

ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-2-58-65

УДК 54.07

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ,
ПРОТЕКАЮЩИХ С ГАЗОПОГЛОЩЕНИЕМ, ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕМINSTALLATION FOR MEASUREMENT RATES OF REACTIONS
PROCEEDING WITH GAS ABSORPTION, GAS EMISSION

Пучков Сергей Вениаминович,

кандидат хим. наук, доцент, psv.toos@kuzstu.ru

Sergey V. Puchkov, C. Sc. in Chemistry, puchjob@rambler.ru

Непомнящих Юлия Викторовна,

кандидат хим. наук, доцент, nyuv.toos@kuzstu.ru

Yulia V. Nepomnyashchikh, C. Sc. in Chemistry, nyuv.toos@kuzstu.ru

Манин Николай Сергеевич,

студент, mfstdlgete@gmail.com

Nicolay S. Manin, student, mfstdlgete@gmail.com

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian
Federation**Аннотация:**

Проведен обзор и анализ существующих лабораторных установок, предназначенных для измерения скоростей реакций, сопровождающихся поглощением или выделением газов. Показаны основные недостатки и преимущества существующих установок. Выбран прототип для проведения усовершенствований, касающихся системы измерения скорости изучаемых процессов. Разработана система автоматизации газометрической установки для измерения скоростей реакций, протекающих с поглощением или выделением газов. Система автоматизации включает набор дифференциальных датчиков давления с разными диапазонами измерения давления: MPX5010DP измеряемое давление на всю шкалу 10 кПа, чувствительность 450 мВ/кПа; MPXV4006DP измеряемое давление на всю шкалу 6 кПа, чувствительность 766 мВ/кПа; MPXV5004DP измеряемое давление на всю шкалу 4 кПа, чувствительность 1000 мВ/кПа; WTR05-1КРА-EI-S2 измеряемое давление на всю шкалу 1 кПа, чувствительность 4000 мВ/кПа. Подобранные дифференциальные датчики давления обладают высокой чувствительностью и точностью, встроенной схемой нормализации сигнала (усиление сигнала), позволяющей соединять датчик непосредственно с аналоговым входом микроконтроллера, встроенной калибровкой и термокомпенсацией, напряжение питания 5 В. Установка снабжена системой электромеханических клапанов, управляемых электромагнитными реле; системой терморегулирования на основе термистора. Общее управление установкой осуществляется микроконтроллером в структуре макетной платы семейства Arduino. Показано, что разработанная установка позволяет проводить измерение скоростей реакций до 10^{-9} моль·л⁻¹·с⁻¹.

Ключевые слова: скорость реакции, газометрическая установка, дифференциальные датчики давления, микроконтроллер, автоматизация.

Abstract:

The existing laboratory installations designed to measure the reaction rates accompanied by gas absorption or emission have been reviewed and analysed. The main advantages and disadvantages of the existing installations are shown. The prototype for carrying out improvements of the studied processes concerning the system of rate measurement is chosen. The system of automation of gas-metric installation is designed. The system of automation has a set of differential pressure sensors with different ranges of pressure measurement: MPX5010DP the pressure

measured at full scale of 10 kPa, sensitivity of 450 mV/kPa; MPXV4006DP the pressure measured at full scale of 6 kPa, sensitivity of 766 mV/kPa; MPXV5004DP the pressure measured at full scale of 4 kPa, sensitivity 1000mV/kPa; WTR05-1KPA-E1-S2 the pressure measured at full scale of 1 kPa, sensitivity of 4000 mV/kPa. The described above differential pressure sensors have high sensitivity, high precision, the built-in circuit of the signal normalization (signal amplification) allowing to connect the sensor directly to an analog input of the microcontroller, the built-in calibration and thermal compensation, the supply voltage of 5 V. The installation is equipped with the system of electromechanical valves operated by electromagnetic relays, the system of thermal regulation on the basis of a thermistor. The general control of installation is carried out by the microcontroller in the structure of the Arduino model card. It is shown that the designed installation makes it possible to measure reaction rates up to $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Key words: reaction rate, gas-metric installation, differential pressure sensors, microcontroller, automation.

Гетерофазные реакции в системе жидкость-газ достаточно широко распространены. Типичным примером таких реакций являются реакции жидкофазного окисления органических соединений кислородом или воздухом. Значение этих реакций чрезвычайно велико. Реакции жидкофазного окисления лежат в основе таких промышленных процессов, как окисление твердого парафина [1, 2], окисление 2-пропанола [3], окисление циклогексана [4, 5], окисление толуола и изомерных ксиолов [6, 7], окисление кумола и этилбензола [8, 9] и многие другие. Реакции окисления органических соединений, входящих в состав моторных топлив, смазочных масел, растворителей, полимерных материалов, продуктов питания кислородом воздуха, протекают при их хранении и эксплуатации, снижая тем самым эксплуатационные и потребительские характеристики. Усовершенствование существующих и разработка новых промышленных окислительных процессов, разработка мер по замедлению нежелательных окислительных превращений требуют изучения и (или) уточнения кинетических закономерностей и механизмов реакций окисления. Одним из методов измерения скорости реакций жидкофазного окисления является измерение объема поглощенного кислорода или давления газа в системе. Для этой цели используются установки различных конструкций [10-13]. Все известные газометрические установки можно разделить на две группы: установки, работающие при постоянном давлении, когда количество поглощенного кислорода измеряют при помощи газовой бюретки, и установки, работающие при постоянном объеме, когда измеряют перепад давления в системе с помощью дифференциальных датчиков давления. Описанные в литературе типы установок объединяет то, что исследование кинетики реакций проводится в периодических условиях, но конструкция реакционных узлов и системы измерения количества поглощенного кислорода значительно отличаются. В работе [12] реактор газометрической установки представляет собой цилиндрический сосуд, снабженный механической мешалкой, для измерения количества поглощенного кислорода используется газовая бюретка, что предполагает снятия показаний вручную. Конструкция установки [13] включает реактор, соединенный с

электродвигателем посредством эксцентрика, перемешивание в нем происходит за счет непрерывного встряхивания, количество поглощенного кислорода измеряется при помощи газовой бюретки, заполненной ртутью, при этом по оси бюретки натянута платиновая проволока диаметром 0.1 мм, что позволяет осуществлять автоматическую регистрацию показаний мостом сопротивлений. В изобретении [11] предлагается использовать пару стационарно установленных реакторов одинакового объема, связанных с дифференциальным датчиком давления, что позволяет повысить точность измерения малых скоростей реакции и скоростей реакций в начале опыта, так как дифференциальный датчик давления фиксирует изменение давления, обусловленное только протеканием химической реакции, а не за счет прогрева газа, испарения растворителей, колебаний температуры, которые взаимно компенсируются [11]. Увеличение чувствительности установки достигалось также путем варьирования времени между единичными измерениями, которые составляет 1, 2, 4, 8, 10, 20, 40, 60 и 120 мин. Система измерения перепада давления кислорода и обработки данных включает усилители, телетайп, командный блок, блок питания, вычислительный блок, преобразователь аналог-код, коммутатор; показания автоматически фиксируются на ленте [11]. Наиболее современная система измерения перепада давления кислорода и обработки данных используется в установке, описанной в [10]. В ней наряду с парной конструкцией стационарного реакционного узла используется современный дифференциальный датчик давления американской фирмы «Honeywell», созданный на основе кремниевого мембранного элемента с чувствительностью 10 кПа на всю шкалу. Управление процессом измерения и работой установки производится микроконтроллером «Atmel», показания передаются на персональный компьютер. Возможность работы установки, описанной в [10], в полностью автоматическом режиме резко отличает ее от прочих установок, описанных выше, к тому же применение современного дифференциального датчика давления позволяет измерять скорости реакции в широком диапазоне 10^{-3} - $10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

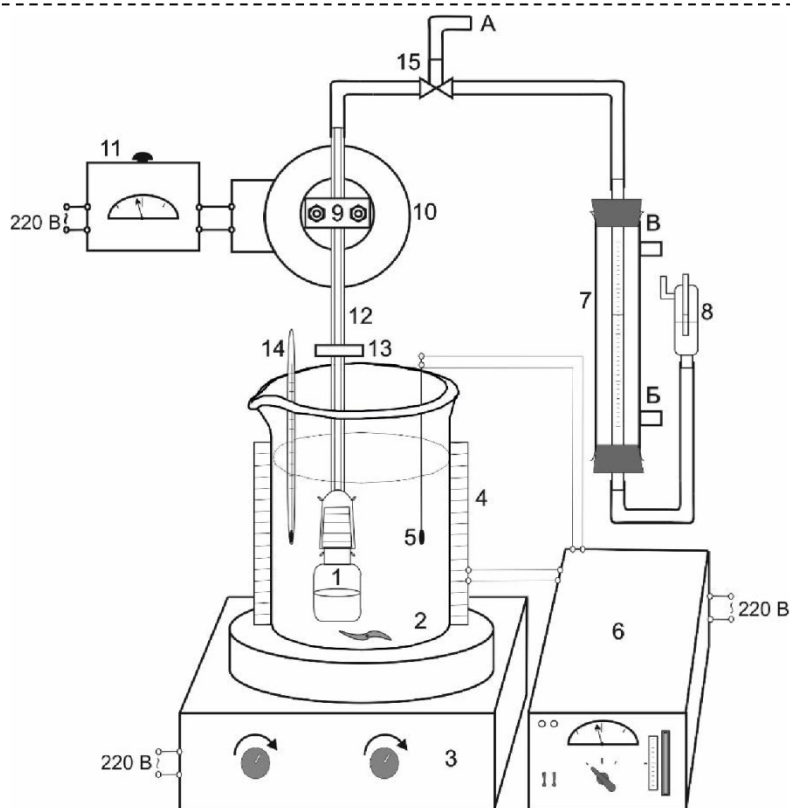


Рис.1. Манометрическая установка: 1 – реактор; 2 – термостатируемый сосуд; 3 – магнитная мешалка; 4 – нагревательная обмотка; 5 – термометр сопротивления; 6 – блок регулирования температуры; 7 – термостатируемая бюретка; 8 – уравнительная склянка; 9 – эксцентрик; 10 – электродвигатель; 11 – лабораторный автотрансформатор; 12 – стеклянный капилляр; 13 – направляющая; 14 – контрольный термометр; 15 – трехходовой кран; А – подача кислорода или воздуха, Б – выход воды от термостата; В – выход воды в термостат.

Установка, описанная в [10], позволяет измерять малые скорости поглощения кислорода порядка 10^{-7} - 10^{-8} моль·л⁻¹·с⁻¹, что достаточно в большинстве экспериментов. Однако в некоторых случаях требуется большая чувствительность системы измерения скоростей газопоглощения.

Описанные выше установки имеют свои достоинства, но и не лишены некоторых недостатков.

Целью настоящей работы является разработка установки, сочетающей основные положительные характеристики известных в настоящее время установок, а также позволяющей измерять низкие и сверхнизкие скорости поглощения кислорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прототипом для создания автоматизированной газометрической установки послужила манометрическая установка, успешно использовавшаяся для измерения скоростей реакций, протекающих с газопоглощением, газовыделением [14,15]. Эта установка сконструирована по аналогии с установкой, описанной в [13]. Ее схема представлена на рис. 1.

Перемешивание реакционной смеси в манометрической установке осуществляется за счет непрерывного встряхивания системы реактор (1) –

стеклянный капилляр (12), соединенной с электродвигателем (10) посредством эксцентрика (9). Такая конструкция реакционного узла обеспечивает проведение реакции в кинетическом режиме при скорости вращения двигателя 5-10 оборотов в секунду [13], которая устанавливается с помощью лабораторного автотрансформатора (11). Объем поглощенного или выделившегося газа измеряют с помощью термостатируемой газовой бюретки (7) соединенной с системой реактор (1) – стеклянный капилляр (12) капиллярными шлангами. Термостатирование бюретки (7) осуществляется за счет циркуляции воды в контуре рубашка–термостат (штуцеры Б и В) (термостат на рис. 1 не приведен). Поддержание температуры в заполненном глицерином термостатируемом сосуде (2), в который помещен реактор, осуществляется автоматически системой, состоящей из термометра сопротивления (5), блока регулирования температуры (6), нагревательной обмотки (4). Точность поддержания температуры составляет ± 0.1 °С. Трехходовой кран (15) соединяет установку с системой кранов, служащей для подачи в систему кислорода или воздуха, сброса избыточного давления (на рис. 1 не приведена).

Преимуществом конструкции реакционного узла этой установки по сравнению с установками,

Таблица 1. Минимально возможная скорость реакции, определяемая на манометрической установке в зависимости от временного интервала между единичными измерениями (τ) и объема жидкой фазы ($V_{ж}$), при изменении объема газа 0.01 мл

τ , мин		5	10	20	30	60
$\nu \cdot 10^{-7}$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	при $V_{ж} = 5$ мл	3.0	1.50	0.76	0.51	0.25
	при $V_{ж} = 10$ мл	1.5	0.75	0.38	0.26	0.13
	при $V_{ж} = 15$ мл	1.0	0.50	0.25	0.17	0.08

используемыми стационарный реактор [10-13], является меньший объем реакционной смеси, необходимый для проведения измерения скорости газопоглощения, газовыделения, что способствует быстрому прогреву реакционной смеси до заданной температуры и установлению стационарного режима. Возможно применение реакторов разных объемов. К тому же такая конструкция обеспечивает легкость демонтажа, промывки и просушки реактора (1) и капилляра (12).

Поскольку при измерении скорости поглощения кислорода при помощи бюретки (7) вместе со снижением количества кислорода в замкнутой системе происходит и снижение объема за счет поднятия столба жидкости в бюретке (7) и выравнивания уровней жидкости в бюретке и уравнительной склянке (8) при каждом измерении, можно полагать, что давление кислорода в системе на всей продолжительности опыта остается постоянным. Поэтому не требуется периодический напуск кислорода или воздуха для поддержания постоянного давления газа в системе, как в случае использования дифференциального датчика давления, когда при изменении количества кислорода в замкнутой системе вследствие его поглощения объем остается постоянным, что приводит к снижению давления в системе.

Такое предположение было подтверждено проведением эксперимента с включенным параллельно с бюреткой через штуцер (А) дифференциальным датчиком давления. Действительно, давление газа в системе оставалось практически постоянным на протяжении всего опыта.

Чувствительность манометрической установки, представленной на рис.1, достаточно высока. Цена деления бюретки (7) составляет 0.01 мл, что соответствует минимальному изменению объема газа (ΔV_r , мл), происходящему в результате протекания реакции, которое может быть визуально зафиксировано. Суммарное изменение количества вещества газа (Δn), соответствующее этому объему, можно рассчитать по уравнению [7]:

$$\Delta n = \Delta n_g(1 + \gamma V_{ж}/V_g), \quad (1)$$

где Δn – суммарное изменение количества газа в жидкой ($\Delta n_{ж}$) и газовой (Δn_g) фазах ($\Delta n = \Delta n_g + \Delta n_{ж}$), моль; $V_{ж}$, V_g – объемы жидкой и газовой фаз, соответственно, мл; γ – безразмерный коэффициент Генри в уравнении $\gamma = n_{ж}/n_g \cdot V_g/V_{ж}$.

С учетом того, что температура в бюретке поддерживается 25°C, изменение количества газа в газовой фазе, соответствующее $\Delta V_g = 0.01$ мл составит:

$$\Delta n_g = (273/298) \cdot \Delta V_g \cdot 10^{-3}/22.4 = (273/298) \cdot 0.01 \cdot 10^{-3}/22.4 = 4.09 \cdot 10^{-7} \text{ моль}$$

Максимальная ошибка измерения составляет ± 0.5 от цены деления бюретки или ± 0.005 мл, что соответствует $\pm 2.045 \cdot 10^{-7}$ моль.

При обработке результатов эксперимента и сравнении их с другими данными удобнее использовать изменение количества вещества газа, приведенное к 1000 мл реакционной смеси (ΔC), моль·л⁻¹:

$$\Delta C = \Delta n_g(1 + \gamma V_{ж}/V_g) \cdot (1000/V_{ж}). \quad (2)$$

Как видно из уравнения (2), ΔC зависит от свойств жидкости и газа, что определяется коэффициентом Генри, и от соотношения объемов жидкой и газовой фаз. Коэффициенты Генри для многих соединений приведены в [16]. Так, для системы 1-бутанол - кислород коэффициент Генри составляет $8.65 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹·атм⁻¹ [16], тогда безразмерный коэффициент Генри $\gamma = 8.65 \cdot 10^{-3} RT$, где $R = 0.082$ л·атм·моль⁻¹·К⁻¹ (универсальная газовая постоянная), T – температура, К.

В табл. 1 приведены пределы измерения скоростей реакций, определяемых на манометрической установке, представленной на рис.1, в зависимости от объема реакционной смеси и интервалов времени между единичными измерениями.

Таким образом, предел измерения скоростей газопоглощения (газовыделения) на манометрической установке (рис.1) составляет 10^{-8} моль·л⁻¹·с⁻¹.

С целью автоматизации работы установки, приведенной на рис.1, повышения точности и увеличения возможностей установки по определению низких скоростей реакций был произведен ряд

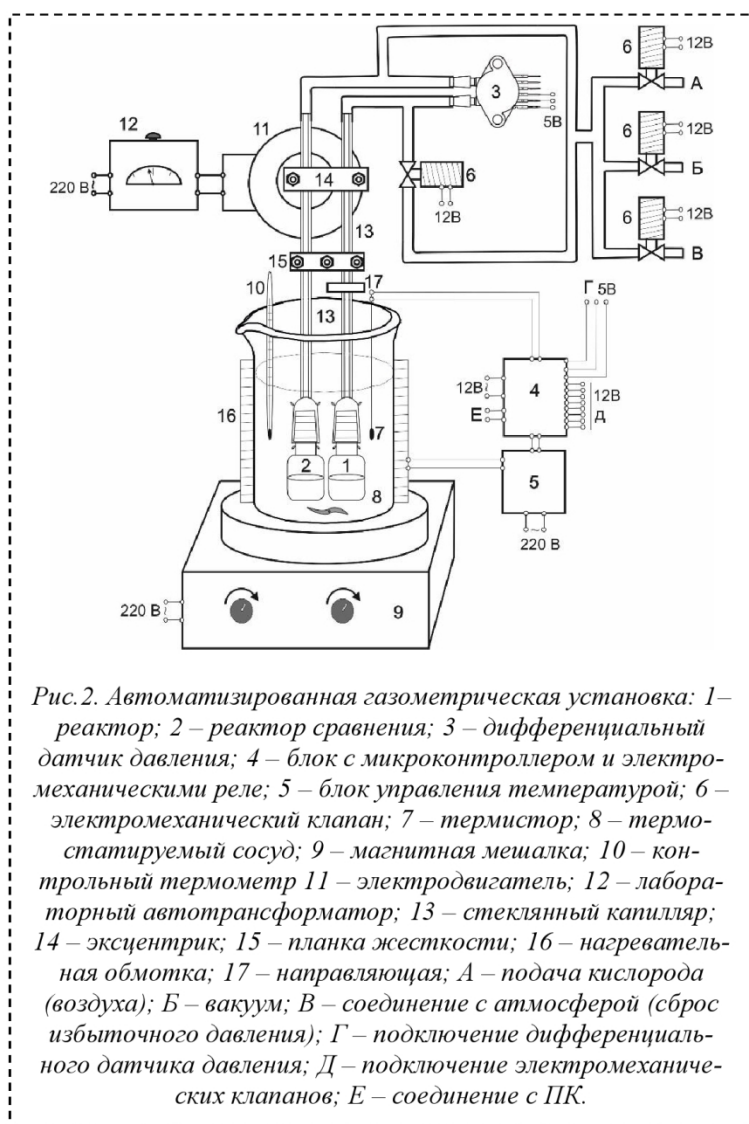


Рис. 2. Автоматизированная газометрическая установка: 1 – реактор; 2 – реактор сравнения; 3 – дифференциальный датчик давления; 4 – блок с микроконтроллером и электро-механическими реле; 5 – блок управления температурой; 6 – электро-механический клапан; 7 – термистор; 8 – термостатируемый сосуд; 9 – магнитная мешалка; 10 – контрольный термометр; 11 – электродвигатель; 12 – лабораторный автотрансформатор; 13 – стеклянный капилляр; 14 – эксцентрик; 15 – планка жесткости; 16 – нагревательная обмотка; 17 – направляющая; А – подача кислорода (воздуха); Б – вакуум; В – соединение с атмосферой (сброс избыточного давления); Г – подключение дифференциального датчика давления; Д – подключение электро-механических клапанов; Е – соединение с ПК.

изменений.

Во-первых, бюретка (7) заменена дифференциальным датчиком давления. При выборе дифференциальных датчиков давления придерживались следующих критериев: высокая чувствительность и точность, встроенная схема нормализации сигнала (усиление сигнала), позволяющая соединять датчик непосредственно с аналоговым входом микроконтроллера, встроенная калибровка и термокомпенсация, напряжение питания 5 В. Всем предъявляемым требованиям соответствуют датчики: MPX5010DP – измеряемое давление на всю шкалу 10 кПа, чувствительность 450 мВ/кПа, подобный датчик, применяемый в установке, описанной в [10], позволяет измерять скорости газопоглощения до 10^{-8} моль·л⁻¹·с⁻¹; MPXV4006DP – измеряемое давление на всю шкалу 6 кПа, чувствительность 766 мВ/кПа; MPXV5004DP – измеряемое давление на всю шкалу 4 кПа, чувствительность 1000 мВ/кПа; WTR05-1KPA-E1-S2 – измеряемое давление на всю шкалу 1 кПа, чувствительность 4000 мВ/кПа. Схема термокомпенсации датчиков позволяет исключить систему термостатирования.

Во-вторых, система кранов заменена на систему электро-механических клапанов (рис.2), предназначенных для автоматической подачи кислорода или воздуха в систему при снижении парциального давления кислорода ниже заданного значения, продувки установки кислородом (воздухом), сброса избыточного давления. Для управления электро-магнитными клапанами использовали четырехканальное электро-механическое реле SRD-5VDC-SL-C.

В-третьих, блок регулирования температуры (6) заменен на схему контроля и регулирования температуры в термостатируемом сосуде (2) на основе микроконтроллера. В качестве термодатчика использовали термистор типа NTC 100 кОм MF52AT 3950. Схема регулирования мощности, подаваемой на нагревательную обмотку, включает симистор BT139-600 и оптопару МОС3061.

Общее управление работой установки осуществляется микроконтроллером ATmega328 в структуре макетной платы Arduino UNO. Соединение с ПК осуществляется через USB интерфейс. Также использовали макетную плату Arduino Leonardo с микроконтроллером ATmega32u4, но в этом случае соединение с ПК осуществляется через переходник USB TTL CP2102, что несколько усложняет схему. Для регистрации, архивирования, обработки данных (построение таблиц и графиков) использована универсальная программа MasterScada Demo совместно с MasterOPC Universal Modbus Server.

Для стабильной работы макетных плат и датчиков питание 12 В подавалось через стабилизатор напряжения (снижение до 9 В), включающий микросхему 7809; питание для датчиков давления и термистора подавалось через стабилизатор напряжения (снижение до 5 В), включающий микросхему 7805.

При проведении эксперимента на газометрической установке с дифференциальным датчиком давления перед началом опыта окисляемое вещество помещают в реакторы (1) и (2) одинакового объема. В реактор (2) вводят сильный ингибитор высокой концентрации для подавления реакций окисления. После заполнения системы кислородом (воздухом) и прогрева реакторов оба реактора с помощью электро-механических клапанов (6) отключают от внешних устройств и друг от друга. Применение двух параллельно работающих реакторов, соединенных с дифференциальным датчиком давления (3) позволяет компенсировать изменение

Таблица 2. Цена деления и максимальная ошибка измерения дифференциальных датчиков давления

Датчик	P, Па	Максимальная ошибка измерения, Па
MPX5010DP	9.80	± 4.90
MPXV4006DP	5.90	± 2.95
MPXV5004DP	3.80	± 1.90
WTR05-1KPA-E1-S2	0.98	± 0.49

давления, не связанное с протеканием химической реакции (колебания температуры, испарения растворителей и пр.) [8]. При этом надежно фиксируются малые начальные скорости реакции. При измерении высоких скоростей реакций возможно использование одного реактора, при этом второй штуцер дифференциального датчика давления (3) соединен с атмосферой [7].

Известно, что в процессах окисления скорость реакции зависит от парциального давления кислорода [17]. Таким образом, для корректной постановки экспериментов по исследованию реакций жидкофазного окисления в установках с

дифференциальными датчиками давления необходимо поддерживать парциальное давление кислорода в системе постоянным. С целью поддержания требуемого парциального давления кислорода во время проведения опытов по мере необходимости в систему автоматически подается кислород или воздух с помощью системы электромеханических клапанов (6).

Продувка системы кислородом (воздухом) перед началом работы проводится путем последовательных операций откачивания газовой среды с помощью вакуумного насоса и заполнения кислородом или воздухом. Эти процедуры осуществляются автоматически при помощи электромеханических клапанов (6), управляемых микроконтроллером. Также предусмотрено управление электромеханическими клапанами в ручном режиме.

Принципиальная схема автоматизированной манометрической установки приведена на рис.2.

Поскольку при оцифровке аналогового сигнала дифференциального датчика давления (3) вся шкала датчика соответствует 1024 единицам, можно рассчитать цену деления каждого датчика (Р) (табл.2).

Перевод единиц давления (Па) в единицы количества вещества, приведенные к 1000 мл жидкой фазы (ΔC , моль·л⁻¹) проводили по формуле [7]:

Таблица 3. Минимально возможная скорость реакции, определяемая на газометрической установке с дифференциальными датчиками давления, в зависимости от временного интервала между единичными измерениями (τ) и объема жидкой фазы ($V_{жс}$), при изменении давления на 10 единиц

Тип датчика	τ , мин	5	10	20	30	60
MPX5010D P	при $V_{жс} = 5$ мл	11.60	5.80	2.90	1.90	1.0
	при $V_{жс} = 10$ мл	5.40	2.70	1.30	0.90	0.45
	при $V_{жс} = 15$ мл	3.30	1.70	0.80	0.60	0.30
MPXV4006D P	при $V_{жс} = 5$ мл	6.40	3.20	1.60	1.10	0.55
	при $V_{жс} = 10$ мл	2.90	1.50	0.80	0.50	0.25
	при $V_{жс} = 15$ мл	1.80	0.90	0.50	0.30	0.15
MPXV5004D P	при $V_{жс} = 5$ мл	3.90	1.90	1.0	0.6	0.3
	при $V_{жс} = 10$ мл	1.80	0.90	0.45	0.30	0.15
	при $V_{жс} = 15$ мл	1.10	0.55	0.28	0.18	0.09
WTR05-1KPA-E1-S2	при $V_{жс} = 5$ мл	1.15	0.58	0.29	0.19	0.10
	при $V_{жс} = 10$ мл	0.54	0.27	0.13	0.09	0.05
	при $V_{жс} = 15$ мл	0.33	0.17	0.08	0.06	0.03

$$\Delta C = \frac{\Delta p}{RT} (V_c/V_{жс} + \gamma) \quad (3)$$

При расчете пределов измерения скоростей реакций на газометрической установке с дифференциальными датчиками давления в зависимости от объема реакционной смеси и интервалов времени между единичными измерениями принимали перепад давления 10 единиц (значение в Па для каждого датчика определяется по данным табл.2.) Результаты расчетов приведены табл. 3.

Таким образом, из данных табл.3 следует, что применение дифференциальных датчиков давления позволяет проводить определение низких скоростей реакций, до 10^{-9} моль·л⁻¹·с⁻¹. Применение набора дифференциальных датчиков давления позволяет проводить измерение скоростей реакций, сопровождающихся изменением давления в системе за счет поглощения или выделения газов в различных интервалах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kemalov, A.F. The Study of Tar Oxidation Process Kinetics of Paraffin Naphthenic Base with Activating Complex / A.F. Kemalov, R.A. Kemalov, I.I. Mukhamatdinov // *Indian Journal of Science and Technology*. – 2016. – V. 9. – № 18. P. 1-6. doi:10.17485/ijst/2016/v9i18/93769
2. Андрушкевич, Т.В. Механизм гетерогенно-каталитического окисления органических соединений в карбоновые кислоты / Т.В. Андрушкевич, Ю.А. Чесалов // *Успехи химии*. – 2018. – Т. 87. – № 6. – С. 586–603.
3. Ali, A.H. Kinetic study on the selective catalytic oxidation of 2-propanol to acetone over nickel foils / A.H. Ali, F. Zaera // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2002. – V. 177. – P. 215–235.
4. Перкель, А.Л. Жидкофазное окисление циклогексана. Элементарные стадии в развившемся процессе, реакционная способность, катализ, проблемы конверсии и селективности / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, Г.Г. Боркина // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2018. – № 10. – С. 1747-1758.
5. Hong, Y. The highly selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol over VAlPO₄ berlinite by oxygen under atmospheric pressure / Y. Hong, D. Sun, Y. Fang // *Chemistry Central Journal*. – 2018. V. 12. – № 1. – P. 1-9. doi:10.1186/s13065-018-0405-6.
6. Mohammed, W.T. Oxidation of Toluene to Benzoic Acid Catalyzed by Modified Vanadium Oxide / *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*. – 2014. – V. 15. – № 1. – P. 73- 77.
7. Tomás, R.A.F. p-Xylene Oxidation to Terephthalic Acid: A Literature Review Oriented toward Process Optimization and Development / Tomás R.A.F., Bordado J.C.M., Gomes J.F.P. // *Chemical Reviews*. – 2013. – V. 113. – № 10. – P. 7421-7469. doi: 10.1021/cr300298j.
8. Gutmann, B. Homogeneous Liquid-Phase Oxidation of Ethylbenzene to Acetophenone in Continuous Flow Mode / Gutmann B., Elsner P., Roberge D., Kappe C.O. // *ACS Catalysis*. – 2013. – V. 3. – № 12. – P. 2669–2676. doi: 10.1021/cs400571y.
9. Yang, W.-J. Aerobic oxidation of cumene to cumene hydroperoxide catalyzed by metalloporphyrins / W.-J. Yang, C.-C. Guo, N.-Y. Tao, J. Cao // *Kinetics and Catalysis*. – 2010. V. 51. – № 2. – P. 194-199. doi: 10.1134/S0023158410020047.
10. Якупова, Л.Р. Измерение скорости реакций, протекающих с газопоглощением или газовыделением / Л.Р. Якупова, С.Г. Проскуряков, Р.Н. Зарипов, Ш.Р. Рамеев, Р.Л. Сафиуллин // *Бутлеровские сообщения*. – 2011. – Т. 28. – № 19. – С. 71-78.
11. А.с. 582481 СССР Установка для измерения скорости химических реакций / В.В. Харитонов, Б.Н. Житенев, А.И. Станиловский. – Оpubл. в Б.И., – 1977. – № 44.
12. Денисов, Е.Т. Окисление и стабилизация реактивных топлив / Е.Т. Денисов, Г.И. Ковалев. – М.: Химия, 1983. – 272 с.
13. Эмануэль, Н.М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус. – М.: Наука, 1965. – 375 с.
14. Акимов, А.А. Оценка реакционной способности бензоина по отношению к кумилпероксирадикалу методами малых добавок и Говарда-Игнольда / А.А. Акимов, А.Л. Перкель // *Вестник КузГТУ*. – 2009. – № 2. – С. 60-63.
15. Бунеева, Е.И. Реакционная способность α-CH₂-групп ароматических сложных эфиров по отношению к третбутилпероксирадикалу / Е.И. Бунеева, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин // *Кинетика и катализ*. – 1990. – Т. 31. – № 6. – С. 1330-1335.

16. Denisov, E.T. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev. Boca Raton (FL): Taylor and Francis, 2005. 981 p.

Теория и практика жидкофазного окисления. Сборник статей / Н.М. Эмануэль (отв. ред.) / АН СССР, Ин-т хим. физики. – М.: Наука, 1974. – 329 с.

REFERENCES

1. Kemalov, A.F. The Study of Tar Oxidation Process Kinetics of Paraffin Naphthenic Base with Activating Complex / A.F. Kemalov, R.A. Kemalov, I.I. Mukhamatdinov // *Indian Journal of Science and Technology*. – 2016. – V. 9. – № 18. P. 1-6. doi:10.17485/ijst/2016/v9i18/93769
2. Andrushkevich, T.V. Mechanism of heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds to carboxylic acids / T.V. Andrushkevich, Y.A. Chesalov // *Russian Chemical Reviews*. – 2018. – V. 87. – № 6. – P. 586-603. doi: 10.1070/RCR4779
3. Ali, A.H. Kinetic study on the selective catalytic oxidation of 2-propanol to acetone over nickel foils / A.H. Ali, F. Zaera // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2002. – V. 177. – P. 215-235.
4. Perkel, A.L. Liquid-phase oxidation of cyclohexane. Elementary steps in the developed process, reactivity, catalysis, and problems of conversion and selectivity / A.L. Perkel, S.G. Voronina, G.G. Borkina // *Russian Chemical Bulletin*. – 2018. – V. 67. № 10. – P. 1747-1758. doi:10.1007/s11172-018-2288-z.
5. Hong, Y. The highly selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol over VAIPO_4 berlinite by oxygen under atmospheric pressure / Y. Hong, D. Sun, Y. Fang // *Chemistry Central Journal*. – 2018. V. 12. – № 1. – P. 1-9. doi:10.1186/s13065-018-0405-6.
6. Mohammed, W.T. Oxidation of Toluene to Benzoic Acid Catalyzed by Modified Vanadium Oxide / *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*. – 2014. – V. 15. – № 1. – P. 73-77.
7. Tomás, R.A.F. p-Xylene Oxidation to Terephthalic Acid: A Literature Review Oriented toward Process Optimization and Development / Tomás R.A.F., Bordado J.C.M., Gomes J.F.P. // *Chemical Reviews*. – 2013. – V. 113. – № 10. – P. 7421-7469. doi: 10.1021/cr300298j.
8. Gutmann, B. Homogeneous Liquid-Phase Oxidation of Ethylbenzene to Acetophenone in Continuous Flow Mode / Gutmann B., Elsner P., Roberge D., Kappe C.O. // *ACS Catalysis*. – 2013. – V. 3. – № 12. – P. 2669-2676. doi: 10.1021/cs400571y.
9. Yang, W.-J. Aerobic oxidation of cumene to cumene hydroperoxide catalyzed by metalloporphyrins / W.-J. Yang, C.-C. Guo, N.-Y. Tao, J. Cao // *Kinetics and Catalysis*. – 2010. V. 51. – № 2. – P. 194-199. doi: 10.1134/S0023158410020047.
10. Yakupova, L.R. Izmerenie skorosti reakcij, protekayushhix s gazopogloshheniem ili gazovy' deleniem / L.R. Yakupova, S.G. Proskuryakov, R.N. Zaripov, Sh.R. Rameev, R.L. Safiullin // *Butlerovskie soobshheniya*. – 2011. – T. 28. – № 19. – S. 71-78.
11. A.s. 582481 SSSR Ustanovka dlya izmereniya skorosti ximicheskix reakcij / V.V. Xaritonov, B.N. Zhitennev, A.I. Stanilovskij. – Opubl. v B.I., – 1977. – № 44.
12. Denisov, E.T. Okislenie i stabilizaciya reaktivny'x topliv / E.T. Denisov, G.I. Kovalev. – M.: Ximiya, 1983. – 272 s.
13. Emanuel', N.M. Cepnye reakcii okisleniya uglevodorodov v zhidkoj faze / N.M. Emanuel', E.T. Denisov, Z.K. Majzus. – M.: Nauka, 1965. – 375 s.
14. Akimov, A.A. Ocenka reakcionnoj sposobnosti benzoina po otnosheniyu k ku-milperoksidradikalu meto-dami malyx dobavok i Govarda-Ignol'da / A.A. Akimov, A.L. Perkel // *Vestnik KuzGTU*. – 2009. – № 2. – S. 60-63.
15. Buneeva, E.I. Reakcionnaya sposobnost' $\alpha\text{-CH}_2$ -grupp aromaticeskix slozhny'x c' firov po otnosheniyu k tretbutilperoksidradikalu / E.I. Buneeva, S.G. Voronina, A.L. Perkel', B.G. Frejdin // *Kinetika i kataliz*. – 1990. – T. 31. – № 6. – S. 1330-1335.
16. Denisov, E.T. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev. Boca Raton (FL): *Taylor and Francis*, 2005. 981 p.
17. Teoriya i praktika zhidkofaznogo okisleniya. Sbornik statej / N.M. E'manue'l' (otv. red.) / AN SSSR, In-t xim. fiziki. – M.: Nauka, 1974. – 329 s.

Поступило в редакцию 11.03.2019

Received 11 March 2019