

На правах рукописи



Нурмуродов Талъат Шухрат угли

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕСТАЦИОНАРНОЙ И СТАЦИОНАРНОЙ
КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА**

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань-2023

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

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Улитин Николай Викторович

Официальные оппоненты:

Борецкая Августина Вадимовна

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

Межуев Ярослав Олегович

доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», заведующий кафедрой биоматериалов

Ведущая организация:

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

Защита диссертации состоится 27 декабря 2023 года в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.312.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, корп. А, ауд. 330).

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

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=148997&id_cat=141

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.312.03,
доктор химических наук, доцент

К.А. Терещенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

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

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

Цель работы – формирование концептуальных представлений о регулировании скорости окисления кумола за счет влияющих на концентрацию кислорода в реакционной смеси факторов, о промышленной реализации и безопасном ведении процесса.

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

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

Методология и методы исследования. Результаты работы получены с помощью нестационарных и стационарных моделей кинетики окисления кумола. Параметры моделей (значений констант скоростей реакций при определенных температурах реакционной смеси, предэкспоненциальные множители и энергии активации в температурных аррениусовских зависимо-

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

стях констант скоростей реакций) находили в результате решения обратных задач кинетики путем минимизации функционала расхождения между данными, рассчитанными с использованием моделей, и соответствующими экспериментальными данными. В качестве экспериментальных данных использовали данные по концентрациям компонентов реакционной смеси, полученные методом газовой хроматографии и йодометрического титрования. Реализация решения обратных задач кинетики осуществлялась в программе Wolfram Mathematica. Модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в стационарном и нестационарном режимах, реализованы в программном пакете (универсальной моделирующей программе) Aspen HYSYS.

Научная новизна

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

- скорость массопередачи кислорода из газовой фазы в жидкую высока, поэтому не влияет на скорость окисления кумола;

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

- в аспекте компромисса между конверсией кумола, селективностью и минимумом годовых затрат на единицу целевого продукта оптимальной является реализация окисления кумола в каскаде трех реакторов смешения непрерывного действия при температуре реакционной смеси 372 К в каждом реакторе.

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

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

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

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

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

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

Основные положения, выносимые на защиту

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

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

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

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

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

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

Соответствие специальности. Содержание диссертации соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ: п. 1. в части «Скорости элементарных и сложных химических превращений в гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных системах. Экспериментальные исследования и теория скоростей химических превращений.»; п. 6. в части «Нестационарные химические превращения.».

Апробация результатов работы. Результаты работы обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях: XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2018 г.), VII Всероссийская научная конференция «Теоретические

и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров», посвященная 90-летию К.С. Минскера (Уфа, 2019 г.), IX Международная молодежная научно-практическая конференция «Математическое моделирование процессов и систем» (Стерлитамак, 2019 г.), Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2021 г.), XXXI Менделеевская школа-конференция молодых ученых (Москва, 2021 г.), Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (Ярославль, 2022 г.), VII Всероссийская (заочная) молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2022 г.).

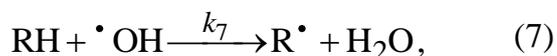
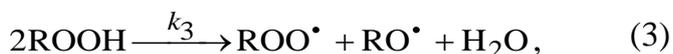
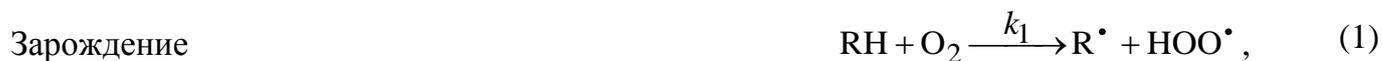
Публикации. Результаты работы представлены в 2 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций, и в 10 публикациях в сборниках материалов конференций.

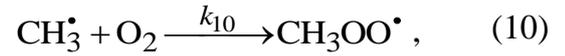
Структура и объем работы. Диссертация изложена на 147 страницах, содержит 41 рисунок и 16 таблиц, состоит из введения, 4 глав, заключения и списка источников, насчитывающего 174 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

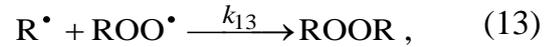
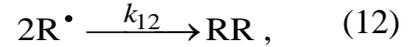
Глава 1 состоит из двух логических частей. В 1-ой части главы 1 представлен обзор исследований кинетики окисления кумола с учетом массопередачи кислорода, проведен качественный анализ кинетической схемы окисления кумола, оценены пути увеличения выхода гидропероксида кумола. Во 2-ой части главы 1 рассмотрены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

В главе 2 представлена модель кинетики окисления кумола до гидропероксида кумола, основанная на радикально-цепной кинетической схеме:





Обрыв цепи:



Необрывающий путь рекомбинации пероксильных радикалов:

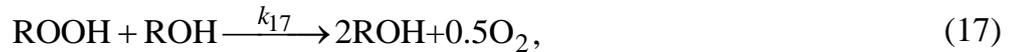


Обрывающий путь рекомбинации:



где RH – кумол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $\text{R}\cdot$ – кумильный радикал, $\text{HOO}\cdot$ – пероксидный радикал водорода, ROOH – гидропероксид кумола, $\text{RO}\cdot$ – оксидный радикал кумила, $\cdot\text{OH}$ – гидроксильный радикал, $\text{ROO}\cdot$ – пероксидный радикал кумила, ROH – диметилфенилкарбинол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)CH}_3$ – ацетофенон, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}$ – метильный радикал, $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ – пероксидный радикал метила, CH_3OOH – гидропероксид метила, HC(O)H – формальдегид, ROOR – пероксид дикумила, RR – дикумил.

Кинетическая схема окисления кумола, состоящая из реакций (1)-(16) была составлена на основе набора реакций из работ [1, 2-4]. Кроме этого в кинетическую схему также была включена реакция



которая учитывает, что распад гидропероксида кумола может также протекать под действием кислородсодержащих органических соединений, накапливающихся параллельно с гидропероксидом кумола (нерадикальный путь разложения гидропероксида кумола).

Для кинетической схемы, состоящей из реакций (1)-(17), по закону действующих масс были записаны уравнения модели кинетики, которые позволяют рассчитывать изменения концентраций всех компонентов реакционной смеси во времени. Причем уравнение для изменения концентрации кислорода, растворенного в реакционной смеси, было записано так:

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = X + M, \quad (18)$$

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

Для получения формулы расчета M сначала записали уравнение материального баланса по кислороду, содержащемуся в азото-кислородной смеси, для элементарно малого объема реактора (элементарно малый объем представляет собой цилиндр высотой dh):

$$K_y \cdot dF \cdot ([\text{O}_2^g] - m[\text{O}_2]) = -G \cdot d[\text{O}_2^g], \quad (19)$$

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

Решением дифференциального уравнения (19) является уравнение:

$$M = \frac{G([O_2^{g,f}] - m[O_2])(1 - e^{-\frac{K_y F}{G}})}{V}, \quad (20)$$

где множитель $1 - e^{-\frac{K_y F}{G}}$ отражает скорость массопередачи; $[O_2^{g,f}]$ – концентрация кислорода в азото-кислородной смеси на входе в реактор, кмоль/м³; V – объем реактора, м³.

Полученное значение коэффициента массопередачи кислорода из азото-кислородной смеси в реакционную смесь (с учетом аддитивного влияния фазовых диффузионных сопротивлений со стороны жидкости и газа; $K_y = 00046$ м/с) свидетельствует о высокой скорости растворения кислорода в реакционной смеси, достаточной для того, чтобы процесс растворения кислорода в кумоле не оказывал влияния на скорость окисления кумола.

Для определения значений всех констант скоростей реакций решили обратную задачу кинетики. При поиске значений констант скоростей реакций минимизировали по методу прямого поиска нулевого порядка [5] следующий функционал расхождения между рассчитанными по модели и экспериментальными данными:

$$F_2 = \sum_j \sum_i \left(\frac{[ROOH]_{i,j}^{расч.} - [ROOH]_{i,j}^{экс.}}{[ROOH]_{i,j}^{экс.}} \right)^2 + \sum_j \sum_i \left(\frac{W_{i,j}^{расч.} - W_{i,j}^{экс.}}{W_{i,j}^{экс.}} \right)^2, \quad (21)$$

где j – номер экспериментальной кривой, i – номер экспериментальной точки, $[ROOH]$ – концентрация гидропероксида кумола, W – скорость накопления гидропероксида кумола, *расч.* – рассчитанные по модели значения, *экс.* – экспериментальные значения. Реализацию решения обратной кинетической задачи осуществили в программе Wolfram Mathematica [6]. Для численного решения системы жестких дифференциальных уравнений использовался неявный метод BDF (Backward differential formula) [7]. Начальные приближения на значения констант скоростей реакций и найденные в результате решения обратной задачи кинетики константы скоростей реакций процесса окисления кумола и их значения при 383 К и 393 К приведены в табл. 1. Сопоставление экспериментальных данных и данных, рассчитанных по модели с найденными константами скоростей реакций, приведено на рис. 1-3.

Табл. 1. Начальные приближения и результаты решения обратной задачи кинетики

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

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

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

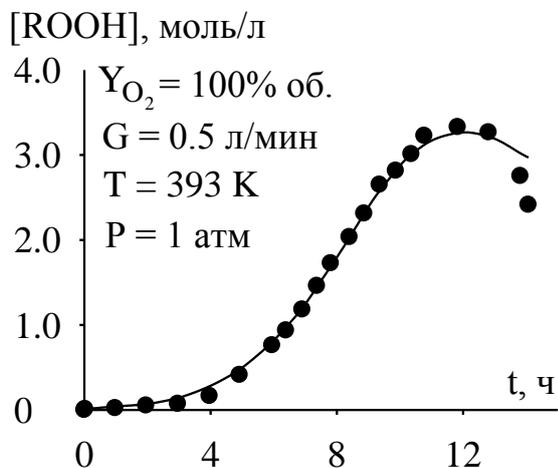


Рис. 1. Кинетика накопления гидропероксида кумола; $[ROOH]_0 = 0$ (здесь и далее обозначение в квадратных скобках означает концентрацию вещества, индекс 0 относится к начальному моменту времени процесса); $[RH]_0 = 7$ моль/л, здесь и далее Y_{O_2} – объемная доля кислорода в азото-кислородной смеси; точки – эксперимент [1]; линии – расчет по модели кинетики

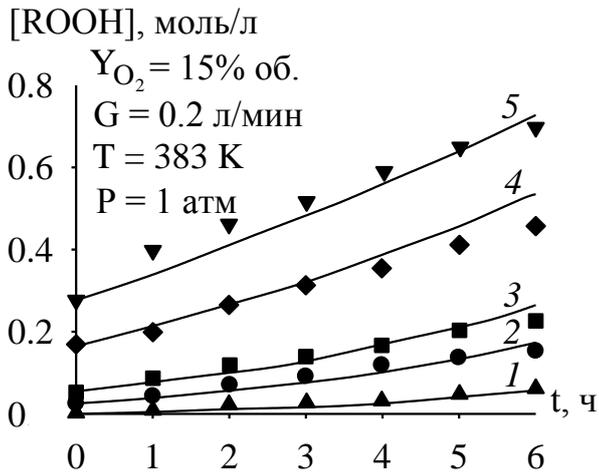


Рис. 2. Кинетика накопления гидропероксида кумола; $[ROOH]_0 = 0$ (1, ▲), 0.025 (2, ●), 0.0536 (3, ■), 0.1686 (4, ◆), 0.28 (5, ▼) моль/л; $[RH]_0 = 6.52$ моль/л; точки – эксперимент³; линии – расчет по модели кинетики

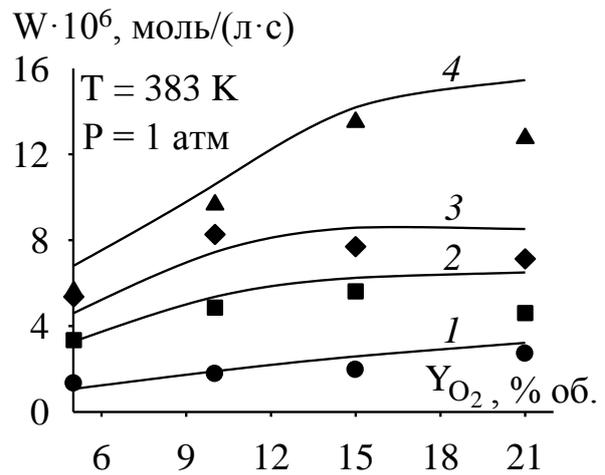


Рис. 3. Зависимость скорости накопления гидропероксида кумола от объемной доли кислорода в азото-кислородной смеси; $[ROOH]_0 = 0$ (1, ●), 0.025 (2, ■), 0.0536 (3, ◆), 0.1686 (4, ▲) моль/л; $[RH]_0 = 6.52$ моль/л; точки – эксперимент; линии – расчет по модели кинетики

На зависимостях скорости накопления гидропероксида кумола от объемной доли кислорода в азото-кислородной смеси можно выделить две области (рис. 4, 5): 1) область, где изменение концентрации кислорода существенно влияет на скорость накопления гидропероксида кумола (▲); 2) область, где изменение концентрации кислорода несущественно влияет на скорость накопления гидропероксида кумола (●). С помощью модели кинетики показано, что окисление кумола может протекать с наибольшей для данной $[ROOH]_0$ скоростью (рис. 3, участки выхода кривых на плато), когда концентрация кислорода в реакционной смеси составляет не менее половины от концентрации кислорода в реакционной смеси, соответствующей установлению равновесия между концентрациями кислорода в жидкой и газовой фазах в отсутствие протекания химических реакций (рис. 4). Этот режим процесса в рассмотренном диапазоне объемной доли кислорода в азото-кислородной смеси 5-21% реализуется, когда концентрация кислорода в азото-кислородной смеси $[O_2^g] \geq 0.1175[ROOH]_0 - 0.0023$ моль/л (при условии, что объемная скорость подачи азото-кислородной смеси в реактор $G = 0.2$ л/мин и объем реактора $V = 5.1 \cdot 10^{-4}$ м³). В противном случае наблюдается заметное понижение скорости накопления гидропероксида кумола относительно максимально возможного значения для данной $[ROOH]_0$. Этот вывод был сделан из того, что расчетные точки на рис. 4 соответствуют конкретным точкам на расчетных кривых на рис. 3: ▲ на рис. 4 – скорость накопления гидропероксида кумола на рис. 3 не максимальна для данной $[ROOH]_0$; ● на рис. 4 – скорость накопления гидропероксида кумола на рис. 3 максимальна для данной $[ROOH]_0$. Инвариантом, определяющим горизонтальную линию разграничения точек ▲ и ● (рис. 4), является $(X \cdot V) / (Y_{O_2} G)$

³ Экспериментальные данные, которые автор диссертации использовал для решения обратных задач кинетики, получили Х.Э. Харлампиди, Н.П. Мирошкин, Н.М. Нуруллина.

$= 0.5$, где $X \cdot V$ – количество кислорода, потребляемое в химических реакциях, $Y_{O_2} G$ – объемная скорость подачи кислорода в реактор. Таким образом, показано что максимальная скорость накопления гидропероксида кумола определяется не значением объемной доли кислорода в азото-кислородной смеси, а объемной скоростью подачи кислорода в реактор.

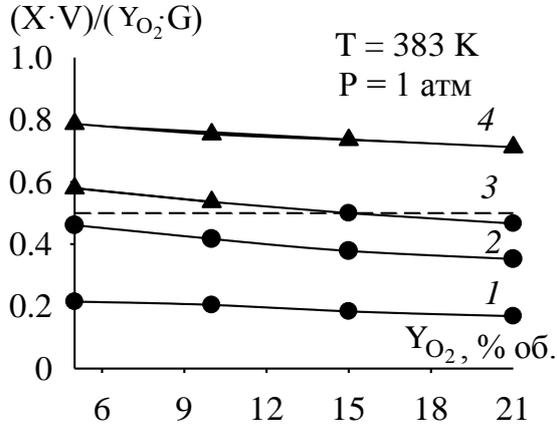


Рис. 4. Доля кислорода, израсходованного на протекание химических реакций процесса окисления кумола, от общего количества кислорода, поступающего в реактор при разных объемных долях кислорода в азото-кислородной смеси; $[ROOH]_0 = 0$ (1), 0.025 (2), 0.0536 (3), 0.1686 (4) моль/л; $[RH]_0 = 6.52$ моль/л; штрих-пунктирная линия соответствует случаю, когда на протекание химической реакции тратится половина от поступающего в реактор кислорода

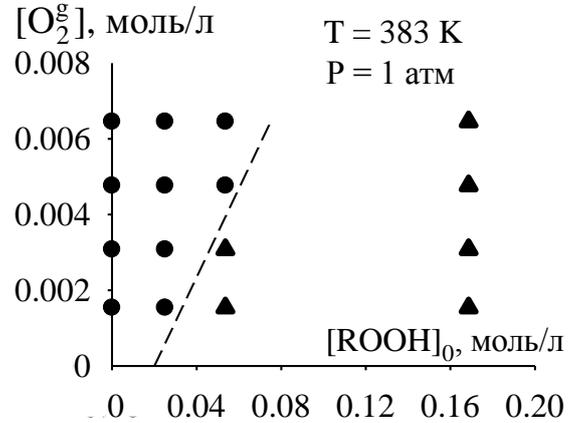
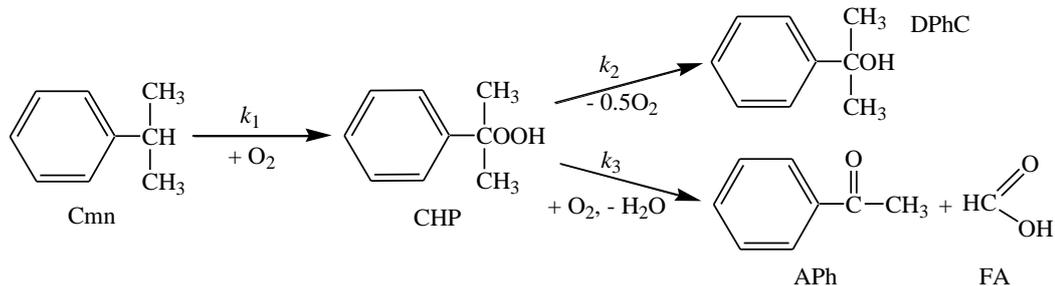


Рис. 5. Начальная концентрация кислорода в азото-кислородной смеси на входе в реактор и начальная концентрация гидропероксида кумола в реакционной смеси в процессе окисления кумола (точки – эксперимент, штрих-пунктирная линия – граница между областями, где возникает и не возникает нехватка кислорода); $[RH]_0 = 6.52$ моль/л

В главе 3 представлена модель кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в стационарном режиме. Модель основана на формально-кинетической схеме процесса:



Формально-кинетическая схема процесса описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{d[Cmn]}{dt} = -k_1[Cmn], \quad (22) \quad \frac{d[CHP]}{dt} = k_1[Cmn] - k_2[CHP] - k_3[CHP], \quad (23)$$

$$\frac{d[DPhC]}{dt} = k_2[CHP], \quad (24) \quad \frac{d[APh]}{dt} = k_3[CHP], \quad (25) \quad \frac{d[FA]}{dt} = k_3[CHP], \quad (26)$$

где k_1, k_2, k_3 – эффективные константы скоростей соответствующих реакций. Обратную задачу кинетики решали методом нелинейного регрессионного анализа [11], минимизируя рас-

хождение между результатами расчета на базе аналитического решения и экспериментальными данными. Найденные аррениусовские параметры эффективных констант скоростей реакций приведены в табл. 2. На рис. 6 представлено сопоставление результатов расчета на базе аналитического решения системы уравнений (22)-(26) и экспериментальных данных. Эксперименты проводились в реакторе колонного типа при температуре и давлении промышленного процесса.

Табл. 2. Аррениусовские параметры эффективных констант скоростей реакций процесса окисления кумола в условиях поддержания предельной концентрации кислорода в кумоле ($k = A \exp(-E_a/(RT))$)

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

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

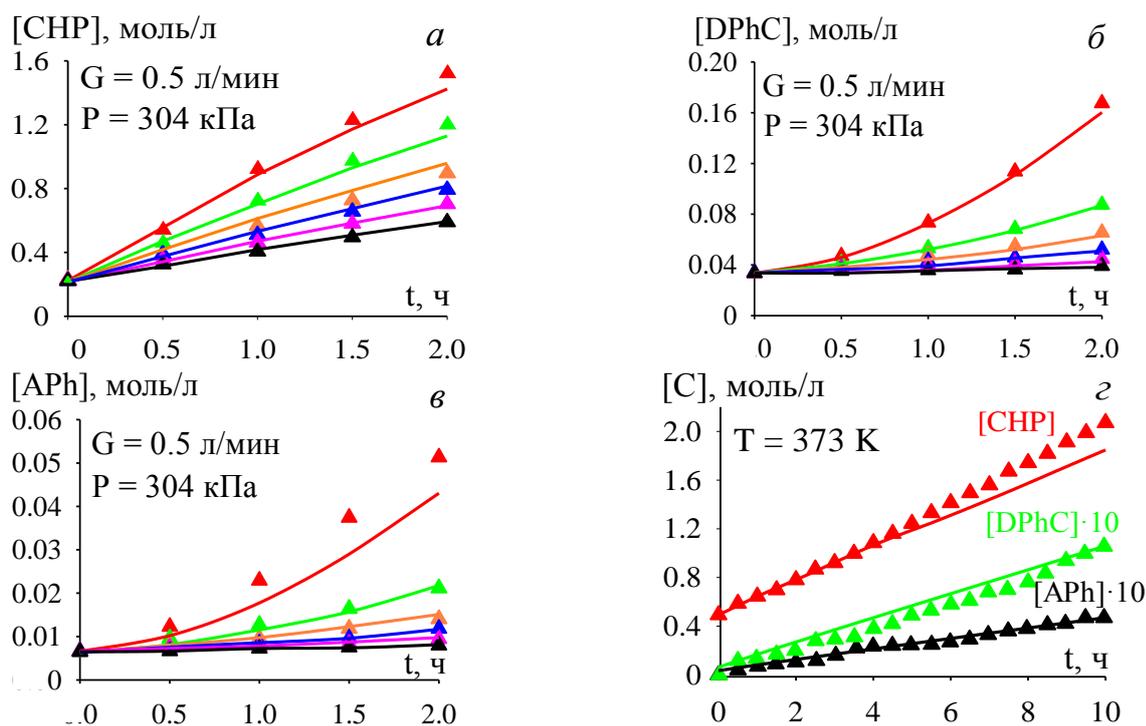


Рис. 6. Изменения концентраций гидропероксида кумола (а), диметилфенилкарбинола (б) и ацетофенона (в): $T = 403$ (\blacktriangle), 395 (\blacktriangle), 390 (\blacktriangle), 385 (\blacktriangle), 380 (\blacktriangle), 375 К (\blacktriangle); $[C_{mn}]_0 = 7$ моль/л, $[CHP]_0 = 0.5$ моль/л, $[DPhC]_0 = 0.033$ моль/л, $[APh]_0 = 0.007$ моль/л, $[FA]_0 = 0$ моль/л; изменения концентраций гидропероксида кумола (\blacktriangle), диметилфенилкарбинола (\blacktriangle) и ацетофенона (\blacktriangle) (г): $[C_{mn}]_0 = 6.2$ моль/л, $[CHP]_0 = 0.5$ моль/л, $[DPhC]_0 = 0$ моль/л, $[APh]_0 = 0$ моль/л, $[FA]_0 = 0$ моль/л; точки – эксперимент (а, б, в – наши данные, г – данные [12]); линии – расчет по модели кинетики

Оптимизацию промышленно реализуемого процесса окисления кумола проводили с точки зрения поиска компромисса между значениями конверсии кумола и селективности процесса и, одновременно, с точки зрения минимума общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола.

Для количественной оценки влияния количества реакторов в каскаде и температуры в них использовали следующий критерий – общегодовые затраты на единицу производимого целевого продукта (гидропероксида кумола)⁴ [13]:

$$TAC = \left(\frac{\text{кап.затраты}(\$)}{r(\text{год})} + \text{экс.затраты} \left[\frac{\$}{\text{год}} \right] \right) / \text{СНР} \left[\frac{\text{кг}}{\text{год}} \right], \quad (27)$$

где кап. затраты – капитальные затраты (затраты на реакторы и колонну разделения, затраты на тарелки колонны разделения и теплообменники); r – срок окупаемости (3 года); экс. затраты – эксплуатационные затраты (пар низкого давления, охлаждающая вода, хладагент); СНР – производительность процесса по гидропероксиду кумола.

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

Для каскада из трех реакторов наблюдается наиболее низкое минимальное значение общегодовых затрат на единицу произведенного гидропероксида кумола (0.1376 \$/кг) при температуре реакционной смеси, усредненной по всем реакторам каскада, $T = 372 \text{ K}$ – см. рис. 7. Дальнейшее увеличение количества реакторов (каскад из четырех реакторов) приводит к смещению наименьшего значения общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола в область более высокой селективности при меньшей конверсии кумола по сравнению с каскадом из трех реакторов. Вследствие этих изменений для каскада из четырех реакторов минимальное значение общегодовых затрат увеличивается по сравнению с процессом, проводимом в каскаде из трех реакторов. Это говорит о том, что для процесса окисления кумола каскад из трех реакторов является наиболее оптимальным, дальнейшее увеличение числа реакторов в каскаде не имеет экономического смысла.

⁴ Чем меньше показатель TAC (от англ. Total Annual Cost), тем экономически выгоднее проводить окисление кумола до гидропероксида кумола.

При этом с точки зрения оптимальной экономики процесса не имеет значения, в каком температурном режиме окислять кумол до гидропероксида кумола: при одинаковой температуре реакционной смеси во всех трех реакторах каскада (см. рис. 8), при ее понижении (см. рис. 9) или повышении (см. рис. 10) от реактора к реактору, – так как при этом не наблюдается уменьшения минимального значения общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола.

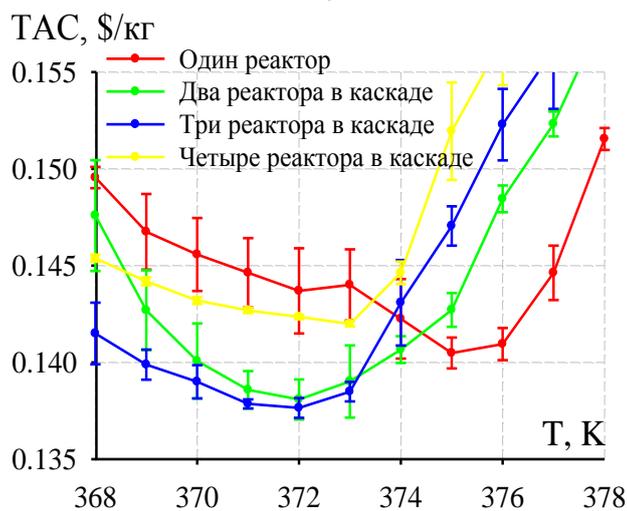
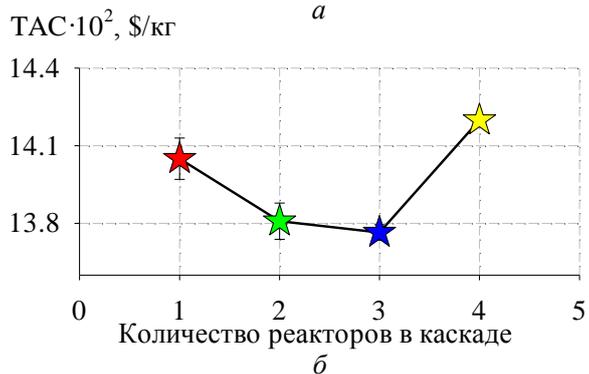
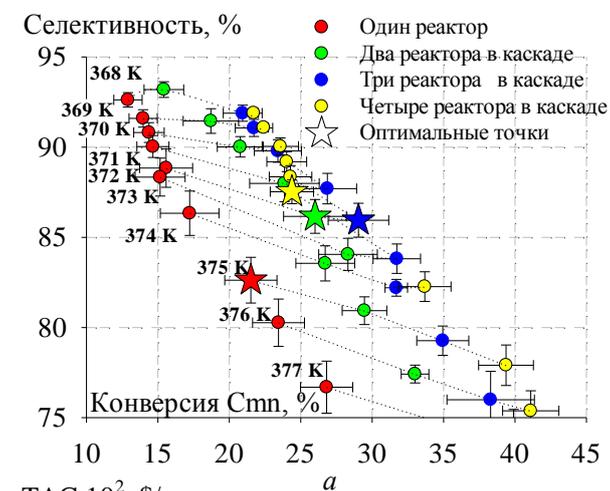


Рис. 7. Зависимости селективности от конверсии кумола в процессе окисления кумола (указаны средние температуры реакционной смеси в реакторах; штрих-пунктирные линии соединяют случаи с одинаковыми средними температурами реакционной смеси в реакторах при разных количествах реакторов в каскаде) (а); зависимость оптимальных точек, соответствующих минимальному значению общегодовых затрат, от количества реакторов в каскаде (б)

Рис. 8. Влияние температуры реакционной смеси в реакторах колонного типа на общегодовые затраты на единицу производимого гидропероксида кумола; температура реакционной смеси во всех реакторах каскада одинакова; здесь и далее для каждой точки приведены диапазоны результатов расчета, полученных при различных начальных приближениях

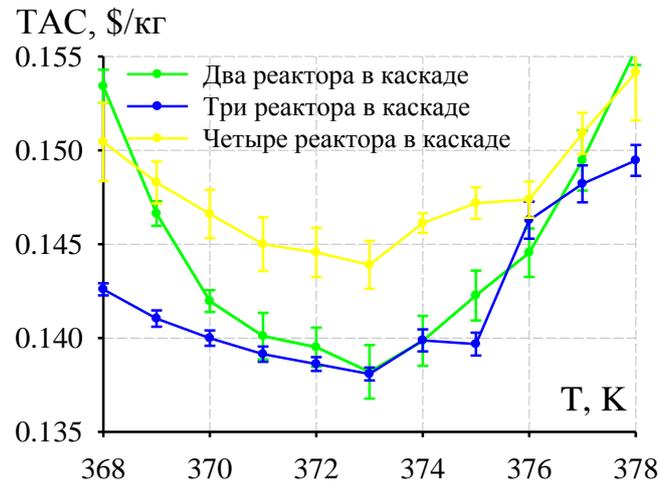


Рис. 9. Влияние температуры реакционной смеси в реакторах колонного типа на общие затраты на единицу производимого гидропероксида кумола; температура реакционной смеси в каждом следующем реакторе понижается на 1 К (по оси абсцисс указаны температуры реакционной смеси только в первом реакторе)

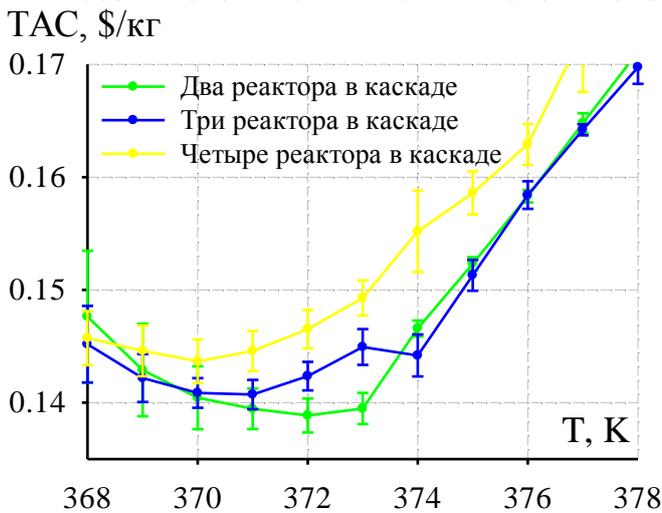


Рис. 10. Влияние температуры реакционной смеси в реакторах колонного типа на общие затраты на единицу производимого гидропероксида кумола; температура реакционной смеси в каждом следующем реакторе повышается на 1 К (по оси абсцисс указаны температуры реакционной смеси только в первом реакторе)

В главе 4 представлена модель кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме. Технологическая схема процесса окисления кумола, на основании которой в Aspen HYSYS реализована модель кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, представлена на рис. 11.

Применяемый в диссертации целостный подход в построении модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, позволяет осуществлять управление внутренними граничными условиями – параметрами промежуточных потоков (рис. 11). Они, в конечном итоге, определяют результирующую скорость протекания химической реакции в реакторах. Контролируемость параметров промежуточных потоков обеспечивается контурами регулирования, входящими в систему управления химико-технологическим процессом. Кроме оборудования и потоков, на рис. 11 показана система управления в масштабах всего предприятия, разработанная для процесса окисления кумола с использованием методологии управления технологическим процессом.

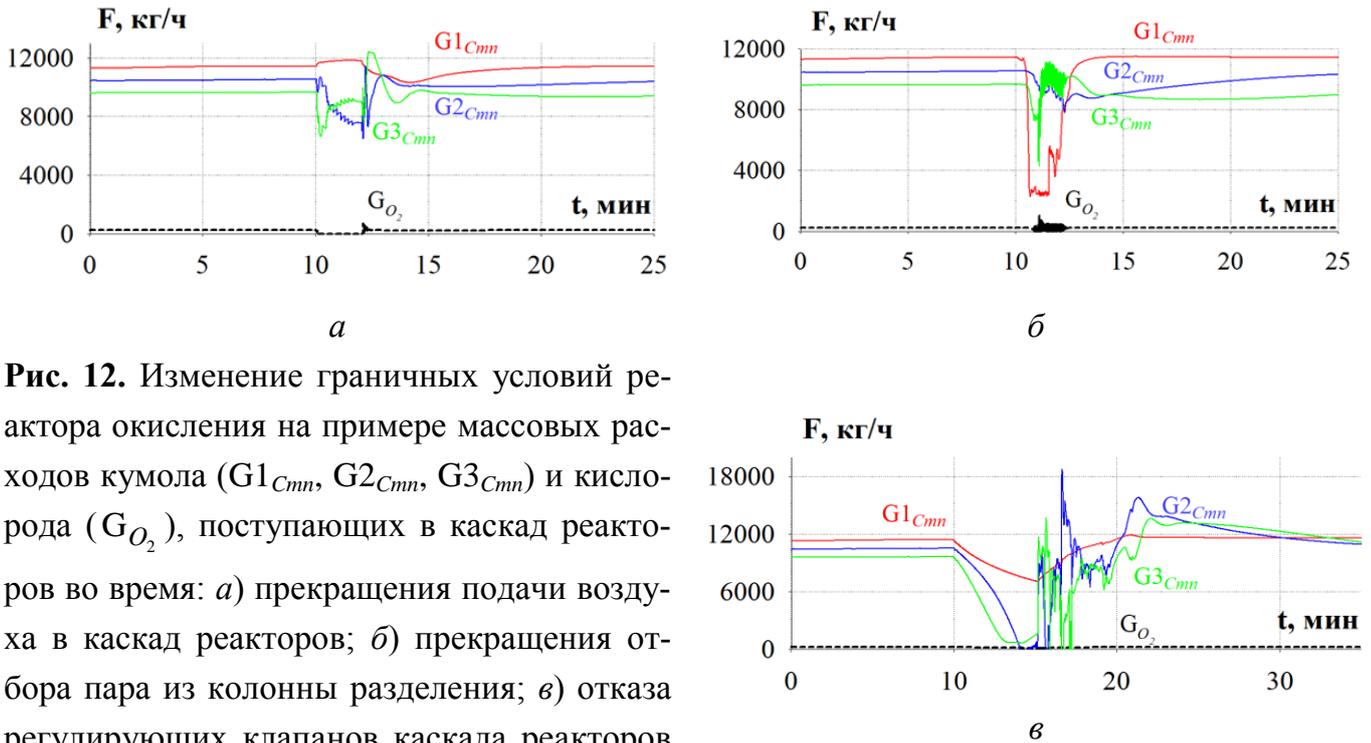


Рис. 12. Изменение граничных условий реактора окисления на примере массовых расходов кумола ($G1_{Cmn}$, $G2_{Cmn}$, $G3_{Cmn}$) и кислорода (G_{O_2}), поступающих в каскад реакторов во время: а) прекращения подачи воздуха в каскад реакторов; б) прекращения отбора пара из колонны разделения; в) отказа регулирующих клапанов каскада реакторов на выходе абгазов

На модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, проводили оценку чувствительности граничных условий (переменных процесса) на вероятные отказы (отключение насоса, повышение давления и т.п.) путем симуляций. В диссертации расчет чувствительности S последствий k -го отказа к отклонению значений граничных условий реакторов каскада производили с помощью формулы:

$$S_k = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|PV_{i,k}^{max}| - SP_{i,k}}{SP_{i,k}^{max} - SP_{i,k}^{min}}}{n}, \quad i = TIC - 100, TIC - 101, \dots, n, \quad (28)$$

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

Результаты анализа чувствительности последствий k -го отказа к отклонению значений граничных условий реакторов каскада показывают, что наибольшие возмущения на стационарное состояние процесса оказывают отказы, связанные: 1) с отказами, которые происходят на линии рециркуляции кумола; 2) с прекращением сброса давления из процесса окисления кумола; 3) с прекращением подачи сырья (шихты и воздуха) в каскад реакторов.

Все эти случаи объединяет то, что отклонения в течение аварийных ситуаций вызывают немедленное нарушение стационарного режима процесса окисления кумола, так как во время этих отказов происходит сильное нестационарное изменение граничных условий реакторов каскада. На рис. 12 представлено изменение граничных условий реактора окисления на примере массовых расходов кумола ($G1_{Cmn}$, $G2_{Cmn}$, $G3_{Cmn}$) и кислорода (G_{O_2}), поступающих в каскад ре-

акторов во время: 1) прекращения подачи воздуха в каскад реакторов (рис. 12а); 2) прекращения отбора пара из колонны разделения (рис. 12б); 3) отказа регулирующих клапанов каскада реакторов на выходе абгазов (рис. 12в).

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

1) ввести в процесс окисления кумола промежуточные емкости на линии рециркуляции кумола, которые будут выполнять задачу буферизации массы и энергии; причем чем больше будут объемы этих емкостей, тем дольше процесс окисления кумола будет способен сохранять свое стационарное состояние, поэтому задача сепараторов V-100, V-101 (рис. 11) заключается не только в сепарации пара от жидкости, но и в буферизации определенного количества жидкости;

2) перевести контуры регулирования массового расхода воздуха RATO-100, RATO-101, RATO-102 (рис. 11) в ручной режим и постепенно снижать массовый расход воздуха во избежание его чрезмерных флуктуаций.

Очевидно, что при возникновении аварийных ситуаций, связанных с прекращением сброса давления из процесса окисления кумола, в первую очередь, следует отключить источники давления (насос P-100 и компрессор K-100, см. рис. 11). Причем данные аварийные ситуации еще осложнены тем, что последующий неосторожный запуск динамического оборудования (насоса, компрессора) может за собой повлечь еще большие последствия, чем сам отказ.

Во время прекращения подачи сырья (шихты и/или воздуха) в каскад реакторов следует отметить важность перевода контуров регулирования массового расхода воздуха RATO-100, RATO-101, RATO-102 (рис. 11) в ручной режим.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С помощью основанной на радикально-цепной кинетической схеме модели кинетики окисления кумола, которое протекает в лабораторных условиях в стационарном режиме показано, что кислород растворяется в реакционной смеси с достаточно высокой скоростью, чтобы скорость окисления кумола не зависела от скорости растворения кислорода в реакционной смеси и определялась объемной скоростью подачи кислорода в реактор, а не объемной долей кислорода в азото-кислородной смеси. Наибольшая для данной начальной концентрации гидропероксида кумола $[ROOH]_0$ скорость окисления кумола достигается, когда концентрация кисло-

рода в реакционной смеси составляет не менее половины от концентрации кислорода в реакционной смеси, соответствующей установлению равновесия между концентрациями кислорода в жидкой и газовой фазах в отсутствие протекания химических реакций. Этот режим процесса в рассмотренном диапазоне объемной доли кислорода в азото-кислородной смеси 5-21% реализуется, когда концентрация кислорода в азото-кислородной смеси $[O_2^g] \geq 0.1175[ROOH]_0 - 0.0023$ моль/л (при условии, что объемная скорость подачи азото-кислородной смеси в реактор $G = 0.2$ л/мин и объем реактора $V = 5.1 \cdot 10^{-4}$ м³).

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

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

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

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

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

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

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

Дальнейшее развитие исследования заключается в распространении полученных в диссертации концептуальных представлений о регулировании скорости окисления кумола за счет вли-

яющих на концентрацию кислорода в реакционной смеси факторов, о промышленной реализации и безопасном ведении некаталитического процесса на процессы каталитического окисление кумола.

Цитируемые работы

1. K. Hattori [et al.] // J. Chem. Eng. of Japan. – 1970. – V. 3, №1. – P. 72-78.
2. P. Andrigo [et al.] // Chem. Eng. Sci. – 1992. – V. 47, №9-11. – P. 2511-2516.
3. A. Bhattacharya // Chem. Eng. J. – 2008. – V. 137, №2. – P. 308-319.
4. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005. – 1024 p.
5. E.D. Dolan [et al.] // SIAM J. Optim. – 2003. – V. 14, №2. – P. 567-583.
6. Hands-on start to Wolfram Mathematica and programming with the Wolfram language / C. Hastings [et al.]. – 2nd ed. – Champaign (IL, USA): Wolfram Media, 2016. – 484 p.
7. Computer methods for ordinary differential equations and differential-algebraic equations / U.M. Ascher, L.R. Petzold. – Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 1998. – 331 p.
8. Polymer handbook / J. Brandrup [et al.]. – 4th ed. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. – 2288 p.
9. Comprehensive chemical kinetics: in 22 v. V. 16. Liquid-phase oxidation / ed. by C.H. Bamford, C.F.H. Tipper. – Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Co., 1980. – P. 1-87.
10. D.G. Hendry // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – V. 89, №21. – P. 5433-5438.
11. Numerical methods for chemical engineers using Excel®, VBA, and MATLAB® / V.J. Law. – BR.: CRC Press, 2013. – 227 p.
12. M. Weber // Chem. Eng. Technol. – 2002. – V. 25, №5. – P. 553-558.
13. K.M. Guthrie // Chem. Eng. – 1969. – №76. – P. 114-142.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

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

1. Kharlampidi, Kh.E. The kinetic modeling of cumene oxidation taking into account oxygen mass transfer / Kh.E. Kharlampidi, K.A. Tereshchenko, **T.Sh. Nurmurodov**, D.A. Shiyan, N.P. Miroshkin, N.N. Ziyatdinov, A.S. Ziganshina, N.M. Nurullina, S.L. Khursan, N.V. Ulitin // Chemical Engineering Journal. – 2020. – V. 392. – Article 123811. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123811>
2. 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>

Материалы конференций

1. Нурмуродов, Т.Ш. Кинетика с учетом массопередачи кислорода и дизайн химико-технологического процесса окисления кумола / Т.Ш. Нурмуродов, Н.В. Улитин // XXXI Менделеевская школа-конференция молодых ученых (Москва, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Некоммерческое партнерство «Содействие химическому и экологическому образованию», 12-14 мая 2021 г.): сб. мат-в. – М.: Издательство «Перо», 2021. – С. 115.

2. Нурмуродов, Т.Ш. Влияние концентрации кислорода в азото-кислородной смеси на скорость окисления кумола / Т.Ш. Нурмуродов, Н.В. Улитин, Н.А. Новиков, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампиди // VII Всероссийская (заочная) молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, Башкирский государственный университет, 19-20 мая 2022 г.): сб. тез. докл. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2022. – С. 105-106.

3. Нурмуродов, Т.Ш. Кинетическое моделирование окисления кумола с учетом массопередачи кислорода / Т.Ш. Нурмуродов, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Н.А. Новиков, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампиди // Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (Ярославль, Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 21 апреля 2022 г.): сб. тез. докл. – Ярославль: ЯрГУ, 2022. – С. 61.

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

5. Нурмуродов, Т.Ш. Концептуальное проектирование процесса окисления кумола / Т.Ш. Нурмуродов, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Н.А. Новиков, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампиди // Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (Ярославль, Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 21 апреля 2022 г.): сб. тез. докл. – Ярославль: ЯрГУ, 2022. – С. 62.

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

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

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

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

9. Нурмуродов, Т.Ш. Целостный подход к проектированию, контролю и анализу безопасности процесса окисления кумола / Т.Ш. Нурмуродов, Н.В. Улитин, Н.А. Новиков, Х.Э. Харлампиدي, Д.А. Шиян, К.А. Терещенко // VII Всероссийская (заочная) молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, Башкирский государственный университет, 19-20 мая 2022 г.): сб. тез. докл. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2022. – С. 104.

10. Нурмуродов, Т.Ш. Общезаводской контроль и безопасность процесса окисления кумола / Т.Ш. Нурмуродов, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Н.А. Новиков, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампиدي // Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (Ярославль, Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 21 апреля 2022 г.): сб. тез. докл. – Ярославль: ЯрГУ, 2022. – С. 63.