

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

На правах рукописи



ЗАЛЯЛИЕВ ИЛЬДАР НАИЛЕВИЧ

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ 2-ЭТИЛГЕКСАНОАТОВ
И КОМПЛЕКСОВ КРАУН-ЭФИРОВ МЕТАЛЛОВ 2 И 12 ГРУПП
НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА**

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Казань-2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Промышленная востребованность процесса окисления этилбензола молекулярным кислородом.....	12
1.2 Катализ окисления этилбензола.....	14
1.3 Кинетическое моделирование процессов окисления углеводородов.....	23
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	28
2.1 Исходные вещества.....	28
2.2 Окисление этилбензола.....	29
2.3 Разложение гидропероксида этилбензола.....	32
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	33
3.1 Кинетическая модель и кинетические параметры окисления этилбензола, катализируемого 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп и комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы.....	33
3.2 Определение температуры окисления этилбензола, оптимальной в аспекте обеспечения требуемых значений конверсии этилбензола и селективности.....	55
3.3 Интерпретация влияния 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп как катализаторов на кинетику окисления этилбензола с помощью кинетического моделирования.....	57
3.4 Интерпретация влияния комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы как катализаторов на кинетику окисления этилбензола с помощью кинетического моделирования.....	71
3.5 Особенности возможного использования 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы как катализаторов промышленного окисления	

этилбензола.....	78
3.6 Интерпретация влияния температуры процесса и начальных концентраций 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы на скорость образования и концентрацию гидропероксида этилбензола в окислении этилбензола в аспекте физико-химических свойств катализаторов.....	82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106
Приложение А.....	126
Приложение Б.....	135

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Гидропероксидный метод получения окиси пропилена* и стирола (Halcon-процесс) включает стадии жидкофазного окисления этилбензола кислородом воздуха с образованием гидропероксида этилбензола, эпоксицирования пропилена гидропероксидом этилбензола с образованием окиси пропилена и метилфенилкарбинола, дегидратации метилфенилкарбинола с образованием стирола, гидрирования ацетофенона в метилфенилкарбинол.

Разработанные подходы к усовершенствованию Halcon-процесса связаны в основном с интенсификацией стадии окисления этилбензола, поскольку стадии эпоксицирования, дегидратации и гидрирования обеспечивают высокие конверсии реагентов (85-98%) и селективности (90-95%), а следовательно, высокие значения производительности, в то время как температурный режим окисления этилбензола – 413-433 К – позволяет получать гидропероксид этилбензола с селективностью не выше 82-86% при конверсии этилбензола 10-15%, что связано со взрывоопасностью гидропероксида этилбензола при его высоких концентрациях и с протеканием побочных реакций, приводящих к уменьшению селективности после достижения конверсии этилбензола 10-15%. Наиболее простым способом интенсификации окисления этилбензола представляется использование катализаторов.

В многочисленных литературных источниках в качестве гетерогенных и гомогенных катализаторов окисления этилбензола рассматриваются соли и комплексы переходных металлов Ni, Co, Mn, Cu, Fe, щелочных металлов, оксиды металлов, молекулярные сита, фталимидные катализаторы. Одними из активных

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

катализаторов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов являются соединения переходных металлов. Их преимущества: хорошая растворимость в углеводородах, простота способов получения, невысокая стоимость. Использование соединений переходных металлов в окислении алкилароматических углеводородов позволяет проводить процессы при невысоких температурах и атмосферном давлении. В качестве гомогенных катализаторов окисления углеводородов применяются карбоксилаты, нафтенаты, стеараты, металлокомплексы краун-эфиров. В частности, в работах Х.Э. Харлампида и Н.В. Улитина с соавторами показано, что 2-этилгексаноаты металлов 2 и 12 групп и комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы хорошо зарекомендовали себя как гомогенные катализаторы окисления кумола*. Но, поскольку строение этилбензола отличается от строения кумола, закономерности влияния этих катализаторов на окисление кумола кислородом воздуха нельзя однозначно переносить на окисление этилбензола. Поэтому целесообразными и **актуальными** являются исследование кинетики окисления этилбензола кислородом воздуха в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы и оценка перспектив применения этих катализаторов в промышленном процессе. В связи с этим **целью настоящей диссертации** стало выявление с помощью кинетического моделирования реакций, являющихся ключевыми в отношении каталитического влияния 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы на кинетику окисления этилбензола.

* В зарубежной и отечественной 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».

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

- 1) построение кинетической модели каталитического окисления этилбензола и определение ее параметров в результате решения обратных кинетических задач;
- 2) проведение кинетического моделирования, в результате которого:
 - сформирован массив данных, характеризующий особенности кинетики окисления этилбензола в присутствии исследуемых катализаторов;
 - интерпретировано влияние исследуемых катализаторов на кинетику окисления этилбензола;
 - установлены особенности возможного использования исследуемых катализаторов в промышленном процессе окисления этилбензола;
- 3) интерпретация влияния температуры процесса и начальных концентраций исследуемых катализаторов на их активность в окислении этилбензола в аспекте их физико-химических свойств.

Диссертационное исследование выполнено при финансовой поддержке гранта, предоставленного Академией наук Республики Татарстан образовательным организациям высшего образования, научным и иным организациям на поддержку планов развития кадрового потенциала в части стимулирования их научных и научно-педагогических работников к защите докторских диссертаций и выполнению научно-исследовательских работ (Соглашение №10/2025-ПД-КНИТУ от 22.12.2025).

Научная новизна работы

Построена и параметризована по экспериментальным данным кинетическая модель окисления этилбензола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd) и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы (Ca, Sr, Ba) как катализаторов.

В результате кинетического моделирования получен массив данных, характеризующий особенности кинетики окисления этилбензола в присутствии

2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы как катализаторов.

Показано:

- существуют начальные концентрации 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп, ниже которых увеличение начальной концентрации катализатора приводит к увеличению скорости образования гидропероксида этилбензола в окислении этилбензола, а выше которых – к ее уменьшению (2-этилгексаноаты Mg, Ca, Zn) или выходу на плато (2-этилгексаноаты Sr, Ba, Cd): это связано с тем, что катализаторы одновременно ускоряют реакции образования и распада гидропероксида этилбензола и с определенной начальной концентрации катализатора распад гидропероксида этилбензола начинает превалировать над его образованием (в случае катализа комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы увеличение начальной концентрации катализатора приводит к монотонному увеличению скорости образования гидропероксида этилбензола, то есть образование гидропероксида этилбензола превалирует над его распадом);

- роль 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы как катализаторов в окислении этилбензола сводится к увеличению концентраций оксильных и пероксильных радикалов этилбензола за счет реакций распада промежуточного аддукта «гидропероксид этилбензола + катализатор»;

- ключевой (целевой) реакцией в отношении образования гидропероксида этилбензола и в отношении конверсии этилбензола в каталитическом окислении этилбензола, как и в некаталитическом процессе, является реакция этилбензола и пероксильного радикала этилбензола, а ключевыми реакциями в отношении селективности – реакция этилбензола и пероксильного радикала этилбензола и реакции образования метилфенилкарбинола и ацетофенона из оксильных и пероксильных радикалов этилбензола;

- каталитическая активность 2-этилгексаноатов металлов 2 группы в процессе окисления этилбензола определяется совокупностью факторов: кислотностью по Льюису у ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и электронной d^{10} -конфигурацией у ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} ; факторов, зависящих от температуры процесса и начальной концентрации катализатора – балансом между активными индивидуальными молекулами и неактивными олигомерными структурами катализаторов и дезактивацией катализаторов продуктами процесса; каталитическая активность комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы в окислении этилбензола определяется в зависимости от температуры процесса и начальной концентрации катализатора соотношением стабильности комплексов и кислотности по Льюису; объединенные ряды каталитической активности 2-этилгексаноатов металлов 2 группы и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы отражают конкуренцию этих факторов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Кинетическая модель каталитического окисления этилбензола: 1) может служить основой для выявления связей строения реагирующих частиц с их реакционной способностью методами квантовой химии; 2) может быть встроена в модель технологического процесса, что позволит оценить перспективы применения исследуемых катализаторов в промышленности.

По результатам кинетического моделирования установлено:

- для использования в промышленном процессе окисления этилбензола (428 К, объемная скорость подачи воздуха в реактор $0.018 \text{ м}^3/\text{ч}$, начальные концентрации этилбензола и гидропероксида этилбензола 8.163 и 0.022 моль/л) могут быть рекомендованы 2-этилгексаноат Sr и комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ca при их начальной концентрации 5 ммоль/л (это значение принято оптимальным, поскольку при начальной концентрации катализатора 1 ммоль/л время достижения конверсии этилбензола 10% уменьшается незначительно по сравнению с некаталитическим процессом, а при начальной

концентрации катализатора 10 ммоль/л резко снижается селективность), так как они обеспечивают селективность на уровне некаталитического процесса (около 83%) и сильнее остальных катализаторов сокращают время достижения конверсии этилбензола 10%, характерной для промышленного процесса, – с 1.5 ч (без катализатора) до 0.86 и 0.5 ч соответственно;

- 2-этилгексаноаты Mg, Ca, Sr, Cd и комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca, Sr, Ba дезактивируются за 1 час процесса окисления этилбензола, 2-этилгексаноаты Ba и Zn – за 4 часа (428 К, 1 атм, объемная скорость подачи воздуха в реактор 0.018 м³/ч, начальные концентрации этилбензола, гидропероксида этилбензола и катализаторов 8.163 моль/л, 0.022 моль/л и 5 ммоль/л соответственно), то есть эти катализаторы не должны оказывать влияния на дальнейшие превращения гидропероксида этилбензола при эпоксирировании пропилена в Halcon-процессе.

Методология и методы исследования

Результаты диссертации получены с помощью кинетического моделирования. Уравнения кинетической модели записывались по закону действующих масс на основе схемы реакций и решались численно неявным методом BDF 5-го порядка. Параметры модели (предэкспоненциальные множители и энергии активации в температурных аррениусовских зависимостях констант скоростей реакций) находились путем минимизации методом прямого поиска нулевого порядка (методом Хука-Дживса) расхождения между данными, рассчитанными с использованием модели, и соответствующими экспериментальными данными. В качестве экспериментальных данных использовались данные по концентрациям компонентов реакционной смеси, полученные методом газожидкостной хроматографии и иодометрического титрования. Реализация кинетического моделирования осуществлялась в системе компьютерной алгебры Wolfram Mathematica.

Положения, выносимые на защиту

1. Интерпретация влияния катализаторов на кинетику окисления этилбензола с помощью кинетического моделирования.
2. Целесообразность и особенности применения катализаторов в промышленном процессе окисления этилбензола.
3. Интерпретация влияния температуры процесса и начальных концентраций катализаторов на их активность в окислении этилбензола в аспекте их физико-химических свойств.

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

Апробация результатов работы

Результаты обсуждались на XXXIV Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева «Проблемы теоретической и экспериментальной

химии» (Екатеринбург, 2024), II Международной научной студенческой конференции, посвященной 220-летию Казанского (Приволжского) федерального университета «Актуальные вопросы химии 21 Века» (Казань, 2024), IX Всероссийской научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2024), VIII Всероссийской молодежной научной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2024).

Публикации

Результаты работы представлены в 3 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, и 6 публикациях в сборниках материалов конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 135 страницах, содержит 31 рисунок и 12 таблиц (6 – в основной части, 6 – в приложениях), состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, насчитывающего 140 наименований, двух приложений.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Промышленная востребованность процесса окисления этилбензола молекулярным кислородом

Процессы окисления углеводородов молекулярным кислородом (как правило, в составе воздуха) получили широкое распространение в органическом синтезе благодаря высокой эффективности и большому разнообразию получаемых продуктов (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, α -оксиды) [1]. Так, окисление углеводородов играет важную роль в синтезе таких востребованных кислородсодержащих соединений, как фенол и ацетон [2, 3], метанол [4], циклогексанол и циклогексанон [5, 6], терефталевая кислота [7], окись пропилена [8-11]. Последнее соединение в этом перечне – окись пропилена (ГОСТ 23001-88) – является одним из важнейших полупродуктов основного органического синтеза [12]. Главным направлением ее промышленного использования является синтез простых полиэфиров, из которых получают полиуретаны [12]. Из окиси пропилена также получают моно- и дипропиленгликоли, неионогенные поверхностно-активные вещества, пропиленоксидные каучуки, аллиловый спирт, пропиленкарбонат, изопропаноламины [12].

Окись пропилена может быть получена следующими методами:

1) хлоргидринный метод (СНРО) – это исторически первый метод получения окиси пропилена (по оценке Sumitomo Chemical Co., Ltd. на сегодняшний день доля производства окиси пропилена этим методом составляет 37% мирового производства [10]) – заключается во взаимодействии пропилена с хлорноватистой кислотой (HOCl) с образованием промежуточного соединения (пропиленхлоргидрина), с последующей его обработкой гидроксидом кальция (основные недостатки метода: работа с токсичным хлором и коррозия оборудования, а также большое количество отходов) [10];

2) гидропероксидные методы (дают 48% мирового производства окиси пропилена [10]) – заключаются в эпоксидировании непредельных углеводородов гидропероксидами в присутствии соединений переходных металлов [10, 11]; технологии с использованием гидропероксида этилбензола (PO/SM) и гидропероксида трет-бутила (PO/TBA) отличает возможность получения двух целевых продуктов (окиси олефина (пропилена) и непредельного углеводорода (стирола или изобутена)) [10];

3) пероксидный метод (дает 14% мирового производства окиси пропилена [10]) – заключается в эпоксидировании непредельных углеводородов пероксидом водорода [10, 11].

Гидропероксидный метод получения окиси пропилена и стирола (Halcon-процесс) включает следующие стадии: жидкофазное окисление этилбензола кислородом воздуха с образованием гидропероксида этилбензола (далее, если не оговаривается особо, речь идет именно о жидкофазном процессе), эпоксидирование пропилена гидропероксидом этилбензола с образованием окиси пропилена и метилфенилкарбинола, дегидратация метилфенилкарбинола с образованием стирола, гидрирование ацетофенона в метилфенилкарбинол [10].

Стадии эпоксидирования, дегидратации и гидрирования протекают с высокими показателями конверсий реагентов (85-98%) и селективности (90-95%). Режим окисления этилбензола (413-423 К, 0.3-0.4 МПа) позволяет получать гидропероксид этилбензола с селективностью не выше 82-86% при конверсии этилбензола 10-15% [13]. Ограничения по конверсии этилбензола (10-15%) связаны, во-первых, со взрывоопасностью гидропероксида этилбензола при его высоких концентрациях в температурных условиях процесса (413-433 К), во-вторых, с протеканием побочных реакций [10, 14, 15]. Здесь следует отметить, что данные в разных источниках не всегда идеально совпадают друг с другом: например, согласно работе [15], в промышленности конверсия этилбензола в окислении этилбензола обычно составляет около 10%, а максимальная

селективность достигает 85% при температурах 413-433 К (ср. с данными из работы [13] выше). Наряду с гидропероксидом этилбензола в процессе образуются побочные продукты: метилфенилкарбинол, ацетофенон, бензальдегид, бензойная и муравьиная кислоты [10].

Разработанные подходы к усовершенствованию Halcon-процесса связаны в основном с интенсификацией стадии окисления этилбензола, поскольку, как было сказано выше, стадии эпексидирования, дегидратации и гидрирования обеспечивают высокие конверсии реагентов, а следовательно, высокие значения производительности [13]. Наиболее простым способом интенсификации окисления этилбензола представляется использование катализаторов [16-30].

1.2 Катализ окисления этилбензола

В многочисленных литературных источниках в качестве гетерогенных и гомогенных катализаторов окисления этилбензола рассматриваются соли и комплексы переходных металлов Ni [17-19], Co [20, 21], Mn [22, 23], Cu [24], Fe [25, 26], щелочных металлов [19], оксиды металлов [24, 27], молекулярные сита [28], фталимидные катализаторы [29, 30].

Использование соединений переходных металлов позволяет значительно ускорить процесс окисления этилбензола, при этом в качестве основных продуктов окисления образуются гидропероксид этилбензола, ацетофенон и метилфенилкарбинол [20, 23].

Окисление этилбензола до гидропероксида этилбензола кислородом воздуха при температуре 393 К в присутствии ацетилацетоната никеля $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (0.15 ммоль/л) протекает с селективностью более 80% и конверсией этилбензола 9.6-9.8% [17, 18]. Установлено, что при уменьшении концентрации катализатора от 5 ммоль/л до 0.5 ммоль/л метилфенилкарбинол и ацетофенон образуются не в результате распада гидропероксида этилбензола, а параллельно с ним [17].

В работе [19] была предпринята попытка повысить каталитическую эффективность $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (3 ммоль/л) за счет введения в катализатор стеарата натрия NaSt (0.98-16.2 ммоль/л) в качестве промотора. При введении NaSt в $\text{Ni}(\text{acac})_2$ начальная скорость окисления этилбензола кислородом воздуха в температурных условиях реакции (393 К) увеличивалась, конверсия этилбензола возрастала в 3.5-5 раз по сравнению с окислением, катализируемым только $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (7-8%) [19]. Промотирующее действие NaSt объяснено его способностью образовывать комплексы с $\text{Ni}(\text{acac})_2$, при этом снижается концентрация комплексов $\text{Ni}(\text{acac})_2$ -фенол, ингибирующих окисление этилбензола [19].

В работе [20] в качестве катализатора окисления этилбензола (агенты окисления – пероксид водорода и кислород воздуха) использовали бромид кобальта CoBr_2 , растворенный в уксусной кислоте. При окислении этилбензола пероксидом водорода (353 К) селективность образования ацетофенона за 45 мин процесса составила 74% при конверсии этилбензола 87% [20]. Высокие значения конверсии этилбензола были достигнуты уже за 3 мин реакции (60%) [20]. Однако после быстрого начального периода окисления скорость реакции стала неуклонно снижаться вследствие быстрой дезактивации катализатора [20]. Основными продуктами окисления этилбензола пероксидом водорода стали гидропероксид этилбензола, 1-фенилэтанол, ацетофенон и 1-фенилэтилацетат [20]. Напротив, дезактивации катализатора не наблюдалась при окислении этилбензола кислородом воздуха [20]. С ростом температуры (383-393 К) 100%-ная конверсия этилбензола достигалась за 6-7 мин. Ацетофенон образовывался с селективностью 80-84% [20]. Увеличение времени реакции до 16 мин при температуре реакции 423 К привело к получению бензойной кислоты в качестве конечного продукта с выходом 71% [20].

В последнее время цеолитные имидазолятные каркасы широко используются как катализаторы различных процессов [21]. Каталитическая система на основе цеолитного имидазолята кобальта ZIF-67/N-гидроксифталиimid показала высокую

эффективность в окислении этилбензола кислородом воздуха в ацетофенон [21]. В «мягких» условиях (при 373 К и давлении кислорода 0.3 МПа) за 9 часов достигается 95%-ная конверсия этилбензола и 90%-ная селективность [21]. Согласно предположению авторов работы [21], активными центрами в этой каталитической системе являются тетраэдрально координированные ионы Co(II) .

Активность и селективность гетерогенных иммобилизованных нанокатализаторов на основе Mn в окислении этилбензола гидропероксидом *трет*-бутила в ацетофенон при 353 К исследованы в работе [22]. Установлено, что катализатор Si/Al-pr-NH-et-N=метил-2-пиридилкетон-Mn обладает высокой селективностью (93%) при конверсии этилбензола 63% за 24 часа [22]. Кроме того, Si/Al-pr-NH-et-N=метил-2-пиридилкетон-Mn можно использовать повторно не менее четырех раз без существенной потери каталитической активности [22]. Окисление этилбензола гидропероксидом *трет*-бутила происходит по свободнорадикальному механизму с образованием, в первую очередь, гидропероксида этилбензола [22]. Гидропероксид этилбензола разлагается далее с образованием ацетофенона и бензальдегида [22].

В работе [23] рассмотрено окисление этилбензола кислородом воздуха (393 К, 180 мин), катализируемое стеаратом марганца MnSt_2 . Основными продуктами реакции являются гидропероксид этилбензола, метилфенилкарбинол, ацетофенон, бензойная кислота и фенол [23]. Установлено, что реакция включает четыре основные макростадии: индукционный период, период ускоренного расходования этилбензола, период замедления и стадию ингибирования [23]. Окисление этилбензола протекает по радикально-цепному механизму, а Mn(III) участвует в зарождении цепи [23]. Конверсия этилбензола составила 33% при селективности образования ацетофенона 67% [23].

В работе [24] исследованы каталитические свойства смешанных оксидов MgMAI ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ и Cu) с молярным соотношением $\text{Mg:M:Al} = 4:1:1$ в окислении этилбензола гидропероксидом *трет*-бутила. Среди рассмотренных

катализаторов наибольшую каталитическую активность показал $MgCuAl$ (403 K), при этом конверсия этилбензола составила 87% при селективности образования ацетофенона 92% [24].

Каталитические свойства порфириновых комплексов железа исследованы в окислении этилбензола кислородом воздуха (303-383 K) в работе [25]. Низкотемпературное (303-343 K) окисление этилбензола приводит к длительным периодам индукции: при 343 K 100%-ная конверсия этилбензола достигается за 8 часов (включая период индукции), тогда как при 303 K период индукции составляет 8 часов, а 50%-ная конверсия этилбензола достигается за 174 часа [25]. Установлено [25], что в присутствии комплекса Fe с порфирином образуются гидропероксид этилбензола, 1-фенилэтанол и ацетофенон. В низкотемпературных условиях процесса гидропероксид этилбензола является основным продуктом [25]. Повышение температуры окисления этилбензола с 353 K до 383 K сокращает время реакции с 1.5 часов до 30 мин [25]. К сожалению, увеличение скорости окисления этилбензола сопровождается эквивалентным увеличением скорости разрушения катализатора в результате реакции порфиринового лиганда с кислородцентрированными радикалами [25].

В окислении этилбензола кислородом воздуха (393 K) в присутствии ацетилацетоната железа $Fe(acac)_3$ наряду с основным продуктом окисления (гидропероксидом этилбензола) образуются ацетофенон и метилфенилкарбинол [26]. В области низких концентраций катализатора $[Fe(acac)_3] = 0.5-5$ ммоль/л ацетофенон и метилфенилкарбинол накапливаются с максимальной скоростью фактически с самого начала реакции [26]. Установлено [26], что, как и в случае катализа окисления этилбензола $Ni(acac)_2$, метилфенилкарбинол и ацетофенон образуются не в результате распада гидропероксида этилбензола, а параллельно с ним. Селективность окисления этилбензола в гидропероксид этилбензола составляет 55-65% при конверсии этилбензола 4-6% [26].

Введение добавок 18-краун-6 эфира (18C6) в окисление этилбензола кислородом воздуха (393 К), катализируемое $\text{Fe}(\text{acac})_3$, способствует увеличению селективности до 70-75% и конверсии этилбензола до 7-7.5% [26]. В реакции окисления этилбензола кислородом воздуха, катализируемой комплексом ацетилацетоната железа(III) с 18-краун-6 эфиром $\{\text{Fe}(\text{acac})_3 + 18\text{C}6\}$, как и при катализе $\text{Fe}(\text{acac})_3$ в отсутствие 18C6, три основных продукта окисления: гидропероксид этилбензола, ацетофенон и метилфенилкарбинол, – образуются параллельно [26]. Рост селективности окисления этилбензола в гидропероксид этилбензола в течение реакции по сравнению с катализом в отсутствие 18C6 происходит в результате значительного снижения (в 3 раза) скоростей образования ацетофенона и метилфенилкарбинола [26]. При этом скорость образования гидропероксида этилбензола фактически не меняется [26]. Добавки воды (1-3.7 ммоль/л) усиливают каталитическую активность комплекса $\{\text{Fe}(\text{acac})_3 + 18\text{C}6\}$ и изменяют направление реакции окисления: основным продуктом на начальных стадиях окисления этилбензола является ацетофенон, тогда как при катализе окисления этилбензола безводным комплексом $\{\text{Fe}(\text{acac})_3$ (5 ммоль/л) + 18C6 (5 ммоль/л) $\}$ – гидропероксид этилбензола [26]. Увеличение скорости окисления этилбензола кислородом воздуха наблюдается как на начальных стадиях, так и на глубоких стадиях по сравнению с катализом при отсутствии воды [26]. При этом селективность окисления этилбензола в присутствии добавок воды повышается от 50-55% до 75.7-70% [26].

Молекулярные сита (кристаллические алюмосиликаты трехмерной структуры из тетраэдров оксида кремния и оксида алюминия, характеризующиеся точным и однородным размером пор) проявляют активность, селективность и возможность повторного использования в процессах окисления алкилароматических углеводородов [27, 28]. В работе [27] показано, что мезопористые молекулярные сита МСМ-41 на основе оксидов марганца и кобальта активны в газофазном окислении этилбензола кислородом воздуха.

Основным продуктом окисления этилбензола является ацетофенон, побочными продуктами – бензальдегид и стирол [27]. Установлено, что селективность образования ацетофенона составила 85-93% при конверсии этилбензола 60-68% [27].

В условиях газофазного окисления этилбензола кислородом воздуха при температурах 423-523 К молекулярные сита CeAlPO-5 (кристаллические алюмосиликаты Al/Ce = 25, 50, 75, 100 и 125; в каркас молекулярного сита включен Ce(III)) показали высокую селективность по ацетофенону (90%) и конверсию этилбензола (90%) во всем диапазоне температур [28].

Учитывая вышесказанное, отметим, что, несмотря на высокую активность, большинство катализаторов на основе переходных металлов не нашли практического применения. Конечная цель окисления этилбензола – селективное получение гидропероксида этилбензола – практически не достижима, т.к. соединения переходных металлов с высокой скоростью разлагают гидропероксид этилбензола [20, 28].

Широко известны как катализаторы окисления алкилароматических углеводородов *N*-гидроксиимиды [16, 29, 30]. В работе [16] отмечена высокая активность *N*-гидроксифталимида (NHPI) в окислении этилбензола кислородом воздуха (421 К, 0.3 МПа). Незначительные добавки гидроксида натрия (0.005% мол.) в реакционную смесь увеличивают выход гидропероксида этилбензола с 6 до 15% масс. и селективность с 25 до 77% [16].

NHPI, выступая в роли инициатора, взаимодействует с кислородом воздуха, образуется стационарная концентрация *N*-оксифталимидных радикалов (PINO[•]) [16, 29, 30]. Эти радикалы взаимодействуют с молекулой этилбензола (RH) с образованием алкильных радикалов (R[•]), которые инициируют процесс окисления. Образующиеся пероксильные радикалы (ROO[•]) взаимодействуют с NHPI с получением гидропероксидов и *N*-оксифталимидного радикала (PINO[•]). Перераспределение ROO[•] и PINO[•] снижает скорость реакции квадратичного

обрыва цепей, что приводит к увеличению селективности [16, 29, 30]. Так при 393 К в присутствии *N*-гидроксифталимида (начальная концентрация *N*-гидроксифталимида $[NHPI]_0 = 3\%$ масс.; далее все обозначения концентраций с нулевым индексом относятся к начальному моменту времени) селективность образования гидропероксида этилбензола и конверсия этилбензола составили 93% и 15.5 % соответственно [29]. Однако плохая растворимость NHPI в неполярных средах делает практически невозможным его использование в промышленности [16, 29, 30].

Селективными катализаторами окисления этилбензола кислородом воздуха в ацетофенон могут быть углеродные нанотрубки [31] и поверхностно-активные вещества [32, 33], хорошо зарекомендовали себя катализаторы на основе наночастиц металлов: Ag, Au и Pt [34].

В работе [31] установлена каталитическая активность углеродных нанотрубок в окислении этилбензола кислородом воздуха: при температуре 428 К достигнуты 38%-ная конверсия этилбензола и 61%-ная селективность образования ацетофенона.

Одними из активных катализаторов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов являются соединения переходных металлов [18, 35-39]. Их преимущества: хорошая растворимость в углеводородах, простота способов получения, невысокая стоимость [35-38]. Использование соединений переходных металлов в окислении алкилароматических углеводородов позволяет проводить процессы при невысоких температурах и атмосферном давлении [35, 36, 38]. Соединения переходных металлов разлагают небольшое количество образующегося гидропероксида, который служит дополнительным источником свободных радикалов [35, 36, 38]. При этом наблюдается заметное ускорение реакций продолжения цепей [35, 36, 38]. Распаду гидропероксида, как правило, предшествует его активация в промежуточном аддукте «гидропероксид + соединение металла» [35, 36, 38, 39].

В качестве гомогенных катализаторов окисления углеводородов применяются карбоксилаты [35, 36], нафтенаты [35], стеараты [37], металлокомплексы краун-эфиров [38-42].

В работе [43] установлено, что из всех исследуемых соединений бария (оксид бария, ацетилацетонат бария, нитрат бария) оксид бария является лучшим катализатором окисления этилбензола. Конверсия этилбензола в присутствии соединений бария составила (за время окисления 240 мин): 3.9% (оксид бария), 3.4% (ацетилацетонат бария), 2.7% (нитрат бария) [43]. Показано, что в присутствии оксида бария при повышении концентрации кислорода с 21% до 70%, конверсия этилбензола увеличивается с 3.9% до 11.9% при сохранении селективности (66%) [43].

Соединения Mg и Zn ускоряют процессы окисления этилбензола и кумола кислородом воздуха в соответствующие гидропероксиды в условиях невысоких температур (363-393 К) [36]. Затронув каталитическое окисление кумола, следует отметить, что при исследовании каталитических свойств металлов 2 и 12 групп в составе 2-этилгексаноатов в окислении кумола, установлено, что соединения переходных металлов участвуют в зарождении цепи при отсутствии гидропероксида кумола [44-46]. Причем металлы, не способные к валентным превращениям, ускоряют окисление кумола через образование промежуточных аддуктов, прежде всего, через образование промежуточного аддукта «гидропероксид кумола + катализатор» [44-46]. На основании расчетов с использованием кинетической модели показано, что 2-этилгексаноаты металлов 2 и 12 групп сокращают время достижения 20%-ной конверсии кумола по сравнению с некаталитическим окислением [44-46]. Среди рассмотренных катализаторов 2-этилгексаноаты Mg и Cd являются лучшими в окислении кумола и могут рекомендоваться для промышленного применения [44-46].

Поскольку строение этилбензола отличается от строения кумола (в первую очередь, из-за отсутствия третичного атома углерода в алкильном заместителе),

перечисленные выше факты влияния 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп на окисление кумола кислородом воздуха нельзя однозначно переносить на окисление этилбензола. Кинетику окисления этилбензола кислородом воздуха в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп необходимо исследовать дополнительно, но по той же методологии, что и в работах [44-46] (то есть с применением кинетического моделирования), для возможности дальнейшего сравнения каталитических свойств данных соединений в окислении различных алкилароматических углеводородов. Кроме того, поскольку в работах [38-42] показано, что комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca, Sr, Ba эффективно катализируют окисление кумола, целесообразным также является сопоставление влияния лигандного окружения у металлов 2 группы на окисление этилбензола. Здесь следует отметить, что, говоря о радикально-цепных процессах в целом, использование кинетического моделирования позволило провести кинетический анализ этих процессов вплоть до выявления ролей отдельных элементарных реакций [47-50]. Причем как объекты исследования рассматривали именно крупнотоннажные промышленные процессы окисления алкилароматических углеводородов – процессы окисления кумола [47, 48] и окисления этилбензола [49, 50]. Кроме того, здесь же, говоря о возможности сравнения катализаторов в окислении различных алкилароматических углеводородов, необходимо подчеркнуть, что одни и те же катализаторы могут эффективно использоваться и в окислении этилбензола, и в окислении кумола: соединения Ni [18, 51, 52], Co [51, 53, 54], Mn [51, 55], Cu [56-60], Fe [18, 52, 61], Ru [62], наночастицы Ag, Au, Pt [63-65], углеродные нанотрубки [66-68], ионные жидкости [69-77], поверхностно-активные вещества [32, 33, 78].

Завершая п. 1.2, стоит также сказать, что, помимо катализа, существуют и другие, специфические, способы интенсификации процессов окисления углеводородов, реализующие нетиповую конструкцию реактора [79-81],

использование фотоиницирования [82, 83], ультразвука [84], магнитного поля [85], повышение массопередачи кислорода из газовой фазы в жидкую [86, 87].

Целесообразность внедрения в промышленность любого варианта интенсификации химического процесса (вне зависимости от эффективности) определяется факторами безопасности [88-92] и экономики [93].

1.3 Кинетическое моделирование процессов окисления углеводородов

Современный подход к исследованию механизма (совокупности элементарных реакций) сложного химического процесса реализуется при совместном использовании экспериментальных методов (методы физико-химического анализа, методы исследования кинетики) и теоретических методов (методы квантово-химического моделирования химических реакций, молекулярно-динамическое моделирование, кинетическое моделирование) [94]. Необходимая для кинетического моделирования кинетическая схема процесса представляет собой механизм процесса, либо без изменений, либо с корректировками (исходя из данных остальных методов) [94-96]. Кинетическая модель записывается на основе кинетической схемы по закону действующих масс в виде системы нелинейных дифференциальных уравнений [95, 96]. Модели, построенные на основе фундаментальных законов, зачастую в виде нелинейных дифференциальных уравнений или их систем, в настоящее время принято называть моделями *first principles*, то есть в дословном переводе с англ. моделями первичных принципов, или фундаментальными моделями [96-99]. Неизвестные значения коэффициентов (отдельных или даже всех) в таких моделях часто бывает сложно или вообще невозможно найти экспериментальными методами, поэтому для их нахождения решается обратная задача – задача нахождения значений (причем имеющих физический смысл) коэффициентов уравнений модели, при которых модель опишет экспериментальные данные в диапазоне их

погрешности [100, 101]. Тогда, отталкиваясь от этого определения, можно сформулировать, что обратная кинетическая задача – задача нахождения значений констант скоростей химических реакций при заданных внешних условиях (в более широкой интерпретации обратная кинетическая задача – задача нахождения значений коэффициентов зависимостей констант скоростей химических реакций от внешних условий) [100].

В настоящее время благодаря высокому уровню развития вычислительной техники и моделирующих программ кинетическое моделирование стало обладать широкими возможностями для исследования механизмов сложных химических процессов, выявления ролей отдельных элементарных реакций и степени участия любого компонента реакционной смеси (включая нестабильные промежуточные соединения, которые трудно зафиксировать экспериментально) на любом этапе протекания процесса [102, 103].

В работе [49] с применением комбинаторного анализа составлен гипотетический механизм некаталитического окисления этилбензола кислородом воздуха, на основе которого построена кинетическая модель, найдены параметры модели в результате решения обратной кинетической задачи, показано качественное соответствие данных, рассчитанных с помощью модели, и данных эксперимента, в результате кинетического моделирования проанализирована роль элементарных реакций в кинетике процесса и в образовании целевого и побочных продуктов.

В работах [86, 104] на примере прогнозирования конверсии кумола и селективности с помощью кинетической модели некаталитического окисления кумола кислородом воздуха показано, что модель способна прогнозировать технологические критерии эффективности с допустимой для промышленного процесса погрешностью. В работе [105] с помощью кинетической модели некаталитического окисления кумола кислородом воздуха оценили влияние технологических параметров на процесс окисления.

В результате обзора и анализа источников по теме диссертации можно сделать следующее заключение.

Гидропероксидный метод получения окиси пропилена и стирола (Halcon-процесс) включает стадии жидкофазного окисления этилбензола кислородом воздуха с образованием гидропероксида этилбензола, эпоксицирования пропилена гидропероксидом этилбензола с образованием окиси пропилена и метилфенилкарбинола, дегидратации метилфенилкарбинола с образованием стирола, гидрирования ацетофенона в метилфенилкарбинол.

Разработанные подходы к усовершенствованию Halcon-процесса связаны в основном с интенсификацией стадии окисления этилбензола, поскольку стадии эпоксицирования, дегидратации и гидрирования обеспечивают высокие конверсии реагентов (85-98%) и селективности (90-95%), а следовательно, высокие значения производительности, в то время как температурный режим окисления этилбензола – 413-433 К – позволяет получать гидропероксид этилбензола с селективностью не выше 82-86% при конверсии этилбензола 10-15%, что связано со взрывоопасностью гидропероксида этилбензола при его высоких концентрациях и с протеканием побочных реакций, приводящих к уменьшению селективности после достижения конверсии этилбензола 10-15%. Наиболее простым способом интенсификации окисления этилбензола представляется использование катализаторов.

В многочисленных литературных источниках в качестве гетерогенных и гомогенных катализаторов окисления этилбензола рассматриваются соли и комплексы переходных металлов Ni, Co, Mn, Cu, Fe, щелочных металлов, оксиды металлов, молекулярные сита, фталимидные катализаторы. Одними из активных катализаторов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов являются соединения непереходных металлов. Их преимущества: хорошая

растворимость в углеводородах, простота способов получения, невысокая стоимость. Использование соединений непереходных металлов в окислении алкилароматических углеводородов позволяет проводить процессы при невысоких температурах и атмосферном давлении. В качестве гомогенных катализаторов окисления углеводородов применяются карбоксилаты, нафтенаты, стеараты, металлокомплексы краун-эфиров. В частности, в работах Х.Э. Харлампи и Н.В. Улитина с соавторами показано, что 2-этилгексаноаты металлов 2 и 12 групп и комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы хорошо зарекомендовали себя как гомогенные катализаторы окисления кумола. Но, поскольку строение этилбензола отличается от строения кумола, закономерности влияния этих катализаторов на окисление кумола кислородом воздуха нельзя однозначно переносить на окисление этилбензола. Поэтому целесообразными и актуальными являются исследование кинетики окисления этилбензола кислородом воздуха в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы и оценка перспектив применения этих катализаторов в промышленном процессе. В связи с этим целью настоящей диссертации стало выявление с помощью кинетического моделирования реакций, являющихся ключевыми в отношении каталитического влияния 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы на кинетику окисления этилбензола.

Для достижения поставленной цели в диссертации решены следующие задачи:

- 1) построение кинетической модели каталитического окисления этилбензола и определение ее параметров в результате решения обратных кинетических задач;
- 2) проведение кинетического моделирования, в результате которого:
 - сформирован массив данных, характеризующий особенности кинетики окисления этилбензола в присутствии исследуемых катализаторов;

- интерпретировано влияние исследуемых катализаторов на кинетику окисления этилбензола;

- установлены особенности возможного использования исследуемых катализаторов в промышленном процессе окисления этилбензола;

3) интерпретация влияния температуры процесса и начальных концентраций исследуемых катализаторов на их активность в окислении этилбензола в аспекте их физико-химических свойств.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества

В экспериментах использовали следующие вещества:

- 1) этилбензол – продукт производства ПАО «Нижнекамскнефтехим»;
- 2) гидропероксид этилбензола – продукт производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» (26% масс. гидропероксида этилбензола, 74% масс. этилбензола), который подвергали очистке через его натриевую соль вплоть до достижения 99.2% масс. гидропероксида этилбензола;
- 3) кислород воздуха как агент окисления;
- 4) 2-этилгексаноаты Mg, Ca, Sr, Ba, Zn и Cd* – катализаторы окисления этилбензола и разложения гидропероксида этилбензола – получали путем реакции 2-этилгексановой кислоты с оксидами/гидроксидами металлов в кипящем бензоле ($T = 353\text{ K}$); образующуюся в реакции воду отделяли в ловушке Дина-Старка; для полного вовлечения в реакцию 2-этилгексановой кислоты применяли небольшой (1-2% масс.) избыток оксида/гидроксида металла; после отделения избыточного оксида/гидроксида металла и отгонки бензола катализаторы промывали дистиллированной водой и сушили под вакуумом; содержание 2-этилгексаноатов металлов в полученных образцах составляло 99.12-99.74% масс. (определяли комплексонометрически);
- 5) комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca, Sr, Ba – катализаторы окисления этилбензола и разложения гидропероксида этилбензола – получали по методике: предварительно растворенный в *n*-бутаноле хлорид Ca или Ba или в этаноле хлорид Sr смешали с растворенным в ацетоне дибензо-18-краун-6 эфиром; затем полученный раствор перелили в колбу с магнитной мешалкой, для конденсации паров

* На рисунках, в подрисовочных подписях, таблицах и по тексту в рядах в качестве обозначений катализаторов будем приводить только химические символы металлов.

спирта подключили обратный холодильник; синтез проводили при температуре 343-348 К в течение 1-1.5 часов; по окончании синтеза получили осадок мелкокристаллического белого вещества, который отфильтровывали, промывали *n*-бутанолом (комплексы с хлоридами Са и Ва) или водой (комплекс с хлоридом Sr) для удаления непрореагировавшего хлорида металла и сушили для удаления остатка растворителя; для доказательства состава соединений определяли их молярные массы методом криоскопии: Са, Sr, Ва – 482.98, 527.55, 571.61 г/моль;

б) хлорбензол – растворитель в разложении гидропероксида этилбензола.

Особенности подготовки и физико-химические свойства исходных веществ, а также методики комплексонометрического определения содержания 2-этилгексаноатов металлов в синтезированных образцах и определения молярных масс комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Са, Sr, Ва методом криоскопии приведены в Приложении А.

2.2 Окисление этилбензола

Каталитическое окисление этилбензола проводили при температурах 363, 378, 388 и 393 К* (температуру реакционной смеси в реакторе контролировали с точностью ± 1 К) и давлении $P = 1$ атм на установке, показанной на рис. 1. Реактор колонного типа (поз. Rt) диаметром 36 мм и длиной 500 мм изготовлен из стекла марки Pyrex. Реактор (поз. Rt) снабжен нагревательной спиралью (поз. Hc) для обогрева и системой охлаждения (поз. Tw) для конденсации паров. В качестве распределителя воздуха в реакторе (поз. Rt) размещена сетка (не изображена на рис. 1) с отверстиями диаметром не более 1 мм.

* Некаталитическое окисление этилбензола проводили при температурах 393, 400 и 406 К.

Качественный и количественный состав исходных веществ, исходных и реакционных смесей определяли методом газожидкостной хроматографии на лабораторном хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2», укомплектованном:

- детектором по теплопроводности;
- кварцевой капиллярной колонкой Solgel Wax (длина – 30 м, внутренний диаметр – 0.53 мм, фаза – полиэтиленгликоль, толщина фазы – 1.0 мкм).

Установку капиллярной колонки осуществляли согласно инструкции к хроматографу. Колонку кондиционировали при температуре 533 К до достижения стабильной нулевой линии.

В качестве газа-носителя использовали гелий высокой чистоты, марка 5.0 (ТУ 0271-001-45905715-2016).

Процессы подготовки проб к анализу проводили согласно ГОСТ 15150-69 при температуре воздуха 293 ± 10 К, атмосферном давлении 630-800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80%. Жидкую пробу объемом 1 мкл отбирали микрошприцем SGE-Chromatec-01 и вводили в испаритель хроматографа. Перед отбором пробы шприц промывали этиловым спиртом, а затем анализируемой смесью не менее 10 раз.

Условия хроматографирования следующие:

- температура испарителя – 473 К;
- температура детектора – 533 К;
- температурный режим в термостате колонок: 1) изотерма при 318 К в течение 1 мин; 2) нагрев от 318 К до 485 К со скоростью 10 К/мин;
- давление газа – 70 кПа;
- расход газа – 70 мл/мин.

При подборе условий хроматографирования ориентировались на данные патента [106]. Для подтверждения того, что в испарителе и колонке

хроматографа не происходит распад гидропероксида этилбензола, содержание гидропероксида этилбензола в пробах параллельно определяли методом иодометрии (методика иодометрического определения гидропероксида этилбензола приведена в Приложении А).

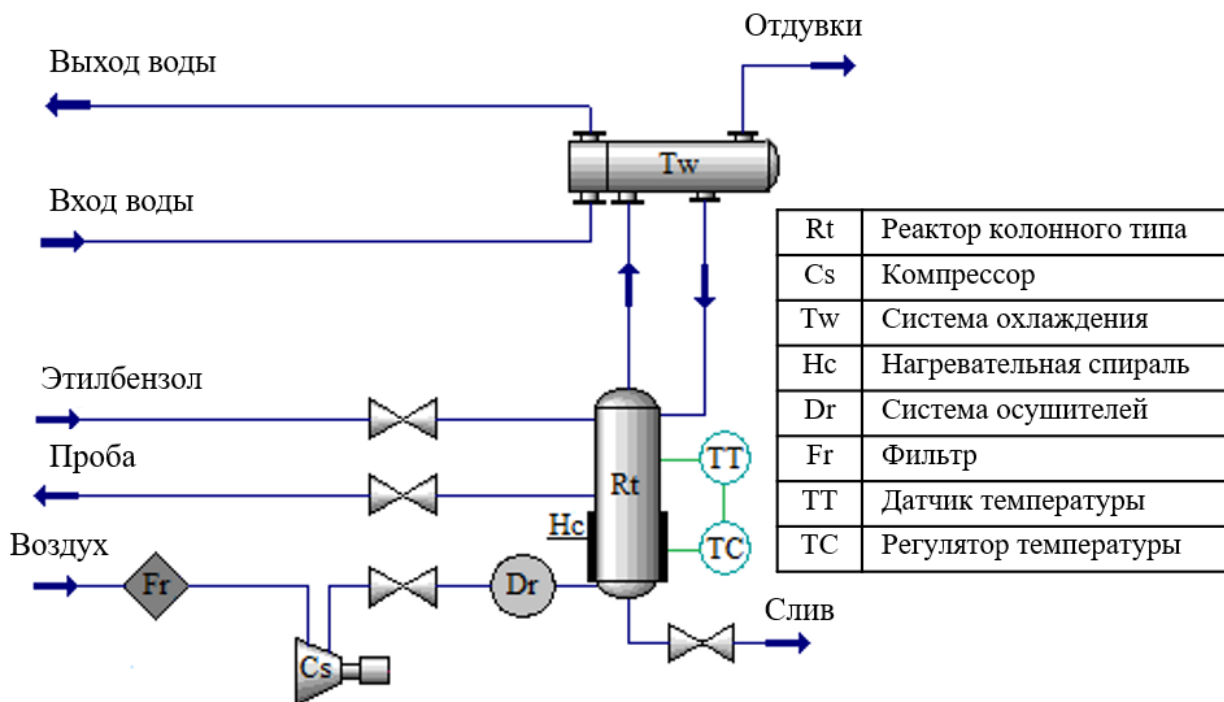


Рис. 1. Схема установки окисления этилбензола

Эксперимент проводили по следующему алгоритму:

- 1) включали непрерывную подачу воды в систему охлаждения (поз. Tw);
- 2) включали обогрев (поз. Hc) реактора (поз. Rt);
- 3) включали непрерывную подачу компрессором (поз. Cs) в реактор (поз. Rt) очищенного воздуха (объемная скорость подачи воздуха в реактор $G = 0.3$ л/мин = 0.018 м³/ч); воздух предварительно проходил через фильтр (поз. Fr) для очистки от механических примесей и через систему осушителей (поз. Dr), заполненных силикагелем и NaOH, для очистки от влаги и других химических примесей;

4) заполняли реактор (поз. Rt) этилбензолом (поток Этилбензол, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л); степень заполнения реактора – 40%;

5) добавляли в этилбензол катализатор ($[Cat]_0 = 5$ ммоль/л) после нагрева этилбензола до необходимой температуры (этот момент фиксировали как начало процесса);

6) отбирали пробы каждый час через кран (поток Проба) для определения изменения состава реакционной смеси во времени.

2.3 Разложение гидропероксида этилбензола

Эксперимент проводили по следующему алгоритму:

1) тщательно перемешанную смесь гидропероксида этилбензола ($[ROOH]_0 = 1$ моль/л), катализатора ($[Cat]_0 = 5$ ммоль/л) и хлорбензола как растворителя заливали в стеклянные ампулы (объем ампулы 5-7 мл; объем смеси в ней 1.5 мл), которые предварительно продували азотом, и запаивали их;

2) ампулы одновременно погружали в термостат, разогретый до температуры 403 К, и включали встряхивающее устройство;

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

Все экспериментальные данные получили С.Н. Тунцева, Н.М. Нуруллина, Т.Л. Пучкова, М.А. Бочков, Х.Э. Харлампиди. Эти данные автор диссертации использовал для решения обратных кинетических задач.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Кинетическая модель и кинетические параметры окисления этилбензола, катализируемого 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп и комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы

Реакции кинетической схемы окисления этилбензола, катализируемого 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп, сначала записали по аналогии с реакциями кинетической схемы окисления кумола, катализируемого этими же соединениями [44]. Схема из работы [44] хорошо себя зарекомендовала при воспроизведении экспериментальных данных кинетической моделью, построенной на ее основе. Для кинетической схемы окисления этилбензола, катализируемого комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы, осуществили то же самое, оттолкнувшись от кинетической схемы окисления кумола, катализируемого этими же комплексами [42]. Каждую из полученных кинетических схем дополнили характерными для процесса окисления этилбензола реакциями $\text{ROO}^\bullet \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \bullet\text{OH}$, $\text{ROO}^\bullet + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{ROH} + \text{O}_2$, $\text{RO}^\bullet + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{RO}^\bullet \rightarrow \text{ROH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ [49]. Кроме того, поскольку в работе [107] показано взаимодействие анионных полимеров, содержащих фрагменты нафто-18-краун-6, с солями щелочных и щелочноземельных металлов, в кинетическую схему окисления этилбензола, катализируемого комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы, добавили реакцию $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{Cat} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{Cat}$ и реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{RH} \cdot \text{Cat} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{RH} \cdot \text{Cat}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{ROOH} \cdot \text{Cat} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{ROOH} \cdot \text{Cat}$, записанные по аналогии с ней, поскольку в реакционной смеси присутствуют промежуточные аддукты «этилбензол + катализатор» и «гидропероксид этилбензола + катализатор».

Далее по закону действующих масс на основе предложенных кинетических схем записали две кинетические модели окисления этилбензола, катализируемого 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп, и окисления этилбензола,

катализируемого комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы. Модели представляют собой системы нелинейных дифференциальных уравнений, отражающих скорости изменения концентраций всех веществ реакционной смеси в течение процессов.

Кинетические модели, построенные на основе рассматриваемых схем, будут описывать и кинетику окисления этилбензола, и кинетику разложения гидропероксида этилбензола. Ключевым параметром здесь является скорость изменения концентрации кислорода в реакционной смеси за счет его растворения в ней, фигурирующая в уравнении изменения концентрации растворенного в реакционной смеси кислорода:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = X + M,$$

где $[O_2]$ – концентрация кислорода в реакционной смеси, моль/л; X – скорость изменения концентрации кислорода в реакционной смеси за счет химической

реакции, моль/(л·с); $M = \frac{G([O_2^g] - m[O_2])(1 - e^{-\frac{K_y U}{G}})}{V}$ – скорость изменения

концентрации кислорода за счет его растворения в реакционной смеси (здесь G – объемная скорость подачи газовой фазы (воздуха) в реактор, м³/с; $[O_2^g]$ – концентрация кислорода в газовой фазе на входе в реактор, моль/л; $[O_2]$ – концентрация кислорода в жидкой фазе (реакционной смеси), моль/л; m – коэффициент распределения Генри; K_y – общий коэффициент массопередачи кислорода из газовой фазы в жидкую, м/с; U – общая площадь поверхности массопереноса кислорода из газовой фазы в жидкую, м²; V – заполненный объем реактора, м³), моль/(л·с) [86]. Если газовая фаза подается в реактор (окисление этилбензола, $G = 0.3$ л/мин), то $M \neq 0$, если же газовая фаза не подается в реактор (разложение гидропероксида этилбензола, $G = 0$), то $M = 0$. Обоснование выбора значений параметров m , K_y и U представлено в Приложении Б.

Температурные зависимости констант скоростей реакций кинетических схем записали по уравнению Аррениуса $k = A \cdot \exp(-E/(RT))$ [108], где A –

предэкспоненциальный множитель (его размерность соответствует размерности константы скорости реакции: $1/\text{с}$ – мономолекулярная реакция; $\text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$ – бимолекулярная реакция); E – энергия активации, $\text{Дж}/\text{моль}$; $R = 8.31 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ – универсальная газовая постоянная; T – температура, К .

Для определения параметров A и E решали обратные кинетические задачи. Обратная кинетическая задача – это задача определения таких параметров кинетической модели, при которых расхождение между данными, рассчитанными с использованием модели, и экспериментальными данными минимально [94, 109]. Для решения обратных кинетических задач задали следующие начальные приближения для значений A и E : $A = 10^{13} \text{ 1/с}$, $E = 1\cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$ – мономолекулярные реакции; $A = 10^{10} \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$, $E = 5\cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$ – бимолекулярные реакции. Кроме того, на значения параметров A и E , определяемые в результате решения обратных кинетических задач, задавали следующие ограничения: 10^3 1/с (или $\text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с}) \leq A \leq 10^{20} \text{ 1/с}$ (или $\text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$), $0 \leq E \leq 1.5\cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$. Эти начальные приближения и ограничения выбирали, исходя из множества значений A и E , определенных экспериментально для аналогичных реакций [110].

Поскольку кинетические схемы включают в себя и быстрые реакции с участием радикалов, и медленные реакции без участия радикалов, а значения констант скоростей быстрых и медленных реакций отличаются друг от друга на несколько порядков, полученные на основе кинетических схем системы нелинейных дифференциальных уравнений (кинетические модели) являются жесткими. Поэтому численное решение систем нелинейных дифференциальных уравнений осуществляли неявным методом BDF 5-го порядка, который хорошо подходит для решения жестких систем дифференциальных уравнений [111]. Оптимизационный перебор значений A и E осуществляли методом прямого поиска нулевого порядка (методом Хука-Дживса) [109], который уже использовался при решении обратной кинетической задачи как для процесса окисления кумола [44-46], так и для других процессов [112, 113]. В качестве экспериментальных данных для решения обратных кинетических задач

использовали данные о временной динамике концентраций продуктов рассматриваемых процессов. Всю программную реализацию кинетического моделирования при решении обратных (определение A и E) и прямых (вычислительные эксперименты с использованием моделей) кинетических задач осуществили в программе компьютерной алгебры Wolfram Mathematica [114].

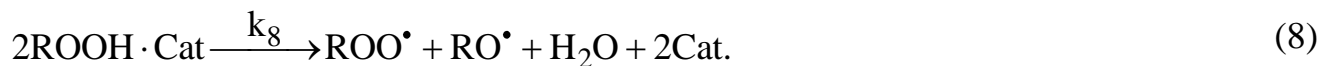
Сравнение экспериментальных данных и данных, рассчитанных по моделям, представлено на рис. 2-4, 8-10 для окисления этилбензола и на рис. 5-7, 11-13 для разложения гидропероксида этилбензола. Кинетические модели в пределах средней относительной погрешности 25% (это значение является предельным, его рассчитали на основе серии параллельных экспериментов) в целом удовлетворительно описали экспериментальные данные окисления этилбензола и разложения гидропероксида этилбензола при следующих условиях: начальная концентрация гидропероксида этилбензола $[ROOH]_0 = 0-1$ моль/л, начальная концентрация этилбензола $[RH]_0 = 0-8.17$ моль/л, начальная концентрация катализатора $[Cat]_0 = 0-5$ ммоль/л, объемная скорость подачи воздуха в реактор $G = 0-0.3$ л/мин, температура $T = 363-406$ К, давление $P = 1$ атм.

Оценку чувствительностей кинетических моделей к изменению каждого из значений A и E провели с использованием метода интервалов неопределенности. Интервалы неопределенности – это интервалы значений параметров модели, в границах которых модель описывает экспериментальные данные в пределах их средней относительной погрешности. После проведенной оценки чувствительности моделей установлено, что отдельные предэкспоненциальные множители могут иметь минимальное значение, равное нулю. То есть реакции, предэкспоненциальные множители в температурных аррениусовских зависимостях которых равны нулю, не влияют на кинетику процесса и могут быть исключены из кинетической схемы. После исключения таких реакций показано, что кинетика процессов окисления этилбензола и разложения гидропероксида этилбензола, катализируемых 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп, может быть описана схемой реакций (1)-(17), а катализируемых комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы – схемой реакций (1)-(20):

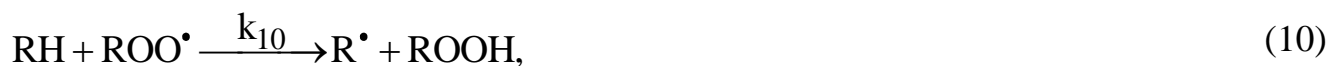
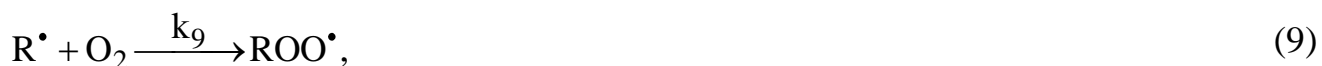
Образование промежуточных аддуктов:



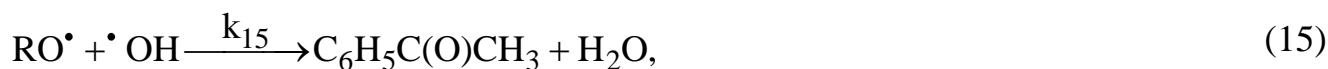
Зарождение цепей:



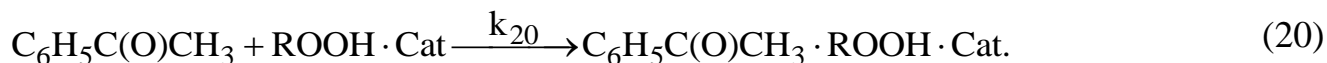
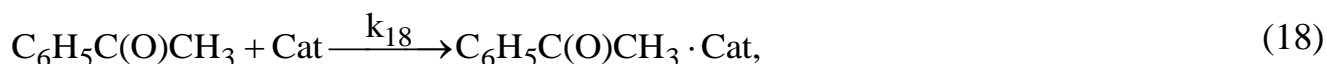
Продолжение цепей:



Обрыв цепей:



Молекулярные реакции:



Здесь: RH – этилбензол, Cat – катализатор, RH·Cat – промежуточный аддукт «этилбензол + катализатор», ROOH – гидропероксид этилбензола, ROOH·Cat – промежуточный аддукт «гидропероксид этилбензола + катализатор», ROH – метилфенилкарбинол, O₂ – кислород, R[•] – этилфенильный радикал, [•]OOH – гидропероксильный радикал, RO[•] – оксильный радикал этилбензола, [•]OH – гидроксильный радикал, ROO[•] – пероксильный радикал этилбензола, H₂O – вода, C₆H₅C(O)CH₃ – ацетофенон, Cat' – дезактивированный катализатор, C₆H₅C(O)CH₃·Cat, C₆H₅C(O)CH₃·RH·Cat, C₆H₅C(O)CH₃·ROOH·Cat – неактивные аддукты «ацетофенон + катализатор», «ацетофенон + этилбензол + катализатор», «ацетофенон + гидропероксид этилбензола + катализатор».

Кинетическая модель, одновременно описывающая обе схемы, выглядит следующим образом:

$$\frac{d[\text{RH}]}{dt} = -k_1[\text{RH}][\text{Cat}] + k_1'[\text{RH} \cdot \text{Cat}] - k_3[\text{RH}][\text{O}_2] - k_{10}[\text{RH}][\text{ROO}^{\bullet}],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Cat}]}{dt} = & -k_1[\text{RH}][\text{Cat}] + k_1'[\text{RH} \cdot \text{Cat}] - k_2[\text{ROOH}][\text{Cat}] + k_2'[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] + \\ & + k_4[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2] + k_6[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] + 2k_8[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]^2 + k_{11}[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{ROO}^{\bullet}] - \\ & - k_{17}[\text{Cat}] - \delta k_{18}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{Cat}], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RH} \cdot \text{Cat}]}{dt} = & k_1[\text{RH}][\text{Cat}] - k_1'[\text{RH} \cdot \text{Cat}] - k_4[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2] - k_{11}[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{ROO}^{\bullet}] - \\ & - \delta k_{19}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{RH} \cdot \text{Cat}], \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = -k_2[\text{ROOH}][\text{Cat}] + k_2[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] - k_5[\text{ROOH}] - 2k_7[\text{ROOH}]^2 +$$

$$+k_{10}[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet] + k_{11}[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{ROO}^\bullet] + k_{13}[\text{R}^\bullet][\text{OOH}^\bullet],$$

$$\frac{d[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]}{dt} = k_2[\text{ROOH}][\text{Cat}] - k_2[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] - k_6[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] -$$

$$-2k_8[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]^2 - \delta k_{20}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{ROOH} \cdot \text{Cat}],$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -k_3[\text{RH}][\text{O}_2] - k_4[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2] - k_9[\text{R}^\bullet][\text{O}_2] + k_{14}[\text{ROO}^\bullet][\text{OH}^\bullet] + M,$$

$$\frac{d[\text{R}^\bullet]}{dt} = k_3[\text{RH}][\text{O}_2] + k_4[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2] - k_9[\text{R}^\bullet][\text{O}_2] + k_{10}[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet] +$$

$$+k_{11}[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{ROO}^\bullet] - k_{13}[\text{R}^\bullet][\text{OOH}^\bullet],$$

$$\frac{d[\text{OOH}^\bullet]}{dt} = k_3[\text{RH}][\text{O}_2] + k_4[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2] - k_{13}[\text{R}^\bullet][\text{OOH}^\bullet],$$

$$\frac{d[\text{RO}^\bullet]}{dt} = k_5[\text{ROOH}] + k_6[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] + k_7[\text{ROOH}]^2 + k_8[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]^2 -$$

$$-k_{15}[\text{RO}^\bullet][\text{OH}^\bullet] - 2k_{16}[\text{RO}^\bullet]^2,$$

$$\frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = k_5[\text{ROOH}] + k_6[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] + k_{12}[\text{ROO}^\bullet] - k_{14}[\text{ROO}^\bullet][\text{OH}^\bullet] -$$

$$-k_{15}[\text{RO}^\bullet][\text{OH}^\bullet],$$

$$\frac{d[\text{ROO}^\bullet]}{dt} = k_7[\text{ROOH}]^2 + k_8[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]^2 + k_9[\text{R}^\bullet][\text{O}_2] - k_{10}[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet] -$$

$$-k_{11}[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{ROO}^\bullet] - k_{12}[\text{ROO}^\bullet] - k_{14}[\text{ROO}^\bullet][\text{OH}^\bullet],$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_7[\text{ROOH}]^2 + k_8[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]^2 + k_{15}[\text{RO}^\bullet][\text{OH}^\bullet],$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]}{dt} = k_{12}[\text{ROO}^\bullet] + k_{15}[\text{RO}^\bullet][\text{OH}^\bullet] + k_{16}[\text{RO}^\bullet]^2 -$$

$$-\delta[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3](k_{18}[\text{Cat}] + k_{19}[\text{RH} \cdot \text{Cat}] + k_{20}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]),$$

$$\frac{d[\text{ROH}]}{dt} = k_{14}[\text{ROO}^\bullet][\text{OH}^\bullet] + k_{16}[\text{RO}^\bullet]^2,$$

$$\frac{d[\text{Cat}']}{dt} = k_{17}[\text{Cat}],$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{Cat}]}{dt} = \delta k_{18}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][[\text{Cat}],$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{RH} \cdot \text{Cat}]}{dt} = \delta k_{19}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][[\text{RH} \cdot \text{Cat}],$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{ROOH} \cdot \text{Cat}]}{dt} = \delta k_{20}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}],$$

где [...] – концентрация соответствующего вещества, моль/л; t – время процесса, с; $k_1 \div k_{20}$ – константы скоростей соответствующих реакций; $\delta = 0$ – процесс катализируется 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп; $\delta = 1$ – процесс катализируется комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы.

Полученные в результате решения обратных кинетических задач значения A и E представлены в табл. 1.

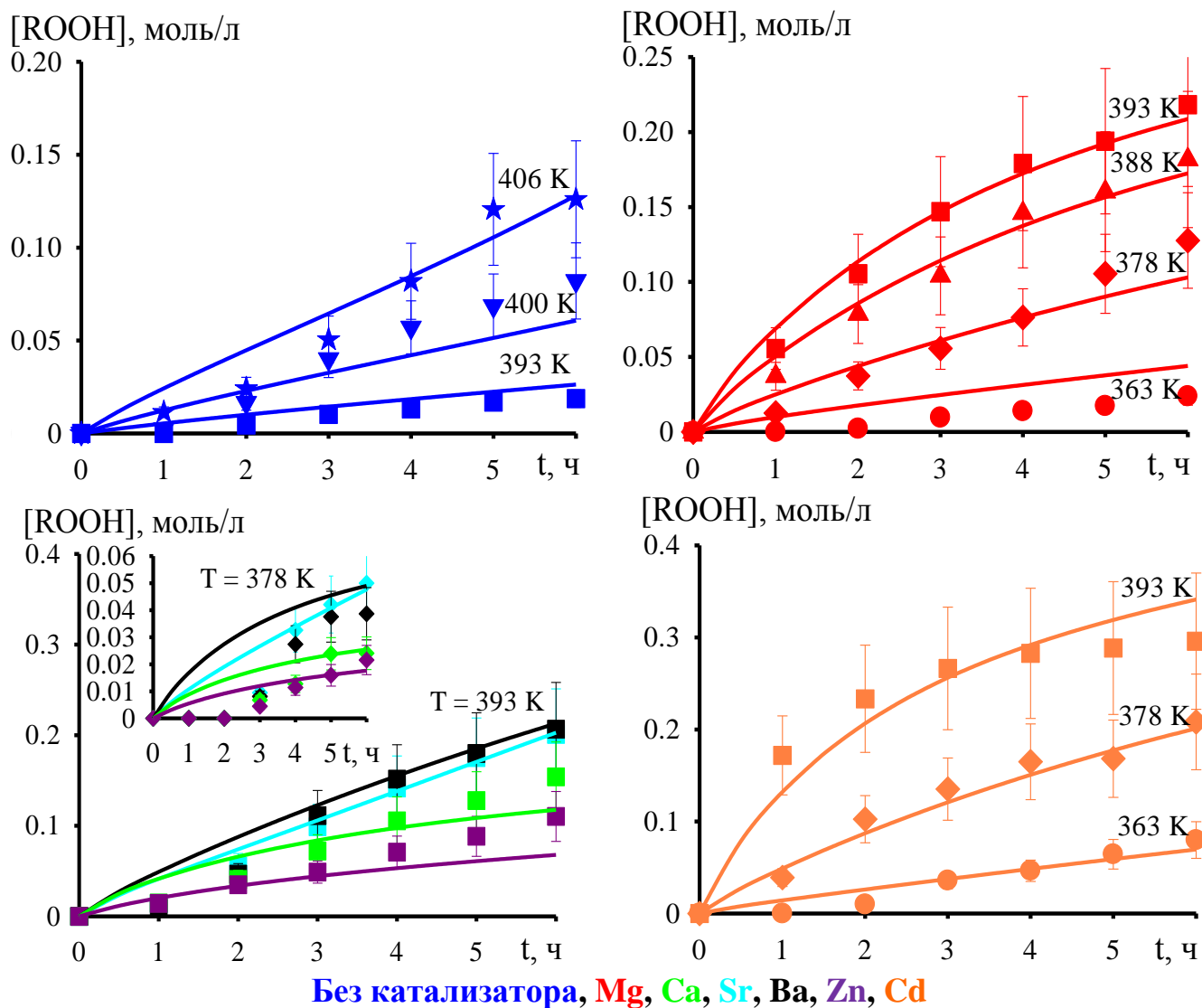


Рис. 2. Кинетика образования гидропероксида этилбензола в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп (условия: $G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0): точки – эксперимент, линии – расчет по модели

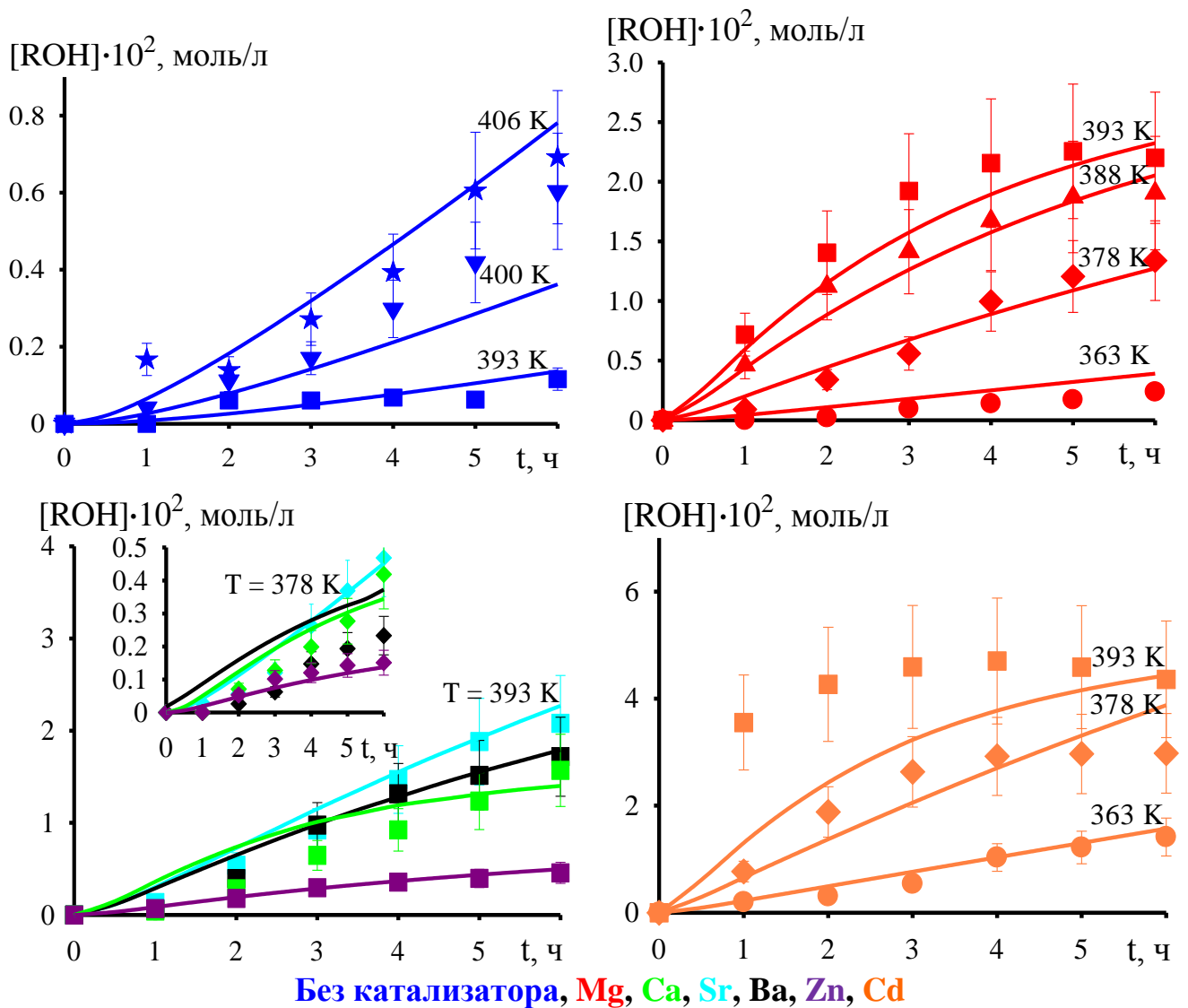


Рис. 3. Кинетика образования метилфенилкарбинола в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп (условия: $G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0): точки – эксперимент, линии – расчет по модели

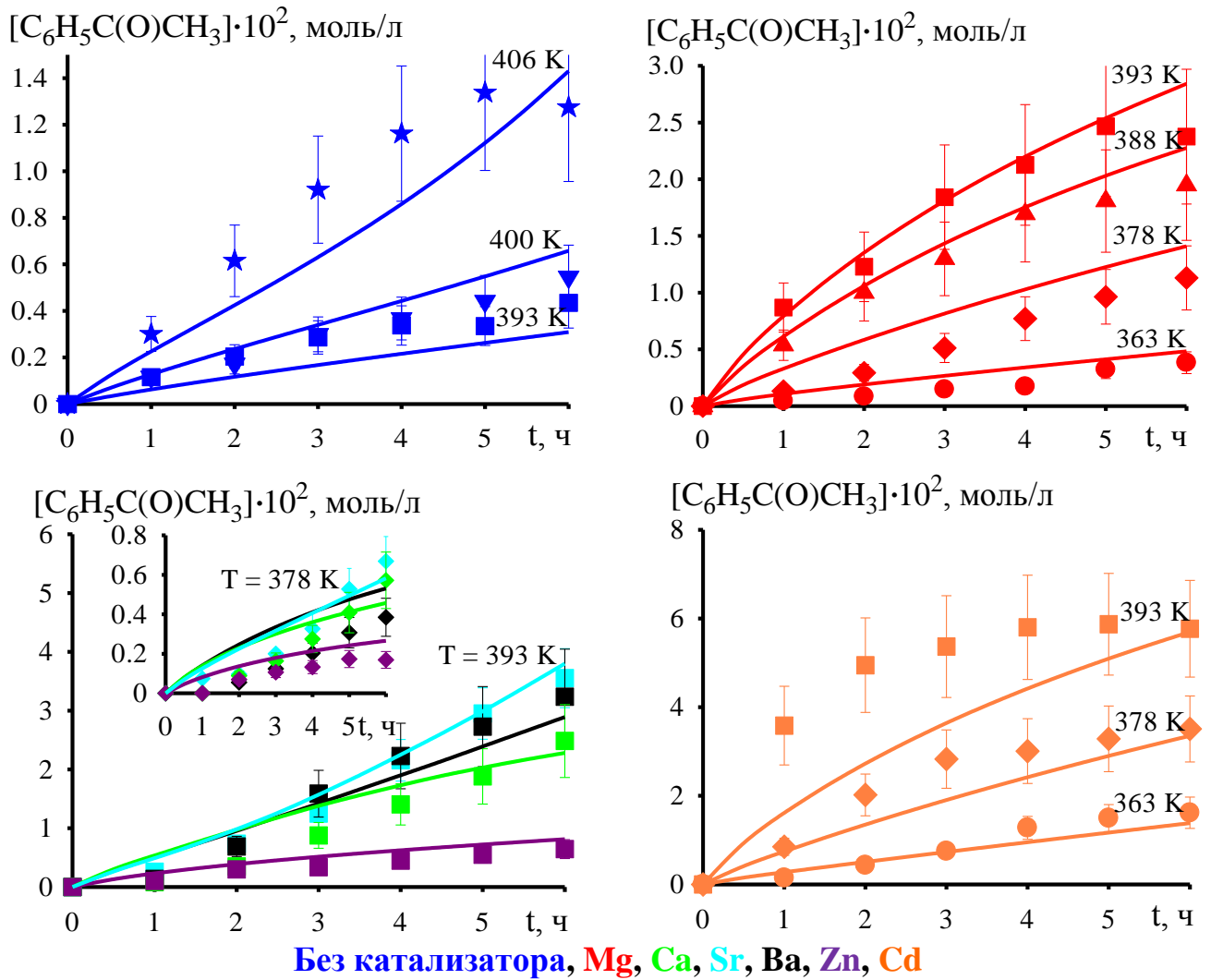
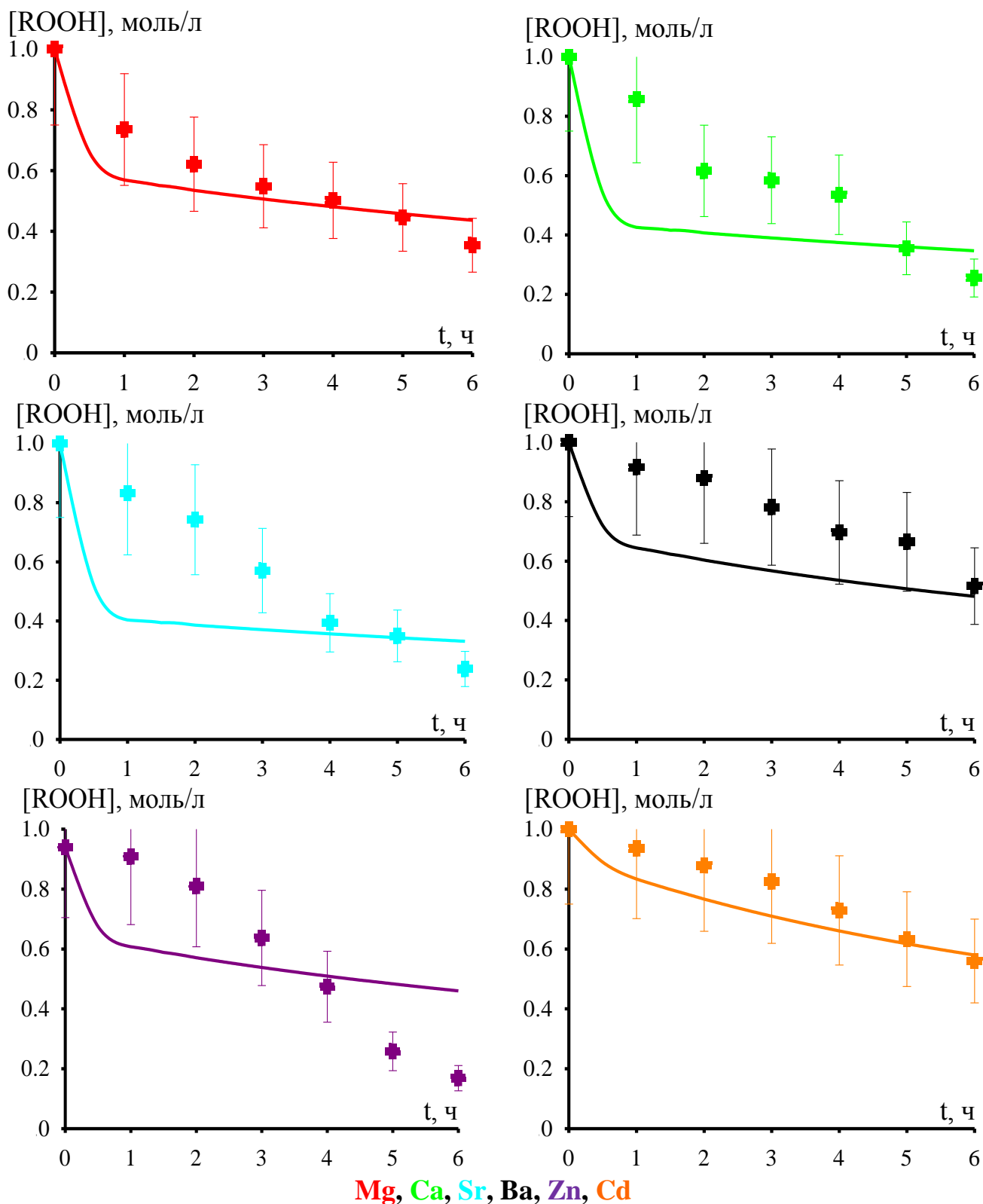


Рис. 4. Кинетика образования ацетофенона в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп (условия: $G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0): точки – эксперимент, линии – расчет по модели



Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd

Рис. 5. Кинетика разложения гидропероксида этилбензола в разложении гидропероксида этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп (условия: $G = 0$, $T = 403$ К, $P = 1$ атм, $[ROOH]_0 = 1$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0); точки – эксперимент, линии – расчет по модели

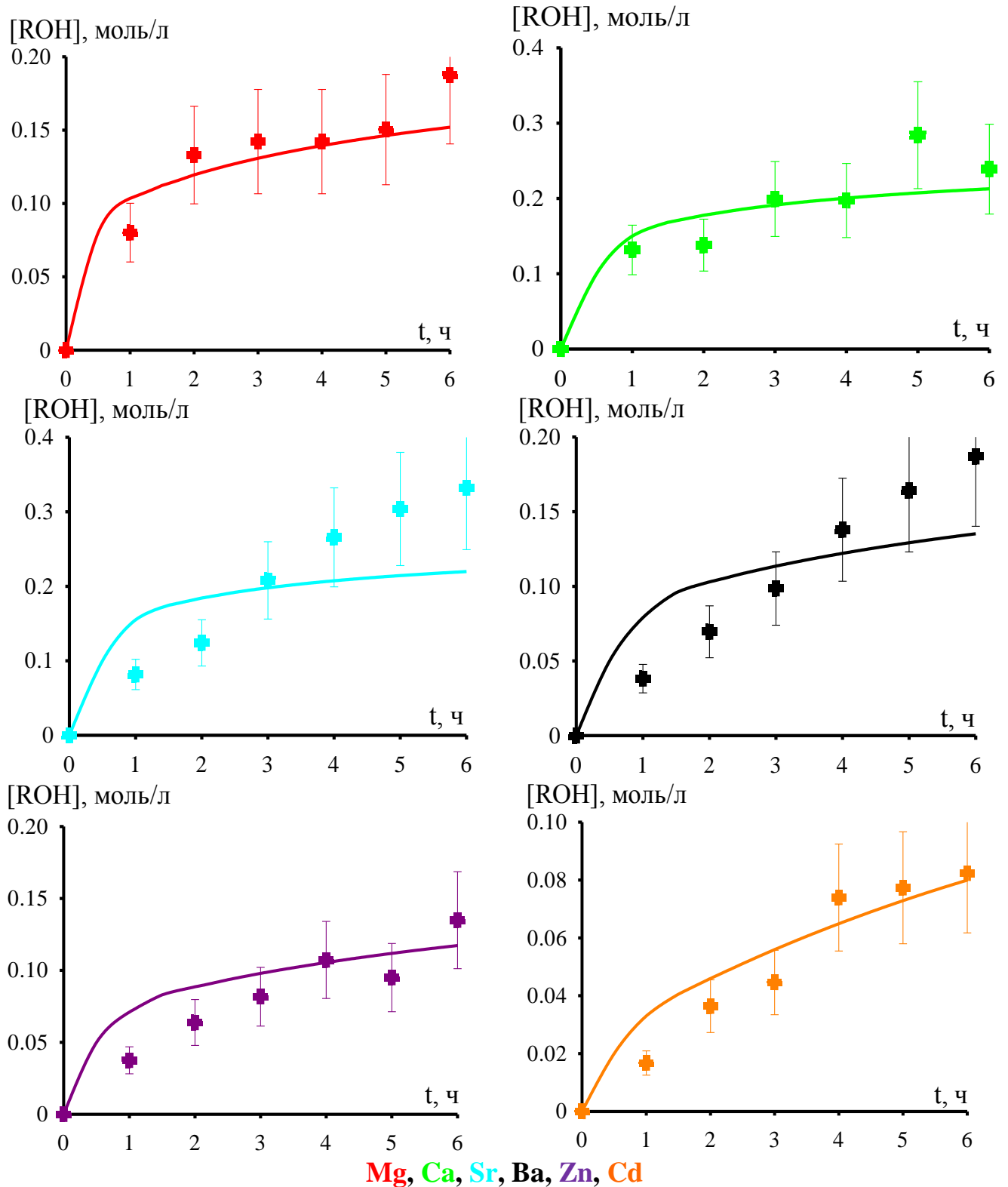


Рис. 6. Кинетика образования метилфенилкарбинола в разложении гидропероксида этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп (условия: $G = 0$, $T = 403$ К, $P = 1$ атм, $[ROOH]_0 = 1$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0); точки – эксперимент, линии – расчет по модели

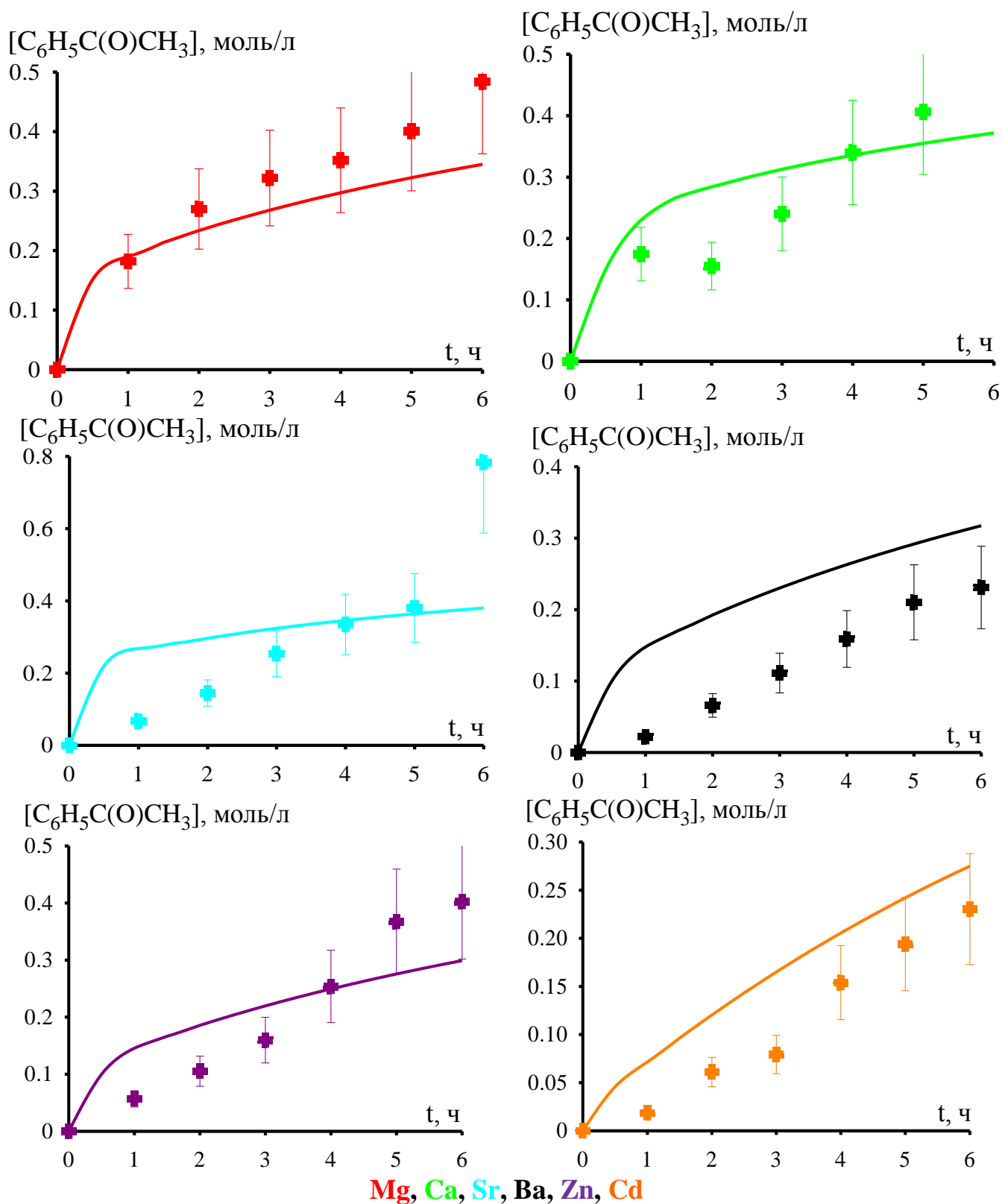


Рис. 7. Кинетика образования ацетофенона в разложении гидропероксида этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп (условия: $G = 0$, $T = 403$ К, $P = 1$ атм, $[ROOH]_0 = 1$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0); точки – эксперимент, линии – расчет по модели

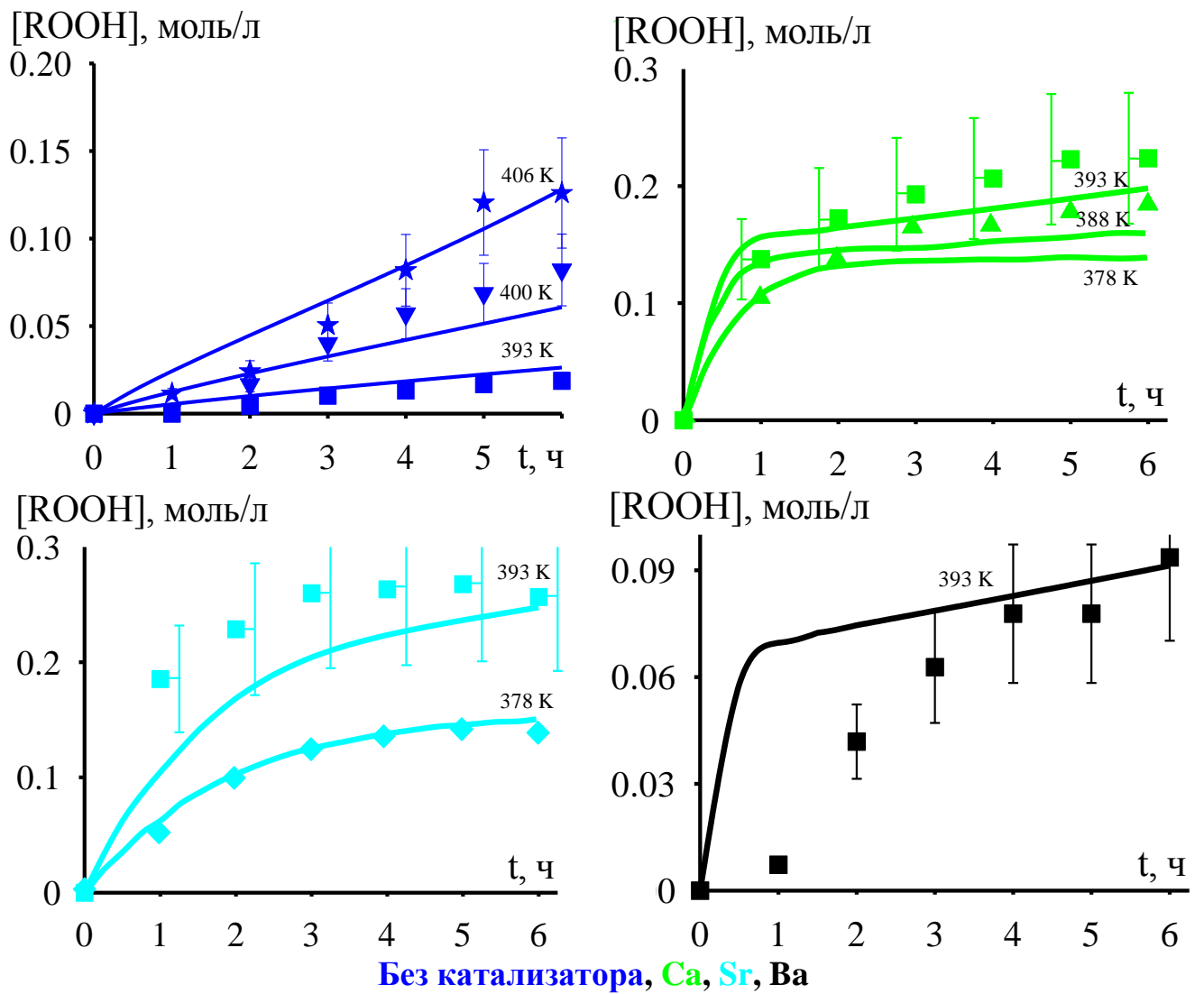


Рис. 8. Кинетика образования гидропероксида этилбензола в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы (условия: $G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0): точки – эксперимент, линии – расчет по модели

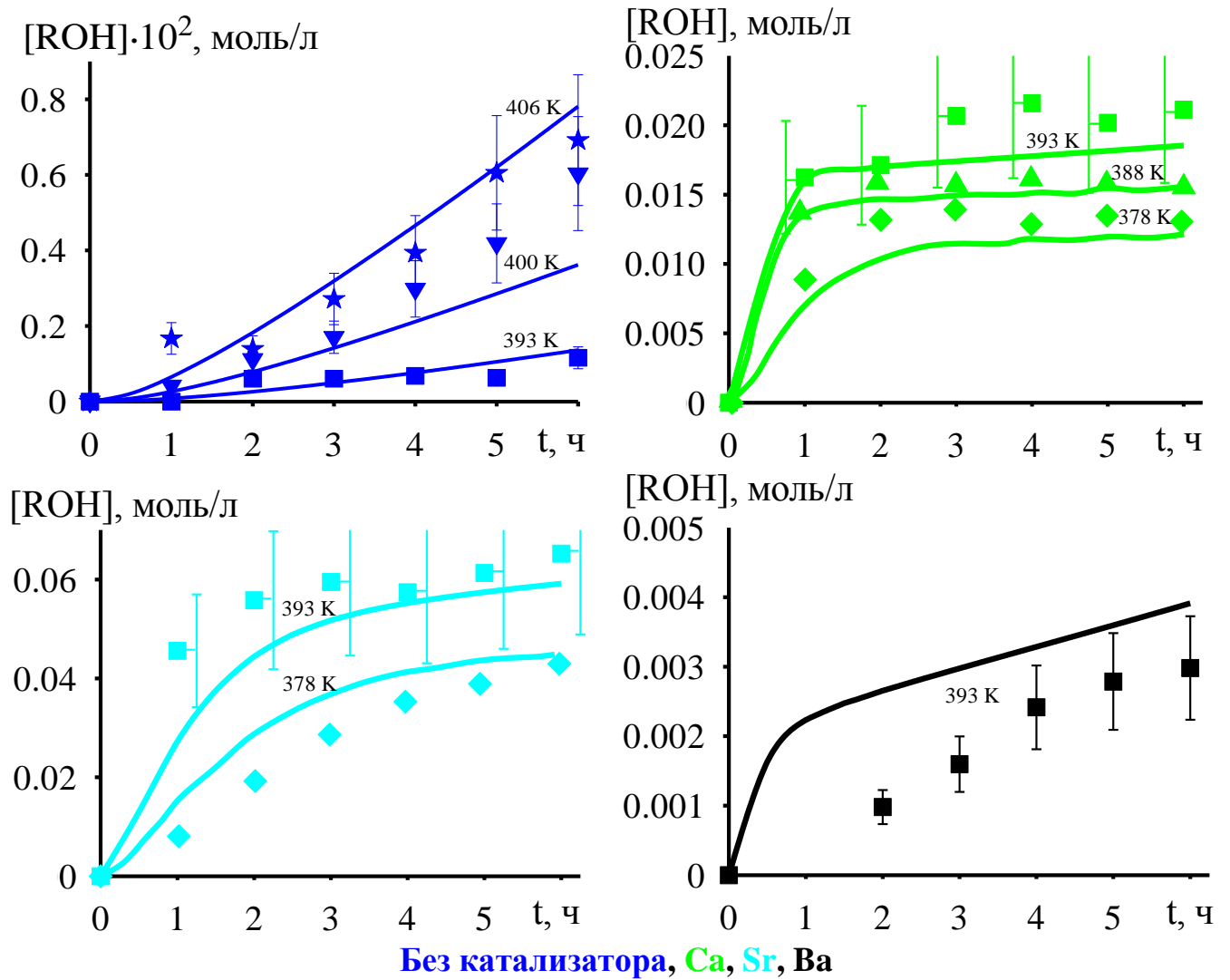
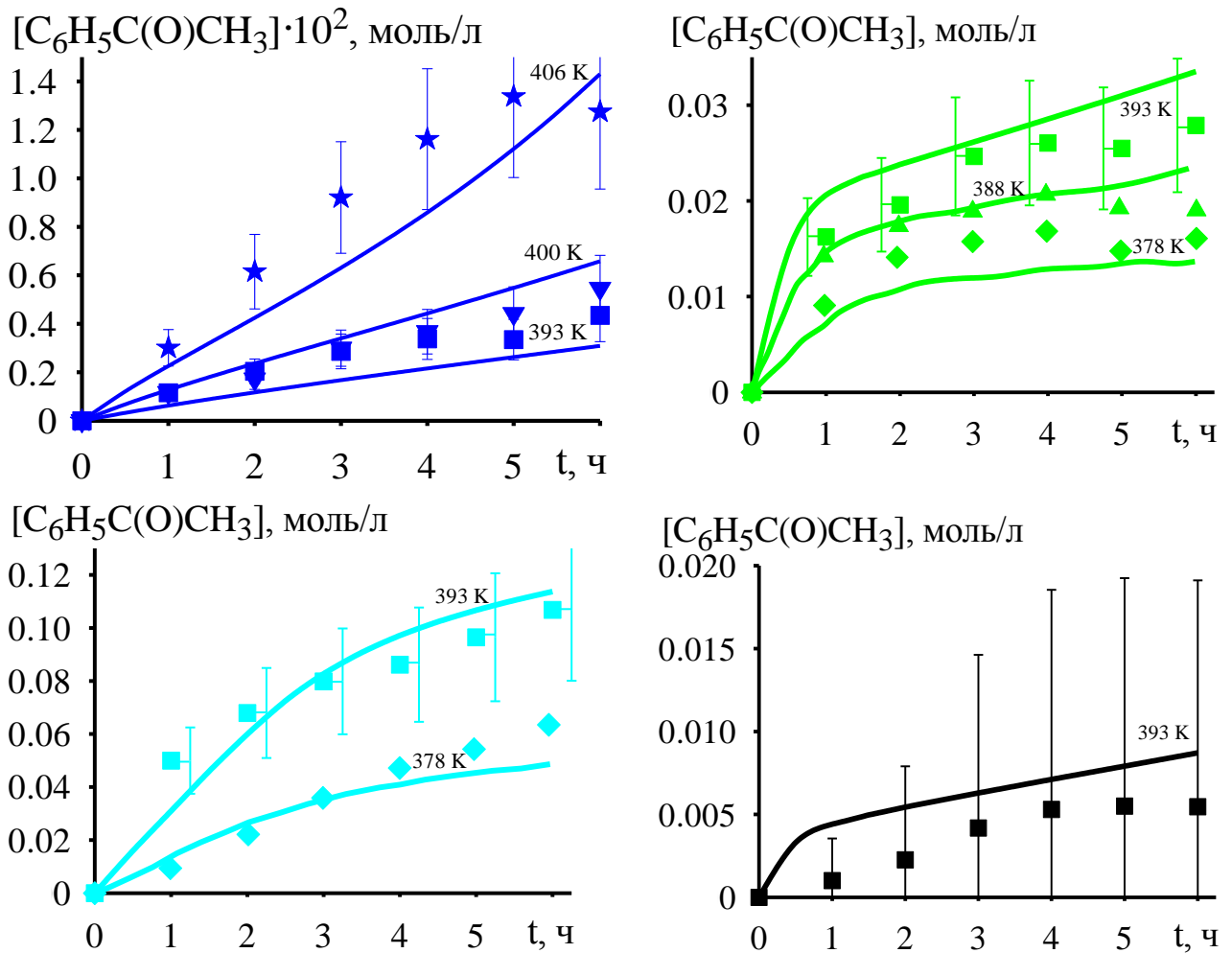


Рис. 9. Кинетика образования метилфенилкарбинола в в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы (условия: $G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0): точки – эксперимент, линии – расчет по модели



Без катализатора, Ca, Sr, Ba

Рис. 10. Кинетика образования ацетофенона в в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы (условия: $G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0): точки – эксперимент, линии – расчет по модели

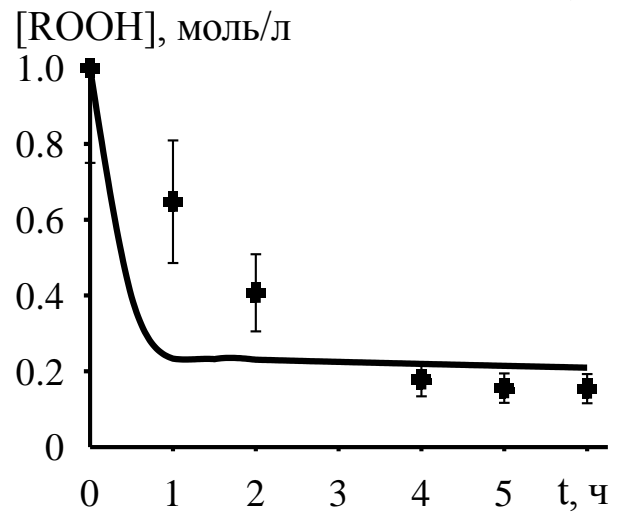
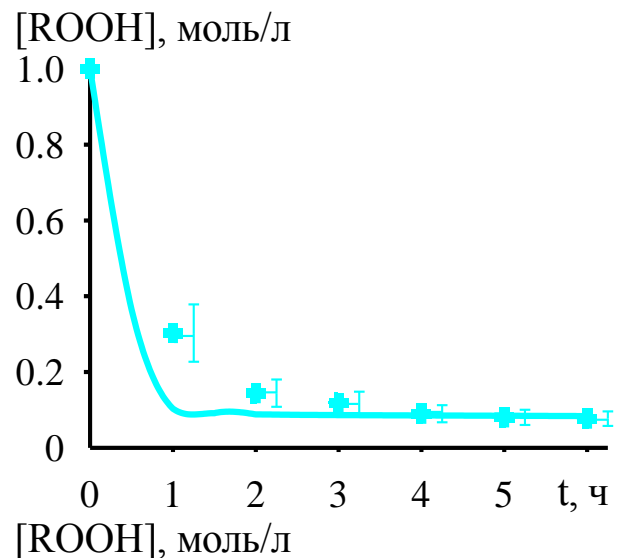
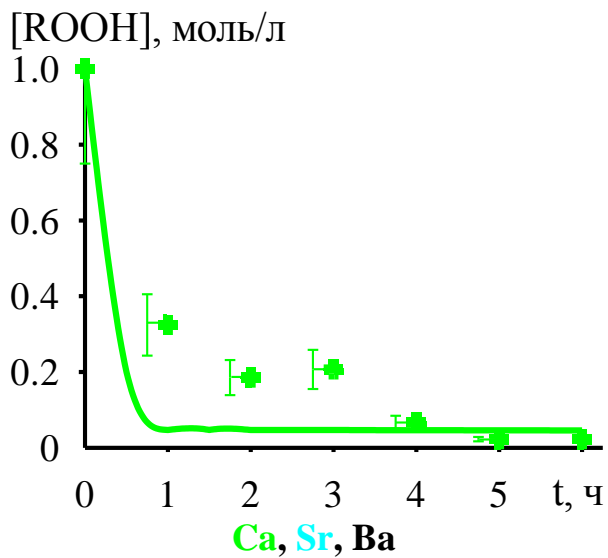


Рис. 11. Кинетика разложения гидропероксида этилбензола в разложении гидропероксида этилбензола, катализируемом комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы (условия: $G = 0$, $T = 403$ К, $P = 1$ атм, $[ROOH]_0 = 1$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0): точки – эксперимент, линии – расчет по модели

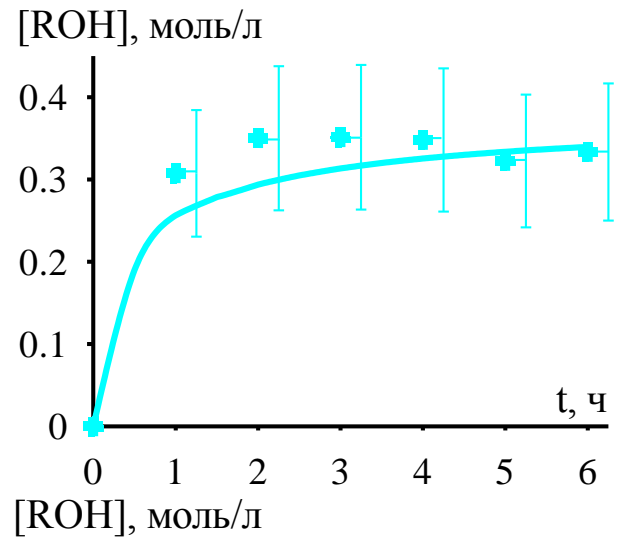
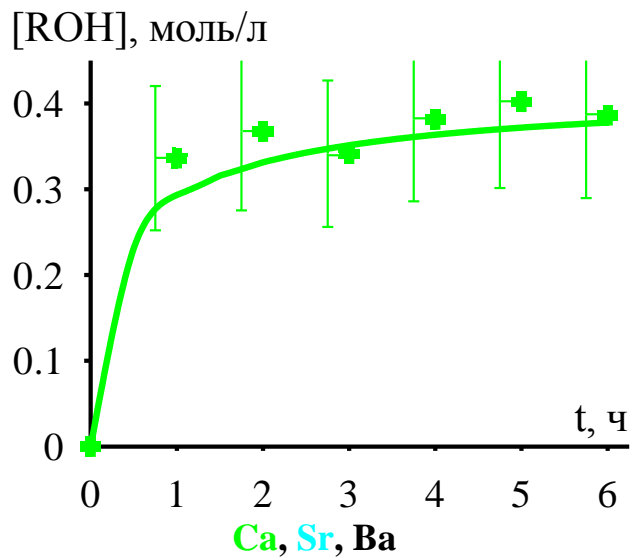
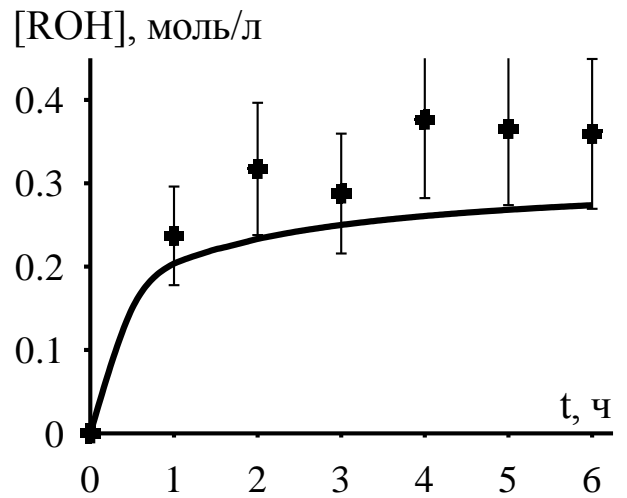


Рис. 12. Кинетика образования метилфенилкарбинола в разложении гидропероксида этилбензола, катализируемом комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы (условия: $G = 0$, $T = 403$ К, $P = 1$ атм, $[ROOH]_0 = 1$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0): точки – эксперимент, линии – расчет по модели



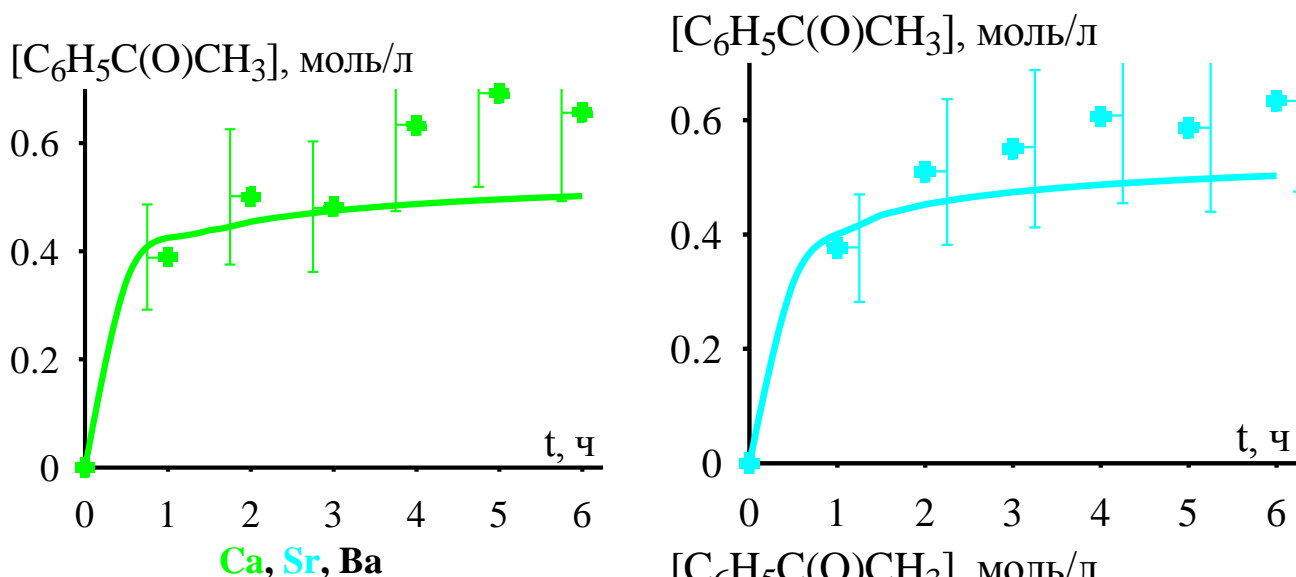


Рис. 13. Кинетика образования ацетофенона в разложении гидропероксида этилбензола, катализируемом комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы (условия: $G = 0$, $T = 403$ К, $P = 1$ атм, $[ROOH]_0 = 1$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0): точки – эксперимент, линии – расчет по модели

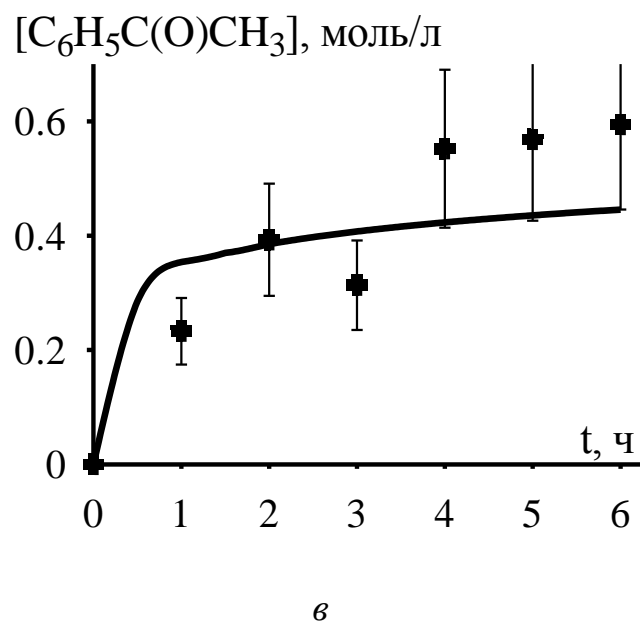


Таблица 1

Значения параметров А и Е в уравнении Аррениуса $k = A \cdot \exp(-E/(RT))$, найденные в результате решения обратных кинетических задач

Реакция	Значение параметра					
	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd
<i>I</i>	2	3	4	5	6	7
$RH + Cat \xrightarrow{k_1} RH \cdot Cat$	$2.68 \cdot 10^9$ [*] 69100	$3.69 \cdot 10^{19}$ 145500 { $4.48 \cdot 10^9$ 74800}	$3.05 \cdot 10^4$ 30300 { $8.90 \cdot 10^{13}$ 107000}	$3.30 \cdot 10^{13}$ 95800 { $2.59 \cdot 10^{15}$ 118300}	$6.26 \cdot 10^8$ 64200	$5.29 \cdot 10^{12}$ 93600
$RH \cdot Cat \xrightarrow{k_{1'}} RH + Cat$	$1.40 \cdot 10^{17}$ 128300	$5.23 \cdot 10^{14}$ 110000 { $1.68 \cdot 10^{16}$ 117900}	$1.29 \cdot 10^{17}$ 129700 { $3.72 \cdot 10^{11}$ 82800}	$1.20 \cdot 10^3$ 25900 { $3.91 \cdot 10^{10}$ 74900}	$5.82 \cdot 10^5$ 42500	$3.55 \cdot 10^{12}$ 94400
$ROOH + Cat \xrightarrow{k_2} ROOH \cdot Cat$	$3.85 \cdot 10^{18}$ 147600	$8.58 \cdot 10^{16}$ 132600 { $2.79 \cdot 10^{18}$ 141700}	$3.22 \cdot 10^{10}$ 82900 { $9.90 \cdot 10^6$ 56600}	$1.10 \cdot 10^9$ 71400 { $3.26 \cdot 10^{18}$ 141400}	$5.39 \cdot 10^{18}$ 149100	$1.05 \cdot 10^9$ 76700
$ROOH \cdot Cat \xrightarrow{k_{2'}} ROOH + Cat$	$1.29 \cdot 10^3$ 33000	$5.52 \cdot 10^{13}$ 115100 { $4.05 \cdot 10^4$ 46600}	$5.55 \cdot 10^5$ 56400 { $5.54 \cdot 10^9$ 90000}	$6.64 \cdot 10^8$ 81000 { $2.90 \cdot 10^3$ 34400}	$4.65 \cdot 10^{12}$ 102600	$7.58 \cdot 10^{10}$ 95900
$RH + O_2 \xrightarrow{k_3} R \cdot + \cdot OOH$	$7.56 \cdot 10^{14}$ 146800 { $7.56 \cdot 10^{14}$ 146800}					
$RH \cdot Cat + O_2 \xrightarrow{k_4} R \cdot + \cdot OOH + Cat$	$4.45 \cdot 10^{13}$ 102800	$9.81 \cdot 10^{16}$ 129500 { $2.24 \cdot 10^{11}$ 81600}	$1.29 \cdot 10^{17}$ 131400 { $4.50 \cdot 10^3$ 23200}	$2.43 \cdot 10^{15}$ 118400 { $4.25 \cdot 10^3$ 26000}	$5.13 \cdot 10^{10}$ 86300	$6.31 \cdot 10^{11}$ 85900
$ROOH \xrightarrow{k_5} RO \cdot + \cdot OH$	$1.40 \cdot 10^{12}$ 144200 { $1.40 \cdot 10^{12}$ 144200}					
$ROOH \cdot Cat \xrightarrow{k_6} RO \cdot + \cdot OH + Cat$	$4.71 \cdot 10^6$ 67700	$2.57 \cdot 10^4$ 47900 { $1.17 \cdot 10^{16}$ 135600}	$7.16 \cdot 10^8$ 83700 { $1.31 \cdot 10^{17}$ 140000}	$3.16 \cdot 10^7$ 79400 { $4.12 \cdot 10^{13}$ 129100}	$3.15 \cdot 10^8$ 84200	$5.12 \cdot 10^{12}$ 107500
$2ROOH \xrightarrow{k_7} ROO \cdot + RO \cdot + H_2O$	$8.02 \cdot 10^{10}$ 121500 { $8.02 \cdot 10^{10}$ 121500}					
$2ROOH \cdot Cat \xrightarrow{k_8} ROO \cdot + RO \cdot + H_2O + 2Cat$	$1.23 \cdot 10^8$ 46000	$1.22 \cdot 10^{18}$ 117500 { $2.38 \cdot 10^{10}$ 57000}	$4.11 \cdot 10^9$ 52800 { $2.98 \cdot 10^4$ 14300}	$8.04 \cdot 10^{15}$ 94000 { $1.53 \cdot 10^{16}$ 112300}	$1.10 \cdot 10^{13}$ 82600	$2.54 \cdot 10^5$ 26200
$R \cdot + O_2 \xrightarrow{k_9} ROO \cdot$	$1.94 \cdot 10^{20}$ 111900 { $1.94 \cdot 10^{20}$ 111900}					

Окончание табл. 1

<i>I</i>	2	3	4	5	6	7
$\text{RH} + \text{ROO}^\bullet \xrightarrow{k_{10}} \text{R}^\bullet + \text{ROOH}$	$2.95 \cdot 10^{19}$ 149000 $\{2.95 \cdot 10^{19}$ 149000 $\}$					
$\text{RH} \cdot \text{Cat} + \text{ROO}^\bullet \xrightarrow{k_{11}} \text{R}^\bullet + \text{ROOH} + \text{Cat}$	$3.03 \cdot 10^4$ 22600	$2.55 \cdot 10^{14}$ 105300 $\{2.68 \cdot 10^{16}$ 100300 $\}$	$4.02 \cdot 10^3$ 14500 $\{5.95 \cdot 10^{16}$ 128800 $\}$	$4.50 \cdot 10^3$ 11300 $\{3.52 \cdot 10^{14}$ 82400 $\}$	$2.21 \cdot 10^{15}$ 105500	$1.18 \cdot 10^{10}$ 68500
$\text{ROO}^\bullet \xrightarrow{k_{12}} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \bullet\text{OH}$	$2.34 \cdot 10^{16}$ 125900 $\{2.34 \cdot 10^{16}$ 125900 $\}$					
$\text{R}^\bullet + \bullet\text{OOH} \xrightarrow{k_{13}} \text{ROOH}$	$1.75 \cdot 10^7$ 50700 $\{1.75 \cdot 10^7$ 50700 $\}$					
$\text{ROO}^\bullet + \bullet\text{OH} \xrightarrow{k_{14}} \text{ROH} + \text{O}_2$	$4.17 \cdot 10^{14}$ 92600 $\{4.17 \cdot 10^{14}$ 92600 $\}$					
$\text{RO}^\bullet + \bullet\text{OH} \xrightarrow{k_{15}} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$7.89 \cdot 10^{15}$ 130200 $\{7.89 \cdot 10^{15}$ 130200 $\}$					
$2\text{RO}^\bullet \xrightarrow{k_{16}} \text{ROH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$9.31 \cdot 10^{11}$ 120000 $\{9.31 \cdot 10^{11}$ 120000 $\}$					
$\text{Cat} \xrightarrow{k_{17}} \text{Cat}'$	$2.96 \cdot 10^5$ 63000	$1.15 \cdot 10^{10}$ 96900 $\{1.37 \cdot 10^4$ 53000 $\}$	$8.96 \cdot 10^{10}$ 103800 $\{0.60 \cdot 10^3$ 44800 $\}$	$3.00 \cdot 10^3$ 42900 $\{1.45 \cdot 10^5$ 59300 $\}$	$3.16 \cdot 10^3$ 48200	$5.01 \cdot 10^{14}$ 103700
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{Cat} \xrightarrow{k_{18}} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{Cat}$	$\{7.02 \cdot 10^{11}$ 134600 $\}$					
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{RH} \cdot \text{Cat} \xrightarrow{k_{19}} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{RH} \cdot \text{Cat}$	$\{1.19 \cdot 10^{18}$ 142900 $\}$					
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{ROOH} \cdot \text{Cat} \xrightarrow{k_{20}} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{ROOH} \cdot \text{Cat}$	$\{7.78 \cdot 10^{10}$ 128600 $\}$					

* Первая цифра в ячейке – значение предэкспоненциального множителя (размерность для мономолекулярных реакций равна 1/с, для бимолекулярных реакций – л/(моль·с)) в случае катализа 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп, вторая цифра в ячейке – значение энергии активации в Дж/моль в случае катализа 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп, первая и вторая цифры в фигурных скобках – то же самое, но для катализа комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы.

Принцип равенства разности энергий активации прямой и обратной реакций в обратимой реакции тепловому эффекту обратимой реакции и независимости полученной величины теплового эффекта от катализатора в данном случае не соблюдается по следующим причинам: а) принцип основан на допущении о приблизительном равенстве предэкспоненциальных множителей прямой и обратной реакций, хотя каждый катализатор по-разному влияет на них; б) истинные механизмы обратимых реакций (1) и (2) являются сложными (многостадийными), поэтому параметры уравнения Аррениуса для прямой и обратной реакций в обратимых реакциях (1) и (2) являются комбинациями параметров для нескольких стадий; в) этот принцип находит свое строгое обоснование в рамках теории переходного состояния, согласно которой «энергия активации» (удобный для анализа эмпирический параметр) заменяется на «изменение энтальпии активации» (четко определенную термодинамическую величину) и разность изменения энтальпий активации для прямой и обратной реакций в точности равна тепловому эффекту обратимой реакции.

3.2 Определение температуры окисления этилбензола, оптимальной в аспекте обеспечения требуемых значений конверсии этилбензола и селективности

В промышленности конверсия этилбензола в окислении этилбензола обычно составляет около 10%, а максимальная селективность достигает 85% при температурах 413-433 К [15]. В работе [115] показано, что при пятичасовом окислении этилбензола оптимальная температура составляет 421 К, при этом конверсия этилбензола – 11%, а селективность – 95%. В связи с этим, прежде чем интерпретировать влияние катализаторов на кинетику окисления этилбензола с помощью кинетического моделирования, решили определить оптимальную температуру некаталитического окисления этилбензола. Для этого на кинетической модели провели вычислительные эксперименты по исследованию влияния температуры на следующие показатели некаталитического окисления этилбензола:

- концентрация гидропероксида этилбензола (рис. 14, *а*);
- конверсия этилбензола $Conv\ RH = (([RH]_0 - [RH]) / [RH]_0) \cdot 100\%$ (рис. 14, *б*);
- селективность $S = (([ROOH] - [ROOH]_0) / ([RH]_0 - [RH])) \cdot 100\%$ (рис. 14, *в*).

По результатам вычислительных экспериментов установлено:

- 1) концентрация гидропероксида этилбензола при достижении конверсии этилбензола 10% одинакова во всем диапазоне температур от 413 до 433 К и составляет 0.67 моль/л (рис. 14, *а*);
- 2) при увеличении температуры с 413 до 433 К время, необходимое для достижения конверсии этилбензола 10%, сокращается с 7 до 0.95 часа (рис. 14, *б*);
- 3) при конверсии этилбензола 10% (рис. 14, *б*) значения селективности составляют: 78% (413 К), 81% (418 К), 83% (423 К), 84% (428 К), 83% (433 К), – см. рис. 14, *в*, – 81% (438 К), 77% (443 К);
- 4) после достижения конверсии этилбензола 10% (рис. 14, *б*) дальнейший рост конверсии этилбензола приводит к резкому снижению селективности независимо от температуры (рис. 14, *в*).

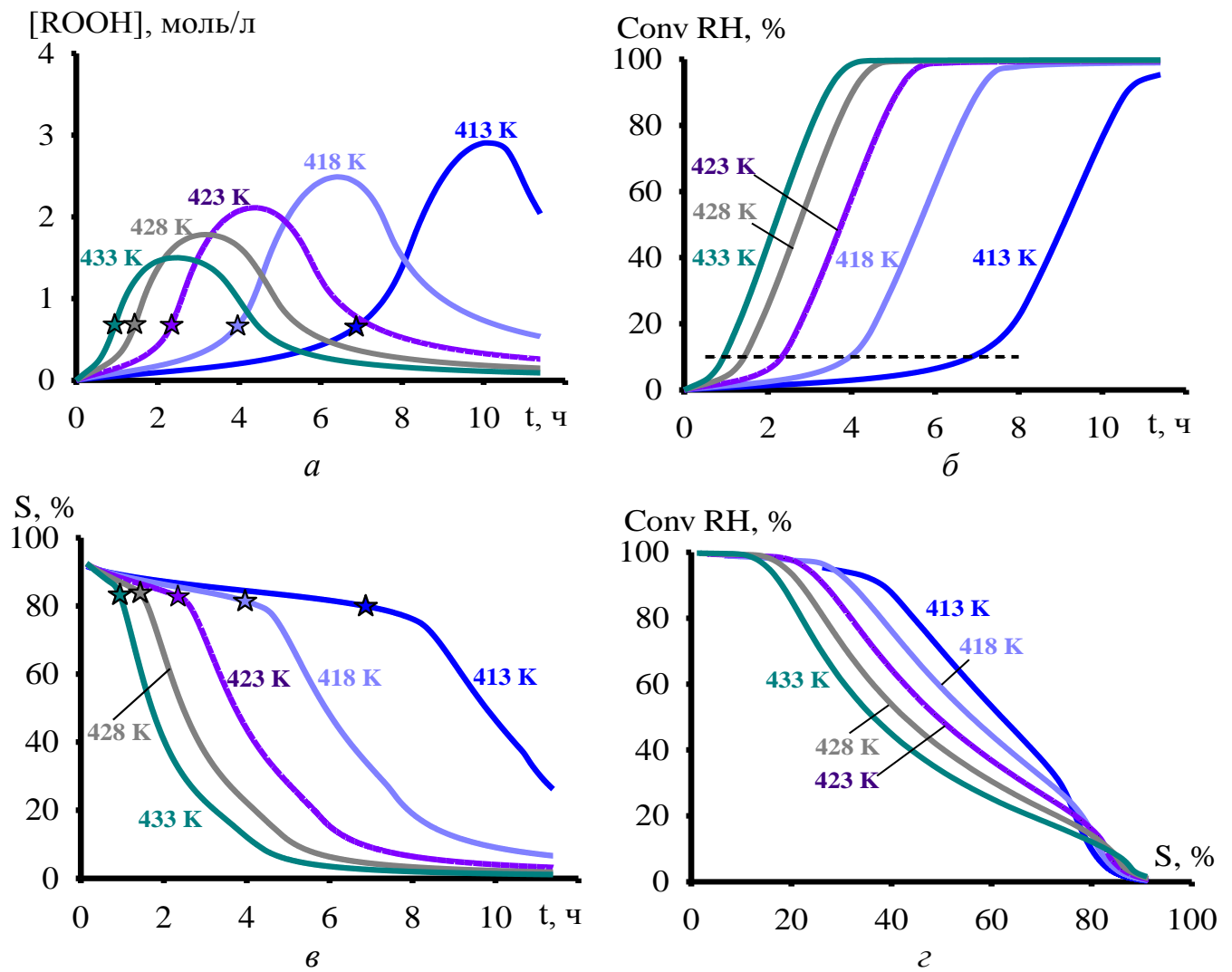


Рис. 14. Временные зависимости концентрации гидропероксида этилбензола (а), конверсии этилбензола (б) и селективности (в) и связь «конверсия этилбензола – селективность» (г) в некаталитическом окислении этилбензола при различных температурах (здесь и на рис. 15-27, 31 – результаты вычислительных экспериментов на кинетической модели); условия: $G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0; ★ – конверсия этилбензола 10%

В итоге показано, что оптимальная температура проведения окисления этилбензола составляет 428 К: она обеспечивает при конверсии этилбензола 10% максимальную селективность 84% (рис. 14, в). Повышение конверсии этилбензола выше 10% приводит к снижению селективности (рис. 14, г), что говорит о сильном распаде гидропероксида этилбензола. Именно поэтому в промышленности стремятся поддерживать конверсию на уровне не более 10% [15]. В дальнейшем для проведения вычислительных экспериментов на

кинетической модели, результаты которых представлены ниже, использовали температуру 428 К.

3.3 Интерпретация влияния 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп как катализаторов на кинетику окисления этилбензола с помощью кинетического моделирования

Влияние металлов 2 и 12 групп в составе 2-этилгексаноатов на окисление этилбензола при температуре 428 К исследовали с использованием кинетической модели, при этом рассматривали два случая:

1) окисление этилбензола в лабораторных условиях (рис. 15): $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, начальные концентрации остальных соединений (за исключением катализаторов) равны 0;

2) окисление этилбензола в промышленных условиях (рис. 16): $[RH]_0 = 8.163$ моль/л, $[ROOH]_0 = 0.022$ моль/л $\approx 0.35\%$ масс. (значение $[ROOH]_0$ взято из работы [115]), начальные концентрации остальных соединений (за исключением катализаторов) равны 0.

Показано, что при добавлении гидропероксида этилбензола как инициатора к этилбензолу в отсутствие катализаторов время достижения конверсии этилбензола 10% сокращается незначительно (на 7.6%) – см. рис. 15, а, 16, а. Зависимости концентрации гидропероксида этилбензола, конверсии этилбензола и селективности от времени процесса окисления этилбензола в отсутствие и в присутствии гидропероксида этилбензола как инициатора для одного и того же катализатора также практически идентичны (рис. 15 и 16). Поэтому далее будем интерпретировать данные вычислительных экспериментов только для окисления этилбензола в отсутствие гидропероксида этилбензола как инициатора.

Применение катализаторов позволяет сохранить значение селективности, сопоставимое со значением селективности промышленного окисления этилбензола, и сократить время достижения конверсии этилбензола 10% при следующих начальных концентрациях катализаторов (для каждой начальной

концентрации выделены катализаторы, позволяющие сократить это время сильнее всего):

1) 1 ммоль/л – селективность в присутствии всех катализаторов примерно равна селективности некаталитического окисления этилбензола (рис. 15, в, 16, в); время достижения конверсии этилбензола 10% сокращается с 1.5 ч (некаталитическое окисление этилбензола) до 0.92 ч в присутствии 2-этилгексаноата Ca (рис. 15, б);

2) 5 ммоль/л – селективность в присутствии 2-этилгексаноатов Sr, Ba, Zn и Cd не отличается от некаталитического окисления этилбензола, в присутствии остальных катализаторов наблюдается пониженная селективность (рис. 15, е, 16, е); время достижения конверсии этилбензола 10% сокращается с 1.5 ч (некаталитическое окисление этилбензола) до 0.62, 0.86, 0.88, 1.03 ч в присутствии 2-этилгексаноатов Ba, Sr, Zn, Cd соответственно (рис. 15, д);

3) 10 ммоль/л – селективность в присутствии 2-этилгексаноата Cd аналогична некаталитическому окислению этилбензола, в то время как остальные катализаторы демонстрируют значительно меньшую селективность (рис. 15, и, 16, и); время достижения конверсии этилбензола 10% сокращается с 1.5 ч (некаталитическое окисление этилбензола) до 0.92 ч в присутствии 2-этилгексаноата Cd (рис. 15, з).

При изменении начальных концентраций 2-этилгексаноатов Mg, Ca, Sr, Ba, Zn и Cd скорость образования гидропероксида этилбензола (до 0.5 ч) в окислении этилбензола изменяется в рядах следующим образом:

1) $Ca \approx Ba \geq Mg > Cd \approx Zn \approx Sr$ при 1 ммоль/л (рис. 15, а, 16, а);

2) $Ca \approx Mg > Ba \geq Sr \geq Zn \approx Cd$ при 5 ммоль/л (рис. 15, г, 16, г);

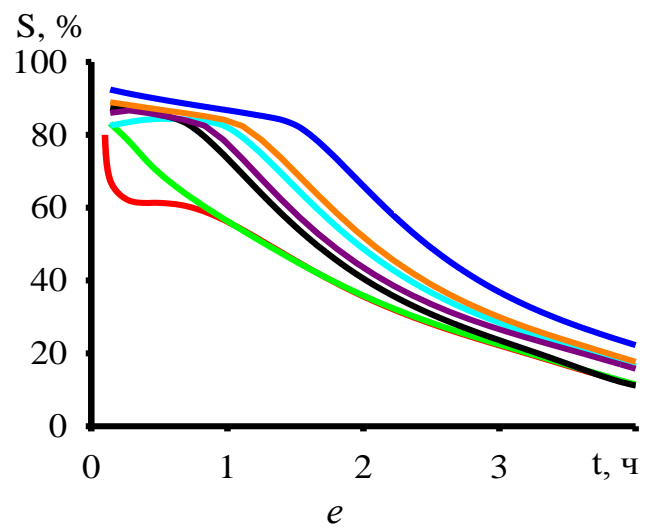
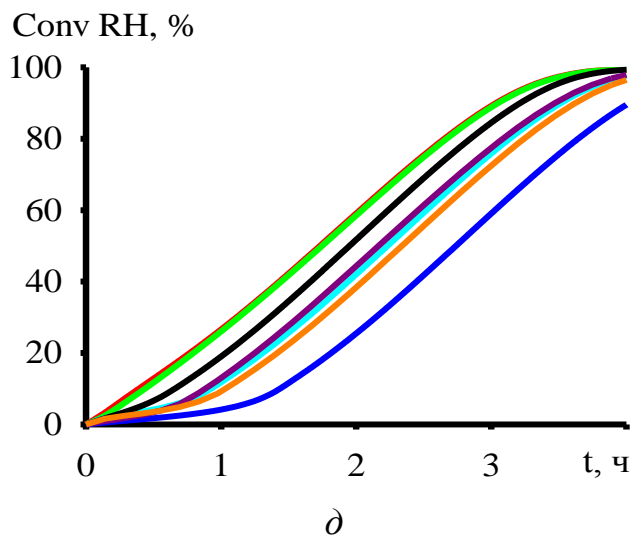
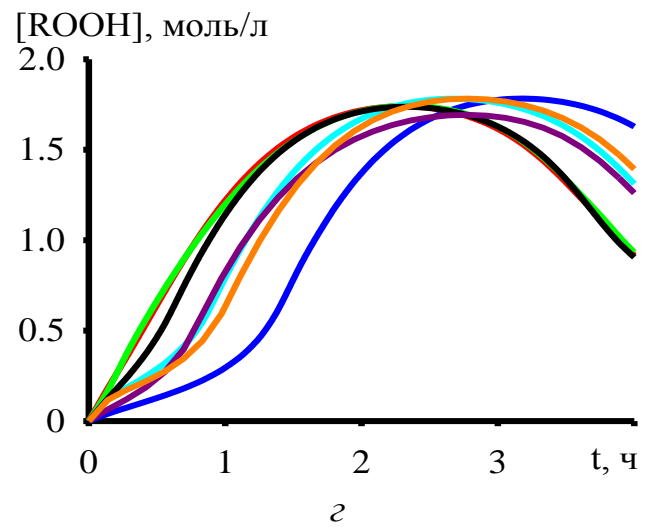
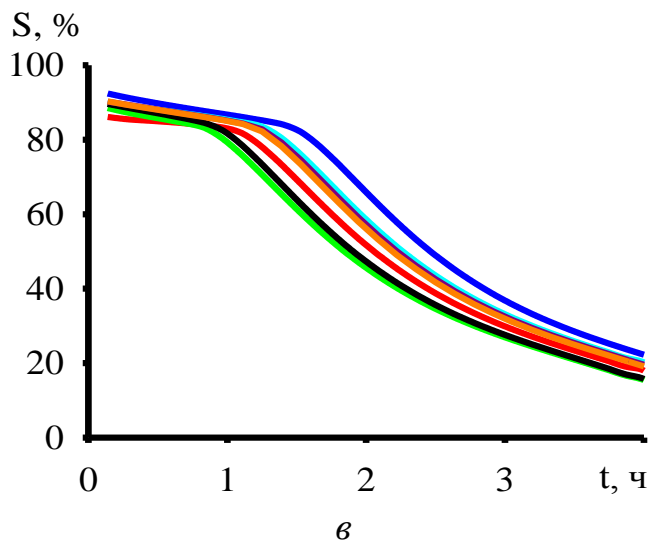
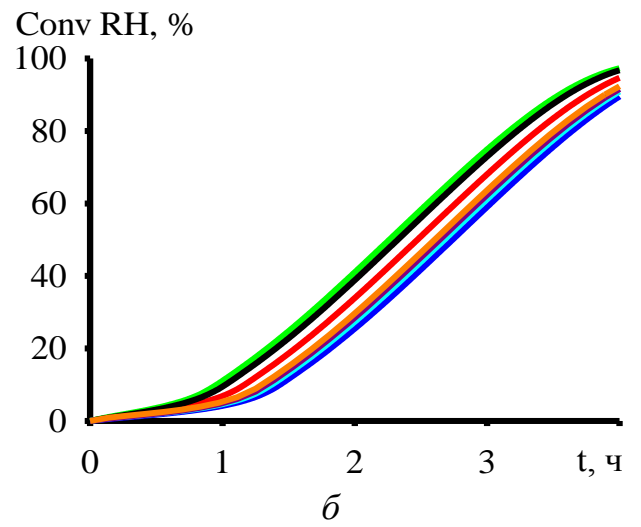
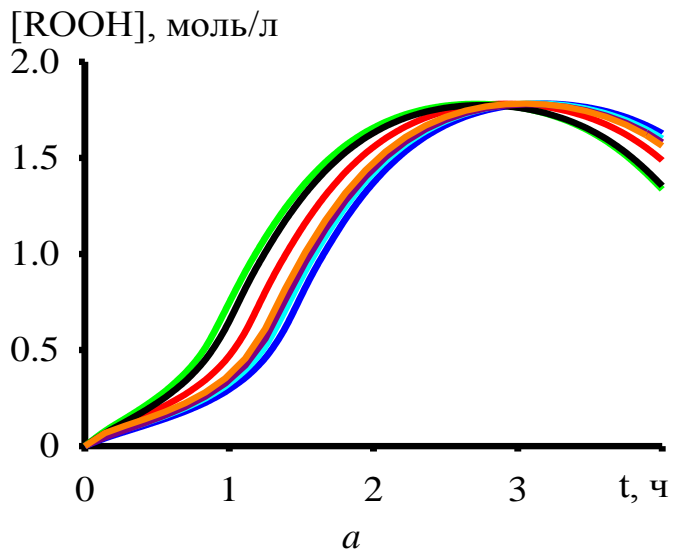
3) $Sr \approx Ca \approx Ba \approx Mg \approx Zn \geq Cd$ при 10 ммоль/л (рис. 15, ж, 16, ж).

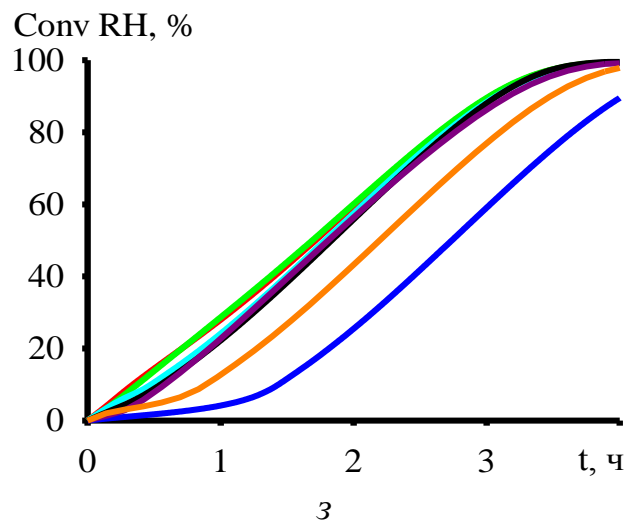
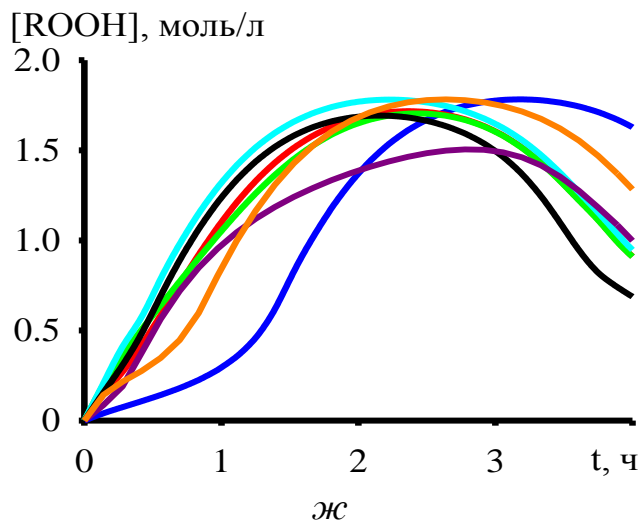
Из результатов проведенных вычислительных экспериментов (рис. 15 и 16) следуют общие выводы:

1) начальная концентрация катализатора 5 ммоль/л в общем случае является оптимальной, так как при начальной концентрации катализатора 1 ммоль/л время достижения конверсии этилбензола 10% уменьшается незначительно, а при

начальной концентрации катализатора 10 ммоль/л резко снижается селективность;

2) из всех рассмотренных катализаторов окисления этилбензола при их начальной концентрации 5 ммоль/л наиболее эффективными являются 2-этилгексаноаты Ва и Sr, так как они сохраняют селективность 83% и сильнее остальных катализаторов сокращают время достижения конверсии этилбензола 10% – с 1.5 ч (без катализатора) до 0.62 и 0.86 ч в присутствии 2-этилгексаноатов Ва и Sr соответственно.





Без катализатора, **Mg, Ca, Sr, Ba,**
Zn, Cd

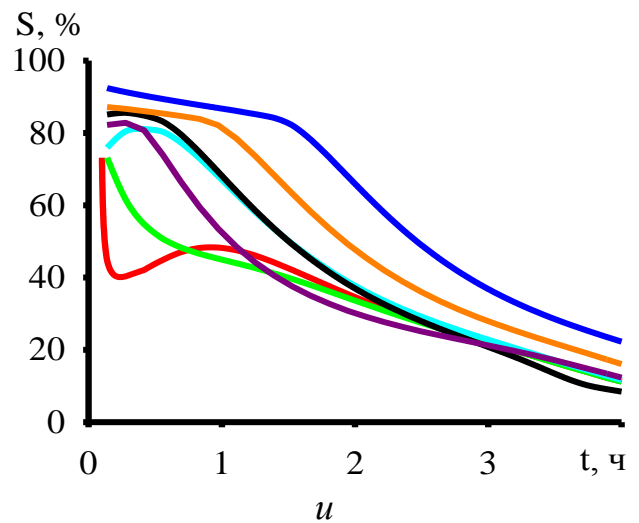
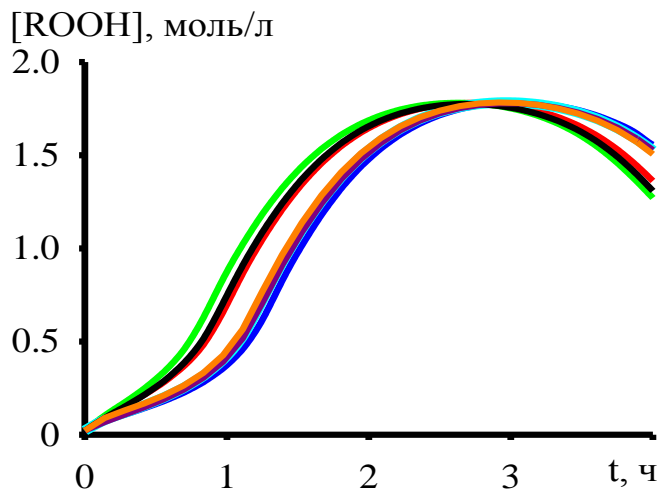
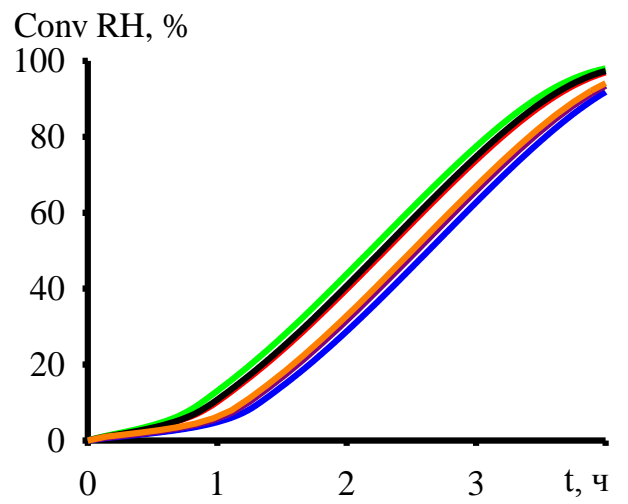


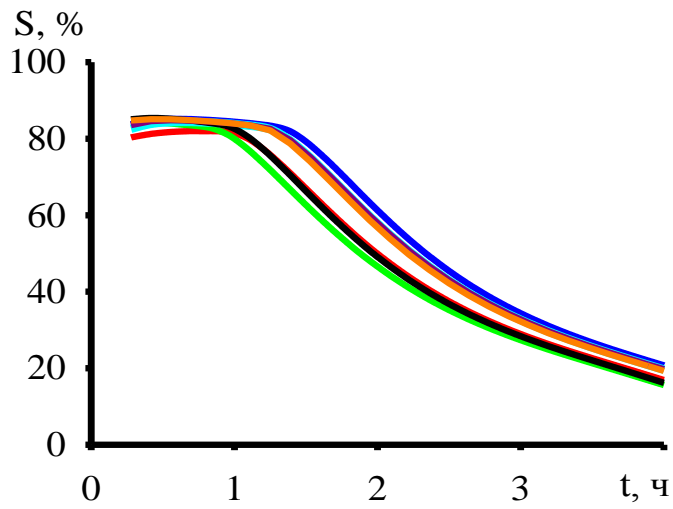
Рис. 15. Временные зависимости концентрации гидропероксида этилбензола (*a, z, ж*), конверсии этилбензола (*б, д, з*) и селективности (*в, е, и*) в окислении этилбензола; условия: $G = 0.3$ л/мин, $T = 428$ К, $P = 1$ атм; начальные концентрации: $[Cat]_0 = 1$ (*a-v*), 5 (*z-e*), 10 (*ж-и*) ммоль/л, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0



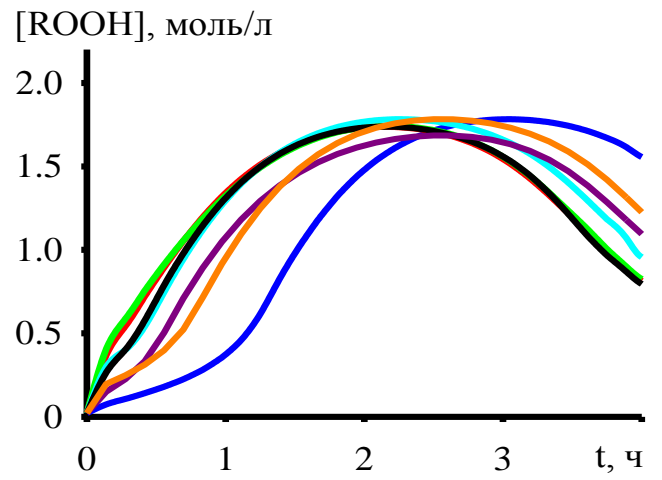
a



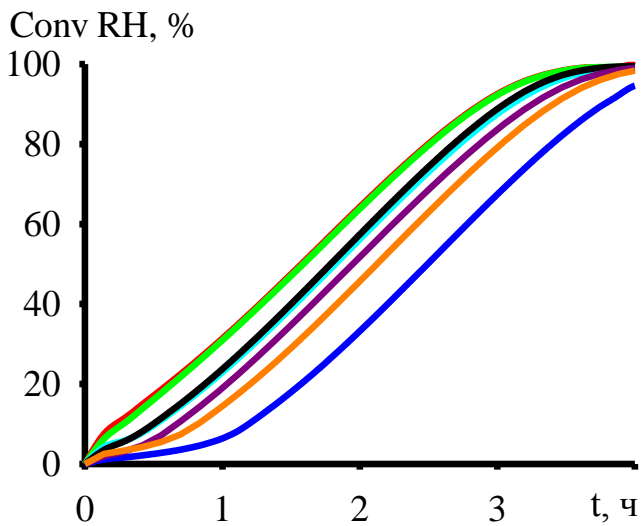
б



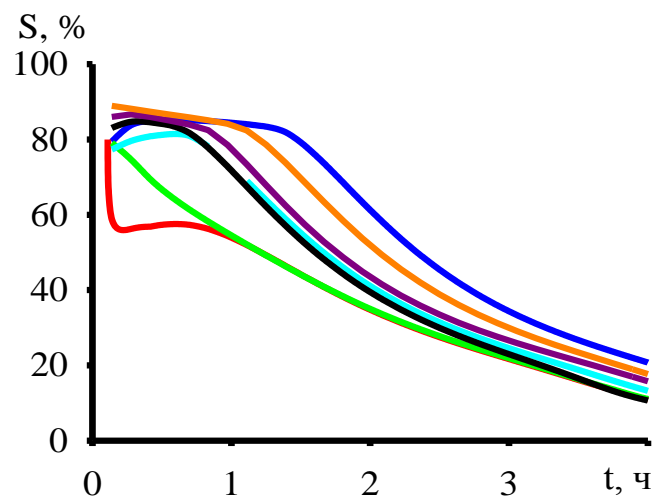
в



г



д



е

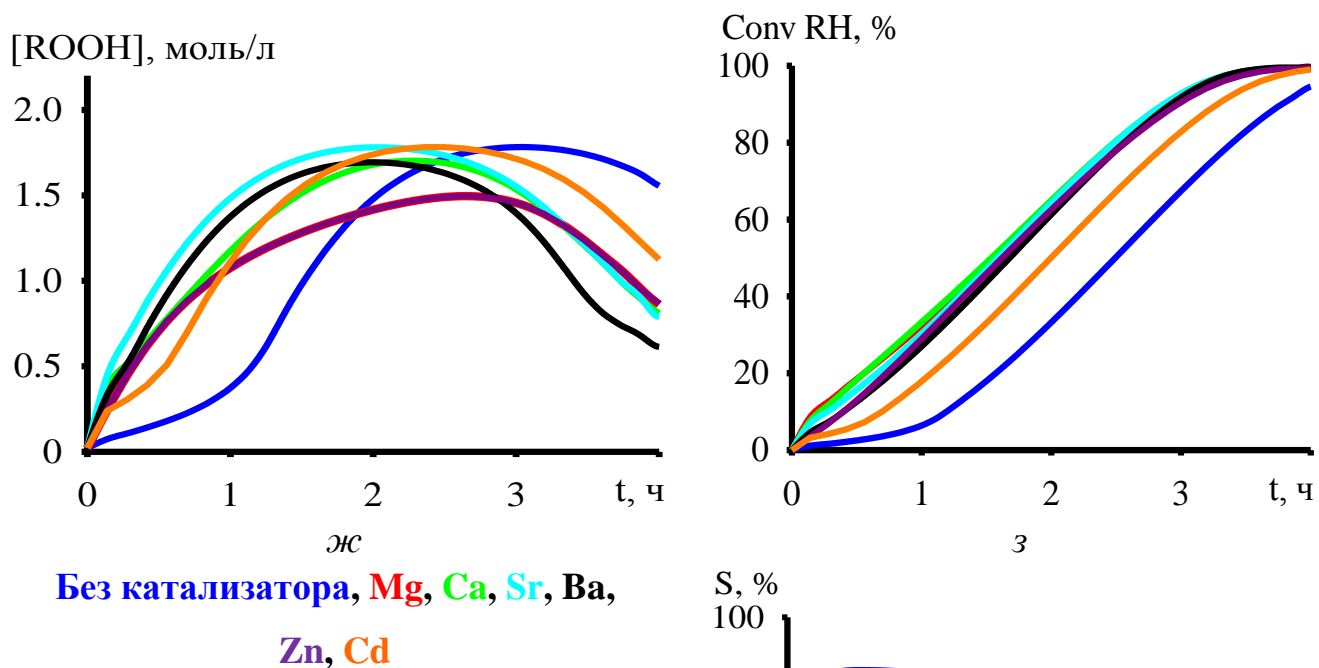


Рис. 16. Временные зависимости концентрации гидропероксида этилбензола (*a, z, ж*), конверсии этилбензола (*б, д, з*) и селективности (*в, e, и*) в окислении этилбензола; условия: $G = 0.3$ л/мин, $T = 428$ К, $P = 1$ атм; начальные концентрации: $[Cat]_0 = 1$ (*a-e*), 5 (*z-e*), 10 (*ж-и*) ммоль/л, $[RH]_0 = 8.163$ моль/л, $[ROOH]_0 = 0.022$ моль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0

С увеличением начальной концентрации 2-этилгексаноатов Mg, Ca, Sr, Ba, Zn и Cd (от 1 до 10 ммоль/л, рис. 17) при температуре 428 К скорость образования гидропероксида этилбензола изменяется следующим образом:

1) в случае применения 2-этилгексаноатов Mg, Ca и Ba сначала увеличивается, а затем незначительно уменьшается или увеличивается с торможением (2-этилгексаноат Ba);

2) в случае применения 2-этилгексаноатов Sr, Zn и Cd монотонно увеличивается.

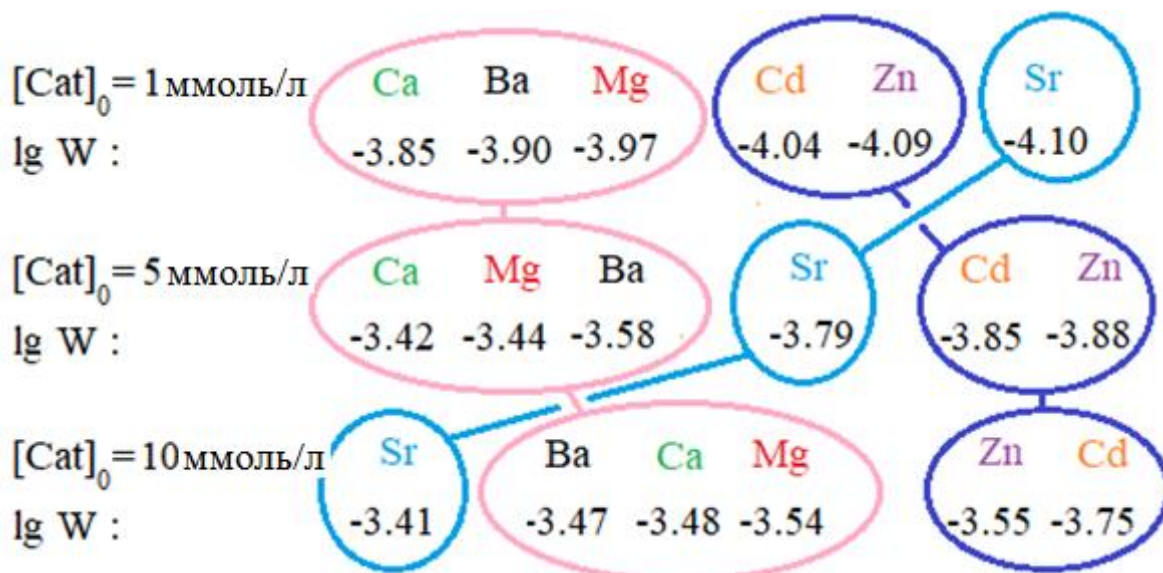


Рис. 17. Зависимость десятичного логарифма скорости образования гидропероксида этилбензола (W в моль/(л·с)) при 0.5 ч окисления этилбензола от начальных концентраций катализаторов; условия (здесь и на рис. 18-27, 31): $G = 0.3$ л/мин, $T = 428$ К, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, начальные концентрации остальных соединений (за исключением катализаторов) равны 0

Поэтому 2-этилгексаноаты Mg, Ca, Sr, Ba, Zn и Cd разделили на две группы в зависимости от влияния их начальной концентрации в диапазоне 1-10 ммоль/л на скорость образования гидропероксида этилбензола (рис. 17):

- 1) 2-этилгексаноаты Mg, Ca и Ba;
- 2) 2-этилгексаноаты Sr, Zn и Cd (качественно начальная концентрация данных катализаторов на скорость процесса окисления влияет одинаково, но в случае 2-этилгексаноата Sr это влияние количественно заметно сильнее, см. рис. 17).

Скорости образования гидропероксида этилбензола при увеличении начальных концентраций катализаторов (от 1 до 100 ммоль/л) сначала увеличиваются, а затем либо, как в присутствии 2-этилгексаноата Mg, Ca или Zn, уменьшаются, либо, как в присутствии 2-этилгексаноата Sr, Ba или Cd, выходят на плато (рис. 18). Объясним эти закономерности на примере процессов в присутствии 2-этилгексаноатов Ca и Sr. Каждый из этих двух катализаторов является характерным представителем одной из выделенных двух групп катализаторов, качественно отличающихся влиянием начальной концентрации

катализатора (как в диапазоне 1-10 ммоль/л, так и в диапазоне 1-100 ммоль/л) на скорость образования гидропероксида этилбензола.

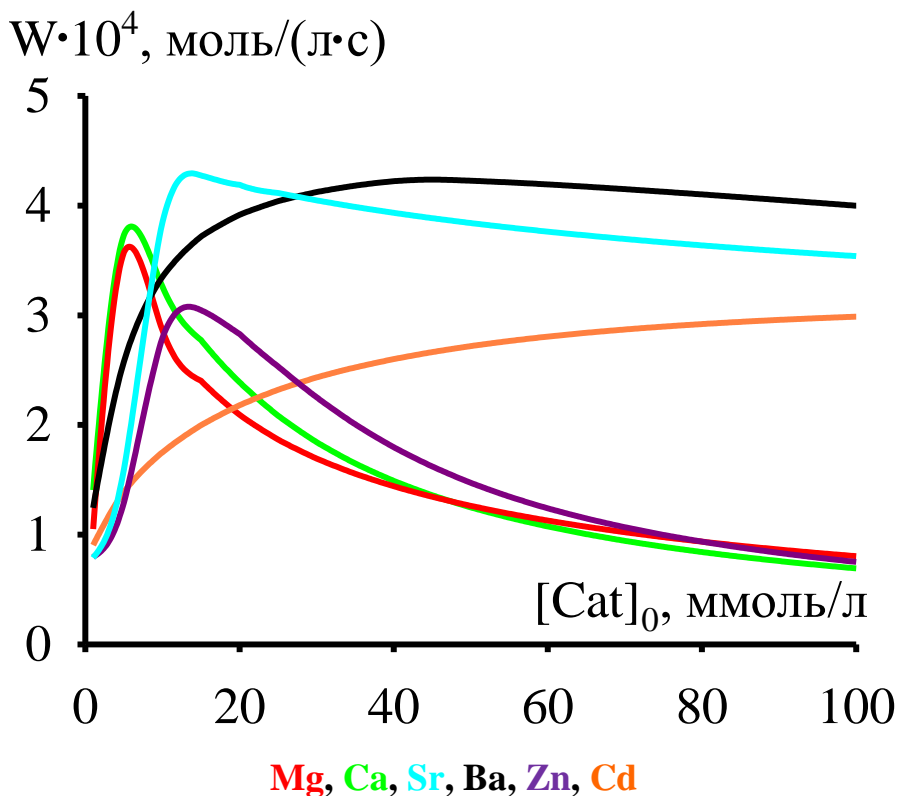
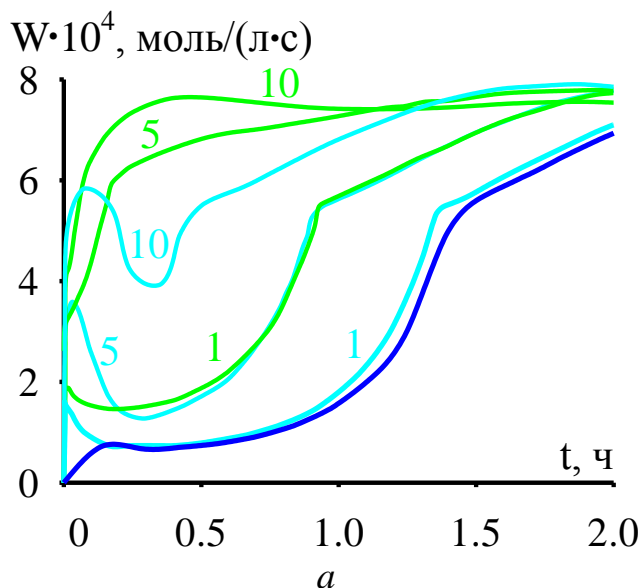


Рис. 18. Зависимости скоростей образования гидропероксида этилбензола (W) при 0.5 ч окисления этилбензола от начальных концентраций катализаторов

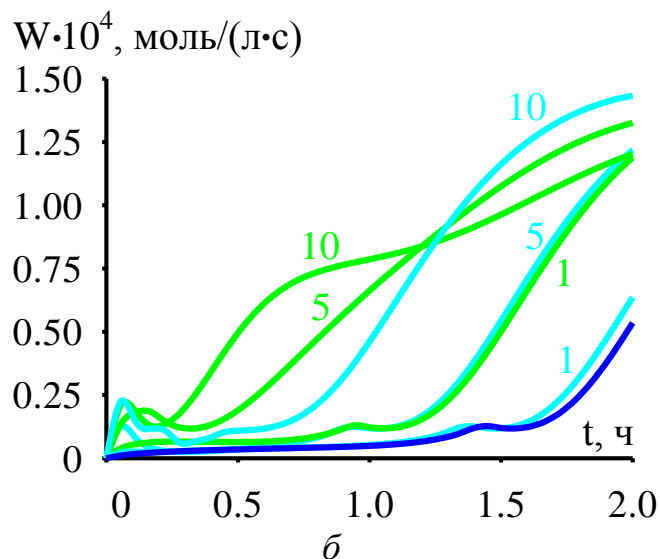
Катализаторы одновременно ускоряют реакции образования и распада гидропероксида этилбензола, причем с определенной начальной концентрации катализатора распад гидропероксида этилбензола может начать превалировать над его образованием. Косвенным свидетельством этого является изменение скоростей образования целевого (рис. 19, *a*) и побочных продуктов (рис. 19, *б*, *в*) и изменение соотношения концентраций радикалов ROO^{\bullet} (рис. 21, *a*) и RO^{\bullet} (рис. 21, *в*) при увеличении начальной концентрации катализатора.

С увеличением начальной концентрации 2-этилгексаноат Ca в большей степени по сравнению с 2-этилгексаноатом Sr повышает скорости образования не только гидропероксида этилбензола, но и метилфенилкарбинола и ацетофенона (рис. 19). Поэтому наблюдается значительное снижение селективности в присутствии 2-этилгексаноата Ca (рис. 15, *e*, *и* и рис. 16, *e*, *и*).

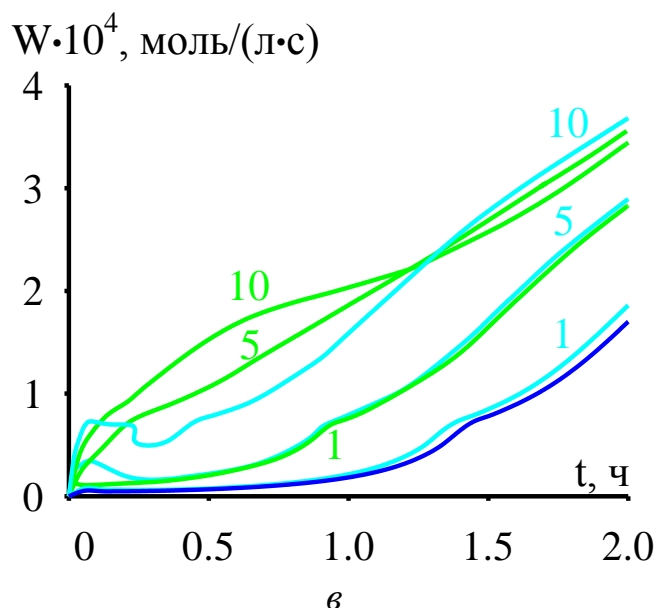


Без катализатора, Ca, Sr

Рис. 19. Временные зависимости скоростей образования гидропероксида этилбензола (а), метилфенилкарбинола (б), ацетофенона (в) в окислении этилбензола; цифры у кривых – $[Cat]_0$ в ммоль/л



$W \cdot 10^4$, моль/(л·с)



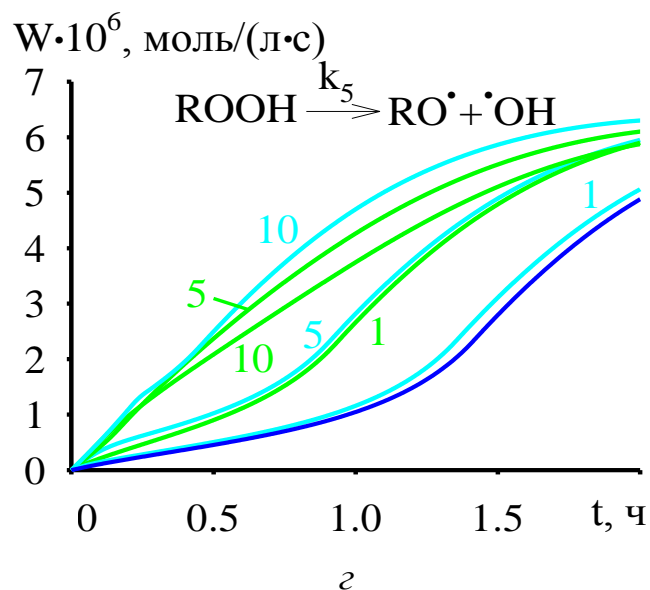
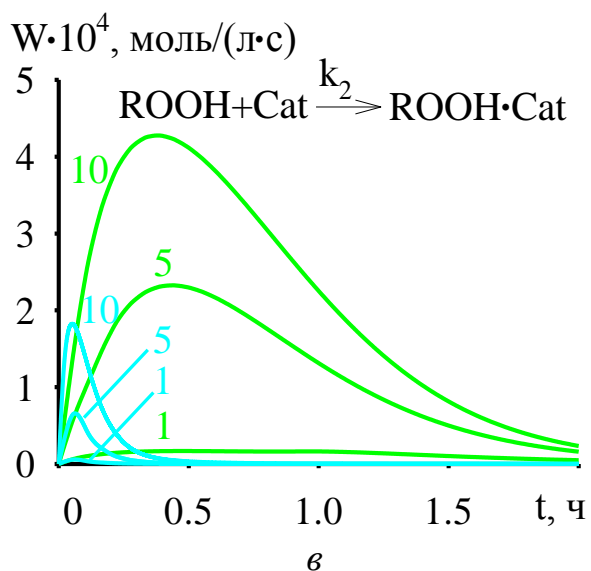
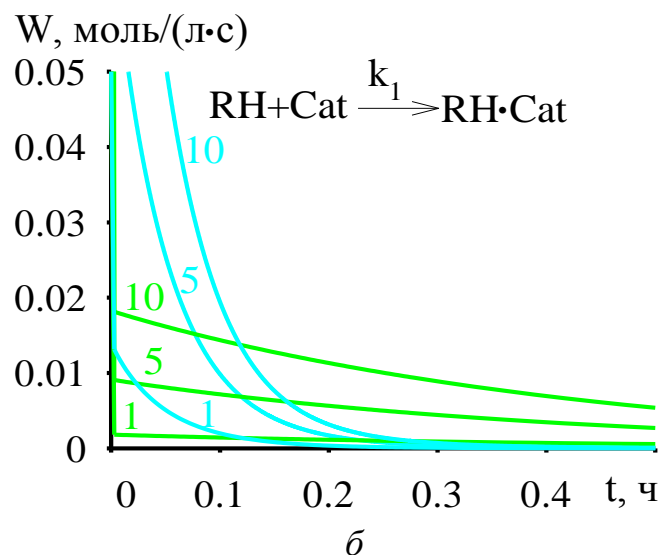
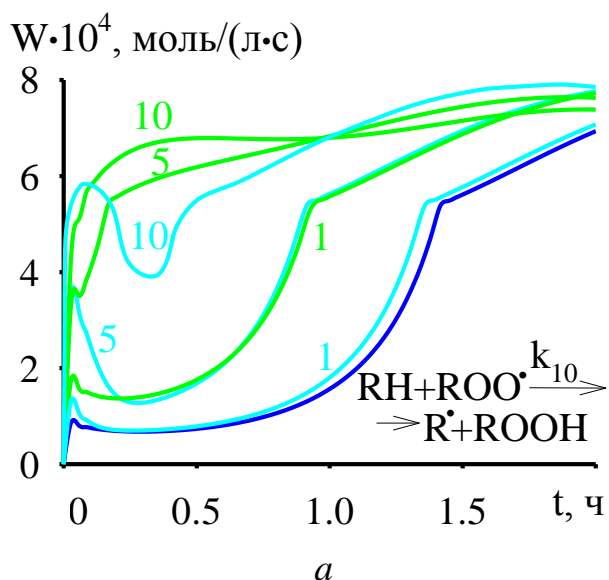
Согласно кинетической схеме (см. п. 3.1), гидропероксид этилбензола образуется по реакциям (10) и (11). Скорость реакции (10) равна общей скорости образования гидропероксида этилбензола (ср. рис. 20, а и рис. 19, а), которая, в свою очередь, пропорциональна концентрации радикала ROO^\bullet (рис. 21, а).

При начальных концентрациях 2-этилгексаноата Sr 1, 5, 10 ммоль/л после достижения первого максимума наблюдается снижение скоростей образования гидропероксида этилбензола, метилфенилкарбинола и ацетофенона (рис. 19). Для 2-этилгексаноата Ca скорость образования гидропероксида этилбензола в основном увеличивается с увеличением времени процесса или остается постоянной при достижении значения $7 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с) (рис. 19, а), в то время как

скорости образования метилфенилкарбинола и ацетофенона имеют в основном близкую к линейной временную зависимость (рис. 19, б, в).

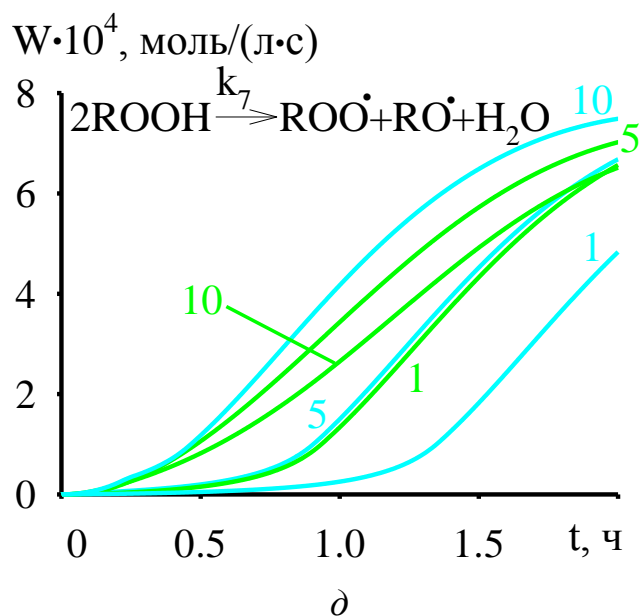
Уменьшение скорости образования гидропероксида этилбензола после достижения первого максимума вызвано уменьшением скоростей образования промежуточных аддуктов $RH \cdot Cat$ (прямая реакция в обратимой реакции (1), рис. 20, б) и $ROOH \cdot Cat$ (прямая реакция в обратимой реакции (2), рис. 20, в) и уменьшением концентраций катализаторов (рис. 21, б) по реакции (17), которая формально отражает переход катализатора в неактивную форму (например, вследствие термического распада, отравления примесями, перехода в неактивное соединение; в случае катализа окисления этилбензола комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы переход катализатора в неактивную форму происходит как по реакции (17), так и по реакциям (18)-(20)).

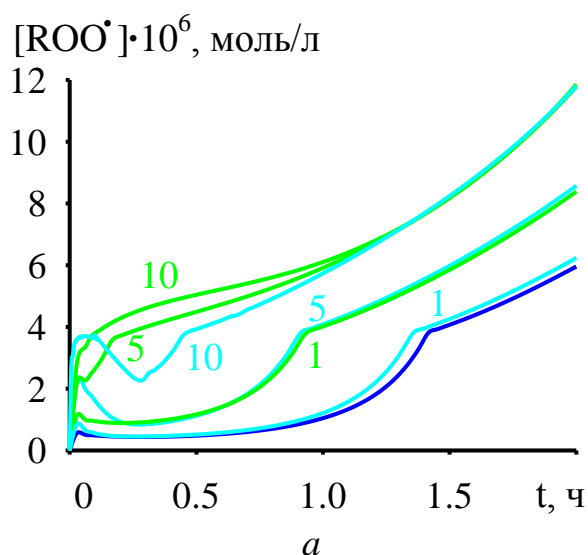
Увеличение скоростей образования метилфенилкарбинола и ацетофенона (рис. 19, б, в) связано с увеличением скоростей распада гидропероксида этилбензола по реакциям (5) (рис. 20, з) и (7) (рис. 20, д) и образованием радикалов $RO \cdot$ (рис. 21, в) и $ROO \cdot$ (рис. 21, а). Временные зависимости концентраций радикалов $RO \cdot$ и $ROO \cdot$ от начальной концентрации 2-этилгексаноатов Ca и Sr (рис. 21, в, а) объясняют снижение селективности (рис. 15, в, е, и и рис. 16, в, е, и): из радикала $RO \cdot$ образуется метилфенилкарбинол (преимущественно по реакции (16) – ср. вид кривых на рис. 19, б и рис. 21, в), а из радикала $ROO \cdot$ – ацетофенон (преимущественно по реакции (12) – ср. вид кривых на рис. 19, в и рис. 21, а).



Без катализатора, Ca, Sr

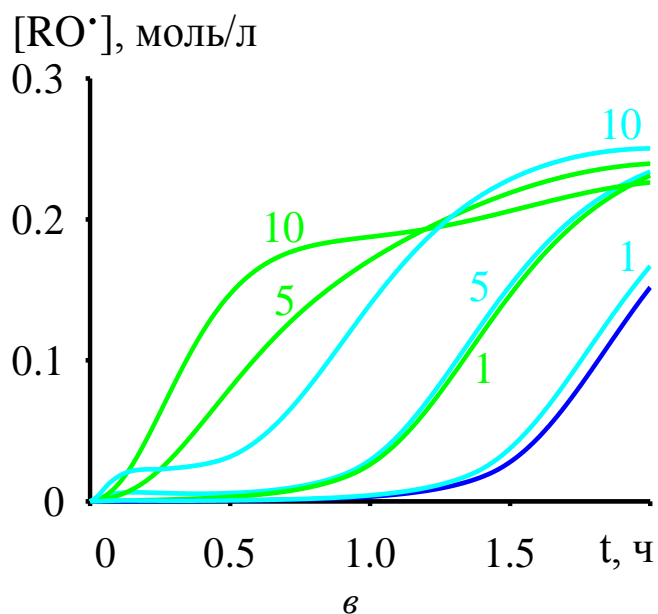
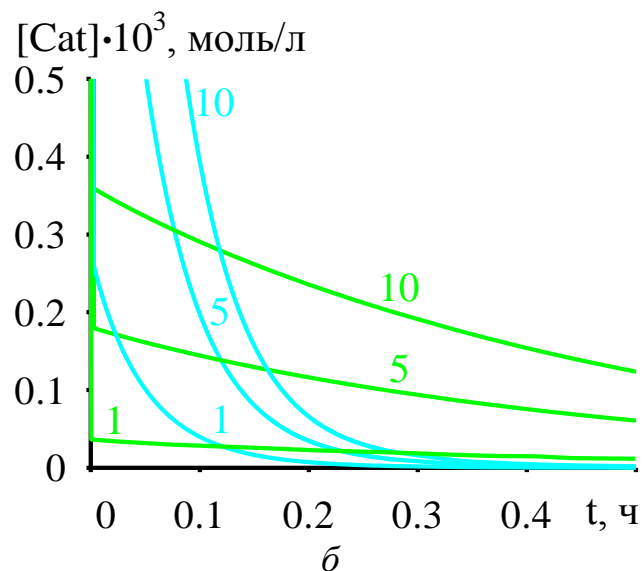
Рис. 20. Временные зависимости скоростей реакций: (10) – *a*, (1) – *б*, (2) – *в*, (5) – *г*, (7) – *д*, – в окислении этилбензола; цифры у кривых – $[Cat]_0$ в ммоль/л





Без катализатора, Ca, Sr

Рис. 21. Временные зависимости концентраций пероксильного радикала этилбензола (а), катализатора (б), оксильного радикала этилбензола (в) в окислении этилбензола; цифры у кривых – $[Cat]_0$ в ммоль/л



Концентрации промежуточных аддуктов $RH \cdot Cat$ для всех катализаторов на десятичный порядок больше концентраций промежуточных аддуктов $ROOH \cdot Cat$ (рис. 22). Данный факт показывает, что скорость образования гидропероксида этилбензола в каталитическом окислении этилбензола зависит, в первую очередь, от способности рассматриваемых катализаторов образовывать промежуточный аддукт $ROOH \cdot Cat$, а не $RH \cdot Cat$, и от лабильности этого аддукта (чем лабильнее, тем выше скорость его распада, выше концентрация радикалов $ROO \cdot$ и, следовательно, выше скорость окисления).

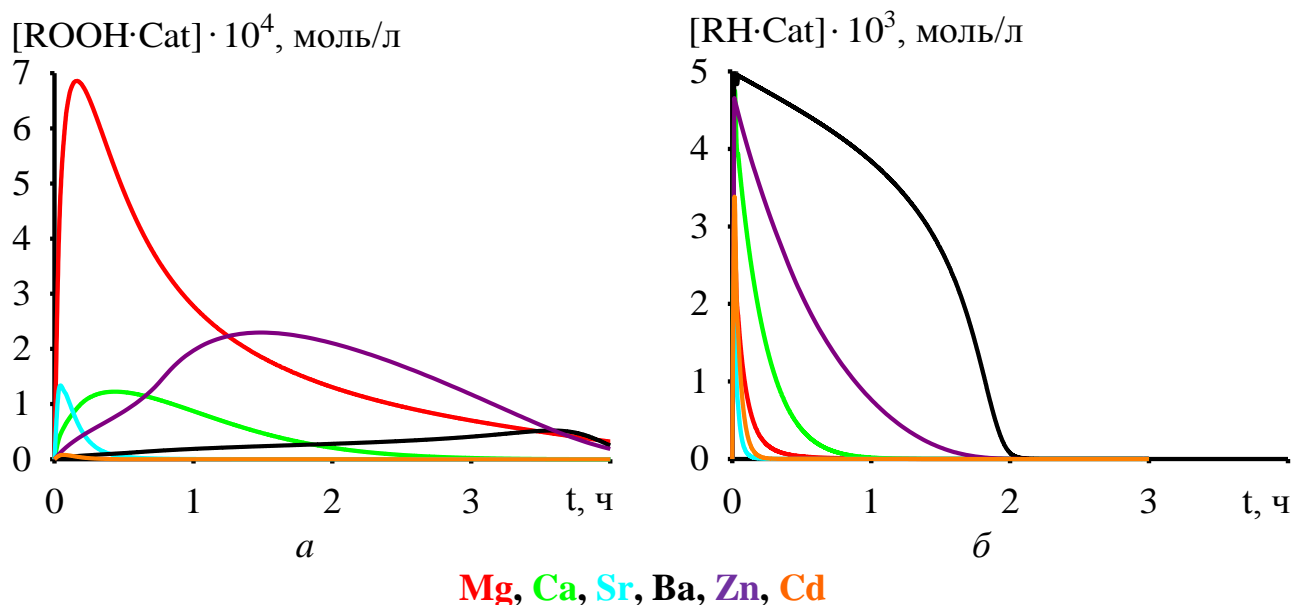


Рис. 22. Временные зависимости концентраций промежуточных аддуктов $ROOH \cdot Cat$ (а) и $RH \cdot Cat$ (б) в окислении этилбензола; начальные концентрации катализаторов $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л

Скорость образования промежуточного аддукта $ROOH \cdot Cat$ на начальном этапе процесса достигает максимального значения, а затем уменьшается. По скорости образования промежуточного аддукта $ROOH \cdot Cat$ на начальном этапе процесса (до 0.5 ч) катализаторы располагаются в ряд: $Mg \approx Sr > Ca > Zn > Ba \approx Cd$ (рис. 22, а). Для всех рассмотренных катализаторов наблюдается снижение селективности в течение 4-х ч окисления этилбензола (рис. 15, е и рис. 16, е). Это снижение селективности объясняется тем, что при распаде промежуточного аддукта $ROOH \cdot Cat$ по реакциям (6) и (8) образуются радикалы $RO \cdot$ и $ROO \cdot$, которые, в свою очередь, приводят к образованию побочных продуктов (метилфенилкарбинола и ацетофенона) по реакциям (16) и (12), то есть роль катализатора сводится к увеличению концентраций радикалов $RO \cdot$ и $ROO \cdot$ за счет реакций распада промежуточного аддукта $ROOH \cdot Cat$.

Здесь следует отметить, что лучшим катализатором по скорости образования гидропероксида этилбензола в используемых лабораторных условиях – $G = 0.3$ л/мин, $T = 363-393$ К, $P = 1$ атм – является 2-этилгексаноат Cd (рис. 2). Эффективность же 2-этилгексаноата Sr объясняется наибольшей лабильностью

его аддуктов с этилбензолом и гидропероксидом этилбензола по сравнению с остальными катализаторами (рис. 22).

3.4 Интерпретация влияния комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы как катализаторов на кинетику окисления этилбензола с помощью кинетического моделирования

Поскольку кинетическая схема для процесса окисления этилбензола, катализируемого 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп, и для процесса окисления этилбензола, катализируемого комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы, фактически одна и та же (непринципиальное отличие лишь в том, что во втором случае переход катализатора в неактивную форму происходит не только по реакции (17), но и по реакциям (18)-(20)), все кинетические особенности, обсуждаемые в п. 3.3 для первого случая, будут на качественном уровне справедливы и для второго случая. Покажем это количественно на примере влияния катализаторов на конверсию этилбензола и селективность при 393 К и 6 часах процесса (остальные условия см. рис. 8). Для выявления реакции, в наибольшей степени влияющей на конверсию этилбензола в процессе его окисления, с помощью кинетической модели определили скорости реакций расходования и образования этилбензола (табл. 2).

Таблица 2

Значения скоростей реакций расходования и образования этилбензола и селективность процесса его окисления, катализируемого комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы (393 К, 6 ч, остальные условия такие же, как на рис. 8: $G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0)

Реакция	Значения скоростей, моль/(л·с)		
	Ca	Sr	Ba
$RH + Cat \xrightarrow{k_1} RH \cdot Cat$	$4.86 \cdot 10^{-14}$	$7.18 \cdot 10^{-5}$	$1.04 \cdot 10^{-9}$
$RH \cdot Cat \xrightarrow{k_1'} RH + Cat$	$6.76 \cdot 10^{-14}$	$5.97 \cdot 10^{-5}$	$7.46 \cdot 10^{-10}$
$RH + O_2 \xrightarrow{k_3} R \cdot + \cdot OOH$	$5.75 \cdot 10^{-7}$	$5.59 \cdot 10^{-7}$	$5.89 \cdot 10^{-7}$
$RH + ROO \cdot \xrightarrow{k_{10}} R \cdot + ROOH$	$9.10 \cdot 10^{-6}$	$1.32 \cdot 10^{-5}$	$4.02 \cdot 10^{-6}$
Селективность	Значения, %		
$S_{\text{эксп}} = ([ROOH]/([RH_0 - RH])) \cdot 100$	84	65	91
$S_{\text{расч}} = (W_{10}/(W_{10} + W_3 + \delta(W_1 - W_1'))) \cdot 100^*$	94	51	87

* $\delta = 1$ – для катализа комплексом дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Sr, $\delta = 0$ – для катализа комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ca и хлоридом Ba.

По полученным значениям скоростей реакций (табл. 2) можно сделать следующие выводы:

1) во всех случаях целевой реакцией является реакция (10), которая приводит к образованию целевого продукта – гидропероксида этилбензола – с наибольшей скоростью (фактически аналогичный результат получили для процесса окисления этилбензола, катализируемого 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп – показали, что скорость реакции (10) равна общей скорости образования гидропероксида этилбензола, см. рис. 20, *a* и рис. 19, *a*, и пропорциональна концентрации радикала $ROO \cdot$, см. рис. 21, *a*, которого образуется тем больше, чем больше скорость распада аддукта $ROOH \cdot Cat$, см. рис. 22, *a*); в частности, в случае катализа комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы значения конверсии этилбензола при 6 часах процесса окисления в зависимости от катализатора выстраиваются в ряд, который соответствует ряду значений (в моль/(л·с)) скорости реакции (10):

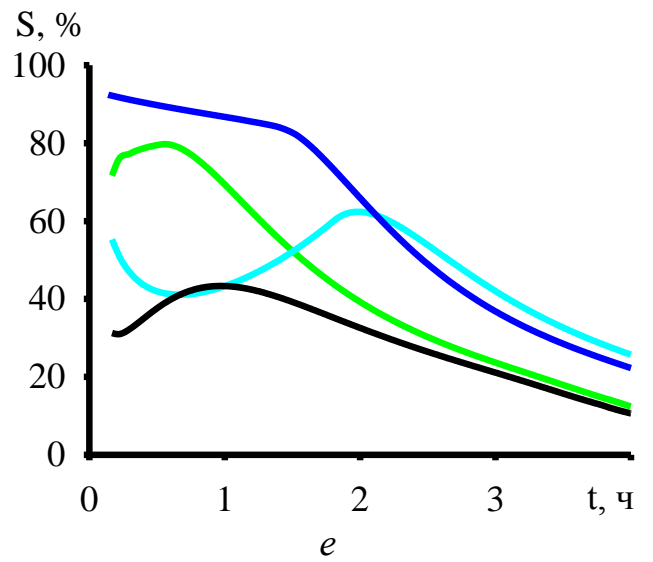
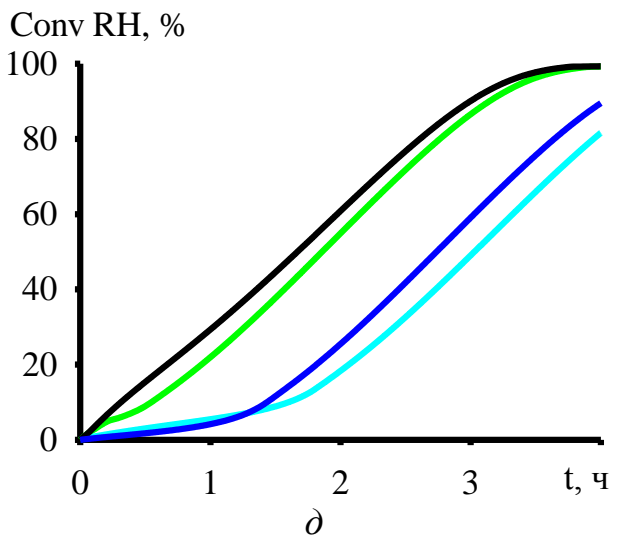
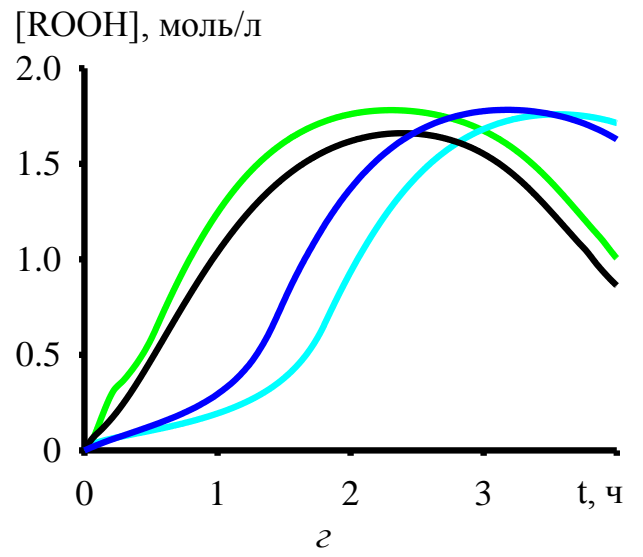
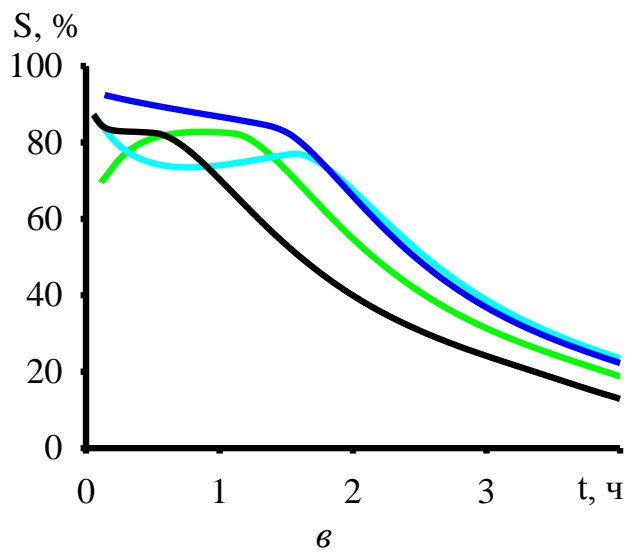
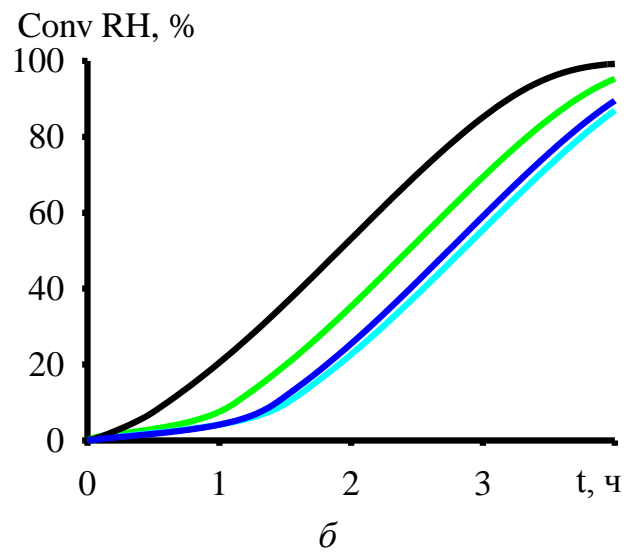
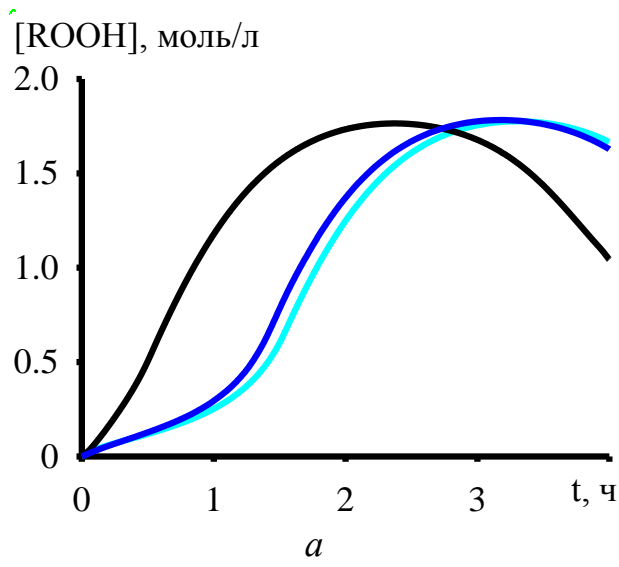
$$10.3\% (Sr) > 7.6\% (Ca) > 2.4\% (Ba),$$

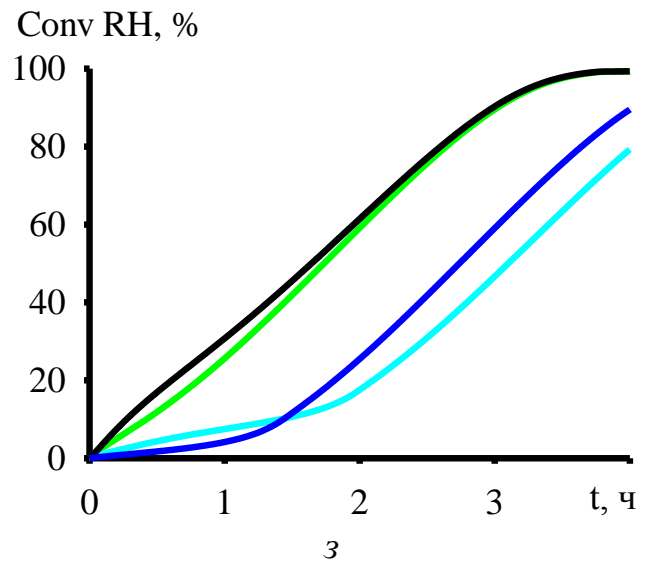
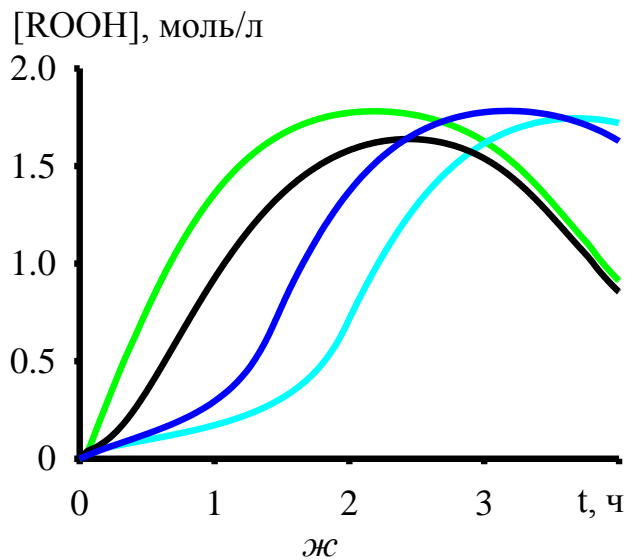
$$1.32 \cdot 10^{-5} (\text{Sr}) > 9.10 \cdot 10^{-6} (\text{Ca}) > 4.02 \cdot 10^{-6} (\text{Ba});$$

2) поскольку скорость прямой реакции (1) W_1 примерно равна скорости обратной реакции (1') $W_{1'}$, то есть химическое равновесие достигается, обратимая реакция (1) не должна влиять на суммарную скорость расходования этилбензола: это соблюдается в случае катализа комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca и Ba, но не соблюдается в случае катализа комплексом дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Sr, поскольку в последнем случае порядок значений W_1 и $W_{1'}$ такой же, что и у W_{10} .

Далее с использованием кинетической модели рассчитали селективность как отношение скорости целевой реакции (10) к сумме скоростей реакций (10) и (3) (в случае катализа комплексом дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Sr в сумму включали W_1 и $-W_{1'}$) – экспериментальные и рассчитанные значения селективности приведены в табл. 2. Показано, что модель воспроизводит тенденцию изменения экспериментальной селективности при смене катализатора (табл. 2).

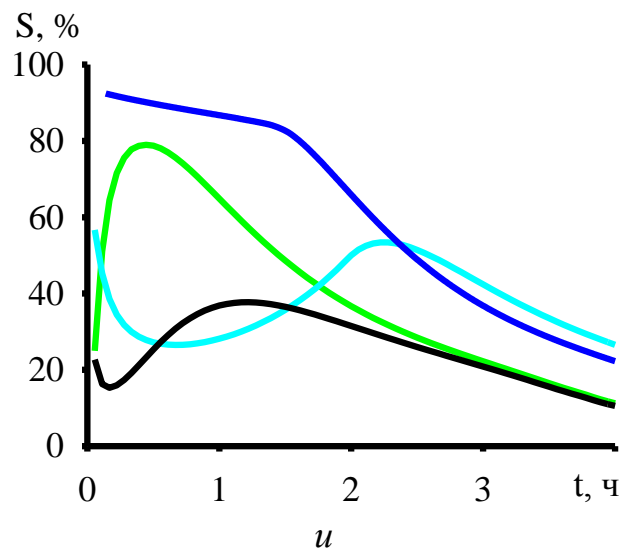
Временные зависимости концентрации гидропероксида этилбензола, конверсии этилбензола и селективности в окислении этилбензола, катализируемом комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы при $T = 428 \text{ K}$, представлены на рис. 23.





Без катализатора, Ca, Sr, Ba

Рис. 23. Временные зависимости концентрации гидропероксида этилбензола (а, г, ж), конверсии этилбензола (б, д, з) и селективности (в, е, и) в окислении этилбензола; $[\text{Cat}]_0 = 1$ (а-в), 5 (г-е), 10 (ж-и) ммоль/л



Показано (рис. 23):

1) $[\text{Cat}]_0 = 1$ ммоль/л – быстрее всего достижение конверсии этилбензола 10% обеспечивают комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ba (0.5 ч) и Ca (1 ч); до 0.5 ч процесс в присутствии комплекса дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ba демонстрирует селективность, сопоставимую с селективностью некаталитического процесса, после чего селективность резко снижается; процесс, протекающий в присутствии комплекса дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ca, вплоть до 4 ч демонстрирует селективность, сопоставимую с селективностью некаталитического процесса;

2) $[\text{Cat}]_0 = 5$ ммоль/л – быстрее всего достижение конверсии этилбензола 10% так же, как и при $[\text{Cat}]_0 = 1$ ммоль/л, обеспечивают комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ba (0.3 ч) и Ca (0.5 ч); процесс в присутствии комплекса

дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ва демонстрирует селективность 20-40% на всем рассматриваемом промежутке времени процесса (0-4 ч); до 1 ч процесс, протекающий в присутствии комплекса дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Са, демонстрирует селективность около 80%;

3) $[Cat]_0 = 10$ ммоль/л – комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ва и Са обеспечивают одинаковое время достижения конверсии этилбензола 10% (0.3 ч); процесс в присутствии комплекса дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ва демонстрирует селективность 20-40% на всем рассматриваемом промежутке времени процесса (0-4 ч); от 0.3 до 0.6 ч процесс, протекающий в присутствии комплекса дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Са, демонстрирует селективность около 80%;

4) до 1.5 ч процесса комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Sr вне зависимости от своей начальной концентрации не влияет на конверсию этилбензола (временные зависимости конверсии этилбензола некаталитического и каталитического процессов идут одинаково), после 1.5 ч процесса комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Sr ведет себя как ингибитор, причем тем сильнее, чем больше его начальная концентрация (при любом моменте времени концентрация гидропероксида этилбензола и конверсия этилбензола в каталитическом процессе меньше таковых в некаталитическом процессе); до 1.5 ч селективность в присутствии комплекса дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Sr при его начальной концентрации 1 ммоль/л лежит в пределах 70-80%, при более высоких начальных концентрациях она лежит в пределах 20-60%; то есть комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Sr использовать в промышленных условиях нецелесообразно.

Таким образом, лучшим катализатором среди комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы для использования в промышленных условиях следует признать комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Са при начальной концентрации 5 ммоль/л, поскольку он обеспечивает такое же значение селективности, что достигается в некаталитическом окислении этилбензола, и сокращает время достижения конверсии этилбензола 10% в 3 раза

(с 1.5 ч в некаталитическом процессе до 0.5 ч в каталитическом процессе). Лучший по времени достижения конверсии этилбензола 10% комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ва показывает селективность около 40%, то есть его, как и комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Sr, нецелесообразно рекомендовать к использованию в промышленных условиях.

В отличие от 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп, в случае катализа комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы увеличение начальной концентрации катализатора от 1 до 100 ммоль/л приводит к монотонному увеличению скорости образования гидропероксида этилбензола при 0.5 ч окисления этилбензола (рис. 24).

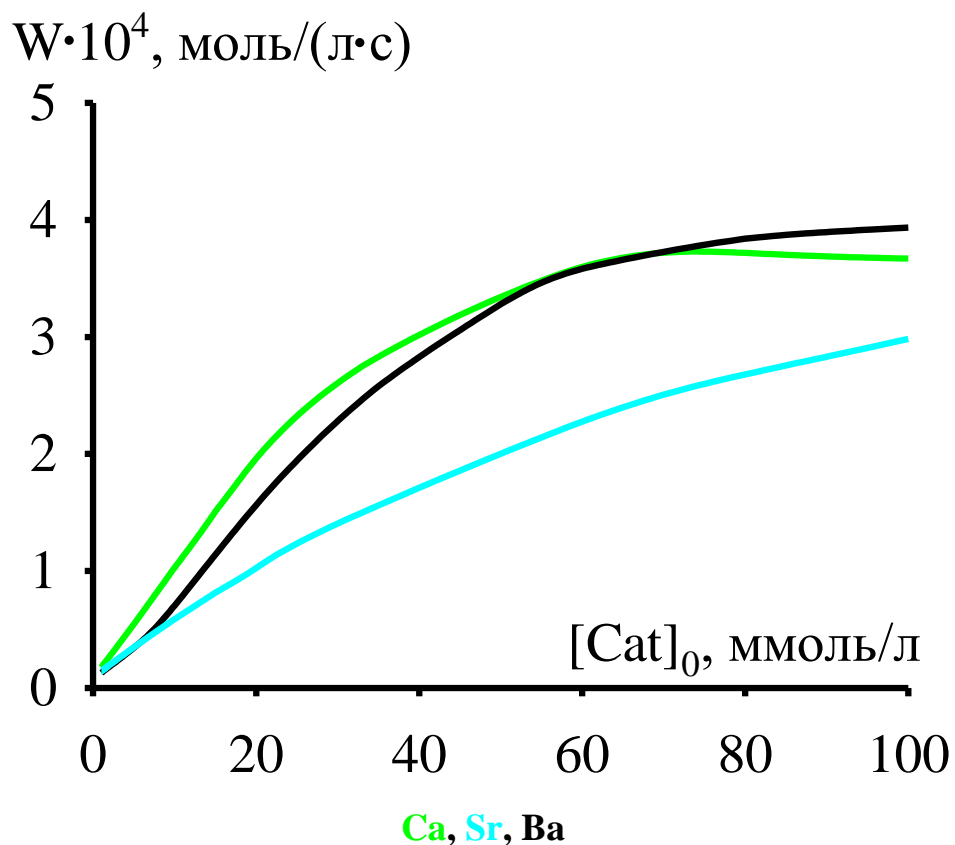


Рис. 24. Зависимости скоростей образования гидропероксида этилбензола (W) при 0.5 ч окисления этилбензола от начальных концентраций катализаторов

Это говорит о том, что образование гидропероксида этилбензола превалирует над его распадом.

3.5 Особенности возможного использования 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы как катализаторов промышленного окисления этилбензола

Очевидно, что в промышленности возникнут вопросы, связанные с выделением катализаторов. Поскольку рассмотренные катализаторы являются гомогенными, выделять их из продуктов окисления проблематично. Поэтому предпочтение следует отдавать тем катализаторам, которые будут быстрее остальных дезактивироваться после окончания окисления этилбензола и не оказывать тем самым влияния на дальнейшие превращения гидропероксида этилбензола.

В этом отношении дезактивированные катализаторы не должны влиять на процесс эпоксидирования пропилена гидропероксидом этилбензола. Важно отметить, что все рассмотренные 2-этилгексаноаты металлов 2 и 12 групп быстро переходят в неактивную форму (как правило, в течение 1 часа; исключение: 2-этилгексаноаты Ba и Zn – за 4 часа) – см. рис. 25. В этой связи необходимо отметить, что эффективность 2-этилгексаноата Ba (рис. 15 и 16) объясняется тем, что он медленнее остальных катализаторов дезактивируется (рис. 25), и это обеспечивает его высокую каталитическую активность на протяжении длительного времени (3 ч).

Что касается эффективности 2-этилгексаноата Cd в лабораторных условиях ($G = 0.3$ л/мин, $T = 363$ К, $P = 1$ атм) по сравнению с 2-этилгексаноатами Ba и Sr (рис. 2), то это связано с влиянием температуры, то есть обусловлено относительно низкими энергиями активации распада аддуктов 2-этилгексаноата Cd с этилбензолом и гидропероксидом этилбензола, дающих при распаде этилфенильный радикал и пероксильный радикал этилбензола, по сравнению с энергиями активации распада аналогичных аддуктов на основе 2-этилгексаноатов Ba и Sr (табл. 1).

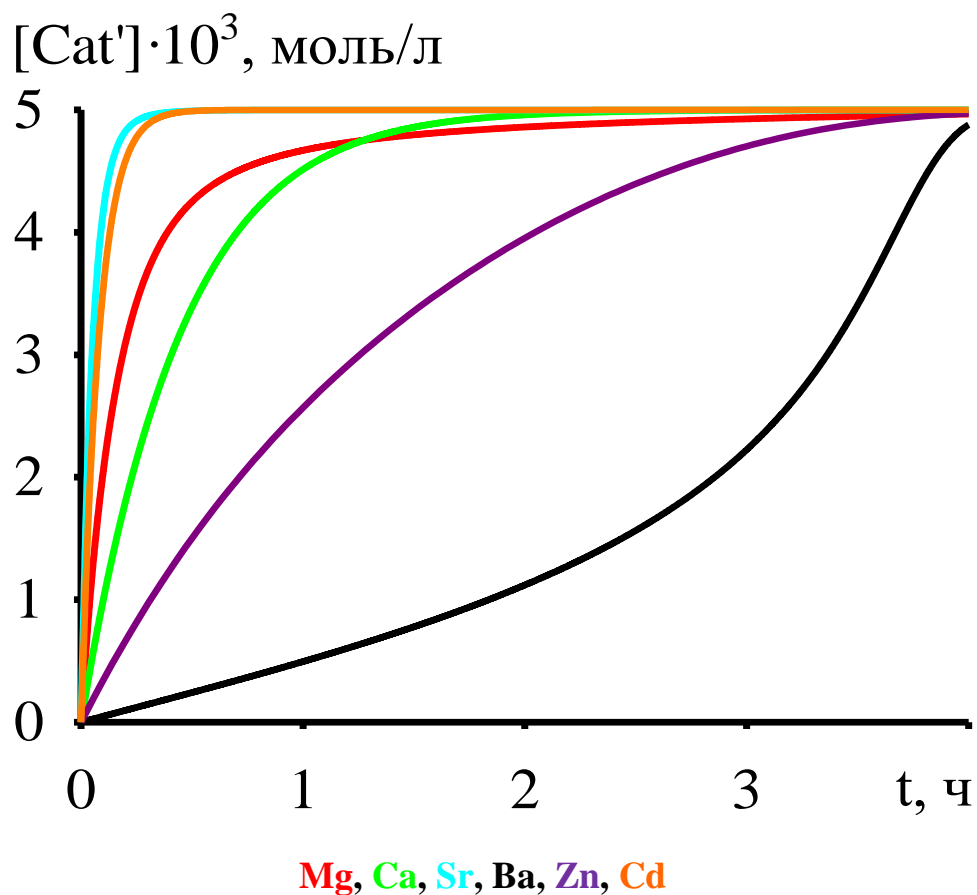


Рис. 25. Временные зависимости концентраций дезактивированного катализатора Cat' в окислении этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп; начальные концентрации катализаторов $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л

Комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы практически полностью дезактивируются в течение 1 часа процесса окисления этилбензола (рис. 26).

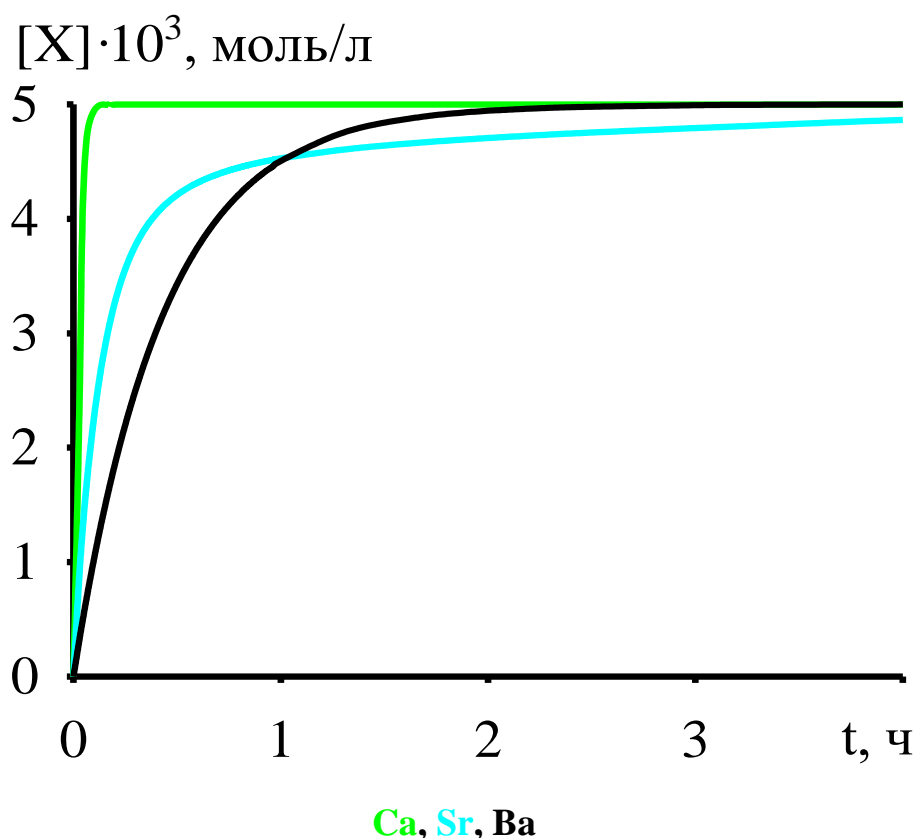


Рис. 26. Временные зависимости суммарных концентраций неактивных аддуктов X (Cat' , $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{Cat}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{RH} \cdot \text{Cat}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{ROOH} \cdot \text{Cat}$) в окислении этилбензола, катализируемом комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы; начальные концентрации катализаторов $[\text{Cat}]_0 = 5$ ммоль/л

Основной неактивной формой комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Sr и Ba является Cat' (рис. 27). При проведении процесса окисления этилбензола в присутствии этих катализаторов неактивных аддуктов $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{Cat}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{RH} \cdot \text{Cat}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{ROOH} \cdot \text{Cat}$ образуется на несколько десятичных порядков меньше Cat' (рис. 27). Основными неактивными формами комплекса дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ca являются Cat' и $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{RH} \cdot \text{Cat}$, остальных неактивных аддуктов образуется порядка 10^{-8} - 10^{-7} моль/л (рис. 27).

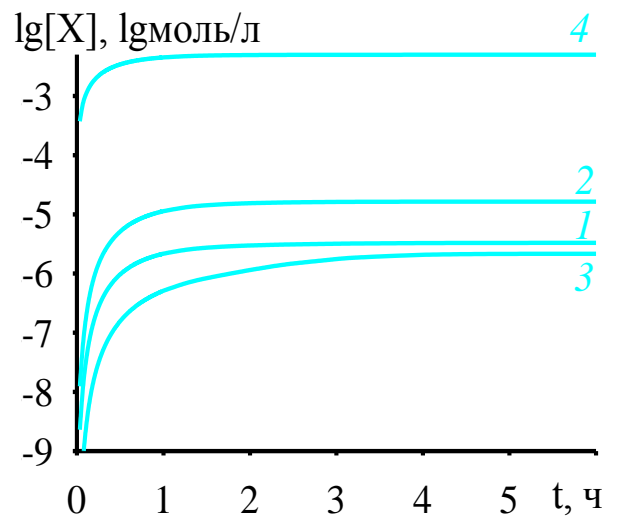
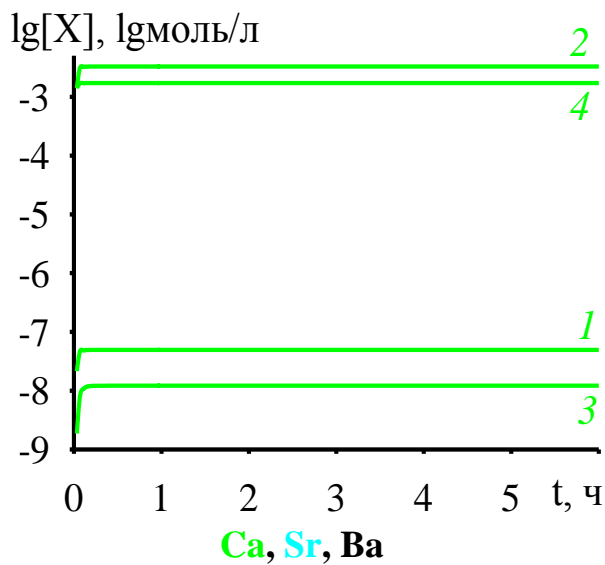
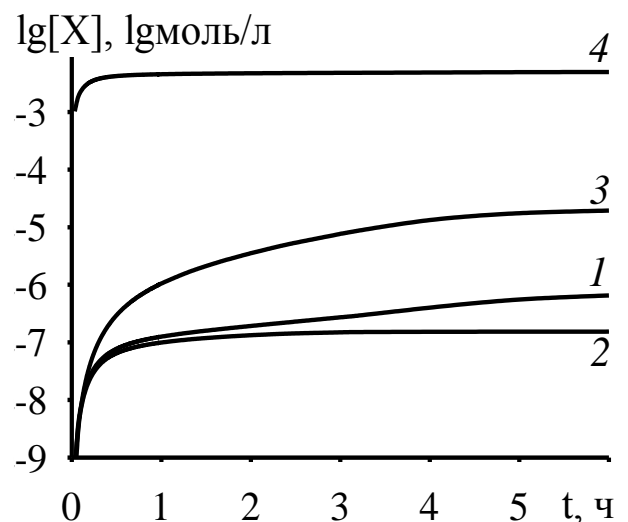


Рис. 27. Временные зависимости концентраций неактивных аддуктов $C_6H_5C(O)CH_3 \cdot Cat$ (1), $C_6H_5C(O)CH_3 \cdot RH \cdot Cat$ (2), $C_6H_5C(O)CH_3 \cdot ROOH \cdot Cat$ (3), Cat' (4) в окислении этилбензола, катализируемого комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы; начальные концентрации катализаторов $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л



Предполагается, что все рассмотренные в диссертации катализаторы будут выделяться в Halson-процессе при ректификации вместе с молибденовым катализатором, который используется на стадии эпоксирирования пропилена гидропероксидом этилбензола [15].

3.6 Интерпретация влияния температуры процесса и начальных концентраций 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы на скорость образования и концентрацию гидропероксида этилбензола в окислении этилбензола в аспекте физико-химических свойств катализаторов

В случае катализа 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп скорость образования гидропероксида этилбензола (до 0.5 ч) в окислении этилбензола ($G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, начальные концентрации остальных соединений за исключением катализатора равны 0) изменяется в рядах следующим образом (в зависимости от температуры процесса):

1) $T = 363$ К, начальная концентрация катализатора 5 ммоль/л (рис. 28, а):

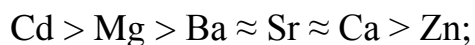


Ca, Sr, Ba и Zn неактивны, без катализатора процесс не идет;

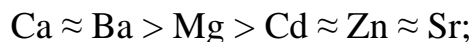
2) $T = 378$ К, начальная концентрация катализатора 5 ммоль/л (рис. 28, б):



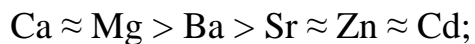
3) $T = 393$ К, начальная концентрация катализатора 5 ммоль/л (рис. 28, в):



4) $T = 428$ К, начальная концентрация катализатора 1 ммоль/л (рис. 15, а):

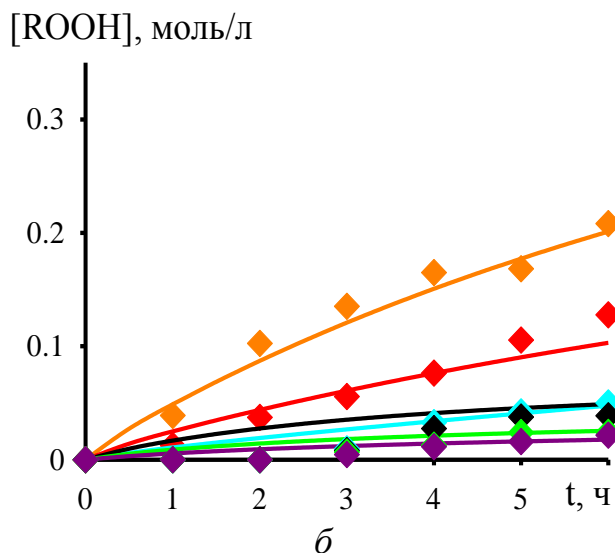
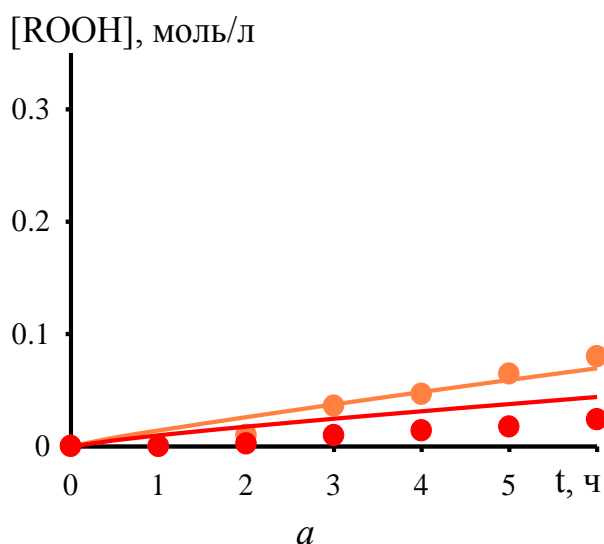


5) $T = 428$ К, начальная концентрация катализатора 5 ммоль/л (рис. 15, з):



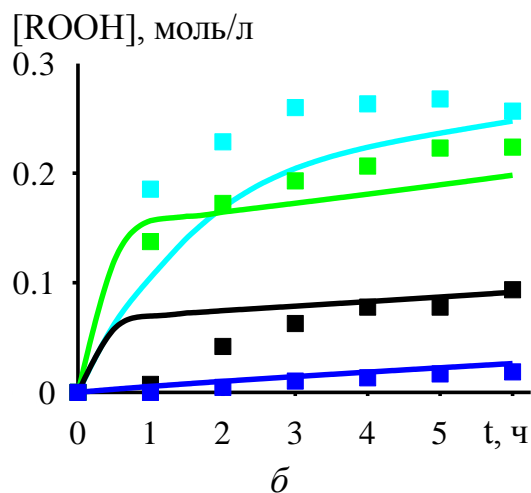
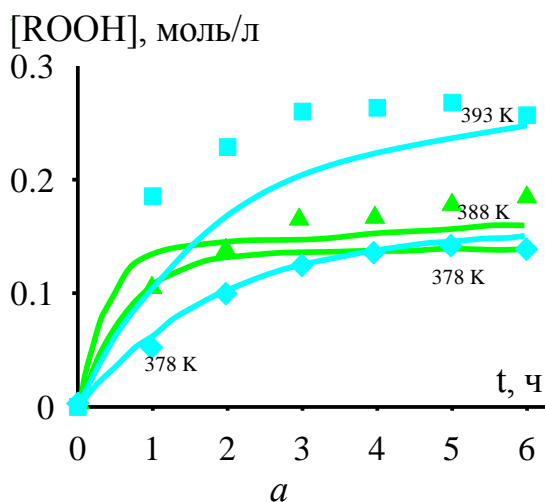
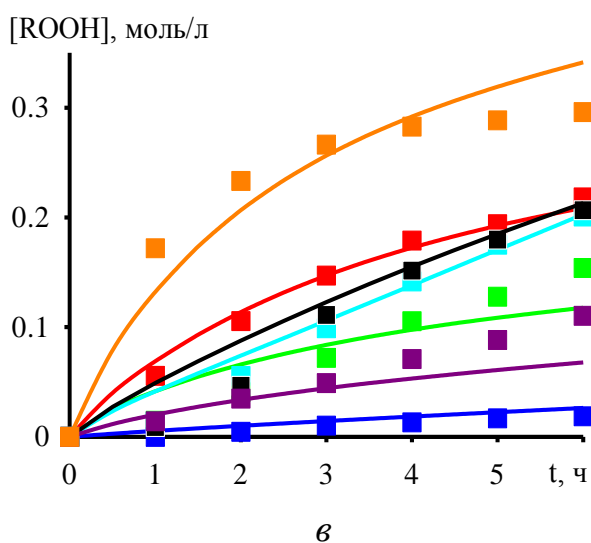
6) $T = 428$ К, начальная концентрация катализатора 10 ммоль/л (рис. 15, ж):





Без катализатора, Mg, Ca, Sr, Ba,
Zn, Cd

Рис. 28. Кинетика образования гидропероксида этилбензола в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп (условия: $G = 0.3$ л/мин, $T = 363$ (а), 378 (б), 393 (в) К, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0): точки – эксперимент, линии – расчет по модели



Без катализатора, Ca, Sr, Ba

Рис. 29. Кинетика образования гидропероксида этилбензола в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы (условия: $G = 0.3$ л/мин, $T = 378-393$ (а), 393 (б) К, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0): точки – эксперимент, линии – расчет по модели

В случае катализа комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы концентрация гидропероксида этилбензола при 2 ч окисления этилбензола ($G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, начальные концентрации остальных соединений за исключением катализатора равны 0) изменяется в рядах следующим образом (в зависимости от температуры процесса):

1) $T = 378$ К, начальная концентрация катализатора 5 ммоль/л (рис. 29, а):

$$Ca \approx Sr,$$

Va неактивен, без катализатора процесс не идет;

2) $T = 393$ К, начальная концентрация катализатора 5 ммоль/л (рис. 29, б):

$$Sr \geq Ca > Va > \text{без катализатора};$$

3) $T = 428$ К, начальная концентрация катализатора 1 ммоль/л (рис. 23, а):

$$Va > Ca > \text{без катализатора} \approx Sr;$$

4) $T = 428$ К, начальная концентрация катализатора 5 ммоль/л (рис. 23, з):

$$Ca \approx Va > \text{без катализатора} > Sr;$$

5) $T = 428$ К, начальная концентрация катализатора 10 ммоль/л (рис. 23, ж):

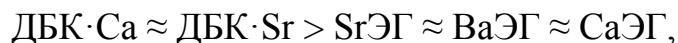
$$Ca > Va \approx \text{без катализатора} > Sr.$$

Здесь в качестве меры каталитической активности комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы рассматривали не скорость образования целевого продукта на начальном этапе процесса, как это традиционно принято в кинетических исследованиях и как это сделали для случая катализа 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп, а концентрацию целевого продукта (гидропероксида этилбензола) при 2 ч процесса, поскольку кинетическая модель плохо описывает экспериментальные данные до 2 ч процесса при катализе комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы.

На примере 2-этилгексаноатов металлов 2 группы и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы показано, что лигандное окружение металлов 2 группы отражается на концентрации гидропероксида этилбензола при 2 ч окисления этилбензола ($G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, начальные концентрации остальных соединений за

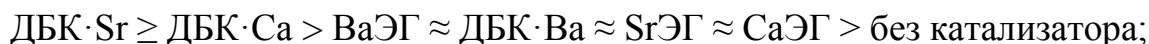
исключением катализатора равны 0) в зависимости от температуры процесса следующим образом (приняты сокращения: ДБК – дибензо-18-краун-6 эфир, ЭГ – 2-этилгексаноат):

1) $T = 378$ К, начальная концентрация катализатора 5 ммоль/л (рис. 30, а):

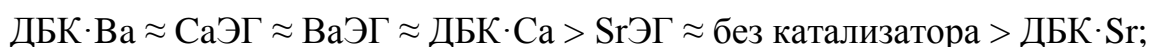


ДБК·Ва неактивен, без катализатора процесс не идет;

2) $T = 393$ К, начальная концентрация катализатора 5 ммоль/л (рис. 30, б):



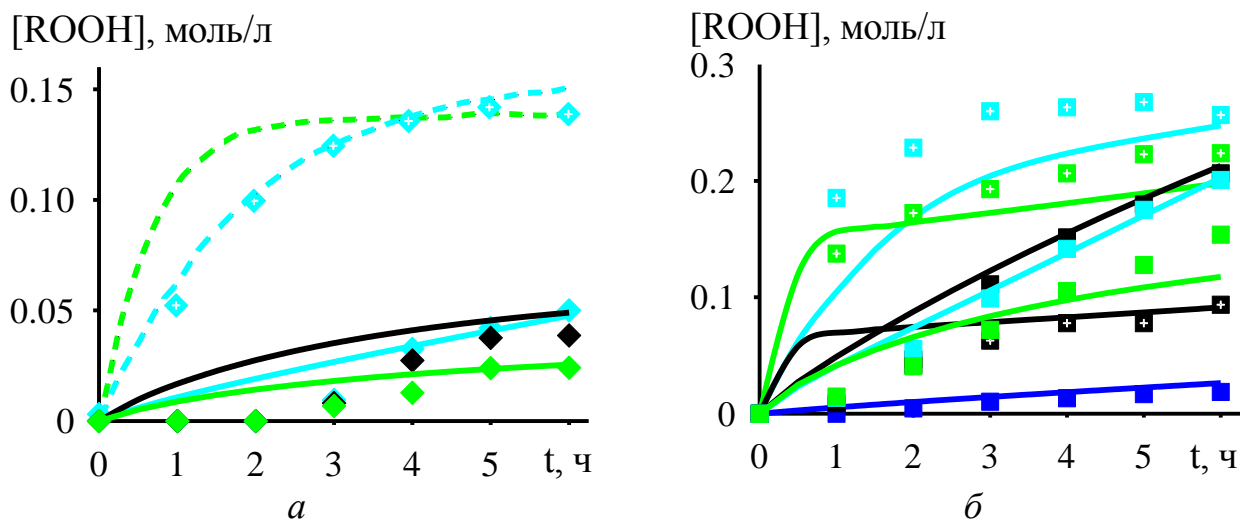
3) $T = 428$ К, начальная концентрация катализатора 1 ммоль/л (рис. 31, а):



4) $T = 428$ К, начальная концентрация катализатора 5 ммоль/л (рис. 31, б):



5) $T = 428$ К, начальная концентрация катализатора 10 ммоль/л (рис. 31, в):



Без катализатора, Ca, Sr, Ba

Рис. 30. Кинетика образования гидропероксида этилбензола в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами металлов 2 группы или комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы (условия: $G = 0.3$ л/мин, $T = 378$ (а), 393 (б) К, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0): точки – эксперимент (точки без перекрестий – некаталитический процесс или катализ 2-этилгексаноатами металлов 2 группы, точки с перекрестиями – катализ комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы), линии – расчет по модели (сплошные – некаталитический процесс или катализ 2-этилгексаноатами металлов 2 группы, штриховые – катализ комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы)

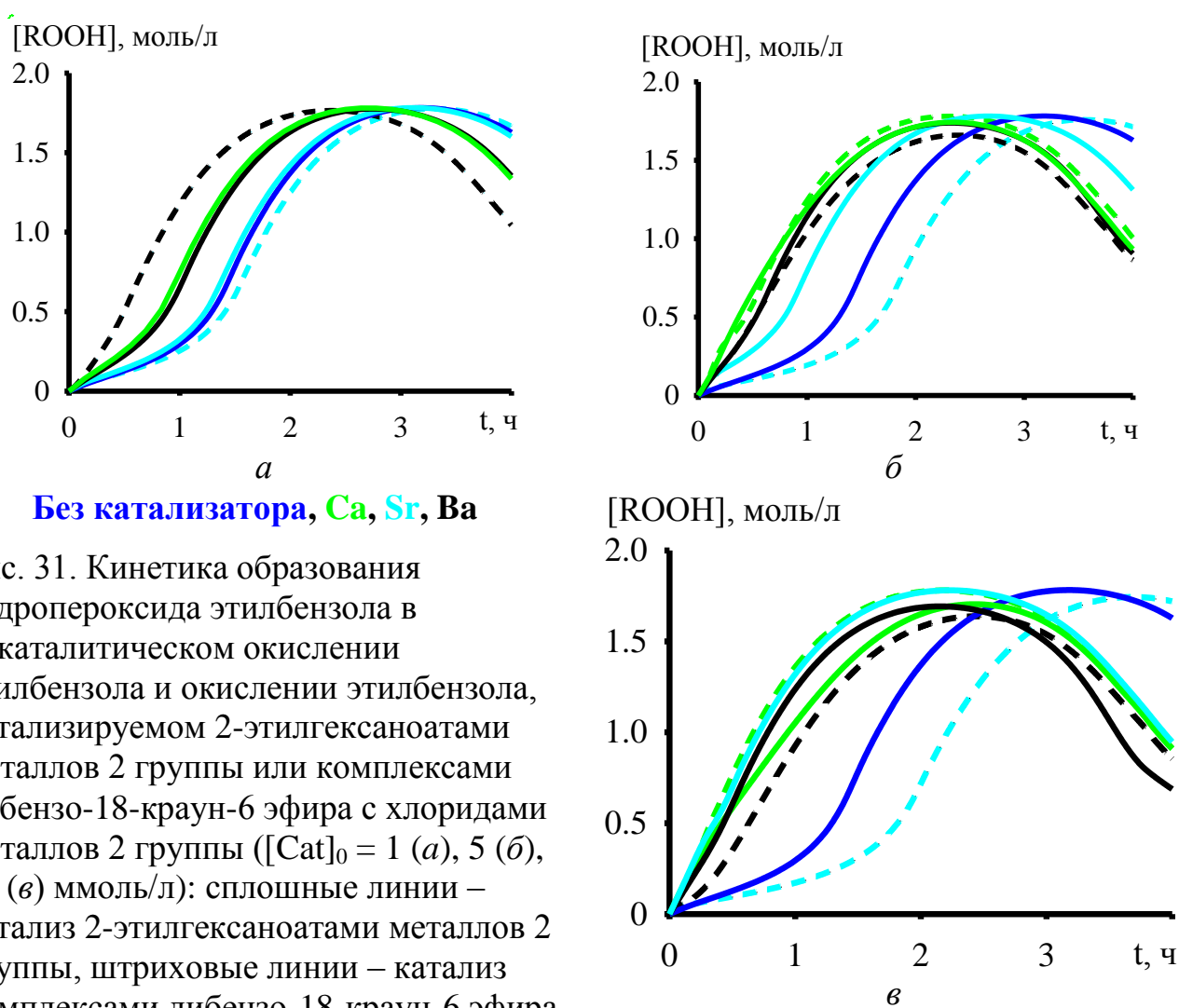


Рис. 31. Кинетика образования гидропероксида этилбензола в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами металлов 2 группы или комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы ($[\text{Cat}]_0 = 1$ (а), 5 (б), 10 (в) ммоль/л): сплошные линии – катализ 2-этилгексаноатами металлов 2 группы, штриховые линии – катализ комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы

В табл. 3 приведены ключевые физико-химические свойства катионов металлов 2 и 12 групп и карбоксилатов на их основе, объясняющие каталитическую активность 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп (табл. 4) и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы (табл. 5) в окислении этилбензола при различных температурах процесса и начальных концентрациях катализаторов. В табл. 6 с учетом данных табл. 3-5 на примере 2-этилгексаноатов металлов 2 группы и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы объяснено влияние лигандного окружения металлов 2 группы на их каталитическую активность в окислении этилбензола при различных температурах процесса и начальных концентрациях катализаторов.

Таблица 3

Физико-химические свойства катионов металлов 2 и 12 групп и карбоксилатов на их основе

Параметр	Катион M^{2+}						Источники
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
Ионный радиус (для координационного числа КЧ = 6), Å	0.72	1.00 (1.14 при КЧ = 8)	1.18 (1.32 при КЧ = 8)	1.35 (1.49 при КЧ = 8)	0.74	0.95	[116]
Электронная конфигурация	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^0$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 5p^6 6s^0$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0$	[117]
Тип элемента	s-элемент	s-элемент	s-элемент	s-элемент	d-элемент	d-элемент	[117]
Ионный потенциал (заряд/ ионный радиус при КЧ = 6), Å ⁻¹	2.78	2.00	1.69	1.48	2.70	2.11	[116]
Электроотрицательность (по Полингу)	1.31	1.00	0.95	0.89	1.65	1.69	[118]
Кислотность по Льюису (акцепторная способность – определяется ионным потенциалом, у Zn и Cd – еще и особенностями d ¹⁰ -конфигурации)	Высокая	Средняя	Средняя	Низкая	Высокая, специфическая (d ¹⁰ -орбитали)	Средняя, специфическая (d ¹⁰ -орбитали)	[119, 120]
Склонность к олигомеризации молекул карбоксилатов металлов 2 и 12 групп в неполярной среде*	Высокая	Средняя	Умеренная	Низкая	Высокая	Средняя	[121]

1	2	3	4	5	6	7	8
Склонность к дезактивации карбоксилатов металлов 2 и 12 групп при взаимодействии с кислородсодержащими соединениями	Высокая	Низкая	Средняя	Низкая	Очень высокая	Высокая	[122]

* Карбоксилат-анион (RCOO^-) может связываться с катионами металлов 2 и 12 групп тремя способами: 1) монодентатный – атом кислорода связывается только с одним катионом металла; 2) хелатный – оба атома кислорода связываются с одним и тем же атомом металла с образованием цикла; 3) мостиковый – два атома кислорода связываются с двумя разными катионами металла, то есть каждый атом кислорода отдает свою электронную пару на образование связи с одним из катионов металлов, при этом карбоксилат-анион выступает в качестве мостика между двумя катионами металлов (-M-O-C-O-M-). Атомы металлов 2 и 12 групп могут иметь координационное число больше 2. Обычно оно равно 4 или 6. Это значит, что в случае карбоксилатов металлов 2 и 12 групп атому металла «хочется» окружить себя большим числом лигандов, чем два атома кислорода от двух карбоксильных групп. Две карбоксильные группы, даже если каждая использует для связи с атомом металла один атом кислорода (монодентатная связь), оставляют координационную сферу атома металла ненасыщенной. Возникает дефицит электронной плотности на атоме металла. Чтобы насытить свою координационную сферу, атом металла ищет дополнительные источники электронных пар. Самый доступный источник – это неподеленные электронные пары на втором атоме кислорода карбоксильной группы соседней молекулы. Детально этот процесс происходит следующим образом. В молекуле карбоксилата металла одна из его карбоксильных групп использует для связи со «своим» атомом металла только один атом кислорода. Второй атом кислорода этой же группы остается свободным и имеет неподеленную электронную пару. Эта свободная электронная пара притягивается к катиону металла, который находится в составе другой молекулы карбоксилата и у которого есть свободное координационное место. В результате образуется связь: кислород карбоксильной группы одной молекулы связывается с металлом другой молекулы. При этом его связь с металлом из первой молекулы сохраняется. Таким образом, одна карбоксильная группа становится связанной с двумя разными атомами металла. Это и есть мостиковая координация. Процесс повторяется: атом металла второй молекулы, теперь имеющий связь с «чужой» карбоксильной группой первой молекулы, может иметь свободные координационные места (если его координационная сфера не насыщена) и в связи с этим принять электронную пару от свободного атома кислорода карбоксильной группы третьей молекулы, или же свободный атом кислорода карбоксильной группы второй молекулы может атаковать атом металла третьей молекулы; в результате формируется цепочка -M-O-C-O-M-O-C-O-M-. Для карбоксилатов металлов возможно образование следующих структур: 1) олигомеры – молекулы представляют собой цепи, характерны для карбоксилатов Mg, Ca, Sr, Ba; 2) димеры (частный случай олигомеров) – представляют собой циклы (два атома металла, связанные двумя мостиками) и «клешни» (два атома металла, связанные четырьмя мостиками), характерны для карбоксилатов Zn и Cd; 3) слоистые структуры (редкий случай) – представляют собой двумерные сетки. Эти структуры образуются относительно слабыми (по сравнению с ковалентными связями внутри лиганда) межмолекулярными координационными связями, которые разрушаются при нагревании (тепловая энергия разрывает слабые межмолекулярные связи) или под действием соединений с электронодонорными заместителями (молекулы таких соединений могут вытеснять карбоксилатные мостики из координационной сферы атома металла и таким образом разрушать олигомерные структуры – именно это происходит в окислении этилбензола: молекулы гидропероксида этилбензола выступают в роли таких соединений, разрушающих олигомерные структуры катализатора и координирующихся в координационной сфере атома металла, что и запускает каталитический цикл).

Таким образом, в неполярном растворителе (этилбензоле) карбоксилаты (2-этилгексаноаты) металлов 2 и 12 групп, особенно при низких температурах и высоких концентрациях, могут образовывать олигомерные мостиковые структуры. Если катализатор находится в олигомерной форме, то атомы металла недоступны для образования промежуточных аддуктов «гидропероксид этилбензола + катализатор». Повышение температуры разрушает межмолекулярные связи, превращая олигомерные структуры катализатора в его индивидуальные молекулы, которые и являются каталитически активными.

Таблица 4

Объяснение каталитической активности 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп в окислении этилбензола при различных температурах процесса и начальных концентрациях катализаторов в аспекте физико-химических свойств катионов металлов 2 и 12 групп и карбоксилатов на их основе

Т, К	[Cat] ₀ , ммоль/л	Ряд каталитической активности	Объяснение
363	5	Cd ≈ Mg; Ca, Sr, Ba, Zn – неактивны	Низкая температура. Энергии недостаточно для разрушения олигомерных структур катализаторов и активации большинства металлов. Только Mg ²⁺ (максимальная кислотность по Льюису, высокий ионный потенциал 2.78 Å ⁻¹) и Cd ²⁺ (d ¹⁰ -конфигурация, способность к π-взаимодействию с гидропероксидом этилбензола) проявляют активность. Zn ²⁺ (высокая кислотность по Льюису, высокий ионный потенциал 2.70 Å ⁻¹) дезактивируется, образуя «прочные» дезактивированные формы с побочными продуктами окисления даже при низкой температуре.
378	5	Cd > Mg > Sr ≈ Ba ≈ Ca ≈ Zn	Умеренное повышение температуры. Частичное разрушение олигомерных структур катализаторов. 2-Этилгексаноат Cd сохраняет лидерство. Крупные ионы (Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Ca ²⁺) начинают проявлять слабую активность, но их кислотность еще мала (ионный потенциал 1.48-2.00 Å ⁻¹). 2-Этилгексаноат Zn по-прежнему дезактивирован.
393	5	Cd > Mg > Ba ≈ Sr ≈ Ca > Zn	Средняя температура. Дальнейшее разрушение олигомерных структур катализаторов. Ba ²⁺ (наибольший радиус 1.35 Å, наименьшая кислотность, но самые «рыхлые» олигомерные формы катализатора) легко активируется, поэтому немного опережает Sr ²⁺ и Ca ²⁺ . 2-Этилгексаноат Zn остается наименее активным из-за сильной дезактивации.
428	1	Ca ≈ Ba > Mg > Cd ≈ Sr ≈ Zn	Высокая температура, низкая начальная концентрация катализатора. Преобладают индивидуальные молекулы, а не олигомерные структуры катализаторов. Активность катализатора определяется кислотностью по Льюису индивидуальных молекул катализатора и их устойчивостью к дезактивации под действием побочных продуктов окисления. Ca ²⁺ и Ba ²⁺ , обладая достаточной кислотностью, менее склонны к образованию дезактивированных форм с побочными продуктами, чем Mg ²⁺ . Cd ²⁺ при высоких температурах, вероятно, меняет координационную сферу.
428	5	Ca ≈ Mg > Ba > Sr ≈ Zn ≈ Cd	Высокая температура, средняя начальная концентрация катализатора. Оптимальное соотношение индивидуальных молекул и олигомерных структур катализатора. Mg ²⁺ выходит на уровень Ca ²⁺ – для него эта начальная концентрация обеспечивает достаточное число активных центров без сильной олигомеризации. Ba ²⁺ отстает из-за большей склонности индивидуальных молекул катализатора к олигомеризации.
428	10	Sr ≈ Ca ≈ Ba ≈ Mg ≈ Zn ≥ Cd	Высокая температура, высокая начальная концентрация катализатора. Сильная олигомеризация молекул катализаторов нивелирует различия между их активностями. Удельная активность катализаторов падает, но общее число активных центров примерно одинаково. 2-Этилгексаноат Zn достигает общего уровня за счет избытка катализатора, компенсирующего дезактивацию.

Согласно данным табл. 4, наблюдаемые закономерности можно объяснить совокупностью следующих факторов:

1) изменением кислотности по Льюису (акцепторной способности) в ряду ионов $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$, причем она определяет поляризацию связи O–O в гидропероксиде этилбензола и коррелирует с ионным потенциалом (заряд/ионный радиус): в частности, Mg^{2+} (радиус 0.72\AA при координационном числе 6, ионный потенциал 2.78 \AA^{-1} , см. табл. 3) – самая сильная кислота Льюиса, Ba^{2+} (радиус 1.35\AA , ионный потенциал 1.48 \AA^{-1} , см. табл. 3) – самая слабая кислота Льюиса;

2) электронной d^{10} -конфигурацией у ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} : по сравнению с ионами s-элементов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) электронная d^{10} -конфигурация у ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} придает им специфические свойства (ионы обладают стабильностью, диамагнетизмом, склонностью к образованию комплексов с различными лигандами, но часто с тетраэдрической или плоскоквадратной координацией, проявляются как кислоты Льюиса средней силы, способные к поляризации, но не обладающие переменной валентностью в обычных условиях, то есть Zn^{2+} и Cd^{2+} не меняют степень окисления +2 в окислительно-восстановительных реакциях, однако они могут участвовать в редокс-катализе через координацию субстрата), то есть в окислении этилбензола они ведут себя иначе: они способны к специфическому π -взаимодействию с гидропероксидом этилбензола, что, в частности, объясняет высокую активность 2-этилгексаноата Cd при низких температурах (363, 378 К), и проявляют высокую склонность к образованию устойчивых комплексов с кислородсодержащими соединениями, что приводит к их дезактивации (особенно сильно это выражено у Zn^{2+} , который в рядах каталитической активности часто оказывается в конце – при 378, 393, 428 К, – пока очень высокая начальная концентрация катализатора – 10 ммоль/л при 428 К – не меняет эту тенденцию);

3) олигомеризацией карбоксилатов в неполярной среде (этилбензоле), причем «плотность» олигомерных структур сильно зависит от ионного радиуса: карбоксилаты на основе малых ионов (Mg^{2+} , Zn^{2+}) образуют «плотные» олигомерные структуры, которые обладают низкой активностью при высоких начальных концентрациях катализатора; карбоксилаты на основе крупных ионов (Ba^{2+} , Sr^{2+}) образуют «рыхлые» олигомерные структуры, которые легче разрушаются при нагреве;

4) температурой процесса и начальной концентрацией катализатора: эти параметры регулируют баланс между активными индивидуальными молекулами катализатора и его неактивными олигомерными структурами (при 428 К и начальной концентрации катализатора 10 ммоль/л олигомеризация нивелирует различия между активностями всех катализаторов), а также – скорость дезактивации катализатора продуктами процесса.

Таблица 5

Объяснение каталитической активности комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы в окислении этилбензола при различных температурах процесса и начальных концентрациях катализаторов в аспекте физико-химических свойств катионов металлов 2 группы

Т, К	[Cat] ₀ , ммоль/л	Ряд каталитической активности	Объяснение	Ключевые источники для объяснения
1	2	3	4	5
378	5	Ca ≈ Sr, Ba неактивен, без катализатора процесс не идет	Низкая температура: необходима доступность катиона. Ba ²⁺ имеет оптимальный радиус (1.49 Å для координационного числа 8*, см. табл. 3) для полости дибензо-18-краун-6 эфира (ее диаметр составляет ~ 2.6-3.2 Å), и его комплекс является наиболее стабильным. Это делает его кинетически инертным – катион «заблокирован» и не может взаимодействовать с субстратом. Радиусы Ca ²⁺ (1.14 Å для координационного числа 8, см. табл. 3) и Sr ²⁺ (1.32 Å для координационного числа 8, см. табл. 3) хуже подходят для полости дибензо-18-краун-6 эфира, их комплексы менее стабильны, и поэтому катионы более доступны для катализа.	[123-131]
393	5	Sr ≥ Ca > Ba > без катализатора	Средняя температура: баланс между доступностью катиона и активностью. Повышение температуры увеличивает скорость диссоциации комплексов. Sr ²⁺ занимает промежуточное положение: его комплекс достаточно стабилен, однако катион обладает большей кислотностью по Льюису, чем Ba ²⁺ , что обеспечивает эффективную активацию субстрата. Ca ²⁺ начинает заметно катализировать реакцию, тогда как Ba ²⁺ остается малоактивным из-за своей низкой кислотности.	
428	1	Ba > Ca > без катализатора ≈ Sr	Высокая температура, низкая начальная концентрация катализатора: стабильность комплекса имеет первостепенное значение. При повышенных температурах термическое зарождение цепи протекает самопроизвольно. Ba ²⁺ , прочно удерживаемый дибензо-18-краун-6 эфиром, обеспечивает контролируемый катализ. Ca ²⁺ , диссоциируя, действует как сильная кислота Льюиса и ускоряет зарождение цепи. Sr ²⁺ проявляет минимальную активность, поскольку его комплекс недостаточно стабилен, но при этом еще и недостаточно лабилен, чтобы эффективно зарожать цепь при низкой начальной концентрации.	

1	2	3	4	5
428	5	Ca ≈ Ba > без катализатора > Sr	Высокая температура, средняя начальная концентрация катализатора: между целевым катализом окисления этилбензола и нежелательным каталитическим разложением гидропероксида этилбензола. Увеличение начальной концентрации Ca ²⁺ компенсирует потери гидропероксида этилбензола (из-за его разложения) благодаря высокой скорости зарождения цепи, так что концентрация гидропероксида этилбензола достигает уровня, обеспечиваемого Ba ²⁺ . Ba ²⁺ сохраняет стабильную активность. Sr ²⁺ по-прежнему отстает: его радиус (1.32 Å для координационного числа 8, см. табл. 3) находится между радиусами Ca ²⁺ (1.14 Å для координационного числа 8, см. табл. 3) и Ba ²⁺ (1.49 Å для координационного числа 8, см. табл. 3), однако в этих условиях данный размер не обеспечивает оптимального баланса между стабильностью комплекса и каталитической активностью.	
428	10	Ca > Ba ≈ без катализатора > Sr	Высокая температура, высокая начальная концентрация катализатора: доминирует кислотность по Льюису. При избытке катализатора определяющим фактором становится порядок кислотности по Льюису: Ca ²⁺ > Sr ²⁺ > Ba ²⁺ . Высокая начальная концентрация Ca ²⁺ обеспечивает максимальную скорость зарождения цепи, перекрывая потери гидропероксида этилбензола за счет его разложения. Ba ²⁺ достигает своего предела из-за низкой кислотности. Sr ²⁺ оказывается в наихудшем положении: его промежуточная кислотность в сочетании с неоптимальной стабильностью комплекса приводит к тому, что именно он наиболее активно катализирует разложение гидропероксида этилбензола.	

* Выбор координационного числа 8 для радиусов катионов Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ в контексте краун-эфирных комплексов обусловлен следующими причинами:

1) в структурах комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с солями щелочноземельных металлов катион, как правило, находится не только в полости макроцикла, но и дополнительно координирует другие лиганды или анионы, при этом общее координационное число обычно составляет 8-10, поэтому использование радиусов для координационного числа 8 является общепринятым в супрамолекулярной химии при обсуждении соответствия «гость-хозяин»;

2) структура дибензо-18-краун-6 эфира не является жесткой: атомы кислорода могут слегка смещаться, чтобы адаптироваться к размеру катиона.

Согласно данным табл. 5, наблюдаемые закономерности можно объяснить совокупностью следующих факторов:

1) способностью катионов металлов образовывать комплексы с дибензо-18-краун-6 эфиром (у Ba²⁺ радиус 1.49 Å для координационного числа 8, что обеспечивает оптимальное соответствие размеру полости дибензо-18-краун-6 эфира

(ее диаметр составляет $\sim 2.6-3.2 \text{ \AA}$), а значит, и максимальную стабильность комплекса, которая придает ему кинетическую инертность при низких температурах и препятствует неконтролируемой диссоциации при высоких температурах; у Ca^{2+} радиус 1.14 \AA для координационного числа 8, что меньше размера, оптимально соответствующего размеру полости дибензо-18-краун-6 эфира, поэтому комплекс менее стабилен, а катион более доступен для катализа; у Sr^{2+} радиус 1.32 \AA для координационного числа 8 – это промежуточное значение между радиусами Ba^{2+} и Ca^{2+} , поэтому ни одно из преимуществ Ba^{2+} и Ca^{2+} у Sr^{2+} не реализуется полностью: при низких начальных концентрациях комплекс не настолько стабилен (в отличие от Ba^{2+}), но и не настолько лабилен, чтобы эффективно конкурировать по зарождению цепи (в отличие от Ca^{2+}); при высоких начальных концентрациях его промежуточная кислотность по Льюису оказывается «золотой серединой» для катализа разложения гидропероксида этилбензола, а не для его целевого синтеза);

2) изменением кислотности по Льюису в ряду катионов $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ (кислотность по Льюису возрастает с уменьшением ионного радиуса; это объясняет, почему Ca^{2+} является самым каталитически активным при своих высоких начальных концентрациях);

3) конкуренцией между целевым катализом окисления этилбензола и нежелательным каталитическим разложением гидропероксида этилбензола. Причем влияние всех этих факторов сильно зависит от температуры проведения процесса окисления этилбензола (низкие температуры требуют доступности катиона, а высокие – его стабильности во избежание неселективного разложения гидропероксида этилбензола) и начальной концентрации катализатора.

Таблица 6

Объяснение влияния лигандного окружения металлов 2 группы (на примере 2-этилгексаноатов металлов 2 группы и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы) на их каталитическую активность в окислении этилбензола при различных температурах процесса и начальных концентрациях катализаторов

Т, К	[Cat] ₀ , ммоль/л	Ряд каталитической активности*	Объяснение
1	2	3	4
378	5	ДБК·Са ≈ ДБК·Sr > SrЭГ ≈ ВаЭГ ≈ СаЭГ, ДБК·Ва неактивен, без катализатора процесс не идет	<p>При низкой температуре процесса определяющим фактором является доступность катиона.</p> <p>В комплексах дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Са и Sr радиусы Са²⁺ (1.14 Å для координационного числа 8, см. табл. 3) и Sr²⁺ (1.32 Å для координационного числа 8, см. табл. 3) не идеально подходят для полости дибензо-18-краун-6 эфира (ее диаметр составляет ~ 2.6-3.2 Å), их комплексы менее стабильны по сравнению с Ва²⁺, и поэтому катионы более доступны для катализа. Кроме того, благодаря дибензо-18-краун-6 эфирному лиганду комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Са и Sr имеют повышенную кислотность по Льюису, что позволяет им эффективно связывать в промежуточный аддукт гидропероксид этилбензола.</p> <p>2-Этилгексаноаты находятся в виде олигомерных структур, которые блокируют активные центры, поэтому все три соли проявляют сходную низкую активность.</p> <p>Комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ва обладает максимальной стабильностью (Ва²⁺ оптимально входит в полость дибензо-18-краун-6 эфира) и минимальной лабильностью, следовательно, не способен связывать гидропероксид этилбензола в промежуточный аддукт и является неактивным.</p>

Продолжение табл. 6

1	2	3	4
393	5	ДБК·Sr ≥ ДБК·Ca > ВаЭГ ≈ ДБК·Ba ≈ SrЭГ ≈ CaЭГ > без катализатора	<p>При умеренном нагреве ключевым становится баланс между стабильностью катализатора и способностью к образованию промежуточного каталитического аддукта.</p> <p>Комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Sr имеет оптимальное сочетание высокой стабильности (но не максимальной) и достаточной лабильности, а его промежуточная кислотность по Льюису обеспечивает наилучшую каталитическую активность.</p> <p>Комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ca более лабилен, чем комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Sr, но менее стабилен, что при 393 К может приводить к частичной дезактивации, поэтому активность чуть ниже.</p> <p>При этой температуре начинают разрушаться олигомерные структуры 2-этилгексаноатов металлов 2 группы, открывая активные центры; каталитические активности 2-этилгексаноатов всех трех рассматриваемых металлов выходят на одинаковый уровень, сравнимый с активностью комплекса дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ba.</p> <p>Комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ba становится достаточно лабильным, но его низкая кислотность по Льюису ограничивает активность.</p>

Продолжение табл. 6

1	2	3	4
428	1	ДБК·Ba ≈ CaЭГ ≈ BaЭГ ≈ ДБК·Ca > SrЭГ ≈ без катализатора > ДБК·Sr	<p>При высокой температуре процесса и низкой начальной концентрации катализатора на первый план выходят стабильность катализатора и его устойчивость к дезактивации продуктами окисления этилбензола.</p> <p>Стабильность комплекса дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ba обеспечивает предотвращение связывания катиона с продуктами окисления этилбензола, как следствие, предотвращение дезактивации и сохранение высокой активности.</p> <p>Олигомерные структуры 2-этилгексаноатов Ca и Ba полностью разрушены, поэтому катализаторы эффективно работают за счет индивидуальных молекул.</p> <p>Высокая кислотность по Льюису и лабильность комплекса дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ca обеспечивают ему активность, но меньшая по сравнению с комплексом дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ba стабильность не позволяет ему обойти по активности последний.</p> <p>2-Этилгексаноат Sr, по-видимому, все еще существует в виде олигомерных структур, требующих еще более высокой температуры для их разрушения, поэтому его активность на уровне некаталитического процесса.</p> <p>Комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Sr недостаточно лабилен для быстрого обновления, поэтому превращается в ингибитор.</p>

Окончание табл. 6

1	2	3	4
428	5	ДБК·Са ≈ СаЭГ ≈ ВаЭГ ≈ SrЭГ ≈ ДБК·Ва > без катализатора > ДБК·Sr	<p>При высокой температуре процесса и средней начальной концентрации катализаторов различия между большинством катализаторов нивелируются из-за насыщения зоны реакции радикалами и оптимального соотношения индивидуальных молекул и олигомерных структур 2-этилгексаноатов металлов 2 группы. 2-Этилгексаноаты всех металлов работают с максимальной эффективностью.</p> <p>Комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Са (высокая кислотность по Льюису, лабильность) и Ва (высокая стабильность, что предотвращает дезактивацию продуктами окисления этилбензола) достигают сходной активности.</p> <p>Комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Sr по-прежнему проявляет ингибирующий эффект, связанный с промежуточной стабильностью комплекса и склонностью комплекса к дезактивирующему связыванию с продуктами окисления этилбензола.</p>
428	10	ДБК·Са ≈ SrЭГ ≈ ВаЭГ ≈ СаЭГ ≈ ДБК·Ва > без катализатора > ДБК·Sr	<p>При избытке катализатора определяющим становится кислотность по Льюису (при катализе комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы) и полное разрушение олигомерных структур (при катализе 2-этилгексаноатами металлов 2 группы).</p> <p>Комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Са, обладающий максимальной кислотностью по Льюису, обладает максимальной активностью.</p> <p>2-Этилгексаноаты всех металлов работают на одном, достаточно высоком уровне, несмотря на то, что высокая начальная концентрация катализаторов приводит к сильной олигомеризации индивидуальных молекул катализаторов, которая и нивелирует различия между их активностями.</p> <p>Активность комплекса дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ва несколько ниже из-за низкой кислотности по Льюису, но остается на уровне 2-этилгексаноатов металлов 2 группы.</p> <p>Комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Sr сохраняет ингибирующий характер.</p>

* Приняты сокращения: ДБК – дибензо-18-краун-6 эфир, ЭГ – 2-этилгексаноат.

Для 2-этилгексаноатов металлов 2 группы каталитическая активность, главным образом, определяется тем, в какой форме существуют катализаторы, в форме индивидуальных молекул или в форме олигомерных структур. При низких температурах процесса окисления этилбензола олигомеризация индивидуальных молекул катализатора подавляет катализ процесса. При нагреве (≥ 393 К) олигомерные структуры разрушаются, и каталитическая активность становится высокой и выровненной для всех 2-этилгексаноатов металлов 2 группы (высокая температура процесса и высокая начальная концентрация катализатора обеспечивают своеобразный баланс: с одной стороны, высокая температура процесса разрушает олигомерные структуры, с другой стороны, высокая концентрация катализатора способствует их образованию, в итоге активность катализатора устанавливается на довольно высоком уровне).

Для комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы каталитическая активность определяется соотношением стабильности комплекса ($Ba > Sr > Ca$) и кислотности по Льюису ($Ca > Sr > Ba$). В зависимости от температуры и начальной концентрации катализатора оптимальным оказывается либо комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ba (стабильность комплекса предотвращает дезактивацию), либо Ca (высокая кислотность по Льюису), либо Sr (промежуточный баланс стабильности и кислотности по Льюису при умеренных температурах). При 428 К комплекс Sr становится ингибитором из-за неоптимального сочетания стабильности и кислотности по Льюису и дезактивации при связывании с продуктами окисления этилбензола.

Объединенные ряды каталитической активности 2-этилгексаноатов металлов 2 группы и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы отражают конкуренцию этих факторов. При низких температурах процесса окисления этилбензола комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca и Sr имеют бóльшую активность, чем 2-этилгексаноаты Ca и Sr, представленные в виде олигомерных структур. При высоких температурах процесса окисления этилбензола и низких начальных концентрациях катализаторов преимущество по каталитической активности у наиболее стабильного комплекса дибензо-18-краун-

6 эфира с хлоридом Ва и у 2-этилгексаноатов Са и Ва, представленных индивидуальными молекулами. При высоких температурах процесса окисления этилбензола и высоких начальных концентрациях катализаторов по каталитической активности лидирует комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Са, обладающий наибольшей кислотностью по Льюису, а 2-этилгексаноаты металлов 2 группы работают на одном, достаточно высоком уровне своей каталитической активности.

Представленная в настоящей диссертации кинетическая модель каталитического окисления этилбензола может служить основой для выявления связей строения реагирующих частиц с их реакционной способностью методами квантовой химии. То есть данные, полученные с помощью кинетического моделирования, об активностях реагирующих частиц могут быть верифицированы с помощью квантово-химического моделирования: оно выявит структуры изомеров и конформеров реагирующих частиц и определит активности изомеров и конформеров, что, в конечном итоге, позволит определить общую активность каждой реагирующей частицы как аддитивную функцию отдельных активностей изомеров и конформеров этой частицы.

Кроме того, кинетическая модель может быть встроена в модель технологического процесса. С помощью модели технологического процесса можно оценить реальные перспективы целесообразности применения рассмотренных в диссертации катализаторов в промышленности. Здесь ключевым моментом, прежде всего, является экономическая целесообразность — современные программные пакеты технологического моделирования позволяют оценить капитальные и эксплуатационные затраты проекта, внедряющего рекомендуемый катализатор.

Результаты диссертации опубликованы в работах [132-140]. На разных этапах выполнения диссертационного исследования соавторами в публикациях являлись Н.В. Улитин, С.Н. Тунцева, Н.А. Новиков, Я.Л. Люлинская, К.А. Терещенко, В.И. Анисимова, Д.А. Шиян, Н.М. Нуруллина, Т.Л. Пучкова, М.А. Бочков, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампи. Научный руководитель Н.В. Улитин поставил цель и задачи диссертации, принимал участие в обсуждении результатов и написании публикаций. С.Н. Тунцева, Н.А. Новиков, Я.Л. Люлинская, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян консультировали автора диссертации в области решения прямых и обратных кинетических задач, принимали участие в обсуждении результатов и написании публикаций. С.Н. Тунцева, Н.М. Нуруллина, Т.Л. Пучкова, М.А. Бочков, Х.Э. Харлампи получили экспериментальные данные, которые автор диссертации использовал для решения обратных кинетических задач. Н.А. Новиков и Я.Л. Люлинская оказывали помощь автору диссертации на этапе программной реализации решения прямых и обратных кинетических задач и на этапе визуализации результатов решения. Н.В. Улитин, С.Н. Тунцева, В.И. Анисимова, Н.М. Нуруллина, Г.Г. Елиманова консультировали автора диссертации при интерпретации активности катализаторов в аспекте их физико-химических свойств. Личный вклад автора диссертации заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения задач исследования, анализе результатов, формулировании заключения и участии в написании и подготовке публикаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Построена кинетическая модель окисления этилбензола кислородом воздуха в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 группы (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd) и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы (Ca, Sr, Ba) как катализаторов. Модель представляет собой жесткую систему нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих по закону действующих масс скорости изменений концентраций всех компонентов реакционной смеси в течение процесса. В модель закладывали схему, состоящую из реакций образования промежуточных аддуктов «этилбензол + катализатор» и «гидропероксид этилбензола + катализатор», классических реакций зарождения, продолжения и обрыва цепи, реакций зарождения и продолжения цепи с участием промежуточных аддуктов и реакций, переводящих катализатор в неактивное состояние. Проведена параметризация модели по экспериментальным данным: в результате решения обратных кинетических задач найдены физически обоснованные значения параметров модели (предэкспоненциальных множителей и энергий активации в температурных аррениусовских зависимостях констант скоростей реакций). Показано, что модель на основе этой схемы реакций в целом удовлетворительно описывает экспериментальные данные по кинетике процессов окисления этилбензола кислородом воздуха и разложения гидропероксида этилбензола в пределах погрешности экспериментальных данных.

2. С помощью кинетического моделирования показано:

- температура проведения некаталитического окисления этилбензола, оптимальная в аспекте обеспечения максимальной селективности 84% при характерной для промышленного процесса конверсии этилбензола 10%, составляет 428 К; дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению селективности;

- при добавлении гидропероксида этилбензола (начальная концентрация 0.022 моль/л – значение, характерное для промышленного процесса) как инициатора в процесс некаталитического окисления этилбензола время достижения конверсии этилбензола 10% сокращается незначительно (на 7.6%); для одного и того же катализатора зависимости концентрации гидропероксида этилбензола, конверсии этилбензола и селективности от времени процесса окисления этилбензола в отсутствии и присутствии гидропероксида этилбензола как инициатора практически идентичны;

- в диапазоне 1-100 ммоль/л существуют начальные концентрации 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп, ниже которых увеличение начальной концентрации катализатора приводит к увеличению скорости образования гидропероксида этилбензола в окислении этилбензола (428 К, 1 атм, объемная скорость подачи воздуха в реактор 0.018 м³/ч, начальная концентрация этилбензола 8.17 моль/л), а выше которых – к ее уменьшению (2-этилгексаноаты Mg, Ca, Zn) или выходу на плато (2-этилгексаноаты Sr, Ba, Cd): это связано с тем, что катализаторы одновременно ускоряют реакции образования и распада гидропероксида этилбензола и с определенной начальной концентрации катализатора распад гидропероксида этилбензола начинает превалировать над его образованием (в случае катализа комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы увеличение начальной концентрации катализатора в диапазоне 1-100 ммоль/л приводит к монотонному увеличению скорости образования гидропероксида этилбензола, то есть образование гидропероксида этилбензола превалирует над его распадом);

- роль 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы как катализаторов в окислении этилбензола сводится к увеличению концентраций оксильных и пероксильных радикалов этилбензола за счет реакций распада промежуточного аддукта «гидропероксид этилбензола + катализатор»;

- ключевой (целевой) реакцией в отношении образования гидропероксида этилбензола и в отношении конверсии этилбензола в каталитическом окислении

этилбензола, как и в некаталитическом процессе, является реакция этилбензола и пероксильного радикала этилбензола, а ключевыми реакциями в отношении селективности – реакция этилбензола и пероксильного радикала этилбензола и реакции образования метилфенилкарбинола и ацетофенона из оксильных и пероксильных радикалов этилбензола.

- кинетическая модель воспроизводит тенденцию изменения селективности при смене катализатора, если селективность представляется как отношение скорости реакции этилбензола и пероксильного радикала этилбензола (целевой реакции) к сумме скоростей целевой реакции и реакции этилбензола и молекулярного кислорода (эта реакция дает этилфенильный радикал, который затем, реагируя с молекулярным кислородом, превращается в пероксильный радикал этилбензола или, реагируя с гидропероксильным радикалом этилбензола, превращается в гидропероксид этилбензола, а гидропероксид этилбензола при распаде дает оксильный радикал этилбензола);

- для использования в промышленном процессе окисления этилбензола (428 К, объемная скорость подачи воздуха в реактор $0.018 \text{ м}^3/\text{ч}$, начальные концентрации этилбензола, гидропероксида этилбензола и катализаторов 8.163 моль/л, 0.022 моль/л и 5 ммоль/л соответственно) могут быть рекомендованы 2-этилгексаноат Sr и комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ca, так как они обеспечивают селективность на уровне некаталитического процесса (около 83%) и сильнее остальных катализаторов сокращают время достижения конверсии этилбензола 10%, характерной для промышленного процесса, – с 1.5 ч (без катализатора) до 0.86 и 0.5 ч соответственно; 2-этилгексаноаты Mg, Ca, Sr, Cd и комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca, Sr, Ba дезактивируются за 1 час процесса окисления этилбензола, 2-этилгексаноаты Ba и Zn – за 4 часа (428 К, 1 атм, начальные концентрации этилбензола, гидропероксида этилбензола и катализаторов 8.163 моль/л, 0.022 моль/л и 5 ммоль/л соответственно), то есть эти катализаторы не должны оказывать влияния на дальнейшие превращения гидропероксида этилбензола при эпоксидировании пропилена в Halcon-процессе (предполагается, что катализаторы будут выделяться в Halcon-процессе при

ректификации вместе с молибденовым катализатором, который используется на стадии эпексидирования пропилена гидропероксидом этилбензола); значение начальных концентраций катализаторов 5 ммоль/л принято оптимальным, поскольку при начальной концентрации катализатора 1 ммоль/л время достижения конверсии этилбензола 10% уменьшается незначительно по сравнению с некаталитическим процессом, а при начальной концентрации катализатора 10 ммоль/л резко снижается селективность.

3. Каталитическая активность 2-этилгексаноатов металлов 2 группы в окислении этилбензола определяется совокупностью факторов: кислотностью по Льюису у ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и электронной d^{10} -конфигурацией у ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} ; факторов, зависящих от температуры процесса (363-428 К) и начальной концентрации катализатора (1-10 ммоль/л) – балансом между активными индивидуальными молекулами и неактивными олигомерными структурами катализаторов и дезактивацией катализаторов продуктами процесса. Каталитическая активность комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы в окислении этилбензола определяется в зависимости от температуры процесса (378-428 К) и начальной концентрации катализатора (1-10 ммоль/л) соотношением стабильности комплексов и кислотности по Льюису. Объединенные ряды каталитической активности 2-этилгексаноатов металлов 2 группы и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы отражают конкуренцию этих факторов. При низких температурах процесса окисления этилбензола (≤ 393 К) комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca и Sr имеют бóльшую активность, чем 2-этилгексаноаты Ca и Sr, представленные в виде олигомерных структур. При высоких температурах процесса окисления этилбензола (428 К) и низких начальных концентрациях катализаторов (1 ммоль/л) преимущество по каталитической активности у наиболее стабильного комплекса дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ba и у 2-этилгексаноатов Ca и Ba, представленных индивидуальными молекулами. При высоких температурах процесса окисления этилбензола (428 К) и высоких начальных концентрациях катализаторов (10 ммоль/л) по каталитической

активности лидирует комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Са, обладающий наибольшей кислотностью по Льюису, а 2-этилгексаноаты металлов 2 группы работают на одном, достаточно высоком уровне своей каталитической активности.

Перспективы дальнейшей разработки темы диссертации: 1) кинетическая модель каталитического окисления этилбензола может служить основой для выявления связей строения реагирующих частиц с их реакционной способностью методами квантовой химии; 2) кинетическая модель может быть встроена в модель технологического процесса, что позволит оценить перспективы применения исследуемых катализаторов в промышленности (кинетическая модель верифицирована по лабораторным экспериментальным данным, полученным при давлении 0.1 МПа, в то время как технологический процесс окисления этилбензола реализуется при давлении 0.3-0.4 МПа, то есть полученные значения параметров температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций необходимо будет уточнить по экспериментальным данным, полученным на разных шагах масштабирования технологического процесса).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hammerich, O. Oxidation of hydrocarbons / O. Hammerich // *Organic electrochemistry*/ ed. by O. Hammerich, B. Speiser. – 5th ed. – Boca Raton: CRC Press, 2015. – P. 891-916. <https://doi.org/10.1201/b19122-33>
2. 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>
3. Weber, M. Ch. 2. Noncatalyzed radical chain oxidation: cumene hydroperoxide / M. Weber, J.-B.G. Daldrup, M. Weber // *Liquid phase aerobic oxidation catalysis: industrial applications and academic perspectives* / ed. by Sh.S. Stahl, P.L. Alsters. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. – P. 15-31. <https://doi.org/10.1002/9783527690121.ch2>
4. Methanol: the basic chemical and energy feedstock of the future. Asinger's vision today / ed. by M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, F. Schmidt, H.-J. Wernicke. – Berlin-Heidelberg: Springer, 2014. – 677 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39709-7>
5. Пат. 3564058 US. Process for the manufacture of cyclohexanol and cyclohexanone / R. Lang, H. Corsepius; заявитель и патентообладатель Vickers-Zimmer Aktiengesellschaft. – №688774; заявл. 07.12.1967; опубл. 16.02.1971.
6. Musser, M.T. Cyclohexanol and cyclohexanone / M.T. Musser // *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: in 40 v. V. 11.* – 7th ed. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – P. 48-60. https://doi.org/10.1002/14356007.a08_217.pub2
7. Sheehan, R.J. Terephthalic acid, dimethyl terephthalate, and isophthalic acid / R.J. Sheehan // *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: in 40 v. V. 36.* – 7th ed. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – P. 17-28. https://doi.org/10.1002/14356007.a26_193.pub2

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

9. 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>

10. Kawabata, T. Trends and views in the development of technologies for propylene oxide production / T. Kawabata, J. Yamamoto, H. Koike, S. Yoshida // *Sumitomo Kagaku (English Edition)*. – 2019. – Report 1. – P. 1-9. https://www.sumitomo-chem.co.jp/english/rd/report/files/docs/2019E_1.pdf

11. 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>

12. Lee, J.T. Alternating copolymerization of propylene oxide and carbon monoxide to form aliphatic polyesters / J.T. Lee, H. Alper // *Macromolecules*. – 2004. – V. 37, №7. – P. 2417-2421. <https://doi.org/10.1021/ma030419k>

13. Trent, D.L. Propylene oxide / D.L. Trent // *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology: in 27 v. V. 20. – 4th ed. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998. – P. 133-147.*

14. Tsuji, J. Development of new propylene oxide process / J. Tsuji, J. Yamamoto, M. Ishino, N. Oku // *Sumitomo Kagaku*. – 2006. – V. 2006-I. – P. 1-8. https://www.sumitomo-chem.co.jp/english/rd/report/files/docs/20060100_ely.pdf

15. Sheldon, R.A. Ch. 6. Synthesis and uses of alkyl hydroperoxides and dialkyl peroxides / R.A. Sheldon // *The chemistry of peroxides (The Chemistry of Functional Groups, Peroxides)* / ed. by S. Patai. – Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore: John Wiley & Sons Ltd., 1983. – P. 161-200. <https://doi.org/10.1002/9780470771730.ch6>

16. Toribio, P.P. Ethylbenzene oxidation to its hydroperoxide in the presence of N-hydroxyimides and minute amounts of sodium hydroxide / P.P. Toribio, A. Gimeno-Gargallo, M.C. Capel-Sanchez, M.P. de Frutos, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – V. 363, №1-2. – P. 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.023>
17. Matienko, L.I. Selective oxidation of ethylbenzene by dioxygen. The effect of chelate center on catalysis by bicyclic nickel complexes / L.I. Matienko, L.A. Mosolova // *Russian Chemical Bulletin*. – 1999. – V. 48, № 1. – P. 55-60. <https://doi.org/10.1007/BF02494400>
18. Matienko, L.I. Selective catalytic oxidation of hydrocarbons. New prospects / L.I. Matienko, L.A. Mosolova, G.E. Zaikov // *Russian Chemical Reviews*. – 2009. – V. 78, №3. – P. 211-230. <https://doi.org/10.1070/rc2009v078n03abeh003919>
19. Mosolova, L.A. The effect of sodium salts on the catalytic activity of Ni(II) complexes in oxidation processes / L.A. Mosolova, L.I. Matienko, Z.K. Maizus // *Russian Chemical Bulletin (Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science)*. – 1978. – V. 27. – P. 1538-1542. <https://doi.org/10.1007/bf00925036>
20. Gutmann, B. Homogeneous liquid-phase oxidation of ethylbenzene to acetophenone in continuous flow mode / B. Gutmann, P. Elsner, D. Roberge, C.O. Kappe // *ACS Catalysis*. – 2013. – V. 3, №12. – P. 2669-2676. <https://doi.org/10.1021/cs400571y>
21. Li, H. Efficient oxidation of ethylbenzene catalyzed by cobalt zeolitic imidazolate framework ZIF-67 and NHPI / H. Li, H. Ma, X. Wang, J. Gao, C. Chen, S. Shi, M. Qu, N. Feng, J. Xu // *Journal of Energy Chemistry*. – 2014. – V. 23, №6. – P. 742-746. [https://doi.org/10.1016/s2095-4956\(14\)60207-2](https://doi.org/10.1016/s2095-4956(14)60207-2)
22. Arshadi, M. Highly efficient solvent free oxidation of ethylbenzene using some recyclable catalysts: The role of linker in competency of manganese nanocatalysts / M. Arshadi, M. Ghiaci // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – V. 399, №1-2. – P. 75-86. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.043>

23. Bukharkina, T.V. Liquid-phase ethyl benzene oxidation catalysed by manganese salts / T.V. Bukharkina, O.S. Grechishkina, N.G. Digurov, N.V. Krukovskaya // *Organic Process Research & Development*. – 1999. – V. 3, №6. – P. 400-403. <https://doi.org/10.1021/op990031i>

24. Mazaletskii, A.B. The inhibiting action of copper and zinc thiooxinates in ethylbenzene oxidation / A.B. Mazaletskii, V.G. Vinogradova // *Russian Chemical Bulletin (Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science)*. – 1978. – V. 27. – P. 2206-2209. <https://doi.org/10.1007/BF00946662>

25. Evans, S. The oxidation of ethylbenzene and other alkylaromatics by dioxygen catalysed by iron(III) tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin and related iron porphyrins / S. Evans, J.R.L. Smith // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 2000. – №7. – P. 1541-1551. <https://doi.org/10.1039/b000967i>

26. Matienko, L.I. Effect of small concentrations of water on ethylbenzene oxidation with molecular oxygen catalyzed by iron(II, III) acetylacetonate complexes with 18-crown-6 / L.I. Matienko, L.A. Mosolova // *Petroleum Chemistry*. – 2008. – V. 48, №5. – P. 371-380. <https://doi.org/10.1134/S0965544108050071>

27. Vetrivel, S. Supported metal oxide catalysts: their activity to vapor phase oxidation of ethylbenzene / S. Vetrivel, A. Pandurangan // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. – V. 44, №4. – P. 692-701. <https://doi.org/10.1021/ie049565k>

28. Devika, S. Selective oxidation of ethylbenzene over CeAlPO-5 / S. Devika, M. Palanichamy, V. Murugesan // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – V. 407, №1-2. – P. 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.023>

29. Kurganova, E.A. Liquid-phase oxidation of alkylaromatic hydrocarbons and their cyclohexyl derivatives to hydroperoxides in the presence of phthalimide catalysts / E.A. Kurganova, G.N. Koshel' // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2016. – V. 86, №6. – P. 1520-1530. <https://doi.org/10.1134/S1070363216060505>

30. Dobras, G. Aerobic oxidation of alkylaromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalysed by N-hydroxyimides in ionic liquids as solvents/ G. Dobras, B. Orlińska //

Applied Catalysis A: General. – 2018. – V. 561. – P. 59-67.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.05.012>

31. Luo, J. Aerobic liquid-phase oxidation of ethylbenzene to acetophenone catalyzed by carbon nanotubes / J. Luo, F. Peng, H. Yu, H. Wang, W. Zheng // ChemCatChem. – 2013. – V. 5, №6. – P. 1578-1586.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201200603>

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

33. Kasaikina, O.T. Catalysis of radical reactions in mixed micelles of surfactants with hydroperoxides / O.T. Kasaikina, N.V. Potapova, D.A. Krugovov, L.M. Pisarenko // Kinetics and Catalysis. – 2017. – V. 58, №5. – P. 556-562.
<https://doi.org/10.1134/S0023158417050093>

34. Rahman, M. Recent development of catalytic materials for ethylbenzene oxidation / M. Rahman, G. Ara, S. Rahman, S. Uddin, M.N. Bin-Jumah, M.M. Abdel-Daim // Journal of Nanomaterials. – 2020. – V. 2020. – Article ID 7532767.
<https://doi.org/10.1155/2020/7532767>

35. Nurullina, N.M. Effect of zinc-subgroup metal salts on the formation of hydroperoxide during the oxidation of cumene / N.M. Nurullina, N.N. Batyrshin, Kh.E. Kharlampidi // Petroleum Chemistry. – 2009. – V. 49, №5. – P. 385-388.
<https://doi.org/10.1134/S0965544109050089>

36. 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>

37. Perkel, A.L. Liquid-phase oxidation of cyclohexane. Elementary steps in the developed process, reactivity, catalysis, and problems of conversion and selectivity / A.L. Perkel, S.G. Voronina, G.G. Borkina // Russian Chemical Bulletin, International

Edition. – 2018. – V. 67, №10. – P. 1747-1758. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2288-z>

38. Nurullina, N.M. Catalysis of cumyl hydroperoxide decomposition by calcium salts and complexes: a kinetic experiment and quantum chemical modeling / N.M. Nurullina, N.N. Batyrshin, Yu.Kh. Usmanova, A.N. Masliy, Kh.E. Kharlampidi // *Kinetics and Catalysis*. – 2019. – V. 60, №6. – P. 796-801. <https://doi.org/10.1134/S0023158419060089>

39. Nurullina, N.M. Nontransition metal-crown ether complexes as hydroperoxide decomposition catalysts / N.M. Nurullina, N.N. Batyrshin, Kh.E. Kharlampidi, V.I. Anisimova, I.A. Suvorova // *Kinetics and Catalysis*. – 2016. – V. 57, №4. – P. 434-438. <https://doi.org/10.1134/S002315841604008X>

40. Rodionov, I.S. A quantum-chemical study of the structure of the complex of dibenzo-18-crown-6 ether with CaCl_2 and its reactivity in the oxidation of ethylbenzene / I.S. Rodionov, V.I. Anisimova, N.V. Ulitin, A.A. Baldinov, I.A. Suvorova, N.M. Nurullina, D.A. Shiyan, K.A. Tereshchenko, S.N. Tuntseva, T.L. Puchkova, H.E. Kharlampidi, O.V. Stoyanov // *Polymer Science, Series D*. – 2024. – V. 17, №4. – P. 852-857. <https://doi.org/10.1134/S1995421224701454>

41. Novikov, N.A. Mechanism of cumene oxidation into cumene hydroperoxide (curing initiator for acrylic adhesives) in the presence of Ca, Sr, Ba chloride complex with dibenzo-18-crown-6 ether / N.A. Novikov, N.V. Ulitin, Ya.L. Lyulinskaya, D.A. Shiyan, K.A. Tereshchenko, N.M. Nurullina, M.N. Denisova, Kh.E. Kharlampidi, O.V. Stoyanov // *Polymer Science, Series D*. – 2023. – V. 16, №4. – P. 892-900. <https://doi.org/10.1134/S199542122304024X>

42. Ulitin, N.V. The effect of Ca, Sr, and Ba chloride complexes with dibenzo-18-crown-6 ether as catalysts on the process criteria for the efficiency of cumene oxidation (the first stage in the chain of polymer composite production) / N.V. Ulitin, N.A. Novikov, Ya.L. Lyulinskaya, D.A. Shiyan, K.A. Tereshchenko, N.M. Nurullina, M.N. Denisova, Ya.O. Mezhuev, Kh.E. Kharlampidi // *Journal of Composites Science*. – 2023. – V. 7, №2. – Article 60. <https://doi.org/10.3390/jcs7020060>

43. Toribio, P.P. Liquid-phase ethylbenzene oxidation to hydroperoxide with barium catalysts / P.P. Toribio, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – V. 227, №1-2. – P. 101-105. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.10.003>

44. 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>

45. 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>

46. 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>

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

48. 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>

49. Эмануэль, Н.М. Окисление этилбензола (модельная реакция) / Н.М. Эмануэль, Д. Гал. – М.: Наука, 1984. – 376 с.

50. Dai, X. Efficient aerobic oxidation of ethylbenzene accelerated by Cu species in hydrotalcite / X. Dai, X. Li, Sh. Tang, X. Peng, X. Zheng, O. Jiang // *Catalysis*

Communications. – 2021. – V. 149. – Article 106184.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106184>

51. 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>

52. Matienko, L.I. Supramolecular macrostructures in the mechanisms of catalysis with nickel or iron heteroligand complexes / L.I. Matienko, V.I. Binyukov, E.M. Mil, G.E. Zaikov // *Current Organocatalysis*. – 2019. – V. 6, №1. – P. 36-43. <http://doi.org/10.2174/2213337206666181231120410>

53. 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>

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

55. 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>

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

57. 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)

58. 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)

59. 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>

60. 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>

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

62. Bryant, J.R. Cumene oxidation by cis-[Ru^{IV}(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>

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

64. 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>

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

66. 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>

67. 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>

68. 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>

69. Recupero, F. Free radical functionalization of organic compounds catalyzed by N-hydroxyphthalimide / F. Recupero, C. Punta // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107, №9. – P. 3800-3842. <https://doi.org/10.1021/cr040170k>

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

71. Yang, G. Biomimetic catalytic system driven by electron transfer for selective oxygenation of hydrocarbon / G. Yang, Y. Ma, J. Xu // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – V. 126, №34. – P. 10542-10543. <https://doi.org/10.1021/ja047297b>

72. Ma, H. Selective oxidation of ethylbenzene by a biomimetic combination: hemin and N-hydroxyphthalimide (NHPI) / H. Ma, J. Xu, Q. Zhang, H. Miao, W. Wu //

Catalysis Communications. – 2007. – V. 8, №1. – P. 27-30.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.05.023>

73. Sapunov, V.N. The role of N-hydroxyphthalimide in the reaction mechanism of liquid-phase oxidation of p-cumene / V.N. Sapunov, G.N. Koshel', Yu.B. Romyantseva, E.A. Kurganova, N.D. Kukushkina // Petroleum Chemistry. – 2013. – V. 53, №3. – P. 171-176. <https://doi.org/10.1134/S0965544113030092>

74. Sapunov, V.N. Kinetics and mechanism of cumene oxidation initiated by N-hydroxyphthalimide / V.N. Sapunov, E.A. Kurganova, G.N. Koshel // International Journal of Chemical Kinetics. – 2018. – V. 50, №1. – P. 3-14. <https://doi.org/10.1002/kin.21135>

75. 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>

76. 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>

77. 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>

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

79. 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.

80. 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.

81. 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.

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

83. 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>

84. 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>

85. 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>

86. 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>

87. Zakoshansky, V. Phenol process celebrates its 60th anniversary: the role of chemical principles in technological breakthroughs / V. Zakoshansky // Russian Journal

of General Chemistry. – 2009. – V. 79, №10. – P. 2244-2266.
<https://doi.org/10.1134/S1070363209100260>

88. 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>

89. 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>

90. 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>

91. 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>

92. 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>

93. 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>

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

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

96. 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>

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

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

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

100. Исмагилова, А.С. Обратные задачи химической кинетики / А.С. Исмагилова, С.И. Спивак. – Saarbrücken (GmbH): LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 117 с.

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

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

103. Carreon-Gonzalez, M. Thiophenols, promising scavengers of peroxy radicals: mechanisms and kinetics / M. Carreon-Gonzalez, A. Vivier-Bunge,

J.R. Alvarez-Idaboy // *Journal of Computational Chemistry*. – 2019. – V. 40, №24. – P. 2103-2110. <https://doi.org/10.1002/jcc.25862>

104. 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)

105. 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>

106. Пат. 2818672 С1 РФ. Способ газохроматографического определения количества органических пероксидов в жидких потоках / Н.В. Улитин, М.А. Бочков, Э.А. Каралин, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампики; заявитель и патентообладатель Казанский национальный исследовательский технологический университет. – №2024104756; заявл. 27.02.2024; опубл. 03.05.2024.

107. Shirai, M. Cation-sensitive fluorescence of anionic polymers bearing naphtho-18-crown-6 units / M. Shirai, H. Murakami, M. Tsunooka // *Journal of Fluorescence*. – 1996. – V. 6, №4. – P. 237-243. <https://doi.org/10.1007/bf00732827>

108. Rodríguez-Díaz, J.M. Study of the best designs for modifications of the Arrhenius equation / J.M. Rodríguez-Díaz, M.T. Santos-Martín // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. – 2009. – V. 95, №2. – P. 199-208. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2008.10.011>

109. 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>

110. 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>

111. 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.

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

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

114. 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.

115. Roohi, H. Non-catalytic liquid phase air oxidation of ethylbenzene to 1-phenyl ethyl hydroperoxide in low oxygen volume fraction / H. Roohi, M. Rajabi // Organic Process Research & Development. – 2018. – V. 22, №2. – P. 136-146. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00284>

116. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica Section A. – 1976. – V. 32, №5. P. 751-767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>

117. Greenwood, N.N. Chemistry of the elements / N.N. Greenwood, A. Earnshaw. – 2nd ed. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. – 1343 p.

118. Pauling, L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry / L. Pauling. – 3rd ed. – Ithaca: Cornell University Press, 1960. – 644 p.

119. Fukuzumi, S. Effects of Lewis acids on photoredox catalysis / S. Fukuzumi, J. Jung, Y. Lee, W. Nam // Asian Journal of Organic Chemistry, – 2017. – V. 6, №4. – P. 397-409. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201600576>

120. Lionetti, D. Effects of Lewis acidic metal ions (M) on oxygen-atom transfer reactivity of heterometallic Mn_3MO_4 cubane and $Fe_3MO(OH)$ and $Mn_3MO(OH)$ clusters / D. Lionetti, S. Suseno, E.Y. Tsui, L. Lu, T.A. Stich, K.M. Carsch, R.J. Nielsen, W.A. Goddard, III, R.D. Britt, T. Agapie // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – V. 58, №4. – P. 2336-2345. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02701>
121. Mehrotra, R.C. Metal carboxylates / R.C. Mehrotra, R. Bohra. – London: Academic Press Inc. (London) Ltd., 1983. – 396 p.
122. Sheldon, R.A. Metal-catalyzed oxidations of organic compounds / R.A. Sheldon, J.K. Kochi. – London: Academic Press Inc. (London) Ltd., 1981. – 424 p.
123. Pedersen, C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts / C.J. Pedersen // *Journal of the American Chemical Society*. – 1967. – V. 89, №26. – P. 7017-7036. <https://doi.org/10.1021/ja01002a035>
124. Frensdorff, H.K. Stability constants of cyclic polyether complexes with univalent cations / H.K. Frensdorff // *Journal of the American Chemical Society*. – 1971. – V. 93, №3. – P. 600-606. <https://doi.org/10.1021/ja00732a007>
125. Pedersen, C.J. Macrocyclic polyethers and their complexes / C.J. Pedersen, H.K. Frensdorff // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1972. – V. 11, №1. – P. 16-25. <https://doi.org/10.1002/anie.197200161>
126. Christensen, J.J. The synthesis and ion binding of synthetic multidentate macrocyclic compounds / J.J. Christensen, D.J. Eatough, R.M. Izatt // *Chemical Reviews*. – 1974. – V. 74, №3. – P. 351-384. <https://doi.org/10.1021/cr60289a003>
127. Izatt, R.M. Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocycle interaction / R.M. Izatt, J.S. Bradshaw, S.A. Nielsen, J.D. Lamb, J.J. Christensen, D. Sen // *Chemical Reviews*. – 1985. – V. 85, №4. – P. 271-339. <https://doi.org/10.1021/cr00068a003>
128. Hancock, R.D. Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution / R.D. Hancock, A.E. Martell // *Chemical Reviews*. – 1989. – V. 89, №8. – P. 1875-1914. <https://doi.org/10.1021/cr00098a011>

129. Izatt, R.M. Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interaction with cations and anions / R.M. Izatt, K. Pawlak, J.S. Bradshaw, R.L. Bruening // *Chemical Reviews*. – 1991. – V. 91, №8. – P. 1721-2085. <https://doi.org/10.1021/cr00008a003>

130. Hancock, R.D. Chelate ring size and metal ion selection. The basis of selectivity for metal ions in open-chain ligands and macrocycles // *Journal of Chemical Education*. – 1992. – V. 69, №8. – P. 615-621. <https://doi.org/10.1021/ed069p615>

131. Bradshaw, J.S. Crown ethers: the search for selective ion ligating agents / J.S. Bradshaw, R.M. Izatt // *Accounts of Chemical Research*. – 1997. – V. 30, №8. – P. 338-345. <https://doi.org/10.1021/ar950211m>

132. Ulitin, N.V. The role metals of second and 12th group in the oxidation of ethylbenzene / N.V. Ulitin, I.N. Zalyaliev, N.A. Novikov, Ya.L. Lyulinskaya, K.A. Tereshchenko, D.A. Shiyann, N.M. Nurullina, S.N. Tuntseva, T.L. Puchkova, V.I. Anisimova, G.G. Elimanova, Kh.E. Kharlampidi // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2026. – P. 1-19. <https://doi.org/10.1002/kin.70049>

133. Новиков, Н.А. Анализ каталитической активности 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп в окислении этилбензола с помощью кинетического моделирования / Н.А. Новиков, И.Н. Залялиев, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Я.Л. Люлинская, Н.М. Нуруллина, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, В.И. Анисимова, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампыди // *Вестник технологического университета*. – 2024. – Т. 27, №10. – С. 51-57.

134. Люлинская, Я.Л. Кинетический анализ технологических критериев эффективности процесса окисления этилбензола в присутствии комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca, Sr, Ba / Я.Л. Люлинская, Н.А. Новиков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.М. Нуруллина, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, В.И. Анисимова, И.Н. Залялиев, Х.Э. Харлампыди // *Вестник технологического университета*. – 2024. – Т. 27, №9. – С. 65-70.

135. Залялиев, И.Н. Теоретическое и экспериментальное исследование кинетики жидкофазного некаталитического окисления изопропилбензола до гидропероксида изопропилбензола кислородом воздуха / И.Н. Залялиев, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Я.Л. Люлинская, Н.А. Новиков, С.Н. Тунцева,

Т.Л. Пучкова, М.А. Бочков, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампици // XXXIV Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. уч-м, посвящ. 190-летию со дня рожд. Д.И. Менделеева «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, Уральский федеральный университет, 23-26 апреля 2024 г.): сб. тез. докл. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2024. – С. 352.

136. Залялиев, И.Н. Влияние температуры на кинетику окисления этилбензола / И.Н. Залялиев, Я.Л. Люлинская, Н.А. Новиков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.М. Нуруллина, Х.Э. Харлампици // II Междунар. науч. студ. конф., посвящ. 220-летию Казанского (Приволжского) федерального университета «Актуальные вопросы химии 21 Века» (Казань, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 25-26 мая 2024 г.): сб. тез. докл. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://kpfu.ru/portal/docs/F_1102617678/Aktualnye.voprosy.tezisy.2024.proverka.doc, свободный. – С. 102.

137. Люлинская, Я.Л. Активность 2-этилгексаноатов Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd в окислении этилбензола / Я.Л. Люлинская, Н.А. Новиков, И.Н. Залялиев, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, С.Н. Тунцева, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампици // II Междунар. науч. студ. конф., посвящ. 220-летию Казанского (Приволжского) федерального университета «Актуальные вопросы химии 21 Века» (Казань, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 25-26 мая 2024 г.): сб. тез. докл. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://kpfu.ru/portal/docs/F_1102617678/Aktualnye.voprosy.tezisy.2024.proverka.doc, свободный. – С. 111.

138. Новиков, Н.А. Влияние 2-этилгексаноатов Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd на кинетику окисления этилбензола / Н.А. Новиков, Я.Л. Люлинская, И.Н. Залялиев, Н.В. Улитин, Д.А. Шиян, Т.Л. Пучкова, Н.М. Нуруллина, С.Н. Тунцева, К.А. Терещенко, Х.Э. Харлампици // II Междунар. науч. студ. конф., посвящ. 220-летию Казанского (Приволжского) федерального университета «Актуальные вопросы химии 21 Века» (Казань, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 25-26 мая 2024 г.): сб. тез. докл. [Электронный ресурс]. –

Режим доступа:

https://kpfu.ru/portal/docs/F_1102617678/Aktualnye.voprosy.tezisy.2024.proverka.doc, свободный. – С. 119.

139. Залялиев, И.Н. Применение 2-этилгексаноатов 2 и 12 групп в окислении этилбензола / И.Н. Залялиев, Н.А. Новиков, Я.Л. Люлинская, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.М. Нуруллина, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, Х.Э. Харлампида // IX Всерос. науч. конф. «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, Уфимский университет науки и технологий, 3-4 июня 2024 г.): сб. тез. докл. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://uust.ru/media/documents/digital-publications/2024/088.pdf>, свободный. – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2024. – С. 13-15.

140. Залялиев, И.Н. Роль металлов 2 и 12 групп в окислении этилбензола / И.Н. Залялиев, Н.В. Улитин, Я.Л. Люлинская, Н.А. Новиков, Н.М. Нуруллина, К.А. Терещенко, С.Н. Тунцева, Д.А. Шиян, Т.Л. Пучкова, Х.Э. Харлампида // VIII Всерос. молодеж. науч. конф. «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, Уфимский университет науки и технологий, 21-22 ноября 2024 г.): сб. тез. докл. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://uust.ru/digitalpublications/2024/212.pdf>, свободный. – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2024. – С. 105-107.

Приложение А

(обязательное)

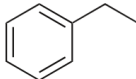
Особенности подготовки и физико-химические свойства исходных веществ

Этилбензол

Использовали без очистки. Чистоту проверяли методом газожидкостной хроматографии на лабораторном хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Физико-химические свойства этилбензола приведены в табл. А.1.

Таблица А.1

Физико-химические свойства этилбензола [А1, А2]

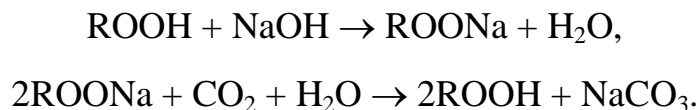
Химическая формула	Внешний вид	Молярная масса, г/моль	$T_{\text{кип}}$, °С*	d^{25} , г/см ³	n_D^{20}	Растворимость	Термическая стабильность, пожаровзрывоопасность
 Брутто-формула: C_8H_{10}	Бесцветная жидкость.	106.165	136.16	0.8626	1.4959	Нерастворим в воде. Смешивается с этанолом и диэтиловым эфиром. Слабо растворим в хлороформе.	Легковоспламеняющаяся жидкость. Температура вспышки в закрытом тигле 20°С, в открытом тигле 24°С. Температура самовоспламенения 430°С.

* Здесь и далее приняты следующие обозначения: $T_{\text{кип}}$ – температура кипения, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, d^T – плотность при температуре T (°С), n_D^T – показатель преломления, измеренный для желтой линии натрия (длина волны 589 нм) при температуре T (°С).

Гидропероксид этилбензола

Подготовка гидропероксида этилбензола заключалась в переводе его из органического раствора (товарного продукта ПАО «Нижнекамскнефтехим», содержащего 26% масс. гидропероксида этилбензола и 74% масс. этилбензола) в твердый осадок натриевой соли с последующим отделением образовавшейся соли от побочных продуктов и дальнейшем проведении углекислотного разложения

выделенной натриевой соли [А3]:



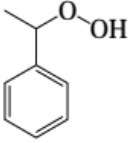
Первый этап заключался в первоначальной многократной промывке имеющегося товарного продукта ПАО «Нижекамскнефтехим» небольшими порциями 1%-го раствора NaOH, последующем охлаждении до 0-2°C и постепенном добавлении (при перемешивании) по каплям 50%-го водного раствора NaOH в количестве 100-105% от теоретически необходимого для образования выпадаемой в осадок натриевой соли. По окончании добавления NaOH полученную смесь выдерживали при 0°C в течение 1 часа. Далее соль фильтровали на воронке Бюхнера, многократно промывая небольшими порциями холодного чистого бензола.

На втором этапе из промытой натриевой соли приготовили 50%-й водный раствор. Через этот раствор пропускали углекислый газ до тех пор, пока температура не перестанет повышаться (реакция экзотермическая).

Фиксировали помутнение раствора под действием углекислого газа и появление непрозрачного маслянистого слоя (гидропероксида этилбензола, см. табл. А.2) над раствором соды. После 12-часового отстаивания отделяли гидропероксид этилбензола и многократно промывали его водой. Для удаления оставшейся воды осуществляли 3-часовое вакуумирование гидропероксида этилбензола при температуре не выше 60°C и давлении 1-2 мм. рт. ст.

Итоговый продукт содержал 99.2% масс. гидропероксида этилбензола. Его чистоту проверяли методом газожидкостной хроматографии на лабораторном хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Физико-химические свойства гидропероксида этилбензола приведены в табл. А.2.

Физико-химические свойства гидропероксида этилбензола [А1, А4]

Химическая формула	Внешний вид	Молярная масса, г/моль	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$d^{20}, \text{г/см}^3$	n_D^{20}	Растворимость	Термическая стабильность
 Брутто-формула: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	Бесцветная или бледно-желтая маслянистая жидкость.	138.16	50 При $p = 0.01$ мм рт. ст., 48.2 при $p = 0.2$ мм рт. ст.	1.07-1.09	1.5265	Хорошо растворим в органических растворителях: спиртах, эфирах, ацетоне, бензоле, этилбензоле. Плохо растворим в воде, но гигроскопичен.	Нестойкое соединение, склонное к разложению. При нагревании выше $80-100^\circ\text{C}$ разлагается с выделением тепла. Продукты разложения: ацетофенон, метилфенилкарбинол, фенолы и др.

Хлорбензол

Использовали хлорбензол марки х.ч., осушенный. Подготовку хлорбензола проводили кислотнo-щелoчным методом по следующему алгоритму [А3]:

1) промывка хлорбензола концентрированной серной кислотой (соотношение объемов кислоты и хлорбензола 1:10) до тех пор, пока очередная порция кислоты не перестанет окрашиваться;

2) промывка раствора водой для удаления остаточного количества серной кислоты до достижения нейтральной реакции по метилоранжу или индикаторной бумаге;

3) обработка хлорбензола 6%-ным водным раствором тиосульфата натрия;

4) промывка хлорбензола водой до достижения нейтральной реакции по метилоранжу или индикаторной бумаге;

5) промывка хлорбензола 1%-ным раствором перманганата калия в 8%-ном растворе KOH;

6) окончательная промывка хлорбензола водой до достижения нейтральной реакции по метилоранжу или индикаторной бумаге;

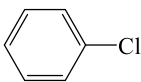
7) добавление к хлорбензолу прокаленного хлорида кальция и 12-тичасовая сушка для удаления оставшейся влаги;

8) пропускание хлорбензола через слой прокаленного оксида алюминия.

После такой подготовки хлорбензол имеет следующие физико-химические свойства: $T_{\text{кип}} = 132.10^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.5242$ (ср. с данными табл. А.3).

Таблица А.3

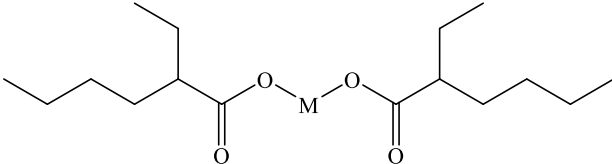
Физико-химические свойства хлорбензола [А1, А2]

Химическая формула	Внешний вид	Молярная масса, г/моль	$T_{\text{кип}}$, °С	d_4^{20} , г/см ³	n_D^{20}	Растворимость	Термическая стабильность
 Брутто-формула $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	Бесцветная жидкость.	112.56	131.72	1.1058	1.5241	Нерастворим в воде. Смешивается с этанолом и диэтиловым эфиром. Очень легко растворяется в бензоле и четыреххлористом углероде.	Легковоспламеняющаяся жидкость. Температура вспышки 29°C , температура воспламенения 57°C , температура самовоспламенения 635°C .

Физико-химические свойства 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп приведены в табл. А.4.

Таблица А.4

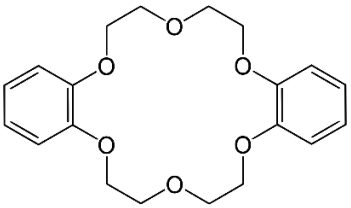
Физико-химические свойства 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп [А5-А8]

Свойство	Катализатор					
	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd
Химическая формула	 Брутто-формула: $\text{M}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$, где М – металл					
М	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd
Молярная масса, г/моль	310.71	326.48	374.03	423.73	351.82	398.82
Внешний вид	Порошок белого цвета.	Порошок белого цвета.	Пастообразное вещество белого цвета.	Пастообразное вещество кремово-белого цвета.	Высоковязкая жидкость светло-желтого цвета.	Пастообразное вещество светло-коричневого цвета.
$T_{\text{пл}}$, °С	–	160	–	> 300	115-117	–
d_4^{20} , г/см ³	0.926	1.07	1.42	–	1.18	–
Растворимость в воде	Растворим.	Нерастворим.	То же	То же	То же	То же
Растворимость в органических растворителях	Растворим (в целом).	То же	То же	То же	То же	То же
Термическая стабильность	Температура вспышки 116.6°C .	То же	То же	То же	Температура вспышки 127°C .	Температура вспышки 116.6°C .

Дибензо-18-краун-6 эфир – белый порошок, марка ч.д.а. Для предотвращения взаимодействия эфира с внешней средой и сохранения его свойств реактив хранили в эксикаторе. Физико-химические свойства дибензо-18-краун-6 эфира приведены в табл. А.5.

Таблица А.5

Физико-химические свойства дибензо-18-краун-6 эфира [А9]

Химическая формула	Внешний вид	Молярная масса, г/моль	T _{пл} , °С	T _{кип} , °С	Растворимость
 <p>Брутто-формула: C₂₀H₂₄O₆</p>	Белые мелкие игольчатые кристаллы.	360.41	163-164	380	Плохо растворим в воде, спиртах, традиционных растворителях (циклогексан, бензол, тетрагидрофуран и др.). Хорошо растворим в хлороформе, пиридине, муравьиной кислоте.

Методики приготовления и физико-химические свойства комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca, Sr, Ba приведены в табл. А.6.

Таблица А.6

Методики приготовления и физико-химические свойства комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca, Sr, Ba

Экспликация	Комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом кальция	Комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом стронция	Комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом бария
Методика приготовления	Хлорид кальция сушили при 500-550°C в течение 4 часов, после чего растворяли его в <i>n</i> -бутаноле (0.18 г на 10 мл <i>n</i> -бутанола) при 70°C. Дибензо-18-краун-6 эфир растворяли в ацетоне (0.36 г на 10 мл ацетона) и приливали к раствору хлорида кальция в <i>n</i> -бутаноле. Смесь перемешивали в колбе с обратным холодильником при 70-75° (1-1.5 часа). По мере охлаждения смеси в осадок выпадали в виде белые мелкие кристаллы. Полученный осадок отфильтровали, промывали <i>n</i> -бутанолом и сушили. Выход катализатора составил 40%.	Хлорид стронция сушили при 350-400°C, после чего растворяли его в этаноле (0.08 г на 50 мл этанола) при 70°C. Дибензо-18-краун-6 эфир растворяли в ацетоне (0.18 г на 10 мл ацетона) и приливали к раствору хлорида стронция в этаноле. Смесь перемешивали в колбе с обратным холодильником при 70-75°C до полного растворения веществ (около 1 часа). После испарения на воздухе растворителя (20°C) в колбе оставались белые хлопьевидные кристаллы, которые затем отмывали водой и сушили. Выход катализатора составил 92%.	Хлорид бария сушили при 450-500°C, после чего его растворяли в <i>n</i> -бутаноле (0.18 г на 30 мл <i>n</i> -бутанола) при 70°C. Дибензо-18-краун-6 эфир растворяли в ацетоне (0.25 г на 10 мл ацетона) и приливали к раствору хлорида бария в <i>n</i> -бутаноле. Смесь перемешивали в колбе с обратным холодильником при 70-75°C в течение 1 часа. Полученную взвесь отфильтровали, промывали <i>n</i> -бутанолом и сушили на воздухе. Выход катализатора составил 38%.
Внешний вид	Белые мелкие кристаллы.	Белые хлопьевидные кристаллы.	Белые хлопьевидные кристаллы.
Брутто-формула	$C_{20}H_{24}O_6CaCl_2$	$C_{20}H_{24}O_6SrCl_2$	$C_{20}H_{24}O_6BaCl_2$
Молярная масса, г/моль	471.38	518.93	568.64
Растворимость	Нерастворим в воде, растворим в полярных органических растворителях.	Нерастворим в воде, растворим в полярных органических растворителях.	Нерастворим в воде, растворим в полярных органических растворителях.

Методики анализа

Иодометрическое определение гидропероксида этилбензола

За основу приняли методику из работы [А3] по иодометрическому определению гидропероксида кумола. В колбу объемом 50 мл пипеткой вносили 0.5 мл пробы (масса пробы 0.4466 г) и заливали 10 мл смеси ледяной уксусной

кислоты марки х.ч. (ГОСТ 61-75) и хлороформа марки х.ч. (ГОСТ 20015-88) в соотношении 1:1 об. Затем продували колбу углекислым газом для удаления кислорода воздуха, приливали 5 мл насыщенного раствора иодида натрия марки ч.д.а. (ГОСТ 8422-76) в этиловом спирте (спирт этиловый ректифицированный, ГОСТ 5962-2013) и выдерживали в темном месте 20 мин. После чего в колбу приливали 25 мл дистиллированной воды и несколько капель 0.5%-го раствора крахмала. При этом смесь становилась фиолетового цвета. Выделившийся иод оттитровывали 0.1 н раствором тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) до исчезновения окраски. Предварительно готовили 0.1 н раствор тиосульфата натрия из стандарт-титра по ТУ 2642-001-33813273-97. Содержание гидропероксида этилбензола в пробе определяли по формуле:

$$[\text{ROOH}] = N(V_1 - V_0)/(2V_2),$$

где $N = 0.1$ моль-экв/л – нормальность раствора тиосульфата натрия; V_1 – объем 0.1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование пробы, мл; V_0 – объем 0.1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование в холостом опыте (чистый растворитель и иодид натрия), мл; $2V_2$ – двойной объем пробы, мл; m – масса навески пробы, г. Относительная ошибка метода составляет 0.5%.

Комплексометрическое определение содержания 2-этилгексаноатов металлов в синтезированных образцах

За основу приняли принципы комплексометрического титрования, изложенные в работе [A10]. К каждому 100 мл раствора 2-этилгексаноата металла в воде приливали 2 мл аммиачного буферного раствора ($\text{pH} = 10$) и добавляли эриохром черный Т как индикатор. После чего раствор титровали 0.01М раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты до перехода красной окраски в синюю. Содержание 2-этилгексаноата металла определяли по формуле:

$$[\text{Cat}] = N(V_1 - V_0) \text{ Э } V_k 100/(1000 V_2 \text{ а}), \% \text{ масс.},$$

где N – нормальность раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты, моль-экв/л; V_1 – объем раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты, израсходованного на

титрование, мл; V_0 – объем раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты, израсходованного на титрование холостой пробы, мл; \mathcal{E} – эквивалент массы катализатора (молярная масса катализатора, деленная на 2), г/моль; V_k – объем используемой колбы, мл; 100 – коэффициент пересчета массовой доли в % масс.; 1000 – коэффициент пересчета объема; V_2 – объем анализируемой пробы, мл; a – масса навески 2-этилгексаноата металла, г.

Определение молярных масс комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca, Sr, Ba методом криоскопии

В качестве растворителя использовали бензол. Молярную массу растворенного вещества определяли по формуле [A11]:

$$M = K m_1 1000 / (\Delta T m_2),$$

где $K = 5.12$ град/моль – криоскопическая константа для бензола; m_1 – навеска растворенного вещества, г; 1000 – коэффициент, учитывающий отнесение количества растворенного вещества (моль) к 1000 г растворителя, г; ΔT – разность температур замерзания чистого растворителя и раствора, град; m_2 – масса растворителя, г.

Список литературы

[A1] CRC Handbook of chemistry and physics / ed. by D.R. Lide. – Boca Raton: Taylor & Francis, 2009. – 2804 p.

[A2] Корольченко, А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник: в 2 ч. Ч. II. / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Асс. «Пожнаука», 2004. – 774 с.

[A3] Нуруллина, Н.М. Каталитическая активность металлов подгруппы цинка в реакциях разложения гидропероксида кумола: дис. ...канд. хим. наук / Н.М. Нуруллина. – Казань, 2005. – 130 с.

[A4] Organic peroxides: in 2 v. V. II. / ed. by D. Swern. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1971. – 963 p.

[A5] ChemSrc [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.chemsrc.com>, свободный.

[A6] Chemical book [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.chemicalbook.cn>, свободный.

[A7] Nora, A. Metallic soaps / A. Nora, G. Koenen // Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: in 40 v. V. 22. – 7th ed. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – P. 669-684. https://doi.org/10.1002/14356007.a16_361.pub2

[A8] Metal-organics for materials, polymers & synthesis. A Survey of Properties and Chemistry/ ed. by B. Arkles, G. Larson. – 4th ed. – Morrisville, Pennsylvania: Gelest, Inc., 2016. – 400 p.

[A9] Hiraoka, M. Crown compounds: their characteristics and applications / M. Hiraoka. – Tokyo: Kodansha Ltd., Amsterdam: Elsevier, 1982. – 275 p.

[A10] Burgot, J.-L. Ionic equilibria in analytical chemistry / J.-L. Burgot. – New York: Springer, 2012. – 770 p.

[A11] Atkins, P. Atkins' physical chemistry / P. Atkins, J. de Paula. – 8th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2006. – 1067 p.

Приложение Б

(обязательное)

Обоснование выбора значений параметров m , K_y и U

Значения плотности кумола и этилбензола близки (0.8640 г/см^3 при 298 К для кумола и 0.8626 г/см^3 при 298 К для этилбензола [Б1]), значения вязкости кумола и этилбензола также близки ($0.737 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ при 298 К для кумола и $0.631 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ при 298 К для этилбензола [Б1]). Кроме того, эксперимент по окислению этилбензола проводился в реакторе с теми же размерами, что и в работе [Б2] (реактор колонного типа диаметром 36 мм , длиной 500 мм и объемом $V = 5.1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$). Таким образом, значения m , K_y и U были взяты из данных работы [Б2]: $m = 6.5$; $K_y = 0.00046 \text{ м/с}$; $U = 0.1515\text{-}0.1826 \text{ м}^2$.

Список литературы

[Б1] CRC Handbook of chemistry and physics / ed. by D.R. Lide. – Boca Raton: Taylor & Francis, 2009. – 2804 p.

[Б2] 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>