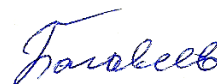


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

На правах рукописи



БАГАБЕЕВ ИЛЬДАР МАРАТОВИЧ

**КИНЕТИКА ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЭПОКСИДИРОВАНИЯ
ПРОПИЛЕНА ГИДРОПЕРОКСИДОМ КУМОЛА**

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

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

Казань-2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Промышленные процессы получения оксида пропилена.....	9
1.2 Катализаторы процесса эпоксицирования пропилена гидропероксидами.....	22
1.3 Механизм эпоксицирования олефинов гидропероксидами в присутствии молибденовых катализаторов.....	24
1.4 Влияние растворителей на процесс эпоксицирования пропилена гидропероксидом кумола.....	28
1.5 Кинетика эпоксицирования олефинов.....	29
1.6 Моделирование химических процессов в промышленных условиях.....	38
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	43
2.1 Исходные вещества.....	43
2.2 Синтез катализатора.....	43
2.3 Эпоксицирование пропилена.....	44
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	46
3.1 Получение свода экспериментальных кинетических данных по процессу эпоксицирования пропилена гидропероксидом кумола.....	46
3.2 Построение и редуцирующий анализ с помощью кинетического моделирования радикально-цепной схемы элементарных реакций процесса.....	52
3.3 Анализ закономерностей процесса в промышленных условиях с помощью кинетического моделирования на основе формально-кинетической схемы реакций процесса.....	70
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	85
СПИСОК ИСТОЧНИКОВ.....	87

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Оксид пропилена является ключевым сырьем для производства полиэфирполиолов, полиуретанов, пропиленгликоля, эфиров гликолей и поверхностно-активных веществ, в связи с чем объемы его мирового выпуска неуклонно растут. Среди промышленных способов получения оксида пропилена – хлоргидринного, гидропероксидных (с использованием гидропероксидов *трет*-бутила, этилбензола или кумола) и пероксидного (с использованием пероксида водорода) – наиболее перспективным с экологической и экономической точек зрения признан метод эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола. Его преимущества заключаются в отсутствии крупнотоннажных побочных продуктов, возможности регенерации кумола гидрогенолизом диметилфенилкарбинола и интеграции с действующими производствами фенола и ацетона. Известно, что использование изопропилового спирта как растворителя позволяет повысить конверсию гидропероксида кумола и селективность по оксиду пропилена, а также решить проблему избыточного ацетона на производстве фенола и ацетона. В промышленности для процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидами продолжают использовать гомогенные молибденсодержащие катализаторы, получаемые растворением металлического молибдена в смесях гидропероксида и спирта, благодаря простоте синтеза и доступности реагентов.

Анализ работ по кинетическому моделированию эпоксидирования олефинов показал, что ни одна из существующих кинетических моделей не рассматривает процесс эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола, что, по-видимому, связано со сложностью проведения кинетических экспериментов по этому процессу в лаборатории. Также необходимо отметить, что в основу кинетических моделей процессов эпоксидирования различных олефинов гидропероксидом кумола заложены предельно общие кинетические схемы, не учитывающие радикально-цепной характер процессов. Кроме того, отсутствуют исследования кинетики процесса в промышленных условиях. В связи со всем вышесказанным

актуальна задача выявления кинетических закономерностей эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола на уровнях элементарных химических реакций и промышленного процесса, что стало **целью настоящей диссертации**.

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

1) получение свода надежных экспериментальных кинетических данных по процессу эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии гомогенного молибденового катализатора в широком диапазоне температур, концентраций реагентов и катализатора;

2) построение и редуционный анализ с помощью кинетического моделирования радикально-цепной схемы элементарных реакций процесса;

3) анализ закономерностей процесса в промышленных условиях с помощью кинетического моделирования на основе формально-кинетической схемы реакций процесса.

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 эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии молибденсодержащего катализатора и изопропилового спирта. На основе результатов анализа чувствительности модели к изменению ее параметров (предэкспоненциальных множителей и энергий активации в температурных аррениусовских зависимостях констант скоростей реакций) установлена редуцированная кинетическая схема процесса, более простая по сравнению с изначально используемой при построении модели радикально-цепной

кинетической схемой элементарных реакций процесса и включающая каталитические реакции зарождения цепи из гидропероксида кумола, каталитические реакции продолжения цепи из кумилоксильного и кумилпероксильного радикалов, некаталитические и каталитические реакции продолжения цепи из гидропероксильного радикала, некаталитические реакции обрыва цепи и отдельные некаталитические и каталитические молекулярные реакции.

Предложена формально-кинетическая схема процесса эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии молибденсодержащего катализатора и изопропилового спирта, включающая реакции образования оксида пропилена, распада гидропероксида кумола и пероксида дикумила и получения 2-(1-метил-1-фенилэтил)фенола и (1-изопропокси-1-метилэтил)бензола. На основе этой схемы построена и параметризована по экспериментальным данным кинетическая модель, анализ чувствительности которой к изменению ее параметров доказал правомочность предложенной схемы. Предложенная формально-кинетическая схема процесса позволила адекватно описать закономерности процесса на промышленном уровне.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установленная кинетическая схема эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии гомогенного молибденсодержащего катализатора и изопропилового спирта, включающая радикально-цепные стадии зарождения, продолжения и обрыва цепи, а также молекулярные превращения, может быть распространена на процессы эпексидирования других олефинов органическими гидропероксидами, катализируемые соединениями молибдена. Выявленные закономерности влияния изопропилового спирта как компонента реакционной среды на показатели процесса могут быть использованы при разработке и оптимизации других каталитических систем, включающих добавки спиртов.

Кинетические модели гомогенно-каталитического эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола: а) могут служить отправными точками для

разработки кинетических моделей процессов эпексидирования других олефинов (например, октена-1, стирола) гидропероксидами различного строения в присутствии молибденсодержащих катализаторов; б) могут использоваться в качестве научного базиса для проектирования и оптимизации промышленного производства оксида пропилена.

Методология и методы исследования

Результаты работы получены по итогам решения обратных и прямых кинетических задач. Уравнения кинетической модели записывались по закону действующих масс и решались численно неявным методом BDF 5-го порядка. Обратные кинетические задачи решались путем минимизации методом прямого поиска нулевого порядка функционала расхождения между данными, рассчитанными с использованием кинетических моделей, и соответствующими экспериментальными данными. В качестве экспериментальных данных использовали данные по концентрациям компонентов реакционной смеси, полученные методом газовой хроматографии (хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой с полярной неподвижной фазой) и иодометрического титрования (определение гидропероксида кумола). Концентрацию молибдена в катализаторном растворе определяли методом ванадатометрии. Реализация численного решения обратных и прямых кинетических задач осуществлялась в системе компьютерной алгебры Wolfram Mathematica. Моделирование процесса в промышленных условиях проводилось в универсальной моделирующей программе Aspen HYSYS.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты кинетического моделирования на основе радикально-цепной схемы элементарных реакций процесса эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии молибденсодержащего катализатора и изопропилового спирта.
2. Результаты кинетического моделирования на основе формально-кинетической схемы элементарных реакций процесса эпексидирования пропилена

гидропероксидом кумола в присутствии молибденсодержащего катализатора и изопропилового спирта.

3. Результаты моделирования процесса на промышленном уровне.

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

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

Соответствие специальности

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

Апробация результатов работы

Результаты обсуждались на VII Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2023), IX Всероссийской (заочной) научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2024), Всероссийской молодежной научной конференции «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (Ярославль, 2024), II Международной научной студенческой конференции, посвященной 220-летию КФУ «Актуальные вопросы химии 21 века» (Казань, 2024), IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о

полимерах» (Казань, 2024), X Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2025).

Публикации

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

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 103 страницах, содержит 22 рисунка и 14 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения и списка источников, насчитывающего 124 наименования.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Промышленные процессы получения оксида пропилена

Оксид пропилена – органическое соединение из группы простых эпоксидов, которое обладает высокой реакционной способностью благодаря напряженному трехчленному оксирановому кольцу [1]. Реакции раскрытия колец эпоксидов протекают путем нуклеофильного замещения, т.е. раскрытие в оксиде пропилена определяется, прежде всего, стерическим препятствием заместительной метильной группы и во вторую очередь электрон-высвобождающим эффектом метильной группы [2].

В настоящее время годовой объем производства оксида пропилена в мире (10 млн тонн) не может удовлетворить растущий спрос [3]. Мировой спрос на рынке оксида пропилена в 2022 году составил 11.9 млн т и, как ожидается, будет расти в среднем на 5.63% ежегодно в период до 2032 года [4]. Основной движущей силой мирового рынка оксида пропилена является его использование в качестве сырья для производства полиэфирполиолов [5] (по данным [6], 68% производимого оксида пропилена использовалось для получения полиэфирполиолов), которые в дальнейшем используются для синтеза полиуретанов [7]. Около 17% производимого оксида пропилена используется для получения пропиленгликоля, который идет на изготовление антифризов, косметических средств, растворителей, поверхностно-активных веществ и консервантов [8]. Около 15% производимого оксида пропилена идет на производство других веществ, таких как эфиры гликолей и поверхностно-активные вещества [9]. Основные товарные продукты (полиуретаны, пропиленгликоль, эфиры гликолей), получаемые из оксида пропилена, и схема получения реагентов, необходимых для производства данных продуктов, приведены на рис. 1.1.

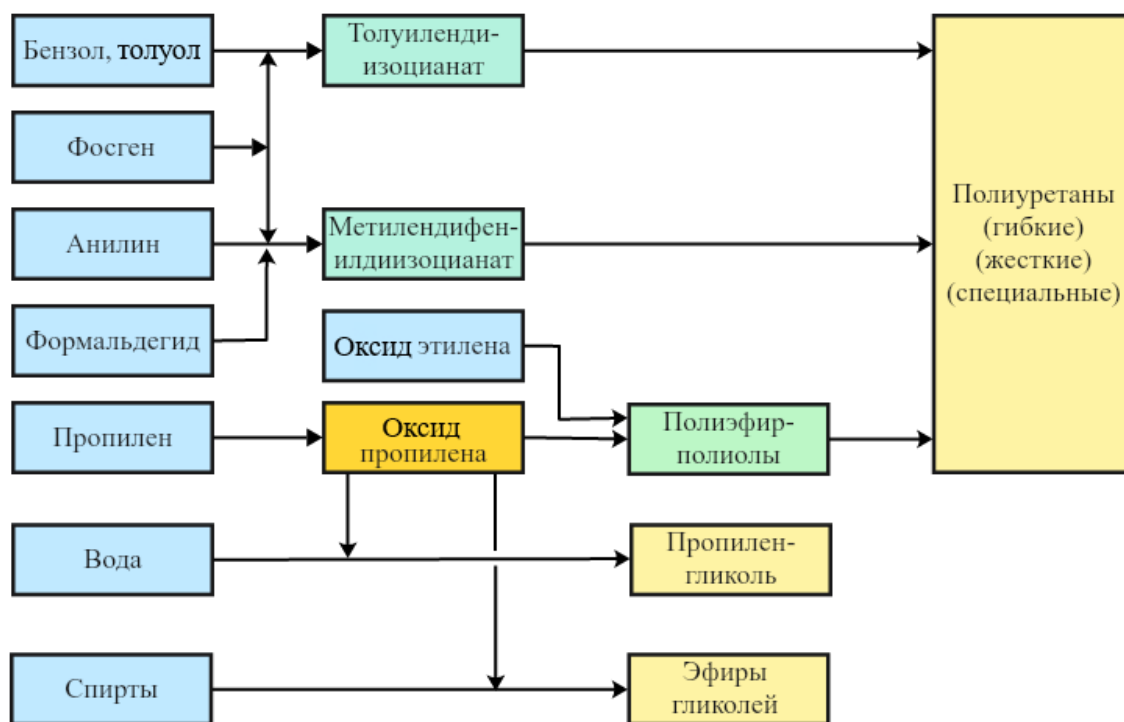


Рис. 1.1. Схема получения основных товарных продуктов из оксида пропилена

В настоящее время существует пять основных промышленных процессов производства оксида пропилена. К ним относятся: хлоргидринный процесс, гидропероксидные процессы, в которых используют гидропероксиды *трет*-бутила, этилбензола, кумола, и процесс, основанный на использовании пероксида водорода [9, 10].

По данным [6], 37% производимого в мире оксида пропилена получают из пропилена хлоргидринным способом. В 1859 году были впервые синтезированы оксиды этилена и пропилена через хлоргидрины [11]. В 1925 году данный метод производства оксидов был коммерциализирован компанией Union Carbide Corporation [12]. В 1935 году был запатентован способ прямого окисления этилена кислородом на серебряных катализаторах [13], данный способ был коммерциализирован компанией Union Carbide в 1937 году [12], после этого многие установки эпоксидирования этилена, использующие хлоргидринный процесс, были переоборудованы для эпоксидирования пропилена [14, 15].

В производстве оксида пропилена хлоргидринным способом пропилен и молекулярный хлор смешивают в эквимольных количествах с избытком воды (4-

7 кратный), в ходе реакции *in situ* образуется хлорноватистая кислота, которая в результате взаимодействия с пропиленом, дает пропиленхлоргидрин [9]. На следующей стадии пропиленхлоргидрин обрабатывают раствором гидроксида кальция и отгоняют образующий оксид пропилена [1]. Схема хлоргидринного способа получения оксида пропилена приведена на рис. 1.2.

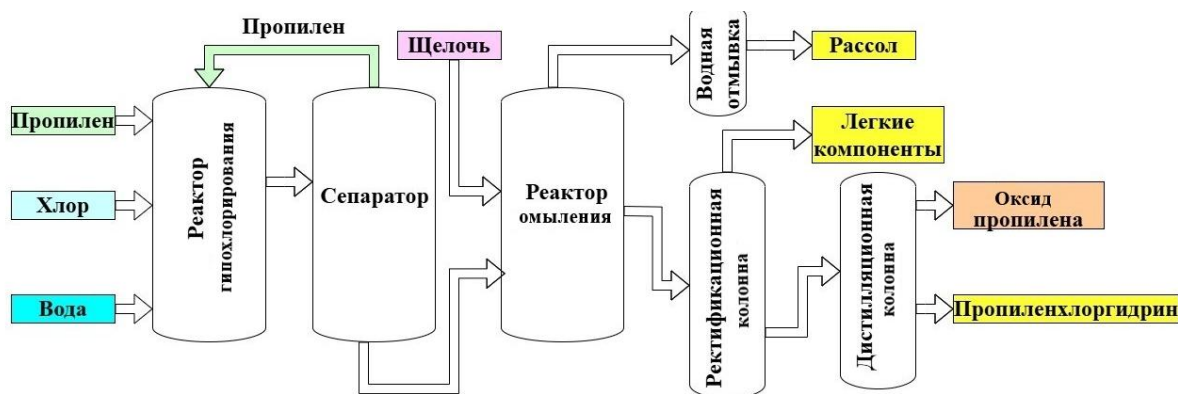


Рис. 1.2. Схема хлоргидринного способа получения оксида пропилена

Основные недостатки хлоргидринного способа заключаются в большом расходе хлора, гидроксида кальция или натрия и воды, в результате чего образуются сточные воды, содержащие хлорид кальция или хлорид натрия (при использовании гидроксида натрия в качестве нейтрализующей среды) [16-19]. Из-за этого хлоргидринный способ производства оксида пропилена нежелателен для запуска новых заводов в большинстве мест [6].

В 1965 появилась работа [20], в которой сообщалось об эпоксидировании олефинов с помощью гидропероксида *трет*-бутила, катализированном ацетилацетонатами молибдена, ванадия, хрома.

В 1967 году организацией Halcon International совместно с Arco Chemical запатентован гидропероксидный способ получения оксида пропилена [21-23]. Первый завод был построен в Бэйпорте (США) – пропилен эпоксидировали гидропероксидом *трет*-бутила [23]. Схема процесса получения оксида пропилена с использованием гидропероксида *трет*-бутила приведена на рис. 1.3. Позже были открыты заводы в США, Японии и Испании, использующие гидропероксид этилбензола [23]. Схема процесса получения оксида пропилена совместно со

стиролом приведена на рис. 1.4. Согласно способу Halcon International, этилбензол или *трет*-бутан окисляют до гидропероксидов этилбензола и *трет*-бутила соответственно, гидропероксиды затем в присутствии катализаторов реагируют с пропиленом. В качестве катализаторов используют соединения молибдена. Эпоксидирование пропилена гидропероксидом этилбензола приводит к образованию оксида пропилена и метилфенилкарбинола в качестве побочного продукта. На следующей стадии метилфенилкарбинол дополнительно дегидратируют с образованием стирола с использованием катализатора на основе титана или оксида алюминия [24].

В процессе эпоксидирования пропилена гидропероксидом *трет*-бутила, наряду с оксидом пропилена в качестве побочного продукта образуется *трет*-бутанол. *Трет*-бутанол используют в производстве метил-*трет*-бутилового эфира и этил-*трет*-бутилового эфира [17, 25]. По данным [6], 42% производимого в мире оксида пропилена получают, используя гидропероксиды этилбензола и *трет*-бутила. При выборе гидропероксида для процессов эпоксидирования особенно важно принимать во внимание не только технологические показатели, но и потенциал использования образующегося спирта (побочного продукта), который впоследствии можно преобразовать в ценный конечный продукт [26, 27].

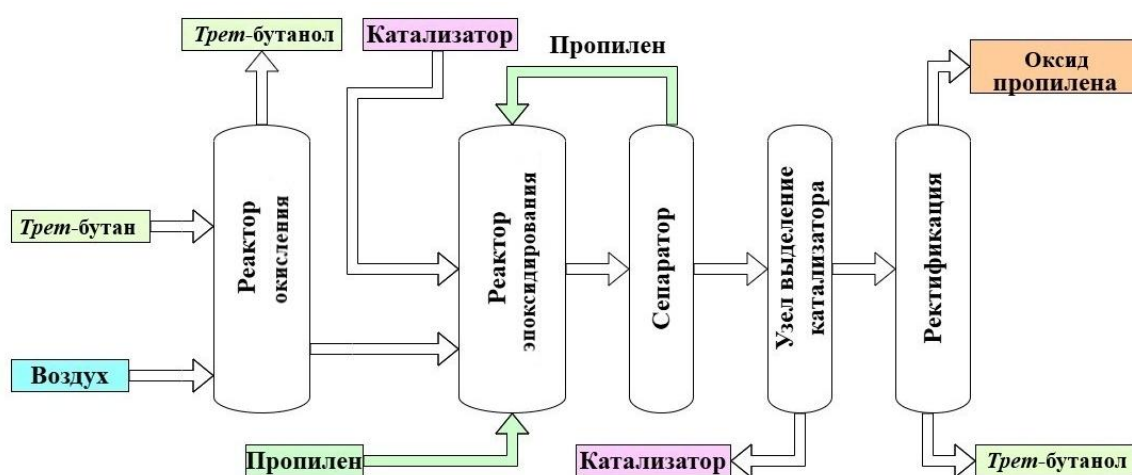


Рис. 1.3. Схема процесса получения оксида пропилена с использованием гидропероксида *трет*-бутила

Развитием гидропероксидных технологий получения оксида пропилена является технология эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола. Данная технология, в отличие от технологий с использованием гидропероксидов этилбензола и *трет*-бутила, не подразумевает получения дополнительного продукта, который требует дальнейшей реализации [28]. Кумол окисляется кислородом воздуха до гидропероксида, который эпоксидирует пропилен, в результате чего образуются оксид пропилена и диметилфенилкарбинол. Оксид пропилена далее выделяют как конечный продукт, а диметилфенилкарбинол восстанавливают до кумола, который возвращается на стадию окисления [29]. Данная технология оказывает меньшее негативное влияние на окружающую среду, требует меньших инвестиций в строительство, по сравнению с технологиями, использующими гидропероксиды этилбензола и *трет*-бутила [16]. В 2003 году японские компании Sumitomo Chemical и Chiba построили установки производительностью 200 тыс. т/год оксида пропилена на основе данной технологии [6]. Также в 2009 году компании Petro Rabigh, Sumitomo и Saudi Aramco совместно построили еще одну установку производительностью 200 тыс. т/год оксида пропилена на основе данной технологии [30]. Технология также лицензирована южнокорейской компанией S-OIL Corporation, которая в 2018 году запустила производство оксида пропилена с использованием гидропероксида кумола мощностью 300 тыс. т/год. Ожидается, что этот способ будет широко

Развитием гидропероксидных технологий получения оксида пропилена является технология эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола. Данная технология, в отличие от технологий с использованием гидропероксидов этилбензола и *трет*-бутила, не подразумевает получения дополнительного продукта, который требует дальнейшей реализации [28]. Кумол окисляется кислородом воздуха до гидропероксида, который эпоксидирует пропилен, в результате чего образуются оксид пропилена и диметилфенилкарбинол. Оксид пропилена далее выделяют как конечный продукт, а диметилфенилкарбинол восстанавливают до кумола, который возвращается на стадию окисления [29]. Данная технология оказывает меньшее негативное влияние на окружающую среду и требует меньших инвестиций в строительство, по сравнению с технологиями, использующими гидропероксиды этилбензола и *трет*-бутила [16]. В 2003 году японские компании Sumitomo Chemical и Chiba построили установки производительностью 200 тыс. т/год оксида пропилена на основе данной технологии [6]. Также в 2009 году компании Petro Rabigh, Sumitomo и Saudi Aramco совместно построили еще одну установку производительностью 200 тыс. т/год оксида пропилена на основе данной технологии [30]. Технология также лицензирована южнокорейской компанией S-OIL Corporation, которая в 2018 году запустила производство оксида пропилена с использованием гидропероксида кумола мощностью 300 тыс. т/год. Ожидается, что этот способ будет широко

использоваться в будущем, планируется пуск новых установок, использующих процесс эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола в Таиланде (компания PTT Global Chemical Public Company Limited) мощностью 200 тыс. т/год и в Индии (компания Bharat Petroleum Corporation Limited) мощностью 300 тыс. т/год [9]. Схема процесса получения оксида пропилена с использованием гидропероксида кумола приведена на рис. 1.5.

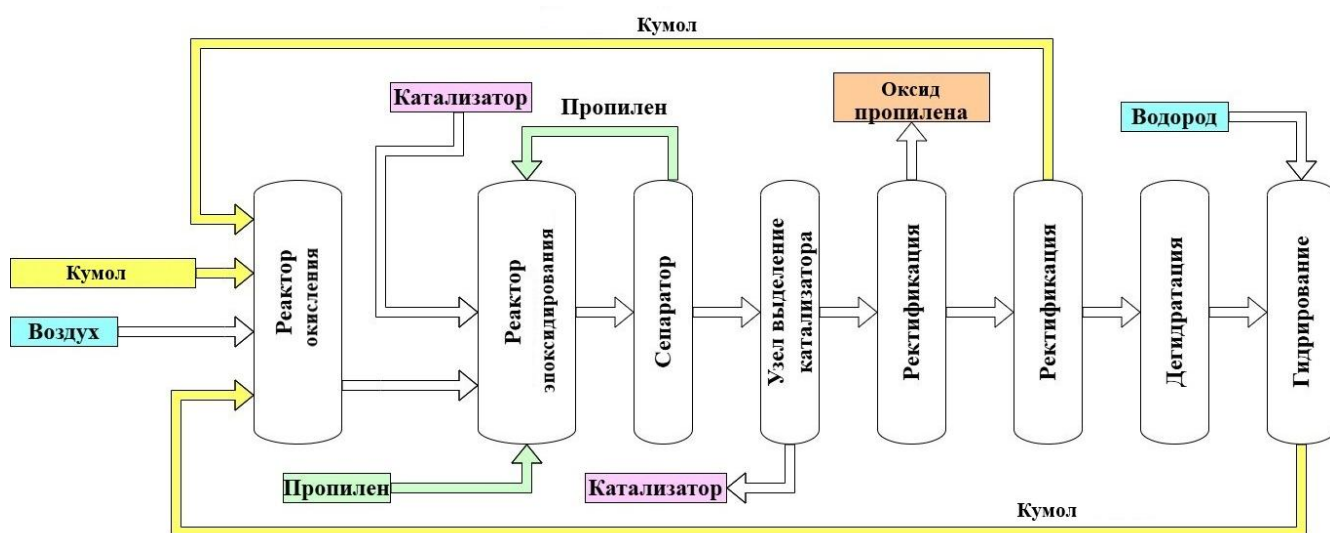


Рис. 1.5. Схема процесса получения оксида пропилена с использованием гидропероксида кумола

В 2009 году BASF SE – The Dow Chemical Co. и Evonik Degussa GmbH - ThyssenKrupp AG запустили два завода производства оксида пропилена с использованием пероксида водорода [6]. При использовании этого способа в качестве побочного продукта образуется только вода, поэтому он оказывает наименьшее воздействие на окружающую среду. Крупнейший завод, использующий технологию производства оксида пропилена с использованием пероксида водорода, расположен в Таиланде (принадлежит компании SCG-Dow), и имеет мощность 390 тыс. т/год. Эпоксидирование пропилена пероксидом водорода осуществляется в реакторе с неподвижным слоем катализатора – силикалита титана [31]. На всех вышеупомянутых заводах пероксид водорода производится в процессе классического окисления антрахинона. Компании утверждают, что производство оксида пропилена на основе процесса эпоксидирования пропилена

пероксидом водорода более экономично по сравнению с другими процессами производства оксида пропилена, поскольку для строительства установок требуется на 25% меньше капиталовложений [9]. Схема процесса получения оксида пропилена с использованием пероксида водорода приведена на рис. 1.6.

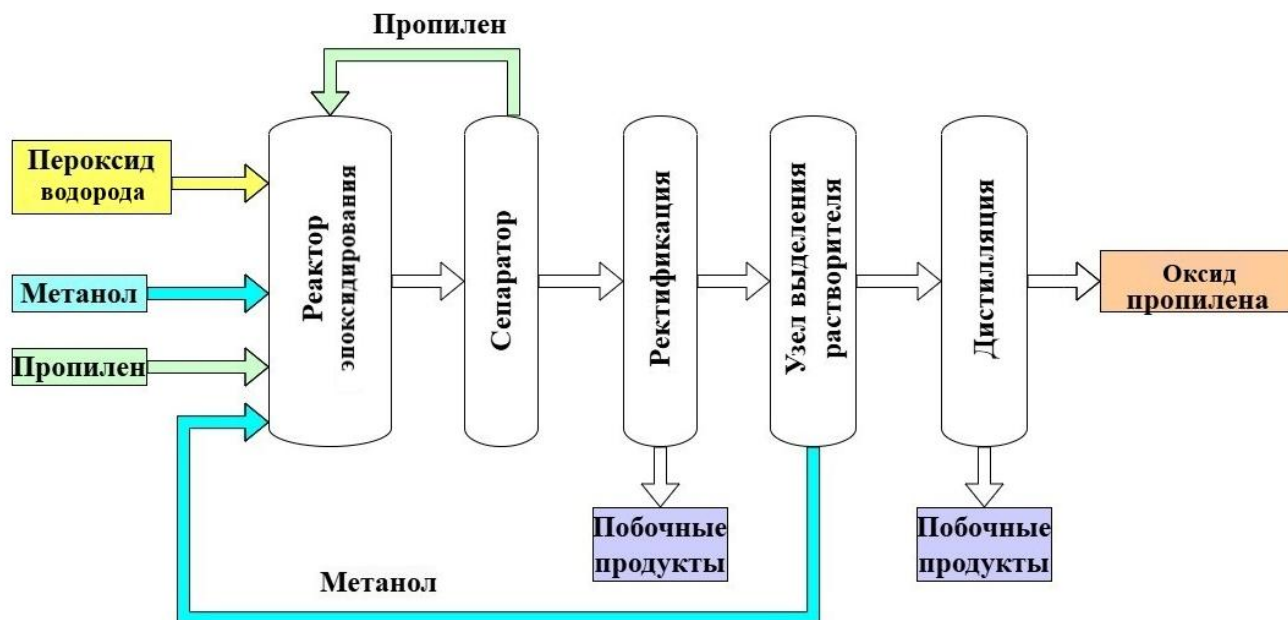


Рис. 1.6. Схема процесса получения оксида пропилена с использованием пероксида водорода

В табл. 1.1 представлены уравнения реакций и ключевые характеристики обсуждаемых способов.

Таблица 1.1

Основные характеристики промышленных процессов получения оксида пропилена

Процесс	Характеристика	Подробные сведения
1	2	3
Хлоргидринный способ получения оксида пропилена.	Уравнение реакции	$\text{CH}_3 - \text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHCH}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
	Технологические условия и показатели процесса	Выход оксида пропилена 88-89%. Температуры основных стадий процесса 303-310 К. Давление основных стадий процесса атмосферное. Некаталитический процесс.
	Преимущества процесса	Процесс хорошо отлажен, высока селективность (более 90%), невысокие требования к чистоте сырья.
	Недостатки процесса	В процессе используется большое количество воды, образуется много сточных вод и отходов, высокая коррозионная нагрузка на оборудование, большое энергопотребление.
Получение оксида пропилена с использованием гидропероксида <i>трет</i> -бутила.	Уравнение реакции	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_3 + \text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ $\text{CH}_3 - \text{CH}=\text{CH}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHCH}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_3\text{COH}$
	Технологические условия и показатели процесса	Выход оксида пропилена 87-91%. Температуры основных стадий процесса 353-423 К. Давление основных стадий процесса: 2-7 МПа. Катализатор Мо или Ti-Si-O.

Продолжение табл. 1.1

1	2	3
	Преимущества процесса	Не наносит вреда окружающей среде, получение двух товарных продуктов одновременно.
	Недостатки процесса	Многостадийный технологический процесс, жесткие условия реакции, экономика процесса зависит от востребованности побочного продукта на рынке.
Получение оксида пропилена с использованием гидропероксида этилбензола.	Уравнение реакции	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OON})\text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{CH}=\text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OON})\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHCH}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
	Технологические условия и показатели процесса	Выход оксида пропилена 87-91%. Температуры основных стадий процесса 353-423 К. Давление основных стадий процесса 2-7 МПа. Катализатор Мо или Ti-Si-O.
	Преимущества процесса	Не наносит вреда окружающей среде, получение двух товарных продуктов одновременно (оксида пропилена и стирола).
	Недостатки процесса	Многостадийный технологический процесс, жесткие условия реакции, экономика процесса зависит от востребованности побочного продукта на рынке.
Получение оксида пропилена с	Уравнение реакции	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OON}$ $\text{CH}_3 - \text{CH}=\text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OON} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHCH}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$

1	2	3
использованием гидропероксида кумола.	Технологические условия и показатели процесса	Выход оксида пропилена 87-91%. Температуры основных стадий процесса 353-423 К. Давление основных стадий процесса 2-7 МПа. Катализатор Ti-MCM-41.
	Преимущества процесса	Не наносит вреда окружающей среде, процесс позволяет вернуть побочный продукт обратно, возможность создания кооперированного производства фенола, ацетона и оксида пропилена.
	Недостатки процесса	Многостадийный технологический процесс, жесткие условия реакции.
Получение оксида пропилена с использованием пероксида водорода.	Уравнение реакции	$\text{CH}_3 - \text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHCH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
	Технологические условия и показатели процесса	Выход оксида пропилена 99%. Температуры основных стадий процесса 303-333 К. Давление основных стадий процесса 0.5-3 МПа. Катализатор Ti-Si-O.
	Преимущества процесса	Побочные продукты реакции нетоксичные и не требуют утилизации.
	Недостатки процесса	Высокие капитальные затраты, повышенная взрывоопасность.

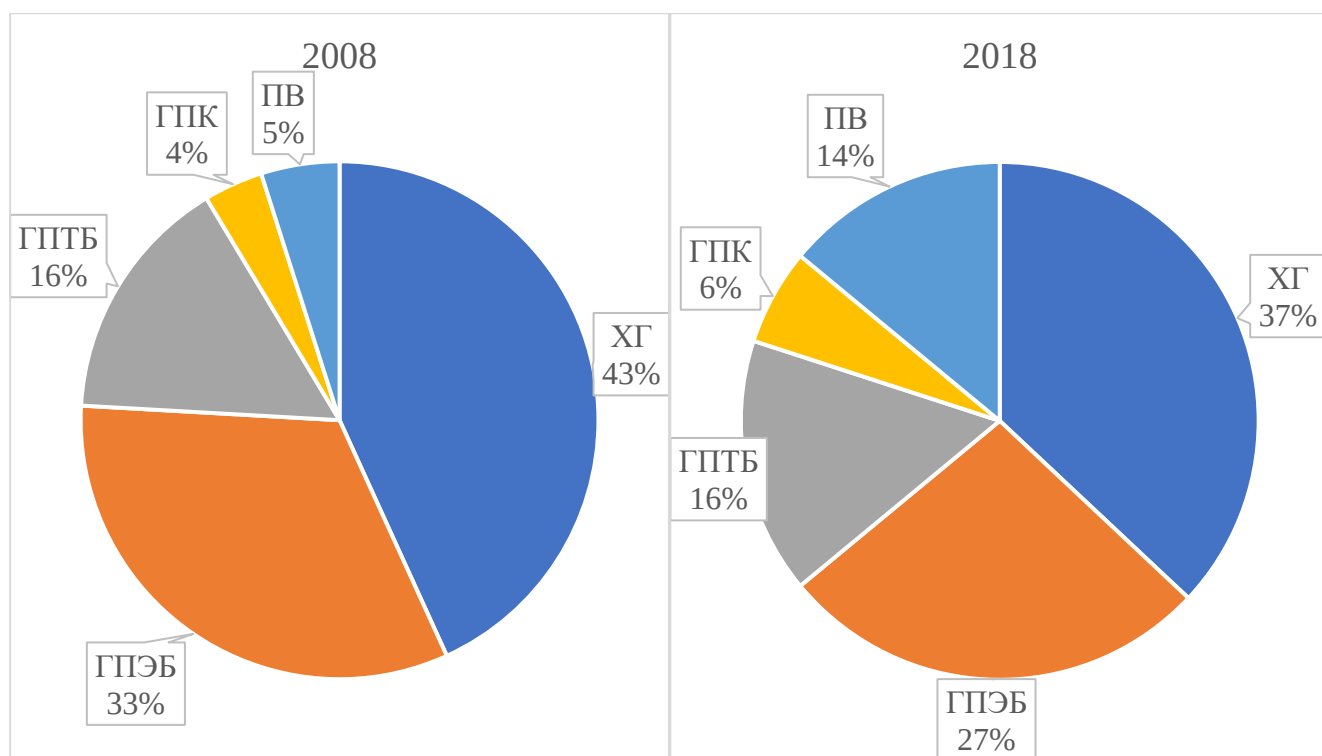


Рис. 1.7. Доли различных способов производства оксида пропилена по состоянию на 2008 и 2018 годы (ПВ – способ производства оксида пропилена с использованием пероксида водорода, ГПК – гидропероксида кумола, ГПТБ – гидропероксида *трет*-бутила, ГПЭБ – гидропероксида этилбензола, ХГ – хлоргидринный способ производства оксида пропилена)

На рис. 1.7 представлено как менялась доля различных способов производств оксида пропилена за период с 2008 по 2018 годы [6, 9]. Увеличилось количество производств, основанных на технологиях с использованием гидропероксида кумола и пероксида водорода, это связано с тем, что по сравнению с хлоргидринным процессом и процессами, использующими гидропероксиды этилбензола и *трет*-бутила, они более экологичные и экономичные и не подразумевают образования побочных продуктов, требующих дальнейшей реализации или утилизации [26]. Способ получения оксида пропилена с использованием пероксида водорода считается наиболее экологичным, однако при проектировании новых производств стоит учитывать необходимость производства пероксида водорода и метанола на месте, чтобы данный способ был экономически обоснованным [14, 32, 33]. Для промышленной реализации в России наиболее

предпочтительной является технология получения оксида пропилена с использованием гидропероксида кумола, так как данную технологию можно внедрить на действующие отечественные предприятия, выпускающие совместно фенол и ацетон путем кислотного разложения гидропероксида кумола [29].

В промышленности гидропероксид кумола получают путем окисления кумола кислородом воздуха при температуре 393 К и давлении 3-5 атм [29]. Основная сфера применения гидропероксида кумола – это производство фенола и ацетона [29, 34, 35], оксида пропилена [6, 29, 34], пероксида дикумила [36]. Также гидропероксид кумола используется в качестве инициатора в полимеризационных процессах [37].

95% мирового производства фенола приходится на кумольный метод [37]. Совместное получение фенола и ацетона путем кислотного разложения гидропероксида кумола является одним из крупнотоннажных промышленных процессов основного органического синтеза и наиболее экономичным среди всех известных способов получения фенола [37]. Несмотря на то, что технология совместного производства фенола и ацетона через гидропероксид кумола эксплуатируется с 1940-х годов и прекрасно отлажена, она имеет ряд недостатков, связанных с многостадийностью процесса. Но основной недостаток технологии совместного производства фенола и ацетона через гидропероксид кумола связан с тем, что ацетон, получаемый совместно с фенолом, не находит рынка сбыта, эквивалентного рынку фенола [38]. Для решения данной проблемы была разработана технология, предусматривающая рецикл ацетона с помощью двух стадий: гидрирование ацетона в изопропиловый спирт и дегидратация последнего в пропилен [39]. Затем образующийся пропилен снова возвращают на стадию алкилирования бензола [39].

Спрос на ацетон на мировом рынке нестабилен, но при этом существующие производства фенола и ацетона продолжают наращивать мощности [37]. В технологии совместного производства фенола и ацетона в качестве самостоятельного продукта можно выделить гидропероксид кумола [36], который можно использовать для получения оксида пропилена в процессе эпоксидирования

пропилена гидропероксидом кумола. При этом будет решена проблема с ацетоном, изопропиловый спирт, получаемый в результате гидрирования ацетона, можно будет использовать в качестве растворителя реакционной смеси эпоксицирования пропилена гидропероксидом кумола [40], а пропилен, получаемый дегидратацией изопропилового спирта, использовать в качестве сырья для получения оксида пропилена. Побочный продукт процесса эпоксицирования пропилена гидропероксидом кумола можно подвергнуть гидрогенолизу и получить кумол, который затем возвращается на стадию окисления с целью получения гидропероксида кумола [6]. Схема реализации предложенного способа производства оксида пропилена представлена на рис. 1.8.

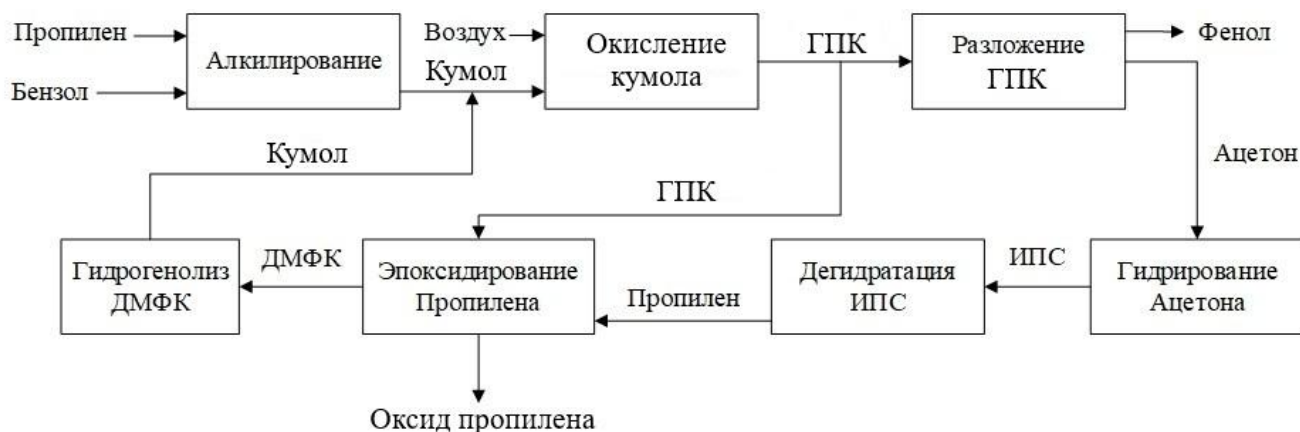


Рис. 1.8. Схема совместного производства фенола, ацетона и оксида пропилена (ГПК – гидропероксид кумола, ИПС – изопропиловый спирт, ДМФК – диметилфенилкарбинол)

Эпоксицирование пропилена по данной схеме производства с применением гидропероксида кумола и изопропилового спирта промышленно не реализовано. Для создания совместного промышленного производства оксида пропилена, фенола и ацетона, необходимо детальное изучение закономерностей процесса эпоксицирования пропилена гидропероксидом кумола с применением промышленно окисленного кумола, содержащего гидропероксид кумола.

1.2 Катализаторы процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидами

Активными катализаторами эпоксидирования олефинов являются металлы, ионы которых обладают высоким положительным зарядом, наличием вакантных орбиталей, способностью принимать пары электронов, склонностью к образованию неустойчивых комплексов с реагентами. К таким металлам, в первую очередь, относятся Ti, V, Cr, Mo, W [41, 42].

Наиболее эффективными из известных катализаторов, применяемых при эпоксидировании олефинов гидропероксидами, являются соединения молибдена [41, 43, 44].

Первыми катализаторами, использовавшимися при эпоксидировании олефинов гидропероксидами и хорошо растворимыми в реакционной среде, были производные молибдена – гексакарбонил, пентахлорид, ацетилацетонат [43-45]. Однако промышленного применения они не нашли, так как способы их приготовления являются скорее препаративными из-за применения дорогих реактивов.

Достаточно распространенными катализаторами являются карбоксилаты молибдена, преимущественно на основе высших карбоновых кислот [43, 46, 47]: нафтенаты, резинаты, капронаты, каприонаты, гексанаты, оксолаты, цитраты. Известны способы приготовления карбоксилатов молибдена на основе соединений $\text{Mo}(\text{CO})_6$; MoCl_5 ; $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ путем термической обработки их соответствующей карбоновой кислотой [41], но этим способам присущи недостатки, характерные для приготовления самих исходных соединений.

Карбоксилаты молибдена хорошо растворимы в углеводородах, но даже при незначительных количествах влаги они подвергаются гидролизу и выпадают в осадок. Разрушение катализатора в процессе эпоксидирования и выпадение в осадок может привести к взрывоопасной ситуации за счет проскока раствора, содержащего гидропероксид, на стадию выделения продуктов эпоксидирования.

К числу катализаторов, нашедших промышленное применение, относятся молибденсодержащие катализаторы, получаемые растворением молибдена или его

соединений (оксиды, сульфиды, оксохлориды, хлориды) в спиртах [48], смесях спиртов с каким-либо эпоксилирующим агентом [49]. Часто точный состав подобного катализатора неизвестен.

В патенте [49] для приготовления катализатора предлагается реакция металлического молибдена с органическим гидропероксидом, надкислотой или пероксидом водорода в присутствии насыщенного спирта с 1-4 атомами углерода при 298-373 К и весовом соотношении гидропероксид:металлический молибден, равном 20:50, спирт:молибден – 50:200. Другой способ [50] основан на взаимодействии металлического молибдена со смесью гидропероксида *трет*-бутила и муравьиной кислоты при 283-323 К и весовом соотношении молибден:кислота:гидропероксид равном 18:(4-10):12. Катализатор используют в виде метанольного раствора. Способ приготовления неудобен длительностью – 60 часов.

Согласно способу [51], металлический молибден растворяют в органическом гидропероксиде при 358 К в течение 5 часов. Гидропероксид при этом полностью разлагается и образуется раствор молибдена в спирте. Кроме металлического молибдена, в этом способе можно применять его неорганические соединения: оксиды, сульфиды, хлориды, оксихлориды, фосфаты.

Катализатор такого же типа положен в основу производства оксида пропилена эпоксидированием пропилена гидропероксидом этилбензола [52]. Его готовят растворением порошка металлического молибдена в смеси гидропероксида этилбензола и этанола. Содержание растворенного молибдена в готовом катализаторе составляет ~ 0.7% масс.

Общим недостатком указанных способов приготовления катализаторов является большой расход органического гидропероксида, приводящий к снижению производства целевых продуктов, и низкое содержание молибдена в готовом катализаторе.

Еще одним недостатком, присущим гомогенным катализаторам, является необходимость отмывки реакционной массы от растворенного в ней катализатора. Данную проблему можно решить путем создания гетерогенного молибденового

катализатора. В последние годы были предприняты попытки гетерогенизации комплексов молибдена на различных твердых носителях, таких как покрытые кремнеземом наночастицы магнетита [53, 54], многостенные углеродные нанотрубки [42, 55], мезопористые молекулярные сита и диоксид кремния [44, 46, 56, 57], металлоорганические каркасы [41, 42, 45, 58], функционализированные полимеры [42, 57] и цеолиты [44, 46, 53, 56, 57].

Также были попытки создания полимерных комплексов молибдена [41-44, 54]. С практической точки зрения, использование полимеров в качестве носителей катализаторов все еще имеет некоторые недостатки, в основном связанные с их низкой пористостью и низкой химической и механической стабильностью (по сравнению с неорганическими носителями) [41-44, 54].

Гомогенные молибденовые катализаторы эпоксидирования олефинов имеют явные недостатки по сравнению с гетерогенными катализаторами, однако в промышленности до сих пор используют гомогенные молибденовые катализаторы, ввиду простоты их синтеза и доступности реагентов для их синтеза.

1.3 Механизм эпоксидирования олефинов гидропероксидами в присутствии молибденовых катализаторов

В теории механизма эпоксидирования олефинов пероксосоединениями преобладают два направления: механизм, предложенный Мимуном [59] с соавторами, и механизм, предложенный группой Шарплесса [60].

Мимун с соавторами на основании исследованной кинетики эпоксидирования олефинов пероксосоединениями предложили мультистадийный механизм, в котором олефин на начальном этапе встраивается в связь металлического центра (металлоцентра) с пероксогруппой, а затем координируется с металлоцентром [59]. Предполагалось, что в качестве промежуточного соединения выступает пятичленный цикл, включающий металлоцентр, два атома углерода, атомы кислорода пероксогруппы [61]. Данный механизм хорошо объясняет реакции эпоксидирования олефинов алкилгидропероксидами, катализируемые Ti^{4+} , V^{5+} ,

Mo^{6+} [62]. Схематически механизм, предложенный Мимуном с соавторами, представлен на рис. 1.9.

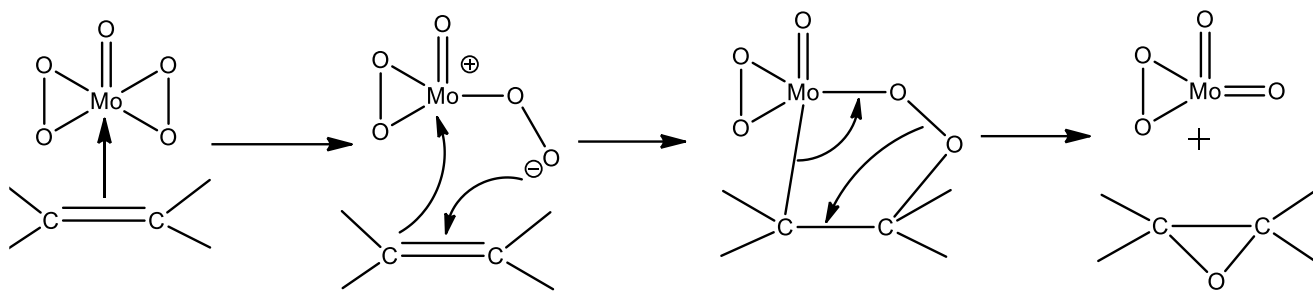


Рис. 1.9 Схема мультистадийного механизма эпексидирования олефинов пероксосоединениями, предложенного Мимуном с соавторами [59]

Шарплесс с соавторами [60, 63] предложил механизм, который не включал прямое взаимодействие между металлом и олефином. Происходит прямое взаимодействие между олефином и одним из атомов кислорода пероксосоединения, и образуется спироподобное переходное состояние. Схематически механизм, предложенный Шарплессом с соавторами, представлен на рис. 1.10.

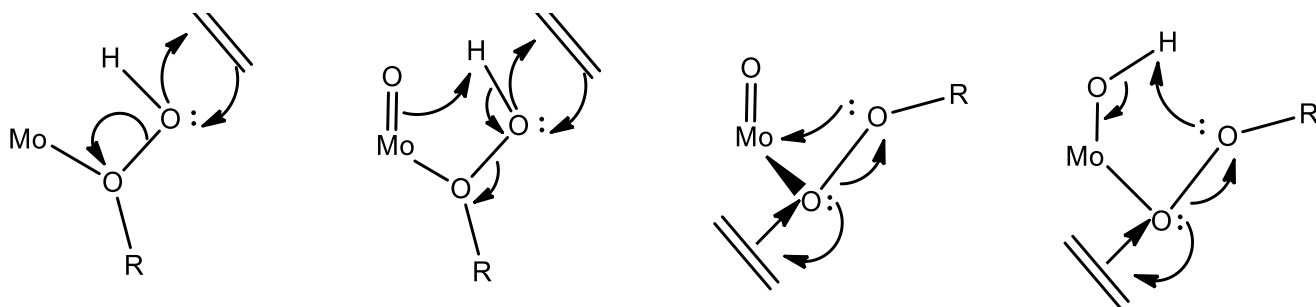


Рис. 1.10 Схема механизма эпексидирования олефинов пероксосоединениями, предложенного Шарплессом с соавторами [60, 63]

Несмотря на дальнейшие широкие экспериментальные исследования механизма реакции эпексидирования олефинов пероксосоединениями металлов и открытие новых систем, в которых эпексидирование ведут пероксосоединения переходных металлов, противоречие между двумя предложенными механизмами до сих пор не разрешено, хотя большинство исследователей склоняется в пользу механизма, предложенного группой Шарплесса [64-66].

В последнее время на основе квантово-химических расчетов были получены дополнительные аргументы в пользу механизма, предложенного группой Шарплесса. Так в работе Юданова [67] расчеты методом функционала плотности различных реакционных путей показали, что механизм Мимуна с соавторами, предполагающий встраивание олефина в одну из связей металлоцентра с пероксogруппой, характеризуется более высоким активационным барьером, чем прямой перенос. Тиль с соавторами [68] представили исследование методом функционала плотности, в котором в качестве окислителя для предшественников молибдена использовали гидропероксид *трет*-бутила, и получили результаты, полностью соответствующие предположению Шарплесса с соавторами о механизме эпоксидирования. В механизме реакции также следует учитывать кислотность по Льюису металлоцентров [69]. В работе [70], основываясь на кинетических и теоретических исследованиях, автор предложил схему эпоксидирования олефинов гидропероксидами в присутствии металлоорганических соединений молибдена (рис. 1.11). Автор [70] сообщает о существовании нескольких энергетически сопоставимых и, следовательно, конкурирующих каталитических путях:

- 1) взаимодействие карбонильного комплекса молибдена (I) с гидропероксидом, в результате чего образуется диоксосоединение (II) Mo^{6+} ;
- 2) диоксосоединение (II) Mo^{6+} , реагируя с гидропероксидом, может превратиться в пероксосоединение (III) Mo^{6+} либо образовать комплекс (IV) с гидропероксидом, взаимодействие комплекса (IV) с олефином приводит к образованию оксида олефина и спирта, а комплекс (IV) становится диоксосоединением (II) Mo^{6+} ;
- 3) пероксосоединение (III) Mo^{6+} , реагируя с гидропероксидом, может образовать комплекс (V) с гидропероксидом, взаимодействие комплекса (V) с олефином приводит к образованию оксида олефина и спирта, а комплекс (V) становится пероксосоединением (III) Mo^{6+} , также взаимодействие комплекса (V) с олефином может приводить к образованию оксида олефина и превращению комплекса (V) в комплекс (IV);

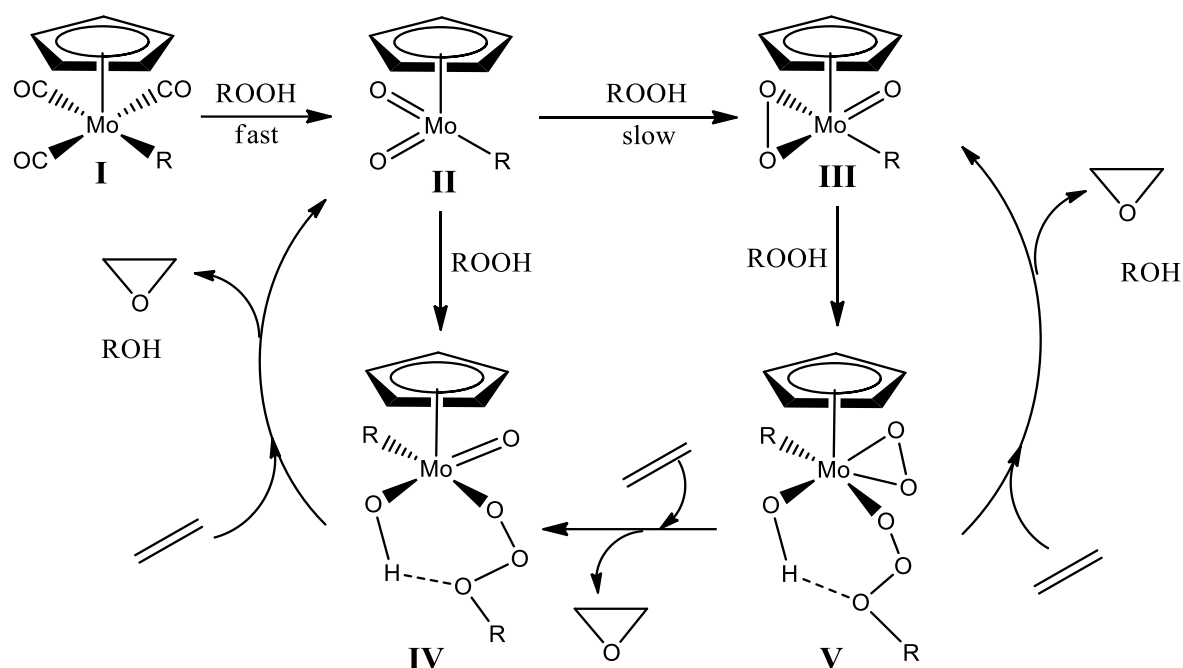


Рис. 1.11. Обобщенный механизм эпексидирования олефинов гидропероксидами в присутствии молибденового катализатора [70]

Кроме того, автор [70] предположил существование конкурентного образования димеров катализатора в присутствии избытка гидропероксида (рис. 1.12).

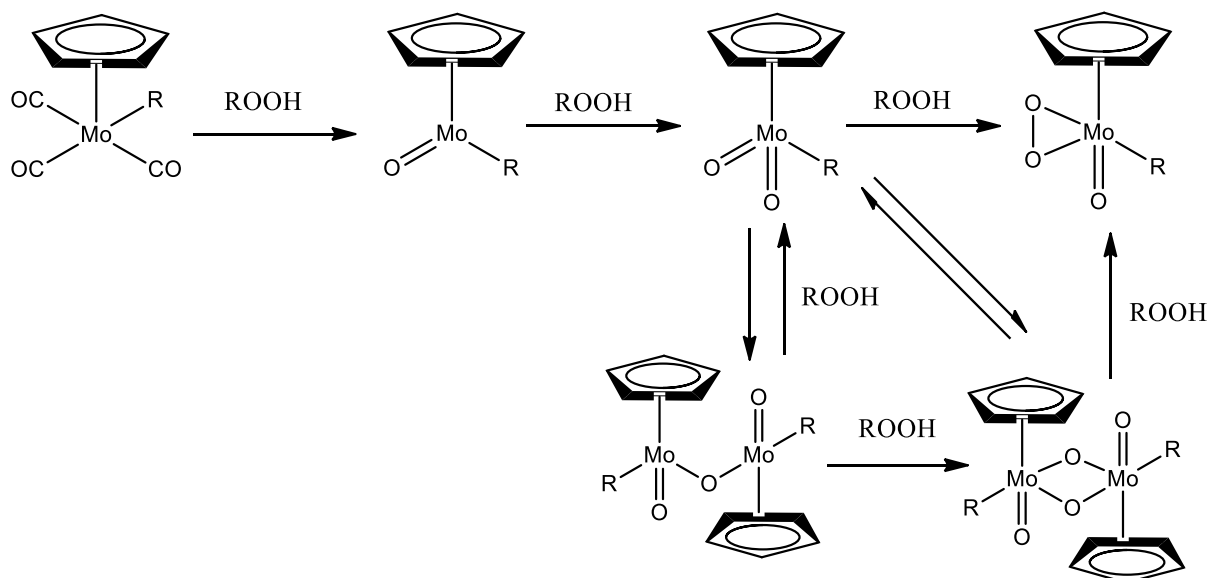


Рис. 1.12. Механизм конкурентного образования димеров катализатора в присутствии избытка гидропероксида [70]

1.4 Влияние растворителей на процесс эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола

Известно [71], что в процессе эпексидирования олефинов органическими гидропероксидами, гидропероксид расходуется по двум конкурирующим реакциям: эпексидирование и каталитическое разложение гидропероксида. В работе [71] авторы сообщают о низкой селективности эпексидирования α -олефинов гидропероксидом кумола, основную причину низкой селективности связывают с каталитическим распадом гидропероксида кумола, основными продуктами распада являются фенол и ацетон.

Исследование, проведенное авторами работы [72], показало, что фенол, образующийся в результате каталитического распада гидропероксида кумола, оказывает наиболее существенное влияние из всех побочных продуктов на снижение выхода эпексида.

Подавление реакции эпексидирования авторы [71] объясняют тем, что фенол способен к образованию комплексов с молибденовым катализатором, неактивных в реакции эпексидирования, и к взаимодействию с компонентами реакционной смеси с образованием продуктов, которые также могут обладать ингибирующими свойствами.

В работе [72] показано, что при использовании смешанного растворителя спирт-кумол существенно улучшаются технологические показатели эпексидирования α -олефинов органическими гидропероксидами. Лучшие результаты были достигнуты при эпексидировании в присутствии вторичных спиртов. Наблюдаемый эффект, по-видимому, обусловлен подавлением побочных реакций разложения гидропероксида и проявлением активирующего эффекта спирта в реакции эпексидирования.

В работе [73] исследовано влияние протонных (*трет*-бутиловый спирт) и апротонных (кумола, дихлорметан) растворителей на технологические показатели (конверсия гидропероксида, селективность) эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии гетерогенного молибденового катализатора

($\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$). Авторы [73] сделали вывод, что спирты являются менее гидрофобными растворителями, гидрофобные субстраты (пропилен и гидропероксид кумола) могут лучше контактировать с гидрофильным катализатором в спиртовом растворителе. Кроме того, они предположили, основываясь на механизме Шарплесса [63], что спиртовой растворитель может взаимодействовать с молибденом, образуя пятичленный кольцевой комплекс (рис. 1.13), который способствует присоединению пропилена к дистальному кислороду гидропероксида кумола.

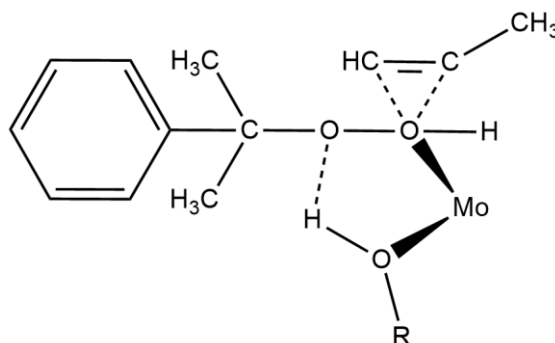


Рис. 1.13. Комплекс спирта с молибденом и гидропероксидом кумола

Из вышеизложенного следует, что для улучшения технологических показателей процесса эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола необходимо в реакционную смесь добавлять вторичные спирты. Наиболее подходящим для эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии гомогенного молибденового катализатора является изопропиловый спирт, который при организации совместного производства фенола, ацетона и оксида пропилена можно получать непосредственно на месте производства путем гидрирования ацетона, образующегося при кислотном разложении гидропероксида кумола [74].

1.5 Кинетика эпексидирования олефинов

Методы кинетического моделирования дают возможность количественно охарактеризовать вклад каталитической системы в каждую из стадий сложного процесса эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола [75-86]. Первым шагом на пути создания работоспособной модели служит постановка

многофакторного кинетического эксперимента, обеспечивающего получение представительной выборки данных [87, 88]. Зафиксированные в ходе экспериментов изменения концентраций компонентов реакционной смеси позволяют перейти к формулировке системы химических превращений – кинетической схеме, отражающей как основной путь синтеза целевого вещества, так и маршруты образования побочных веществ [89]. Исходя из принятой схемы и опираясь на закон действующих масс, составляют систему дифференциальных уравнений, описывающих динамику процесса [89].

Поскольку процесс протекает с участием растворимых комплексов молибдена, при кинетическом моделировании обычно ограничиваются приближением гомогенной среды, не требующим учета диффузионных сопротивлений или градиентов концентраций внутри пор твердого носителя [69, 70]. Заключительная стадия разработки модели связана с решением обратной кинетической задачи – определением неизвестных параметров (предэкспоненциальных множителей и энергий активации в температурных зависимостях Аррениуса) путем поиска минимума отклонений между расчетными и измеренными величинами [90]. Прошедшая экспериментальную проверку кинетическая модель может быть далее преобразована в макрокинетическую модель, пригодную для расчета промышленных реакторов [91], либо включена в состав комплексной модели химико-технологической системы производства оксида пропилена.

В табл. 1.2 систематизированы литературные данные по кинетическому моделированию процессов эпоксидирования различных олефинов.

Таблица 1.2

Обзор работ по кинетическому моделированию процессов эпексидирования олефинов

Условия проведения эксперимента	Катализатор	Кинетическая схема	Сущность кинетической модели	Метод решения обратной кинетической задачи	Выводы	Ссылка, год,
1	2	3	4	5	6	7
Периодический реактор смешения объемом 600 мл. Реагенты – пропилен и оксидат кумола. Давление 8 атм. Температурный диапазон кинетических исследований 343-373 К.	Ti/SiO ₂ , приготовленный химическим осаждением из газовой фазы при 1173 К в течение 2.5 ч.	Кинетическая схема включает только целевую реакцию эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола с образованием оксида пропилена и диметилфенилкарбинола.	Уравнения скоростей реакций записали по закону действующих масс. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали по уравнению Аррениуса.	Минимизацию отклонения между экспериментальными данными и расчетными данными осуществляли методом наименьших квадратов. Начальные скорости определили путем графического дифференцирования начальных участков кинетических кривых.	Построена и верифицирована кинетическая модель.	[75], 2006 г.
Стеклянный реактор смешения объемом 200 мл. Реагенты – стирол и оксидат кумола, растворитель – толуол. Давление в реакторе – атмосферное.	La-Zn биметаллический оксид, полученный осаждением.	Кинетическая схема включает три группы реакций: полимеризация стирола (свободнорадикальная, инициируемая гидропероксидом кумола); эпексидирование стирола на катализаторе; термическое разложение гидропероксида кумола	Уравнения скоростей реакций полимеризации стирола записали эмпирическими выражениями с экспоненциальным фактором, учитывающим влияние гидропероксида кумола как инициатора. Уравнения	В качестве метода оптимизации для поиска видимых констант скоростей реакций использовали метод Левенберга-Марквардта; для определения параметров в уравнении Аррениуса использовали линейную регрессию. Метод	Разработанная модель качественно и количественно описывает экспериментальные данные в периодическом и полупериодическом режимах. Модель позволяет: рассчитывать концентрации всех компонентов во времени; учитывать влияние температуры, концентраций,	[76], 2019 г.

Продолжение табл. 1.2

1	2	3	4	5	6	7
Температурный диапазон кинетических исследований 333-353 К		по свободнорадикальному механизму. Учитывается образование побочных продуктов: ацетофенона, α -метилстирола, диметилфенилкарбинола.	скоростей реакций эпексидирования записали по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Уравнения скоростей реакций разложения гидропероксида кумола записали по закону действующих масс. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали по уравнению Аррениуса.	решения системы дифференциальных уравнений не раскрыт.	дезактивации катализатора; оптимизировать выход оксида стирола в периодическом, полупериодическом или непрерывном реакторе.	
Периодический реактор смешения. Реагенты – пропилен и оксидат этилбензола. Давление в реакторе 8 атм. Температурный диапазон кинетических исследований 343-373 К.	Ti/MCM-41 (титан на мезопористом молекулярном сите MCM-41), приготовленный методом химического осаждения из паровой фазы.	Кинетическая схема включает только целевую реакцию эпексидирования пропилена гидропероксидом этилбензола с образованием оксида пропилена и метилфенилкарбинола	Уравнения скоростей реакций записали по закону действующих масс. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали по уравнению Аррениуса.	Минимизацию отклонения между экспериментальными данными и расчетными данными осуществляли методом наименьших квадратов. Начальные скорости определили путем графического дифференцирования начальных	Построена и верифицирована кинетическая модель.	[77], 2008 г.

Продолжение табл. 1.2

1	2	3	4	5	6	7
				участков кинетических кривых.		
Реактор с неподвижным слоем катализатора. Реагенты – пропилен и пероксид водорода, растворитель – смесь метанола и воды. Давление 6 атм. Температурный диапазон кинетических исследований 308-323 К.	Катализатор приготовлен смешением порошка TS-1 с силиказолом и связующим, экструзией и прокаливанием.	Кинетическая схема состоит из реакции эпексидирования пропилена пероксидом водорода с образованием оксида пропилена и воды, реакции образования пропиленгликоля из оксида пропилена и воды, реакции образования монометилового эфира пропиленгликоля из метанола и пропиленгликоля.	Уравнения скоростей реакций записали по двум механизмам: Ленгмюра-Хиншельвуда и Или-Ридила. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали по уравнению Аррениуса. Константы адсорбции задавали по уравнению Вант-Гоффа.	Минимизацию отклонения между экспериментальными данными и расчетными данными осуществляли методом наименьших квадратов. Начальные скорости определили путем графического дифференцирования начальных участков кинетических кривых.	Установлено, что кинетическая модель Или-Ридила с адсорбцией H_2O_2 наиболее точно описывает механизм процесса в реакторе с неподвижным слоем. Модель позволяет рассчитывать скорость процесса при различных концентрациях реагентов, давлениях и температурах.	[78], 2013 г.
Расчетная работа, включающая квантово-химическое и кинетическое моделирование. Реагенты – пропилен и атомарный кислород. Давление атмосферное. Температура кинетических	Рассмотрены три модельные поверхности, соответствующие различным валентным состояниям меди: металлическая медь; оксид меди(I);	Предложены два основных маршрута реакции пропилена с атомарным кислородом: маршрут дегидрирования и маршрут эпексидирования через оксаметаллациклы.	Скорости элементарных стадий описаны в рамках теории переходного состояния. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали по уравнению Аррениуса с энергиями активации, полученными из DFT- расчетов,	Использовано кинетическое моделирование на основе закона действующих масс. Система кинетических уравнений решалась в приближении стационарного состояния для определения частоты оборотов (TOF) и селективностей продуктов.	Модель позволяет количественно прогнозировать влияние валентного состояния меди на выход оксида пропилена и может быть использована для рационального дизайна более эффективных Cu-содержащих катализаторов эпексидирования пропилена молекулярным кислородом.	[79], 2020 г.

Продолжение табл. 1.2

1	2	3	4	5	6	7
исследований 498 К.	смешанная поверхность, моделирующая сосуществование металлической и окисленной фаз.		и фиксированными предэкспоненциальными множителями. При расчете свободных энергий учитывались вклады нулевых колебаний и энтропии (подход Campbell-Sellers).			
Стеклянный реактор смешения объемом 150 мл. Реагенты – стирол и оксидат кумола. Давление атмосферное. Температурный диапазон кинетических исследований 353-373 К.	Коммерческий оксид меди(I) – Cu_2O (без указания марки). Коммерческий оксид свинца(II) – PbO (без указания марки)	Кинетическая схема включает три группы реакций: термическое разложение гидропероксида кумола по свободнорадикальному механизму; эпексидирование и окисление стирола гидропероксидом кумола; термические превращения стирола и его оксида. Учитывается образование побочных продуктов: ацетофенона, α -метилстирола, кумола, бензальдегида, дикумилпероксида, фенолацетальдегида и высококипящих продуктов полимеризации.	Уравнения скоростей реакций записали по закону действующих масс. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали по уравнению Аррениуса.	Минимизацию отклонения между экспериментальными данными и расчетными данными осуществляли методом наименьших квадратов. Обратная кинетическая задача решалась методом Адамса-Башфорта-Мултона.	Построена и верифицирована кинетическая модель.	[80], 2023 г.

Продолжение табл. 1.2

1	2	3	4	5	6	7
Стекланный реактор смешения объемом 100 мл. Исходные вещества: алкены (1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-нонен, 1-децен, стирол, 4-бромстирол); водный раствор H ₂ O ₂ (30% масс.), <i>трет</i> -бутилгидропероксид, оксидат кумола; растворитель (ацетонитрил). Давление атмосферное. Температурный диапазон кинетических исследований 303-348 К.	Гетерогенные катализаторы на основе титаносилика-тов: Ti-BEA-12.5 (0.20% масс. Ti, получен пост-синтетическим модифицированием цеолита BEA); Ti-BEA-F (0.15% масс. Ti, гидро-термальный синтез во фторидной среде); Ti-SBA-15 (0.30% масс. Ti, прививкой титаноцендихлорида на мезопористый SBA-15). Все образцы содержат изолированные	Предложен общий каталитический цикл, который включает: - обратимую активацию гидропероксида на Ti-центре с образованием Ti-OOR (R = H, t-Bu, кумил) – наиболее распространенного интермедиата; - лимитирующую стадию переноса атома кислорода от Ti-OOR к адсорбированному алкену с образованием эпоксида и Ti-OR; - регенерацию Ti-OOR при взаимодействии Ti-OR с новой молекулой гидропероксида.	Скорость эпоксидирования описывали в рамках теории переходного состояния и формализма Ленгмюра-Хиншельвуда с квазиравновесной адсорбцией реагентов. Для анализа концентрационных зависимостей использовали уравнение, аналогичное уравнению Михаэлиса-Ментен. Температурные зависимости констант скоростей определяли по уравнению Эйринга.	Кинетические параметры (константы скоростей, равновесия) извлекали непосредственно из экспериментальных зависимостей начальных скоростей от концентраций реагентов путем линеаризации.	Модель позволила разделить наблюдаемую кажущуюся свободную энергию активации на три вклада: - собственная энергия активации переноса кислорода, зависящая от электрофильности Ti-OOR; - свободная энергия адсорбции олефина в порах; - свободная энергия внутрениесферных взаимодействий между алкильными группами окислителя, олефина и стенок пор. Модель позволяет прогнозировать влияние соответствия размеров молекул реагентов размерам пор катализатора на скорость эпоксидирования, что полезно для рационального дизайна	[81], 2020 г.

Продолжение табл. 1.2

1	2	3	4	5	6	7
	тетраэдрические центры Ti(IV).				катализаторов и выбора эпоксилирующего агента в промышленных процессах.	
Кварцевый трубчатый микрореактор (диаметр 6 мм, длина 180 мм). Реагенты – пропилен, водород и кислород. Разбавитель – аргон. Давление атмосферное. Температура процесса 423 К.	Au-Ba/Ti-TUD (золото, промотированное барием, на мезопористом силикате титана). Молярное отношение Ti/Si = 3/100.	В статье не приводится единой детальной схемы элементарных реакций, но обсуждаются два следующих основных подхода к механизму. Сопряженные циклы: образование пероксида водорода на центрах Au и его немедленная реакция с адсорбированным пропиленом на соседних центрах Ti в лимитирующей стадии. Независимые циклы: образование H ₂ O ₂ на Au, миграция к центрам Ti и последующее эпексидирование пропилена, а также возможность разложения H ₂ O ₂ .	Использовано несколько формализмов: - степенной закон; - модели Ленгмюра-Хиншельвуда с различными предположениями: один центр, два центра, три независимых центра, диссоциативная адсорбция H ₂ ; - модель Темкина-Фрумкина для неоднородной поверхности; - гибридная модель. Лучшей признана гибридная модель.	Кинетические измерения выполнены только при одной температуре (423 К), поэтому температурные зависимости констант не определялись. Для сравнения моделей использовались F-тест и критерий модельной вероятности (Box-Hill).	Результаты моделирования согласуются с данными по адсорбции реагентов и подтверждают участие двух типов активных центров (Au и Ti). Модель может быть использована для прогнозирования скорости образования оксида пропилена в зависимости от парциальных давлений реагентов, что важно для оптимизации процесса и масштабирования реактора.	[82], 2007 г.

Окончание табл. 1.2

1	2	3	4	5	6	7
Стеклянный реактор смешения (объем не указан). Реагенты – октен-1 и оксидат кумола. Давление атмосферное. Температура процесса 373 К.	Комплексный молибденовый катализатор.	Кинетическая схема включает три элементарные стадии каталитического цикла: обратимая координация первого реагента с активным центром катализатора с образованием промежуточного активированного комплекса; необратимая реакция этого комплекса со вторым реагентом, приводящая к выделению конечных продуктов и регенерации свободного катализатора; конкурентная обратимая адсорбция продуктов на катализаторе с образованием малоактивных комплексов.	Кинетика описана по механизму Михаэлиса-Ментен с учетом ингибирования продуктами реакции. Температурные зависимости не исследовались. Эксперименты проводились только при одной температуре (373 К), поэтому зависимости констант от температуры не задавались.	Использован интегральный метод обработки экспериментальных данных. Для определения кинетических параметров применялась линеаризация в координатах Генри, затем графический анализ зависимостей вспомогательных параметров а и b от начальной концентрации гидропероксида кумола.	Модель описала данные по расходованию гидропероксида кумола и образованию α -эпоксиктана. Модель учитывает ингибирование продуктами реакции при низких концентрациях гидропероксида кумола и ингибирование гидропероксидом кумола при более высоких концентрациях.	[83], 2009 г.

Судя по обзору работ, приведенных в табл. 1.2, ни одна из существующих кинетических моделей не рассматривает процесс эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола, что, по-видимому, связано со сложностью проведения кинетических экспериментов по этому процессу в лаборатории. Также необходимо отметить, что в основу кинетических моделей процессов эпексидирования различных олефинов гидропероксидом кумола заложены предельно общие кинетические схемы, не учитывающие радикально-цепной характер процессов.

1.6 Моделирование химических процессов в промышленных условиях

В настоящее время моделирование химических процессов в промышленных условиях осуществляется с применением универсальных моделирующих программ (Aspen HYSYS, Unisim Design и т.п.) на основе формально-кинетических схем процессов, поскольку такие программы не воспринимают элементарные химические реакции [29].

Aspen HYSYS является одним из наиболее распространенных и мощных программных средств для моделирования химических процессов в промышленных условиях [92]. Успешная интеграция формально-кинетической схемы процесса в среду Aspen HYSYS требует последовательного выполнения трех ключевых этапов: выбора адекватной модели реактора, корректного ввода кинетических уравнений и назначения подходящего термодинамического пакета [92].

Принципиальную технологическую схему процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии гомогенного молибденового катализатора можно построить по аналогии с технологической схемой процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом этилбензола, «сердцем» которой является каскад трех реакторов смешения [93].

Для жидкофазных каталитических процессов, проводимых в реакторах с интенсивным механическим перемешиванием, наиболее обоснованным является использование модели реактора идеального смешения (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) [94]. Данная модель предполагает полное усреднение состава и температуры по всему объему аппарата и хорошо описывает поведение периодических и проточных реакторов с эффективным перемешиванием. В библиотеке Aspen HYSYS присутствует стандартный блок CSTR, позволяющий задавать геометрический объем аппарата, степень его заполнения, тепловой режим (изотермический, адиабатический или с заданным коэффициентом теплопередачи) и гидравлическое сопротивление.

Принципиально важной особенностью реакторных блоков Aspen HYSYS является предоставляемая пользователю возможность ввода собственных кинетических выражений для скоростей реакций.

Третьим, и, возможно, наиболее критическим этапом, определяющим физическую достоверность моделирования, является выбор термодинамического пакета. Реакционная смесь процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола представляет собой многокомпонентную систему, включающую вещества с существенно различающейся полярностью: неполярные углеводороды (кумол, пропилен, α -метилстирол), полярные кислородсодержащие соединения (гидропероксид кумола, оксид пропилена, диметилфенилкарбинол, изопропиловый спирт, ацетон, ацетофенон), фенол и воду. Межмолекулярные взаимодействия в такой смеси (водородные связи, диполь-дипольные взаимодействия) приводят к значительным отклонениям от идеального поведения. Использование упрощенных моделей, таких как идеальный газ или стандартные кубические уравнения состояния (Пенга-Робинсона, или PR, Соаве-Редлиха-Квонга, или SRK), без специальной настройки параметров бинарного взаимодействия неизбежно приведет к существенным ошибкам в расчете коэффициентов активности, фазовых равновесий и, как следствие, к полной неадекватности кинетической модели.

Для корректного описания термодинамических свойств подобных систем необходимо применение моделей, основанных на концепции локального состава и избыточной энергии Гиббса. В табл. 1.3 приведено сравнение основных термодинамических моделей, применимых для описания смесей веществ с существенно различающейся полярностью.

Таблица 1.3

Сравнение термодинамических моделей, применимых для описания смесей веществ с существенно различающейся полярностью [99-101]

Модель	Теоретическая основа	Требования к параметрам	Применимость к реакционной смеси эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола
UNIFAC	Групповая модель, основанная на концепции групповых взаимодействий. Коэффициенты активности рассчитываются как сумма вкладов групповых взаимодействий.	Не требует экспериментальных данных по бинарным параметрам; использует обширную встроенную базу параметров групповых взаимодействий.	Позволяет прогнозировать коэффициенты активности для смесей, содержащих спирты, кетоны, ароматические углеводороды, эпоксиды и воду, даже при отсутствии экспериментальных данных по конкретным бинарным парам.
NRTL	Модель локального состава с тремя параметрами бинарного взаимодействия на каждую пару компонентов.	Требует экспериментального определения параметров бинарного взаимодействия для каждой пары компонентов смеси.	Может применяться при наличии надежных экспериментальных данных по фазовому равновесию для всех бинарных подсистем. В противном случае точность прогноза резко снижается.
UNIQUAC	Модель локального состава, учитывающая различия в размерах и форме молекул.	Требует двух параметров бинарного взаимодействия на каждую пару, а также структурных параметров молекул (объем, площадь поверхности).	Аналогично NRTL, требует обширной экспериментальной базы для определения параметров. Более сложна в настройке.
Уравнения состояния (PR, SRK)	Кубические уравнения состояния, модифицированные для учета неидеальности газовой и жидкой фаз.	Требуют критических свойств всех компонентов и, для адекватного описания жидкой фазы, параметров бинарного взаимодействия (k_{ij}).	Без корректировки k_{ij} плохо описывают сильно неидеальные жидкие смеси, содержащие полярные компоненты и вещества, способные к образованию водородных связей.

Как следует из табл. 1.3, для сложной многокомпонентной системы, какой является реакционная смесь эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола, наиболее обоснованным выбором представляется групповая модель UNIFAC. Ее главное преимущество заключается в возможности прогнозирования коэффициентов активности на основе вкладов групп атомов, без необходимости

проведения трудоемких экспериментов по определению параметров бинарного взаимодействия для каждой пары компонентов. База данных групповых параметров UNIFAC постоянно пополняется и верифицируется, что обеспечивает приемлемую точность прогноза для широкого круга органических соединений, включая спирты, ароматические углеводороды, кетоны и эпоксиды [98].

Следует отметить, что в открытых источниках до сих пор не представлена информация об исследовании кинетики процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола в промышленных условиях.

В результате обзора и анализа источников информации по теме диссертации можно сделать следующее заключение. Оксид пропилена является ключевым сырьем для производства полиэфирполиолов, полиуретанов, пропиленгликоля, эфиров гликолей и поверхностно-активных веществ, в связи с чем объемы его мирового выпуска неуклонно растут. Среди промышленных способов получения оксида пропилена – хлоргидринного, гидропероксидных (с использованием гидропероксидов *трет*-бутила, этилбензола или кумола) и пероксидного (с использованием пероксида водорода) – наиболее перспективным с экологической и экономической точек зрения признан метод эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола. Его преимущества заключаются в отсутствии крупнотоннажных побочных продуктов, возможности регенерации кумола гидрогенолизом диметилфенилкарбинола и интеграции с действующими производствами фенола и ацетона. Известно, что использование изопропилового спирта как растворителя позволяет повысить конверсию гидропероксида кумола и селективность по оксиду пропилена, а также решить проблему избыточного ацетона на производстве фенола и ацетона. В промышленности для процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидами продолжают использовать гомогенные молибденсодержащие катализаторы, получаемые растворением металлического молибдена в смесях гидропероксида и спирта, благодаря простоте синтеза и доступности реагентов.

Анализ работ по кинетическому моделированию эпексидирования олефинов показал, что ни одна из существующих кинетических моделей не рассматривает процесс эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола, что, по-видимому, связано со сложностью проведения кинетических экспериментов по этому процессу в лаборатории. Также необходимо отметить, что в основу кинетических моделей процессов эпексидирования различных олефинов гидропероксидом кумола заложены предельно общие кинетические схемы, не учитывающие радикально-цепной характер процессов. Кроме того, отсутствуют исследования кинетики процесса в промышленных условиях. В связи со всем вышесказанным актуальна задача выявления кинетических закономерностей эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола на уровнях элементарных химических реакций и промышленного процесса, что стало целью настоящей диссертации.

Для достижения поставленной цели в диссертации решали следующие задачи:

- 1) получение свода надежных экспериментальных кинетических данных по процессу эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии гомогенного молибденового катализатора в широком диапазоне температур, концентраций реагентов и катализатора;
- 2) построение и редуционный анализ с помощью кинетического моделирования радикально-цепной схемы элементарных реакций процесса;
- 3) анализ закономерностей процесса в промышленных условиях с помощью кинетического моделирования на основе формально-кинетической схемы реакций процесса.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества

В экспериментах использовали следующие вещества:

- 1) оксидат кумола производства ПАО «Казаньоргсинтез» (состав представлен в табл. 2.1);
- 2) пропилен сжиженный производства ПАО «Нижнекамскнефтехим», массовая доля основного вещества не менее 99% масс.;
- 3) порошок металлического молибдена (ТУ 48-19-316-92);
- 4) изопропиловый спирт квалификации ч.д.а., производства АО «ЭКОС-1».

Таблица 2.1

Состав оксидата кумола

Компонент	Содержание, % масс.
α -Метилстирол	0.0416
Фенол	0.0355
Ацетофенон	0.3841
Диметилфенилкарбинол	1.8917
Гидропероксид кумола	23.7673
Пероксид дикумила	0.1442
Ацетон	0.0148
Кумол	73.7208

2.2 Синтез катализатора

Синтез катализатора осуществляли путем растворения порошка металлического молибдена в смеси оксидата кумола с изопропиловым спиртом, взятых в

соотношении 1:1 по объему. Растворение проводили при перемешивании в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термометром, в течение четырех часов при температуре 343 ± 0.5 К. Нерастворившийся металлический молибден после приготовления катализаторного раствора отфильтровывали.

Содержание растворенного молибдена в готовом катализаторе составляло до 0.6% масс. Содержание растворенного молибдена определяли ванадатометрией [99].

2.3 Эпоксидирование пропилена

Эпоксидирование пропилена проводили при температурах 323-393 К (температуру реакционной смеси в реакторе контролировали с точностью ± 0.5 К) и давлении 2 МПа на установке, показанной на рис. 2.1. Стальной реактор объемом 1 литр (поз. 1) производства BüchiGlasUster (Швейцария) снабжен якорной мешалкой (поз. 2), системой автоматизации Flexyclave для контроля давления и температуры (поз. 3) и дополнительно оборудован емкостью для подачи гомогенного катализатора (поз. 4).

Эксперимент проводили по следующему алгоритму:

1) заполнили реактор (поз. 1) через кран (поз. 5) оксидатом кумола и изопропиловым спиртом (состав смеси в моль/л: кумол 4.787, гидропероксид кумола 1.014, диметилфенилкарбинол 0.118, ацетон 0.004, фенол 0.005, ацетофенон 0.025, пероксид дикумила 0.005, изопропиловый спирт 1.013);

2) загрузили в реактор (поз. 1) через кран (поз. 6) 127 г пропилена из баллона (поз. 7), баллон взвешивали на весах (поз. 8);

3) включили обогрев реактора (поз. 1), включили перемешивание реакционной смеси, обороты мешалки (поз. 2) – 60 об/мин.;

4) загрузили в емкость (поз. 4) через кран (поз. 9) катализатор (начальная концентрация катализатора $[Mo]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат/моль на 1 моль гидропероксида кумола) после нагрева реакционной смеси до необходимой температуры;

5) после загрузки в емкость (поз. 4) катализатора кран (поз. 9) перекрывали и открывали краны (поз. 10 и 11), связывающие емкость (поз. 4) для катализатора с реактором (поз. 1) – этот момент фиксировали как начало процесса;

6) отбирали пробы реакционной смеси через кран (поз. 12); количественное содержание гидропероксида кумола в пробе определяли методом иодометрического титрования [100], а побочных продуктов – методом газовой хроматографии (хроматограф Chromatec Crystal 5000, пламенно-ионизационный и масс-детекторы, производитель – ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола; капиллярная колонка Sol Gel Wax с полярной фазой); эпексидирование пропилена гидропероксидом кумола вели от 1 до 4.5 часов.

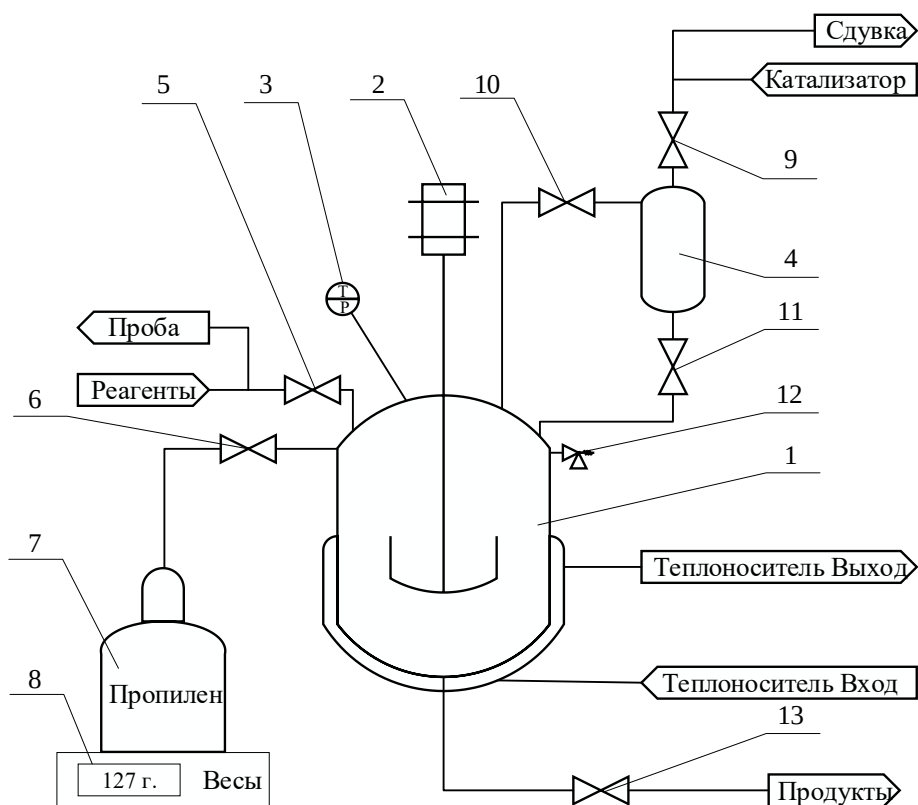


Рис. 2.1. Схема установки эпексидирования пропилена гидропероксидом кумол: 1 – реактор; 2 – якорная мешалка; 3 – система автоматизации; 4 – емкость для катализатора; 5 – кран для загрузки реагентов; 6 – кран для загрузки пропилена; 7 – баллон с пропиленом; 8 – весы; 9 – кран для загрузки катализатора; 10, 11 – краны, связывающие емкость для катализатора с реактором; 12 – кран для отбора проб; 13 – кран для слива продуктов реакции

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Получение свода экспериментальных кинетических данных по процессу эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола

Для разработки эффективного процесса эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола необходимо определить оптимальные условия проведения процесса, обеспечивающие высокие конверсию исходного гидропероксида и селективность по целевому продукту – оксиду пропилена. Согласно литературным данным [52, 71-73] ключевыми факторами, влияющими на показатели процесса, являются природа растворителя, способ приготовления молибденсодержащего катализатора, его концентрация, молярное соотношение реагентов (пропилен : гидропероксид кумола) и температура и давление процесса. В п. 3.1 представлены результаты экспериментального поиска оптимальных условий эпексидирования пропилена с использованием промышленного оксидата кумола, содержащего гидропероксид кумола, и гомогенного молибденового катализатора, синтезированного растворением металлического молибдена в смеси гидропероксида кумола и изопропилового спирта. Исследовано влияние молярного соотношения изопропиловый спирт : гидропероксид кумола, температуры синтеза катализатора, концентрации молибдена в реакционной смеси и температуры процесса эпексидирования на конверсию гидропероксида кумола, селективность по оксиду пропилена и выход оксида пропилена.

Согласно литературным данным [40, 72] и результатам наших исследований (табл. 3.1), использование изопропилового спирта в процессе эпексидирования олефинов гидропероксидом кумола позволяет увеличить конверсию гидропероксида и селективность образования оксида пропилена. Однако введение спирта в реакционную смесь может вызывать как активацию катализатора эпексидирования, так и ингибирование реакции. В настоящей работе выявлено, что при введении спирта в количествах более 1 моль на 1 моль гидропероксида наблюдается преобладание ингибирования процесса эпексидирования гидропероксидом кумола (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Влияние молярного соотношения изопропиловый спирт : гидропероксид кумола на технологические показатели процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола (условия: $T = 388 \text{ K}$, давление 25 атм, молярное соотношение гидропероксид кумола : пропилен 1 : 6, начальная концентрация молибдена $[\text{Mo}]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ г-ат/моль}$ на 1 моль гидропероксида кумола, начальная концентрация кумола 1 моль/л, время проведения процесса $\tau = 60 \text{ мин}$)

Молярное соотношение изопропиловый спирт : гидропероксид кумола	Конверсия гидропероксида кумола, %	Селективность по оксиду пропилену, %	Выход оксида пропилену на поданный гидропероксид кумола, %
0.75	89.31	78.77	70.35
1.00	94.17	84.77	79.83
1.25	91.05	80.53	74.61

В связи с вышеизложенным дальнейшие исследования по поиску оптимальных условий протекания процесса эпоксидирования с участием оксидата кумола проводились при эквимольном соотношении изопропиловый спирт : гидропероксид кумола.

В диссертационной работе Ивановой А.И. [101] предложен способ приготовления катализатора для процесса эпоксидирования олефинов гидропероксидом кумола путем растворения порошка металлического молибдена в смеси гидропероксида кумола и изопропилового спирта с содержанием воды от 0.1 до 5% масс. В результате исследования влияния добавок воды в катализатор на процесс эпоксидирования октена-1 гидропероксидом кумола, автор [101] сделал вывод, что для достижения наибольшей эффективности каталитического действия содержание воды в изопропиловом спирте, использованном для синтеза катализатора, должно быть от 2 до 4% масс.

Известно, что вода является ингибитором реакции эпоксидирования олефинов органическими гидропероксидами в присутствии молибденовых катализаторов [83, 102]. Ингибирование обусловлено образованием неактивного комплекса воды с катализатором [83, 102]. Также в результате взаимодействия воды с оксидом пропилену возможно образование пропиленгликоля, что ведет к уменьшению выхода

оксида пропилена в процессе эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола [103].

В настоящей работе исследована возможность получения молибденсодержащего катализатора с использованием изопропилового спирта без добавок воды.

Экспериментально установлено, что повышение температуры синтеза катализатора способствует увеличению конверсии молибдена и соответственно содержанию молибдена в катализаторном растворе. В табл. 3.2 приведены данные, полученные в ходе эксперимента.

Таблица 3.2

Влияние температуры на процесс синтеза молибденового катализатора (загрузка Мо 7 г/л; объемное соотношение гидропероксид кумола : изопропиловый спирт 1:1; время синтеза 4 ч)

Катализатор	Температура, К	Концентрация Мо в растворе, % масс.	Конверсия Мо, %
1	323	0.12	14.2
2	333	0.30	36.1
3	343	0.55	66.2

Как видно из табл. 3.2, повышение температуры синтеза молибденового катализатора с 323 до 343 К позволяет существенно улучшить показатели конверсии молибдена и концентрации молибдена в катализаторе. Следует отметить, что синтез катализатора при 343 К сопровождается окрашиванием раствора в синий цвет, в то время как при более низких температурах (323 и 333 К) раствор приобретает оранжево-красную окраску. Синий цвет свидетельствует о содержании в катализаторном растворе молибденовой сини, которая образуется при практически полном разложении гидропероксида кумола и только в присутствии воды. Вероятно, гидропероксид кумола по ходу синтеза распадается с образованием воды [104].

Экспериментально установлено, что повышение температуры синтеза катализатора свыше 343 К нежелательно в связи с интенсивным испарением изопропилового спирта.

Образцы катализаторов, полученные при различных температурах, были испытаны в процессе эпокси́дирования пропи́лена гидропероксидом кумола (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Результаты эпокси́дирования пропи́лена гидропероксидом кумола (условия: $T = 388$ К, давление 25 атм, молярное соотношение гидропероксид кумола : пропилен 1 : 6, молярное соотношение гидропероксид кумола : изопропиловый спирт 1 : 1, начальная концентрация молибдена $[Mo]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат/моль на 1 моль гидропероксида кумола, начальная концентрация кумола 1 моль/л, время проведения процесса $\tau = 60$ мин)

Катализатор	Концентрация Мо в катализаторе, % масс.	Конверсия гидропероксида кумола, %	Селективность по оксиду пропи́лена, %	Выход оксида пропи́лена на поданный гидропероксид кумола, %
1	0.12	90.6	76.1	68.8
2	0.30	91.4	77.9	71.2
3	0.55	92.3	81.3	75.0

Из приведенных в табл. 3.3 данных видно, что большую активность и селективность в эпокси́дировании пропи́лена гидропероксидом кумола проявляет катализатор, полученный при более высокой температуре (343 К). Вероятно, это связано с содержанием молибденовой сини в составе катализатора.

Исследование влияния концентрации катализатора на технологические показатели процесса эпокси́дирования пропи́лена гидропероксидом кумола показало наличие четко выраженного оптимума (табл. 3.4). При увеличении содержания молибдена с $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ г-ат Мо на 1 моль гидропероксида кумола конверсия гидропероксида кумола в эпокси́дировании возрастает с 66.20 до 94.17%, а селективность остается на уровне 84%. Дальнейшее повышение концентрации молибдена приводит к снижению селективности.

Таблица 3.4

Влияние концентрации катализатора на технологические показатели процесса эпоксицирования пропилена гидропероксидом кумола (условия: $T = 388 \text{ K}$, давление 25 атм, молярное соотношение гидропероксид кумола : пропилен 1 : 6, молярное соотношение гидропероксид кумола : изопропиловый спирт 1 : 1, начальная концентрация гидропероксида кумола 1 моль/л, время проведения процесса $\tau = 60 \text{ мин}$)

Содержание молибдена в реакционной смеси, г-ат Мо на 1 моль гидропероксида кумола	Конверсия гидропероксида кумола, %	Селективность по оксиду пропилену, %	Выход оксида пропилену на поданный гидропероксид кумола, %
$1 \cdot 10^{-4}$	66.20	80.86	53.53
$3.5 \cdot 10^{-4}$	92.06	83.95	77.28
$5.0 \cdot 10^{-4}$	94.17	84.77	79.83
$7.5 \cdot 10^{-4}$	97.57	84.11	82.06
$1.0 \cdot 10^{-3}$	98.48	82.70	81.44

Исследование влияния молярного соотношения пропилен : гидропероксид кумола (табл. 3.5) показало, что увеличение избытка пропилену с 4 : 1 до 6 : 1 приводит к увеличению конверсии гидропероксида кумола и увеличению селективности. Дальнейшее увеличение соотношения дает незначительный эффект, что позволяет рекомендовать соотношение 6 : 1 как оптимальное.

Таблица 3.5

Влияние молярного соотношения пропилен : гидропероксид кумола на технологические показатели процесса эпоксицирования пропилену гидропероксидом кумола (условия: $T = 388 \text{ K}$, давление 25 атм, $[\text{Mo}]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ г-ат/моль}$ на 1 моль гидропероксида кумола, молярное соотношение гидропероксид кумола : изопропиловый спирт 1 : 1, начальная концентрация гидропероксида кумола 1 моль/л, время проведения процесса $\tau = 60 \text{ мин}$)

Молярное соотношение пропилен : гидропероксид кумола	Конверсия гидропероксида кумола, %	Селективность по оксиду пропилену, %	Выход оксида пропилену на поданный гидропероксид кумола, %
4	92.58	54.12	50.10
6	94.17	84.77	79.83
8	93.17	83.17	77.48

Исследование влияния температуры (табл. 3.6) показало, что максимальный выход оксида пропилену на поданный гидропероксид кумола достигается при температуре процесса эпоксицирования пропилену гидропероксидом кумола 388 К.

Таблица 3.6

Влияние температуры на технологические показатели процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола (условия: давление 25 атм, молярное соотношение гидропероксид кумола : пропилен 1 : 6, $[Mo]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат/моль на 1 моль гидропероксида кумола, молярное соотношение гидропероксид кумола : изопропиловый спирт 1 : 1, начальная концентрация гидропероксида кумола 1 моль/л, $\tau = 60$ мин)

Температура, К	Конверсия гидропероксида кумола, %	Селективность по оксиду пропилену, %	Выход оксида пропилена на поданный гидропероксид кумола, %
373	45.30	89.75	40.95
383	90.38	84.22	76.32
388	94.17	84.77	79.83
393	95.45	80.68	77.01

В результате выполненного экспериментального исследования синтеза гомогенного молибденсодержащего катализатора и оптимизации условий эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола определены технологические параметры, обеспечивающие наиболее высокие показатели процесса. Установлено, что катализатор, полученный растворением металлического молибдена в смеси оксида кумола и изопропилового спирта при температуре 343 К в течение четырех часов, обладает максимальной активностью и селективностью. Эквимольное соотношение изопропилового спирта и гидропероксида кумола способствует одновременному повышению конверсии гидропероксида и селективности по оксиду пропилена. Оптимальный диапазон содержания молибдена в реакционной смеси составляет от $5 \cdot 10^{-4}$ до $7.5 \cdot 10^{-4}$ г-ат Мо на моль гидропероксида кумола, а наиболее оптимальное молярное соотношение пропилен к гидропероксиду кумола составляет 6 : 1. Проведение процесса при температуре 388 К позволяет достичь конверсии гидропероксида кумола на уровне $\sim 94\%$ при селективности по оксиду пропилен $\sim 84\%$ и выходе целевого продукта на поданный гидропероксид в пределах 77-80%. Полученные результаты служат экспериментальной основой для кинетического моделирования.

3.2 Построение и редуccionный анализ с помощью кинетического моделирования радикально-цепной схемы элементарных реакций процесса

Температурный режим проведения кинетических исследований эпоксиdирования пропилена гидропероксидом кумола определяется начальной концентрацией гидропероксида кумола в реакционной смеси. При концентрациях гидропероксида кумола ~ 1 моль/л процесс следует проводить при температурах не выше 363 К. При температуре выше 363 К в начальный момент эксперимента происходит резкий скачок температуры (рис. 3.1), что делает корректное кинетическое исследование невозможным. Соответственно экспериментальные кинетические данные для системы с содержанием гидропероксида кумола ~ 1 моль/л были получены при 323-363 К.

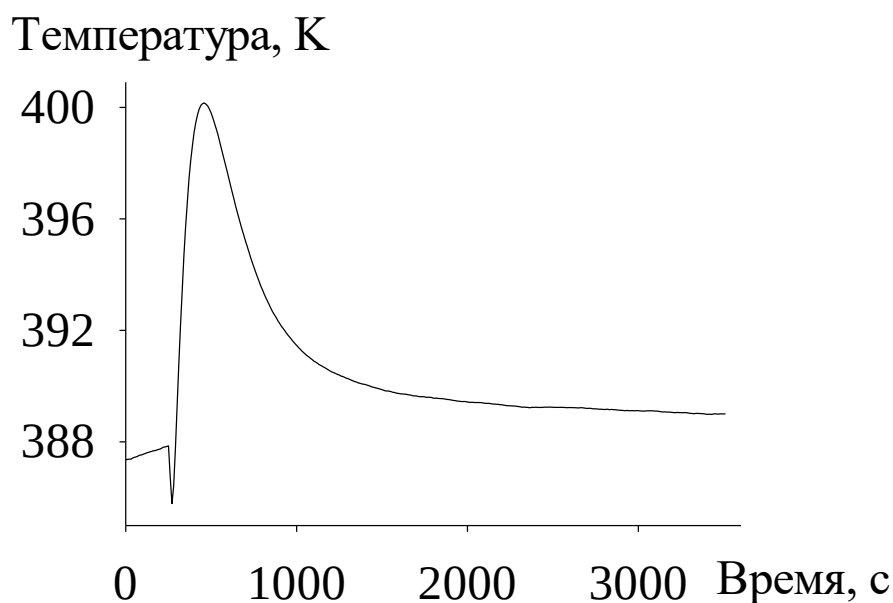


Рис. 3.1. Изменение температуры внутри реактора при начальной температуре процесса эпоксиdирования пропилена гидропероксидом кумола 388 К (условия: давление 25 атм, молярное соотношение гидропероксид кумола : пропилен 1 : 6, $[Mo]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат/моль на 1 моль гидропероксида кумола, молярное соотношение гидропероксид кумола : изопропиловый спирт 1 : 1, начальная концентрация гидропероксида кумола 1 моль/л, $\tau = 60$ мин)

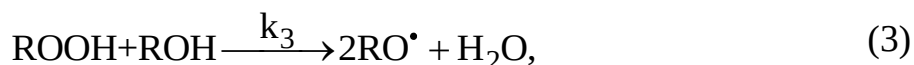
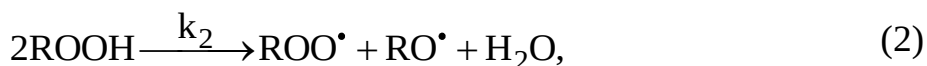
В экспериментах для кинетического моделирования использовали катализатор, полученный при температуре 343 К. Эксперименты для кинетического моделирования процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола проводили при температурах 323, 343, 363 К. Процесс вели 4.5 часа.

Кинетическую схему процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола составили на основе литературных данных и качественного анализа реакционной смеси методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Кинетическая схема некаталитического эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола включает в себя реакции радикального распада гидропероксида кумола ((1)-(3), (5)-(13)), молекулярную реакцию распада гидропероксида кумола на фенол и ацетон (14), реакцию распада пероксида дикумила на радикалы (4) и реакцию получения оксида пропилена (15) [75, 76, 105, 106].

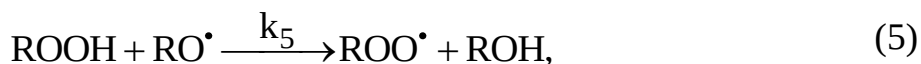
В реакционной смеси процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола хроматографически также были обнаружены 2-(1-метил-1-фенилэтил)фенол и (1-изопропокси-1-метилэтил)бензол. На основе этого и результатов работ [107, 108] кинетическую схему процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола дополнили реакциями получения 2-(1-метил-1-фенилэтил)фенола (16) и (1-изопропокси-1-метилэтил)бензола (17).

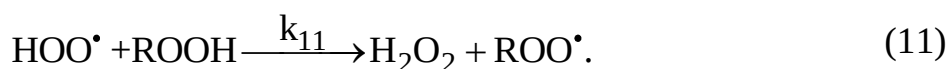
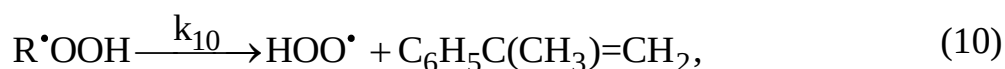
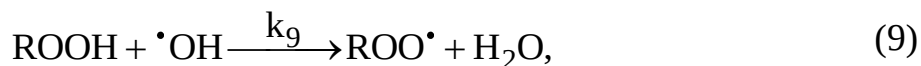
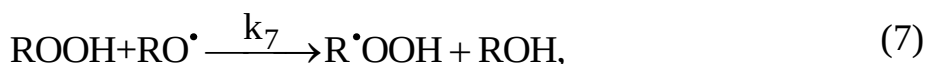
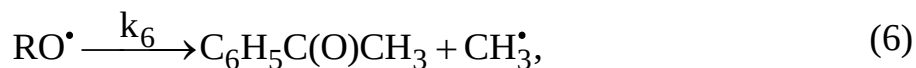
Кинетическая схема некаталитического процесса
эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола

Зарождение цепи:

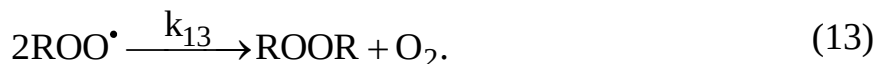
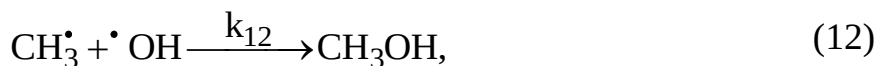


Продолжение цепи:

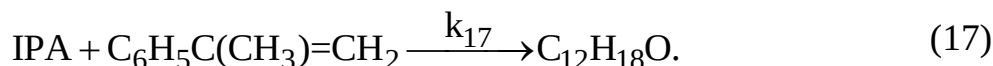
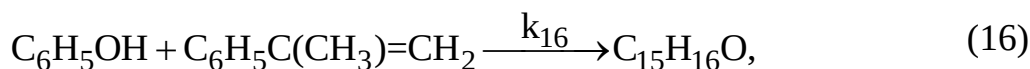
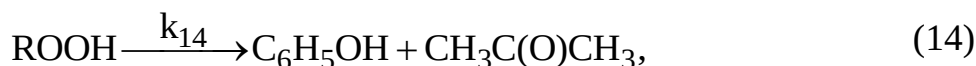




Обрыв цепи:



Молекулярные реакции:

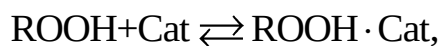


Здесь ROOH – гидропероксид кумола, RO[•] – кумилоксильный радикал, [•]OH – гидроксильный радикал, ROO[•] – кумилпероксильный радикал, H₂O – вода, ROH – диметилфенилкарбинол, C₆H₅C(O)CH₃ – ацетофенон, CH₃[•] – метильный радикал, R[•]OOH – гидропероксидный кумильный радикал, HOO[•] – гидропероксильный радикал, C₆H₅C(CH₃)=CH₂ – α-метилстирол, H₂O₂ – пероксид водорода, ROOR – пероксид дикумила, O₂ – кислород, C₆H₅OH – фенол, CH₃C(O)CH₃ – ацетон, C₃H₆ – пропилен, PO – оксид пропилена, C₁₅H₁₆O – 2-(1-метил-1-фенилэтил)фенол, IPA – изопропиловый спирт, C₁₂H₁₈O – (1-изопропокси-1-метилэтил)бензол.

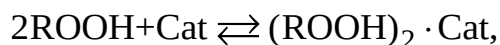
При построении кинетической схемы каталитического процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола полагали, что катализатор участвует на

каждой стадии, поэтому каждая некаталитическая реакция может быть продублирована аналогичной каталитической реакцией.

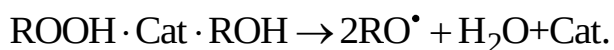
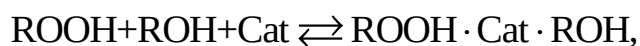
Каталитический цикл реакции (1):



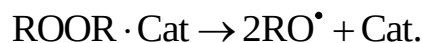
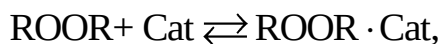
Каталитический цикл реакции (2):



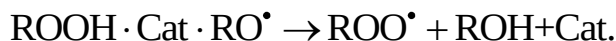
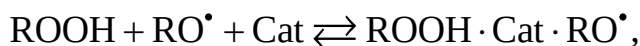
Каталитический цикл реакции (3):



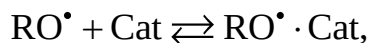
Каталитический цикл реакции (4):



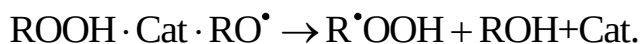
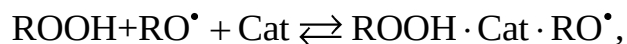
Каталитический цикл реакции (5):



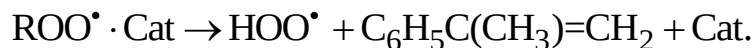
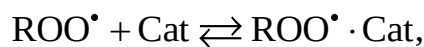
Каталитический цикл реакции (6):



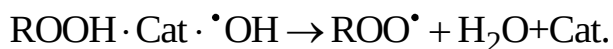
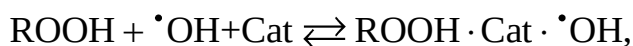
Каталитический цикл реакции (7):



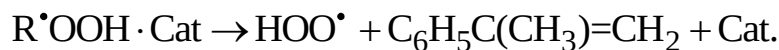
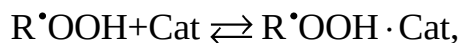
Каталитический цикл реакции (8):



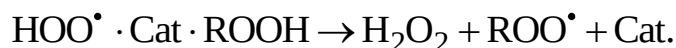
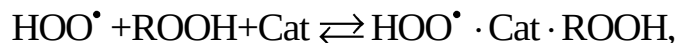
Каталитический цикл реакции (9):



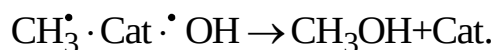
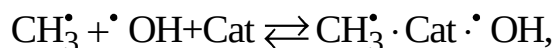
Каталитический цикл реакции (10):



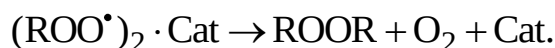
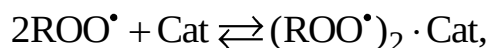
Каталитический цикл реакции (11):



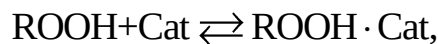
Каталитический цикл реакции (12):



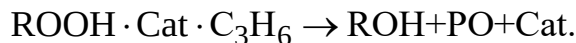
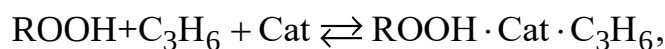
Каталитический цикл реакции (13):



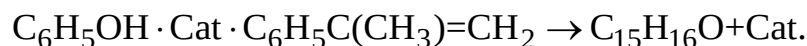
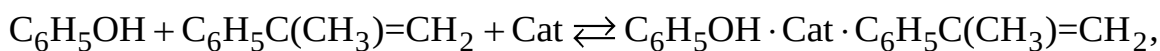
Каталитический цикл реакции (14):



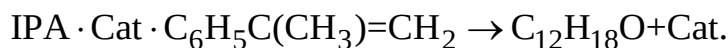
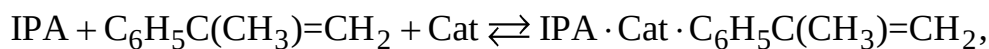
Каталитический цикл реакции (15):



Каталитический цикл реакции (16):

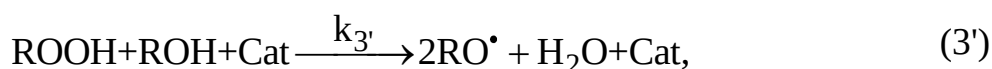


Каталитический цикл реакции (17):



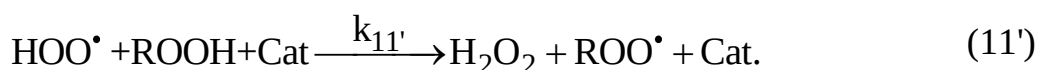
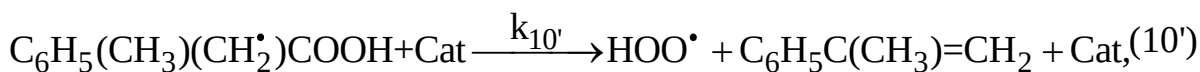
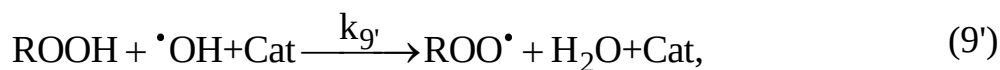
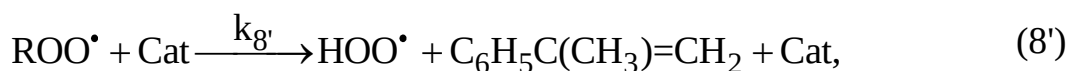
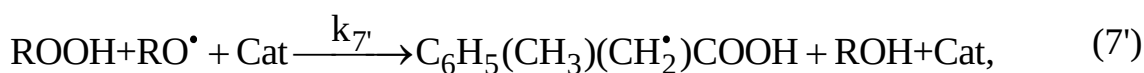
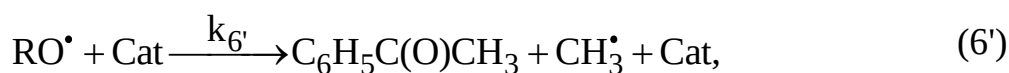
В итоге получили кинетическую схему, состоящую из 17 некаталитических реакций и 51 реакции, в которых присутствует катализатор. Кинетическую модель записали по закону действующих масс на основе полученной кинетической схемы в виде системы нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих скорости изменения концентраций всех веществ реакционной смеси. Константы скоростей реакций в модели задали в виде функций от температуры по уравнению Аррениуса $k = Ae^{-E/(RT)}$ [90]. Здесь A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации, Дж/моль; $R = 8.31$ Дж/(моль·К); T – температура, К. Для решения обратной кинетической задачи по поиску параметров уравнения Аррениуса для каждой константы скорости реакции использовали метод прямого поиска нулевого порядка (метод Хука-Дживса) [109]. Реализацию решения обратной кинетической задачи осуществили в программе компьютерной алгебры Wolfram Mathematica. Для численного решения системы нелинейных дифференциальных уравнений использовали неявный BDF метод 5-го порядка [110]. Следует отметить, что метод Хука-Дживса прекрасно себя зарекомендовал при решении подобного рода обратных задач [37, 111, 112]. Обратную кинетическую задачу для такой кинетической схемы решить не удалось, поэтому каждый каталитический цикл записали упрощенно в виде одной каталитической реакции, оставив в левой части вход катализатора в каталитический цикл, а в правой части – выход катализатора из цикла. Это позволило уменьшить размерность обратной кинетической задачи в 2 раза. В итоге получили следующую кинетическую схему.

Зарождение цепи:

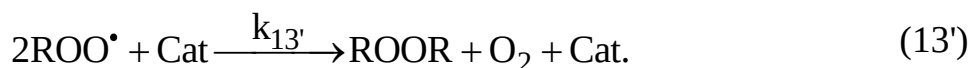


Продолжение цепи:

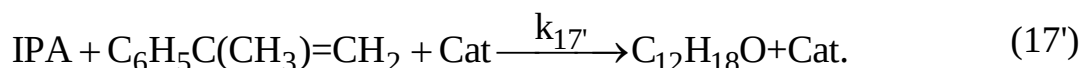
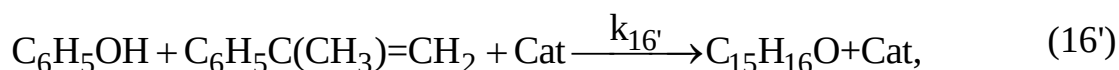




Обрыв цепи:



Молекулярные реакции:



Поскольку истинная концентрация катализатора была неизвестна, в результате решения обратной кинетической задачи определяли произведение констант скоростей реакций на концентрацию катализатора k_{0j} , а не истинные значения констант скоростей реакций:

$$k_{0j} = k_{j'} \cdot [\text{Cat}],$$

где j – порядковый номер реакции, $k_{j'}$ – истинное значение константы скорости соответствующей каталитической реакции, $[\text{Cat}]$ – концентрация катализатора.

Тогда кинетическая модель на основе схемы, состоящей из реакций (1)-(17) и (1')- (17'), выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = & -k_1[\text{ROOH}] - 2k_2[\text{ROOH}]^2 - k_3[\text{ROOH}][\text{ROH}] - k_5[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] - \\ & -k_7[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] - k_9[\text{ROOH}][\text{HO}^\bullet] - k_{11}[\text{ROOH}][\text{HOO}^\bullet] - k_{14}[\text{ROOH}] - \\ & -k_{15}[\text{ROOH}][\text{C}_3\text{H}_6] + \delta(-k_{01}[\text{ROOH}] - 2k_{02}[\text{ROOH}]^2 - k_{03}[\text{ROOH}][\text{ROH}] - \\ & -k_{05}[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] - k_{07}[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] - k_{09}[\text{ROOH}][\text{HO}^\bullet] - k_{011}[\text{ROOH}][\text{HOO}^\bullet] - \\ & -k_{014}[\text{ROOH}] - k_{015}[\text{ROOH}][\text{C}_3\text{H}_6]), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RO}^\bullet]}{dt} = & k_1[\text{ROOH}] + k_2[\text{ROOH}]^2 + 2k_3[\text{ROOH}][\text{ROH}] + 2k_4[\text{ROOR}] - \\ & -k_5[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] - k_6[\text{RO}^\bullet] - k_7[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] + \delta(k_{01}[\text{ROOH}] + k_{02}[\text{ROOH}]^2 + \\ & + 2k_{03}[\text{ROOH}][\text{ROH}] + 2k_{04}[\text{ROOR}]) - k_{05}[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] - k_{06}[\text{RO}^\bullet] - \\ & -k_{07}[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = & k_1[\text{ROOH}] - k_9[\text{ROOH}][\text{OH}^\bullet] - k_{12}[\text{CH}_3^\bullet][\text{OH}^\bullet] + \\ & + \delta(k_{01}[\text{ROOH}] - k_{09}[\text{ROOH}][\text{OH}^\bullet] - k_{012}[\text{CH}_3^\bullet][\text{OH}^\bullet]), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ROO}^\bullet]}{dt} = & k_2[\text{ROOH}]^2 + k_5[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] - k_8[\text{ROO}^\bullet] + k_9[\text{ROOH}][\text{OH}^\bullet] + \\ & + k_{11}[\text{HOO}^\bullet][\text{ROOH}] - 2k_{13}[\text{ROO}^\bullet]^2 + \delta(k_{02}[\text{ROOH}]^2 + k_{05}[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] - \\ & - k_{08}[\text{ROO}^\bullet] + k_{09}[\text{ROOH}][\text{OH}^\bullet] + k_{011}[\text{HOO}^\bullet][\text{ROOH}] - 2k_{013}[\text{ROO}^\bullet]^2), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = & k_2[\text{ROOH}]^2 + k_3[\text{ROOH}][\text{ROH}] + k_9[\text{ROOH}][\text{OH}^\bullet] + \delta(k_{02}[\text{ROOH}]^2 + \\ & + k_{03}[\text{ROOH}][\text{ROH}] + k_{09}[\text{ROOH}][\text{OH}^\bullet]), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ROH}]}{dt} = & -k_3[\text{ROOH}][\text{ROH}] + k_5[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] + k_7[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] + k_{15}[\text{ROOH}][\text{C}_3\text{H}_6] + \\ & + \delta(-k_{03}[\text{ROOH}][\text{ROH}] + k_{05}[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] + k_{07}[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] + k_{015}[\text{ROOH}][\text{C}_3\text{H}_6]), \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = k_6[\text{RO}^\bullet] - k_{12}[\text{CH}_3^\bullet][\text{OH}^\bullet] + \delta(k_{06}[\text{RO}^\bullet] - k_{012}[\text{CH}_3^\bullet][\text{OH}^\bullet]),$$

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]}{dt} = k_6[\text{RO}^\bullet] + \delta k_{06}[\text{RO}^\bullet],$$

$$\frac{d[\text{ROOR}]}{dt} = -k_4[\text{ROOR}] + k_{13}[\text{ROO}^\bullet]^2 + \delta(-k_{011}[\text{ROOR}] + k_{013}[\text{ROO}^\bullet]^2),$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_{13}[\text{ROO}^\bullet]^2 + \delta k_{013}[\text{ROO}^\bullet]^2,$$

$$\frac{d[\text{C}_3\text{H}_6]}{dt} = -k_{15}[\text{ROOH}][\text{C}_3\text{H}_6] + \delta(-k_{015}[\text{ROOH}][\text{C}_3\text{H}_6]),$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]}{dt} = & k_8[\text{ROO}^\bullet] + k_{10}[\text{R}^\bullet\text{OOH}] - \\ & -k_{16}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2] - k_{17}[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3][\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2] + \\ & + \delta(k_{08}[\text{ROO}^\bullet] + k_{010}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)(\text{CH}_2^\bullet)\text{COOH}] - k_{016}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2] - \\ & -k_{017}[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3][\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{dt} = & k_{14}[\text{ROOH}] - k_{16}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2] + \delta(k_{014}[\text{ROOH}] - \\ & -k_{016}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]), \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]}{dt} = k_{14}[\text{ROOH}] + \delta k_{014}[\text{ROOH}],$$

$$\frac{d[\text{R}^\bullet\text{OOH}]}{dt} = k_7[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] - k_{10}[\text{R}^\bullet\text{OOH}] + \delta(k_7[\text{ROOH}][\text{RO}^\bullet] - k_{10}[\text{R}^\bullet\text{OOH}]),$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HOO}^\bullet]}{dt} = & k_8[\text{ROO}^\bullet] + k_{10}[\text{R}^\bullet\text{OOH}] - k_{11}[\text{ROOH}][\text{HOO}^\bullet] + \\ & + \delta(k_{08}[\text{ROO}^\bullet] + k_{010}[\text{R}^\bullet\text{OOH}] - k_{011}[\text{ROOH}][\text{HOO}^\bullet]), \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{11}[\text{ROOH}][\text{HOO}^\bullet] + \delta(k_{011}[\text{ROOH}][\text{HO}^\bullet]),$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} = k_{12}[\text{CH}_3^\bullet][^\bullet\text{OH}] + \delta k_{012}[\text{CH}_3^\bullet][^\bullet\text{OH}],$$

$$\frac{d[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}]}{dt} = k_{16}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2] + \delta(k_{016}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]),$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}]}{dt} = & k_{17}[\text{IPA}][\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2], [\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2] + \\ & + \delta k_{017}[\text{IPA}][\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2], [\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2], \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{IPA}]}{dt} = -k_{17}[\text{IPA}][\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2] + \delta(-k_{017}[\text{IPA}][\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]),$$

где [...] – концентрация соответствующего вещества, моль/л; t – время процесса, с; $k_1 \div k_{17}$ – константы скоростей некаталитических реакций; $k_{01} \div k_{017}$ – константы скоростей каталитических реакций; $\delta = 0$ – в случае некаталитического процесса, $\delta = 1$ – в случае каталитического процесса.

Найденные в результате решения обратной кинетической задачи значения параметров A и E приведены в табл. 3.7. Сопоставление результатов расчета по модели с найденными параметрами A и E и результатов экспериментов продемонстрировано на рис. 3.2 и 3.3. Модель удовлетворительно описала экспериментальные данные по некаталитическому (начальная концентрация гидропероксида кумола $[ROOH]_0 = 1$ моль/л, температура $T = 323-363$ К давление $P = 25$ атм, рис. 3.2) и каталитическому (начальная концентрация гидропероксида кумола $[ROOH]_0 = 1$ моль/л, начальная концентрация катализатора $[Mo] = 5$ ммоль/л, температура $T = 323-363$ К, давление $P = 25$ атм, рис. 3.3) процессам эпексидрования пропилена гидропероксидом кумола.

Оценку чувствительности модели к изменению параметров A и E провели с использованием интервалов неопределенности. Интервалы неопределенности – это интервалы значений параметров модели, в границах которых модель описывает экспериментальные данные в пределах их средней относительной погрешности. Предельное значение средней относительной погрешности $F = 0.20$ рассчитали на основе серии параллельных экспериментов. Результаты оценки чувствительности модели к изменению параметров A и E представлены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

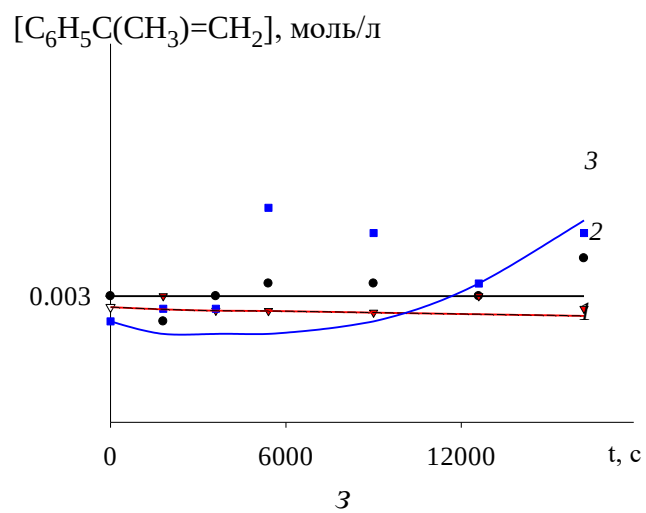
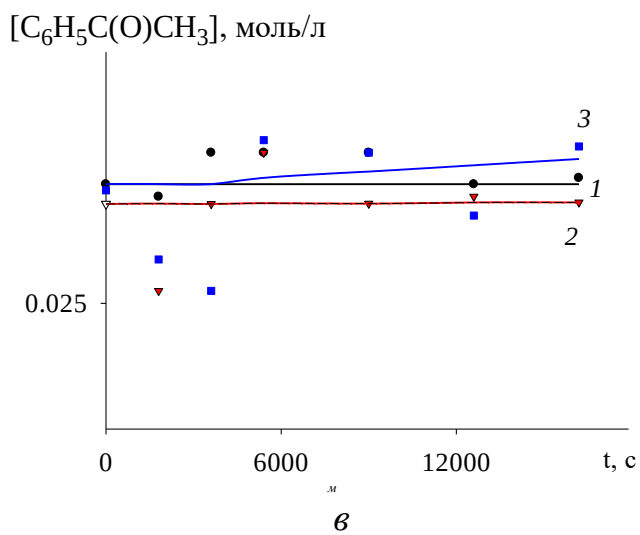
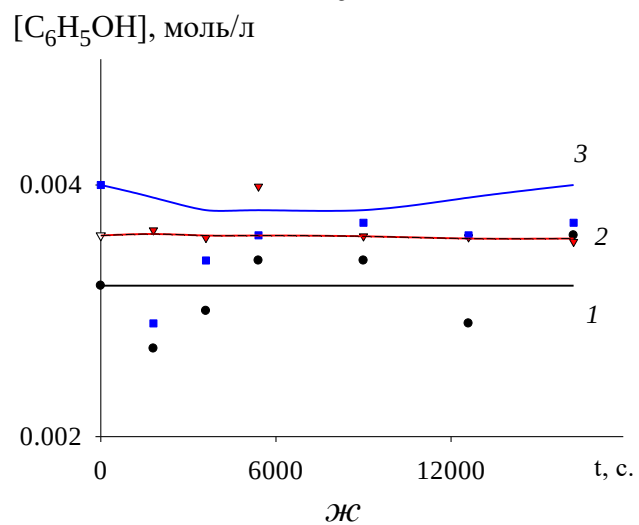
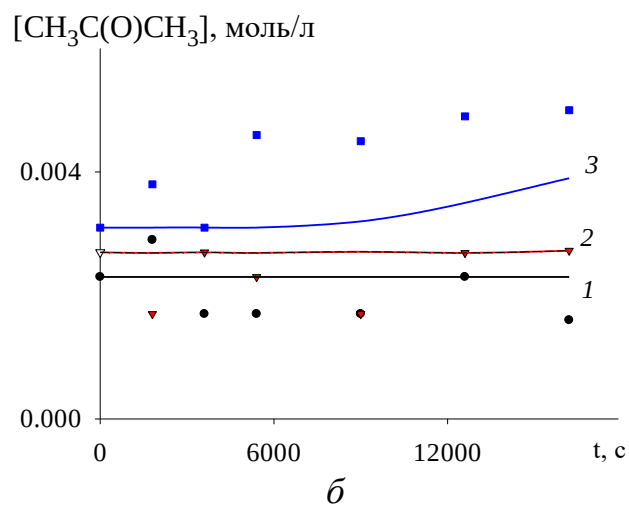
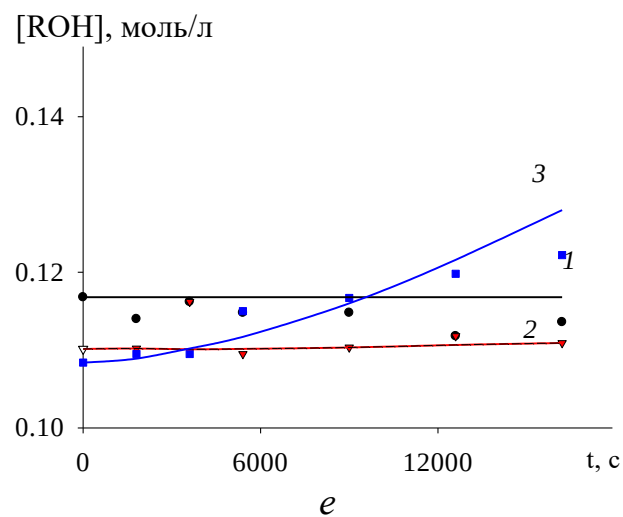
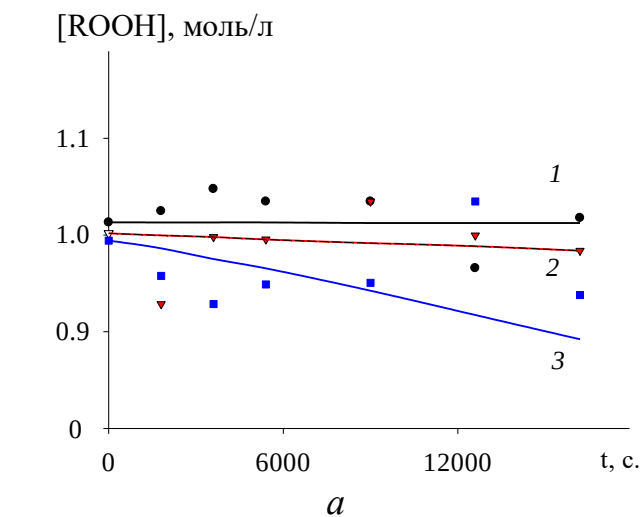
Значения параметров А и Е (результаты решения обратной кинетической задачи)

k	A _{некат}	E _{некат} , Дж/моль	E _{кат} , Дж/моль	A _{кат}	k
Зарождение цепи					
k₁	2.26·10⁷	90000 ₋₇₂₀₀	82000 ⁺²²²⁰⁰ ₋₂₅₀₀	1.04 ^{+1.78} _{-0.46} · 10 ⁷	k ₀₁
k₂	4.05·10⁵	8360 ₋₁₃₄₀₀	73000 ⁺⁶⁶⁰⁰ ₋₂₉₀₀	4.97 ^{+11.18} _{-2.24} · 10 ⁵	k ₀₂
k₃	7.55·10⁹	110000 ₋₁₂₁₀₀	74000 ₋₈₉₀₀	1.41·10⁵	k₀₃
k₄	9.01·10⁴	109000	85900 ₋₄₂₀₀	4.19^{+15.10}·10⁷	k₀₄
Продолжение цепи					
k₅	1.75·10¹⁰	101900 ₋₉₂₀₀	74500 ₋₁₁₂₀₀	9.68·10⁵	k₀₅
k₆	2.37^{+8.53}·10⁶	85200 ₋₄₃₀₀	106800 ⁺⁹⁶⁰⁰ ₋₄₃₀₀	1.18 ^{+1.06} _{-0.32} · 10 ¹⁰	k ₀₆
k₇	8.12^{+11.69}·10⁹	101800 ₋₇₁₀₀	65600 ₋₃₃₀₀	2.88^{+0.78}·10⁵	k₀₇
k₈	3.52^{+4.44}·10⁹	102100 ₋₄₁₀₀	82400 ⁺²⁹⁷⁰⁰ ₋₄₁₀₀	6.52 ^{+7.63} _{-1.30} · 10 ⁶	k ₀₈
k₉	1.51·10⁹	101800 ₋₂₁₄₀₀	75800 ₋₁₃₆₀₀	4.23·10⁶	k₀₉
k₁₀	2.20^{+9.70}·10⁹	101800 ₋₉₂₀₀	76500 ₋₅₄₀₀	2.03^{+2.38}·10⁶	k₀₁₀
k₁₁	5.92·10⁵	87100	78600	1.52·10⁵	k₀₁₁
Обрыв цепи					
k ₁₂	3.70 ^{+4.54} _{-3.40} · 10 ⁹	104000 ⁺⁷⁶⁰⁰ ₋₅₃₀₀	104000	5.06·10⁹	k₀₁₂
k ₁₃	9.81 ^{+18.94} _{-3.37} · 10 ¹²	114000 ⁺¹⁰³⁰⁰ ₋₉₁₀₀	107900 ₋₁₀₈₀₀	6.07·10¹¹	k₀₁₃
Молекулярные реакции					
k ₁₄	5.26 ^{+18.94} _{-3.37} · 10 ¹⁰	103200 ⁺¹⁸⁶⁰⁰ ₋₄₁₀₀	85800 ₋₁₈₀₀₀	1.59·10⁶	k₀₁₄
k₁₅	9.14·10²⁰	198600 ₋₁₅₉₀₀	85200 ⁺⁶⁰⁰ ₋₉₀₀	4.12 ^{+0.37} _{-0.78} · 10 ⁷	k ₀₁₅
k ₁₆	1.62 ^{+1.75} _{-0.31} · 10 ¹⁶	143500 ⁺¹³⁰⁰⁰ ₋₁₃₀₀₀	97500 ₋₃₄₁₀₀	1.71·10⁷	k₀₁₆
k₁₇	5.15·10¹³	138000 ₋₁₂₄₀₀	155500 ⁺¹⁴⁰⁰⁰ ₋₁₈₇₀₀	2.59 ^{+0.52} _{-1.55} · 10 ¹⁶	k ₀₁₇

Размерность А для мономолекулярных реакций – 1/с, для бимолекулярных реакций – л/(моль·с).

Отсутствие нижней границы интервала неопределенности параметра означает, что значение нижней границы равно 0 (это говорит о том, что слагаемые уравнений, содержащие данный параметр, могут быть исключены из модели без превышения средней относительной погрешности F выше допустимого значения 0.20; полужирным шрифтом выделены константы скоростей для реакций, которые могут быть исключены из кинетической схемы).

Отсутствие верхней границы интервала неопределенности параметра означает, что значение верхней границы, как минимум, в десять раз больше значения самого параметра.



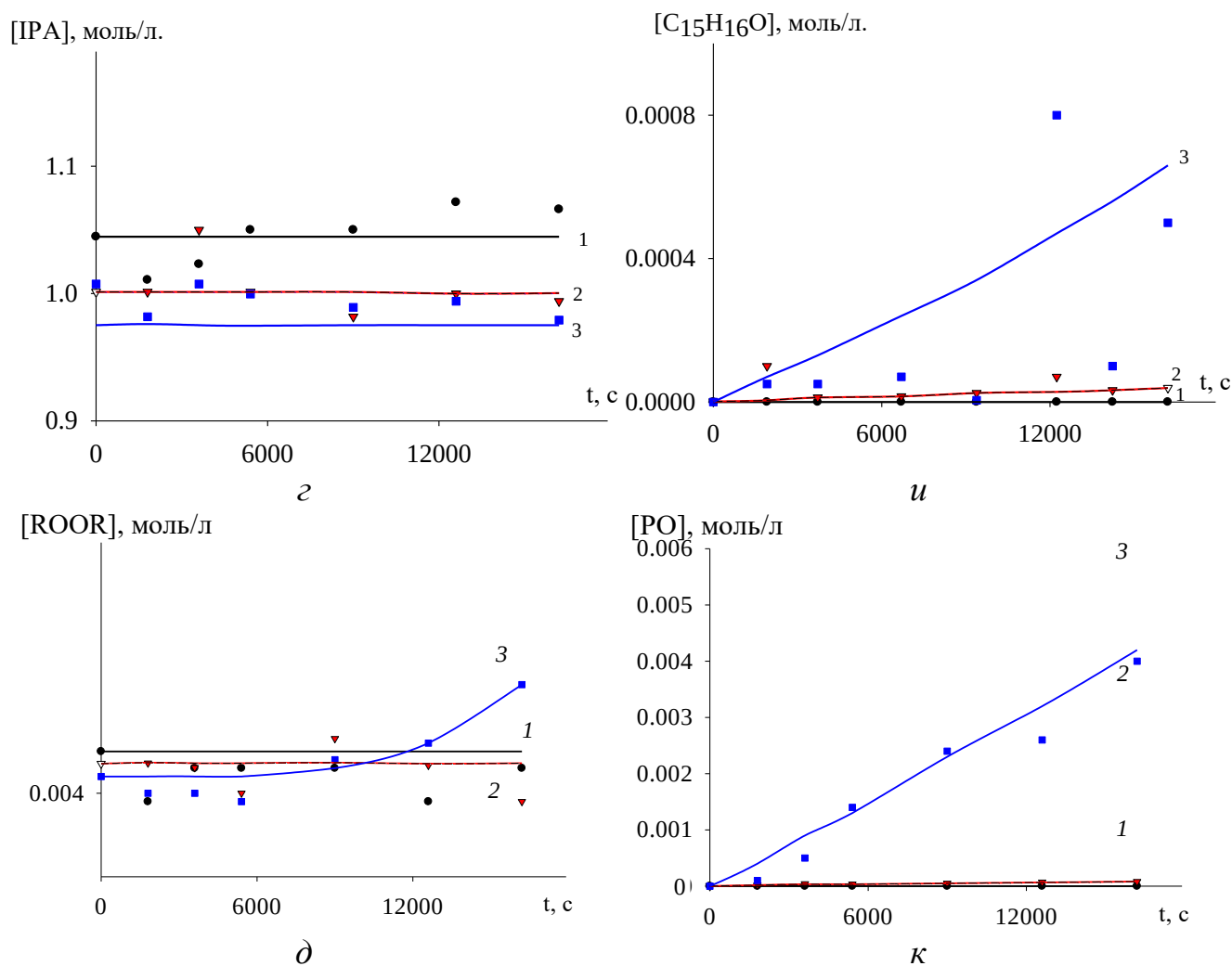
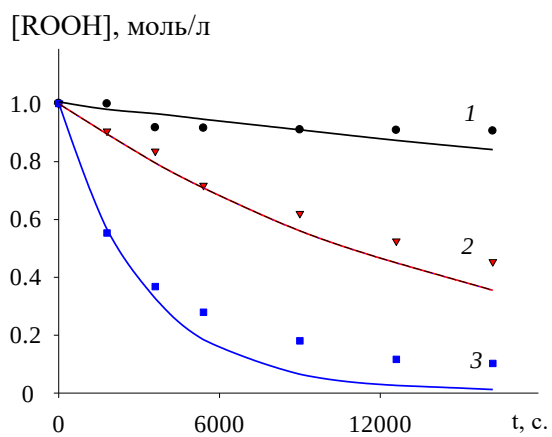
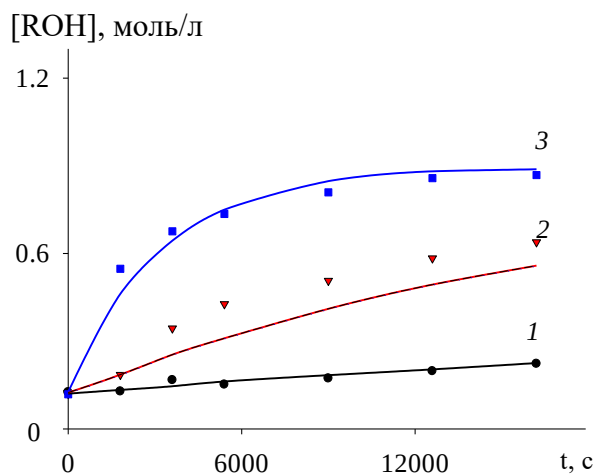
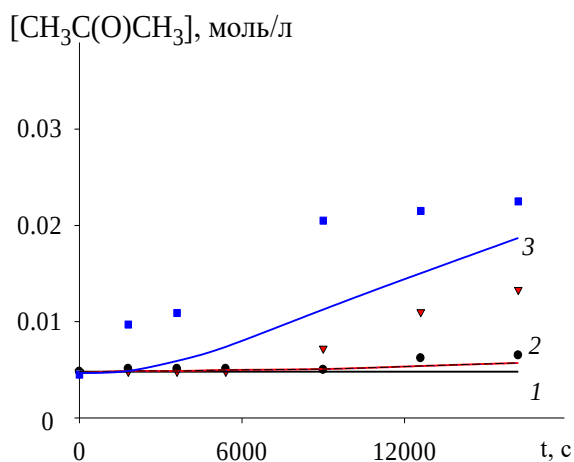
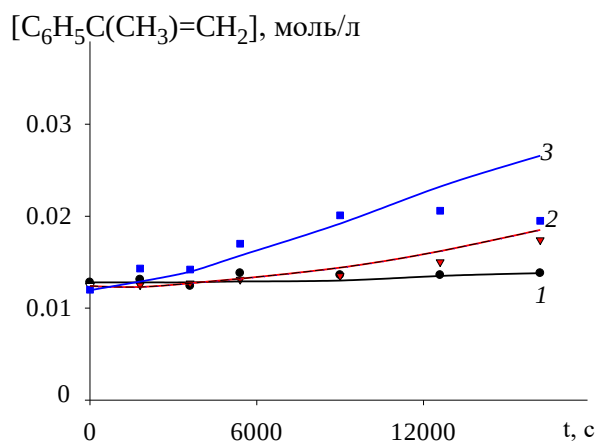
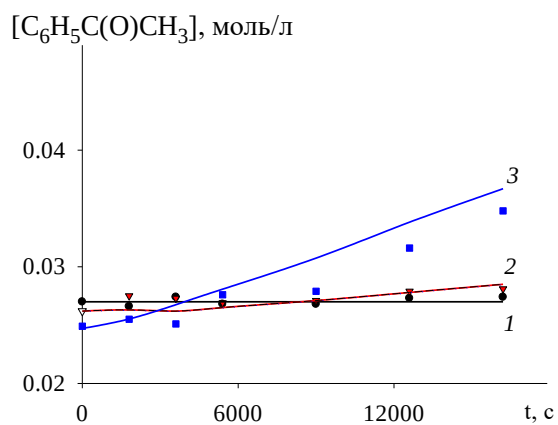
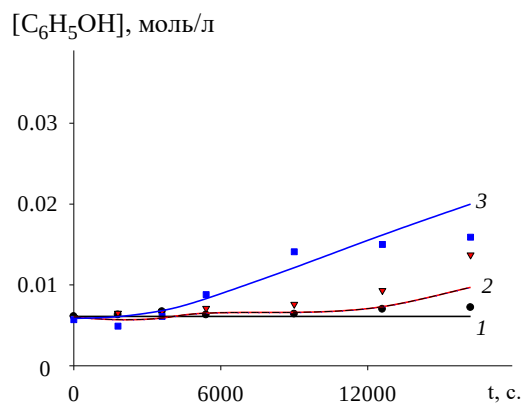


Рис. 3.2. Временные зависимости концентраций гидропероксида кумола (а), ацетона (б), ацетофенона (в), изопропилового спирта (г), пероксида дикумила (д), диметилфенилкарбинола (е), фенола (ж), α -метилстирола (з), 2-(1-метил-1-фенил-этил)фенола (и), оксида пропилена (к) в некаталитическом эпоксидировании пропилена гидропероксидом кумола; условия: $T = 323$ (1, ●), 343 (2, ▼), 363 (3, ■); $P = 25$ атм; точки – эксперимент, линии – расчет

*a**Жс**б**з**в**и*

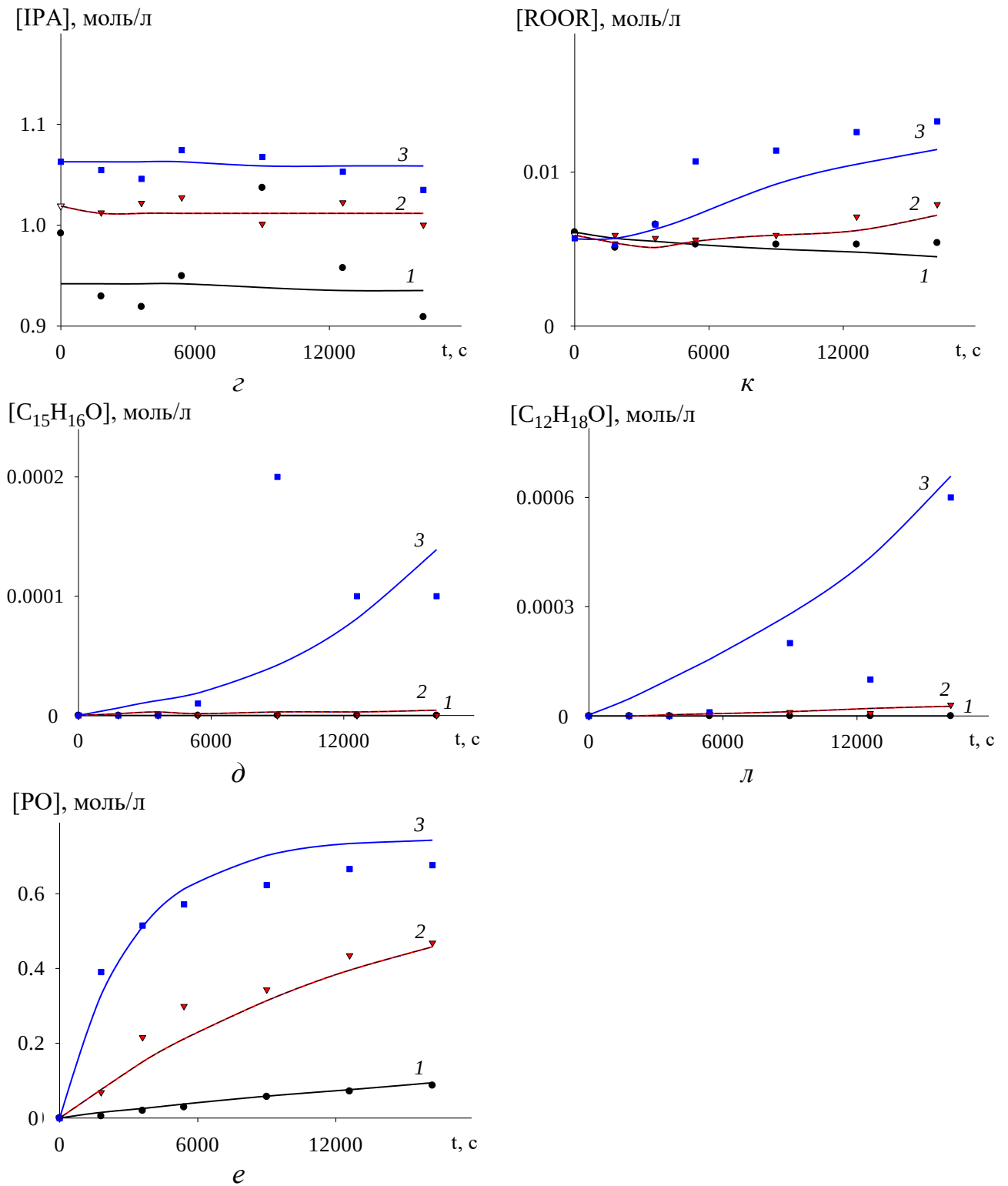
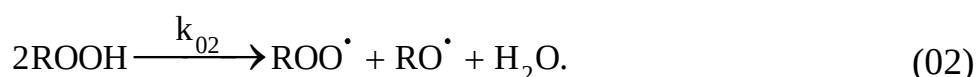


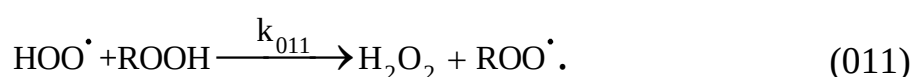
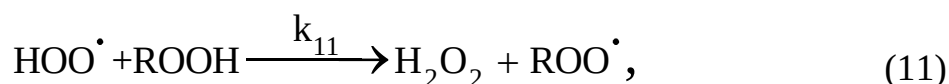
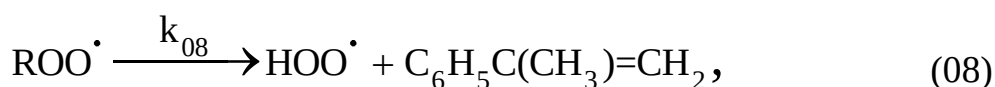
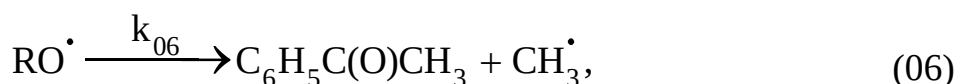
Рис. 3.3. Временные зависимости концентраций гидропероксида кумола (а), ацетона (б), ацетофенона (в), изопропилового спирта (г), 2-(1-метил-1-фенилэтил)фенола (д), оксида пропилена (е), диметилфенилкарбинола (ж), фенола (з), α -метилстирола (и), пероксида дикумила (к), (1-изопропокси-1-метилэтил)бензола (л) в каталитическом эпоксицировании пропилена гидропероксидом кумола; условия: $T = 323$ (1, ●), 343 (2, ▼), 363 (3, ■); $P = 25$ атм, начальная концентрация катализатора $[Mo]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат/моль на 1 моль гидропероксида кумола; точки – эксперимент, линии – расчет

Нижняя граница интервалов неопределенности A_l с $l = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 15, 17, 03, 04, 05, 07, 09, 010, 011, 012, 013, 014, 016$ равна 0. Это означает, что зануление данных A_l (и, следовательно, зануление соответствующих k_l) не приведет к увеличению средней относительной погрешности F выше допустимого значения 0.20. То есть из кинетической схемы могут быть исключены реакции с соответствующими номерами. Окончательная кинетическая схема процесса эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола имеет следующий вид.

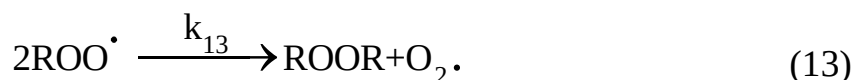
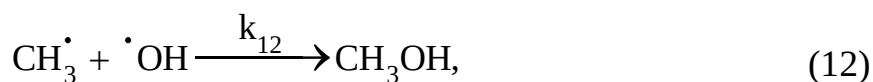
Зарождение цепи:



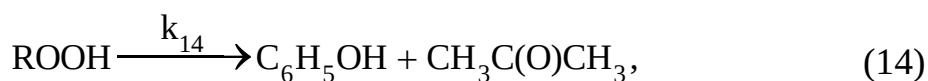
Продолжение цепи:

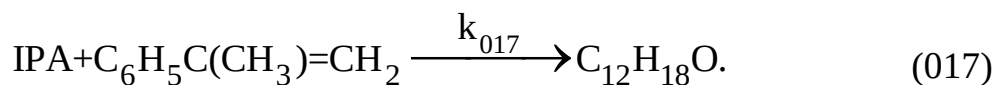
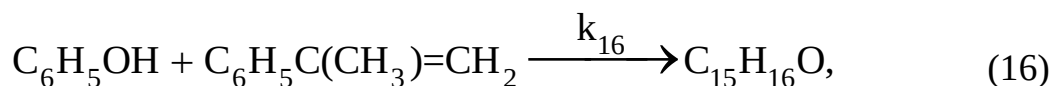


Обрыв цепи:



Молекулярные реакции:





Несмотря на то, что реакции (11) и (011) оказались кинетически незначимыми, они должны присутствовать в схеме, поскольку эти реакции являются единственными, в которых расходуется гидропероксильный радикал.

Кинетическая схема эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола в виде графов представлена на рис. 3.4.

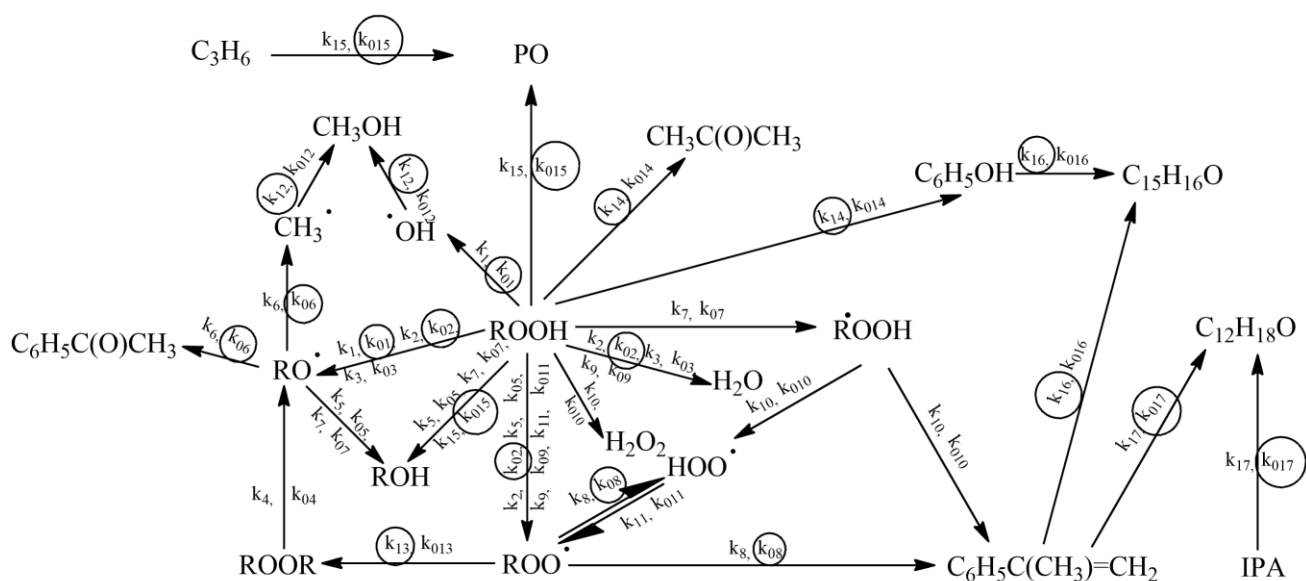


Рис. 3.4. Кинетическая схема эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола (обведены константы, предэкспоненциальные множители которых имеют верхний и нижний интервалы неопределенности)

Анализ чувствительности кинетической модели эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии молибденового катализатора к изменению ее параметров показал, что на кинетику процесса влияют каталитические реакции зарождения цепи из гидропероксида кумола, каталитические реакции продолжения цепи из кумилокисильного и кумилпероксильного радикалов, некаталитические реакции обрыва цепи и отдельные некаталитические и каталитические молекулярные реакции. Некаталитические и каталитические реакции продолжения

цепи из гидропероксильного радикала включены в схему как единственные реакции, по которым расходуется этот радикал.

Таким образом, в пп. 3.1 и 3.2 представлены результаты решения первых двух задач диссертационной работы. Получен массив надежных кинетических данных по процессу эпексидирования пропилен гидропероксидом кумола в присутствии гомогенного молибденового катализатора. Экспериментально установлены оптимальные условия синтеза катализатора (растворение металлического молибдена в смеси оксидата кумола и изопропилового спирта при 343 К) и проведения процесса эпексидирования (эквимолярное соотношение спирт : гидропероксид, молярное соотношение пропилен : гидропероксид 6 : 1, температура 388 К, концентрация молибдена $5.0 \cdot 10^{-4}$ г-ат на моль гидропероксида кумола), обеспечивающие конверсию гидропероксида на уровне $\sim 94\%$, селективность по оксиду пропилен $\sim 84\%$ и выход целевого продукта $\sim 77\%$.

Предложена радикально-цепная схема элементарных реакций процесса, включающая некаталитические реакции зарождения, продолжения и обрыва цепи и молекулярные реакции, и аналогичные им каталитические реакции. В кинетической модели на основе этой схемы участие катализатора учтено в неявном виде через запись констант скоростей реакций. Анализ этой схемы с помощью кинетического моделирования позволил редуцировать ее к схеме, включающей каталитические реакции зарождения цепи из гидропероксида кумола, каталитические реакции продолжения цепи из кумилоксильного и кумилпероксильного радикалов, некаталитические и каталитические реакции продолжения цепи из гидропероксильного радикала, некаталитические реакции обрыва цепи и отдельные некаталитические и каталитические молекулярные реакции. Построенная на ее основе кинетическая модель адекватно описывает экспериментальные данные по временным изменениям концентраций компонентов реакционной смеси в диапазоне температур 323-363 К. Эта модель может служить для выявления закономерностей процесса, обеспечиваемых протеканием элементарных реакций, но она непригодна для непосредственного использования в универсальных моделирующих программах для анализа закономерностей

процесса в промышленных условиях, поскольку такие программы не воспринимают реакции с участием короткоживущих частиц – радикалов, ионов. Данная задача требует создания кинетической модели на основе более компактной формально-кинетической схемы, включающей только брутто-реакции.

3.3 Анализ закономерностей процесса в промышленных условиях с помощью кинетического моделирования на основе формально-кинетической схемы реакций процесса

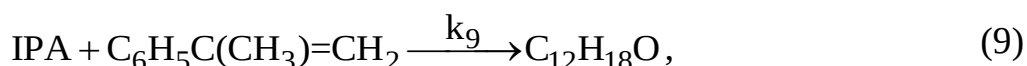
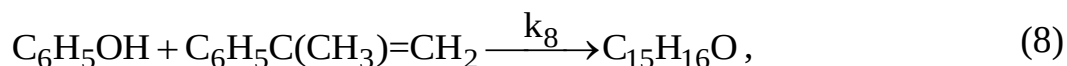
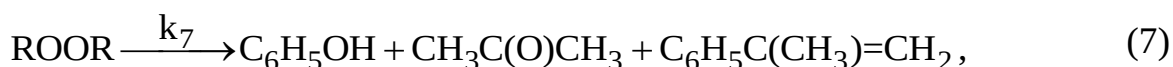
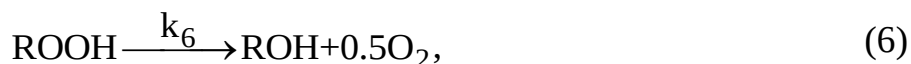
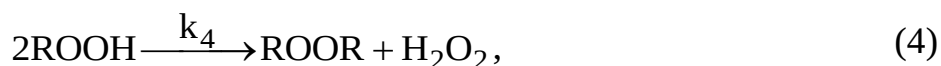
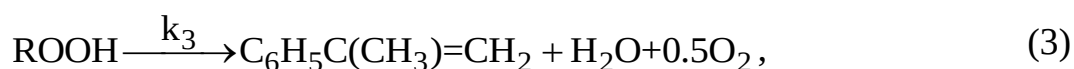
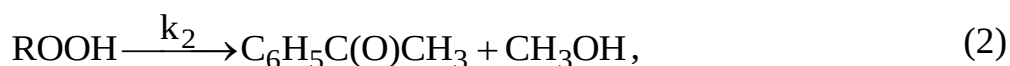
Для анализа закономерностей процесса в промышленных условиях использовали универсальную моделирующую программу Aspen HYSYS. Aspen HYSYS не позволяет непосредственно учитывать реакции с участием радикалов, поскольку расчет кинетики в ней базируется на формальных стехиометрических уравнениях с эффективными константами скоростей [92]. Для анализа закономерностей процесса в промышленных условиях используют интегральные характеристики процесса: конверсию гидропероксида, селективность по целевому продукту (оксиду пропилена) и скорости образования целевого и побочных веществ.

Поэтому построили формально-кинетическую схему процесса эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола, состоящей только из молекулярных брутто-реакций и описывающей превращения ключевых компонентов. Брутто-реакции не содержат радикалов. Каждой брутто-реакции соответствует своя эффективная константа скорости, температурная зависимость которой подчиняется уравнению Аррениуса. Кинетическая модель на основе такой формально-кинетической схемы может быть непосредственно встроена в Aspen HYSYS и использована для расчета каскада реакторов смешения.

Формально-кинетическая схема эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии молибденового катализатора (см. ниже) включает в себя реакции образования оксида пропилена (1), распада гидропероксида кумола ((2)-(5)) и распада пероксида дикумила (7), составленные на основе результатов работ

[2, 3, 4, 5]. Схему дополнили реакциями (8) и (9) получения 2-(1-метил-1-фенил-этил)фенола и (1-изопропокси-1-метилэтил)бензола (см. п. 3.2).

Формально-кинетическая схема процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии молибденового катализатора



где ROOH – гидропероксид кумола, H₂O – вода, ROH – диметилфенилкарбинол, C₆H₅C(O)CH₃ – ацетофенон, C₆H₅C(CH₃)=CH₂ – α-метилстирол, H₂O₂ – пероксид водорода, CH₃OH – метанол, ROOR – пероксид дикумила, O₂ – кислород, C₆H₅OH – фенол, CH₃C(O)CH₃ – ацетон, C₃H₆ – пропилен, PO – оксид пропилена, IPA – изопропиловый спирт, C₁₅H₁₆O – 2-(1-метил-1-фенилэтил)фенол, C₁₂H₁₈O – (1-изопропокси-1-метилэтил)бензол.

Кинетическая модель, соответствующая этой схеме:

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = -k_1[\text{ROOH}][\text{C}_3\text{H}_6] - k_2[\text{ROOH}] - k_3[\text{ROOH}] - 2k_4[\text{ROOH}]^2 - k_5[\text{ROOH}] - k_6[\text{ROOH}],$$

$$\frac{d[C_3H_6]}{dt} = -k_1[ROOH][C_3H_6],$$

$$\frac{d[ROH]}{dt} = k_1[ROOH] + k_6[ROOH],$$

$$\frac{d[PO]}{dt} = k_1[ROOH][C_3H_6],$$

$$\frac{d[C_6H_5C(O)CH_3]}{dt} = k_2[ROOH],$$

$$\frac{d[CH_3OH]}{dt} = k_2[ROOH],$$

$$\frac{d[C_6H_5C(CH_3)=CH_2]}{dt} = k_3[ROOH] + k_7[ROOR] - k_8[C_6H_5OH][C_6H_5C(CH_3)=CH_2] -$$

$$-k_9[CH_3CH(OH)CH_3][C_6H_5C(CH_3)=CH_2],$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = 0.5k_3[ROOH] + 0.5k_6[ROOH],$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_3[ROOH],$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_4[ROOH]^2,$$

$$\frac{d[ROOR]}{dt} = k_4[ROOH]^2 - k_7[ROOR],$$

$$\frac{d[C_6H_5OH]}{dt} = k_5[ROOH] + k_7[ROOR] - k_8[C_6H_5OH][C_6H_5C(CH_3)=CH_2],$$

$$\frac{d[CH_3C(O)CH_3]}{dt} = k_5[ROOH] + k_7[ROOR],$$

$$\frac{d[C_{15}H_{16}O]}{dt} = k_8[C_6H_5OH][C_6H_5C(CH_3)=CH_2],$$

$$\frac{d[IPA]}{dt} = -k_9[IPA][C_6H_5C(CH_3)=CH_2],$$

$$\frac{d[C_{12}H_{18}O]}{dt} = k_9[IPA][C_6H_5C(CH_3)=CH_2],$$

где [...] – концентрация соответствующего вещества, моль/л; t – время процесса, с; $k_1 \div k_9$ – эффективные константы скоростей соответствующих реакций.

Параметры уравнения Аррениуса для каждой константы скорости реакции представлены в табл. 3.8. Сопоставление результатов расчета по модели с найденными параметрами A и E и результатов экспериментов продемонстрировано на рис. 3.5. Оценку чувствительности модели к изменению коэффициентов A и E также провели с использованием интервалов неопределенности каждого параметра A и E . Результаты оценки чувствительности модели к изменению параметров A и E представлены в табл. 3.8. Диапазон интервалов неопределенности показан в записи параметров.

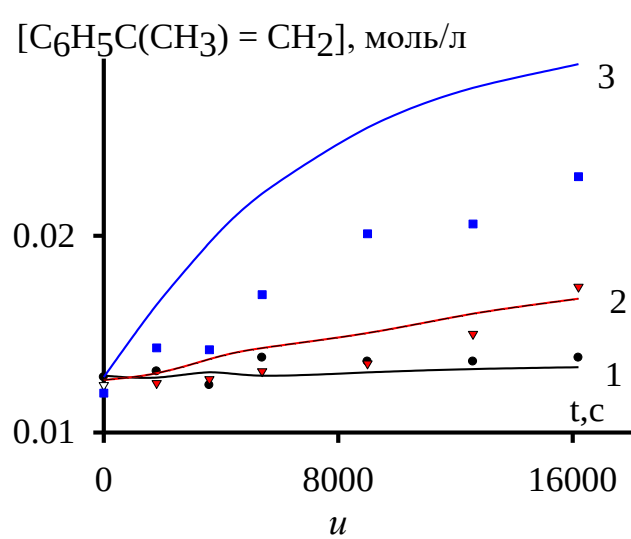
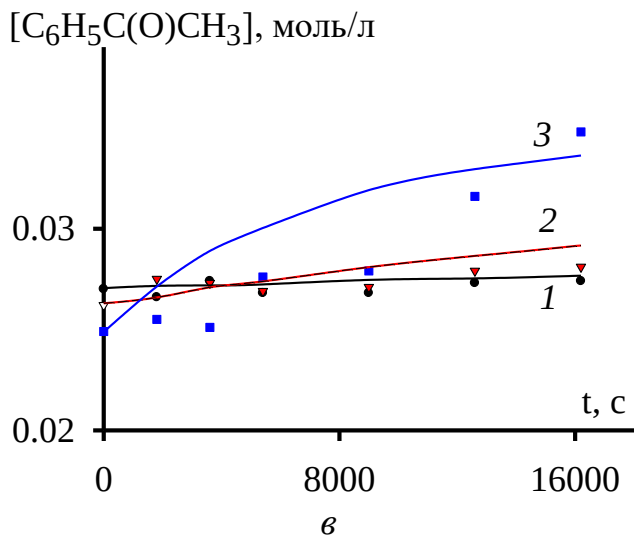
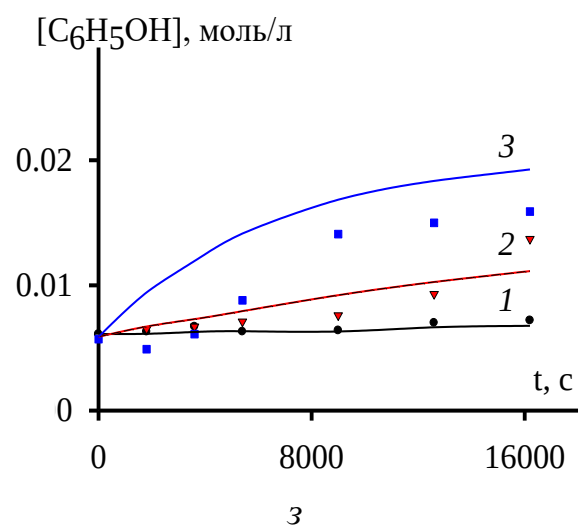
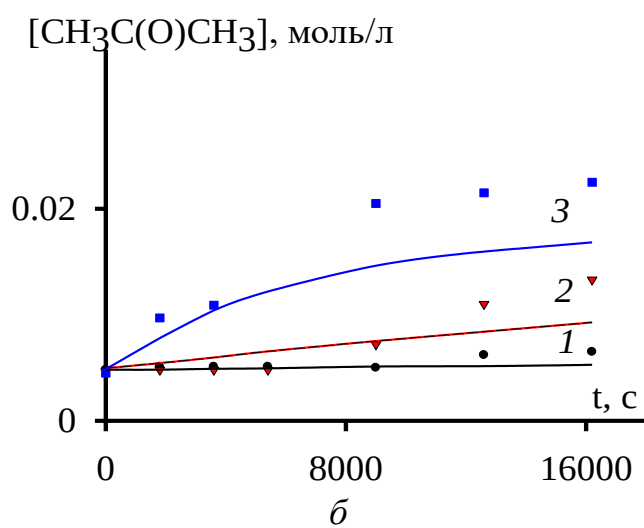
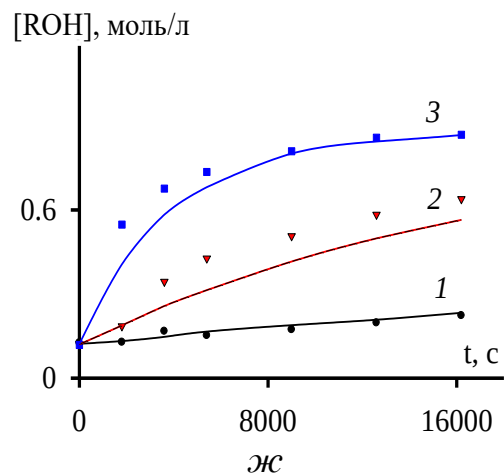
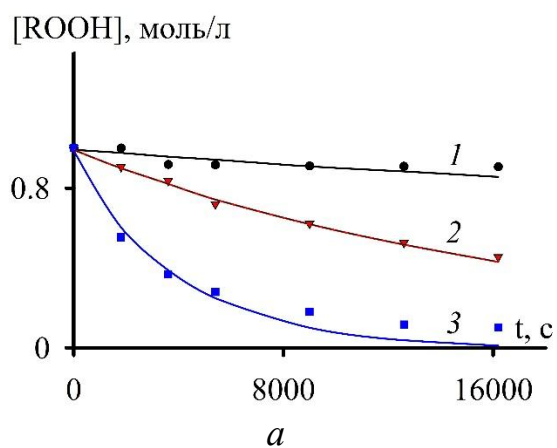
Таблица 3.8

Аррениусовские параметры эффективных констант скоростей реакций процесса эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола ($k = Ae^{-E/RT}$)

Формально-кинетическая схема*	A**	E, Дж/моль
$ROOH + C_3H_6 \xrightarrow{k_1} ROH + PO$	$1.97^{+2.13}_{-0.12} \cdot 10^8$	90600^{+200}_{-1800}
$ROOH \xrightarrow{k_2} C_6H_5C(O)CH_3 + CH_3OH$	$2.66^{+2.23}_{-2.61} \cdot 10^8$	99200^{+5000}_{-2000}
$ROOH \xrightarrow{k_3} C_6H_5C(CH_3)=CH_2 + H_2O + 0.5O_2$	$1.62^{+0.45}_{-0.57} \cdot 10^{10}$	109500^{+1100}_{-700}
$2ROOH \xrightarrow{k_4} ROOR + H_2O_2$	$5.2^{+2.50}_{-3.22} \cdot 10^{13}$	135300^{+2700}_{-1100}
$ROOH \xrightarrow{k_5} C_6H_5OH + CH_3C(O)CH_3$	$9.99^{+5.79}_{-7.69} \cdot 10^{13}$	142500^{+4300}_{-1400}
$ROOH \xrightarrow{k_6} ROH + 0.5O_2$	$8.02^{+7.86}_{-6.74} \cdot 10^{16}$	163400^{+8200}_{-16300}
$ROOR \xrightarrow{k_7} C_6H_5OH + CH_3C(O)CH_3 + C_6H_5C(CH_3)=CH_2$	$2.24^{+2.20}_{-1.88} \cdot 10^8$	126600^{+6300}_{-34200}
$C_6H_5OH + C_6H_5C(CH_3)=CH_2 \xrightarrow{k_8} C_{15}H_{16}O$	$3.18^{+3.12}_{-2.67} \cdot 10^{16}$	163000^{+8200}_{-26000}
$IPA + C_6H_5C(CH_3)=CH_2 \xrightarrow{k_9} C_{12}H_{18}O$	$1.93^{+1.89}_{-1.62} \cdot 10^{10}$	126600^{+6300}_{-22800}

* ROOH – гидропероксид кумола, H₂O – вода, ROH – диметилфенилкарбинол, C₆H₅C(O)CH₃ – ацетофенон, C₆H₅C(CH₃)=CH₂ – α-метилстирол, H₂O₂ – пероксид водорода, CH₃OH – метанол, ROOR – пероксид дикумила, O₂ – кислород, C₆H₅OH – фенол, CH₃C(O)CH₃ – ацетон, C₃H₆ – пропилен, PO – оксид пропилена, IPA – изопропиловый спирт, C₁₅H₁₆O – 2-(1-метил-1-фенилэтил)фенол, C₁₂H₁₈O – (1-изопропокси-1-метилэтил)бензол.

** Размерность A для мономолекулярных реакций – 1/с, для бимолекулярных реакций – л/(моль·с).



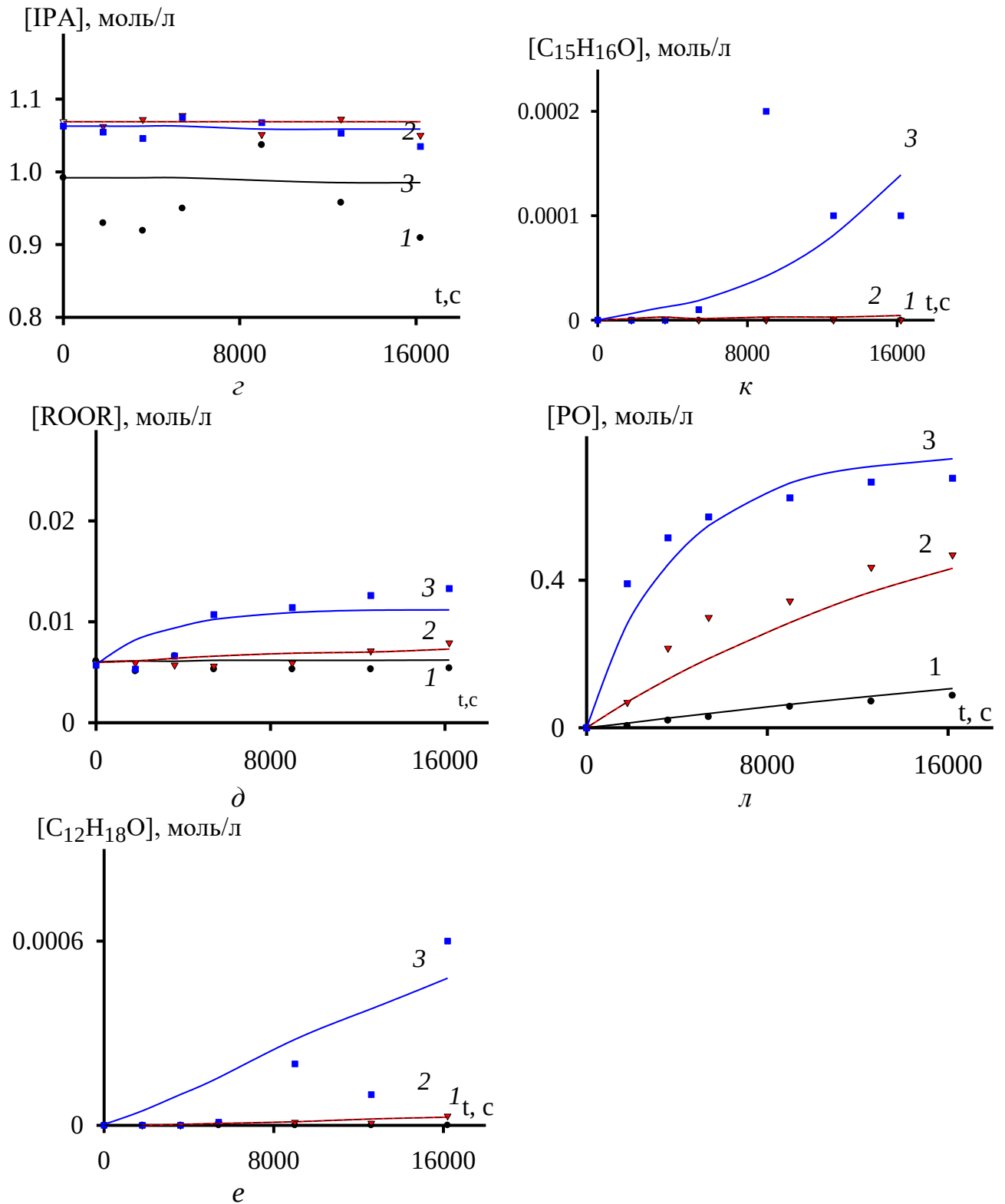


Рис. 3.5. Временные зависимости концентраций гидропероксида кумола (а), ацетона (б), ацетофенона (в), изопропилового спирта (г), пероксида дикумила (д), (1-изопропокси-1-метил-этил)бензола (е), диметилфенилкарбинола (ж), фенола (з), α -метилстирола (и), 2-(1-метил-1-фенилэтил)фенола (к), оксида пропилена (л) в каталитическом эпоксирировании пропилена гидропероксидом кумола; условия: $T = 323$ (1), 343 (2), 363 (3) К, $P = 25$ атм, начальная концентрация катализатора $[Mo]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат/моль на 1 моль гидропероксида кумола; точки – эксперимент, линии – расчет

Первоначальные экспериментальные кинетические данные были получены при температурах ниже 363 К. Однако в п. 3.1 продемонстрировали, что наилучшие показатели процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола достигаются при температуре процесса 388 К. Отметим, что начальная концентрация гидропероксида кумола 1 моль/л при данной температуре не позволяет провести эксперимент в изотермическом режиме, поэтому начальная концентрация гидропероксида кумола была снижена ~ в 2 раза. В связи с этим были проведены дополнительные эксперименты при температуре 388 К, но с меньшей начальной концентрацией гидропероксида кумола, поскольку работа при более высокой температуре и исходных концентрациях, соответствующих предыдущим опытам, характеризуется резким скачком температуры внутри реактора, что не позволяет корректно снять кинетические данные. Полученные экспериментальные точки при 388 К были сопоставлены с расчетными значениями, вычисленными с помощью кинетической модели на основе формально-кинетической схемы. Сравнение показало удовлетворительную сходимость, что подтверждает адекватность модели и в более высокотемпературной области, пусть и при измененных начальных условиях (рис. 3.6).

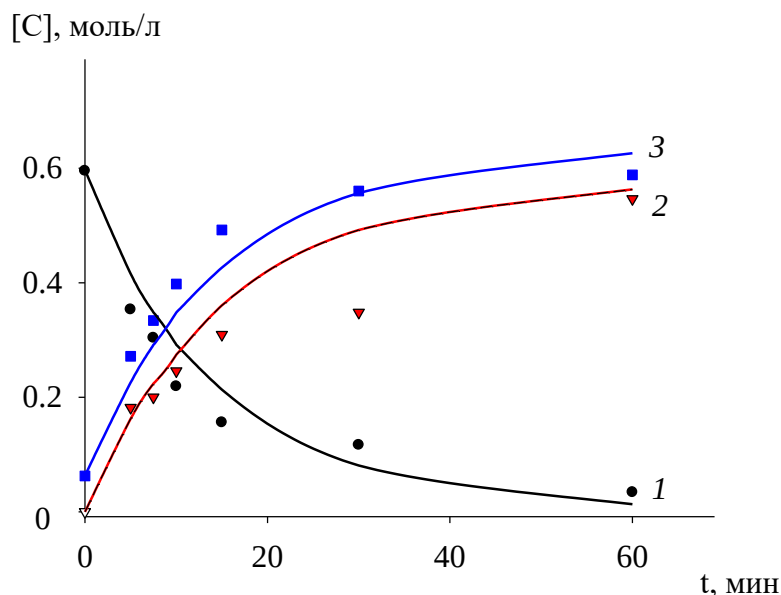


Рис. 3.6. Временные зависимости концентраций гидропероксида кумола (1), оксида пропилена (2), диметилфенилкарбинола (3) в каталитическом эпоксидировании пропилена гидропероксидом кумола; условия: $T = 388$ К, $P = 25$ атм, начальная концентрация катализатора $[Mo]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат/моль на 1 моль гидропероксида кумола; точки – эксперимент, линии – расчет

При масштабировании кинетики эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии молибденового катализатора на уровень промышленного процесса за основу (рис. 3.7) приняли технологическую схему процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом этилбензола [93]. Задали следующие начальные условия:

- молярное брутто-соотношение пропилен : гидропероксид кумола 6 : 1;
- молярное соотношение изопропиловый спирт : гидропероксид кумола 1 : 1;
- температура в 1-м реакторе 378 К, во 2-м – 383 К, в 3-м – 388 К;
- давление в каскаде реакторов 30 атм;
- пропускная способность каскада реакторов 600 кг/ч.

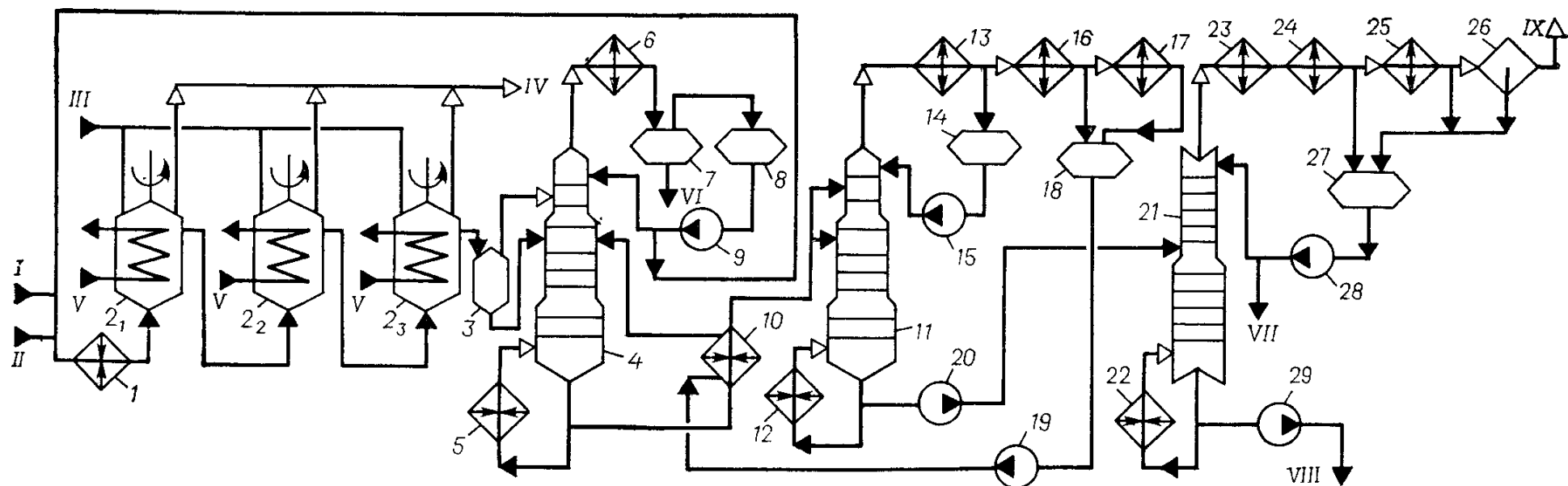


Рис. 3.7. Технологическая схема эпексидирования пропиленa гидропероксидом этилбензола и разделения эпексидата на легкую и тяжелую фракции (1, 10 – теплообменники; 2₁-2₃ – реакторы эпексидирования; 3, 26 – сепараторы; 4, 11, 21 – ректификационные колонны; 5, 12, 22 – кипятильники; 6, 13, 16, 17, 23, 24, 25 – конденсаторы; 7, 8, 14, 18, 27 – сборники; 9, 15, 19, 20, 28, 29 – насосы; I – гидропероксид этилбензола; II – свежий пропилен; III – катализаторы; IV – отдувки в топливную сеть; V – антифриз; VI – химически загрязненная вода; VII – легкая фракция; VIII – тяжелая фракция; IX – к парэжекционной установке) [93]

Смоделированный в Aspen HYSYS промышленный процесс эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола работает следующим образом. Оксидат кумола (CHP) со стадии окисления кумола нагнетается насосом (поз. Pump-103) до 1 атм, охлаждается в теплообменнике до 313 К и поступает в смеситель потока (поз. MIX-106). Также в смеситель (поз. MIX-106) поступает катализатор, растворенный в изопропиловом спирте. Поток из смесителя (поз. MIX-106) нагнетается насосом (поз. Pump-105) до 30 атм и подается смеситель (поз. MIX-107). Свежий пропилен из-за границ установки смешивается с возвратным пропиленом в смесителе (поз. MIX-104), нагнетается насосом (поз. Pump-104) до 30 атм и смешивается в смесителе (поз. MIX-107) с потоком катализатора и оксидата кумола. Далее реакционная смесь подогревается до 378 К в теплообменнике (поз. T-105) и проходит через каскад реакторов (поз. R-104-106). Абгазы с реакторов (поз. R-104-106) смешиваются в смесителе (поз. MIX-108), охлаждаются в теплообменнике (поз. T-106) и поступают в разделительную колонну (поз. K-102). Кубовая жидкость разделительной колонны (поз. K-102) отводится на утилизацию, а пропилен отводится верхом колонны и поступает в холодильник (поз. T-107). Сконденсировавшийся пропилен отделяется от кислорода в сепараторе (поз. V-103) и подается на смешение со свежим пропиленом в смеситель (MIX-104). Пары сепаратора (поз. V-103) направляются на утилизацию.

Для описания фазового равновесия в системе была выбрана модель коэффициентов активности UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) [98], хорошо зарекомендовавшая себя для воспроизведения поведения полярных и неидеальных жидких смесей [113]. Поскольку в реакционной смеси присутствуют компоненты со сложной функциональной структурой, для которых отсутствовали экспериментальные данные по бинарному взаимодействию, оценка параметров бинарного взаимодействия UNIQUAC для них была выполнена с помощью группового метода UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) [114]. Данный подход является стандартной практикой при масштабировании кинетики химического процесса на промышленный уровень, когда необходимо обеспечить термодинамическую согласованность расчета для систем с недостатком экспериментальных данных [92].

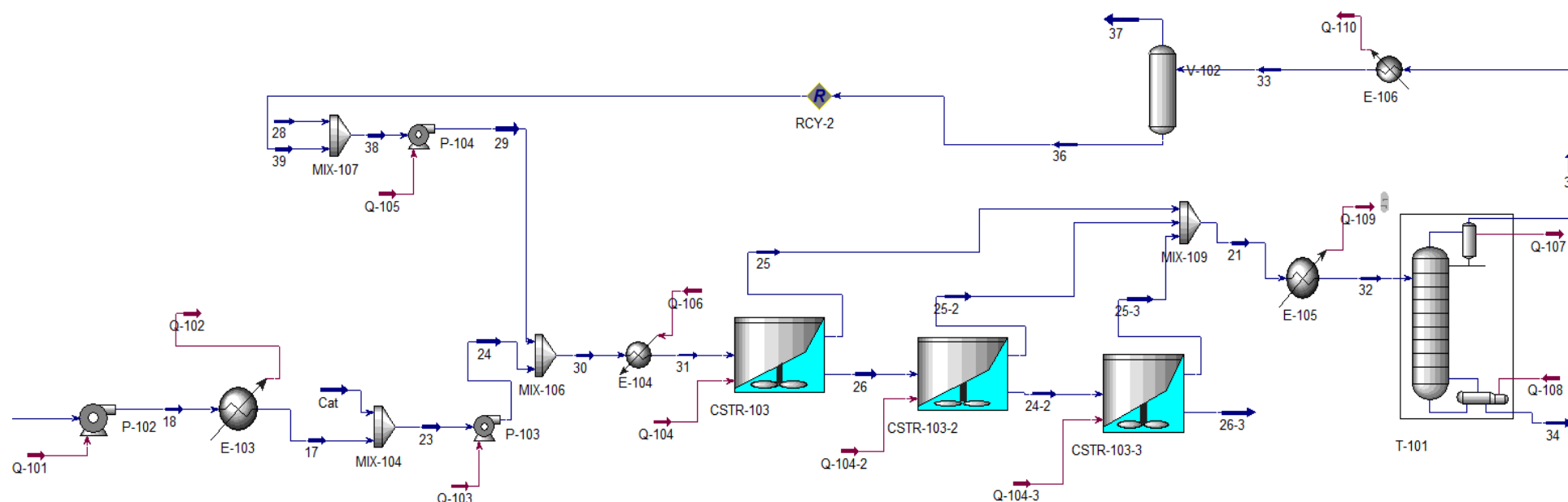


Рис. 3.8. Построенная в Aspen HYSYS модель реализованного в промышленных условиях процесса эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола, в которую заложена кинетическая модель на основе формально-кинетической схемы реакций процесса и которая включает в себя каскад трех реакторов идеального смешения CSTR 103, 103-2, 103-3 (степень заполнения каждого реактора 70%), P-(102-104) – насосы, E-(103-106) – теплообменники, MIX-(104, 106, 107, 109) – смесители, V-102 – сепаратор, T-101 – разделительная колонна синие линии – материальные потоки, красные линии – энергетические потоки

В табл. 3.9 приведены составы потоков:

- НЕРС-2, поступающего в 1-й реактор каскада,
- ЕР-1, поступающего во 2-й реактор,
- ЕР-2, поступающего в 3-й реактор,
- ЕР-3, выходящего из 3-го реактора.

Сопоставление конверсий гидропероксидов кумола и этилбензола в процессе эпексидирования пропилена приведено в табл. 3.10.

Таблица 3.9

Состав основных потоков процесса эпексидирования пропилена* гидропероксидом кумола, реализованного в промышленных условиях

Компонент	Содержание компонента в потоке без учета пропилена, % масс.			
	НЕРС-2	ЕР-1	ЕР-2	ЕР-3
α -Метилстирол	0.06	0.26	0.3	0.36
Фенол	0.06	0.07	0.08	0.09
Ацетофенон	0.04	0.08	0.1	0.1
Диметилфенилкарбинол	1.85	12.9	14.07	14.93
Гидропероксид кумола	18.67	4.57	3.34	0.96
Пероксид дикумила	0.17	0.37	0.41	0.5
Вода	0	0.06	0.08	0.1
Кислород	0	0.02	0.05	0.06
Метанол	0	0.03	0.04	0.05
Ацетон	0.03	0.08	0.09	0.1
Оксид пропилена	0	3.45	3.81	5.01
Изопропиловый спирт	7.9	7.7	7.5	7.4
Кумол	71.7	70.5	70.3	70.25
2-(1-метил-1-фенилэтил)фенол	0	0.0001	0.0001	0.0002
(1-изопропокси-1-метилэтил)бензол	0	0.001	0.002	0.002

* Массовое содержание пропилена в потоках не приведено из-за того, что пропилен взят в избытке.

Таблица 3.10

Сопоставление показателей процессов эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола и эпексидирования пропилена гидропероксидом этилбензола, реализованных в промышленных условиях

Экспликация	Эпексидирование пропилена гидропероксидом кумола	Эпексидирование пропилена гидропероксидом этилбензола [115]
	Конверсия гидропероксида кумола, %	Конверсия гидропероксида этилбензола, %
После 1-ого реактора	76	70
После 2-ого реактора	83	90
После 3-его реактора	95	99

Показано (табл. 3.10), что конверсия гидропероксида кумола (95%) находится на уровне с конверсией гидропероксида этилбензола, достигаемой в процессе эпексидирования пропилена гидропероксидом этилбензола (99%). Селективность по оксиду пропилена составила 84%.

Результаты диссертации полностью опубликованы в работах [116-124]. На разных этапах выполнения работы соавторами в публикациях являлись Н.В. Улитин, Х.Э. Харлампики, К.А. Терещенко, С.Н. Тунцева, М.А. Бочков, Д.А. Шиян, Н.М. Нуруллина, О.В. Стоянов, Я.Л. Люлинская, А.В. Вертепа, И.С. Родионов, Т.Л. Пучкова, Э.А. Каралин, Г.Г. Елиманова, Р.Я. Дебердеев, О.В. Стоянов. Научный руководитель Н.В. Улитин поставил цель и задачи диссертации, принимал участие в обсуждении результатов и написании публикаций. К.А. Терещенко, С.Н. Тунцева и Д.А. Шиян консультировали автора диссертации в области решения прямых и обратных кинетических задач, принимали участие в обсуждении результатов и написании публикаций. Х.Э. Харлампики, С.Н. Тунцева и М.А. Бочков консультировали автора диссертации по проведению кинетических экспериментов и хроматографии. Х.Э. Харлампики, Н.М. Нуруллина, Г.Г. Елиманова, М.А. Бочков, Э.А. Каралин, Т.Л. Пучкова консультировали автора диссертации по вопросам промышленной реализации эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола. Р.Я. Дебердеев и О.В. Стоянов консультировали автора диссертации по вопросам получения олигомеров и полимеров из оксида пропилена. И.С. Родионов,

Я.Л. Люлинская и А.В. Вертепа оказывали помощь автору диссертации на этапе визуализации результатов решения. Личный вклад автора диссертации заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения задач исследования, анализе результатов, формулировании заключения и участии в написании и подготовке публикаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Получен массив надежных кинетических данных по процессу эпоксицирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии гомогенного молибденового катализатора и изопропилового спирта. Экспериментально установлены оптимальные условия синтеза катализатора (растворение металлического молибдена в смеси оксидата кумола и изопропилового спирта при 343 К) и проведения процесса эпоксицирования (эквимолярное соотношение спирт : гидропероксид, молярное соотношение пропилен : гидропероксид 6 : 1, температура 388 К, концентрация молибдена $5.0 \cdot 10^{-4}$ г-ат на моль гидропероксида кумола), обеспечивающие конверсию гидропероксида на уровне $\sim 94\%$, селективность по оксиду пропилену $\sim 84\%$ и выход целевого продукта $\sim 77\%$.

2. Предложена радикально-цепная схема элементарных реакций процесса эпоксицирования пропилену гидропероксидом кумола в присутствии гомогенного молибденового катализатора и изопропилового спирта, включающая некаталитические реакции зарождения, продолжения и обрыва цепи и молекулярные реакции, и аналогичные им каталитические реакции. В кинетической модели на основе этой схемы участие катализатора учтено в неявном виде через запись констант скоростей реакций. Анализ этой схемы с помощью кинетического моделирования позволил редуцировать ее к схеме, включающей каталитические реакции зарождения цепи из гидропероксида кумола, каталитические реакции продолжения цепи из кумилоксильного и кумилпероксильного радикалов, некаталитические и каталитические реакции продолжения цепи из гидропероксильного радикала, некаталитические реакции обрыва цепи и отдельные некаталитические и каталитические молекулярные реакции. Построенная на ее основе кинетическая модель адекватно описывает экспериментальные данные по временным изменениям концентраций компонентов реакционной смеси в диапазоне температур 323-363 К.

3. Предложена формально-кинетическая схема процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии молибденсодержащего катализатора и изопропилового спирта, включающая реакции образования оксида пропилена, распада гидропероксида кумола и пероксида дикумила и получения 2-(1-метил-1-фенилэтил)фенола и (1-изопропокси-1-метилэтил)бензола. На основе этой схемы построена и параметризована по экспериментальным данным в диапазоне температур 323-388 К кинетическая модель, анализ чувствительности которой к изменению ее параметров доказал правомочность предложенной схемы. Предложенная формально-кинетическая схема процесса позволила адекватно описать закономерности процесса на промышленном уровне: показано, что в режиме повышения температуры от 378 К (первый реактор) до 388 К (третий реактор) в каскаде трех реакторов смешения, давлении 30 атм, молярном соотношении пропилен : гидропероксид кумола 6 : 1 и пропускной способности 600 кг/ч достигается конверсия гидропероксида кумола 95 % при селективности по оксиду пропилена 84 %, что сопоставимо с показателями промышленного процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом этилбензола.

Перспективы развития исследования: на основе разработанных кинетических моделей необходимо развивать вопросы проектирования и оптимизации промышленного производства оксида пропилена, в том числе в составе комплексов совместного получения фенола, ацетона и оксида пропилена.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Trent, D.L. Propylene oxide / D.L. Trent // Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1618151620180514.a01.pub2>
2. Yu, C. Theoretical study on the origin of abnormal regioselectivity in ring-opening reaction of hexafluoropropylene oxide / C. Yu, Y. Sang, Y. Li, X. Xue // *Molecules*. – 2023. – V. 28, №4. – P. 1669. <https://doi.org/10.3390/molecules28041669>
3. Kapil, N. Supported gold clusters as a stable catalyst for propylene epoxidation / N. Kapil // *Stable supported gold nanoparticle catalyst for environmentally responsible propylene epoxidation*. – Cham: Springer, 2022. – P. 87-111. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-15066-1>
4. Propylene oxide (PO) market analysis: industry market size, plant capacity, production, operating efficiency, demand & supply, end-user industries, sales channel, regional demand, foreign trade, company share, 2015-2036 [Электронный ресурс]. – ChemAnalyst, 2026. – Режим доступа: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/propylene-oxide-po-market-755>, свободный.
5. Shu, J. Efficient synthesis of polyether polyols in simple microreactors / J. Shu, L. Yu, R. Ding, L. Zhang // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2021. – V. 6, №4. – P. 685-693. <https://doi.org/10.1039/D0RE00446D>
6. 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
7. Nifant'ev, I.E. Synthesis, structure, and actual applications of double metal cyanide catalysts / I.E. Nifant'ev, P.V. Ivchenko // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2024. – V. 25, №19. – Article 10695. <https://doi.org/10.3390/ijms251910695>

8. Okolie, J.A. Insights on production mechanism and industrial applications of renewable propylene glycol / J.A. Okolie // *iScience*. – 2022. – V. 25, №9. – Article 104937. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104937>

9. Samanta, C. C3-Based petrochemicals: recent advances in processes and catalysts / C. Samanta, R.K. Das // *Catalysis for Clean Energy and Environmental Sustainability: Petrochemicals and Refining Processes*. V. 2 / ed. by K.K. Pant, S.K. Gupta, E. Ahmad. – Cham: Springer, 2021. – P. 149-204. https://doi.org/10.1007/978-3-030-65017-9_6

10. Vaishali, V. Simulation of hydroperoxide process for the production of propylene oxide / V. Vaishali, P.R. Naren // *Recent Advances in Chemical Engineering: Select Proceedings of ICACE 2015* / ed. by I. Regupathi, K.V. Shetty, M. Thanabalan. – Singapore: Springer, 2016. – P. 311-318. https://doi.org/10.1007/978-981-10-1633-2_34

11. Szejnberg, A. Charles-Adolphe Wurtz (1817-1884) the eminent french chemist of the second half of the nineteenth century (to the 205th anniversary of his birth) / A. Szejnberg // *Revista CENIC. Ciencias Químicas*. – 2021. – V. 52, №2. – P. 205-224.

12. Weissermel, K. Industrial organic chemistry / K. Weissermel, H.-J. Arpe. – 4th completely rev. ed. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – 491 p. <https://doi.org/10.1002/9783527619191>

13. Пат. 1935/1998878 US. Process for the production of ethylene oxide / L.T. Emile; заявитель и патентообладатель Theodore Emile Lefort. – №600578; заявл. 22.03.1932; опубл. 23.04.1935.

14. 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>

15. Chojecki, A. Patent literature on epoxidation of propylene over silver catalysts using molecular oxygen – a critical industrial review / A. Chojecki, C.R. Ho,

V.J. Sussman // ChemCatChem. – 2024. – V. 16, №7. – Article e202301455. <https://doi.org/10.1002/cctc.202301455>

16. Shang, S.-Y. Progress in producing technology of propylene oxide / S.-Y. Shang, L. Mei, P. Fu // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 834-36. – P. 491-496. https://doi.org/10.1142/9789813200470_0008

17. Goyal, R. Advantages and limitations of catalytic oxidation with hydrogen peroxide: from bulk chemicals to lab scale process / R. Goyal, O. Singh, A. Agrawal, C. Samanta, B. Sarkar // Catalysis Reviews. – 2022. – V. 64, №2. – P. 229-285. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1796190>

18. Sokolov, I.V. Description of the industrial process of propylene oxide by the chlorohydrine method / I.V. Sokolov, T.A. Ryabova, E.A. Tarlakovskaya // Вестник науки. – 2023. – V. 4, №6 (63). – P. 922-932.

19. Chung, M. Direct propylene epoxidation via water activation over Pd-Pt electrocatalysts / M. Chung, J.H. Maalouf, J.S. Adams, C. Jiang, Y. Román-Leshkov, K. Manthiram // Science. – 2024. – V. 383, №6678. – P. 49-55. <https://doi.org/10.1126/science.adh4355>

20. Indictor, N. Metal acetylacetonate catalyzed epoxidation of olefins with t-butyl hydroperoxide / N. Indictor, C. Linder // The Journal of Organic Chemistry. – 1965. – V. 30, №6. – P. 2074-2075. <https://doi.org/10.1021/jo01017a520>

21. Пат. 1967/3351635 US. Epoxidation process / J. Kollar; заявитель и патентообладатель Halcon International, Inc. – №536179; заявл. 14.03.1966; опубл. 07.11.1967.

22. Пат. 1969/3476776 US. Process for the recovery of epoxides wherein alkylaromatic compound is removed in two distillation zones / R.L. Golden, J.P. Schmidt; заявитель и патентообладатель Knapsack AG. – №3452055; заявл. 24.06.1969; опубл. 04.11.1969.

23. Spitz, P.H. Oxirane and the creation of halcon international / P.H. Spitz // Primed for success. the story of scientific design company. how chemical engineers created the petrochemical industry / ed. by P.H. Spitz. – Cham: Springer International Publishing, 2019. – P. 151-164. https://doi.org/10.1007/978-3-030-12314-7_11

24. Karalin, E.A. Surface acidity effect of alumina in a catalytic 1-phenylethanol dehydration reaction under excess water / E.A. Karalin, G.G. Elimanova, I.V. Soldatov, A.G. Abramov, E.A. Tarlakovskaya // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2024. – V. 97, №5. – P. 507-514. <https://doi.org/10.1134/S1070427224050033>
25. Xu, L. Propylene epoxidation with cumene hydroperoxide/titanosilicates / L. Xu, H. Liu // Micro-Mesoporous Metallosilicates: Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications / ed. by P. Wu, H. Xu. – Weinheim: Wiley-VCH, 2024. – P. 345-366.
26. 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
27. Subramaniam, B. Green catalysis and reaction engineering: An integrated approach with industrial case studies / B. Subramaniam. – Cambridge: Cambridge University Press, 2022. – 226 p. <https://doi.org/10.1017/9781139026260>
28. Propylene oxide. ChemSystems Report Abstract. PERP07/08-6 – January 2009 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.chemsystems.com/reports/search/docs/abstracts/0708_6_abs.pdf, свободный.
29. 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>
30. Luciani, G. The GCC refining and petrochemical sectors in global perspective / G. Luciani // Resources Blessed: Diversification and the Gulf Development Model / ed. by G. Luciani. – Berlin: Gerlach Press, 2012. – P. 183-212.
31. Zhang, M. Kinetics simulation of propylene epoxidation over different Ti species in TS-1 / M. Zhang, Y. Zuo, T. Li, Y. Yang, X. Chen, H. Li // AIChE Journal. – 2021. – V. 67, №8. – Article e17261. <https://doi.org/10.1002/aic.17261>

32. 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>
33. Russo, V. Validation of the kinetics of the hydrogen peroxide propene oxide process in a dynamic continuous stirred tank reactor / V. Russo, E. Santacesaria, R. Tesser, R. Turco, M. Di Serio // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – V. 57, №48. – P. 16201-16208. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03233>
34. Shen, S.-J. Development of the cumene oxidation process: Rigorous design, optimization, and control / S.-J. Shen, A.-H. Tseng, C.-C. Shi, B.-Y. Yu // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2023. – V. 200. – P. 602-614. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.11.025>
35. Schmidt, R.J. Industrial catalytic processes – phenol production / R.J. Schmidt // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – V. 280, №1. – P. 89-103. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.030>
36. Klenk, H. Peroxy compounds, organic / H. Klenk, P.H. Götz, R. Siegmeyer, W. Mayr // *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: in 40 v.* V. 26. – 7th ed. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – P. 325-360. https://doi.org/10.1002/14356007.a19_199
37. 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>
38. Shutkina, O.V. Catalytic synthesis of cumene from benzene and acetone / O.V. Shutkina, O.A. Ponomareva, I.I. Ivanova // *Petroleum Chemistry*. – 2013. – V. 53, №1. – P. 20-26. <https://doi.org/10.1134/S096554411301009X>
39. Miyamoto, A. Recent progress in the direct synthesis of phenol / A. Miyamoto // *Applied Catalysis A: General*. – 1994. – V. 114, №1. – P. N2-N3. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)85116-6](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)85116-6)

40. Стожкова, Г.А. Роль спирта в реакции эпоксидирования олефинов гидропероксидом кумола / Г.А. Стожкова, В.И. Леонов, И.Н. Субботина // Основной органический синтез и нефтехимия: сб. науч. трудов. – Ярославль, 1987. – №23. – С. 28.

41. Zhao, G. Research progress in epoxidation of light small-molecule olefins / G. Zhao, T. Yang, J. Liu, X. Xu, Y. Wang, Y. Zhang, M. Gao, C. Xiong, H. Ji // *Molecules*. – 2025. – V. 30, №6. – Article 1340. <https://doi.org/10.3390/molecules30061340>

42. Dong, P. An overview of heterogeneous transition metal-based catalysts for cyclohexene epoxidation reaction / P. Dong, T. Shao, J. Li, X. Zhang, Y. Zhao, X. Zhao, G. Li // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2023. – V. 26, №33. – Article e202300483. <https://doi.org/10.1002/ejic.202300483>

43. Gomes, D.M. Post-synthesis strategies to prepare mesostructured and hierarchical silicates for liquid phase catalytic epoxidation / D.M. Gomes, P. Neves, M.M. Antunes, A.J.S. Fernandes, M. Pillinger, A.A. Valente // *Catalysts*. – 2022. – V. 12, №12. – Article 1513. <https://doi.org/10.3390/catal12121513>

44. Bruno, S.M. Group 6 carbonyl complexes of N,O,P-ligands as precursors of high-valent metal-oxo catalysts for olefin epoxidation / S.M. Bruno, A.A. Valente, I.S. Gonçalves, M. Pillinger // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2023. – V. 478. – Article 214983. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214983>

45. Gomes, D.M. Pyrazine-bridged molybdenum(0) carbonyl and molybdenum(VI) oxide network solids as catalysts for epoxidation and sulfoxidation / D.M. Gomes, A.F. Silva, A.C. Gomes, P. Neves, A.A. Valente, I.S. Gonçalves, M. Pillinger // *Catalysis Today*. – 2023. – V. 418. – Article 114050. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114050>

46. Yu, X. Construction of a highly stable natural silicate-supported molybdenum catalyst for efficient epoxidation of olefins / X. Yu, C. Xiong, Y. Liang, X. Zhou, C. Xue // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2024. – V. 660. – P. 490-501. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.01.117>

47. Skoda, D. Non-aqueous synthesis of homogeneous molybdenum silicate microspheres and their application as heterogeneous catalysts in olefin epoxidation and selective aniline oxidation / D. Skoda, B. Hanulikova, A. Styskalik, V. Vykoukal, P. Machac, P. Urbanek, E.D. Bergerova, L. Simonikova, I. Kuritka // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2022. – V. 107. – P. 320-332. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.12.001>

48. Пат. 3480563 US. Organic-soluble molybdenum catalysts / G.A. Bonetti, R. Rosenthal; заявитель и патентообладатель Atlantic Richfield Co. – №677874; заявл. 25.10.1967; опубл. 25.11.1969.

49. Пат. 3679730 US. Epoxidation of propylene utilizing molybdenum-containing catalyst solutions / H.A. Sorgenti; заявитель и патентообладатель Atlantic Richfield Co. – №88463; заявл. 10.11.1970; опубл. 25.07.1972.

50. Пат. 3493553 US. Method of preparing molybdenum derivative compound catalysts for epoxidation reactions / M.N. Sheng, J.G. Zajacek; заявитель и патентообладатель Atlantic Richfield Co. – №720597; заявл. 11.04.1968; опубл. 03.02.1970.

51. Пат. 3518285 US. Preparation of epoxidation catalyst solution / J. Kollar; заявитель и патентообладатель Halcon International, Inc. – №679823; заявл. 01.11.1967; опубл. 30.06.1970.

52. Елиманова, Г.Г. Механизмы стабилизации молибденового катализатора эпоксидирования азотсодержащими соединениями / Г.Г. Елиманова, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампики // *Кинетика и катализ*. – 2017. – Т. 58, №1. – С. 49-54. <https://doi.org/10.1134/S0023158417010037>.

53. Sarabi, M.F. Anchoring of a terpyridine-based Mo(VI) complex on manganese ferrite as a recoverable catalyst for epoxidation of olefins under solvent-free conditions / M.F. Sarabi, A. Bezaatpour, A. Mahmoudi // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2021. – V. 74, №9-10. – P. 1597-1612. <https://doi.org/10.1080/00958972.2021.1904507>

54. Tombesi, A. Metal organic frameworks as heterogeneous catalysts in olefin epoxidation and carbon dioxide cycloaddition / A. Tombesi, C. Pettinari // *Inorganics*. – 2021. – V. 9, №11. – Article 81. <https://doi.org/10.3390/inorganics9110081>

55. Agarwal, A. Models for single-site heterogeneous catalysts on carbon: MoO₂ epoxidation catalyst anchored to a fullerene / A. Agarwal, Y. Liu, O. Kraevaya, P.A. Troshin, S.G. Srivatsan, J.M. Thomas // *ChemCatChem*. – 2024. – V. 16, №23. – Article e202400347. <https://doi.org/10.1002/cctc.202401259>

56. Nunes, M.S. A molybdenum(VI) complex of 5-(2-pyridyl-1-oxide)tetrazole: synthesis, structure, and transformation into a MoO₃-based hybrid catalyst for the epoxidation of bio-olefins / M.S. Nunes, D.M. Gomes, A.C. Gomes, P. Neves, A.A. Valente, I.S. Gonçalves, M. Pillinger // *Catalysts*. – 2023. – V. 13, №3. – Article 565. <https://doi.org/10.3390/catal13030565>

57. Gomes, D.M. Silica-embedded metal oxide nanoparticles as epoxidation catalysts: batch and continuous flow systems / D.M. Gomes, X. Yao, P. Neves, N. Fonseca, A.A. Valente, M. Pillinger, I.S. Gonçalves // *ChemCatChem*. – 2025. – V. 17, №5. – Article e202401480. <https://doi.org/10.1002/cctc.202500003>

58. Nunes, M.S. Molybdenum(VI) complexes with ligands derived from 5-(2-pyridyl)-2H-tetrazole as catalysts for the epoxidation of olefins / M.S. Nunes, A.C. Gomes, P. Neves, A.A. Valente, I.S. Gonçalves, M. Pillinger // *Catalysis Today*. – 2023. – V. 423. – Article 114089. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114273>

59. Mimoun, H. Epoxydation des olefines par les complexes peroxydiques covalents du molybdene – VI / H. Mimoun, I. Seree de Roch, L. Sajus // *Tetrahedron*. – 1970. – V. 26, №1. – P. 37-50. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(70\)85005-0](https://doi.org/10.1016/0040-4020(70)85005-0)

60. Chong, A.O. Mechanism of the molybdenum and vanadium catalyzed epoxidation of olefins by alkyl hydroperoxides / A.O. Chong, K.B. Sharpless // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1977. – V. 42, №9. – P. 1587-1590. <https://doi.org/10.1021/jo00429a024>

61. Sheng, M.N. Hydroperoxide oxidations catalyzed by metals. III. Epoxidation of dienes and olefins with functional groups / M.N. Sheng, J.G. Zajacek // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1970. – V. 35, №6. – P. 1839-1843. <https://doi.org/10.1021/jo00831a027>

62. Mimoun, H. Selective epoxidation of olefins by oxo[N-(2-oxidophenyl)salicylidenaminato]vanadium(V) alkylperoxides. On the mechanism of the

Halcon epoxidation process / H. Mimoun, M. Mignard, P. Brechot, L. Saussine // Journal of the American Chemical Society. – 1986. – V. 108, №13. – P. 3711-3718. <https://doi.org/10.1021/ja00273a027>

63. Sharpless, K.B. Mechanism of epoxidation of olefins by covalent peroxides of molybdenum(VI) / K.B. Sharpless, J.M. Townsend, D.R. Williams // Journal of the American Chemical Society. – 1972. – V. 94, №1. – P. 295-296. <https://doi.org/10.1021/ja00756a062>

64. Amato, G. Oxidations with peroxotungsten complexes: rates and mechanism of stoichiometric olefin epoxidations / G. Amato, A. Arcoria, F.P. Ballistreri, G.A. Tomaselli, O. Bortolini, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, G. Valle // Journal of Molecular Catalysis. – 1986. – V. 37, №2-3. – P. 165-175. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(86\)85006-4](https://doi.org/10.1016/0304-5102(86)85006-4)

65. Campestrini, S. Metal catalysis in oxidation by peroxides. 30. Electrophilic oxygen transfer from anionic, coordinatively saturated molybdenum peroxo complexes / S. Campestrini, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, O. Bortolini // The Journal of Organic Chemistry. – 1988. – V. 53, №24. – P. 5721-5724. <https://doi.org/10.1021/jo00259a021>

66. Talsi, E.P. ^{17}O , ^{95}Mo and ^1H NMR study of the mechanism of epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide in the presence of molybdenum complexes / E.P. Talsi, K.V. Shalyaev, K.I. Zamaraev // Journal of Molecular Catalysis. – 1993. – V. 83, №3. – P. 347-366. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)87044-9](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)87044-9)

67. Юданов, И.В. Механизм эпокси́дирования олефинов пероксокомплексамии переходных элементов по результатам исследований методом функционала плотности / И.В. Юданов // Журнал структурной химии. – 2007. – Т. 48, №S7. – С. 117-131. <https://doi.org/10.1007/s10947-007-0154-1>

68. Thiel, W.R. The first olefin-substituted peroxomolybdenum complex: insight into a new mechanism for the molybdenum-catalyzed epoxidation of olefins / W.R. Thiel, T. Priermeier // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1995. – V. 34, №16. – P. 1737-1738. <https://doi.org/10.1002/anie.199517371>

69. Moreno, J. Mo(VI) complexes immobilized on SBA-15 as an efficient catalyst for 1-octene epoxidation / J. Moreno, J. Iglesias, J.A. Melero // *Catalysts*. – 2017. – V. 7, №7. – P. 215. <https://doi.org/10.3390/catal7070215>

70. Kühn, F.E. Organometallic compounds for epoxidation chemistry: a brief insight into research developments / F.E. Kühn // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2023. – V. 1000. – Article 122824. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2023.122824>

71. Леонов, В.Н. Реакции термokatалитического распада гидропероксида изопропилбензола и эпоксидирования пропилена / В.Н. Леонов, Б.Н. Бобылев, Г.И. Стожкова // *Нефтехимия*. – 1983. – Т. 23, №1. – С. 106-110.

72. Субботина, И.В. Эпоксидирование α -олефинов органическими гидропероксидами в присутствии спиртов / И.В. Субботина, Б.Н. Бобылев, Г.А. Стожкова, В.Н. Леонов // *Основной органический синтез и нефтехимия: межвуз. сб. науч. трудов*. – Ярославль, 1986. – №22. – С. 3-7.

73. Miao, Y. The molybdenum species of MoO₃/SiO₂ and their catalytic activities for the epoxidation of propylene with cumene hydroperoxide / Y. Miao, G. Lu, X. Liu, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2010. – V. 16, №1. – P. 45-50. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.023>

74. Rahman, A. A review on reduction of acetone to isopropanol with Ni nano superactive, heterogeneous catalysts as an environmentally benevolent approach / A. Rahman, S. Salem // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – V. 469. – P. 517-523. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.015>

75. Li, K.-T. Preparation of Ti/SiO₂ catalysts by chemical vapor deposition method for olefin epoxidation with cumene hydroperoxide / K.-T. Li, P.-H. Lin, S.-W. Lin // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – V. 301, №1. – P. 59-65. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.012>

76. Das, S. La/Zn Bimetallic oxide catalyst for epoxidation of styrene by cumene hydroperoxide: kinetics and reaction engineering aspects / S. Das, A. Gupta, D. Singh, S. Mahajani // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – V. 58, №18. – P. 7448-7460. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05538>

77. Li, K.-T. Propylene epoxidation with ethylbenzene hydroperoxide over Ti-containing catalysts prepared by chemical vapor deposition / K.-T. Li, C.-C. Lin, P.-H. Lin // Mechanisms in homogeneous and heterogeneous epoxidation catalysis / ed. by S.T. Oyama. – Amsterdam: Elsevier, 2008. – P. 373-386. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53188-9.00014-6>
78. Wu, G. Epoxidation of propylene with H_2O_2 catalyzed by supported TS-1 catalyst in a fixed-bed reactor: experiments and kinetics / G. Wu, Y. Wang, L. Wang, W. Feng, H. Shi, Y. Lin // Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 215-216. – P. 306-314. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.055>
79. Xiao, T.-T. A DFT and microkinetic study of propylene oxide selectivity over copper-based catalysts: effects of copper valence states / T.-T. Xiao, G.-C. Wang // Catalysis Science & Technology. – 2020. – V. 10, №22. – P. 7640-7651. <https://doi.org/10.1039/D0CY01611J>
80. Das, S. Cumene hydroperoxide-induced epoxidation of styrene using Cu_2O and PbO as catalysts / S. Das, S.M. Mahajani // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2023. – V. 62, №3. – P. 1286-1300. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03706>
81. Bregante, D.T. Catalytic consequences of oxidant, alkene, and pore structures on alkene epoxidations within titanium silicates / D.T. Bregante, J.Z. Tan, R.L. Schultz, E.Z. Ayla, D.S. Potts, C. Torres, D.W. Flaherty // ACS Catalysis. – 2020. – V. 10, №17. – P. 10169-10184. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02183>
82. Bravo-Suárez, J.J. Kinetic study of propylene epoxidation with H_2 and O_2 over a gold/mesoporous titanasilicate catalyst / J.J. Bravo-Suárez, J. Lu, C.G. Dallos, T. Fujitani, S.T. Oyama // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111, №46. – P. 17427-17436. <https://doi.org/10.1021/jp075098j>
83. Дахнави, Э.М. Кинетический анализ процесса эпексидирования октена-1 гидропероксидом кумола / Э.М. Дахнави, О.В. Соловьева, И.Г. Разяпов, Х.Э. Харлампиди // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №1. – С. 250-257.

84. Kulkarni, S.R. Microkinetic modeling to decode catalytic reactions and empower catalytic design / S.R. Kulkarni, G. Lezcano, V.K. Velisoju, N. Realpe, P. Castaño // *ChemCatChem*. – 2024. – V. 16, №13. – Article e202301720. <https://doi.org/10.1002/cctc.202301720>

85. Fernandes, T. A systematic technique for kinetic parameter estimation in heterogeneous solid catalytic reaction networks with applications / T. Fernandes, S. Silva, A. Araujo // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2024. – V. 41, №3. – P. 647-664. <https://doi.org/10.1007/s11814-024-00104-6>

86. Yang, J. Review and perspectives on TS-1 catalyzed propylene epoxidation / J. Yang, S. Liu, Y. Liu, L. Zhou, H. Wen, H. Wei, R. Shen, X. Wu, J. Jiang, B. Li // *iScience*. – 2024. – V. 27, №3. – Article 109064. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2024.109064>

87. Loman, T.E. Catalyst: fast and flexible modeling of reaction networks / T.E. Loman, Y. Ma, V. Ilin, S. Gowda, N. Korsbo, N. Yewale, C. Rackauckas, S.A. Isaacson // *PLOS Computational Biology*. – 2023. – V. 19, №10. – Article e1011530. <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1011530>

88. Wang, Q. Nanoparticles as an antidote for poisoned gold single-atom catalysts in sustainable propylene epoxidation / Q. Wang, K. Sang, C. Liu, Z. Zhang, W. Chen, T. Ji, L. Li, C. Lian, G. Qian, J. Zhang, X. Zhou, W. Yuan, X. Duan // *Nature Communications*. – 2024. – V. 15, №1. – Article 3249. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-47538-4>

89. Li, Q. Bayesian chemical reaction neural network for autonomous kinetic uncertainty quantification / Q. Li, H. Chen, B.C. Koenig, S. Deng // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2023. – V. 25, №5. – P. 3707-3717. <https://doi.org/10.1039/D2CP05083H>

90. 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>

91. Kapil, N. Advances in the hydroperoxidation of propylene to propylene oxide (HOPO): from nanoscale to mesoscale and macroscale / N. Kapil, M.-O. Coppens // *Chemistry – A European Journal*. – 2025. – V. 31, №16. – Article e01205. <https://doi.org/10.1002/chem.202501205>
92. Haydary, J. Chemical process design and simulation: Aspen Plus and Aspen Hysys applications / J. Haydary. – Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2019. – 436 p. <https://doi.org/10.1002/9781119311478>
93. Кирпичников, П.А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука / П.А. Кирпичников, В.В. Береснев, Л.М. Попова. – 2-е изд., перераб. – Москва : Альянс, 2017. – 224 с.
94. Fogler, H.S. Elements of chemical reaction engineering / H.S. Fogler. – 3rd ed. – Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, 1999. – 967 p.
95. Puentes, C. Review and thermodynamic modeling with NRTL model of vapor–liquid equilibria (VLE) of aroma compounds highly diluted in ethanol–water mixtures at 101.3 kPa / C. Puentes, X. Joulia, V. Athès, M. Esteban-Decloux // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – V. 57, №10. – P. 3443-3470. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03857>
96. Palomar, J. Process simulation and optimization on ionic liquids / J. Palomar, J. Lemus, P. Navarro, C. Moya, R. Santiago, D. Hospital-Benito, E. Hernández // *Chemical Reviews*. – 2024. – V. 124, №4. – P. 1649-1737. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00512>
97. Joos, I. First principles prediction of NRTL binary interaction parameters for furfural derivatives / I. Joos, F.A. Lugo, M.K. Sabbe, P. Reyniers, K.M. Van Geem // *AIChE Journal*. – 2023. – V. 69, №10. – Article e18173. <https://doi.org/10.1002/aic.18173>
98. Leal, A.M.M. Using Reaktoro for mineral and gas solubility calculations with the Extended UNIQUAC model / A.M.M. Leal, T. Tambach, D. Volpatto, M.W. Saaltink, J. Carrera // *Applied Geochemistry*. – 2025. – V. 180. – Article 106274. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2024.106274>

99. Elwell, W.T. Analytical chemistry of molybdenum and tungsten: including the analysis of the metals and their alloys. Vol. 47 / W.T. Elwell, D.F. Wood. – Oxford: Pergamon Press, 1966. – 277 p.

100. Burgot, J.-L. Ionic equilibria in analytical chemistry / J.-L. Burgot. – New York: Springer, 2012. – 770 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8382-4>

101. Иванова, А.И. Эпоксидирование алкенов в присутствии новых молибденсодержащих каталитических систем : специальность 2.6.10. Технология органических веществ : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / А.И. Иванова ; Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань, 2023. – 127 с.

102. Сапунов, В.Н. Эпоксидирование циклогексана гидроперекисью этилбензола в присутствии молибденового катализатора. 1. Изучение начальной стадии процесса / В.Н. Сапунов, Й. Маргитфальви, Н.Н. Лебедев // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15, №5. – С. 1178-1182.

103. Propylene oxide // IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. V. 60: Some industrial chemicals. – Lyon: International Agency for Research on Cancer, 1994. – P. 181-213.

104. Di Somma, I. Detailed thermal and kinetic modeling of cumene hydroperoxide decomposition in cumene / I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, V. Caprio // Process Safety and Environmental Protection. – 2013. – V. 91, №4. – P. 262-268. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.07.001>

105. Di Somma, I. Dicumyl peroxide thermal decomposition in cumene: development of a kinetic model / I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, V. Caprio // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – V. 51, №22. – P. 7493-7499. <https://doi.org/10.1021/ie201659a>

106. Lu, Y. Key observations of cumene hydroperoxide concentration on runaway reaction parameters / Y. Lu, D. Ng, L. Miao, M.S. Mannan // Thermochimica Acta. – 2010. – V. 501, №1-2. – P. 65-71. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.01.011>

107. Chaudhuri, B. Alkylation of phenol with α -methylstyrene, propylene, butenes, isoamylene, 1-octene, and diisobutylene: heterogeneous vs. homogeneous catalysts /

B. Chaudhuri, M.M. Sharma // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1991. – V. 30, №1. – P. 227-231. <https://doi.org/10.1021/ie00049a035>

108. Ягудин, Д.И. Возможные направления образования побочных продуктов на стадии эпексидирования в кумольной технологии получения оксида пропилена / Д.И. Ягудин, Э.А. Каралин, Н.С. Елкин, М.А. Бочков, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампи́ди // *Вестник технологического университета*. – 2023. – Т. 26, №12. – С. 78-84.

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. 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. – 332 p.

111. 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, Y.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>

112. 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>

113. Poling, B.E. The properties of gases and liquids / B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell. – 5th ed. – New York: McGraw-Hill, 2001. – 768 p.

114. Hayer, N. Advancing thermodynamic group-contribution methods by machine learning: UNIFAC 2.0 / N. Hayer, T. Wendel, S. Mandt, H. Hasse, F. Jirasek //

Chemical Engineering Journal. – 2025. – V. 504. – Article 158667.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158667>

115. Елиманова, Г.Г. Влияние температуры, давления и состава жидкой фазы на растворимость пропилена в этилбензоле и продуктах его окисления / Г.Г. Елиманова, Э.А. Каралин, Д.В. Ксенофонов, Х.Э. Харлампики // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, №2. – С. 207-209.

116. Багавеев, И.М. Кинетика эпоксицирования пропилена гидропероксидом кумола, содержащегося в составе промышленно окисленного кумола / И.М. Багавеев, С.Н. Тунцева, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, М.А. Бочков, Г.Г. Елиманова, Н.М. Нуруллина, Х.Э. Харлампики, Р.Я. Дебердеев, О.В. Стоянов // Вестник технологического университета. – 2026. – Т. 29, №3. – С. 21-26.

117. Багавеев, И.М. Анализ формально-кинетической схемы эпоксицирования пропилена гидропероксидом кумола / И.М. Багавеев, С.Н. Тунцева, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, М.А. Бочков, Н.М. Нуруллина, Г.Г. Елиманова, А.В. Вертепа, О.В. Стоянов, Р.Я. Дебердеев, Х.Э. Харлампики. // Вестник технологического университета. – 2026. – Т. 29, №3. – С. 32-36.

118. Тунцева, С.Н. Кинетика получения окиси пропилена – мономера для поли(пропиленоксид)ных и полиуретановых эластомеров – в масштабе технологического процесса / С.Н. Тунцева, И.М. Багавеев, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, М.А. Бочков, Г.Г. Елиманова, Н.М. Нуруллина, Э.А. Каралин, И.С. Родионов, Х.Э. Харлампики, Р.Я. Дебердеев, О.В. Стоянов. // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2026. – №1. – С. 3-14.

119. Багавеев, И.М. Моделирование кинетики эпоксицирования пропилена гидропероксидом изопропилбензола / И.М. Багавеев, Н.В. Улитин, М.А. Бочков, Х.Э. Харлампики, К.А. Терещенко // Достижения молодых ученых: химические науки: X Всероссийская молодежная конференция (Уфа, 22-23 мая 2025 г.): сб. тез. докл. – Уфа: Уфимский университет науки и технологий, 2025. – С. 48-49.

120. Багавеев, И.М. Совершенствование процесса получения окиси пропилена, основного сырья в производстве пенополиуретанов, пропиленгликоля и полиэфирных смол / И.М. Багавеев, Н.В. Улитин, М.А. Бочков,

Х.Э. Харлампиди, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова // Актуальные проблемы науки о полимерах: IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов (Казань, 23-26 сентября 2024 г.): сб. мат-в. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 158-160.

121. Багавеев, И.М. Влияние концентрации катализатора на выход окиси пропилена в процессе эпоксидирования пропилена гидропероксидом изопропилбензола / И.М. Багавеев, Н.В. Улитин, М.А. Бочков, Х.Э. Харлампиди, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, С.Н. Тунцева // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров: IX Всероссийская (заочная) научная конференция (Уфа, 3-4 июня 2024 г.): сб. тез. докл. – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2024. – С. 6-7.

122. Багавеев, И.М. Получение оксида пропилена эпоксидированием пропилена гидропероксидом изопропилбензола / И.М. Багавеев, Х.Э. Харлампиди, Н.В. Улитин, М.А. Бочков, Я.Л. Люлинская, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова // Актуальные вопросы химии 21 века: II Международная научная студенческая конференция, посвященная 220-летию КФУ (Казань, 25-26 мая 2024 г.): сб. тез. докл. – Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2024. – С. 94.

123. Багавеев, И.М. Влияние изопропилового спирта как растворителя на конверсию гидропероксида изопропилбензола в эпоксидировании пропилена / И.М. Багавеев, М.А. Бочков, Я.Л. Люлинская, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Т.Л. Пучкова, С.Н. Тунцева, Х.Э. Харлампиди, Н.В. Улитин // Актуальные проблемы биологии, экологии и химии: конференция (Ярославль, 18 апреля 2024 г.): сб. тез. докл. – Ярославль: Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 2024. – С. 14.

124. Багавеев, И.М. Получение оксида пропилена эпоксидированием пропилена гидропероксидом изопропилбензола / И.М. Багавеев, М.А. Бочков, Х.Э. Харлампиди // Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений: VII Всероссийская молодежная конференция (Уфа, 23-24 ноября 2023 г.): сб. тез. докл. – Уфа: Уфимский университет науки и технологий, 2023. – С. 14-16.