

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»



На правах рукописи

Кабанова Виктория Сергеевна

**Совместный синтез метилэтилкетона и фенола
на основе окислительных превращений *втор*-бутилбензола**

2.6.10. Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре «Общая и физическая химия»
в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего
образования «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
Зотов Юрий Львович,
профессор кафедры технологии органического и
нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО
«Волгоградский государственный технический
университет»

Кандидат химических наук, доцент
Степачёва Антонина Анатольевна,
доцент кафедры биотехнологии, химии и
стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской
государственный технический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Защита состоится «15» декабря 2025 г. в 15⁰⁰ 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

«__» _____ 2025 г.

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



Воронов М.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Метилэтилкетон (МЭК) является коммерчески важным продуктом основного органического и нефтехимического синтеза. Данное соединение широко используется в качестве экстрагента в процессах депарафинизации смазочного масла и обезжиривателя для металлических поверхностей и электронных устройств. Обладая хорошей растворяющей способностью по отношению ко многим веществам, МЭК применяется при производстве лакокрасочных, полимерных и строительных материалов и покрытий, клеевых составов. В фармацевтической промышленности МЭК совместно со спиртами используется при получении антисептических и некоторых лекарственных средств. В лабораторном химическом анализе известно его применение в контроле качества готовой продукции по показателю «Остаточные органические растворители» методом газовой хроматографии. Также МЭК является промежуточным продуктом в синтезе других органических соединений.

В настоящее время существует два промышленных метода получения МЭК, заключающихся в получении бутанола-2 сернокислотной или прямой гидратацией *n*-бутилена с последующим каталитическим окислением в присутствии серебра на цеолитном носителе или дегидрированием спирта с использованием цинк-медных катализаторов. Основными недостатками данных процессов являются их проведение в жестких условиях (при температуре 480-550 °С), использование дорогостоящих каталитических систем, низкая производительность и высокие энергозатраты. Кроме того, стоит отметить, что технологии по получению МЭК реализованы только в странах Западной Европы, Латинской Америки и Азии. Потребности предприятий РФ практически полностью удовлетворяются зарубежными поставками, в связи с чем МЭК, по данным на 2024 г., входит в Перечень критических комплектующих изделий¹.

Указанные выше обстоятельства обуславливают актуальность проведения исследований, направленных на разработку альтернативной существующим технологии получения МЭК на основе доступного нефтехимического сырья, базирующейся на жидкофазном окислении *втор*-бутилбензола (*в*-ББ) до его гидропероксида (ГП), подвергаемого кислотному разложению в целевые продукты.

¹ Приложение № 3 к Протоколу заседания Комиссии по вопросам развития производства критических комплектующих от 25 апреля 2024 г. № КП-3.

Разрабатываемый метод позволяет наряду с МЭК получать фенол, широко применяемый в производстве пластмасс и синтетических волокон, пестицидов, различных взрывчатых веществ, красителей и текстиля, а также достаточно часто используемый в производстве лекарственных препаратов.

Степень разработанности темы. Предложен гидропероксидный способ получения МЭК, включающий в себя синтез исходного *o*-ББ, его аэробное жидкофазное окисление до ГП *o*-ББ в присутствии органических *N*-гидроксифталиимидных катализаторов и последующее кислотное разложение ГП *o*-ББ в целевые продукты.

Аналогом разрабатываемой технологии синтеза МЭК является кумольный процесс совместного получения фенола и ацетона, разработанный в 40-х годах XX века советскими учеными Р.Ю. Удрисом, Б.Д. Кружаловым, П.Г. Сергеевым и Б.И. Голованенко, хорошо отработанный и успешно реализованный во всем мире. Существенным недостатком данного метода является образование избыточного количества ацетона, не находящего эквивалентного фенолу рынка сбыта. В настоящее время в Ярославском государственном техническом университете (ЯГТУ) на кафедре «Общая и физическая химия» ведутся исследования, направленные на усовершенствование кумольной технологии, позволяющей получать фенол и его алкильные производные совместно с кетонами алифатического и алициклического ряда. Замена ГП изопропилбензола (ИПБ) на его ближайший гомолог ГП *o*-ББ дает возможность наряду с фенолом получать более ценный продукт – МЭК.

Анализ информации, имеющейся в научно-технической литературе, показывает практически полное отсутствие сведений о закономерностях протекания основных стадий предлагаемой технологии.

Цель работы – разработка научных и прикладных основ химии и технологии гидропероксидного способа совместного получения МЭК и фенола на основе доступного нефтехимического сырья.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие **задачи**:

- изучить закономерности процесса синтеза *o*-ББ реакцией алкилирования;
- исследовать закономерности протекания процесса аэробного жидкофазного окисления *o*-ББ до гидропероксида;
- составить кинетическую модель процесса жидкофазного окисления *o*-ББ до ГП в присутствии *N*-гидроксифталиимида (*N*-ГФИ);

- определить влияние основных параметров на процесс кислотного разложения ГП *o*-ББ до МЭК и фенола;
- составить кинетическую модель кислотного разложения ГП *o*-ББ.

Научная новизна заключается в том, что предложен и экспериментально обоснован способ получения МЭК совместно с фенолом на основе гидропероксидного окисления *o*-ББ в присутствии *N*-ГФИ. Впервые получены закономерности протекания основных стадий разрабатываемого процесса и определены лучшие условия их проведения.

Исследованы закономерности реакции аэробного жидкофазного окисления *o*-ББ до его *трет*-ГП. Впервые проведена экспериментальная оценка относительной реакционной способности *o*-ББ в реакции жидкофазного окисления путем определения параметра $(k_2/\sqrt{2k_6})$. Показано, что *o*-ББ обладает меньшей реакционной способностью по сравнению с его ближайшим гомологом ИПБ. Установлено, что использование органических *N*-гидроксифталиimidных катализаторов позволяет существенно интенсифицировать изучаемый процесс по сравнению с инициированным окислением *o*-ББ. Впервые исследованы кинетические закономерности окисления *o*-ББ в присутствии *N*-ГФИ и составлена математическая модель, адекватно описывающая данный процесс. Изучено влияние температуры, концентрации катализатора и начальной концентрации ГП *o*-ББ на процесс его кислотного разложения в целевые продукты.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты проведенных исследований подтверждают технологическую эффективность разрабатываемого способа получения МЭК по сравнению с альтернативными методами синтеза данного продукта. Обсужден механизм каталитического окисления *o*-ББ до ГП в присутствии *N*-ГФИ. Установлено, что использование данного катализатора в процессе окисления позволяет достичь конверсии *o*-ББ 35-40 % при селективности образования ГП *o*-ББ выше 95 %. На основе предложенного механизма реакции составлена кинетическая модель, которая может быть использована для создания аппаратного оформления данного процесса. Найдены условия, позволяющие синтезировать МЭК и фенол высокой степени чистоты с выходами 72 и 74 %, соответственно. Предлагаемый гидропероксидный способ совместного получения этих продуктов позволяет расширить потенциальные возможности данного метода благодаря адаптации

кумольной технологии под получение широкого спектра фенолов и кетонов в зависимости от особенностей рынка химической продукции отдельных регионов РФ.

Методология и методы исследования. Методологию исследования составили основные положения о способах синтеза промежуточных и целевых продуктов кумольной технологии получения фенола и ацетона, а также представления о протекании реакции аэробного жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов по радикально-цепному механизму. Идентификация и характеристика синтезированных соединений выполнены с применением физико-химических методов анализа: газожидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматография, ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопия, йодометрическое титрование, определение показателя преломления. Оценка каталитической активности *N*-гидроксифталимидных соединений, используемых в процессе окисления *o*-ББ в качестве катализатора, осуществлена с использованием квантово-химического метода Хартри-Фока (PM7).

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ совместного получения МЭК и фенола на основе гидропероксидного окисления *o*-ББ, включающий синтез *o*-ББ, его аэробное жидкофазное окисление до ГП и кислотное разложение последнего в целевые продукты.
2. Закономерности реакции аэробного жидкофазного окисления *o*-ББ до гидропероксида.
3. Обоснование роли *N*-ГФИ и его производных в процессе окисления *o*-ББ до гидропероксида.
4. Закономерности кислотного каталитического разложения ГП *o*-ББ в МЭК и фенол.

Личный вклад состоит в постановке цели и задач исследования, проведении поиска и анализа научно-технической литературы, выполнении экспериментальных исследований, проведении статистической обработки с использованием современных пакетов программ и интерпретации полученных экспериментальных данных, формулировании общих положений, выводов и рекомендаций, а также подготовке публикаций по теме исследований. Все представленные в диссертационной работе результаты получены соискателем лично или при его непосредственном участии.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность представленных результатов обеспечена их воспроизводимостью и согласованностью

с имеющимися литературными данными, а также комплексным использованием надежных физико-химических методов анализа.

Основные положения и результаты работы представлены и обсуждены на: Семьдесят пятой всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов с международным участием (2022, г. Ярославль); VI, VII Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (2022, 2023, г. Уфа); XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова (2023, г. Томск); XXVII, XXVIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков с международным участием (2024, 2025, г. Нижний Новгород); XII International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (2024, г. Владимир); XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2024, федеральная территория Сириус) и др.

Публикации. Основные положения диссертации получили полное отражение в 6 статьях, 4 из которых опубликованы в ведущих рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts, Springer, 8 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровней. Получен 1 патент РФ на изобретение.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка используемой литературы, состоящего из 210 наименований. Диссертационная работа изложена на 152 страницах, содержит 59 рисунков и 32 таблицы.

Финансовая поддержка. Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (договор № 17337ГУ/2022 от 14.04.2022 г.), а также Правительства Ярославской области в рамках научного проекта № 4НП/2024 от 25.12.2024 г.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе обобщена информация, представленная в научно-технической литературе, касающейся областей применения и способов получения МЭК и фенола, а также анализ закономерностей протекания реакции аэробного жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов в присутствии различных иницирующих/каталитических систем.

Во второй главе приведены характеристики используемых в диссертационном исследовании веществ, методики выполнения химических экспериментов, а также применяемых методов анализа синтезированных промежуточных и целевых продуктов.

В третьей главе представлены результаты и обсуждение проведенных исследований разрабатываемого способа получения МЭК и фенола по схеме:

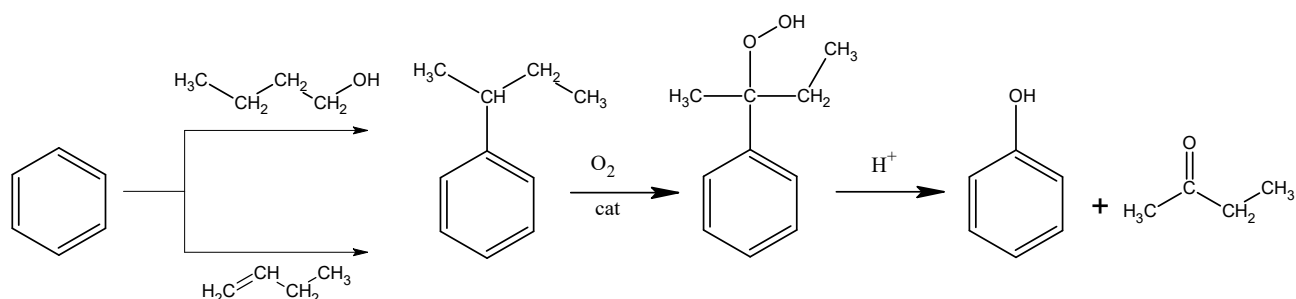


Рисунок 1 – Схема разрабатываемой технологии

3.1 Синтез *втор*-бутилбензола

Первой стадией разрабатываемого метода получения МЭК является синтез *в*-ББ. Несмотря на большой массив информации, содержащейся в научно-технической литературе, по вопросам алкилирования ароматических углеводородов различными агентами, данные относительно получения *в*-ББ практически отсутствуют.

В работе исследован метод синтеза *в*-ББ реакцией алкилирования бензола бутанолом-1 в присутствии концентрированной серной кислоты. Изучено влияние соотношения реагентов бензол : бутанол-1 : серная кислота, температуры и времени реакции. Установлено, что наиболее благоприятными условиями, обеспечивающими выход *в*-ББ около 82 % при конверсии бензола 28 %, являются соотношение реагентов бензол : бутанол-1 : $\text{H}_2\text{SO}_4 = 3 : 1 : 3$, температура 70 °С и продолжительность процесса 4 ч. Полученный в данных условиях *в*-ББ с чистотой 99,3 %, по данным газожидкостной хроматографии, выделен из реакционной массы методом вакуумной ректификации. Структура соединения подтверждена методами ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии. Также были исследованы закономерности алкилирования бензола бутанолом-2.

Рассмотрен способ синтеза *в*-ББ алкилированием бензола бутеном-1 на сульфокатионите А-36 Dry. Установлено, что при соотношении бутен/бензол = 0,4 моль/моль и температуре 110 °С за 2,5 ч удается получить *в*-ББ при следовых количествах изобутилбензола и полном отсутствии нормальных и третичных структур.

3.2 Исследование закономерностей аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола до гидропероксида

Ключевой стадией разрабатываемого метода получения МЭК совместно с фенолом является аэробное жидкофазное окисление *в*-ББ: именно от протекания данной стадии зависит эффективность всей технологии.

Первоначально проведено исследование окисления *в*-ББ в отсутствие каких-либо добавок (т.н. процесс «автоокисление») и установлено, что даже в высокотемпературных условиях ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$) за 1 ч реакции удастся накопить ГП с содержанием не более 2 мас. %. Незначительного повышения скорости окисления и конверсии *в*-ББ удастся добиться за счет использования инициаторов (ГП ИПБ и ГП *в*-ББ), однако, полученные при этом показатели процесса являются малоэффективными с технологической точки зрения (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние различных факторов на процесс жидкофазного окисления *в*-ББ

Инициатор	Содержание инициатора	Температура, °С	Время реакции, мин	Содержание ГП <i>в</i> -ББ в продуктах реакции, мас. %	Селективность образования ГП <i>в</i> -ББ, %	Конверсия <i>в</i> -ББ, %
—*	—	140	60	2,0	88,9	2,3
ГП ИПБ	2,0	130	30	3,9	89,4	4,4
ГП ИПБ	2,0	140	60	8,6	87,4	9,8
ГП <i>в</i> -ББ	2,0	140	30	7,4	88,2	8,4
ГП <i>в</i> -ББ	2,0	140	60	13,5	85,7	15,8

* – в отсутствие каких-либо добавок.

Проведена оценка реакционной способности *в*-ББ в сравнении с его ближайшим гомологом ИПБ: в результате изучения кинетических закономерностей инициированного окисления данных углеводородов в присутствии АИБН определены скорости инициирования (W_i) и окисления (W_0), а также параметр $(k_2/\sqrt{2k_6})$, представляющий собой отношение констант скоростей продолжения цепи (k_2) и

обрыва цепи (k_6) и являющийся мерой относительной реакционной способности углеводорода в процессе жидкофазного окисления (таблица 2).

Таблица 2 – Кинетические параметры инициированного окисления *в*-ББ и ИПБ. Температура 50 °С

Окисляемый углеводород	[АИБН], моль/л	$W_i \cdot 10^8$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	$W_0 \cdot 10^6$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	$(k_2/\sqrt{2k_6}) \cdot 10^3$
ИПБ	0,0091	2,0	3,142	3,108
	0,0227	5,0	4,622	2,883
	0,0455	10,0	6,684	2,948
<i>в</i> -ББ	0,0091	2,0	0,488	0,536
	0,0227	5,0	0,832	0,557
	0,0455	10,0	1,065	0,523

Установлено, что *в*-ББ обладает более низкой относительной реакционной способностью по сравнению с ИПБ примерно в 5-6 раз, что согласуется с полученными ранее экспериментальными данными.

Интенсифицировать процесс окисления *в*-ББ становится возможным благодаря использованию органического катализатора *N*-ГФИ: его применение позволяет существенно повысить конверсию подвергаемого окислению углеводорода, а также достичь высокой селективности образования соответствующего гидропероксида. Установлено, что за 40 мин реакции при температуре 140 °С и концентрации катализатора 2,0 мас. % от загрузки углеводорода содержание ГП *в*-ББ в оксидате составляет около 32 мас. % при конверсии *в*-ББ 33,9 % и селективности образования ГП 95,5 %. (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние температуры и содержания *N*-ГФИ на процесс образования ГП *в*-ББ

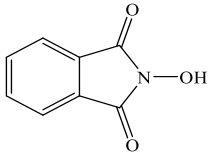
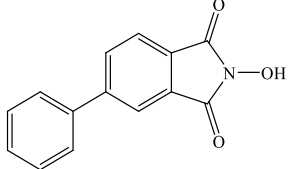
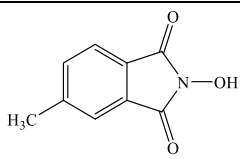
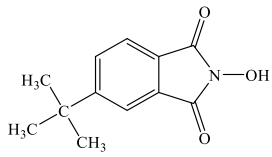
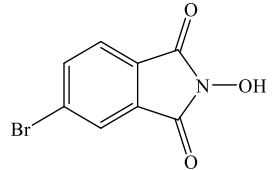
Время реакции, мин	Содержание <i>N</i> -ГФИ, мас. %	Температура, °С	Содержание ГП <i>в</i> -ББ в продуктах реакции, мас. %	Селективность образования ГП <i>в</i> -ББ, %	Конверсия <i>в</i> -ББ, %
40	2,0	120	9,3	97,5	9,5
		130	17,2	97,2	17,7
		140	32,4	95,5	33,9
		150	40,3	93,8	42,9
		160	49,3	91,7	53,8
40*	2,0	140	32,3	95,3	33,9
20	1,0	130	7,4	98,0	7,6
	2,0		10,3	97,7	10,5
	3,0		12,3	97,0	12,7
	4,0		14,3	96,2	14,9

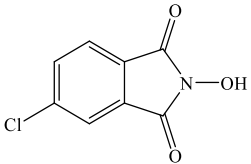
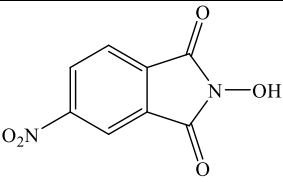
* – пятый цикл использования катализатора.

N-ГФИ, выпадающий в осадок при охлаждении оксидата до комнатной температуры, может быть выделен из реакционной массы вакуумным фильтрованием и вновь использован в процессе окисления *в*-ББ. Потери катализатора при выделении составляют не более 5 %, а каталитическая активность данного соединения сохраняется на протяжении, как минимум, 5 циклов работы.

Оценка каталитической активности *N*-ГФИ и его производных была осуществлена посредством расчета $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$ – разности энергий однократно занятой молекулярной орбитали радикалов углеводорода и катализатора – с использованием программного комплекса МОРАС 2016 (таблица 4).

Таблица 4 – Содержание гидропероксида в продуктах реакции окисления *втор*-бутилбезола и значение $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$ в зависимости от структуры *N*-гидроксифталиимидного катализатора*

Катализатор	Структура катализатора	$\Delta E_{\text{ОЗМО}}$, эВ	Содержание ГП <i>в</i> -ББ в продуктах реакции, мас. %	Селективность образования ГП <i>в</i> -ББ, %	Конверсия <i>в</i> -ББ, %
<i>N</i> -ГФИ		1,68	32,4	95,5	33,9
4-фенил- <i>N</i> -ГФИ		1,63	35,9	94,8	37,9
4-метил- <i>N</i> -ГФИ		1,61	39,4	93,2	42,3
4-трет-бутил- <i>N</i> -ГФИ		1,56	40,1	92,9	43,2
4-Br- <i>N</i> -ГФИ		1,84	23,9	93,7	25,5

4-Cl- <i>N</i> -ГФИ		1,86	20,8	94,3	22,1
4-NO ₂ - <i>N</i> -ГФИ		2,0	14,0	97,7	14,3

* – окисление *o*-ББ проведено при температуре 140 °С и времени реакции 40 мин. Содержание катализатора составляет 2,0 мас. % от загрузки *o*-ББ.

Установлено, что фталимидные соединения, характеризующиеся низкими значениями $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$, обладают высокой каталитической активностью, что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными. Наиболее высокой эффективностью в процессе окисления *o*-ББ обладают производные *N*-ГФИ, содержащие в ароматическом кольце электронодонорные заместители.

В работе предложен способ выделения третичного ГП *o*-ББ из продуктов аэробного жидкофазного окисления *o*-ББ методом экстракции водными растворами метанола, этанола, изопропанола, ДМФА, ацетона и ацетонитрила различных концентраций. Об эффективности процесса экстракции судили по численным значениям коэффициентов распределения гидропероксида в углеводородном и спиртовом слоях. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что наиболее эффективными в процессе экстракции оказались 75 %-ные растворы метанола и этанола, для которых коэффициенты распределения являются достаточно высокими и составляют 1,24 и 1,17, соответственно.

Установлено, что путем однократной экстракции удастся извлечь до 60 % гидропероксида. Проведение пятиступенчатой экстракции продуктов жидкофазного окисления *o*-ББ 75 %-ным раствором этанола позволило выделить ГП *o*-ББ с содержанием основного вещества около 95 %. ИК-спектр, см⁻¹: 3401 (ν O–OH); 2973 (ν CH₃); 2939 (ν CH₂); 1601, 1496 (ароматическое кольцо); 1447 (δ CH₂); 1372 (δ CH₃); 758 и 698 (монозамещение в бензольном кольце) (рисунок 2).

Выделенный в ходе экстракции непрореагировавший углеводород, чистотой не менее 98 %, по данным газожидкостной хроматографии, был подвергнут повторному окислению с сохранением высокой скорости, конверсии сырья и селективности образования гидропероксида.

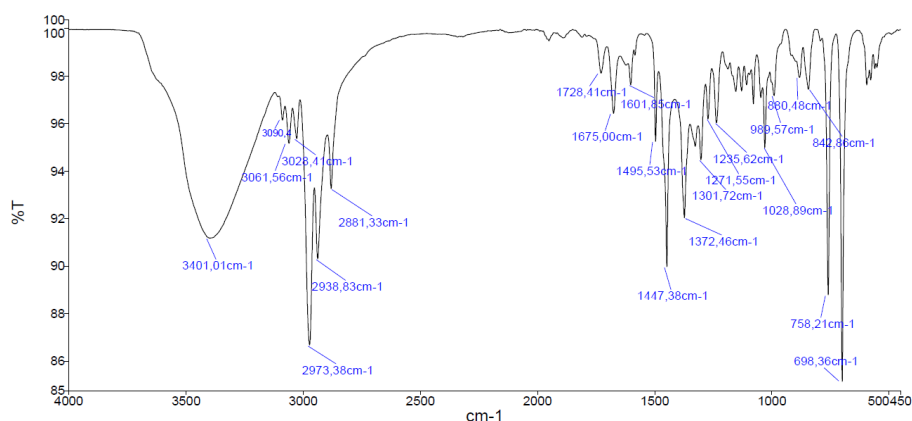
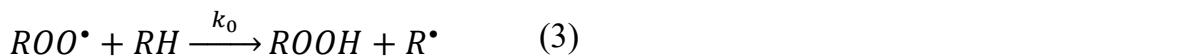


Рисунок 2 – ИК спектр гидропероксида *втор*-бутилбензола

Полученные кинетические закономерности аэробного жидкофазного окисления *в*-ББ до его ГП позволили провести **математическое моделирование изучаемого процесса**. Как известно, схему окислительных превращений углеводородов (RH) можно представить в следующем виде:



Проведение окисления *в*-ББ в присутствии *N*-ГФИ (NHPI) в качестве катализатора не изменяет общей схемы цепного процесса. Однако, *N*-ГФИ, участвуя в реакции, перехватывает гидропероксидные радикалы ROO^\bullet с образованием *N*-оксифталиimidного радикала ($PINO^\bullet$), продолжая тем самым развитие цепи:



В результате уменьшения концентрации гидропероксидных радикалов $[ROO^\bullet]$ снижается скорость квадратичного обрыва цепи (4), за счет чего повышается селективность образования гидропероксида.

За основу математического моделирования изучаемого процесса была взята известная модель окисления кумола, включающая в себя уравнения скоростей расходования углеводорода RH (10), образования гидропероксида $ROOH$ (11) и побочных продуктов реакции Pr (13). Приведенные ниже дифференциальные

уравнения были дополнены составляющими, отражающими новые маршруты реакции, ввиду проведения процесса в присутствии участвующего в развитии цепи N -ГФИ:

$$-d[RH]/dt = (k_0[ROO^\bullet] + k_{01}[PINO^\bullet]) \cdot [RH] + f \cdot k_1[ROOH] + r_0 \quad (10)$$

$$d[ROOH]/dt = (k_0[RH] + k_{02}[NHPI]) \cdot [ROO^\bullet] - k_1[ROOH] \quad (11)$$

$$[ROO^\bullet] = \sqrt{r_0 + f \cdot k_1[ROOH]}/\sqrt{2k_t} \quad (12)$$

$$d[Pr]/dt = r_0 + (f + 1) \cdot k_1[ROOH] \quad (13)$$

где ROO^\bullet – гидропероксидный радикал; r_0 – скорость окисления углеводорода кислородом; k_0 – константа скорости взаимодействия гидропероксидного радикала ROO^\bullet с молекулой углеводорода; k_{01} – константа скорости взаимодействия N -оксифталиimidного радикала $PINO^\bullet$ с молекулой углеводорода; k_{02} – константа скорости взаимодействия гидропероксидного радикала ROO^\bullet с молекулой N -гидроксифтамида; k_1 – константа скорости гомолитического разложения гидропероксида; k_t – константа скорости квадратичного обрыва цепи; f – доля радикалов, образующихся из гидропероксида, которые ведут цепной процесс.

Принимая во внимания то, что концентрацию N -оксифталиimidных радикалов $[PINO^\bullet]$ можно выразить через концентрацию гидропероксидных $[ROO^\bullet]$ ввиду быстро достигаемого равновесия в системе, а скорость инициирования r_0 в уравнении (12) значительно меньше значения выражения $(f \cdot k_1[ROOH])$, это позволяет аппроксимировать концентрацию гидропероксидного радикала как $[ROO^\bullet] \approx \sqrt{[ROOH]}$, выражения (10) и (11) принимают следующий вид:

$$-d[RH]/dt = K[RH] \cdot \sqrt{[ROOH]} + f \cdot k_1[ROOH] + r_0 \quad (14)$$

$$d[ROOH]/dt = K[RH] \cdot \sqrt{[ROOH]} - k_1[ROOH] \quad (15)$$

где K включает в себя соотношение начальных концентраций катализатора и углеводорода $[NHPI]/[RH]$, величину $(f \cdot k_1)$ и константу скорости квадратичного обрыва цепи k_t .

В соответствии с этим, путем минимизации разности экспериментальных и расчетных значений концентраций гидропероксида и побочных продуктов численные значения $((f + 1) \cdot k_1)$ были определены как тангенс угла наклона прямых $d[Pr]/dt$ от $[ROOH]$, а r_0 – как отрезок, отсекаемый на оси ординат этих зависимостей. Значения констант k_1 , K и $(f \cdot k_1)$, а также r_0 и $((f + 1) \cdot k_1)$ представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Значения параметров r_0 , $((f + 1) \cdot k_1)$, k_1 , K и $(f \cdot k_1)$ в системе уравнений (10)-(15) при разных температурах и концентрациях катализатора

Температура, К	393	403				413	423	433
Содержание <i>N</i> -ГФИ, моль·л ⁻¹	0,102	0,051	0,102	0,153	0,205	0,102		
$r_0 \cdot 10^5$, ($\pm 5\%$), моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	0,48	0,56	1,01	1,48	2,00	2,98	4,00	5,19
$((f + 1) \cdot k_1) \cdot 10^5$, ($\pm 5\%$), с ⁻¹	0,22	0,27	0,34	0,33	0,35	0,67	1,70	2,70
$k_1 \cdot 10^3$, ($\pm 10\%$), с ⁻¹	0,57	0,95	0,94	1,10	1,21	1,55	1,68	1,78
K , ($\pm 10\%$), моль ^{1/2} ·л ^{-1/2} ·с ⁻¹	0,10	0,13	0,15	0,16	0,17	0,23	0,26	0,29
$(f \cdot k_1) \cdot 10^5$, ($\pm 10\%$), с ⁻¹	3,21	5,09	5,18	5,85	6,49	7,99	8,74	9,78

Расчеты показали, что скорость иницирования r_0 увеличивается при увеличении и температуры, и концентрации *N*-ГФИ, что согласуется с ранее установленным выводом об ускоряющем влиянии катализатора на скорость иницирования.

Представленные данные отражают зависимость образования ГП *в*-ББ при окислении *в*-ББ в присутствии *N*-ГФИ от температуры и концентрации катализатора, хорошо описываются выведенными дифференциальными уравнениями (14)-(15) и подтверждаются высокой степенью достоверности корреляции ($R^2 \approx 0,99$) экспериментальных и расчетных значений концентрации гидропероксида (рисунок 3).

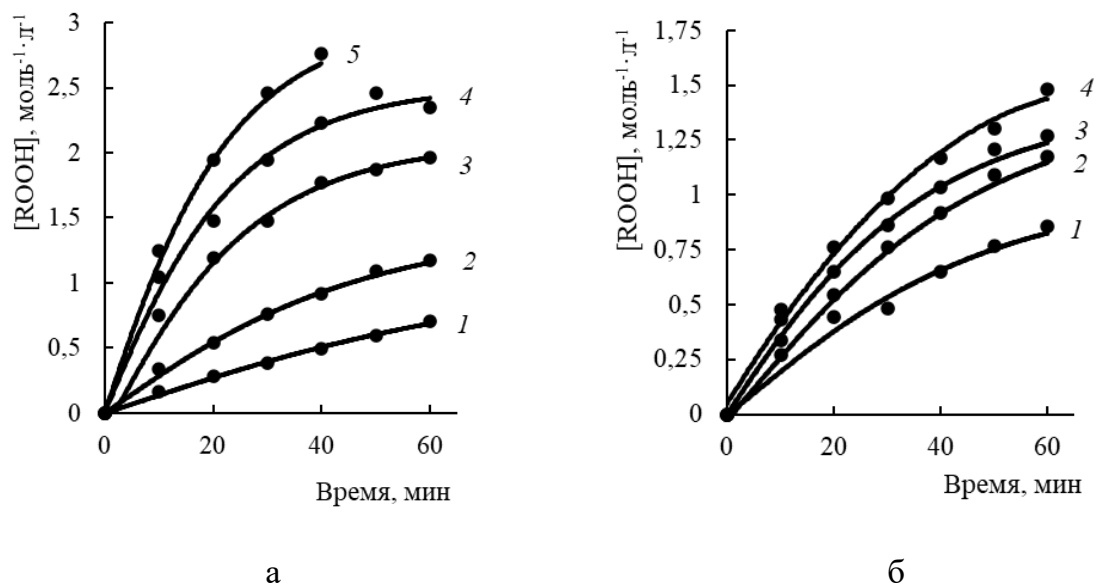


Рисунок 3 – Корреляционная зависимость экспериментальных (точки) и расчетных (линии) значений концентрации ГП *в*-ББ: а – при различных температурах, К: 1 – 393, 2 – 403, 3 – 413, 4 – 423, 5 – 433 и содержании катализатора 0,102 моль·л⁻¹; б – при различном содержании катализатора, моль·л⁻¹: 1 – 0,051, 2 – 0,102, 3 – 0,153, 4 – 0,205 и температуре 403 К

Таким образом, полученная кинетическая модель процесса жидкофазного окисления *o*-ББ в присутствии *N*-ГФИ адекватно описывает изменение концентрации основных компонентов в ходе реакции и может быть использована для расчета реакционного узла.

3.3 Кислотно-каталитическое разложение гидропероксида *втор-*бутилбензола

Заключительной стадией предлагаемого метода получения МЭК является кислотное разложение гидропероксида *o*-ББ. В работе изучено влияние температуры, начальной концентрации гидропероксида и концентрации катализатора (конц. H_2SO_4) на данный процесс. Кислотное разложение ГП *o*-ББ проводили в интервале температур 40-70 °С, начальная концентрация ГП варьировалась от 0,54 до 1,14 моль/л, а концентрация катализатора – от 0,8 до 1,4 мас. % от загрузки ГП.

За ходом реакции следили по расходу ГП методом йодометрического титрования. Содержание целевых продуктов определяли с помощью газожидкостной хроматографии. Начальные скорости W_0 определяли по тангенсу угла наклона касательной к кинетической кривой в начальный момент времени. Результаты исследования влияния технологических параметров на изучаемый процесс представлены в таблице 6.

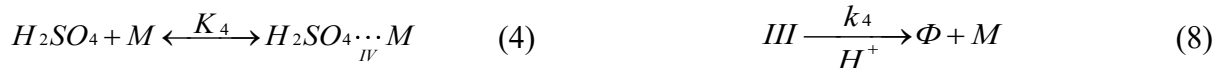
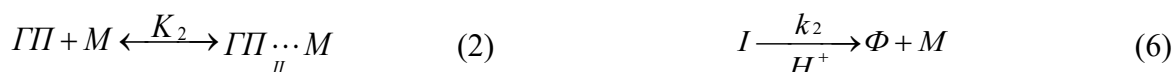
Таблица 6 – Влияние основных технологических параметров на процесс кислотного разложения ГП *o*-ББ

Начальная концентрация ГП <i>o</i> -ББ, моль/л	Концентрация катализатора H_2SO_4 , мас. %	Температура, °С	Начальная скорость реакции W_0 , моль/л·мин	Конверсия гидропероксида, %	Выход на прореагировавший гидропероксид, мас. %	
					фенол	МЭК
1,14	0,8	40	0,024	98,0	73	71
		50	0,054	98,5	74	72
		60	0,133	98,25	75	68
		70	0,239	99,5	73	66
0,54	0,8	50	0,034	99,0	36	29
0,78			0,038	98,7	70	69
1,14	1,0	50	0,067	99,5	78	70
	1,2		0,080	98,5	76	68
	1,4		0,110	97,5	75	64

Установлено, что повышение температуры, как и увеличение начальной концентрации ГП, способствует повышению скорости процесса кислотного разложения. При этом проведение процесса при повышенных температурах, как и при больших концентрациях подвергнутого разложению ГП, является небезопасным ввиду высокой экзотермичности реакции. Увеличение концентрации катализатора выше 1 мас. % также нежелательно по причине образования побочных продуктов разложения, затрудняющих в дальнейшем выделение целевых соединений.

В условиях, обеспечивающих максимально возможный выход целевых продуктов (температура 50 °С, начальная концентрация ГП *в*-ББ 1,14 моль/л или 20 мас. %, концентрация H₂SO₄ 0,8 мас. % от загрузки ГП) синтезированы МЭК и фенол с выходами 72 и 74 %, соответственно. МЭК выделен из реакционной массы методом вакуумной ректификации, а фенол – экстракцией 10 %-ным водным раствором этанола с последующим выпариваем спирта и воды. Структуры синтезированных соединений подтверждены методами ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии.

Для обоснования механизма процесса кислотного разложения ГП *в*-ББ в МЭК и фенол построена кинетическая модель, включающая в себя стадии образования комплексов ГП с продуктами реакции, а также его димера, вероятность образования которых доказана в большом количестве работ. В ходе реакции кислотного разложения параллельно с разложением индивидуального гидропероксида, протекает и разложение комплексов ГП и димера. В общем виде описываемые превращения можно представить следующим образом:



где K_1, K_2, K_3, K_4 – константы равновесия образования комплексов I, II, III, IV; k_1, k_2, k_3, k_4 – константы скорости распада ГП и комплексов I, II, III; ГП – гидропероксид *втор*-бутилбензола; Φ – фенол; М – метилэтилкетон.

Поскольку величины K_1, K_2, K_3, K_4 принимают малые численные значения, можно допустить, что их концентрации значительно меньше начальной концентрации ГП, тогда уравнение материального баланса принимает вид:

$$C_{0ГП} = C_{ГП} + (C_{\Phi} + C_M) / 2 \quad (9)$$

$$C_{\Phi} = C_M$$

$$C_{0K} = C_K + C_{IV} \quad (10)$$

$$C_I = K_1 \cdot C_{ГП} \cdot C_{\Phi} \quad (11)$$

$$C_{II} = K_2 \cdot C_{ГП} \cdot C_M \quad (12)$$

$$C_{III} = K_3 \cdot C_{ГП}^2 \quad (13)$$

$$C_{IV} = K_4 \cdot C_K \cdot C_M \quad (14)$$

где C_K – текущая концентрация катализатора; C_{0K} – начальная концентрация катализатора; C_I , C_{II} , C_{III} , C_{IV} – текущие концентрации комплексов I, II, III, IV; $C_{0ГП}$ – начальная концентрация гидропероксида; $C_{ГП}$, C_{Φ} , $C_{МЭК}$ – текущие концентрации гидропероксида, фенола и метилэтилкетона, соответственно.

Общая скорость процесса представляет собой сумму скоростей разложения индивидуального ГП, а также его димера и комплексов с продуктами реакции, которые пропорциональны концентрации кислоты в степени n , и соответственно концентрации ГП и указанных комплексов:

$$-\frac{dC_{ГП}}{dt} = C_K^n (k_1 C_{ГП} + k_2 C_I + k_3 C_{II} + k_4 C_{III}), \text{ где } n - \text{порядок реакции по катализатору.}$$

С учетом уравнений материального баланса (9)-(14), данное уравнение приобретает следующий вид:

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

$$\text{где } a = \frac{K_1 k_2 + K_2 k_3}{k_1}; \quad b = \frac{K_3 k_4}{k_1}$$

Применение численных методов для решения данного дифференциального уравнения позволило получить набор констант скоростей отдельных стадий процесса (таблица 7), а также графическую зависимость концентрации ГП ν -ББ от времени (рисунок 4).

Таблица 7 – Значения констант скоростей отдельных стадий процесса кислотного разложения ГП ν -ББ

k_1	k_2	k_3	k_4	K_4	a	b	n
л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹				л·моль ⁻¹			
0,9	3,3	215,8	56,5	0,1	3,5	2,0	1

Погрешность определения констант не превышала $\pm 4 \%$.

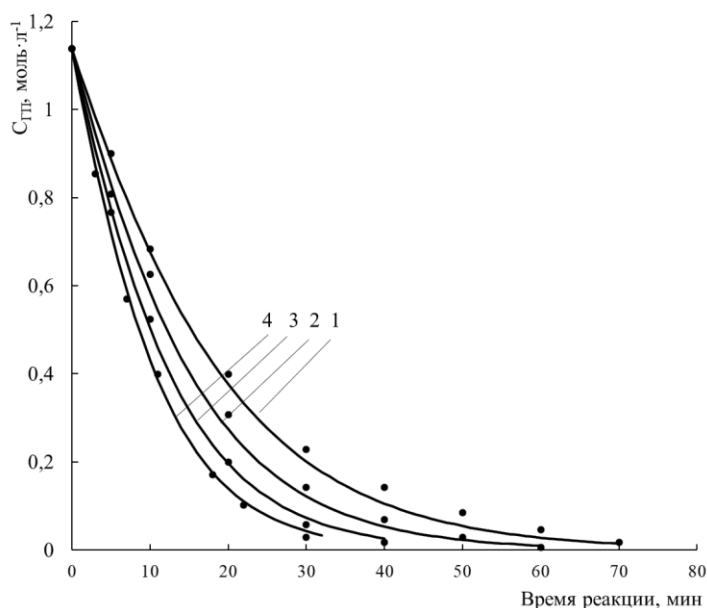


Рисунок 4 – Кинетические кривые реакции кислотного разложения ГП в-ББ при различной концентрации катализатора. Линия – расчетная зависимость, точки – экспериментальные данные. Концентрация катализатора (H_2SO_4) от загрузки гидропероксида, мас. %: 1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,2; 4 – 1,4

Порядок реакции n был определен графическим методом по тангенсу угла наклона касательной к логарифмической зависимости начальной скорости реакции от концентрации катализатора. Согласно полученным результатам математического моделирования, наибольший вклад в образование целевых продуктов кислотного разложения ГП в-ББ вносит распад комплекса ГП с МЭК, о чем свидетельствует высокое численное значение константы скорости k_3 .

Составленная на основе предложенного механизма реакции и полученных экспериментальных данных математическая модель кислотного разложения ГП в-ББ адекватно описывает изучаемый процесс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований сформулированы следующие **выводы:**

1. Разработаны научные и прикладные основы химии и технологии гидропероксидного способа совместного получения МЭК и фенола на основе доступного нефтехимического сырья.

2. Изучены закономерности процесса синтеза в-ББ реакцией алкилирования. Установлено, что алкилированием бензола бутеном-1 с использованием катализатора Amberlist-36 Dry при соотношении реагентов бутен/бензол = 0,4 моль/моль, температуре 110 °С и времени контакта 150 мин удастся получить в-ББ при следовых количествах ИББ и полном отсутствии нормальных и третичных структур. В лабораторных условиях в-ББ синтезирован реакцией алкилирования бензола

бутанолом-1 в присутствии концентрированной серной кислоты с выходом 82 % при конверсии бензола около 30 %.

3. Экспериментально определена относительная реакционная способность *в*-ББ в реакции жидкофазного окисления путем расчета параметра ($k_2/\sqrt{2k_6}$). Показано, что скорость окисления *в*-ББ примерно в 6 раз ниже по сравнению с его ближайшим гомологом ИПБ. Изучено влияние температуры, продолжительности реакции, содержания и структуры катализатора на процесс жидкофазного окисления *в*-ББ. Установлено, что использование *N*-ГФИ позволяет окислить *в*-ББ до конверсии 35-40 % при селективности образования ГП *в*-ББ выше 95 %, что в значительной степени превышает показатели инициированного окисления данного углеводорода. Проведенные квантово-химические расчеты показали, что наибольшей эффективностью в процессе окисления *в*-ББ обладают производные *N*-ГФИ, содержащие в своей структуре электронодонорные заместители.

4. Методом пятиступенчатой экстракции 75 %-ным раствором этанола извлечен *трет*-ГП *в*-ББ из продуктов аэробного жидкофазного окисления *в*-ББ с содержанием основного вещества около 95 %.

5. Исследованы кинетические закономерности аэробного жидкофазного окисления *в*-ББ до ГП в присутствии *N*-ГФИ в качестве катализатора. На основе полученных экспериментальных данных составлена кинетическая модель изучаемого процесса, адекватно описывающая изменение концентрации основных компонентов в ходе реакции. Рассчитаны значения констант скоростей основных стадий процесса.

6. Изучено влияние технологических параметров (начальная концентрация ГП, температура, концентрация катализатора) на процесс кислотного разложения ГП *в*-ББ. Определены условия, обеспечивающие максимальный выход МЭК и фенола. В выбранных условиях проведен укрупненный синтез и выделение целевых продуктов, структуры которых подтверждены современными физико-химическими методами анализа.

7. Составлена кинетическая модель реакции кислотного разложения ГП *в*-ББ в присутствии концентрированной серной кислоты, которая адекватно описывает изучаемый процесс.

Дальнейшие исследования будут направлены на идентификацию побочных продуктов, образующихся на стадиях окисления и кислотного разложения. На

основании полученных экспериментальных данных и построенных на их основе математических моделей указанных выше процессов будет предложено аппаратное оформление и составлена принципиальная технологическая схема разрабатываемого способа совместного получения МЭК и фенола.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. **Kabanova V.S.** Studying the Kinetic Laws of the Liquid-Phase Oxidation of *sec*-Butylbenzene in the Presence of *N*-Hydroxyphthalimide / V.S. Kabanova, A.S. Frolov, E.A. Kurganova, V.N. Sapunov, G.N. Koshel, E.I. Bayov // *Catalysis in Industry*. – 2024. – Vol. 16, No. 4. – P.433-442. DOI:10.1134/S2070050424700272. (*Scopus, Web of Science*)

2. **Кабанова В.С.** Гидропероксидный способ совместного получения метилэтилкетона и фенола / В.С. Кабанова, Е.А. Курганова, А.С. Фролов, Г.Н. Кошель, А.А. Смурова, Е.И. Баёв // *Тонкие химические технологии*. – 2025. – Т. 20, № 1. – С. 7-17. DOI:10.32362/2410-6593-2025-20-1-7-17. (*Scopus, Chemical Abstracts*)

3. Kurganova E.A. Aerobic liquid-phase oxidation of *sec*-butylbenzene to the hydroperoxide / E.A. Kurganova, **V.S. Kabanova**, G.N. Koshel, A.S. Frolov // *Russ Chem Bull*. – 2025. – Vol. 74. – P. 1001-1006. DOI:10.1007/s11172-025-4594-6(*Scopus, Web of Science, Springer*)

4. **Кабанова В.С.** Кислотно-каталитическое разложение гидропероксида *втор*-бутилбензола до фенола и метилэтилкетона / В.С. Кабанова, Е.А. Курганова, А.С. Фролов, Г.Н. Кошель, А.А. Смурова, Е.И. Баёв, А.С. Данилова // *Химическая промышленность сегодня*. – 2024. – № 4. – С. 77-84. (*Chemical Abstracts*)

5. **Кабанова В.С.** Выделение гидропероксида *втор*-бутилбензола из продуктов жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола методом экстракции / В.С. Кабанова, Е.А. Курганова // *Вестник технологического университета*. – 2024. – Т. 27, № 5. – С. 31-36. DOI:10.55421/1998-7072_2024_27_5_31.

6. **Кабанова В.С.** Прогнозирование каталитической активности фталимидных соединений в процессе жидкофазного аэробного окисления алкилароматических углеводородов / В.С. Кабанова, Е.А. Курганова, А.С. Фролов, В.В. Плахтинский, В.А. Шакурн // *От химии к технологии шаг за шагом*. – 2024. – Т. 5, № 2. – С. 8-16. DOI:10.52957/2782-1900-2024-5-2-8-16.

7. Патент №2801047 С1 Российская Федерация, МПК С07С 407/00, С07С 409/08. Способ получения гидропероксида *втор*-бутилбензола: № 2023104580: заявл. 27.02.2023: опубл. 01.08.2023 / **В.С. Кабанова**, Е.А. Курганова, А.С. Фролов, Г.Н. Кошель; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет» ФГБОУ ВО «ЯГТУ».

8. **Кабанова В.С.** Разработка гидропероксидного способа совместного получения фенола и метилэтилкетона / В.С. Кабанова, Е.И. Баёв, Е.А. Курганова, А.С. Фролов, Г.Н. Кошель // Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений: сборник тезисов VI Всероссийской молодежной конференции. 17-18 ноября 2022 г., Уфа. – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2022. – С. 35-36.

9. **Кабанова В.С.** Модернизация гидропероксидного способа получения фенола / В.С. Кабанова, Е.Р. Швайковская, Д.М. Немиров, Е.А. Курганова, А.С. Фролов // XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов. 16-18 апреля 2024 г., Нижний Новгород. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2024. – С. 636.

10. **Kabanova V.S.** Kinetics and Mechanism of Liquid-Phase Aerobic Oxidation *sec*-Butylbenzene in the Presence of *N*-Hydroxyphthalimide / V.S. Kabanova, D.M. Nemirov, A.A. Smurova, E.I. Baev, E.A. Kurganova, A.S. Frolov, G.N. Koshel // Mechanisms of Catalytic Reactions. XII International Conference: Abstracts. June 17-21, 2024, Vladimir, Russia. – P. 256-257.

11. **Кабанова В.С.** Высокоэффективная технология получения метилэтилкетона – ценного продукта нефтехимического синтеза / В.С. Кабанова, В.О. Шелия, Е.А. Курганова, А.С. Фролов // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Сборник тезисов докладов в 7 томах. Том 1. 7-12 октября 2024 г., Федеральная территория «Сириус», Россия. – М.: ООО «Адмирал Принт», 2024. – С. 405.

12. **Кабанова В.С.** Аэробное жидкофазное окисление *втор*-бутилбензола до гидропероксида / В.С. Кабанова, Е.А. Курганова, А.С. Фролов, Г.Н. Кошель // XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов. 15-17 апреля 2025 г., Нижний Новгород. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2025. – С. 634.