

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Ярославль – 2023

Работа выполнена на кафедре «Общая и физическая химия»
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»

Научный руководитель: Доктор химических наук, доцент
Курганова Екатерина Анатольевна,
профессор кафедры «Общая и физическая химия»
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический
университет»

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Бухаркина Татьяна Владимировна,
профессор кафедры химической технологии природных
энергоносителей и углеродных материалов ФГБОУ ВО
«Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева»

Доктор химических наук, профессор
Зотов Юрий Львович,
профессор кафедры технологии органического и
нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский
государственный технический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский
технологический университет»

Защита состоится «29» июня 2023 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета
РХТУ.2.6.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.
Менделеева» (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте
https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.01
к.х.н.



Воронов М.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. *пара-трет*-Бутилфенол (*n*-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 *n*-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 °С. 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 удастся 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 в промышленных условиях так называемого гидропероксидного метода получения *n*-ТБФ на основе окисления *пара-трет*-бутилкумола (*n*-ТБК), состоящего из трех стадий: синтез *n*-ТБК алкилированием кумола ТБС спиртом в присутствии серной кислоты, окисление *n*-ТБК до третичного гидропероксида (*трет*-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. 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 заключается в использовании органических соединений таких как *N*-гидроксифталимид (*N*-ГФИ) и его производных в качестве катализаторов процесса. Анализ литературных данных показал практически полное отсутствие информации о синтезе, гидропероксидном окислении *n*-ТБК и кислотном разложении его ГП 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.

Задачи работы:

- 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 ГП в процессе жидкофазного окисления *n*-ТБК;
- разработать метод выделения ГП *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 *para*-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 ^1H -спектроскопия, ЯМР ^{13}C -спектроскопия, йодометрическое титрование, квантово-химические расчеты проводили методом PM7.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ получения *n*-ТБК.
2. Закономерности жидкофазного аэробного окисления *n*-ТБК до третичного ГП в присутствии фталимидных катализаторов.
3. Обоснование механизма и роли фталимидных соединений в процессе высокоселективного аэробного жидкофазного окисления *n*-ТБК до ГП.
4. Закономерности реакции кислотного разложения третичного ГП *n*-ТБК до *n*-ТБФ и ацетона, а также её механизм.

Степень достоверности результатов.

Апробация работы. 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), I Международном научно-техническом 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), XXX Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной 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 и исследование свойств, модификация и 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).

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 7 тезисов докладов на научных конференциях. Получен 1 патент на изобретение.

Объем и структура 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе диссертации области применения и способы получения *n*-ТБФ, а также проведенный анализ особенностей жидкофазного окисления ароматических углеводородов до ГП в присутствии фталимидных катализаторов, позволили поставить цели, задачи и определить вектор исследований, связанных высокоселективным аэробным окислением *n*-ТБК до третичного ГП и последующем пути химического превращения его в *n*-ТБФ и ацетон.

Во второй главе приведена характеристика веществ, использованных в исследовательской работе, даны методики проведения экспериментов по синтезу используемого катализатора *N*-ГФИ, а также методики по алкилированию кумола, жидкофазному окислению *n*-ТБК, выделению ГП из продуктов окисления, кислотному разложению полученного ГП *n*-ТБК до целевых *n*-ТБФ и ацетона. Окисление углеводорода проводили в стеклянном реакторе на установке проточно-замкнутого типа, позволяющего отследить количество поглощаемого кислорода в кинетической области. Приведены методики, используемых в работе методов анализа: ЯМР ¹H-спектроскопия, ЯМР ¹³C-спектроскопия, ИК-спектроскопия, газо-жидкостная хроматография, тонкослойная хроматография, йодометрическое титрование.

В третьей главе приведены результаты исследований и их обсуждения. Более подробный обзор содержания третьей главы представлен ниже.

3.1 Синтез *пара-трет*-бутилкумола

Реализация гидропероксидного метода получения *n*-ТБФ в значительной степени зависит от возможности получения *n*-ТБК не содержащего *орто*- и *мета*-изомеров. Этим требованиям в полной мере отвечает процесс получения *n*-ТБК алкилированием кумола изобутиленом или ТБС. Несмотря на большой массив информации, касающейся закономерностей алкилирования ароматических углеводородов олефинами или спиртами, данные применительно к синтезу *n*-ТБК в научной литературе отсутствуют.

Первоначально была предпринята попытка получения *n*-ТБК алкилированием кумола изобутиленом в открытых и в закрытых системах в присутствии гетерогенных катализаторов А36Dry, КУ-2-8, а также $AlCl_3$. Установлено, что при использовании этих каталитических систем алкилирование протекает не селективно и сопровождается образованием наряду с *n*-ТБК *мета*-изомера ТБК.

В тоже время, алкилированием кумола ТБС в присутствии концентрированной серной кислоты удается практически полностью исключить образование *мета*-изомера ТБК. Так например, при алкилировании кумола ТБС за 30 минут реакции при температуре 35 °С и мольном соотношении кумол : ТБС : H_2SO_4 3 : 1 : 3 удается синтезировать *n*-ТБК с выходом 87-89 % на загруженный ТБС при конверсии кумола около 30 %. *n*-ТБФ был выделен из продуктов алкилирования вакуумной ректификацией, идентифицирован и наработан в больших количествах для проведения дальнейших исследований по получению *n*-ТБФ с высокой степенью чистоты.

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 получения *n*-ТБФ методом, аналогичным кумольному способу синтеза фенола и ацетона, является селективное окисление *n*-ТБК до третичного ГП.

Изучение процесса окисления *n*-ТБК с использованием ГП *n*-ТБК в качестве инициатора осуществляли в интервале температур 100-120 °С, при концентрации инициатора в пределах от 0,07 до 2 мас. %. от загрузки углеводорода и продолжительности реакции 60 - 90 мин. При этом конверсия исходного углеводорода составляет около 25 %, а селективность образования третичного ГП 80-85 %. Эти показатели адекватны параметрам окисления кумола в промышленных условиях.

Повысить конверсию *n*-ТБК и селективность образования ГП удалось путем жидкофазного аэробного окисления *n*-ТБК в присутствии *N*-ГФИ и его алкильных производных. Это направление интенсификации окисления алкилароматических углеводородов до ГП с использованием так называемого «органокатализа» получило широкую известность. В тоже время, применительно к окислению *n*-ТБК это направление ранее не изучалось. Использование *N*-ГФИ в качестве катализатора окисления *n*-ТБК позволяет повысить конверсию углеводорода в 2-3 раза, а селективность образования ГП до 95 - 98 % по сравнению с окислением в присутствии гидропероксидного инициатора (таблица 1). Установлено, что при температуре 130 °С, содержании *N*-ГФИ 2,0 мас. % от

загрузки углеводорода, и времени реакции 75 мин конверсия углеводорода составляет около 40 %, а селективность образования ГП *n*-ТБК – 95 %.

Повысить эффективность окисления *втор*-алкилароматических углеводородов можно за счет использования *N*-ГФИ, модифицированного введением в его структуру электронодонорных заместителей. Так, например, в присутствии 4-метил-*N*-ГФИ при температуре 120 °С удается достичь содержания ГП *n*-ТБК в 34-40 % (с селективностью выше 95 %) вдвое быстрее, чем при использовании *N*-ГФИ (таблица 1).

Найденные закономерности аэробного жидкофазного окисления *n*-ТБК в присутствии фталимидных катализаторов легли в основу квантово-химических расчетов и составления кинетической модели этой реакции. Для оценки каталитической активности *N*-ГФИ и его производных методом РМ7 проводили квантово-химический расчет разницы энергии однократно занятой молекулярной орбитали радикалов субстрата (*n*-ТБК) и катализатора – $\Delta E_{\text{озмо}}$. Из таблицы 2 видно, что исследуемые фталимидные соединения будут проявлять каталитические свойства при аэробном окислении *n*-ТБК, так как рассчитанные значения $\Delta E_{\text{озмо}}$ находятся в интервале от 0 до 4 эВ.

Таблица 1 – влияние различных факторов на конверсию *n*-ТБК и селективность образования его третичного ГП

Катализатор / инициатор	Содержание катализатора / инициатора, % масс	Время, мин	Температура, °С	Содержание ГП ПТБК в продуктах окисления, % масс	Селективность образования ГП <i>n</i> -ТБК, %	Конверсия <i>n</i> -ТБК, %
ГП <i>n</i> -ТБК	0,07	60	120	12,9	87,1	14,8
ГП <i>n</i> -ТБК	0,07	90	120	19,0	85,0	22,4
ГП <i>n</i> -ТБК	2,0	60	120	20,5	79,3	25,9
<i>N</i> -ГФИ	2,0	75	100	10,0	97,1	10,3
<i>N</i> -ГФИ	2,0	75	110	21,1	97,7	21,6
<i>N</i> -ГФИ	2,0	75	120	31,9	95,6	33,4
<i>N</i> -ГФИ	2,0	75	130	36,8	95,2	39,5
<i>N</i> -ГФИ	2,0	75	140	41,4	94,2	43,9
4-метил- <i>N</i> -ГФИ	2,0	30	120	35,1	93,7	37,4
4-метил- <i>N</i> -ГФИ	2,0	30	130	40,1	92,5	43,4
4-фенил- <i>N</i> -ГФИ	2,0	40	120	33,1	97,5	30,9
4-фенил- <i>N</i> -ГФИ	2,0	40	130	36,0	95,2	35,7
<i>N</i> -ГФИ + ГП <i>n</i> -ТБК	2,0 + 0,07	75	130	52,1	95,6	54,5
<i>N</i> -ГФИ*	2,0	75	120	22,6	96,7	23,4
<i>N</i> -ГФИ	1,0	15	120	2,4	98,9	2,4
<i>N</i> -ГФИ	2,0	15	120	4,5	99,0	4,5
<i>N</i> -ГФИ	3,0	15	120	7,0	98,7	7,1
<i>N</i> -ГФИ	4,0	15	120	10,4	98,5	10,6

* Пятый цикл использования катализатора.

Таблица 2. Значение $\Delta E_{\text{озмо}}$ в зависимости от структуры фталимидного соединения и параметры процесса окисления (содержание катализатора 2 мас. %, время реакции 40 минут, температура 120 °С)

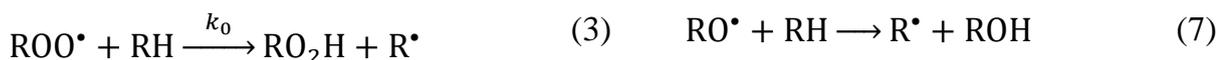
Катализатор	$\Delta E_{\text{озмо}}$, эВ	Содержание ГП <i>n</i> -ТБК в продуктах окисления, % масс	Селективность образования ГП <i>n</i> -ТБК, %
4-фенил- <i>N</i> -ГФИ	2,0	33,1	97,5
4-метил- <i>N</i> -ГФИ	2,0	35,5	93,6
<i>N</i> -ГФИ	2,3	19,3	97,2
4-Br- <i>N</i> -ГФИ	2,5	16,3	96,4
4-Cl- <i>N</i> -ГФИ	2,6	14,0	97,1
Br ₄ - <i>N</i> -ГФИ	2,6	12,1	97,7
Cl ₄ - <i>N</i> -ГФИ	2,7	11,7	97,4
4-NO ₂ - <i>N</i> -ГФИ	2,8	8,9	98,1

Важной проблемой, возникающей на стадии выделения продуктов окисления, является очистка гидропероксида от примесей фталимидного катализатора. Она возникает ввиду того, что и катализатор, и ГП *n*-ТБК представляют собой твердые кристаллические вещества, которые последовательно выпадают в осадок в процессе охлаждения реакционной массы (первым кристаллизуется катализатор). Осадок ГП *n*-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. Далее был проведен процесс перекристаллизации полученного осадка ГП из *n*-гексана с последующим фильтрованием по горячему. Очищенный таким образом ГП *n*-ТБК представляет собой белое кристаллическое вещество с $T_{\text{пл}} = 72 - 73$ °С. Его структура подтверждена методами ИК-, ЯМР ¹H- и ЯМР ¹³C-спектроскопии.

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

С целью более подробного изучения кинетики реакции окисления *n*-ТБК до ГП и получение математического описания процесса была составлена кинетическая модель, адекватно описывающая экспериментальные закономерности.

Как известно, схема окисления углеводородов (RH) может быть представлена в виде последовательности химических превращений (1) - (4). Процесс осложняется гомолитическим разложением образующегося гидропероксида и последующим образованием радикалов R^{\bullet} (5) - (7):



Основная роль *N*-ГФИ сводится к замене пероксидного радикала на радикал PINO• (8 – 9), продолжая тем самым развитие цепного процесса:



За счет уменьшения концентрации пероксидных радикалов, уменьшается скорость квадратичного обрыва цепи (4), повышая, тем самым, селективность образования гидропероксидов.

Для анализа закономерностей исследуемого процесса была взята за основу известная кинетическая модель окисления кумола, которая была успешно апробирована многими авторами. Модель была видоизменена с учетом новых маршрутов реакции, а также ряда допущений и включает уравнения скорости расходования углеводорода [RH] (1), скорости образования соответствующего гидропероксида [ROOH] (2), и дифференциальное уравнение образования нецелевых продуктов [Pr] (3):

$$d[\text{RH}]/dt = K \times [\text{RH}] \times \sqrt{[\text{ROOH}]} - f \times k_1[\text{ROOH}] + r_0 \quad (1)$$

$$d[\text{ROOH}]/dt = K \times [\text{RH}] \times \sqrt{[\text{ROOH}]} - k_1[\text{ROOH}] \quad (2)$$

$$d[\text{Pr}]/dt = r_0 + (f + 1) \times k_1[\text{ROOH}] \quad (3)$$

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

k_1 – константа скорости гомолитического разложения гидропероксида;

K – константа, которая включает в себя такие величины как $f \times k_1$, соотношение начальных концентраций [N-ГФИ]/[RH] и константу квадратичного обрыва k_t ;

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

[RH], [ROOH], [Pr] – текущие концентрации реагентов.

В соответствии с уравнением (3) были найдены значения $(f + 1) \times k_1$ как тангенс угла наклона прямой зависимости $d[\text{Pr}]/dt$ от [ROOH], а также r_0 как отрезок, отсекаемый этой прямой от оси ординат. Затем, используя метод наименьших квадратов, путем минимизации разницы экспериментальных и расчетных величин концентраций

гидропероксида и побочных продуктов определены численные значения констант k_1 , K и $(f \cdot k_1)$ при разных условиях, результаты представлены в *таблице 3*.

Как и ожидали, скорость инициирования r_o увеличивается при повышении температуры реакции и начальной концентрации N -ГФИ. Результат согласуется с ранее полученными выводами об ускоряющем влиянии катализатора на скорость стадии инициирования.

Таблица 3 – значения параметров r_o , $((f + 1) \times k_1)$, k_1 , K и $(f \times k_1)$ в системе уравнений (1) - (3) при разных температурах и концентрациях N -ГФИ

Температура, К	373	383	393				403
Концентрация N -ГФИ, моль·л ⁻¹	0,106	0,106	0,053	0,106	0,159	0,212	0,106
$r_o \times 10^6$, (± 5 %), моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	0,18	0,46	2,09	4,01	7,10	11,0	6,69
$((f + 1) \times k_1) \times 10^6$, (± 5 %), с ⁻¹	5,53	8,84	2,06	10,4	13,3	13,2	10,4
$k_1 \times 10^6$ (± 10 %) с ⁻¹	4,68	7,25	1,69	8,31	10,3	10,1	8,62
K (± 10 %) моль ^{1/2} ·л ^{-1/2} ·с ⁻¹	0,053	0,061	0,073	0,101	0,091	0,096	0,105
$(f \times k_1) \times 10^6$ (± 10 %) с ⁻¹	5,29	8,19	0,22	1,08	1,34	1,31	9,74
$(R^2)^*$	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98

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

Высокая достоверность линейной аппроксимации экспериментальных и расчетных значений концентраций гидропероксида (*рисунок 1*) и побочных продуктов в случае применения модели процесса, описываемой системой дифференциальных уравнений (1-3) с использованием констант скоростей и параметров, приведенных в *таблице 3* доказывает адекватность математического описания исследуемого процесса окисления n -ТБК в присутствии N -ГФИ.

На основе полученных данных можно заключить, что аэробное жидкофазное окисление n -ТБК катализируется и иницируется N -гидроксифталимидом. Каталитический эффект проявляется в том, что радикалы $PINO^{\bullet}$ «перехватывают» цепь окисления у пероксильного радикала, уменьшая тем самым скорость квадратичного обрыва цепи и увеличивая длину цепи окисления. Иницирующая роль N -ГФИ в процессе окисления n -ТБК заключается в том, что в результате его взаимодействия с кислородом образуется N -оксифталимидные радикалы, которые при взаимодействии с углеводородом иницируют процесс окисления.

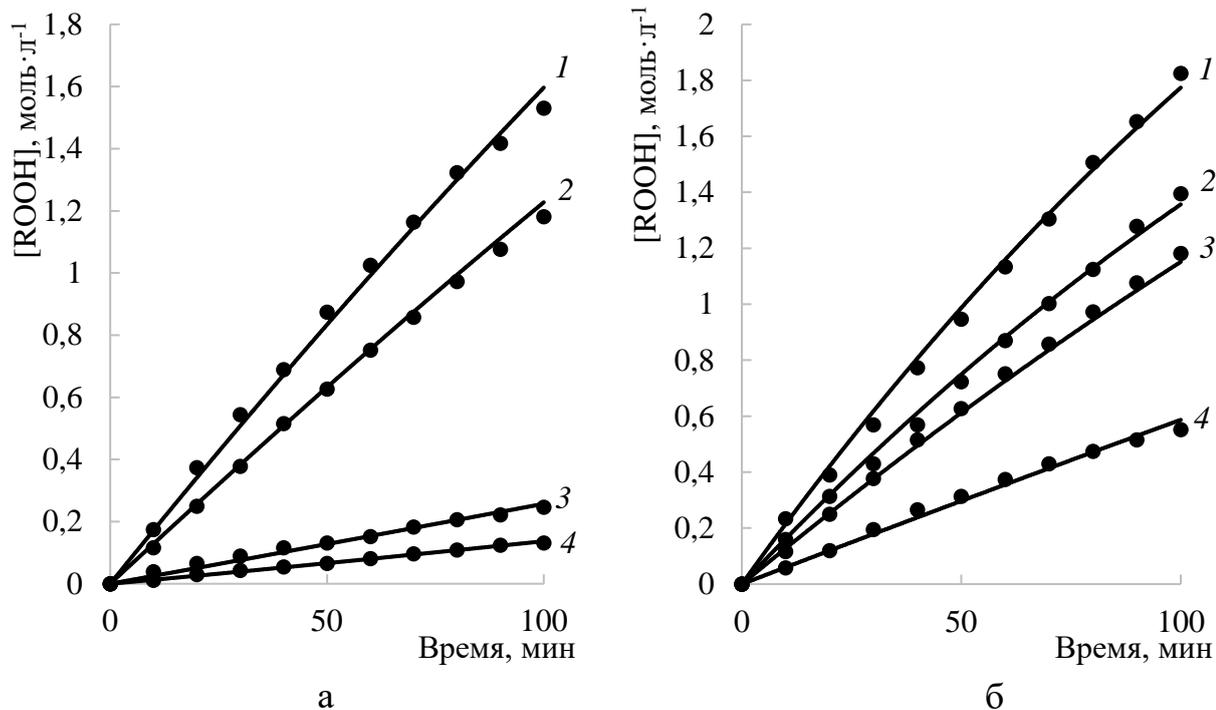


Рисунок 1 – Корреляционная зависимость расчетных значений [ГП *n*-ТБК] (линии) и экспериментальных значений [ГП *n*-ТБК] (точки) при различных температурах, К: 1 – 403, 2 – 393, 3 – 383, 4 – 373, содержание *N*-ГФИ 0,106 моль·л⁻¹ (а) и при различном содержании катализатора *N*-ГФИ, моль·л⁻¹: 1 – 0,202,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

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

Заключительной стадией синтеза *n*-ТБФ гидропероксидным методом является кислотное разложение ГП *n*-ТБК.

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

Кинетические кривые кислотного разложения ГП *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.

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

Изучение основных закономерностей процесса кислотного разложения ГП *n*-ТБК до *n*-ТБФ и ацетона в среде углеводорода (*n*-ТБК) проводилось в интервале температур 70 - 90 °С, при этом начальная концентрация гидропероксида в нем составляла 1,32 моль·л⁻¹, а концентрация катализатора (H₂SO₄ конц.) изменялась от 0,1 до 0,4 мас. % от загрузки ГП.

В результате проведенных исследований установлено, что кислотное разложение третичного ГП *n*-ТБК в отсутствие растворителя при температуре 80 °С и концентрации катализатора (H₂SO₄ 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

Изучение влияния основных технологических параметров на процесс кислотного разложения гидропероксида *n*-ТБК до *n*-ТБФ в среде ацетона проводилось в интервале температур 30 - 50 °С, при этом начальная концентрация гидропероксида в растворителе варьировалась от 0,26 до 1,32 моль·л⁻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 %.

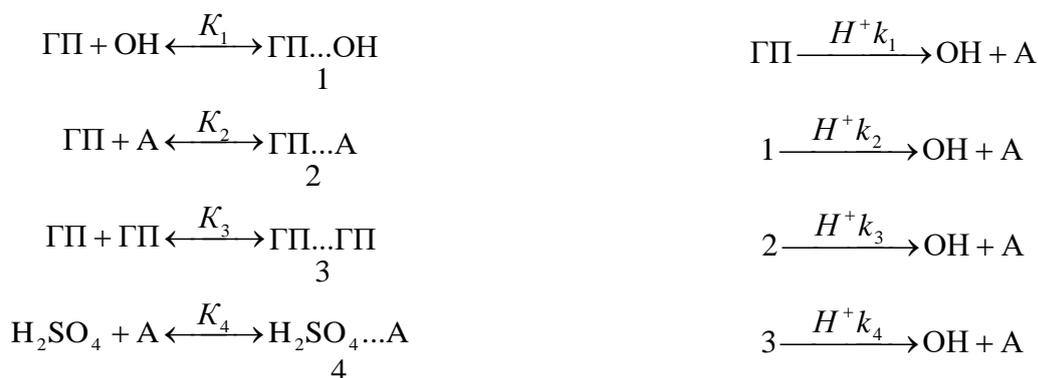
На основании полученных данных рекомендованы следующие условия проведения процесса разложения ГП *n*-ТБК: продолжительность реакции 45 мин, температура 40°С, начальная концентрация ГП в ацетоне 1,32 моль·л⁻¹ и концентрации серной кислоты 0,6 мас. % от взятого на разложение гидропероксида. В этих условиях проведён балансовый опыт, по результатам которого был составлен материальный баланс кислотного разложения, подтвердивший получения *n*-ТБФ с выходом 92,8 % при конверсии ГП 100 %.

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

Для объяснения механизма реакции была составлена кинетическая модель процесса

кислотного разложения ГП, данная модель включает в себя стадии образования комплексов ГП с алкилфенолом и ацетоном димера ГП. Вероятность образования таких комплексов и их большая реакционная способность по сравнению с распадом индивидуального ГП доказана в большом количестве работ. В ходе процесса сернокислого разложения имеет место параллельное протекание реакций разложения ГП, его димеров и комплексов с продуктами разложения. Реакция относится к сложным процессам, для которых характерны одновременно и автокатализ, и ингибирование продуктом реакции.

Таким образом, кинетическая модель процесса разложения ГП ПТБК может быть представлена в следующем виде:



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; ГП – гидропероксид *n*-ТБК; ОН – *пара-трет*-бутилфенол; А – ацетон.

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

$$C_{0\text{ГП}} = C_{\text{ГП}} + (C_{\text{ОН}} + C_{\text{А}})/2, C_{\text{ОН}} = C_{\text{А}} \quad (1)$$

$$C_{0\text{К}} = C_{\text{К}} + C_4 \quad (2)$$

$$C_1 = K_1 \cdot C_{\text{ГП}} \cdot C_{\text{ОН}} \quad (3)$$

$$C_2 = K_2 \cdot C_{\text{ГП}} \cdot C_{\text{А}} \quad (4)$$

$$C_3 = K_3 \cdot C_{\text{ГП}}^2 \quad (5)$$

$$C_4 = K_4 \cdot C_{\text{К}} \cdot C_{\text{А}} \quad (6)$$

где $C_{\text{К}}$ – текущая концентрация катализатора; $C_{0\text{К}}$ – начальная концентрация катализатора; C_1, C_2, C_3, C_4 – текущие концентрации комплексов 1, 2, 3, 4; $C_{0\text{ГП}}$ – начальная концентрация гидропероксида; $C_{\text{ГП}}, C_{\text{ОН}}, C_{\text{А}}$ – текущие концентрации гидропероксида, *пара-трет*-бутилфенола и ацетона.

Общая скорость реакции представляет собой сумму скоростей разложения гидропероксида и его комплексов с продуктами реакции, которые пропорциональны концентрации катализатора в степени «*n*», и соответственно концентрации ГП и указанных комплексов:

$$-\frac{dC_{ГП}}{dt} = C_K^n (k_1 C_{ГП} + k_2 C_1 + k_3 C_2 + k_4 C_3) \quad (7)$$

где n – порядок реакции по катализатору.

С учетом уравнений (1 – 6) окончательно имеем

$$-\frac{dC_{ГП}}{dt} = k_1 \left(\frac{C_{0К}}{K_4(C_{0ГП} - C_{ГП}) + 1} \right)^n C_{ГП} [1 + a(C_{0ГП} - C_{ГП}) + bC_{ГП}] \quad (8)$$

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 $C_{ГП} = f(\tau)$ (рисунок 2). Константы скорости реакции кислотного разложения ГП *n*-ТБФ представлены в таблице 4.

Установлено, что реакция разложения ГП *n*-ТБК имеет первый порядок по катализатору. Порядок реакции определялся графическим методом по тангенсу угла наклона логарифмической зависимости начальной скорости реакции от концентрации катализатора.

Таблица 4. Значения констант уравнения (8) кислотного разложения гидропероксида пара-трет-бутилкумола при температуре 40 °С

$k_1,$ л·моль ⁻¹ с ⁻¹	$k_2,$ л·моль ⁻¹ с ⁻¹	$k_3,$ л·моль ⁻¹ с ⁻¹	$k_4,$ л·моль ⁻¹ с ⁻¹	$K_4,$ л·моль ⁻¹	$a,$ л·моль ⁻¹	$b,$ л·моль ⁻¹	n
10,1	33,4	269,8	11,5	0,1	11,9	14,2	1

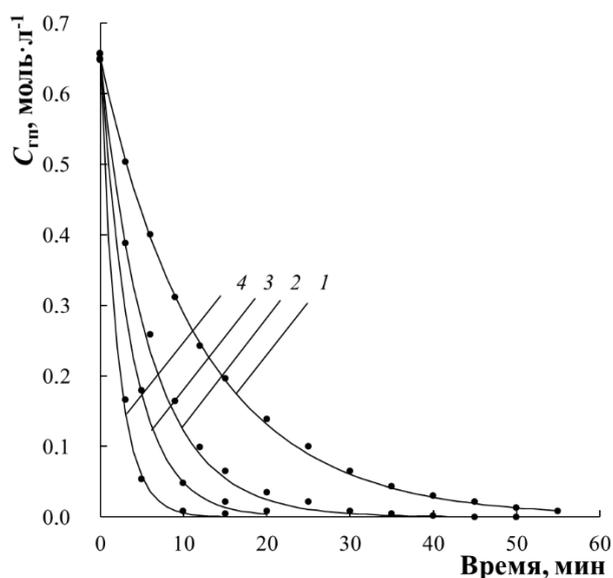


Рисунок 2 – Кинетические кривые реакции кислотного разложения ГП *n*-ТБК при различной концентрации катализатора. Линия – расчетная зависимость по уравнению (8), точки – экспериментальные. Концентрация катализатора (H₂SO₄ конц.), мас. % от загрузки ГП: 1 – 0,3; 2 – 0,6; 3 – 0,9; 4 – 1,5.

Из данных рисунка 2 видно, что уравнение (8) адекватно описывает процесс кислотного разложения ГП ПТБК. Достоверность аппроксимации каждой кинетической кривой составляла $R^2 \approx 0,99$. Погрешность измерения констант не превышала $\pm 4\%$.

Из результатов математического моделирования можно сделать вывод о том, что образование *n*-ТБФ происходит главным образом за счет распада комплекса ГП *n*-ТБФ и

ацетона, о чем свидетельствует высокое значение константы скорости распада этого компонента (k_3).

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 °С, 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 °С). 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 иницирующая 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 (*пара-трет*-бутилкумол) и в среде ацетона. Установлено, что кислотное разложение гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола в среде ацетона обеспечивает выход *пара-трет*-бутилфенола около 90 - 93 % при полной 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 работ, опубликованных автором по теме диссертации:

1. Аэробное жидкофазное окисление *пара-трет*-бутилкумола до гидропероксида / Е.М. Яркина, Е.А. Курганова, Н.В. Лебедева, Г.Н. Кошель // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59, № 6. – С. 696-700. DOI:10.1134/S0965544119110161 (ВАК, РИНЦ, SCOPUS, Web of Science)
2. Кислотное разложение гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола до *пара-трет*-бутилфенола и ацетона / Е.М. Яркина, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель, Е.М. Денисова // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, вып. 11. – С. 1427-1434. DOI:10.1134/s1070427219110090 (ВАК, РИНЦ, SCOPUS, Web of Science)
3. Синтез *пара-трет*-бутилкумола / Е.М. Яркина, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель, Т.Н. Нестерова, В.А. Шакун, С.А. Спиридонов // Тонкие химические технологии. – 2021. – Т. 6, № 1. – С. 26-35 (ВАК, РИНЦ, SCOPUS)
4. Гидропероксидный метод синтеза *n-трет*-бутилфенола / Е.А. Курганова, А.И. Коршунова, Г.Н. Кошель, Е.М. Яркина // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2021. – № 10. – С. 1951-1956. DOI:10.1007/s11172-021-3302-4 (ВАК, РИНЦ, SCOPUS, Web of Science)
5. Способ получения *пара-трет*-бутилкумола / Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель, Е.М. Яркина, В.С. Шакун, Т.Н. Нестерова // Патент на изобретение РФ № 2749508 от 11.06.2021.
6. Метод получения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола / Е.М. Яркина, А.С. Каленова, Е.А. Курганова // Семьдесят первая всероссийская научно-техническая

конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 18 апреля 2018, г. Ярославль: материалы конференции [Электронный ресурс]. – 2018. – С. 44-47.

7. Синтез кислородсодержащих производных бензола на основе нефтехимического сырья / Е.М. Яркина, Г.Н. Кошель, Н.В. Лебедева, С.Г. Кошель, А.С. Фролов // Полифункциональные химические материалы и технологии. Сборник статей. Том 2. / Под ред. Ю.Г. Слижова. «Офсет Центр», Томск. – 2019. – С. 115-116.

8. Исследование реакции кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола / Е.М. Яркина, Е.М. Денисова, А.А. Камнева, Е.А. Курганова, А.С. Фролов, Г.Н. Кошель // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXX Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-летию Урал. федерал. ун-та, Екатеринбург, 6-9 окт. 2020 г. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. – С. 475.

9. Гидропероксидный метод синтеза *пара-трет*-бутилфенола / Е.М. Яркина, А.А. Камнева, А.В. Дмитриевская, А.С. Фролов, Е.А. Курганова // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы 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 (г. Томск, 21–24 сентября 2020 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета. – 2020. – С. 237-238.

10. Аэробное окисление *пара-трет*-бутилкумола до гидропероксида / К.М. Гадаева, А.И. Коршунова, Е.М. Яркина, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель // Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» Сборник тезисов докладов, Казань. – 2021. – С. 57-58.

11. Разработка эффективного метода получения *пара-трет*-бутилфенола – ценного продукта нефтехимического синтеза / В.С. Кабанова, Е.М. Яркина, А.М. Мартьянова, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель // Теория и практика процессов химической технологии (Марушкинские чтения): материалы VI Междунар. науч. конф. 2-е изд., дополн. – Уфа: Изд-во УГНТУ. – 2021. – С. 236.

12. Разработка высокоэффективного промышленного метода получения *пара-трет*-бутилфенола – полупродукта для производства фармацевтических препаратов, полимерных материалов, лаков и красок / Е.М. Яркина // Сборник тезисов докладов участников четвертой

Международной научной конференции «Наука будущего» и шестого Всероссийского молодежного научного форума «Наука будущего-наука молодых». – Москва. – 2021. – С. 151.

Благодарность. Автор выражает искреннюю признательность д.х.н., профессору кафедры «Общая и физическая химия» Ярославского государственного технического университета (ЯГТУ) Г.Н. Кошело за поддержку на всех этапах работы, д.х.н., профессору кафедры «Технология органического и неорганического синтеза» Самарского государственного технического университета Т.М. Нестеровой, д.х.н., профессору кафедры «Химическая технология основного органического и нефтехимического синтеза» Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева В.Н. Сапунову за участие в обсуждении результатов, инженеру межфакультетской лаборатории физико-химических методов исследования ЯГТУ А.С. Даниловой за помощь в проведении хроматографического анализа и ИК-спектроскопии, а также к.х.н. доценту кафедры «Общая и физическая химия» ЯГТУ А.С. Фролову.

Подписано в печать 24.05.2023 г. Формат 60x84/16

Тираж 100 экз. Заказ 5/23.

Отдел оперативной типографии ЯрГУ
150003, г. Ярославль, ул. Советская, 14