

На правах рукописи



Залялиев Ильдар Наилевич

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

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань-2026

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:

Хайруллина Вероника Радиевна

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

Борецкая Августина Вадимовна

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

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва

Защита диссертации состоится 19 июня 2026 года в 12³⁰ 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=179013&id_cat=141

Автореферат разослан « ____ » _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.312.03,
кандидат химических наук, доцент



Н.М. Нуруллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Гидропероксидный метод получения окиси пропилена¹ и стирола (Halcon-процесс) включает стадии жидкофазного окисления этилбензола кислородом воздуха с образованием гидропероксида этилбензола, эпоксиديрования пропилена гидропероксидом этилбензола с образованием окиси пропилена и метилфенилкарбинола, дегидратации метилфенилкарбинола с образованием стирола, гидрирования ацетофенона в метилфенилкарбинол.

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

В многочисленных литературных источниках в качестве гетерогенных и гомогенных катализаторов окисления этилбензола рассматриваются соли и комплексы переходных металлов Ni, Co, Mn, Cu, Fe, щелочных металлов, оксиды металлов, молекулярные сита, фталимидные катализаторы. Одними из активных катализаторов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов являются соединения непереходных металлов. Их преимущества: хорошая растворимость в углеводородах, простота способов получения, невысокая стоимость. Использование соединений непереходных металлов в окислении алкилароматических углеводородов позволяет проводить процессы при невысоких температурах и атмосферном давлении. В качестве гомогенных катализаторов окисления углеводородов применяются карбоксилаты, нафтенаты, стеараты, металлокомплексы краун-эфиров. В частности, в работах Х.Э. Харлампиدي и Н.В. Улитина с соавторами показано, что 2-этилгексаноаты металлов 2 и 12 групп и комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы хорошо зарекомендовали себя как гомогенные катализаторы окисления кумола². Но, поскольку строение этилбензола отличается от строения кумола, закономерности влияния этих катализаторов на окисление кумола кислородом воздуха нельзя однозначно переносить на окисление этилбензола. Поэтому целесообразными и **актуальными** являются исследование кинетики окисления этилбензола кислородом воздуха в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы и оценка перспектив применения этих катализаторов в промышленном процессе. В связи с этим **целью настоящей диссертации** стало выявление с помощью кинетического моделирования реакций, являющихся ключевыми в отношении каталитического влияния 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы на кинетику окисления этилбензола.

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

- 1) построение кинетической модели каталитического окисления этилбензола и определение ее параметров в результате решения обратных кинетических задач;
- 2) проведение кинетического моделирования, в результате которого:

¹ В зарубежной и отечественной научной и патентной литературе также применяются следующие синонимичные названия: пропилен окись, оксид пропилена, пропиленоксид, propylene oxide. В настоящей диссертации используется название «окись пропилена», как это установлено в ГОСТ 23001-88.

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

- сформирован массив данных, характеризующий особенности кинетики окисления этилбензола в присутствии исследуемых катализаторов;
- интерпретировано влияние исследуемых катализаторов на кинетику окисления этилбензола;
- установлены особенности возможного использования исследуемых катализаторов в промышленном процессе окисления этилбензола;

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

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

Научная новизна работы

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

В результате кинетического моделирования получен массив данных, характеризующий особенности кинетики окисления этилбензола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы как катализаторов.

Показано:

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

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

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

- каталитическая активность 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп в процессе окисления этилбензола определяется совокупностью факторов: кислотностью по Льюису у ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и электронной d^{10} -конфигурацией у ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} ; факторов, зависящих от температуры процесса и начальной концентрации катализатора – балансом между активными индивидуальными молекулами и неактивными олигомерными структурами катализаторов и дезактивацией катализаторов продуктами процесса; каталитическая активность комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы в окислении этилбензола определяется в зависимости от температуры процесса и начальной концентрации катализатора соотношением

стабильности комплексов и кислотности по Льюису; объединенные ряды каталитической активности 2-этилгексаноатов металлов 2 группы и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы отражают конкуренцию этих факторов.

Теоретическая и практическая значимость работы

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

По результатам кинетического моделирования установлено:

- для использования в промышленном процессе окисления этилбензола (428 К, объемная скорость подачи воздуха в реактор $0.018 \text{ м}^3/\text{ч}$, начальные концентрации этилбензола и гидропероксида этилбензола 8.163 и 0.022 моль/л) могут быть рекомендованы 2-этилгексаноат Sr и комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ca при их начальной концентрации 5 ммоль/л (это значение принято оптимальным, поскольку при начальной концентрации катализатора 1 ммоль/л время достижения конверсии этилбензола 10% уменьшается незначительно по сравнению с некаталитическим процессом, а при начальной концентрации катализатора 10 ммоль/л резко снижается селективность), так как они обеспечивают селективность на уровне некаталитического процесса (около 83%) и сильнее остальных катализаторов сокращают время достижения конверсии этилбензола 10%, характерной для промышленного процесса, – с 1.5 ч (без катализатора) до 0.86 и 0.5 ч соответственно;

- 2-этилгексаноаты Mg, Ca, Sr, Cd и комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca, Sr, Ba дезактивируются за 1 час процесса окисления этилбензола, 2-этилгексаноаты Ba и Zn – за 4 часа (428 К, 1 атм, объемная скорость подачи воздуха в реактор $0.018 \text{ м}^3/\text{ч}$, начальные концентрации этилбензола, гидропероксида этилбензола и катализаторов 8.163 моль/л, 0.022 моль/л и 5 ммоль/л соответственно), то есть эти катализаторы не должны оказывать влияния на дальнейшие превращения гидропероксида этилбензола при эпоксирировании пропилена в Halcon-процессе.

Методология и методы исследования

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

Положения, выносимые на защиту

1. Интерпретация влияния катализаторов на кинетику окисления этилбензола с помощью кинетического моделирования.

2. Целесообразность и особенности применения катализаторов в промышленном процессе окисления этилбензола.

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

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

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

Соответствие специальности

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

Апробация результатов работы

Результаты обсуждались на XXXIV Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2024), II Международной научной студенческой конференции, посвященной 220-летию Казанского (Приволжского) федерального университета «Актуальные вопросы химии 21 Века» (Казань, 2024), IX Всероссийской научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2024), VIII Всероссийской молодежной научной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2024).

Публикации

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

Структура и объем работы

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 представлен обзор и анализ источников по вопросам промышленной востребованности процесса окисления этилбензола молекулярным кислородом, катализа окисления этилбензола и кинетического моделирования процессов окисления углеводородов.

В главе 2 описаны методики подготовки исходных веществ, проведения кинетических экспериментов и анализа полученных данных. Все экспериментальные данные получили С.Н. Тунцева, Н.М. Нуруллина, Т.Л. Пучкова, М.А. Бочков, Х.Э. Харлампики. Эти данные автор диссертации использовал для решения обратных кинетических задач.

В главе 3 представлены результаты диссертации и их анализ. Решение первой задачи диссертации осуществили следующим образом. Сначала реакции кинетической схемы окисления этилбензола, катализируемого 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп, записали по аналогии с реакциями известной^[1] кинетической схемы окисления кумола, катализируемого этими же соединениями. Для кинетической схемы окисления этилбензола, катализируемого комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы, осуществили то же самое, оттолкнувшись от известной кинетической схемы окисления кумола, катализируемого этими же комплексами^[2]. Каждую из полученных кинетических схем дополнили характерными для процесса окисления этилбензола реакциями (12), (14), (15), (16). Кроме того, поскольку в литературе^[3] показано взаимодействие анионных полимеров, содержащих фрагменты нафто-18-краун-6, с солями щелочных и щелочноземельных металлов, в кинетическую схему окисления этилбензола, катализируемого комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы, добавили реакции (18)-(20).

Далее по закону действующих масс на основе предложенных кинетических схем записали кинетические модели окисления этилбензола, катализируемого 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп, и окисления этилбензола, катализируемого комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы. Модели представляют собой системы нелинейных дифференциальных уравнений, отражающих скорости изменения концентраций всех веществ реакционной смеси в течение процессов.

Кинетические модели, построенные на основе рассматриваемых схем, будут описывать и кинетику окисления этилбензола, и кинетику разложения гидропероксида этилбензола. Ключе-

вым параметром здесь является скорость изменения концентрации кислорода в реакционной смеси за счет его растворения в ней, фигурирующая в уравнении изменения концентрации растворенного в реакционной смеси кислорода:

$$d[O_2]/dt = X + M,$$

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

$M = G([O_2^g] - m[O_2])(1 - \exp(-K_y U/G)) / V$ – скорость изменения концентрации кислорода за счет его растворения в реакционной смеси (здесь G – объемная скорость подачи газовой фазы (воздуха) в реактор, м³/с; $[O_2^g]$ – концентрация кислорода в газовой фазе на входе в реак-

тор, моль/л; $[O_2]$ – концентрация кислорода в жидкой фазе (реакционной смеси), моль/л; m – коэффициент распределения Генри; K_y – общий коэффициент массопередачи кислорода из газовой фазы в жидкую, м/с; U – общая площадь поверхности массопереноса кислорода из газовой фазы в жидкую, м²; V – заполненный объем реактора, м³), моль/(л·с)^[4]. Если газовая фаза подается в реактор (окисление этилбензола), то $M \neq 0$, если же газовая фаза не подается в реактор (разложение гидропероксида этилбензола), то $M = 0$.

Температурные зависимости констант скоростей реакций кинетических схем записали по уравнению Аррениуса $k = A \cdot \exp(-E/(RT))$, где A – предэкспоненциальный множитель (его размерность соответствует размерности константы скорости реакции: 1/с – мономолекулярная реакция; л/(моль·с) – бимолекулярная реакция); E – энергия активации, Дж/моль; $R = 8.31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

Для определения параметров A и E решали обратные кинетические задачи. Обратная кинетическая задача – это задача определения таких параметров кинетической модели, при которых расхождение между данными, рассчитанными с использованием модели, и экспериментальными данными минимально. Оптимизационный перебор значений A и E осуществляли методом прямого поиска нулевого порядка (методом Хука-Дживса)^[5], который уже использовался при решении обратной кинетической задачи для процесса окисления кумола^[1].

Всю программную реализацию кинетического моделирования при решении обратных (определение A и E) и прямых (вычислительные эксперименты с использованием моделей) кинетических задач осуществили в программе компьютерной алгебры Wolfram Mathematica. Численное решение моделей осуществляли неявным методом BDF 5-го порядка, который хорошо подходит для решения жестких систем дифференциальных уравнений.

Сопоставление экспериментальных данных и данных, рассчитанных по моделям, представлено на примере кинетики образования гидропероксида этилбензола на рис. 1 для окисления этилбензола, катализируемого 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп, и на рис. 2 для окисления этилбензола, катализируемого комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы. Кинетические модели в пределах средней относительной погрешности 25% (это значение является предельным, его рассчитали на основе серии параллельных экспериментов) в целом удовлетворительно описали экспериментальные данные окисления этилбензола и разложения гидропероксида этилбензола.

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

щая обе схемы, представлена в табл. 1. Полученные в результате решения обратных кинетических задач значения А и Е представлены в табл. 2.

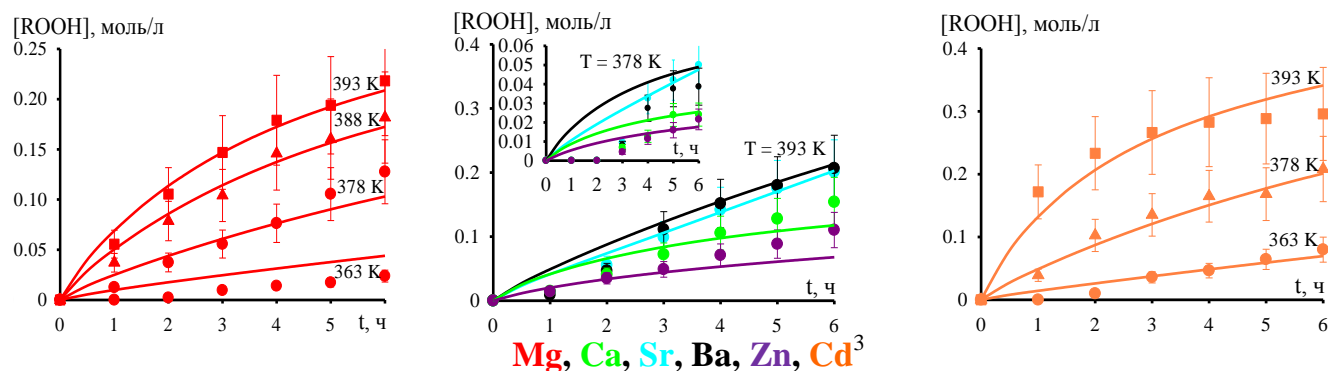


Рис. 1. Кинетика образования гидропероксида этилбензола в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп (условия: $G = 0.3$ л/мин = 0.018 м³/ч, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0): точки – эксперимент, линии – расчет по модели

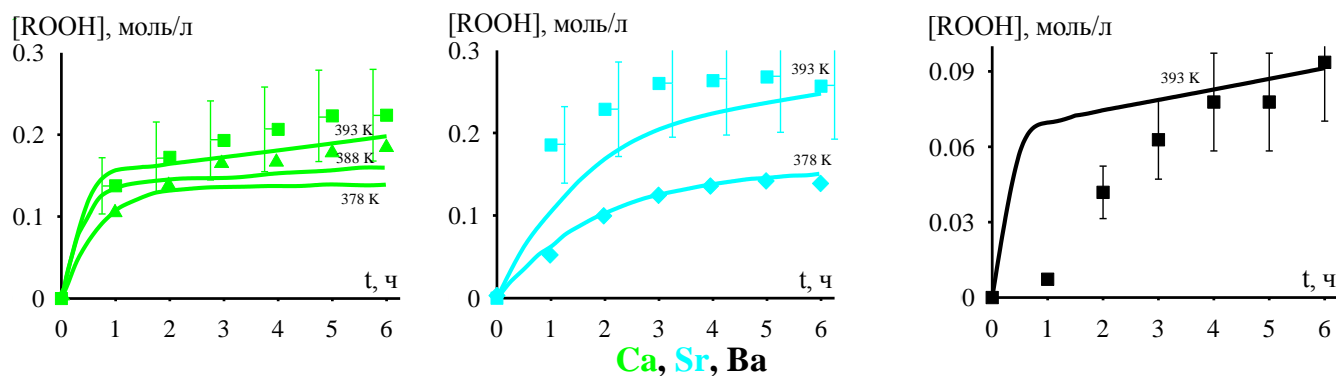


Рис. 2. Кинетика образования гидропероксида этилбензола в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы (условия: $G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, начальные концентрации этилбензола $[RH]_0 = 8.17$ моль/л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

Решение второй задачи диссертации осуществили следующим образом. В промышленности конверсия этилбензола в окислении этилбензола обычно составляет около 10%, а максимальная селективность достигает 85% при температурах 413-433 К. Есть данные, что при пятичасовом окислении этилбензола оптимальная температура составляет 421 К, при этом конверсия этилбензола – 11%, а селективность – 95%. В связи с этим, прежде чем интерпретировать влияние катализаторов на кинетику окисления этилбензола с помощью кинетического моделирования, решили определить оптимальную температуру некаталитического окисления этилбензола. Для этого на кинетической модели провели вычислительные эксперименты по исследованию влияния температуры на следующие показатели некаталитического окисления этилбензола (рис. 3): концентрация гидропероксида этилбензола; конверсия этилбензола; селективность.

В итоге показано, что оптимальная температура проведения окисления этилбензола составляет 428 К: она обеспечивает при конверсии этилбензола 10% максимальную селективность 84%. Повышение конверсии этилбензола выше 10% приводит к снижению селективности, что говорит о сильном распаде гидропероксида этилбензола. Именно поэтому в промышленности стремятся поддерживать конверсию на уровне не более 10%. В дальнейшем для проведения вычислительных экспериментов на кинетической модели, результаты которых представлены ниже, использовали температуру 428 К.

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

Табл. 1. Кинетические схемы и кинетическая модель процессов окисления этилбензола, катализируемых 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп и комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы

Реакции	Кинетическая модель
1	2
Образование промежуточных аддуктов: $\text{RH} + \text{Cat} \xrightleftharpoons[k_{1'}]{k_1} \text{RH} \cdot \text{Cat},$ $\text{ROOH} + \text{Cat} \xrightleftharpoons[k_{2'}]{k_2} \text{ROOH} \cdot \text{Cat}.$	$\frac{d[\text{RH}]}{dt} = -k_1[\text{RH}][\text{Cat}] + k_{1'}[\text{RH} \cdot \text{Cat}] - k_3[\text{RH}][\text{O}_2] -$ $-k_{10}[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet],$ $\frac{d[\text{Cat}]}{dt} = -k_1[\text{RH}][\text{Cat}] + k_{1'}[\text{RH} \cdot \text{Cat}] - k_2[\text{ROOH}][\text{Cat}] +$ $+ k_2'[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] + k_4[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2] +$ $+ k_6[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] + 2k_8[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]^2 +$ $+ k_{11}[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{ROO}^\bullet] - k_{17}[\text{Cat}] -$ $- \delta k_{18}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{Cat}],$ $\frac{d[\text{RH} \cdot \text{Cat}]}{dt} = k_1[\text{RH}][\text{Cat}] - k_{1'}[\text{RH} \cdot \text{Cat}] -$ $- k_4[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2] - k_{11}[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{ROO}^\bullet] -$ $- \delta k_{19}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{RH} \cdot \text{Cat}],$ $\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = -k_2[\text{ROOH}][\text{Cat}] + k_2'[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] -$ $- k_5[\text{ROOH}] - 2k_7[\text{ROOH}]^2 + k_{10}[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet] +$ $+ k_{11}[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{ROO}^\bullet] + k_{13}[\text{R}^\bullet][\text{OOH}],$ $\frac{d[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]}{dt} = k_2[\text{ROOH}][\text{Cat}] - k_2'[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] -$ $- k_6[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] - 2k_8[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]^2 -$ $- \delta k_{20}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{ROOH} \cdot \text{Cat}],$ $\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -k_3[\text{RH}][\text{O}_2] - k_4[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2] - k_9[\text{R}^\bullet][\text{O}_2] +$ $+ k_{14}[\text{ROO}^\bullet][\text{OH}] + \text{M},$ $\frac{d[\text{R}^\bullet]}{dt} = k_3[\text{RH}][\text{O}_2] + k_4[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2] - k_9[\text{R}^\bullet][\text{O}_2] +$ $+ k_{10}[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet] + k_{11}[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{ROO}^\bullet] -$ $- k_{13}[\text{R}^\bullet][\text{OOH}],$ $\frac{d[\text{OOH}]}{dt} = k_3[\text{RH}][\text{O}_2] + k_4[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{O}_2] -$ $- k_{13}[\text{R}^\bullet][\text{OOH}],$ $\frac{d[\text{RO}^\bullet]}{dt} = k_5[\text{ROOH}] + k_6[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] + k_7[\text{ROOH}]^2 +$ $+ k_8[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]^2 - k_{15}[\text{RO}^\bullet][\text{OH}] - 2k_{16}[\text{RO}^\bullet]^2,$
Зарождение цепей: $\text{RH} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_3} \text{R}^\bullet + \text{OOH}^\bullet,$ $\text{RH} \cdot \text{Cat} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_4} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{OOH}^\bullet + \text{Cat},$ $\text{ROOH} \xrightarrow{k_5} \text{RO}^\bullet + \text{OH}^\bullet,$ $\text{ROOH} \cdot \text{Cat} \xrightarrow{k_6} \text{RO}^\bullet + \text{OH}^\bullet + \text{Cat},$ $2\text{ROOH} \xrightarrow{k_7} \rightarrow \text{ROO}^\bullet + \text{RO}^\bullet + \text{H}_2\text{O},$ $2\text{ROOH} \cdot \text{Cat} \xrightarrow{k_8} \rightarrow \text{ROO}^\bullet + \text{RO}^\bullet + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cat}.$	
Продолжение цепей: $\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \xrightarrow{k_9} \text{ROO}^\bullet,$ $\text{RH} + \text{ROO}^\bullet \xrightarrow{k_{10}} \text{R}^\bullet + \text{ROOH},$ $\text{RH} \cdot \text{Cat} + \text{ROO}^\bullet \xrightarrow{k_{11}} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{ROOH} + \text{Cat},$ $\text{ROO}^\bullet \xrightarrow{k_{12}} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{OH}^\bullet.$	
Обрыв цепей: $\text{R}^\bullet + \text{OOH}^\bullet \xrightarrow{k_{13}} \text{ROOH},$ $\text{ROO}^\bullet + \text{OH}^\bullet \xrightarrow{k_{14}} \text{ROH} + \text{O}_2,$ $\text{RO}^\bullet + \text{OH}^\bullet \xrightarrow{k_{15}} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O},$ $2\text{RO}^\bullet \xrightarrow{k_{16}} \rightarrow \text{ROH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3.$	
Молекулярные реакции: $\text{Cat} \xrightarrow{k_{17}} \text{Cat}'.$	

1	2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{Cat} \xrightarrow{k_{18}} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{Cat},$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{RH} \cdot \text{Cat} \xrightarrow{k_{19}} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{RH} \cdot \text{Cat},$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{ROOH} \cdot \text{Cat} \xrightarrow{k_{20}} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{ROOH} \cdot \text{Cat}.$	$\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = k_5[\text{ROOH}] + k_6[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}] + k_{12}[\text{ROO}\cdot] -$ $-k_{14}[\text{ROO}\cdot][\cdot\text{OH}] - k_{15}[\text{RO}\cdot][\cdot\text{OH}],$ $\frac{d[\text{ROO}\cdot]}{dt} = k_7[\text{ROOH}]^2 + k_8[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]^2 +$ $+k_9[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_{10}[\text{RH}][\text{ROO}\cdot] - k_{11}[\text{RH} \cdot \text{Cat}][\text{ROO}\cdot] -$ $-k_{12}[\text{ROO}\cdot] - k_{14}[\text{ROO}\cdot][\cdot\text{OH}],$ $\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_7[\text{ROOH}]^2 + k_8[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]^2 +$ $+k_{15}[\text{RO}\cdot][\cdot\text{OH}],$ $\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]}{dt} = k_{12}[\text{ROO}\cdot] + k_{15}[\text{RO}\cdot][\cdot\text{OH}] +$ $+k_{16}[\text{RO}\cdot]^2 - \delta[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3](k_{18}[\text{Cat}] +$ $+k_{19}[\text{RH} \cdot \text{Cat}] + k_{20}[\text{ROOH} \cdot \text{Cat}]),$ $\frac{d[\text{ROH}]}{dt} = k_{14}[\text{ROO}\cdot][\cdot\text{OH}] + k_{16}[\text{RO}\cdot]^2,$ $\frac{d[\text{Cat}']}{dt} = k_{17}[\text{Cat}],$ $\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{Cat}]}{dt} = \delta k_{18}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{Cat}],$ $\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{RH} \cdot \text{Cat}]}{dt} =$ $= \delta k_{19}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{RH} \cdot \text{Cat}],$ $\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \cdot \text{ROOH} \cdot \text{Cat}]}{dt} =$ $= \delta k_{20}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{ROOH} \cdot \text{Cat}].$

В табл. 1: RH – этилбензол; Cat – катализатор; RH·Cat – промежуточный аддукт «этилбензол + катализатор»; ROOH – гидропероксид этилбензола; ROOH·Cat – промежуточный аддукт «гидропероксид этилбензола + катализатор»; ROH – метилфенилкарбинол; O₂ – кислород; R· – этилфенильный радикал; ·OOH – гидропероксильный радикал; RO· – оксильный радикал этилбензола; ·OH – гидроксильный радикал; ROO· – пероксильный радикал этилбензола; H₂O – вода; C₆H₅C(O)CH₃ – ацетофенон; Cat' – дезактивированный катализатор; C₆H₅C(O)CH₃·Cat, C₆H₅C(O)CH₃·RH·Cat, C₆H₅C(O)CH₃·ROOH·Cat – неактивные аддукты «ацетофенон + катализатор», «ацетофенон + этилбензол + катализатор», «ацетофенон + гидропероксид этилбензола + катализатор»; [...] – концентрация соответствующего вещества, моль/л; t – время процесса, с; k₁ ÷ k₂₀ – константы скоростей соответствующих реакций; δ = 0 – процесс катализируется 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп; δ = 1 – процесс катализируется комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы.

Табл. 2. Значения параметров А и Е в уравнении Аррениуса $k = A \cdot \exp(-E/(RT))$, найденные в результате решения обратной кинетической задачи

Реакция	Значение параметра						Реакция	Значение параметра					
	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd		Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd
(1)	$2.68 \cdot 10^9$ 69100	$3.69 \cdot 10^{19}$ 145500 { $4.48 \cdot 10^9$ 74800}	$3.05 \cdot 10^4$ 30300 { $8.90 \cdot 10^{13}$ 107000}	$3.30 \cdot 10^{13}$ 95800 { $2.59 \cdot 10^{15}$ 118300}	$6.26 \cdot 10^8$ 64200	$5.29 \cdot 10^{12}$ 93600	(10)	$2.95 \cdot 10^{19}$ 149000 { $2.95 \cdot 10^{19}$ 149000}					
(1')	$1.40 \cdot 10^{17}$ 128300	$5.23 \cdot 10^{14}$ 110000 { $1.68 \cdot 10^{16}$ 117900}	$1.29 \cdot 10^{17}$ 129700 { $3.72 \cdot 10^{11}$ 82800}	$1.20 \cdot 10^3$ 25900 { $3.91 \cdot 10^{10}$ 74900}	$5.82 \cdot 10^5$ 42500	$3.55 \cdot 10^{12}$ 94400	(11)	$3.03 \cdot 10^4$ 22600	$2.55 \cdot 10^{14}$ 105300 { $2.68 \cdot 10^{16}$ 100300}	$4.02 \cdot 10^3$ 14500 { $5.95 \cdot 10^{16}$ 128800}	$4.50 \cdot 10^3$ 11300 { $3.52 \cdot 10^{14}$ 82400}	$2.21 \cdot 10^{15}$ 105500	$1.18 \cdot 10^{10}$ 68500
(2)	$3.85 \cdot 10^{18}$ 147600	$8.58 \cdot 10^{16}$ 132600 { $2.79 \cdot 10^{18}$ 141700}	$3.22 \cdot 10^{10}$ 82900 { $9.90 \cdot 10^6$ 56600}	$1.10 \cdot 10^9$ 71400 { $3.26 \cdot 10^{18}$ 141400}	$5.39 \cdot 10^{18}$ 149100	$1.05 \cdot 10^9$ 76700	(12)	$2.34 \cdot 10^{16}$ 125900 { $2.34 \cdot 10^{16}$ 125900}					
(2')	$1.29 \cdot 10^3$ 33000	$5.52 \cdot 10^{13}$ 115100 { $4.05 \cdot 10^4$ 46600}	$5.55 \cdot 10^3$ 56400 { $5.54 \cdot 10^9$ 90000}	$6.64 \cdot 10^8$ 81000 { $2.90 \cdot 10^3$ 34400}	$4.65 \cdot 10^{12}$ 102600	$7.58 \cdot 10^{10}$ 95900	(13)	$1.75 \cdot 10^7$ 50700 { $1.75 \cdot 10^7$ 50700}					
(3)	$7.56 \cdot 10^{14}$ 146800 { $7.56 \cdot 10^{14}$ 146800}						(14)	$4.17 \cdot 10^{14}$ 92600 { $4.17 \cdot 10^{14}$ 92600}					
(4)	$4.45 \cdot 10^{13}$ 102800	$9.81 \cdot 10^{16}$ 129500 { $2.24 \cdot 10^{11}$ 81600}	$1.29 \cdot 10^{17}$ 131400 { $4.50 \cdot 10^3$ 23200}	$2.43 \cdot 10^{15}$ 118400 { $4.25 \cdot 10^3$ 26000}	$5.13 \cdot 10^{10}$ 86300	$6.31 \cdot 10^{11}$ 85900	(15)	$7.89 \cdot 10^{15}$ 130200 { $7.89 \cdot 10^{15}$ 130200}					
(5)	$1.40 \cdot 10^{12}$ 144200 { $1.40 \cdot 10^{12}$ 144200}						(16)	$9.31 \cdot 10^{11}$ 120000 { $9.31 \cdot 10^{11}$ 120000}					
(6)	$4.71 \cdot 10^6$ 67700	$2.57 \cdot 10^4$ 47900 { $1.17 \cdot 10^{16}$ 135600}	$7.16 \cdot 10^8$ 83700 { $1.31 \cdot 10^{17}$ 140000}	$3.16 \cdot 10^7$ 79400 { $4.12 \cdot 10^{13}$ 129100}	$3.15 \cdot 10^8$ 84200	$5.12 \cdot 10^{12}$ 107500	(17)	$2.96 \cdot 10^5$ 63000	$1.15 \cdot 10^{10}$ 96900 { $1.37 \cdot 10^4$ 53000}	$8.96 \cdot 10^{10}$ 103800 { $0.60 \cdot 10^3$ 44800}	$3.00 \cdot 10^3$ 42900 { $1.45 \cdot 10^5$ 59300}	$3.16 \cdot 10^3$ 48200	$5.01 \cdot 10^{14}$ 103700
(7)	$8.02 \cdot 10^{10}$ 121500 { $8.03 \cdot 10^{10}$ 121500}						(18)	$7.02 \cdot 10^{11}$ 134600 { $1.64 \cdot 10^8$ 107000}					
(8)	$1.23 \cdot 10^8$ 46000	$1.22 \cdot 10^{18}$ 117500 { $2.38 \cdot 10^{10}$ 57000}	$4.11 \cdot 10^9$ 52800 { $2.98 \cdot 10^4$ 14300}	$8.04 \cdot 10^{15}$ 94000 { $1.53 \cdot 10^{16}$ 112300}	$1.10 \cdot 10^{13}$ 82600	$2.54 \cdot 10^5$ 26200	(19)	$1.19 \cdot 10^{18}$ 142900 { $1.5 \cdot 10^{13}$ 144300}					
(9)	$1.94 \cdot 10^{20}$ 111900 { $1.94 \cdot 10^{20}$ 111900}						(20)	$7.78 \cdot 10^{10}$ 128600 { $7.88 \cdot 10^{11}$ 134600}					

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

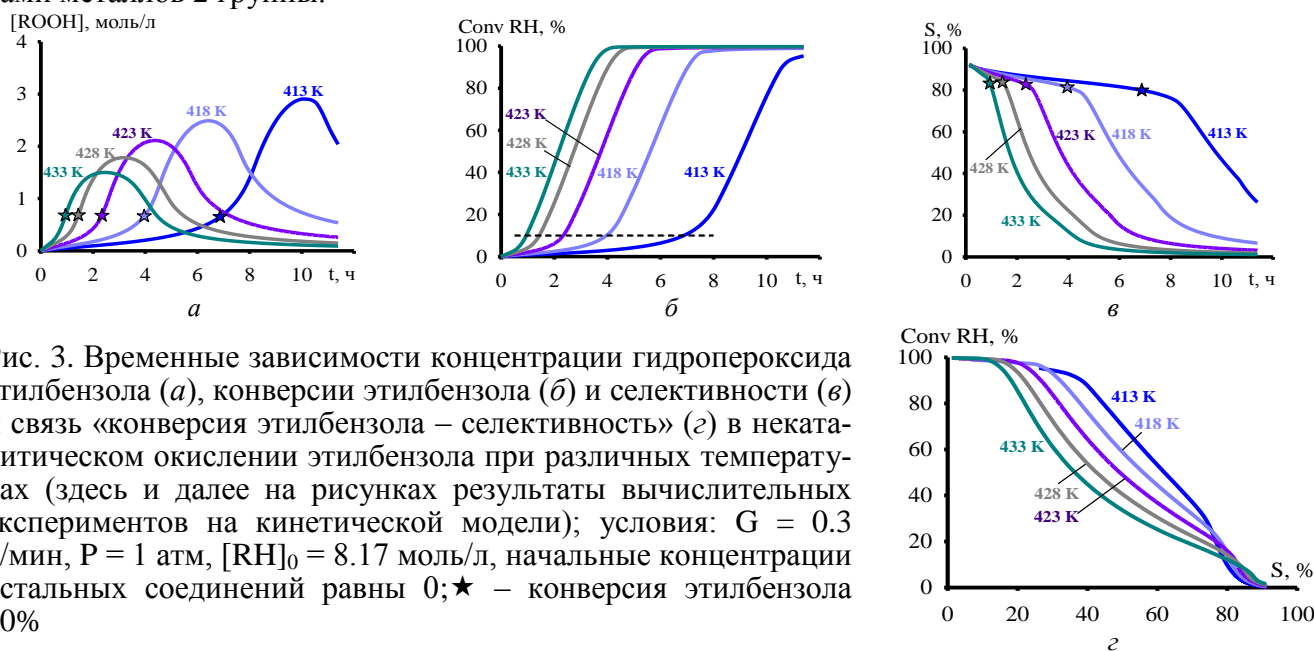


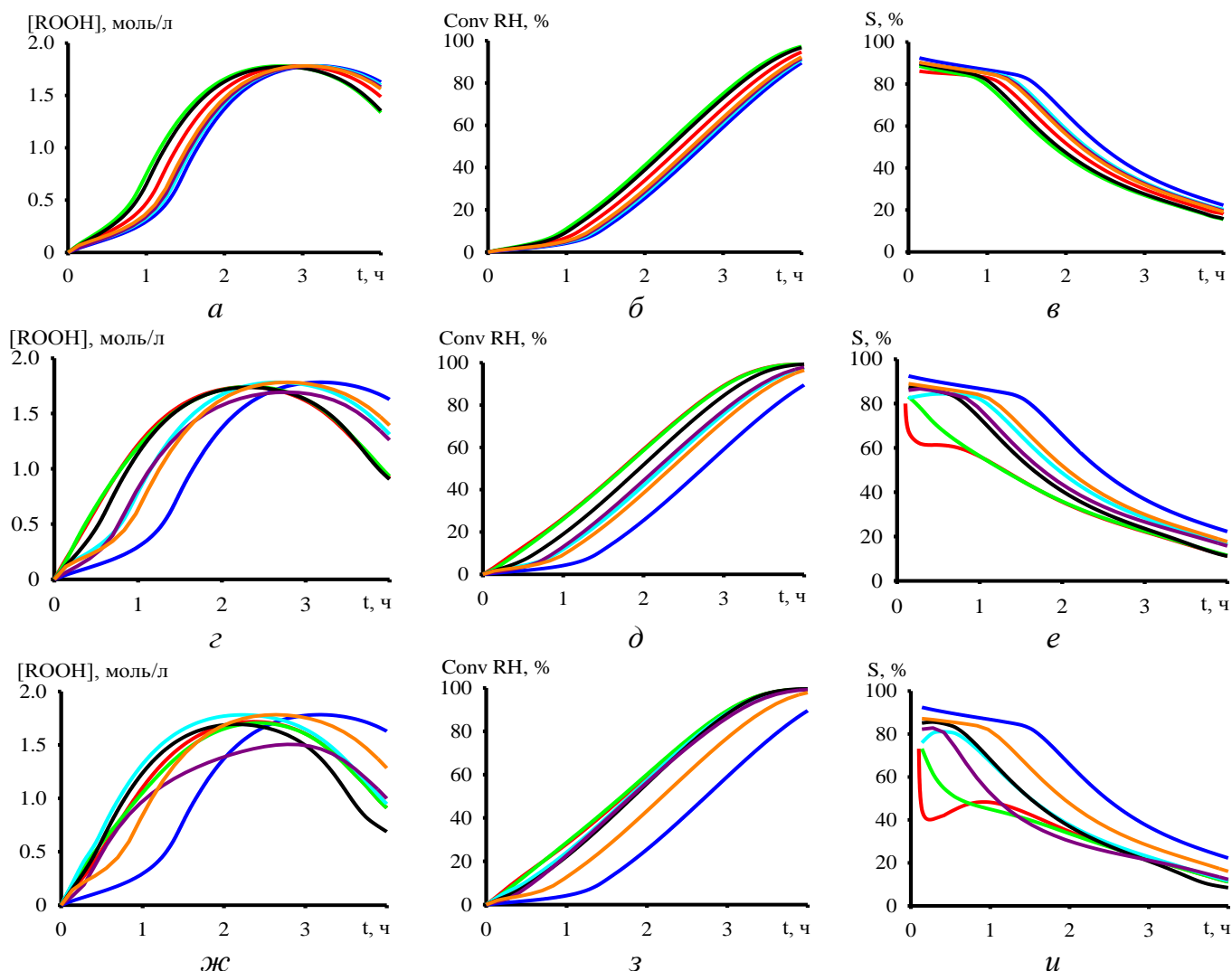
Рис. 3. Временные зависимости концентрации гидропероксида этилбензола (а), конверсии этилбензола (б) и селективности (в) и связь «конверсия этилбензола – селективность» (з) в некаталитическом окислении этилбензола при различных температурах (здесь и далее на рисунках результаты вычислительных экспериментов на кинетической модели); условия: $G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0; ★ – конверсия этилбензола 10%

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

1) окисление этилбензола в лабораторных условиях: $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, начальные концентрации остальных соединений (за исключением катализаторов) равны 0 (рис. 4);

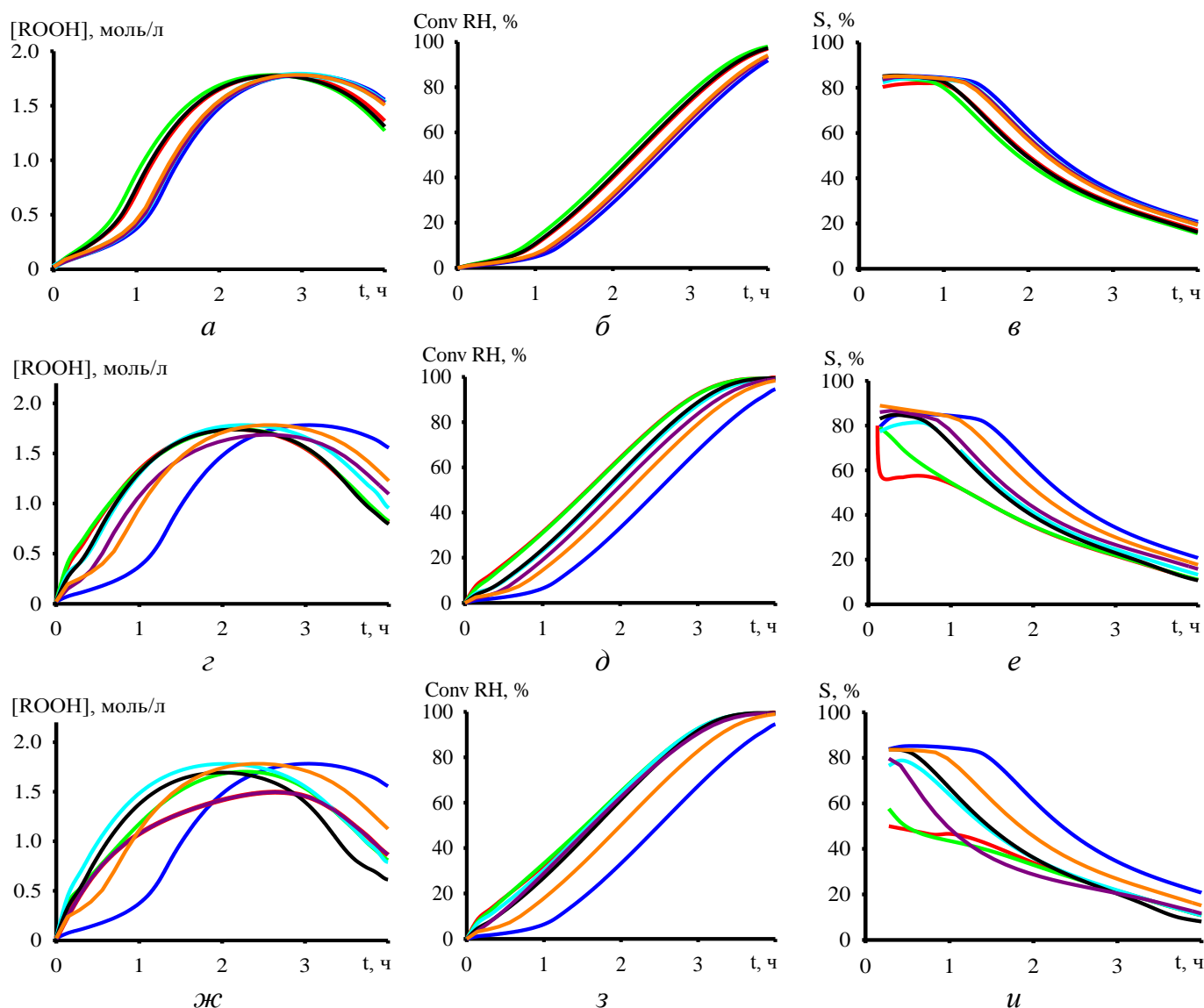
2) окисление этилбензола в промышленных условиях: $[RH]_0 = 8.163$ моль/л, $[ROOH]_0 = 0.022$ моль/л $\approx 0.35\%$ масс., начальные концентрации остальных соединений (за исключением катализаторов) равны 0 (рис. 5).

Показано, что при добавлении гидропероксида этилбензола как инициатора к этилбензолу в отсутствие катализаторов время достижения конверсии этилбензола 10% сокращается незначительно (рис. 4 и 5). Зависимости концентрации гидропероксида этилбензола, конверсии этилбензола и селективности от времени процесса окисления этилбензола в отсутствие и в присутствии гидропероксида этилбензола как инициатора для одного и того же катализатора также практически идентичны (рис. 4 и 5). Поэтому далее интерпретировали данные вычислительных экспериментов только для окисления этилбензола в отсутствие гидропероксида этилбензола как инициатора.



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

Рис. 4. Временные зависимости концентрации гидропероксида этилбензола (а, з, ж), конверсии этилбензола (б, д, з) и селективности (в, е, и) в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп; условия: $G = 0.3$ л/мин, $T = 428$ К, $P = 1$ атм; начальные концентрации: $[Cat]_0 = 1$ (а-в), 5 (з-е), 10 (ж-и) ммоль/л, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0



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

Рис. 5. Временные зависимости концентрации гидропероксида этилбензола (*a*, *з*, *ж*), конверсии этилбензола (*б*, *д*, *з*) и селективности (*в*, *е*, *и*) в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп; условия: $G = 0.3$ л/мин, $T = 428$ К, $P = 1$ атм; начальные концентрации: $[Cat]_0 = 1$ (*a*-*в*), 5 (*з*-*е*), 10 (*ж*-*и*) ммоль/л, $[RH]_0 = 8.163$ моль/л, $[ROOH]_0 = 0.022$ моль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0

Из результатов проведенных вычислительных экспериментов (рис. 4 и 5) следуют общие выводы:

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

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

С увеличением начальной концентрации 2-этилгексаноатов Mg, Ca, Sr, Ba, Zn и Cd (от 1 до 10 ммоль/л, рис. 6) при температуре 428 К скорость образования гидропероксида этилбензола изменяется следующим образом:

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

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

Поэтому 2-этилгексаноаты Mg, Ca, Sr, Ba, Zn и Cd разделили на две группы в зависимости от влияния их начальной концентрации в диапазоне 1-10 ммоль/л на скорость образования гидропероксида этилбензола (рис. 6):

1) 2-этилгексаноаты Mg, Ca и Ba;

2) 2-этилгексаноаты Sr, Zn и Cd.

Показано, что в диапазоне 1-100 ммоль/л существуют определенные начальные концентрации 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп, ниже которых увеличение начальной концентрации катализатора приводит к увеличению скорости окисления этилбензола до максимального значения, а выше которых – к ее уменьшению (2-этилгексаноаты Mg, Ca, Zn) или выходу на плато (2-этилгексаноаты Sr, Ba, Cd), см. рис. 7.

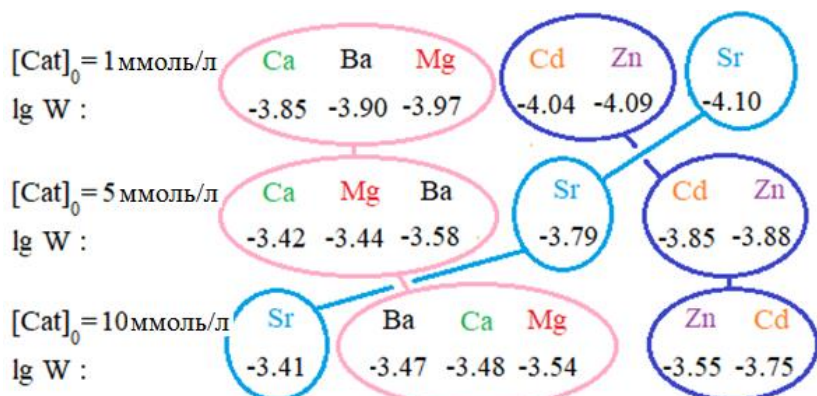


Рис. 6. Зависимость десятичного логарифма скорости образования гидропероксида этилбензола (W в моль/(л·с)) при 0.5 ч окисления этилбензола, катализируемого 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп, от начальных концентраций катализаторов; условия (здесь и далее на рисунках): $G = 0.3$ л/мин, $T = 428$ К, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, начальные концентрации остальных соединений (за исключением катализаторов) равны 0

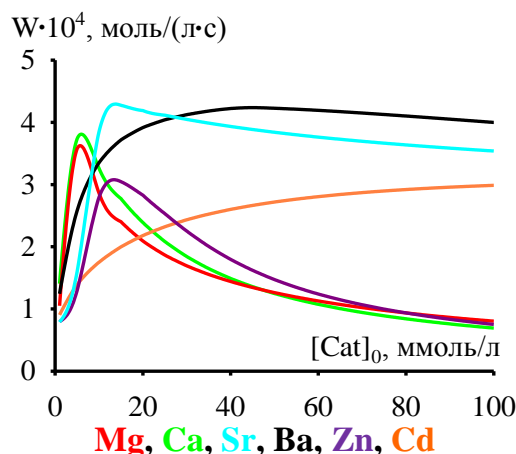


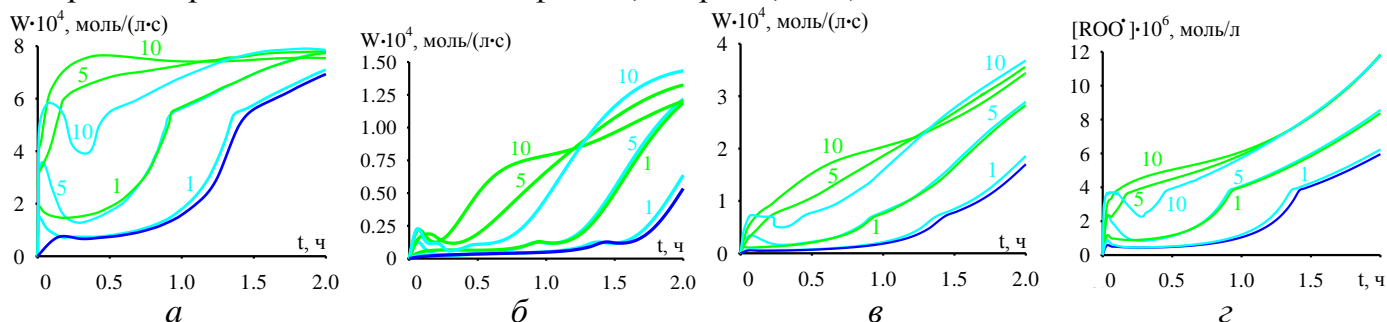
Рис. 7. Зависимости скоростей образования гидропероксида этилбензола (W) при 0.5 ч окисления этилбензола, катализируемого 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп, от начальных концентраций катализаторов

Объясним эти закономерности на примере процессов в присутствии 2-этилгексаноатов Ca и Sr. Каждый из этих двух катализаторов является характерным представителем одной из выделенных двух групп катализаторов, качественно отличающихся влиянием начальной концентрации катализатора (как в диапазоне 1-10 ммоль/л, так и в диапазоне 1-100 ммоль/л) на скорость образования гидропероксида этилбензола.

Катализаторы одновременно ускоряют реакции образования и распада гидропероксида этилбензола, причем с определенной начальной концентрации катализатора распад гидропероксида этилбензола может начать превалировать над его образованием. Косвенным свидетельством этого является изменение скоростей образования целевого (гидропероксида этилбензола) и побочных продуктов (метилфенилкарбинола и ацетофенона) и изменение соотношения концентраций радикалов ROO^\bullet и RO^\bullet при увеличении начальной концентрации катализатора (рис. 8). Согласно кинетической схеме (табл. 1), гидропероксид этилбензола образуется по реакциям (10) и (11). Скорость реакции (10) равна общей скорости образования гидропероксида этилбензола (ср. рис. 9, а и рис. 8, а), которая, в свою очередь, пропорциональна концентрации радикала ROO^\bullet (рис. 8, з). Увеличение скоростей образования метилфенилкарбинола и ацетофенона связано с увеличением скоростей распада гидропероксида этилбензола по реакциям (5) и (7) – см. рис. 9, б и в – и образованием радикалов RO^\bullet и ROO^\bullet (рис. 8, д и з).

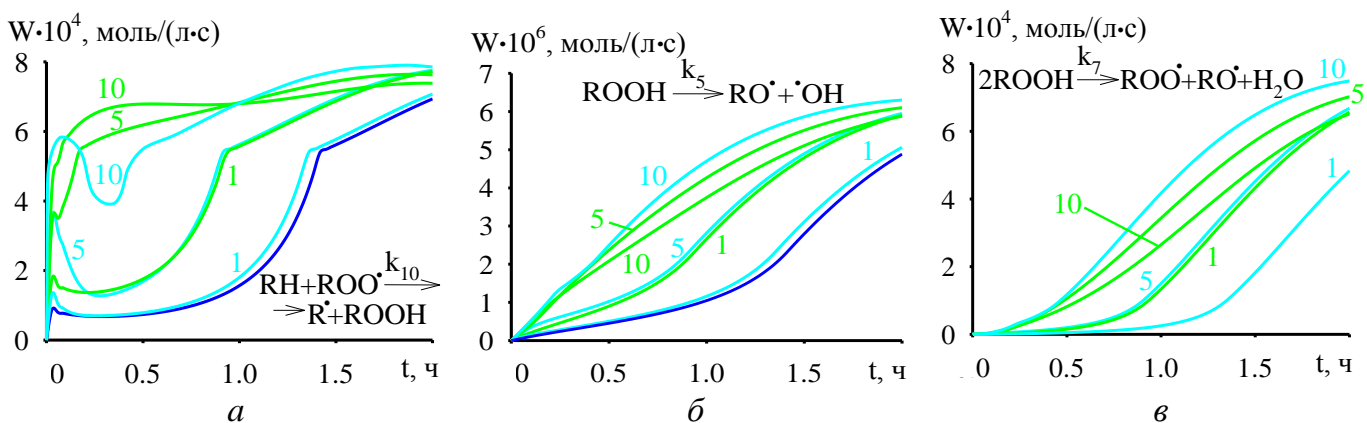
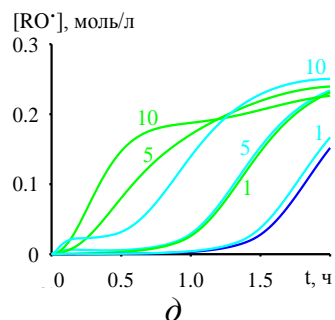
Временные зависимости концентраций радикалов RO^\bullet и ROO^\bullet от начальной концентрации 2-этилгексаноатов Ca и Sr (рис. 8, д и з) объясняют снижение селективности (рис. 4 и 5, в, е, и): из

радикала $RO\cdot$ образуется метилфенилкарбинол (преимущественно по реакции (16) – ср. вид кривых по скорости образования $RO\cdot$ и скорости образования метилфенилкарбинола, см. рис. 8, δ и ϵ), а из радикала $ROO\cdot$ – ацетофенон (преимущественно по реакции (12) – ср. вид кривых по скорости образования $ROO\cdot$ и ацетофенона, см. рис. 8, ζ и η).



Без катализатора, Ca, Sr

Рис. 8. Временные зависимости скоростей образования гидропероксида этилбензола (a), метилфенилкарбинола (δ), ацетофенона (ϵ) и концентраций пероксильного радикала этилбензола (ζ), оксильного радикала этилбензола (δ) в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами Ca и Sr; цифры у кривых – $[Cat]_0$ в ммоль/л



Без катализатора, Ca, Sr

Рис. 9. Временные зависимости скоростей реакций: (10) – a , (5) – δ , (7) – ϵ , – в некаталитическом окислении этилбензола и окислении этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами Ca и Sr; цифры у кривых – $[Cat]_0$ в ммоль/л

Концентрации промежуточных аддуктов $RH\cdot Cat$ для всех катализаторов на десятичный порядок больше концентраций промежуточных аддуктов $ROOH\cdot Cat$ (рис. 10). Данный факт показывает, что скорость образования гидропероксида этилбензола в каталитическом окислении этилбензола зависит, в первую очередь, от способности рассматриваемых катализаторов образовывать промежуточный аддукт $ROOH\cdot Cat$, а не $RH\cdot Cat$, и от лабильности этого аддукта (чем лабильнее, тем выше скорость его распада, выше концентрация радикалов $ROO\cdot$ и, следовательно, выше скорость окисления).

Скорость образования промежуточного аддукта $ROOH\cdot Cat$ на начальном этапе процесса достигает максимального значения, а затем уменьшается. Для всех рассмотренных катализаторов наблюдается снижение селективности в течение 4 ч окисления этилбензола (рис. 4 и 5, e). Это снижение селективности объясняется тем, что при распаде промежуточного аддукта $ROOH\cdot Cat$ по реакциям (6) и (8) образуются радикалы $RO\cdot$ и $ROO\cdot$, которые, в свою очередь, приводят к образованию побочных продуктов (метилфенилкарбинола и ацетофенона) по реакциям (16) и

(12), то есть роль катализатора сводится к увеличению концентраций радикалов $RO\cdot$ и $ROO\cdot$ за счет реакций распада промежуточного аддукта $ROOH\cdot Cat$.

Таким образом, показано, что ключевой (целевой) реакцией в отношении образования гидропероксида этилбензола и в отношении конверсии этилбензола в каталитическом окислении этилбензола, как и в некаталитическом процессе, является реакция этилбензола и пероксильного радикала этилбензола, а ключевыми реакциями в отношении селективности – реакция этилбензола и пероксильного радикала этилбензола и реакции образования метилфенилкарбинола и ацетофенона из оксильных и пероксильных радикалов этилбензола; причем роль катализатора сводится к увеличению концентраций этих радикалов за счет реакций распада промежуточного аддукта «гидропероксид этилбензола + катализатор».

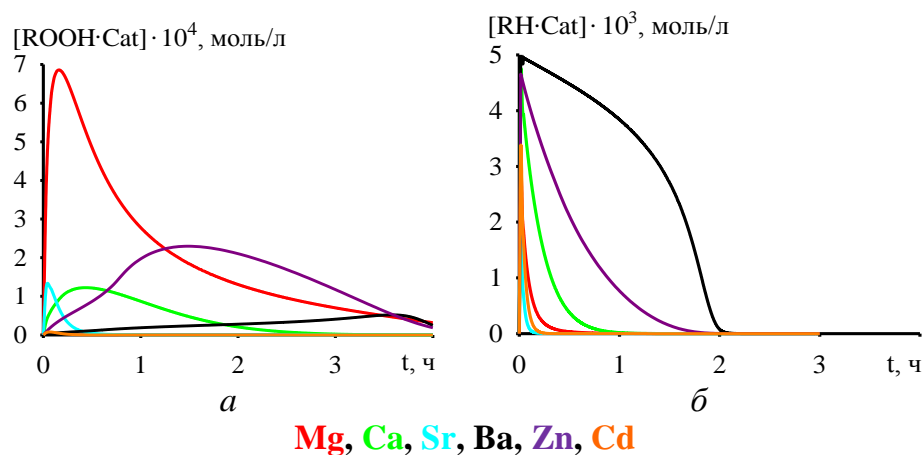


Рис. 10. Временные зависимости концентраций промежуточных аддуктов $ROOH\cdot Cat$ (а) и $RH\cdot Cat$ (б) окисления этилбензола, катализируемого 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп; начальные концентрации катализаторов $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л

Поскольку кинетическая схема для процесса окисления этилбензола, катализируемого 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп, и для процесса окисления этилбензола, катализируемого комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы, фактически одна и та же (непринципиальное отличие лишь в том, что во втором случае переход катализатора в неактивную форму происходит не только по реакции (17), но и по реакциям (18)-(20)), все кинетические особенности, обсуждаемые для окисления этилбензола в присутствии 2-этилгексаноатов 2 и 12 групп, будут на качественном уровне справедливы и для процесса в присутствии комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы. Покажем это количественно на примере влияния катализаторов на конверсию этилбензола и селективность при 393 К и 6 часах. Для выявления реакции, в наибольшей степени влияющей на конверсию этилбензола в процессе его окисления, с помощью кинетической модели определили скорости реакций расходования и образования этилбензола (табл. 3).

Табл. 3. Значения скоростей реакций расходования и образования этилбензола и селективность для процесса его окисления, катализируемого комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы (393 К, 6 ч, $G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных соединений равны 0)

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

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

По полученным значениям скоростей реакций (табл. 3) можно сделать следующие выводы:

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

$$10.3\% (Sr) > 7.6\% (Ca) > 2.4\% (Ba), \\ 1.32 \cdot 10^{-5} (Sr) > 9 \cdot 10^{-6} (Ca) > 4.02 \cdot 10^{-6} (Ba);$$

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

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

В отличие от 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп, в случае катализа комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы увеличение начальной концентрации катализатора приводит к монотонному увеличению скорости процесса (рис. 11), это говорит о том, что образование гидропероксида этилбензола превалирует над его распадом.

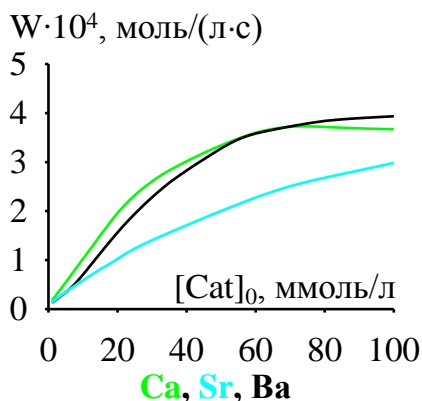


Рис. 11. Зависимости скорости образования гидропероксида этилбензола (W) при 0.5 ч процесса от начальных концентраций катализаторов в окислении этилбензола, катализируемом комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы

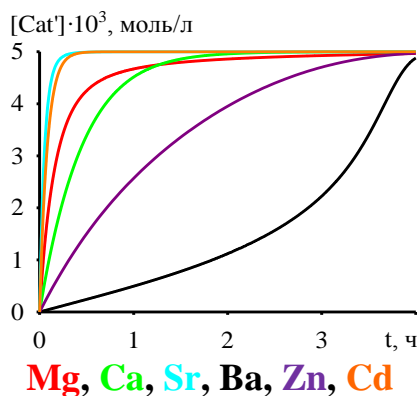


Рис. 12. Временные зависимости концентраций дезактивированного катализатора Cat' в окислении этилбензола, катализируемом 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп; начальные концентрации катализаторов $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л

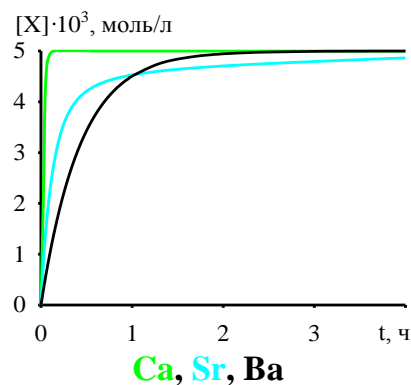
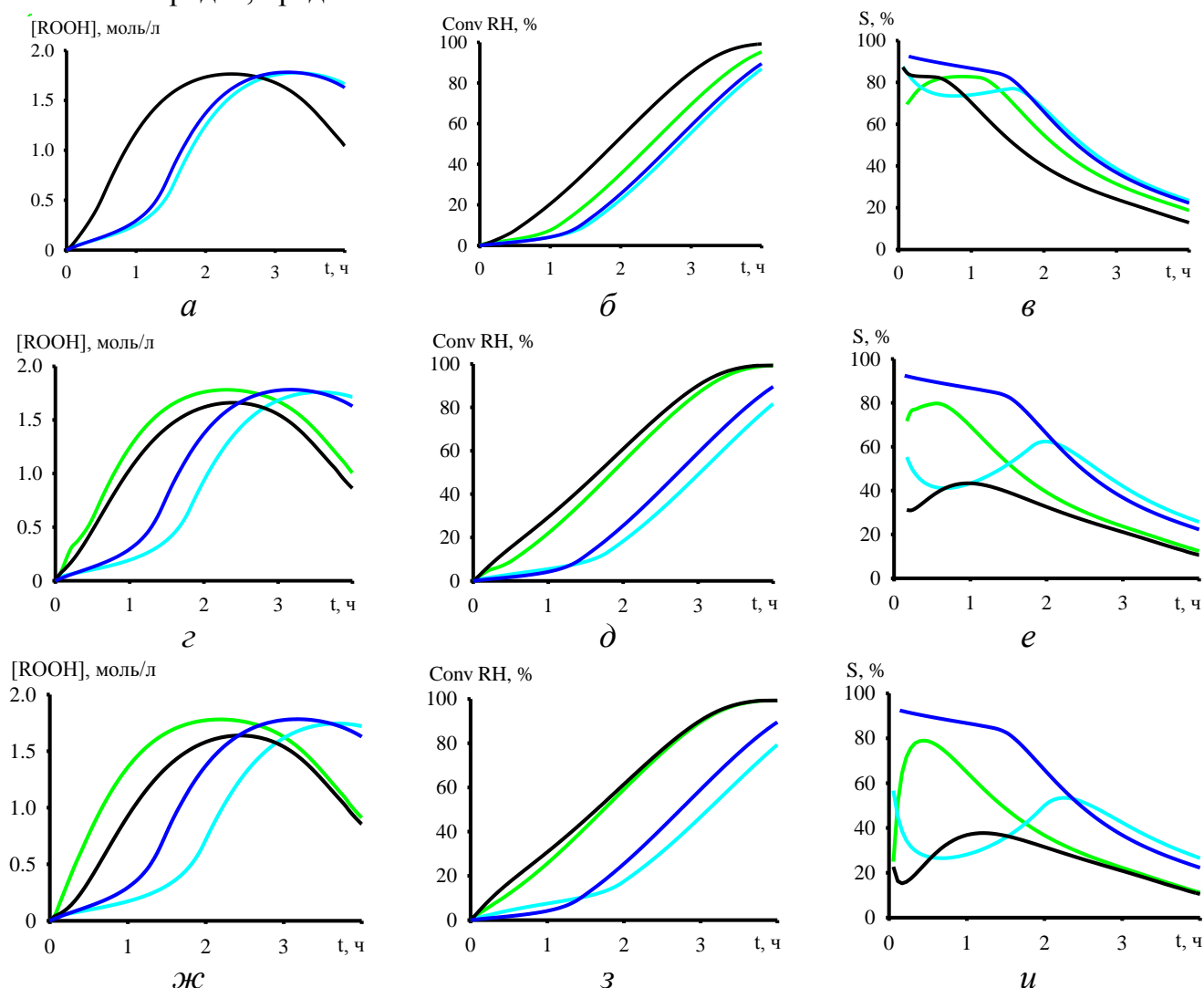


Рис. 13. Временные зависимости суммарных концентраций неактивных аддуктов X (Cat' , $C_6H_5C(O)CH_3 \cdot Cat$, $C_6H_5C(O)CH_3 \cdot RH \cdot Cat$, $C_6H_5C(O)CH_3 \cdot ROOH \cdot Cat$) в окислении этилбензола, катализируемом комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы; начальные концентрации катализаторов $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л

Очевидно, что в промышленности возникнут вопросы, связанные с выделением катализаторов. Поскольку рассмотренные катализаторы являются гомогенными, выделять их из продуктов окисления проблематично. В таком случае предпочтение следует отдавать тем катализаторам, которые будут быстрее остальных дезактивироваться после окончания окисления этилбензола и не оказывать тем самым влияния на дальнейшие превращения гидропероксида этилбензола. В этом отношении дезактивированные катализаторы не должны влиять на процесс эпексидирования пропилена гидропероксидом этилбензола. Важно отметить, что все рассмотренные катализаторы быстро переходят в неактивную форму (как правило, при начальной концентрации 5 ммоль/л в течение 1 часа; исключение: 2-этилгексаноаты Ва и Zn – за 4 часа) – см. рис. 12. Комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы практически полностью дезактивируются в течение 1 часа процесса окисления этилбензола (рис. 13).

Решение третьей задачи диссертации осуществили следующим образом. В случае катализа 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп скорость образования гидропероксида этилбензола (до 0.5 ч) в окислении этилбензола ($G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, начальные концентрации остальных соединений за исключением катализатора равны 0) изменяется в рядах, представленных в табл. 4.



Без катализатора, Ca, Sr, Ba

Рис. 14. Временные зависимости концентрации гидропероксида этилбензола (*а, г, ж*), конверсии этилбензола (*б, д, з*) и селективности (*в, е, и*) в окислении этилбензола, катализируемом комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы; $[Cat]_0 = 1$ (*а-в*), 5 (*г-е*), 10 (*ж-и*) ммоль/л

В случае катализа комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы концентрация гидропероксида этилбензола при 2 ч окисления этилбензола ($G = 0.3$ л/мин, $P = 1$ атм, $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, начальные концентрации остальных соединений за исключением катализатора равны 0) изменяется в рядах, представленных в табл. 5. Данные, представленные в табл. 5 для $T = 428$ К, получили из вычислительных экспериментов на кинетической модели (рис. 14). По результатам кинетического моделирования для использования в промышленном процессе окисления этилбензола (428 К, объемная скорость подачи воздуха в реактор 0.018 м³/ч, начальные концентрации этилбензола и гидропероксида этилбензола 8.163 и 0.022 моль/л) могут быть рекомендованы 2-этилгексаноат Sr и комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ca при их начальной концентрации 5 ммоль/л (это значение принято оптимальным, поскольку при начальной концентрации катализатора 1 ммоль/л время достижения конверсии этилбензола 10% уменьшается незначительно по сравнению с некаталитическим процессом, а при начальной концентрации катализатора 10 ммоль/л резко снижается селективность), так как они обеспечивают селективность на уровне некаталитического процесса (около 83%) и сильнее остальных катализаторов сокращают время достижения конверсии этилбензола 10%, характерной для промышленного процесса, – с 1.5 ч (без катализатора) до 0.86 и 0.5 ч соответственно (рис. 4, 5, 14). Это практическая значимость работы. Лучший по времени достижения конверсии этилбензола 10% комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ba показывает селективность около 40%, то есть его нецелесообразно рекомендовать к использованию в промышленных условиях.

В табл. 5 в качестве меры каталитической активности комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы рассматривали не скорость образования целевого продукта на начальном этапе процесса, как это традиционно принято в кинетических исследованиях и как это сделали для случая катализа 2-этилгексаноатами металлов 2 и 12 групп, а концентрацию целевого продукта (гидропероксида этилбензола) при 2 ч процесса, поскольку кинетическая модель плохо описывает экспериментальные данные до 2 ч процесса при катализе комплексами дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы.

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

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

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

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

Табл. 4. Объяснение каталитической активности 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп в окислении этилбензола в аспекте физико-химических свойств катионов металлов 2 и 12 групп и карбоксилатов на их основе

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

Табл. 5. Объяснение каталитической активности комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы в окислении этилбензола в аспекте физико-химических свойств катионов металлов 2 группы

Т, К	[Cat] ₀ , ммоль/л	Ряд каталитической активности	Объяснение
378	5	Ca ≈ Sr, Ba неактивен, без катализатора процесс не идет	Низкая температура: необходима доступность катиона. Ba ²⁺ имеет оптимальный радиус (1.49 Å для координационного числа 8) для полости дибензо-18-краун-6 эфира (ее диаметр составляет ~ 2.6-3.2 Å), и его комплекс является наиболее стабильным. Это делает его кинетически инертным – катион «заблокирован» и не может взаимодействовать с субстратом. Радиусы Ca ²⁺ (1.14 Å для координационного числа 8) и Sr ²⁺ (1.32 Å для координационного числа 8) хуже подходят для полости дибензо-18-краун-6 эфира, их комплексы менее стабильны, и поэтому катионы более доступны для катализа.
393	5	Sr ≥ Ca > Ba > без катализатора	Средняя температура: баланс между доступностью катиона и активностью. Повышение температуры увеличивает скорость диссоциации комплексов. Sr ²⁺ занимает промежуточное положение: его комплекс достаточно стабилен, однако катион обладает большей кислотностью по Льюису, чем Ba ²⁺ , что обеспечивает эффективную активацию субстрата. Ca ²⁺ начинает заметно катализировать реакцию, тогда как Ba ²⁺ остается малоактивным из-за своей низкой кислотности.
428	1	Ba > Ca > без катализатора ≈ Sr	Высокая температура, низкая начальная концентрация катализатора: стабильность комплекса имеет первостепенное значение. При повышенных температурах термическое зарождение цепи протекает самопроизвольно. Ba ²⁺ , прочно удерживаемый дибензо-18-краун-6 эфиром, обеспечивает контролируемый катализ. Ca ²⁺ , диссоциируя, действует как сильная кислота Льюиса и ускоряет зарождение цепи. Sr ²⁺ проявляет минимальную активность, поскольку его комплекс недостаточно стабилен, но при этом еще и недостаточно лабилен, чтобы эффективно зародить цепь при низкой начальной концентрации.
428	5	Ca ≈ Ba > без катализатора > Sr	Высокая температура, средняя начальная концентрация катализатора: между целевым катализом окисления этилбензола и нежелательным каталитическим разложением гидропероксида этилбензола. Увеличение начальной концентрации Ca ²⁺ компенсирует потери гидропероксида этилбензола (из-за его разложения) благодаря высокой скорости зарождения цепи, так что концентрация гидропероксида этилбензола достигает уровня, обеспечиваемого Ba ²⁺ . Ba ²⁺ сохраняет стабильную активность. Sr ²⁺ по-прежнему отстает: его радиус (1.32 Å для координационного числа 8) находится между радиусами Ca ²⁺ (1.14 Å для координационного числа 8) и Ba ²⁺ (1.49 Å для координационного числа 8), однако в этих условиях данный размер не обеспечивает оптимального баланса между стабильностью комплекса и каталитической активностью.
428	10	Ca > Ba ≈ без катализатора > Sr	Высокая температура, высокая начальная концентрация катализатора: доминирует кислотность по Льюису. При избытке катализатора определяющим фактором становится порядок кислотности по Льюису: Ca ²⁺ > Sr ²⁺ > Ba ²⁺ . Высокая начальная концентрация Ca ²⁺ обеспечивает максимальную скорость зарождения цепи, перекрывая потери гидропероксида этилбензола за счет его разложения. Ba ²⁺ достигает своего предела из-за низкой кислотности. Sr ²⁺ оказывается в наихудшем положении: его промежуточная кислотность в сочетании с неоптимальной стабильностью комплекса приводит к тому, что именно он наиболее активно катализирует разложение гидропероксида этилбензола.

Для объяснения каталитической активности 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы в окислении этилбензола привлекались результаты работ^[6-21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационного исследования можно сделать следующие выводы.

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

2. С помощью кинетического моделирования показано:

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

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

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

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

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

- кинетическая модель воспроизводит тенденцию изменения селективности при смене катализатора, если селективность представляется как отношение скорости реакции этилбензола и

пероксильного радикала этилбензола (целевой реакции) к сумме скоростей целевой реакции и реакции этилбензола и молекулярного кислорода (эта реакция дает этилфенильный радикал, который затем, реагируя с молекулярным кислородом, превращается в пероксильный радикал этилбензола или, реагируя с гидропероксильным радикалом этилбензола, превращается в гидропероксид этилбензола, а гидропероксид этилбензола при распаде дает оксильный радикал этилбензола);

- для использования в промышленном процессе окисления этилбензола (428 К, объемная скорость подачи воздуха в реактор 0.018 м³/ч, начальные концентрации этилбензола, гидропероксида этилбензола и катализаторов 8.163 моль/л, 0.022 моль/л и 5 ммоль/л соответственно) могут быть рекомендованы 2-этилгексаноат Sr и комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ca, так как они обеспечивают селективность на уровне некаталитического процесса (около 83%) и сильнее остальных катализаторов сокращают время достижения конверсии этилбензола 10%, характерной для промышленного процесса, – с 1.5 ч (без катализатора) до 0.86 и 0.5 ч соответственно; 2-этилгексаноаты Mg, Ca, Sr, Cd и комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca, Sr, Ba дезактивируются за 1 час процесса окисления этилбензола, 2-этилгексаноаты Ba и Zn – за 4 часа (428 К, 1 атм, начальные концентрации этилбензола, гидропероксида этилбензола и катализаторов 8.163 моль/л, 0.022 моль/л и 5 ммоль/л соответственно), то есть эти катализаторы не должны оказывать влияния на дальнейшие превращения гидропероксида этилбензола при эпоксирировании пропилена в Halcon-процессе (предполагается, что катализаторы будут выделяться в Halcon-процессе при ректификации вместе с молибденовым катализатором, который используется на стадии эпоксирирования пропилена гидропероксидом этилбензола); значение начальных концентраций катализаторов 5 ммоль/л принято оптимальным, поскольку при начальной концентрации катализатора 1 ммоль/л время достижения конверсии этилбензола 10% уменьшается незначительно по сравнению с некаталитическим процессом, а при начальной концентрации катализатора 10 ммоль/л резко снижается селективность.

3. Каталитическая активность 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп в окислении этилбензола определяется совокупностью факторов: кислотностью по Льюису у ионов Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ и электронной d¹⁰-конфигурацией у ионов Zn²⁺ и Cd²⁺; факторов, зависящих от температуры процесса (363-428 К) и начальной концентрации катализатора (1-10 ммоль/л) – балансом между активными индивидуальными молекулами и неактивными олигомерными структурами катализаторов и дезактивацией катализаторов продуктами процесса. Каталитическая активность комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы в окислении этилбензола определяется в зависимости от температуры процесса (378-428 К) и начальной концентрации катализатора (1-10 ммоль/л) соотношением стабильности комплексов и кислотности по Льюису. Объединенные ряды каталитической активности 2-этилгексаноатов металлов 2 группы и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы отражают конкуренцию этих факторов. При низких температурах процесса окисления этилбензола (≤ 393 К) комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca и Sr имеют бóльшую активность, чем 2-этилгексаноаты Ca и Sr, представленные в виде олигомерных структур. При высоких температурах процесса окисления этилбензола (428 К) и низких начальных концентрациях катализаторов (1 ммоль/л) преимущество по каталитической активности у наиболее стабильного комплекса дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ba и у 2-этилгексаноатов Ca и Ba, представленных индивидуальными молекулами. При высоких температурах процесса окисления этилбензола (428 К) и высоких начальных концентрациях катализаторов (10 ммоль/л) по каталитической активности лидирует комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ca, обладающий наибольшей кислотностью по Льюису, а 2-этилгексаноаты металлов 2 группы работают на одном, достаточно высоком уровне своей каталитической активности.

Перспективы дальнейшей разработки темы диссертации: 1) кинетическая модель каталитического окисления этилбензола может служить основой для выявления связей строения реагирующих частиц с их реакционной способностью методами квантовой химии; 2) кинетическая модель может быть встроена в модель технологического процесса, что позволит оценить перспективы применения исследуемых катализаторов в промышленности (кинетическая модель верифицирована по лабораторным экспериментальным данным, полученным при давлении 0.1 МПа, в то время как технологический процесс окисления этилбензола реализуется при давлении

нии 0.3-0.4 МПа, то есть полученные значения параметров температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций необходимо будет уточнить по экспериментальным данным, полученным на разных шагах масштабирования технологического процесса).

Цитируемые работы

^[1] 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>

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

^[3] Shirai, M. Cation-sensitive fluorescence of anionic polymers bearing naphtho-18-crown-6 units / M. Shirai, H. Murakami, M. Tsunooka // *Journal of Fluorescence*. – 1996. – V. 6, №4. – P. 237-243. <https://doi.org/10.1007/bf00732827>

^[4] 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>

^[5] 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>

^[6] Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – V. 32, №5. P. 751-767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>

^[7] Greenwood, N.N. Chemistry of the elements / N.N. Greenwood, A. Earnshaw. – 2nd ed. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. – 1343 p.

^[8] Pauling, L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry / L. Pauling. – 3rd ed. – Ithaca: Cornell University Press, 1960. – 644 p.

^[9] Fukuzumi, S. Effects of Lewis acids on photoredox catalysis / S. Fukuzumi, J. Jung, Y. Lee, W. Nam // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – V. 6, №4. – P. 397-409. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201600576>

^[10] Lionetti, D. Effects of Lewis acidic metal ions (M) on oxygen-atom transfer reactivity of heterometallic Mn₃MO₄ cubane and Fe₃MO(OH) and Mn₃MO(OH) clusters / D. Lionetti, S. Suseno, E.Y. Tsui, L. Lu, T.A. Stich, K.M. Carsch, R.J. Nielsen, W.A. Goddard, III, R.D. Britt, T. Agapie // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – V. 58, №4. – P. 2336-2345. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02701>

^[11] Mehrotra, R.C. Metal carboxylates / R.C. Mehrotra, R. Bohra. – London: Academic Press Inc. (London) Ltd., 1983. – 396 p.

^[12] Sheldon, R.A. Metal-catalyzed oxidations of organic compounds / R.A. Sheldon, J.K. Kochi. – London: Academic Press Inc. (London) Ltd., 1981. – 424 p.

^[13] Pedersen, C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts / C.J. Pedersen // *Journal of the American Chemical Society*. – 1967. – V. 89, №26. – P. 7017-7036. <https://doi.org/10.1021/ja01002a035>

^[14] Frensdorff, H.K. Stability constants of cyclic polyether complexes with univalent cations / H.K. Frensdorff // *Journal of the American Chemical Society*. – 1971. – V. 93, №3. – P. 600-606. <https://doi.org/10.1021/ja00732a007>

^[15] Pedersen, C.J. Macrocyclic polyethers and their complexes / C.J. Pedersen, H.K. Frensdorff // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1972. – V. 11, №1. – P. 16-25. <https://doi.org/10.1002/anie.197200161>

^[16] Christensen, J.J. The synthesis and ion binding of synthetic multidentate macrocyclic compounds / J.J. Christensen, D.J. Eatough, R.M. Izatt // *Chemical Reviews*. – 1974. – V. 74, №3. – P. 351-384. <https://doi.org/10.1021/cr60289a003>

^[17] Izatt, R.M. Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocycle interaction / R.M. Izatt, J.S. Bradshaw, S.A. Nielsen, J.D. Lamb, J.J. Christensen, D. Sen // *Chemical Reviews*. – 1985. – V. 85, №4. – P. 271-339. <https://doi.org/10.1021/cr00068a003>

^[18] Hancock, R.D. Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution / R.D. Hancock, A.E. Martell // *Chemical Reviews*. – 1989. – V. 89, №8. – P. 1875-1914. <https://doi.org/10.1021/cr00098a011>

^[19] Izatt, R.M. Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interaction with cations and anions / R.M. Izatt, K. Pawlak, J.S. Bradshaw, R.L. Bruening // *Chemical Reviews*. – 1991. – V. 91, №8. – P. 1721-2085. <https://doi.org/10.1021/cr00008a003>

^[20] Hancock, R.D. Chelate ring size and metal ion selection. The basis of selectivity for metal ions in open-chain ligands and macrocycles // *Journal of Chemical Education*. – 1992. – V. 69, №8. – P. 615-621. <https://doi.org/10.1021/ed069p615>

^[21] Bradshaw, J.S. Crown ethers: the search for selective ion ligating agents / J.S. Bradshaw, R.M. Izatt // *Accounts of Chemical Research*. – 1997. – V. 30, №8. – P. 338-345. <https://doi.org/10.1021/ar950211m>

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

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

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

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

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

Материалы конференций

1. Залялиев, И.Н. Теоретическое и экспериментальное исследование кинетики жидкофазного некаталитического окисления изопропилбензола до гидропероксида изопропилбензола кислородом воздуха / И.Н. Залялиев, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Я.Л. Люлинская, Н.А. Новиков, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, М.А. Бочков, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампики // XXXIV Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. уч-м, посвящ. 190-летию со дня рожд. Д.И. Менделеева «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, Уральский федеральный университет, 23-26 апреля 2024 г.): сб. тез. докл. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2024. – С. 352.

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

https://kpfu.ru/portal/docs/F_1102617678/Aktualnye.voprosy.tezisy.2024.proverka.doc, свободный. – С. 102.

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

https://kpfu.ru/portal/docs/F_1102617678/Aktualnye.voprosy.tezisy.2024.proverka.doc, свободный. – С. 111.

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

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

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

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