Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет»

На правах рукописи

Яркина Елизавета Михайловна

Гидропероксидный метод получения *пара-трет*-бутилфенола совместно с ацетоном

2.6.10. Технология органических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель Курганова Екатерина Анатольевна доктор химических наук, доцент

Оглавление

Введение
1 Литературный обзор10
1.1 Алкилфенолы (в том числе пара-трет-бутилфенол): области применения
и методы получения10
1.1.1 Области применения алкилфенолов10
1.1.2 Способы получения алкилфенолов12
1.1.2.1 Выделение алкилфенолов из каменноугольной смолы12
1.1.2.2 Выделение алкилфенолов из лигнина
1.1.2.3 Получение пара-трет-бутилфенола на основе реакций тонкого
органического синтеза15
1.1.2.4 Синтез пара-трет-бутилфенола алкилированием фенола
изобутиленом и трет-бутанолом19
1.1.2.5 Гидропероксидный способ получения пара-трет-
бутилфенола24
1.2. Аэробное окисление алкилароматических углеводородов до
гидропероксидов, катализируемое N -гидроксифталимидом
2 Экспериментальная часть32
2.1. Характеристика исходных веществ
2.2 Методики проведения экспериментов
2.2.1 Методики алкилирования кумола32
2.2.2 Методика синтеза <i>N</i> -гидроксифталимида35
2.2.3 Жидкофазное окисления пара-трет-бутилкумола в проточно-
замкнутой системе36
2.2.4 Жидкофазное окисление пара-трет-бутилкумола кислородом воздуха
под давлением
2.2.5 Очистка третичного гидропероксида пара-трет-бутилкумола от
примеси катализатора40
2.2.6 Кислотное разложение гидропероксида пара-трет-бутилкумола40

2.3 Методики проведения анализов
2.3.1 Хроматографический анализ
2.3.2 ИК-спектроскопия
2.3.3 ЯМР ¹ Н-спектроскопия
2.3.4 ЯМР ¹³ С-спектроскопия
2.3.5 Тонкослойная хроматография42
2.3.6 Определение содержания гидропероксида
2.4 Методика квантово-химических расчетов
3 Результаты и их обсуждение
3.1 Синтез <i>пара-трет</i> -бутилкумола
3.2 Аэробное жидкофазное окисление пара-трет-бутилкумола до третичного
гидропероксида54
3.2.1 Изучение влияния технологических параметров на процесс окисления
пара-трет-бутилкумола54
3.2.2 Исследование кинетических закономерностей и составление
математической модели процесса жидкофазного аэробного окисления пара-
<i>трет</i> -бутилкумола в присутствии <i>N</i> -гидроксифталимида67
3.3 Кислотное разложение третичного гидропероксида пара-трет-
бутилкумола до пара-трет-бутилфенола и ацетона82
3.3.1 Закономерности кислотного разложения гидропероксида пара-трет-
бутилкумола в среде углеводорода83
3.3.2 Закономерности кислотного разложения гидропероксида пара-трет-
бутилкумола в среде ацетона
3.3.3 Кинетическая модель реакции кислотного разложения гидропероксида
пара-трет-бутилкумола в среде ацетона
Заключение
Список сокращений и условных обозначений
Список литературы101

Введение

Актуальность темы исследования. *пара-трет*-Бутилфенол (*п*-ТБФ) является одним из основных гомологов фенола, используемых в качестве полупродукта основного органического синтеза. Сфера его применения постоянно расширяется, охватывая производство антиоксидантов, пестицидов, каучуков, лаков, красок, и в последнее время фармацевтических препаратов. Перспективными направлениями использования *п*-ТБФ являются производство фенольной смолы 2402, применяемой в клееных изделиях из кожи, а также получение на его основе таких соединений, как каликсарены и 4-*трет*-бутилпирокатехин.

В промышленности синтез *n*-ТБФ осуществляется алкилированием фенола изобутиленом в присутствии ионообменных смол типа КУ, а в последнее время с использованием макропористых сульфокатионитов типа Amberlyst при температуре 100-110 °C. Недостатком данного метода является низкая селективность (70-75 %) образования *n*-ТБФ, при этом наряду с *n*-ТБФ образуются *орто*- и *мета*-изомеры *трет*-бутилфенола. Последние, как известно, имеют близкие с *n*-ТБФ температуры кипения, что существенно затрудняет выделение *n*-ТБФ из реакционной смеси с достаточно высокой степенью чистоты. При синтезе *n*-ТБФ алкилированием фенола *трет*-бутиловым спиртом (ТБС) на различных гетерогенных катализаторах также не удается избежать образования *орто-трет*-бутилфенола.

Устранить отмеченные выше недостатки действующего производства n-ТБФ практически невозможно. В тоже время как наиболее перспективным и экономически предпочтительным путем решения указанной проблемы можно считать реализацию промышленных условиях так называемого гидропероксидного метода получения n-ТБ Φ на основе окисления nара-mреmбутилкумола (*n*-ТБК), состоящего п-ТБК ИЗ трех стадий: синтез алкилированием кумола ТБС спиртом в присутствии серной кислоты, окисление *n*-ТБК до третичного гидропероксида (*mpem*-ГП) и последующее кислотной разложение в n-ТБФ и ацетон. Этот путь получения n-ТБФ до сих пор в нефтехимическом синтезе не реализован. Связано это прежде всего с трудностью получения n-ТБК, низкой скорости и селективностью его окисления до ГП n-ТБК. В этой связи актуальность проведения комплекса исследований направленных на разработку научных основ химии и технологии получения n-ТБФ гидропероксидным методом не вызывает сомнений.

Исследования проводились в рамках программы УМНИК фонда содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере (Договор № 13780ГУ/2018 от 02 апреля 2019 г.).

Степень разработанности темы исследования. Гидропероксидное аэробное окисления *n*-ТБК до гидропероксида является ключевой стадией гидропероксидного метода получения метода получения *n*-ТБФ, этот метод получения *n*-ТБФ является аналогией кумольного способа получения фенола и существенно расширяет потенциальные возможности последнего. Как известно, кумольный метод получения фенола, основоположниками которого являлись российские учёные – П.Г. Сергеев, Б.Д. Кружалов, Р.Ю. Удрис, М.С. Немцов и Б.И. Голованенко получил распространение во многих странах и до сих пор занимает доминирующее положение в общем балансе мирового производства фенола, которое превышает 15 млн. т в год. Основополагающие химико-технологические аспекты этого уникального процесса учтены при выполнении данной работы.

Среди известных В настоящее время методов исследования направленных на усовершенствование процессов окисления углеводородов до гидропероксидов (ГП) особый интерес представляет метод интенсификации окисления алкиларенов до гидропероксидов, который заключается в использовании органических соединений таких как *N*-гидроксифталимид $(N-\Gamma\Phi И)$ его производных качестве катализаторов процесса. Использование указанных выше каталитических фталимидных соединений было положено в основу изучения процесса аэробного окисления *n*-ТБК до гидропероксида. Анализ литературных данных показал практически полное отсутствие информации о синтезе, гидропероксидном окислении n-ТБК и кислотном разложении его $\Gamma\Pi$ до n-ТБФ и ацетона.

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

Для достижения цели работы поставлены следующие задачи:

- проанализировать имеющуюся в научно-технической литературе способы получения и химические превращения *n*-ТБК;
 - синтезировать *n*-ТБК алкилированием кумола ТБС;
- исследовать закономерности реакции жидкофазного аэробного окисления n-ТБК до гидропероксида в присутствии N-ГФИ, составить кинетическую модель и обосновать роль N-ГФИ в реакции жидкофазного окисления n-ТБК;
- изучить влияние температуры, природы и концентрации катализатора, времени реакции на селективность образования $\Gamma\Pi$ в процессе жидкофазного окисления $n\text{-}\mathsf{TБK}$;
 - разработать метод выделения $\Gamma\Pi$ *n*-ТБК из продуктов окисления;
- синтезировать n-ТБФ и ацетон кислотным разложением ГП n-ТБК и исследовать основные закономерности этого процесса.

Научная новизна. В работе впервые предложен и экспериментально подтвержден способ получения n-ТБФ на основе жидкофазного аэробного окисления n-ТБК до ГП и последующего его кислотного разложения.

Найдено, что сернокислотное алкилирование кумола ТБС спиртом позволяет получать только *пара*-изомер ТБК с выходом 87 – 89 % на загруженный ТБС при конверсии кумола около 30 %.

Впервые изучена реакция аэробного жидкофазного окисления n-ТБК в присутствии N-ГФИ и его производных. Установлено, что вплоть до конверсии углеводорода 35 - 50 % селективность образования третичного ГП n-ТБК составляет более 95 - 98 %. Подтвержден метод оценки каталитической

активности фталимидных соединений в реакциях жидкофазного окисления n-ТБК с использованием значений энергии однократнозанятых молекулярных орбиталей ($\Delta E_{\text{озмо}}$) квантово-химического расчета.

Исследована кинетика окисления *n*-ТБК до гидропероксида молекулярным кислородом в присутствии *N*-гидроксифталимида. На основе изучения закономерностей образования гидропероксида и нецелевых продуктов реакции получена кинетическая модель процесса, адекватно описывающая изменение всех компонентов реакции во времени.

Изучено влияние температуры, концентрации катализатора и начальной концентрации гидропероксида *n*-ТБК на процесс его кислотного разложения. Составлена кинетическая модель реакции кислотного разложения ГП *n*-ТБК в присутствии концентрированной серной кислоты, которая адекватно описывает экспериментальные данные и использована для обоснования механизма реакции.

Теоретическая и практическая значимость работы. Обоснован высокоселективный метод получения n-ТБК сернокислотным алкилированием кумола n-ТБС.

При жидкофазном аэробном окислении *n*-ТБК в присутствии фталимидных катализаторов конверсия углеводорода достигает 45 % при селективности образования гидропероксида 90 - 95 %. Изучен процесс кислотного разложения ГП *n*-ТБК до *n*-ТБФ и ацетона. Найдены условия, обеспечивающие получение *n*-ТБФ с выходом около 90 %. Совокупность полученных данных составляет научно-техническую основу окислительного метода получения *n*-ТБФ и ацетона и существенно расширяет перспективы использования *n*-ТБФ в синтезе органических соединений.

Методология и методы исследования. Методологию исследования составили положения о механизме радикально-цепного окисления органических соединений, а также технологии кумольного процесса получения фенола и ацетона. Для проведения исследований были использованы газо-жидкостная хроматография, ИК-спектроскопия, ЯМР ¹Н-

спектроскопия, ЯМР ¹³С-спектроскопия, йодометрическое титрование, квантово-химические расчеты проводили методом РМ7.

Положения, выносимые на защиту:

- способ получения *n*-ТБК;
- закономерности жидкофазного аэробного окисления n-ТБК до третичного $\Gamma\Pi$ в присутствии фталимидных катализаторов;
- обоснование механизма и роли фталимидных соединений в процессе высокоселективного аэробного жидкофазного окисления *n*-ТБК до ГП;
- закономерности реакции кислотного разложения третичного ГП n-ТБК до n-ТБФ и ацетона, а также её механизм.

Степень достоверности результатов. Степень достоверности обеспечена использованием комплекса независимых методов исследований на современном оборудовании, воспроизводимостью экспериментальных статистической обработкой результатов эксперимента и данных, интерпретаций на основе современных теоретических представлений. Основные результаты работы были представлены к обсуждению на Семьдесят первой всероссийской научно-технической конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием (18 апреля 2018, г. Ярославль), V Международной молодежной научно-практической конференция «Путь в науку» (июнь 2018, г. Ярославль), Конкурсе научно-исследовательских работ студентов расположенных на территории Ярославской области образовательных организаций высшего образования (ноябрь 2018, г. Ярославль), І Международном научнотехническом форуме по химическим технологиям и нефтегазопереработке (27-30 ноября 2018, г. Минск), Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии 2019» (май 2019, г. Тверь), Конкурсе научных инновационных проектов молодых ученых «Наука – шаг в будущее» (октябрь 2019, г. Белгород), XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга (21–24 сентября 2020, г Томск), ХХХ Российской молодёжной научной конференции с международным «Проблемы теоретической экспериментальной участием И химии» (6-9 октября 2020, г. Екатеринбург), IV Международной конференции «Наука будущего» (17-20 ноябрь 2021, г. Москва), Кирпичниковских чтениях – XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез свойств, модификация исследование переработка высокомолекулярных соединений» (29 марта – 2 апреля 2021, г. Казань), VI Международной научной конференции «Теория и практика процессов химической технологии (Марушкинские чтения)» (17 ноябрь 2021, г. Уфа).

Личный вклад автора. Все представленные в диссертационной работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Диссертантом выполнено все в области экспериментальных исследований, проведена статистическая обработка и анализ полученных экспериментальных данных, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 12 печатных работ, в том числе 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и индексируемых в системах цитирования Web of Science и Scopus, и 6 тезисов докладов на научных конференциях. Получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка использованной литературы. Текст изложен на 116 страницах, включает 47 рисунков, 28 таблиц. Список литературы содержит 150 наименований.

1 Литературный обзор

1.1 Алкилфенолы (в том числе *пара-трет*-бутилфенол): области применения и методы получения

1.1.1 Области применения алкилфенолов

Алкилфенолы являются одной из важнейших групп соединений, нашедших широкое применение в органическом и нефтехимическом синтезе. Алкилфенолы $(A\Phi)$ широко распространены в промышленности производстве полимерных смол, пластмасс, резины. Большое промышленное применение алкилфенолы получили В производстве неионогенных поверхностно-активных веществ. Оксиэтилированные алкилфенолы имеют достаточно высокую химическую стабильность и хорошие смачивающие, эмульгирующие и моющие свойства [1-5]. Перспективным является использование алкилфенолов как растворителей при превращении целлюлозы, гемицеллюлозы и их промежуточных продуктов [3, 6]. Другие области применения алкилфенолов включают в себя фармацевтическую продукцию, ингибиторы коррозии, красители, агенты флотирования руды, инсектициды, бактерициды, химические стабилизаторы и кожевенное производство [1, 7-9]. Алкилфенолы играют роль альтернативных источников для косметического, фармацевтического и медицинского применения [6]. Например, алкилфенолы служат субстратом при получении гипнотического седативного средства пропофола, анестезирующего препарата. Пропофол может оказывать как местный, так и общий анестезирующий эффект. Он вызывает угнетение дыхания и сердечно-сосудистой системы при слишком быстром введении [10-12].

Алкилфенолы также являются метаболитами для производства неионогенных поверхностно активных веществ и моющих средств [12], а также входят в состав средств личной гигиены [13]. Алкилфенольные растворители позволяют более эффективно производить биотопливо из

кукурузной соломы, обеспечивая селективную экстракцию и гидрирование левулиновой кислоты [6, 14].

Пара-трет-бутилфенол представляет наибольший интерес из ряда моноалкилфенолов. Пара-трет-бутилфенол, являясь исходным соединением для получения 4-трет-бутилпирокатехина [15], который находит широкое применение в качестве ингибитора полимеризации диеновых углеводородов, стабилизатора полимерных материалов и непредельных этилцеллюлозных искусственных смол, антиоксиданта животных жиров, [16-18]. Пара-трет-бутилфенол и его производные масел и восков используют в медицине, при производстве оптических материалов, резины, клеев, тканей, антистатических средств, а также на его основе получают маслорастворимые полимеры, применяемые производстве при пленкообразующих соединений, в лакокрасочной промышленности на его [19-26]. По бактерицидному основе производят лаки, краски. дезинфицирующему действию n-ТБФ и его производные превосходят фенол, крезолы и ксиленолы.

Одними из многообещающих соединений-производных n-ТБФ являются каликсарены.

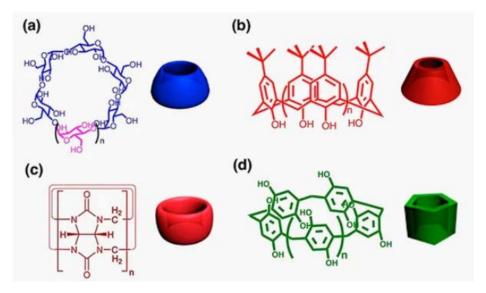


Рисунок 1 — Молекулярные структуры четырех типов супрамолекулярных макроциклов каликсаренов с мультипликационными изображениями.

Это макроциклические соединения, продукты циклической олигомеризации разветвленных фенолов с формальдегидом и другими агентами [27, 28].

Уникальное строением этих макроциклов, и как следствие, широкими практическими возможностями позволили каликсаренам стать одним из ведущих направлений в современной органической и физической химии. Одной из наиболее перспективных отраслей их применения является использование ИΧ кристаллов В качестве транспортных средств, проникновения формирующих тоннели для воды через клеточную мембрану [29]. Каликсарены могут абсорбировать диоксид углерода и практически не абсорбируют водород, что позволит дальнейшее использования последнего в топливном элементе [30].

Если рассматривать каликсарены с биологической, биохимической и медицинской точки зрения, то они представляют интерес в качестве моделей ферментов [31]. Это позволит применять их в качестве составных систем доставки фармацевтических препаратов из разных фармакологических групп, а также при диагностике заболеваний, ингибиторов энзимов, сердечнососудистых, противоопухолевых, антитромботических и других препаратов [32, 33].

Каликсарены широко применяются в аналитической химии для выделения отдельных ионов и молекул (в том числе белков и нуклеиновых кислот) [34, 35].

1.1.2 Способы получения алкилфенолов

В настоящее время известны следующие направления получения алкилфенолов: извлечение АФ из продуктов природного происхождения, тонкий органический синтез и нефтехимический метод получения. Краткая информация об этих методах приведена ниже.

1.1.2.1 Выделение алкилфенолов из каменноугольной смолы

Каменноугольная смола, которая получается в процессе газификации угля состоит из фенольных, полициклических ароматических углеводородов и гетероциклических соединений, где фенольные соединения содержат смесь преимущественно моно- и двухатомных фенолов. Распределение этих фенолов также зависит от условий газификации и источника угля [1-3, 36, 37].

Фенолы могут быть легко извлечены из каменноугольной смолы с помощью обработки ее водным раствором гидроксида натрия ввиду их слабой кислотной природы по сравнению с другими менее полярными соединениями. Извлеченная фенольная смесь подвергается вакуумной перегонке, но из-за того, что температуры кипения алкилфенолов близки, то продукт перегонки представляет собой смесь нескольких алкилфенолов. Для дальнейшего получения алкилфенолов в чистом виде следует использовать другие методы. Например, способы разделения, такие как этерификация их щавелевой кислотой или селективное деалкилирование по конкретным катализаторам и системам, были приняты для разделения мета- и пара-изомеров [1-3, 36, 37].

1.1.2.2 Выделение алкилфенолов из лигнина

В качестве исходного сырья для получения алкилфенолов наряду с каменным углем широко используют лигноцеллюлозу.

Лигнин является единственным возобновляемым полимером, который состоит из ароматических соединений. Важнейшим этапом производства химических веществ из лигнина является деполимеризация. Существует несколько способов превращения лигнина в фенольные соединения, наиболее важными из которых являются деполимеризация, гидрирование, гидрирование с переносом, пиролиз и окисление. Основными продуктами окисления лигнина являются фенольные альдегиды и кислоты. Пиролиз лигнина дает высокий выход твердого остатка (полукокса) и низкий выход

жидкого продукта. Выход и селективность (метоксилированных) алкилфенолов, полученных из лигнина путем окисления и пиролиза, очень низки [1-3].

Процесс гидрогенизации с переносом включает восстановительную деполимеризацию лигнина в отсутствие водорода, подаваемого извне. Этот процесс также называют жидкофазным риформингом. Водород, необходимый для реакции обеспечивается растворителем, таким как 2-пропанол или метанол, или добавкой, такой как муравьиная кислота. При использовании растворителей в качестве источника водорода, катализаторы, такие как легированные медью оксиды металлов, катализируют перенос водорода из метанола и этанола в изолированный лигнин [38]. В отличие от гидрирования с переносом, стандартное гидрирование лигнина включает превращение лигнина в присутствии внешнего водорода над катализатором гидрирования. Разработан ряд монометаллических катализаторов для деполимеризации лигнина, таких как Ni на активированном угле, и биметаллических катализаторов NiM (M = Ru, Rh, Pd и Au) [39]. Кроме того, с помощью сульфидированных NiW-катализаторов алкилфенолы могут быть выделены из лигнина в сверхкритическом метаноле. Каталитическое гидрирование лигнина в алкилфенолы также проводилось в условиях отсутствия растворителей на нанесенных катализаторах Ru, Pd, Cu, NiMo и CoMo [3].

Вышеперечисленные методы – гидрирование и гидрирование с переносом – могут эффективно деполимеризовать изолированный лигнин в мономеры или низкомолекулярные фракции. Однако смесь продуктов состоит из большого количества фенольных соединений, разделение которых затруднено. Структура лигнина сильно влияет на распределение продукта в процесс каталитической деполимеризации. Конденсация лигнина во время выделения или его предварительная обработка сильно влияет на полученную алкильную группу алкилфенолы, что приводит к смеси метильной, этильной и пропильной групп. Для производства алкилфенолов структуру лигнина

следует как можно дольше сохранять перед деполимеризацией для достижения высокого выхода и селективности мономеров. Поскольку производные лигнина обычно содержат одну или две метоксильные группы, метоксильные группы должны быть удалены, чтобы превратить их в алкилфенолы, сохраняя при этом алкильные и гидроксильные группы на мономерах [3, 38-40].

1.1.2.3 Получение *пара-трет*-бутилфенола на основе реакций тонкого органического синтеза

Определенный научный интерес представляет прямое нуклеофильное замещение атомов галогена в арилгалогенидах с целью синтеза замещённых фенолов. Известен медь-катализируемый синтез замещенных фенолов из арилгалогенидов с использованием диметилгликоксима (бутан-2,3-диондиоксим) как достаточно простого и эффективного лиганда в присутствии основания CsOH.

Cul, L

CsOH, H₂O-DMSO (1:1), 120 °C

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

Рисунок 2 — синтез замещенных фенолов арилгалогенидов с использованием диметилгликоксима.

Процесс протекает 10 часов при 120 °C в системе смешанного растворителя (ДМСО- H_2O , 1 : 1). Данный способ позволяет получать n-ТБФ с выходом 96 %. Установлено, что арилбромиды менее реакционноспособны, чем арилйодиды в этих условиях реакции [41-43].

Также для получения замещенных фенолов с значительным выходом предложено использовать Pd-катализируемое сочетания водорастворимых нуклеофилов с арилгалогенидами при использовании в качестве растворителя водного 1,4-диоксана и КОН в качестве основания.

$$\begin{array}{c} & & & \\ & &$$

Рисунок 3 — получение замещенных фенолов с помощью Pd-катализируемого сочетания водорастворимых нуклеофилов с арилгалогенидами.

Каталитическая система, полученая из палладийорганического соединения трис(дибензилиденацетон)дипалладий(0) (Pd₂dba₃) и L1 или L2 лигандов, обеспечивает эффективный путь получения фенолов. Выход *n*-ТБФ составляет 98 % при использовании лиганда L1 [44, 45]. Также были разработаны другие лиганды для подобных синтезов, катализируемых медью и палладием, которые способствуют образованию связей С – О [46].

В научно-технической литературе имеются данные о достаточно простом способе редуктивного расщепления связи С-О в диарил и арилметиловых эфирах, в которых NaH служит восстановителем и KOt-Bu как основание и радикальный инициатор.

Рисунок 4 – редуктивное расщепления связи С-О в диарил.

Комбинация NaH и KOt-Bu показала высокую эффективность для редуктивного расщепления связи С – О в диариловых и ариловых эфирах без гидрирования арильных колец, без использования каких-либо других катализаторов или лигандов. Реакция протекает по радикальному механизму при 140 °С, с образованием соответствующих аренов и фенолов. Конверсия химической реакции составляет 55 % с выходом *n*-ТБФ 45 % [47-48].

Разработан синтез фенолов и их замещённых из арилбороновых кислот в растворе H_2O -EtOH (1 : 2).

$$R = \text{t-Bu}$$
B(OH)₂

$$MCPBA, H_2O-EtOH (1:1)$$

$$R = \text{t-Bu}$$

Рисунок 5 – синтез фенолов из арилбороновых кислот.

В качестве окислителя используется МСРВА (*м*-хлорпербензойная кислота) — электрофильный реагент. Его преимущество заключается в эффективном проведении реакции при комнатной температуре без какоголибо щелочного основания, металлического катализатора или лиганда [49].

Также разработан метод селективного окисления арилбороновых кислот в соответствующие им фенолы при комнатной температуре. В качестве окислителя используется пероксид водорода, растворителем является ацетонитрил, а хлорид кремния выступает как катализатор реакции.

Рисунок 6 – селективное окисление арилбороновых кислот в соответствующие им фенолы при комнатной температуре.

Выход продукта данным способом составляет 97 % при конверсии кислоты 100 % [50-51].

Предложен хемоселективный процесс получения фенолов из арилсилиловых эфиров с использованием LiOAc в качестве бифункционального катализатора.

Рисунок 7 – хемоселективный процесс получения фенолов из арилсилиловых эфиров.

Реакция протекает 6 часов при температуре 70 °C. Целевой продукт получается с выходом 98 % и конверсией 100 % [52].

В работе [53] предложено использовать двухфазную систему из 10 эквивалентов NaOH и каталитического Bu₄NHSO₄ в 1,4-диоксане для снятия силильной защиты в арилсилиловых эфирах.

$$H_3C$$
 H_3C
 CH_3
 $R = TBS$

NaOH
 Bu_4NHSO_4
 H_3C
 CH_3
 CH_3

Рисунок 8 – снятие силильной защиты в арилсилиловых эфирах.

Выход n-ТБФ при синтезе его данным методом составляет около 99 % [53].

Определенный научный интерес представляет синтез *n*-ТБФ каталитическим аэробным окислением *пара-трет*-бутилциклогексанона

Рисунок 9 — синтез n-ТБФ каталитическим аэробным окислением napa- mpem-бутилциклогексанона

При температуре 80 °C, длительности процесса 12 часов, в присутствии трифторацетатапалладия ($Pd(TFA)_2$) в диметилсульфоксиде был получен *пара-трет*-бутилфенол с выходом 56 % [54-55].

Анализируя закономерности органических методов получения *п*-ТБФ следует отметить большое количество вариантов его синтеза. В тоже время существенными недостатками указанных выше способов получения *п*-ТБФ являются труднодоступность и высокая стоимость исходных соединений и каталитических систем. Это в значительной степени исключает возможность их промышленной реализации.

1.1.2.4 Синтез *пара-трет*-бутилфенола алкилированием фенола изобутиленом и *трет*-бутанолом

Для селективного получения алкилфенолов путем алкилирования фенола необходимо учитывать влияние нескольких факторов. Процесс контролируется тремя ключевыми параметрами: условия реакции, алкилирующий агент и катализатор. Тип реактора (периодический или непрерывный реактор), температура и время пребывания также являются важными критериями, которые сильно влияют на процесс алкилирования. Высокая температура реакции может привести к побочным реакциям, таким как деалкилирование и трансалкилирование. Длительное время пребывания в потоке продукта может вызвать образование полиалкилированных фенолов.

Молярное отношение алкилирующего агента к фенолу также является параметром, влияющим на распределение продукта, при использовании высоких молярных отношений могут образовываться полиалкилированные продукты. Очень важен выбор агентов алкилирования из-за их различной способности. В процессов реакционной случае алкилирования, катализируемых гетерогенными основаниями, изомерия агента алкилирования направляет полученный тип алкилфенола.

Анализ литературных данных показал, что для алкилирования фенола спиртами и олефинами применяют традиционные катализаторы, такие как серная кислота, хлорид алюминия, НF и BF₃ [56-61]. Селективность продукта гомогенного каталитического процесса обычно контролируется термодинамически, что создает проблему разделения, поскольку продукт представляет собой смесь *пара-, мета-* и *орто-*изомеров.

В последнее время все большее внимание уделяется процессам алкилирования в присутствии гетерогенных катализаторов. К такого рода катализатором можно отнести цеолиты. В их присутствии набор получаемых будет зависеть от типа катализатора, размеров пор и других факторов [62-65]. В ряде работ представлены результаты по алкилированию фенолов с использованием гетерополикислот. Данные каталитические обладают достаточно высокой стабильностью и термической устойчивостью [66-67]. Рядом ученых предлагается использовать в процессах алкилирования твердокислотные каталитические системы на основе циркония. Установлено, сульфатированный цирконий обеспечивает достаточно селективность, однако он характеризуется низкой стабильностью [68-69]. Более высокой стабильностью обладают катализаторы на основе оксида циркония, промотированного WO_x [70]. В работе [71] представлены результаты исследований процесса алкилирования фенола линейными терминальными алкенами В присутствии катализаторов на основе мезопористых ароматических каркасов основе тетрафенилметана, на модифицированные сульфогруппами. Установлено, что продуктами реакции являются изомерные моноалкилфенолы (С-алкилаты) и ал килфениловые эфиры (О-алкилаты).

В промышленных условиях получение алкилфенолов осуществляется алкилированием фенола олефинами на сульфокатионитах. Данные катализаторы позволяют преимущественно синтезировать моноалкилфенолы [72-74].

Основным и, пожалуй, единственным промышленным методом получения *пара-трет*-бутилфенола является алкилирование фенола изобутиленом.

OH
$$H_{3}C$$

$$H_{2}C$$

$$H_{3}C$$

$$C-CH_{3}$$

$$H_{3}C$$

$$CH_{3}$$

Рисунок 10 – получения *пара-трет*-бутилфенола алкилирование фенола изобутиленом

Указанным способом пара-трет-бутилфенол производится Новокуйбышевской нефтехимической компанией. Хотя используемая технологическая схема обеспечивает высокий выход желаемого продукта, существуют некоторые недостатки, связанные c использованием катализаторов, а также с возникновением побочной реакции полимеризации изобутилена, которая приводит к образованию токсичных отходов.

В настоящее время известны различные способы получения *n*-ТБФ алкилированием фенола изобутиленом [75]. В патенте [76] раскрыт способ получения *мета*- и *пара*-алкилфенолов из фенола и олефинов в присутствии силикатов и ZSM-5 в качестве катализатора при температуре от 200 до 500 °C. В патенте [77] описан способ алкилирования фенола олефинами с использованием фосфорвольфрамовой кислоты, нанесенной на мезопористый

кристаллический материал МСМ-41, в диапазоне температур от 0 до 500 °С, при давлении от 0,2 до 250 атмосфер. Также известен способ получения *п*-ТБФ алкилированием фенола изобутиленом на сульфокатионитах [78, 79]. Установлено, что при катализе современными сульфокатионитами наряду с *«орто-пара»* превращениями ТБФ протекает *«пара-мета»* изомеризация, что создает серьезные проблемы для реализации процессов, направленных на получение высококачественных продуктов [78].

Алкилирование фенола *трет*-бутиловым спиртом (ТБС) также является одним из наиболее распространенных методов получения *пара-трет*-бутилфенола.

Рисунок 11 — получение *пара-трет*-бутилфенола алкилирование фенола *трет*-бутиловым спиртом.

Технология получения n-ТБФ, основанная на реакции алкилирования фенола ТБС представлена в работе [80]. Установлено, что наряду с n-ТБФ образуются небольшие количества o-изомера ТБФ (o-ТБФ) и 2,4-ди-m-pеm-бутилфенола.

OH
$$CH_3$$
 $CC_{C-C}CH_3$ CH_3 $CC_{C-C}CH_3$ CH_3 $CC_{C-C}CH_3$ $CC_{C-C}CH_3$ $CC_{C-C}CH_3$ $CC_{C-C}CH_3$ $CC_{C-C}CC$

Рисунок 12 — алкилирование фенола *тем*-бутиловым спиртом с получением *пара- мета-* изомеров *тем*-бутилфенола, а также 2,4-ди-*тем*-бутилфенола.

Был изучен процесс алкилирования с использованием следующих катализаторов: FIBAN K1, Amberlyst 35 dry, Amberlyst 36 dry, KU-2-8 (предварительно высушенный *трет*-бутиловым спиртом на водяной бане), цеолит бета CP814E, цеолит бета Angarsk и цеолит бета Angarsk таблетированный. Установлено, что из всех рассмотренных катализаторов цеолит бета Angarsk обеспечивает наиболее высокий выход *п*-ТБФ: при 80 °C – 15 %, а при 100 °C – 18 %. Селективность образования *п*-ТБФ при 80 °C составляет 87 %, а при 100 °C – 91 %. Также данный катализатор дает достаточно низкое содержание смол в продуктах реакции [80].

В работе [81] изложены результаты исследований процесса алкилирования фенола *трет*-бутиловым спиртом с использованием целого ряда цеолитных катализаторов, а именно: цеолит Бета, цеолит 13X, цеолит Се-exchange 13X. Найдено, что Цеолит Бета проявляет наибольшую активность в данной реакции. Установлено, что обычно в продуктах реакции содержаться *п*-ТБФ, *о*-ТБФ, 2,4-ди-*трет*-бутилфенол (2,4-диТБФ), а также *трет*-бутиловый эфир (ТБЭ).

Также была изучена каталитическая активность Al-MCM-41, содержащего 5 - 35 мас. % H_3PO_4 , в реакции парофазного алкилирования фенола *трет*-бутиловым спиртом в интервале температур от 110 до 220 °C [82]. Установлено, что наряду с n-ТБФ образуются o-ТБФ и 2,4-диТБФ. Максимальный выход n-ТБФ составил около 78 %.

Анализ литературных данных показал, что общим среди многообразия методов алкилирования фенола является образование наряду с n-ТБФ большого количества побочных продуктов, в том числе o-ТБФ, m-ТБФ, ди-mpem-бутилфенолов и др. Это обуславливает необходимость использования сложных систем выделения n-ТБФ, что оказывает значительное влияние на экономическую эффективность его производства.

1.1.2.5 Гидропероксидный способ получения пара-трет-бутилфенола

Анализ литературных данных показал, что при синтезе *n*-ТБФ алкилированием фенола изобутиленом или *mpem*-бутиловым спиртом не удается избежать образования других изомеров ТБФ. Устранить отмеченный недостаток этого метода получения *n*-ТБФ невозможно. В тоже время как наиболее перспективным и экономически предпочтительным путем решения указанной проблемы может стать так называемый гидропероксидный способ синтеза *n*-ТБФ на основе жидкофазного аэробного окисления *napa-mpem*-бутилкумола (*n*-ТБК):

Рисунок 13 – предложенный метод получения пара-трет-бутилфенола.

Этот метод включает в себя три стадии: синтез n-ТБК алкилированием кумола ТБС в присутствии серной кислоты, окисление n-ТБК до третичного гидропероксида и последующее его кислотное разложение в n-ТБФ и ацетон. Этот путь получения n-ТБФ до сих пор основном органическом и нефтехимическом синтезе не реализован. Связано это прежде всего с трудностями синтеза n-ТБК, а также с отсутствием информации о его жидкофазном окислении до гидропероксида и кислотном разложении последнего в n-ТБФ.

Несмотря на большой массив информации, касающейся закономерностей алкилирования ароматических углеводородов олефинами или спиртами, данные применительно к синтезу *п*-ТБК в научно-технической литературе практически отсутствуют. Описан метод алкилирования кумола изобутиленом на таблетированной монтмориллонитовой глине изобутиленом при повышенном давлении и температуре 135 °C. В данных условиях выход продукта составляет 71,1 % [83]. Известен способ получения *п*-ТБК путем аликилирования кумола 1-бутеном или 2-бутеном на HZSM-12 цеолите при 200 °C и давлении 20 атм., позволяющий достичь 95 %-ой селективности по алкилирующему агенту в *пара*-положение, оставшиеся 5 % алкилируются в *мета*-положение [84].

Общим среди известных методов алкилирования кумола олефинами является образование наряду с *n*-ТБК большого количества побочных продуктов, в том числе *орто-трет*-бутилкумола (*o*-ТБК), *мета-трет*-бутилкумола (*м*-ТБК), диизопропилбензола, изопропилтолуола и др., обуславливающие необходимость использования сложных систем выделения целевого продукта. Таким образом, можно сделать вывод о том, что поиск селективных способов синтеза *n*-ТБК является важной задачей для дальнейшей реализации технологии совместного получения *пара-трет*-бутилфенола и ацетона.

Данные по жидкофазному аэробному окислению *n*-ТБК до гидропероксида и кислотному разложению последнего в научно-технический литературе практически полностью отсутствуют.

Исключение составляют работы J. Vodnar с сотрудниками, в которых катализаторов предложено применять качестве разложения гидропероксидов твёрдые кислоты, такие как высоко-кислотные (кислотообразующие) катионно-обменные смолы [85-87]. В работе [85] представлены результаты исследований кинетических закономерностей кислотного разложения гидропероксида n-ТБК. Показано, что катализируемое кислотой разложение гидропероксида *n*-ТБК приводит к образованию основных продуктов – ацетона и *n-mpem*-бутилфенола, однако выход и селективность их образования не указаны. Установлено, что добавление к реакционной смеси небольших количеств ацетона или другого карбонильного соединения приводит к более быстрому образованию конечных продуктов. Присутствуя в реакционной смеси с самого начала реакции, они способны уменьшить наблюдаемый в противном случае индукционный период и, особенно при более низких температурах (Т < 313 К), даже способны вызывать автокаталитический эффект [85].

На основании вышеизложенное можно сделать вывод о том, что гидропероксидный метод получения *п*-ТБФ новым и наиболее предпочтительным перед другими известными способами его синтеза. В этой связи актуальность проведения комплекса исследований, направленных на разработку научных основ химии и технологии получения *п*-ТБФ гидропероксидным методом не вызывает сомнений.

1.2. Аэробное окисление алкилароматических углеводородов до гидропероксидов, катализируемое *N*-гидроксифталимидом

Основополагающей стадией предлагаемого в настоящей работе метода получения n-ТБФ является жидкофазное аэробное окисления n-ТБК до

соответствующего третичного гидропероксида. Выше было указано, что ранее этот процесс не исследовался. В связи с этим встает необходимость разработки высокоэффективного способа получения $\Gamma\Pi$ n-TБK.

Анализ научно-технической литературы показал, что стратегическим направлением интенсификации процессов аэробного жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов является применение эффективных катализаторов, не содержащих в своем составе металлы переменной валентности. Этим требованиям в значительной степени отвечают «органические» катализаторы, в частности *N*-гидроксифталимид (*N*-ГФИ) и его производные.

Из большого количества публикаций [88-92] посвященных аэробному окислению ароматических углеводородов в присутствии фталимидных катализаторов наибольший практический интерес представляют кумол и *N*-ГФИ. Это обусловлено тем, что жидкофазное окисление кумола до ГП является ключевой стадией одного из крупнейших нефтехимических производств, интенсификация которой позволит повысить эффективность кумольного процесса. Анализ имеющихся к настоящему времени информации по аэробному окислению кумола и ряда его производных до *трет*-ГП приведен ниже.

Изучено влияние ряда факторов на скорость окисления и селективность образования ГП кумола [93-95]. Установлено, что растворимость N-ГФИ в ароматических углеводородах ограничена [96]. В этой связи предлагается использовать различные производные N-ГФИ, обладающие большей растворимостью в аренах, нежели N-ГФИ [93].

В работах [97-100] изучено влияние лиотропных производных *N*-ГФИ (4-гексилоксикарбонил, 4-додецилоксикарбонил, 4-гексадецилоксикарбонил) в полярном (ацетонитрил), неполярном (*трет*-бутилбензол) растворителях и в отсутствии растворителя. При этом удается повысить скорость окисления кумола по сравнению с использованием *N*-ГФИ.

Отмечено, что растворимость *N*-ГФИ увеличивается по мере накопления гидропероксида в процессе окисления алкилбензола [101].

Повысить селективность образования ГП кумола и снизить температуру его окисления удается при проведении реакции в полярном (ацетонитрил) [100, 102, 103] растворителе в присутствии *N*-ГФИ и инициатора (ацетальдегид, азоизобутиронитрила (АИБН) и др.) [93, 95, 96, 104-107]. Было установлено, что при окислении кумола в присутствии АИБН при температуре 60 °C удается достичь конверсии углеводорода около 40 % и селективности образования ГП кумола 100 %. Отмечено, что при температуре более 60 °C имеет место снижение конверсии кумола и селективности образования его ГП.

Появившийся интерес К процессам селективного окисления изопропилсодержащих алкилароматических углеводородов до ГП в растворе ацетонитрила появление работ, направленных изучение вызвал на возможности повторного использования *N*-ГФИ и разработке методов его выделения из ацетонитрила. Для извлечения *N*-ГФИ из ацетонитрила предлагается осуществлять его адсорбцию из растворителя с использованием анионообменных смол [102]. Несмотря на некоторые преимущества применения ацетонитрила, его использование будет усложнять технологию кумольного процесса и неизбежно приведет к снижению его экономической эффективности.

Окисление кумола при умеренной температуре (60-90 °C) в присутствии каталитической комбинации, содержащей *N*-ГФИ и соль кобальта, меди или марганца, приводит к образованию метилфенилкарбинола и ацетофенона с количественным выходом [108-112].

В работе [113] представлены результаты исследования кинетика окисления кумола до гидропероксида молекулярным кислородом в присутствии *N*-ГФИ. На основе изучения закономерностей образования ГП и нецелевых продуктов реакции получена математическая модель процесса, адекватно описывающая изменение всех компонентов реакции во времени. Установлено, что роль *N*-ГФИ, как инициатора процесса заключается в том,

что в результате его взаимодействия с кислородом образуется стационарная концентрация *N*-фтальимидных радикалов, которые при взаимодействии с углеводородом инициируют процесс окисления. Также в работе обсуждается возможность проявления туннельного эффекта при переносе атома водорода от кумола к *N*-фтальимидному радикалу [113].

Исследованиям закономерностей жидкофазного окисления кумола до mpem-ГП в присутствии N-ГФИ на различных установках: проточно-замкнутой, барботажной и модельной, с использованием как чистого, так и технического углеводорода посвящена работа [114]. Также в ней приведены результаты расчетов технологических параметров окисления кумола без катализатора (промышленный процесс) и в присутствии N-ГФИ, которые показали, что если фиксировать расход свежего (технического) кумола, выработку ГП и концентрацию O_2 в отработанном воздухе, то при использовании фталимидного катализатора величину удельного расхода энергии можно снизить более чем на 60 %.

Определенный интерес представляют публикации по аэробному окислению в присутствии фталимидных катализаторов изопропильных производных конденсированных ароматических углеводородов.

Так, например, при окислении 2,6-диизопропилнафталина воздухом в присутствии *N*-ГФИ (10 %) и АИБН в ацетонитриле при 75 °C с выходом около 92 % удаётся получить 2,6-дигидроксинафталина. Последующая обработка которого позволяет синтезировать 2,6-нафталиндиол — мономер для получения жидкокристаллических полимеров [115]:

Рисунок 14 – окисление 2,6-диизопропилнафталина воздухом в присутствии *N*-ГФИ и АИБН в ацетонитриле.

трет-Бензиловые спирты с высоким выходом, конверсией и селективностью могут быть получены путём окисления диизопропилбензола и бифенила в присутствии каталитической системы *N*-ГФИ/Со(II) по схеме [116]:

Рисунок 15 — окисление диизопропилбензола и бифенила в присутствии каталитической системы *N*-ГФИ/Со(II)

1,3,5-Триизопропилбензол был окислен кислородом воздуха присутствии каталитических комплексов *N*-ГФИ и АИБН при 75 °C [117]. Последующая обработка продуктов окисления серной кислотой в присутствии уксусного ангидрида приводит получению 5-ацетокси-1,3-К и 3,5-диацетокси-1-изопропилбензола. диизопропилбензола Показатели реакции могут быть улучшены в случае применения радикального инициатора трет-бутилпероксипивалата.

Рисунок 16 — применение радикального инициатора *трет*-бутилпероксипивалата при обработке продуктов окисления диизопропилбензола и бифенила серной кислотой в присутствии уксусного ангидрида

В последнее время предприняты значительные усилия, направленные на разработку новых каталитических систем, обеспечивающих повышение конверсии этилбензола (ЭБ) и селективность образования $\Gamma\Pi$. Подавляющее большинство этих исследований связанно с использованием *N*-ГФИ. Так, например, известны работы по аэробному окислению ЭБ в присутствии каталитических систем, включающих *N*-ГФИ и хлориды [118],[119],щелочноземельных металлов оксимов хинонов фенантролинов [121], ксантагенов [122], четвертичных аммонийных бромидов [123], хемин [124]. Использование вышеуказанных каталитических систем при аэробном окислении ЭБ приводит к преимущественному образованию ацетофенона.

Известны работы по гетерогенно-каталитическому окислению ЭБ до ацетофенона в присутствии нанокатализатора полученного на основе алюмосиликата содержащего на его поверхности кобальта и *N*-ГФИ [125]. В течение 10 часов на этом катализаторе удается обеспечить конверсию ЭБ до 80 %, однако, основными продуктами реакции являются ацетофенон и метилфенилкарбинол. Известно, что при использовании каталитической системы *N*-ГФИ и следовых количеств гидроксида натрия удается повысить конверсию ЭБ до 15 % при селективности образования его ГП около 80 % [126].

Анализируя вышеизложенное, можно заключить, что применение *N*-ГФИ при аэробном окислении аренов, содержащих третичные С–Н-связи позволяет повысить скорость окисления (примерно в 2-3 раза) и селективность образования ГП до 90-95 %, что создает реальные предпосылки для дальнейшей промышленной реализации окислительных методов совместного синтеза фенола (метилфенолов) и кетонов.

2 Экспериментальная часть

2.1. Характеристика исходных веществ

Бензол, х.ч., ГОСТ 5955-75; изопропиловый спирт, х.ч., ГОСТ 9805-84; *тирет*-бутиловый спирт, х.ч., ТУ 6-09-4069-75; ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79; 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; гипосульфит натрия, ТУ-6-09-2540-72; гидроксид натрия, ч.д.а, ГОСТ 4328-77; кальций хлористый, техн. 94-98 %, ГОСТ 450-77; изопропилбензол, х.ч., ТУ-2632-015-11291058-95; н-гексан, х.ч., ТУ 2631-158-44493179-13; пиридин, х.ч., ТУ 2631-159-44493179-13; фталевый ангидрид, х.ч., ГОСТ 7119-77; гидроксиламин солянокислый, ч.д.а., ГОСТ 5456-79;

2.2 Методики проведения экспериментов

2.2.1 Методики алкилирования кумола

Алкилирование кумола *тем*-бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты проводили в круглодонной трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и погруженной в водяную баню. К загруженному углеводороду медленно приливали рассчитанное количество концентрированной серной кислоты, затем с помощью делительной воронки

прикапывали *трет*-бутиловый спирт при заданной температуре непрерывном перемешивании (скорость вращения мешалки 250 об./мин). По окончании реакции реакционную массу переносили в делительную воронку и отделяли сернокислотный слой от углеводородного, последний промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили над хлористым кальцием. Полученный алкилат анализировали на газо-жидкостном хроматографе «Кристалл 2000М» и подвергали ректификации под вакуумом. Фракцию *n*-ТБК отбирали при остаточном давлении 15 - 30 мм рт. ст. и температуре паров 90 - 110 °C.

Алкилирование кумола изобутиленом производили тремя различными методами.

Первый метод – жидкофазное алкилирование в реакторе закрытого типа (автоклав) с использованием в качестве катализатора сульфокатионитов двух марок – КУ-2-8 и Amberlyst 36 Dry (A36Dry).

По данному методу алкилирование производилось в реакторах собственного изготовления типа «стеклянная ампула с завинчивающейся крышкой». Схема приведена ниже (рисунок 17).

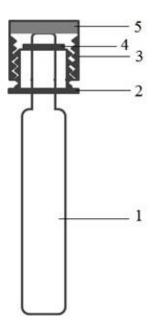


Рисунок 17 – Реактор алкилирования.

1 – Реактор из молибденового стекла; 2 – металлическая втулка; 3 – накидная гайка; 4 – медное кольцо; 5 – прокладка

Они представляют собой герметичные цилиндрические реакторы периодического действия из молибденового стекла объемом 4 - 5 мл и внутренним диаметром 6 мм, толщина стенки 2 мм.

Второй метод – газофазное алкилирование в трубчатом реакторе проточного типа собственной сборки (рисунок 18).

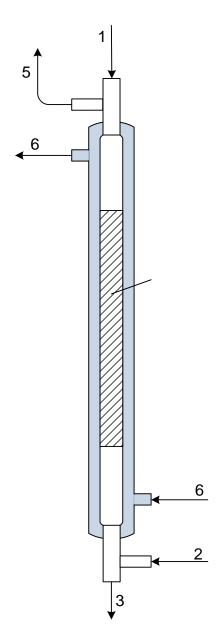


Рисунок 18 – Схема трубчатого реактора проточного типа.

1 – подача кумола, 2 – подача изобутилена, 3 – алкилат в сборник, 4 – слой катализатора, 5 – сдувка, 6 – теплоноситель.

Сверху реактора производилась подача кумола ($v_{o6} = 5$ мл/мин) из градуированной делительной воронки, а снизу из газового баллона через реометр и калиброванный капилляр подавали изобутилен (ИБ) ($v_{o6} = 120$ мл/мин). В нижней части реактора также была предусмотрена емкость для сбора продукта алкилирования. Процесс осуществлялся при атмосферном давлении, непрореагировавший ИБ удалялся на воздушку через установленный в верхней части реактора обратный холодильник. Объем реакционной зоны, заполненной катализатором АЗ6Dry, составлял 5 см³.

Третий метод — жидкофазное алкилирование кумола изобутиленом в присутствии хлористого алюминия в реакторе с мешалкой и с рубашкой для теплоносителя (рисунок 19). Процесс осуществлялся при атмосферном давлении. Непрореагировавший изобутилен удалялся через установленный в верхней части реактора обратный холодильник.

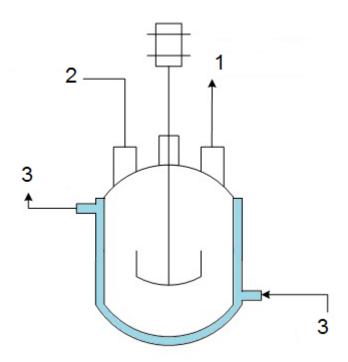


Рисунок 19 – Схема реактора с рубашкой и мешалкой. 1 – к обратному холодильнику, 2 – для отбора проб, 3 – теплоноситель.

2.2.2 Методика синтеза N-гидроксифталимида

N-гидроксифталимид получали взаимодействием фталевого ангидрида с гидроксиламином солянокислым в пиридине [127]. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали 0,11 моль NH₂OH·HCl и 150 мл пиридина. При 30 °C быстро добавляли 0,1 моль фталевого ангидрида и продолжали перемешивание до образования прозрачного раствора (42 °C). На роторном испарителе в вакууме водоструйного насоса из раствора отгоняли пиридин, горячий вязкий остаток быстро выливали в 200 мл уксусной кислоты. Осадок *N*-ГФИ отделяли, промывали на фильтре 0,01 н раствором уксусной кислоты и сушили в плавления *N*-ГФИ Температура полученного 231,5 - 232,5 °С (литературные данные $T_{nn} = 233$ °С [128]). Структура *N*-ГФИ бала подтверждена методом ИК-спектроскопии. На спектре обнаружены полосы валентных колебаний С-Н-связей и С=С-связей бензольного кольца в области частот 3030, 1606 и 1080 см-1. Наибольшей интенсивностью обладают полосы поглощения в области 1789, 1736 и 1710 см-1, что характерно для С=О-групп в имидах. Наличие гидроксигруппы подтверждается полосой на частоте 3134 см^{-1} , а частота 975 см^{-1} указывает на присутствие N-O-H-связи [129, 130].

2.2.3 Жидкофазное окисления *пара-трет*-бутилкумола в проточнозамкнутой системе

Исследования проводили на установке проточно-замкнутого типа (рисунок 20). В стеклянный реактор емкостью 10 мл загружали углеводород 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.

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

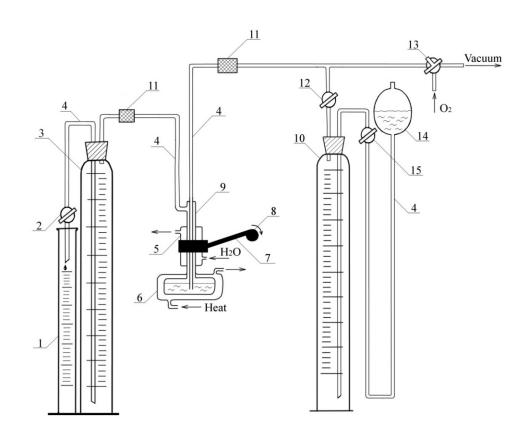


Рисунок 20 — Схема кинетической установки для жидкофазного окисления углеводородов.

1 – мерный цилиндр; 2, 12, 15 – краны; 3, 10 – газовые бюретки;

4 – соединительный шланг; 5 – держатель для реактора; 6 – реактор;

7 – шкив электродвигателя; 8 – шатун; 9 – холодильник;

11 – хлоркальциевая трубка; 13 – трехходовой кран; 14 – напорная склянка.

Работа на установке проводилась следующим образом: в реакторокислитель (6) через капельную воронку вводили катализатор и углеводород. Реактор соединяли вакуумным шлангом с системой газовых бюреток (при закрытых кранах), включали охлажденную воду. Для удаления воздуха из установки её с помощью крана (13) несколько раз последовательно сообщали

с вакуумным насосом и с кислородом, затем бюретку заполняли кислородом путем открывания кранов. После заполнения кислородом установку поворотом крана (13) отсоединяли от внешней среды, теплоноситель, нагретый до требуемой температуры, подавали из термостата в рубашку окислителя. В системе с помощью напорной склянки (14) 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 замеряли объем кислорода, в бюретке (10) и мерном цилиндре (1) и включали встряхивающее устройство. Устанавливали интенсивность перемешивания, соответствующую числу качаний > 200 мин⁻¹. Объем газа в бюретке (3,10) определяли по объему жидкости, вытесненной в мерный цилиндр (1). С помощью напорной склянки (14) через определенные промежутки времени давление в системе уравнивали с атмосферным и тогда производили замер количества газа в обеих бюретках. После поглощения требуемого количества кислорода краны (12), (2) и (15) закрывали и реактор отсоединяли от системы. Селективность процесса рассчитывали после каждого опыта, как отношение количества кислорода, необходимого для получения ГП, к общему количеству поглощенного кислорода.

2.2.4 Жидкофазное окисление *пара-трет*-бутилкумола кислородом воздуха под давлением

Окисление проводили в аппарате типа «УОСУГ» в выполненном из стали реакторе. Схема установки изображена на рисунке 21 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 термопары. 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 *n*-ТБК и катализатор. После чего реактор присоединяли к головке с помощью гайки. Воздух из баллона (8) через реактор подавали в систему. Расход воздуха замеряли реометром (6), установленным на линии сброса. Одновременно осуществляли нагрев реакционной смеси печью и включение мешалки. Процесс окисления продолжали в течение 1 - 2 часов.

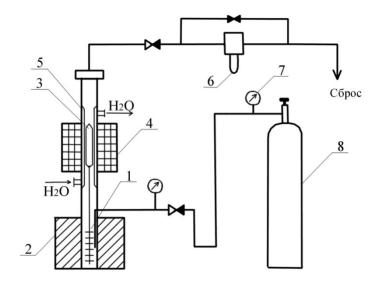


Рисунок 21 – Принципиальная схема установки окисления углеводородов под давлением (УОСУГ).

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

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.

2.2.5 Очистка третичного гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола от примеси катализатора

Осадок ГП n-ТБК растворяли в небольшом количестве n-гексана и нагревали полученный раствор до кипения. Далее фильтровали горячий раствор для удаления нерастворимых примесей. Затем фильтрат охлаждали и выдерживали до его полной кристаллизации. Выпавший осадок фильтровали под вакуумом с использованием колбы Бунзена и воронки Бюхнера. Далее кристаллы сушили при комнатной температуре. Чистоту и структуру полученного ГП n-ТБК доказывали методами ТСХ (тонкослойной хроматографии), ИК-, ЯМР 1 Н- и ЯМР 1 3С-спектроскопии.

2.2.6 Кислотное разложение гидропероксида пара-трет-бутилкумола

Кислотное разложение гидропероксида осуществлялось В снабжённом мешалкой, обратным термостатируемом реакторе, холодильником, термометром и пробоотборником (рисунок 22). Сначала реакционную массу помещали в реактор и нагревали до заданной температуры, которую поддерживали в течение всей реакции с помощью водяной бани. В момент достижения необходимой температуры в реакционную массу при постоянном перемешивании добавляли расчетное количество 98 % H₂SO₄. После этого засекали время от начала реакции и через каждые 5 минут отбирали пробы (в количестве 0,2 - 0,3 г) для анализа на содержание гидропероксида. Определение гидропероксида проводилось йодометрическим методом. По окончании реакции проводился хроматографический анализ продуктов на содержание n-ТБФ и ацетона.

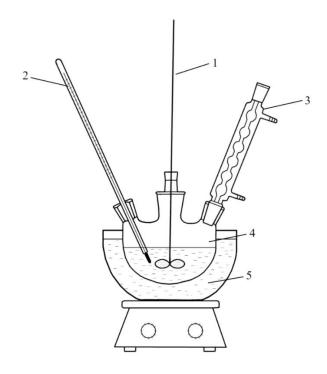


Рисунок 22 – Схема установки для проведения исследований реакции кислотного разложения гидропероксида

1 – мешалка, 2 – термометр, 3 – обратный холодильник, 4 – трехгорлая колба, 5 – водяная баня.

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 «Хроматеккристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка капиллярная СК-5, длиной 30 м, диаметром 0,32 мм, заполнена 5 % фенил95 % диметилполисилоксаном. Расход газа-носителя — азота составлял 2 cm^3 /мин. Программированный подъём температуры от 80 до 200 °C проходил со скоростью 8 °C в минуту.

2.3.2 ИК-спектроскопия

ИК-спектры записывались на приборе ИК Фурье «Spectrum RX-1». Математическая обработка спектров проводилась при помощи программы «Spektrum v.5.0.1», предоставленной фирмой PerkinElmer. 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 ЯМР ¹Н-спектроскопия

ЯМР 1 Н-спектры записаны с использованием ЯМР-спектрометра Bruker DRX 400(400,4 МГц). В качестве растворителя использована смесь ДМСО-d6-CCl₄. В качестве внутреннего эталона применялся тетраметилсилан.

2.3.4 ЯМР ¹³С-спектроскопия

Спектры ЯМР ¹³С регистрировались на приборе «Bruker DRX-300» для растворов в хлороформе-d при 30 °C. В качестве эталона для отсчёта химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя.

2.3.5 Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография (TCX) осуществлялась на пластинках "Sulifol 201S", элюент – смесь ацетон:бензол в соотношении 3 : 7 (об.).

2.3.6 Определение содержания гидропероксида

Определение образующегося ГП n-ТБК проводилось йодометрическим методом [131], который основан на восстановлении ГП йодистым калием в кислой среде:

$$ROOH + 2KI + 2CH_3COOH \rightarrow ROH + I_2 + 2CH_3COOK + H_2O$$

Выделившееся количество йода оттитровывали раствором гипосульфита натрия:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Пробу помещали в предварительно взвешенную на аналитических весах коническую колбу с пробкой, приливали 10 см³ ледяной уксусной кислоты и 2 см³ 50 % раствора йодида калия. Содержимое колбы перемешивали и затем помещали её в тёмное место на 10 минут. После указанного времени содержимое колбы разбавляли 50 см³ дистиллированной воды. Йод, который выделился в результате реакции оттитровывали 0,1 Н раствором тиосульфата натрия в присутствии 2 см³ 1 % раствора крахмала до обесцвечивания.

Содержание ГП n-ТБК рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(V - V_x) \cdot K \cdot M_{TTI} \cdot C(Na_2 S_2 O_3) \cdot 100}{2 \cdot 1000 \cdot g},$$

где X – массовая доля ГП, % масс.;

V — объем раствора тиосульфата натрия $C(Na_2S_2O_3)=0,1\,$ моль/дм³, пошедший на титрование навески, см³;

 V_x — объем раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/дм 3 , пошедший на титрование холостого опыта, см 3 ;

K — коэффициент для приведения концентрации тиосульфата натрия к $0,1\,$ моль/дм 3 ;

 $M_{\Gamma\Pi}$ – молярная масса $\Gamma\Pi$ n-ТБК;

g – навеска анализируемой пробы, г;

 $C(Na_2S_2O_3)$ – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³.

2.4 Методика квантово-химических расчетов

Квантово-химические расчеты были выполнены с применением программного комплекса МОРАС 2012 [132]. Оптимизация геометрии молекул и их радикалов проводилась квантово-химическим методом РМ7 — полуэмпирический неограниченный метод Хартри-Фока. Затем в этой программе были рассчитаны энергии однократно занятых молекулярных орбиталей.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Синтез пара-трет-бутилкумола

Важной задачей, от решения которой в значительной степени зависит возможность практической реализации гидропероксидного метода получения n-ТБФ, является поиск метода получения n-ТБК, исключающего образование o- и n-изомеров и базирующегося на доступном нефтехимическом сырье.

Этим требованиям в определенной степени отвечает процесс получения *n*-ТБК алкилированием кумола изобутиленом или *mpem*-бутиловым спиртом (ТБС). Несмотря на большой массив информации, касающейся закономерностей алкилирования ароматических углеводородов олефинами или спиртами, данные применительно к синтезу *n*-ТБК в научно-технической литературе практически отсутствуют.

В данной главе диссертации изложены результаты исследований по синтезу n-ТБК алитированием кумола изобутиленом и mpem-бутиловым спиртом.

Первоначально были предприняты попытки получения n-ТБК алкилированием кумола изобутиленом (рисунок 23).

$$H_3C$$
 H
 CH_3
 H_3C
 H
 CH_3
 H_3C
 H
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3

Рисунок 23 – алкилирование кумола изобутиленом.

Как видно из таблицы 1, независимо от условий алкилирование кумола изобутиленом в присутствии катализатора A36Dry сопровождается образованием наряду с *n*-ТБК *м*-изомера ТБК в количестве 10 - 15 %. В то же

время использование в качестве катализатора хлористого алюминия способствует еще более интенсивному образованию *м*-ТБК.

Установлено, что алкилирование в закрытой системе с использованием катализаторов АЗ6Dry и КУ-2-8 сопровождается достаточно интенсивным образованием олигомеров изобутилена. Анализ продуктов реакции показал, что содержание олигомеров значительно превышает содержание целевого продукта — *n*-ТБК. Переход к газофазному алкилированию в трубчатом реакторе проточного типа с объемом реакционной зоны, заполненной катализатором АЗ6Dry, и жидкофазному алкилированию в присутствии AlCl₃ в реакторе с мешалкой и обратным холодильником для удаления непрореагировавшего изобутилена позволяет снизить образование олигомеров изобутилена до незначительных количеств, что можно объяснить коротким временем пребывания изобутилена в реакционной зоне.

Таблица 1 — алкилирование кумола изобутиленом в присутствии различных катализаторов

Катализатор	Темпера- тура, К	Содержание катализатора, мас. %	Время реакции (контакта), мин.	Соотношение м- и п-изомеров ТБК
A36Dry*	353	5,0	60	алкилирование не протекает
(закрытая система	373	5,0	5/10/15/30/90	
– автоклав)	393	5,0	15/30/60/90/120	0,12-0,17
	393	25,0	30/60/90/120	
КУ-2-8*	393	5,0	30/60/90/120	
(закрытая система)	393	25,0	30/60/90/120	0,12-0,15
A36Dry**	393	-	1	
(проточная система)	373	-	1	0,12-0,15
			90	0,41
	303	0,25	150	0,41
AlCl ₃ **			180	0,40
(жидкофазное	303	0,5	40	0,68
алкилирование,	303	0,3	80	0,68
открытая система)			40	0,72
	303	0,75	100	0,72
			140	0,67

^{* –} активное образование олигомеров изобутилена;

** – олигомеры изобутилена образуются в незначительных количествах, что обеспечивается коротким временем пребывания изобутилена в реакционной зоне.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что алкилирование кумола изобутиленом в присутствии катализаторов A36Dry, KY-2-8 и $AlCl_3$ не позволяет получать индивидуальный n-изомер TbK.

Решением, указанных выше проблем может стать алкилирование кумола *трет*-бутиловым спиртом (рисунок 24).

$$H_3C$$
 H_3C
 H_3C

Рисунок 24 – алкилирование кумола трет-бутиловым спиртом.

Механизм данной реакции можно рассматривать как электрофильное замещение в ароматическом ряду. Образующийся в результате действия кислоты на спирт третичный карбокатион – электрофил – атакует бензольное кольцо в *пара*-положение к изопропильной группе с образованием σ-комплекса. Отщепление протона от sp³-гибридизованного атома углерода ведет к образованию продукта реакции (рисунок 25).

Рисунок 25 — механизм алкилирования кумола *трет*-бутиловым спиртом

Выбор *трет*-бутилового спирта в качестве алкилирующего агента обусловлен простотой его получения и применения, возможностью проведения алкилирования при атмосферном давлении, высокой эффективностью процесса.

Для определения лучших условий синтеза *n*-ТБК были проведены исследования по влиянию таких параметров, как соотношение реагентов, температура и продолжительности реакции на процесс алкилирования кумола *температура* и спиртом. Результаты исследований по влиянию продолжительности реакции представлены в таблице 2.

Таблица 2 — влияние продолжительности реакции на показатели процесса алкилирования кумола *тем*-бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Температура 15 °C, мольное соотношение кумол: ТБС: $H_2SO_4 = 3:1:3$

Время реакции, ч	Конверсия кумола, %	Содержание <i>n</i> -ТБК, мас. %	Выход <i>п</i> -ТБК на загруженный ТБС, %
0,25	19,2	12,1	63,0
1,0	20,1	12,5	62,0
2,0	21,3	13,3	62,4
3,0	30,4	13,7	45,0

Как видно из данных, представленных в таблице, максимальный выход целевого продукта достигается в течение первых 15 минут реакции и далее, с течением времени, значительно не изменяется. Также установлено, что при достаточно длительном проведении процесса в реакционной массе накапливается достаточно большое количество побочных продуктов, а выход *n*-ТБК снижается. Отсюда следует, что для достижения максимального выхода *n*-ТБК и селективности его образования достаточно проводить процесс алкилирования в течение 15 - 30 минут.

Также исследование состава продуктов реакции показало, ЧТО трет-бутиловым алкилированием кумола спиртом присутствии концентрированной серной кислоты удается практически полностью исключить образование м-изомера ТБК. Таким образом, установлено, что в данной реакции не соблюдаются обычные правила ориентации, не смотря на мягкие условия проведения процесса. Это можно объяснить проявлением стерического эффекта, который связан с размером функциональной группы и создаваемым при этом пространственным затруднением. Так, в научной литературе имеются данные о том, что соотношение о- и п-изомеров при алкилировании алкилфенолов зависит от размера входящей алкильной группы. Например, установлено, что при алкилировании толуола CH₃Br *o*- и n-изомеров составляет – 1,9 : 1; (CH₃)₂CHB Γ – 1,2 : 1; C₆H₅CH₂Cl – 0,82 : 1; при алкилировании *тем*-бутилбромидом продукт *о*-замещения не обнаружен [133].

Далее в ходе работы было изучено влияние температуры на выход *n*-ТБК. Результаты исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3 — влияние температуры реакции на показатели процесса алкилирование кумола *температуры* спиртом. Мольное соотношение кумол : TБС : $H_2SO_4 = 3:1:3$; продолжительность реакции 30 минут

Температура,	Конверсия кумола,	Содержание	Выход <i>п</i> -ТБК на
°C	%	<i>n</i> -ТБК, мас. %	загруженный ТБС, %
30	19,2	12,9	67,1
20	23,6	16,8	71,1
25	28,2	23,4	82,9
30	32,9	34,8	89,4
35	49,0	42,7	87,1

В ходе исследований было установлено, что с повышением температуры с 20 до 30 °C за 30 минут реакции удается достичь максимального выхода n-ТБК — 89,4 % при сохранении достаточно высокой селективности.

Также были проведены эксперименты, направленные на изучение влияния соотношения компонентов реакционной на процесс алкилирования (таблица 4).

Установлено, что в исследуемом процессе предпочтительным является мольное соотношение компонентов реакционной смеси 3 : 1 : 3.

Таблица 4 — алкилирование кумола *трет*-бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты при различном соотношении компонентов реакционной смеси. Время реакции 30 минут, температура 30 °C

Мольное	Конверсия	Содержание	Выход <i>п</i> -ТБК на
соотношение	кумола, %	<i>n</i> -ТБК, мас. %	загруженный
кумол: ТБС: H ₂ SO ₄			ТБС, %
3:1:3	32,9	34,8	89,4
2:1:2	35,5	14,4	49,0

На основании полученных данных можно рекомендовать следующие условия проведения процесса алкилирования кумола *трет*-бутиловым спиртом: продолжительность реакции 30 минут, температура 35 °C, соотношение углеводород: спирт: кислота = 3:1:3. В таблице 5 приведен материальный баланс процесса.

Таблица 5 — материальный баланс процесса алкилирования кумола mpem-бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты. Мольное соотношение кумол : ТБС : $H_2SO_4 = 3:1:3$, температуре 35 °C, время реакции 30 минут

	Молярная	Загру	жено Получено		пучено
Вещество	масса, г·моль ⁻¹	Γ	мас. %	Γ	мас. %
Кумол	120,19	49,5	49,50	35,37	35,37
ТБС	74,12	10,17	10,17	0,00	0,00
H_2SO_4	98,08	40,33	40,33	39,53*	39,53*
п-ТБК	176,30	0	0,00	20,47	20,47
ди-ТБК	233,41	0	0,00	2,33	2,33
Потери	_	0	0,00	2,30	2,30
Всего	-	100,00	100,00	100,00	100,00

^{* –} масса кислотного слоя после реакции.

Полученные алкилаты анализировали на газо-жидкостном хроматографе «Кристалл 2000М». Типичная хроматограмма продуктов алкилирования представлена на рисунке 26.

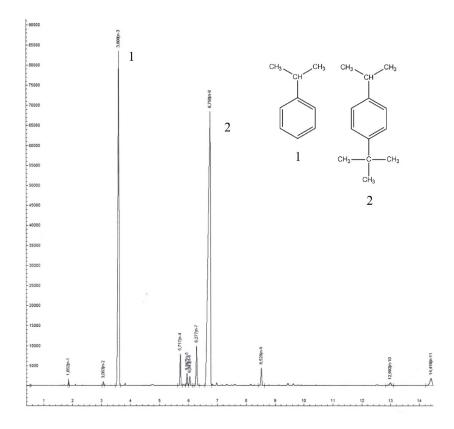


Рисунок 26 – Хроматограмма продуктов алкилирования кумола *тем*бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты.

1 – кумол; 2 – napa-mpem-бутилкумол.

С целью выделения n-ТБК алкилаты подвергали ректификации под вакуумом. Синтезированный napa-mpem-бутилкумол имел следующие константы: $T_{\text{кип}} = 216 - 218$ °C. ЯМР 1 Н (400 МГц), δ , м.д. (J, Гц): 7,28 д (2H (аром.), H-2, H-6, 3 J = 8.1), 7,14 д (2H (аром.), H-3, H-5, 3 J = 8,1), 2,8-2,9 септет (1H, CH (изопропил)); 1,25 с (9H, C(CH₃)₃), 1,18 д (6H, 2CH₃ (изопропил), 3 J = 6,8). Спектр (рисунок 27) записан с использованием ЯМР-спектрометра Bruker DRX 400 (400.4 МГц). ИК-спектр n-ТБК (рисунок 28): 3000 см $^{-1}$ (С-H-связи в ароматическом кольце), 1611,94, 1513,85 см $^{-1}$ (С=С-связи бензольного кольца), 827,54 см $^{-1}$ (замещение в бензольном кольце), симметричные колебания 1393,87, 1362,96, и 2869,76 см $^{-1}$ и антисимметричной 1462,86 см $^{-1}$ (δ CH₃), 829,73 см $^{-1}$ (1,4 замещение), 1709,09 и 1016,02 см $^{-1}$ (ν O-H).

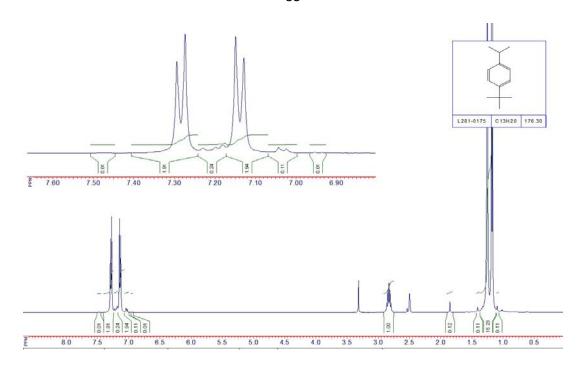


Рисунок 27 – ЯМР ¹H-спектр *пара-трет*-бутилкумола.

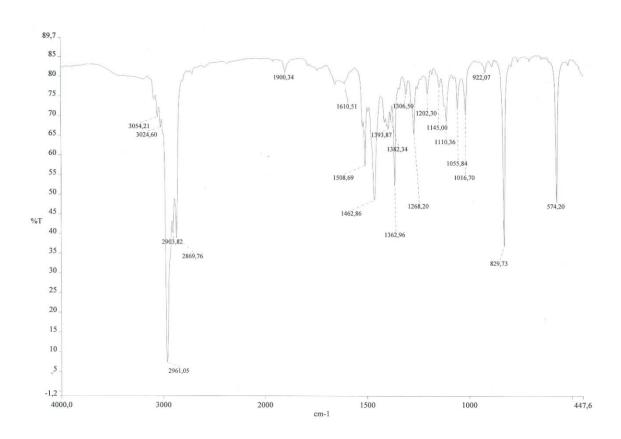


Рисунок 28 – ИК-спектр пара-трет-бутилкумола.

Таким образом в работе были исследованы закономерности процесса алкилирования кумола изобутиленом в присутствии таких катализаторов, как

Amberlyst 36 Dry и КУ-2-8, хлористый алюминий, и *mpem*-бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве катализатора. Установлено, что в процессе алкилирования кумола изобутиленом с перечисленных использованием катализаторов наряду пара-третбутилкумолом образуется значительное количество мета-трет-бутилкумола. Также исследования показали, что применение катализаторов Amberlyst 36 Dry и KУ-2-8 при алкилировании в замкнутой системе (автоклав) приводит к образованию олигомеров изобутилена, количество которых многократно преобладает над целевым продуктом реакции. В тоже время, сернокислотным кумола трет-бутиловым спиртом удается алкилированием индивидуальный *п*-изомер *трет*-бутилкумола с выходом 87 - 89 % на загруженный трет-бутиловый спирт при конверсии кумола около 30 %. Это создает реальную возможность получения пара-трет-бутилфенола с высокой степенью чистоты гидропероксида методом, основанным на аэробном жидкофазном окислении пара-трет-бутилкумола.

3.2 Аэробное жидкофазное окисление *пара-трет*-бутилкумола до третичного гидропероксида

3.2.1 Изучение влияния технологических параметров на процесс окисления *пара-трет*-бутилкумола

Ключевой стадией, от которой существенно зависит эффективность разрабатываемого процесса в целом и открывается реальная возможность получения *пара-трет*-бутилфенола методом, аналогичным кумольному способу синтеза фенола и ацетона, является селективное жидкофазное окисление *п*-ТБК до третичного гидропероксида.

Исследование процесса аэробного жидкофазного окисления *пара*-ТБК проводили как в отсутствии инициаторов и катализаторов, так и в присутствии

гидропероксидного инициатора и фталимидных катализаторов по методике, описанной в экспериментальной части.

Установлено, что окисление *n*-ТБК без инициаторов и катализаторов протекает очень медленно. На рисунке 29 (кривая 2) видно, что при температуре 120 °C за 60 минут реакции удается накопить всего около 3 мас. % гидропероксида. Однако следует отметить, что *n*-ТБК обладает более высокой реакционной способностью при аэробном жидкофазном окислении, чем кумол (рисунок 29, кривая 1).

Интенсифицировать процесс аэробного окисления *n*-ТБК до ГП удалось за счет использования гидропероксидного инициатора (рисунок 29, кривая 3).

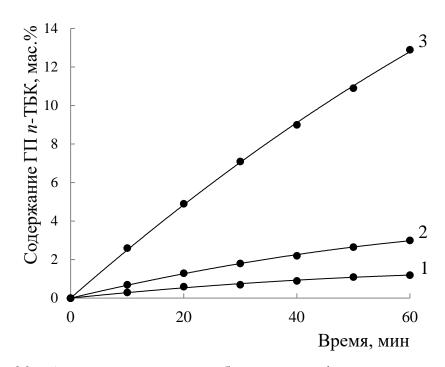


Рисунок 29 — Закономерности аэробного жидкофазного окисления n-ТБК (2, 3) и кумол (1). Содержание инициатора (ГП n-ТБК) 0,07 мас. % (3); температура 120 °C.

Окисление n-ТБК с использованием ГП n-ТБК в качестве инициатора проводили в интервале температур 100 - 120 °C, при этом концентрацию инициатора изменяли от 0.07 % до 2 мас. % от загрузки углеводорода. Максимальная продолжительность реакции составляла 90 минут. Как видно из

таблицы 6 в данных условиях конверсия углеводорода не превышает 25 % при селективности образования третичного ГП около 80 %.

Таблица 6 — влияние различных факторов на процесс окисления n-ТБК в присутствии $\Gamma\Pi$ n-ТБК в качестве инициатора

Содержание			Содержание ГП	Селек-
инициатора	Время,	Температура,	n-ТБК в продуктах	тивность
$(\Gamma\Pi n$ -ТБК $),$	мин	°C	окисления,	образования
мас. %			мас. %	ГП <i>п</i> -ТБК, %
0,07	60	100	6,7	89,0
0,07	60	110	9,2	88,3
0,07	60	120	12,9	87,1
0,07	90	120	19,0	85,0
2,0	60	120	20,5	79,3

Другой способ интенсификации аэробного жидкофазного окисления n-ТБК заключается в использовании N-гидроксифталимида (N-ГФИ) в качестве катализатора процесса. Реакцию проводили в интервале температур 100 - 140 °C, а содержание катализатора изменяли от 1 до 4 мас. % от загрузки углеводорода.

Как видно из данных таблицы 7 и рисунка 30, в присутствии 2,0 мас. % *N*-ГФИ повышение температуры от 100 до 140 °C приводит к равномерному увеличению скорости окисления *n*-ТБК, однако при температуре 130 - 140 °C через 1 час реакции начинается разложение ГП, что приводит к снижению селективности его образования. Максимальная конверсия углеводорода (40 - 43 %) достигается за 75 минут реакции при температуре 140 °C. Селективность образования *трет*-ГП *n*-ТБК во всех экспериментах была не ниже 95 - 97 %. Таким образом, использование *N*-ГФИ позволило повысить конверсию *n*-ТБК в 2-3 раза, а селективность образования ГП *n*-ТБК – с 80 - 85 до 95 - 98 %, по сравнению с окислением в присутствии инициатора ГП *n*-ТБК.

Таблица 7 — влияние температуры на процесс аэробного жидкофазного окисления n-ТБК. Содержание катализатора (N-ГФИ) 2,0 мас. %

Томнородуро	Время	Содержание ГП <i>п</i> -ТБК в	Селективность
Температура, °С	Время, мин	продуктах окисления,	образования ГП
C	МИН	мас. %	<i>n</i> -ТБК, %
100		10,0	97,1
110		21,1	97,7
120	75	31,9	95,6
130	13	36,8	95,2
140		41,4	94,2
120		22,4	96,4

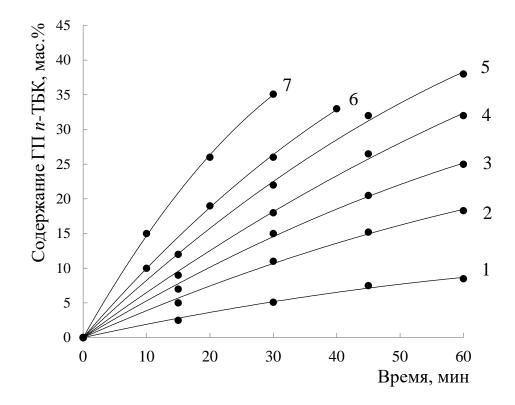


Рисунок 30 — Влияние температуры и структуры катализатора на реакцию жидкофазного окисления n-ТБК. Содержание катализатора 2,0 мас. %. Катализатор: 1-5 — N-ГФИ, 6 — 4-фенил-N-ГФИ, 7 — 4-метил-N-ГФИ Температура, °C: 1 — 100; 2 — 110; 3,6,7 — 120; 4 — 130, 5 — 140.

Из данных представленных в таблице 8 видно, что повышение концентрации катализатора с 1,0 до 4,0 % масс. при температуре 120 °C позволяет увеличить скорость образования $\Gamma\Pi$ n-ТБК с 8 - 10 до 35 - 40 % за

один час. Однако использование N-ГФИ в количестве 1 - 1,5 % масс вполне достаточно для эффективного окисления n-ТБК.

Совместное применение катализатора N-ГФИ и инициатора ГП n-ТБК оказывает положительное влияние на параметры окисления n-ТБК. Так, при температуре 130 °C, содержании N-ГФИ 2 мас. %, содержании ГП n-ТБК 0,07 мас. % удалось за 75 минут достичь конверсии углеводорода свыше 50 %. при селективности образования целевого продукта 95,6 %.

Таблица 8 — влияние концентрации катализатора (N- $\Gamma\Phi U$) на процесс аэробного жидкофазного окисления n-ТБК. Температура 120 °C

Содержание	Dnova	Содержание ГП <i>п</i> -ТБК в	Селективность
катализатора	Время, мин	продуктах окисления,	образования ГП
(<i>N</i> -ГФИ), мас. %	МИН	мас. %	<i>n</i> -ТБК, %
1,0		2,4	98,9
2,0	15	4,5	99,0
3,0	13	7,0	98,7
4,0		10,4	98,5

При охлаждении продуктов окисления до комнатной температуры примерно 95 % *N*-ГФИ, содержащегося в оксидате, выпадает в осадок. При этом состав и качественные характеристики *N*-ГФИ не меняются, что позволяет применять его в процессе окисления многократно (таблица 9).

Таблица 9 — повторное использование катализатора в процессе окисления n-ТБК. Температура 120 °C, содержание катализатора 2,0 мас. %

Цикл работы	Dnova	Содержание ГП <i>п</i> -ТБК в	Селективность
катализатора	Время, мин	продуктах окисления,	образования ГП
	МИН	мас. %	<i>n</i> -ТБК, %
1		22,4	96,4
2		22,5	96,4
3	75	22,3	96,6
4		22,4	96,4
5		22,6	96,3

Так, при использовании выпавшего в осадок N-ГФИ при жидкофазном окислении n-ТБК его каталитическая активность не снижается как минимум в течение 5 циклов (таблица 9).

Повысить эффективность окисления *втор*-алкилароматических углеводородов можно за счет использования N-ГФИ, модифицированного введением в его структуру электронодонорных заместителей. Этот подход был использован и при окислении n-ТБК. Из данных, представленных в таблице 10 и на рисунке 30, видно, что наличие в молекуле N-ГФИ электронодонорных заместителей (метильная, фенильная группы) способствует повышению скорости окисления n-ТБК. Так, например, в присутствии 4-метил-N-ГФИ при температуре 120 °C удается достичь содержания ГП n-ТБК в 34 - 40 % (с селективностью выше 95 %) вдвое быстрее, чем при использовании N-ГФИ.

Таблица 10 — влияние структуры катализатора на процесс окисления n-ТБК. Содержание катализатора 2,0 мас. %

Катализатор	Время, мин	Темпе- ратура, °С	Содержание ГП <i>n</i> -ТБК в продуктах окисления, мас. %	Селек- тивность образования ГП <i>n</i> -ТБК, %
<i>N</i> -ГФИ	75	120	31,9	95,6
4-метил-N-ГФИ	30	110	23,1	98,1
4-метил-N-ГФИ	30	120	35,1	93,7
4-метил-N-ГФИ	30	130	40,1	92,5
4- <i>фенил-N</i> -ГФИ	40	110	17,0	99,1
4- <i>фенил-N</i> -ГФИ	40	120	33,1	97,5
4- <i>фенил-N</i> -ГФИ	40	130	36,0	95,2

Следует отметить, что попытка интенсифицировать процесс окисления n-ТБК за счет использования производных N-ГФИ с электроноакцепторными группами в ароматическом ядре, не дала положительных результатов (таблица 11).

С научной и практической точки зрения интерес представляет прогнозирование каталитической активности различных фталимидных соединений в процессе окисления углеводородов. Это можно сделать путем расчета значений разницы энергий однократно занятой молекулярных орбиталей радикала субстрата и радикала катализатора ($\Delta E_{\text{озмо}}$). Расчет $\Delta E_{\text{озмо}}$ осуществлялся с помощью квантово-химического метода РМ7.

Таблица 11 — закономерности процесса окисления n-ТБК в присутствии производных N-ГФИ с электроноакцепторными группами в ароматическом ядре. Содержание катализатора 2 мас. %, время реакции 40 минут, температура $120~^{\circ}$ С

Катализатор	Структурная формула катализатора	Содержание ГП <i>n</i> -ТБК в продуктах окисления, мас. %	Селективность образования ГП <i>n</i> -ТБК, %
4-Cl- <i>N</i> -ГФИ	O N-OH	14,0	97,1
4-Br- <i>N</i> -ГФИ	O N-OH	16,3	96,4
4-NO ₂ - <i>N</i> - ГФИ	O ₂ N N-OH	8,9	98,1
Вr ₄ -N-ГФИ	Br O N-OH	12,1	97,7

Катализатор	Структурная формула катализатора	Содержание ГП <i>n</i> -ТБК в продуктах окисления, мас. %	Селективность образования ГП <i>n</i> -ТБК, %
Cl ₄ -N-ГФИ	CI NOH	11,7	97,4
<i>N</i> -ГФИ	N-OH	19,3	97,2

Из таблицы 11 видно, что все представленные в ней фталимидные соединения будут обладать каталитической активностью при аэробном жидкофазном окислении n-ТБК, так как значения $\Delta E_{\rm озмо}$ находятся в интервале от 0 до 4 эВ [134]. В то же время наибольшей активностью будут обладать такие соединения, как 4-фенил-N-ГФИ, 3-фенил-N-ГФИ, 4-метил-N-ГФИ и 3-метил-N-ГФИ, так как они характеризуются наименьшим значением $\Delta E_{\rm озмо}$. Это согласуется с экспериментальными данными (рисунок 31).

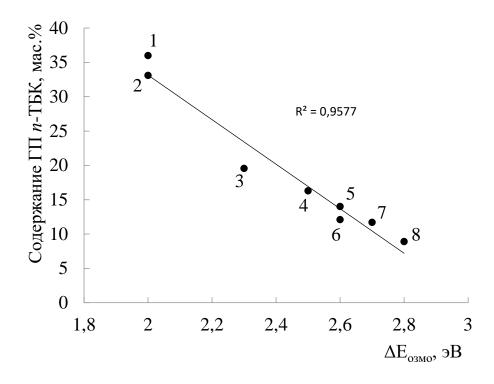


Рисунок 31 — Корреляционная зависимость между $\Delta E_{\text{озмо}}$ и содержанием ГП при окислении n-ТБК в присутствии различных фталимидных соединений (температура 120 °C, содержание катализатора 2,0 мас. %): 1-4-метил-N-ГФИ, 2-4-фенил-N-ГФИ, 3-N-ГФИ, 4-4-Вг-N-ГФИ, 5-4-Сl-N-ГФИ, 6-8г₄-N-ГФИ, 7-Cl₄-N-ГФИ, 8-4-NO₂-N-ГФИ.

Несмотря на высокую каталитическую активность фталимидных соединений с метильным и фенильным фрагментами в ароматическом ядре, дальнейшей практической ДЛЯ реализации разрабатываемого п-ТБФ гидропероксидного метода получения И ацетона все же предпочтительнее использовать *N*-ГФИ. Это связано cего меньшей стоимостью по сравнению с производными и простотой получения на основе доступного сырья.

Таблица 12 – значения $\Delta E_{\mbox{\tiny OSMO}}$ в зависимости от структуры фталимидного соединения

Структурная формула катализатора	$\Delta E_{\text{озмо}},$ $3B$	Структурная формула катализатора	$\Delta E_{\text{озмо}},$ $3B$
N—OH	2,0	O N—OH	2,5
N—OH	1,9	CI N—OH	2,6
H ₃ C N—OH	2,0	Br O Br N—OH	2,6
O N—OH CH ₃	2,1	CI ON—OH	2,7
о N—ОН	2,3	N_0	2,8

На основании проведенных экспериментальных исследований можно рекомендовать следующие условия осуществления процесса аэробного жидкофазного окисления *n*-ТБК: температура 120 - 130 °C, содержание катализатора (*N*-гидроксифталимид) 2,0 мас. % от загрузки углеводорода, продолжительность реакции 75 минут. В данных условиях удается получить оксидат с содержанием третичного ГП *n*-ТБК 30 - 36 % при селективности его образования более 95 %. Материальный баланс окисления *n*-ТБК представлен в таблице 13.

Таблица 13 — материальный баланс аэробного жидкофазного окисления n-ТБК до ГП в присутствии N-ГФИ. Температуре 130 °C; содержание N-ГФИ 2,0 мас. % от загрузки углеводорода; время реакции 75 минут

Вещество	Загру	жено	Получено			
Бещество	Γ	г мас. %		мас. %		
п-ТБК	20,0	91,59	12,00	54,96		
ГП п-ТБК	-	-	8,04	36,80		
<i>N</i> -ГФИ	0,40	1,83	0,40	1,83		
O_2	1,44	6,58	-	-		
Побочные продукты	-	-	0,45	2,06		
Потери	-	-	0,95	4,35		
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00		

Еще одной важной проблемой, возникающей на стадии выделения продуктов окисления, является очистка гидропероксида от примесей фталимидного катализатора. Она возникает ввиду того, что и катализатор, и ГП *п*-ТБК представляют собой твердые кристаллические вещества, которые последовательно выпадают в осадок в процессе охлаждения реакционной массы (первым кристаллизуется катализатор). Осадок ГП *п*-ТБК, полученный на стадии окисления углеводорода, отфильтровывали и высушивали на воздухе. После достижения постоянной массы при высушивании проводили

анализ методом ТСХ, который показал наличие примесей катализатора в исследуемом образце. Для очистки ГП от катализатора был выбран метод перекристаллизации. Известно, что гидропероксиды лучше растворяется в неполярных растворителях, а N- $\Gamma\Phi M$ – в полярных. Поэтому в качестве растворителей были использованы бензол, изопропилбензол и н-гексан. изопропилбензол Установлено, что бензол И хорошо растворяют кристаллизуемое вещество при комнатной температуре, что не подходит для процесса перекристаллизации $\Gamma\Pi$ *n*-ТБК. Дальнейшие исследования показали, что μ -гексан является эффективным растворителем для очистки $\Gamma\Pi$ от примесей *N*-ГФИ. Проведен процесс перекристаллизации полученного осадка ГП из н-гексана с последующим фильтрованием по горячему по методике, описанной в экспериментальной части. После этого пятно катализатора при TCX отсутствовало. Очищенный таким образом $\Gamma\Pi n$ -TБK представляет собой белое кристаллическое вещество с $T_{nn} = 72 - 73$ °C. Его структура подтверждена методами ИК-, ЯМР ¹Н- и ЯМР ¹³С-спектроскопии.

На ИК-спектре ГП были обнаружены характеристические полосы: в 3000 cm^{-1} области более частот имеется пик, соответствующий С-Н-связям в ароматическом кольце. Валентные колебания С=С-связей бензольного кольца характеризуются полосами 1611,94, 1513,85 см⁻¹. На наличие замещения в бензольном кольце указывает полоса поглощения 827,54 см-1. Наличие метильных групп в данном соединении подтверждается полосами деформационных симметричных колебаний 1393,87, 1362,96, и 2869,76 см⁻¹ и антисимметричной 1462,86 см⁻¹. 1,4-замещение подтверждается наличием полосы 829,73 см⁻¹. На наличие гидропероксидной группы указывают полосы 1709,09 и 1016,02 см⁻¹.

Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d6-CCl₄, δ , м.д., J/Γ ц): 7.42 (м, 4H, ArH); 7.28 (с, 1H, O–O–H); 1.63 (д, 6H, 2CH₃, Prⁱ, 4J = 1.7); 1.35 (д, 9H, Bu^t, 4J = 1.1) (рисунок 32).

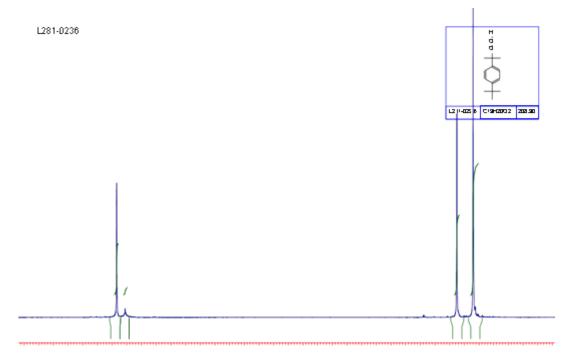


Рисунок 32 — ЯМР 1 Н — спектр третичного гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола.

ЯМР ¹³С-спектрокопия показала сдвиг в более слабое поле сигнала третичного углерода (80 - 90), что свидетельствует о том, что это именно гидропероксид, а не спирт (рисунок 33).

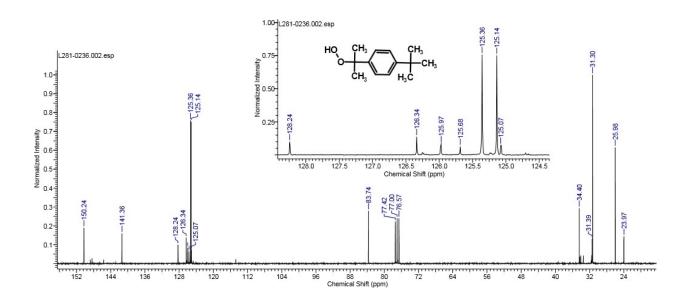


Рисунок 33 — ЯМР 13 С-спектр третичного гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола.

Синтезированный ГП n-ТБК может использован как исходное вещество для получения ценных кислородсодержащих соединений, так и в качестве инициаторов радикально-цепных процессов [135].

3.2.2 Исследование кинетических закономерностей и составление математической модели процесса жидкофазного аэробного окисления *пара-трет*-бутилкумола в присутствии *N*-гидроксифталимида

Выше было показано, что применение *N*-ГФИ для интенсификации окисления *пара-трет*-бутилкумола позволило достичь конверсии углеводорода 45 % при селективности образования гидропероксида 90-95 %. Получение гидропероксида *п*-ТБК составляет основу разрабатываемого метода синтеза *пара-трет*-бутилфенола.

В связи с этим, подробное изучение кинетики реакции окисления n-ТБК до ГП и получение математического описания процесса является актуальной задачей.

Как известно, схема окисления углеводородов (RH) может быть представлена в виде последовательности химических превращений (1) - (4):

$$RH \xrightarrow{r_0} R^{\bullet} \tag{1}$$

$$R^{\bullet} \xrightarrow{O_2} ROO^{\bullet}$$
 (2)

$$ROO^{\bullet} + RH \xrightarrow{k_0} RO_2H + R^{\bullet}$$
(3)

$$2ROO^{\bullet} \xrightarrow{k_{t}} Pr$$
 (4)

Процесс осложняется гомолитическим разложением образующейся гидроперекиси и последующим образованием радикалов R^{\bullet} (5) - (8)

$$ROOH \xrightarrow{k_1} RO^{\bullet} + OH^{\bullet}$$
 (5)

$$OH^{\bullet} + RH \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O$$
 (6)

$$RO^{\bullet} + RH \longrightarrow R^{\bullet} + ROH \tag{7}$$

Появление в реакционной среде N-ГФИ не изменяет общей схемы окисления (1) - (7), однако, благодаря цикличности превращений N-ГФИ в N-оксифталимидный радикал (PINO $^{\bullet}$) и обратно, происходит перераспределение стационарных концентраций всех радикалов. Таким образом, пара N-ГФИ и PINO $^{\bullet}$ участвует во всех стадиях цепного радикального окисления углеводородов RH [91].

По-видимому, основная роль N-ГФИ сводится к замене пероксидного радикала на радикал PINO $^{\bullet}$ (VIII – IX), продолжая тем самым развитие цепного процесса:

$$ROO^{\bullet} + N - \Gamma \Phi M \xrightarrow{k_{02}} ROOH + PINO^{\bullet}$$
 (8)

$$PINO^{\bullet} + RH \xrightarrow{k01} R^{\bullet} + N - \Gamma \Phi H$$
 (9)

За счет уменьшения концентрации пероксидных радикалов, уменьшается скорость квадратичного обрыва цепи (4), повышая, тем самым, селективность образования гидропероксидов. Теоретические расчеты [136] показали, что равновесие (10) должно быть смещено в сторону образования РІNO• (схема (10)), что позволяет выражать концентрации обоих радикалов в уравнении (VIII) одного через другого:

$$N-\Gamma\Phi\Pi + ROO^{\bullet} \leftrightarrow ROOH + PINO^{\bullet}$$
 (10)

Ранее, на примере окисления кумола [113] и *п*-цимола [137] было показано, что в присутствии *N*-ГФИ происходит не только увеличение селективности образования гидропероксидов, но и увеличение скорости окисления за счет инициирующей способности радикала PINO• по схеме (9).

Для анализа закономерностей исследуемого процесса была использована известная кинетическая модель окисления кумола, которая была успешно апробирована многими авторами [138-140]. Модель включает скорость расходования углеводорода [RH] (уравнение (11)), скорость образования соответствующего гидропероксида ([ROOH], уравнение (12)) и, исходя из условия, что скорость инициирования (r_0) равна скорости обрыва цепи, выражение для концентрации перекисных радикалов ([ROO $^{\bullet}$] (13)).

Поскольку в реакционной массе присутствует N-ГФИ, то в развитии цепного процесса, помимо ROO• радикала, участвует и радикал PINO•. Поэтому, в уравнениях (11) и (12), появляется составляющие, отражающие новые маршруты реакции [137]:

$$-d[RH]/_{dt} = (k_0[ROO^{\bullet}] + k_{01}[PINO^{\bullet}]) \times [RH] + f \times k_1[ROOH] + r_0$$
 (11)

$$d[ROOH]/_{dt} = (k_0[RH] + k_{02}[N-\Gamma\Phi U]) \times [ROO^{\bullet}] - k_1[ROOH]$$
 (12)

$$[ROO^{\bullet}] = \sqrt{r_0 + f \times k_1[ROOH]} / \sqrt{2k_t}$$
(13)

где [ROO•] – пероксидный радикал,

 r_0 – скорость окисления углеводорода кислородом воздуха (т.н. «автоокисление»);

 k_0 — константа скорости взаимодействия пероксидного радикала с углеводородом;

 k_{01} — константа скорости взаимодействия радикала [PINO $^{\bullet}$] с углеводородом;

 k_{02} – константа скорости взаимодействия радикала [ROO•] с *N*-ГФИ;

 k_1 – константа скорости гомолитического разложения гидропероксида;

 $k_{\rm t}$ – константа квадратичного обрыва;

f — доля радикалов, образующихся из гидропероксида, которые ведут цепной процесс (напр. доля радикалов, вышедших из «клетки» растворителя).

Обычно, селективность образования гидропероксида высокая только при малых конверсиях углеводорода и находится в пределах 87 % [138] – 90 % [141], однако при добавлении катализатора (*N*-ГФИ) даже при 40 % конверсии возрастает еще больше (92,3 %) [89]. Однако высокая селективность образования гидропероксида имеет и свою негативную сторону. Кинетический анализ закономерностей расходования углеводорода и образования гидропероксида осложняется статистической погрешностью их определения. В этой связи, наиболее информативными данными являются данные по закономерностям образования не целевого (RO₂H), а побочных

продуктов (Pr). Понятно, что изменение исходного углеводорода или гидропероксида при столь высокой селективности ($\approx 90\,\%$) на $\approx 1\,\%$ соответствует изменению в концентрации продуктов, практически, на порядок выше ($\approx 10\,\%$), повышая тем самым информативность получаемых данных.

Кинетическое уравнение образования побочных продуктов можно получить из материального баланса, т.е. из равенства

$$[RH]_0 = [RH] + [ROOH] + [Pr]$$
 (14)

где [RH]₀ – начальная концентрация углеводорода;

[RH] [ROOH] – текущие концентрации реагентов;

[Pr] – текущая концентрация побочных продуктов.

После дифференцирования уравнения (14), с учетом уравнений (11) и (12) получаем дифференциальное уравнение (15) образования нецелевых продуктов:

$$d[Pr]/dt = r_0 + (f+1) \times k_1[ROOH]$$
 (15)

Дифференциальным методом анализа [142, 143] кинетических кривых образования побочных продуктов реакции можно найти параметры уравнения (15).

Окисление углеводорода проводили без растворителя в интервале температур 373-403 К, в течение 100 минут с использованием *N*-ГФИ в количестве 0,053-0,212 моль·л⁻¹. на установке проточно-замкнутого типа по методике, описанной в экспериментальной части работы. Селективность процесса определяли по соотношению количества кислорода, необходимого для образования полученного гидропероксида к общему количеству поглощенного кислорода. Концентрацию побочных продуктов вычисляли исходя из уравнения материального баланса. Скорость накопления продуктов определяли как производную от их концентрации по времени. Результаты экспериментов позволили установить влияние на процесс таких параметров как температура, продолжительность реакции и концентрация используемого

катализатора (N- Γ ФИ). Полученные результаты представлены в таблицах 14 - 17.

Таблица 14 — влияние температуры на образование гидропероксида в присутствии N-ГФИ (0,106 моль \cdot л $^{-1}$) при окислении n-ТБК

Темпера-	Содержание ГП n -ТБК (моль· π -1) в продуктах окисления для									
тура, К	разного времени реакции (мин)									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
373	0,01	0,03	0,05	0,06	0,07	0,09	0,10	0,12	0,13	0,14
383	0,04	0,07	0,10	0,13	0,14	0,16	0,20	0,22	0,24	0,26
393	0,13	0,27	0,40	0,55	0,67	0,80	0,91	1,03	1,14	1,25
403	0,19	0,40	0,58	0,73	0,93	1,08	1,23	1,39	1,49	1,60

Таблица 15 — влияние температуры на селективность образования гидропероксида в присутствии N-ГФИ (0,106 моль· π -1) при окислении n-ТБК

Темпера-	Селен	стивно	сть обр				, ,	ія разн	ого вре	емени
_	реакции (мин)									
тура, К	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
373	98,8	98,7	98,5	98,4	98,3	98,3	98,2	98,0	97,8	97,6
383	98,7	98,4	98,0	97,9	97,5	97,2	97,1	96,8	96,5	96,2
393	97,7	97,5	97,4	97,1	96,8	96,4	96,1	95,7	95,5	95,1
403	97,5	97,2	97,0	96,6	96,2	96,0	95,7	95,3	94,8	94,4

Таблица 16 — влияние содержания N-ГФИ в реакционной массе на образование гидропероксида при окислении n-ТБК, температура 393 К

Содержа-	Соде	Содержание ГП n -ТБК (моль· π^{-1}) в продуктах окисления для									
ние		разного времени реакции (мин).									
катализа-											
тора,	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
моль·л ⁻¹											
0,053	0,06	0,13	0,21	0,29	0,34	0,40	0,46	0,51	0,55	0,59	
0,106	0,13	0,27	0,40	0,55	0,67	0,80	0,91	1,03	1,14	1,25	
0,159	0,17	0,34	0,46	0,61	0,77	0,92	1,06	1,19	1,35	1,46	
0,212	0,25	0,42	0,61	0,82	1,00	1,20	1,37	1,58	1,73	1,90	

Таблица 17 — влияние содержания N-ГФИ в реакционной массе на селективность процесса окисления n-ТБК при температуре 120 °C

Содержа-		Селективность образования ГП n -ТБК, %.								
ние										
катализа-	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
тора	10	20	30	40	30	00	70	00	70	100
моль·л ⁻¹										
0,053	98,3	98,2	98,1	98,1	97,9	97,8	97,7	97,6	97,5	97,3
0,106	97,7	97,5	97,4	97,1	96,8	96,4	96,1	95,7	95,5	95,1
0,159	97,0	96,6	96,2	95,7	95,4	95,0	94,6	94,2	93,9	93,4
0,212	96,8	96,1	95,8	95,4	94,9	94,5	94,1	93,8	93,3	92,9

Как видно из таблиц 14 - 17 при повышении температуры с 373 до 403 К увеличивается конверсия углеводорода, но снижается селективность образования гидропероксида. Также было установлено, что в условиях проведения экспериментов интенсивность перемешивания не оказывает влияния на протекание процесса окисления, что свидетельствует об отсутствии влияния диффузии кислорода на скорость реакции окисления.

На основе экспериментальных данных серий опытов по влиянию температуры и количества катализатора на накопление гидропероксида во время реакции (таблицы 14 - 17) были рассчитали соответствующие концентрации образующихся побочных продуктов [Pr] во времени, представленные точками на рисунках 34а и 34б. Данные концентрации названы как «экспериментальные».

Полагая уравнение материального баланса (14), следует считать, что на рисунках 34а и 34б приведены текущие концентрации побочных продуктов во время реакции в виде точек, а тренды описывающих их кривых должны соответствовать (15).интегральному виду уравнения Суть подобных дифференциального метода анализа кинетических [142, 143] заключается в аппроксимации текущих концентраций нецелевых продуктов реакции полиномами и получением математического выражения для кривых трендов. Достоверность аппроксимации каждой кинетической кривой составляла $R^2 > 0.99$.

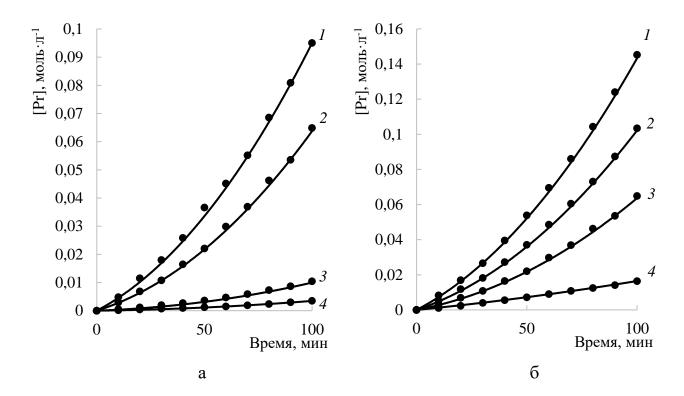


Рисунок 34 — Экспериментальные точки и расчетные кинетические кривые образования побочных продуктов [Pr] при окислении n-ТБК при различных температурах, К: 1-403, 2-393, 3-383, 4-373, содержание N-ГФИ 0,106 моль· π -1 (а) и при различном содержании катализатора N-ГФИ, моль· π -1: 1-0,202; 2-0,159; 3-0,106; 4-0,053; температура 393 К (б).

Следующим шагом анализа было дифференцирование уравнений с получением численных выражений скорости реакции образования побочных продуктов $^{d[\Pr]}/_{dt}$ для любой концентрации гидропероксида, в частности для тех значений, которые указаны в таблицах 14 и 17. По рассчитанным численным значениям $^{d[\Pr]}/_{dt}$ была построена зависимость расчетной скорости образования нецелевых продуктов от соответствующей концентрации ГП для различных температур или концентраций катализатора (рисунок 35а, 356).

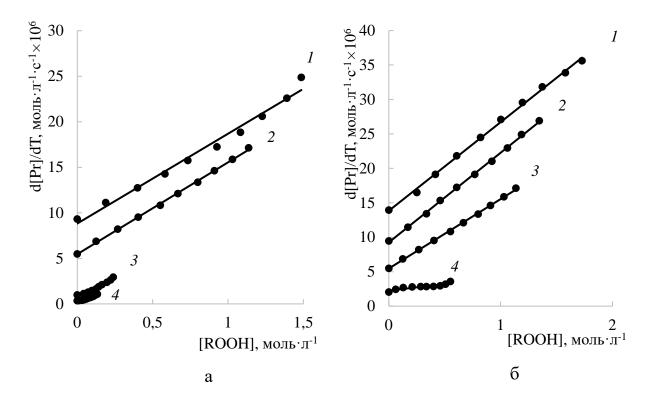


Рисунок 35 — Зависимости скоростей образования побочных продуктов от текущих концентраций ГП при различных температурах, К: I — 403, 2 — 393, 3 — 383, 4 — 373, содержание N-ГФИ 0,106 моль· π -1 (а) и при различном содержании катализатора N-ГФИ, моль· π -1: I — 0,202; 2 — 0,159; 3 — 0,106; 4 — 0,053; температура 393 К (б)

Достоверность линейной аппроксимации (R²) каждой корреляции находится в пределах от 0,98 до 0,99. Из приведенных на рисунках 35а и 356 графиках видно, что каждая из полученных корреляций соответствует уравнению (15). Линейность зависимости изменения скорости образования побочных продуктов от концентрации гидропероксида свидетельствует о «классической» схеме окисления углеводородов, в которой образование побочных продуктов происходит по двум маршрутам: либо за счет рекомбинации двух пероксидных радикалов схема (4), либо при термическом гомолитическом распаде гидропероксида. Возможность протекания других маршрутов разложения гидропероксида не превышает ошибку определения концентрации последнего.

Из сопоставления уравнения (15) и графических зависимостей рисунков 35а и 35б следует, что отсекаемые на оси ординат отрезки соответствуют численным значениям скорости реакции инициирования (r_o), так как они не зависят от текущей концентрации ГП. Терм в уравнении (15), линейно зависящий он концентрации гидропероксида отражает процессы радикального и нерадикального распада ГП, которые приводят к образованию побочных продуктов. Тангенс угла наклона кривых соответствует численным значениям выражения (f + 1) × k_1 в уравнении (15). Полученные значения обсуждаемых параметров уравнения (15) приведены в таблицах 18 и 19.

Таблица 18 – значения параметров r_0 , $((f+1)\times k_1)$ в системе уравнений (1)-(5) при разных температурах. Концентрация N-ГФИ $0,\!106$ моль \cdot л $^{-1}$

Температура, К	373	383	393	403
$r_o \times 10^6$, (±5 %), моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	0,18	0,46	4,01	6,69
$((f+1) \times k_1) \times 10^6, (\pm 5\%), c^{-1}$	5,53	8,84	10,3	10,4
$(R^2)^*$	0,99	0,99	0,99	0,98

^{* —} Достоверность линейной аппроксимации R² расчетных и экспериментальных значений концентраций побочных продуктов реакции.

Таблица 19 – значения параметров r_0 , $((f+1)\times k_1)$ в системе уравнений (1)-(5) при разных концентрациях катализатора. Температура 393 К

Содержание <i>N</i> -ГФИ, моль \cdot л ⁻¹ .	0,053	0,106	0,159	0,212
$r_o \times 10^6$, (±5 %), моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	2,09	4,01	7,10	11,0
$((f+1) \times k_1) \times 10^6, (\pm 5\%), c^{-1}$	2,06	10,4	13,3	13,2
$(R^2)^*$	0,99	0,99	0,99	0,98

^{*} — Достоверность линейной аппроксимации R^2 расчетных и экспериментальных значений концентраций побочных продуктов реакции.

Как и ожидали, скорость инициирования r_o увеличивается при повышении обоих параметров уравнения (15): температуры реакции и начальной концентрации N-ГФИ. Результат согласуется с ранее полученными выводами об ускоряющим влиянии катализатора на скорость стадии инициирования [113, 137].

Формально влияние концентрации *N*-ГФИ (масс %) на константу инициирования r_0 описывается полиномом (16):

$$r_0 \times 10^6 = 1,077 + 9,424 \times [N-\Gamma\Phi H] + 176,9 \times [N-\Gamma\Phi H]^2$$
 (16)

Не рассматривая подробно влияние каждого члена полинома, можно сказать, что численное значение константы «авто окисления» (в виде свободного члена полинома (16), меньше аналогичных величин, зависящих от концентраций *N*-ГФИ и инициирующих процессы радикального окисления.

Таким образом, представленный выше анализ зависимостей образования побочных продуктов реакции окисления от температуры и концентрации *N*-ГФИ хорошо описывается соответствующим (15)дифференциальным уравнением И подтверждается высокой (R^2) достоверностью корреляции экспериментальных расчетных концентраций нецелевых продуктов.

Однако, расчеты образования нецелевых продуктов реакции окисления требуют знания соответствующих текущих концентраций гидропероксида. Поэтому, следующим шагом исследования было моделирование всей системы получения гидропероксида и побочных продуктов по математической модели, включающей получение как основного продукта — гидропероксида, так и пробочных продуктов. Для этой цели использовали систему уравнений (12), (13) и (15). На этом этапе обсуждения математического описания процесса можно сделать ряд упрощений:

- поскольку равновесие (10) устанавливается быстро, то концентрацию радикалов PINO можно выразить через концентрацию гидропероксидных радикалов;
- скорость реакции r_0 в уравнении (13) значительно меньше значения $(f \times k_1[\mathsf{ROOH}])$, что позволяет аппроксимировать концентрацию пероксидного радикала как $[\mathsf{ROO^{\bullet}}] \sim \sqrt{[\mathsf{ROOH}]}$.

В результате упрощения получаем измененную систему дифференциальных уравнений образования и расходования гидропероксида, уравнения (17) и (18)

$$\frac{d[RH]}{dt} = K \times [RH] \times \sqrt{[ROOH]} - f \times k_1[ROOH] + r_0$$
 (17)

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = K \times [\text{RH}] \times \sqrt{[\text{ROOH}]} - k_1[\text{ROOH}]$$
(18),

ede константа K включает в себя такие величины как $f \times k_1$, соотношение начальных концентраций [N- $\Gamma\Phi M$]/[RH] и константу квадратичного обрыва k_t [137].

Полученное математическое выражение совпадает с математической моделью окисления изопропилбензола первоначально разработанное Hattori [139] и Bhattacharya [138]. Новая система дифференциальных уравнений (17) и (18) с учетного материального баланса (14) может служить математической моделью процесса окисления *пара-трет*-бутилкумола в присутствии *N*-гидроксифталимида до соответствующего гидропероксида.

Для проверки предлагаемой математической модели окисления были использованы данные, приведенные в таблицах 14 - 17. Используя метод наименьших квадратов, путем минимизации разницы экспериментальных и расчетных величин гидропероксида были определены численные значений констант k_1 , K и $(f \cdot k_1)$. Доверительная вероятность (R^2) для корреляции экспериментальных и расчетных данных равна всех серий экспериментов оставалась очень высокой. Значения констант в зависимости от температуры и количества катализатора приведены в таблицах 20 и 21.

Таблица 20 — значения констант k_1 , K и $(f \times k_1)$ в системе уравнений (17)-(18) при разных температурах. Концентрация N-ГФИ 0,106 моль \cdot л $^{-1}$

Температура, К	373	383	393	403
$k_1 \times 10^6 (\pm 10 \%) \text{ c}^{-1}$	4,68	7,25	8,31	8,62
$K (\pm 10 \%)$ моль $^{1/2} \cdot \pi^{-1/2} \cdot c^{-1}$	0,053	0,061	0,101	0,105
$(f \times k_1) \times 10^6 (\pm 10 \%) \mathrm{c}^{-1}$	5,29	8,19	9,39	9,74
$(R^2)^*$	0,99	0,99	0,99	0,98

^{* –} Достоверность линейной аппроксимации R^2 расчетных и экспериментальных значений концентраций гидропероксида.

Таблица 21 — значения констант k_1 , K и $(f \times k_1)$ в системе уравнений (17)-(18) при разных концентрациях катализатора. Температура 120 °C

Содержание <i>N</i> -ГФИ, моль \cdot л ⁻¹ .	0,053	0,106	0,159	0,212
$k_1 \times 10^6 (\pm 10 \%) \mathrm{c}^{-1}$	1,69	8,31	10,3	10,1
$K (\pm 10 \%)$ моль $^{1/2}$ ·л $^{-1/2}$ ·с $^{-1}$	0,073	0,101	0,091	0,096
$(f \times k_1) \times 10^6 (\pm 10 \%) \mathrm{c}^{-1}$	0,22	1,08	1,34	1,31
$(R^2)^*$	0,99	0,99	0,99	0,99

^{*} — Достоверность линейной аппроксимации R^2 расчетных и экспериментальных значений концентраций гидропероксида.

Высокая достоверность линейной аппроксимации экспериментальных и расчетных значений концентраций гидропероксида (рисунок 36) и побочных продуктов в случае применения модели процесса, описываемой системой дифференциальных уравнений (17) и (18) или (15) и (17) с использованием констант скоростей и параметров, приведенных в таблицах 18 - 21 доказывает адекватность математического описания исследуемого процесса окисления пара-трет-бутилкумола в присутствии N-гидроксифталимида.

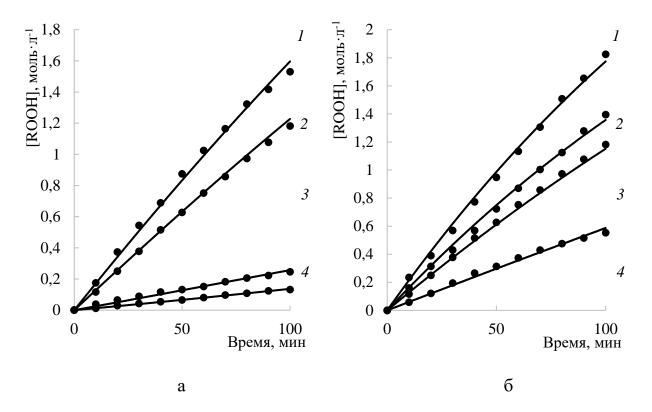


Рисунок 36 — Корреляционная зависимость расчетных значений [ГП n-ТБК] (линии) и экспериментальных значений [ГП n-ТБК] (точки) при различных температурах, К: I - 403, 2 - 393, 3 - 383, 4 - 373, содержание N-ГФИ 0,106 моль· π - 1 (а) и при различном содержании катализатора N-ГФИ, моль· π - 1 : I - 0,202; 2 - 0,159; 3 - 0,106; 4 - 0,053; температура 393 K (б).

При рассмотрении температурной зависимости представленных в таблицах 17 - 20 констант скоростей образования (K) и расходования (k_1) гидропероксида наблюдается общая закономерность их изменения (по сути – на энергию активации соответствующих процессов). Прежде всего надо указать на незначительное их изменение при увеличении температуры на 10° . В координатах Аррениуса получаются кривые линии. Здесь можно оперировать только величинами Вант-Гоффа — температурный коэффициент находится в пределах 1,5 - 1,1, уменьшаясь при увеличении температуры реакции. Такие низкие значения коэффициента Вант-Гоффа показывают, что рассматриваемые процессы имеют небольшую энергию активации.

Указанная закономерность не согласуется с влиянием температуры на скорость инициирования (r_0) (таблица 17). По-видимому, из-за наложения эффектов температуры и катализатора на скорость инициирования, её температурная зависимость (рисунок 37) кажется необычной:

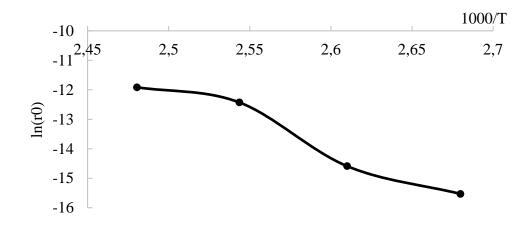


Рисунок 37 — Зависимость скорости инициирования (r_0) реакции окисления n-ТБК от температуры в координатах Аррениуса. Содержание N-ГФИ 0,106 моль \cdot л $^{-1}$.

бы Несмотря информации, которая на недостаток позволила оперировать численными величинами, представленная на рисунке 37 зависимость показывает, что с повышением температуры реакции, энергия активации инициирования уменьшается вплоть до нескольких кДж·моль-1·К-1 (изменение температуры реакции с 393 до 403 К увеличивает скорость реакции r₀ всего на 25 %). Полученная аномалия зависимости скорости реакции переноса атома водорода от углеводорода на PINO радикал на стадии инициирования достаточно хорошо известна [144, 145], которую объясняют эффектом туннелирования протона [146, 147]. Суть явления заключается в совпадении частот барьерного перехода в переходном состоянии между углеводородом RH и PINO радикалом с собственными частотами осциллятора -O-H-C≡.

Явление резонанса резко снижает энергетический барьер реакции, что, соответственно, уменьшает энергию активации.

На основе полученных данных можно заключить, что аэробное жидкофазное п-ТБК окисление катализируется И инициируется *N*-гидроксифталимидом. Каталитический эффект проявляется в том, что радикалы PINO «перехватывают» цепь окисления у пероксильного радикала, уменьшая тем самым скорость квадратичного обрыва цепи и увеличивая длину цепи окисления. Инициирующая роль *N*-ГФИ в процессе окисления п-ТБК заключается в том, что в результате его взаимодействия с кислородом образуется *N*-оксифталимидные радикалы, которые при взаимодействии с углеводородом инициируют процесс окисления. Составленная математическая модель процесса и адекватность принятой кинетической модели доказывают правомерность предложенного механизма реакции окисления *n*-ТБК до гидропероксида в присутствии *N*-гидроксифталимида.

Полученные данные дополняют и расширяют имеющиеся представления о роли фталимидных катализаторов в процессе жидкофазного аэробного окисления органических соединений.

Подводя итог вышеизложенному следует отметить, что в результате проведенных исследований установлены основные закономерности высокоселективного каталитического аэробного жидкофазного окисления *пара-трет*-бутилкумола до третичного гидропероксида, которые составляют научные основы химии и технологии разрабатываемого гидропероксидного способа получения *пара-трет*-бутилфенола совместно с ацетоном.

3.3 Кислотное разложение третичного гидропероксида *пара-трет*бутилкумола до *пара-трет*-бутилфенола и ацетона

Заключительной стадией метода совместного получения *пара-трем*-бутилфенола (n-ТБФ) и ацетона является кислотное разложение гидропероксида n-ТБК (рисунок 38).

$$H_3C$$
 CH_3
 CH_3

Рисунок 38 – кислотное разложение гидропероксида *n*-ТБК.

Несмотря на большой массив информации, касающейся закономерностей кислотного разложения гидропероксида *втор*-алкиларенов, в том числе и гидропероксида кумола [4], в фенол и карбонильные соединения, аналогичные данные применительно к гидропероксиду *n*-ТБК в научнотехнической литературе практически полностью отсутствуют.

Известны два возможных варианта проведения реакции кислотного разложения гидропероксидов алкилароматических углеводородов: в среде исследуемого углеводорода и в присутствии растворителя. Результаты исследований процесса кислотного разложения ГП *n*-ТБК этими способами представлены ниже.

За ходом реакции кислотного разложения следили по расходу ГП *n*-ТБК с использованием йодометрического титрования.

Кинетические кривые кислотного разложения $\Gamma\Pi$ *n*-ТБК имеют сложный характер и не могут быть описаны ни одним уравнением для реакций простых типов. Изучение кинетики проводили по начальным скоростям W_0 ,

поскольку в начальный момент времени концентрация продуктов реакции мала и их влияние на скорость разложения незначительно. Начальные скорости определяли по тангенсу угла наклона касательной к кинетической кривой в начальный момент времени.

Содержание n-ТБФ и ацетона в продуктах разложения ГП определяли методом газо-жидкостной хроматографии.

3.3.1 Закономерности кислотного разложения гидропероксида пара-трет-бутилкумола в среде углеводорода

Эксперименты по изучению закономерностей процесса кислотного разложения ГП n-ТБК в среде углеводорода (n-ТБК) проводились в интервале температур 70 - 90 °C при этом начальная концентрация гидропероксида в углеводороде составляла 1,32 моль· π -1, а концентрация катализатора (H_2SO_4 конц.) изменялась от 0,1 до 0,4 мас. % от загрузки ГП.

Результаты исследования влияния температуры на процесс кислотного разложения $\Gamma\Pi$ *n*-ТБК в среде углеводорода представлены в таблице 21 на рисунке 39.

Таблица 22 — влияние температуры на процесс кислотного разложения $\Gamma\Pi$ *n*-ТБК в среде углеводорода. Начальная концентрация $\Gamma\Pi$ 1,32 моль· π -1

Температура, °C	Концентрация катализатора (H ₂ SO ₄ конц.), мас. % от загрузки ГП	Время, мин	Начальная скорость реакции W_0 , моль \cdot л $^{-1}\cdot$ мин $^{-1}$	Конверсия ГП n-ТБК, %	Селективность образования <i>п</i> -ТБФ, %
70		25	0,098	98,5	84,3
80	0,2	20	0,193	99,1	82,5
90		15	0,286	99,0	80,1

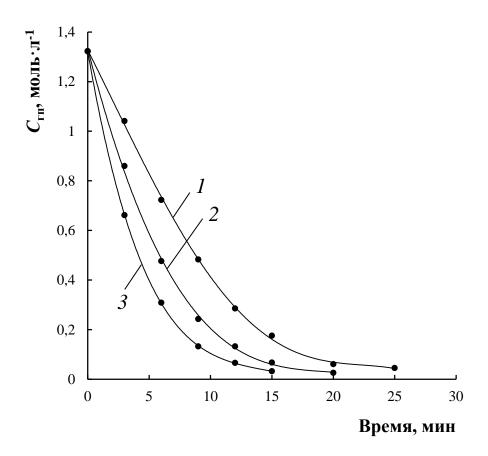


Рисунок 39 — Кинетические закономерности кислотного разложения ГП n-ТБК при различных температурах. Температура, °C: 1-70; 2-80; 3-90; концентрация катализатора 0,2 мас. %.

Установлено, что повышение температуры с 70 до 90 °С приводит к значительному снижению селективности образования n-ТБФ. В связи с этим наиболее предпочтительной является температура 70 - 80 °С. Нужно отметить, что при более низких температурах ГП не полностью растворяется в углеводороде (n-ТБК), т.е. не удается получить гомогенную систему.

Далее был проведен ряд экспериментов, направленных на изучение влияния концентрации катализатора на кислотное разложение $\Gamma\Pi$ *n*-ТБК в среде углеводорода (таблица 23, рисунок 40).

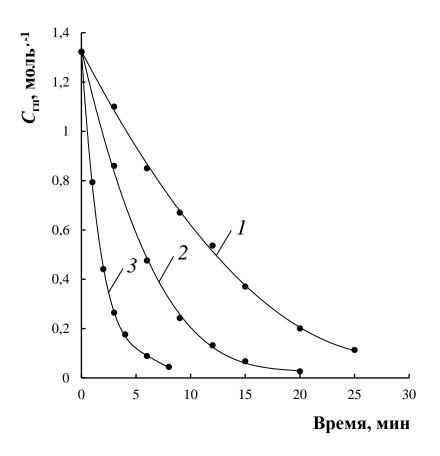


Рисунок 40 — Кинетические закономерности кислотного разложения ГП n-ТБК при различных концентрациях катализатора (H_2SO_4 конц.). Концентрация катализатора, мас. % от загрузки ГП: 1-0.1; 2-0.2; 3-0.4; температура 80 °C.

Таблица 23 — влияние концентрации катализатора (H_2SO_4 конц.) на процесс кислотного разложения ГП n-ТБК в среде углеводорода. Начальная концентрация ГП 1,32 моль· π^{-1}

Концентрация катализатора (H ₂ SO ₄ конц.), мас. % от загрузки ГП	Темпе- ратура, °С	Время, мин	Начальная скорость реакции W_0 , моль \cdot л $^{-1}$ · мин $^{-1}$	Конверсия ГП <i>n</i> -ТБК, %	Селективность образования <i>n</i> -ТБФ, %
0,1		25	0,085	97,5	85,7
0,2	80	20	0,193	99,1	82,5
0,4		8	0,675	99,0	79,6

Исследования показали, что с повышением концентрации катализатора с 0,1 до 0,4 мас. % от загрузки гидропероксида начальная скорость реакции

повышается с 0,085 до 0,675 моль·л⁻¹·мин⁻¹. Однако, несмотря на высокую скорость разложения ГП n-ТБК в среде углеводорода при концентрации серной кислоты 0,4 мас. %, процесс протекает с образованием достаточного большого количества побочных продуктов.

Хроматограмма продуктов кислотного разложения $\Gamma\Pi$ *n*-ТБК в среде углеводорода представлена на рисунке 41.

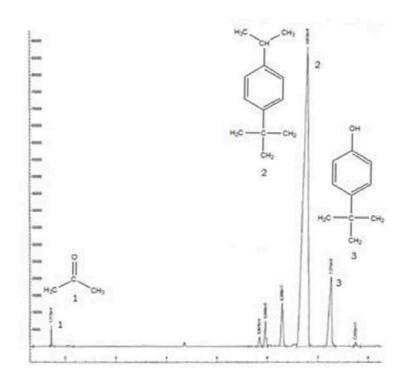


Рисунок 41 — Хроматограмма продуктов кислотного разложения ГП n-ТБК в среде углеводорода при температуре 70 °C, содержании катализатора 0,2 мас. % от загрузки ГП и начальной концентрации ГП 1,32 моль· π -1 1 — ацетон, 2 — napa-mpem-бутилкумол, 3 — napa-mpem-бутилфенол.

В результате проведенных исследований установлено, что кислотное разложение третичного ГП n-ТБК в отсутствии растворителя при температуре 80 °C и концентрации катализатора (H_2SO_4 конц.) 0,2 мас. % от загрузки ГП сопровождается 100 %-ной конверсией гидропероксида при селективности образования n-ТБФ около 82 %. Это создает реальные предпосылки для практического применения данного направления синтеза n-ТБФ совместно с ацетоном.

3.3.2 Закономерности кислотного разложения гидропероксида пара-трет-бутилкумола в среде ацетона

Повысить селективность образования n-ТБФ удалось путем проведения реакции кислотного разложения $\Gamma\Pi$ n-ТБК в ацетоне.

Изучение влияния основных технологических параметров на процесс кислотного разложения гидропероксида n-ТБК до n-ТБФ в среде ацетона проводилось в интервале температур 30 - 50 °C, при этом начальная концентрация гидропероксида в растворителе варьировалась от 0,26 до 1,32 моль· π^{-1} (6,5 до 28 мас. %). В качестве катализатора реакции разложения была использована концентрированная серная кислота, концентрация которой изменялась от 0,3 до 1,5 мас. % от загрузки гидропероксида. В этих условиях конверсия гидропероксида достигает практически 100 %, а селективность образования n-ТБФ составляет приблизительно 90 %.

В результате проведенных исследований установлено, что с увеличением температуры от 30 до 50 °С наблюдается повышение начальной скорости реакции кислотного разложения ГП n-ТБК примерно в 8 раз (рисунок 42, таблица 24). Наиболее предпочтительной температурой для проведения кислотного разложения ГП n-ТБК является температура 40°С.

Таблица 24 — влияние температуры на процесс кислотного разложения $\Gamma\Pi$ *n*-ТБК. Начальная концентрация $\Gamma\Pi$ 0,65 моль· π -1 (15 мас. %)

Темпе- ратура, °С	Концентрация катализатора (H ₂ SO ₄ конц.), мас. % от загрузки ГП	Время, мин	Начальная скорость реакции W_0 , моль π^{-1} мин $^{-1}$	Конверсия ГП <i>n</i> -ТБК, %	Селективность образования <i>n</i> -ТБФ, %
30		35	0,028	84,6	87,1
40	0,6	35	0,103	99,0	88,3
50		15	0,231	98,7	89,5

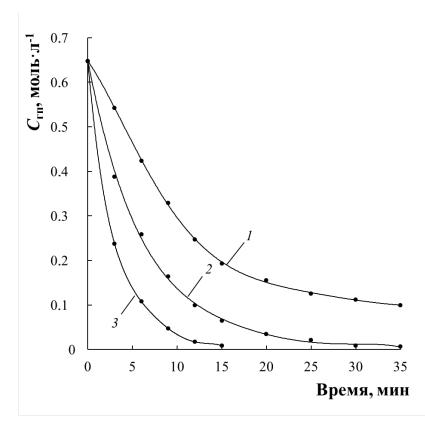


Рисунок 42 — Кинетические закономерности кислотного разложения $\Gamma\Pi$ n-ТБК при различных температурах. Температура, °C: 1-30; 2-40; 3-50; концентрация катализатора 0,6 мас. % от загрузки $\Gamma\Pi$.

Также было исследовано влияние концентрации катализатора на показатели кислотного разложения ГП. Установлено, что увеличение концентрации катализатора с 0,3 до 1,5 мас. % от загрузки гидропероксида приводит к повышению начальной скорости реакции примерно в 5 раз, однако практически не оказывает влияния на выход n-ТБФ (таблица 25, рисунок 43).

Таблица 25 — влияние концентрации катализатора (H_2SO_4 конц.) на процесс кислотного разложения ГП n-ТБК. Начальная концентрация ГП 0.65 моль· π - 1 (15 мас. %)

Концентрация катализатора $(H_2SO_4 \text{ конц.}),$ мас. % от загрузки $\Gamma\Pi$	Темпе- ратура, °С	Время, мин	Начальная скорость реакции W_0 , моль \cdot л $^{-1}$ · мин $^{-1}$	Конверсия ГП <i>п</i> -ТБК, %	Селективность образования <i>n</i> -ТБФ, %
0,3		55	0,053	98,7	89,7
0,6	40	55	0,102	100,0	89,4
0,9	40	20	0,156	98,7	87,9
1,5		15	0,264	99,3	87,3

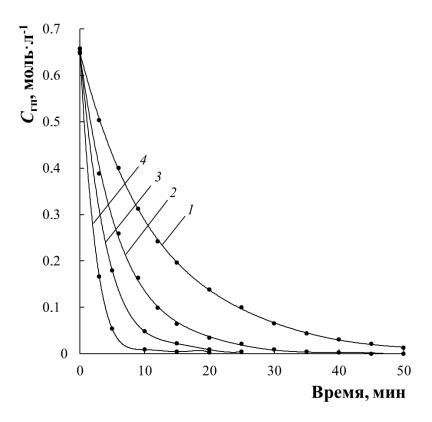


Рисунок 43 — Кинетические закономерности кислотного разложения $\Gamma\Pi$ n-ТБК при различных концентрациях катализатора (H_2SO_4 конц.). Концентрация катализатора, мас. % от загрузки $\Gamma\Pi$: 1-0.3; 2-0.6; 3-0.9; 4-1.5; температура 40° С.

Важным фактором, оказывающим влияние на процесс кислотного разложения, является начальная концентрация ГП. Из данных таблицы 26 и рисунка 44 видно, что с изменением начальной концентрации гидропероксида с 0,26 до 1,32 моль· π^{-1} наблюдается повышение начальной скорости реакции кислотного разложения примерно в 7 раз. Наиболее предпочтительной является начальная концентрация ГП n-ТБК 1,32 моль· π^{-1} . Ввиду того что процесс кислотного разложения гидропероксидов протекает с выделением большого количества тепла, дальнейшее повышение начальной концентрации гидропероксида является небезопасным.

Таблица 26 — влияние начальной концентрации ГП n-ТБК на процесс кислотного разложения. Концентрация катализатора ($\rm H_2SO_4$ конц.) 0,6 мас. % от загрузки ГП

Начальная концентрация ГП <i>n</i> -ТБК, моль·л ⁻¹	Темпе- ратура, °С	Время,	Начальная скорость реакции W_0 , моль \cdot л $^{-1}$ · мин $^{-1}$	Конверсия ГП <i>n</i> -ТБК, %	Селективность образования <i>n</i> -ТБФ, %
0,26			0,026	97,1	89,6
0,65	40	35	0,096	99,3	89,3
1,32			0,191	95,0	91,0

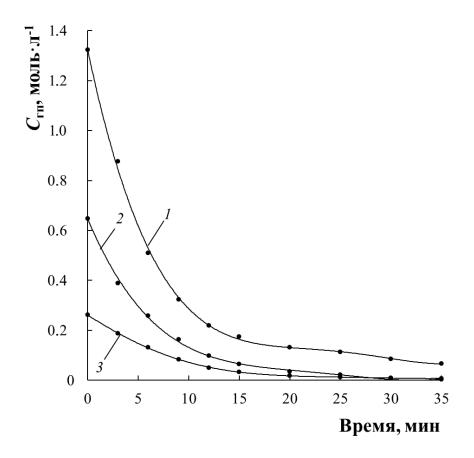


Рисунок 44 — Кинетические закономерности кислотного разложения при различных начальных концентрациях ГП n-ТБК. Начальная концентрация ГП, моль· π^{-1} : 1-1,32; 2-0,65; 3-0,26; температура 40° С; концентрация катализатора (H_2SO_4 конц.) 0,6 мас. % от загрузки ГП.

На рисунке 45 представлена хроматограмма продуктов кислотного разложения $\Gamma\Pi$ n- Γ БК в среде ацетона.

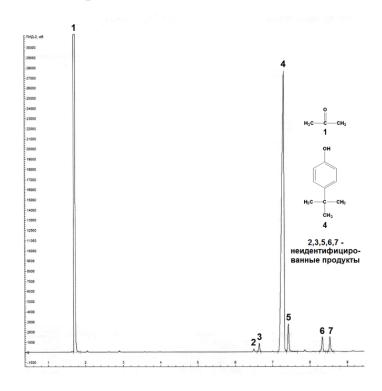


Рисунок 45 — Хроматограмма продуктов кислотного разложения $\Gamma\Pi$ *n*-ТБК при температуре 40 °C, содержании катализатора 0,6 мас. % от загрузки $\Gamma\Pi$ и начальной концентрации $\Gamma\Pi$ 30 мас. %.

Выделенный из реакционной массы фильтрованием *пара-трет*-бутилфенол с содержанием основного вещества 99,3 % имел $T_{пл} = 97,6$ °C. Его структура была подтверждена с помощью ЯМР ¹H-спектроскопии. Спектр ЯМР ¹H: 9,01 с (¹H, OH); 7,18 д (2H, бенз., 3J = 6,71); 6,68 д (2H, бенз., 3J = 6,71); 1,2 м (9H, CH₃) представлен на рисунке 46.

На основании полученных данных рекомендованы следующие условия проведения процесса разложения ГП n-ТБК: продолжительность реакции 45 мин, температура 40°С, начальная концентрация ГП в ацетоне 1,32 моль· π -1 и концентрации серной кислоты 0,6 мас. % от взятого на разложение гидропероксида. В этих условиях проведён балансовый опыт, по результатам которого был составлен материальный баланс кислотного

разложения, подтвердивший получения n-ТБФ с выходом 92,8 % при конверсии ГП 100 % (таблица 27).

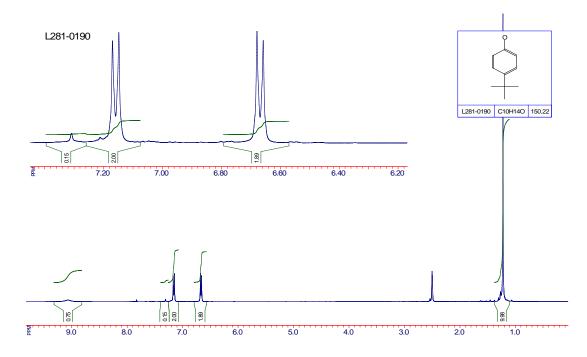


Рисунок 46 – ЯМР ¹Н-спектр *пара-трет*-бутилфенола.

Таблица 27 — материальный баланс процесса кислотного разложения ГП n-ТБК с начальной его концентрацией 1,32 моль· π -1 в ацетоне. Время реакции 45 мин, температура 40 °C; концентрация катализатора 0,6 мас. % от загрузки гидропероксида

Вещество	Молярная	Загружено		Получено	
Бещество	масса, г.моль-1	Γ	мас. %	Γ	мас. %
ГП п-ТБК	208	23,70	30,00	0,00	0,29
серная кислота (конц.)	98	0,14	0,18	0,14	0,18
ацетон	58	55,15	69,82	60,10	75,86
п-ТБФ	150	0,00	0,00	15,80	19,94
побочные продукты	_	0,00	0,00	2,05	2,59
Потери	_	0,00	0,00	0,90	1,14
Всего	_	78,99	100,00	78,99	100,00

Таким образом можно сделать вывод о том, что проводить кислотное разложение $\Gamma\Pi$ n-ТБК предпочтительнее в среде ацетона, чем в среде самого

углеводорода. Это связано с тем, что кислотное разложение ГП n-ТБК в ацетоне удается осуществить при температуре на 30-40 °C ниже, при этом селективность образования n-ТБФ увеличивается на 10 -15 % В связи с этим для составления кинетической модели процесса кислотного разложения ГП n-ТБК и его математического описания за основу были взяты результаты, полученные при изучении процесса в среде ацетона.

3.3.3 Кинетическая модель реакции кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола в среде ацетона

Для обоснования механизма была составлена кинетическая модель процесса кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола, включающая стадии образования димера гидропероксида и комплексов гидропероксида с *пара-трет*-бутилфенолом и ацетоном. Вероятность образования таких комплексов и их большая реакционная способность по сравнению с распадом индивидуального гидропероксида доказана в большом количестве работ [85, 87, 148-150]. На ряду с этим в ходе процесса сернокислотного разложения имеет место параллельное протекание реакций разложения гидропероксида, его димеров и комплексов с продуктами разложения. Реакция относится к сложным процессам, для которых характерен одновременно и автокатализ и ингибирование продуктом реакции.

Таким образом, кинетическая модель процесса разложения $\Gamma\Pi$ *n*-ТБК может быть представлена в следующем виде:

$$\Gamma\Pi + OH \xleftarrow{K_1} \Gamma\Pi ...OH$$

$$\Gamma\Pi + A \xleftarrow{K_2} \Gamma\Pi ...A$$

$$2$$

$$\Gamma\Pi + \Gamma\Pi \xleftarrow{K_3} \Gamma\Pi ...\Gamma\Pi$$

$$3$$

$$H_{2}SO_{4} + A \xleftarrow{K_{4}} H_{2}SO_{4}...A$$

$$\Gamma\Pi \xrightarrow{H^{+}k_{1}} OH + A$$

$$1 \xrightarrow{H^{+}k_{2}} OH + A$$

$$2 \xrightarrow{H^{+}k_{3}} OH + A$$

$$3 \xrightarrow{H^{+}k_{4}} OH + A$$

где K_1 , K_2 , K_3 , K_4 — константы равновесия образования комплексов 1, 2, 3, 4; k_1 , k_2 , k_3 , k_4 — константы скорости распада гидропероксида и комплексов 1, 2, 3; $\Gamma\Pi$ — гидропероксид; OH — napa-mpem-бутилфенол; A — ацетон.

Ввиду малых величин констант равновесия образования комплексов 1, 2, 3, что было установлено ранее [149], можно допустить, что их концентрации значительно меньше начальной концентрации гидропероксида, тогда уравнение материального баланса по гидропероксиду будет иметь вид:

$$C_{0\Pi\Pi} = C_{\Pi\Pi} + (C_{OH} + C_{A})/2$$
 (1)

$$C_{\text{OH}} = C_{\Delta}$$

$$C_{0K} = C_K + C_{IV} \tag{2}$$

$$C_1 = K_1 \cdot C_{\text{CH}} \cdot C_{\text{OH}} \tag{3}$$

$$C_2 = K_2 \cdot C_{\text{PH}} \cdot C_{\text{A}} \tag{4}$$

$$C_3 = K_3 \cdot C_{\Gamma\Pi}^2 \tag{5}$$

$$C_4 = K_4 \cdot C_K \cdot C_A \tag{6}$$

где C_{κ} – текущая концентрация катализатора; $C_{0\kappa}$ – начальная концентрация катализатора; C_1 , C_2 , C_3 , C_4 – текущие концентрации комплексов 1, 2, 3, 4; $C_{0\Gamma\Pi}$ – начальная концентрация гидропероксида; $C_{\Gamma\Pi}$, C_{OH} , C_A – текущие концентрации гидропероксида, *пара-трет*-бутилфенола и ацетона.

Общая скорость реакции представляет собой сумму скоростей разложения ГП и его комплексов с продуктами реакции, которые

пропорциональны концентрации катализатора в степени «n», и соответственно концентрации ГП и указанных комплексов:

$$-\frac{dC_{III}}{dt} = C_K^n (k_1 C_{III} + k_2 C_1 + k_3 C_2 + k_4 C_3),$$

где п – порядок реакции по катализатору.

С учетом уравнений (1 - 6) окончательно имеем:

$$-\frac{dC_{\Gamma\Pi}}{dt} = \kappa_1 \left(\frac{C_{0\mathrm{K}}}{K_4 (C_{0\Gamma\Gamma} - C_{\Gamma\Pi}) + 1} \right)^n C_{\Gamma\Pi} \left[1 + a(C_{0\Gamma\Gamma} - C_{\Gamma\Pi}) + bC_{\Gamma\Pi} \right] \tag{7}$$
 где
$$a = \frac{K_1 k_2 + K_2 k_3}{k_1}; \ b = \frac{K_3 k_4}{k_1}$$

Для решения дифференциального уравнения были использованы численные методы, с помощью которых получена зависимость $C_{\Gamma\Pi} = f(\tau)$ (рисунок 47). Константы скорости реакции кислотного разложения гидропероксида пара-трет-бутилфенола представлены в таблице 28. реакция разложения гидропероксида Установлено, ЧТО бутилфенола имеет первый порядок по катализатору. Порядок реакции определялся графическим методом ПО тангенсу угла логарифмической зависимости начальной скорости реакции от концентрации катализатора.

Из данных рисунка 47 видно, что уравнение (7) адекватно описывает процесс кислотного разложения ГП n-ТБК. Достоверность аппроксимации каждой кинетической кривой составляла $R^2\approx 0,99$. Погрешность измерения констант не превышала ± 4 %.

Исходя из результатов математического моделирования можно сделать вывод о том, что образование *пара-трет*-бутилфенола происходит главным образом за счет распада комплекса между гидропероксида *пара-трет*-бутилфенола и ацетона, о чем свидетельствует высокое значение константы скорости распада этого комплекса (k_3) , что согласуется с выводами,

сделанными ранее при исследовании закономерностей кислотного разложения гидропероксида циклогексилбензола [149, 150], а также в работе [85].

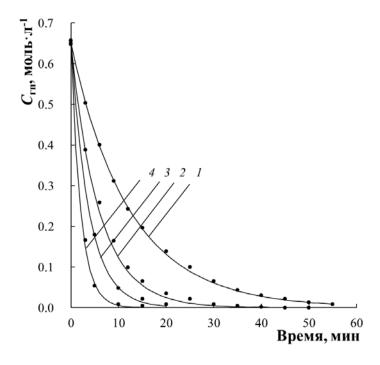


Рисунок 47 — Кинетические кривые реакции кислотного разложения ГП n-ТБК при различной концентрации катализатора. Линия — расчетная зависимость по уравнению (7), точки — экспериментальные. Концентрация катализатора (H_2SO_4 конц.), мас. % от загрузки ГП: 1-0.3; 2-0.6; 3-0.9; 4-1.5.

Таблица 28 — значения констант уравнения (7) кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола при температуре 40 °C

$k_{1,}$	$k_{2,}$	$k_{3,}$	k_4 ,	K_4 ,	а,	b,	
$\pi \cdot MOЛb^{-1}c^{-1}$	$\pi \cdot $ моль $^{-1}c^{-1}$	$\pi \cdot $ моль $^{-1}c^{-1}$	$\pi \cdot $ моль $^{-1}c^{-1}$	$\pi \cdot MOЛb^{-1}$	$\pi \cdot MOЛb^{-1}$	$\pi \cdot MOЛb^{-1}$	n
10,1	33,4	269,8	11,5	0,1	11,9	14,2	1

Подводя итог изложенному выше, следует отметить, что возможность синтеза n-ТБФ с высоким выходом и селективностью при кислотном разложении третичного ГП n-ТБК еще раз доказывает эффективность разрабатываемого гидропероксидного способа получения n-ТБФ и целесообразность его реализации в промышленных условиях.

Заключение

- **1.** Разработаны научные основы гидропероксидного метода получения *пара-трет*-бутилфенола и ацетона на основе доступного нефтехимического сырья, включающего синтез *пара-трет*-бутилкумола, его высокоселективное окисление до третичного гидропероксида в присутствии фталимидных катализаторов и кислотное разложение гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола до целевых продуктов.
- **2.** Алкилированием *пара-трет*-бутилкумола *трет*-бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты (мольное соотношение кумола, *трет*-бутилового спирта и серной кислоты 3:1:3, температура процесса 35 °C, время реакции 0,5 часа) при полной конверсии спирта получен индивидуальный *пара*-изомер *трет*-бутилкумола.
- **3.** Впервые проведено изучение жидкофазного аэробного окисления *пара-трет*-бутилкумола в традиционных условиях (инициатор гидропероксид *пара-трет*-бутилкумола, температура 100 120 °C). Найдено, что селективность образования третичного гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола в этих условиях не превышает 89 %, при конверсии углеводородов 8 25 %.
- **4.** Впервые установлено, что жидкофазное аэробное окисление *пара-трет*-бутилкумола в присутствии *N*-гидроксифталимида сопровождается образованием третичного гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола с селективностью 95-98 % при конверсии углеводорода 35 50 %.
- **5.** Изучена кинетика жидкофазного аэробного окисления *пара-трет*-бутилкумола в присутствии *N*-гидроксифталимида и составлена математическая модель этого процесса, адекватно описывающая полученные экспериментальные данные. Обоснована каталитическая и инициирующая роль *N*-гидроксифталимида.
- **6.** Разработан способ выделения гидропероксида *пара-трет*бутилкумола из продуктов окисления.

- **7.** Изучены закономерности реакции кислотного разложения гидропероксида пара-трет-бутилкумола в углеводороде (napa-mpemбутилкумол) и в среде ацетона. Установлено, что кислотное разложение гидропероксида пара-трет-бутилкумола в среде ацетона обеспечивает выход 90 - 93 % пара-трет-бутилфенола около полной при конверсии гидропероксида.
- **8.** Составлена кинетическая модель реакции кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола в среде ацетона в присутствии концентрированной серной кислоты, которая адекватно описывает экспериментальные данные.

В перспективе дальнейшего исследования будет осуществлен подбор промышленного оборудования и составлена рекомендованная схема производства *n*-ТБФ совместно с ацетоном. Будут подробно изучены побочные продукты, образующиеся на стадиях алкилирования, окисления и кислотного разложения.

Полученные практические результаты могут быть использованы в улучшении процесса производства n-ТБФ на существующем заводе АО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания» и других предприятиях специализирующихся на выпуске продуктов нефтехимической переработки.

Список сокращений и условных обозначений

2,4-ди $TБ\Phi - 2,4$ -ди-*трет*-бутилфенол

DMSO – диметилсульфоксид

МСРВА – м-хлорпербензойная кислота

N- Γ ФИ – N-гидроксифталимид

ОН – пара-трет-бутилфенол

 $PINO^{\bullet} - N$ -оксифталимидный радикал

Pr – побочные продукты

RH – окисляемый углеводород

ROO - пероксидный радикал

TBDPS – *mpem*-бутилдифенилсилильная защитная группа

TBS – *тем*-бутилдиметилсилильная защитная группа

TES – триэтилсилильная защитная группа

TFA – трифторацетат

А – ацетон

АИБН – азобисизобутиронитрил

 $A\Phi$ – алкилфенол

ГП – гидропероксид

ИБ – изобутилен

ИПБ – изопропилбензол (кумол)

м-ТБК – *мета-трет*-бутилкумол

 $\mathit{M} ext{-}\mathrm{T}\mathrm{F}\Phi-\mathit{метa-mpem} ext{-}\mathrm{бутил}$ фенол

 $o ext{-} ext{ТБК}-opmo ext{-}mpem ext{-} ext{бутилкумол}$

n-ТБФ – napa-mpem-бутилфенол

 $o ext{-}TБ\Phi-\mathit{opmo-mpem} ext{-}$ бутилфенол

ТБС – трет-бутиловый спирт

ТБЭ – трет-бутиловый эфир

mpem- $\Gamma\Pi$ – третичный гидропероксид

ТСХ – тонкослойная хроматография

n-ТБК — napa-mpem-бутилкумол ЭБ — этилбензол

Список литературы

- 1. Харлампович Г.Д. Фенолы / Г.Д. Харлампович, Ю.В. Чуркин. М.: Химия, 1974. 376 с.
- 2. Соколов В.З. Производство и использование ароматических углеводородов / В.З. Соколов, Г.Д. Харлампович. М. : «Химия», 1980. 336 с.
- 3. Jérôme Fr. Bio-Based Solvents / Fr. Jérôme, R. Luque // Wiley Series in Renewable Resource, 2017. 200 p.
- 4. Groshart C.P. Chemical study on alkylphenols / C.P. Groshart [et al.] // Report: RIKZ Directoraat General Rijkswaterstaat, 2001. 178 p.
- 5. Kharayat Y. Phenols & phenolic compounds / Y. Kharayat [et al.] // Parivesh, 2016. 72 p.
- 6. Alonso D.M. Production of biofuels from cellulose and corn stover using alkylphenol solvents / D.M. Alonso [et al] // ChemSusChem. 2011. V. 4, № 8. P. 1078-1081.
- 7. Kayama F. Potential Health Effects of Alkylphenols in Japan / F. Kayama, H. Horiguchi, A. Hamamatsu // JMAJ. 2003. V. 46, № 3 P. 108-114.
- 8. Krishnan A.V. Alkylation of phenol with tertiary butyl alcohol over zeolites / A.V. Krishnan, K. Ojha, N. Pradhan // Org. Process Res. Dev. 2002. V. 6, № 2, P. 132-137.
- 9. Терехов А.В. Выбор оптимального катализатора процесса получения *пара-трет*-бутилфенола алкилированием фенола *трет*-бутанолом / А.В. Терехов, Л.Н. Занавескин, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. − 2017. − Т. 57, № 4, − С. 453-456.
- 10. Tungmunnithum D. Flavonoids and Other Phenolic Compounds from Medicinal Plants for Pharmaceutical and Medical Aspects / D. Tungmunnithum [et al.] // Medicines. -2018. V.5, No. 3 P. 93-108.

- 11. Dews T. Chapter 16 Analgesia and Anesthesia for Office Hysteroscopy and Hysteroscopic Procedures / T. E. Dews // Hysteroscopy. 2009. P. 179-185.
- 12. Sumpter S.R. Environmental Applications | Pressurized Fluid Extraction / S.R. Sumpter // Encyclopedia of Separation Science. 2000. P. 2687-2695.
- 13. Toor J.S. Developmental and Reproductive Disorders Role of Endocrine Disruptors in Testicular Toxicity / J.S. Toor, S.C. Sikka // Reproductive and Developmental Toxicology. 2017. P. 1111-1121.
- 14. Bozell J.J. Connecting Biomass and Petroleum Processing with a Chemical Bridge / J.J. Bozell // Science. 2010. V. 329, № 599. P. 522-523.
- 15. Талипова Р.Р. Превращение 4-*мрет*-бутилфенола в растворах пероксида водорода на титансодержащих материалах / Р.Р. Талипова [и др.] // Вестник Башкирского университета. 2014. Т. 19, № 2. С. 427-432.
- 16. Гоготов А.Ф. Опытно-промышленное испытание третбутилпирокатехина в качестве ингибитора полимерообразования в пироконденсатах / А.Ф. Гоготов [и др.] // Производство и использование эластомеров. 2002. N = 1. С. 3-9.
- 17. Гоготов А.Ф. Промышленные испытания третбутилпирокатехина в качестве ингибитора в производствах ЭП-300 и «Пиротол» Ангарского завода полимеров / А.Ф. Гоготов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 3. С. 31-33.
- 18. Xamis J. Alkylation of pyrocatechol / J. Xamis, J. Nasek // Chem prumyst. 1964. № 14. P. 245-250.
- 19. A. Knopp L.A. Phenolic Resins: Chemistry, Application and Performance Future Directions / A. Knopp, L.A. Pilato. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1985. 313 p.
- 20. Lin-Gibson S. Controlled molecular weight cresol-formaidehyde oligomers / S. Lin-Gibson [et al.] // Polymer. 2002. V. 43, № 7. P. 2017-2029.

- 21. Hsieh Fu-Yu. Flammability testing of flame retarded epoxy composites and phenolic composites / Fu-Yu Hsieh, H.D. Beeson // Fire and Materials. 1997. V. 21. P. 41-49.
- 22. Gorka J. Hierarchically porous phenolic resin-based carbons obtained by block copolymer-colloidal silica templating and post-synthesis activation with carbon dioxide and water vapor / J. Gorka, M. Jaroniec // Carbon. -2011. V.49, $Noldsymbol{0} 1. P.154-160$.
- 23. Raval D.K. A study on composites from phenol-formaldehyde-casein resin / D.K. Raval, S.K. Vyas, J.K. Parmar // J Appl Polym Sci. 2010. V. 115, № 5. P. 2838-2846.
- 24. Holopainen T. Phenol-formaldehyde resol resins studied by 13C NMR spectroscopy, gel permeation chromatography, and differential scanning calorimtry / T. Holopainen [et al] // J Appl Polym Sci. 1997. V. 66, № 6. P. 1183-1193.
- 25. Shafizadeh J.E. Synthesis and characterization of phenolic resole resins for composite applications / J.E. Shafizadeh [et al.] // J Appl Polym Sci. 1999. V. 73, N 4. P. 505-514.
- 26. Зайнуллина Л.Ф. Оценка иммунотоксических свойств ароматических соединений / Л.Ф. Зайнуллина [и др.] // Медицинский вестник Башкортостана. 2017. Т. 12, № 1. С. 47-51.
- 27. Fat'yanova A.A. An Improved Process for the Preparation of the p-tert-butylcalix[4]arene: from Laboratory-scale Synthesis to Scale-up Development / A.A. Fat'yanova [et al.] // Chimica Techno Acta. − 2016. − V. 3, № 2. − P. 134-146.
- 28. Atwood J.L. A crystalline organic substrate absorbs methane under STP conditions / J.L. Atwood [et al.] // Chem. Commun. 2005. № 1. P. 51-53.
- 29. Thallapally P.K. Diffusion of Water in a Nonporous Hydrophobic Crystal / P.K. Thallapally [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. − 2005. − V. 44, № 25. − P. 3838-3851.

- 30. Atwood J.L. Polymorphism of pure p-tert-butylcalix[4]arene: conclusive identification of the phase obtained by desolvation / J.L. Atwood, L.J. Barbour, A. Jerga. // Chem. Commun. 2002. № 24. P. 2952-2953.
- 31. Ludwig R. Calixarenes in analytical and separation chemistry / R. Ludwig // Fresenius' J Anal Chem. 2000. V. 367. P.103-128.
- 32. Torgov V. Complexation and Reduction of Gold(III) During Extraction from HCl by Calix[4,6]arenes Upper-Rim Functoinalized with Alkyl- or Tolylthiamethyl Groups. / V. Torgov // J Solvent Extraction and Ion Exchange. 2005. V. 23, No. 2. P. 171-187.
- 33. Караханов Э.А. Создание супрамолекулярных металлокомплексных каталитических систем для органического и нефтехимического синтеза / Э.А. Караханов, А.Л. Максимов, Е.А. Рунова Е.А. // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 1. С. 104-119.
- 34. Español E. Calixarenes: Generalities and Their Role in Improving the Solubility, Biocompatibility, Stability, Bioavailability, Detection, and Transport of Biomolecules / E.S. Español, M.M. Villamil // Biomolecules. 2019. V. 9, № 3. P. 90-95.
- 35. Boring E. Catalytic aerobic oxidation of 2-chloroethyl ethylsulfide, a mustard simulant, under ambient conditions: Effect of solvents, ligands, and transition metals on reactivity / E. Boring, Y.V. Geletii, C.L. Hill // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. V. 176. P. 49-63.
- 36. Granda M. Chemicals from coal coking. / M. Granda [et al.] // Chem. Rev. 2013. V. 114, № 3. P. 1608-1636.
- 37. Weber, M. Phenol / M. Weber, M. Weber, M. Kleine-Boymann // Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry. 2012. V. 26. P. 503-518.
- 38. Barta K. Depolymerization of Organosolv lignin to aromatic compounds over Cu-doped porous metal oxides / K. Barta [et al.] // Green Chem. 2014. V. 16, № 1. P. 191-196.

- 39. Zhang J. A series of NiM (M = Ru, Rh, and Pd) bimetallic catalysts for effective lignin hydrogenolysis in water / J. Zhang [et al.] // ACS Catal. 2014. V. 4, N_{\odot} 5. P. 1574-1583.
- 40. Verboekend D. Alkylphenols to phenol and olefins by zeolite catalysis: a pathway to valorize raw and fossilized lignocellulose / D. Verboekend [et al.] // Green Chem. -2016. -V. 18, N 1. -P. 297-306.
- 41. Shendage S. Dimethylglyoxime as an efficient ligand for copper-catalyzed hydroxylation of aryl halides / S. Shendage // J. Chem. Soc. -2018. V. 130, No. 2. -P. 1-4.
- 42. Tlili A. A very simple copper-catalyzed synthesis of phenols employing hydroxide salts / A. Tlili [et al.] // Angew. Chem. Int. Edit. 2009. V. 48, № 6. P. 8725-8728.
- 43. Ren Y. Iron-catalyzed conversion of inactivated aryl halides to phenols in water / Y. Ren [et al.] // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51, № 1. P. 43-45.
- 44. Anderson K. The Selective Reaction of Aryl Halides with KOH: Synthesis of Phenols, Aromatic Ethers, and Benzofurans / A. Kevin [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128, № 33. P. 10694-10695.
- 45. Chen G. Palladium-catalyzed C–O bond formation: direct synthesis of phenols and aryl/alkyl ethers from activated aryl halides / G. Chen, A. Chan, F. Kwong // Tetrahedron Lett. -2007. -V. 48, N 3. -P. 473-476.
- 46. Priyadarshini S, Copper Catalyzed Cross-coupling Reactions of Carboxylic Acids: An Expedient Route to Amides, 5-Substituted γ -lactams and α -acyloxy Esters / S. Priyadarshini, J. Amal, K. Lakshmi // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 18283-18287.
- 47. Xu H. Reductive Cleavage of C—O Bond in Model Compounds of Lignin

 / H. Xu [et al] // Chin. J. Chem. Lett. 2017. V. 35, № 6. P. 938-942.
- 48. Ping M. Potassium tert-butoxide mediated Heck-type cyclization/isomerization benzofurans from organocatalytic radical cross-coupling reactions / M. Ping [et al] // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 10629-10631.

- 49. Chen D.-S. A Mild and Highly Efficient Conversion of Arylboronic Acids into Phenols by Oxidation with MCPBA / D.-S. Chen, J.-M. Huang // Synlett. 2013. V. 24, № 4. P. 499-501.
- 50. Wagh R. Facile and effective approach for oxidation of boronic acids / R. Wagh, M. Nagarkar // Tetrahedron Lett. 2017. V. 58, № 48. P. 4572-4575.
- 51. Gogoi K. Boric Acid as Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of Phenols from Arylboronic Acids / K. Gogoi [et al.] // Heteroatom Chem. 2014. V. 25, № 2. P. 127-130.
- 52. Wang B. LiOAc-Catalyzed Chemoselective Deprotection of Aryl Silyl Ethers under Mild Conditions / B. Wang, H. Sun, Z. Sun // J. Org. Chem. 2009. V. 74, № 4. P. 1781-1784.
- 53. Crouch D. Selective Deprotection of Silyl-Protected Phenols Using Solid NaOH and a Phase Transfer Catalyst / D. Crouch [et al.] // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40, № 16. P. 3133-3136.
- 54. Diao T. Synthesis of Cyclic Enones via Direct Palladium-Catalyzed Aerobic Dehydrogenation of Ketones / T. Diao, S. Stahl // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133, № 37 P. 14566-14569.
- 55. Nishimura T. Palladium (II)-Catalyzed Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones by Molecular Oxygen / T. Nishimura [et al] // J Org Chem. -1999. V. 64, No. 18. P. 6750-6755.
- 56. Saha M. Alkylation of Phenol with Olefins in the Presence of Sulphuric Acid / M. Saha [et al.] // Bangladesh J. Sci. Ind. Res. − 2009. − V. 44, № 1. − P. 131-136.
 - 57. Pat. US 3373210. Process for the production of alkylphenols. 1968.
- 58. Авторское свид. 295751 СССР. Способ получения алкилированного фенола или его гомологов. 1971.
- 59. Топчиев А.В. Реакция алкилирования органических соединений олефинами / А.В. Топчиев. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 254 с.

- 60. Saha M. Alkylation of Phenol with n-Alcohols in the Presence of Sulphuric Acid / M. Saha [et al.] // Dhaka Univ. J. Sci. − 2010. − V. 58, № 2. − P. 247-251.
- 61. Azinger F. Mono-olefins. Chemistry and technology / F. Azinger. Pergamon Press, 1968. 1167 p.
- 62. Dumitriu E. Effects of channel structures and acid properties of large-pore zeolites in the liquid-phase *tert*-butylation of phenol / E. Dumitriu, V. Hulea. // J. Catal. -2003. V. 218, No. 2. P. 249-257.
 - 63. Pat. EP 0029333B1. Long-chain alkylphenols. 1984.
- 64. Liu Y. Solvent-determined mechanistic pathways in zeolite-H-BEA-catalysed phenol alkylation / Y. Liu [et al.] // Nature Catalysis. 2018. V. 1. P. 141-147.
- 65. Xu W. Zeolite topology effects in the alkylation of phenol with propylene. / W. Xu [et al.] // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 459. P. 114-120.
- 66. Hekmatshoar R. Catalytic performance of Preyssler heteropolyacid, $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ in liquid phase alkylation of phenol with 1-octene / R. Hekmatshoar [et al.] // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 837-841.
- 67. Hu C. Continuous syntheses of octylphenol or nonanephenol on supported heteropoly acid catalysts / C. Hu [et al.] // Applied Catalysis A: General. 1999. V. 177, № 2. P. 237-244.
- 68. Sakthivel A. Vapour phase tertiary butylation of phenol over sulfated zirconia catalyst / A. Sakthivel, N. Saritha, P. Selvam // Catal. Lett. -2001.-V.72, No. 3-4.-P. 225-228.
- 69. Srinivasan R. Sulfated Zirconia Catalysts: Characterization by TGA/DTA Mass Spectrometry / R. Srinivasan [et al.] // Journal of Catalysis. 1995. V. 153, № 1. P. 123.
- 70. Sarish S. Liquid-phase alkylation of phenol with long-chain olefins over WO_x/ZrO₂ solid acid catalysts / S. Sarish [et al.] // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 240, № 1-2. P. 123-131.

- 71. Караханов Э.А. Алкилирование фенола алкенами в присутствии катализаторов на основе мезопористых ароматических каркасов / Э.А. Караханов [и др.] // Известия академии наук. Серия химическая. 2017. № 1. С. 39-46.
- 72. Harmer M.A. Solid acid catalysis using ion-exchange resins / M.A. Harmer, Q. Sun // Applied Catalysis A: General. 2001. V. 221, № 1-2. P. 45-62.
- 73. Ma Q. Alkylation of Phenol: A Mechanistic View / Q. Ma [et al.] // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110, № 6. P. 2246-2252.
- 74. Полянский Н.Г. Новые успехи катализа ионитами / Н.Г. Полянский, В.К. Сапожников // Успехи химии. 1977. Т. XLVI, № 3. С. 445-465.
- 75. Вагапов А.В. Эксплуатационная эффективность катализаторов в производстве ароматических соединений / А.В. Вагапов [и др.] // Южносибирский научный вестник. 2019. № 2 (26). С.33-38.
- 76. Pat. US 4532368A. Process for making meta- and para-alkylphenols. 1984.
 - 77. Pat US 5475178. Supported heteropoly acid catalysts. 1995.
- 78. Воронин И.О. Изучение кинетических закономерностей алкилирования фенола изобутиленом на сульфокатионитах последнего поколения: Дисс. ... кандидата. хим. наук / И.О. Воронин. Самара, 2016. 188 с.
- 79. Пат. РФ 2502718. Способ получения пара-трет-бутилфенола и устройство для его осуществления. Заявл. 06.07.2012; опубл. 27.12.2013, бюл. № 36.
- 80. Terekhov A.V. Selecting an Optimum Catalyst for Producing para-tert-Butylphenol by Phenol Alkylation with tert-Butanol / A.V. Terekhov, L.N. Zanaveskin, S.N. Khadzhiev // Pet. Chem. 2017. V. 57, № 9. P. 714-717.
- 81. Krishnan A.V. Alkylation of Phenol with Tertiary Butyl Alcohol over Zeolites / A.V. Krishnan, K. Ojha, N. Pradhan // Org. Process Res. Dev. 2002. –

- V. 6, № 2. P. 132-137.
- 82. Ghiaci M. Vapor-phase alkylation of phenol with tert-butylalcohol catalyzed by H_3PO_4 / Al-MCM-41 / M. Ghiaci, B. Aghabarari // Chin. J. Catal. 2010. V. 31, No 7. P. 759-764.
- 83. Pat. US 3849507. Alkylation of aromatic hydrocarbons using a compacted montmorillonite clay catalyst. 1974.
 - 84. Pat. US 4469908. Alkylation of aromatic hydrocarbons. 1984.
- 85. Vodnar J. Decomposition of organic hydroperoxides on cation exchangers. Kinetic pathway of p-tert-butylcumene hydroperoxide decomposition / J. Vodnar [et al.] // Appl. Catal. A-Gen. 1995. V. 122, № 1. P. 33-40.
- 86. Vodnar J. Decomposition of organic hydroperoxides on cation exchangers XV. The kinetics of the decomposition process of p-isopropylcumene hydroperoxide on a catalyst of montmorillonite type / J. Vodnar [et al.] // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. -2004.-V.83, No.1.-P.165-171.
- 87. Vodnar J. Decomposition of organic hydroperoxides on cation exchangers, III decomposition mechanism of cumene hydroperoxide / J. Vodnar // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1979. V. 10, № 3. P. 237-241.
- 88. Minisci F. Transition metal salts catalysis in the aerobic oxidation of organic compounds Thermochemical and kinetic aspects and new synthetic developments in the presence of N-hydroxy-derivative catalysts / F. Minisci [et al.] / Journal of Molecular Catalysis A Chemical. 2003. V. 204-205. P. 63-90.
- 89. Sheldon R.A. Catalytic oxidations mediated by metal ions and nitroxyl radicals / R.A Sheldon, I.W.C.E. Arends // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006. V. 251, № 1-2. P. 200-214.
- 90. Ishii Y. Recent progress in aerobic oxidation of hydrocarbons by N-hydroxyimides / Y. Ishii, S. Sakaguchi // Catalysis Today. 2006. V. 117, № 1-3 P. 105-113.
 - 91. Recupero F. Free Radical Functionalization of Organic Compounds

- Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide / F. Recupero, C. Punta // Chemical Reviews. 2007. V. 107, № 9. P. 3800-3842.
- 92. Punta C. Innovative Processes in Organic Chemistry. N-Hydroxy Derivatives: Key Organocatalysts for the Selective Free Radical Aerobic Oxidation of Organic Compounds / C. Punta, C. Gambarotti // Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry. Edited by Bruno Pignataro Copyright. 2010. P. 3-24.
- 93. Orlinska B. Aerobic oxidation of isopropyl aromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalyzed by N-hydroxyphthalimide / B. Orlinska, J. Zawadiak // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2013. V. 110, № 1. P. 15-30.
- 94. Опейда И.А. О роли N-гидроксифталимида в реакциях окисления алкиларенов молекулярным кислородом / И.А. Опейда [и др.] // Нефтехимия. -2009. T.49, № 5. C.409-412.
- 95. Hermans I. Autoxidation of Hydrocarbons: From Chemistry to Catalysis / I. Hermans, J. Peeters, P.A. Jacobs // Topics in Catalysis. 2008. V. 50, № 1. P. 124-132.
- 96. Wang B.J. Aerobic oxidation with *N*-hydroxyphthalimide catalysts in ionic liquid / B.J. Wang [et al.] // Tetrahedron Letters. 2005. V. 46, № 27. C. 4647-4651.
- 97. Amorati R. Hydroxylamines as Oxidation Catalysts: Thermochemical and Kinetic Studies / R. Amorati [et al.] // Journal of Organic Chemistry. -2003. V.68, No.5. P.1747-1754.
- 98. Minisci F. Mechanisms of the aerobic oxidations catalyzed by N-hydroxyderivatives Enthalpic, polar and solvent effects, «molecule-induced hemolysis» and synthetic involvements / F. Minisci, C.Punta, F. Recupero // Journal of Molecular Catalysis A:Chemical. -2006. -V. 251, N0 1. -P. 129-149.
- 99. Novikova K.V. Substituted N-hydroxyphthalimides as oxidation catalysts / K.V. Novikova [et al.] // Reaction Kinetics and Catalysis Letters 2011. V. 103, Novemean 1. P. 31-40.

- 100. Kasperczyk K. Aerobic oxidation of cumenecatalysed by 4-alkyloxycarbonyl-N-hydroxyphthalimide / K. Kasperczyk, B. Orlinska, J. Zawadiak // Central European Journal of Chemistry. 2014. V. 12, № 11. P. 1176-1182.
- 101. Pat. US 6720462 B2. Method for producing aromatic alcohols, especially phenol. -2001.
- 102. Melone L. Is it possible to implement N-hydroxyphthalimide homogeneous catalysis for industrial applications A case study of cumene aerobic oxidation / L. Melone [et al.] // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. -2014. V. 89, No. 8. P. 1370-1378.
- 103. Silva G. Theoretical Study of the Oxidation Catalyst N-Hydroxyphthalimide (NHPI): Thermochemical Properties, Internal Rotor Potential, and Gas- and Liquid-Phase Bond Dissociation Energies / G. Silva, J.W. Bozzelli // Journal of Physical Chemistry C − 2007. V. 111, № 15. P. 5760-5765.
- 104. Опейда И.А. Особенности окисления кумола в присутствии бинарной смеси инициаторов / И.А. Опейда [и др.] // Нефтехимия. 2008. Т. 48, № 5. С. 378-385.
- 105. Опейда И.А. Моделирование процесса окисления кумола в присутствии бинарного инициатора / И.А. Опейда [и др.] // Нефтехимия. 2011. Т. 51, № 3. С. 273-240.
- 106. Опейда И.А. Окисление кумола кислородом в присутствии инициирующей системы пероксид бензоила-тетраалкиламмонийиодид / И.А. Опейда, Н.М. Залевская, Е.Н. Туровская // Нефтехимия. 2004. Т. 44, № 5. С. 358-363.
- 107. Melone L. Hydroperoxidation of Tertiary Alkylaromatics Catalyzed By N-Hydroxyphthalimide and Aldehydes under Mild Conditions / L. Melone [et al.] // Advanced Synthesis and Catalysis. 2011. V. 353, № 1. P. 147-154.
- 108. Kushch O.V. Effect of the structure of N-hydroxyphtalimides on their catalytic activity in the oxidation of isopropylbenzene in the presence of cuprous salts / O.V. Kushch // Theoretical and Experimental Chemistry. 2012. V. 48,

- № 4. P. 252-257.
- 109. Figiel P.J. Aerobic oxidation of alcohols and alkylaromatics with dioxygen catalysed by N-hydroxyphthalimide with vanadium co-catalysts / P.J. Figiel, J.M. Sobczak // New Journal of Chemistry. 2007. V. 31 P. 1668-1674.
- 110. 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 / B. Orlinska // Tetrahedron Letters. -2010. V.51, No. 31. P. 4100-4102.
- 111. Опейда И.А. К механизму инициирования процесса окисления системой N-гидроксифталимид-ацетат кобальта (II) / И.А. Опейда [и др.] // Журнал физической химии. 2012. Т. 86, № 3. С. 435-437.
- 112. Fukuda O. Preparation of Hydroperoxides by N-Hydroxyphthalimide-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alkylbenzenes and Hydroaromatic Compounds and Its Application / O. Fukuda, S. Sakaguchi, Y. Ishii // Advanced Synthesis and Catalysis. 2001. V. 343, № 8. P. 809-813.
- 113. Sapunov V.N. Kinetics and Mechanism of Cumene Oxidation Initiated by *N*-Hydroxyphthalimide / V.N. Sapunov, E.A. Kurganova, G.N. Koshel // International Journal of Chemical Kinetics. 2018. V. 50, № 1. P. 3-14.
- 114. Курганова Е.А. Окисление изопропилбензола до гидропероксида в присутствии *N* гидроксифталимида / Е.А. Курганова, Э.М. Дахнави, Г.Н. Кошель // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 2. С. 204-208.
- 115. Aoki Y. Synthesis of Naphthalenediols by Aerobic Oxidation of Diisopropylnaphthalenes Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide (NHPI)/ Azobisisobutyronitrile (AIBN) / Y. Aoki, S. Sakaguchi, Y. Ishii // Advanced Synthesis and Catalysis. 2004. V. 346, № 2-3. P. 199-202.
- 116. Yang G. Selective Organocatalytic Oxygenation of Hydrocarbons by Dioxygen Using Anthraquinones and N-Hydroxyphthalimide / G. Yang [et al.] // Organic Letters. 2005. V. 7, № 2. P. 263-266.

- 117. Aoki Y. Aerobic oxidation of 1,3,5-triisopropylbenzene using N-hydroxyphthalimide (NHPI) as key catalyst / Y. Aoki [et al.] // Tetrahedron. 2005. V. 61, № 46. P. 10995-10999.
- 118. Yang X. A promotion effect of alkaline-earth chloride on N-hydroxyphthalimide-catalyzed aerobic oxidation of hydrocarbons / X. Yang [et al.] // Catalysis Communications 2009. V. 11, N_2 3. P. 171-174.
- 119. Zheng G. Metal-Free: An Efficient and Selective Catalytic Aerobic Oxidation of Hydrocarbons with Oxime and N-Hydroxyphthalimide / G. Zheng [et al.] //Advanced Synthesis and Catalysis. 2009. V. 351, № 16. P. 2638-2642.
- 120. Yang Y. Biomimetic Catalytic System Driven by Electron Transfer for Selective Oxygenation of Hydrocarbon / G. Yang, Y. Ma, J. Xu // Journal of the American Chemical Society. 2004. V. 126, № 34. P. 10542-10543.
- 121. Tong X. Highly Efficient and Metal-Free Aerobic Hydrocarbons Oxidation Process by an o-Phenanthroline-Mediated Organocatalytic System / X. Tong, J. Xu, H. Miao // Advanced Synthesis and Catalysis -2005. V.347, No.15. P.1953-1957.
- 122. Du Z. A free radical process for oxidation of hydrocarbons promoted by nonmetal xanthone and tetramethylammonium chloride under mild conditions / Z. Du [et al.] // Tetrahedron Letters. 2009. V. 50, № 15. P. 1677-1680.
- 123. Matsunaka K. Remarkable Effect of Quaternary Ammonium Bromide for the N-Hydroxyphthalimide-Catalyzed Aerobic Oxidation of Hydrocarbons / K. Matsunaka [et al] // Tetrahedron Letters. 1999. V. 40, № 11. C. 2165-2168.
- 124. Ma H. Selective oxidation of ethylbenzene by a biomimetic combination: Hemin and N-hydroxyphthalimide (NHPI) / H. Ma [et al.] // Catalysis Communications. $-2007. V. \ 8, \ No. \ 1. P. \ 27-30.$
- 125. Habibi B. Efficient catalytic systems based on cobalt for oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes in the presence of N-hydroxyphthalimide / D. Habibi [et al.] //Applied Catalysis A: General. 2013. V. 466. P. 282-299.

- 126. Krylov I.B. Cross-dehydrogenative coupling for the intermolecular C–O bond formation / I.B. Krylov, V.A. Vil, A.O. Terent'ev // Beilstein journal of organic chemistry. 2015. V. 11, № 1. P. 92-146.
- 127. Fieser L.F. Reagents for Organic Synthtsis / L.F. Fieser, M. Fieser. Wiley: New York, 1967. 1457 p.
- 128. Alfa Aesar Research Chemical Metals and Materials. A Johnson Matthey Company, 2008. 2741 p.
- 129. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 54 с.
- 130. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство / К. Наканиси. М.: Мир, 1965. 216 с.
- 131. Антоновский В.Л. Аналитическая химия органических пероксидных соединений / В.Л. Антоновский, М.М. Бузланова. М.: Химия, 1978. 309 с.
- 132. MOPAC 2012 [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://openmopac.net/MOPAC2012.html.
- 133. Зефиров Н.С. Химическая энциклопедия / Н.С. Зефиров. М.: Большая российская энциклопедия, 1998. Т. 5. 783 с.
- 134. Пат. РФ 2186767. Способ получения гидропероксидов. Заявл. 30.06.1998; опубл. 10.08.2002, бюл. № 22.
- 135. Белов П.С. Основы технологии нефтехимического синтеза / П.С. Белов. М.: Химия, 1982. 280 с.
- 136. Hermans I. Mechanism of the catalytic oxidation of hydrocarbons by N-hydroxyphthalimide: a theoretical study / I. Hermans [et al.] // Chemical Communications. -2004. -N 9. -P. 1140-1141.
- 137. Sapunov V.N. The role of N-hydroxyphthalimide in the reaction mechanism of liquid-phase oxidation of p-cymene / V.N. Sapunov [et al.] //

- Petroleum Chemistry. 2013. V. 53, № 3. P. 171-176.
- 138. Bhattacharya A. Kinetic modeling of liquid phase autoxidation of cumene / A. Bhattacharya // Chemical Engineering Journal. 2008. V. 137, № 2. P. 308-319.
- 139. Hattori K. Kinetics of liquid phase oxidation of cumene in bubble column / K. Hattori [et al.] // Journal of chemical Enginering of Japan. 1970. V. 3, № 1. P. 72-78.
- 140. Makgwane P.R. Selective oxidation of p-cymene catalyzed by VPO catalyst: Process performance and kinetics studies / P.R. Makgwane [et al.] // Chemical Engineering Journal. 2010. V. 162, № 1. P. 341-349.
- 141. Chianese A. A mathematical model of a bubble column reactor for the cumene oxidation / A. Chianese // Chem. Eng. Commun. 1982. V. 17. P. 261-271.
- 142. Schmid R. Non-formal kinetics: in search for chemical reaction pathways (Monographs in Modern Chemistry) / R. Schmid, V.N. Sapunov. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1982. 199 p.
- 143. Denisov E.T. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology / E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev. Published: March 29, 2005 by CRC Press (an imprint of Taylor & Francis Group): Boca Raton, FL. 2005. 992 p.
- 144. Hermans I. Pronounced non-Arrhenius behaviour of hydrogen-abstractions from toluene and derivatives by phthalimide-N-oxyl radicals: a theoretical study / I. Hermans, P. Jacobs, J. Peeters // Physical Chemistry Chemical Physics. -2008. V. 10, $N \ge 8. P. 1125-1132$.
- 145. Benderskii V.A. Tunnelling of heavy particles in the low temperature chemistry / V.A. Benderskii, V.I. Goldanskii // International Reviews in Physical Chemistry. 1992. V. 11, № 1. P. 1-70.
- 146. Hermans I. Autoxidation catalysis with N-hydroxyimides: more-reactive radicals or just more radicals? / I. Hermans, P. Jacobs, J. Peeters // Physical Chemistry Chemical Physics. 2007. V. 9. P. 686-690.

- 147. Opeida I.O. Kinetic Studies of Acenaphthene Oxidation Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide / I.O. Opeida [et al.] // International Journal of Chemical Kinetics. 2013. V. 45, № 9. P. 514-524.
- 148. Закошанский В.М. Фенол и ацетон: Анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций / В.М. Закошанский. СПб: Химиздат, 2009. 605 с.
- 149. Кошель Г.Н., Глазырина И.И., Бычков Б.Н., Фарберов Н.И. Кислоте разложение гидроперекиси фенилциклогексана / Г.Н. Кошель [и др.] // ЖПХ. 1978. Т. 51, № 10. С. 2325-2329.
- 150. Глазырина И.И. Изучение комплексообразования гидроперекиси фенилциклогексана с ацетонтрилом, фенолом и циклогексаноном ЯМР-¹Н-спектроскопией / И.И. Глазырина [и др.] // ЖОрХ. 1979. Т. 49, № 2. С. 444-448.