). Скорость этих реакций на несколько порядков выше, чем скорость реакции дезактивации катализатора (36) – рис. 13, е. Реакция (36) формально отражает уменьшение концентрации катализатора за счет его перехода в неактивную форму (термический распад, образование каталитически неактивного соединения и др.).

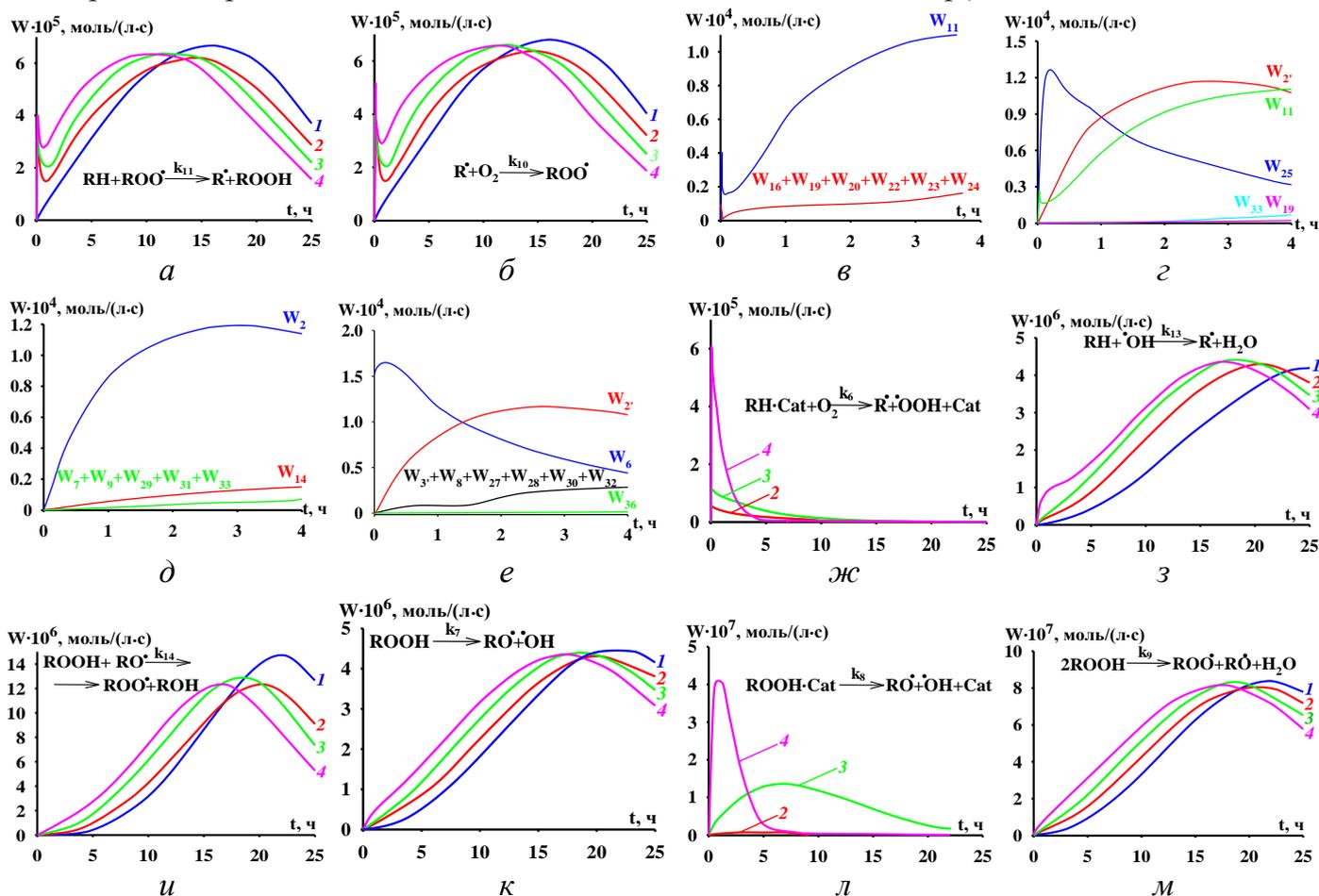


Рис. 13. Временные зависимости скоростей реакций (11) – а, (10) – б, (6) – ж, (13) – з, (14) – и, (7) – к, (8) – л, (9) – м; скорость расходования радикалов ROO^{\bullet} (в); скорость накопления ROOH (з); скорость расходования ROOH (д); скорости «восстановления» и дезактивации катализатора (е); условия вычислительных экспериментов: а, б, ж-м) $[Zn]_0$ (2), $[Hg]_0$ (3), $[Cd]_0$ (4): 0 (1), 1 ммоль/л; в-е) $[Cd]_0 = 5$ ммоль/л

Из всех скоростей реакций образования ROO^\bullet наибольшее значение имеет скорость реакции (10) (рис. 13, б). Эта скорость равна скорости реакции (11) (рис. 13, а). Данный результат вполне логичен, так как это основные реакции продолжения цепи, по которым радикалы ROO^\bullet и R^\bullet переходят друг в друга. Концентрации ROO^\bullet (рис. 14, б) и R^\bullet (рис. 14, в) находятся в состоянии динамического равновесия. Отсюда следуют два заключения:

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

2) для объяснения временной зависимости концентрации ROO^\bullet (рис. 14, б) нужно рассматривать скорости образования ROO^\bullet и R^\bullet совместно. Из оставшихся реакций образования ROO^\bullet и R^\bullet наибольшие значения скоростей имеют реакции (6), (13) и (14) (рис. 13, ж-и). Первый максимум на временной зависимости скорости образования гидропероксида кумола (рис. 10-12, все а)) связан с повышенной концентрацией радикалов ROO^\bullet (рис. 14, б), образующихся из радикалов R^\bullet (рис. 14, в), которые сами образуются по реакции (6) (рис. 13, ж), – и это логично, ни с чем другим первый максимум не может быть связан, так как в начальный момент времени в реакционной смеси есть только RH , катализатор и кислород, поступающий из воздуха. Скорость данной реакции (рис. 13, ж) уменьшается пропорционально уменьшению концентрации катализатора в реакционной смеси в результате его дезактивации (рис. 14, з).

Второй максимум на временной зависимости скорости образования гидропероксида кумола (рис. 10-12, все а) связан с эффектом автоиницирования. Из-за увеличения скоростей распада гидропероксида кумола по реакциям (7)-(9) (рис. 13, к-м) в реакционной смеси по мере накопления гидропероксида кумола возрастает концентрация радикалов RO^\bullet и OH^\bullet (рис. 14, д, е), которые в основном через реакции (13) и (14) (рис. 13, з, и) превращаются в радикалы R^\bullet и ROO^\bullet . Увеличение концентрации ROO^\bullet (рис. 14, б) приводит к появлению второго максимума на временной зависимости скорости образования гидропероксида кумола (рис. 10-12, все а, рис. 13, а).

Рассмотрим изменение скоростей образования побочных продуктов в течение окисления кумола. Временные зависимости скоростей образования всех побочных продуктов – это возрастающие функции (как минимум на своем конечном участке). С увеличением начальной концентрации катализатора скорость образования диметилфенилкарбинола ROH возрастает на начальном этапе процесса и уменьшается на конечном этапе (рис. 10-12, все б). Это связано с тем, что ROH в основном образуется по реакциям (31) и (32). Поэтому зависимость скорости образования ROH от начальной концентрации катализатора (рис. 10-12, все б) повторяет зависимость скорости образования ROOH от начальной концентрации катализатора (рис. 10-12, все а).

Скорости образования ацетофенона $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (рис. 10-12, все в) и α -метилстирола $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (рис. 10-12, все д) возрастают с увеличением начальной концентрации катализатора из-за увеличения скоростей реакций (27) и (35), так как скорость образования диметилфенилкарбинола ROH возрастает (рис. 10-12, все б).

Скорость образования фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ увеличивается с возрастанием начальной концентрации катализатора (рис. 10-12, все з) из-за увеличения скоростей реакций (29) и (34), поэтому на временной зависимости скорости образования фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (рис. 10-12, все з) имеется максимум. Значение скорости образования $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в максимуме тем больше, чем больше начальная концентрация катализатора (рис. 10-12, все з). Возникновение максимума связано с протеканием реакции (30).

Из всех побочных продуктов наибольшую скорость образования имеет диметилфенилкарбинол ROH (рис. 10-12, все б). Это увеличение скорости осуществляется по реакции (32) – основная причина снижения селективности с возрастанием начальной концентрации катализатора.

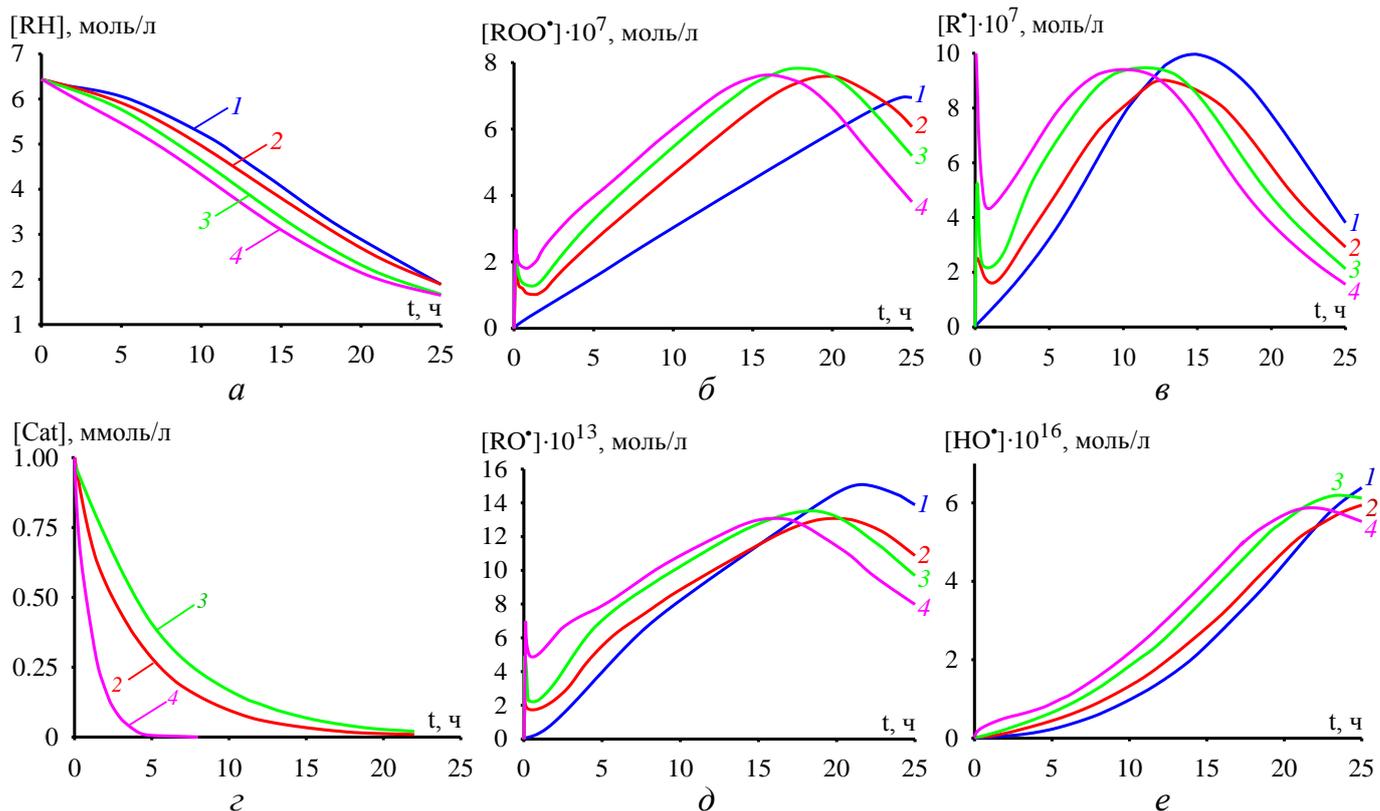


Рис. 14. Временные зависимости концентраций кумола (а), кумилпероксильного радикала (б), кумильного радикала (в), катализатора (г), кумилоксильного радикала (д) и гидроксильного радикала (е) в окислении кумола; условия вычислительных экспериментов: $[Zn]_0$ (2), $[Hg]_0$ (3), $[Cd]_0$ (4): 0 (1), 1 ммоль/л

Кинетический анализ показал, что при относительно низких начальных концентрациях катализаторов окисление кумола можно вести так, чтобы на начальных стадиях процесса (до 15 часов) потеря селективности компенсировалась увеличением скорости образования гидропероксида кумола. Фактически это означает, что наиболее целесообразным для использования в промышленных условиях является тот катализатор, который больше всех увеличит скорость образования гидропероксида кумола. Для того чтобы определить наиболее подходящий катализатор, с помощью кинетической модели получили временные зависимости концентрации гидропероксида кумола в каталитическом окислении кумола (начальная концентрация всех катализаторов 1 ммоль/л) – см. рис. 15. Анализ данных зависимостей показал, что целесообразно применять 2-этилгексаноат Cd, так как скорость накопления гидропероксида кумола (целевого продукта) в этом случае максимальна как в случае отсутствия продуктов окисления, в том числе, инициатора (рис. 15, а), так и при наличии побочных продуктов окисления в реакционной смеси в начальный момент времени (рис. 15, б).

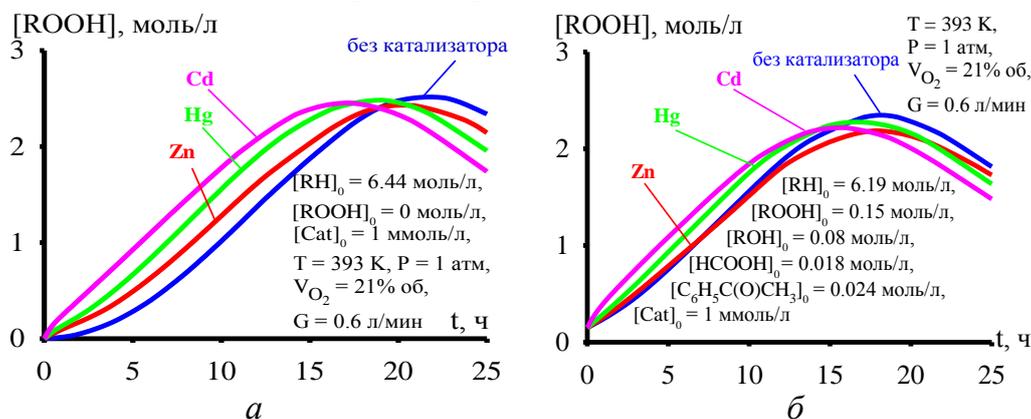
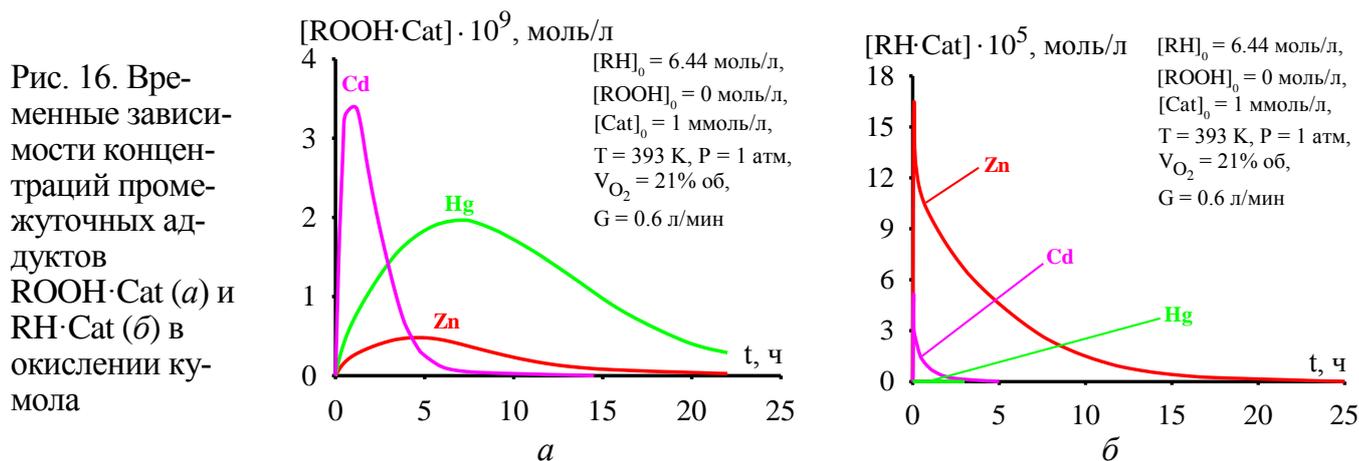


Рис. 15. Временные зависимости накопления гидропероксида кумола в окислении кумола (а) и шихты (б)

Расчеты на кинетической модели показали, что скорость накопления гидропероксида кумола зависит от концентрации промежуточного аддукта $\text{ROOH} \cdot \text{Cat}$ (рис. 16, а).

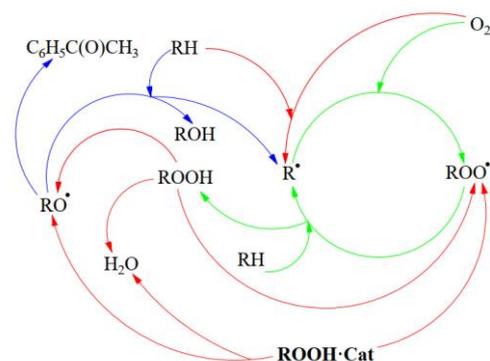


Из рис. 16, а видно, что концентрация промежуточного аддукта $\text{ROOH} \cdot \text{Cat}$ на начальных стадиях окисления кумола (характеризующихся появлением свободных радикалов) увеличивается в ряду $\text{Zn} < \text{Hg} < \text{Cd}$, как и концентрация гидропероксида кумола (рис. 15). Причем из рис. 16, б видно, что концентрации аддуктов $\text{RH} \cdot \text{Cat}$ во всех случаях превалируют над концентрациями аддуктов $\text{ROOH} \cdot \text{Cat}$ (рис. 16, а), но имеют другую последовательность ($\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$). Данный факт отчетливо показывает, что скорость накопления гидропероксида кумола в каталитическом окислении кумола зависит только от способности рассматриваемых катализаторов образовывать конкретный промежуточный аддукт $\text{ROOH} \cdot \text{Cat}$.

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

В конечном итоге можно сказать, что за счет распада промежуточного аддукта $\text{ROOH} \cdot \text{Cat}$ увеличивается количество радикалов RO^\bullet и ROO^\bullet , которые участвуют в циклических преобразованиях в радикально-цепном окислении кумола (рис. 17). В этих преобразованиях радикалы RO^\bullet и ROO^\bullet вступают в реакции с кумолом RH с образованием ROH и ROOH . Именно поэтому применение рассматриваемых катализаторов ведет к снижению селективности на поздних стадиях окисления кумола. При этом происходит смещение в сторону преимущественного образования побочных продуктов. В дальнейшем, использование дополнительных агентов для уменьшения распада $\text{ROOH} \cdot \text{Cat}$ в сторону RO^\bullet поможет избежать такого смещения и увеличить не только конверсию кумола в его окислении, но и селективность.

Рис. 17. Цикличность радикальных преобразований в окислении кумола; зеленые линии – быстрые преобразования; красные линии – медленные преобразования; синие линии – преобразования с образованием побочных продуктов



Концентрация гидропероксида кумола накапливается во времени до определенного максимального значения, после чего понижается (рис. 15). В связи с этим имеет смысл вести окисление кумола до этой максимальной концентрации гидропероксида кумола. С увеличением температуры процесса время достижения максимальной концентрации гидропероксида кумола уменьшается (рис. 15). Причем для обеспечения разумных времен достижения максимальной концентрации гидропероксида кумола окисление кумола необходимо проводить при довольно высоких температурах (в условиях процесса, отраженных рис. 18, это температуры > 393 К). В

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

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

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

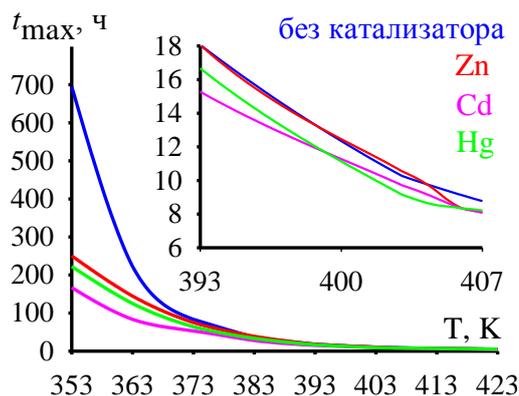


Рис. 18. Время достижения максимальной концентрации гидропероксида кумола в зависимости от температуры окисления кумола; условия вычислительных экспериментов: $Y_{\text{O}_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $P = 1$ атм; $[\text{RH}]_0 = 6.19$ моль/л, $[\text{ROOH}]_0 = 0.15$ моль/л, $[\text{ROH}]_0 = 0.08$ моль/л, $[\text{HCOOH}]_0 = 0.018$ моль/л, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_0 = 0.024$ моль/л, $[\text{Cat}]_0 = 1$ ммоль/л

При увеличении температуры окисления кумола критерий C возрастает до максимального значения, после чего понижается (рис. 19, а). В условиях процесса, отраженных рис. 19, максимум наблюдается в диапазоне температур возле значения 406 К, то есть в диапазоне умеренно высоких температур (393-413 К). В этом же диапазоне имеют максимумы и зависимости $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$ (рис. 19, б), конверсии кумола в момент времени t_{max} (рис. 19, в) и селективности в момент времени t_{max} (рис. 19, г) от температуры окисления кумола. Причем однозначно оценить влияние катализатора на ординату максимума в выделенном диапазоне умеренно высоких температур довольно проблематично (рис. 19). Тем не менее, можно отметить, что в этом диапазоне температур 2-этилгексаноат Cd и Hg обеспечивают селективность в момент времени t_{max} , сопоставимую со значением некаталитического процесса, а 2-этилгексаноат Zn обеспечивает пониженную селективность в момент времени t_{max} по сравнению со значением для некаталитического процесса: без катализатора $\approx \text{Cd} \approx \text{Hg} > \text{Zn}$ (рис. 19, г).

По зависимостям критерия C от начальных концентраций рассматриваемых катализаторов при температуре 406 К, выбранной из диапазона умеренно высоких температур 393-413 К, видно, что при начальной концентрации 1 ммоль/л критерий C имеет максимальное или близкое к максимальному значение (с увеличением начальной концентрации катализатора значение C после своего максимального или близкого к максимальному значения уменьшается или после незначительного увеличения выходит на слабо убывающее плато) и зависит от катализатора, как $\text{Hg} > \text{Cd} \approx \text{Zn}$ (рис. 20, а). Время достижения максимального значения критерия C при начальной концентрации катализатора 1 ммоль/л в среднем одинаково для всех рассматриваемых катализаторов (рис. 20, б). Максимальная концентрация гидропероксида кумола (рис. 20, в), конверсия кумола (рис. 20, г) и селективность (рис. 20, д) при начальной концентрации катализатора 1 ммоль/л слабо зависят от катализатора и лежат в диапазоне 2.2-2.3 моль/л (значение 2.2 моль/л характерно для некаталитического процесса), 0.55-0.61 и 0.56-0.60 соответственно.

Следует отметить, что проведение окисления кумола в присутствии гомогенных катализаторов в промышленном масштабе создает проблему их выделения. Предположительно 2-этилгексаноат Cd может выделяться на последней стадии технологического производства фенола и ацетона – на стадии отделения фенола от кубовых продуктов ректификацией. 2-Этилгексаноат Cd из-за его меньшей фугитивности будет накапливаться в кубе ректифика-

ционной колонны. Кроме того, большая часть 2-этилгексаноата Cd будет дезактивированной после окисления кумола (рис. 21). Это означает, что дезактивированный катализатор не повлияет ни на протекание разложения гидропероксида кумола на фенол и ацетон, ни на разделение продуктов этого разложения в ректификационных колоннах.

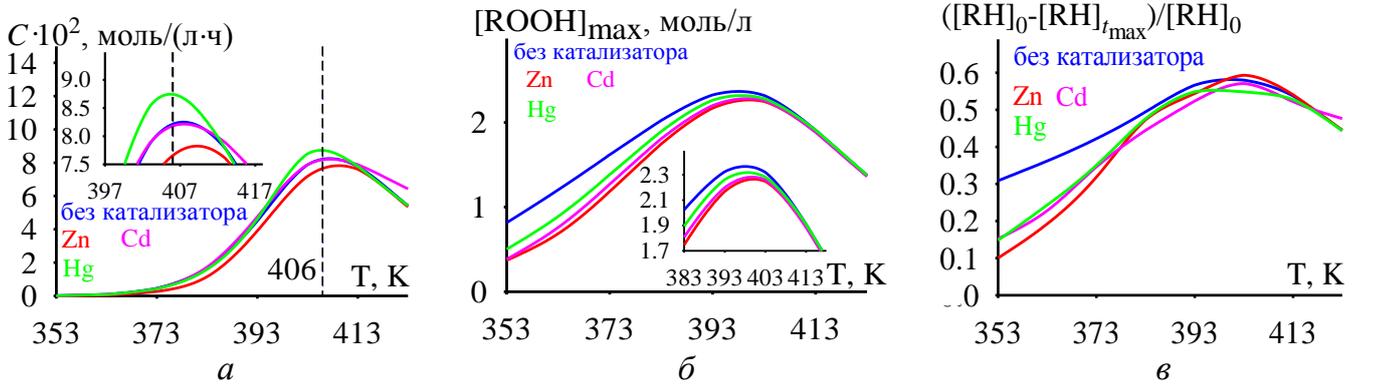


Рис. 19. Критерий C (а), $[ROOH]_{\max}$ (б), конверсия кумола в момент времени t_{\max} (в) и селективность в момент времени t_{\max} (г) в зависимости от температуры окисления кумола; условия вычислительных экспериментов: $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $P = 1$ атм; $[RH]_0 = 6.19$ моль/л, $[ROOH]_0 = 0.15$ моль/л, $[ROH]_0 = 0.08$ моль/л, $[HCOOH]_0 = 0.018$ моль/л, $[C_6H_5C(O)CH_3]_0 = 0.024$ моль/л, $[Cat]_0 = 1$ ммоль/л

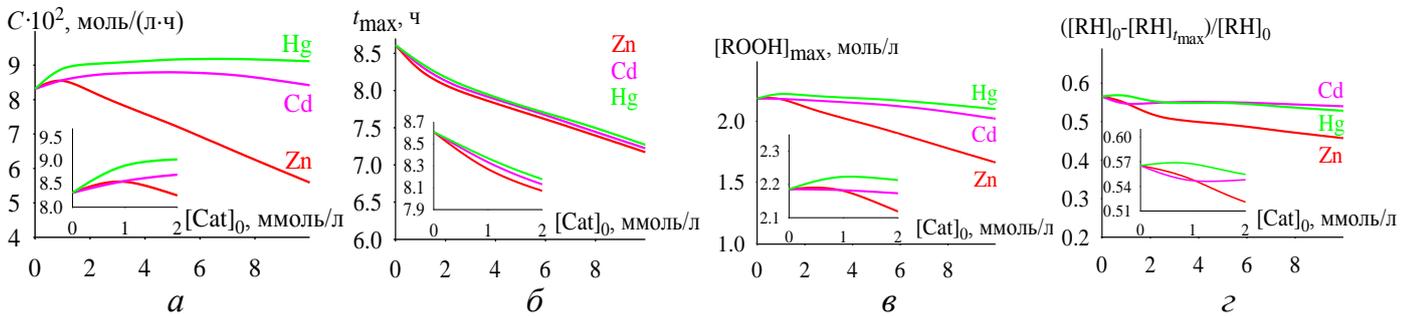
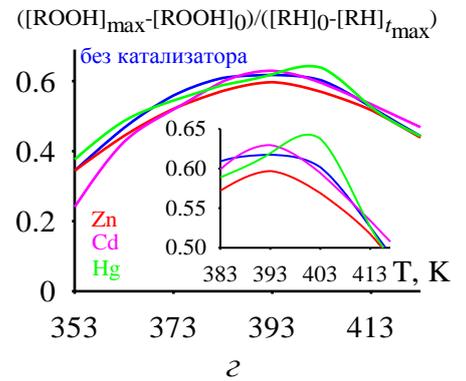


Рис. 20. Критерий C (а), t_{\max} (б), $[ROOH]_{\max}$ (в), конверсия кумола в момент времени t_{\max} (г) и селективность в момент времени t_{\max} (д) в зависимости от начальной концентрации катализатора; условия вычислительных экспериментов: $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $P = 1$ атм; $[RH]_0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

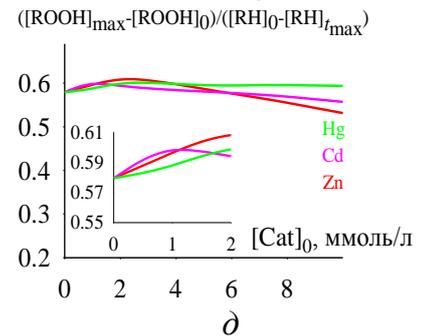
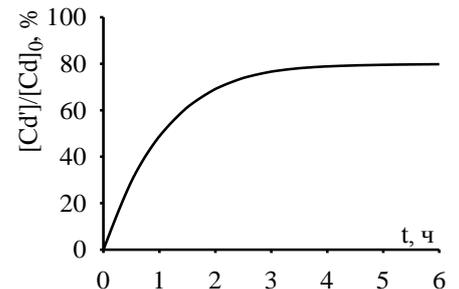


Рис. 21. Изменение доли катализатора в дезактивированной форме относительно начальной концентрации катализатора в течение окисления кумола; условия вычислительного эксперимента: $Y_{O_2} = 21\%$ об., $G = 0.6$ л/мин, $P = 1$ атм; $[RH]_0 = 6.19$ моль/л, $[ROOH]_0 = 0.15$ моль/л, $[ROH]_0 = 0.08$ моль/л,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



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационного исследования можно сделать следующие выводы.

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

2. По итогам решения прямых задач химической кинетики показано:

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

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

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

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

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

кубовых продуктов ректификацией (катализатор из-за его меньшей фугитивности будет накапливаться в кубе ректификационной колонны).

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

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

Цитируемые работы

^[1] 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.

^[2] 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций

1. 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>

2. 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>

3. 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>

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

Материалы конференций

1. Новиков, Н.А. Влияние соединений непереходных металлов подгруппы цинка на окисление кумола до гидропероксида кумола и разложение гидропероксида кумола / Н.А. Новиков,

К.А. Терещенко // XXXI Менделеевская школа-конференция молодых ученых (Москва, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Некоммерческое партнерство «Содействие химическому и экологическому образованию», 12-14 мая 2021 г.): сб. мат-в. – М.: Издательство «Перо», 2021. – С. 114.

2. 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. Харлампыди // V Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Инновации и молодежь – два вектора развития отечественной нефтехимии» (Нижнекамск, ПАО «Нижнекамскнефтехим», 23-24 сентября 2021 г.): сб. мат-в. – Нижнекамск: ООО «Нефтехим Медиа» по заказу НТЦ ПАО «Нижнекамскнефтехим», 2021. – С. 37.

3. 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. Харлампыди // 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.

4. 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. Харлампыди // 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.

5. 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. Харлампыди // 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.