

**И. М. Багавеев, С. Н. Тунцева, Н. В. Улитин,  
К. А. Терещенко, М. А. Бочков, Н. М. Нуруллина, Г. Г. Елиманова,  
А. В. Вертепа, О. В. Стоянов, Р. Я. Дебердеев, Х. Э. Харлампи**

## **АНАЛИЗ ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА ГИДРОПЕРОКСИДОМ КУМОЛА**

*Ключевые слова:* эпоксидирование пропилена, гидропероксид кумола, молибденовый катализатор, кинетическая модель, обратная кинетическая задача, анализ чувствительности.

*Статья посвящена разработке и анализу формально-кинетической схемы процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии молибденового катализатора. Актуальность работы обусловлена необходимостью создания точных и одновременно достаточно простых кинетических моделей для интеграции в универсальные симуляторы химико-технологических процессов (такие как Aspen HYSYS), используемые для проектирования, моделирования и оптимизации производств. Особенностью исследования является использование в качестве сырья реального промышленно окисленного кумола – многокомпонентной смеси, содержащей, помимо целевого гидропероксида кумола, различные примеси (спирты, кетоны, углеводороды), которые могут существенно влиять на кинетику целевой реакции. На основе литературных данных и результатов качественного анализа реакционной смеси методами хромато-масс-спектрометрии авторы предложили расширенную формально-кинетическую схему процесса. Помимо основной реакции образования окиси пропилена и известных побочных превращений гидропероксида, схема дополнена реакциями образования 2-(1-метил-1-фенилэтил)фенола и (1-изопропокси-1-метилэтил)бензола, которые были идентифицированы в продуктах реакции. Для количественного описания процесса была разработана кинетическая модель в виде системы дифференциальных уравнений, составленных по закону действующих масс. Константы скоростей девяти реакций представлены в форме уравнения Аррениуса. Адекватность разработанной модели подтверждена сопоставлением расчетных кривых с экспериментальными данными, полученными в широком диапазоне температур (323–363 К). Показано хорошее соответствие модели эксперименту для всех ключевых компонентов реакционной смеси. В результате исследования создана верифицированная кинетическая модель, которая учитывает влияние примесей промышленного сырья и адекватно описывает процесс в изученном диапазоне параметров. Модель рекомендуется к использованию в качестве кинетического модуля в технологической модели производства окиси пропилена.*

**M. N. Bagaveev, S. N. Tuntseva, N. V. Ulitin,  
K. A. Tereshchenko, M.A. Bochkov, N. M. Nurullina, G. G. Elimanov,  
A. V. Vertepa, O. V. Stoyanov, R. Ya. Deberdeev, Kh. E. Kharlampidi**

## **ANALYSIS OF THE FORMAL KINETIC SCHEME OF PROPYLENE EPOXIDATION WITH CUMENE HYDROPEROXIDE**

*Keywords:* epoxidation of propylene, isopropylbenzene hydroperoxide, molybdenum catalyst, kinetic model, inverse kinetic problem, sensitivity analysis.

*The article is devoted to the development and analysis of a formal kinetic scheme for the propylene epoxidation process with cumene hydroperoxide in the presence of a molybdenum catalyst. The relevance of this work stems from the need to create accurate yet sufficiently simple kinetic models for integration into universal chemical process simulators (such as Aspen HYSYS) used for plant design, modeling, and optimization. A distinctive feature of this study is the use of real industrially oxidized cumene as a feedstock – a multicomponent mixture containing, besides the target cumene hydroperoxide, various impurities (alcohols, ketones, hydrocarbons) that can significantly affect the kinetics of the target reaction. Based on literature data and the results of qualitative analysis of the reaction mixture using gas chromatography-mass spectrometry, the authors proposed an extended formal kinetic scheme for the process. In addition to the main reaction of propylene oxide formation and the known side transformations of the hydroperoxide, the scheme was supplemented with reactions for the formation of 2-(1-methyl-1-phenylethyl)phenol and (1-isopropoxy-1-methylethyl)benzene, which were identified in the reaction products. For the quantitative description of the process, a kinetic model was developed in the form of a system of differential equations based on the law of mass action. The rate constants of the nine reactions are presented in the form of the Arrhenius equation. The adequacy of the developed model was confirmed by comparing the calculated curves with experimental data obtained over a wide temperature range (323–363 K). Good agreement between the model and experiment was demonstrated for all key components of the reaction mixture. As a result of the study, a verified kinetic model was created, which accounts for the influence of impurities in the industrial feedstock and adequately describes the process within the studied parameter range. The model is recommended for use as a kinetic module in the technological model of propylene oxide production.*

### **Введение**

В настоящее время химико-технологические процессы зачастую проектируются, моделируются и оптимизируются с использованием универсальных моделирующих программ типа Aspen Hysys, Unisim

Design и др. [1-4]. Особенностью любой подобной программы является то, что в них встраивается не детальная кинетическая схема, рассматривающая взаимодействия на уровне реакционноспособных частиц (радикалов и ионов), а формально-кинетическая схема, рассматривающая

взаимодействия на уровне молекул [5]. Поэтому составление и анализ формально-кинетических схем является актуальной задачей в аспекте последующего их использования как кинетических модулей в моделях химико-технологических процессов, реализованных в универсальных моделирующих программах. Такая задача решена в представленной работе для процесса эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола, содержащегося в составе промышленно окисленного кумола. Объект исследования интересен в аспекте создания совместного производства фенола, ацетона и окиси пропилен.

### Экспериментальная часть

В экспериментах использовали следующие вещества:

1) окисленный кумол производства ПАО «Казаньоргсинтез» (состав, в % масс.: кумол – 73.72, гидропероксид кумола – 23.76, диметилфенилкарбинол – 1.89, ацетофенон – 0.38, пероксид дикумила – 0.14,  $\alpha$ -метилстирол – 0.04, фенол – 0.03, ацетон – 0.01);

2) сжиженный пропилен производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» (массовая доля основного вещества не менее 99 % масс.);

3) металлический молибден в виде порошка (ТУ 48-19-316-92);

4) изопропиловый спирт марки ч.д.а. производства АО «ЭКОС-1».

Синтез катализатора осуществляли путем растворения металлического молибдена в смеси окисленного кумола с изопропиловым спиртом, взятых в соотношении 1:1 по объему. Растворение проводили в трехгорлой колбе, снабженной холодильником, мешалкой и термометром при температуре  $343 \pm 0.5$  К в течение 4 часов. Нерастворившийся металлический молибден после приготовления катализаторного раствора отфильтровывали. Содержание растворенного молибдена в готовом катализаторе составляло до 0.6 % масс. Содержание растворенного молибдена определяли ванадометрически [6].

Эпексидирование пропилен проводили в стальном реакторе объемом 1 л при температурах 323-393 К (температуру реакционной смеси контролировали с точностью  $\pm 0.5$  К) и давлении 25 атм.

Содержание гидропероксида кумола в пробе определяли методом иодометрического титрования [7], а побочных продуктов – методом газовой хроматографии (хроматограф Chromatec Crystal 5000, производитель – ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола; капиллярная колонка Sol Gel Wax с полярной фазой).

### Результаты и их обсуждение

Кинетическую схему процесса эпексидирования пропилен гидропероксидом кумола составили на основе литературных данных [8-11] и качественного анализа реакционной смеси методом хромато-масс-спектрометрии.

Кинетическая схема каталитического эпексидирования пропилен гидропероксидом кумола включает в себя реакцию получения окиси пропилен (реакция (1)), реакции распада гидропероксида кумола с образованием побочных продуктов (реакции (2)-(7)), составленные на основе результатов работ [8-11]. В реакционной смеси процесса эпексидирования пропилен гидропероксидом кумола были обнаружены 2-(1-метил-1-фенилэтил)фенол и (1-изопропокси-1-метилэтил)бензол. Исходя из обнаруженных нами в реакционной смеси процесса эпексидирования пропилен гидропероксидом кумола продуктов и литературных данных [12, 13] кинетическая схема процесса эпексидирования пропилен гидропероксидом кумола была дополнена реакциями получения 2-(1-метил-1-фенилэтил)фенола (реакция (8)) и (1-изопропокси-1-метилэтил)бензола (реакция (9)). В итоге рассматривали кинетическую схему представленную в табл. 1.

Кинетическую модель записали по закону действующих масс на основе предложенной кинетической схемы в виде системы нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих скорости изменения концентраций всех веществ реакционной смеси. Константы скоростей реакций в модели задали в виде функций от температуры по уравнению Аррениуса  $k = A e^{-E/RT}$  [14]. Здесь  $A$  – предэкспоненциальный множитель (имеет размерность соответствующей константы скорости реакции:  $1/c$  – мономолекулярные реакции,  $л/(моль \cdot c)$  – бимолекулярные реакции);  $E$  – энергия активации, Дж/моль;  $R = 8.31$  Дж/(моль·К);  $T$  – температура, К.

Для решения обратной задачи по поиску параметров уравнения Аррениуса для каждой константы скорости реакции (табл. 1) использовали метод прямого поиска нулевого порядка [15], который хорошо себя зарекомендовал при решении подобного рода обратных задач. Реализацию решения обратной задачи осуществили в программе компьютерной алгебры Wolfram Mathematica. Для численного решения системы нелинейных дифференциальных уравнений использовали неявный BDF метод 5-го порядка [16].

Сопоставление результатов расчета по модели с найденными коэффициентами и результатов экспериментов продемонстрировано на рис. 1

Оценку чувствительности модели к изменению коэффициентов  $A$  и  $E$  провели с использованием интервалов неопределенности каждого коэффициента  $A$  и  $E$ . Интервалы неопределенности представляют собой диапазоны значений коэффициентов, в пределах которых модель описывает экспериментальные данные в пределах заданной средней относительной погрешности. Предельное значение средней относительной погрешности  $F = 0.20$  рассчитано на основе серии параллельных экспериментов.

Результаты оценки чувствительности модели к изменению коэффициентов  $A$  и  $E$  представлены в табл. 1. Диапазон интервалов неопределенности показан в записи коэффициентов.

Таблица 1 – Кинетическая схема эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола и значения А и Е с учетом интервалов неопределенности

Table 1 – Kinetic scheme of propylene epoxidation with cumene hydroperoxide and values of A and E considering uncertainty intervals

| Формально-кинетическая схема*  | A**                                  | E, Дж/моль                |
|--|--------------------------------------|---------------------------|
| $\text{ROOH} + \text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow{k_1} \text{ROH} + \text{PO}$  | $1.97^{+2.13}_{-0.12} \cdot 10^8$    | $90600^{+200}_{-1800}$    |
| $\text{ROOH} \xrightarrow{k_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$   | $2.66^{+2.23}_{-2.61} \cdot 10^8$    | $99200^{+5000}_{-2000}$   |
| $\text{ROOH} \xrightarrow{k_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2$                                       | $1.62^{+0.45}_{-0.57} \cdot 10^{10}$ | $109500^{+1100}_{-700}$   |
| $2\text{ROOH} \xrightarrow{k_4} \text{ROOR} + \text{H}_2\text{O}_2$  | $5.2^{+2.50}_{-3.22} \cdot 10^{13}$  | $135300^{+2700}_{-1100}$  |
| $\text{ROOH} \xrightarrow{k_5} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$   | $9.99^{+5.79}_{-7.69} \cdot 10^{13}$ | $142500^{+4300}_{-1400}$  |
| $\text{ROOH} \xrightarrow{k_6} \text{ROH} + 0.5\text{O}_2$   | $8.02^{+7.86}_{-6.74} \cdot 10^{16}$ | $163400^{+8200}_{-16300}$ |
| $\text{ROOR} \xrightarrow{k_7} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ | $2.24^{+2.20}_{-1.88} \cdot 10^8$    | $126600^{+6300}_{-34200}$ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \xrightarrow{k_8} \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$                     | $3.18^{+3.12}_{-2.67} \cdot 10^{16}$ | $163000^{+8200}_{-26000}$ |
| $\text{IPA} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \xrightarrow{k_9} \text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  | $1.93^{+1.89}_{-1.62} \cdot 10^{10}$ | $126600^{+6300}_{-22800}$ |

\* ROOH – гидропероксид кумола, H<sub>2</sub>O – вода, ROH – диметилфенилкарбинол, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(O)CH<sub>3</sub> – ацетофенон, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> – α-метилстирол, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – пероксид водорода, CH<sub>3</sub>OH – метанол, ROOR – пероксид дикумила, O<sub>2</sub> – кислород, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH – фенол, CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> – ацетон, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> – пропилен, PO – окись пропилена, IPA – изопропиловый спирт, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O – 2-(1-метил-1-фенилэтил)фенол, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O – (1-изопропокси-1-метилэтил)бензол.  
 \*\* Размерность А для мономолекулярных реакций – 1/с, для бимолекулярных реакций – л/(моль·с).

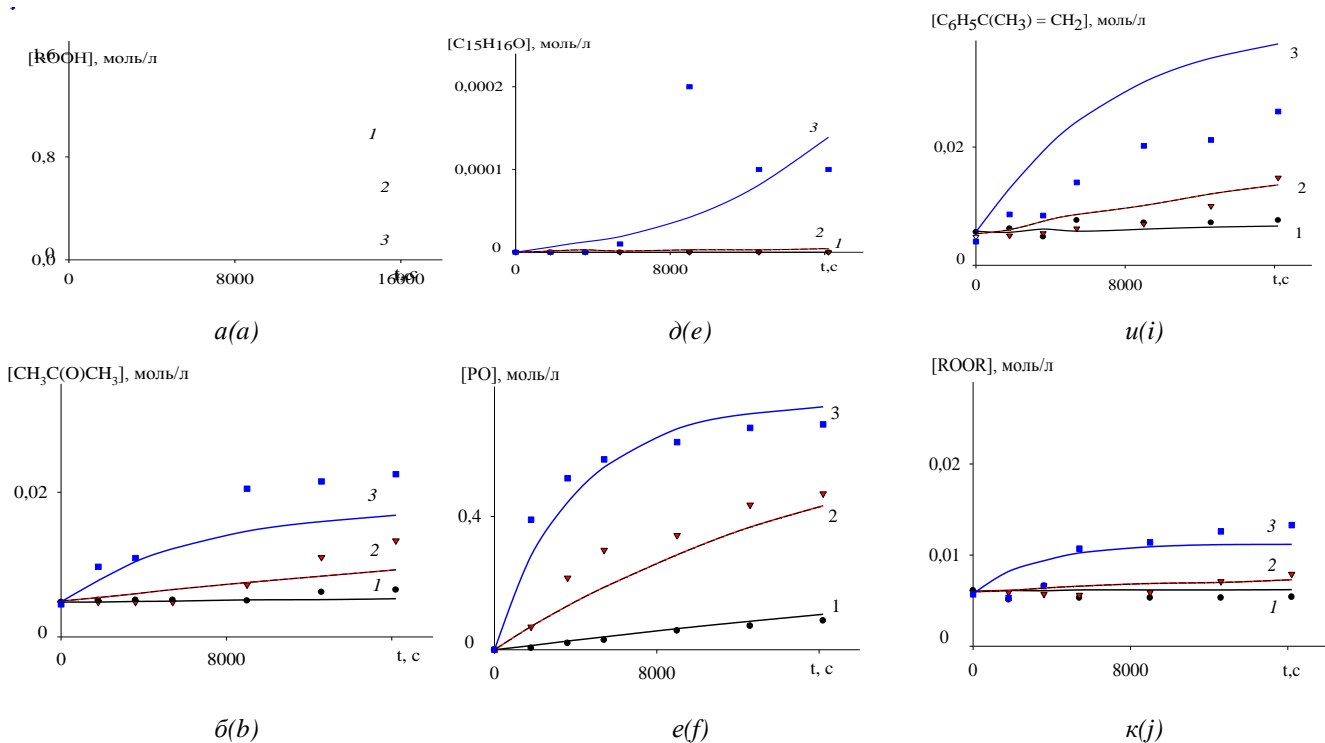
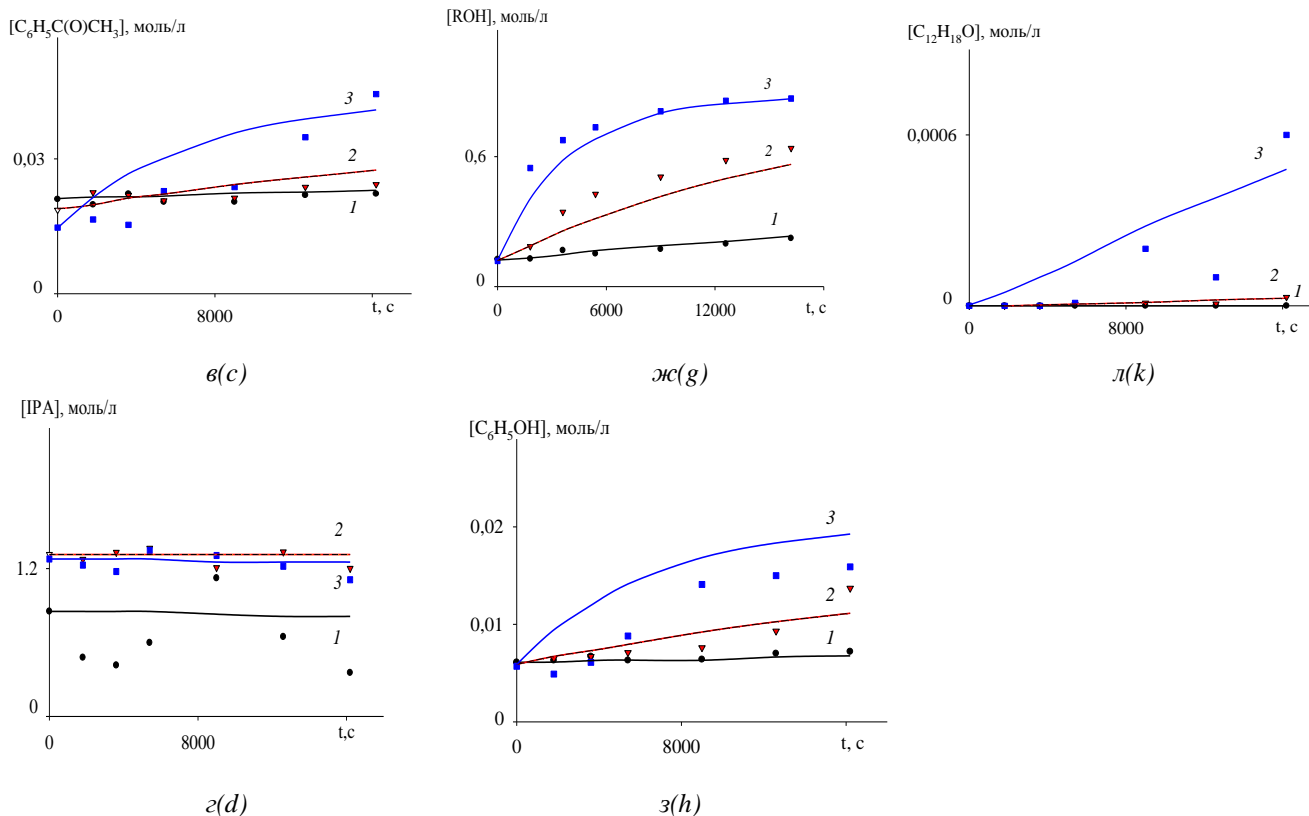


Рис. 1 – Временные зависимости концентраций гидропероксида кумола (а), ацетона (б), ацетофенона (в), изопропилового спирта (г), 2-(1-метил-1-фенилэтил)фенола (д), окиси пропилена (е), диметилфенилкарбинола (ж), фенола (з), α-метилстирола (и), пероксида дикумила (к), (1-изопропокси-1-метилэтил)бензола (л) в каталитическом эпексидировании пропилена гидропероксидом кумола; условия: T = 323 (1), 343 (2), 363 (3) К, P=25 атм, начальная концентрация катализатора [Mo]<sub>0</sub> = 5 ммоль/л; точки – эксперимент, линии – расчет

Fig. 1 – Time dependences of the concentrations of cumene hydroperoxide (a), acetone (b), acetophenone (c), isopropyl alcohol (d), 2-(1-methyl-1-phenylethyl)phenol (e), propylene oxide (f), dimethylphenylcarbinol (g), phenol (h), α-methylstyrene (i), dicumyl peroxide (j), (1-isopropoxy-1-methylethyl)benzene (k) in the catalytic epoxidation of propylene with cumene hydroperoxide; T = 323 (1), 343 (2), 363 (3) K, P=25 atm, initial concentration of the catalyst [Mo]<sub>0</sub> = 5 mmol/l; dots are experiment data, lines are the calculation



Окончание рис. 1

End fig. 1

### Выводы

Выполнен анализ параметрической чувствительности кинетической модели эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола на основе формально-кинетической схемы. Показано, что интервалы неопределенности найденных предэкспоненциальных множителей и энергий активации являются ненулевыми, что подтверждает достоверность предложенной схемы реакций и позволяет считать кинетическую модель верифицированной.

Разработанная кинетическая модель в дальнейшем может быть встроена в модель технологического процесса.

*Работа выполнена за счет 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).*

### Литература

1. J. De Tommaso, F. Rossi, N. Moradi, C. Pirola, G.S. Patience, F. Galli, Can. J. Chem. Eng., 98, 11, 2301 (2020).
2. F. Berdouzi, C. Villemur, N. Olivier-Maget, N. Gabas, Process Saf. Environ. Prot., 113, 149 (2018).
3. A. Kummer, T. Varga, J. Loss Prev. Process Ind., 58, 22

(2019).

4. S. Mane, R.R. Dhote, A. Sinha, R. Thirumalaiswamy, Digital Twins Appl., 1, 2, 118 (2024).
5. Kh.E. Kharlampidi, T.Sh. Nurmurodov, N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, N.P. Miroshkin, D.A. Shiyan, N.A. Novikov, O.V. Stoyanov, N.N. Ziyatdinov, T.V. Lapteva, S.L. Khursan, Chem. Eng. Process. – Process Intensif., 161, Article 108314 (2021).
6. А.И. Бусев, Аналитическая химия молибдена. АН СССР, Москва, 1962. 302 с.
7. J.-L. Burgot, Ionic Equilibria in Analytical Chemistry. Springer, New York, 2012. 770 p.
8. В.Н. Леонов, Б.Н. Бобылев, Г.И. Стожкова, Нефтехимия, 23, 1, 106 (1983).
9. S. Das, A. Gupta, D. Singh, S. Mahajani, Ind. Eng. Chem. Res., 58, 18, 7448 (2019).
10. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, V. Caprio, Ind. Eng. Chem. Res., 51, 22, 7493 (2012).
11. Y. Lu, D. Ng, L. Miao, M.S. Mannan, Thermochim. Acta, 501, 1-2, 65 (2010).
12. K.-T. Li, P.-H. Lin, S.-W. Lin, Appl. Catal. A, 301, 1, 59 (2006).
13. B. Chaudhuri, M.M. Sharma, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1, 227 (1991).
14. J.M. Rodriguez-Diaz, M.T. Santos-Martin, Chemom. Intell. Lab. Syst., 95, 2, 199 (2009).
15. E.D. Dolan, R.M. Lewis, V. Torczon, SIAM J. Optim., 14, 2, 567 (2003).
16. U.M. Ascher, L.R. Petzold, Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations. SIAM, Philadelphia, 1998.

### References

1. J. De Tommaso, F. Rossi, N. Moradi, C. Pirola, G.S. Patience, F. Galli, Can. J. Chem. Eng., 98, 11, 2301 (2020).

2. F. Berdouzi, C. Villemur, N. Olivier-Maget, N. Gabas, Process Saf. Environ. Prot., 113, 149 (2018).
3. A. Kummer, T. Varga, J. Loss Prev. Process Ind., 58, 22 (2019).
4. S. Mane, R.R. Dhote, A. Sinha, R. Thirumalaiswamy, Digital Twins Appl., 1, 2, 118 (2024).
5. Kh.E. Kharlampidi, T.Sh. Nurmurodov, N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, N.P. Miroshkin, D.A. Shiyan, N.A. Novikov, O.V. Stoyanov, N.N. Ziyatdinov, T.V. Lapteva, S.L. Khursan, Chem. Eng. Process. – Process Intensif., 161, Article 108314 (2021).
6. A. I. Busev, Analytical chemistry of molybdenum. USSR Academy of Sciences, Moscow, 1962. p. 302.
7. J.-L. Burgot, Ionic Equilibria in Analytical Chemistry. Springer, New York, 2012. 770 p.
8. В.Н. Леонов, Б.Н. Бобылев, Г.И. Стожкова, Нефтехимия, 23, 1, 106 (1983).
9. S. Das, A. Gupta, D. Singh, S. Mahajani, Ind. Eng. Chem. Res., 58, 18, 7448 (2019).
10. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, V. Caprio, Ind. Eng. Chem. Res., 51, 22, 7493 (2012).
11. Y. Lu, D. Ng, L. Miao, M.S. Mannan, Thermochim. Acta, 501, 1-2, 65 (2010).
12. K.-T. Li, P.-H. Lin, S.-W. Lin, Appl. Catal. A, 301, 1, 59 (2006).
13. B. Chaudhuri, M.M. Sharma, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1, 227 (1991).
14. J.M. Rodriguez-Diaz, M.T. Santos-Martín, Chemom. Intell. Lab. Syst., 95, 2, 199 (2009).
15. E.D. Dolan, R.M. Lewis, V. Torczon, SIAM J. Optim., 14, 2, 567 (2003).
16. U.M. Ascher, L.R. Petzold, Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations. SIAM, Philadelphia, 1998.

© **И. М. Багавеев** – асс., каф. Общей химической технологии (ОХТ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, BagaveevIM@corp.knrtu.ru; **С. Н. Тунцева** – доц., каф. ОХТ, КНИТУ, TuntsevaSN@corp.knrtu.ru; **Н. В. Улитин** – зав. каф., каф. ОХТ, КНИТУ, UlitinNV@corp.knrtu.ru; **К. А. Терешченко** – проф., каф. ОХТ, КНИТУ, TereshchenkoKA@corp.knrtu.ru; **М. А. Бочков** – доцент, каф. ОХТ, КНИТУ, BochkovMA@corp.knrtu.ru; **Н. М. Нуруллина** – доцент, каф. ОХТ, КНИТУ, NurullinaNM@corp.knrtu.ru; **Г. Г. Елиманова** – доцент, каф. ОХТ, КНИТУ, ElimanovaGG@corp.knrtu.ru; **А. В. Вертепа** – Ассистент, каф. ОХТ, КНИТУ, VertepaAV@corp.knrtu.ru; **О. В. Стоянов** – и.о. зав. каф., каф. Технологии пластических масс, КНИТУ, StoyanovOV@corp.knrtu.ru; **Р.Я. Дебердеев** – профессор, каф. ОХТ, КНИТУ, DeberdeevRYa@corp.knrtu.ru; **Х. Э. Харлампи́ди** – профессор, каф. ОХТ, КНИТУ, KharlampidiKhE@corp.knrtu.ru.

© **I. M. Bagaveev** - Assistant, Department of General Chemical Technology (GCT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, BagaveevIM@corp.knrtu.ru; **S. N. Tuntseva** - Associate professor, the GCT department, KNRTU, TuntsevaSN@corp.knrtu.ru; **N. V. Ulitin** - Head of the GCT department, KNRTU, UlitinNV@corp.knrtu.ru; **K. A. Tereshchenko** - Professor, the GCT department, KNRTU, TereshchenkoKA@corp.knrtu.ru; **M.A. Bochkov** - Associate professor, the GCT department, KNRTU, BochkovMA@corp.knrtu.ru; **N. M. Nurullina** - Associate professor, the GCT department, KNRTU, NurullinaNM@corp.knrtu.ru; **G. G. Elimanova** - Associate professor, the GCT department, KNRTU, ElimanovaGG@corp.knrtu.ru; **A. V. Vertepa** - Assistant, the GCT department, KNRTU, VertepaAV@corp.knrtu.ru; **O. V. Stoyanov** - Acting Head of the Department of Plastics Technology, KNRTU, StoyanovOV@corp.knrtu.ru; **R. Ya. Deberdeev** - Professor, the GCT department, KNRTU, DeberdeevRYa@corp.knrtu.ru; **Kh. E. Kharlampidi** - Professor, the GCT department, KNRTU, KharlampidiKhE@corp.knrtu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 19.02.26.

Дата принятия рукописи в печать – 16.03.26.