

Ярославский государственный технический университет

На правах рукописи

Фролов Александр Сергеевич

**Гидропероксидный метод получения
ксиленолов совместно с ацетоном**

05.17.04 Технология органических веществ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Курганова Е.А.

Ярославль – 2016

Содержание

Список сокращений	4
Введение	5
1 Литературный обзор	11
1.1 Жидкофазное окисление изопропиларенов до третичных гидропероксидов и пути их практического использования	11
1.2 Высокоселективное окисление углеводородов в присутствии фталимидных катализаторов	25
2 Экспериментальная часть	33
2.1 Характеристика исходных веществ	33
2.2 Методики проведения экспериментов	33
2.2.1 Алкилирование ксилолов изопропиловым спиртом	33
2.2.2 Переалкилирование смесей изомеров изопропилксилолов	34
2.2.3 Жидкофазное окисление изопропилксилолов в проточно-замкнутой системе	34
2.2.4 Жидкофазное окисление изопропилксилолов кислородом воздуха при атмосферном давлении	36
2.2.5 Жидкофазное окисление изопропилксилолов кислородом воздуха под давлением	37
2.2.6 Экстракция гидропероксидов изопропилксилолов	38
2.2.7 Кислотное разложение гидропероксидов изопропилксилолов	39
2.3 Методики проведения анализов	39
2.3.1 Хроматографический анализ	39
2.3.2 ИК-спектроскопия	40
2.3.3 Определение содержания гидропероксида	40
2.3.4 Хромато-масс-спектрометрия	41
2.3.5 ЯМР ^1H -спектроскопия	41
2.4 Методика квантово-химических расчетов	41
3. Синтез изопропилксилолов	43

3.1 Синтез изопропилксилолов алкилированием ксилолов изопропиловым спиртом	43
3.2 Синтез индивидуальных изопропилксилолов	49
4 Жидкофазное окисление изопропилксилолов	55
4.1 Изучение закономерностей жидкофазного окисления изопропилксилолов в присутствии инициатора	55
4.2 Жидкофазное окисление изопропилксилолов в присутствии катализатора <i>N</i> -гидроксифталимида	61
5 Роль <i>N</i>-гидроксифталимида в механизме реакции жидкофазного окисления изопропилксилолов	68
5.1 Квантово-химический анализ реакции окисления изопропилксилолов в присутствии фталимидных катализаторов	68
5.2 Математическое моделирование кинетики процесса жидкофазного окисления изопропилксилолов	78
6 Выделение и кислотное разложение гидропероксида изопропил- <i>орто</i>-ксилола	94
Основные результаты работы и выводы	110
Список использованных источников	112
Приложение 1	124

Список сокращений

ИПК – изопропилксилол;

ИПБ – изопропилбензол;

ИПТ – изопропилтолуол;

ААУ – алкилароматические углеводороды;

ИП-*o*-К – изопропил-*o*-ксилол, 4-изопропил-1,2-диметилбензол;

ИП-*m*-К – изопропил-*m*-ксилол, 5-изопропил-1,3-диметилбензол;

ИП-*n*-К – изопропил-*n*-ксилол, 2-изопропил-1,4-диметилбензол;

ГП – гидропероксид;

трет-ГП – третичный гидропероксид;

N-ГФИ, NHPI - *N*-гидроксифталимид;

N-ОФИР, PINO – *N*-оксифталиimidный радикал;

ГП ИПБ – гидропероксид изопропилбензола (гипериз);

ИПС – изопропиловый спирт.

Введение

Актуальность темы исследования. Ксиленолы являются ценными продуктами нефтехимического синтеза. Существует 6 изомеров диметилфенолов: 2,3-ксиленол, 2,4-ксиленол, 2,5-ксиленол, 2,6-ксиленол, 3,5-ксиленол, 3,4-ксиленол. Они находят широкое применение в различных отраслях производства и потребления. Например, 3,4-диметилфенол намного более реакционноспособен, чем фенол, и дает смолы, обладающие повышенной эластичностью, что определяет их применение в электротехнике. Еще одним перспективным направлением применения 3,4-ксиленола может стать синтез на его основе 3,3',4,4'-бензофенокситетракарбоновой кислоты – перспективного мономера для получения термостойких пластмасс. Крупными потребителями 3,5-ксиленола являются производства огнестойкого масла ОМТИ, пластификаторов, азокрасителей и лакокрасочных материалов. Для синтеза ксиленолаальдегидных смол могут быть использованы как индивидуальные ксиленолы, так и узкие фракции (например, смесь 3,5-ксиленола и 3,4-ксиленолов). Триксилилфосфаты, полученные на основе 3,4 или 3,5-ксиленолов обладают большей вязкостью, меньшей токсичностью и лучшим пластифицирующим действием, чем тритолилфосфаты. 2,6-Ксиленол служит сырьем для производства нового полимерного материала – полифениленоксида. Последний представляет собой термопластичный материал, который (как и композиционные пластики на его основе) обладает стабильными физическими свойствами в диапазоне температур от минусовых до 240 °С, хорошими диэлектрическими характеристиками, стойкостью к действию кислот, щелочей, перегретого пара. Они широко применяются в электротехнике и радиотехнике, в производстве медицинского оборудования, различных бытовых приборов и изделий. 2,4- и 2,5-ксиленолы используются для получения фармацевтических препаратов и душистых веществ; 2,4-ксиленол предложен в качестве добавок в количестве 0,001-1% для воспрепятствования

осмолению крекинг-бензинов. Из 2,4-ксиленола получают высокоэффективный антиоксидант топанол-А (2,4-диметил-6-*трет*-бутилфенол), также хорошими антиокислительными свойствами обладают 2,6-ксиленол. 2,3-ксиленол, подобно *о*- и *п*-крезолам является бифункциональным соединением и способен вступать в реакцию поликонденсации с формальдегидом с образованием олигомеров типа новолака.

Основным источником получения ксиленолов являются фенолы каменноугольного происхождения, содержащие, в среднем, около 13-15 % ксиленолов. Ксиленолы также содержатся в смолах, получаемых при гидрогенизации и полукоксовании углей. В последние годы резко увеличилась потребность различных отраслей промышленности в ксиленолах. Наиболее реальным путем, позволяющим получать необходимое количество индивидуальных ксиленолов, может стать производство их на основе нефтехимического сырья. Известные способы получения ксиленолов характеризуются многостадийностью, низкими выходами целевых продуктов, высокой себестоимостью их получения, большим расходом вспомогательных материалов и в промышленности не реализованы.

Наиболее перспективным и экономически предпочтительным является гидропероксидный метод получения ксиленолов, который включает стадии получения изопропилксилолов (ИПК), их жидкофазного окисления до третичных гидропероксидов (ГП) и последующего кислотного разложения до целевых продуктов [1]. К сожалению, этот путь использования ИПК и их ГП до сих пор в органическом синтезе не реализован. Связано это, прежде всего с тем, что при алкилировании ксилолов пропиленом (изопропиловым спиртом) образуется смесь изомеров ИПК, имеющих близкую температуру кипения, что не позволяет выделить индивидуальные изомеры методом ректификации. Жидкофазное окисление изопропиловых производных ксилола протекает с меньшей, чем у ИПБ скоростью. Селективность образования третичной ГП (*трет*-ГП) ИПК, как правило, не превышает

60-70 %. До последнего времени эти трудности не были преодолены, что существенно сдерживает практическую реализацию окислительного метода получения ряда ценных продуктов органического синтеза на основе ИПК и их ГП.

Известные на сегодняшний день способы интенсификации процессов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов (ААУ) до ГП, такие как: применение катализаторов на основе металлов переменной валентности (марганец, кобальт), соединений непереходных металлов (нафтенаты натрия, кадмия, цинка), использование NaOH, Na₂CO₃ и др., являются недостаточно эффективными. До настоящего времени не найдено эффективного катализатора, в присутствии которого можно одновременно достичь высокой селективности образования ГП и конверсии углеводорода [2].

В последнее время в органической химии сложилось новое направление интенсификации химических реакций с использованием органических катализаторов, применение которых позволяет резко повысить селективность образования сложных по строению органических соединений и исключить использование металлоорганических и биокатализаторов. Обращает на себя внимание возможность использования фталимидных катализаторов, при жидкофазном окислении целого ряда органических соединений (алканов, алкилбензолов, спиртов, сульфидов и др.). В тоже время потенциальные возможности фталимидных катализаторов в реакциях жидкофазного окисления ААУ до ГП практически не исследованы.

В связи с этим проведение исследований, направленных на повышение эффективности процессов жидкофазного окисления ААУ, в частности ИПК, до *трет*-ГП за счет увеличения скорости реакции и селективности образования *трет*-ГП при использовании фталимидных катализаторов имеет большое научное и практическое значение и позволит открыть новое направление переработки нефтехимического сырья.

Исследования, проведенные в рамках настоящей диссертационной работы, выполнены в соответствии с тематическим планом ЯГТУ. Задание № 2014/259 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания по теме «Наномодификация полимерных композиционных материалов и их компонентов» 2014-2016 гг. и в рамках программы У.М.Н.И.К. фонда содействия развитию малых форм предпринимательства в научно-технической сфере.

Цель работы - Разработать научные основы химии и технологии приемлемого для промышленного применения метода совместного получения ксилолов 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-*o*-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*-оксифталиimidному радикалу.

Впервые проведен квантово-химический анализ термодинамики реакции окисления ИПК в присутствии *N*-ГФИ. Предложен метод оценки каталитической активности фталиimidных 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.

Автор выражает **благодарность** д.х.н., профессору кафедры «Общая и физическая химия» Ярославского государственного технического университета Кошелю Георгию Николаевичу за ценные советы и рекомендации, связанные с выбором темы исследования, методики организации НИР; д.х.н., профессору кафедры «Химическая технология основного органического и нефтехимического синтеза» Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева Сапунову Валентину Николаевичу за ценные советы при выполнении математического моделирования кинетики процесса окисления; научному сотруднику Ярославского государственного технического университета Даниловой Ангелине Сергеевне за проведение физико-химического анализа полученных соединений.

1 Литературный обзор

1.1 Жидкофазное окисление изопробиларенов до третичных гидропероксидов и пути их практического использования

Роль окислительных процессов в основном органическом и нефтехимическом синтезе сложно переоценить. Их первостепенную роль обусловили следующие причины:

1. Большая ценность соединений, получаемых окислением (спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их альдегидов, α -оксидов, нитрилов) и являющихся промежуточными продуктами органического синтеза, растворителями, мономерами и исходными веществами для производства полимерных материалов, пластификаторов и т.д.

2. Широкое разнообразие реакций окисления, к которым способны многие органические вещества, в том числе углеводороды всех классов. Это позволяет производить на их основе большое число ценных веществ.

3. Доступность и низкая стоимость большинства окислителей, среди которых главное место занимает кислород воздуха. Это определяет более высокую экономичность синтеза некоторых продуктов окисления по сравнению с другими возможными методами их производства.

Все вышеизложенное привело к тому, что окислительные процессы получили широкое распространение в органическом синтезе, часто заменяя другие, менее экономичные способы производства многих продуктов [3].

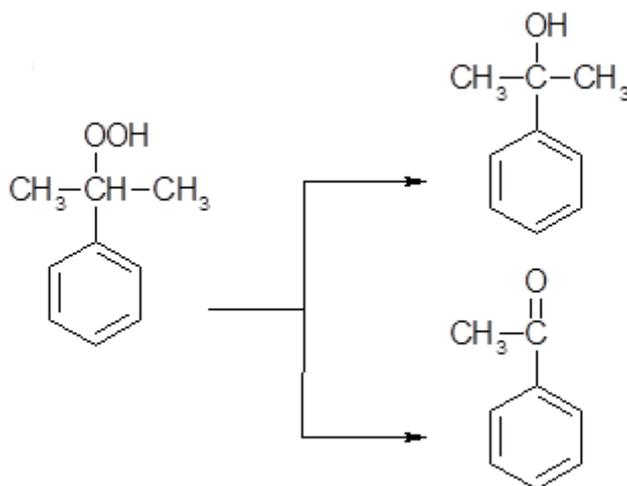
Классическим примером, иллюстрирующим вышеуказанное, является «Кумольный» метод получения фенола и ацетона, ключевой стадией которого является жидкофазное инициированное окисление изопробилбензола (ИПБ) до гидропероксида (ГП). Многолетний опыт эксплуатации «Кумольного» метода получения фенола сопровождается проведением большого количества научно-исследовательских работ, направленных на интенсификацию процесса окисления ИПБ,

обеспечивающую высокую селективность образования ГП ИПБ и скорость реакции.

Литературный обзор, касающийся вопросов интенсификации реакции жидкофазного окисления ИПБ до ГП, приведенный ниже, позволил определить цели, задачи и направления исследований, связанных с высокоселективным аэробным окислением ИПК до *трет*-ГП и пути их химических превращений.

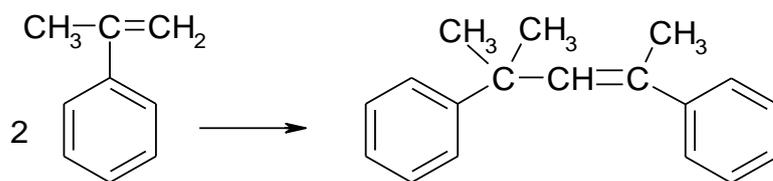
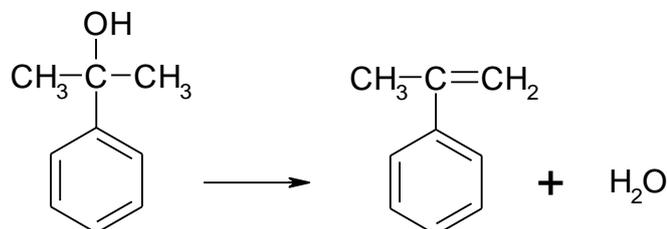
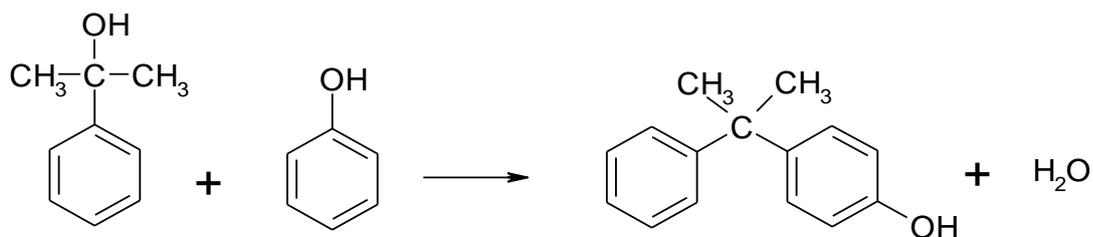
Окисление ИПБ с применением в качестве инициатора ГП ИПБ осуществляют в жидкой фазе при температуре не выше 120 °С. По мере повышения концентрации ГП ИПБ в реакционной массе селективность процесса снижается вследствие разложения продукта реакции. Поэтому окисление ИПБ проводят обычно до содержания 20-30 % масс. ГП в реакционной массе. Рекомендуемая температура окисления 100-120 °С, при этом скорость окисления составляет 5-7 % масс. в час при незначительном распаде ГП ИПБ.

Основными продуктами разложения ГП ИПБ являются диметилфенилкарбинол, ацетофенон и метиловый спирт:

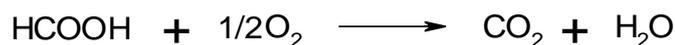
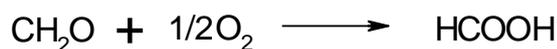
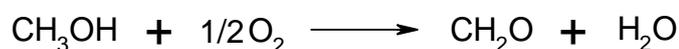


Образующийся метиловый спирт – нежелательный продукт, так как он окисляется в формальдегид и муравьиную кислоту, которые являются ингибиторами окисления ИПБ [4].

Из диметилфенилкарбинола далее могут образовываться кумилфенол, α -метилстирол, димер α -метилстирола и смолистые вещества:



Из ацетофенона и метилового спирта далее могут образоваться метилаль, формальдегид, муравьиная кислота и др [5]:



Большое значение при окислении ИПБ имеет чистота исходного углеводорода. Он не должен содержать этил- и бутилбензолов, фенола, серосодержащих и ненасыщенных соединений, которые также являются ингибиторами процесса окисления.

Не случайно, что изучению закономерностей окисления ИПБ посвящено исключительно большое количество работ, которые в целом могут быть отнесены и к его аналогам. Основные направления интенсификации процесса окисления ИПБ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Способы интенсификации процесса жидкофазного окисления изопропилбензола.

Каталитическая система	Комментарий	Источник
Катионные ПАВ	Катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) в условиях эмульсионного окисления ИПБ в ГП молекулярным кислородом обладают каталитической активностью, но не оказывают существенного влияния на показатели процесса. Конверсия ИПБ и селективность процесса окисления увеличивается только на 1-3 % по сравнению с известным способом окисления.	[6,7].
Ацетилацетонат ванадила	При максимальном содержании ГП ИПБ 11,3 % масс. (время окисления 4 ч, температура 110 °С) селективность его образования достигает 64 %.	[8]
Нафтенаты натрия, кадмия, цинка	Содержание ГП в присутствии таких систем достигает 24, 16 и 12 масс. %, соответственно (время окисления 6 ч, температура 100-120 °С) При использовании смесей этих катализаторов удается получить выход целевого продукта 35 %.	[9]
Co(OAc) ₂ или Mn(OAc) ₂ , на силикагеле	В присутствии указанных катализаторов скорость окисления ИПБ в 5 раз больше, чем при использовании Co(OAc) ₂ или Mn(OAc) ₂ , и в 10 раз больше, чем в отсутствие катализатора.	[10]
Металлокомплексные соединения азотсодержащего углерода	При окислении углеводородов данные катализаторы позволяют получать ГП с высокой селективностью.	[11]
Стеараты бария, меди, кадмия или серебра	Окисление ИПБ с использованием смешанных каталитических систем стеарата бария со стеаратами меди, кадмия и серебра обеспечивает более высокие показатели процесса. Например, за 3 часа удается достичь 40 % содержания ГП ИПБ. Повышение температуры приводит к увеличению скорости окисления. При больших степенях окисления ИПБ (60-65 %) наблюдается высокое содержание продуктов распада ГП ИПБ.	[12, 13]

<p style="text-align: center;">KSt-CdSt₂ KSt-La(acac)₃</p>	<p>Исследован гомогенный катализ растворимыми солями металлов IA, IIA групп и солями переходных металлов. Соли металлов IA группы являются лучшими катализаторами, чем соли металлов IIA группы, при этом Li>K>Na>Cs. Соли переходных металлов ускоряют не только окисление, но и разложение ГП. Наилучшие результаты достигаются при использовании KSt-CdSt₂ или KSt-La(acac)₃. При концентрации 1·10⁻³ моль/л и температуре 115 °С максимальная конверсия ИПБ составляет 60 % за 8 часов реакции.</p>	<p style="text-align: right;">[14]</p>
<p style="text-align: center;">Co(acac)₂ и различные краун-эфиры</p>	<p>Наиболее эффективен дибензо-18-краун-6 (DB18C6), увеличивающий скорость поглощения (абсорбции) кислорода в 3 раза. Селективность не оценивалась, но было установлено, что DB18C6 увеличивает скорость разложения ГП, что, вероятно, приводит к ее снижению.</p>	<p style="text-align: right;">[15]</p>
<p>Галогенидов тетраэтил- и тетрабутилалкиламмония в растворе бензонитрила и в его смеси с хлорбензолом</p>	<p style="text-align: center;">Использование данных иницирующих систем не позволило добиться высокого выхода ГП ИПБ. В оптимальных условиях он не превышает 78 %.</p>	<p style="text-align: right;">[16, 17].</p>
<p style="text-align: center;">Производные ферроцена</p>	<p style="text-align: center;">Ферроцен, ацетилферроцен и 1,1'-2-бис(2-гидроксиэтил)ферроцен увеличивают скорость окисления ИПБ за счет ускорения разложения его ГП.</p>	<p style="text-align: right;">[18]</p>
<p style="text-align: center;">Пероксид бензоила и тетраалкиламмониййодид</p>	<p style="text-align: center;">Данная система начинает активировать процесс окисления ИПБ при 40 °С. Выход ГП ИПБ составляет 85 %. Однако в ходе реакции происходит образование бензойной кислоты, присутствие которой вызывает значительное снижение скорости процесса.</p>	<p style="text-align: right;">[19]</p>
<p style="text-align: center;">Нанопорошки меди</p>	<p>При температуре 60 °С и содержании катализатора 0,12 % конверсия ГП ИПБ составляет 0,8 %.</p>	<p style="text-align: right;">[20]</p>
<p style="text-align: center;">Соединения цинка, активизированные соединениями 1,10-фенантролина</p>	<p style="text-align: center;">Указанная каталитическая система увеличивает количество образующегося ацетофенона.</p>	<p style="text-align: right;">[21,22]</p>

Озон	Конверсия сырья увеличивается с 21 до 28 %, а селективность образования ГП – с 88 до 100 %, по сравнению с промышленным способом окисления ИПБ кислородом воздуха с использованием в качестве инициатора ГП ИПБ.	[23]
NaOH/NaCl NaOH/NaBr	При окислении ИПБ в жидкой фазе с использованием раствора NaOH/NaCl конверсия углеводорода составляет 34 %, в то время как в присутствии раствора NaOH – 31 %, при этом селективность не меняется. Селективность одинакова для обоих катализаторов. NaBr дает тот же эффект.	[24]
Тетраэтиламмонийбензоат	Катализатор способствует разложению ГП ИПБ.	[25]
Карбонаты Rb и Cs	Карбонаты Rb и Cs способствуют концентрированию образующегося ГП при нагревании.	[26]
TiO ₂ в ацетонитриле	Гетерогенный фотокатализ. ИПБ добавляли в суспензию TiO ₂ и воздействовали ртутной лампой 125 W. При отсутствии цеолитов конверсия составляет 38 % (за 96 ч.), конечный продукт содержит 84 % ацетофенона. При использовании кислотных цеолитов конверсия составляет 99 %, при этом продукт содержит 98 % ацетофенона.	[27]
Трифторацетаты Ca, Ni, Cr, Cu, Mn	Среди трифторацетатов Ca, Ni, Cr, Cu, Mn, соли Mn обеспечивают самую высокую скорость окисления.	[28]
Соединения Zn и Cd	Нафтенат Cd проявляет большую каталитическую активность по сравнению с солями Zn. В данном процессе <i>o</i> -фенантролин является лучшим промотором	[29-31]

Очевидно, что использование указанных выше катализаторов и методов окисления не позволяет добиться значительного увеличения селективности, а, следовательно, и производительности процесса окисления ИПБ.

Известны, однако, и технологические способы интенсификации окисления ИПБ в ГП [32]. Суть их заключается в том, что смесь исходного и рециркуляционного потоков ИПБ очищается от примесей, тормозящих процесс окисления, путем последовательной промывки водным раствором NaOH и водой (селективность 91-92 %) [33]. Недостатками этого способа являются низкая скорость окисления сырья, что требует увеличения реакционного объема системы для обеспечения необходимой производительности установки, а это, как следствие, приведет к её значительному удорожанию.

Путем организации так называемой "химической ловушки" – перехвата формальдегида, с помощью специально вводимого аммиака и превращения последнего в гексаметилентетрамин перекрывается путь превращению CH_2O в муравьиную кислоту, которая приводит к кислотному распаду ГП ИПБ в процессе и появлению ингибитора (фенола) в составе продуктов окисления ИПБ. Чрезвычайно важным в данном подходе является то, что NH_3 не образует с ГП ИПБ солей, в отличие от NaOH, образующей натриевую соль ГП ИПБ. Именно распад натриевой соли ГП ИПБ при использовании щелочи для борьбы с ингибированием в традиционной технологии является источником образования главных побочных продуктов – диметилфенилкарбинола и ацетофенона – и приводит к снижению селективности процесса окисления ИПБ. Нестандартный прием "химической ловушки" позволил увеличить селективность окисления ИПБ до 94,5 % мол. и увеличить производительность реакторов на 15-20 % отн. без потери селективности.

Жидкофазному окислению изопропильных производных толуола (цимолов) до *трет*-ГП в научно-технической литературе уделено значительно меньше внимания. Между тем, эти реакции представляют большой научный интерес для органической химии и промышленного органического синтеза, в частности.

К изучению процессов жидкофазного окисления этильных и изопропильных производных толуола и ксилола было привлечено внимание многих отечественных (М.И. Фарберов, А.В. Бондаренко, Ю.В. Чуркин, Г.Д. Харлампович и др.) и зарубежных ученых (E.Lorand, H. Stephens, G. Serief, G. Hunt) в 60-70-х годах прошлого столетия. Результаты этих исследований показывают, что этильные и изопропильные производные толуола окисляются с малой скоростью и низкой селективностью образования ГП, подтверждением чего могут служить данные, приведенные в таблице 2.

Таблица 2 – Закономерности окисления этил- и изопропилтолуолов [34-38].

Исходный углеводород	Условия окисления		Катализаторы, инициаторы и щелочные добавки	Конверсия, %	Выход на прореагировавший углеводород, мол. %			
	Температура, °С	Время, ч			ГП	Алкил-арил-кетона	Алкил-арил-карбинола	Ароматических кислот
Этилтолуол (<i>n</i> -изомер – 41 %, <i>m</i> - 42 %, <i>o</i> - 17 %)	135	4,5	1 % ГП ИПБ	20,0	82,4	7,7	-	6,0
Изопропилтолуол (<i>n</i> -изомер – 34 %, <i>m</i> - 62 %, <i>o</i> - 4 %)	130	5	1 % ГП ИПБ	22,3	90,2	2,6	-	6,7
То же	110	7	4 % СаО, 0,6 % стеарата Na	37,8	67,8	4,0	22,2	5,2
Этилксилол (3,5-диметилксилол – 70 %, 2,4-диметилксилол – 30 %)	140	3	1 % ГП ИПБ	19,2	84,4	9,6	-	3,5

Для уменьшения индукционного периода и ускорения процесса окисления, как и при окислении ИПБ, в систему предлагается вводить инициатор (около 1 %) или катализатор (соли металлов переменной валентности). Для повышения выхода ГП рекомендуется вести реакцию в присутствии только инициатора. При неглубоком превращении углеводорода количество поглощенного кислорода пропорционально количеству образовавшегося ГП, в дальнейшем рост концентрации ГП начинает отставать от увеличения количества поглощенного кислорода, проходит через максимум и затем падает с одновременным накоплением продуктов ее распада. В значительном числе случаев это связано с образованием фенольных производных крезола или фенольно-альдегидных смол (продуктов взаимодействия алкилфенолов с альдегидами), являющихся сильными ингибиторами реакций окисления.

Для процесса, катализируемого металлами переменной валентности, характерно ускорение во времени окисления метильной группы в ароматические кислоты и разложение ГП с образованием главным образом алкиларилкетона и алкиларилкарбинола. Щелочные добавки (окись кальция, стеарат натрия, едкий натр) обеспечивают более глубокое проведение процесса за счет связывания появляющейся при окислении муравьиной кислоты, которая способствует гетеролитическому кислотному разложению с образованием фенолов.

Скорость окисления изомеров алкилароматических углеводородов различна. Наиболее медленно окисляются алкильные группы, находящиеся в *o*-положении, особенно имеющие большой объем. Используемая температура колеблется от 135 до 140 °С, содержание ГП в оксидате рекомендуется поддерживать в пределах 18-24 %.

Состав продуктов окисления цимолов существенно отличается от продуктов окисления ИПБ. Это становится возможным в результате того, что метильные, и изопропильные группы в изопропилтолуоле (ИПТ) окисляются одновременно. При этом независимо от условий окисления (температура,

катализатор), отношение продуктов окисления третичного и первичного атомов углерода остается постоянной величиной (при накоплении ГП в реакционной массе на уровне 12-20 %).

Найдено, что при температуре окисления 135-140 °С *n*-цимол превращается в следующие продукты, % масс.: *трет*-ГП – 66-70, первичная ГП – 16-18, диметилтолилкарбинол – 10-12, метилацетофенон – 2-4. Кроме того, в продуктах окисления имеется куминовая (изопропилбензойная кислота) количество которой в ряде случаев составляет 16-18 % на прореагировавший цимол. Встречающиеся в литературе указания на то, что при некаталитическом окислении цимолов идет образование только *трет*-ГП [39], связано, по-видимому, с неполным исследованием состава оксидатов. Кроме того, возможно образование других побочных продуктов. Выход целевого продукта значительно повышается, если конверсия углеводорода не превышает 6-8 %.

Для уменьшения образования карбоновых кислот и других продуктов, образующихся при окислении метильной группы, можно использовать то обстоятельство, что окисление по метильной группе идет с большим индукционным периодом и меньшей скоростью, чем изопротильной группы. Однако использование этой рекомендации, как правило, приводит к существенному снижению скорости окисления ИПТ и относительно небольшому количеству образующегося *трет*-ГП ИПТ.

Обнаружено ингибирующее действие продуктов реакции на процесс окисления ИПТ. Так, например, метилацетофенон в начальных периодах несколько увеличивает скорость окисления, но затем его присутствие негативно сказывается на показателях процесса. Диметилтолилкарбинол снижает скорость и глубину окисления, добавки крезолы останавливают процесс.

В работе [40] изучалось окисление цимолов различного изомерного состава, данные по накоплению ГП которых приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Закономерности окисления цимолов различного изомерного состава.

Изомерный состав цимолов, % масс			Содержание ГП, % масс.
<i>n</i> -Цимол	<i>m</i> -Цимол	<i>o</i> -Цимол	
100			25
30	70		22
35	38	27	20

Скорость окисления цимолов уменьшается в ряду *n*-, *m*-, *o*-цимол (соотношение указанных скоростей в этом ряду 1:0,77:0,435 [41]). При этом меняется и селективность образования *трет*-ГП.

Достигнутые в 60-70-ых годах прошлого столетия параметры окисления ИПТ и его изомеров (скорость окисления, конверсия углеводорода и селективность образования *трет*-ГП ИПТ) не отвечали требованиям промышленного осуществления процесса получения крезола окислительным методом. Это послужило основной причиной прекращения как у нас в стране, так и за рубежом, научно-исследовательских работ в этом направлении. Интерес к этой проблеме вновь возник в последние несколько лет в связи с наметившимся прогрессом в области синтеза ИПТ, перспективами использования фталимидного катализа, обеспечивающего повышение селективности образования ГП при жидкофазном окислении ААУ, а также возросшим спросом на крезолы и продукты его превращения, такие как ингибиторы радикально-цепных процессов, мономеры для жидкокристаллических термотропных полимеров (ЖКТ) и др.

Информация по вопросам окисления ИПК в научно-технической литературе практически отсутствует. Можно указать лишь на работы А.В. Бондаренко с сотрудниками, в которых изучена реакция окисления только ИП-*m*-К (состоящего из 92 % 1,3,5-изомера и 8 % 1,2,4-изомера) до ГП в присутствии 1 вес. % ГП ИПБ в качестве инициатора. Авторами была изучена кинетика окисления ИП-*m*-К как по поглощенному кислороду, так и накоплению стабильных продуктов реакции при температуре 135 °С. Поглощение кислорода наблюдалось в течение 4 часов реакции, после чего

замедлялось и после 5 часов прекращалось, при этом конверсия ИПК достигала 27 % мол. Одновременно, в течение 3 часов реакции наблюдалось накопление ГП с относительно высокой селективностью, далее ее содержание проходило через максимум (17-18 % мол.), после чего падало с одновременным накоплением продуктов ее распада – диметилацетофенона, кислот, ксиленола, и др. Кроме этого, был изучен процесс термического распада чистого ГП. По уравнению Аррениуса была определена кажущаяся энергия активации разложения ГП, равная 27,2 ккал/моль. Выявлен сильный ингибирующий эффект продуктов разложения ГП, в особенности ксиленола [42]. За 5 часов при температуре 135 °С удается достичь выхода ГП на загруженный углеводород 18 %. Ограниченный объем работ, посвященных окислению ИПК, на наш взгляд, обусловлен значительными трудностями, связанными с получением индивидуальных ИПК, низкой эффективностью процесса их окисления и выделения продуктов реакции.

Таким образом, анализ литературных данных показал, что потенциальные возможности интенсификации процессов окисления изопропиларенов до ГП далеко не исчерпаны. До настоящего времени не найдено эффективного катализатора, в присутствии которого можно было бы достичь высокой селективности образования ГП и конверсии изопропиларенов, при высокой скорости окисления последних. Данная работа посвящена решению указанной выше проблемы с использованием N-ГФИ.

Основным техническим направлением использования *трет*-ГП ААУ является их кислотное разложение до (метил)фенолов и ацетона. Так, например, кислотное разложение *трет*-ГП ИПБ приводит к получению фенола и ацетона. Фенол является одним из основополагающих органических соединений, производимым и используемым повсеместно. Он применяется в производстве фенолоформальдегидных смол, капролактама, различных красителей и пестицидов, лекарственных веществ. Из фенола готовят алкилфенолы, которые служат присадками к бензинам и

маслам. На его основе также производятся поверхностно-активные масла. Так называемым «Кумольным» методом производится подавляющее количество фенола в мире, мировое производство которого составляет около 12 млн. т. в год. Ацетон широко применяется как растворитель, в первую очередь нитро- и ацетилцеллюлозы, в пищевой и фармацевтической промышленности. Ацетон служит сырьем для синтеза большого числа соединений, важнейшие из которых: кетен, изопрен, окись мезитилена, диацетоновый спирт и др [43].

Метилфенолы (крезолы) применяется для получения красителей и специальных лаковых смол фенольного типа, гербицидов, малотоксичных душистых веществ, обладающих малой токсичностью, быстроотверждающихся смол. Основное направление использования *m*-крезола – производство ионола (2,6-дитрет-4-метилфенола), нетоксичного стабилизатора для пластмасс, каучуков, некоторых нефтепродуктов и пищевых продуктов.

Диметилфенолы (ксиленолы) – крупнотоннажные продукты органического синтеза, которые широко используются в различных областях промышленности. 2,4-Ксиленол в значительных количествах используется для синтеза антиоксиданта топанола А (2,4-диметил-6-*трет*-бутилфенола) Жидкофазное окисление 2,6-ксиленола дает полифеноксид. Этот полимер, характеризующийся высокой термостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами, устойчивостью к действию кислот и щелочей, находит свое применение в электротехнике и в производстве медицинского оборудования. Кроме того 2,6-ксиленол и многие его производные являются хорошими антиоксидантами. 3,5-Ксиленол – сырьевая база для производства быстроотверждающихся смол. 2,5-Ксиленол в перспективе может стать сырьем для получения витамина Е. На основе 3,4-ксиленола может быть синтезирована 3,3',4,4'-бензофенокситетракарбоновая кислота – перспективный мономер для получения термостойких пластмасс [44]. Смеси изомерных ксилолов служат сырьем для синтеза специальных сортов

3-кселенилфосфата, который, в отличие от 3-крезилфосфата, совершенно не токсичен.

В значительно меньшей степени в промышленности реализовано щелочное разложение *трет*-ГП, которое в случае использования ГП ИПБ приводит к получению диметилфенилкарбинола.

В последнее время большое техническое значение ГП ААУ приобрели в качестве эпоксилирующих агентов различных олефиновых углеводородов. В промышленности широко реализован так называемый «Халкон-процесс» совместного получения оксида пропилен и стирола, в основе которого лежит реакция взаимодействия ГП этилбензола с пропиленом в присутствии молибденсодержащих катализаторов.

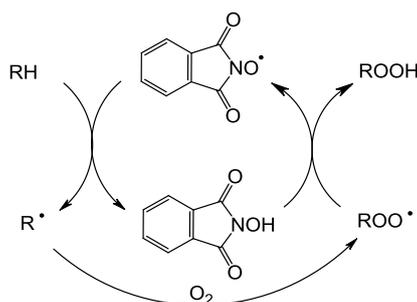
Таким образом, анализ вышеизложенного позволяет сделать вывод о том, что *трет*-ГП ААУ имеют важное техническое значение, а вопросы, связанные с расширением ассортимента *трет*-ГП и интенсификации процессов их получения, представляют большой научный и практический интерес. Решению этих задач, в определенной степени, направлена настоящая диссертационная работа.

1.2 Высокоселективное окисление углеводородов в присутствии фталимидных катализаторов

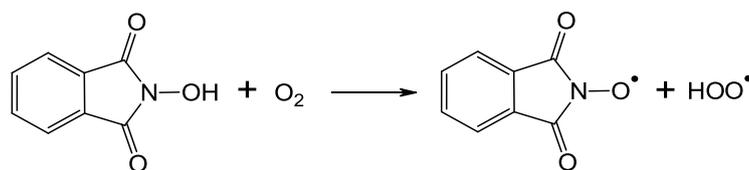
В последнее время появилась серия публикаций по высокоселективному окислению молекулярным кислородом различных углеводородов в присутствии *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ), что сулит созданию «прорывной» технологии в производстве ГП. В этом разделе диссертации представлен анализ имеющейся к настоящему времени в научно-технической литературе информации по высокоселективному окислению ИПБ и ряда его метильных производных до ГП в присутствии *N*-ГФИ.

Использование *N*-ГФИ для проведения селективного превращения в различных радикальных реакциях достаточно хорошо известно [45-61]. Несмотря на большую научную и практическую значимость этих процессов, в том числе аэробного окисления аренов до ГП, механизм этих процессов изучен недостаточно. Существенный вклад в решение этой проблемы внесли работы Amorati R., Опейды И.А., Ishii Y. и Денисова Е.Т. с сотрудниками [45, 62-64].

В настоящее время установлено [63], что при взаимодействии молекулы *N*-ГФИ с радикалом инициатора или пероксильным радикалом (ROO^\bullet) окисляющегося вещества образуется *N*-оксильный радикал фталимида (PINO^\bullet), который способен с высокой селективностью отрывать атом водорода от С-Н связи алкиларенов (RH) с образованием соответствующих алкильных радикалов (R^\bullet). Образующийся С-центрированный радикал в присутствии кислорода превращается в пероксильный радикал, который в свою очередь взаимодействует с *N*-ГФИ с образованием PINO^\bullet и ГП (ROOH). Окисление идет с образованием соответствующих алкилпероксидов, а основу схемы каталитического окисления составляет каталитический цикл:



Для того чтобы этот цикл имел возможность осуществляться, необходимо, чтобы в системе происходили реакции инициирования цепей. Наиболее вероятно, что *N*-ГФИ способен сам инициировать процесс окисления углеводородов за счет образования радикала PINO^\bullet при взаимодействии с кислородом по реакции:



В пользу это утверждения свидетельствуют данные по окислению аренов в присутствии *N*-ГФИ и в отсутствии как *N*-ГФИ, так и каких-либо инициаторов окисления. Было установлено, что при жидкофазном окислении кумола при температуре 100-120 °С в отсутствии инициатора и *N*-ГФИ данный углеводород практически не окисляется и наблюдается длительный индукционный период [65].

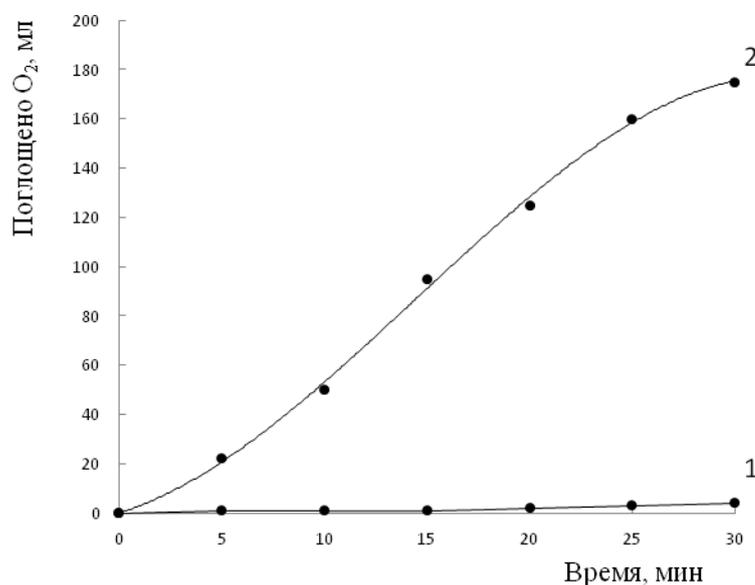


Рис. 1. Окисление кумола кислородом воздуха
Температура 120 °С; 1 – без введения *N*-ГФИ; 2 – в присутствии 2,7 %
масс. *N*-ГФИ

В то же время при введении в реакционную массу *N*-ГФИ в количестве 2-3 % масс., окисление кумола после незначительного индукционного эффекта протекает с достаточно высокой скоростью (рисунок 1). Аналогичные зависимости наблюдаются при аэробном окислении и других ААУ. Так, например, Опейда с сотрудниками установили, что при окислении алкиларенов в присутствии *N*-ГФИ в начальный момент наблюдается период индукции, который может быть связан с выходом концентрации *N*-оксильного радикала фталимида в стационарный режим [63]. После

выхода из периода индукции количество поглощенного кислорода увеличивается линейно во времени. Кроме того, подтверждения иницирующей способности *N*-ГФИ были получены при анализе характеристик параметров электронной структуры [65].

Наличие радикалов PINO[•] предполагает возможность «перекрестного» обрыва цепи и образование соединений типа *N*-алкилоксифтальимида. Однако, анализ реакционной смеси показал, что в продуктах реакции отсутствуют компоненты такого обрыва цепи [66]. Рекомбинация радикалов PINO[•] и R[•] отмечена лишь в отсутствии кислорода [67]. Таким образом, присутствие кислорода практически полностью предотвращает потерю исходного *N*-ГФИ за счет образования его метаболитов и делает возможным его регенерацию в конце процесса.

Все вышеизложенное позволяет представить схему механизма реакции аэробного окисления аренов до ГП уравнениями 1-6, где первые четыре реакции описывают окисление углеводородов в отсутствие катализаторов, а последние две реакции представляют каталитический цикл с участием *N*-ГФИ:



Ключевой стадией является реакция взаимодействия ROO[•] с *N*-ГФИ. Данные выводы легли в основу экспериментов по селективному аэробному окислению аренов, содержащих третичную С-Н связь, до ГП.

Окисление кумола до гидропероксида

Из большого многообразия ААУ и фталимидных соединений наибольший практический интерес, применительно к окислительным превращениям органических соединений, представляют кумол и *N*-ГФИ. Это связано с тем, что жидкофазное окисление кумола до ГП является ключевой

стадией одного из крупнейших нефтехимических производств, интенсификация которой позволит повысить эффективность кумольного процесса. В свою очередь, *N*-ГФИ может быть легко получен на основе фталевого ангидрида и гидрокисламина солянокислого, что определяет низкую стоимость этого соединения.

Увеличении концентрации катализатора и температуры приводит к повышению степени превращения кумола до 30 % при селективности образования его ГП 90-95 % [68-70]. Сам факт повышения скорости и, особенно, селективности реакций окисления алкилароматических углеводородов до соответствующих ГП, имеет большое научное и практическое значение. Так, например, в настоящее время использование *N*-ГФИ для промышленного получения ГПК представляется весьма перспективным [71-73].

Известно, что при проведении гомогенных каталитических процессов одной из основных проблем является выделение катализатора из продуктов реакции и возможность его повторного применения. Установлено, что при температуре выше 90 °С *N*-ГФИ полностью растворяется в углеводороде и процесс протекает в гомогенной фазе. Катализатор по окончании реакции можно выделить из реакционной массы и повторно использовать для окисления кумола. При повторном применении *N*-ГФИ в процессе окисления кумола его каталитическая активность, по сравнению с первоначально используемым образцом *N*-ГФИ, не снижается в течение, как минимум, шести циклов. Аналогичные результаты по повторному использованию *N*-ГФИ при окислении кумола были получены в работе [74].

Полной регенерации катализатора способствует ограниченная растворимость *N*-ГФИ в углеводородах. Однако эта положительная сторона применения катализатора превращается в недостаток, ограничивающий интенсификацию процесса. В этом случае речь идет об ограниченной растворимости *N*-ГФИ в ароматических углеводородах. Для устранения этого недостатка предлагается использовать полярные растворители [71,74,75].

Так, например, при окислении кумола в ацетонитриле в присутствии *N*-ГФИ совместно с инициатором (азоизобутиронитрил (АИБН)) при температуре 60 °С за 3 часа удаётся достичь конверсии углеводорода 40 % и селективности образования ГПК около 100 % [74]. В то же время повышение температуры более 60 °С приводит к резкому снижению скорости окисления и селективности образования ГПК. Для извлечения *N*-ГФИ из ацетонитрила предлагается осуществлять его адсорбцию из растворителя с использованием анионнообменных смол [72]. Растворимость *N*-ГФИ увеличится по мере накопления ГП в процессе окисления кумола [76].

Как известно, окисление кумола сопровождается образованием побочных продуктов (диметилфенилкарбинол, ацетофенон, бензальдегид, бензойная кислота). В присутствии указанных выше соединений в исходном углеводороде наблюдается снижение содержания ГП и конверсии кумола. Более значительное понижение показателей процесса окисления вызывает наличие в кумоле бензойной кислоты и бензальдегида.

Окисление изопропилтолуолов до гидропероксидов

Для повышения скорости окисления *n*-цимола и селективности образования гидропероксида уже предлагалось использование фталимидных катализаторов (*N*-ГФИ и ряд его структурных аналогов).

Было установлено, что применение *N*-ГФИ позволяет снизить температуру проведения реакции со 120-150 °С до 80-90 °С. При этом скорость накопления ГП *n*-цимола возрастает примерно в 2 раза по сравнению с использованием в качестве инициатора ГП ИПБ, а селективность с 84 до 94 %. Скорость окисления зависит от концентрации *N*-ГФИ, а его повторное использование не приводило к снижению скорости и селективности образования ГП. Это подтверждает тот факт, что *N*-ГФИ является катализатором процесса.

Таблица 4 – Влияние концентрации *N*-ГФИ и температуры реакции на селективность образования ГП *n*-цимола и конверсию *n*-цимола в процессе его жидкофазного окисления. Время реакции: 90 мин.

Температура, °С	Содержание, % масс.			Селективность образования ГП <i>n</i> -цимола, %	Конверсия <i>n</i> -цимола, %
	Катализатора	ГП <i>n</i> -цимола	Куминовой кислоты		
80	2,44	10,7	0,05	93,8	11,4
90	1,22	20,1	0,12	92,4	21,8
	1,63	21,5	0,14	92,8	23,2
	2,44	23,2	0,15	94,1	24,7
	2,44*	22,4*	0,18*	93,2*	24,0*
	2,44*	22,0*	0,19*	92,8*	23,3*
	3,66	19,2	0,20	93,8	20,5
	4,88	18,4	0,19	94,0	19,6
100	2,44	24,6	0,16	94,0	25,7
110	2,44	25,1	0,22	93,5	26,9
120	2,44	29,6	0,28	92,9	31,9

* - опыты с повторным использованием *N*-ГФИ

Также имеются данные по окислению смесей *o*-, *m*-, *n*-ИПТ, из которых следует, что скорость окисления, степень конверсии углеводородов и селективность образования ГП существенно зависят от состава исходной смеси ИПТ, взятой на окисление [37,77].

Таблица 5 – Зависимость содержания ГП ИПТ в продуктах окисления различных смесей изомеров ИПТ. Температура реакции 110 °С, содержание катализатора *N*-ГФИ 2,44 % масс., время реакции 90 мин.

Содержание изомеров ИПТ, % масс.			Содержание ГП, % масс.
<i>n</i> -ИПТ	<i>m</i> -ИПТ	<i>o</i> -ИПТ	
100	0	0	25
29-33	70-65	1-2	18
30-32	40-41	30-27	14

Анализ экспериментальных данных позволил заключить, что движущей силой каталитической активности *N*-ГФИ являются реакции (5) и (6), которые приводят к увеличению длины цепи радикального окисления *n*-цимола, скорости окисления и селективности образования его ГП, что

согласуется с известными представлениями о механизме жидкофазного окисления в присутствии *N*-ГФИ.



Кроме этого, было найдено, что *N*-ГФИ при взаимодействии с кислородом может образовывать *N*-оксифталиимидный радикал и таким образом выступать в роли инициатора [63].

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что интенсификацию процессов окисления ИПК до ГП целесообразно осуществлять с помощью фталиимидных катализаторов. Это направление в органическом и нефтехимическом синтезе на настоящее время практически не исследовано.

2 Экспериментальная часть

2.1 Характеристика исходных веществ

o-Ксилол, ч., ТУ 2631-088-44493179-03 с изм. 1

n-Ксилол, ч ТУ 2631-103-44493179-06

m-Ксилол, ч ТУ 6-09-2438-82

Изопропиловый спирт, х.ч., ТУ 2632-015-11291058-92 с изм. 1,2,3,4.

Серная кислота, ч., ГОСТ 4204-77

Уксусная кислота, х.ч., ГОСТ 61-57

Кислород (сжатый), техн. ГОСТ 5583-78

Калий йодистый, ч.д.а., ГОСТ 4169-76

Алюминий хлористый, безв. ТУ 6-01-2-88

Гипосульфит натрия, ТУ-6-09-2540-72

Гидроксид натрия, ч.д.а, ГОСТ 4328-77

Кальций хлористый, техн. 94-98 %, ГОСТ 450-77

2.2 Методики проведения экспериментов

2.2.1 Алкилирование ксилолов изопропиловым спиртом

Реакцию алкилирования *o*-, *m*-, *n*-ксилолов изопропиловым спиртом проводили в колбе, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой. В качестве катализатора использовали концентрированную серную кислоту. В колбу загружали ксилол и серную кислоту и при температуре 20 °С в течение 1 ч прибавляли изопропиловый спирт. Реакционную смесь выдерживали при этой температуре 2 ч. Затем в делительной воронке отделяли сернокислотный слой от углеводородного. Последний промывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Алкилат подвергали дополнительной обработке щелочью. Для этого в колбу, снабженную

термометром и мешалкой, загружали углеводородный слой и водный раствор едкого натра (массовая доля – 40 %). Обработку проводили при температуре 80 °С в течение 1 ч. В делительной воронке отделяли углеводородный слой от щелочного. Затем углеводородный слой промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, сушили над хлористым кальцием в течение 12 ч, целевой продукт очищали ректификацией под вакуумом.

2.2.2 Переалкилирование смесей изомеров изопропилксилолов

Реакцию переалкилирования проводили в стеклянном реакторе при интенсивном перемешивании при 65 °С в жидкой фазе в присутствии катализаторного комплекса на основе $AlCl_3$ (7-10 % масс.от загрузки ИПК). Состав исходной смеси ксилол + ИПК варьировался в диапазоне соотношений «изопропил/арил», составляющем 0,056-1,66 моль/моль. Отбор проб производили из верхнего углеводородного слоя после выключения двигателя мешалки и полного расслаивания реакционной массы. Пробы обрабатывали водой для дезактивации растворённого катализатора и анализировали методом ГЖХ.

2.2.3 Жидкофазное окисление изопропилксилолов в проточно-замкнутой системе

В стеклянный реактор емкостью 10 см³ загружали 3 см³ углеводорода и рассчитанное количество катализатора, подавали кислород при атмосферном давлении, заданной температуре и непрерывном перемешивании. В ходе процесса следили за скоростью поглощения кислорода. По окончании реакции оксидат анализировали на содержание ГП йодометрическим методом анализа.

Проточно-замкнутая окислительная установка сочетает в себе достоинства установки замкнутого типа: использование малых количеств углеводорода, возможность производить замер поглощенного кислорода, легкость достижения кинетического режима.

Работа на установке проводилась следующим образом: в реактор-окислитель (6) через капельную воронку вводили катализатор и углеводород. Реактор соединяли вакуумным шлангом с системой газовых бюреток (все краны закрыты), включали охлажденную воду. Затем установку с помощью крана (13) несколько раз последовательно сообщали с вакуумным насосом и с кислородом для удаления из нее воздуха, и бюретку заполняли кислородом путем открывания кранов. После заполнения кислородом установку поворотом крана (13) отсоединяли от внешней среды, в рубашку окислителя подавали теплоноситель, нагретый до требуемой температуры, из термостата. С помощью напорной склянки (14) в системе создавали небольшое избыточное давление 20-40 мм. рт. ст. Отвод газа из зоны реакции обеспечивали приоткрытием крана (2). Скорость отвода газа устанавливали такой, чтобы дальнейшее ее увеличение не изменяло скорости поглощения кислорода. Одновременно измеряли объем кислорода в бюретке (10) и мерном цилиндре (1) и включали встряхивающее устройство. Устанавливали интенсивность перемешивания, соответствующую числу качаний $> 200 \text{ мин}^{-1}$. Объем газа в бюретке (3,10) определяли по объему жидкости, вытесненной в мерный цилиндр (1). Через определенные промежутки времени с помощью напорной склянки (14) давление в системе уравнивали с атмосферным и производили замер количества газа в обеих бюретках. После поглощения требуемого количества кислорода краны (12), (2) и (15) закрывали, и реактор отсоединяли от системы. После каждого опыта рассчитывали селективность процесса как отношение количества кислорода необходимого для получения ГП к общему количеству поглощенного кислорода. Схема установки изображена на рисунке 2.

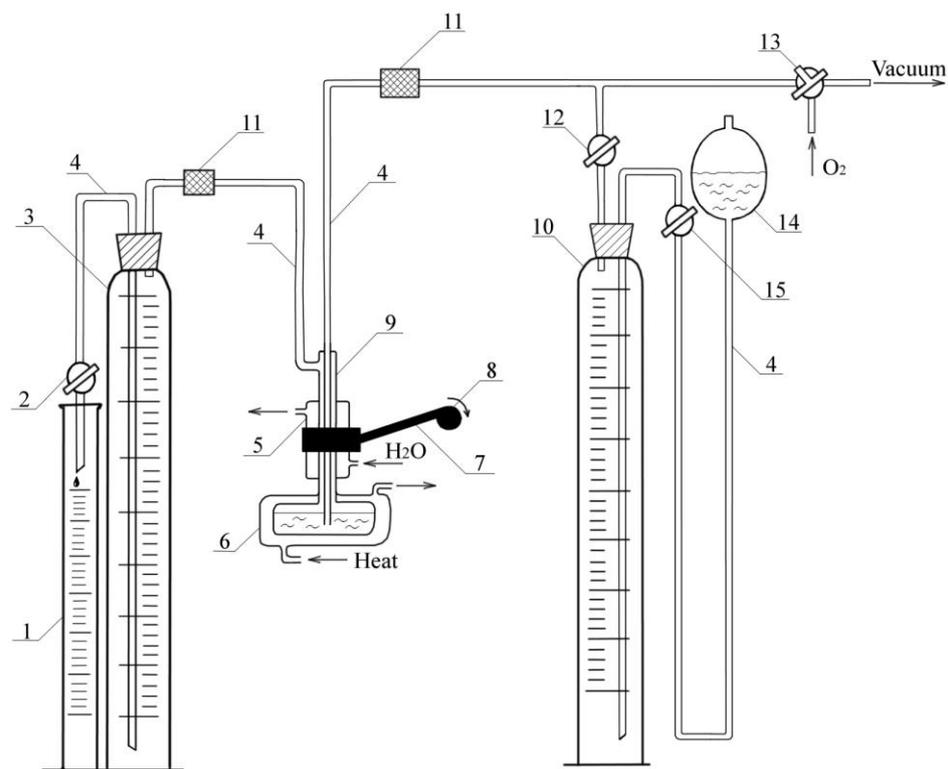


Рис. 2. Схема кинетической установки для жидкофазного окисления ИПК кислородом воздуха.

1 – мерный цилиндр; 2, 12, 15 – краны; 3, 10 – газовые бюретки; 4 – соединительный шланг; 5 – держатель для реактора; 6 – реактор; 7 – шкиф электродвигателя; 8 – шатун; 9 – холодильник; 11 – хлоркальциевая трубка; 13 – трехходовой кран; 14 – напорная склянка.

После каждого опыта рассчитывали селективность процесса, как отношение количества кислорода необходимого для получения ГП к общему количеству поглощенного кислорода.

2.2.4 Жидкофазное окисление изопропилксилолов кислородом воздуха при атмосферном давлении

Исследование реакции жидкофазного окисления углеводородов проводили на установке барботажного типа периодического действия (рисунок 3) кислородом воздуха при атмосферном давлении с отбором проб, которые анализировали на содержание ГП. В стеклянный реактор объемом 50 см^3 загружали рассчитанное количество исходного углеводорода, после

чего нагревали до заданной температуры, затем загружали катализатор и подавали воздух. Момент подачи воздуха принимали за начало реакции. В ходе реакции отбирали по 5-6 проб оксидата массой 0,2-0,3 г. для определения содержания ГП.

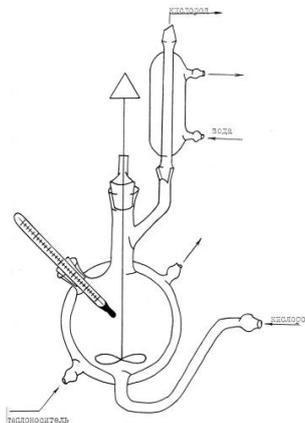


Рис. 3. Схема установки барботажного типа для жидкофазного окисления углеводородов кислородом воздуха

2.2.5 Жидкофазное окисление изопропилксилолов кислородом воздуха под давлением

Окисление проводили в аппарате типа «УОСУГ» в реакторе, выполненном из стали. Схема установки изображена на рисунке 4 и состоит из следующих узлов: реактор-окислитель (1) (полый цилиндр объемом 180 см³). На верхней части реактора имеется наружная резьба, при помощи которой он соединяется гайкой с головкой. В крышке реактора укреплены трубки: барботер для воздуха, поступающего на окисление и карман для термпары. Также, в крышке реактора укреплен конец водяного холодильника. На реактор надевается электрическая печь (2) для обогрева реакционной массы. Магнитная мешалка (3) приводится в движение с помощью сердечника и магнитной катушки (4). Попеременное включение и выключение тока в катушке с помощью прерывателя проводит мешалку в движение «вверх-вниз». Магнитная мешалка установлена прямо на водяном холодильнике (5), приваренном к головке реактора, что обеспечивает

хорошие условия работы катушки. Все соединения установки выполнены на фторопластовых прокладках.

В реактор загружали ИПК и катализатор. Затем реактор присоединяли к головке с помощью гайки. Воздух из баллона (8) через реактор подавали в систему. Расход воздуха измеряли реометром (6), установленным на линии сброса. Одновременно осуществляли нагрев реакционной смеси печью и включение мешалки. Процесс окисления продолжали 1-2 часа.

По окончании окисления выключали обогрев, реактор охлаждали холодной водой, давление в системе сбрасывали до атмосферного и реактор отсоединяли от головки. После чего полученный оксидат анализировали на содержание ГП йодометрическим титрованием.

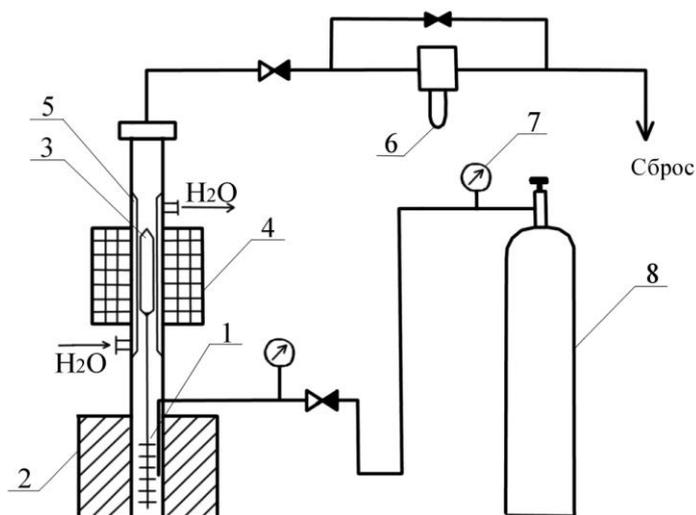


Рис. 4. Принципиальная схема установки окисления углеводородов под давлением (УОСУГ).

1 – автоклав; 2 – электропечь; 3 – магнитная мешалка; 4 – электромагнит; 5- холодильник; 6 – реометр; 7 – редуктор; 8 – баллон со сжатым воздухом;  – вентиль регулировочный.

2.2.6 Экстракция гидропероксидов изопрропилсилолов

Процесс экстракции проводили в двугорлой колбе, снабженной магнитной мешалкой, водяной баней, обратным холодильником и термометром. 5 мл исходной смеси и необходимое количество экстагента загружали в колбу, после чего подвергали интенсивному перемешиванию

при заданной температуре. Затем реакционную массу выдерживали при 20 °С до полного расслаивания. Из углеводородного и спиртового слоев отбирали пробы, в которых определяли содержание ГП ИПК йодометрическим методом. Об эффективности процесса экстракции судили по значениям коэффициента распределения, равному отношению массовых концентраций ГП ИПК в экстракте и рафинате после установления равновесия.

2.2.7 Кислотное разложение гидропероксидов изопропилксилолов

Кислотное разложение ГП проводили в трехгорлой колбе, снабжённой мешалкой и термометром. Оксидат ИПК, содержащий ГП этого углеводорода (или предварительно укрепленный ГП ИПК), нагревали до заданной температуры, которую поддерживали с помощью водяной бани, после достижения нужной температуры в реакционную массу добавляли расчетное количество 98 % H_2SO_4 . Через каждые 30 мин отбирали пробы (в количестве 0,2-0,3 г) для анализа на содержание ГП. По окончании реакции проводился хроматографический анализ продуктов на содержание ксиленола и ацетона.

2.3 Методики проведения анализов

Исследование свойств и основных характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили согласно действующим стандартам.

2.3.1 Хроматографический анализ

Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Хроматек-кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка капиллярная СК-5, длиной 30 м, диаметром 0,32 мм, заполнена 5 % фенил-95 % диметилполисилоксаном. Газ-носитель – азот, расход 2 см³/мин.

Программированный подъём температуры – от 80 до 200°C со скоростью 8 °C в минуту.

2.3.2 ИК-спектроскопия

Анализ проводили на приборе ИК Фурье RX-1. Обработку спектров проводили по программе «Spectrum», предоставленной фирмой PerkinElmer. [20,21]. Спектры записывались в области 4000-400 см⁻¹ в виде микрослоя между стеклами из бромида калия и в кювете с $d = 0,0011$ см, кювета выполнена из бромида калия.

2.3.3 Определение содержания гидропероксида

Определение образующегося ГП ИПК проводили йодометрическим методом, который основан на восстановлении ГП йодистым калием в кислой среде. Выделившееся количество йода оттитровывали раствором гипосульфита натрия.

В коническую колбу с пробкой помещали пробу, к взвешенной на аналитических весах навеске приливали 10 мл ледяной уксусной кислоты и 1,5 мл 50 %-ного раствора йодистого калия. После перемешивания содержимого колбу помещали в тёмное место на 15 минут. Затем содержимое колбы разбавляли 50 мл дистиллированной воды. Выделившийся в результате реакции йод оттитровывали 0,1 N раствором гипосульфита в присутствии 2 мл 1%-ного раствора крахмала до обесцвечивания.

Содержание ГП определяли по формуле:

$$X = \frac{(V - V_x) \cdot K \cdot M_{ГП} \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 100}{2 \cdot 1000 \cdot g},$$

где X – массовая доля ГП, % масс.; V – объем раствора гипосульфита натрия $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1$ моль/дм³, пошедший на титрование навески, см³; V_x – объем раствора гипосульфита натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³,

пошедший на титрование контрольного (холостого) опыта, см^3 ; K – коэффициент для приведения концентрации гипосульфита натрия к $0,1$ моль/ дм^3 ; $M_{\text{ГП}}$ – молярная масса ГП; g – навеска анализируемой пробы, г; $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – концентрация раствора гипосульфита натрия, моль/ дм^3 .

2.3.4 Хромато-масс-спектрометрия

Анализ проводили на хроматографе Clarus 500 GC представленном американской фирмой PerkinElmer. Использовали капиллярную колонку длиной 25 м с нанесённым диметилполисилаксаном. Газ носитель – гелий. Исследования велись при температуре 200°C , время исследования – 10 мин.

2.3.5 ЯМР ^1H спектроскопия

ЯМР ^1H спектры записаны с использованием ЯМР-спектрометра Bruker DRX 400($400,4$ МГц). В качестве растворителя использована смесь ДМСО- d_6 - CCl_4 . В качестве внутреннего эталона использовался тетраметилсилан [22-24].

2.4 Методика квантово-химических расчетов

Квантово-химические расчеты были выполнены с использованием программного комплекса MORAC 2012 [78]. Оптимизация геометрии молекул таких углеводородов, как ИП-*o*-К, ИП-*m*-К, ИП-*n*-К, а также 4-фенил-*N*-ГФИ, 4-метил-*N*-ГФИ, 3-метил-*N*-ГФИ, *N*-ГФИ, 4-бром-*N*-ГФИ, 4-хлор-*N*-ГФИ, 1,2,3,4-тетрабром-*N*-ГФИ и их радикалов проводились квантово-химическим методом PM7 (полуэмпирический неограниченный метод Хартри-Фока). Далее в этой программе были рассчитаны энтальпии образования перечисленных веществ и их радикалов, а также энергии однократно занятых молекулярных орбиталей. Характеристики электронной структуры *N*-ГФИ были вычислены квантово-химическим методом теории функционала плотности DFT B3LYP/6-31G** с использованием

программного комплекса Firefly [79,80]. Данный метод в настоящее время относится к числу лучших по соотношению точность/скорость вычислений для энергий атомизации углеводородов, а также азот- и кислородсодержащих соединений, близких к рассматриваемым в настоящей работе.

3 Синтез изопропилксилолов

3.1 Синтез изопропилксилолов алкилированием ксилолов изопропиловым спиртом

Одной из стадий гидропероксидного метода получения ксиленолов и ацетона является синтез изопропилксилолов. Для их получения была использована реакция алкилирования ксилолов изопропиловым спиртом. Выбор изопропилового спирта в качестве алкилирующего агента обусловлен простотой его применения, возможностью проведения алкилирования при атмосферном давлении, высокой эффективностью процесса [1].

Использование различных ксилолов обуславливает возможность получения одного или нескольких изомеров ИПК. Структура возможных продуктов представлена на рисунке 5.

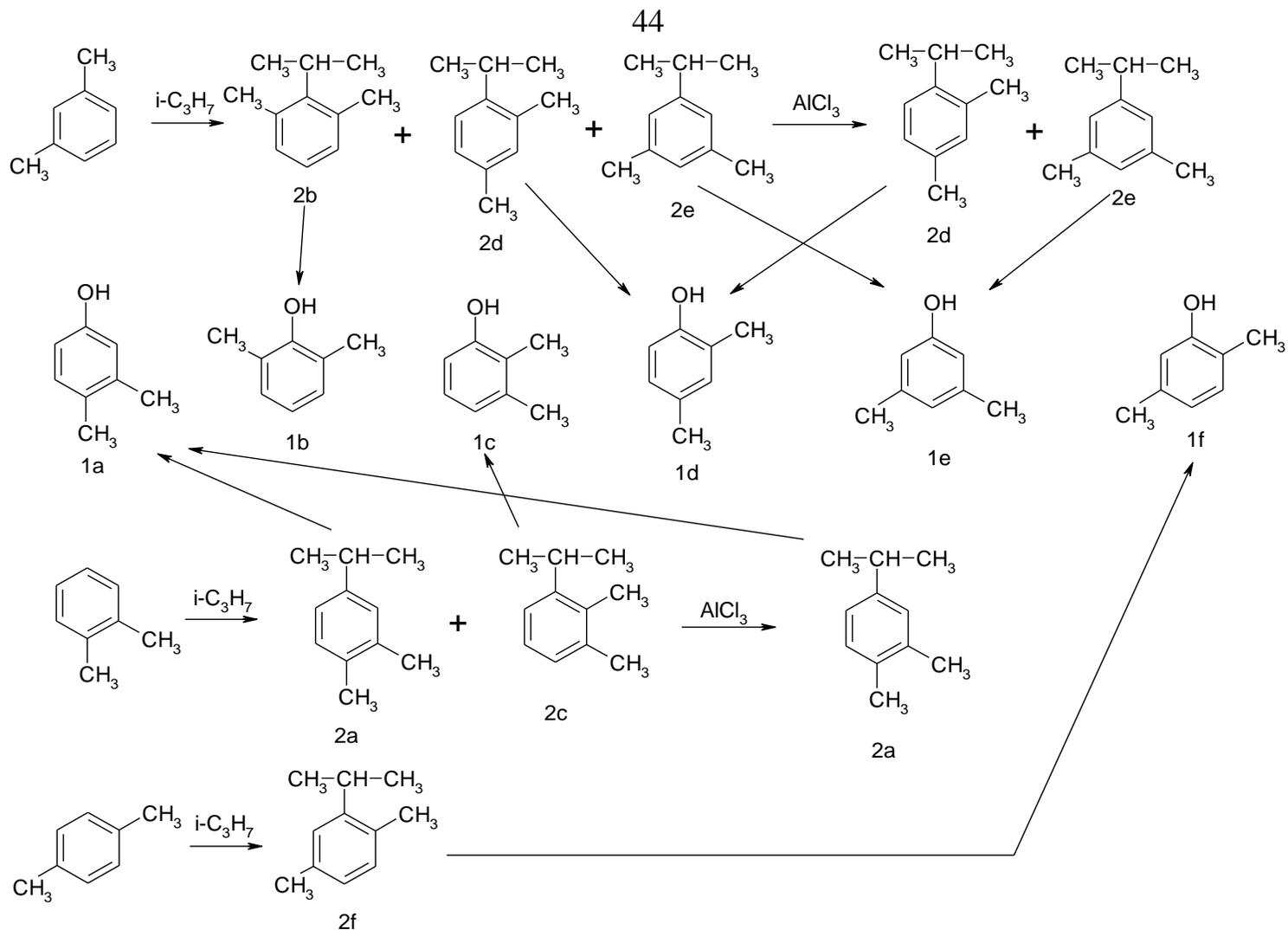
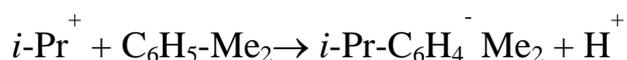
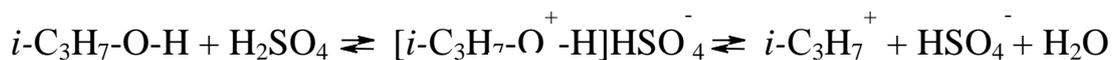


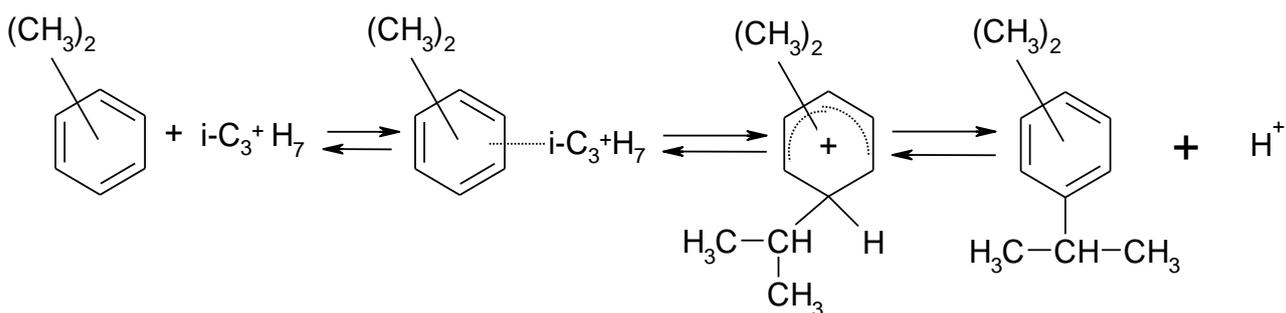
Рис. 5. Синтез ИПК и ксилонолов на их основе

1а: 3,4-ксиленол; 1б: 2,6-ксиленол; 1с: 2,3-ксиленол; 1д: 2,4-ксиленол; 1е: 3,5-ксиленол; 1ф: 2,5-ксиленол;
 2а: 4-изопропил-1,2-диметилбензол (ИП-*o*-К); 2б: 2-изопропил-1,3-диметилбензол; 2с: 3-изопропил-1,2-диметилбензол;
 2д: 4-изопропил-1,3-диметилбензол; 2е: 3-изопропил-1,5-диметилбензол (ИП-*m*-К); 2ф: 2-изопропил-1,3-диметилбензол (ИП-*n*-К).

Реакция взаимодействия ксилола с ИПС, катализируемая H_2SO_4 , относится к типичным реакциям электрофильного замещения ароматических углеводородов, протекающим по карбоний-ионному механизму. Известно, что образование карбониевого иона при взаимодействии спирта с сильными кислотами протекает через образование соответствующей сопряженной кислоты (оксониевой соли), которая затем распадается с образованием иона карбония и воды. По-видимому, выделяющаяся при этом вода сдвигает равновесие влево, и при недостаточной концентрации H_2SO_4 количество изопропильного карбоний-иона заметно уменьшается. Поэтому скорость взаимодействия с молекулами ксилола снижается настолько, что образование ИПК не наблюдается.



Получившийся тем или иным путем ион карбония (или сильно поляризованный комплекс) атакует затем ароматическое ядро, причем реакция протекает через промежуточные π -комплекс и ион карбония с последующей быстрой стадией отщепления протона [81]:



Алкилирование проводилось по методике описанной в экспериментальной части при молярном соотношении ксилол : ИПС : серная кислота 3:1:3. Было изучено влияние продолжительности реакции на содержание продуктов реакции в алкилате (после отделения воды, катализатора и ИПС). Полученные данные представлены в таблицах 6-8.

Таблица 6 – Влияние продолжительности реакции на процесс алкилирования *o*-ксилола ИПС. Мольное соотношение *o*-ксилол : ИПС : серная кислота 3 : 1 : 3, температура реакции 20 °С.

Время, ч	Содержание, % масс			
	<i>o</i> -ксилол	4-изопропил-1,2-диметилбензол (ИП- <i>o</i> -К)	3-изопропил-1,2-диметилбензол	Побочные продукты
0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
1,0	71,3	14,3	13,2	1,2
2,0	60,7	18,7	18,3	2,3
2,5	60,3	18,8	18,4	2,5
3,0	59,6	18,9	18,6	2,9
3,5	58,4	19,3	18,9	3,4
4,0	58,2	19,5	19,0	3,3
4,5	57,8	19,6	19,0	3,6

Таблица 7 – Влияние продолжительности реакции на процесс алкилирования *m*-ксилола ИПС. Мольное соотношение *m*-ксилол : ИПС : серная кислота 3 : 1 : 3, температура реакции 20 °С.

Время, ч	Содержание, % масс.				
	<i>m</i> -ксилол	2-изопропил-1,3-диметилбензол	3-изопропил-1,5-диметилбензол (ИП- <i>m</i> -К)	4-изопропил-1,3-диметилбензол	Побочные продукты
0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,25	97,8	0,2	0,5	0,4	1,1
0,5	94,1	0,4	3,2	1,2	1,1
0,75	89,0	0,8	6,3	2,2	1,8
1,0	83,3	1,2	9,5	3,3	2,7
1,5	69,9	2,1	17,2	6,0	4,8
2,0	61,5	3,4	23,7	7,7	3,7
3,0	60,2	3,9	24,1	8,0	3,8
4,0	58,1	4,3	24,3	8,4	4,9

Таблица 8 – Влияние продолжительности реакции на процесс алкилирования *n*-ксилола ИПС. Мольное соотношение *n*-ксилол : ИПС: серная кислота 3: 1: 3, температура реакции 20 °С.

Время, ч	Содержание, % масс.		
	<i>n</i> -ксилол	2-изопропил-1,3-диметилбензол (ИП- <i>n</i> -К)	Побочные продукты
0,0	100,0	0,0	0,0
0,3	95,0	4,1	0,9
0,5	90,2	6,9	2,9
0,8	83,0	13,6	3,4
1,0	79,1	16,3	4,6
1,5	72,5	21,9	5,6
2,0	59,5	32,1	8,4
3,0	58,3	32,5	9,2
4,0	56,9	33,0	10,1

Структура ксилола оказывает большое влияние на процесс алкилирования и изомерный состав образующихся продуктов. При алкилировании *n*-ксилола существует возможность получения индивидуального 2-изопропил-1,4-диметилбензола, на основе *o*-ксилола образуется смесь из двух изомеров в сопоставимом количестве, а в результате взаимодействия *m*-ксилола с ИПС – смесь из трех изомеров (рисунок 5). Катализатором процесса является концентрированная серная кислота, которую по окончании реакции можно отделить от реакционной массы и использовать повторно.

Из результатов, представленных в таблицах 6-8, видно, что целесообразно проводить процесс алкилирования в течение 1-2-х часов, так как последующее продолжение реакции не приводит к значительному увеличению выхода целевого продукта, а также повышается содержание побочных продуктов в реакционной массе.

В выбранных условиях был проведен укрупненный опыт по алкилированию *o*-, *m*-, *n*-ксилолов ИПС, по результатам которых были составлены материальные балансы, представленные в таблицах 9-11.

Таблица 9 – Материальный баланс алкилирования *o*-ксилола ИПС. Мольное соотношение *o*-ксилол : ИПС : серная кислота 3:1:3. Температура реакции 20 °С, время реакции 2 часа.

Вещество	М, г/моль	загружено		получено		Выход на загруженный ИПС, % мол.
		г.	моль	г.	моль	
<i>o</i> -Ксилол	106,17	241	2,3	159	1,6	-
ИПС	60,09	45	0,7	0	0,0	-
H ₂ SO ₄	98,08	214	2,2	210	2,1	-
4-Изопропил-1,2- диметилбензол (ИП- <i>o</i> -К)	148,27	-	-	49	0,3	44
3-Изопропил-1,2- диметилбензол	148,27	-	-	48	0,3	44
Вода	18,01	-	-	12	0,6	-
Побочные продукты	-	-	-	6	-	-
Потери	-	-	-	16	-	-
Сумма		500	5,2	500	5,0	-

Таблица 10 – Материальный баланс алкилирования *m*-ксилола ИПС. Мольное соотношение *m*-ксилол : ИПС : серная кислота 3:1:3. Температура реакции 20 °С, время реакции 2 часа.

Вещество	М, г/моль	загружено		получено		Выход на загруженный ИПС, % мол.
		г	моль	г	моль	
<i>m</i> -Ксилол	106,17	241	2,3	161	1,5	
ИПС	60,09	45	0,7	0	0,0	
H ₂ SO ₄	98,08	214	2,2	210	2,1	
2-Изопропил-1,3- диметилбензол	148,27			9	0,1	8
3-Изопропил-1,5- диметилбензол (ИП- <i>m</i> -К)	148,27			62	0,4	56
4-Изопропил-1,3- диметилбензол	148,27			24	0,2	22
Вода	18,01			10	0,6	
Побочные продукты				6		
Потери				18		
Сумма		500	5,2	500	4,9	

Таблица 11 – Материальный баланс алкилирования *n*-ксилола изопропиловым спиртом. Мольное соотношение *n*-ксилола: ИПС: серная кислота 3:1:3. Температура реакции 20 °С, время реакции 2 часа.

Вещество	М, г/моль	загружено		получено		Выход на загруженный ИПС, % мол.
		г	моль	г	моль	
<i>n</i> -ксилол	106,17	241	2,3	156	1,5	
ИПС	60,09	45	0,7	-	-	
H ₂ SO ₄	98,08	214	2,2	214	2,2	
ИП- <i>n</i> -К	148,27	-	-	84	0,6	76
Вода	18,01	-	-	13	0,7	
Побочные продукты	-	-	-	22	-	
Потери	-	-	-	11	-	
Сумма	-	500	5,2	500	5,1	

Выход ИПК составил 75-85 % на загруженный ИПС. Продукты реакции разделялись вакуумной ректификацией. Непрореагировавший ксилол направлялся в рецикл. На основании полученных результатов можно сделать вывод о принципиальной идентичности процессов алкилирования бензола и ксилолов изопропиловым спиртом.

Из *n*-ксилола синтезирован индивидуальный 1,4-диметил-3-изопропилксилол (ИП-*n*-К), который был выделен вакуумной ректификацией и проанализирован, его основные характеристики приведены в таблице 14. Однако, как показано ранее, при алкилировании *o*-ксилола образуется смесь из 2-х изомеров: 4-изопропил-1,2-диметилбензол (ИП-*o*-К) и 3-изопропил-1,2-диметилбензол, а продуктами алкилирования *m*-ксилола являются три изомера ИПК (рисунок 5). Синтез индивидуальных ИПК из этих смесей был осуществлен с использованием реакции переалкилирования.

3.2 Синтез индивидуальных изопропилксилолов

Данную проблему удалось решить с использованием реакции переалкилирования смесей изомеров, которая проводилась по методике,

описанной в экспериментальной части. В таблицах 12 и 13 указаны условия проведения процесса и изомерный состав получаемых продуктов.

Таблица 12 – Соотношение изомеров ИП-*o*-К после реакции переалкилирования. Температура реакции 65 °С, время реакции 30 минут. Массовое содержание AlCl₃ составляет 7% от загрузки ИПК.

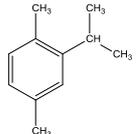
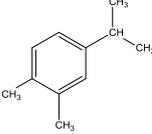
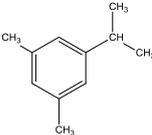
	Процентное соотношение изомеров ИП- <i>o</i> -К в продукте переалкилирования, %	
	3-Изопропил-1,2-диметилбензол	4-Изопропил-1,2-диметилбензол (ИП- <i>o</i> -К)
После алкилирования	47,4	52,6
После переалкилирования	1,1	98,9

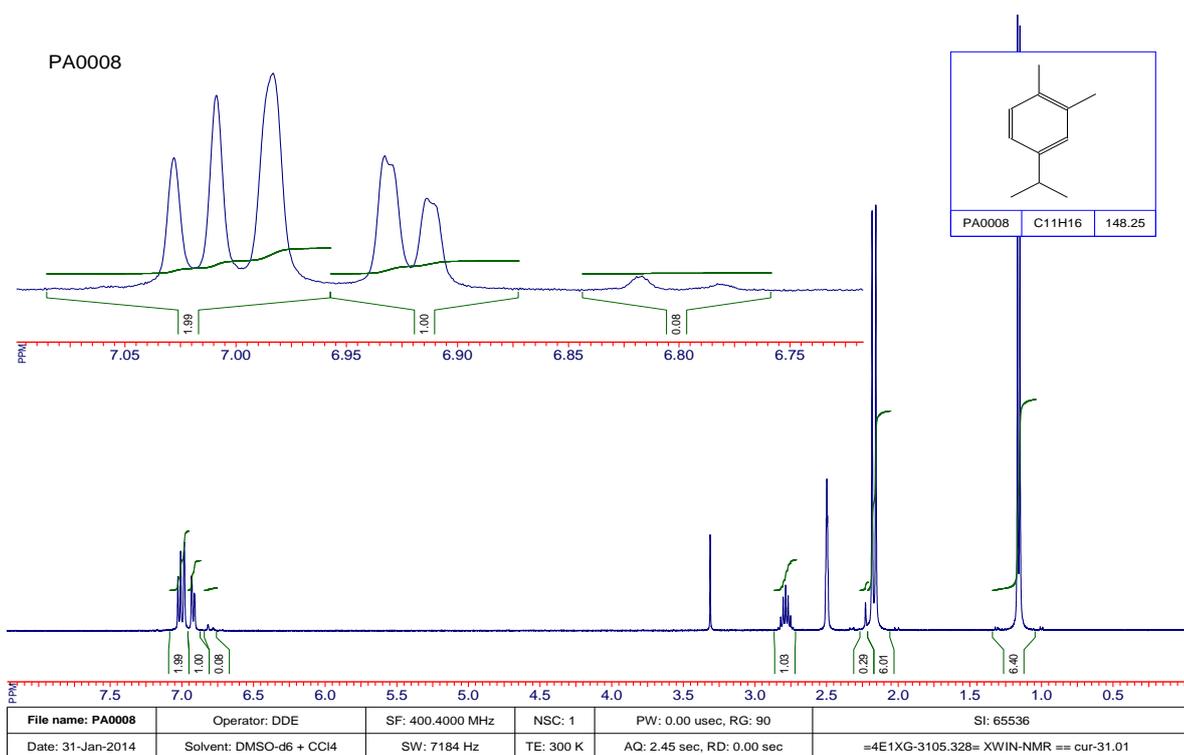
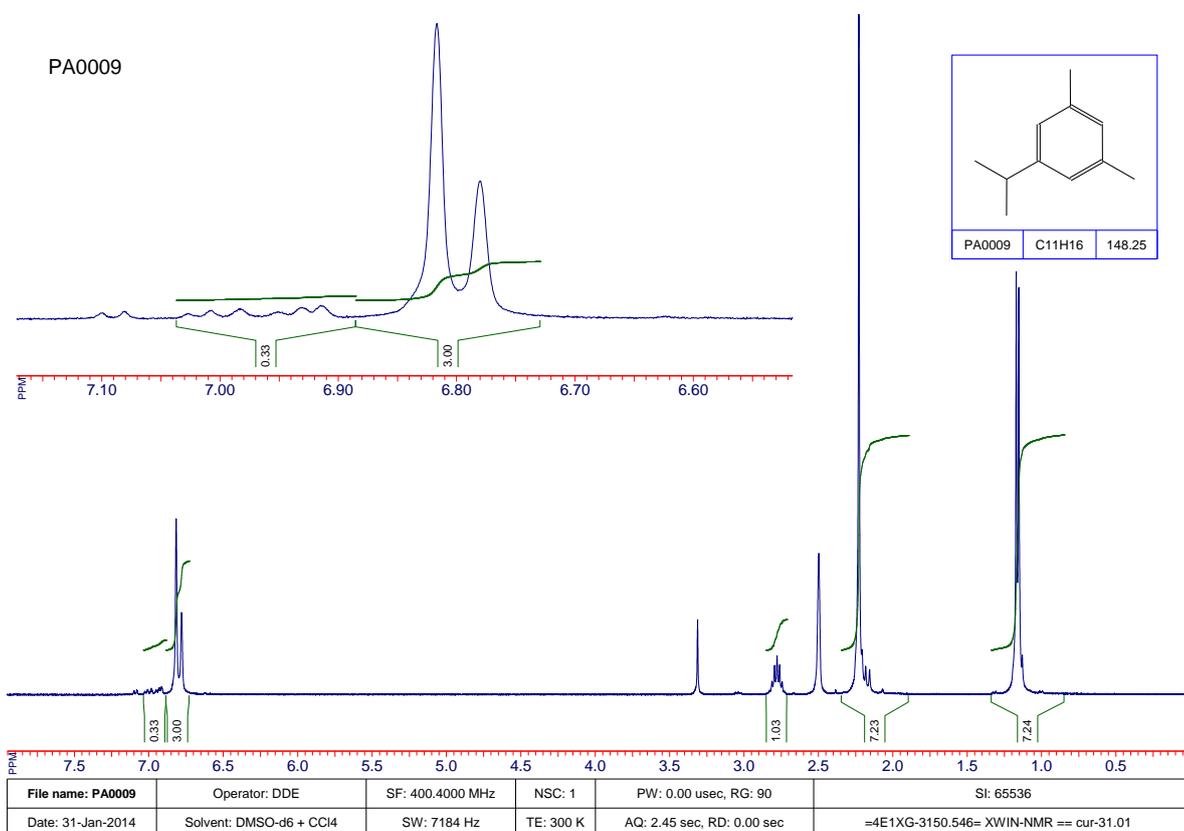
Таблица 13 – Соотношение изомеров ИП-*m*-К после реакции переалкилирования. Температура реакции 65 °С, время реакции 30 минут. Массовое содержание AlCl₃ составляет 7 % от загрузки ИПК.

	Процентное содержание изомеров в продукте переалкилирования, % масс.		
	2-изопропил-1,3-диметилбензол	3-изопропил-1,5-диметилбензол (ИП- <i>m</i> -К)	4-изопропил-1,3-диметилбензол
После алкилирования	9,1	65,4	25,6
После переалкилирования	0	91,5	8,5

Таким образом, в результате проведения реакции переалкилирования и последующей вакуумной ректификации продуктов удалось получить ИП-*o*-К с чистотой 98,9 % и ИП-*m*-К с концентрацией основного вещества 91,5 %, которые были использованы в дальнейших исследованиях. Результаты физико-химического анализа образцов приведены в таблице 14 и на рисунках 6-8.

Таблица 14. Результаты идентификации ИПК по данным анализа ИК- и ЯМР ^1H спектров.

Вещество	$T_{\text{кип}}$, °C	d_4^{20}	n_D^{20}	ИК-спектр (KBr), cm^{-1}	Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м.д.
2-Изопропил-1,4-диметилбензол 	195	0,869	1,4962	2961, 2924, 2890, 2870 (ν CH_3); 1382, 1362 (δ - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3099, 3006, (=CH аром.); 1505, 1578, 1505 (ароматическое кольцо); 818, 879 (замещение 1,2,4)	7,02 д (1H, H-3, $^4J = 1,25$); 6,98 д (1H, H-6, $^3J = 6,71$); 6,85 д. д (1H, H-5, $^3J = 6,71$, $^4J = 1,25$); 3,11-2,99 м (1H, H-2); 2.24 с (3H, 1- CH_3); 2.23 с (3H, 4- CH_3); 1.19-1.14 м (6H, 2'- CH_3 , 2''- CH_3)
4-Изопропил-1,2-диметилбензол 	202	0,880	1,5034	2962, 2925, 2869, (ν CH_3); 1383, 1362 (δ - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3041, 3017, (=CH аром.); 1502, 1459 (ароматическое кольцо); 806, 880 (замещение 1,2,4)	7,02 д (1H, H-6, $^3J = 7,68$); 6,98 д (1H, H-3, $^4J = 1,33$); 6,92 д. д (1H, H-3, $^3J = 7,68$, $^4J = 1,33$); 2,82-2,75 м (1H, H-4); 2,18 с (3H, 2- CH_3); 2,16 с (3H, 1- CH_3); 1,19-1,13 м (6H, 4'- CH_3 , 4''- CH_3)
5-Изопропил-1,3-диметилбензол (92 % масс.) 	194	0,865	1,4955	2960, 2922, 2869, (ν CH_3); 1382, 1362 (δ - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3016 (=CH аром.); 3015, 1605, 1502, 1459 (ароматическое кольцо); 883, 816 (замещение 1,2,4); 883, 846 (замещение 1,3,5)	6,82 д (2H, H-4, H-6, $^4J = 1,26$); 6,78 т (1H, H-2, $^4J = 1,26$), 2,85-2,71 м (1H, H-5); 2,28 м (6H, 1- CH_3 , 3- CH_3); 1,21-1,12 м (6H, 5'- CH_3 , 5''- CH_3)

Рис. 6. – ЯМР ^1H - спектр 4-изопропил-1,2-диметилбензолаРис. 7. ЯМР ^1H - спектр 5-изопропил-1,3-диметилбензола (92 % масс.).

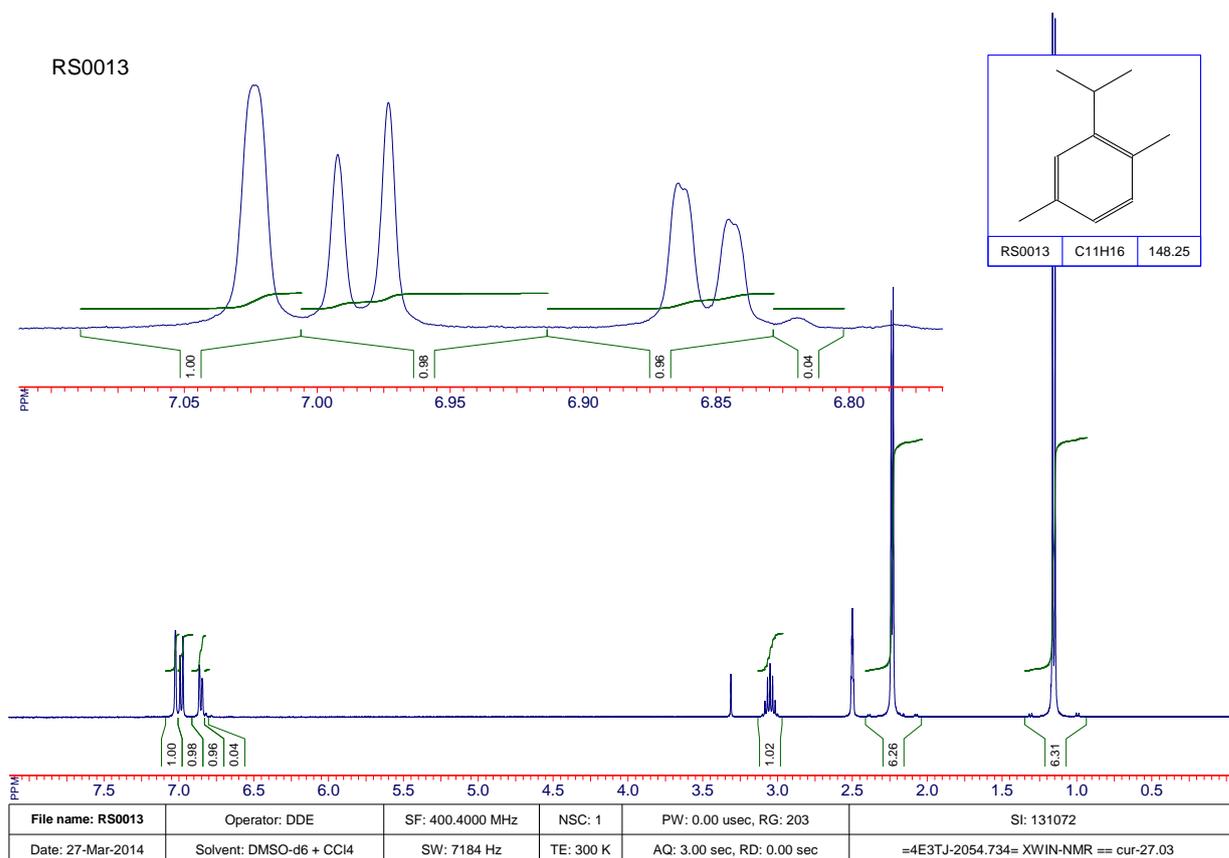
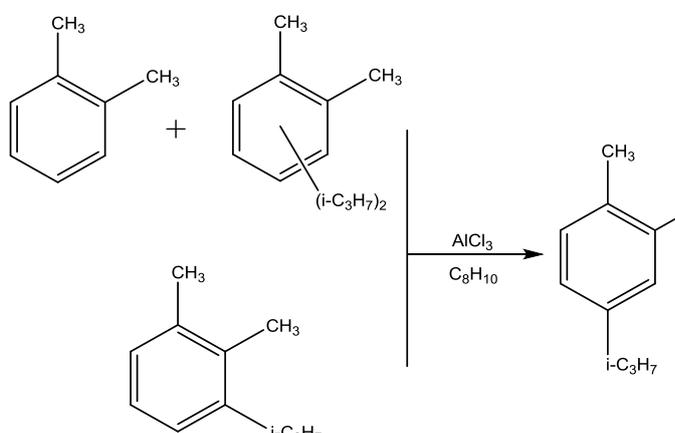


Рис. 8. ЯМР ^1H - спектр ИП-*n*-К.

Анализ продуктов переалкилирования показал, что в них отсутствуют моно-, триметилбензолы и не происходит изменения взаимного расположения метильных групп. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что в процессе переалкилирования имеет место межмолекулярный перенос изопропильной группы с дополнительным образованием целевых продуктов по схеме:



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

4 Жидкофазное окисление изопропилксилолов

Одной из основных стадий предлагаемого метода получения ксиленолов и ацетона является жидкофазное окисление ИПК до соответствующих ГП. Как показано в литературном обзоре, информация по окислению ИПК до ГП практически отсутствует. В данном разделе диссертации впервые приведены комплексные исследования закономерностей этого процесса.

4.1 Изучение закономерностей жидкофазного окисления изопропилксилолов в присутствии инициатора

Известно, что с увеличением температуры возрастает скорость окисления, но также значительно увеличивается скорость распада ГП и скорость накопления побочных продуктов окисления [65]. Поэтому, следует стремиться к уменьшению температуры. В большинстве случаев температуры окисления находятся в пределах 80-120 °С. В отдельных работах для окисления ИПТ и ИПК предлагают использовать температуры 130-140 °С. Снижение температуры окисления уменьшает потери углеводорода с отработанным воздухом и упрощает систему конденсации паров после реактора. В промышленности ИПБ («Кумольный» процесс) окисляют в присутствии 1-2 % масс. инициатора от загрузки углеводорода, что было взято за основу при изучении влияния температуры и начальной концентрации инициатора (ГП ИПБ) на процесс жидкофазного инициированного окисления различных изомеров ИПК до соответствующих ГП. Полученные результаты представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Закономерности жидкофазного окисления ИПК в присутствии ГП ИПБ в качестве инициатора. Время реакции 90 минут.

Углеводород	Температура, °С	Содержание, % масс.		Селективность образования ГП, %	Конверсия углеводорода, %
		Инициатора	ГП ИПБ		
4-Изопропил-1,2-диметилбензол ИП-о-К	120	2,0	4,3	91	4,7
	130	0,9	7,3	88	8,3
		2,0	10,2	88	11,6
		3,6	11,5	87	13,1
	140	2,0	12,4	87	14,2
2-Изопропил-1,4-диметилбензол ИП-п-К	120	2,0	3,6	95	1,3
	130	0,9	2,8	95	2,9
		2,0	4,1	95	4,3
		3,6	5,9	94	6,3
	140	2,0	4,9	94	5,2
5-Изопропил-1,3-диметилбензол ИП-м-К	120	2,0	5,3	89	5,9
	130	0,9	7,0	89	7,9
		2,0	7,4	88	8,4
		3,6	10,5	87	12,1
	140	2,0	11,5	87	13,2

Как видно из таблицы 15, большей реакционной способностью, среди изученных изомеров, обладает ИП-о-К. За 90 минут реакции в жестких условиях удается достичь конверсии углеводорода в 12-14 %, однако селективность образования ГП при этом не превышает 87 %. Схожие показатели наблюдаются при окислении ИП-м-К.

ИП-п-К окисляется значительно медленнее, чем ИП-о-К и ИП-м-К. В аналогичных условиях удается достичь концентрации ГП ИП-п-К в реакционной смеси 3-5 % масс., что исключает окисление данного изомера при температурах ниже 120 °С.

Кинетические кривые инициированного окисления ИПК представлены на рисунках 9 и 10.

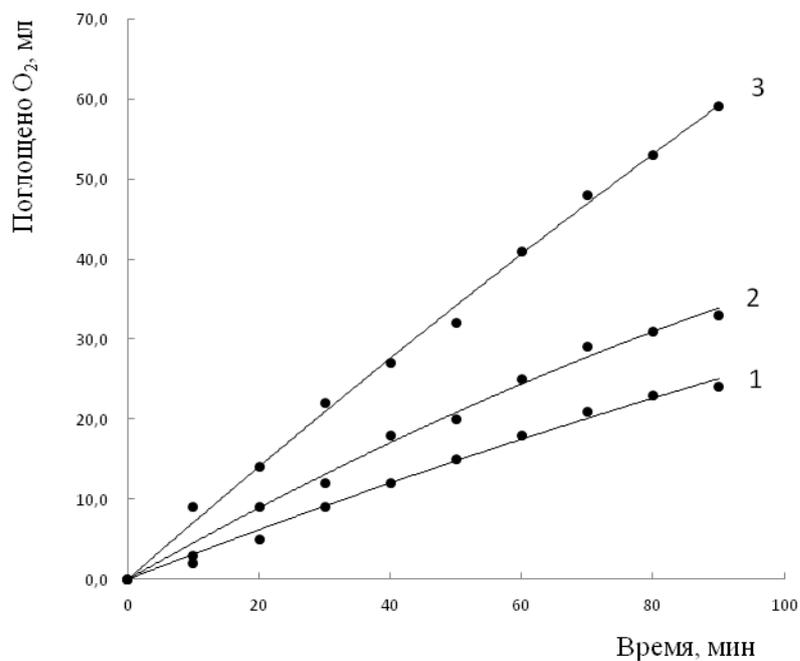


Рис. 9. Влияние температуры на реакцию жидкофазного инициированного окисления ИП-м-К.

Содержание инициатора (ГП ИПБ) 2 % масс. от загрузки углеводорода.
Температура, °C: 1 – 120; 2 – 130; 3 – 140.

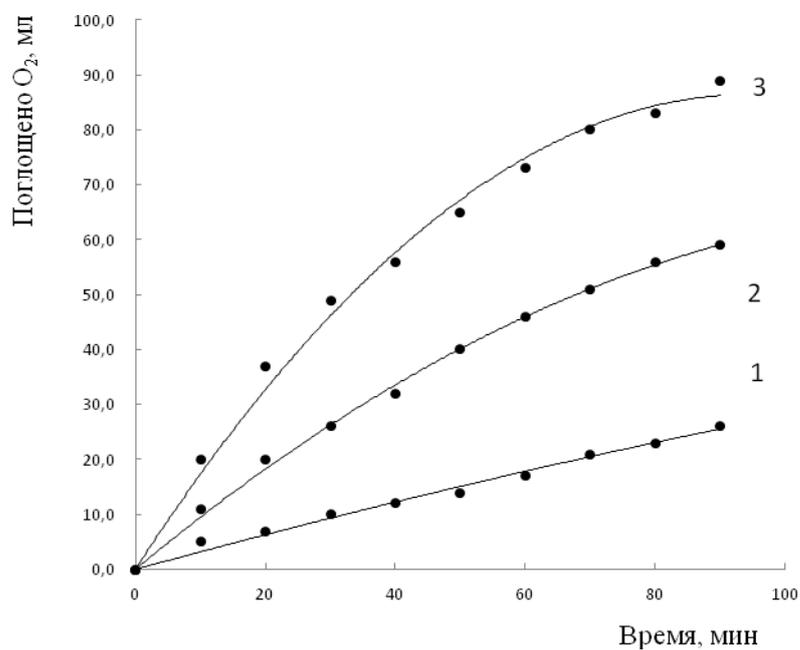


Рис. 10. Влияние температуры на реакцию жидкофазного инициированного окисления ИП-о-К.

Содержание инициатора (ГП ИПБ) 2 % масс. от загрузки углеводорода.
Температура, °C: 1 – 120; 2 – 130; 3 – 140.

В ходе работы следили не только за содержанием ГП, но и за накоплением карбоновых кислот с помощью потенциометрического

титрования. Исследования показали, что в выбранных условиях содержание карбоновых кислот в продуктах окисления составляет от 0,5 до 1 %.

Как видно из приведенных данных (таблица 16), независимо от изомерного состава ИПК, скорость накопления их ГП не превышает 7-9 % в час для ИП-*о*-К и ИП-*м*-К, при селективности их образования 87-89 %; и 3-4 % в час при селективности 94-95 % для ИП-*п*-К. Относительно высокий показатель селективности при окислении ИП-*п*-К обусловлен низкой конверсией углеводорода.

Полученные экспериментальные данные, а также существующие представления о механизме реакции окисления алкилароматических углеводородов позволили представить схему превращений ИПК в процессе его окисления (рисунок 11). Основным продуктом окисления ИПК (I) в выбранных условиях является его *трет*-ГП (II), одновременно образуется диметилацетофенон (III). В результате дальнейшего превращения *трет*-ГП ИПК (II) образуются диметилксилилкарбинол (IV). На более глубоких стадиях возможно окисление (III) до ксилиловой кислоты (V) и формальдегида (VI). Последний окисляется до муравьиной кислоты (VII), которая катализирует распад *трет*-ГП ИПК с образованием диметилфенола (VIII), который является одним из основных факторов замедления и даже полного ингибирования процесса окисления ИПК, и ацетона (IX).

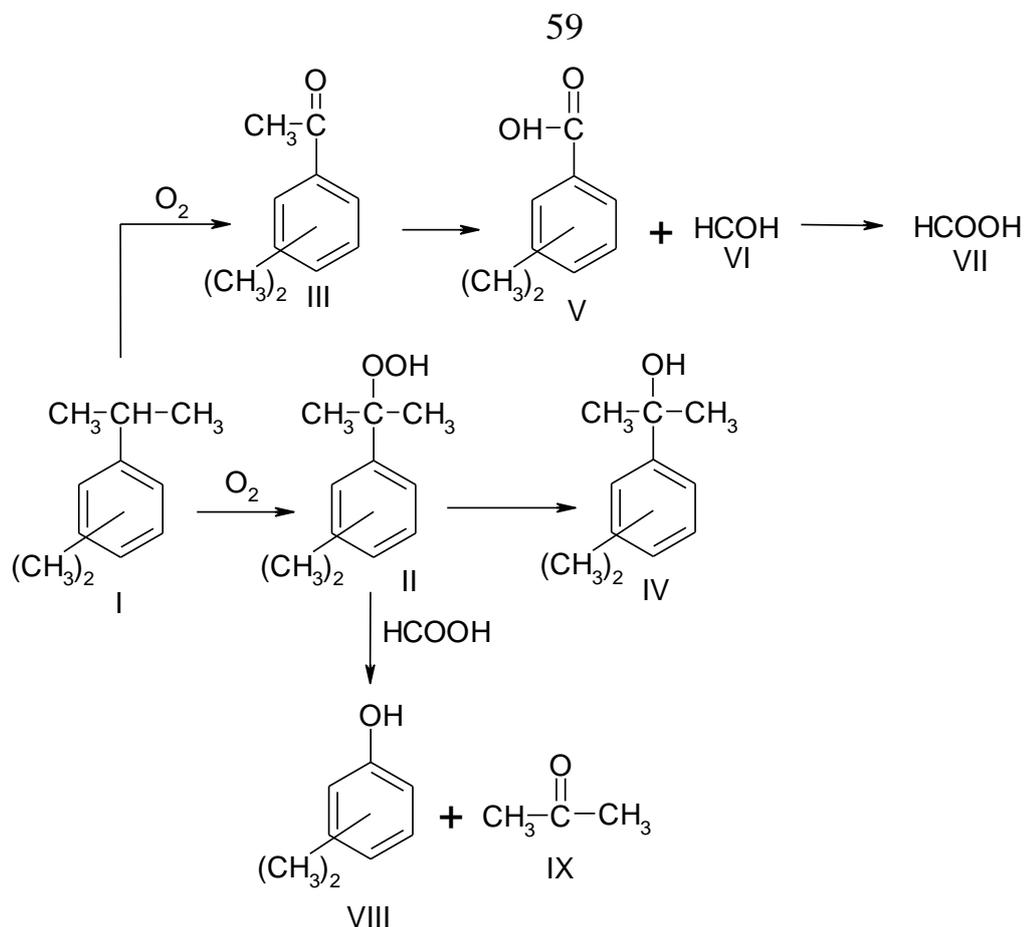


Рис. 11. Основные и побочные продукты окисления ИПК.

Таким образом, анализ основных и побочных продуктов окисления ИПК свидетельствует о том, что в ИПК преимущественно окисляется изопропильная группа. В то же время наличие метильных групп, как видно из рисунка 12, существенно влияет на скорость окисления изопропильного производного ароматического углеводорода.

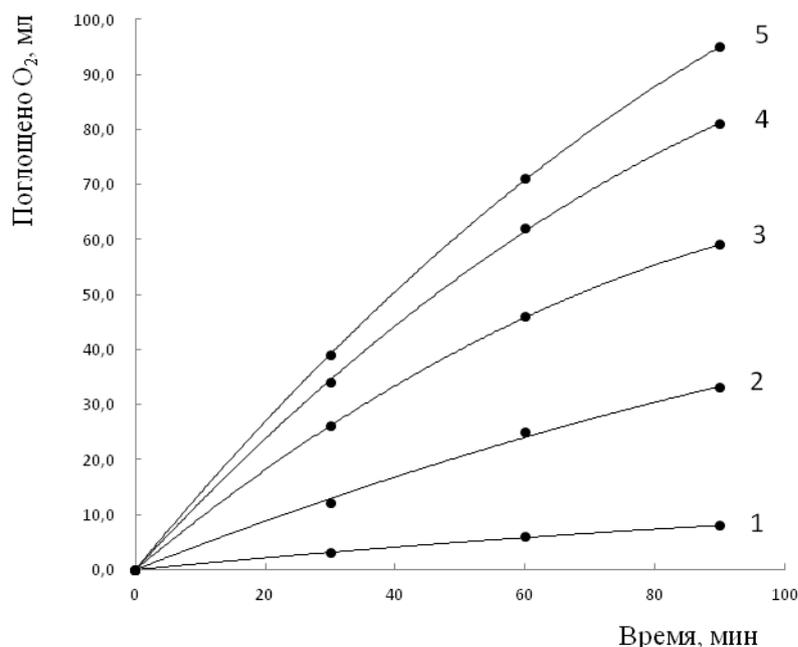


Рис. 12. Сравнительные данные по жидкофазному окислению изопробиларенов:

1 – ИП-*n*-К, 2 – ИП-*m*-К, 3 – ИП-*o*-К, 4 – *n*-ИП, 5 – ИПБ.
Температура 120 °С; содержание инициатора (ГП ИПБ) 2,5 % масс.

Скорость окисления зависит от количества и расположения метильных групп в ароматическом кольце. По-видимому, это связано с различной реакционной способностью изопробилфенильного радикала (R^\bullet), которая существенно зависит от количества метильных групп в ароматическом ядре.



Увеличить скорость окисления ИПК и селективность образования *трет*-ГП за счет изменения различных технологических параметров в присутствии данного инициатора не удалось. Полученные значения селективности, конверсии и скорости не приемлемы для промышленной реализации (большие энергозатраты, малая скорость окисления). В связи с

этим необходимо искать иные пути интенсификации процесса окисления ИПК.

4.2 Жидкофазное окисление изопрропилксилолов в присутствии катализатора *N*-гидроксифталимида

Анализ литературных данных показал, что применение фталимидных катализаторов позволяет интенсифицировать процессы окисления ИПБ и ИПТ. В связи с этим, нами было предложено использовать данные органические соединения в качестве катализаторов процесса жидкофазного окисления ИПК до *трет*-ГП.

Для выбора предпочтительных условий получения *трет*-ГП ИПК были изучены закономерности окисления ИПК и установлено влияние ряда факторов на процесс жидкофазного окисления ИПК в присутствии *N*-ГФИ. Проведена серия экспериментов по изучению влияния температуры и содержания катализатора на основные показатели окисления различных изомеров ИПК.

Таблица 16 – Закономерности жидкофазного окисления смесей изомеров ИПК в присутствии *N*-ГФИ.

Состав смеси изомеров ИПК	Температура, °С	Время реакции, мин.	Содержание, % масс.		Селективность образования ГП, %	Конверсия углеводорода, %
			Катализатора (<i>N</i> -ГФИ)	ГП		
4-Изопропил-1,2-диметилбензол и 3-изопропил-1,2-диметилбензол в соотношении 1:1 масс.	110	90	2,0	7,0	97	7,2
	120	90	2,0	13,7	96	14,3
	130	90	0,8	9,5	96	9,9
			1,1	13,0	95	13,6
			1,7	18,9	95	19,9
			2,0	24,5	93	26,3
			2,5	22,1	94	23,5
	3,3	18,3	94	19,4		
	140	60	2,0	25,7	92	27,8
	5-Изопропил-1,3-диметилбензол, 4-изопропил-1,3-диметилбензол, и 5-изопропил-1,3-диметилбензол в соотношении 7,2:2,7:1 масс.	110	90	2,0	1,7	99
120		90	2,0	3,1	98	3,4
130		90	0,8	3,4	97	3,5
			1,1	4,1	98	4,2
			1,7	3,0	98	3,1
			2,0	3,3	98	3,4
			2,5	3,6	97	3,7
3,3		3,8	97	3,9		
140		90	2,0	7,2	97	7,4

Таблица 17 – Закономерности жидкофазного окисления ИПК в присутствии катализатора *N*-ГФИ.

Углеводород	Катализатор	Температура, °С	Время реакции, мин.	Содержание, % масс.		Селективность образования ГП, %	Конверсия углеводорода, %
				Катализатора	ГП		
4-Изопропил-1,2-диметилбензол (ИП- <i>o</i> -К)	<i>N</i> -ГФИ	110	90	2,0	6,3	98	6,4
	<i>N</i> -ГФИ	120	90	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
	2-гидрокси-1 <i>H</i> -бензо[ди]изохинолин-1,3(2 <i>H</i>)-дион				1,25	97	1,3
	3-гидрокси-1,8,8-триметил-азабицикло[3.2.1]октан-2,4-дион				8,9	97	9,2
	2,3-дигидро-1,4-фталазидион				0,5	-	-
	1,2-дигидро-3,6-пиридазиндион				0,9	-	-
	<i>N</i> -ГФИ				130	60	0,3
		0,8	14,6	95			15,4
		1,1	17,3	95			18,2
		1,7	21,8	95			23,0
		2,0	26,2	92			28,6
2,5		23,7	92	25,7			
3,4		17,0	95	17,9			

	<i>N</i> -ГФИ	140	30	2,0	21,8	94	23,2
2-Изопропил- 1,4-диметил- бензол (ИП- <i>n</i> -К)	<i>N</i> -ГФИ	110	90	2,0	1,23	98	1,3
	<i>N</i> -ГФИ	120	90	2,0	4,9	98	5,0
	<i>N</i> -ГФИ	130	90	0,3	3,3	98	3,4
				1,7	5,0	98	5,1
				2,0	5,9	98	6,0
				2,8	6,0	98	6,1
				4,1	6,1	98	6,2
				5,4	6,4	97	6,6
	4-фенил- <i>N</i> -ГФИ	130	30	2,0	7,1	98	7,3
	4-метил- <i>N</i> -ГФИ				8,2	97	8,4
4-хлор- <i>N</i> -ГФИ	4,1				97	4,2	
<i>N</i> -ГФИ	140			2,0	8,8	97	9,1
5-Изопропил- 1,3-диметил- бензол (ИП- <i>m</i> -К)	<i>N</i> -ГФИ	110	90	2,0	3,3	98	3,4
	<i>N</i> -ГФИ	120		2,0	8,0	96	8,3
	<i>N</i> -ГФИ	130		0,8	9,7	96	10,1
				1,1	14,0	97	14,4
				1,7	11,8	97	12,2
				2,0	15,7	95	16,5
				2,5	16,6	95	17,6
				3,3	13,9	96	14,5
				3,3	13,9	96	14,5
	<i>N</i> -ГФИ	140				2,0	23,1

Как видно из таблиц 16 и 17, фталимидный катализ позволяет в 2-5 раз повысить скорость окисления исследованных углеводородов при одновременном повышении селективности до 93-97 %. При этом сохраняется такая же зависимость скорости окисления изомеров ИПК от их структуры, как и при инициированном окислении. Наименьшей реакционной способностью в процессе аэробного окисления, среди исследованных изомеров ИПК, обладает ИП-*n*-К. При температуре 140 °С в присутствии *N*-ГФИ за 90 минут реакции удается достичь конверсии ИПК 9-10 %.

В присутствии *N*-ГФИ и его аналогов удается накопить до 25-30 % ГП ИП-*o*-К. Установлено, что наибольшее содержание ГП в продуктах окисления удается достичь при содержании *N*-ГФИ 1,7-2,5 % масс. от загрузки углеводорода.

При окислении смеси двух изомеров ИПК (4-изопропил-1,2-диметилбензола и 3-изопропил-1,2-диметилбензола в соотношении 1:1 масс), полученных на основе *o*-ксилола, за 90 минут реакции при температуре 130 °С конверсия углеводорода составляет 20-25 % при селективности образования *трет*-ГП 94-95 %.

Проведение процесса до конверсии свыше 30 % нерационально, так как приводит к распаду ГП и резкому снижению селективности процесса.

На основании полученных данных для синтеза *трет*-ГП ИПК можно рекомендовать следующие условия: температура 130 °С, время реакции 60-90 мин и содержание катализатора (*N*-ГФИ) 2 % масс. от загрузки ИПК. В этих условиях содержание ГП в продуктах окисления ИП-*o*-К составляет 26 % ГП, ИП-*m*-К – 15,7 % ГП, ИП-*n*-К – 5,9 % ГП.

Для принятия однозначного решения о возможности многократного использования *N*-ГФИ была проведена серия экспериментов по повторному его применению. В ходе проведения исследований было установлено, что при температуре выше 100 °С *N*-ГФИ растворяется в ИПК и процесс протекает в гомогенной фазе. По окончанию реакции катализатор выделяли из реакционной массы путем ее охлаждения до комнатной температуры,

после чего *N*-ГФИ выпадал в осадок, который затем отфильтровывали. Потери *N*-ГФИ при таком выделении составляют 4-5 %.

Из таблицы 18 видно, что при повторном применении *N*-ГФИ в процессе жидкофазного окисления ИП-*o*-К его каталитическая активность не снижается в течение, как минимум, пяти циклов. Концентрация *N*-ГФИ во всех исследованиях сохранялась неизменной – 2,0 % масс. от загрузки углеводорода.

Таблица 18 – Повторное использование катализатора в процессе окисления ИП-*o*-К. Температура 120 °С; содержание *N*-ГФИ 2,0 % масс.; время реакции 1,5 ч.

Цикл	Содержание ГП ИП- <i>o</i> -К в продуктах окисления, % масс.	Селективность образования ГП ИП- <i>o</i> -К, %	Конверсия ИП- <i>o</i> -К, %
1	14,4	96	14,9
2	14,2	96	14,8
3	14,6	96	15,1
4	14,6	96	15,1
5	14,3	97	14,8

Аналогичные результаты по повторному использованию *N*-ГФИ были получены в работе [74].

Таким образом, использование катализатора *N*-ГФИ не только увеличивает скорость окисления, но и позволяет достичь более высокой конверсии ИПК, за счет повышения селективности и снижения содержания побочных продуктов в реакционной массе, по сравнению с использованием ГП ИПБ в качестве инициатора [82-86].

Проведены исследования по процессу жидкофазного окисления на реакторах различных типов. Для изучения основных параметров процесса использовали кинетический стеклянный реактор емкостью 10 см³ на установке проточно-замкнутого типа (рисунок 2), а также металлический реактор в установке типа «УОСУГ» (рисунок 4). Также проводили замену окисляющего агента. Для окисления на проточно-замкнутой системе

использовали чистый кислород, а на установке типа «УОСУГ» – воздух. Результаты исследований представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Параметры окисления ИП-о-К на установках различных типов. Температура 130 °С, продолжительность 100 мин, концентрация *N*-ГФИ 2 % масс.

Установка (реактор)	Окисляющий агент	Давление, атм.	Содержание ГП ИП-о-К, % масс.
Проточно-замкнутого типа (стеклянный)	Кислород	1	22,2
«УОСУГ», (металлический)	Воздух	5	22,5

Установлено, что при переходе от стеклянного реактора к окислению в металле показатели процесса не ухудшаются, что является важным с технологической точки зрения. Известно, что скорость образования ГП ИПБ мало чувствительна к замене окисляющего агента – воздуха на кислород [87], однако в присутствии *N*-ГФИ подобная замена приводит к увеличению скорости окисления приблизительно в 3 раза независимо от температуры: при 70 °С [63] и 120 °С [69], что не противоречит полученным нами результатам по окислению ИП-о-К.

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

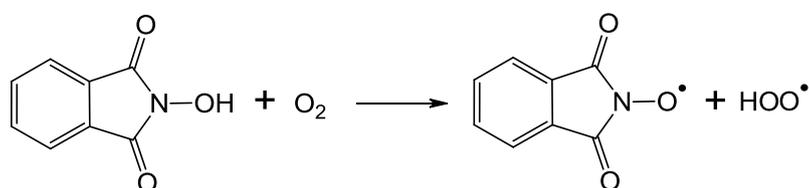
5 Роль *N*-гидроксифталимида в механизме реакции жидкофазного окисления изопропилксилолов

5.1 Квантово-химический анализ реакции окисления изопропилксилолов 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 являются ясными. Прежде всего, это относится к механизму образования *N*-оксифталимидного радикала (PINO[•]) и его дальнейших превращений.

Известно [63], что при взаимодействии молекулы *N*-ГФИ с радикалом инициатора или пероксильным радикалом (ROO[•]) окисляющегося вещества образуется *N*-оксильный радикал фталимида (PINO[•]), который способен с высокой селективностью отрывать атом водорода от С-Н связи алкиларенов (RH) с образованием соответствующих алкильных радикалов (R[•]). Образующийся С-центрированный радикал в присутствии кислорода превращается в пероксидный радикал, который в свою очередь взаимодействует с *N*-ГФИ с образованием PINO[•] и ГП (ROOH).

Наиболее вероятно, что *N*-ГФИ способен сам инициировать процесс окисления углеводородов за счет образования радикала PINO[•] при взаимодействии с кислородом по реакции:



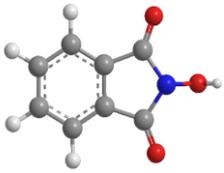
В присутствии *N*-ГФИ (и отсутствии добавок инициаторов) индукционный период незначителен или отсутствует. В то же время при жидкофазном окислении в отсутствие инициаторов и *N*-ГФИ данные

углеводороды практически не окисляются или наблюдается длительный индукционный период [64].

Опейда с сотрудниками [62] установили, что при окислении алкиларенов в присутствии *N*-ГФИ в начальный момент наблюдается период индукции, который может быть связан с выходом концентрации *N*-оксифталиimidного радикала в стационарный режим. После выхода из периода индукции концентрация поглощенного кислорода увеличивается линейно во времени.

Для подтверждения иницирующей способности *N*-ГФИ был проведен анализе характеристик параметров его электронной структуры (таблица 20).

Таблица 20 – Характеристика электронной структуры *N*-ГФИ.

Основные параметры	
Энтальпия реакции <i>N</i> -ГФИ → PINO• + H, кДж/моль	311
Длина связи О–Н в <i>N</i> -ГФИ, нм	0,0982
Заряд по Малликену на атоме О группы -ОН, а.е.	-0,945
Заряд по Малликену на атоме Н группы -ОН, а.е.	0,382
Заряд по Малликену на атоме О в радикале PINO•, а.е.	-0,881
Спиновая плотность на атоме О в радикале PINO•, а.е.	0,072

Полученные величины находятся в областях значений, не противоречащих вовлечению *N*-ГФИ на стадии иницирования.

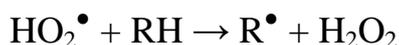
В таблице 21 представлены результаты расчета энтальпий трех вариантов возможных реакций иницирования окисления углеводородов с использованием *N*-ГФИ. Реакция (б) соответствует бимолекулярному радикальному распаду *N*-ГФИ без участия кислорода, а реакции (а) и (в) представляют собой, соответственно, би- и тримолекулярную реакции иницирования с участием кислорода. Вычисление термодинамических функций реакций и исследование электронной структуры соединений

осуществлялось полуэмпирическим квантово-химическим методом PM7 (неограниченный метод Хартри-Фока) с использованием программного комплекса MORAC 2012. Данный метод в настоящее время является самым последним в своей серии [88].

Таблица 21. Энтальпии реакций инициирования окисления углеводов в присутствии *N*-ГФИ.

Реакция инициирования	Энтальпия реакции, кДж/моль
$N\text{-ГФИ} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PINO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$ (а)	113,5
$2N\text{-ГФИ} \rightarrow 2\text{PINO}^\bullet + \text{H}_2$ (б)	286,2
$2N\text{-ГФИ} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PINO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2$ (в)	64,0

Как видно, тримолекулярная реакция (в) с участием кислорода является наиболее энергетически выгодной. Однако на практике наиболее вероятным вариантом инициирования является реакция (а), поскольку концентрация *N*-ГФИ в реакционной смеси достаточно мала. Значение энтальпии реакции (а) соответствует типичным значениям энтальпий реакций мономолекулярного распада обычно применяющихся инициаторов окисления (азоизобутиронитрил (АИБН) и ГП ААУ), что еще раз подтверждает иницирующую способность *N*-ГФИ. Энергия связи О–Н в перексиде водорода приблизительно на 10 кДж/моль выше, чем энергия связи в *N*-ГФИ. Поэтому гидропероксидный радикал, образующийся в реакции (а) окисления *N*-ГФИ, также будет принимать участие в реакции отрыва атома водорода от молекулы углеводорода с образованием пероксида водорода:



Наличие радикалов PINO^\bullet предполагает возможность «перекрестного» обрыва цепи и образование соединений типа *N*-алкилоксифтальимида. Однако, анализ реакционной смеси показал, что в продуктах реакции отсутствуют компоненты такого обрыва цепи [65]. Рекомбинация радикалов PINO^\bullet и R^\bullet отмечена лишь в отсутствии кислорода [45]. Таким образом,

присутствие кислорода практически полностью предотвращает потерю исходного *N*-ГФИ за счет образования его метаболитов и делает возможным его регенерацию в конце процесса.

Кинетические исследования показали, что скорость окисления углеводородов зависит от концентрации *N*-ГФИ, корня квадратного от скорости инициирования, обратного квадратного корня от скорости обрыва пероксидных радикалов, не зависит от скорости реакции взаимодействия PINO^\bullet с RH и может быть описана следующим уравнением [47,89]:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_p \sqrt{\frac{k_i[\text{In}]}{2k_t}}[\text{RH}] + k_f \sqrt{\frac{k_i[\text{In}]}{2k_t}}[\text{NHPI}],$$

где $k_i[\text{In}]$ – скорость инициирования, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; k_t – константа скорости обрыва цепи $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; k_p – константа скорости продолжения цепи, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

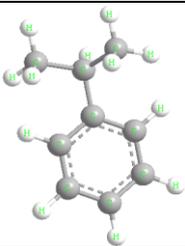
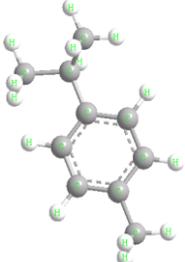
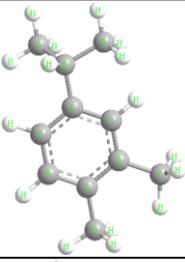
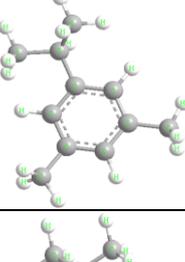
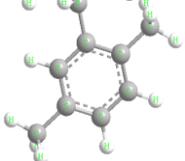
Наряду с инициирующими свойствами *N*-ГФИ обладает и свойствами катализатора в процессах жидкофазного окисления ИПК до *трет*-ГП. Это подтверждается тем, что *N*-ГФИ можно многократно использовать для окисления углеводородов, а скорость окисления линейно зависит от его концентрации.

При этом *N*-ГФИ участвует в стадии продолжения цепи с образованием пероксида и регенерацией радикала PINO^\bullet по реакциям 5 и 6.



Ключевой стадией является реакция (5) взаимодействия ROO^\bullet с *N*-ГФИ. С целью подтверждения высказанных предположений квантово-химическим методом РМ7 была рассчитана энтальпия данной реакции для различных ААУ. Результаты расчета представлены в таблице 22.

Таблица 22. Теплоты образования веществ по реакции (5).

№	Углеводород	Структура	Энтальпии образования, кДж/моль				ΔH реакции, кДж/моль
			ROO•	N-ГФИ	PINO•	ROOH	
1	ИПБ		42,6	-186,2	-86,1	-78,7	-21,3
2	<i>n</i> -ИПТ		2,0			-117,2	-19,2
3	ИП- <i>o</i> -К		-36,2			-155,1	-18,9
4	ИП- <i>m</i> -К		-39,8			-158,7	-18,9
5	ИП- <i>n</i> -К		-32,1			-148,0	-15,8

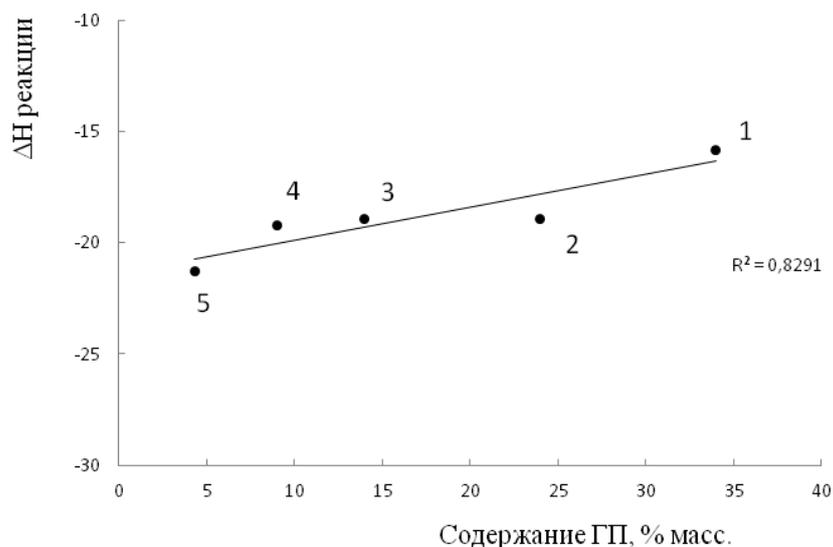
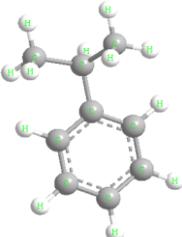
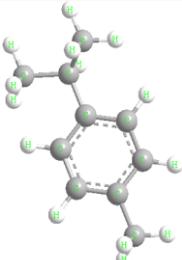
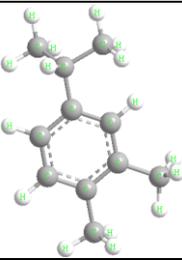
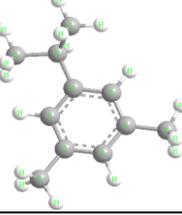
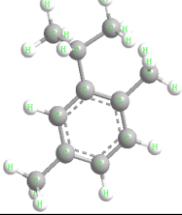


Рис. 13. Корреляция экспериментальных данных по окислению углеводородов и расчетных значений ΔH реакции (5). 1-5 – номера углеводородов в таблице 22.

Полученные значения ΔH реакции взаимодействия пероксирадикала ROO^\bullet с молекулой *N*-ГФИ находятся в пределах от -22 до -15 кДж/моль.

С научной и практической точки зрения интерес представляет изучение каталитической активности не только *N*-ГФИ, но и его различных производных. В работе были использованы следующие фталимидные соединения: 4-фенил-*N*-ГФИ; 4-метил-*N*-ГФИ; 3-метил-*N*-ГФИ; *N*-ГФИ; 4-бром-*N*-ГФИ; 4-хлор-*N*-ГФИ; 1,2,3,4-тетрабром-*N*-ГФИ. Предварительно их каталитическая активность в процессах аэробного жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов до *трет*-ГП была оценена путем расчета значений разницы энергий однократно занятой молекулярных орбиталей субстрата и его радикала ($\Delta E_{\text{озмо}}$) с помощью квантово-химического метода PM7. Результаты расчетов представлены в таблице 24.

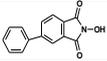
Таблица 23 – Теплоты образования веществ по реакции (6).

Углеводород	Структура	Энтальпии образования, кДж/моль				ΔH реакции, кДж/моль
		PINO^\bullet	RH	R^\bullet	<i>N</i> -ГФИ	
ИПБ		-86,13	13,54	93,39	-186,20	-22,2
<i>n</i> -ИПТ			-26,24	52,67		-21,2
ИП- <i>o</i> -К			-63,35	15,89		-20,8
ИП- <i>m</i> -К			-69,20	11,63		-19,2
ИП- <i>n</i> -К			-63,19	26,89		-9,99

Из таблицы 24 видно, что все представленные в ней фталимидные соединения будут обладать каталитической активностью при окислении ИПК, так как значения $\Delta E_{\text{озмо}}$ находятся в интервале от 0 до 4 эВ [90]. В то же время наибольшей активностью будут обладать соединения с наименьшим значением $\Delta E_{\text{озмо}}$. По результатам квантово-химического расчета к таким соединениям можно отнести 4-фенил-*N*-ГФИ, 3-метил-*N*-ГФИ, 4-метил-*N*-ГФИ и *N*-ГФИ. Наименьшей каталитической

активностью будут проявлять аналоги *N*-ГФИ, содержащие в бензольном кольце электроноакцепторные заместители (хлор, бром).

Таблица 24 – Значения $\Delta E_{\text{озмо}}$ в зависимости от структуры фталимидного соединения и углеводорода.

№	Катализатор	$\Delta E_{\text{озмо}}$, эВ				
		ИПБ	<i>n</i> -ИПТ	ИП- <i>o</i> -КС	ИП- <i>m</i> -КС	ИП- <i>n</i> -КС
1		1,64	1,82	1,85	1,73	1,52
2		1,62	1,79	1,83	1,70	1,50
3		1,61	1,79	1,82	1,69	1,49
4		1,69	1,87	1,90	1,78	1,57
5		1,85	2,03	2,06	1,93	1,73
6		1,87	2,05	2,08	1,96	1,75
7		2,00	2,18	2,21	2,08	1,88

Из рисунка 14 видно, что наблюдается достаточно высокая корреляция между рассчитанными значениями $\Delta E_{\text{озмо}}$ и экспериментально полученными данными по накоплению ГП в процессе окисления исследуемых углеводородов в присутствии структурных аналогов *N*-ГФИ. Таким образом, полученные результаты полностью подтверждают правомерность использования предложенного принципа оценки каталитической активности фталимидных соединений с помощью квантово-химических расчетов.

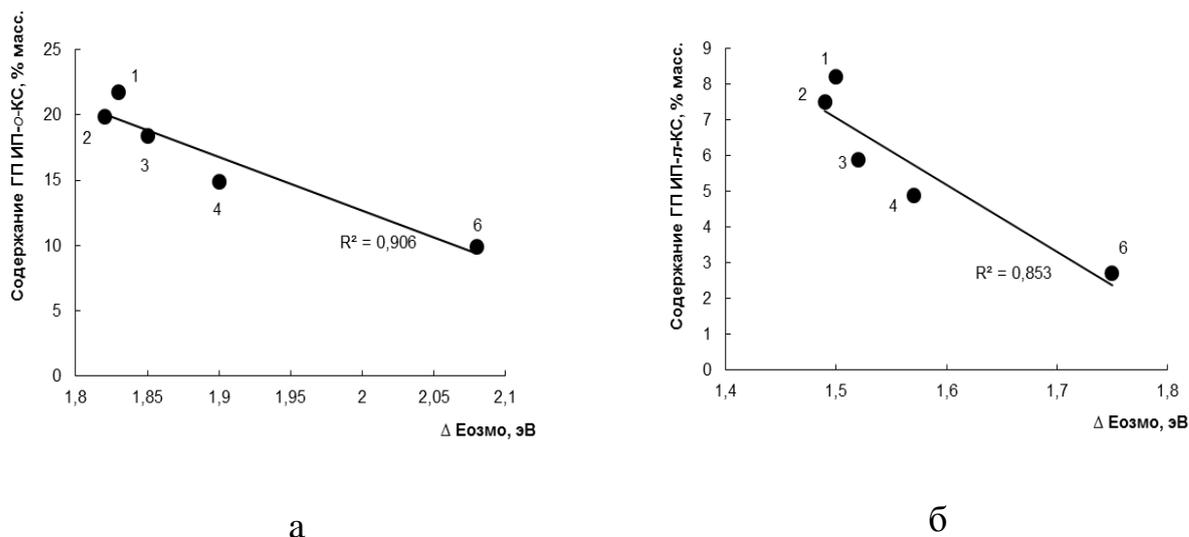
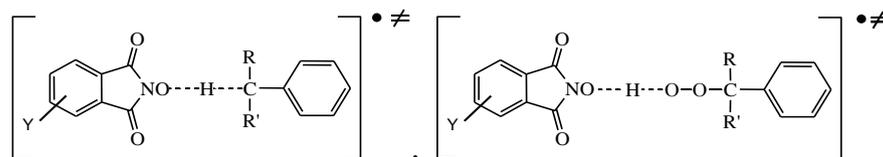


Рис. 14. Корреляционная зависимость между $\Delta E_{\text{озмо}}$ и содержанием ГП в продуктах окисления исследуемых углеводородов. а – ИП-*o*-К, б – ИП-*n*-К. 1-6 – номера в таблице 24.

Различную реакционную способность структурных аналогов *N*-ГФИ можно объяснить исходя из возможности образования предреакционных комплексов между молекулой углеводорода и *N*-оксидным радикалом, а также между пероксирадикалом углеводорода и молекулой катализатора:



По-видимому, электронодонорный заместитель в ароматическом ядре *N*-оксидного радикала будет повышать спиновую плотность на атоме кислорода, и поэтому реакционная способность *N*-оксифталиимидного радикала и стабильность комплекса будут возрастать. В то же время электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце будут снижать спиновую плотность на атоме кислорода и стабильность комплекса.

Подтверждением этого служит установленная Опейдой с сотрудниками [67] прямая зависимость реакционной способности кумола в реакциях его аэробного окисления от прочности NO–H связи в исследованных

производных *N*-ГФИ. Показано, что каталитическая активность *N*-ГФИ и его производных (4-*трет*-бутил- и 4-карбокси-*N*-ГФИ, *N,N*-дигидрокси-пиромеллитимид, *N*-ацетоксифталимид, *N*-метоксифталимид, *N*-ГФИ) при окислении кумола снижается с увеличением в них прочности связи NO–H. Наибольшая скорость окисления наблюдается при использовании 4-*трет*-бутил-*N*-ГФИ.

Эти выводы о влиянии строения производных *N*-ГФИ на процесс окисления кумола согласуются с полученными нами данными. А метод квантово-химической оценки энергий однократно занятой молекулярной орбитали радикала субстрата и радикалов фталимидных катализаторов может быть применен для определения каталитической активности подобных соединений при окислении алкилароматических углеводородов.

Таким образом, 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 $\Delta E_{\text{озмо}}$.

5.2 Математическое моделирование кинетики процесса жидкофазного окисления изопропилксилолов

Для дополнительной оценки роли *N*-ГФИ были проведены кинетические исследования, на основе которых составлена и адекватно описана кинетическая модель реакции жидкофазного окисления ИПК в присутствии *N*-ГФИ.

Для анализа закономерностей исследуемого процесса мы дополнили известную кинетическую модель окисления ААУ, которая была успешно апробирована рядом авторов [43-45]. Модель включает уравнения скоростей расходования исходного углеводорода (RH) (уравнение 7), образования ГП (ROOH) (уравнение 8) и выражение для концентрации пероксидных радикалов (ROO[•]) (уравнение 9), полученное при условии равенства скоростей инициирования (r_0) и обрыва цепи.

$$\frac{d[RH]}{dt} = (k_0[RH] + k_{01}[NHPI]) \cdot [ROO^*] + f \cdot k_1[ROOH] + r_0 \quad (7)$$

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = (k_0[RH] + k_{01}[NHPI]) \cdot [ROO^*] - k_1[ROOH] \quad (8)$$

$$[ROO^*] = \sqrt{r_0 + f \cdot k_1[ROOH]} / \sqrt{2k_t} \quad (9)$$

где [ROO[•]] – концентрация пероксидного радикала;

r_0 – скорость инициирования;

k_0 – константа скорости взаимодействия пероксидного радикала с углеводородом;

k_{01} – константа скорости взаимодействия пероксидного радикала с *N*-ГФИ;

k_1 – константа скорости разложения ГП;

k_t – константа скорости квадратичного обрыва цепи;

f – доля радикалов, образующихся из одной молекулы ГП и иницирующих цепной процесс.

Уравнение (7) дополнили термом, который учитывает скорость расходования углеводорода при его взаимодействии с радикалами, образующимися при иницировании (т.е. расходование углеводорода со скоростью r_0). Ранее, на примере окисления *n*-цимола, была показана необходимость включения такого термина в общую кинетическую схему процессов окисления в присутствии *N*-ГФИ [91].

Кроме пероксидного радикала, в развитии цепного процесса в присутствии *N*-ГФИ участвует и радикал PINO[•]. Поэтому, в уравнениях расходования углеводорода и образования его ГП (уравнения 7 и 8, соответственно) появляется составляющая, отражающая этот новый маршрут реакции [91].

В связи с тем, что селективность образования ГП достаточно высокая и находится в пределах 87 % [87] ~ 90 % [92], а в присутствии *N*-ГФИ даже при 40 % конверсии превышает 92,3 % [87], анализ расходования углеводорода и образования ГП осложняется статистической погрешностью определения их концентраций. Другими словами, термины в уравнениях (7) и (8), которые не включают зависимость от пероксидного радикала, в значительной степени закоррелированы друг с другом. Например, коэффициент корреляции (R^2) экспериментальных значений расходования *n*-цимола и образования ГП практически равен 1 [91]. В этой связи, наиболее информативными данными являются закономерности образования побочных, не гидропероксидных продуктов реакции (Pr). Понятно, что изменение на 1 % исходного углеводорода или ГП при столь высокой селективности (90 %) соответствует изменению в концентрации побочных продуктов, практически, на порядок (10 %), повышая тем самым информативность получаемых данных.

Кинетическое уравнение образования нецелевых, «побочных» продуктов (Pr), выводится из материального баланса, т.е. из равенства

$$[RH]_0 = [RH] + [ROOH] + [Pr] \quad (10)$$

где $[RH]_0$ – начальная концентрация углеводорода,
 $[RH]$, $[ROOH]$, и $[Pr]$ – текущие концентрации.

После дифференцирования уравнения (10) по времени и с учетом уравнений (7) и (8) получаем скорость образования указанных продуктов реакции:

$$\frac{d[\text{Pr}]}{dt} = r_0 + (f + 1) \cdot k_1[\text{ROOH}] \quad (11)$$

Используя дифференциальный метод анализа кинетических кривых образования побочных продуктов [73], можно определить численные значения констант математической модели (уравнение 5) и в дальнейшем использовать их для получения математического описания всего процесса.

Для определения влияния диффузии на скорость аэробного окисления ИПК (т.е. для определения области протекания реакции) провели ряд опытов при температуре 140 °С в присутствии 2,0 % масс. *N*-ГФИ при различной интенсивности перемешивания. Контроль за ходом реакции проводили по анализу нарастания концентрации ГП. Анализ данных показал, что все кинетические кривые полностью совпадали друг с другом при интенсивности перемешивания, соответствующей числу качаний $> 200 \text{ мин}^{-1}$. Этот факт показал, что дальнейшее изменение интенсивности перемешивания, т.е. дальнейшее изменение гидродинамики в реакционной массе, не влияет на скорость реакции, что свидетельствует об отсутствии диффузионного сопротивления. Поэтому можно утверждать, что реакция протекает в кинетической области.

Дополнительные опыты показали, что в при выбранных температурах образования первичных ГП практически не происходит. Результаты анализа реакционной массы в указанных сериях опытов представлены в таблицах 25-27.

Таблица 25 – Изменение концентраций ИП-о-К и соответствующего ГП во время окисления в присутствии N-ГФИ (2 % масс).

Время, (мин)	Температура, °С							
	110	120	130	140	110	120	130	140
	Концентрация <i>трет</i> -ГП ИП-о-К, % масс.				Концентрация ИП-о-К, % масс			
0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	100,0	100,0	100,0
10	0,9	2,9	4,4	8,1	99,1	97,0	95,4	91,5
20	1,9	5,5	10,2	15,3	97,5	94,3	89,1	83,8
30	2,9	7,1	15,4	21,8	96,3	91,0	83,5	76,8
40	3,6	9,2	20,2		95,8	88,4	78,2	
50	4,3	10,3	23,7		95,0	86,6	74,3	
60	4,7	11,0	26,2		93,5	84,2	71,4	

Таблица 26 – Изменение концентраций ИП-м-К и его ГП во время окисления в присутствии N-ГФИ (2 % масс).

Время, (мин)	Температура, °С							
	110	120	130	140	110	120	130	140
	Концентрация <i>трет</i> -ГП ИП-м-К, % масс.				Концентрация ИП-м-К, % масс.			
0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	100,0	100,0	100,0
10	0,4	1,9	3,9	5,2	99,3	98,1	96,0	94,6
20	1,2	2,7	6,0	8,9	98,7	97,2	93,6	90,7
30	1,5	3,9	7,6	12,3	98,1	95,1	91,1	86,9
40	1,7	5,2	9,2	15,5	97,5	93,7	88,4	83,3
50	2,2	5,8	10,8	17,5	97,0	92,4	85,5	78,8
60	2,5	6,8	11,9	19,2	96,6	91,3	83,4	76,9

Таблица 27 – Изменение концентраций ИП-п-К и соответствующего ГП во время окисления в присутствии N-ГФИ (2 % масс).

Время, (мин)	Температура, °С							
	110	120	130	140	110	120	130	140
	Концентрация <i>трет</i> -ГП ИП-п-К, % масс.				Концентрация ИП-п-К, % масс.			
0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	100,0	100,0	100,0
10	0,2	0,4	0,9	1,8	99,7	99,6	98,9	98,2
20	0,4	1,1	1,7	3,1	99,4	98,9	97,2	96,1
30	0,5	1,7	2,2	3,9	99,3	98,3	95,9	94,5
40	0,7	2,3	3,0	5,2	99,1	97,6	95,1	93,0
50	0,8	3,0	3,7	6,0	98,9	97,2	93,9	91,6
60	0,9	3,4	4,3	6,9	98,7	96,9	93,0	90,7

Суммарную концентрацию побочных продуктов реакции ($[Pr]$) определяли по разности экспериментальных значений в соответствии с уравнением (10). Для упрощения расчетов пренебрегали изменением массового соотношения компонентов реакционной смеси за счет поглощённого кислорода.

Как видно из таблиц 25-27, увеличение температуры реакции приводит к повышению степени превращения углеводородов в соответствующие ГП. Высокая селективность сохраняется даже при температурах до 140 °С.

Обработку полученных кинетических данных проводили в два этапа. Первоначально обрабатывали данные по закономерностям образования побочных продуктов, а вычисленные значения использовали при моделировании результатов образования ГП. Экспериментальные данные расходования углеводородов использовали для проверки полученной математической модели процессов.

На первом этапе обработки экспериментальных данных использовали зависимости образования побочных продуктов реакции во времени, вычисленные по данным таблиц 25-27 и представленные на рисунке 15.

Далее, используя дифференциальный метод анализа кинетических кривых [64], определяли приближенные численные значения констант уравнения 11. Дифференциальную обработку проводили следующим образом: для каждой кривой первоначально получали полиномиальное уравнение, которое аппроксимировало текущие концентрации побочных продуктов от времени t .

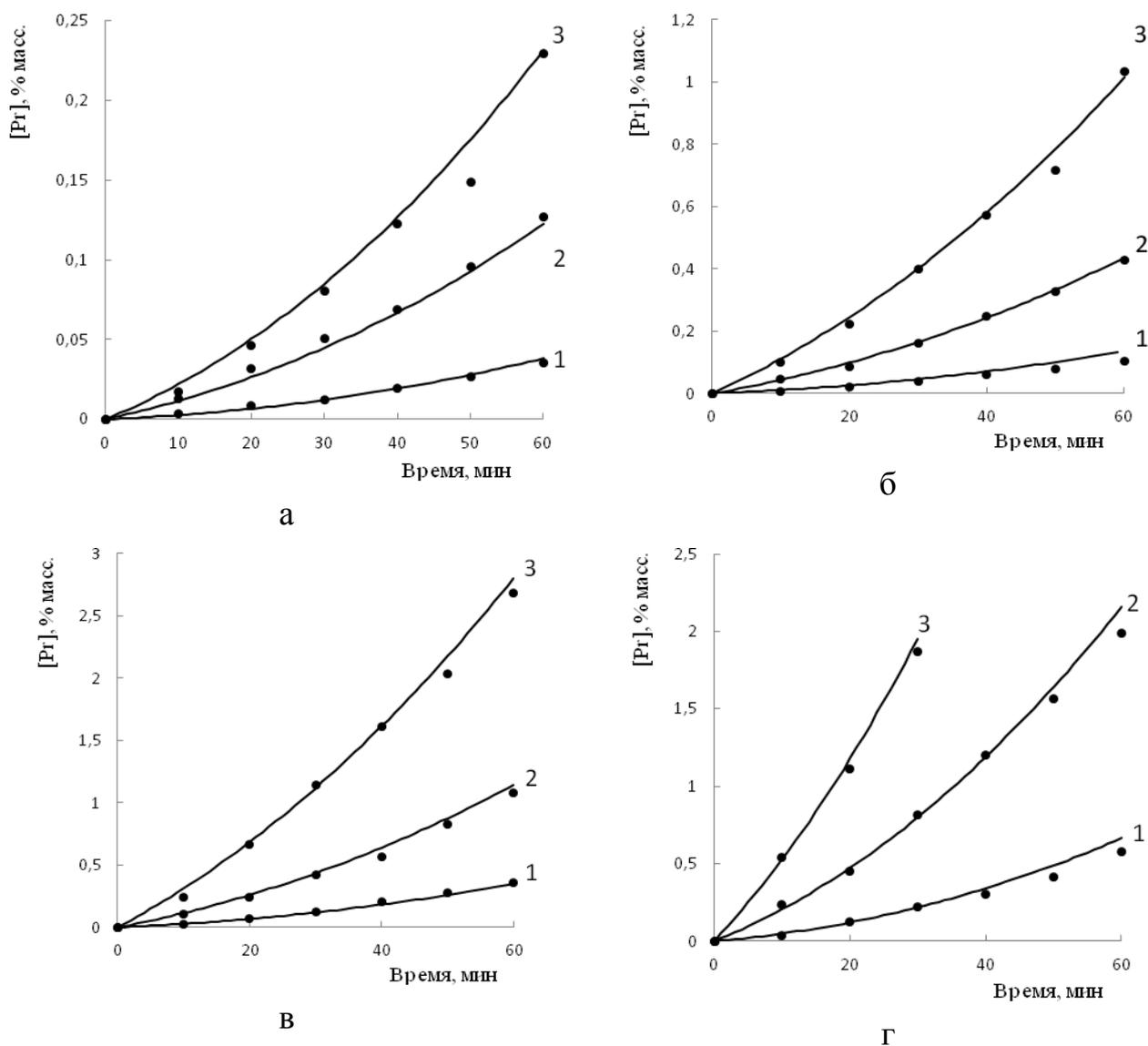


Рис. 15. Экспериментальные точки и расчетные кинетические кривые образования побочных продуктов при окислении углеводов.

а – 110 °C, б – 120 °C, в – 130 °C, г – 140 °C.

1 – ИП-*n*-К, 2 – ИП-*м*-К, 3 – ИП-*о*-К.

Достоверность аппроксимации (R^2) каждой кинетической кривой составляла $R^2 \approx 0,99$. Скорости образования продуктов реакции ($d[Pr]/dt$) рассчитывали после дифференцирования полученного уравнения по времени. Вычисленные таким образом значения скорости образования продуктов сопоставлялись с текущими концентрациями ГП, соответствующими данному времени реакции (рисунок 16).

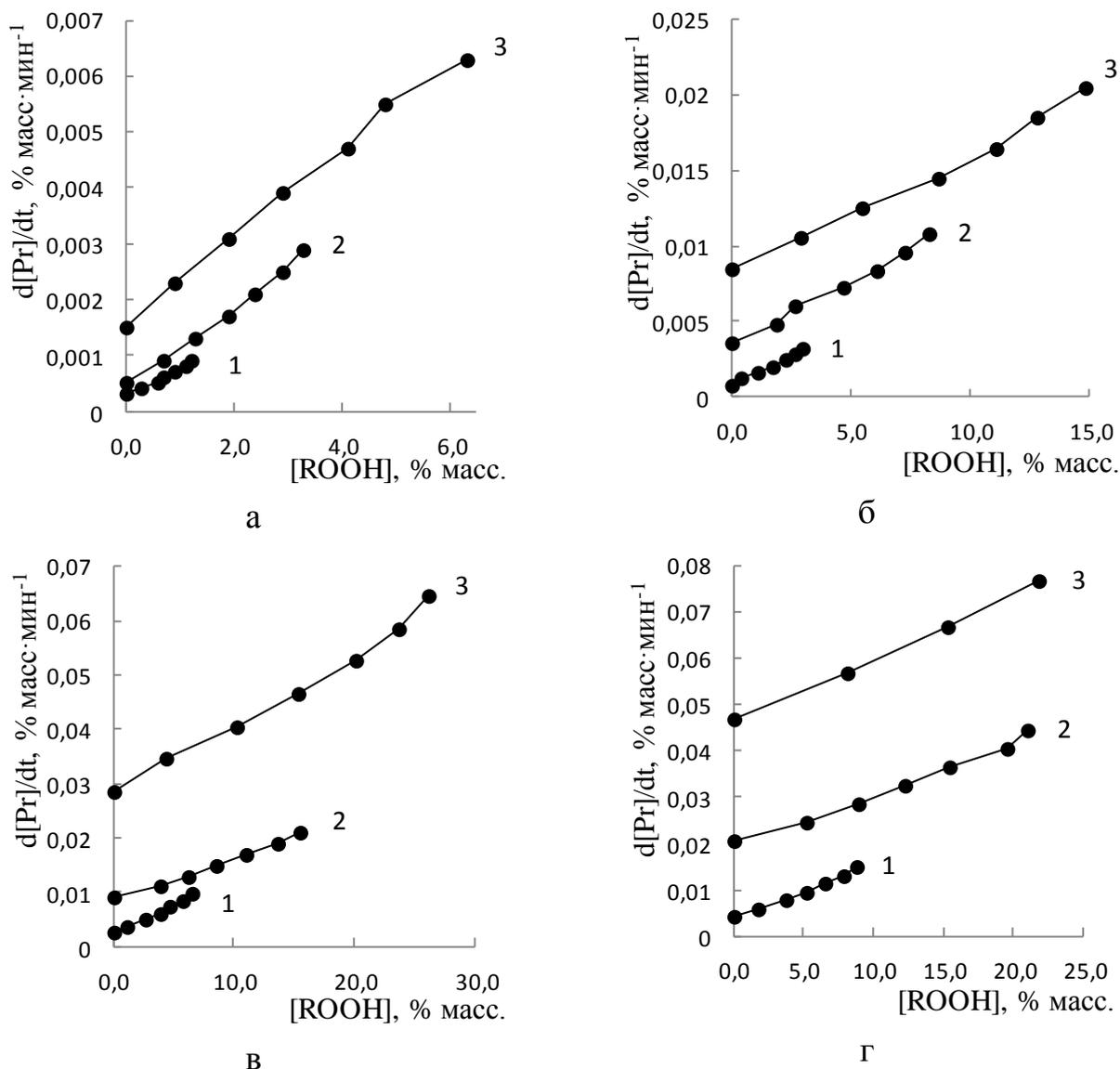


Рис 16. Зависимости скоростей реакции окисления углеводородов в виде $d[Pr]/dt$ (% масс·мин⁻¹) от текущих концентраций ГП при различных температурах реакции: а – 110 °С, б – 120 °С, в – 130 °С, г – 140 °С.
1 – ИП-*n*-К, 2 – ИП-*м*-К, 3 – ИП-*о*-К.

Статистический анализ линий тренда показывает высокую достоверность линейной аппроксимации: значения R^2 находятся в пределах от 0,98 до 0,99. Из приведенного анализа графиков видно, что каждая из полученных корреляций соответствует уравнению (11). Отсекаемые отрезки оси ординат, которые не зависят от текущей концентрации ГП, можно интерпретировать как скорости реакции иницирования (r_0). Угол наклона кривых соответствует численным значениям зависимости $(f + 1) \cdot k_I$

уравнения (11), т.е. отражает процессы радикального и нерадикального распада ГП.

Вычисленные таким образом численные значения r_0 и произведения $(f+1) \cdot k_I$ использовали как начальные приближения при моделировании экспериментальных значений $[\text{Pr}]$ с использованием уравнения (11). Необходимые для интегрирования величины соответствующих концентраций ГП вычисляли по полиномиальным уравнениям, которые аппроксимировали текущие концентрации ГП от времени t . Достоверность аппроксимации каждой кинетической кривой образования ГП квадратичными полиномами составляла $R^2 \approx 0,99$.

После интегрирования сравнивали рассчитанные по уравнению (11) и экспериментальные значения текущих концентраций побочных продуктов при заданном времени реакции. Варьируя значения параметров, добивались максимальной достоверности аппроксимации R^2 линейной регрессии, определенной по стандартной программе Microsoft Excel. В рамках высокой достоверности ($R^2 = 0,98-0,99$) получены численные значения искомых параметров. В ходе расчетов были незначительно уточнены значения r_0 и $(f+1) \cdot k_I$, вычисленные при обработке данных рисунка 16. Полученные величины искомых параметров приведены в таблице 28.

Описание кинетических кривых образования побочных продуктов реакции при окислении различных изомеров ИПК уравнением (11) соответствует механизму реакции окисления, который может описываться предложенной выше системой уравнений (7) - (11), что позволяет перейти к следующему шагу исследования – рассмотрению кинетики реакции образования соответствующих ГП.

Таблица 28 – Зависимость параметров r_0 и $(f+1) \cdot k_I$ в процессе окисления различных изомеров ИПК от температуры, рассчитанных по данным обработки массива экспериментальных данных по [Pr].

Изомер ИПК	Параметр	Температура, °С			
		110	120	130	140
ИП-о-К	$r_0 \cdot 10^{-4}$, (% масс · мин ⁻¹)	19	100	280	400
ИП-м-К	$r_0 \cdot 10^{-4}$, (% масс · мин ⁻¹)	5	38	100	170
ИП-п-К	$r_0 \cdot 10^{-4}$, (% масс · мин ⁻¹)	2	8	23	35
ИП-о-К	$\{(f+1) \cdot k_I\} \cdot 10^{-4}$, (мин ⁻¹)	7	9	11	14
ИП-м-К	$\{(f+1) \cdot k_I\} \cdot 10^{-4}$, (мин ⁻¹)	6	8	11	14
ИП-п-К	$\{(f+1) \cdot k_I\} \cdot 10^{-4}$, (мин ⁻¹)	7	9	11	14
Достоверность аппроксимации, R ²		0.98-0.99	0.99	0.99	0.99

На втором этапе полученные выражения $(f+1) \cdot k_I$ и скорости инициирования (r_0) использовали при совместной обработке всех экспериментальных зависимостей (концентрации побочных продуктов от температуры (рисунок 15) и концентрации ГП от температуры (рисунок 17)) методом наименьших квадратов для нелинейных функций.

Для этой цели совместно решали систему уравнений (7), (8), (9) и (11), заменив в уравнениях (7) и (8) выражение $(k_0[\text{RH}] + k_{01}[\text{NHPI}] \cdot \sqrt{2k_t})$ на постоянную величину K , поскольку это выражение во время реакции изменяется незначительно [91]. В качестве независимых параметров оптимизации выбрали величины K , k_t и произведение $f \cdot k_I$. Выбор произведения $f \cdot k_I$ вместо f основан на двух соображениях: чтобы избежать жестких рамок возможного изменения значения ($0 < f < 2$) и оставить возможность проявления какого-либо иного механизма образования свободных радикалов из ГП и соответствующего изменения в уравнении (9).

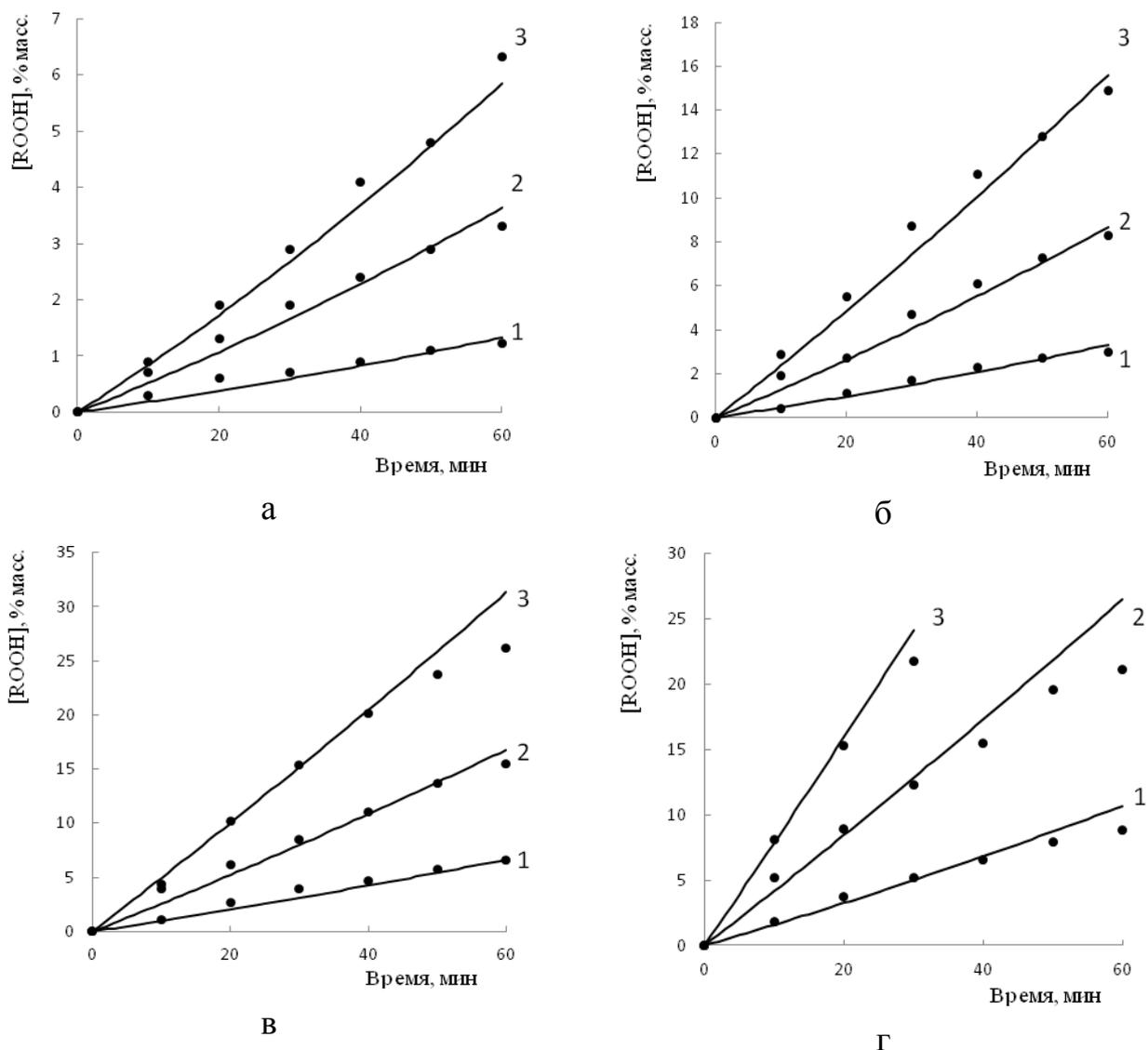


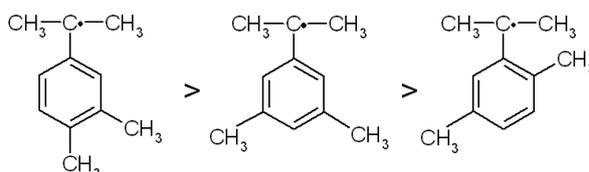
Рис. 17. Экспериментальные точки и расчетные кинетические кривые образования ГП при окислении изомеров ИПК (1 – ИП-*n*-К, 2 – ИП-*m*-К, 3 – ИП-*o*-К) при различных температурах: а – 110 °С, б – 120 °С, в - 130 °С, г – 140 °С.

При варьировании параметров находили минимум суммы квадратичных отклонений экспериментальных и расчетных значений концентраций ГП и продуктов реакции. Высокая достоверность аппроксимации расчетных и экспериментальных значений концентраций ГП и нецелевых продуктов реакции (в пределах $0,98 < R^2 < 0,99$) получили при значениях параметров, приведенных в таблице 29.

Таблица 29 – Значения параметров K , k_t , $f \cdot k_I$ в системе уравнений (7) - (11).

Изомер ИПК	Параметр	Температура, °С			
		110	120	130	140
ИП-о-К	K (% масс ^{1/2} · мин ⁻¹)	1,9	2,3	2,9	3,6
ИП-м-К	K (% масс ^{1/2} · мин ⁻¹)	1,9	2,0	2,5	3,1
ИП-п-К	K (% масс ^{1/2} · мин ⁻¹)	1,2	1,6	2,0	2,5
ИП-о-К	$k_t \cdot 10^{-4}$ (мин ⁻¹)	3,4	4,7	6,8	8,3
ИП-м-К	$k_t \cdot 10^{-4}$ (мин ⁻¹)	3,9	4,1	6,4	9,0
ИП-п-К	$k_t \cdot 10^{-4}$ (мин ⁻¹)	4,8	5,7	7,5	10,0
ИП-о-К	$f \cdot k_I \cdot 10^{-4}$ (мин ⁻¹)	3,6	4,3	5,0	6,0
ИП-м-К	$f \cdot k_I \cdot 10^{-4}$ (мин ⁻¹)	3,0	4,0	4,5	4,9
ИП-п-К	$f \cdot k_I \cdot 10^{-4}$ (мин ⁻¹)	2,2	3,3	3,5	4,2

Полученные данные позволяют расположить различные изомеры ИПК в ряд по их реакционной способности в процессе жидкофазного окисления: ИП-о-К > ИП-м-К > ИП-п-К. Это прослеживается как по изменению скорости инициированием процесса (r_0 , таблица 28), так и константе скорости продолжения цепи (K , таблица 29). По-видимому, полученный порядок активности углеводородов объясняется «классическими» эффектами в химии замещенных бензолов: стоящие метильные группы рядом с изопропильной группой оказывают негативное воздействие на стабилизацию р-электрона в радикале замещенного кумола:



Как показали дополнительные эксперименты, реакционная способность изомеров *мета*-ИПК, имеющих рядом стоящие метильные и изопропильные группы (например, 4-изопропил-1,3-диметилбензол) сравнима с реакционной

способностью *n*-изомера. Подтверждением этого служит тот факт, что при кислотном разложении ГП ИП-*m*-К образуется только 3,5-ксиленол, который соответствует 5-изопропил-1,3-диметилбензолу.

Малая скорость окисления ИП-*n*-К, по-видимому, связана со стерическими препятствиями. Было доказано, что наличие стерических препятствий затрудняет копланарное расположение возникающего при окислении радикала, что делает невозможным стабилизацию такого радикала за счет сопряжения и в конечном итоге ведет к неспособности такого радикала продолжать цепь окисления [94].

Предложенная кинетическая модель процесса окисления различных изомеров ИПК (система уравнений (7) - (11)) с высокой достоверностью аппроксимации экспериментальных и расчетных концентраций образующихся ГП и нецелевых продуктов реакции описывается параметрами, представленными в таблицах 28 и 29. На вышеприведенных рисунках 15 и 17 наглядно представлено хорошее описание экспериментальных данных (в виде точек) расчетными кинетическими кривыми.

Основное отличие предложенной схемы окисления изопропиловых производных изомеров ксилолов от известных [87,95,96] заключается в том, что в кинетическую модель введена постоянная (r_0). Она соответствует скорости инициирования *N*-гидроксифталиимидом [91]. Поскольку установлено, что значения этих скоростей различаются в зависимости от природы окисляющегося ИПК, можно полагать, что в процессе инициирования должна участвовать молекула углеводорода. Ранее, на примере окисления изопропилбензола, установили, что инициирование реакции окисления определяется не образованием *N*-оксифталиимидных радикалов, а их взаимодействием с углеводородом:



Таким образом, полученные данные подтверждают предположение о вовлечении последнего в процесс образования радикалов по

реакции (12) [91]. Следует отметить, что температурная зависимость (r_0) не подчиняется закону Аррениуса (рисунок 18). При повышении температуры реакции со 110 °С до 140 °С эффективная энергия активации инициирования уменьшается с 130 кДж/моль до относительно низкого значения – 50 кДж/моль.

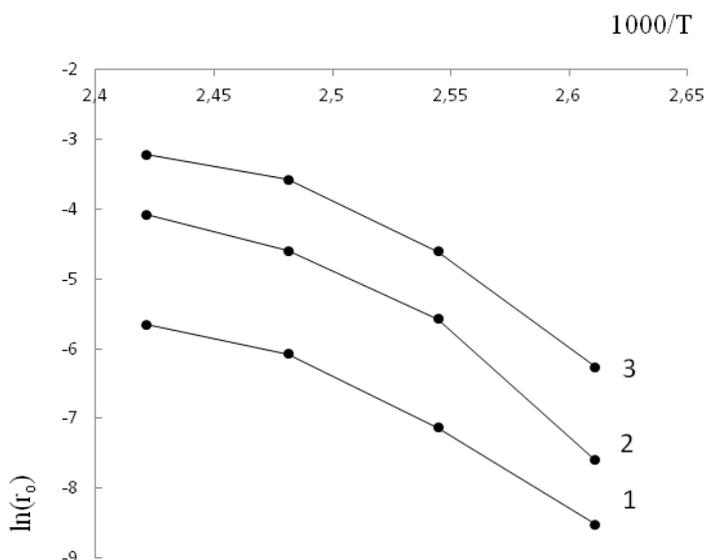


Рис. 18. Зависимость скорости инициирования (r_0) от температуры в координатах Аррениуса: 1, 2 и 3 – ИП-*o*-К, ИП-*м*-К и ИП-*п*-К, соответственно.

Для вычисленных констант K , которые описывают процесс взаимодействия радикала ROO^\bullet с углеводородом и N -ГФИ, соблюдается уравнение Аррениуса и соответствующие константы имеют следующий функциональный вид:

$$K (\text{ИП-}o\text{-К}) = 1,74 \cdot 10^4 \cdot \exp(-3500 / T) \quad (13)$$

$$K (\text{ИП-}м\text{-К}) = 1,81 \cdot 10^4 \cdot \exp(-3580 / T) \quad (14)$$

$$K (\text{ИП-}п\text{-К}) = 1,17 \cdot 10^4 \cdot \exp(-3510 / T) \quad (15)$$

Однако, рассчитанные по этим данным энергии активации для окисления различных изомеров ПИК оказались примерно равными (29,1; 29,8 и 29,2 кДж/моль соответственно), но малыми по своим абсолютным значениям. Этот факт подтверждает идентичность механизмов взаимодействия

пероксидных и *N*-оксифталиimidных радикалов с изопропильными производными ароматических углеводородов.

Тенденция уменьшения энергии активации [97] и даже понижение скорости реакции при увеличении температуры неоднократно отмечались в *N*-ГФИ-каталитических процессах, в работах по окислению алкилароматических соединений [74]. Нарушение закона Аррениуса в реакциях переноса атома водорода от углеводорода на PINO• радикал давно привлекает исследователей [94,98]. Обычно получаемые аномалии по температурной зависимости совместно с большим кинетическим изотопным эффектом, обнаруженным при исследовании данной системы, объясняют эффектом туннелирования макро частиц [45,99,100]. Физический смысл этого явления заключается в совпадении частот барьерного перехода в переходном состоянии PINO•/RH (рисунок 19) с собственными частотами осциллятора –O–H–C≡.

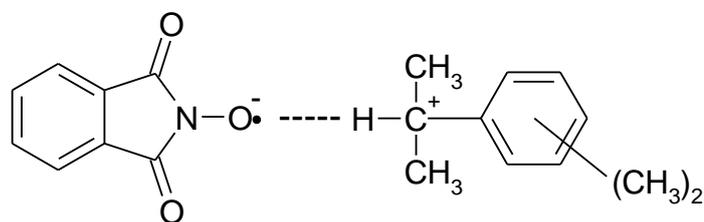


Рис. 19. Промежуточный комплекс между углеводородом и радикалом PINO•

На схеме III приведена структура переходного состояния в реакции PINO• радикала с ИПК. Явление резонанса резко снижает энергетический барьер реакции, что снижает энергию активации реакции, вплоть до её отрицательных значений [45,101,102].

В отличие от температурных зависимостей (r_0) и K , зависимость константы скорости разложения ГП (k_t) имеет вполне обычный вид (уравнения 16-18):

$$k_t (\text{ИП-}o\text{-К}) = 1,02 \cdot 10^2 \cdot \exp(-4827 / T) \quad (16)$$

$$k_t (\text{ИП-}m\text{-К}) = 6,55 \cdot 10^2 \cdot \exp(-4647 / T) \quad (17)$$

$$k_t (\text{ИП-}n\text{-К}) = 1,24 \cdot 10^2 \cdot \exp(-3906 / T) \quad (18)$$

с энергиями активации 40,1; 38,6 и 32,5 кДж/моль для ГП ИП-*o*-К, ИП-*m*-К и ИП-*n*-К, соответственно.

Из приведенных в таблицах 28 и 29 данных определили доли (f) радикалов, образующихся из одной молекулы ГП и инициирующих цепной процесс (таблица 30). Полученный результат показывает, что более половины образующихся из ГП радикалов не могут участвовать в продолжении цепи окисления и «гибнут» в клетке растворителя.

Таблица 30 – Температурная зависимость доли (f) радикалов, образующихся из одной молекулы ГП и инициирующих цепной процесс.

ИПК	Температура, °С			
	110	120	130	140
ИП- <i>o</i> -К	1,1	0,9	0,8	0,7
ИП- <i>m</i> -К	0,9	0,8	0,7	0,5
ИП- <i>n</i> -К	0,6	0,6	0,5	0,4

Из таблицы 30 видно, что доля образующихся кинетически независимых свободных радикалов уменьшается с увеличением температуры реакции. Полученные значения f находятся в хорошем согласии с литературными данными для толуола ($f = 0,44$), этилбензола ($f = 0,78$), *трет*-бутила ($f = 0,88-0,91$) и определяются двумя конкурирующими процессами: взаимодействием радикалов в «клетке» растворителя (приводящее к их гибели) и выходом из нее путем диффузии [64,103]. В отличие от химического взаимодействия, скорость процесса диффузии слабо зависит от температуры, что и обуславливает наблюдаемое падение доли радикалов, образующихся из одной молекулы ГП и инициирующих цепной процесс (f), с ростом температуры.

Таким образом, изучены закономерности жидкофазного окисления ИПК до ГП в присутствии *N*-ГФИ при постоянной температуре (110-140 °С) и концентрации катализатора (2 % масс.). На основе экспериментальных данных получена математическая модель процесса. Адекватность принятой кинетической модели доказывает правомерность предложенного механизма реакции окисления ИПК до ГП в присутствии *N*-ГФИ.

Рассчитаны значения констант скорости взаимодействия пероксидного радикала с углеводородом (k_0), константа скорости взаимодействия пероксидного радикала с *N*-ГФИ (k_{01}), константа скорости разложения ГП (k_t) и константа скорости продолжения цепи (K). Также, определена доля радикалов, образующихся из одной молекулы ГП и инициирующих цепной процесс (f) и скорость инициирования (r_0).

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

6 Выделение и кислотное разложение гидропероксида изопропилксилола

Потребительские свойства синтезируемых соединений в значительной степени зависят от содержания в них основного вещества. Для повышения эффективности стадии кислотного разложения в процессе совместного синтеза фенола и ацетона включена стадия предварительного концентрирования ГП кумола путем вакуумной ректификации.

Однако реализовать технические приемы концентрирования ГП «Кумольной» технологии в рассматриваемом процессе не удастся в виду более высокой температуры кипения ИПК (200-210 °С) и его ГП. В этой связи поиск эффективного метода концентрирования ГП ИПК представляет практический интерес. Исследования процесса концентрирования ГП ИПК проводилась на примере продуктов окисления ИП-*o*-К.

Для выделения ГП может быть использована их способность образовывать соли. *Трет*-ГП являются слабыми кислотами с pK_a 12,5-13,0 [105]. Они образуют с сильными щелочами легко гидролизуемые соли ($K_{гидр}$ равна 10^{-1} при 20 °С; 10^{-2} при 3 °С и 50 при 80 °С). При температурах, близких к 0 °С, и в избытке щелочи такие соли достаточно устойчивы.

Наиболее изучены способы выделения кристаллических солей ГП [106], в частности пятиводного гидрата натриевой соли ГП ИПБ.

При извлечении ГП приблизительно 30 %-ной щелочью происходит превращение ГП в его соль (кристаллический продукт). В зависимости от концентрации ГП в исходном оксидате степень извлечения может достигать 75-90 %. Полученный кристаллический продукт отфильтровывают, промывают органическими растворителями, а затем растворяют в воде (для отделения от остатков органических соединений). При пропускании CO_2 через такой раствор натриевой соли выделяется свободный 98-99 %-ный ГП.

Недостатком этого метода является использование довольно сложного и громоздкого фильтрационного оборудования. Фильтрация в

промышленном масштабе оказывается трудной вследствие мелкокристалличности осадка. Получение соли особенно сложно при окислении смеси изомерных ИПТ, когда образуется густая масса мелких кристаллов. Наконец, этот вариант связан с высоким расходом щелочи (до 600 кг NaOH на 1 т фенола). Данный метод не нашел и не найдет использования в промышленности, но может представить определенную препаративную ценность.

Возможно получение ГП в виде водного раствора натриевой соли. Применение растворов невысоких концентраций (3-5 %) уменьшает опасность разложения ГП при каталитическом действии щелочи, в то же время для извлечения ГП можно использовать обычное противоточное экстракционное оборудование. Подобная технология используется при выделении концентрированного ГП из продуктов окисления ИПТ и ИПК, а также смеси дигидропероксида и оксигидропероксида, получаемых при окислении диизопропилбензолов.

Щелочной экстракции должна предшествовать форэкстракция кислот и фенолов. Процесс ведут при температуре 20-30 °С под действием 1-2 %-ной щелочи (во избежание заметного извлечения ГП). Форэкстракция не только позволяет извлечь большую часть образовавшихся изопропилбензойных кислот (которые затем могут быть использованы как сырье для изготовления поликарбоновых кислот), но и существенно улучшает качество получаемой на следующих ступенях экстракции концентрированного ГП.

Экстракция ГП щелочным раствором улучшается при уменьшении температуры (из-за уменьшения гидролиза его соли). Рекомендуемые условия экстракции – 3-5 %-ный раствор щелочи, отношение объемов раствор : оксидат 4:1, температура 0-3 °С [106].

Для извлечения изопропилбензойных кислот нужны две ступени экстракции, при этом из оксидата извлекается 99,9 % изопропилбензойных кислот и 15-20 % ГП. Последний может быть извлечен растворителем из раствора солей кислот. Стадия щелочной экстракции ГП требует

4-5 ступеней экстракции, при этом извлекается 90-92 % ГП, находящегося в оксидате. Концентрация ГП в экстракте при его содержании в оксидате 18-22 % может быть доведена до 10-12 %.

Из щелочного экстракта, как уже указывалось, ГП может быть выделен обработкой газообразной двуокисью углерода. Этот прием нельзя считать удачным, так как он приводит к потере щелочи. Поэтому рациональнее экстрагировать ГП из щелочного раствора органическими растворителями. Для достижения достаточной полноты экстракции ее проводят при 20-30 °С, т. е. при условиях, когда гидролиз ГП заметно усиливается, наилучшими растворителями оказываются диэтиловый и диизопропиловый эфиры. Коэффициенты распределения (отношение концентрации в эфире к концентрации в щелочи) составляют для указанных растворителей соответственно 10,9 и 6,1 при 0 °С и 13,5 и 7,9 при 20 °С. Оба эфира позволяют в экстракторе противоточного типа с числом ступеней 4-5 достичь концентрации ГП 20-25 %. Эфир отделяют от ГП на пленочном испарителе. При этом получают технический ГП, содержащий 93-98 % чистого вещества. С помощью того же диизопропилового эфира может быть извлечен ГП, перешедший в щелочной раствор кислот на стадии форэкстракции. Общая полнота извлечения ГП в концентрированный продукт около 85-92 % от ее ресурсов в оксидате.

В отличие от концентрирования дистилляцией, при щелочной экстракции все побочные продукты (карбинол, метилацетофеноны и др.) остаются в очищенном от ГП углеводородном слое. Рафинат содержит 87-92 % цимолов, 4-7 % диметилтолилкарбинолов, 2-4 % ГП и около 0,5 % прочих примесей.

Самым кардинальным решением проблемы переработки рафината может быть его гидрирование. При этом почти все примеси превращаются в цимолы и могут быть возвращены на окисление. Недостатком являются дополнительные капитальные затраты и необходимость расходования водорода. Другим вариантом может быть щелочное разложение остатков ГП,

находящихся в рафинате, с получением диметилтолилкарбинола и продукта его дегидратации – изопрופןилтолуола. При нагреве рафината с 40 %-ной щелочью при температуре 100 °С в течение 40 мин происходит полное расщепление остатков ГП, и при ректификации остатка оказывается возможным получение цимолов, диметилтолилкарбинола и метилацетофенона. Количество кубовых остатков не превышает 2-3 %.

Вариантом экстракционного концентрирования ГП может быть его извлечение из оксидата водными растворами спиртов. Этот прием был рекомендован для селективного извлечения *трет*-ГП из оксидата, содержащего также и первичный ГП. Можно использовать как водный этанол, так и водный метанол. Выбор концентрации спирта позволяет управлять селективностью извлечения ГП. Так, для экстракции ГП, получаемых из ИПТ, наиболее удачным оказывается применение 70-90 %-ного метанола при температуре 20-30 °С.

Метанол и вода отгоняются от ГП под вакуумом. Небольшое количество метанола, остающееся в ИПТ, возвращаемых на окисление до ГП, благоприятно влияет на этот процесс (это согласуется с данными патентной литературы). Рафинат может быть возвращен на окисление без дополнительной очистки. При метанольной экстракции в экстракт переходят примеси, образующиеся в ходе накопления ГП. Поэтому концентрация ГП при метанольной экстракции зависит от количества побочных продуктов. В отличие от схем, предполагающих выделение непрореагировавших углеводов ректификацией, данная технология исключает потери при концентрировании. Метанольная экстракция особо эффективна при извлечении ГП из оксидата с невысоким (до 8-10 %) содержанием ГП [107]. При этом удается получить после отгонки растворителя 92-96 %-ный ГП, который с высоким выходом перерабатывается в крезолы и ксиленолы.

В ходе работы исследован процесс экстракции с использованием продуктов жидкофазного окисления ИП-о-К (далее реагент), с содержанием

ГП в реакционной массе 20 % масс., по методике, описанной в экспериментальной части.

В качестве экстрагентов использовали водные растворы метанола, этанола, изопропанола, ДМФА, ацетона, ацетонитрила, хлороформа, а также смеси ацетона и хлороформа.

Для определения продолжительности процесса экстракции ГП ИП-о-К была изучена зависимость коэффициентов распределения от времени при его извлечении этанолом и его водным раствором. Полученные данные представлены в таблице 31.

Из приведенных данных видно, что максимальный коэффициент распределения наблюдается через 10 минут после начала процесса экстракции. Последующее увеличение продолжительности экстракции не приводит к положительному результату и коэффициент распределения не изменяется. В связи с этим, все последующие исследования процесса экстракции проводили в течение 10 минут.

Таблица 31 – Влияние продолжительности на процесс экстракции ГП ИП-о-К. Исходное содержание ГП ИП-о-К 20 % масс., температура 20 °С, соотношение по массе реагент : экстрагент 1:1.

Время, мин	Экстрагент	
	93,7 % водный раствор этанола	80 % водный раствор этанола
	$K_{распр}$	$K_{распр}$
5	0,95	0,88
10	1,20	0,89
15	1,14	0,84
20	1,00	0,79
25	1,01	0,80
30	1,04	0,78
35	1,03	0,79
40	1,03	0,79

Известно, что на процесс экстракции оказывает большое влияние не только продолжительность взаимодействия, но и концентрация экстрагента. В связи с этим были проведены исследования по определению соотношения реагент : экстрагент в смеси, взятой для проведения процесса экстракции.

В качестве растворителя использовался 93,7 % этиловый спирт. Эксперименты по определению коэффициентов распределения ГП ИП-о-К проводились при соотношениях реагент : экстрагент 1:1 и 1:2. Результаты исследований представлены в таблице 32. Было установлено, что повышение содержания экстрагента приводит к уменьшению коэффициента распределения. Следовательно, соотношение реагент : экстрагент 1:1 является наиболее приемлемым ввиду более эффективного протекания процесса экстракции и меньшего расхода растворителя.

Таблица 32 – Влияние соотношения экстрагент : реагент на процесс экстракции ГП ИП-о-К этанолом (93,7 %). Исходное содержание ГП ИП-о-К 20 % масс., температура 20 °С, время 10 минут.

Соотношение реагент : экстрагент	Коэффициент распределения
1:1	1,20
1:2	0,99

В литературе имеются данные об использовании метанола, этанола, изопропанола, ДМФА, ацетона, ацетонитрила, хлороформа и их водных растворов в качестве экстрагентов для выделения ГП [106]. В связи с этим, в настоящей работе проведены исследования по экстракции ГП ИП-о-К из продуктов жидкофазного окисления с применением перечисленных соединений. Об эффективности экстракции судили по значению коэффициента распределения. Результаты исследований представлены в таблице 33 и на рисунке 20.

Таблица 33 – Коэффициенты распределения ГП ИП-о-К при его извлечении из реагента различными растворителями. Содержание ГП ИП-о-К в исходном реагенте 20 % масс., температура 20 °С, соотношение по массе реагент : экстрагент 1:1.

Экстрагент	$K_{\text{распр.}}$ ГП ИП-о-К при концентрации воды в растворителе, % масс.					
	0	10	15	20	25	30
Метанол	*	1,89	1,21	0,39	0,34	0,22
Этанол	-	1,21	1,19	1,01	0,89	0,75
Ацетон	*	0,18	0,06	0,17	0,08	0,05
Ацетонитрил	*	0,04	0,07	0,07	0,06	0,09
Диметолформаид	*	1,10	0,83	0,68	0,50	0,36

* – смесь не расслаивается

- – экстракция не проводилась.

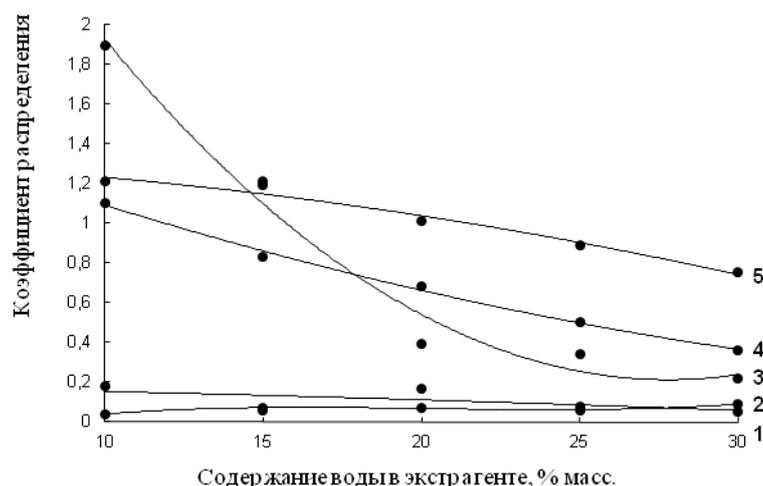


Рис. 20. Влияние концентрации воды в растворителе на коэффициент распределения в процессе экстракции ГП ИП-о-К растворами ацетона (1), ацетонитрила (2), метанола (3), диметилформаида (4), этанола (5).

Как видно из данной таблицы, коэффициенты распределения ГП ИП-о-К изменяются в широких пределах в зависимости от природы выбранного растворителя и содержания воды в нем. Среди исследованных соединений лучшим экстрагентом для ГП ИП-о-К является 90 %-ный водный раствор метанола, коэффициент распределения для которого составляет 1,89. Наряду с метанолом, достаточно эффективными являются водные растворы этанола и ДМФА, коэффициенты распределения для которых равны 1,21 и 1,10 соответственно. Использование ацетона и ацетонитрила

нецелесообразно ввиду их низкой экстрагирующей способности. Различные смеси ацетона с хлороформом не дают разделения фаз.

В зависимости от технологических требований и условий проведения процесса жидкофазного окисления ИП-*o*-К можно получать оксидат с различным содержанием в нем ГП. Поэтому актуальным является проведение исследований, направленных на выяснение влияния концентрации ГП ИП-*o*-К в реагенте. Изучение проводилось при температуре 20 °С и массовом соотношении реагент : экстрагент 1:1, содержание ГП ИП-*o*-К изменяли от 20 % до 11 % масс.

Таблица 34 – Коэффициенты распределения ГП ИП-*o*-К при его извлечении из реагента различными растворителями. Содержание ГП ИП-*o*-К в исходном реагенте 11 % масс., температура 20 °С, соотношение по массе реагент : экстрагент 1:1.

Экстрагент	K _{распр.} ГП ИП- <i>o</i> -К при концентрации воды в растворителе, % масс.					
	0	10	15	20	25	30
Метанол	1,47	1,48	0,74	0,64	0,47	0,22
Метанол**	*	1,89	1,21	0,39	0,34	0,22
Этанол	-	1,18	1,16	1,01	0,89	0,75
Ацетон	*	0,12	0,04	0,11	0,05	0,03
Ацетонитрил	*	*	0,32	0,05	0,04	0,08
Диметолформаид	*	1,31	0,84	0,64	0,55	0,43

* – смесь не расслаивается

** – начальная концентрация ГП в реагенте 20 % масс.

- – экстракция не проводилась

Сравнивая результаты, приведенные в таблицах 33 и 34, можно сделать вывод о том, что уменьшение содержания ГП ИП-*o*-К в реагенте в 2 раза (с 20 до 11 % масс) практически для всех растворителей приводит к незначительному снижению коэффициента распределения. Так, например, в случае экстракции 20 %-ного оксидата 90 %-ным метанолом коэффициент распределения составляет 1,89, а в случае 11 %-ного оксидата – 1,48 (таблица 35).

Таблица 35 – Изменение коэффициентов распределения в зависимости от содержания ГП ИП-о-К в реагенте.

Содержание ГП ИП-о-К, % масс.	$K_{\text{распр.}}$
5,5	1,24
11,1	1,48
20,1	1,89

Таким образом, проведенные исследования показывают, что наиболее эффективным экстрагентом для извлечения ГП ИП-о-К из продуктов окисления является 90 % водный раствор метанола. Его эффективность остается высокой независимо от изменения различных параметров процесса экстракции. В случае необходимости метанол может быть заменен этанолом или ДМФА, так как их эффективность незначительно уступает эффективности метилового спирта.

С технологической точки зрения процесс экстракции ГП ИП-о-К следует проводить в следующих условиях: экстрагент – 90 %-ный водный раствор метилового спирта, соотношении реагент : экстрагент – 1:1, время – 10 минут.

В результате четырехступенчатой экстракции 90 %-ным водным раствором метанола был получен ГП ИП-о-К с содержанием основного вещества 97,2 % масс. (таблицы 36, 37). Полученный ГП имел следующие характеристики: плотность – 1,014, показатель преломления – 1,5232. Смесь, состоящую из метанола, воды и ГП ИП-о-К, после экстракции разделяли методом вакуумной ректификации.

Таблица 36 – Четырехступенчатая экстракция ГП ИП-о-К 90 % водным метанолом. Содержание ГП ИП-о-К в исходной смеси 22,2 %.

Степень экстракции	Содержание ГП в экстракте	Коэффициент распределения
1	14,9	1,12
2	7,6	1,14
3	4,1	1,27
4	2,6	1,09

Таблица 37 – Материальный баланс четырехступенчатой экстракции ГП ИП-о-К 90 % водным метанолом. Исходная концентрация ГП ИП-о-К 22,2 %.

Вещество	Исходная смесь		Экстрагент		Экстракт		Рафинат	
	г	масс. %	г	масс. %	г	масс. %	г	масс. %
ИП-о-К	7,61	76,1	-	-	0,34	0,9	7,40	92,4
ГП ИП-о-К	2,22	22,2	-	-	2,11	6,0	0,05	0,6
Метанол	-	-	30,57	90,0	29,60	84,4	0,41	5,1
Вода	-	-	3,05	10,0	2,91	8,3	0,12	1,5
Прочее	0,17	1,7	-	-	0,12	0,3	0,03	0,4
Сумма	10,00	100,0	33,62	100,0	35,08	100,0	8,01	100,0

Принципиальная схема стадий окисления ИПК до ГП и его выделения представлена на рисунках 21 и 22.

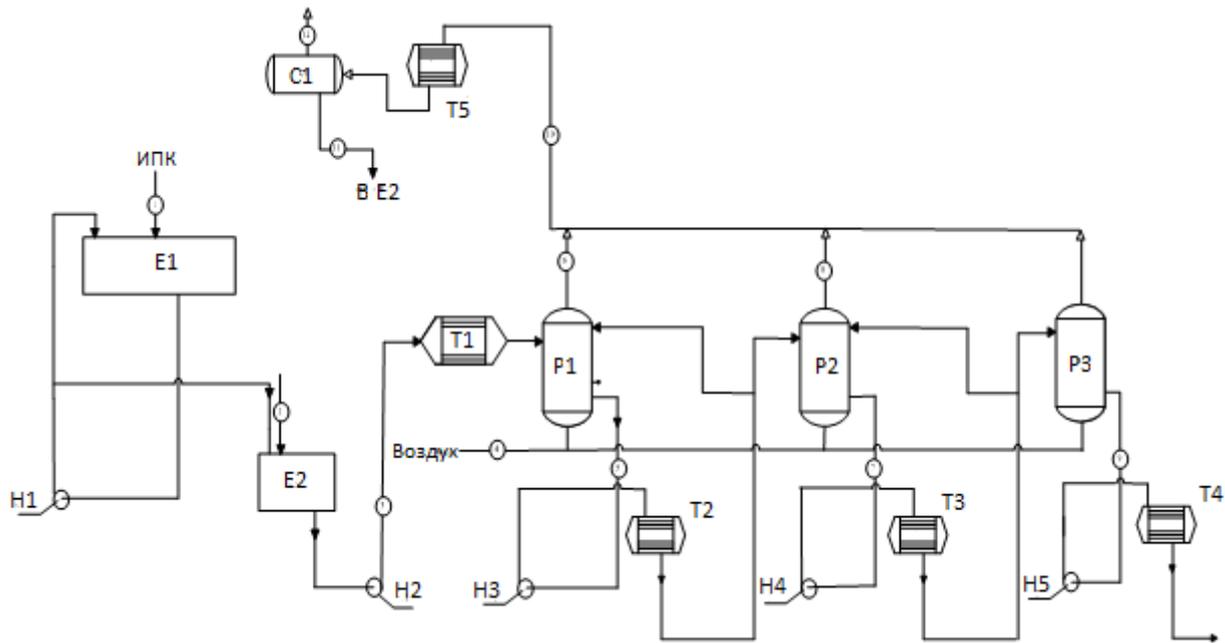


Рис. 21. Принципиальная технологическая схема узла окисления ИПК до ГП.

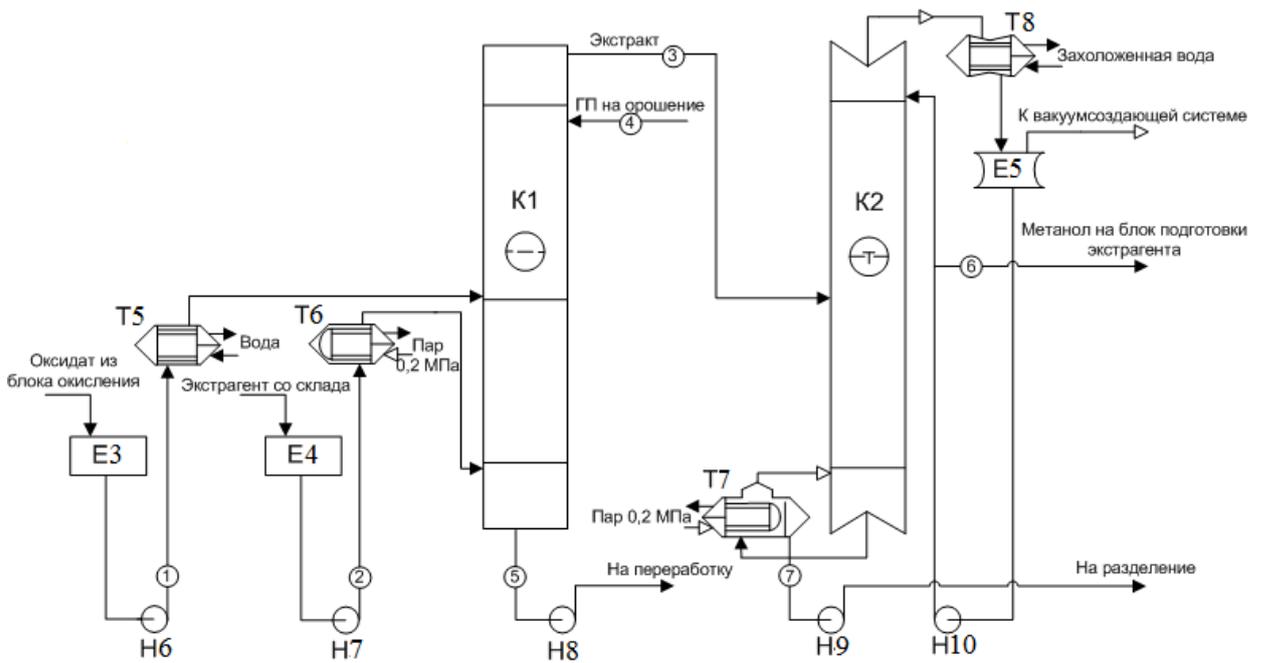


Рис. 22. Принципиальная схема узла выделения ГП ИПК.

Исходный ИПК и катализатор *N*-ГФИ поступают в емкость E1, где происходит перемешивание ИПК и порошкообразного катализатора *N*-ГФИ, которое осуществляется за счет циркуляции смеси насосом Н1. Полученная гомогенная смесь подается насосом Н1 в емкость E2 (рисунок 21).

Из емкости E2 смесь ИПК и катализатора насосом Н2 подается в трубное пространство подогревателя Т1, где нагревается за счёт тепла конденсации водяного пара.

Смесь ИПК и катализатора поступает в реактор Р1, куда также подается компримированный воздух. Затем оксидат насосом Н3 подается в межтрубное пространство водяного холодильника Т2. Часть охлажденного оксидата направляется на рецикл в реактор Р1 для поддержания температуры, другая часть поступает в реактор Р2, куда также подается компримированный воздух. Оксидат из реактора Р2 насосом Н4 подается в межтрубное пространство водяного холодильника Т3. Часть охлажденного оксидата направляется на рецикл в реактор Р2 для поддержания температуры, другая часть поступает в реактор Р3, куда также подается компримированный воздух. Затем оксидат насосом Н5 подается в

межтрубное пространство водяного холодильника Т5, охлаждаясь до комнатной температуры. Оксидат поступает в фильтр Ф1(Ф2), где происходит фильтрация полученного оксидата от катализатора.

Отфильтрованный катализатор направляется на очистку или в рецикл. Оксидат поступает в трубное пространство подогревателя Т6, где нагревается за счёт тепла конденсации водяного пара.

Отходящие газы реакторного блока направляются в межтрубное пространство водяного холодильника Т4, где охлаждаются промышленной водой. Затем поступают в сепаратор С1. Углеводородный конденсат направляется в емкость Е2, отработанный воздух поступает на блок очистки.

Смесь продуктов реакции окисления из реакторного блока поступает в емкость Е3, откуда насосом Н6 через холодильник Т5 подается на питание колонны К1 (рисунок 22). Экстрагент со склада поступает в емкость Е4, откуда насосом Н7 через подогреватель Т6 подается в низ колонны К1. Колонна К1 предназначена для перевода ГП ИПК из оксидатной смеси в метанол путем экстрагирования. Рафинат отводится с низа колонны К1 и поступает на дальнейшую переработку. Экстракт отводится с верха колонны К1 и поступает на разделение в колонну К2. Колонна К2 предназначена для отгонки метанола из экстракта колонны К1. Пары метанола и воды, выходящие с верха колонны К2, конденсируются захлажденной водой в конденсаторе Т8, после чего смесь поступает во флегмовую емкость Е5, из которой насосом Н8 в качестве флегмы подается на орошение колонны К2, а часть смеси (балансовое количество) направляется на блок подготовки экстрагента. Для создания разряжения от емкости Е5 отводится трубопровод к вакуумсоздающей системе.

Кубовый продукт колонны К2 – ИПК, ГП ИПК, побочные продукты окисления, вода и оставшийся метанол – частично поступает в кипятильник Т7, где испаряется при конденсации водяного пара и возвращается обратно в колонну К2 в виде парожидкостной смеси; другая часть кубового продукта поступает на дальнейшее разделение.

В результате последующих процессов (на схеме не показано) гидроперекись будет отделена от воды и часть гидроперекиси будет подана на орошение колонны К1.

Предварительная техно-экономическая оценка (приложение 1) подтвердила перспективность получения ксиленолов совместно с ацетоном гидропероксидным методом.

Завершающей стадией в процессе получения ксиленолов является кислотное разложение ГП ИПК с образованием ксиленола и ацетона. Данная стадия также изучалась на примере ИП-о-К и его ГП. Методика проведения кислотного разложения представлена в экспериментальной части.

Для разложения ГП применяют сильные кислоты. Слабые кислоты вызывают разложение ГП только при длительном нагревании до 100-120 °С и значительном расходе кислоты [3,106]. В промышленности преимущественно используют серную кислоту. Кроме серной кислоты в патентной литературе часто упоминают об использовании и некоторых других кислот, например фенолдисульфокислот, алкилфенолсульфокислот и др. Эти варианты не имеют принципиальных преимуществ перед разложением серной кислотой. Общим недостатком, присущим разложению с помощью любых растворимых кислот и солей, является необходимость нейтрализации реакционной массы и выведения из нее солей, чтобы исключить коррозию и выпадение осадков в ректификационной аппаратуре. К тому же на нейтрализацию приходится расходовать щелочь или соду. При нейтрализации и промывке образуются сточные воды, содержащие фенол и соли.

Применение твердых кислот органического и неорганического происхождения исключает стадию нейтрализации и промывки, позволяет подавать на ректификацию практически безводную реакционную массу. В числе твердых катализаторов уделялось внимание сильным катионитам, твердым неорганическим кислотам. Они обладают высокой устойчивостью к окислителям [3,106].

В качестве катализатора была использована концентрированная серная кислота, которая является доступным катализатором, не требующим регенерации, и легко выводится из системы.

Известно, что рациональным является добавление катализатора в количестве 0,5 % масс. от загрузки ГП ИП-о-К. Повышение концентрации катализатора приводит к увеличению скорости процесса, но является неприемлемым, так как образуется большое количество продуктов осмоления. За ходом реакции кислотного разложения ГП ИП-о-К следили по его расходу с использованием йодометрического титрования.

Выход 3,4-ксиленола составил 90,7 %, а ацетона – 85,3 % на загруженный ГП (таблица 38). Структура соединения была подтверждена с помощью ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии.

На ИК-спектре (рисунок 23) были обнаружены характеристические полосы: в области частот более 3000 см^{-1} имеется пик, соответствующий С–Н-связям в ароматическом кольце. Валентные колебания С=C связей бензольного кольца характеризуются полосами $1587,33$, $1497,11\text{ см}^{-1}$. Присутствие ОН-группы подтверждается характеристическими полосами $3222,7$, $1327,42$ и $1240,64\text{ см}^{-1}$. На наличие замещения в бензольном кольце указывает поглощение в области частот от 2000 до 1600 см^{-1} (серия полос). Наличие метильных групп в этом соединении подтверждается полосами деформационных симметричных колебаний $1460,62\text{ см}^{-1}$ и $1378,09\text{ см}^{-1}$. Замещение 1,2,4 подтверждается наличием полосы $851,97\text{ см}^{-1}$ и $809,76\text{ см}^{-1}$.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 8,95 с (1H, ОН); 6,88 д (1H, H-5, $^3J = 8,02$); 6,56 д (1H, H-2, $^4J = 2,92$); 6,47 д. д (1H, H-6, $^3J = 8,02$, $^4J = 2,92$); 2,12 с (3H, 3-CH₃); 2,08 с (3H, 4-CH₃) приведен на рисунке 24.

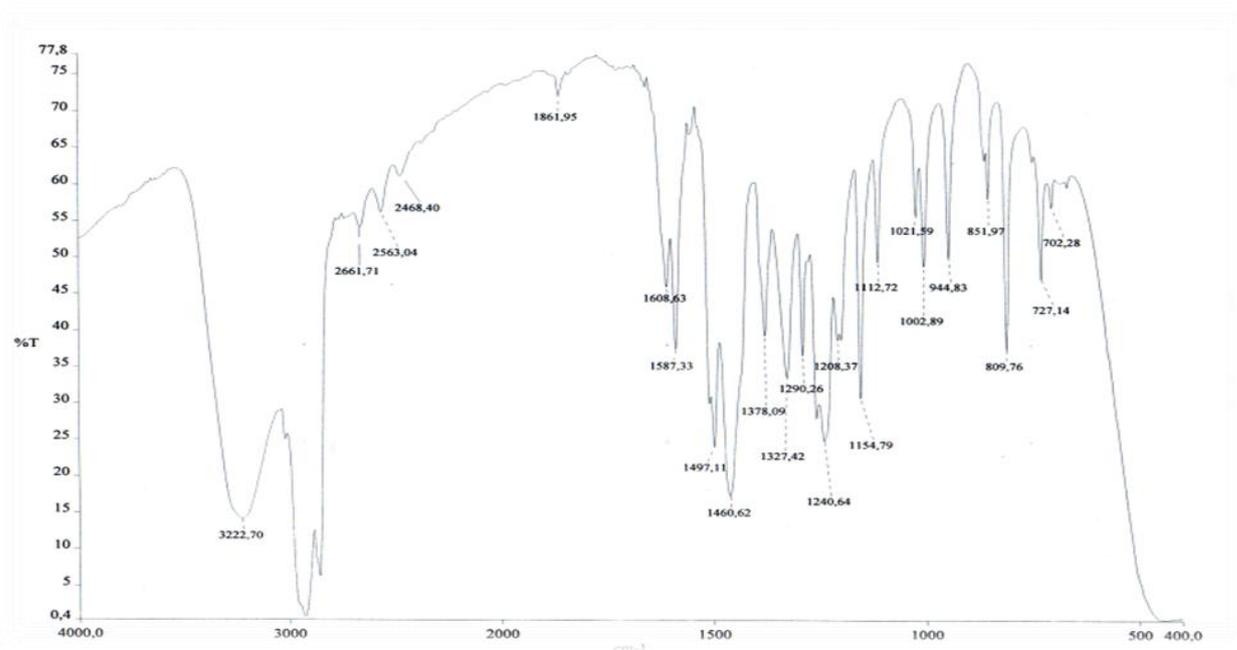


Рис. 23. ИК-спектр 3,4-ксиленола.

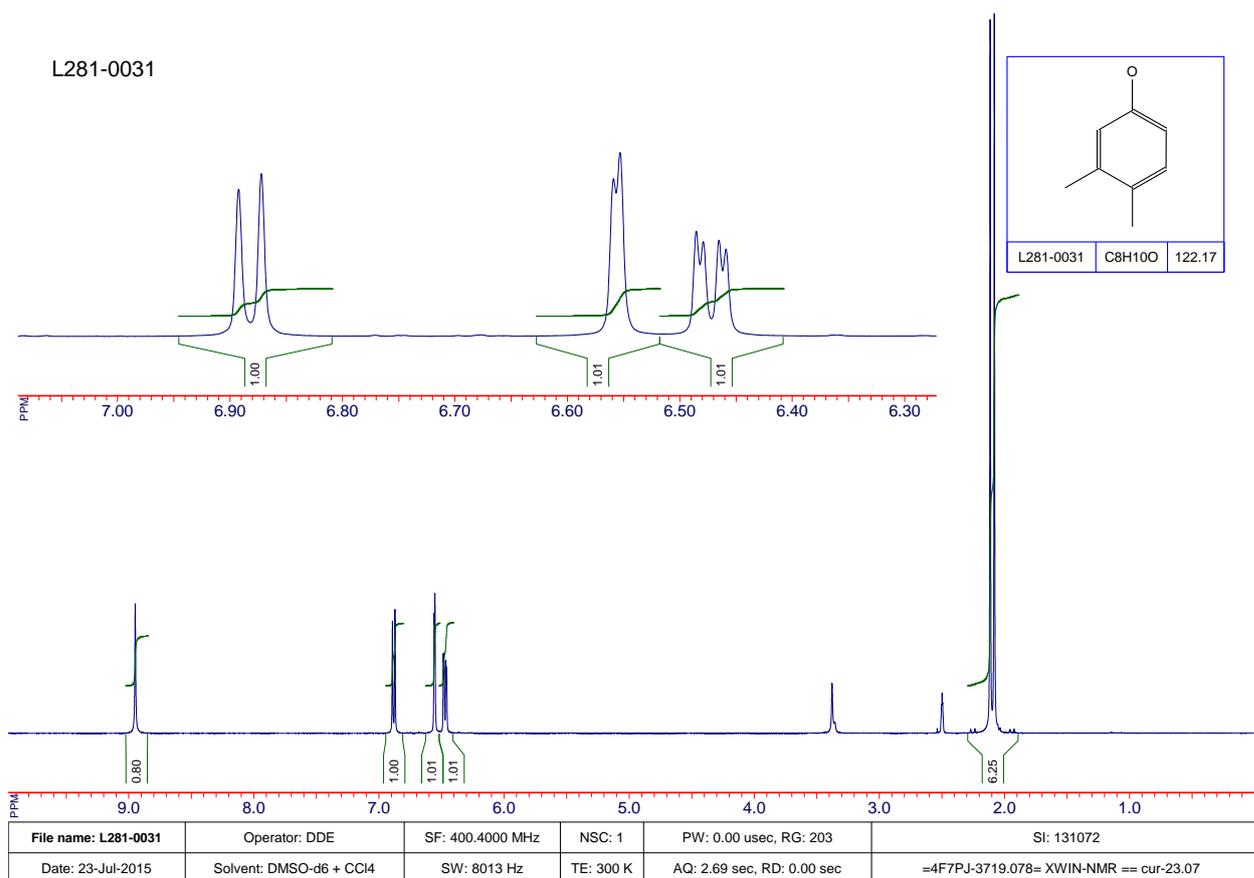
Рис. 24. ЯМР ¹H спектр 3,4-ксиленола.

Таблица 38 – Материальный баланс кислотного разложения ГП ИП-о-К. Температура реакции 20 °С, время реакции 1 ч.

Вещество	Загружено		Получено		Выход на загруженный ГП ИП-о-К, % масс.
	г	% масс	г	% масс	
ИП-о-К	27,4	77,6	27,4	77,6	-
ГП ИП-о-К	7,8	22,1	-	-	-
Ацетон	-	-	2,3	6,5	85,3
Серная кислота	0,1	0,3	0,1	0,3	-
3,4-Ксиленол	-	-	4,8	13,6	90,7
Побочные продукты	-	-	0,5	1,4	-
Потери	-	-	0,2	0,6	-
Всего	35,3	100 %	35,3	100 %	-

Аналогичные эксперименты по кислотному разложению ГП ИП-м-К и ИП-о-К подтвердили возможность получения ксиленолов и ацетона с выходом 85-90 %.

Основные результаты работы и выводы

1. Разработаны научные основы химии и технологии 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 : H_2SO_4 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-*o*-К) и 5-изопропил-1,2-диметилбензол (ИП-*m*-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-*o*-К > ИП-*m*-К > ИП-*n*-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-*o*-К был выделен *трет*-ГП с концентрацией 95-97 %.

9. Синтезирован 3,4-ксиленол и ацетон кислотным разложением *трет*-ГП ИП-*o*-К с выходом 90-95 %. Кислотное разложение ИП-*n*-К и ИП-*m*-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.

Список использованных источников

- 1 Харлампович, Г.Д. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
- 2 Закошанский В.М. Фенол и ацетон. Анализ технологии, кинетики и механизма основных реакций. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009. 608 с.
- 3 Лебедев Н.Н., Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза М. Химия, 1988. 522 с.
- 4 Дорогочинский, А.З., Епифанова А.Г., Брук А.Ю. Изучение ингибирующего влияния некоторых примесей в изопропилбензоле на скорость и селективность процесса окисления его в гидроперекись // Известия центра высшей школы. Естественные науки. 1984. №3. С. 34 – 38.
- 5 Симанов, В.А. Немцов Н.Н. Влияние побочных продуктов на процесс окисления изопропилбензола // Журнал органической химии. 1960. №. 32. С. 58-61.
- 6 Паничева, Л.П. Турнаева Е.А., Паничев С.А. Юффа А.Я. Каталитическая активность мицелярной формы катионных ПАВ при окислении кумола молекулярным кислородом // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 4. С. 289-293.
- 7 Паничева, Л.П. Турнаева Е.А., Паничев С.А. Юффа А.Я. Механизм каталитической активности алкилкарбосилатов натрия в эмульсионном окислении кумола молекулярным кислородом // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 3. С. 179-184.
- 8 Цысковский, В.К. Особенности реакции окисления углеводородов в гидроперекиси, катализированной солями металлов / В.К. Цысковский, Ю.Л. Москович // Кинетика и катализ. 1974. №6. С. 25-26.
- 9 Стоянова, Л.Ф. Интенсификация процесса окисления изопропилбензола до гидропероксида: автореф. дис. ... канд. хим. Наук. Казань, 1997. 18 с.

10 Петкевич Т.С., Коваленко Н.А., Мицкевич Н.И. Окисление кумола в присутствии иминдиуксусных комплексов кобальта и марганца, закрепленных на силикагеле // Изв. АН БССР. 1986. №5. С. 20-24

11 Тавядян Л.А., Тоникян А.К. Катализ реакций жидкофазного окисления этилбензола и изопропилбензола металлокомплексными соединениями азотсодержащего угля // Арм. Хим. Жкрн. 1987. Т 40. № 10. С. 1711-1720

12 Недосенко, А.В. Окисление изопропилбензола в присутствии смешанных катализаторов / А.В. Недосенко, К.А. Червинский // Хим. промышленность. – 1971. – №7. – С. 25 – 26.

13 Червинский К.А., Недосенко Л.В. Окисление изопропилбензола до гидроперекиси в присутствии смешанных солевых катализаторов // Химическая промышленность. 1970. Т 46. № 9. С. 658-660.

14 Ma Y., Zheng B., Li F. Initiation of Metal Salts for oxidation of Cumene in Liquid Phase by Air // Shiyou Huahong. 1986. V. 15. № 12. P. 743-749.

15 Качиналвили М.В., Курамшин Э.М. Влияние макроциклических полиэфиров на каталитическое окисление кумола // Журнал прикладной химии. 1989. Т. 62. № 7. С. 1681-1684.

16 Опейда, И.А. Залевская Н.М. Особенности окисления кумола в присутствии галогенидов алкиламмония // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 2. С. 116-122.

17 Опейда, И.А., Помещенко А.И., Ефимова И.В. Радиально-цепное окисление в присутствии супрамолекулярных систем, содержащих супероксид-анион // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. № 11. С. 1976-1979.

18 Космачева Т.Г., Водоплянова А.Е. Окислительное превращение кумола в присутствии производных ферроцена // Изв. АН БССР. 1986. № 5. С. 28-32

19 Опейда, И.А., Залевская Н.М., Туровская Е.Н. Окисление кумола в присутствии иницирующей системы пероксид бензоила – тетраалкиламмонийиодид // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 5. С. 358 – 363.

20 Скороходова Т.С., Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е. Изучение реакционной способности нанопорошков меди в модельной реакции окисления изопропилбензола // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. №. 5. С. 767-771.

21 Козлов С.К., Аллам Л.В., Потехин В.М. Окисление кумола в присутствии внутрикомплексных соединений цинка, активированных 1,10-фенантролином // Журнал органической химии. 1982. Т. 52. №. 2. С. 400-404

22 Козлов С.К., Товстохатко Ф.И., Потехин В.М. Кинетика процесса окисления изопропилбензола в присутствии каталитической системы нафтенат цинка – 1,10-фенантролин // Журнал прикладной химии. 1986. Т. 52. № 6. С. 1378-1380.

23 Ларин Л.В., Егорова Е.В., Ананьева Е.А. Современное состояние и перспективы развития процесса совместного получения фенола и ацетона // Вестник МИТХТ. 2008. Т.3. № 3. С. 52-59.

24 Hua J., Ding J. A New Sodium Hydroxide/Sodium Chloride Catalyst Mixture for Liquid-Phase Oxidation of Cumene // Huadong Xueyuan Xuebao. 1983. № 1. P. 37-50.

25 Опейда И.А., Залевская Н.М. Исследования каталитической активности тетраэтиламмонийбензоата в реакции окисления кумола // Нефтехимия. 1992. Т. 32. № 6. С. 509-514.

26 Production of Alkyl Hydroperoxide: Pat. JP 4018067 A2 Japan, Appl. No. JP19900120516. Patented Jan. 22 1992.

27 Beaune O., Finiels A. Zeolite Effect on the Oxidation of Hydrocarbons with Irradiated Titanium Oxide (TiO₂) Semiconductor // J Chem. Soc., Chem. Commun. 1992. №22. P. 1649-1650

28 Kosmacheva T.G., Agabekov V.E. The Effect of Catalysis on the Oxidative Transformation of Isopropylbenzene // *Izv. Khim.* 1986. № 18. P. 632-638.

29 Козлов С.К., Товстоухатко Ф.И., Потехин В.М. Влияние природы и строения *N*-гетероциклического активатора в составе комплексного катализатора на кинетику окисления изопропилбензола // *Журнал прикладной химии.* 1986. Т. 59. № 6. С. 1381-1384

30 Козлов С.К., Потехин В.М. Закономерности каталитического окисления кумола в присутствии фенантролиновых моноаддуктов цинка (II) // *Журнал прикладной химии.* 1986. Т.59. №6. С. 1397-1401.

31 Козлов С.К., Товстоухатко Ф.И., Потехин В.М. Окисление изопропилбензола в присутствии соединений цинка и кадмия // *Журнал прикладной химии.* 1985. Т. 58. № 12. С. 2696-2701

32 Ананьева, Е.А., Егорова Е.В., Ларин Л.В. Современное состояние и перспективы развития процессов получения фенола. I. Обзор рынка и современное состояние процессов получения фенола // *Вестник МИТХТ.* 2007. Т.2. № 2. С. 27-43.

33 Continuous process for preparing cumene hydroperoxide: Пат. 3907901 США, 1975.

34 Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Плахтинский В.В., Шетнев А.А., Кошель С.Г., Данилова О.А. Интенсификация процесса окисления этилбензола // *Химическая технология.* 2009. Т. 10, № 12. С. 719-721.

35 Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Ершова А.А., Струнова Ю.М. Жидкофазное окисление *n*-цимола до гидропероксида // *Известия вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54, №. 11. С. 146-147.

36. Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Хренова В.В. Синтез цимолов алкилированием толуола изопропиловым

спиртом // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54, №. 9. С. 27-29.

37. Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Иванова А.А., Кошель Г.Н., Хренова В.В., Кириллова Н.Н. Жидкофазное окисление смеси изомеров изопропилтолуола до гидропероксидов // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55, №. 11. С. 26-28.

38. Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Иванова А.А., Плахтинский В.В., Кошель Г.Н. Квантово-химические расчеты реакций жидкофазного окисления этилбензола и изопропилбензола до гидропероксидов в присутствии фталимидных катализаторов// Известия вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55, №. 12. С. 52-54.

39. Serif G. S., Hunt C. F., Bourns A. N. Liquid-phase oxidation of *p*-cumene: nature of intermediate hydroperoxides and relative activity of the alkyl groups // Can. J. Chem. 1953. Vol. 31. P. 1229-1238.

40 Харлампович Г.Д., Шуб Г.А., Орлова О.С. Окисление цимолов различного изомерного состава. В кн.: Кислородсодержащие соединения из нефтяного сырья. // Труды НИИнефтехим. 1970. №. 2. С. 44-47.

41 Харлампович Г.Д., Хангай З.К., Московских В.В. Исследование состава продуктов, получаемых при окислении цимолов.- В кн.: Кислородсодержащие соединения из нефтяного сырья. // Труды НИИнефтехим. 1970. №. 2. С. 40-44.

42 Бондаренко А.В., Фарберов М.И., Засова В.А., Веденева Н.В. Окисление изопропил-*мета*-ксилола // Журнал прикладной химии. 1966. №2. С. 404-409.

43 Краткая химическая энциклопедия т. 1-5. Под ред. И.Л. Кнунянца, М.: «Советская энциклопедия», 1961-1967 гг.

44 Постнова М.В., Румянцева Ю.Б., Лебедева Н.В., Курганова Е.А., Кошель Г.Н. Синтез 2-гидрокси-5-бифенилкарбоновой кислоты на основе *n*-крезола // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55, №. 12. С. 122-125.

45. Ishii, Y., Sakaguchi, S., and Iwahama, T. Innovation of Hydrocarbon Oxidation with Molecular Oxygen and Related Reactions // *Adv. Synth. Catal.* 2001. № 343 (5). P. 393-427.

46. Koshino N., Cai Y., Espenson J.H. Kinetic Study of the Phthalimide *N*-Oxyl (PINO) Radical in Acetic Acid. Hydrogen Abstraction from C-H Bonds and Evaluation of O-H Bond Dissociation Energy of *N*-Hydroxyphthalimide // *J. Phys. Chem., A*. 2003. № 107. P. 4262-4267 .

47. Hermans I., Vereecken L., Jacobs P.A., Peeters J. Mechanism of the catalytic oxidation of hydrocarbons by *N*-hydroxyphthalimide: a theoretical study // *Chem. Commun.* 2004. № 9. P. 1140-1141.

48. Ishii Y., Sakaguchi S. A new strategy for alkane oxidation with O₂ using *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) as a radical catalyst // *Catalysis Surveys from Japan*. 1999. № 3, P. 27-35.

49. Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Смирнова Е.В. Жидкофазное окисление *n*-цимола до гидропероксида в присутствии *N*-гидроксифталимида // *Химическая промышленность сегодня*. 2012. № 4. С. 20-25.

50. Recupero F., Punta C.. Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide // *Chem. Rev.* 2007. № 107. P. 3800-3842.

51. Sheldon R.A., Arends I.W.C.E. Selective catalytic aerobic oxidation of substituted ethylbenzenes under mild conditions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006. № 251, 155-160.

52. Wei Deng, Yan-ping Wan, Hui Jiang, Wei-Ping Luo, Ze Tan, Qing Jiang, Can-Cheng Guo. Metal-Free Allylic Oxidation with Molecular Oxygen Catalyzed by g-C₃N₄ and *N*-Hydroxyphthalimide // *Catal. Lett.* 2014. № 144 (2), P. 333-339

53 Gambarotti, C.; Punta, C.; Recupero, F. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons: Weinheim, 2005; <http://dx.doi.org/10.1002/047084289X.rn00598>.

54 Minisci, F., Punta, C.; Recupero, F. Mechanisms of the aerobic oxidations catalyzed by N-hydroxyderivatives: Enthalpic, polar and solvent effects, "molecule-induced homolysis" and synthetic involvements // J. Mol. Catal. A. 2006. № 251, P. 129-149.

55 Ishii, Y.; Sakaguchi S. In Modern Oxidation Methods; Backvall, J.- E., Eds.; Wiley-VCH: New York, 2004; p 119.

56 Sheldon, R. A.; Arends, I. W. C. E. "Organocatalytic Oxidations Mediated by Nitroxyl Radicals // Adv. Synth. Catal. 2004. № 346, P. 1051-1071.

57 Masui, M.; Hara, S.; Ueshima, T.; Kawaguchi, T.; Ozaki, S. Anodic oxidation of compounds having benzylic or allylic carbon and α -carbon to hetero atom using *N*-hydroxyphthalimide as a mediator // Chem. Pharm. Bull. 1983. № 31, P. 4209-4211.

58 Masui, M.; Rosomi, K.; Tsuchida, K.; Ozaki, S. Reactivity of Phthalimide-*N*-oxyl: A kinetic Study // Chem. Pharm. Bull. 1985. № 35. P. 4798-4802.

59 Masui, M.; Hara, S.; Ozaki, S. Anodic Oxidation of Amides and Lactams Using *N*-Hydroxyphthalimide as a Mediator // Chem. Pharm. Bull. 1986. № 34, P. 975-979.

60 Masui, M.; Kawaguchi, T.; Ozaki, S. A simple and effective electrocatalytic deprotection of the 4-phenyl-1,3-dioxolane protecting group // Chem. Commun. 1985. № 21 P. 1484.

61 Masui, M.; Kawaguchi, T.; Yoshida, S.; Ozaki, S. A simple electrochemical oxidation of aldehyde acetals to esters in neutral solution // Chem. Pharm. Bull. 1986. № 34, P. 1837-1839.

62. Amorati R., Lucarini M., Mugnaini V., Pedulli G.F. Hydroxylamines as Oxidation Catalysts: Thermochemical and Kinetic Studies // J. Org. Chem. 2003. № 68. P. 1747-1754.

63. Опейда И.А., Компанец М.А., Куц О.В., Ястребова Е.Г. О роли *N*-гидроксифталимида в реакциях окисления алкиларенов молекулярным кислородом // Нефтехимия. 2009. № 49 (5). P. 409-412.

64. Denisov E.T., Afanas'ev I.B., Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology, Published: March 29, 2005 by CRC Press s (an imprint of Taylor & Francis Group): Boca Raton, FL, 2005

65. 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

66. Ishii Y., Nakayama K., Takeno M., Sakaguchi S., Iwahama T. Nishiyama Y. A novel Catalysis of *N*-hydroxyphthalimide in the oxidation of Organic Substrates by Molecular oxygen // J. Org. Chem. 1995. № 60, P. 3934-3935.

67. Novikova K.V., Kompanets M.O., Kushch O.V., Kobzev S.P., Khliestov M.M., Opeida I.O. Substituted *N*-hydroxyphthalimides as oxidation catalysts // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2011. № 103. P. 31-40.

68. Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Екимова И.Д., Лебедева Н.В., Кошель С.Г., Плахтинский В.В. Катализ в промышленности. 2010. № 3. С. 26-30.

69. Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Плахтинский В.В., Кошель С.Г. Жидкофазное окисление изопропилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида // Катализ в промышленности. 2012. № 1. С. 7-11.

70. Способ получения гидропероксидов алкилароматических углеводов: Патент 2404161 Рос. Федерация; № 2009111759/04; заявл. 30.03.09; опубл. 20.11.10, бюл. № 32, 4 с.

71. Kasperczyk K., Orlińska B., Zawadiak J. Aerobic oxidation of cumene catalysed by 4-alkyloxycarbonyl-*N*-hydroxyphthalimide // Cent Eur J Chem. 2014. № 12 (11). P. 1176-1183.

72. Melone L., Prosperini S., Ercole G., Pastori N., Punta C. Is it possible to implement *N*-hydroxyphthalimide homogeneous catalysis for industrial

applications? A case study of cumene aerobic oxidation // *J Chem Technol Biotechnol*. 2014. № 89 (9). P. 1370-1378.

73. Krongauz V.V., O'Connell J.F., Ling M.T. Kinetics of catalyst-free thermal and photo-oxidation // *J Therm Anal Calorim*, 2014. № 116 (3), P. 1285-1287.

74. Orlińska B., Zawadiak J. Aerobic oxidation of isopropylaromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalyzed by N-hydroxyphthalimide // *Reac Kinet Mech Cat*. 2013. № 110. P. 15-30.

75. Fukuda O., Sakaguchi S., Ishii Y. Preparation of Hydroperoxides by N-Hydroxyphthalimide-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alkylbenzenes and Hydroaromatic Compounds and Its Application // *Adv Synth Catal*. 2001. № 343 (8), P. 809-815.

76. Method for producing aromatic alcohols, especially phenol: Патент 6720462 US; № US 10/239,185; заявл. 22.03.01; опубл. 13.04.04; 10 с.

77 Кошель Г.Н., Нестерова Т.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Иванова А.А. Цимолы. 4. Получение крезолов и их применение // *Вестник МИТХТ*. 2012. Т. 7. № 6. С. 56-59.

78 МОРАС 2012 [Электронный ресурс] // URL: <http://openmorac.net/МОРАС2012.html> (Дата обращения 01.02.2014)

79. Granovsky A. A., Firefly version 7.1G. [Электронный ресурс] // URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html> (Дата обращения 01.02.2014)

80. Computational chemistry comparison database. [Электронный ресурс] // URL: <http://openmorac.net/МОРАС2012.html>

81. Топчиев А.В., Завгородний С.В., Крючков В.Г. Реакции алкилирования органических соединений олефинами М.: АН СССР, 1962. 64 С.

82. 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.

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

84. Матиенко Л.И., Мосолова Л.А., Заиков Г.Е. Селективное каталитическое окисление углеводородов. Новые перспективы // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 228-247.

85. Назимок В.Ф., Овчинников В.И., Потехин В.М. Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов. М.: Химия, 1987. 240 с.

86. Способ получения гидропероксидов окислением: Заявка 1006099 ЕВП, опубл. 02.11.2000.

87 Bhattacharya A. Kinetic modeling of liquid phase autoxidation of cumene // Chem. Eng. J. 2008. № 137. P. 308-319.

88 Stewart J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods VI: More Modifications to the NDDO Approximations and Re-optimization of Parameters // J. Mol. Mod. 2013. № 1:32, P. 19.

89 Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // J. Mol. Model. 2007. № 13. P. 1173-1213.

90 Патент РФ 2186767 (2002)

91 Sapunov V. N., Koshel' G. N., Rumyantseva Yu. B., Kurganova E. A., Kukushkina N. D. The Role of *N*-Hydroxyphthalimide in the Reaction Mechanism of Liquid-Phase Oxidation of *p*-Cymene // Petroleum Chemistry. 2013. V. 53. №. 3. P. 171–176.

92. Chianese A. A mathematical model of a bubble column reactor for the cumene oxidation // Chem. Eng. Commun. 1982. №. 17. P. 261-271.

93 Schmid, R., Sapunov, V. N. Non-formal kinetics: in search for chemical reaction pathways // Monographs in Modern Chemistry. 1982. V. 14, P. 65-67.

94. Hermans I., Jacobs P. Peeters J. Pronounced non-Arrhenius behavior of hydrogen-abstractions from toluene and derivatives by phthalimide-*N*-oxyl

radicals: a theoretical study. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. № 10. P. 1125-1132.

95. Hattori K., Tanaka Y., Suzuki H., Ikawa T., Kubota H. Kinetics of liquid phase oxidation of cumene in bubble column // J. Chem. Eng. Japan. 1970. № 3. P. 72-78.

96. Makgwanea P.R., Harmsea N.I., Fergb E.E., Zeeli B.. Selective oxidation of *p*-cymene catalyzed by VPO catalyst: Process performance and kinetics studies // Chemical Engineering Journal. 2010. № 162. P. 341-349.

97. Orlinska B. *N*-Hydroxyphthalimide in combination with Cu(II), Co(II) or Mn(II) salts as catalytic systems for the oxidation of isopropyl-aromatic hydrocarbons with oxygen. // Tetrahedron Letters. 2010. №. 51. P. 4100-4102.

98. Hermans I., Jacobsa P., Peeters J. Autoxidation catalysis with *N*-hydroxyimides: more-reactive radicals or just more radicals? // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. № 9. P. 686-690

99 Opeida I. O., Litvinov YU. E., Kushch O. V., Kompanets M. O., Shendrik O. M. Kinetic Studies of Acenaphthene Oxidation Catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide. // International Journal of Chemical Kinetics. 2013. № 45 (9). P. 514-524.

100. Benderskii, V. A., Goldanskii, V. I. Tunnelling of heavy particles in the low temperature chemistry. // International Reviews in Physical Chemistry. 1992. № 11 (1). P. 1-70.

101. Koshino N., Cai Y., Espenson J.H. Kinetic Study of the Phthalimide *N*-Oxyl (PINO) Radical in Acetic Acid. Hydrogen Abstraction from C-H Bonds and Evaluation of O-H Bond Dissociation Energy of *N*-Hydroxyphthalimide. // J. Phys. Chem. A. 2003. № 107. P. 4262-4267.

102. Coseri S. Phthalimide-*N*-oxyl (PINO) Radical, a Powerful Catalytic Agent: Its Generation and Versatility Towards Various Organic Substrates. // Catalysis Reviews. 2009. № 51. P. 218-292.

103. Neuenschwander U. Aerobic oxidation of olefins, in particular terpenes. A dissertation for the degree of doctor of science. 2011.

104. Kharasch M., Fono A., Nudenberg W. Free Radicals in Organic Synthesis // J. Org. Chem. 1951. №. 16, P. 113-116.

105. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Наука, 1963. 200 с.

106. Харлампович Г. Д., Шуб Г. А., Орлова О. С. Щелочная экстракция гидропероксидов // Журнал прикладной химии. 1972. Т.45. № 8. С. 1799-1801.

107. Харлампович Г. Д., Орлова О. С., Шуб Г. А. Выделение и кислотное разложение гидропероксида изопропилбензола // Журнал прикладной химии. 1974. Т.45. № 8. С. 1763-1766.

Основные технико-экономические показатели производства 3,4-ксиленола и ацетона гидропероксидным методом.

Наименование показателей	Значение
1 Годовой выпуск продукции:	10000
а) в натуральном выражении, тонн	
б) по полной себестоимости, тыс. руб.	3580
в) в оптовых ценах без НДС, тыс. руб.	4120
г) в оптовых ценах с НДС, тыс. руб.	4860
2 Капитальные вложения в основные производственные фонды, тыс. руб.	533
3 Нормируемые оборотные средства, тыс. руб.	379
4 Годовая прибыль от реализации продукции, тыс. руб.	537
4 Рентабельность производства, %	72
5 Эксплуатационные затраты на производство, тыс. руб.	95
6 Рентабельность продукции, %	15
7 Оптовая цена 1 тонны продукта (с НДС), руб.	480
8 Численность ППП, чел.	120
9 Эффективность инвестиций:	
а) чистая дисконтированная стоимость, тыс. руб.	1986
б) внутренняя норма прибыли, %	79
в) срок окупаемости, год	1,3