

**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. Харлампи**

АНАЛИЗ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ 2-ЭТИЛГЕКСАНОАТОВ МЕТАЛЛОВ 2 И 12 ГРУПП В ОКИСЛЕНИИ ЭТИЛБЕНЗОЛА С ПОМОЩЬЮ КИНЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Ключевые слова: гидропероксид этилбензола, гомогенный катализ, кинетическое моделирование, окисление этилбензола.

Исследована кинетика накопления гидропероксида этилбензола и побочных продуктов в окислении этилбензола в присутствии гомогенных катализаторов – 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd). Каталитическое окисление этилбензола молекулярным кислородом проведено в стеклянном реакторе колонного типа при атмосферном давлении в интервале температур 363-393 К. Каталитический распад гидропероксида этилбензола исследован ампульным методом при 403 К в среде хлорбензола. Для определения концентрации гидропероксида этилбензола использован иодометрический метод анализа. Для определения концентраций продуктов окисления этилбензола и разложения гидропероксида этилбензола использован хроматографический метод анализа (хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000.2, капиллярная колонка Sol Gel Wax длиной 30 м, диаметром 0.53 мм, газ-носитель – гелий). Показано, что основными продуктами окисления этилбензола в присутствии исследуемых катализаторов являются гидропероксид этилбензола, ацетофенон, метилфенилкарбинол. На основе анализа литературных и полученных экспериментальных данных предложена кинетическая схема, общая для процессов окисления этилбензола и разложения гидропероксида этилбензола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп. Она состоит из классических реакций зарождения, продолжения и обрыва цепей, реакций образования промежуточных аддуктов «компонент реакционной смеси + катализатор», реакций зарождения и продолжения цепей с участием промежуточных аддуктов, реакции дезактивации катализатора. На основе предложенной схемы построена кинетическая модель, записанная с помощью закона действующих масс в виде системы нелинейных дифференциальных уравнений. Для описания функций констант скоростей реакций от температуры использовано уравнение Аррениуса, причем параметры функций определены в результате решения обратной кинетической задачи методом прямого поиска нулевого порядка. Кинетическая модель описывает экспериментальные данные в пределах средней относительной погрешности 25%, что подтверждает в целом правильность закладываемой в модель схемы реакций. Согласно закладываемой в модель схеме, в процессе окисления этилбензола в образовании целевого продукта (гидропероксида этилбензола) непосредственно участвуют только пероксильные радикалы, которые образуются непосредственно из этилбензольных радикалов. С помощью кинетического моделирования показано: 1) по среднеинтегральной сумме скоростей реакций образования этилбензольного и пероксильного радикалов в окислении этилбензола рассматриваемые катализаторы выстраиваются в ряд $Cd > Sr \approx Mg \approx Ba > Ca > Zn$, причем экспериментально показано, что катализаторы по уровню своей активности (который можно оценить по тангенсам углов наклона кинетических кривых в начальный момент времени окисления) выстраиваются в такой же ряд; 2) каталитическая активность 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп в окислении этилбензола обусловлена их способностью повышать квазистационарную концентрацию радикалов за счет образования промежуточных аддуктов с молекулами окисляемого углеводорода и его гидропероксида и более быстрого распада этих аддуктов по сравнению с распадом исходных молекул окисляемого углеводорода и его гидропероксида; 3) на примере 2-этилгексаноата Cd (лучшего катализатора среди рассмотренных по активности) установлено, что его каталитическая активность в окислении этилбензола определяется, прежде всего, реакцией промежуточного аддукта «этилбензол + катализатор» с кислородом, приводящей к образованию этилбензольного радикала.

**N. A. Novikov, I. N. Zalyaliev, N. V. Ulitin, K. A. Tereshchenko,
Ya. L. Lyulinskaya, N. M. Nurullina, S. N. Tuntseva, T. L. Puchkova,
V. I. Anisimova, D. A. Shiyan, Kh. E. Kharlampidi**

ANALYSIS OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF 2-ETHYLHEXANOATES OF METALS OF THE 2nd AND 12th GROUPS IN ETHYLBENZENE OXIDATION USING KINETIC MODELING

Key words: ethylbenzene hydroperoxide, homogeneous catalysis, kinetic modeling, ethylbenzene oxidation.

The kinetics of accumulation of ethylbenzene hydroperoxide and by-products during ethylbenzene oxidation has been studied in the presence of homogeneous catalysts - 2-ethylhexanoates of metals of the 2nd and 12th groups (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn and Cd). The catalytic ethylbenzene oxidation by molecular oxygen was carried out in a column-type glass reactor at the atmospheric pressure in the temperature range of 363-393 K. The catalytic decomposition of ethylbenzene hydroperoxide was investigated by ampoule method at 403 K in chlorobenzene medium. A photometric analysis method was used to determine the concentration of ethylbenzene hydroperoxide. To determine the concentrations of ethylbenzene oxidation products and decomposition of ethylbenzene hydroperoxide, a chromatographic analysis method was used (chromatograph Chromatek-Crystal 5000.2, capillary column Sol Gel Wax 30 m long, 0.53 mm diameter, carrier gas was helium). It has been shown that the main products of ethylbenzene oxidation in the presence of the studied catalysts are ethylbenzene hydroperoxide, acetophenone and methyl phenyl carbinol. In this work, the kinetic scheme was proposed based on the analysis of the literature and experimental data obtained. This scheme is common for the ethylbenzene oxidation and ethylbenzene hydroperoxide decomposition in the presence of 2-ethylhexanoates of metals of

the 2nd and 12th groups. It consists of classical reactions of initiation, propagation and termination of the chains, reactions of formation of the intermediate adducts "component of the reaction mixture + catalyst", reactions of initiation and propagation of chains involving intermediate adducts, reactions of deactivation of the catalyst. Based on the proposed scheme, a kinetic model has been made, which was written using the mass action law in the form of a system of nonlinear differential equations. The Arrhenius equation was used to describe the functions of the reaction rate coefficients on temperature, and the parameters of the functions were determined as a result of solving the inverse kinetic problem by the method of direct zero-order search. This kinetic model describes the experimental data within an average relative error of 25%, which confirms the overall correctness of the reaction scheme embedded in the model. According to the scheme embedded in the model, during the ethylbenzene oxidation, only peroxy radicals, which are formed directly from ethylbenzene radicals, are directly involved in the formation of the target product (ethylbenzene hydroperoxide). Using kinetic modeling, the following has been shown: 1) according to the average integral sum of the reaction rates of the ethylbenzene and peroxy radicals formation in the ethylbenzene oxidation, the catalysts in question are arranged in a row $Cd > Sr \approx Mg \approx Ba > Ca > Zn$, and it has been experimentally shown that the catalysts in terms of their activity level (which can be estimated by the tangents of the angles of inclination of kinetic curves at the initial oxidation moment) are arranged in the same row; 2) the catalytic activity of 2-ethylhexanoates of metals of the 2nd and 12th groups in ethylbenzene oxidation is due to their ability to increase the quasi-stationary concentration of radicals due to the formation of intermediate adducts with molecules of oxidized hydrocarbon and its hydroperoxide and a faster decay of these adducts compared to the decay of the initial molecules of oxidized hydrocarbon and its hydroperoxide; 3) using the example of Cd 2-ethylhexanoate (the best catalyst among those considered in terms of activity), it was found that its catalytic activity in ethylbenzene oxidation is determined primarily by the reaction of the intermediate adduct "ethylbenzene + catalyst" with oxygen, leading to the formation of ethylbenzene radical.

Органические гидропероксиды применяются в качестве инициаторов для отверждения акриловых клеев [1]. Использование систем гидропероксидов с альдимидами, дигидропиридинами, ацетилфенилгидразином, замещенными тиомочевинами может существенно улучшить ключевые характеристики конструкционных акриловых клеев (скорость отверждения, стабильность, прочность) [1]. Кроме того, гидропероксиды являются важными промежуточными продуктами для производства фенола и ацетона, поликарбонатов, а также используются в качестве окислителей олефинов [2]. В частности, гидропероксид этилбензола используют в эпоксировании пропилена в совместном производстве окиси пропилена и стирола (Халкон-процесс). Первой стадией данного процесса является синтез гидропероксида этилбензола путем окисления этилбензола молекулярным кислородом [3]. Окисление этилбензола до гидропероксида этилбензола проводят без катализатора при температурах 414-421 К, давлении 0.4 МПа, конверсии этилбензола 10-12% и максимальной селективности 85% [3]. Низкие значения селективности связаны с протеканием большого количества побочных реакций [4]. Последующей стадией является эпоксирование пропилена гидропероксидом этилбензола с образованием окиси пропилена – исходного сырья для синтеза пропиленкарбоната, изопропаноламинов, полиуретанов [3, 5]. Побочными продуктами окисления этилбензола и эпоксирования пропилена являются ацетофенон и метилфенилкарбинол [3]. Далее гидрированием ацетофенона получают метилфенилкарбинол, который, в свою очередь, дегидрируют до стирола [3].

Несмотря на значительный практический опыт эксплуатации производства окиси пропилена и стирола [6, 7], интерес к изучению жидкофазного

окисления этилбензола не угасает. В последние годы активно исследуются и разрабатываются катализаторы данного процесса, способные повысить конверсию этилбензола при сохранении высокой селективности [8-10].

В качестве катализаторов окисления этилбензола используются соединения переходных металлов Cu, Ni, Co, Mn, Mo, V, Sn [11-17], соединения щелочных металлов, в частности гидроксид натрия [18]. В работах [19-24] отмечается высокая эффективность 2-этилгексаноатов Mg, Zn, Cd, Hg как катализаторов жидкофазного окисления этилбензола и кумола.

Соединения непереходных металлов являются эффективными катализаторами гомогенного жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов [11, 12].

Для исследования механизма и кинетики жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов активно применяются методы кинетического моделирования [13, 14]. С помощью кинетической модели можно исследовать роль промежуточных аддуктов компонентов реакционной смеси с катализатором на направление протекания процесса.

В настоящей работе с использованием кинетического моделирования проведен анализ каталитической активности 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd¹) в процессе окисления этилбензола.

Экспериментальная часть

Катализаторы синтезировали взаимодействием 2-этилгексановой кислоты с оксидами/гидроксидами металлов в кипящем бензоле (353 К). Образующуюся в реакции воду отделяли в ловушке Дина-Старка. Для полного вовлечения в реакцию 2-этилгексановой кислоты применяли небольшой (1-2% масс.) избыток оксида/гидроксида металла. После отделения избытка оксида/гидроксида металла и отгонки

¹ Далее при обозначении катализаторов используются только химические символы металлов.

бензола катализаторы промывали горячей дистиллированной водой и сушили под вакуумом.

Окисление этилбензола производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» (содержание основного вещества 99.8% масс.) кислородом воздуха проводили в стеклянном реакторе-колонне диаметром 28 мм и длиной 410 мм (степень заполнения реактора 10%), изготовленном из термостойкого стекла марки Ругех, при атмосферном давлении и температурах 363-393 К. Для равномерного распределения воздуха по сечению реактора в нижней его части размещена сетка с отверстиями диаметром 1 мм. Время окисления 6 ч; объемная скорость подачи воздуха $G = 0.3$ л/мин; начальная концентрация этилбензола $[RH]_0 = 8.17$ моль/л, начальные концентрации катализаторов $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных веществ равны 0 моль/л. В ходе экспериментов каждый час отбирали пробы, в которых иодометрически [25] определяли концентрацию гидропероксида этилбензола.

Качественный и количественный состав исходных и реакционных смесей определяли методом газожидкостной хроматографии на лабораторном хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (производитель – ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия, г. Йошкар-Ола), укомплектованном:

- детектором по теплопроводности;
- кварцевой капиллярной колонкой Sol Gel Wax (длина 30 м, внутренний диаметр 0.53 мм, фаза – полиэтиленгликоль, толщина фазы 1.0 мкм);
- микрошприцем SGE-Chromatec-01.

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

Установку капиллярной колонки осуществляли согласно инструкции к хроматографу. Колонку кондиционировали при температуре 533 К до достижения стабильной нулевой линии. Данный метод хроматографического анализа был разработан в соответствии с методикой, приведенной в работе [26].

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

Условия хроматографирования следующие:

- температура испарителя – 473 К;
- температура детектора – 533 К;
- температурный режим в термостате колонок: 1) изотерма при 318 К в течение 1 мин, 2) нагрев до 483 К со скоростью 10 К/мин;
- давление газа – 70 кПа;
- расход газа – 70 мл/мин.

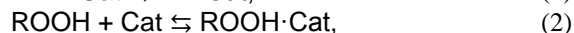
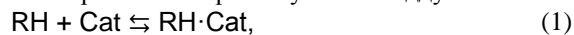
Также исследовали кинетику разложения гидропероксида этилбензола. Гидропероксид этилбензола производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» (содержание основного

вещества 26.38% масс.) укрепляли и непосредственно перед процессом его разложения смешивали с катализатором и хлорбензолом как растворителем (начальная концентрация гидропероксида этилбензола $[ROOH]_0 = 1$ моль/л, начальные концентрации катализаторов $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л, начальные концентрации остальных веществ равны 0 моль/л), а затем запаивали в стеклянные ампулы, предварительно продув их азотом для удаления воздуха. Ампулы погружали в термостат, разогретый до температуры $T = 403$ К, и включали встряхивающее устройство. Каждый час ампулы извлекали по одной. Процесс вели 6 часов. Для прекращения процесса распада гидропероксида этилбензола ампулы охлаждали в ледяной воде. Состав реакционной смеси анализировали так же, как и при окислении этилбензола.

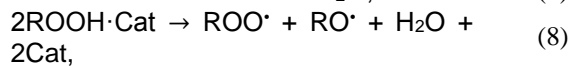
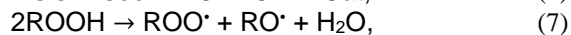
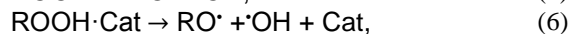
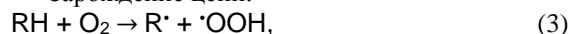
Результаты и их обсуждение

Кинетическая схема, общая для процессов окисления этилбензола и разложения гидропероксида этилбензола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп, состоит из реакций (1)-(20). Реакции (1)-(14), (19), (20) были взяты из работы [22], где они входили в состав предложенной нами кинетической схемы, общей для окисления кумола и разложения гидропероксида кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп. Предполагается, что реакции (1)-(14), (19), (20) протекают в окислении этилбензола и разложении гидропероксида этилбензола в связи со схожестью строения окисляемого углеводорода. Реакции (15)-(18), взятые из работы [27], добавили, исходя из экспериментально полученных данных накопления ацетофенона в окислении этилбензола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп.

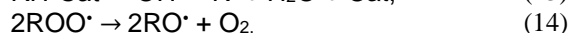
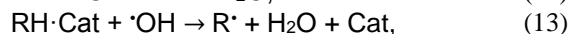
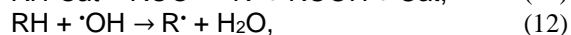
Образование промежуточных аддуктов:



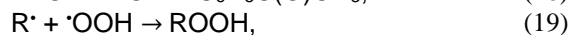
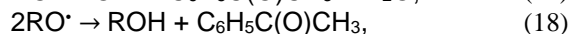
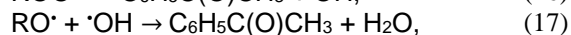
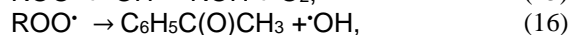
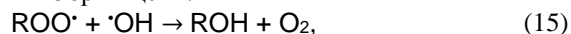
Зарождение цепи:



Продолжение цепи:



Обрыв цепи:



Молекулярные реакции:



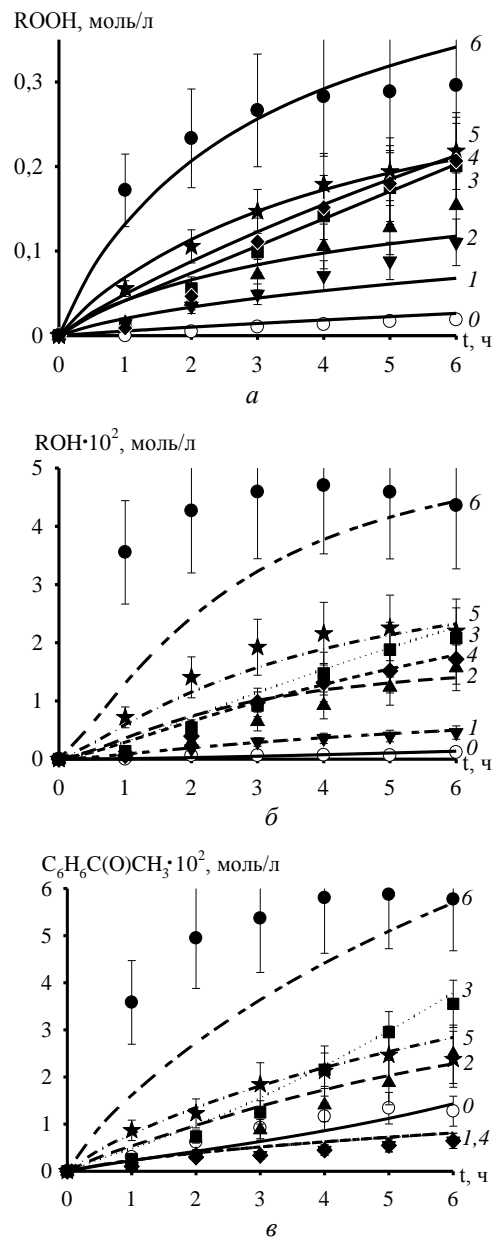
где RH – этилбензол, Cat – катализатор, RH·Cat – промежуточный аддукт «этилбензол + катализатор», ROOH – гидропероксид этилбензола, ROOH·Cat – промежуточный аддукт «гидропероксид этилбензола + катализатор», ROH – метилфенилкарбинол, O₂ – кислород, R· – этилбензолный радикал, ·OOH – гидропероксильный радикал, RO· – этилбензолноксильный радикал, ·OH – гидроксильный радикал, ROO· – этилбензолпероксильный радикал, H₂O – вода, C₆H₅C(O)CH₃ – ацетофенон, Cat' – дезактивированный катализатор.

На основе кинетической схемы из реакций (1)-(20) построили кинетическую модель в виде системы нелинейных дифференциальных уравнений, записанных по закону действующих масс. Константы скоростей реакций в кинетической модели задавали как функции температуры по уравнению Аррениуса. Для определения значений параметров этих функций – предэкспоненциальных множителей и энергий активации – решали обратную кинетическую задачу. Обратная кинетическая задача представляет собой определение наиболее вероятных параметров модели, при которых расхождение между данными, рассчитанными с использованием модели, и экспериментальными данными минимально. Обратную кинетическую задачу решали методом прямого поиска нулевого порядка [28]. Результаты решения обратной кинетической задачи представлены на рис. 1. Кинетическая модель в пределах средней относительной погрешности 25% воспроизводит экспериментальные временные зависимости накопления гидропероксида этилбензола и побочных продуктов в окислении этилбензола (рис. 1) и экспериментальные временные зависимости накопления продуктов разложения гидропероксида этилбензола.

В процессе окисления этилбензола образованию всех первичных молекулярных продуктов (гидропероксида этилбензола, ацетофенона, метилфенилкарбинола) предшествуют реакции образования радикалов – реакции зарождения цепи (реакции (3)-(8)). Свободные радикалы активны и быстро вступают во взаимодействие, поэтому в системе устанавливается квазистационарная концентрация радикалов, при которой скорости их образования и расходования равны [27]. Очевидно, что скорость процесса, как и определяющая ее активность катализатора, должна быть пропорциональна квазистационарной концентрации радикалов.

Источником радикалов в реакционной системе окисления этилбензола служат этилбензол и гидропероксид этилбензола. В работе [22] показано, что при использовании 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп в процессе окисления углеводорода (кумола) образуются промежуточные аддукты ROOH·Cat и RH·Cat, которые быстрее по сравнению с окисляемым углеводородом и образующимся из него гидропероксидом

распадаются с образованием радикалов R·, RO· и ROO·.



G = 0.3 л/мин; T = 393 K; P = 1 атм;
 начальные концентрации: [RH]₀ = 8.17 моль/л,
 [Cat]₀ = 5 ммоль/л, остальных веществ = 0

Рис. 1 – Временные зависимости концентраций гидропероксида этилбензола (а), метилфенилкарбинола (б) и ацетофенона (в) в окислении этилбензола при (○, 0 – без катализатора; ▼, 1 – Zn; ▲, 2 – Ca; ■, 3 – Sr; ◆, 4 – Ba; ★, 5 – Mg; ●, 6 – Cd): точки – эксперимент, линии – расчет

Fig. 1 – Time dependencies of concentrations of ethylbenzene hydroperoxide (a), methyl phenyl carbinol (b) and acetophenone (c) in ethylbenzene oxidation at (○, 0 – without catalyst; ▼, 1 – Zn; ▲, 2 – Ca; ■, 3 – Sr; ◆, 4 – Ba; ★, 5 – Mg; ●, 6 – Cd): dots are experimental data, lines are calculation

В предложенной нами кинетической схеме, в реакциях (10) и (11), приводящих к образованию целевого продукта (гидропероксида этилбензола), участвует только пероксильный радикал $ROO\cdot$, который напрямую образуется из этилбензольного радикала $R\cdot$ по реакции (9). Поэтому для анализа каталитических свойств 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп рассмотрели сумму скоростей реакций образования радикалов $R\cdot$ и $ROO\cdot$ ($R\cdot$ образуется в реакциях (3), (4), (12), (13); $ROO\cdot$ – в реакциях (7), (8)). В расчете суммы скоростей реакций образования радикалов реакции (9)-(11) не учитывали, так как в ходе них суммарная концентрация $R\cdot$ и $ROO\cdot$ не изменяется.

По среднеинтегральной сумме скоростей реакций образования радикалов $R\cdot$ и $ROO\cdot$ (в ряду указана в скобках в размерности (моль/(л·с)) активность катализаторов за все время протекания процесса окисления этилбензола (6 часов) выстраивается в ряд (рис. 2):

$$Cd (4.17 \cdot 10^{-6}) > Sr (2.55 \cdot 10^{-6}) \approx Mg (2.13 \cdot 10^{-6}) \approx Ba (2.04 \cdot 10^{-6}) > Ca (1.44 \cdot 10^{-6}) > Zn (0.55 \cdot 10^{-6})$$

Ряд катализаторов по экспериментальный каталитической активности (который можно оценить по рис. 1, исходя из тангенсов углов наклона кинетических кривых в начальный момент времени) такой же, как и ряд катализаторов по среднеинтегральной сумме скоростей реакций образования радикалов $R\cdot$ и $ROO\cdot$ (рис. 2). Таким образом, предположение, что скорость окисления, а значит и активность катализаторов, пропорциональна квазистационарной концентрации радикалов, подтверждается.

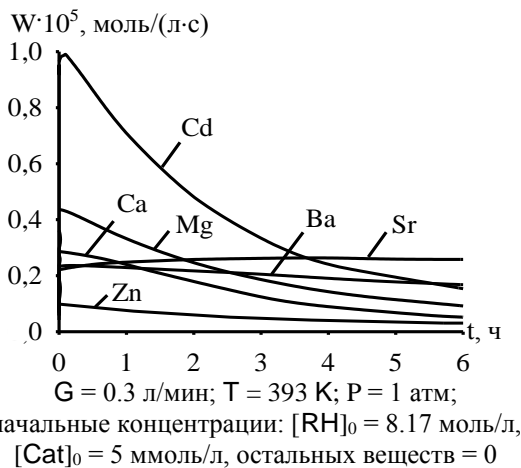


Рис. 2 – Временные зависимости сумм скоростей образования радикалов $R\cdot$ и $ROO\cdot$ в окислении этилбензола (расчет)

Fig. 2 – Time dependencies of the sum of the rates of $R\cdot$ and $ROO\cdot$ radical formation in ethylbenzene oxidation (calculation data)

Поскольку лучшим катализатором является 2-этилгексаноат Cd, далее будем рассматривать только его. Для понимания механизма накопления радикалов в окислении этилбензола в присутствии 2-этилгексаноата Cd рассмотрели вклад каждой

отдельной реакции на накопление радикалов. Согласно рис. 3:

1) наибольший вклад в накопление радикала $R\cdot$, вносит взаимодействие промежуточного аддукта $RH\cdot Cat$ и кислорода (реакция (4)). Причем скорость накопления радикала $R\cdot$ по реакции (4) выше, чем по реакции (3) – прямого взаимодействия этилбензола с кислородом. Следовательно, промежуточный аддукт $RH\cdot Cat$ быстрее по сравнению с этилбензолом реагирует с кислородом;

2) реакции (7) и (8) вносят равный вклад на накопление радикала $ROO\cdot$ до времени окисления 1 ч, после этого подавляющий вклад вносит реакция (7).

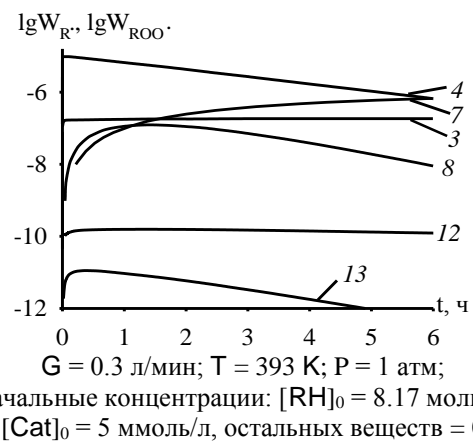


Рис. 3 – Временные зависимости десятичных логарифмов скоростей образования радикалов $R\cdot$ и $ROO\cdot$ (моль/(л·с)) по отдельным реакциям в процессе окисления этилбензола в присутствии 2-этилгексаноата Cd (расчет); номера на рисунке соответствуют номерам реакций в кинетической схеме

Fig. 3 – Time dependencies of decimal logarithms of the rates of $R\cdot$ and $ROO\cdot$ radical formation (mol/(L·s)) for individual reactions during the ethylbenzene oxidation in the presence of Cd 2-ethylhexanoate (calculation data); the numbers in the figure correspond to the reaction numbers in the kinetic scheme

Выводы

1. Проведено кинетическое моделирование процессов окисления этилбензола кислородом воздуха и разложения гидропероксида этилбензола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd). Кинетическая модель представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений, записанных по закону действующих масс на основе предложенной нами кинетической схемы, которая является общей для рассматриваемых процессов и в которую включены классические реакции зарождения, продолжения и обрыва цепей, реакции образования промежуточных аддуктов «компонент реакционной смеси + катализатор», реакции зарождения и продолжения цепей с участием промежуточных аддуктов, реакция дезактивации катализатора. Температурные функции констант скоростей

реакций задали в виде уравнения Аррениуса. Значения параметров функций (предэкспоненциальных множителей и энергий активации) определили в результате решения обратной кинетической задачи методом прямого поиска нулевого порядка, добившись, чтобы расхождение между данными, рассчитанными с использованием модели, и экспериментальными данными стало минимальным. Показано, что модель описывает экспериментальные данные в пределах средней относительной погрешности 25%.

2. Согласно закладываемой в модель кинетической схеме, в процессе окисления этилбензола в образовании целевого продукта (гидропероксида этилбензола) непосредственно участвуют только пероксильные радикалы, которые, в свою очередь, образуются непосредственно из этилбензольных радикалов. С помощью кинетического моделирования показано, что по среднеинтегральной сумме скоростей реакций образования радикалов $R\cdot$ и $ROO\cdot$ активность катализаторов за все время протекания процесса (6 часов) выстраивается в ряд $Cd > Sr \approx Mg \approx Ba > Ca > Zn$. Экспериментально показано, что в окислении этилбензола катализаторы по уровню своей активности выстраиваются в такой же ряд. Таким образом, с помощью кинетического моделирования показано, что каталитическая активность 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd) в окислении этилбензола обусловлена их способностью повышать квазистационарную концентрацию радикалов $R\cdot$ и $ROO\cdot$ за счет образования и распада промежуточных аддуктов $ROOH-Cat$ и $RH-Cat$. Эти аддукты распадаются быстрее, чем окисляемый углеводород и его гидропероксид соответственно. На примере 2-этилгексаноата Cd (лучшего катализатора среди рассмотренных по активности) с помощью кинетического моделирования установлено, что его каталитическая активность в окислении этилбензола определяется, прежде всего, реакцией промежуточного аддукта «этилбензол + катализатор» с кислородом, приводящей к образованию этилбензольного радикала.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-13-00461, <https://rscf.ru/project/22-13-00461/>.

Литература

1. D. Raftery, M.R. Smyth, R.G. Leonard, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **17** (4), 349-352 (1997).
2. P.P. Toribio, A. Gimeno-Gargallo, M.C. Capel-Sanchez, M.P. de Frutos, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *App. Catal. A: General*, **363**, 32-39 (2009).
3. J.K.F. Buijink, J.-P. Lange, A.N.R. Bos, A.D. Horton, F.G.M. Niele, *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*. ed. S. T. Oyama, Elsevier, Amsterdam, 355-371, (2008).
4. R.A. Sheldon, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. Wiley-VCH, Weinheim, 1996. 5. T.A. Nijhuis, M. Makkee, J.A. Moulijn, B.M. Weckhuysen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3447-3459 (2006).
6. Пат. RU 2214385 C2. Способ получения стирола и оксида пропилена. – 2003.
7. Н.А. Воронов, *Нефтегазохимия*, **3**, 22–26 (2022).
8. S. Vetrivel and A. Pandurangan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 692-701 (2005).
9. B. Gutmann, P. Elsner, D. Roberge, *ACS Catal.*, **3**, 2669-2676 (2013).
10. Sh. Xu, J. Zhang, B. Chen, Zh. Lei, *Chem. Eng. Process.*, **130**, 88-92 (2018).
11. L.I. Matienko, L.A. Mosolova, G.E. Zaikov, *Russ. Chem. Rev.*, **78**, 211-230 (2009).
12. L.I. Matienko, V.I. Binyukov, E.M. Mil, G.E. Zaikov, *Curr. Organocatalysis*, **6**, 36-43 (2019).
13. C.K.P. Neeli, A. Narani, R.K. Marella, K.S. Rama Rao, D.R. Burri, *Catal. Comm.*, **39**, 5-9 (2013).
14. N.K. Mal, A.V. Ramaswamy, *App. Catal. A: General*, **143** (1), 75-85 (1996).
15. D. Habibi, A.R. Faraji, *Appl. Surf. Sci.*, **276**, 487-496, (2013).
16. M. Arshadi, M. Ghiaci, *Appl. Catal. A: Gen.*, **399**, 75-86 (2011).
17. Э.А. Васильева, Р.Р. Мухамедзянов, Т.С. Ситмуратов, Р.А. Ахмедьянова, А.А. Петухов, Д.В. Бескровный, Д.Г. Милославский, *Вестн. Казан. технол. ун-та*, **20** (115) 5-7 (2017).
18. Пат. РФ 2117005 (1997).
19. N.V. Ulitin, D.A. Shiyani, Y.L. Lyulinskaya, N.A. Novikov, K.A. Tereshchenko, N.M. Nurullina, M.N. Denisova, K.E. Kharlampidi, Y.O. Mezhev, *J. Compos. Sci.*, **7**, 2, Article 60 (2023).
20. N.V. Ulitin, K.E. Kharlampidi, K.A. Tereshchenko, N.A. Novikov, D.A. Shiyani, T.S. Nurmurodov, N.M. Nurullina, N.N. Ziyatdinov, N.P. Miroshkin, *Mol. Catal.*, **515**, Article 111886 (2021).
21. N.V. Ulitin, D.A. Shiyani, Y.L. Lyulinskaya, N.A. Novikov, K.A. Tereshchenko, N.M. Nurullina, M.N. Denisova, K.E. Kharlampidi, Y.O. Mezhev, *J. Compos. Sci.*, **7**, 2, Article 70 (2023).
22. N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, N.A. Novikov, D.A. Shiyani, Y.L. Lyulinskaya, N.M. Nurullina, M.N. Denisova, V.I. Anisimova, T.Sh. Nurmurodov, Kh.E. Kharlampidi, *App. Catal. A: General*, **653**, Article 119044 (2023).
23. Н.М. Нуруллина, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, Я.Л. Люлинская, М.Г. Казанская, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампи, *Вестн. Казан. технол. ун-та*, **26** (11), 81-86 (2023).
24. Н.М. Нуруллина, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, Н.В. Улитин, Д.А. Шиян, К.А. Терещенко, Я.Л. Люлинская, М.Г. Казанская, Х.Э. Харлампи, *Вестн. Казан. технол. ун-та*, **26** (11), 92-96 (2023).
25. В.Л. Антоновский, М.М. Бузланова. *Аналитическая химия органических пероксидных соединений*. Химия, Москва, 1978. 309 с.
26. Пат. RU 2818672 C2. Способ газохроматографического определения количества органических пероксидов в жидких потоках. – 2024.
27. N.M. Emanuel, E.T. Denisov, Z.K. Maizus, *Liquid-phase Oxidation of Hydrocarbons*. Plenum Press, New York, 1967.
28. E.D. Dolan, R.M. Lewis, V. Torczon, *SIAM J. Optim.*, **14**, 576-583 (2003).

References

1. D. Raftery, M.R. Smyth, R.G. Leonard, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **17** (4), 349-352 (1997).
2. P.P. Toribio, A. Gimeno-Gargallo, M.C. Capel-Sanchez, M.P. de Frutos, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *App. Catal. A: General*, **363**, 32-39 (2009).
3. J.K.F. Buijink, J.-P. Lange, A.N.R. Bos, A.D. Horton, F.G.M. Niele, *Mechanisms in Homogeneous and*

- Heterogeneous Epoxidation Catalysis*. ed. S. T. Oyama, Elsevier, Amsterdam, 355-371, (2008).
4. R.A. Sheldon, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*. Wiley-VCH, Weinheim, 1996. 5. T.A. Nijhuis, M. Makkee, J.A. Moulijn, B.M. Weckhuysen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3447-3459 (2006).
 6. Pat. RU 2214385 C2. Method for production of styrene and propylene oxide. - 2003.
 7. N.A. Voronov, *Neftgazozokhimiya*, **3**, 22-26 (2022).
 8. S. Vetrivel and A. Pandurangan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 692-701 (2005).
 9. B. Gutmann, P. Elsner, D. Roberge, *ACS Catal.*, **3**, 2669-2676 (2013).
 10. Sh. Xu, J. Zhang, B. Chen, Zh. Lei, *Chem. Eng. Process.*, **130**, 88-92 (2018).
 11. L.I. Matienko, L.A. Mosolova, G.E. Zaikov, *Russ. Chem. Rev.*, **78**, 211-230 (2009).
 12. L.I. Matienko, V.I. Binyukov, E.M. Mil, G.E. Zaikov, *Curr. Organocatalysis*, **6**, 36-43 (2019).
 13. C.K.P. Neeli, A. Narani, R.K. Marella, K.S. Rama Rao, D.R. Burri, *Catal. Comm.*, **39**, 5-9 (2013).
 14. N.K. Mal, A.V. Ramaswamy, *App. Catal. A: General*, **143** (1), 75-85 (1996).
 15. D. Habibi, A.R. Faraji, *Appl. Surf. Sci.*, **276**, 487-496, (2013).
 16. M. Arshadi, M. Ghiaci, *Appl Catal. A: Gen.*, **399**, 75-86 (2011).
 17. E.A. Vasilieva, R.R. Mukhamedzyanov, T.S. Sitmuratov, R.A. Akhmedyanova, A.A. Petukhov, D.V. Beskrovny, D.G. Miloslavsky, *Herald of Technological University*, **20** (115) 5-7 (2017).
 18. Pat. RF 2117005 (1997).
 19. N.V. Ulitin, D.A. Shiyan, Y.L. Lyulinskaya, N.A. Novikov, K.A. Tereshchenko, N.M. Nurullina, M.N. Denisova, K.E. Kharlampidi, Y.O. Mezhuev, *J. Compos. Sci.*, **7**, 2, Article 60 (2023).
 20. N.V. Ulitin, K.E. Kharlampidi, K.A. Tereshchenko, N.A. Novikov, D.A. Shiyan, T.S. Nurmurodov, N.M. Nurullina, N.N. Ziyatdinov, N.P. Miroshkin, *Mol. Catal.*, **515**, Article 111886 (2021).
 21. N.V. Ulitin, D.A. Shiyan, Y.L. Lyulinskaya, N.A. Novikov, K.A. Tereshchenko, N.M. Nurullina, M.N. Denisova, K.E. Kharlampidi, Y.O. Mezhuev, *J. Compos. Sci.*, **7**, 2, Article 70 (2023).
 22. 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, *App. Catal. A: General*, **653**, Article 119044 (2023).
 23. N.M. Nurullina, S.N. Tunceva, T.L. Puchkova, Y.L. Lyulinskaya, M.G. Kazanskaya, N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, D.A. Shiyan, H.E. Kharlampidi, *Herald of Technological University*, **26** (11), 81-86 (2023).
 24. N.M. Nurullina, S.N. Tunceva, T.L. Puchkova, N.V. Ulitin, D.A. Shiyan, K.A. Tereshchenko, Y.L. Lyulinskaya, M.G. Kazanskaya, H.E. Kharlampidi, *Herald of Technological University*, **26** (11), 92-96 (2023).
 25. V.L. Antonovsky, M.M. Buzlanova. Analytical chemistry of organic peroxide compounds. Khimiya, Moscow, 1978. 309 p.
 26. Pat. RU 2818672 C2. Method for gas chromatographic determination of the amount of organic peroxides in liquid streams. - 2024.
 27. N.M. Emanuel, E.T. Denisov, Z.K. Maizus, *Liquid-phase Oxidation of Hydrocarbons*. Plenum Press, New York, 1967.
 28. E.D. Dolan, R.M. Lewis, V. Torczon, *SIAM J. Optim.*, **14**, 576-583 (2003).

© **Н. А. Новиков** – ассистент, каф. общей химической технологии (ОХТ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, nikolay-novikov95@mail.ru; **И. Н. Залялиев** – аспирант, каф. ОХТ, КНИТУ, ildarzaliliev@gmail.com; **Н. В. Улитин** – зав. каф., каф. ОХТ, КНИТУ, n.v.ulitin@mail.ru; **К. А. Терещенко** – профессор, каф. ОХТ, КНИТУ, nucleurmind@yandex.ru; **Я. Л. Люлинская** – ассистент, каф. ОХТ, КНИТУ, m23.lyulinskaya.y.l@inhn.ru; **Н. М. Нуруллина** – доцент, каф. ОХТ, КНИТУ, nyryllina@mail.ru; **С. Н. Тунцева** – доцент, каф. ОХТ, КНИТУ, tsn.65@mail.ru; **Т. Л. Пучкова** – доцент, каф. ОХТ, КНИТУ, tatjana-lvovna@rambler.ru; **В. И. Анисимова** – доцент, каф. ОХТ, КНИТУ, anisimova.vvika@gmail.com; **Д. А. Шиян** – доцент, каф. ОХТ, КНИТУ, daria-shiyan@yandex.ru; **Х. Э. Харлампиди** – профессор, каф. ОХТ, КНИТУ, kharlampidi@kstu.ru

© **N. A. Novikov** – Assistant, Department of General Chemical Technology (GChT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, nikolay-novikov95@mail.ru; **I. N. Zalyaliev** – PhD-Student, the GChT department, KNRTU, ildarzaliliev@gmail.com; **N. V. Ulitin** – Head of the GChT department, KNRTU, n.v.ulitin@mail.ru; **K. A. Tereshchenko** - Professor, the GChT department, KNRTU, nucleurmind@yandex.ru; **Ya. L. Lyulinskaya** – Master-student, the GChT department, KNRTU, m23.lyulinskaya.y.l@inhn.ru; **N. M. Nurullina** - Associate Professor, the GChT department, KNRTU, nyryllina@mail.ru; **S. N. Tuntseva** – Associate Professor, the GChT department, KNRTU, tsn.65@mail.ru; **T. L. Puchkova** – Associate Professor, the GChT department, KNRTU, tatjana-lvovna@rambler.ru; **V. I. Anisimova** – Associate Professor, the GChT department, KNRTU, anisimova.vvika@gmail.com; **D. A. Shiyan** - Associate Professor, the GChT department, KNRTU, daria-shiyan@yandex.ru; **Kh. E. Kharlampidi** – Professor, the GChT department, KNRTU, kharlampidi@kstu.ru.