

# Компьютерное моделирование реакции окисления изопропилбензола

М.К. Вовденко<sup>а</sup>, И.М. Губайдуллин<sup>а,б</sup>, К.Ф. Коледина<sup>а,б</sup>, С.Н. Коледин<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup> Институт нефтехимии и катализа Российской академия наук, 450075, Проспект Октября, 141, Уфа, Россия

<sup>б</sup> Уфимский нефтяной технологический университет, 450062, ул. Космонавтов 1, Уфа, Россия

## Аннотация

Окисление изопропилбензола (кумола) кислородом воздуха является одной из промежуточных стадий получения фенола и ацетона в кумольном методе, самым распространенном методе получения данных веществ на сегодняшний день. Реакция протекает по радикально-цепному механизму, при этом наряду с целевыми продуктами получают нежелательные побочные компоненты. Реакция окисления изопропилбензола является объектом изучения с 30-х годов 20 века. Различные авторы указывают разные направления развития цепей реакции, механизмы инициирования и степень влияния тех или иных факторов на ход реакции. В статье сравнивается ряд существующих кинетических моделей реакции и результаты их расчета с использованием электронных средств вычисления.

**Ключевые слова:** изопропилбензол; окисление; фенол; ацетон; радикально-цепной механизм; математическое моделирование

## 1. Введение

Фенол и ацетон – важнейшие вещества в нефтехимической промышленности. Ацетон используется для производства лаков, растворителей, служит нефтехимическим сырьем. Фенол используется в качестве сырья для производства бисфенола-А, который в последствие используется для производства поликарбонатов и эпоксидных смол. Также фенол используется для производства фенолформальдегидных смол и других нефтехимических производств. На сегодняшний день в мире производится более 7 млн. тонн фенола в год [1] и производство растет с каждым годом.

Свыше 97 % производимого фенола получают так называемым кумольным способом, через окисление изопропилбензола [1].

## 2. Компьютерное моделирование реакции окисления изопропилбензола

Первые производства получения фенола и ацетона кумольным были запущены в 40-х гг. XX века в России и в Канаде [2], однако более детальные исследования кинетики и математической модели появляются в 60-х и 70-х гг [3,4,5,6]. Однако в следствие недостаточного развития вычислительных машин на то время, исследователи шли по пути упрощения кинетических моделей и их преобразования с помощью допущений.

Общая упрощенная схема реакции может быть представлена в виде блок схемы (рис.1) [7]:

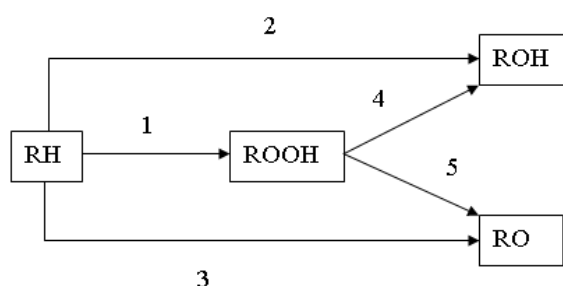


Рис. 1. Упрощенная схема реакции окисления.

$R\bullet$  - кумильный радикал ( $C_6H_5(CH_3)_2C\bullet$ ), RH – кумола ( $C_6H_5(CH_3)_2CH$ ), ROOH – гидроперекись изопропилбензола ( $C_6H_5(CH_3)_2COOH$ ), ROH – диметилфенилкарбинол (ДМФК -  $C_6H_5(CH_3)_2COH$ ), RO - ацетофенон ( $C_6H_5CH_3CO$ ).

Однако на самом деле реакция происходит по радикально-цепному механизму, где на элементарных стадиях происходит распад участвующих веществ на радикалы и последующее рекомбинирование этих радикалов. В качестве примера радикально цепного механизма приведем схему реакции, предложенную Хаттори [3] и схему реакции из [6].

In – некое вещество инициатор, распадающееся на радикалы, благодаря чему, в свою очередь происходит ускоренный распад кумола на радикалы. В опыте автор использовал пероксид бензола, однако в промышленности и во многих лабораторных исследованиях инициатором служит сама же гидроперекись изопропилбензола, и фактически реакциям (1а) и (1б) будут соответствовать реакции 3а, 3б и 3в.

**Таблица 1.** Схема реакции окисления изопропилбензола по модели Хаттори [3]

Номер реакции	Реакция	Константа
1а	$\text{In}_2 \rightarrow 2 \text{In}\cdot$	-
1б	$\text{In}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{InH}$	-
2а	$\text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}\cdot$	k2а
2б	$\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}\cdot + \text{HO}_2\cdot$	k2б
3а	$\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}\cdot + \cdot\text{OH}$	k3а
3б	$\text{RO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{ROH}$	k3б
3в	$\cdot\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	k3в
4а	$\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2\cdot$	k4а
4б	$\text{RO}_2\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{ROOH}$	k4б
5а	$2 \text{R}\cdot \rightarrow \text{R-R}$	k5а
5б	$\text{R}\cdot + \text{RO}_2\cdot \rightarrow \text{ROOR}$	k5б
5в	$2\text{RO}_2\cdot \rightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$	k5в
6а	$\text{RO}\cdot \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3\cdot$	k6а
6б	$\text{CH}_3\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\cdot$	k6б
6в	$\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{R}\cdot$	k6в
6г	$\text{RO}\cdot + \text{RH} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)\text{CCH}_2\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{R}\cdot$	k6г

**Таблица 2.** Схема реакции окисления изопропилбензола [6]

Номер реакции	Реакция	Константа
0	$\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}\cdot + \text{HO}_2\cdot$	k0
1	$\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2\cdot$	k1
2	$\text{RO}_2\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}\cdot$	k2
3	$\text{ROOH} + \text{RH} \rightarrow \text{RO}\cdot + \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	k3
4	$2 \text{ROOH} \leftrightarrow [\text{ROOH}]_2$	k4
5	$[\text{ROOH}]_2 \rightarrow \text{RO}_2\cdot + \text{RO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	k5
6	$\text{RO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROH} + \text{R}\cdot$	k6
7	$\cdot\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	k7
8	$\text{RO}\cdot \rightarrow \text{R}'\text{O} + \text{CH}_3\cdot$	k8
9	$\text{CH}_3\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{R}\cdot$	k9
10	$\text{CH}_3\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	k10
12	$\text{CH}_3\text{OO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{R}\cdot$	k11
13	$\text{H}_2\text{CO} + \text{R}\cdot \rightarrow \text{HC}\cdot\text{O} + \text{R}\cdot$	k12
14	$\text{HC}\cdot\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOO}\cdot$	k13
15	$\text{HCOOO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{HCOOOH} + \text{R}\cdot$	k14
16	$\text{HCOOOH} \rightarrow \text{HCOO}\cdot + \cdot\text{OH}$	k15
17	$\text{HCOO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{R}\cdot$	k16
18	$\text{HCOOO}\cdot \rightarrow \text{CO}_2 + \cdot\text{OH}$	k17
19	$2 \text{RO}_2\cdot \rightarrow 2 \text{R}'\text{O} + 2 \cdot\text{CH}_3 + \text{O}_2$	k18
20	$2 \text{RO}_2\cdot \rightarrow \text{B1}$	k19
21	$\text{RO}_2\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{B2}$	k20

B1 и B2 – некие вещества, образуемые в ходе процесса, не поддающиеся точному определению (различные органические кислоты, альдегиды, спирты).

Для моделирования реакции по механизму Хаттори (см. таблицу 1) составим систему из уравнений скоростей реакции по таблице 1 [8]:

$$W_{2a} = k_{2a} \cdot [\text{RH}] \quad (1.1)$$

$$W_{2б} = k_{2б} \cdot [\text{RH}] \quad (1.2)$$

$$W_{3a} = k3a \cdot [ROOH] \quad (1.3)$$

$$W_{3б} = k3б \cdot [RO \cdot][RH] \quad (1.4)$$

$$W_{3в} = k3в \cdot [\cdot OH][RH] \quad (1.5)$$

$$W_{4a} = k4a \cdot [R \cdot] \quad (1.6)$$

$$W_{4б} = k4б \cdot [RO_2 \cdot][RH] \quad (1.7)$$

$$W_{5a} = k5a \cdot [R \cdot]^2 \quad (1.8)$$

$$W_{5б} = k5б \cdot [R \cdot][RO_2 \cdot] \quad (1.9)$$

$$W_{5в} = k5в \cdot [RO_2 \cdot]^2 \quad (1.10)$$

$$W_{6a} = k6a \cdot [RO \cdot] \quad (1.11)$$

$$W_{6б} = k6б \cdot [CH_3 \cdot] \quad (1.12)$$

$$W_{6в} = k6в \cdot [CH_3O_2 \cdot][RH] \quad (1.13)$$

$$W_{6г} = k6г \cdot [RO \cdot][RH] \quad (1.14)$$

Составим систему дифференциальных уравнений, выражающих изменение концентраций участвующих веществ во времени, при этом полагая, что концентрации радикалов квазистационарны [3,8]:

$$\frac{d[RH]}{dt} = -k2a \cdot [RH] - k2б \cdot [RH] - k3б \cdot [RO \cdot][RH] - k3в \cdot [\cdot OH][RH] - k4б \cdot [RO_2][RH] - k6б \cdot [CH_3O_2 \cdot][RH] - k6г \cdot [RO \cdot][RH] \quad (2.1)$$

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = -k3a \cdot [ROOH] + k4б \cdot [RO_2][RH] \quad (2.2)$$

$$\frac{d[R \cdot]}{dt} = k2a \cdot [RH] + k2б \cdot [RH] + k3б \cdot [RO \cdot][RH] - k4a \cdot [R \cdot] + k4б \cdot [RO_2][RH] - k5a \cdot [R \cdot]^2 - k5б [R \cdot][RO_2] + k6в \cdot [CH_3O_2 \cdot][RH] + k6г \cdot [RO \cdot][RH] \quad (2.3)$$

$$\frac{d[RO_2 \cdot]}{dt} = -k4б \cdot [RO_2 \cdot][RH] + k4a \cdot [R \cdot] - k5б \cdot [R \cdot][RO_2 \cdot] - k5в \cdot [R \cdot][RO_2 \cdot] \quad (2.4)$$

$$\frac{d[RO \cdot]}{dt} = -k3б \cdot [RO \cdot][RH] + k3a \cdot [ROOH] - k6a \cdot [RO \cdot] - k6г \cdot [RO \cdot][RH] \quad (2.5)$$

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = k3a \cdot [ROOH] - k3в \cdot [\cdot OH][RH] \quad (2.6)$$

$$\frac{d[K-K]}{dt} = k5б \cdot [R \cdot][RO_2 \cdot] + k5в \cdot [RO_2 \cdot]^2 \quad (2.7)$$

$$\frac{d[ROOR]}{dt} = -k2a \cdot [RH] - k2б \cdot [RH] - k3б \cdot [RO \cdot][RH] - k3в \cdot [\cdot OH][RH] - k4б \cdot [RO_2] \quad (2.8)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k3в \cdot [\cdot OH][RH] + k6в \cdot [CH_3O_2 \cdot][RH] + k6г \cdot [RO \cdot][RH] \quad (2.9)$$

$$\frac{d[ROH]}{dt} = k3б \cdot [RO \cdot][RH] \quad (2.10)$$

$$\frac{d[H \cdot]}{dt} = k2a \cdot [RH] \quad (2.11)$$

$$\frac{d[H_2O_2 \cdot]}{dt} = k2б \cdot [RH] \quad (2.12)$$

$$\frac{d[CH_3 \cdot]}{dt} = k6a \cdot [RO \cdot] - k6б \cdot [CH_3 \cdot] \quad (2.13)$$

$$\frac{d[CH_3O_2 \cdot]}{dt} = k6б \cdot [CH_3 \cdot] - k6в \cdot [CH_3O_2 \cdot][RH] \quad (2.14)$$

$$\frac{d[HCHO]}{dt} = k6в \cdot [CH_3O_2 \cdot][RH] \quad (2.15)$$

$$\frac{d[(C_6H_5)CCH_3CH_2]}{dt} = k6г \cdot [RO \cdot][RH] \quad (2.16)$$

Для решения данной системы уравнений используем программное обеспечение для решения математических задач Matlab. Фактически, здесь необходимо решить обратную задачу, когда по данным опыта [3,6,7] необходимо определить константы скоростей химических реакций. На рисунке 2 представлены графики изменений концентраций, полученных в результате вычислений и по опытным данным.

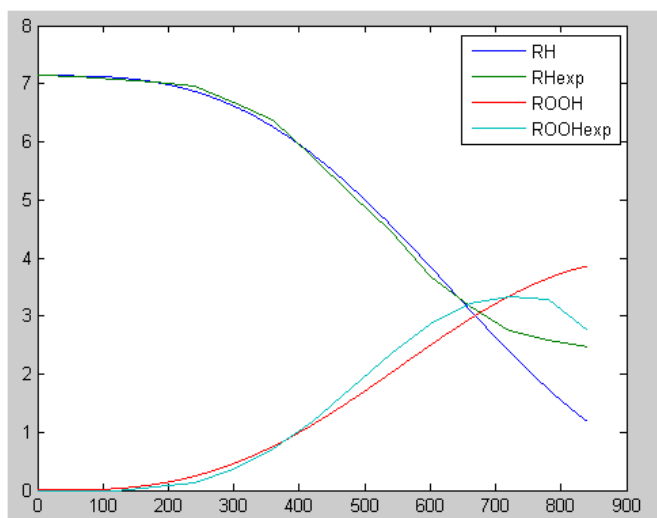


Рис. 2. Результаты расчета программы Matlab и данные опыта [3].

### 3. Заключение

В данной работе были рассмотрены примеры различных механизмов реакции окисления изопропилбензола, а также проведен вычислительный эксперимент.

### Литература

- [1] Закошанский, В.М. Альтернативные технологии получения фенола и ацетона / В.М. Закошанский // Российский химический журнал – 2008. – Т. ЛП, №4. – С. 53 – 71.
- [2] Закошанский, В.М. Фенол и ацетон: Анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций / В.М. Закошанский. - СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009. – 608 с.:ил.
- [3] Hattori, K. Kinetics of liquid phase oxidation of cumene in bubble column / K.Hattori Y. Tanaka, H.Suzuki // Journal of chemical Engineering of Japan – 1970. – Vol.3(1). – P.72-78.
- [4] Andriго, P. Phenol-acetone process: cumene oxidation kinetics and industrial plant simulation / P.Andriго, A.Caimi, P.Cavaliери d'Oro, A. Fiat, L. Roberti, M. Tampieri, V.Tartari // Chemical Engineering Science - 1992. – Vol.47(9-11). – P. 2511-2516.
- [5] Dale, G. H. Rate Constants of Osidation of Cumene / G.H. Dale // Journal of the American Chemical Society – 1967. – Vol.89(21). – P.5433-5438.
- [6] Макалец, Б.И. Кинетическая модель жидкофазного окисления кумола в гидроперекись / Б.И. Макалец, Г.С. Кириченко, Е.И. Стрыгин и др. // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18, № 2. – С 250-255.
- [7] Дахнави, Э.М. Влияние температуры на процесс каталитического окисления кумола / Э.М. Дахнави, И.Г. Рязанов, Х.Э. Хардампида // Вестник Казанского технологического университета – 2009 - №6 – С. 263- 266.
- [8] Губайдуллин, И.М. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики: учебное пособие /И.М. Губайдуллин, Л.В. Сайфуллина, М.Р. Еникеева. - Изд-е Башкирск. Ун-та.- Уфа, 2003. – 89 с.