

На правах рукописи



ФРОЛОВ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ

**ГИДРОПЕРОКСИДНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КСИЛЕНОЛОВ
СОВМЕСТНО С АЦЕТОНОМ**

05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ярославский государственный технический университет»

Научный руководитель: Кандидат химических наук, доцент
Курганова Екатерина Анатольевна
доцент кафедры «Общая и физическая химия»
Ярославского государственного технического университета

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Зотов Юрий Львович
профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» Волгоградского государственного технического университета
доктор химических наук, профессор
Казанцев Олег Анатольевич
заведующий кафедрой «Химическая технология»
Дзержинского политехнического института
(филиала) Нижегородского государственного технического университета имени Р.Е. Алексеева

Ведущая организация: **федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет»**

Защита диссертации состоится «10» июня 2016 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.02 при Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в ауд. 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.02

Староверов Д.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Диметилфенолы (ксиленолы) – крупнотоннажные продукты органического синтеза – находят широкое применение в различных областях производства и потребления. Так, например, 2,4-ксиленол в значительных количествах применяется для синтеза антиоксиданта топанола А. На основе 2,6-ксиленола может быть получен полифеноксид, применяющийся в электротехнике и в производстве медицинского оборудования. 3,5-Ксиленол служит основой для производства быстроотверждающихся смол. 2,5-Ксиленол может стать сырьем для получения витамина Е. На основе 3,4-ксиленола синтезируют 3,3',4,4'-бензофенокситетракарбоновую кислоту – перспективный мономер для получения термостойких пластмасс. Смеси изомерных ксилолов служат сырьем для синтеза специальных сортов *три*-кселенилфосфата. Известные синтетические методы получения ксилолов характеризуются многостадийностью, низкими выходами целевых продуктов и в промышленности не реализованы. Наиболее перспективным и экономически предпочтительным является гидропероксидный метод получения ксилолов на основе жидкофазного окисления изопропилксилолов (ИПК).

Этот путь использования изопропиловых производных ксилолов и их третичных гидропероксидов (*трет*-ГП) до сих пор в органическом синтезе не реализован. Связано это, прежде всего, с трудностью получения индивидуальных изомеров ИПК, низкой скоростью и селективностью их окисления до *трет*-ГП, сложностью выделения последних из продуктов реакции. До последнего времени эти трудности не были преодолены.

В этой связи проведен комплекс исследований, направленных на усовершенствование реакций синтеза ИПК, жидкофазного окисления их до *трет*-ГП и последующего получения на основе *трет*-ГП ИПК ксилолов совместно с ацетоном.

Исследования, проведенные в рамках настоящей диссертационной работы, выполнены в соответствии с тематическим планом ЯГТУ, проводимым по заданию Федерального агентства по образованию РФ № 2014/259 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания и в рамках программы У.М.Н.И.К. Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Цель работы. Разработать научные основы химии и технологии приемлемого для промышленного применения метода совместного получения ксиленолов и ацетона на основе доступного нефтехимического сырья.

Для достижения цели работы поставлены следующие **задачи**:

- проанализировать известные в литературе способы получения ИПК и их химические превращения, закономерности жидкофазного окисления изопропильных производных алкилароматических углеводородов, в том числе и в присутствии *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ);
- синтезировать индивидуальные изомеры ИПК алкилированием ксилолов изопропиловым спиртом (ИПС) с последующим пералкилированием продуктов реакции;
- изучить влияние температуры, природы и концентрации инициатора, времени реакции на селективность образования ГП в процессе жидкофазного окисления изомеров ИПК;
- исследовать закономерности реакции жидкофазного окисления ИПК до *трет*-ГП в присутствии *N*-ГФИ, составить кинетическую модель и обосновать роль *N*-ГФИ в реакции жидкофазного окисления ИПК;
- разработать метод выделения *трет*-ГП ИПК из продуктов окисления;
- синтезировать 3,4-ксиленол и ацетон кислотным разложением ГП изопропил-*о*-ксилола.

Научная новизна. Впервые установлено, что жидкофазное окисление ИПК в присутствии *N*-ГФИ сопровождается образованием *трет*-ГП ИПК с селективностью 95-98 %, вплоть до конверсии углеводорода 20-25 %.

С целью подтверждения иницирующей и каталитической роли *N*-ГФИ в процессе жидкофазного окисления ИПК, в работе представлен новый оригинальный подход к изучению кинетики радикальных реакций, который заключается в рассмотрении кинетических закономерностей образования побочных продуктов, как первого шага исследования процесса. Получена математическая модель процесса, адекватно описывающая изменение всех компонентов реакции во времени.

Впервые доказано, что механизм иницирования *N*-ГФИ отличается от механизма действия «классических» инициаторов. При рассмотрении температурных зависимостей констант скоростей обсуждается возможность

проявления туннельного эффекта при переносе атома водорода от ИПК к *N*-оксифталимидному радикалу.

Впервые проведен квантово-химический анализ термодинамики реакции окисления ИПК в присутствии *N*-ГФИ. Предложен метод оценки каталитической активности фталимидных соединений в реакциях жидкофазного окисления ИПК до ГП с помощью квантово-химического расчета значений разницы энергий однократно занятых молекулярных орбиталей радикалов субстрата и катализатора ($\Delta E_{\text{озмо}}$).

Практическая значимость работы. Предложены пути синтеза индивидуальных изомеров ИПК, что создает реальную основу для высокоэффективного метода синтеза 2,5-, 3,5-, и 3,4-ксиленолов.

Установлено, что в присутствии *N*-ГФИ скорость окисления ИПК в 2-5 раз превосходит аналогичные показатели, достигнутые ранее в отсутствие этого катализатора. Селективность образования *трет*-ГП ИПК составляет 95-98 % при конверсии углеводорода до 25 %. Экстракцией водным раствором метанола из продуктов окисления 4-изопропил-1,2-диметилбензола был выделен его *трет*-ГП с концентрацией 95 % и подвергнут кислотному разложению с образованием 3,4-ксиленола и ацетона с выходом 98 % при полной конверсии ГП. Найдено, что использование концентрированной *трет*-ГП ИПК повышает выход целевых продуктов превращения ГП на 10-15 %. Совокупность полученных данных составляет научно-техническую основу окислительного метода получения ксиленолов и ацетона и существенно расширяет перспективы использования ксилола в синтезе органических соединений.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на 67, 68 и 69 научно-технических конференциях студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием г. Ярославль в 2014, 2015 и 2016 гг.; XI международной конференции молодых ученых по нефтехимии, г. Звенигород в 2014 г.; VII всероссийской молодежной школе-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул», г. Иваново в 2015 г.; XXV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 95-летию основания Уральского университета, г. Екатеринбург, 2015 г., VI Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические

технологии-2015», г. Москва в 2015 г. Работа принимала участие в конкурсах различного уровня и неоднократно занимала призовые места.

Личный вклад автора. Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, проведены необходимые расчеты, обработка результатов и их анализ, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей, из них 6 в изданиях, рекомендованных ВАК, 1 заявка на изобретение и 9 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 124 страницах машинописного текста, включает 24 рисунка, 38 таблиц, список литературы содержит 106 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Литературный обзор

Рассмотренные в первой главе диссертации области применения ксиленолов и проведенный анализ особенностей жидкофазного окисления изопропиларенов до ГП в присутствии инициаторов, металлосодержащих и фталимидных катализаторов, позволили определить цели, задачи и направления исследований, связанных с высокоселективным аэробным окислением ИПК до *трет*-ГП и последующие пути их химических превращений.

2 Экспериментальная часть

В экспериментальной части дана характеристика использованных в работе веществ, представлены методики проведения экспериментов (методика получения *N*-ГФИ, синтез ИПК и их жидкофазного окисления, экстракции ГП ИПК, кислотного разложения ГП ИПК до ксиленолов и ацетона). Окисление углеводов проводили в реакторе проточно-замкнутого типа, позволяющего следить за количеством поглощенного кислорода, в кинетической области. Приведены методики проведения анализов (газо-жидкостная хроматография, ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, йодометрическое титрование, ЯМР ¹H-спектроскопия).

3 Синтез изопропилксилолов алкилированием ксилолов изопропиловым спиртом

Экономически обоснованным и легко реализуемым методом получения ИПК может служить алкилирование ксилолов ИПС в присутствии серной кислоты. При алкилировании ксилолов ИПС (мольное соотношение ксилол : ИПС : H_2SO_4 3:1:3, температура 20 °С, время реакции 2 часа) выход ИПК составляет 70-85 % на прореагировавший спирт. В результате алкилирования *o*-ксилола был получен продукт, содержащий 47,4 % масс. 3-изопропил-1,2-диметилбензола и 52,6 % масс. 4-изопропил-1,2-диметилбензола. Продуктом алкилирования *m*-ксилола ИПС является смесь изомеров изопропил-*m*-ксилола следующего состава: 4-изопропил-1,3-диметилбензол – 25,6 % масс.; 2-изопропил-1,3-диметилбензол – 9,1 % масс.; 5-изопропил-1,3-диметилбензол – 65,4 % масс. В результате алкилирования *n*-ксилола образуется индивидуальный изомер 2-изопропил-1,4-диметилбензол (ИП-*n*-К).

В процессе переалкилирования вышеуказанных смесей изомеров ИПК, полученных на основе *m*-ксилола и *o*-ксилола, в присутствии хлористого алюминия в количестве 5 % масс., при температуре 65 °С, в течение 30 минут, в растворителе (соответствующем ксилоле) удалось синтезировать индивидуальный 4-изопропил-1,2-диметилбензол (ИП-*o*-К) и 5-изопропил-1,3-диметилбензол (ИП-*m*-К) с содержанием основного вещества 92 % (8 % составляет 4-изопропил-1,3-диметилбензол).

Таким образом, сочетание реакций алкилирования ксилолов изопропилом спиртом и последующего переалкилирования позволяет синтезировать индивидуальные изомеры ИПК с высокими селективностью и выходом.

4 Изучение закономерностей жидкофазного окисления изопропилксилолов до гидропероксидов

4.1 Иницированное жидкофазное окисление изопропилксилолов

Для выбора условий получения ГП ИПК первоначально были изучены закономерности окисления ИПК в интервале температур 110-150 °С, в присутствии гидропероксида изопропилбензола (ГП ИПБ) в качестве инициатора, в количестве 0,5-2,5 % масс. от загрузки ИПК.

Из данных, представленных в таблице 1, видно, что при увеличении температуры от 120 до 140 °С скорость окисления углеводорода возрастает

примерно в 1,5-2 раза. В этих условиях за 2 часа удастся накопить до 12 % ГП ИПК. Селективность образования ГП ИПК при этом не превышает 90-95 %.

Таблица 1 – Влияние температуры на селективность образования ГП ИПК и конверсию ИПК в процессе его жидкофазного окисления. Время реакции 90 мин, концентрация инициатора (ГП ИПБ) 2 % масс.

Углеводород	Температура, °С	Содержание ГП ИПК, % масс.	Селективность образования ГП, %	Конверсия углеводорода, %
ИП- <i>n</i> -К	120	3,6	95	1,3
	130	4,1	95	5,0
	140	4,9	94	5,2
ИП- <i>o</i> -К	120	4,3	91	4,7
	130	8,1	88	9,2
	140	12,4	87	18,0
ИП- <i>m</i> -К	120	5,3	89	5,9
	130	6,9	89	7,8
	140	11,5	87	13,2

4.2 Окисление изопропилксилолов в присутствии фталимидных катализаторов

Для повышения скорости окисления ИПК и селективности образования *трет*-ГП использовались фталимидные катализаторы (*N*-ГФИ и ряд его структурных аналогов), которые ранее были успешно применены для интенсификации процессов жидкофазного окисления алкил- и циклогексилароматических углеводородов.

Влияние ряда факторов: температуры, времени реакции и концентрации катализатора на скорость реакции окисления ИПК и селективность образования ГП, было изучено в присутствии *N*-ГФИ, так как он является наиболее доступным по сравнению с другими аналогами.

Как видно из таблицы 2, применение *N*-ГФИ позволяет повысить скорость накопления ГП ИПК примерно в 2-5 раз по сравнению с использованием в качестве инициатора ГП ИПБ, а селективность – до 95-98 %.

Достигнутые показатели скорости и селективности окисления ИПК до *трет*-ГП в присутствии фталимидных катализаторов создает реальные предпосылки для дальнейшего практического использования гидропероксидного метода получения ксиленолов.

Таблица 2 – Влияние температуры, концентрации и структуры катализатора на селективность образования *трет*-ГП ИПК и конверсию ИПК в процессе его жидкофазного окисления.

Углеводород	Температура, °С	Время реакции, мин	Катализатор	Содержание, % масс.		Селективность образования ГП, %	Конверсия углеводорода, %
				катализатора	ГП в прод. окисл.		
ИП-о-К	110	90	<i>N</i> -ГФИ	2,0	6,3	98	6,4
	120	90	<i>N</i> -ГФИ	2,0	14,9	95	15,7
			4-фенил- <i>N</i> -ГФИ		18,4	96	19,2
			4-метил- <i>N</i> -ГФИ		21,7	95	22,9
			4-хлор- <i>N</i> -ГФИ		11,0	97	11,4
	130	60	<i>N</i> -ГФИ	0,3	10,2	96	10,7
			<i>N</i> -ГФИ	1,1	17,3	95	14,6
		2,0		26,2	92	23,0	
		2,5		23,7	92	28,6	
	3,4	17,0	95	25,7			
140	30	<i>N</i> -ГФИ	2,0	21,8	94	14,2	
ИП-п-К	110	90	<i>N</i> -ГФИ	2,0	1,23	98	27,8
	120		<i>N</i> -ГФИ	2,0	4,9	98	3,8
	130	90	<i>N</i> -ГФИ	2,0	5,9	98	6,0
			30	4-фенил- <i>N</i> -ГФИ	2,0	7,1	98
		4-метил- <i>N</i> -ГФИ		8,2		97	8,4
	4-хлор- <i>N</i> -ГФИ	4,1	97	4,2			
140	90	<i>N</i> -ГФИ	2,0	8,8	97	9,1	
ИП-м-К	110	90	<i>N</i> -ГФИ	2,0	3,3	98	3,4
	120		<i>N</i> -ГФИ	2,0	8,0	96	8,3
	130		<i>N</i> -ГФИ	2,0	15,7	95	16,5
	140		<i>N</i> -ГФИ	2,0	23,1	94	24,7

5 Роль *N*-гидроксифталимида в механизме реакции жидкофазного окисления изопропилсилолов

5.1 Квантово-химический анализ реакции окисления изопропилсилолов в присутствии фталимидных катализаторов

Установлено, что использование фталимидных катализаторов при окислении ИПК позволяет повысить скорость их окисления и селективность образования *трет*-ГП. В то же время не все детали этого процесса в настоящее время являются ясными. Это, прежде всего, относится к механизму образования *N*-оксифталимидного радикала (PINO[•]) и его дальнейших превращений. С целью обоснования роли фталимидных соединений в процессе окисления углеводородов до ГП полуэмпирическим квантово-химическим методом РМ6 (неограниченный метод Хартри-Фока) были

рассчитаны энтальпии реакции инициирования, реакции отрыва атома водорода от углеводородов *N*-оксифталиимидным радикалом и реакции взаимодействия фталиимидов с пероксидными радикалами ИПК. В таблице 3 приведены результаты расчета энтальпий возможных реакций инициирования окисления.

Таблица 3 – Энтальпии реакций инициирования окисления углеводородов в присутствии X-OH.

Реакция инициирования	Энтальпия реакции, кДж/моль
$N\text{-ГФИ} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PINO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$ (1)	125
$2 N\text{-ГФИ} \rightarrow \text{PINO}^\bullet + \text{H}_2$ (2)	186
$2 N\text{-ГФИ} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PINO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2$ (3)	112

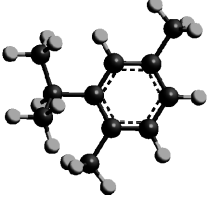
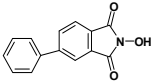
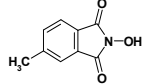
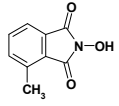
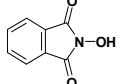
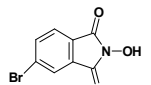
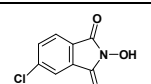
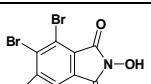
Несмотря на то, что тримолекулярная реакция (3) с участием кислорода является наиболее энергетически выгодной, на практике наиболее вероятной является реакция (1), так как концентрация *N*-ГФИ в реакционной смеси достаточно мала. Образующийся в результате реакции (1) PINO^\bullet отрывает атом водорода от углеводорода (RH) и, таким образом, участвует в стадии роста цепи. Далее *N*-ГФИ взаимодействует с пероксидным радикалом ROO^\bullet с образованием ГП и радикала PINO^\bullet .

Результаты квантово-химических расчетов показали, что наибольшей склонностью к окислению должен обладать ИП-*o*-К, что хорошо согласуется с экспериментальными данными по жидкофазному окислению различных изомеров ИПК в присутствии *N*-ГФИ.

С целью прогнозирования наиболее активных структурных аналогов *N*-ГФИ в качестве соединений, повышающих скорость реакции окисления ИПК, была рассчитана разность энергий однократно занятой молекулярной орбитали радикала субстрата и радикала катализатора – $\Delta E_{\text{озмо}}$ (таблица 4).

Из таблицы видно, что все представленные в ней фталиимидные соединения будут обладать каталитической активностью при окислении ИПКС, так как значения $\Delta E_{\text{озмо}}$ находятся в интервале от 0 до 4 эВ. В тоже время, наибольшей активностью будут обладать соединения с наименьшим значением $\Delta E_{\text{озмо}}$.

Таблица 4 – Значения $\Delta E_{\text{OЗМО}}$ в зависимости от структуры фталиимидного соединения для реакции жидкофазного окисления ИП-*n*-К, ИП-*o*-К, ИП-*m*-К.

Катализатор	$\Delta E_{\text{OЗМО}}$ (ИП- <i>n</i> -К), эВ	$\Delta E_{\text{OЗМО}}$ (ИП- <i>o</i> -К), эВ	$\Delta E_{\text{OЗМО}}$ (ИП- <i>m</i> -К), эВ
			
	1,52	1,85	1,73
	1,50	1,83	1,70
	1,49	1,82	1,69
	1,57	1,90	1,78
	1,73	2,06	1,93
	1,75	2,08	1,96
	1,88	2,21	2,08

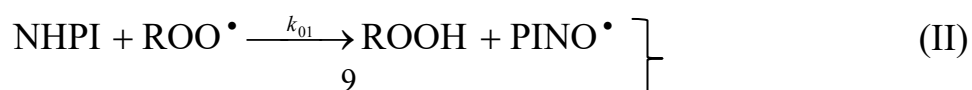
5.2 Кинетическая модель реакции жидкофазного окисления изопропилкислоров

Для дополнительной оценки роли *N*-ГФИ (NHPI) были проведены кинетические исследования, на основе которых составлена и адекватно описана кинетическая модель реакции жидкофазного окисления ИПК (RH) в присутствии *N*-ГФИ, суть которой заключается в следующем.

Основная роль *N*-ГФИ, как катализатора радикального окисления, сводится к дублированию цикла развития цепи схемы (I):



При этом происходит цикл чередующихся превращений исходного NHPI в соответствующий *N*-оксифталиимидный радикал (PINO[•]) и обратно (по схеме (II)):

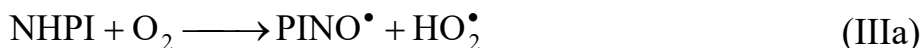




Предполагается, что схема инициирования цепи с «классическим» инициатором (In_2)



тоже может дублироваться реакцией:



Данную схему химических превращений следует дополнить уравнениями, учитывающими расходование RH на образование побочных продуктов за счет реакции обрыва цепи:



и разложение ГП (ROOH) по реакции (V):



Термического «зарождения цепи»:



Модель включает уравнения скоростей расходования исходного углеводорода (RH) (уравнение 1), образования ГП (ROOH) (уравнение 2) и выражения для концентрации перекисных радикалов (ROO^\bullet) (уравнение 3), полученного при условии равенства скоростей инициирования (r_0) и обрыва цепи.

$$-d[\text{RH}]/dt = (k_0[\text{RH}] + k_{01}[\text{HNPI}]) \cdot [\text{ROO}^\bullet] + f \cdot k_1[\text{ROOH}] + r_0 \quad (1)$$

$$d[\text{ROOH}]/dt = (k_0[\text{RH}] + k_{01}[\text{HNPI}]) \cdot [\text{ROO}^\bullet] - k_1[\text{ROOH}] \dots\dots\dots (2)$$

$$[\text{ROO}^\bullet] = \sqrt{r_0 + f \cdot k_1[\text{ROOH}]} / \sqrt{2k_t} \quad (3)$$

где $[\text{RH}]$, $[\text{ROOH}]$ и $[\text{Pr}]$ – текущие концентрации реагентов; $[\text{ROO}^\bullet]$ – концентрация пероксидного радикала; r_0 – скорость инициирования; k_0 – константа скорости взаимодействия пероксидного радикала с углеводородом; k_{01} – константа скорости взаимодействия пероксидного радикала с HNPI ; k_1 – константа скорости разложения ГП; k_t – константа скорости квадратичного обрыва цепи; f – доля радикалов, образующихся из одной молекулы ГП и инициирующих цепной процесс.

Кинетическое уравнение образования нецелевых, «побочных» продуктов ($[\text{Pr}]$) выводится из материального баланса, т.е. из равенства

$$[\text{RH}]_0 = [\text{RH}] + [\text{ROOH}] + [\text{Pr}] \quad (4)$$

где $[RH]_0$ – начальная концентрация углеводорода.

После дифференцирования уравнения (4) по времени и с учетом уравнений (1) и (2) получаем скорость образования указанных продуктов реакции:

$$\frac{d[Pr]}{dt} = r_0 + (f + 1) \cdot k_1 [ROOH] \quad (5)$$

Используя дифференциальный метод анализа кинетических кривых образования $[Pr]$, были найдены численные значения определенных констант математической модели.

Основное отличие предложенной схемы окисления изопропильных производных изомеров ксилолов от известных заключается в том, что в кинетическую модель введена постоянная (r_0). Она соответствует скорости инициирования *N*-гидроксифталиимидом.

В работе были рассчитаны значения константы скорости разложения ГП (k_1) и константы скорости взаимодействия радикала ROO^\bullet с углеводородом и *N*-ГФИ (K):

$$K = (k_0 [RH] + k_{01} [NHPI]) \cdot \sqrt{2k_t} \quad (6)$$

Также, определена доля радикалов, образующихся из одной молекулы ГП и инициирующих цепной процесс (f) и скорость инициирования (r_0). Рассчитанные значения параметров представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Рассчитанные значения r_0 , k_1 , K , f для реакции жидкофазного окисления ИПК в присутствии *N*-ГФИ.

Изомер	Параметр	Температура, °С			
		110	120	130	140
ИП- <i>o</i> -К	$r_0 \cdot 10^{-4}$, (% масс·мин ⁻¹)	19	100	280	400
ИП- <i>м</i> -К		5	38	100	170
ИП- <i>п</i> -К		2	8	23	35
ИП- <i>o</i> -К	$k_1 \cdot 10^{-4}$, (мин ⁻¹)	3,4	4,7	6,8	8,3
ИП- <i>м</i> -К		3,9	4,1	6,4	9,0
ИП- <i>п</i> -К		4,8	5,7	7,5	10,0
ИП- <i>o</i> -К	K , (% масс ^{1/2} ·мин ⁻¹)	1,9	2,3	2,9	3,6
ИП- <i>м</i> -К		1,9	2,0	2,5	3,1
ИП- <i>п</i> -К		1,2	1,6	2,0	2,5
ИП- <i>o</i> -К	f	1,1	0,9	0,8	0,7
ИП- <i>м</i> -К		0,9	0,8	0,7	0,5
ИП- <i>п</i> -К		0,6	0,6	0,5	0,4

Расчетные зависимости накопления ГП ИПК и побочных продуктов от времени в интервале температур 110-140 °С хорошо совпадают с экспериментальными данными (рис. 1):

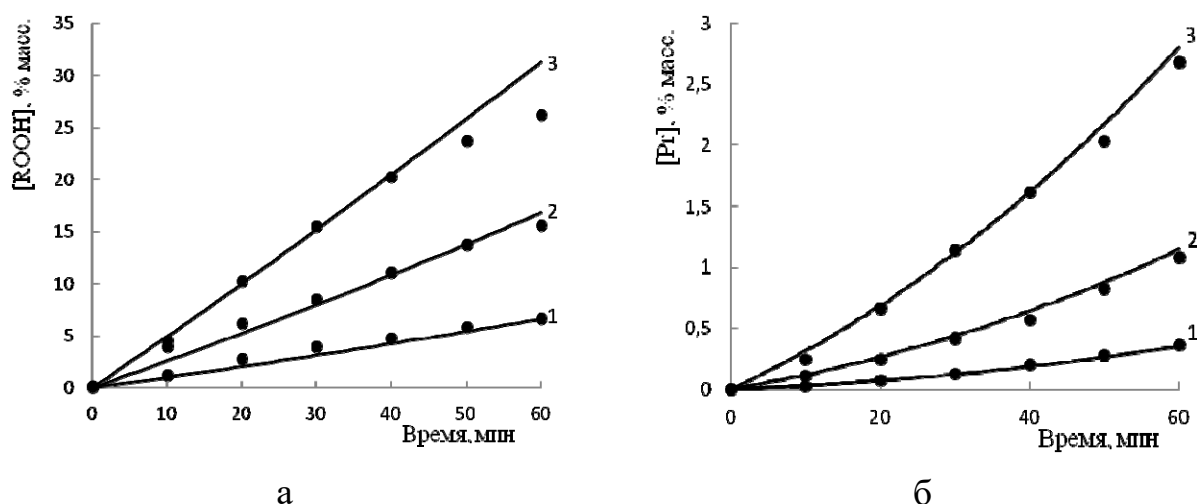


Рис. 1. Экспериментальные точки и расчетные кривые накопления ГП ИПК ([ROOH]) (а) и побочных продуктов ([Pr]) (б) Температура 130 °С, содержание *N*-ГФИ 2 % масс. Окисляемый углеводород: 1 – ИП-*n*-К, 2 – ИП-*m*-К, 3 – ИП-*o*-К.

Анализ изложенных выше данных позволяет заключить, что окисление ИПК кислородом инициируется и катализируется *N*-гидроксифталимидом. Роль *N*-ГФИ, как инициатора процесса, заключается в том, что в результате его взаимодействия с кислородом образуется стационарная концентрация *N*-оксифталимидных радикалов, которые при взаимодействии с углеводородом инициируют процесс окисления.

6. Выделение и кислотное разложение третичных гидропероксидов изопропилксилолов

6.1 Выделение третичных гидропероксидов изопропилксилолов

В работе экспериментально апробировано выделение *трет*-ГП ИПК из продуктов окисления методом экстракции. В качестве экстрагентов использовали водные растворы метанола, этанола, ДМФА, ацетона и ацетонитрила, об эффективности которых судили по коэффициентам распределения ГП.

Четырехступенчатой экстракцией 90 %-ными водными растворами метанола или этанола из продуктов окисления ИП-*o*-К был выделен ГП с

концентрацией 95-97 %. Установлено, что выделенный непрореагировавший ИП-*o*-К подвергается повторному окислению без изменений показателей процесса. На основании полученных данных составлена принципиальная технологическая схема узла окисления и выделения ГП ИП-*o*-К, выполнена предварительная технико-экономическая оценка.

6.2 Кислотное разложение третичных гидропероксидов изопропилксилолов

Заключительной стадией предлагаемого метода получения ксиленолов является кислотное разложение *трет*-ГП ИПК. Кислотным разложением *трет*-ГП ИП-*o*-К при температуре 30-40 °С, в присутствии 0,5 % масс. H₂SO₄ в качестве катализатора, в течение 60-90 минут, был получен 3,4-ксиленол и ацетон с выходами 90-95, 80-85 % на загруженный ГП соответственно. Кислотное разложение ИП-*n*-К и ИП-*m*-К протекает в аналогичных условиях с образованием ацетона и 2,5-, 3,5-ксиленолов соответственно.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны научные основы гидропероксидного метода получения 2,5-, 3,5-, 3,4-ксиленолов на основе доступного нефтехимического сырья, включающего синтез ИПК, их высокоселективное окисление до *трет*-ГП в присутствии фталимидных катализаторов и кислотное разложение последних до целевых продуктов.

2. Алкилированием ксилолов ИПС в присутствии серной кислоты (мольное соотношение ксилол : ИПС : H₂SO₄ 3:1:3, температура 20 °С, время реакции 2 часа) при полной конверсии спирта получен индивидуальный ИП-*n*-К (2-изопропил-1,4-диметилбензол), равновесная смесь изомеров изопропил-*o*-ксилола, содержащая 4-изопропил-1,2-диметилбензол (53 % масс.) и 3-изопропил-1,2-диметилбензол (47 % масс.), а также смесь изопропил-*m*-ксилолов, состоящая из 2-изопропил-1,3-диметилбензола (9 % масс.), 4-изопропил-1,3-диметилбензола (26 % масс.) и 5-изопропил-1,2-диметилбензола (65 % масс.).

3. Переалкилированием смесей изомеров изопропил-*o*-ксилола и изопропил-*m*-ксилола в присутствии хлористого алюминия (температура 65 °С, время реакции 30 минут, растворители – соответствующий ксилол)

получены 4-изопропил-1,2-диметилбензол (ИП-о-К) и 5-изопропил-1,2-диметилбензол (ИП-м-К) с содержанием основного вещества 100 % и 92 % соответственно.

4. Впервые проведено систематическое изучение жидкофазного окисления ИПК в традиционных условиях (инициатор ГП ИПБ, температура 120-140 °С). Найдено, что селективность образования *трет*-ГП ИПК не превышает 95 % при конверсии углеводородов 5-10 %. Установлено, что скорость окисления и конверсия ИПК изменяется в ряду ИП-о-К > ИП-м-К > ИП-п-К.

5. Впервые установлено, что жидкофазное окисление изомеров ИПК в присутствии *N*-ГФИ сопровождается образованием *трет*-ГП ИПК с селективностью 95-98 % при конверсии углеводорода от 8-10 % до 20-25 % в зависимости от структуры ИПК.

6. Проведен квантово-химический анализ термодинамики реакции окисления ИПК в присутствии фталимидных катализаторов. Предложен метод оценки каталитической активности фталимидных соединений в реакциях жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов до ГП с помощью квантово-химического расчета значений $\Delta E_{\text{озмо}}$.

7. Изучена кинетика процесса жидкофазного окисления ИПК в присутствии *N*-ГФИ и составлена математическая модель, адекватно описывающая полученные экспериментальные данные. Обоснована каталитическая и иницирующая роль *N*-ГФИ. Обсуждена возможность проявления туннельного эффекта при переносе атома водорода от ИПК к *N*-оксифталимидному радикалу.

8. Исследован процесс выделения ГП ИПК экстракцией водными растворами спиртов. Из продуктов окисления ИП-о-К был выделен *трет*-ГП с концентрацией 95-97 %.

9. Синтезирован 3,4-ксиленол и ацетон кислотным разложением *трет*-ГП ИП-о-К с выходом 90-95 %. Кислотное разложение ИП-п-К и ИП-м-К протекает в аналогичных условиях с образованием ацетона и 2,5-, 3,5-ксиленолов соответственно. Установлено, что использование высококонцентрированного ГП ИПК позволяет на 15-20 % увеличить выход целевого продукта.

Автор выражает **благодарность** д.х.н., профессору кафедры «Общая и физическая химия» Ярославского государственного технического университета Г.Н. Кошелю; д.х.н., профессору кафедры «Химическая технология основного органического и нефтехимического синтеза» Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева В.Н. Сапунову; научному сотруднику Ярославского государственного технического университета А.С. Даниловой.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК:

Фролов А.С., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Самцова Е.В., Кукушкина Н.Д. Окислительный метод синтеза 2,5-ксиленола на основе *n*-ксилола // Научно-технический вестник Поволжья. 2013. № 6. С. 86-88.

Кошель Г.Н., Соловьев М.Е., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Фролов А.С. Квантово-химический анализ термодинамики реакции окисления углеводов в присутствии *N*-гидроксифталимида // Вестник КТУ. 2013. Т. 16. № 2. С. 302-304.

Курганова Е.А., Фролов А.С., Данилова А.С. Совместный синтез 3,4-ксиленола и ацетона жидкофазным окислением изопропил-*o*-ксилола // Известия ВУЗов: Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 10. С. 72-73

Фролов А.С., Курганова Е.А., Кошель Г.Н. Жидкофазное окисление изопропил-*meta*-ксилола до третичного гидропероксида // Журнал прикладной химии. 2014. Т.87. № 7. С. 902-906.

Фролов А.С., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Данилова А.С. Выделение гидропероксида изопропил-*ortho*-ксилола методом экстракции // Вестник технологического университета. 2015. Т.18. №18. С. 68-71.

Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel G.N., Sapunov V.N.. Preparation of dimethyl-substituted cumene hydroperoxides. // Chimica Oggi – Chemistry Today. 2015. Т 33. № 6. P. 54-61.

Статьи в прочих научных журналах:

Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel' G.N., Nesterova T.N. Aerobic Oxidation of 2-isopropyl-1,4-dimethylbenzene to tertiary hydroperoxide // European Journal of Analytical and Applied Chemistry. 2015. № 1. P. 16-22

Заявка на изобретение:

Заявка 2014120292 Российская Федерация, МПК С07С409/08 С07С407/00 Способ получения гидропероксида изопропил-*m*-ксилола / Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Фролов А.С., Румянцева Ю.Б., Плахтинский В.В., Сапунов В.Н., Нестерова Т.Н., Дахнави Э.М. Оpubл. 27.11.2015, бюл. № 33.

Тезисы докладов на международных и всероссийских конференциях:

Самцова Е.В., Маликов В.В., Ларионова Е.Н., Фролов А.С. Синтез и окислительные превращения изопропилксилолов // Сборник тезисов докладов 67 всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 2014. С. 53.

Букина Н.А. Чалова М.Е., Фролов А.С. Современное состояние способов получения и применения ксиленолов // Сборник тезисов докладов 67 всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 2014. С. 54.

Фролов А.С., Курганова Е.А., Кошель Г.Н. Синтетический метод получения ксиленолов, базирующийся на доступном нефтехимическом сырье // Тезисы докладов XI международной конференции молодых ученых по нефтехимии. 2014. С. 172-173.

Курганова Е.А., Фролов А.С., Соловьев М.Е. Квантово-химические расчеты реакции жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов до гидропероксидов в присутствии фталимидных катализаторов // Сборник статей по материалам VII Всероссийской молодежной школы-конференции. 2015. С. 346-347.

Смирнова К.Е., Букина Н.И., Курганова Е.А., Фролов А.С. Синтез, выделение и кислотное разложение гидропероксида изопропил-*орто*-ксилола // Сборник материалов 68 всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 2015. С. 130-133.

Ермилова И.А., Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н. Квантово-химический анализ термодинамики реакции окисления изопропилксилолов в присутствии фталимидных катализаторов // Сборник материалов 68

всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 2015. С. 126-129.

Смирнова К.Е., Фролов А.С., Курганова Е.А., Рыбакова О.В. Совместный синтез 3,4-ксиленола и ацетона. // Тезисы докладов XXV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 95-летию основания Уральского университета. 2015. С. 427-428.

Фролов А.С., Курганова Е.А., Кошель Г.Н. Жидкофазное окисление изопропилксилолов до третичных гидропероксидов в синтезе ксиленолов. // Тезисы докладов VII Международной конференции Российского химического общества имени Д.А. Менделеева «Ресурс- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности». 2015 С. 181-182.

Dahnavi E.M., Kurganova E.A., Frolov A.S., Koshel G.N., Kharlampidi Kh. E. Highly Selective Catalysts for Synthesis of Alkylaromatic Hydroperoxides and Prospects of their Industrial Application // Abstracts of XII European Congress on Catalysis “Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources”. 2015. P. 1652-1653.