

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



На правах рукописи

**Кабанова Виктория Сергеевна**

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

2.6.10. Технология органических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент

Курганова Екатерина Анатольевна

Ярославль – 2025

## Оглавление

Введение .....	4
1 Литературный обзор.....	11
1.1 Метилэтилкетон: области применения и способы получения .....	11
1.1.1 Области применения метилэтилкетона .....	11
1.1.2 Способы получения метилэтилкетона .....	13
1.2 Области применения и способы получения фенола.....	20
1.3 Способы интенсификации процесса жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов .....	28
2 Экспериментальная часть.....	32
2.1 Характеристики исходных веществ .....	32
2.2 Методики проведения экспериментов .....	33
2.2.1 Алкилирование бензола бутиловым спиртом .....	33
2.2.2 Алкилирование бензола бутеном-1 .....	34
2.2.3 Аэробное жидкофазное окисление <i>втор</i> -бутилбензола в проточно- замкнутой системе .....	35
2.2.4 Аэробное жидкофазное окисление <i>втор</i> -бутилбензола на установке для окисления сжиженных углеводородных газов .....	37
2.2.5 Аэробное жидкофазное окисление <i>втор</i> -бутилбензола в реакторе барботажного типа .....	39
2.2.6 Определение параметра окисляемости углеводородов ( $k_2/\sqrt{2k_6}$ )...	40
2.2.7 Синтез <i>N</i> -гидроксифталимида .....	41
2.2.8 Экстракция гидропероксида <i>втор</i> -бутилбензола из продуктов окисления .....	43
2.2.9 Кислотное разложение гидропероксида <i>втор</i> -бутилбензола .....	44
2.3 Методики проведения анализов синтезированных промежуточных и целевых соединений .....	45
2.3.1 Газожидкостная хроматография .....	45
2.3.2 Высокоэффективная жидкостная хроматография .....	45
2.3.3 Хромато-масс-спектрометрия .....	45
2.3.4 ИК-спектроскопия.....	46
2.3.5 ЯМР $^1\text{H}$ -спектроскопия .....	46

2.3.6 Йодометрическое определение гидропероксида .....	46
2.3.7 Методика проведения квантово-химических расчетов .....	47
3 Результаты и их обсуждение .....	48
3.1 Синтез <i>втор</i> -бутилбензола .....	48
3.1.1 Синтез <i>втор</i> -бутилбензола сернокислотным алкилированием бензола бутиловым спиртом .....	48
3.1.2 Синтез <i>втор</i> -бутилбензола алкилированием бензола бутеном-1 .....	57
3.2 Исследование закономерностей аэробного жидкофазного окисления <i>втор</i> -бутилбензола до гидропероксида .....	62
3.2.1 Изучение влияния основных технологических параметров на процесс жидкофазного окисления <i>втор</i> -бутилбензола .....	62
3.2.2 Оценка относительной реакционной способности <i>втор</i> - бутилбензола в реакции жидкофазного окисления .....	65
3.2.3 Интенсификация процесса жидкофазного окисления <i>втор</i> - бутилбензола .....	69
3.2.4 Выделение гидропероксида <i>втор</i> -бутилбензола из продуктов аэробного жидкофазного окисления <i>втор</i> -бутилбензола методом экстракции .....	84
3.2.5 Исследование кинетических закономерностей процесса жидкофазного окисления <i>втор</i> -бутилбензола в присутствии <i>N</i> - гидроксифталимида .....	94
3.3 Кислотно-каталитическое разложение гидропероксида <i>втор</i> - бутилбензола .....	106
3.3.1 Исследование влияния основных технологических параметров на процесс кислотного разложения гидропероксида <i>втор</i> -бутилбензола ...	107
3.3.2 Синтез и выделение метилэтилкетона и фенола кислотным разложением гидропероксида <i>втор</i> -бутилбензола .....	114
3.3.3 Математическое моделирование процесса кислотного разложения гидропероксида <i>втор</i> -бутилбензола .....	119
Заключение .....	123
Список использованных сокращений и условных обозначений .....	126
Список используемой литературы .....	127

## Введение

**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 изделий<sup>1</sup>.

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. 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 *в*-ББ, его аэробное жидкофазное окисление до гидропероксида (ГП *в*-ББ) в присутствии органических *N*-гидроксифталиimidных катализаторов и последующее кислотное разложение ГП *в*-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

---

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

алициклического ряда. Замена ГП изопропилбензола (ИПБ) на его ближайший гомолог ГП *в*-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 *в*-ББ реакцией алкилирования;
- исследовать закономерности протекания процесса аэробного жидкофазного окисления *в*-ББ до гидропероксида;
- составить кинетическую модель процесса жидкофазного окисления *в*-ББ до ГП в присутствии *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ);
- определить влияние основных параметров на процесс кислотного разложения ГП *в*-ББ до МЭК и фенола;
- составить кинетическую модель кислотного разложения ГП *в*-ББ.

**Научная новизна** заключается в том, что предложен и экспериментально обоснован способ получения МЭК совместно с фенолом на основе гидропероксидного окисления *в*-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 *в*-ББ до его *трет*-ГП. Впервые проведена экспериментальная оценка относительной реакционной способности *в*-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*-гидроксифталимидных 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  $^1\text{H}$ -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); XXXII Всероссийском Менделеевском конкурсе студентов-химиков (2022, г. Москва); Конкурсе научно-исследовательских работ студентов расположенных на территории Ярославской области образовательных организаций высшего образования (2022, г. Ярославль); VII Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов российских образовательных организаций высшего образования и научных организаций «Наука будущего – наука молодых» (2022, г. Новосибирск); VI, VII Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (2022, 2023, г. Уфа); VI Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов, магистрантов и аспирантов вузов России по естественным, техническим и гуманитарным наукам «Шаг в науку» (2022, г. Томск); 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); Межрегиональном молодежном конкурсе разработок «Изобретено на Верхней Волге» (2023, г. Ярославль); 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).федеральная территория Сириус).

**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.

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Метилэтилкетон: области применения и способы получения

#### 1.1.1 Области применения метилэтилкетона

Метилэтилкетон – крупнотоннажный продукт нефтехимического синтеза, мощности производства которого составляют около 1,5 млн тонн/г в год, по данным на 2022 г., и сосредоточены преимущественно в странах Северной Америки, Европы и Тихоокеанского региона. Стоит отметить, что в России данное соединение не производится: потребности в нем удовлетворяются зарубежными поставками в объеме 350 тыс. тонн в год [1].

Области применения МЭК постоянно расширяются, охватывая различные отрасли химической промышленности: основная сфера его использования – производство нитроцеллюлозных и виниловых покрытий, синтетического каучука и парафинового воска [2-4]. МЭК является депарафинирующим агентом при рафинировании смазочных масел [5, 6], обезжиривателем для металлических поверхностей и электронных устройств [7, 8]. МЭК используется в производстве магнитных лент, фото- и киноплёнок [9], а также в качестве пластификатора нитроцеллюлозы в производстве бездымных порохов и антиоксиданта резины [7, 10].

Обладая высокой растворяющей способностью по отношению ко многим веществам и материалам, МЭК востребован в лакокрасочной промышленности [2, 11]. Так, например, известно об использовании МЭК в качестве растворителя при получении эмалей на основе коллоидных частиц серебра, обладающих антимикробными свойствами и наносимых на стальные листы, используемые в отделке помещений медицинских учреждений [12]. Как растворитель МЭК входит в состав лакокрасочного материала [13], характеризующегося низкой светоотражательной способностью и применяемого в изготовлении контрольно-измерительных приборов. Большую

долю рынка МЭК занимают клеи и полиуретановые суспензии, используемые для изготовления искусственной кожи [3, 14], покрытий инструментов [15], гидроизоляционных покрытий для искусственных водоемов [16], а также токопроводящих паст для элементов на текстильной основе [17].

Кроме того, МЭК является растворителем в процессах экстракции и очистки некоторых соединений [18, 19]. В работах [20, 21] предложен способ извлечения алмазов из горных пород с применением МЭК, который, повышая растворимость используемых в сепарации углеводородов, увеличивает прочность закрепления последних на поверхности алмазов. МЭК находит применение и в процессах извлечения серебра, содержащегося в рентгеновских снимках: растворитель изменяет поверхностные свойства полиэстера, используемого в качестве основы для рентгеновской пленки [22, 23], а его совместное действие с азотной кислотой способствует наиболее эффективному растворению серебра [24]. МЭК является хорошим растворителем при очистке нефтяных шламов [25]. Установлено, что данное соединение обеспечивает эффективность выделения сырой нефти около 95 % и воды около 94 %; получаемые при этом углеводороды пригодны для дальнейшей переработки и использования [26].

МЭК, являясь легковоспламеняющейся жидкостью [27], используется в качестве добавки к топливу, применяемому в двигателях внутреннего сгорания [28]. Как показали исследования [29-31], добавление МЭК как к бензину, так и к дизельному топливу способствует увеличению крутящего момента двигателя, вследствие чего повышается его мощность. Присутствие МЭК в топливной смеси благоприятствует лучшему ее сгоранию в цилиндрах двигателя, что приводит к снижению расхода топлива [30]. Таким образом, можно сделать вывод о возможности рассмотрения МЭК как перспективного биотоплива, обеспечивающего высокие эксплуатационные характеристики двигателя и не требующего каких-либо существенных модификаций последнего.

В тонком органическом синтезе МЭК известен как исходное сырье для получения соединений, являющихся мономерами для органического стекла [32]. На основе МЭК получают виниловые эфиры, используемые в синтезе полимерных материалов с заданными свойствами [33, 34]. Пероксид МЭК, получаемый реакцией взаимодействия кетона с пероксидом водорода в кислой среде [35], широко применяется в производстве смол и синтетического каучука [36, 37]. Также известно применение пероксида МЭК в качестве инициатора в процессах полимеризации для получения защитных покрытий, предотвращающих разрушение бетонных зданий и сооружений [38], и отвердителя древесины для усиления прочностных характеристик деревянных конструкций [39]. Оксим МЭК используется в лакокрасочной промышленности для производства алкидных и эпоксидных красок, а также добавок к лакам, предотвращающих их отслаивание с различных поверхностей [15, 40].

Таким образом, все вышеизложенное свидетельствует о том, что МЭК является востребованным продуктом основного органического синтеза, области применения которого достаточно разнообразны.

### **1.1.2 Способы получения метилэтилкетона**

#### **1.1.2.1 Промышленные способы получения метилэтилкетона**

В настоящее время в промышленных условиях реализовано несколько способов получения МЭК, рассмотренных ниже.

**Трехстадийная переработка бутан-бутиленовой фракции** заключается в обработке бутиленовой фракции 75-85 %-ной серной кислотой с образованием 2-бутилсульфата, результатом взаимодействия которого с водой является получение вторичного бутилового спирта. Дегидрирование последнего при температурах порядка 300-350 °С в присутствии катализатора

оксида цинка, меди или их соединений приводит к образованию МЭК, выход которого составляет 80-85 % (рисунок 1) [41, 42].

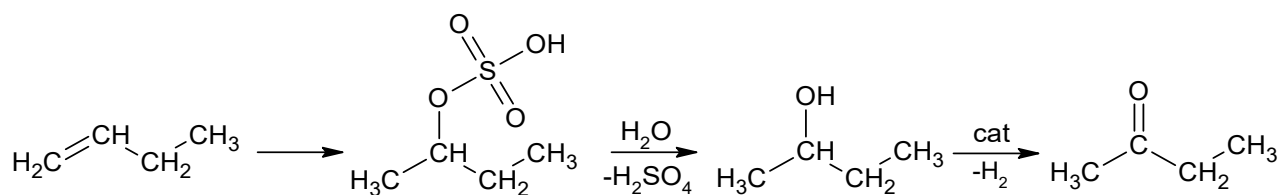


Рисунок 1 – Получение метилэтилкетона трехстадийной обработкой  
бутиленовой фракции

Данная технология характеризуется высокой доступностью используемого сырья и низкой себестоимостью в силу того, что исходная бутиленовая фракция является побочным продуктом в получении дивинила на предприятиях, специализирующихся на выпуске синтетического каучука [41]. Во избежание образования большого количества кислых гудронов, загрязняющих окружающую среду, вследствие использования концентрированной серной кислоты на первых двух стадиях обсуждаемой технологии была предпринята попытка ее замены на уксусную кислоту [43]. В таком процессе промежуточный продукт – *втор*-бутилацетат – подвергается гидратации с образованием *втор*-бутанола в присутствии сульфокатионитов в качестве катализатора (рисунок 2).

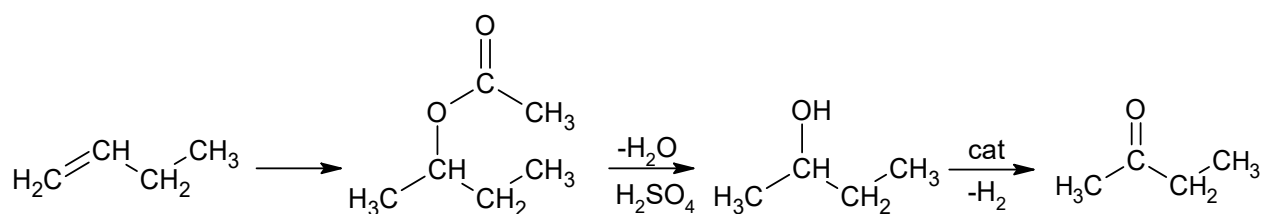


Рисунок 2 – Переработка бутан-бутиленовой фракции с использованием  
уксусной кислоты

Стоит отметить, что поверхность сульфокатионита в процессе его использования загрязняется образующимися смолами, из-за чего цикл работы катализатора снижается. По этой причине данная модификация процесса обработки бутан-бутиленовой фракции в МЭК не нашла применения в промышленности.

**Каталитическое окисление *втор*-бутилового спирта** представляет собой заключительную стадию технологии получения МЭК, широко распространенной в странах Западной Европы, Азии и Латинской Америки. На первой стадии данного метода прямой или сернокислотной гидратацией *n*-бутилена получают бутанол-2, подвергаемый окислению кислородом воздуха при температуре 500-550 °С в присутствии каталитических систем на основе дорогостоящих металлов, или сплавов, и их оксидов [44, 45]. Схема процесса представлена на рисунке 3.

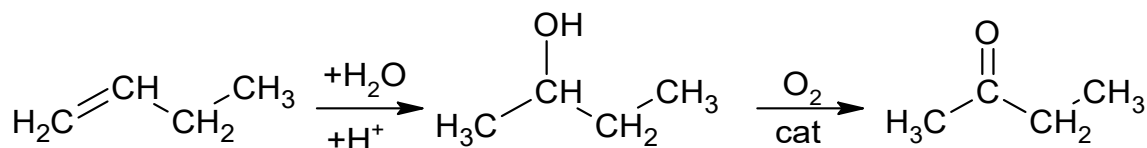


Рисунок 3 – Получение метилэтилкетона на основе каталитического окисления бутанола-2

Наиболее широко используемым катализатором является серебро, нанесенное на цеолитный носитель. Установлено, что применение «серебра на пемзе» позволяет получать целевой продукт с выходом 74-85 % с селективностью выше 95 % при конверсии спирта около 85 % [46]. В присутствии модифицированного катализатора, состоящего из серебра в количестве 10-20 мас. %, нанесенного на трехфазный носитель – смесь муллита, корунда и кристобалита, выход МЭК повышается до 95 % на прореагировавший спирт, конверсия которого составляет около 97 % [47].

Еще один промышленный способ получения МЭК – **дегидрирование втор-бутилового спирта**, включающее в себя две стадии. На первой стадии гидратацией *n*-бутилена в присутствии серной кислоты получают бутанол-2, который на второй стадии процесса подвергается дегидрированию до МЭК с использованием металлических катализаторов (рисунок 4) [48].

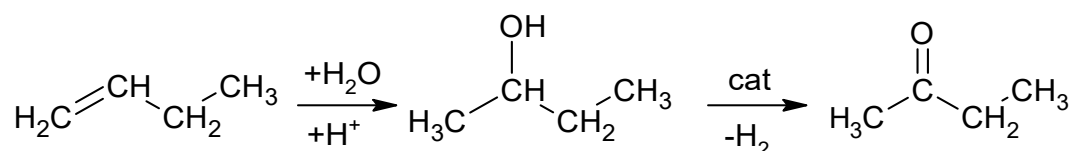


Рисунок 4 – Получение метилэтилкетона на основе дегидрирования бутанола-2

Известно [49, 50], что стадия дегидрирования бутилового спирта проводится в жестких температурных условиях (при температуре 400-500 °С) в присутствии  $\text{PdCl}_2$  в качестве катализатора. Однако помимо высокой стоимости данных добавок, недостатками получения МЭК дегидрированием *втор*-бутанола являются безвозвратный расход определенной части катализатора, а также образование хлоркетона и кротоinalдегида, затрудняющих выделение целевого продукта с высокой степенью чистоты [51].

В этой связи исследования ученых направлены на усовершенствование существующих и поиск новых каталитических систем. Так, например, при пропускании спирта через активированные гранулы латунного порошка, содержащего 54 % меди и 45 % цинка, при температуре 480-540 °С за один час реакции достигается конверсия спирта около 75 % [52]. Повысить конверсию спирта до 94 % удастся за счет использования «серебра на пемзе» при 480 °С; при этом выход МЭК составляет 90-93 % на прореагировавший спирт [53]. Снизить температуру до 220-350 °С становится возможным за счет проведения реакции дегидрирования в присутствии чистого  $\text{ZnO}$  [54] или модифицированного добавками  $\text{K}_2\text{O}$  [55], использование которых обеспечивает выход МЭК выше 90 % с высокой селективностью (> 93 %).



**Окисление *n*-бутиленов.** В 1970-х годах в институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск) разработан метод синтеза МЭК прямым каталитическим окислением *n*-бутиленов [56]:

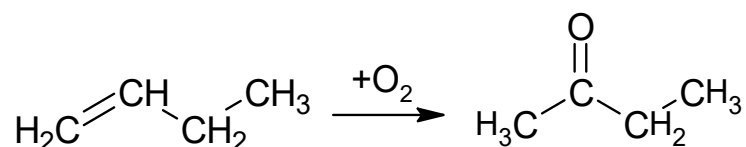


Рисунок 5 – Каталитическое окисление *n*-бутилена

В данном процессе в качестве катализатора предлагается использование водного раствора комплекса палладия (II) и Мо-V-фосфорной гетерополиокислоты (ГПК) общего состава  $\text{H}_{3+x}\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}$  (ГПК-*x*,  $2 \leq x \leq 6$ ), приготовленной из оксида ванадия (V), оксида молибдена (VI) и фосфорной кислоты [57]. Синтез кетона таким методом проводится в две стадии: в результате первой стадии получают МЭК и восстановленную форму ГПК, которая подвергается регенерации кислородом воздуха при температуре 160-190 °С на второй стадии процесса [58]. Преимущественными отличиями предлагаемой технологии являются высокая селективность образования МЭК (около 98 %), экологичность процесса, а также быстрая регенерация каталитической системы [59].

#### 1.1.2.2 Альтернативные методы получения метилэтилкетона

В качестве альтернативы существующим способам получения МЭК в научно-технической литературе имеется информация о результатах лабораторных испытаний разрабатываемых в настоящее время методов синтеза данного соединения.

Например, метод получения МЭК **некаталитическим окислением бутиленовой фракции** [60], где роль окислителя играет оксид азота (I) (рисунок 6).

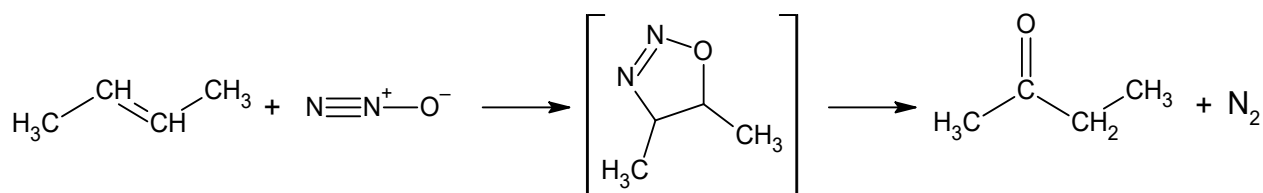


Рисунок 6 – Некаталитическое окисление бутена-2 закисью азота

Окислению с использованием  $\text{N}_2\text{O}$  в интервале температур 180-240 °С подвергались и бутен-1, и бутен-2. Полученные результаты [60] показали, что наиболее эффективным является проведение окислительных превращений именно нетерминального алкена. Выход МЭК в таких условиях составляет около 85 %, что примерно в 3 раза выше по сравнению с окислением бутена-1.

В случае окисления бутан-бутиленовой фракции в присутствии закиси азота [61, 62] наряду с МЭК образуются вода и другие карбонильные соединения, которые предлагается разделять методом ректификации.

**Превращение парогазовой смеси ацетона и метанола** с образованием МЭК предложено в работе [7]. Процесс проводят при температуре 150-300 °С в присутствии медьсодержащего катализатора ( $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  или  $\text{Cu}/\text{MgO}/\text{SiO}_2$ ), который поддерживают в восстановленном состоянии за счет введения в реакционную смесь водорода. Селективность образования МЭК этим методом составляет 60-80 % в зависимости от состава катализатора. Рекомендуется снижать содержание меди до 30 мас. % в составе каталитической системы с целью предотвращения ее дезактивации.

Известен метод получения МЭК путем **изомеризации изомасляного альдегида** в присутствии алюмосиликатных катализаторов при температуре 200-600 °С [63]. В этих условиях удастся получить целевой продукт с выходом

56-61 % при конверсии альдегида около 40 %. Использование оксида бора в качестве катализатора в тех же условиях способствует повышению выхода МЭК до 84 %.

**Обработка изомасляного альдегида водяным паром** в присутствии диоксида кремния также приводит к образованию МЭК. Установлено [64], что 67 %-ная селективность получения кетона обеспечивается лишь при высоких температурах порядка 500-550 °С в избыточном количестве воды, которая снижает активность катализатора.

**Дегидратация бутандиолов** позволяет получать одновременно два ценных продукта – МЭК и бутадиен-1,3, применяемый в производстве синтетических каучуков. Процесс дегидратации бутандиола-2,3 заключается в двух параллельно протекающих реакциях. Первый путь представляет собой последовательное 1,2-элиминирование воды, приводящее к образованию бутен-3-ол-2 на первой стадии и 1,3-бутадиена на второй, соответственно [65]. Второй путь – традиционный механизм перегруппировки, который происходит через 1,3-гидридный сдвиг, приводящий к образованию МЭК (рисунок 7):

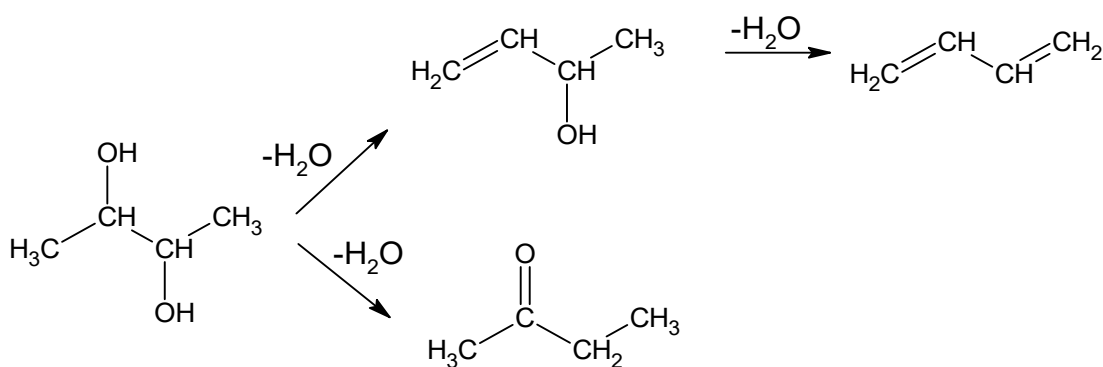


Рисунок 7 – Совместный синтез метилэтилкетона и бутадиена-1,3

Данный процесс проводят в диапазоне температур 130-400 °С при атмосферном давлении в присутствии Са-фосфатного катализатора [65] или алюмосиликатов с цеолитной структурой с последующим разделением

продуктов реакции [66]. При этом выход МЭК составляет около 70-72 % при полной конверсии спирта [65].

**Природным источником МЭК** служит метилвинилкетон, образующийся в листьях растений в результате теплового воздействия. Восстановительные процессы, протекающие в листовой части деревьев, способствуют трансформации метилвинилкетона в МЭК с дальнейшим его высвобождением в атмосферу [67].

Особое внимание в настоящее время уделяется **биотехнологии**, позволяющей получать ценные продукты основного органического синтеза. Известно о биосинтезе МЭК на основе бутиловых спиртов (бутанол-1, бутанол-2 и *трет*-бутанол) с использованием углеводородокисляющих бактерий *Pseudomonas spp.*, содержащихся в нефти и загрязненной ею почве [68]. Установлено, что эффективнее всего в кетон данным штаммом бактерий трансформируется *трет*-бутиловый спирт. Так, при температуре 28-30 °С и времени биосинтеза 12 ч выход МЭК является наибольшим и составляет 10 % [68].

Перспективным направлением является и разработка **гидропероксидного способа получения МЭК совместно с фенолом** – ценным продуктом основного органического синтеза, области применения и способы получения которого рассмотрены ниже.

## 1.2 Области применения и способы получения фенола

Фенол – простейший представитель класса фенолов – является важнейшим полупродуктом в нефтехимии. По данным на 2022 г., объем мирового рынка фенола составляет около 11 млн тонн в год; крупнейшими производителями которого являются Испания, Япония, США, Китай, Корея и Тайвань (на долю российского рынка приходится 325 тыс. тонн/год) [69]. Первые упоминания о применении данного соединения относятся ко второй половине XIX века: обнаруженный в 1834 г. немецким химиком Ф.Ф. Рунге

при исследовании каменноугольной смолы [70] и выделенный в чистом виде французским горным инженером О. Лораном в 1841 г. [71] фенол использовался в качестве антисептического средства при обработке ран [72] и хирургических инструментов [73], применялся в синтезе пикриновой кислоты, используемой в то время в артиллерийских зарядах [74-76].

В настоящее время более половины производимого в мире фенола применяется в полимерной промышленности. Например, конденсацией фенола ацетоном получают бисфенол-А [77], используемый в производстве поликарбонатного пластика и эпоксидных смол, на основе которых изготавливают широкий спектр потребительских товаров [78, 79]. В качестве вспомогательного компонента бисфенол-А применяется в тормозных жидкостях, проявляющих веществах термобумаги, стоматологических герметиках [80].

Важнейшей отраслью применения фенола по-прежнему остается производство фенолформальдегидных смол путем каталитической конденсации фенолов с формальдегидом в водной среде, используемых в деревообрабатывающей промышленности в качестве связующего при производстве фанеры и древесноплиты [81]. Кроме того, обладая достаточной прочностью, фенолформальдегидные смолы используются в машиностроении, электро- и бытовых приборах, деталях оружия и военной техники [82].

В нефтеперерабатывающей промышленности фенол хорошо зарекомендовал себя как эффективное средство, используемое в процессах удаления смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов при очистке масел на технологических установках [83, 84].

Проявляя антиоксидантную и противомикробную активность, фенол и его производные находят широкое применение в медицине и фармацевтике при разработке новых лекарственных препаратов [85, 86]. Фенол и его алкилзамещенные гомологи используются в оральных антисептиках, снижающих чувствительность и облегчающих побочные эффекты,

возникающие при заболеваниях горла и гортани [87], а также в качестве анестетика при лечении заболеваний слухового аппарата [88]. Инъекции фенола применяются при лечении болезни Паркинсона, церебрального паралича и некоторых других нервно-мышечных заболеваний [89]: действуя как нейrolитический агент, фенол оказывает немедленное местное обезболивающее действие, вызывает резкое облегчение, которое может быть достигнуто при расслаблении мышц [90]. Обладая противовоспалительными и противоопухолевыми свойствами, многофункциональные производные фенола находят применение в терапии рака молочной железы [91], а также лейкемии [92]. В косметологии известно использование фенола при проведении процедуры глубокого химического пилинга, способствующего отшелушиванию и регенерации клеток кожи, ее отбеливанию и устранению пигментации [93, 94].

Антисептические свойства фенола нашли применение и в лакокрасочной промышленности: использование его водного раствора в качестве консерванта в гуашевых красках, препятствует размножению и развитию микроорганизмов, питательной средой для которых являются связующие материалы красок – крахмал и декстрин [95].

Кроме того, фенол используется при производстве пестицидов, защищающих растения от патогенных микроорганизмов [96], синтетических волокон [48], красителей и текстиля [97].

Основным природным источником фенола и его гомологов является каменноугольная смола: фенол выделяют в процессах коксования каменного угля, термической обработки сланцев и торфа [98]. Полученная каменноугольная смола с содержанием влаги от 1 до 4 % подвергается обезвоживанию, заключающемуся в последовательном отстаивании смолы при температуре 70-80 °С и дальнейшему окончательному испарению воды при температуре 125-135 °С [99]. Подготовленная таким образом смола поступает на ректификацию, в результате которой выделяют фенольную фракцию при температуре 175-180 °С и давлении 0,2-0,3 атм. Фенолы,

содержащиеся в данной фракции, выделяют методом ее обработки 85-90 %-ным водным раствором щелочи. Образующиеся при этом феноляты натрия переводят в фенолы [100]. Однако, вследствие истончающихся ресурсов полезных ископаемых, а также низкого выхода продукта, данный метод утратил свое значение.

В настоящее время фенол получают синтетическими методами, базирующимися на доступном нефтехимическом сырье и рассмотренными ниже.

Первым синтетическим методом получения фенола является **щелочное плавление сульфонатов**, впервые проведенное в 1899 г. в Германии компанией «BASF» [101]. Данный способ заключается в сульфировании бензола серной кислотой при температуре около 150 °С с образованием сульфокислоты, подвергаемой двухстадийной нейтрализации с использованием карбоната кальция [102]:

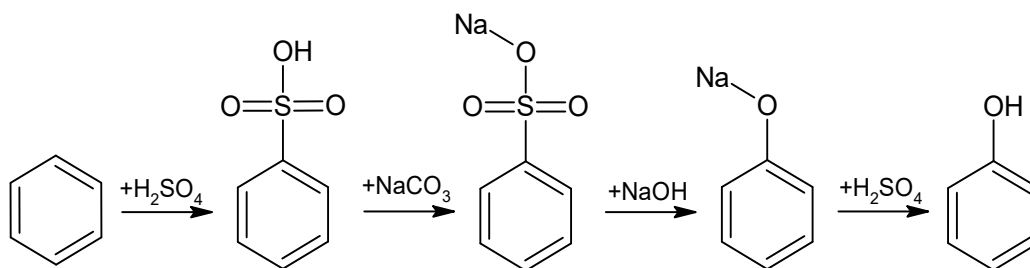


Рисунок 8 – Щелочное плавление сульфонатов

Сплавление последнего твердым гидроксидом натрия в диапазоне температур 300-350 °С приводит к образованию фенола, выход которого составляет около 90 % [103]. Несмотря на высокий выход целевого продукта, производство фенола по данной технологии в настоящее время не функционирует ввиду использования агрессивных сред и большого количества выделяемых отходов сульфита натрия.

**Хлорбензольный способ**, разработанный американской фирмой «Dow Chemical», основан на окислительном хлорировании бензола при температуре 25-50 °С в присутствии хлорида железа (III) с последующим гидролизом полученного монохлорпроизводного в жестких условиях (температура 340-390 °С и давление 28-30 МПа) [104]:

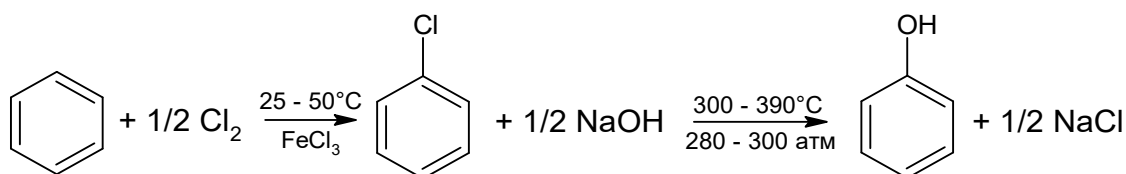


Рисунок 9 – Окислительное хлорирование бензола

Позднее данный метод был усовершенствован и получил название «процесс Рашига». Суть модернизации заключалась в проведении реакции хлорирования в присутствии хлороводорода и катализатора – смеси хлорида меди (II) и хлорида железа (II), нанесенных на окись алюминия [105, 106]. Выход фенола, полученного таким методом, составляет примерно 80 % при конверсии сырья около 30 %, при этом выделяющийся хлористый водород возвращается на первую стадию процесса [107].

**Окислительное декарбоксилирование бензойной кислоты** заключается в окислении толуола до бензойной кислоты при температуре 150-170 °С и давлении 1,5 МПа в присутствии кобальтовых солей органических кислот [108] с дальнейшим ее декарбоксилированием при температуре 200-300 °С в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$  [97]:

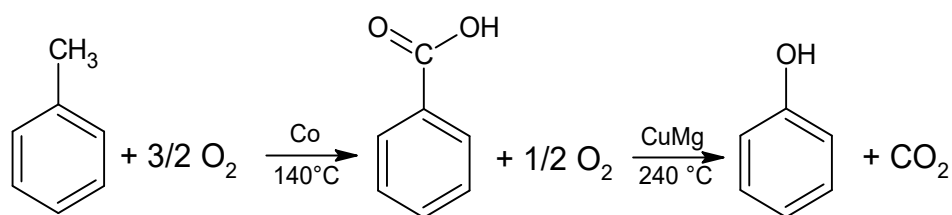


Рисунок 10 – Окислительное декарбоксилирование бензойной кислоты



Выход продукта, полученного таким способом, составляет около 80 %. Основным недостатком является параллельное протекание других реакций, приводящее к образованию ряда побочных продуктов, что усложняет процесс выделения и очистки целевого фенола.

**Циклогексановый процесс** основан на окислении циклогексана до циклогексанона и циклогексанола при температуре порядка 150 °С в присутствии солей металлов переменной валентности, дегидрирование смеси которых приводит к образованию фенола [109]:

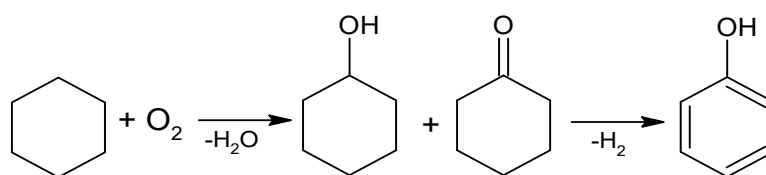


Рисунок 11 – Получение фенола на основе окисления циклогексана

В настоящее время в промышленности распространен **способ совместного получения фенола и ацетона**. Разработанная в 40-х годах XX века советскими учеными Р.Ю. Удрисом, Б.Д. Кружаловым, П.Г. Сергеевым и Б.И. Голованенко кумольная технология является одним из уникальных процессов нефтехимического синтеза, поскольку из одного исходного соединения получают два ценных продукта. Данный метод включает в себя следующие стадии: синтез ИПБ алкилированием бензола пропиленом, его жидкофазное окисление до гидропероксида и кислотное разложение последнего в фенол и ацетон [110, 111]. Схему этого способа можно представить в следующем виде:

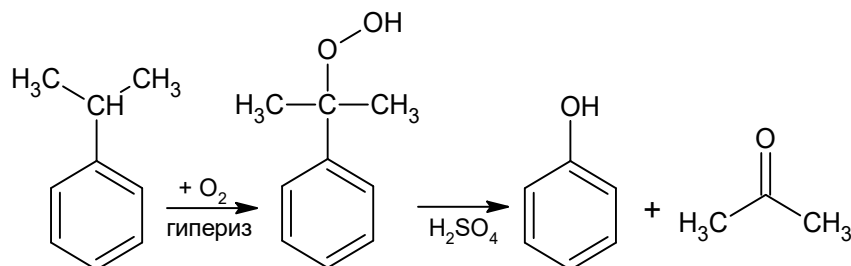


Рисунок 12 – Кумольная технология получения фенола совместно с ацетоном

ИПБ, полученный алкилированием бензола пропиленом при температуре около 250 °С в присутствии хлористого алюминия в качестве катализатора, предварительно очищают от примесей и отправляют на стадию окисления [48]. Процесс проводят в среде кислорода воздуха при температуре 100-120 °С и давлении 0,3-0,5 МПа в реакторе тарельчатого типа до конверсии углеводорода не более 30 % во избежание термического разложения образовавшегося гидропероксида (ГП ИПБ) [112]. Полученный ГП концентрируют путем отгонки под вакуумом непрореагировавшей части углеводорода и некоторых побочных продуктов окисления и подают на завершающую стадию. Кислотное разложение ГП ИПБ проводят в присутствии катализатора – концентрированной серной кислоты, взятой в количестве не более 0,1 мас. % от массы загруженного ГП, при температуре 50-70 °С [113]. По завершению процесса катализатор направляют на рециркуляцию, а продукты разложения подвергают дополнительной обработке щелочью с целью нейтрализации реакционной массы и дальнейшему разделению продуктов на фенол и ацетон методом ректификации.

К достоинствам данного метода следует отнести относительно дешевое и доступное нефтехимическое сырье, высокие значения селективности процесса и мягкие условия проведения отдельных стадий. Существенным же недостатком кумольной технологии является тот факт, что образующийся наряду с фенолом ацетон не находит эквивалентного фенолу рынка сбыта [113]. Отчасти это обусловлено разработкой новых способов получения метилметакрилата [114], внедрение которых привело к резкому снижению потребности в ацетоне. Попытка решения данной проблемы была предпринята японскими учеными [115], которые предложили некоторую часть ацетона превращать в пропилен по схеме:

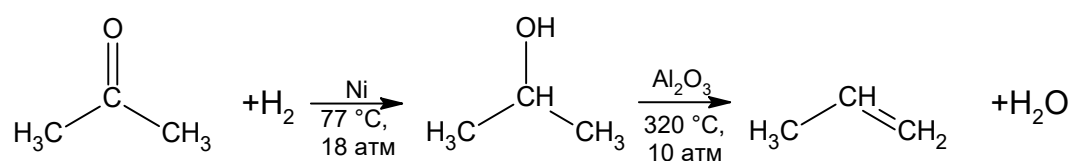


Рисунок 13 – Схема направления ацетона на рецикл

Такая пятистадийная технология, действительно, позволяет решить проблему избыточного ацетона, однако, внедрение дополнительных двух стадий в значительной степени приводит к усложнению технологии, и как следствие, повышению капитальных и энергетических затрат. По этой причине рассматриваться как перспективное решение данной проблемы такой метод не может.

Альтернативным решением обсуждаемой проблемы является способ **получения фенола совместно с МЭК**, включающий в себя получение *н*-ББ по реакции алкилирования бензола бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты, аэробное жидкофазное окисление *н*-ББ до его третичного ГП и последующее кислотное разложение ГП *н*-ББ до МЭК и фенола [116]. Упрощенно данный процесс можно представить в следующем виде:

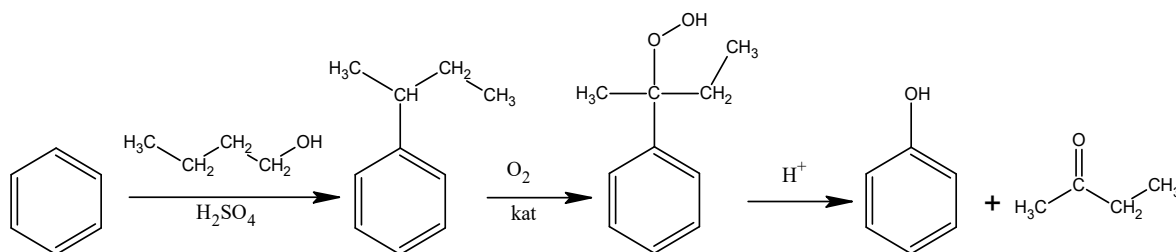


Рисунок 14 – Гидропероксидный способ получения метилэтилкетона и фенола

Стоит отметить, что в промышленности данный метод не реализован, в том числе и в силу того, что в научно-технической литературе отсутствуют сведения о закономерностях протекания отдельных стадий указанного процесса. Имеются лишь упоминания о попытке окисления технической смеси ИПБ и *н*-ББ, где образующийся ГП ИПБ выступает в роли инициатора процесса окисления [117]. Установлено, что при проведении процесса при температуре 110-130 °С скорость окисления *н*-ББ составляет около 1,7 мас.%/ч, конверсия исходного углеводорода около 15 % при селективности образования ГП *н*-ББ 64-70 % [118]. С технологической точки зрения такие параметры

являются малоэффективными. Данное обстоятельство обуславливает необходимость поиска путей интенсификации данной стадии процесса.

### **1.3 Способы интенсификации процесса жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов**

Ранее было отмечено, что стадия аэробного жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов (ААУ) играет ключевую роль в разработке и реализации в промышленных и полупромышленных масштабах гидропероксидного способа получения фенола и его алкильных производных совместно с кетонами. От селективности протекания данной реакции зависит эффективность всей разрабатываемой технологии.

Технологические показатели процесса окисления ААУ зависят от условий его осуществления: природы окислительного агента (кислород или воздух), скорости его подачи, температуры, степени чистоты окисляемого углеводорода, а также типа используемого катализатора [119].

Ярким примером промышленного окисления ААУ является окисление ИПБ до его ГП, реализованное в кумольной технологии получения фенола и ацетона. Процесс, проводимый с добавлением ГП или реакционной массы, содержащей ГП, в условиях инициированного окисления [48] характеризуется относительно невысокой конверсией углеводорода (около 20 %) во избежание образования большого количества побочных продуктов [120].

Известно о применении солей щелочных и щелочно-земельных металлов, а также металлов переменной валентности в процессах окисления углеводородов с целью повышения селективности [121]. Основными преимуществами использования солей металлов постоянной валентности является их доступность, низкая стоимость, простота получения и хорошая растворимость в углеводородах. Каталитическая активность таких соединений заключается в разложении некоторого малого количества образующегося ГП с образованием вторичных продуктов [122-124]. В отличие от щелочных

металлов, Zn и Cd, соли металлов переменной валентности участвуют во всех стадиях радикально-цепного процесса окисления углеводородов, однако комплексы этих металлов в некоторых случаях оказывают и ингибирующее действие, связанное с катализируемым распадом ГП [125-127].

Устранить указанные выше недостатки и заметно повысить селективность процесса окисления становится возможным за счет использования *N*-гетероциклических соединений. В последние годы в научно-технической литературе все чаще появляется информация об использовании *N*-гидроксифталимида в качестве катализатора обсуждаемого процесса [128-132].

Первые упоминания об использовании *N*-ГФИ принадлежат японским ученым, применившим данное соединение в процессе электрохимического окисления вторичных спиртов до кетонов [128, 133, 134]. Было установлено, что образующиеся в результате данного процесса *N*-оксифталимидные радикалы способны селективно отщеплять атом водорода от молекулы спирта с образованием соответствующего кетона [128, 135-139].

За последние десятилетия *N*-ГФИ стал мощным инструментом в органическом синтезе: данное соединение обеспечивает селективное окисление и функционализацию широкого спектра органических веществ в мягких условиях [140-147]. Установлено, что применение *N*-ГФИ в процессе жидкофазного окисления ИПБ позволяет повысить скорость процесса в 2 раза по сравнению с инициированным окислением при селективности процесса выше 90 % [148-151].

Зарекомендовав себя как эффективный катализатор окисления, *N*-ГФИ используется в данных процессах в качестве добавки, способствующей повышению каталитической активности других соединений, применяемых в органическом синтезе [152-156]. Так, высокий синергетический эффект каталитической системы «фталоцианин тетраамида кобальта – *N*-ГФИ» был обнаружен в реакциях окисления первичных и вторичных бензиловых спиртов до карбоновых кислот и кетонов, соответственно [157]. Комбинация

порфирина, содержащего металлы переменной валентности, и *N*-ГФИ позволяет селективно ( $S > 90 \%$ ) проводить окисление первичных С-Н-связей углеводородов до карбоновых кислот в отсутствие растворителей в мягких условиях при конверсии исходного сырья около 60 % [158, 159]. Эффективное совместное действие *N*-ГФИ и антрахинона показано в процессе окисления циклогексилбензола (ЦГБ): за счет взаимодействия молекулы антрахинона или его производного с *N*-оксифталиимидными радикалами, инициирующими радикально-цепную реакцию, селективность образования ГП ЦГБ стремится к 99 % [128, 160].

Для повышения растворимости *N*-ГФИ в углеводороде, а также возможности проведения процесса окисления при низких температурах предложено использование растворителей [161]. Установлено, что при наличии протонных растворителей в реакционной смеси образование ГП не происходит ввиду образования межмолекулярных водородных связей между гидроксильной группой спирта и молекулой катализатора, что приводит к снижению стабильности образующихся *N*-оксифталиимидных радикалов [162]. Наличие же неполярных растворителей усложняет образование водородных связей, и окисление углеводорода протекает достаточно эффективно [162]. Высокой стабильности каталитической системы также способствует присутствие в реакционной массе амфифильных ионных жидкостей: образуемая между водным, содержащим катализатор, и углеводородным слоями межфазная граница обеспечивает высокую скорость диффузии кислорода, тем самым повышая начальную скорость реакции окисления углеводородов [163, 164].

Для расширения потенциальных возможностей использования *N*-ГФИ в процессах окисления углеводородов и спиртов исследования направлены на модификацию структуры данного катализатора. Так, например, синтезируются различные производные *N*-ГФИ, содержащие в своем ядре электронодонорные заместители, усиливающие реакционную способность фталиимидных катализаторов [161, 162, 165]. Другим направлением повышения

каталитической активности *N*-ГФИ является его нанесение на пористые материалы, обладающие большой площадью поверхности, а также термической и химической стойкостью. В качестве такого носителя могут использоваться наночастицы магнетита, покрытые диоксидом кремния [166], или наноцеолиты типа *Y* [167]. Установлено, что такие иммобилизованные катализаторы обладают высокой селективностью в процессах окисления бензиловых спиртов и углеводородов различного строения [166, 167].

Таким образом, анализ научно-технической литературы показал, что сферы применения МЭК и фенола непрерывно расширяются, а потребности в производстве этих соединений возрастают. Решить проблему увеличения производства МЭК и фенола становится возможным за счет усовершенствования технологии существующих производств или путем создания новых способов их получения. На решение этих актуальных задач нефтехимического производства направлено настоящее диссертационное исследование, в котором изложены научные основы химии и технологии процесса получения МЭК и фенола на основе гидропероксидного окисления *o*-ББ. Разрабатываемая технология может быть реализована на предприятиях РФ, специализирующихся на выпуске фенола и ацетона кумольным методом, без значительных затрат на имеющемся у них оборудовании.

## 2 Экспериментальная часть<sup>2</sup>

### 2.1 Характеристики исходных веществ

Ацетон, х.ч., ГОСТ 2603-79;  
ацетонитрил, х.ч., ТУ 2636-092;  
бензол, х.ч., ГОСТ 5955-75;  
бутанол-1, х.ч., ГОСТ 6006-78;  
бутанол-2, х.ч., ТУ 2632-190;  
гидроксиламин солянокислый, ч.д.а., ГОСТ 5456-79;  
диметилформамид, х.ч., ГОСТ 20289-74;  
калий гидроокись, х.ч., ГОСТ 24363-80;  
калий йодистый, ч.д.а., ГОСТ 4232-74;  
кальций хлористый безводный, техн., ГОСТ 450-77;  
кислород сжатый, техн., ГОСТ 5583-78;  
метанол, техн., ГОСТ 2222-95;  
натрий серноватисто-кислый, ч.д.а., ГОСТ 27068-86;  
натрий уксуснокислый, ч.д.а., ГОСТ 199-78;  
оксид алюминия активный, ГОСТ 8136-85;  
пропанол-2, х.ч., ГОСТ 9805-84;  
серная кислота, х.ч., ГОСТ 4204-77;  
уксусная кислота ледяная, х.ч., ГОСТ 61-75;

---

<sup>2</sup> Текст главы включает в себя типовые методики исследований, разработанные и используемые научной группой Кургановой Е.А., в которой работала автор диссертации, и опубликованные также в диссертациях:

Курганова Е.А. Селективное аэробное окисление алкиларенов до гидропероксидов в присутствии фталимидных катализаторов. Дисс. д.х.н. Волгоградский государственный технический университет, 2017. – 318 с.

Яркина Е.М. Гидропероксидный метод получения пара-*трет*-бутилфенола совместно с ацетоном. Дисс. к.х.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2023. – 116 с.

Фролов А.С. Гидропероксидный метод получения ксиленолов совместно с ацетоном. Дисс. к.х.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. – 124 с.

Смирнова Е.В. Окисление алкил- и циклогексилароматических углеводов в присутствии *N*-гидроксифталимида. Дисс. к.х.н. Ярославский государственный технический университет, 2010. – 127 с.



фталевый ангидрид, ч.д.а., ГОСТ 5869-77;

этанол, х.ч., ГОСТ 5962-2013.

## 2.2 Методики проведения экспериментов

### 2.2.1 Алкилирование бензола бутиловым спиртом

Алкилирование бензола бутиловым спиртом, катализируемое концентрированной серной кислотой, проводили следующим образом: в помещенную в водяную баню стеклянную круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром (рисунок 15), при температуре 20 °С и непрерывном перемешивании загружали рассчитанное количество углеводорода, серной кислоты, а также по каплям добавляли спирт.

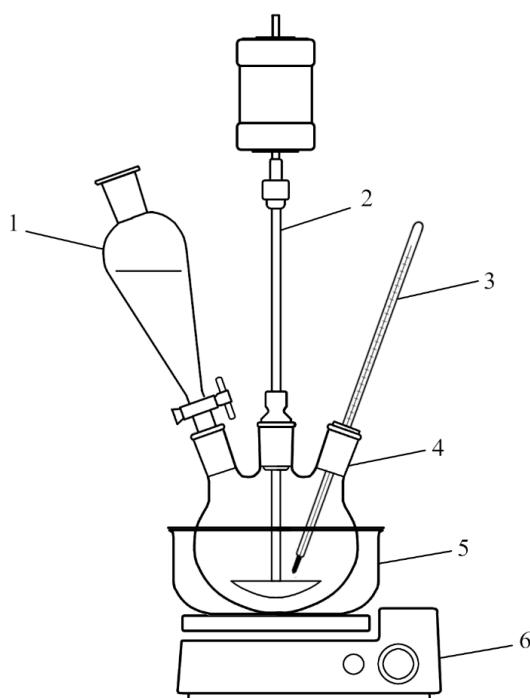


Рисунок 15 – Схема установки для проведения реакции алкилирования бензола бутиловым спиртом:

- 1 – капельная воронка; 2 – верхнеприводная мешалка; 3 – термометр;  
4 – трехгорлая колба; 5 – водяная баня; 6 – электрическая плитка

Процесс вели при заданной температуре и времени реакции. По окончании реакции наблюдали расслоение за счет разности плотностей сернокислотного и углеводородного слоев. С помощью делительной воронки последний отделяли от кислоты, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили в течение 12 ч над безводным хлоридом кальция. Полученный алкилат дополнительно подвергали обработке 40 %-ным раствором гидроксида калия с целью нейтрализации части кислоты, увлеченной вместе с продуктами алкилирования [168, 169].

### 2.2.2 Алкилирование бензола бутеном-1

Алкилирование бензола бутеном-1 в присутствии катализатора Amberlyst 36 Dry (A-36 Dry) было проведено в герметичном цилиндрическом реакторе периодического действия, выполненном из молибденового стекла, объемом 5 мл и диаметром 0,6 см (рисунок 16).

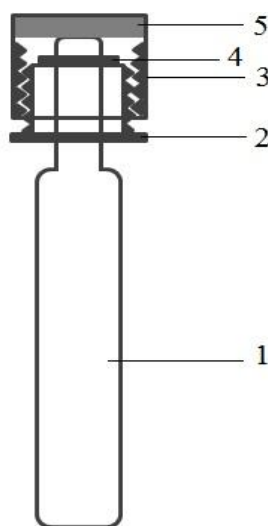


Рисунок 16 – Герметичный цилиндрический реактор периодического действия:

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

Процесс осуществлялся в изотермическом режиме ( $\pm 1$  °C), который обеспечивался воздушным термостатом. Заполнение реактора производилось в следующем порядке: загрузка катализатора, охлаждение ампулы в морозильной камере при температуре -18 °C в течение 20 мин и последовательная загрузка бензола и бутена-1.

Алкен был получен реакцией дегидратации бутанола-1 при температуре 320-350 °C на проточной лабораторной цилиндрической печи, заполненной катализатором – активным оксидом алюминия. Продукты реакции подвергались очистке от непрореагировавшего спирта и реакционной воды при прохождении через ловушки, заполненные слоем глицерина и хлорида кальция, затем поступали в сборник, погруженный в криостат при температуре -15 °C, откуда отбирались предварительно охлажденным до -18 °C шприцем и загружались в нижнюю часть реактора. Анализ полученных продуктов был проведен с использованием газожидкостной хроматографии [169].

### **2.2.3 Аэробное жидкофазное окисление *втор*-бутилбензола в проточно-замкнутой системе**

Аэробное жидкофазное окисление *в*-ББ осуществляли на установке проточно-замкнутого типа (рисунок 17), позволяющей проводить процесс в кинетической области, использовать малые количества подвергаемого окислению углеводорода, а также замерять объем поглощенного в ходе реакции кислорода.

В стеклянный реактор объемом 10 мл (6) через воронку загружали *в*-ББ и рассчитанное количество инициатора/катализатора. Реактор соединяли вакуумным шлангом с системой газовых бюреток (все краны закрыты), включали охлажденную воду. Затем установку с помощью крана (13) несколько раз последовательно сообщали с вакуумным насосом и с кислородом для удаления из нее воздуха, бюретку заполняли кислородом путем открывания кранов. После заполнения кислородом установку

поворотом крана (13) отсоединяли от внешней среды, в рубашку окислителя подавали теплоноситель, нагретый до требуемой температуры, из термостата. С помощью напорной склянки (14) в системе создавали небольшое избыточное давление 20-40 мм рт. ст. Отвод газа из зоны реакции обеспечивали приоткрытием крана (2). Скорость отвода газа устанавливали такой, чтобы дальнейшее ее увеличение не изменяло скорости поглощения кислорода. Одновременно измеряли объем кислорода в бюретке (10) и мерном цилиндре (1) и включали встряхивающее устройство. Устанавливали интенсивность перемешивания, соответствующую числу качаний  $> 200 \text{ мин}^{-1}$ . Объем газа в бюретке (3, 10) определяли по объему жидкости, вытесненной в мерный цилиндр (1). Через определенные промежутки времени с помощью напорной склянки (14) давление в системе уравнивали с атмосферным и производили замер количества газа в обеих бюретках. После поглощения требуемого количества кислорода краны (12), (2) и (15) закрывали, и реактор отсоединяли от системы. После каждого опыта рассчитывали селективность процесса как отношение количества кислорода, необходимого для получения гидропероксида, к общему количеству поглощенного кислорода. Схема установки изображена на рисунке 17 [168-170].

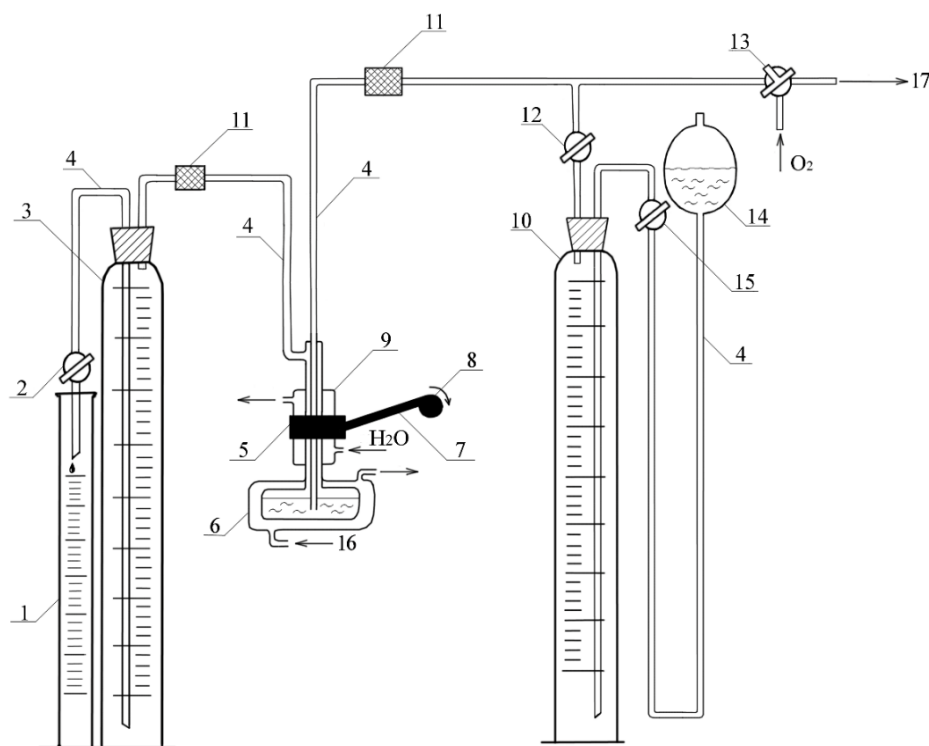


Рисунок 17 – Схема установки для аэробного жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов:

- 1 – мерный цилиндр; 2, 12, 15 – краны; 3, 10 – газовые бюретки;  
 4 – соединительный шланг; 5 – держатель для реактора; 6 – реактор;  
 7 – шатун; 8 – шкив электродвигателя; 9 – холодильник; 11 – хлоркальциевая трубка; 13 – трехходовой кран; 14 – напорная склянка; 16 – термостат;  
 17 – вакуумная установка

#### 2.2.4 Аэробное жидкофазное окисление *втор*-бутилбензола на установке для окисления сжиженных углеводородных газов

Для проведения процесса окисления *в*-ББ под давлением была использована установка для окисления сжиженных углеводородных газов («УОСУГ») (рисунок 18), представляющая собой стальной реактор (1) объемом 180 мл. На крышке реактора закреплены барботер для поступающего на окисление воздуха, карман для термопары и водяной холодильник. Обогрев реакционной массы обеспечивали за счет работы электрической печи (2), надетой на реактор. Непрерывное перемешивание смеси осуществляли за счет

магнитной мешалки (3), приводимой в движение с помощью сердечника и магнитной катушки (4). Магнитная мешалка установлена прямо на водяном холодильнике (5), приваренном к головке реактора, что обеспечивает хорошие условия работы катушки.

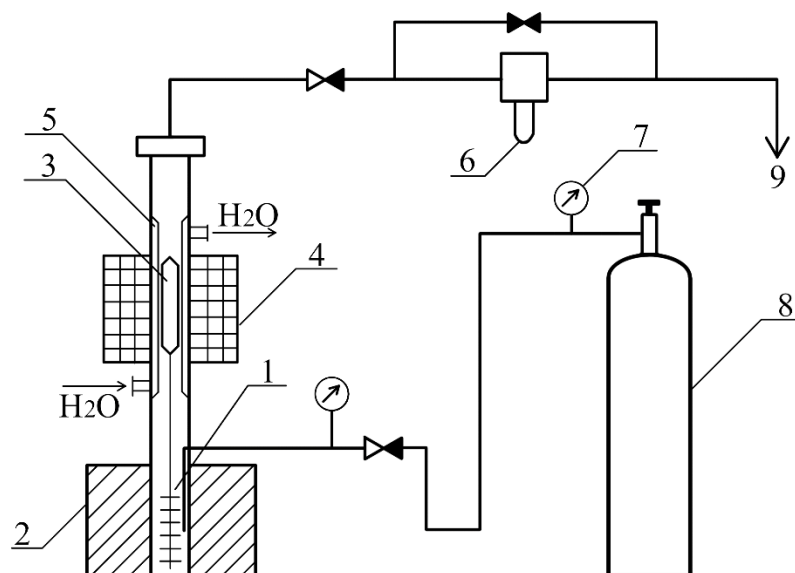


Рисунок 18 – Схема установки окисления углеводородов под давлением:

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

После загрузки углеводорода и катализатора реактор, имеющий наружную резьбу, гайкой соединяли с головкой. Воздух, расход которого измеряли реометром (6), из баллона (8) подавали в систему. Процесс осуществляли при заданных температуре, давлении и непрерывном перемешивании реакционной смеси в течение заданного времени. По окончании окисления выключали обогрев, реактор охлаждали холодной водой, давление в системе стравливали до атмосферного и реактор отсоединяли от головки [168. 169].

### 2.2.5 Аэробное жидкофазное окисление *втор*-бутилбензола в реакторе барботажного типа

В стеклянный реактор барботажного типа (рисунок 19), снабженный фильтром Шотта и обратным холодильником и помещенный в глицериновую баню, загружали рассчитанное количество углеводорода и катализатора и непрерывно подавали воздух. Процесс вели при атмосферном давлении и заданной температуре, которую поддерживали с использованием лабораторного циркуляционного термостата с точностью  $\pm 0,5$  °С. По окончании реакции реактор извлекали из бани, продукты окисления анализировали на предмет содержания в них ГП *в*-ББ [111].

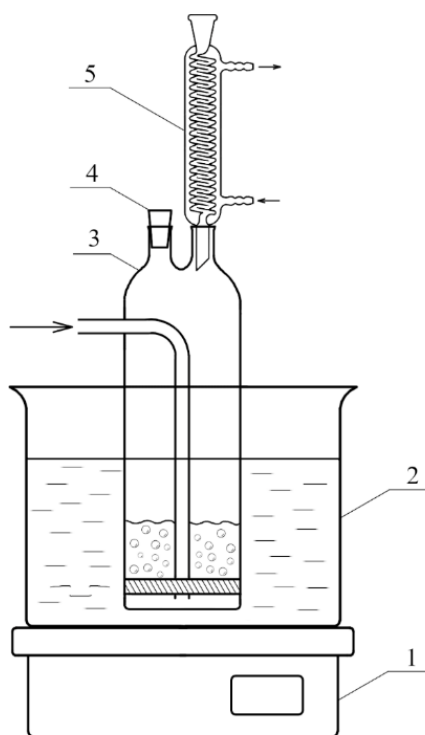


Рисунок 19 – Схема установки для окисления углеводородов в реакторе барботажного типа:

- 1 – лабораторный циркуляционный термостат; 2 – глицериновая баня;  
3 – реактор барботажного типа; 4 – прободотборник; 5 – обратный  
ХОЛОДИЛЬНИК

### 2.2.6 Определение параметра окисляемости углеводородов ( $k_2/\sqrt{2k_6}$ )

Оценку реакционной способности *в*-ББ и близкого к нему по строению ИПБ проводили путем изучения кинетики инициированного окисления указанных углеводородов. В качестве инициатора был использован азобисизобутиронитрил (АИБН), очищенный двукратной перекристаллизацией из этилового спирта. Подвергаемые окислению углеводороды были предварительно пропущены через активированную окись алюминия. Изучение кинетических параметров осуществлялось методом измерения объема поглощенного в ходе реакции кислорода на волюметрической установке, изображенной на рисунке 20.

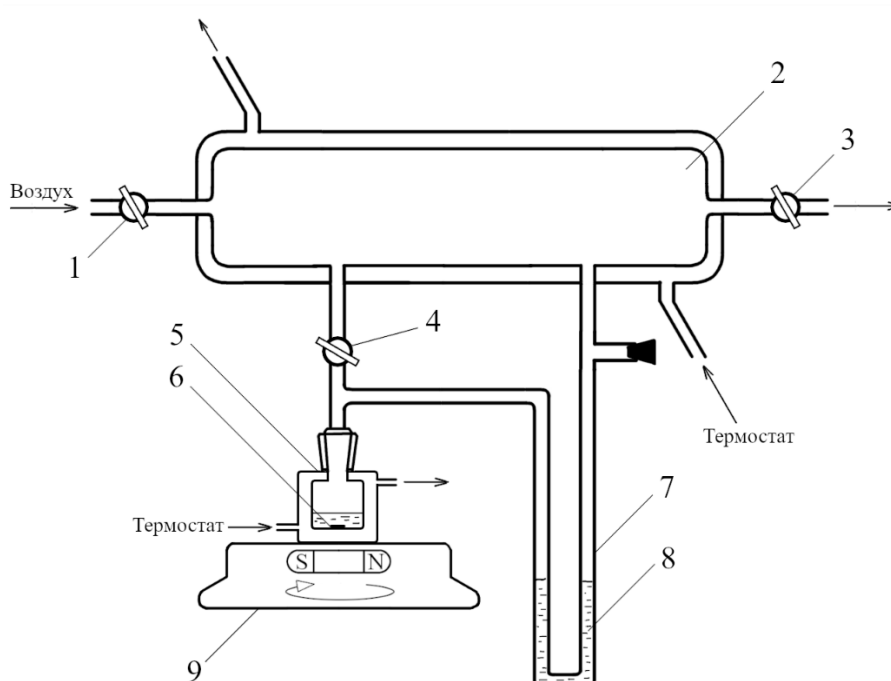


Рисунок 20 – Схема волюметрической установки для определения параметра окисляемости углеводородов ( $k_2/\sqrt{2k_6}$ ).

- 1,3,4 – краны; 2 – термостатируемый ресивер; 5 – реактор;  
 6 – магнитный якорь; 7 – U-образная бюретка; 8 – мерная жидкость;  
 9 – магнитная мешалка



В реактор объемом 5 мл загружали рассчитанное количество исследуемого углеводорода и инициатора, опускали якорь магнитной мешалки. Реакционную смесь термостатировали и насыщали кислородом в течение нескольких минут, затем перекрывали краны 1, 3, 4. В ходе реакции наблюдали поглощение кислорода, а также подъем уровня измеряемой жидкости (подкрашенный декан) в бюретке 8 за счет образующегося разряжения. Контроль за поглощением кислорода осуществляли визуально. Процесс вели при заданной температуре, атмосферном давлении и непрерывном перемешивании в течение 10 мин. Результаты проведенных экспериментов были представлены в виде линейных зависимостей в координатах «объем поглощенного  $O_2$  – время реакции» [170].

### 2.2.7 Синтез *N*-гидроксифталимида

*N*-гидроксифталимид был получен на основе фталевого ангидрида и гидроксиламина солянокислого. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали 0,01 моль фталевого ангидрида, 0,015 моль гидроксиламина солянокислого, 0,015 моль ацетата натрия и 0,17 моль уксусной кислоты. Реакционную смесь выдерживали при непрерывном перемешивании и температуре 150-160 °С в течение 3 ч. По окончании реакции под вакуумом отгоняли уксусную кислоту. Образовавшийся осадок желтого цвета промывали на фильтре ледяной водой и сушили на воздухе [168, 169].

Температура плавления синтезированного *N*-гидроксифталимида составила 231-232 °С (литературные данные  $T_{пл} = 233$  °С [171]). Структура соединения была подтверждена методами ИК- и ЯМР  $^1H$ -спектроскопии. ИК-спектр (рисунок 21) имеет следующие характеристики: 3127  $cm^{-1}$  соответствует валентным колебаниям О-Н-связи; полосам валентных колебаний С-Н-связей и С=С-связей ароматического кольца соответствуют 3099, 3047, 1607 и 1463  $cm^{-1}$ , соответственно; валентные колебания

карбонильной группы C=O характеризуют полосы 1785 и 1706  $\text{cm}^{-1}$ ; на присутствие N-O-H связи указывают полосы 1175, 1133 и 1118  $\text{cm}^{-1}$ .

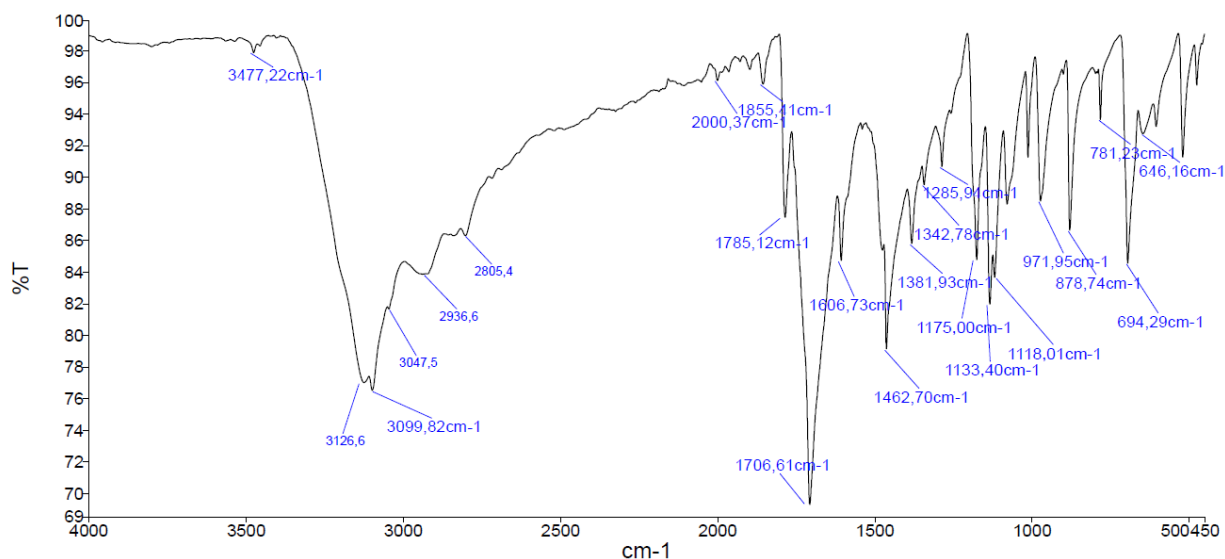


Рисунок 21 – ИК-спектр синтезированного *N*-гидроксифталимида

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\delta$ , м.д.): 7,83 (с, 4H), 10,80 (с, 1H) представлен на рисунке 22.

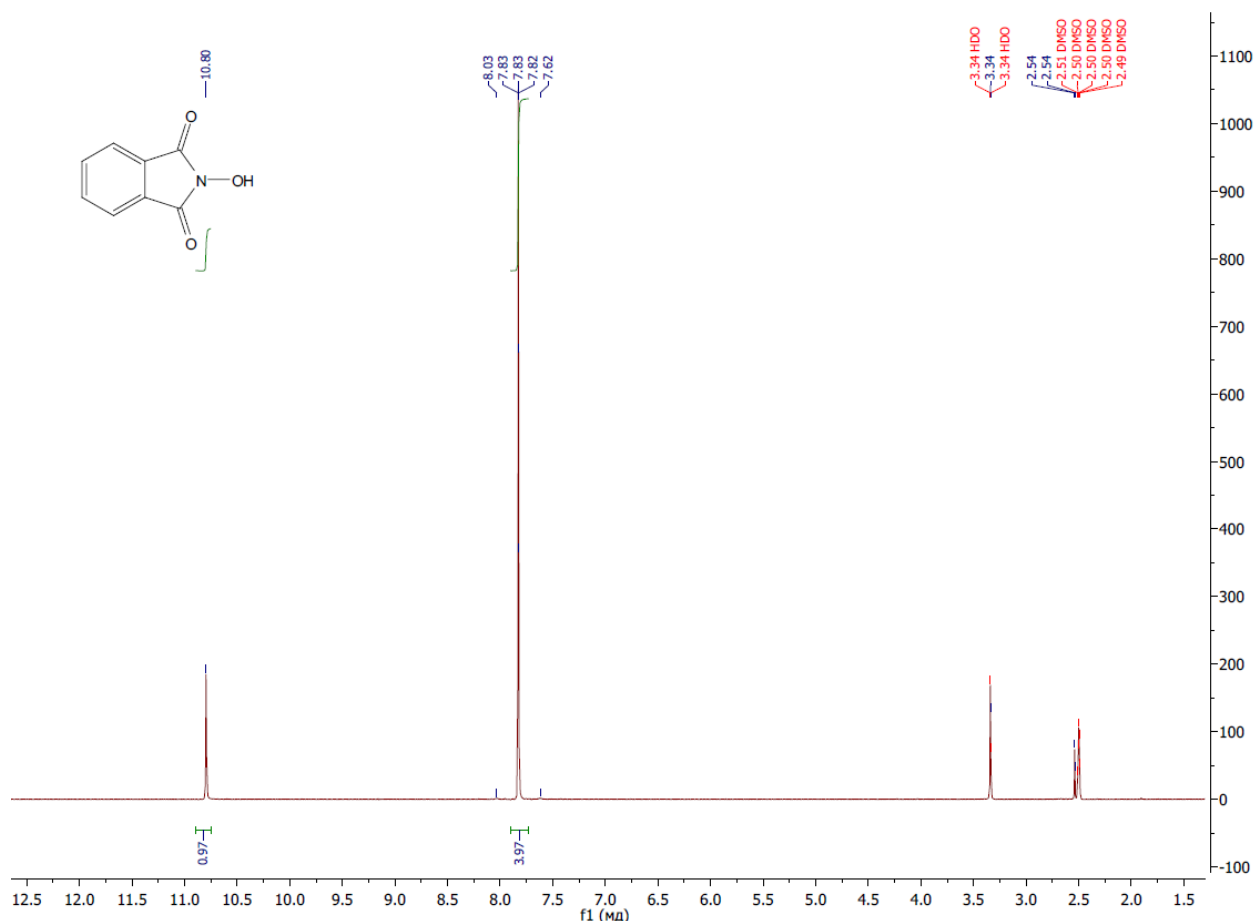


Рисунок 22 – ЯМР <sup>1</sup>H-спектр синтезированного *N*-гидроксифталимида

### 2.2.8 Экстракция гидропероксида *втор*-бутилбензола из продуктов окисления

Извлечение ГП *в*-ББ из продуктов жидкофазного окисления *в*-ББ осуществляли методом экстракции. В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, загружали рассчитанное количество продуктов окисления *в*-ББ (далее – реагент) и растворителя (экстрагент). Данную смесь подвергали непрерывному перемешиванию при температуре 20 °С в течение 1 ч, после чего выдерживали на делительной воронке до полного расслоения на углеводородный и спиртовой слои. Из каждого слоя отбирали пробы для анализа на предмет содержания в них ГП *в*-ББ. Об эффективности процесса экстракции судили по численным значениям коэффициента распределения,

представляющего собой отношение массовых концентраций ГП в экстракте и рафинате после установления равновесия, соответственно.

Концентрированный ГП *в*-ББ получали в результате отгонки под вакуумом растворителя из объединенного экстракта. Полученный ГП *в*-ББ представлял собой прозрачную маслянистую жидкость желтого цвета с характерным запахом ( $d = 1,03 \text{ г/см}^3$ ;  $n_D^{20} = 1,5109$ ).

### 2.2.9 Кислотное разложение гидропероксида *втор*-бутилбензола

Кислотное разложение ГП *в*-ББ проводили в термостатируемом стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, термометром и обратным холодильником (рисунок 23). В реактор при комнатной температуре и непрерывном перемешивании загружали рассчитанное количество оксидата и катализатора и нагревали до заданной температуры, которую поддерживали на протяжении всей реакции. За начальное время реакции считали момент достижения необходимой температуры и через каждые 10 мин отбирали пробы для анализа на предмет содержания в них гидропероксида [168, 169].

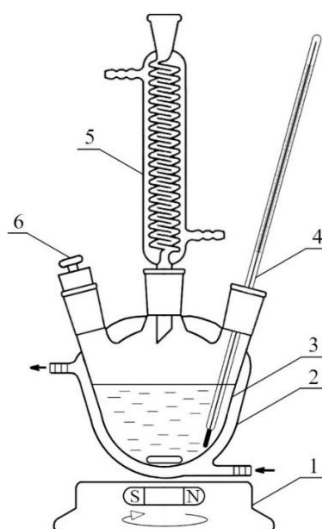


Рисунок 23 – Схема установки для проведения кислотного разложения гидропероксидов:

- 1 – магнитная мешалка; 2 – рубашка теплоносителя; 3 – трёхгорлая колба;  
4 – термометр; 5 – обратный холодильник; 6 – пробоотборник

## **2.3 Методики проведения анализов синтезированных промежуточных и целевых соединений**

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

### **2.3.1 Газожидкостная хроматография**

Хроматографический анализ проводили на приборе «Хроматек-Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой СК-5 30 м × 0,32 мм, заполненной 5 % фенил-95 % диметилполисилоксаном, в следующих условиях: газ-носитель – азот, расход 1,9 мл/мин, температура испарителя 220 °С, программированный подъём температуры колонки – от 80 до 200 °С (15 °С/мин), общее время анализа – 60 мин [170].

### **2.3.2 Высокоэффективная жидкостная хроматография**

Хроматографический анализ проведен на приборе «Agilent 7890A» с капиллярной колонкой Agilent 19091F-433E, длиной 30 м и внутренним диаметром 250 мкм, толщина нанесенного слоя 25 мкм [168].

### **2.3.3 Хромато-масс-спектрометрия**

Хромато-масс-спектрометрический анализ выполнен на газовом хроматографе «Agilent 6850», оснащенном капиллярной колонкой Agilent 19091S-433E (30 м × 250 мкм × 0,25 мкм) с неподвижной фазой HP-5MS (5 % дифенилполисилоксана + 95 % диметилполисилоксана) и масс-селективным детектором Agilent 5975C VL MSD при ионизирующем напряжении 70 эВ [168].

### 2.3.4 ИК-спектроскопия

ИК-спектроскопический анализ полученных образцов был проведен методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на ИК-Фурье спектрометре «Perkin Elmer Spectrum Two» в спектральном диапазоне 4000-450 см<sup>-1</sup>. Математическая обработка спектров проведена с использованием программного обеспечения «PerkinElmer Spectrum IR v.10.7.2». Отнесение полос поглощения проводили согласно имеющимся литературным данным [172].

### 2.3.5 ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопия

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записаны с использованием ЯМР-спектрометра «Bruker DRX 400» (рабочая частота 400 МГц). Растворитель – ДМСО-d<sub>6</sub>; внутренний стандарт – тетраметилсилан. Математическая обработка спектров осуществлялась с использованием программного обеспечения «ACDLabs NMR Processor Academic Edition».

### 2.3.6 Йодометрическое определение гидропероксида

Определение содержания гидропероксида в пробе проводили с использованием метода йодометрического титрования, основанного на восстановлении ГП йодидом калия в кислой среде [173].

В предварительно взвешенную на аналитических весах коническую колбу объемом 100 мл с притертой пробкой помещали анализируемую навеску в количестве 0,2-0,3 г, 5 мл уксусной ледяной кислоты и 2 мл 50 %-ного раствора йодида калия. Содержимое колбы оставляли на 10 мин в темном сухом месте, после чего добавляли 50 мл дистиллированной воды и 2-3 капли 1 %-ного раствора крахмала, выполняющего роль индикатора. Выделившийся в ходе реакции йод оттитровывали 0,1 н раствором тиосульфата натрия.

Содержание ГП в-ББ определяли по формуле:

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

где  $X$  – массовая доля ГП, мас. %;

$V$  – объем раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, пошедший на титрование навески, см<sup>3</sup>;

$V_x$  – объем раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, пошедший на титрование холостого опыта, см<sup>3</sup>;

$K$  – коэффициент для приведения концентрации тиосульфата натрия к 0,1 моль/дм<sup>3</sup>;

$M_{\text{ГП}}$  – молярная масса ГП в-ББ;

$g$  – навеска анализируемой пробы, г;

$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм<sup>3</sup> [169].

### 2.3.7 Методика проведения квантово-химических расчетов

Квантово-химические расчеты были выполнены с применением программного комплекса МОРАС 2016 [174]. Оптимизация геометрии молекул и их радикалов проводилась квантово-химическим методом РМ7 (полуэмпирический неограниченный метод Хартри-Фока). В этой же программе были рассчитаны энергии однократно занятых молекулярных орбиталей ( $E_{\text{ОЗМО}}$ , эВ) [168, 169].

### 3 Результаты и их обсуждение

#### 3.1 Синтез *втор*-бутилбензола

##### 3.1.1 Синтез *втор*-бутилбензола сернокислотным алкилированием бензола бутиловым спиртом

Первой стадией разрабатываемого метода получения МЭК и фенола является синтез *в*-ББ. В литературе описано несколько способов получения данного углеводорода. Так, например, обработкой бензола этиленом в присутствии алюмосиликата  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре 200 °С и давлении 30 атм удастся получить *в*-ББ с выходом 44-48 % [175]. Гидрированием 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана при температуре 250-270 °С и давлении 5 атм в присутствии никельсодержащего катализатора синтезируют *в*-ББ с выходом выше 90 % [176]. Из общих представлений органической химии возникает предположение о синтезе *в*-ББ реакцией алкилирования бензола бутиловым спиртом. Однако, несмотря на большой массив информации, посвященной вопросам алкилирования ароматических углеводородов различными алкилирующими агентами, данные относительно синтеза *в*-ББ этим способом в научно-технической литературе практически отсутствуют.

В этой связи в настоящей работе представлены результаты исследования закономерностей протекания реакции алкилирования бензола бутанолом-1. В работах [48, 177] показано, что применение хлорида алюминия в процессах алкилирования оказывается малоэффективным ввиду его повышенного расхода в ходе реакции вследствие образования воды, дезактивирующей катализатор, а также низких выходов целевых продуктов. По этим причинам от применения таких каталитических систем пришлось отказаться в пользу концентрированной 96-98 %-ной серной кислоты, преимуществами использования которой являются возможность ее отделения от продуктов реакции и повторного направления в процесс [178].



В качестве исходных условий было выбрано мольное соотношение реагентов бензол : бутанол-1 : серная кислота = 3 : 1 : 3. При этом соотношении изучено влияние температуры и продолжительности реакции на образование *в*-ББ. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние температуры и продолжительности реакции на процесс образования *втор*-бутилбензола. Мольное соотношение реагентов бензол : бутанол-1 : серная кислота = 3 : 1 : 3

Температура, °С	Время реакции, ч	Конверсия бензола, %	Выход <i>в</i> -ББ на загруженный спирт, %
50	1	5,6	16,0
	2	7,4	21,6
	3	9,2	27,3
	4	11,1	30,7
60	1	10,4	30,1
	2	16,5	48,9
	3	17,9	53,1
	4	18,4	54,7
70	1	20,4	60,0
	2	25,2	75,1
	3	26,3	78,2
	4	28,8	81,7

Как видно из результатов, представленных выше, увеличение температуры и времени реакции способствует повышению конверсии бензола, а также содержанию целевого *в*-ББ в продуктах реакции. Установлено, что лучшими условиями являются температура 70 °С и продолжительность процесса 4 ч: в данных условиях удастся синтезировать

в-ББ с выходом 80-82 % при конверсии бензола около 30 %. Проведение процесса при более высоких температурах нежелательно ввиду образования большого количества побочных продуктов [116]. Хроматограмма продуктов реакции алкилирования бензола бутанолом-1 при температуре 70 °С представлена на рисунке 24.

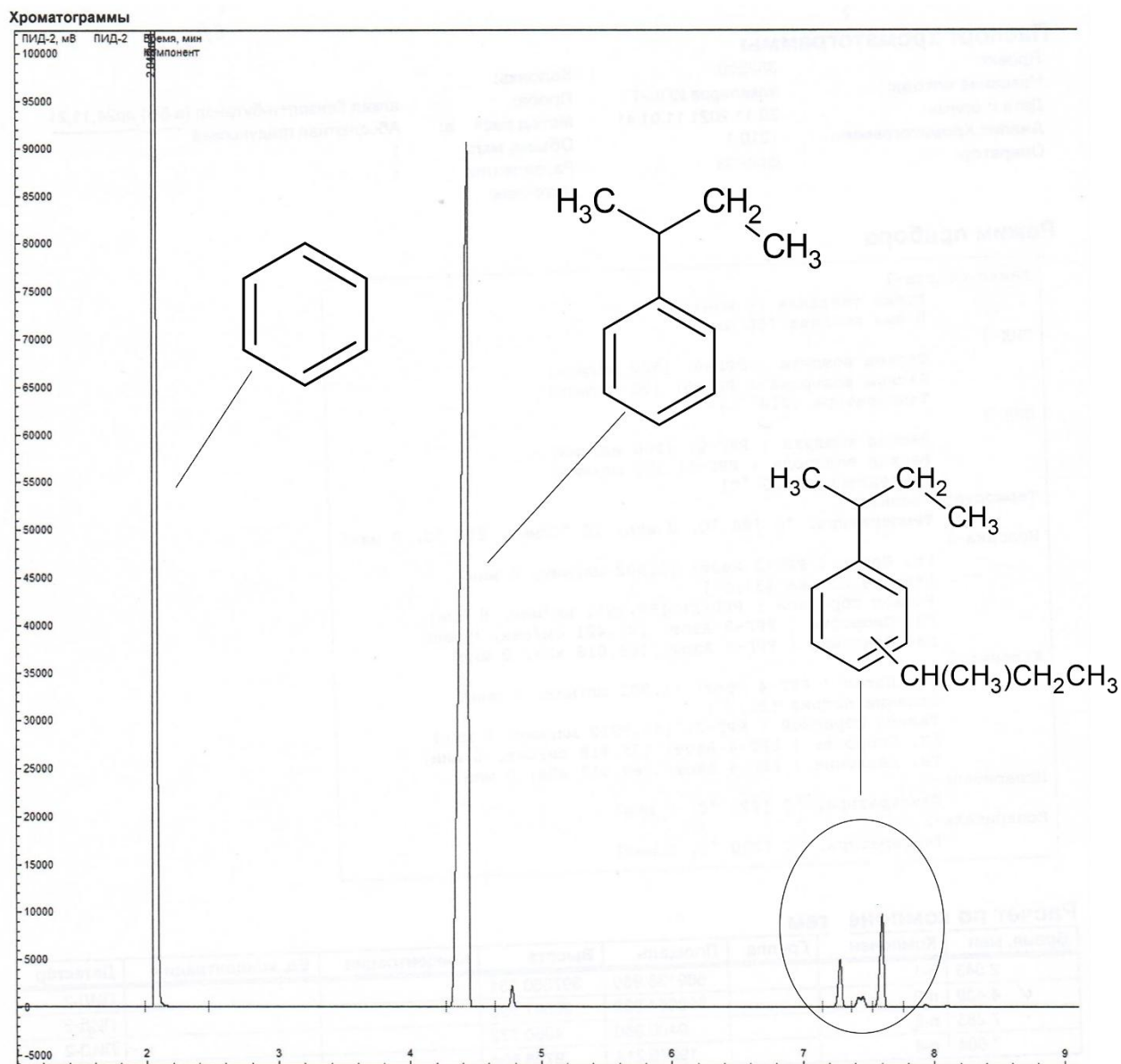


Рисунок 24 – Хроматограмма продуктов алкилирования бензола бутанолом-1. Мольное соотношение реагентов бензол : бутанол-1 : серная кислота = 3 : 1 : 3, температура 70 °С, продолжительность реакции 4 ч

В выбранных условиях был проведен укрупненный синтез *в*-ББ, по результатам которого составлен материальный баланс, представленный в таблице 2.

Таблица 2 – Материальный баланс процесса алкилирования бензола бутанолом-1. Мольное соотношение реагентов бензол : бутанол-1 : серная кислота = 3 : 1 : 3, температура 70 °С, продолжительность реакции 4 ч

Вещество	Молярная масса, г/моль	Загружено		Получено	
		г	мас. %	г	мас. %
бензол	78,1	175,8	38,9	125,1	27,7
бутанол-1	74,1	55,6	12,3	5,0	1,1
серная кислота	98,1	220,7	48,8	230,8*	51,1
<i>в</i> -ББ	134,2	0,0	0,0	82,3	18,2
побочные продукты	—	0,0	0,0	6,4	1,4
Потери	—	0,0	0,0	2,5	0,5
Всего	—	452,1	100,0	452,1	100,0

\* – масса кислотного слоя после реакции, содержащая образовавшуюся в ходе реакции воду.

Целевой продукт был выделен методом вакуумной ректификации при температуре 85-87°С и остаточном давлении 15-30 мм рт. ст. и имел следующие характеристики:  $T_{\text{кип}} = 173-174$  °С;  $n_D^{20} = 1,4890$  (литературные данные:  $T_{\text{кип}} = 172-174$  °С;  $n_D^{20} = 1,4900-1,500$  [171]). Структура полученного соединения подтверждена методами ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии.

На ИК-спектре обнаружены характеристические полосы в области частот более 3000  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям С–Н-связей

ароматического кольца; 1603 и 1493  $\text{см}^{-1}$  отвечают валентным колебаниям  $\text{C}=\text{C}$ -связей бензольного кольца; наличие метильных групп в структуре данного соединения подтверждается полосами 2961, 2875 и 1378  $\text{см}^{-1}$ ; на наличие метиленовых групп указывают полосы поглощения 2929 и 1451  $\text{см}^{-1}$ ; характеристические полосы 759 и 697  $\text{см}^{-1}$  указывают на монозамещение в бензольном кольце.

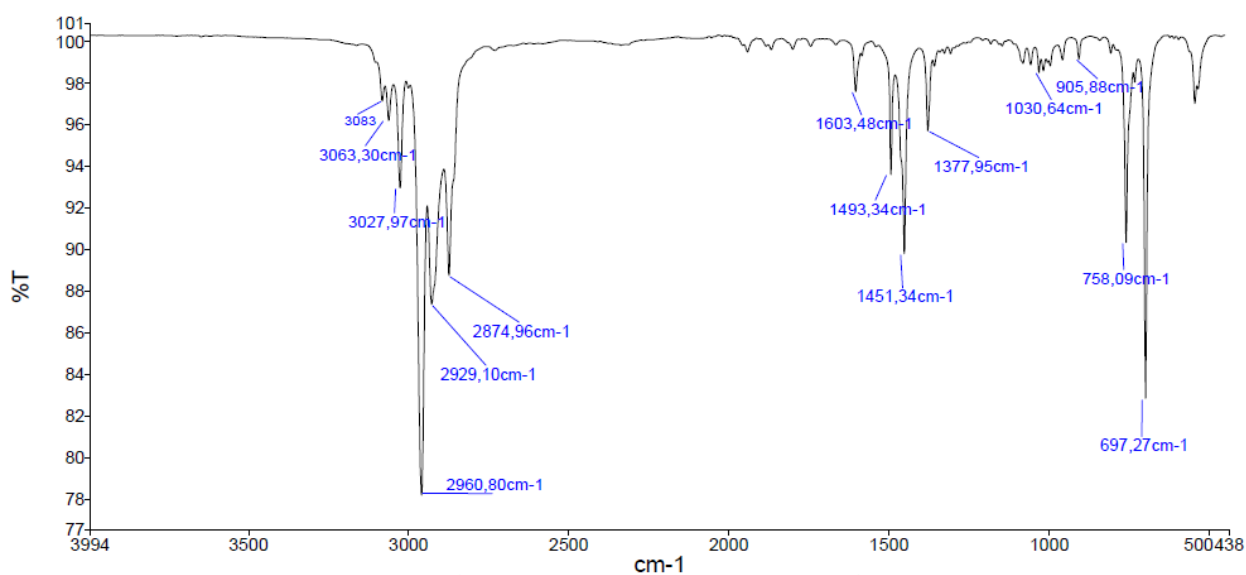
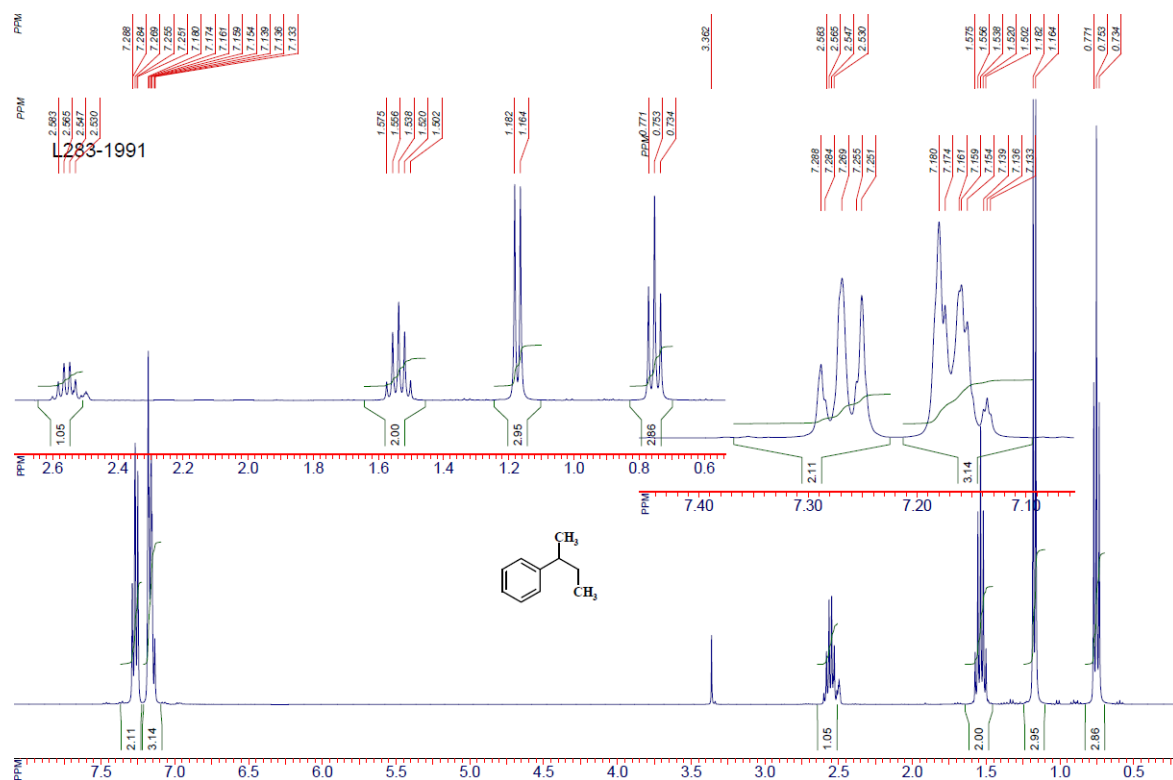


Рисунок 25 – ИК-спектр синтезированного *втор*-бутилбензола

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  *в*-ББ (400 МГц,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0,75 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7,4$ ); 1.17 (д, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7,0$ ); 1,57 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2,55 (м, 1H, CH); 7,16 (м, 3H,  $\text{CH}_{\text{аром.}}$ ); 7,27 (м, 2H,  $\text{CH}_{\text{аром.}}$ ) представлен на рисунке 26.



Образующийся в результате действия кислоты на спирт первичный карбокатион перегруппировывается в более устойчивый вторичный, являющийся электрофилом по отношению к ароматическому кольцу. За счет пары  $\pi$ -электронов кольца электрофил образует с бензольным кольцом  $\sigma$ -комплекс; данная стадия процесса протекает медленно и является лимитирующей, определяющей скорость реакции электрофильного замещения. Отщепление протона от  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода ведет к образованию продукта реакции и возвращению системы в устойчивое ароматическое состояние.

Вторичный карбокатион может образовывать и бутанол-2. В этой связи была изучена реакция алкилирования бензола *втор*-бутанолом, результаты которой представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние температуры и продолжительности реакции на процесс образования *втор*-бутилбензола. Мольное соотношение реагентов бензол : бутанол-2 : серная кислота = 3 : 1 : 3

Температура, °С	Время реакции, ч	Конверсия бензола, %	Выход <i>в</i> -ББ на загруженный спирт, %
50	1	9,1	9,6
	2	13,8	10,1
	3	16,2	12,5
	4	18,0	14,9
70	1	25,3	26,3
	2	27,7	32,4
	3	32,1	37,7
	4	32,9	38,1

Как видно из таблицы 3, с увеличением температуры и времени реакции тенденция к повышению конверсии бензола и выхода *в*-ББ сохраняется. Однако замена алкилирующего агента бутанола-1 на бутанол-2 приводит к снижению выхода целевого продукта, причиной этому является то обстоятельство, что образующийся *в*-ББ более реакционноспособен в реакции электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом и вступает в реакцию с образованием дизамещенных продуктов (ди-*в*-ББ) (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние алкилирующего агента на образование *втор*-бутилбензола алкилированием бензола. Мольное соотношение реагентов бензол : спирт : серная кислота = 3 : 1 : 3, температура 70 °С, продолжительность реакции 4 ч

Алкилирующий агент	Конверсия бензола, %	Выход <i>в</i> -ББ на загруженный спирт, %	Содержание ди- <i>в</i> -ББ, %*
Бутанол-1	28,8	81,7	2,9
Бутанол-2	32,9	38,1	18,7

\* – по данным газожидкостной хроматографии.

Как видно из таблицы 4, при переходе от бутанола-1 к бутанолу-2 содержание побочных продуктов, представляющих собой дизамещенные структуры, увеличивается примерно в 6 раз. Хроматограмма продуктов алкилирования бензола бутанолом-2 представлена на рисунке 28.

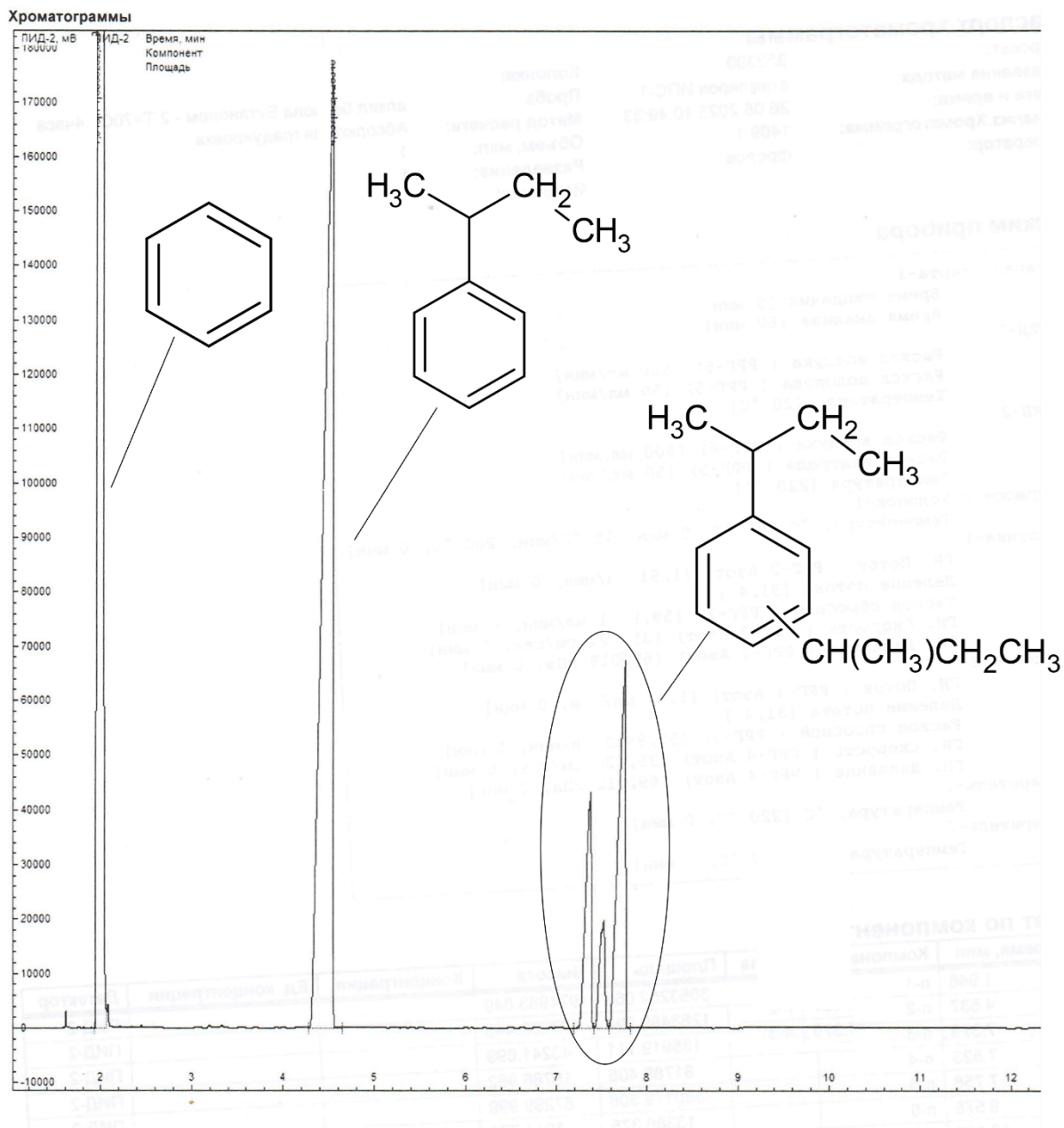


Рисунок 28 – Хроматограмма продуктов алкилирования бензола бутанолом-2. Мольное соотношение реагентов бензол : бутанол-2 : серная кислота = 3 : 1 : 3, температура 70 °С, продолжительность реакции 4 ч

Таким образом, для достижения большей селективности образования в-ББ рекомендуется проводить реакцию алкилирования бензола с использованием именно бутанола-1.



### 3.1.2 Синтез *втор*-бутилбензола алкилированием бензола бутеном-1

Альтернативным способом получения *в*-ББ является алкилирование бензола бутиленовыми фракциями на гетерогенных катализаторах.

В работе рассмотрен процесс алкилирования бензола бутеном-1 в присутствии катализатора – сульфокатионита Amberlyst 36 Dry<sup>3</sup>. Алкен, полученный реакцией дегидратации бутанола-1, имел следующий состав: бутен-1 – 90,1 мас. %; бутен-2 – 9,9 мас. %, по данным газожидкостной хроматографии. Изучение закономерностей реакции алкилирования проводили в интервале температур от 80 до 130 °С и времени реакции 30-150 мин, изменяя при этом соотношение реагентов бутен/бензол от 0,06 до 1 моль/моль.

Предварительно был проведен теоретический расчет химического равновесия в системе, содержащей все продукты алкилирования, которые могут образоваться в ходе реакции: *н*-бутилбензол (*н*-ББ), изобутилбензол (ИББ), *в*-ББ и *трет*-бутилбензол (*трет*-ББ). На основе возможных реакций смещения равновесия между исходными веществами и гипотетически возможными продуктами реакции с учетом имеющихся в справочной литературе термодинамических параметров для бензола и монозамещенных бутилбензолов были рассчитаны энтальпии образования и энтропии остальных компонентов системы, а также константы равновесия с помощью аддитивного метода Бенсона.

Результаты теоретического расчета (рисунок 29) показали, что преобладающим изомером среди теоретически возможных продуктов изучаемой реакции, является ИББ, концентрация которого с увеличением температуры в диапазоне 273-393 К уменьшается с 63 до 47 %. При этом равновесная концентрация *в*-ББ увеличивается с 19 до 27 %.

---

<sup>3</sup> Исследование выполнено совместно с Самарским государственным техническим университетом (СамГТУ).

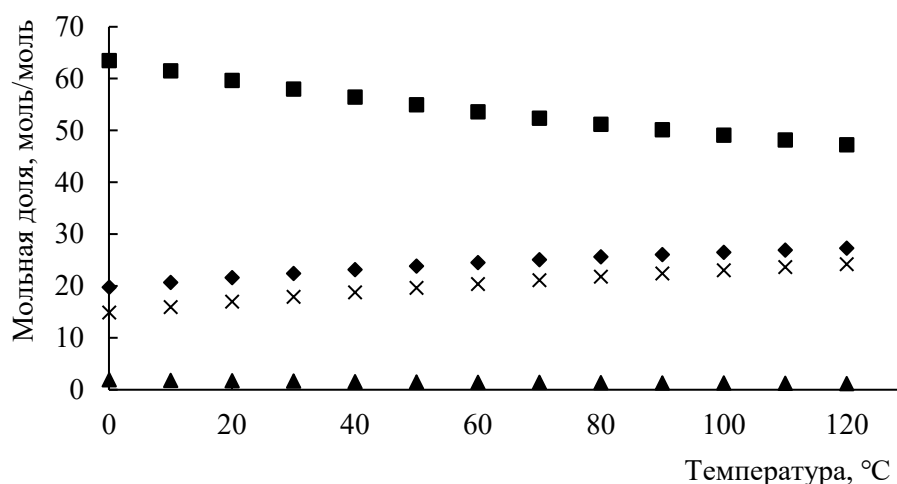


Рисунок 29 – Мольная доля индивидуального монозамещенного бутилбензола в равновесной смеси в зависимости от температуры:

■ – изобутилбензол; ◆ – *втор*-бутилбензол; × – *n*-бутилбензол;  
▲ – *трет*-бутилбензол

Результаты хроматографического (рисунок 30) и хромато-масс-спектрометрического (ГХ-МС) анализа экспериментально полученных реакционных масс в исследуемых условиях показали, что в продуктах реакции алкилирования бензола бутеном-1 среди монозамещенных алкилбензолов содержатся *в*-ББ и ИББ, среди дизамещенных – *о*- и *п*-изомеры ди-*в*-ББ, а моно- и дизамещенные *n*-ББ, *трет*-ББ в продуктах реакции полностью отсутствуют.

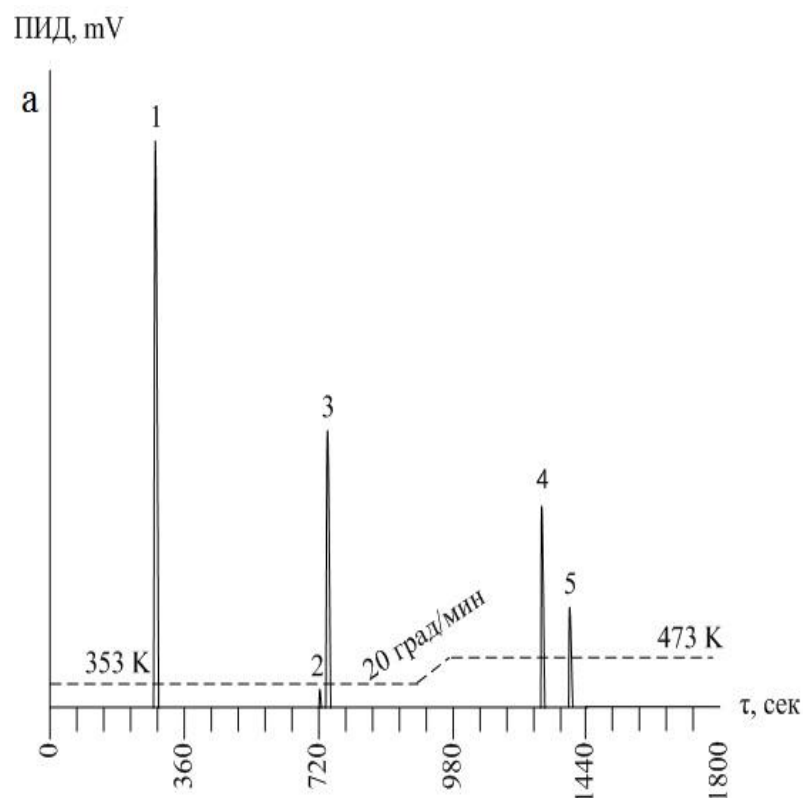


Рисунок 30 – Хроматограмма продуктов алкилирования бензола бутеном-1 в присутствии катализатора Amberlyst 36 Dry. Температура 110 °С, соотношение реагентов бутен/бензол = 0,4 моль/моль, время реакции 60 мин:

1 – бензол; 2 – изобутилбензол; 3 – *втор*-бутилбензол;  
4 – *о*-ди-*втор*-бутилбензол; 5 – *п*-ди-*втор*-бутилбензол

Установлено, что с наибольшим выходом удастся получить *в*-ББ при проведении процесса при температуре 110 °С, соотношении бутен/бензол = 0,4 моль/моль и времени реакции 150 мин. В данных условиях селективность образования *в*-ББ составляет выше 94 % при полной конверсии алкена (таблица 5).

Таблица 5 – Состав реакционной массы процесса алкилирования бензола бутеном-1. Температура 110 °С, соотношение бутен/бензол = 0,4 моль/моль

Время реакции, мин	Содержание продуктов реакции, мол. %					Конверсия бензола, мол. %	Селектив ность образова- ния <i>o</i> -ББ, %
	бензол	<i>o</i> -ББ	ИББ	<i>o</i> -ди- <i>o</i> -ББ	<i>n</i> -ди- <i>o</i> -ББ		
30	83,02	16,77	0,0	0,00	0,20	16,9	98,8
60	82,08	17,26	0,01	0,11	0,55	17,9	96,3
90	79,51	19,44	0,04	0,21	0,80	20,5	94,9
120	70,21	28,39	0,08	0,25	1,05	20,8	95,4
150	65,01	33,06	0,10	0,65	1,16	34,9	94,5

Как видно из представленных выше данных, процесс алкилирования бензола бутеном-1 на сульфокатионите Amberlyst 36 Dry позволяет получить преимущественно *o*-ББ при следовых количествах ИББ. В указанных условиях (температура 110 °С, время реакции 150 мин, соотношение реагентов бутен/бензол = 0,4 моль/моль) конверсия бензола составляет около 35 %, выход *o*-ББ является равновесным в пересчете на продукты реакции (рисунок 31).

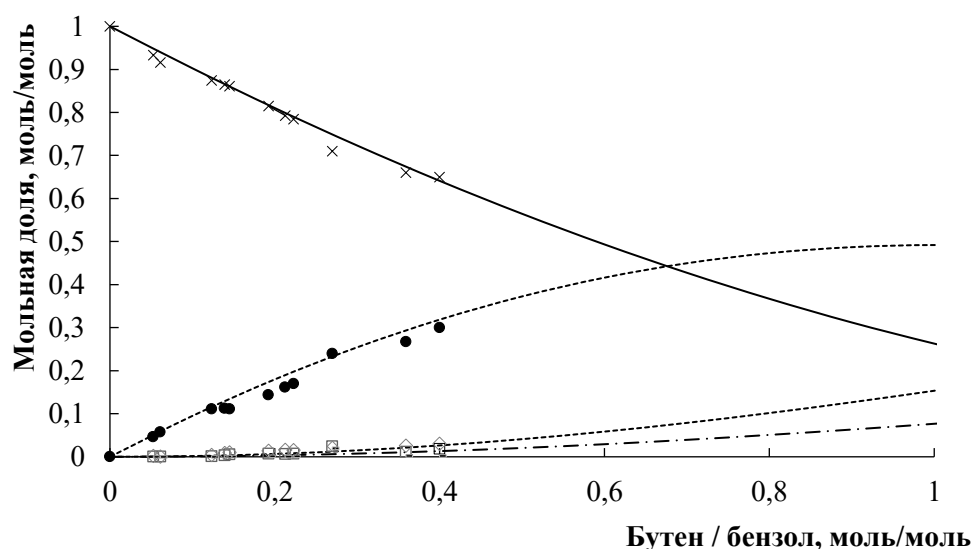


Рисунок 31 – Экспериментальные данные по алкилированию бензола бутеном-1. Температура 110 °С. Линии – равновесные концентрации, точки – экспериментальные данные:

× – бензол; ● – *втор*-бутилбензол; ◇ – *о*-ди-*втор*-бутилбензол;  
□ – *п*-ди-*втор*-бутилбензол

Таким образом, в настоящей работе рассмотрены закономерности алкилирования бензола бутиловыми спиртами в присутствии концентрированной серной кислоты. Установлено, что реакцией алкилирования бензола бутанолом-2 при мольном соотношении реагентов бензол : спирт :  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 3 : 1 : 3$ , температуре 70 °С и продолжительности процесса 4 ч удастся получить *в*-ББ с выходом около 40 % при конверсии бензола 33 %. Повысить выход целевого продукта становится возможным благодаря замене алкилирующего агента на бутанол-1. При проведении реакции в тех же условиях, что и с использованием вторичного спирта, выход *в*-ББ повышается до 82 %. При этом содержание побочных продуктов реакции снижается примерно в 6 раз. Алкилирование бензола бутиленовой фракцией в присутствии гетерогенного катализатора A-36 Dry позволяет синтезировать *в*-ББ с селективностью 95 %. Все вышеизложенное создает реальную основу

для дальнейшей разработки гидропероксидного способа получения МЭК совместно с фенолом.

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

#### 3.2.1 Изучение влияния основных технологических параметров на процесс жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола

Ключевой стадией разрабатываемого метода, от которой зависит эффективность всего процесса, является жидкофазное окисление *в*-ББ до его гидропероксида:

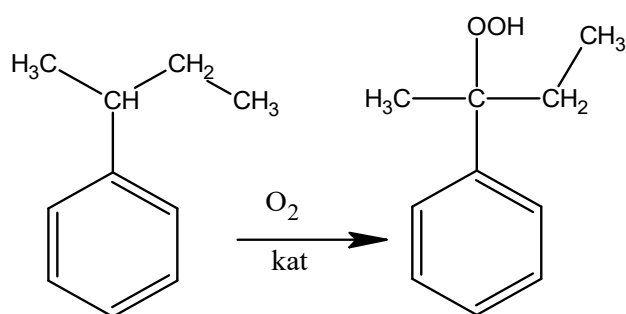


Рисунок 32 – Реакция аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола

Первоначально исследования закономерностей аэробного жидкофазного окисления *в*-ББ были направлены на изучение его самопроизвольного окисления при взаимодействии с кислородом (т.н. процесс «автоокисление») при температуре 140 °С с отбором проб каждые 10 мин и их анализом на предмет содержания ГП в продуктах окисления. Полученные результаты показали, что окисление *в*-ББ в отсутствие каких-либо добавок протекает крайне медленно: так, за один час реакции удастся накопить не более 2 мас. % гидропероксида (таблица 6) [116, 179].

Таблица 6 – Влияние продолжительности реакции на процесс самопроизвольного окисления *втор*-бутилбензола и изопропилбензола. Температура 140 °С

Время реакции, мин	Содержание ГП в продуктах реакции, мас. %		Селективность образования ГП, %	
	ГП <i>в</i> -ББ	ГП ИПБ	ГП <i>в</i> -ББ	ГП ИПБ
10	0,3	2,6	90,3	88,5
30	0,9	7,1	90,0	87,8
60	2,0	20,0	88,9	79,4

Для сравнения реакционной способности *в*-ББ в процессе его жидкофазного окисления были проведены дополнительные исследования данной реакции относительно схожего по сравнению со *в*-ББ изопропилбензола. Установлено, что для самоускоряющегося процесса автоокисления характерно наличие индукционного периода, который в случае окисления *в*-ББ является более продолжительным. Что же касается ИПБ, то данный углеводород при температуре 140 °С окисляется в 10 раз быстрее близкого ему по строению *в*-ББ (за 60 минут реакции содержание ГП ИПБ достигает 20 мас. %) [179].

В промышленности окисление алкилароматических углеводородов осуществляется в присутствии инициаторов окисления, в качестве которых выступают гидропероксиды [48]. В этой связи для повышения конверсии и скорости окисления *в*-ББ был изучен процесс гидропероксидного инициированного окисления данного углеводорода в присутствии гипериза в интервале температур 130-150 °С. Также для сравнения были проведены эксперименты по окислению ИПБ в аналогичных условиях (рисунок 33).

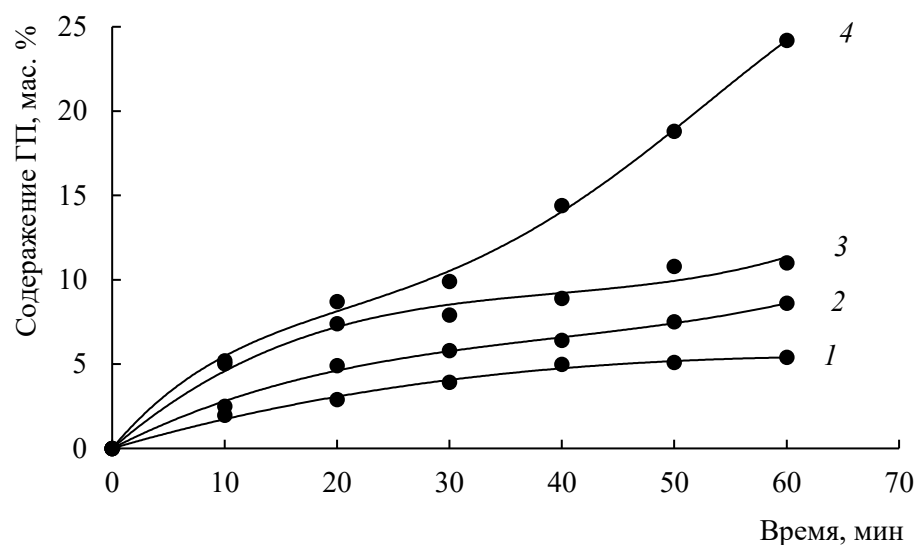


Рисунок 33 – Закономерности аэробного жидкофазного инициированного окисления *втор*-бутилбензола (1-3) и изопропилбензола (4) до гидропероксида. Инициатор – гипериз, содержание инициатора 2 мас. % от загрузки углеводорода.

Температура, °С: 1 – 130; 2, 4 – 140; 3 – 150

Установлено, что инициированное окисление *в*-ББ протекает с большей эффективностью по сравнению с автоокислением. Так, при температуре 130 °С за 1 ч реакции удается получить оксидат с содержанием ГП *в*-ББ около 5 мас. %. Последующее повышение температуры на каждые 10 °С способствует увеличению конверсии углеводорода, численное значение которой может достигать 12 % при 150 °С и 60 мин реакции (таблица 7) [179].



Таблица 7 – Влияние температуры и продолжительности реакции на процесс аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола в присутствии гидропероксида изопропилбензола в качестве инициатора. Содержание инициатора 2 мас. % от загрузки углеводорода

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, %
130	30	3,9	89,4	4,4
	60	5,4	88,9	6,1
140	30	5,8	88,2	6,6
	60	8,6	87,4	9,8
150	30	7,9	87,6	9,0
	60	11,0	86,9	12,3

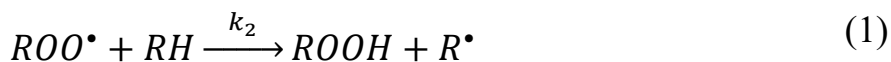
Однако, несмотря на успешную попытку увеличения показателей скорости окисления и конверсии *в*-ББ, в сравнении с инициированным окислением ИПБ, окисление *в*-ББ протекает в 2,5-3 раза медленнее. Так, если при температуре 140 °С за 40 мин реакции удастся накопить 6,2 мас. % ГП *в*-ББ, то в этих же условиях содержание ГП ИПБ достигает 14,4 мас. % (рисунок 33, кривая 4).

### **3.2.2 Оценка относительной реакционной способности *втор*-бутилбензола в реакции жидкофазного окисления**

Приведенные выше сравнительные результаты жидкофазного окисления *в*-ББ и его ближайшего гомолога ИПБ, свидетельствуют о существенном различии в реакционной способности указанных углеводородов. В связи с этим были проведены исследования, направленные на более точную оценку реакционной способности ИПБ и *в*-ББ в процессе окисления. Эксперимент

проводили при температуре 50 °С в присутствии АИБН, концентрация которого варьировалась от  $2 \cdot 10^{-8}$  до  $10^{-7}$  моль/л. Данный инициатор отвечает всем требованиям, предъявляемым к проведению кинетических исследований изучаемого процесса: часть радикалов, образующихся в результате распада АИБН, инициирует окисление по радикально-цепному механизму, скорость инициирования постоянна на протяжении всего эксперимента, при нормальных условиях инициатор находится в твердом состоянии и легко очищается от примесей методом перекристаллизации [180].

Исходя из представлений о радикально-цепном механизме реакции окисления ААУ, протекание данного процесса характеризуется наличием стадий продолжения цепи (1) и ее квадратичного обрыва (2):



В случае большой длины цепи и установления квазистационарной концентрации свободных радикалов скорость окисления может быть представлена в следующем виде [124]:

$$W_0 = \sqrt{W_i} \cdot [RH] \cdot \frac{k_2}{\sqrt{2k_6}} \quad (3)$$

где  $W_0$  – скорость окисления,  $W_i$  – скорость инициирования,  $k_2$  – константа скорости продолжения цепи,  $k_6$  – константа скорости квадратичного обрыва цепи.

По методике, описанной в экспериментальной части настоящей работы, на волюметрической установке были определены численные значения скорости инициирования ( $W_i$ ) и скорости окисления ( $W_0$ ), а также получены кинетические кривые окисления ИПБ и *в*-ББ в присутствии АИБН при температуре 50 °С, представленные на рисунке 34.

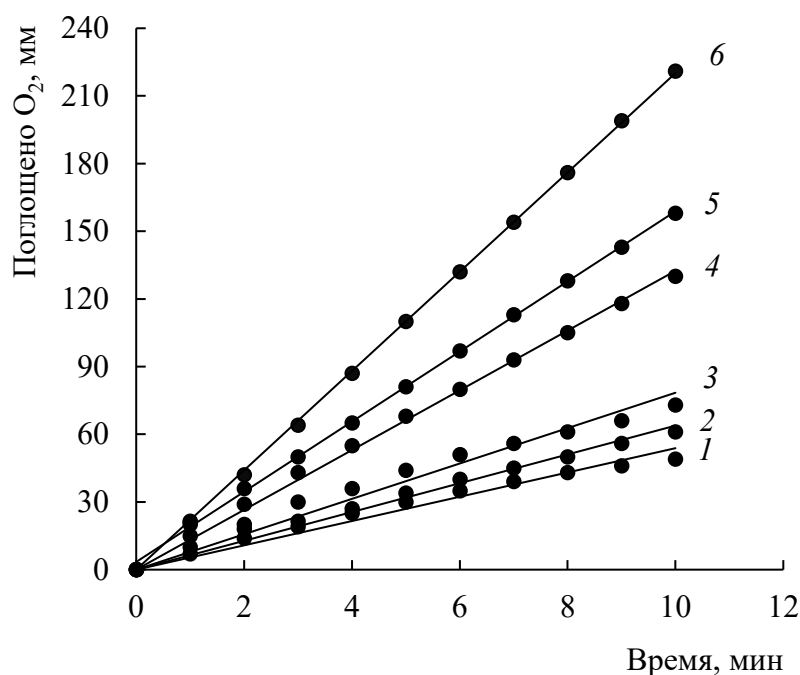


Рисунок 34 – Кинетические закономерности инициированного окисления *втор*-бутилбензола (1-3) и изопропилбензола (4-6). Температура 50 °С.

Содержание АИБН, моль/л: 1,4 – 0,0091; 2,5 – 0,0227; 3,6 – 0,0455

На основании полученных экспериментальных данных с использованием уравнения (3) определен 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 ААУ в процессе жидкофазного окисления. Численные значения обсуждаемых параметров представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Кинетические параметры инициированного окисления изопропилбензола и *втор*-бутилбензола. 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

Продолжение таблицы 8

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 $^{-1}$	$(k_2/\sqrt{2k_6}) \cdot 10^3$
<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

На основании представленных в таблице 8 данных получена зависимость скорости окисления ИПБ и *в*-ББ от концентрации инициатора (рисунок 35), свидетельствующая о прямой пропорциональности между скоростью реакции и квадратным корнем из концентрации инициатора (или скорости инициирования), что позволяет сделать вывод о правомерности уравнения (3), используемого при расчете параметра  $(k_2/\sqrt{2k_6})$ .

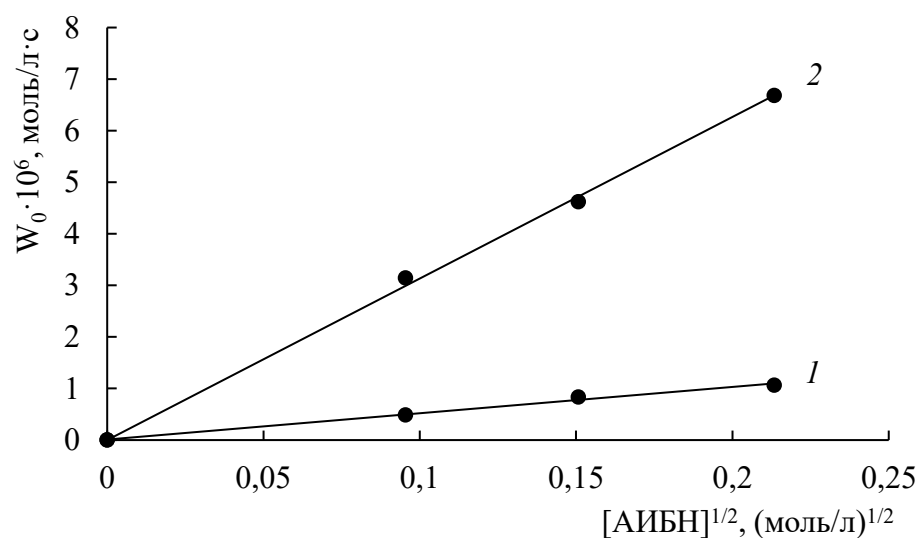


Рисунок 35 – Зависимость скорости окисления *втор*-бутилбензола (1) и изопропилбензола (2) от квадратного корня концентрации инициатора.

Температура 50 °С

Как видно из данных таблицы 8 и рисунка 35, *в*-ББ обладает более низкой реакционной способностью по сравнению с ИПБ примерно в 5-6 раз, что согласуется с полученными ранее экспериментальными данными по окислению *в*-ББ и ИПБ в одних и тех же условиях. По-видимому, такая разница в окислительной способности исследуемых углеводородов обусловлена стерическими препятствиями, возникающими при увеличении алкильного заместителя в ароматическом кольце на один атом углерода, что в свою очередь затрудняет подход кислорода к *трет*-С-атому.

### 3.2.3 Интенсификация процесса жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола

Интенсифицировать процесс окисления *в*-ББ становится возможным благодаря использованию органического катализатора *N*-ГФИ, эффективность которого в процессах окисления алкилароматических углеводородов доказана в большом количестве работ [129-134, 158-161]. К преимуществам применения данного соединения можно отнести его нетоксичность, относительно простую методику синтеза на основе доступного исходного сырья, а также высокую эффективность *N*-ГФИ по отношению к различным типам субстратов [116, 140-147]. Кроме того, установлено, что использование *N*-ГФИ позволяет существенно повысить конверсию подвергаемого окислению углеводорода, а также достичь высокой селективности образования соответствующего гидропероксида [116, 148-151].

Изучение влияния температуры, продолжительности реакции и содержания катализатора на процесс аэробного жидкофазного окисления *в*-ББ было проведено в интервале температур 120-160 °С при содержании катализатора от 1 до 4 мас. % от загрузки углеводорода. Полученные результаты представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Влияние температуры и содержания *N*-гидроксифталимида на процесс образования гидропероксида *втор*-бутилбензола

Темпе- ратура, °С	Время реакции, мин	Содержание <i>N</i> -ГФИ, мас. %	Содержание ГП <i>в</i> -ББ в продуктах реакции, мас. %	Селективность образования ГП <i>в</i> -ББ, %	Конверсия <i>в</i> -ББ, %
120	40	2,0	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
130	20	1,0	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

Из данных, представленных в таблице 9 и на рисунке 36 видно, что повышение температуры способствует накоплению гидропероксида в продуктах реакции. Так, например, за 40 мин при температуре 130 °С концентрация ГП в продуктах окисления составляет около 17 мас. % при конверсии *в*-ББ 18 % и селективности образования ГП 97,2 %. При увеличении температуры всего лишь на 10 °С за те же 40 мин содержание ГП *в*-ББ увеличивается до 32 мас. %, при этом селективность его образования по-прежнему остается довольно высокой. Дальнейшее повышение температуры (150-160 °С и выше) приводит к резкому снижению содержанию ГП *в*-ББ, а также селективности его образования, численное значение которой может достигать и 90 %, ввиду накопления в реакционной массе большого количества побочных продуктов, образующихся в результате термического распада гидропероксида [116, 179].

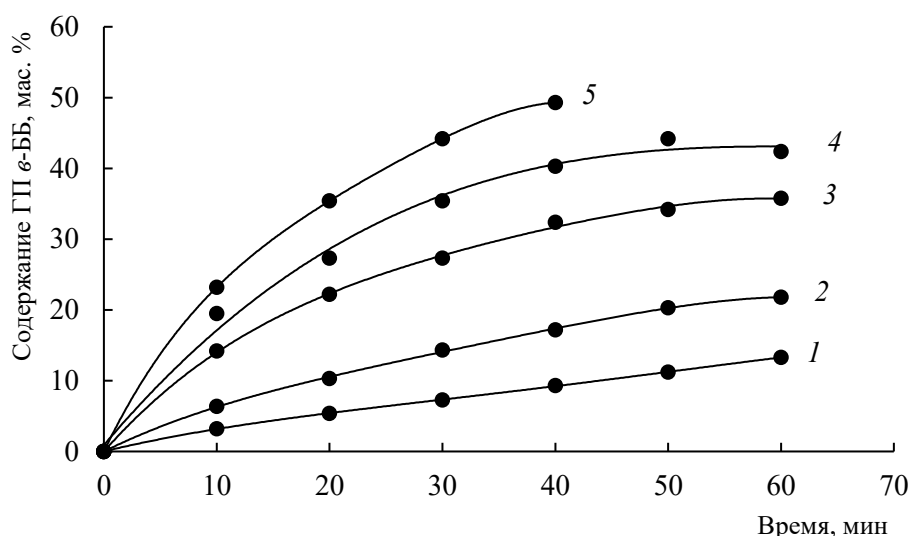


Рисунок 36 – Закономерности аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола до гидропероксида.

Содержание *N*-гидроксифталимида 2 мас. %.

Температура, °C: 1 – 120; 2 – 130; 3 – 140; 4 – 150; 5 – 160

Результаты влияния концентрации *N*-ГФИ (рисунок 37) на процесс окисления *в*-ББ, показали, что увеличение содержания катализатора приводит к повышению содержания ГП *в*-ББ в продуктах реакции. Особенно это заметно при повышении концентрации *N*-ГФИ с 1 до 2 мас. % от загрузки углеводорода. Так, при 130 °C за 20 мин реакции в присутствии 1 мас. % *N*-ГФИ удастся накопить ГП до 8 мас. %. Увеличение содержания катализатора на один процент приводит к повышению скорости окисления *в*-ББ в 1,3 раза. Дальнейшее повышение концентрации *N*-ГФИ (3-4 мас. % и далее) не является целесообразным ввиду незначительного повышения содержания ГП при тех же показателях селективности процесса [116, 179].

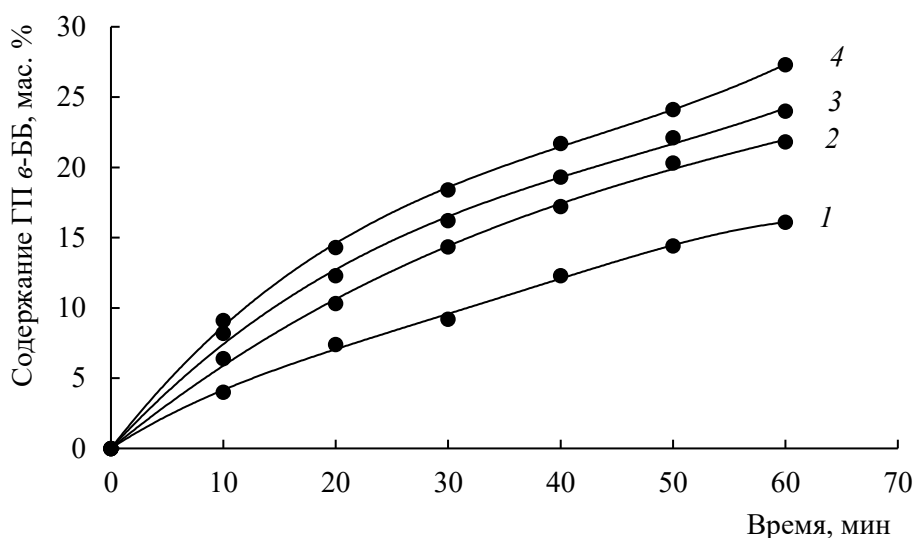


Рисунок 37 – Влияние содержания катализатора на процесс аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола до гидропероксида.

Температура 130 °С.

Содержание катализатора, мас. %: 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 3,0; 4 – 4,0

Таким образом, при проведении процесса окисления *в*-ББ при температуре 130-140 °С и концентрации катализатора *N*-ГФИ 2 мас. % за 1 ч реакции представляется возможным получить ГП *в*-ББ с содержанием от 22 до 35 мас. % и селективностью около 94-97 % [116, 179].

При охлаждении оксидата до комнатной температуры содержащийся в продуктах окисления *N*-ГФИ выпадает в осадок и может быть с легкостью выделен из реакционной массы фильтрованием под вакуумом; при этом потери катализатора составляют не более 5 %. Установлено, что состав и качественные характеристики данного соединения в ходе реакции не изменяются ( $T_{пл} = 231-232$  °С). Это доказано и сравнением ИК-спектров образцов свежего (неиспользованного) и выделенного после реакции катализатора (рисунок 38) [179].



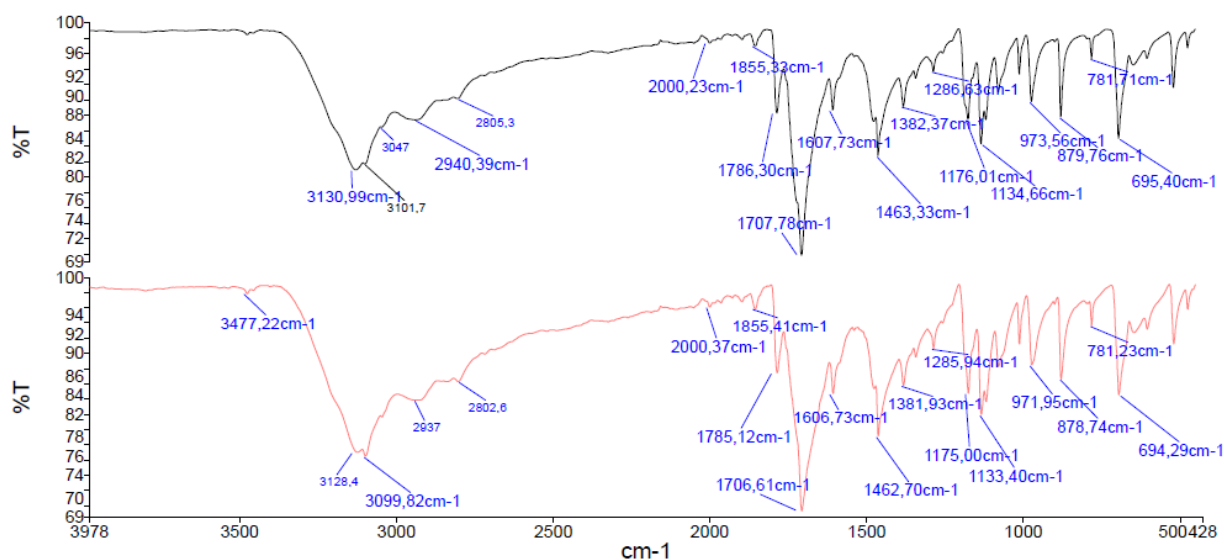


Рисунок 38 – Сопоставление ИК-спектров *N*-гидроксифталимида:  
черная линия – повторно использованный катализатор; красная – свежий

Данное обстоятельство позволяет сделать предположение о возможности многократного использования *N*-ГФИ в процессе окисления *в*-ББ. В связи с этим была проведена серия экспериментов по его повторному использованию, результаты которой представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Повторное использование *N*-гидроксифталимида в процессе аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола. Температура 140 °С, содержание катализатора 2 мас. %, время реакции 40 мин

Цикл работы катализатора	Содержание ГП <i>в</i> -ББ в продуктах реакции, мас. %	Селективность образования ГП <i>в</i> -ББ, %
1	32,4	95,5
2	32,2	95,4
3	32,6	95,5
4	32,6	95,6
5	32,3	95,3

Установлено, что каталитическая активность *N*-ГФИ в процессе окисления *в*-ББ до его гидропероксида не снижается в течение, как минимум, пяти циклов.

Эффективность использования *N*-ГФИ в качестве катализатора в процессе окисления *в*-ББ обусловлена его вовлечением в цепь свободно-радикальных превращений исходного углеводорода, когда в результате отрыва атома водорода О-Н-связь в молекуле *N*-ГФИ расщепляется с образованием *N*-оксифталиимидного радикала, который проявляет электрофильный характер и может вновь превращаться в молекулу *N*-ГФИ, образуя при этом углеводородный радикал. Последний при взаимодействии с молекулярным кислородом генерирует гидропероксидный радикал, инициирующий цепную реакцию и завершающий процесс каталитического окисления углеводородов (рисунок 39) [179].

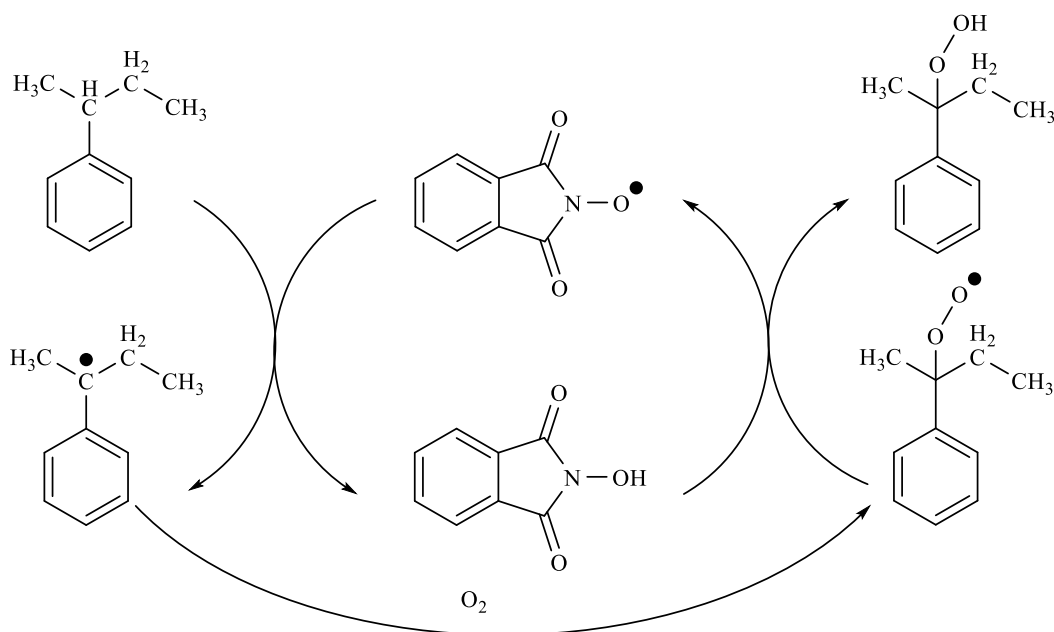
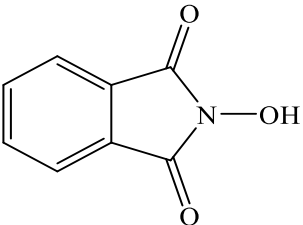
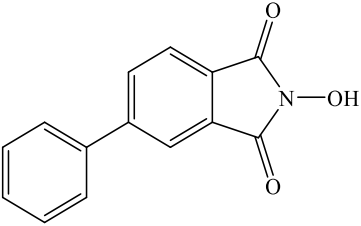
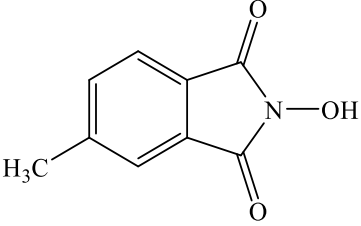
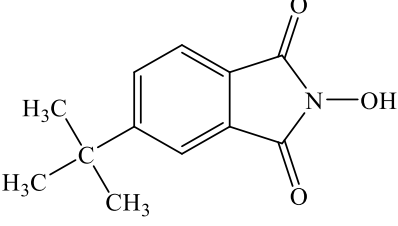


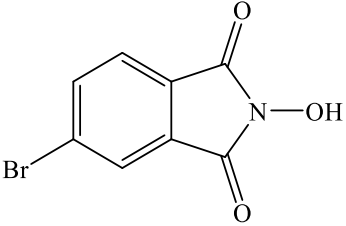
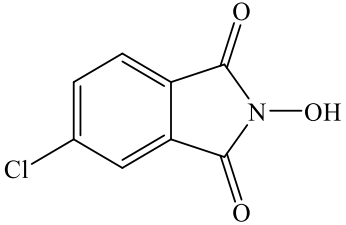
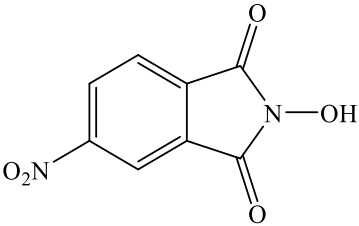
Рисунок 39 – Схема каталитического окисления *втор*-бутилбензола в присутствии *N*-гидроксифталиимида

Повысить технологические показатели процесса окисления *в*-ББ становится возможным благодаря использованию производных *N*-ГФИ, содержащих в ароматическом кольце различные заместители (таблица 11).

Таблица 11 – Содержание гидропероксида *втор*-бутилбензола в продуктах реакции аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола в зависимости от структуры *N*-гидроксифталиимидного катализатора. Температура 140 °С, содержание катализатора 2 мас. % от загрузки углеводорода, время реакции 40 мин

Катализатор	Структура катализатора	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		32,4	95,5	33,9
4-фенил- <i>N</i> -ГФИ		35,9	94,8	37,9
4-метил- <i>N</i> -ГФИ		39,4	93,2	42,3
4- <i>трет</i> -бутил- <i>N</i> -ГФИ		40,1	92,9	43,2

Продолжение таблицы 11

Катализатор	Структура катализатора	Содержание ГП <i>o</i> -ББ в продуктах реакции, мас. %	Селективность образования ГП <i>o</i> -ББ, %	Конверсия <i>o</i> -ББ, %
4-Br- <i>N</i> -ГФИ		23,9	93,7	25,5
4-Cl- <i>N</i> -ГФИ		20,8	94,3	22,1
4-NO <sub>2</sub> - <i>N</i> -ГФИ		14,0	97,7	14,3

Как видно из представленных выше данных, фенильный и метильный производные *N*-ГФИ обладают большей каталитической активностью по сравнению с незамещенным *N*-ГФИ. Так, например, в присутствии 4-фенил-*N*-ГФИ при температуре 140 °С за 20 мин реакции удастся накопить ГП *o*-ББ больше, в сравнении с использованием *N*-ГФИ в тех же условиях [179] (рисунок 40)

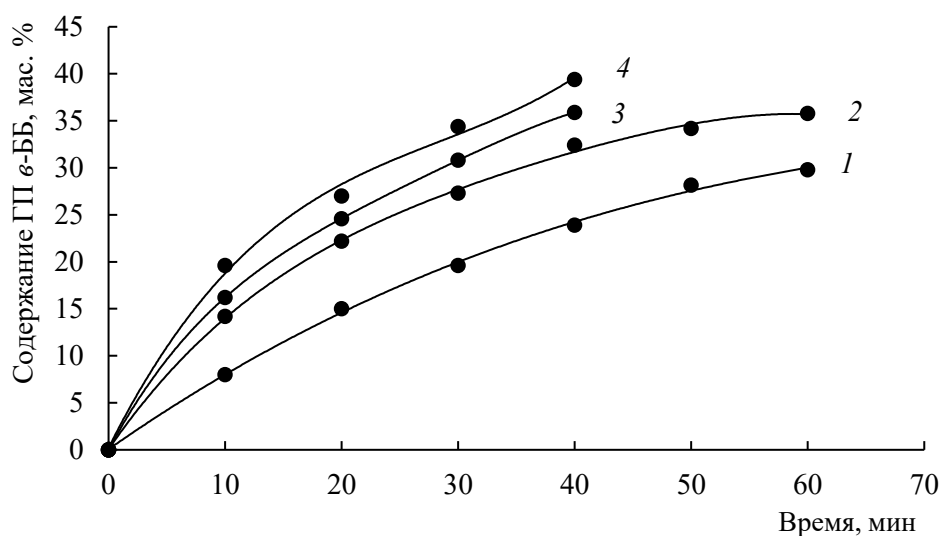
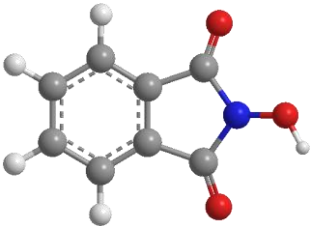
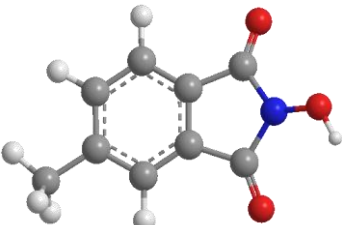
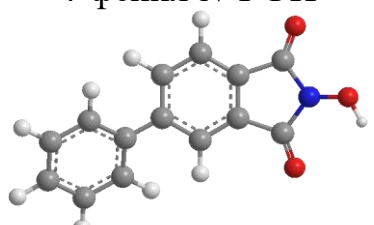
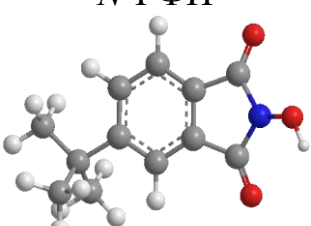
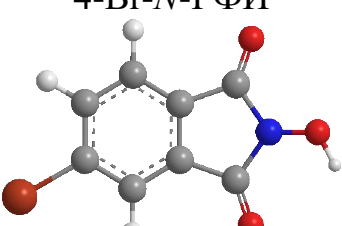


Рисунок 40 – Влияние структуры катализатора на процесс аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола. Температура 140 °С, содержание катализатора 2 мас. %.

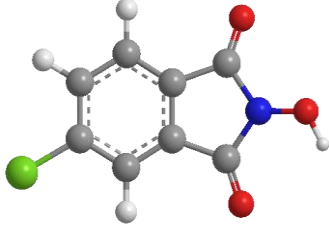
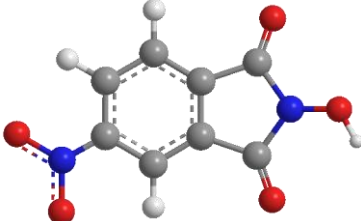
Катализатор: 1 – 4-Br- *N*-гидроксифталиимид;  
 2 – *N*-гидроксифталиимид; 3 – 4-фенил-*N*-гидроксифталиимид;  
 4 – 4-метил-*N*-гидроксифталиимид

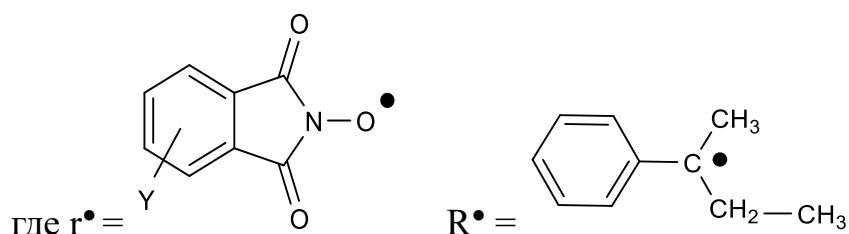
Определенный интерес вызывает прогнозирование каталитической активности фталиимидных соединений в процессе жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов. В качестве альтернативы существующим методам, основанным на расчете энергии Гиббса [162] и прочности NO-Н-связи [181], возможен расчет энергии однократно занятых молекулярных орбиталей (ОЗМО) с применением полуэмпирического неограниченного метода Хартри-Фока (PM7) [111]. Для этого в программном комплексе МОРАС 2016 были рассчитаны численные значения ОЗМО радикалов углеводорода ( $E_{\text{ОЗМО}}(R^\bullet)$ ) и катализатора ( $E_{\text{ОЗМО}}(r^\bullet)$ ). Результаты представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Численные значения  $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$  в зависимости от структуры *N*-гидроксифталиимидного соединения для реакции аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола, а также содержание гидропероксида в продуктах реакции. Температура 140 °С, содержание катализатора 2 мас. % от загрузки углеводорода, время реакции 40 мин

Катализатор	$E_{\text{ОЗМО}}(r^{\bullet})$ , эВ	$E_{\text{ОЗМО}}(R^{\bullet})$ , эВ	$\Delta E_{\text{ОЗМО}}$ , эВ
<i>N</i> -ГФИ 	-9,68	-8,00	1,68
4-метил- <i>N</i> -ГФИ 	-9,61		1,61
4-фенил- <i>N</i> -ГФИ 	-9,63		1,63
4-трет-бутил- <i>N</i> -ГФИ 	-9,56		1,56
4-Br- <i>N</i> -ГФИ 	-9,84		1,84

Продолжение таблицы 12

Катализатор	$E_{\text{ОЗМО}}(r^{\bullet})$ , эВ	$E_{\text{ОЗМО}}(R^{\bullet})$ , эВ	$\Delta E_{\text{ОЗМО}}$ , эВ
4-Cl- <i>N</i> -ГФИ 	-9,86	-8,00	1,86
4-NO <sub>2</sub> - <i>N</i> -ГФИ 	-10,01		2,01



Предлагаемый в работе метод оценки каталитической активности *N*-ГФИ и его производных был апробирован на широком спектре ААУ. Так, в качестве испытуемых соединений были использованы ИПБ, 4-изопропил-*o*-ксилол и *n*-*трет*-бутилкумол. Рассчитаны величины  $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$  для указанных углеводородов в процессе окисления, катализируемом *N*-ГФИ и некоторыми его замещенными; результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Значения  $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$  в зависимости от структуры *N*-гидроксифталиimidного катализатора и углеводорода [182]

Катализатор	$\Delta E_{\text{ОЗМО}}$ , эВ		
	Изопропилбензол	4-Изопропил- <i>o</i> -ксилол	<i>n</i> - <i>трет</i> -Бутилкумол
<i>N</i> -ГФИ	1,45	1,90	2,30
4-метил- <i>N</i> -ГФИ	1,37	1,83	2,00
4-Cl- <i>N</i> -ГФИ	1,61	2,08	2,60

Установлено, что все исследуемые в работе *N*-гидроксифталиимидные соединения (таблица 12) обладают каталитической активностью в процессе аэробного жидкофазного окисления *в*-ББ, поскольку рассчитанные значения  $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$  находятся в интервале от 0 до 4 эВ [183, 184]. При этом чем меньше численное значение величины  $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$ , тем легче происходит захват углеводородного радикала, а следовательно, эффективнее протекает инициирование цепи в ходе окислительных превращений углеводорода [182, 184]. Полученные расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными, что позволяет сделать вывод о правомерности и достоверности использования метода Хартри-Фока для оценки и прогнозирования каталитических свойств соединений, применяемых в процессе окисления ААУ [111, 182].

Из данных, представленных в таблице 12, видно, что *N*-гидроксифталиимидные соединения, содержащие в своей структуре электронодонорные заместители (например, 4-метил-*N*-ГФИ или 4-*трет*-бутил-*N*-ГФИ) характеризуются низкими значениями разности энергий ОЗМО и обладают высокой каталитической активностью по сравнению с *N*-ГФИ и его производными, содержащими электроноакцепторные группы. Полученные экспериментальные (таблица 11) и расчетные данные (таблица 12) хорошо согласуются между собой, о чем свидетельствует корреляционная зависимость, представленная на рисунке 41.



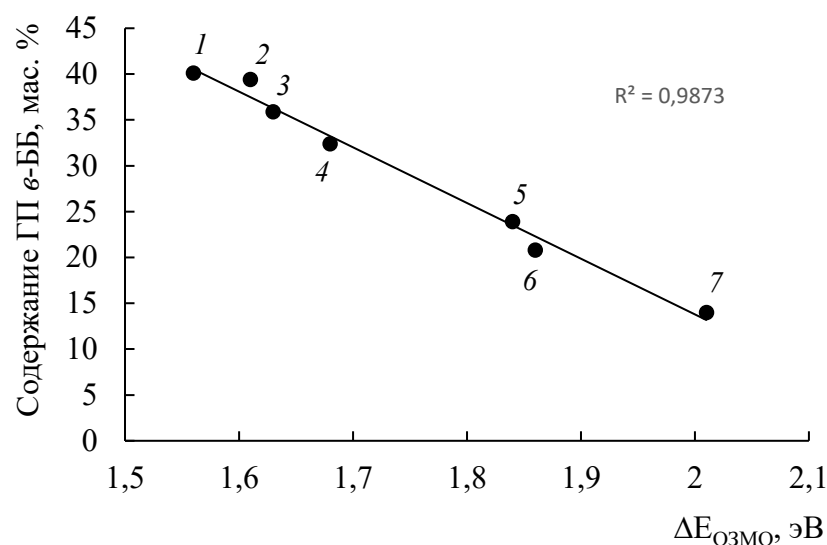
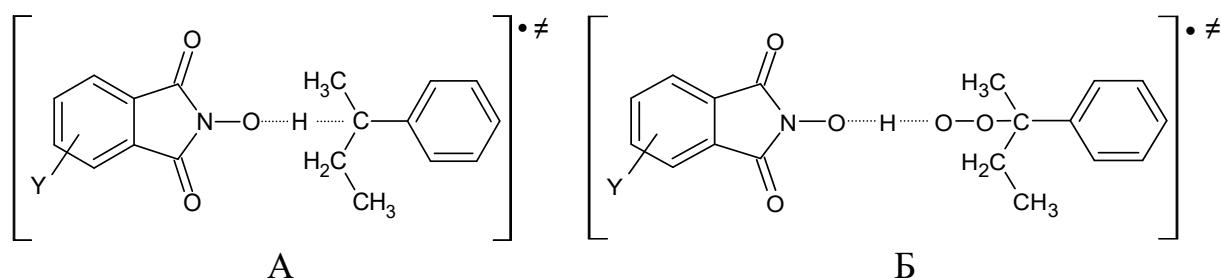


Рисунок 41 – Корреляционная зависимость между  $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$  и содержанием гидропероксида в продуктах жидкофазного аэробного окисления *втор-*бутилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида и его производных:  
 1 – 4-*трет*-бутил-*N*-гидроксифталимид; 2 – 4-метил-*N*-гидроксифталимид;  
 3 – 4-фенил-*N*-гидроксифталимид; 4 – *N*-гидроксифталимид;  
 5 – 4-Br-*N*-гидроксифталимид; 6 – 4-Cl-*N*-гидроксифталимид;  
 7 – 4-NO<sub>2</sub>-*N*-гидроксифталимид. Температура 140 °С, содержание катализатора 2 мас. %

Различная реакционная способность *N*-ГФИ и его производных объясняется исходя из возможности образования предреакционных комплексов между молекулой углеводорода и *N*-оксифталимидным радикалом (А), а также между пероксирадикалом углеводорода и молекулой катализатора (Б):



Электронодонорный заместитель, содержащийся в ароматическом ядре *N*-оксифталиимидного радикала, повышает спиновую плотность на атоме кислорода, в результате чего реакционная способность данного радикала и стабильность его комплекса возрастает. В то же время электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце снижают спиновую плотность на атоме кислорода и стабильность комплекса.

Однако, несмотря на высокую каталитическую активность производных *N*-гидроксифталимида, содержащих электронодонорные заместители, предпочтительнее проводить окисление алкилароматических углеводородов до их гидропероксидов в присутствии *N*-ГФИ в силу доступности исходного сырья, низкой стоимости и относительно простой технологии его получения [182].

Из литературы [118, 185] известно, что побочными продуктами окисления *в*-ББ являются бензойная кислота, ацетофенон, метилэтилфенилкарбинол, этилацетат и др. Упрощенно схему окислительных превращений *в*-ББ, приводящих к образованию побочных продуктов процесса окисления, можно представить в следующем виде (рисунок 42):

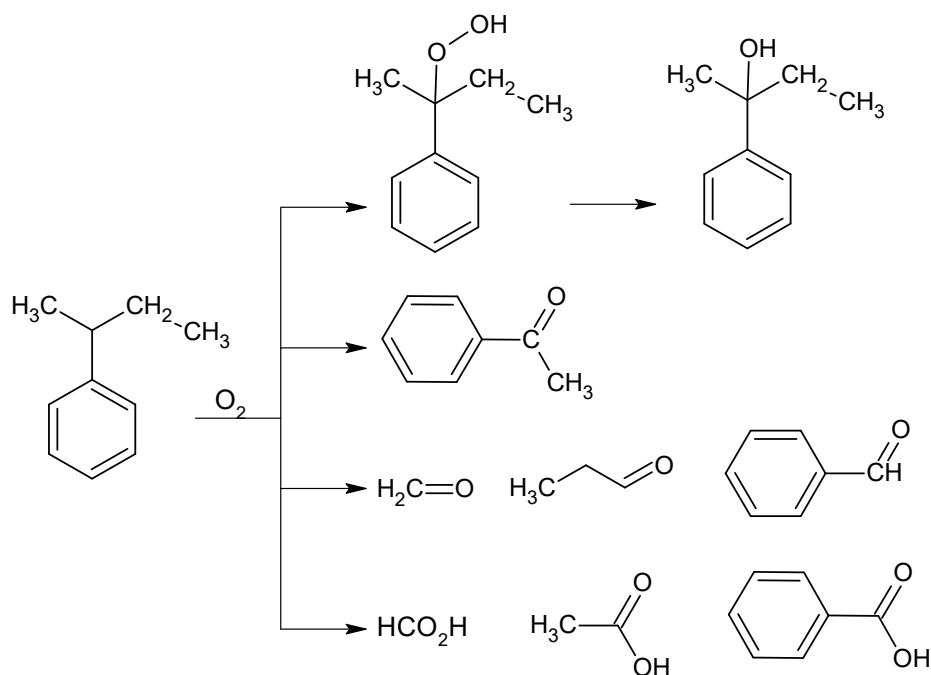


Рисунок 42 – Схема образования побочных продуктов процесса окисления

В случае осуществления процесса окисления *в*-ББ в промышленных условиях данные соединения будут содержаться в рециркулярном потоке *в*-ББ [48]. В этой связи важным является изучение влияния этих продуктов на процесс окисления *в*-ББ. Полученные результаты (таблица 14) показывают, что содержание даже малых количеств указанных соединений снижает содержание ГП *в*-ББ в продуктах окисления. Наибольшее влияние оказывают ацетофенон и метилэтилфенилкарбинол (МЭФК), увеличение содержания которых с 0 до 3 мас. % способствует снижению конверсии *в*-ББ на 10 %.

Таблица 14 – Влияние некоторых побочных продуктов окисления *втор*-бутилбензола на процесс образования гидропероксида *втор*-бутилбензола. Температура 140 °С, содержание катализатора *N*-гидроксифталимида 2 мас. % от загрузки углеводорода, время реакции 40 мин

Содержание примеси, мас. %	Содержание ГП <i>в</i> -ББ в продуктах реакции, мас. %	Селективность образования ГП <i>в</i> -ББ, %	Конверсия <i>в</i> -ББ, %
0,0	32,4	95,5	33,9
Ацетофенон			
1,0	27,4	91,0	30,1
2,0	24,3	89,8	27,1
3,0	20,7	88,7	23,3
Бензойная кислота			
1,0	29,8	91,7	32,5
2,0	25,7	89,7	28,6
3,0	23,4	87,6	26,7
Метилэтилфенилкарбинол			
1,0	27,3	89,9	30,4
2,0	25,2	87,6	28,8
3,0	21,6	86,8	24,9

Таким образом, в работе изучены основные закономерности реакции аэробного жидкофазного окисления *в*-ББ. Установлено, что самопроизвольное и инициированное окисление данного углеводорода протекает крайне медленно. Так, например, за 1 ч реакции при температуре 150 °С в присутствии гипериза в качестве инициатора удастся накопить ГП *в*-ББ с содержанием основного вещества не более 11 мас. % при конверсии сырья около 12 %. Такие параметры являются малоэффективными с технологической точки зрения. Установлено, что на селективность процесса большое влияние оказывают и побочные продукты, в частности, наибольшее значение имеют ацетофенон и МЭФК. Повышению селективности образования ГП *в*-ББ способствует проведение реакции окисления в присутствии *N*-гидроксифталимидных катализаторов (*N*-ГФИ и его производных), эффективность повторного использования которых сохраняется на протяжении как минимум 5-6 циклов работы. Так, использование *N*-ГФИ в качестве каталитической добавки позволяет окислить *в*-ББ с конверсией 35-40 % за 40-50 мин реакции при температуре 140 °С и селективности образования соответствующего ГП выше 95 %. Установлено, что повысить данные показатели возможно путем замены катализатора *N*-ГФИ на его производные, содержащие в ароматическом кольце электронодонорные заместители.

### **3.2.4 Выделение гидропероксида *втор*-бутилбензола из продуктов аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола методом экстракции**

Среди большого разнообразия гидропероксидов алкилароматических углеводородов наиболее технически значимыми являются ГП ИПБ, являющийся промежуточным продуктом кумольной технологии совместного получения фенола и ацетона [110, 148], а также ГП этилбензола, используемый в «Халкон»-процессе синтеза стирола и оксида пропилена [40, 48]. Как самостоятельные соединения гидропероксиды применяются в качестве

окислителей в препаративном синтезе, например, при получении эпоксидов – компонентов многих композиционных материалов: пластмасс, красок, покрытий, клеев и герметиков [186-188]. Являясь сильными инициаторами радикальных реакций, ГП участвуют в процессах радикально-цепной полимеризации [189-192]. Кроме того, проведение реакции аэробного жидкофазного окисления ААУ в присутствии гидропероксидов в качестве инициаторов позволяет существенно интенсифицировать данный процесс [118, 193, 194].

Расширить области практического использования ГП ААУ возможно за счет ГП *в*-ББ, получаемого в качестве промежуточного продукта при синтезе МЭК и фенола гидропероксидным методом. Потребительские свойства данного соединения напрямую зависят от степени его чистоты, в связи с чем определенный практический интерес представляет процесс выделения ГП из продуктов окисления.

Наиболее простым способом с точки зрения промышленной реализации является выделение гидропероксида вакуумной ректификацией, суть которой заключается в полной или частичной отгонке непрореагировавшего исходного углеводорода из реакционной массы. Главным условием концентрирования гидропероксида таким методом является поддержание постоянной, относительно невысокой температуры с целью предотвращения термического распада гидропероксида, что достигается проведением процесса при пониженном давлении. В результате удастся получить продукт с содержанием основного вещества не более 65-75 % [124, 195]. Прежде всего, это связано с тем, что целевой гидропероксид образует с непрореагировавшим углеводородом азеотропную смесь [97].

Более эффективным методом, позволяющим извлечь более 70 % углеводорода, а также некоторое количество побочных продуктов окисления, является щелочная промывка полученного оксидата. При использовании 30 %-ного раствора щелочи гидропероксиды, являясь слабыми кислотами, образуют кристаллические соли, подвергаемые последовательному фильтрованию,

промыыванию органическими растворителями и водой [41]. Пропускание углекислого газа через растворы таких солей позволяет получить гидропероксиды с содержанием основного вещества более 95 % [196, 197]. Однако, несмотря на высокую эффективность данного метода, большой расход щелочи, высокие энергетические затраты, а также использование сложного и громоздкого фильтрационного оборудования сдерживают его реализацию в промышленности.

Альтернативным вышеизложенным методам выделения гидропероксидов может служить экстракционное концентрирование гидропероксида из оксидата водными растворами спиртов [192, 198].

В настоящей работе изучен процесс водно-спиртовой экстракции ГП *в*-ББ из продуктов аэробного жидкофазного окисления *в*-ББ.

В качестве экстрагентов были использованы метанол, этанол, изопропанол, диметилформамид (ДМФА), ацетон и ацетонитрил различных концентраций. Смесь экстрагента и реагента (продукты окисления *в*-ББ с содержанием ГП *в*-ББ 24 мас. %) подвергали непрерывному перемешиванию около одного часа при комнатной температуре. После чего реакционную смесь выдерживали до полного расслоения на делительной воронке, отбирая пробы для анализа на предмет содержания в них гидропероксида. Об эффективности процесса судили по численным значениям коэффициентов распределения гидропероксида в углеводородном и спиртовом слоях. Полученные данные представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Коэффициенты распределения гидропероксида *втор*-бутилбензола при его извлечении из продуктов реакции жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола различными растворителями. Содержание гидропероксида *втор*-бутилбензола в исходном реагенте 24 мас. %, температура 20 °С, соотношение по массе реагент : экстрагент = 1 : 1

Экстрагент	Коэффициент распределения ГП <i>в</i> -ББ при концентрации воды в растворителе, мас. %							
	0	10	15	20	25	30	35	40
Метанол	*	*	0,56	1,0	1,24	0,60	0,41	0,34
Этанол	*	*	0,47	0,67	1,17	0,52	0,36	0,20
Изопропанол	*	*	*	*	0,19	0,20	0,36	0,38
ДМФА	*	0,75	0,79	0,84	0,91	0,25	0,18	—
Ацетон	*	0,14	0,27	0,36	0,38	0,30	0,06	—
Ацетонитрил	*	*	0,20	0,35	0,61	0,63	0,28	—

\* – смесь не расслаивается;

– – экстракция не проводилась.

Как видно из приведенных в таблице 15 результатов, коэффициенты распределения ГП *в*-ББ изменяются в широких пределах в зависимости от природы растворителя и его концентрации. В случае применения чистых растворителей разделения реакционной смеси не наблюдалось. В этой связи для более селективного извлечения ГП к растворителям была добавлена вода, позволяющая регулировать взаимную растворимость компонентов фаз [192, 199]. Наиболее эффективным для извлечения ГП *в*-ББ оказался 75 %-ный раствор метанола, коэффициент распределения для которого равен 1,24. Наряду с ним, хорошее расслоение смеси реагента и экстрагента, а также высокая степень извлечения целевого соединения наблюдались при использовании 75 %-ных растворов этанола и ДМФА, коэффициенты распределения для которых составляют 1,17 и 0,91, соответственно.

Применение же изопропилового спирта и ацетона с целью извлечения ГП *в*-ББ нецелесообразно, ввиду их низкой экстрагирующей способности.

Поскольку при переходе от раствора метанола к растворам этанола и ДМФА одинаковой концентрации, коэффициент распределения меняется незначительно, для проведения дальнейших исследований был выбран 75 %-ный раствор этанола в силу его доступности, возможности снижения расхода спирта и облегчения регенерации.

Помимо природы растворителя и его концентрации, большое влияние на эффективность процесса экстракции оказывает количество экстрагента, взятого по отношению к оксидату. В этой связи была проведена серия экспериментов по определению оптимального соотношения реагент : экстрагент применительно к 75 %-ному раствору этанола. В качестве исследуемых были взяты соотношения по массе реагент : экстрагент = 1 : 0,5; 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3. Установлено, что снижение содержания экстрагента (соотношение 1 : 0,5) приводит к резкому уменьшению коэффициента распределения. Переход от соотношения реагент : экстрагент = 1 : 1 к 1 : 3, наоборот, незначительно сказывается на изменении численных значений коэффициента. В связи с этим, наиболее рационально в процессе экстракции ГП *в*-ББ использовать этанол при соотношении реагент : экстрагент = 1 : 1 по причине более эффективного извлечения целевого соединения и меньшего расхода спирта [192].

При аэробном жидкофазном окислении *в*-ББ в различных условиях (продолжительность реакции, температура, природа и концентрация различных каталитических систем), содержание ГП в продуктах реакции может варьироваться в широких пределах. Данное обстоятельство обуславливает необходимость проведения исследований, направленных на изучение влияния концентрации гидропероксида на степень его извлечения. Эксперименты проводились с реагентами, содержащими ГП *в*-ББ различной концентрации (от 10 до 24 мас. %), в качестве экстрагента был использован



75 %-ный раствора этанола, а соотношение реагент : экстрагент составило 1 : 1.

Таблица 16 – Изменение коэффициентов распределения в зависимости от содержания гидропероксида *втор*-бутилбензола в реагенте. Экстрагент – 75 %-ный этанол, температура 20 °С, соотношение по массе реагент : экстрагент = 1 : 1

Содержание ГП <i>в</i> -ББ, мас. %	Коэффициент распределения
24,0	1,17
14,0	0,95
10,0	0,90

Согласно результатам, приведенным в таблице 16, снижение содержания ГП в оксидате приводит к незначительному уменьшению численных значений коэффициента распределения, которые остаются достаточно высокими. Полученные данные доказывают возможность использования этилового спирта для эффективного извлечения ГП *в*-ББ и с меньшим его содержанием в продуктах жидкофазного окисления.

При однократном проведении экстракции ГП *в*-ББ 75 %-ным раствором этанола удастся извлечь не более 50-60 % целевого вещества. Для более полного его извлечения и разделения от непрореагировавшего углеводорода необходимо проведение нескольких ступеней экстракции свежими порциями экстрагента. С этой целью была проведена пятикратная экстракция ГП *в*-ББ 75 %-ным раствором этанола, по результатам которой составлен материальный баланс, представленный в таблице 17 [192].

Таблица 17 – Материальный баланс процесса пятикратной экстракции гидропероксида *втор*-бутилбензола из продуктов окисления *втор*-бутилбензола. Содержание гидропероксида в исходном реагенте 24 мас. %. экстрагент – 75 %-ный раствор этанола, температура 20 °С, соотношение реагент : экстрагент на каждой ступени экстракции 1 : 1

Компоненты	Молекулярная масса, г/моль	Загружено		Получено			
				рафинат		объединенный экстракт	
		г	мас. %	г	мас. %	г	мас. %
<i>в</i> -ББ	134,11	78,9	18,7	78,0	99,7	–	–
ГП <i>в</i> -ББ	166,10	13,9	3,3	0,2	0,3	13,5	4,0
этанол	46,07	260,0	61,5	–	–	259,0	75,8
вода	18,02	70,0	16,5	–	–	69,2	20,2
Потери	–	–	–	2,9			
Всего	–	422,8	100,0	78,2	100,0	341,7	100,0

После проведения пятиступенчатой экстракции из объединенного экстракта, содержащего целевой гидропероксид, этанол и воду, под вакуумом отгоняли последние два компонента при температуре 23-25 °С и остаточном давлении 15-30 мм рт. ст. При этом был получен концентрированный 95 %-ный ГП *в*-ББ, структура которого подтверждена методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектре (рисунок 43) полоса поглощения 3401 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям связи О-ОН; полосы 2973 и 2939 см<sup>-1</sup> характеризуют валентные колебания -CH<sub>3</sub> и -CH<sub>2</sub>-групп, соответственно; ароматическому кольцу соответствуют 1601 и 1496 см<sup>-1</sup>; деформационные колебания -CH<sub>2</sub> и -CH<sub>3</sub>-групп характеризуются 1447 и 1373 см<sup>-1</sup>; на монозамещение в бензольном кольце указывают полосы 785 и 698 см<sup>-1</sup>.

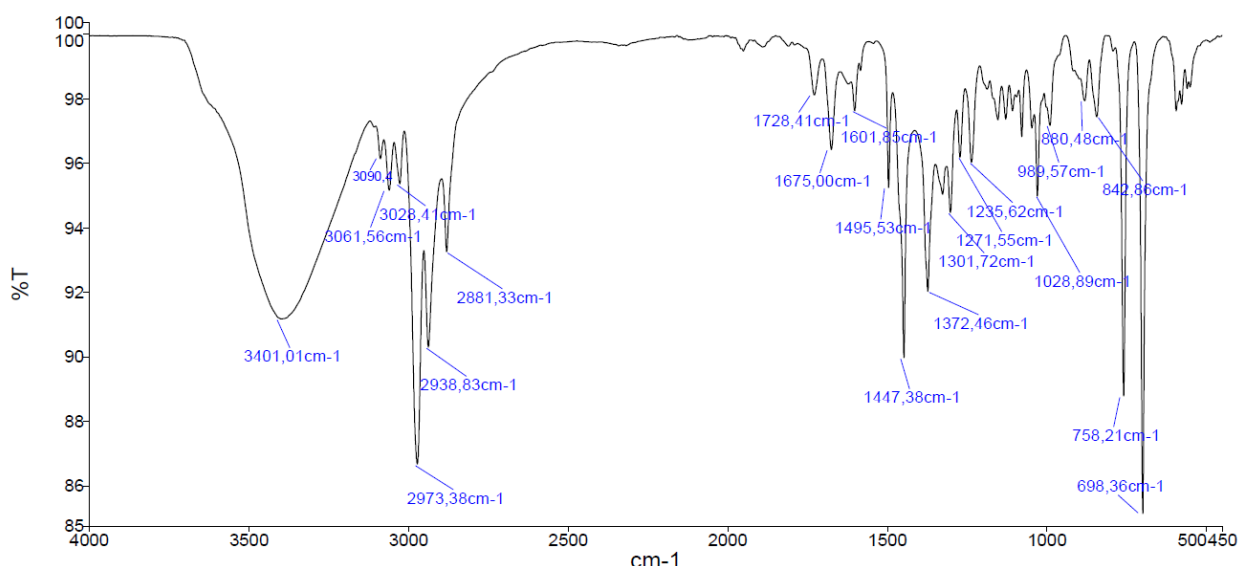


Рисунок 43 – ИК спектр 95 %-ного гидропероксида *втор*-бутилбензола, выделенного из продуктов окисления пятиступенчатой экстракцией 75 %-ным раствором этанола

*в*-ББ, отделенный от его гидропероксида, с содержанием основного вещества 98,6 % по данным газожидкостной хроматографии, может быть подвергнут повторному окислению. Для доказательства этого были проведены эксперименты по каталитическому окислению исходного *в*-ББ (с содержанием основного вещества 99,3 %) и полученного после экстракции в одних и тех же условиях [192]. Результаты представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Результаты жидкофазного аэробного окисления первоначально взятого *втор*-бутилбензола и выделенного после экстракции. Содержание *N*-гидроксифталимида 2 мас. % от загрузки углеводорода, время реакции 30 мин

Температура, °С	Номер опыта	Содержание ГП <i>в</i> -ББ, мас. %	Селективность образования ГП <i>в</i> -ББ, %	Конверсия углеводорода, %
130	1*	14,3	97,4	14,9
	2	13,8	97,0	14,2
140	1*	27,3	96,1	28,4
	2	26,7	95,8	27,9

\* – опыты проводились с первоначально взятым *втор*-бутилбензолом.

Как видно из таблицы 18, основные показатели окисления *в*-ББ, полученного после экстракции, сопоставимы с показателями процесса окисления первоначально взятого *в*-ББ. Наблюдаемое незначительное снижение конверсии и селективности процесса обусловлено наличием побочных продуктов, содержащихся в выделенном в ходе экстракции углеводороде (рисунки 44 и 45).

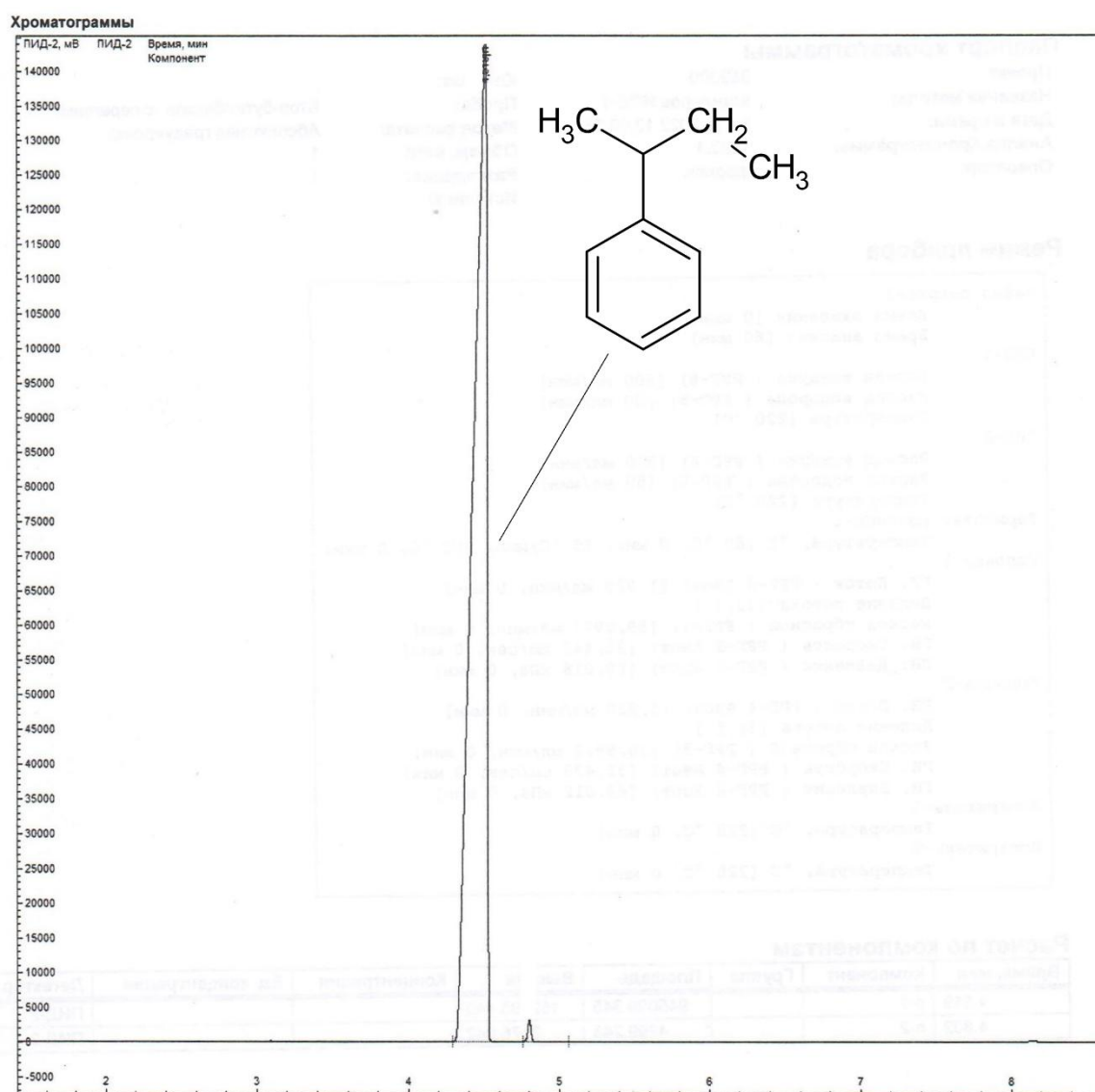


Рисунок 44 – Хроматограмма синтезированного *втор*-бутилбензола.

Содержание основного вещества 99,3 %

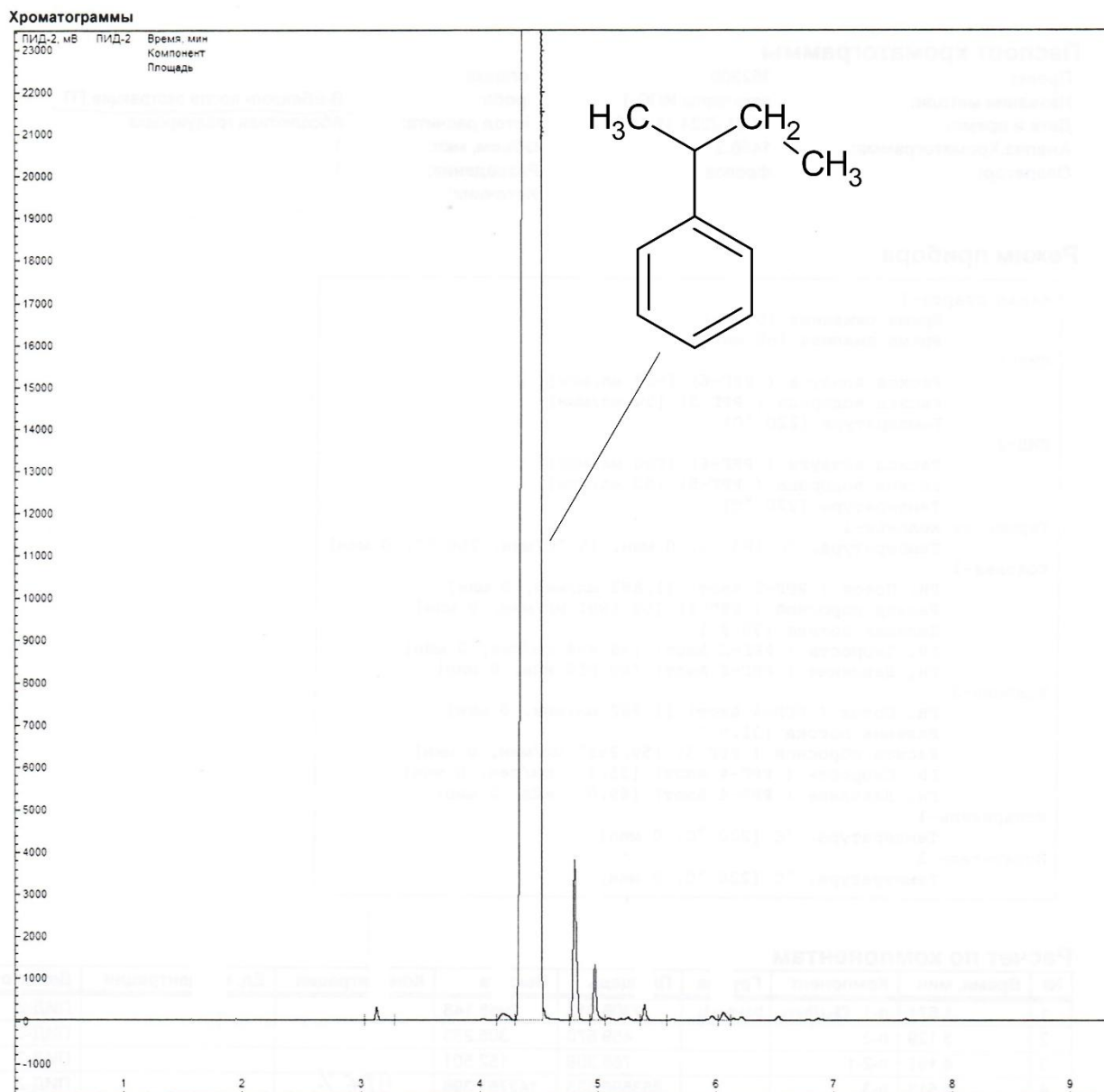


Рисунок 45 – Хроматограмма *втор*-бутилбензола, выделенного в процессе экстракции. Содержание основного вещества 98,6 %

Данное обстоятельство позволяет сделать вывод о возможности регенерации *в*-ББ и его возвращения на стадию окисления с сохранением высоких показателей конверсии и селективности образования гидропероксида [192].

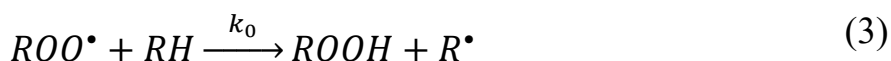
Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных доказана возможность селективного извлечения третичного ГП *в*-ББ из

продуктов жидкофазного аэробного окисления *в*-ББ методом спиртовой экстракции.

### 3.2.5 Исследование кинетических закономерностей процесса жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида

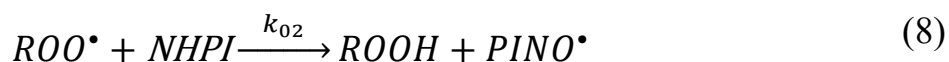
Ранее было установлено, что применение катализатора *N*-ГФИ в процессе окисления *в*-ББ позволяет существенно повысить скорость окисления данного углеводорода, а также селективность образования его ГП. В этой связи, изучение кинетических закономерностей окисления *в*-ББ до его третичного гидропероксида с использованием такого рода катализаторов является актуальной задачей.

Схему окислительных превращений углеводородов можно представить в виде следующих химических превращений (1)-(7):



Проведение процесса в присутствии *N*-ГФИ не изменяет общей схемы (1)-(7), однако, благодаря циклическому превращению молекулы катализатора в *N*-оксифталимидный радикал и обратно, происходит перераспределение стационарных концентраций всех радикалов. То есть, *N*-ГФИ и его радикал участвуют во всех стадиях цепного процесса [200].

Таким образом, молекула *N*-ГФИ перехватывает гидропероксидный радикал  $ROO^\bullet$ , в результате чего образуется *N*-оксифталиимидный радикал  $PINO^\bullet$  (8)-(9), продолжая развитие цепи:



В связи с уменьшением концентрации гидропероксидных радикалов  $[ROO^\bullet]$ , снижается вероятность квадратичного обрыва цепи с участием этого радикала. Именно эта реакция является основной в образовании побочных продуктов (4), и как следствие, селективность образования гидропероксида и скорость его накопления повышаются за счет иницилирующей способности радикала  $PINO^\bullet$ . Теоретические расчеты показали, что равновесие (10) должно быть смещено в сторону образования  $PINO^\bullet$  [201].



За основу математического моделирования процесса окисления *в*-ББ была взята известная и успешно апробированная кинетическая (математическая) модель окисления кумола [200], включающая в себя уравнения скоростей расходования углеводорода  $RH$  (11), образования соответствующего гидропероксида  $ROOH$  (12), а также выражение для концентрации гидропероксидных радикалов  $[ROO^\bullet]$  (13), исходя из условия, что скорость иницирования  $r_0$  равна скорости обрыва цепи. Ввиду того, процесс окисления проводится в присутствии катализатора *N*-ГФИ, в развитии цепного процесса участие принимает не только перекисный радикал  $ROO^\bullet$ , но и *N*-оксифталиимидный радикал  $PINO^\bullet$ . Поэтому уравнения расходования углеводорода (11) и накопления гидропероксида (12) дополняются составляющими, отражающими новые маршруты реакции [202]:

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

$$d[ROOH]/dt = (k_0[RH] + k_{02}[NHPI]) \cdot [ROO^\bullet] - k_1[ROOH] \quad (12)$$

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

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 (см. реакции 1-10)

Как показывает практика [203, 204], высокие значения селективности образования гидропероксидов (87-90 %) наблюдаются только при малых конверсиях исходного углеводорода. Однако, применение  $N$ -ГФИ даже при конверсии углеводорода порядка 40 % позволяет достичь селективности образования ГП до 92,3 %. В связи с тем, что анализ кинетических закономерностей расходования углеводорода и образования гидропероксида осложнен статистической погрешностью их определения, наиболее информативными данными являются закономерности образования не целевого продукта – гидропероксида, а побочных продуктов ( $Pr$ ). Понятно, что изменение концентрации исходного углеводорода или гидропероксида при столь высокой селективности порядка 90 % на 1 % соответствует изменению концентрации побочных продуктов на порядок выше (примерно на 10 %), повышая тем самым информативность получаемых данных [111, 169, 205].

Кинетическое уравнение образования побочных продуктов можно вывести из уравнения материального баланса:

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

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



$[RH]$ ,  $[ROOH]$ ,  $[Pr]$  – текущие концентрации углеводорода, гидропероксида и побочных продуктов, соответственно.

Дифференцирование уравнения (14) с учетом выражений (11) и (12) позволяет получить дифференциальное уравнение образования побочных продуктов ( $Pr$ ):

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

Применяя дифференциальный метод анализа [206] кинетических кривых образования побочных продуктов, можно определить численные значения параметров, входящих в уравнение (15) [205].

Первоначально была проведена серия экспериментов по окислению *в*-ББ до ГП с целью установления режима протекания данной реакции. Процесс проводили при температуре 140 °С (413 К), концентрации *N*-ГФИ 2 мас. % от загрузки углеводорода и различной интенсивности перемешивания. Скорость перемешивания реакционной массы варьировалась от 0 до 240 оборотов в минуту (таблица 19).

Таблица 19 – Влияние скорости перемешивания на образование гидропероксида *втор*-бутилензола в присутствии *N*-гидроксифталимида. Температура 140 °С, содержание катализатора 2 мас. % от загрузки углеводорода, время реакции 30 мин

Скорость перемешивания реакционной массы, обороты/мин	Содержание ГП <i>в</i> -ББ в продуктах реакции, мас. %
0	8,3
40	16,4
80	22,0
120	26,8
160	27,5
200	27,3
240	27,6

Установлено, что в диапазоне скоростей перемешивания реакционной массы от 0 до 80 оборотов/мин данный параметр оказывает влияние на процесс окисления *в*-ББ. Так, в отсутствие перемешивания, а также при малых скоростях перемешивания окисление *в*-ББ протекает малоэффективно.

При проведении окисления *в*-ББ в условиях интенсивного перемешивания (от 160 оборотов/мин и более) содержание ГП *в*-ББ в продуктах реакции оказалось примерно одинаковым с учетом погрешности йодометрического титрования, используемого для определения концентрации образующегося целевого продукта. Это доказывает, что диффузия кислорода не влияет на скорость реакции, следовательно, можно утверждать о том, что процесс окисления углеводорода протекает в кинетической области, а, значит, проведение кинетических исследований данного процесса можно считать правомерным.

Дальнейшие исследования окисления *в*-ББ до его гидропероксида были сосредоточены на изучении влияния температуры и содержания катализатора на скорость накопления гидропероксида. Окисление углеводорода проводили в интервале температур от 393 до 433 К при содержании катализатора 0,051-0,205 моль·л<sup>-1</sup> и продолжительности реакции 10-60 мин, определяя при этом содержание ГП *в*-ББ в продуктах реакции и селективность его образования [205]. Полученные данные представлены в таблицах 20-23.

Таблица 20 – Влияние температуры на образование гидропероксида *втор*-бутилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида (0,102 моль·л<sup>-1</sup>) при окислении *втор*-бутилбензола

Температура, К	Содержание гидропероксида <i>втор</i> -бутилбензола (моль·л <sup>-1</sup> ) в продуктах реакции при разной продолжительности процесса					
	Время реакции, мин					
	10	20	30	40	50	60
393	0,17	0,28	0,38	0,49	0,59	0,71
403	0,34	0,54	0,76	0,92	1,09	1,17
413	0,75	1,19	1,48	1,77	1,87	1,97
423	1,05	1,48	1,94	2,23	2,46	2,35
433	1,25	1,94	2,46	2,76	*	*

\* – эксперимент не проводился.

Таблица 21 – Влияние температуры на селективность образования гидропероксида *втор*-бутилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида ( $0,102 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) при окислении *втор*-бутилбензола

Темпера- тура, К	Селективность образования гидропероксида <i>втор</i> -бутилбензола (%) при разной продолжительности процесса					
	Время реакции, мин					
	10	20	30	40	50	60
393	98,3	97,8	97,7	97,5	97,2	97,1
403	98,1	97,7	97,4	97,2	96,9	96,6
413	97,4	96,7	96,1	95,5	94,4	93,7
423	97,1	96,0	94,8	93,5	92,6	91,0
433	95,7	94,8	93,6	91,7	*	*

\* – эксперимент не проводился.

Таблица 22 – Влияние содержания *N*-гидроксифталимида на образование гидропероксида *втор*-бутилбензола при окислении *втор*-бутилбензола при температуре 403 К

Содержание катализа- тора, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Содержание гидропероксида <i>втор</i> -бутилбензола ( $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) в продуктах реакции при разной продолжительности процесса					
	Время реакции, мин					
	10	20	30	40	50	60
0,051	0,27	0,44	0,49	0,65	0,77	0,86
0,102	0,34	0,54	0,76	0,92	1,09	1,17
0,153	0,43	0,65	0,86	1,03	1,21	1,27
0,205	0,48	0,76	0,98	1,17	1,30	1,48

Таблица 23 – Влияние содержания *N*-гидроксифталимида на селективность образования гидропероксида *втор*-бутилбензола при окислении *втор*-бутилбензола при температуре 403 К

Содержание катализа- тора, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Селективность образования гидропероксида <i>втор</i> -бутилбензола (%) при разной продолжительности процесса					
	Время реакции, мин					
	10	20	30	40	50	60
0,051	98,3	98,0	97,7	97,6	97,4	97,2
0,102	98,1	97,7	97,4	97,2	96,9	96,6
0,153	97,4	97,0	96,7	96,3	95,9	95,3
0,205	97,0	96,2	95,8	95,2	94,7	94,1

Как видно из таблиц 20-23, повышение температуры с 393 до 433 К приводит к увеличению конверсии *в*-ББ, а также снижению селективности образования его гидропероксида. При температуре ниже 393 К наблюдается низкая скорость окисления углеводорода. Повышение температуры свыше 433 К не является целесообразным ввиду резкого снижения селективности процесса по причине образования большого количества побочных продуктов, что обусловлено термическим разложением образующегося ГП *в*-ББ.

С использованием экспериментальных данных, приведенных в таблицах 20 и 22 были рассчитаны концентрации образующихся побочных продуктов  $[Pr]$ , т.н. «экспериментальные концентрации», представленные на рисунке 46. Погрешность определения не превышала 5 %.

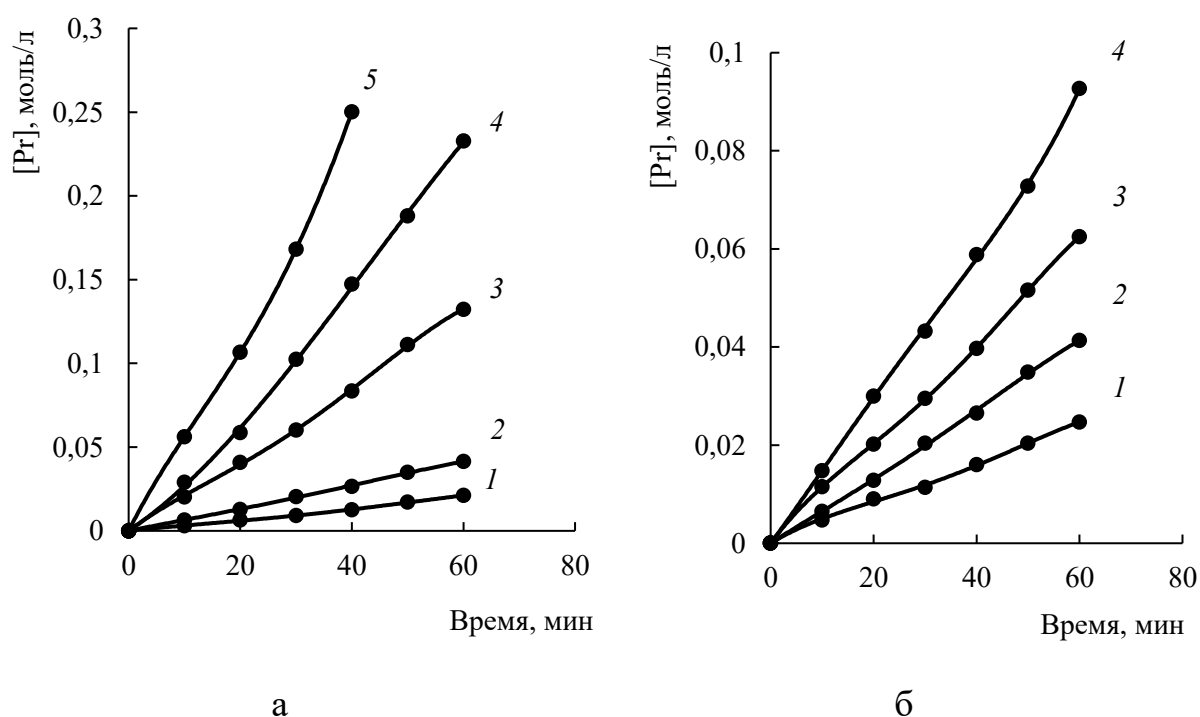


Рисунок 46 – Экспериментальные точки и расчетные кинетические кривые образования побочных продуктов  $[Pr]$  при окислении *втор*-бутилбензола: а – при различных температурах, К: 1 – 393; 2 – 403; 3 – 413; 4 – 423; 5 – 433 и содержании катализатора 0,102 моль·л<sup>-1</sup>; б – при различном содержании катализатора, моль·л<sup>-1</sup>: 1 – 0,051; 2 – 0,102; 3 – 0,153; 4 – 0,205 и температуре 403 К

Суть используемого на данном этапе дифференциального метода заключалась в аппроксимации текущих концентраций побочных продуктов  $[Pr]$ , представленных на рисунке 46 в виде точек, полиномами, и получением математического выражения для каждой кривой тренда. Достоверность аппроксимации ( $R^2$ ) каждой кинетической кривой составила  $\approx 0,99$  [205].

Далее дифференцированием уравнений были получены численные значения выражений скорости реакции образования побочных продуктов  $d[Pr]/dt$  для концентраций гидропероксида, указанных в таблицах 20 и 22. По численным значениям  $d[Pr]/dt$  была построена зависимость расчетной скорости образования побочных продуктов от соответствующей концентрации гидропероксида для различных температур и концентраций катализатора (рисунок 47).

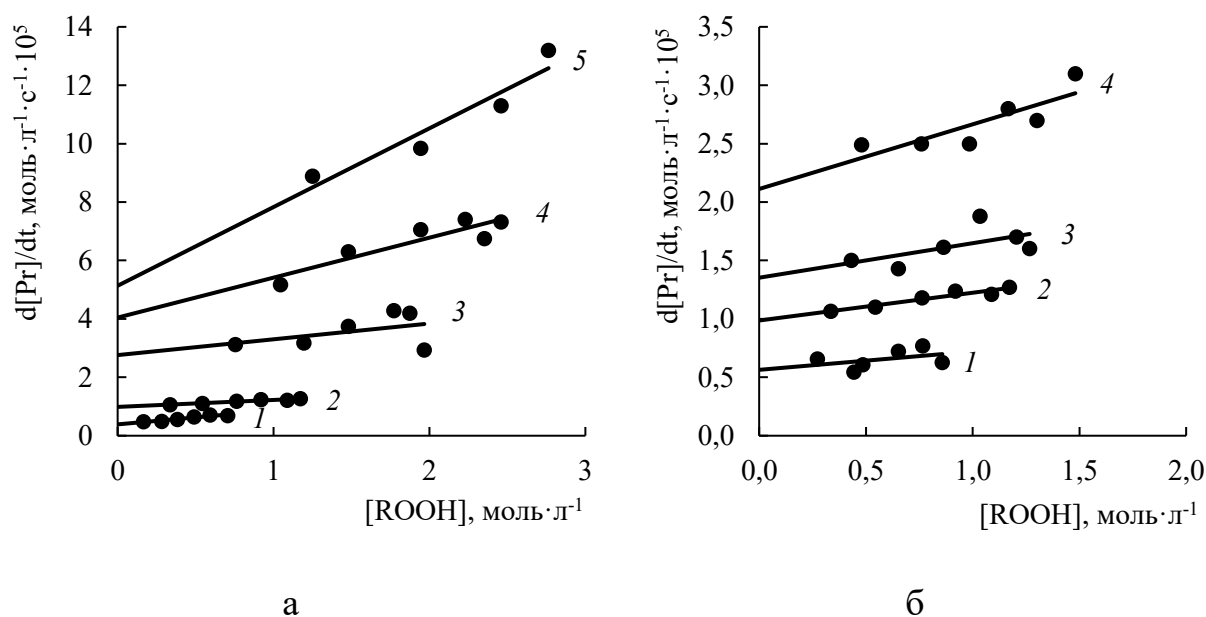


Рисунок 47 – Зависимости скоростей образования побочных продуктов реакции окисления *втор*-бутилбензола от текущих концентраций гидропероксида: а – при различных температурах, К: 1 – 393; 2 – 403; 3 – 413; 4 – 423; 5 – 433 и содержании катализатора 0,102 моль·л<sup>-1</sup>; б – при различном содержании катализатора, моль·л<sup>-1</sup>: 1 – 0,051; 2 – 0,102; 3 – 0,153; 4 – 0,205 и температуре 403 К

Из графических зависимостей, представленных на рисунке 47, видно, что каждая линия соответствует уравнению (15). Отрезки, отсекаемые на оси ординат, не зависят от текущих концентраций гидропероксида и соответствуют численным значениям констант скоростей инициирования ( $r_0$ ), а угол наклона кривых соответствует численным значениям выражения  $((f + 1) \cdot k_1)$ . Полученные значения данных параметров приведены в таблицах 24 и 25.

Таблица 24 – Значение параметров  $r_0$ ,  $((f + 1) \cdot k_1)$  в системе уравнений (1)-(5) при разных температурах. Концентрация *N*-гидроксифталимида 0,102 моль·л<sup>-1</sup>

Температура, К	393	403	413	423	433
$r_0 \cdot 10^5, (\pm 5 \%), \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	0,48	1,01	2,98	4,00	5,19
$((f + 1) \cdot k_1) \cdot 10^5, (\pm 5 \%), \text{с}^{-1}$	0,22	0,34	0,67	1,70	2,70
$(R^2)^*$	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

\* – достоверность линейной аппроксимации  $R^2$  расчетных и экспериментальных значений концентраций побочных продуктов реакции.

Таблица 25 – Значение параметров  $r_0$ ,  $((f + 1) \cdot k_1)$  в системе уравнений (1)-(5) при разных концентрациях катализатора. Температура 403 К

Содержание <i>N</i> -ГФИ, моль·л <sup>-1</sup>	0,051	0,102	0,153	0,205
$r_0 \cdot 10^5, (\pm 5 \%), \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	0,56	1,01	1,48	2,00
$((f + 1) \cdot k_1) \cdot 10^5, (\pm 5 \%), \text{с}^{-1}$	0,27	0,34	0,33	0,35
$(R^2)^*$	0,99	0,99	0,99	0,99

\* – достоверность линейной аппроксимации  $R^2$  расчетных и экспериментальных значений концентраций побочных продуктов реакции.

Расчеты показали, что скорость инициирования  $r_0$  увеличивается при увеличении и температуры, и концентрации *N*-ГФИ, что согласуется с ранее установленным и хорошо известным ускоряющим влиянием катализатора на скорость инициирования [200, 202, 205].

Таким образом, представленные выше данные, отражающие зависимость образования побочных продуктов при окислении *ω*-ББ до ГП в

присутствии *N*-ГФИ от температуры и концентрации катализатора, хорошо описываются выведенным дифференциальным уравнением (15) и подтверждаются высокой степенью достоверности корреляции ( $R^2$ ) экспериментальных и расчетных концентраций побочных продуктов.

Завершающим этапом математического моделирования изучаемого процесса являлась совместная обработка всех экспериментальных зависимостей: концентраций гидропероксида и побочных продуктов от продолжительности реакции при различных температурах и различных концентрациях катализатора. Для этого была использована система уравнений (12), (13) и (15) с учетом нескольких упрощений:

1) концентрацию *N*-оксифталиimidных радикалов [ $PI\dot{N}O$ ] можно выразить через концентрацию гидропероксидных [ $ROO\dot{O}$ ] ввиду быстро достигаемого равновесия в системе;

2) численное значение скорости реакции инициирования  $r_0$  в уравнении (13) значительно меньше значения выражения  $(f \cdot k_1[ROOH])$ , что позволяет аппроксимировать концентрацию гидропероксидного радикала как  $[ROO\dot{O}] \approx \sqrt{[ROOH]}$ .

В результате видоизмененные дифференциальные уравнения расходования углеводорода (11) и накопления гидропероксида (12) выглядят следующим образом:

$$-d[RH]/dt = K[RH] \cdot \sqrt{[ROOH]} + f \cdot k_1[ROOH] + r_0 \quad (16)$$

$$d[ROOH]/dt = K[RH] \cdot \sqrt{[ROOH]} - k_1[ROOH] \quad (17)$$

где  $K$  включает в себя соотношение начальных концентраций катализатора и углеводорода  $[NHPI]/[RH]$ , величину  $(f \cdot k_1)$  и константу скорости квадратичного обрыва цепи  $k_t$  [200, 205].

С целью проверки правомерности использования данных дифференциальных уравнений в предлагаемой модели окисления *в*-ББ был применен метод наименьших квадратов: путем минимизации разности экспериментальных (таблицы 20-23) и расчетных значений концентраций

гидропероксида были определены численные значения констант  $k_1$ ,  $K$  и  $(f \cdot k_1)$ , которые представлены в таблицах 26 и 27.

Таблица 26 – Значения констант  $k_1$ ,  $K$ ,  $(f \cdot k_1)$  в системе уравнений (16)-(17) при разных температурах. Концентрация  $N$ -гидроксифталимида  $0,102 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

Температура, К	393	403	413	423	433
$k_1 \cdot 10^3, (\pm 10 \%), \text{с}^{-1}$	0,57	0,94	1,55	1,68	1,78
$K, (\pm 10 \%), \text{моль}^{1/2} \cdot \text{л}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1}$	0,10	0,15	0,23	0,26	0,29
$(f \cdot k_1) \cdot 10^5, (\pm 10 \%), \text{с}^{-1}$	3,21	5,18	7,99	8,74	9,78
$(R^2)^*$	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

\* – достоверность линейной аппроксимации  $R^2$  расчетных и экспериментальных значений концентраций гидропероксида.

Таблица 27 – Значения констант  $k_1$ ,  $K$ ,  $(f \cdot k_1)$  в системе уравнений (16)-(17) при разных концентрациях катализатора. Температура 403 К

Содержание $N$ -ГФИ, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0,051	0,102	0,153	0,205
$k_1 \cdot 10^3, (\pm 10 \%), \text{с}^{-1}$	0,95	0,94	1,10	1,21
$K, (\pm 10 \%), \text{моль}^{1/2} \cdot \text{л}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1}$	0,13	0,15	0,16	0,17
$(f \cdot k_1) \cdot 10^5, (\pm 10 \%), \text{с}^{-1}$	5,09	5,18	5,85	6,49
$(R^2)^*$	0,99	0,99	0,99	0,99

\* – достоверность линейной аппроксимации  $R^2$  расчетных и экспериментальных значений концентраций гидропероксида.

Корреляционная зависимость экспериментальных и расчетных значений концентрации гидропероксида представлена на рисунке 48.



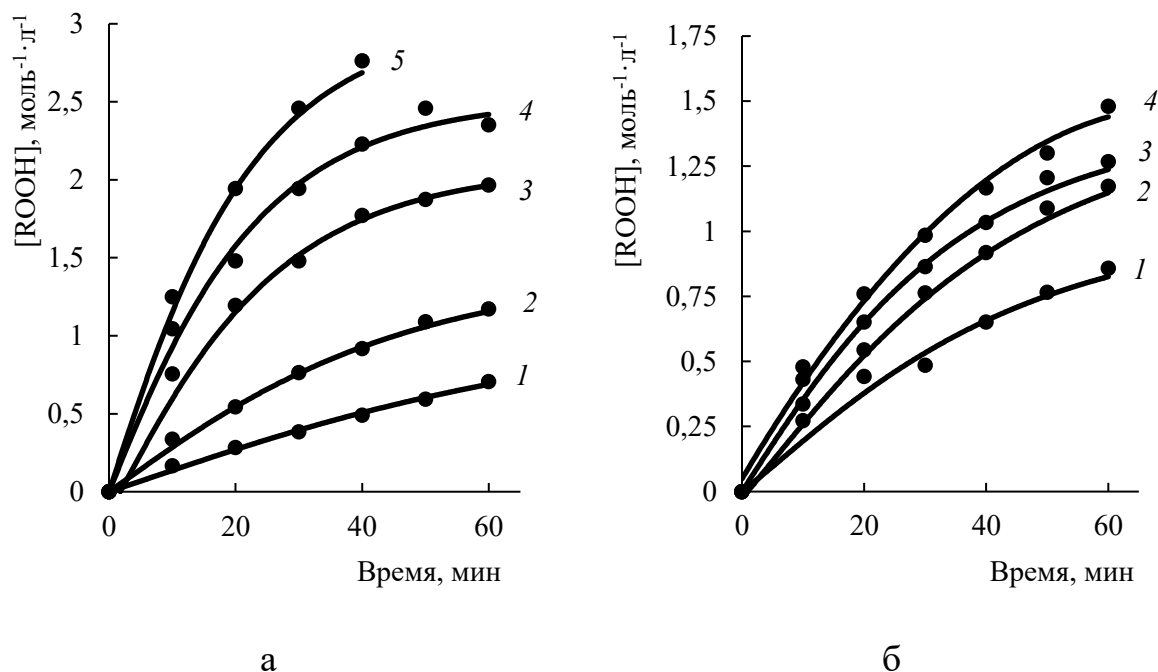


Рисунок 48 – Корреляционная зависимость экспериментальных (точки) и расчетных (линии) значений концентрации гидропероксида *втор-*бутилбензола: а – при различных температурах, К: 1 – 393; 2 – 403; 3 – 413; 4 – 423; 5 – 433 и содержании катализатора 0,102  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ; б – при различном содержании катализатора,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ : 1 – 0,051; 2 – 0,102; 3 – 0,153; 4 – 0,205 и температуре 403 К

Высокая достоверность аппроксимации ( $R^2 \approx 0,99$ ) экспериментальных концентраций гидропероксида и побочных продуктов с расчетными значениями, полученными при решении дифференциальных уравнений (16) и (17) с использованием численных значений параметров из таблиц 24-27, доказывает адекватность математического описания процесса окисления *в*-ББ в присутствии *N*-ГФИ. Составленная кинетическая модель изучаемого процесса может быть использована для расчета реакционного узла [205].

### 3.3 Кисотно-каталитическое разложение гидропероксида *втор*-бутилбензола

Завершающей стадией разрабатываемого способа совместного получения МЭК и фенола является кислотное разложение ГП *в*-ББ.

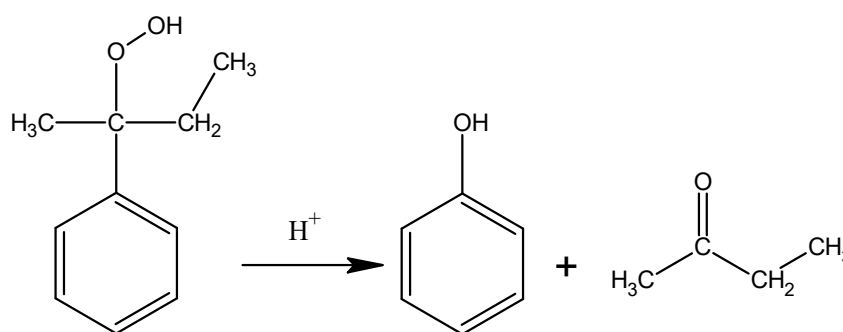


Рисунок 49 – Реакция кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола

Из литературы [48, 118] известно, что наиболее эффективным катализатором данного процесса является концентрированная серная кислота, обеспечивающая практически полную конверсию исходного сырья. В промышленности процесс проводят в реакторе емкостного типа в среде углеводорода, когда в реакционный узел подается оксидат с определенным содержанием ГП, а также катализатор. При реализации процесса таким способом снятие теплоты реакции происходит в дополнительных водяных теплообменниках, устанавливаемых после реактора [48]. Отвод теплоты реакции может осуществляться и за счет испарения одного из продуктов реакции, например, ацетона, пары которого конденсируются в теплообменнике и вновь возвращаются в реактор [118].

Несмотря на большой объем информации, содержащейся в литературе, касаемо проведения обсуждаемого процесса, данные относительно кислотного разложения ГП *в*-ББ отсутствуют. В этой связи настоящее исследование направлено на изучение закономерностей этой реакции.

### 3.3.1 Исследование влияния основных технологических параметров на процесс кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола

Исследование закономерностей протекания реакции кислотного разложения ГП *в*-ББ проводили в интервале температур от 40 до 70 °С и концентрации катализатора 0,8-1,4 мас. % от загрузки ГП. При этом начальная концентрация гидропероксида варьировалась от 0,54 до 1,14 моль·л<sup>-1</sup> (10-20 мас. %). Контроль за ходом реакции осуществляли по расходу ГП *в*-ББ методом йодометрического титрования.

В силу того, что в начальный момент времени концентрации образующихся продуктов кислотного разложения ГП *в*-ББ представляют собой малые величины и незначительно влияют на протекание процесса, начальные скорости реакции  $W_0$  были определены по тангенсу угла наклона касательной к кинетической кривой в начальный момент времени [207].

Продукты кислотного разложения ГП *в*-ББ были проанализированы на предмет содержания в них МЭК и фенола с использованием газожидкостной хроматографии.

Первоначально было изучено влияние начальной концентрации ГП *в*-ББ. Полученные результаты представлены в таблице 28 и на рисунке 50.

Таблица 28 – Влияние начальной концентрации гидропероксида на процесс кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола. Температура 50 °С, концентрация катализатора 0,8 мас. % от загрузки гидропероксида

Начальная концентрация гидропероксида		Начальная скорость реакции $W_0$ , моль·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	Конверсия ГП <i>в</i> -ББ, %	Выход продукта на прореагировавший гидропероксид, %	
мас. %	моль·л <sup>-1</sup>			МЭК	фенол
10	0,54	0,034	99,0	29	36
15	0,78	0,038	98,7	69	70
20	1,14	0,054	99,5	72	74

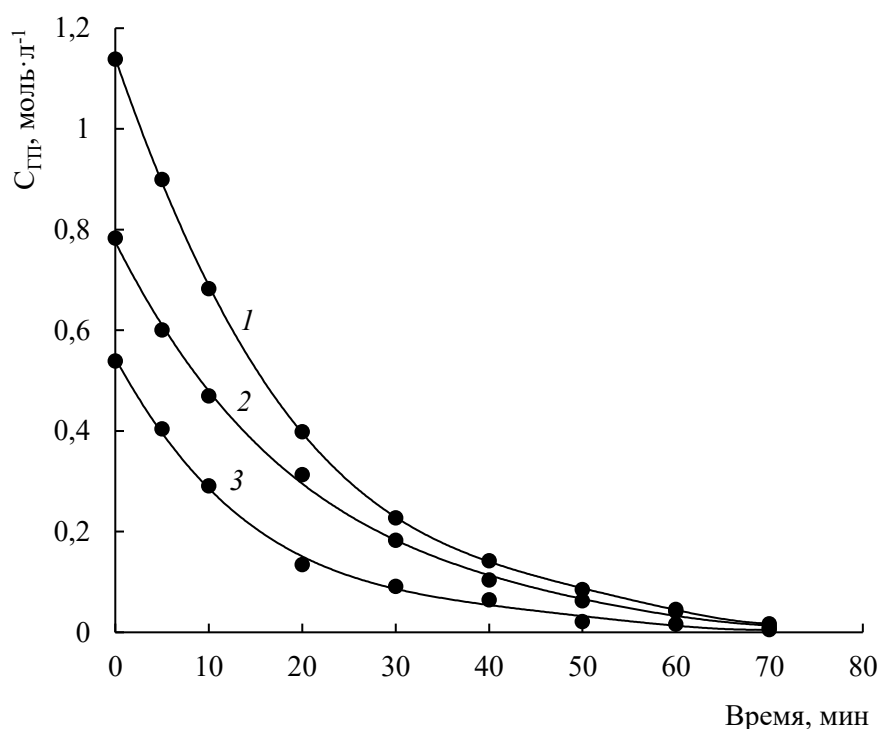


Рисунок 50 – Кинетические закономерности кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола при различных начальных концентрациях гидропероксида. Температура 50 °С, концентрация катализатора 0,8 мас. % от загрузки гидропероксида.

Начальная концентрация гидропероксида:

1 – 1,14; 2 – 0,78; 3 – 0,54

Из представленных выше данных видно, что изменение начальной концентрации гидропероксида с 0,54 до 1,14 моль·л<sup>-1</sup> (с 10 до 20 мас. %) приводит к повышению скорости реакции в 1,6 раза. Проведение реакции кислотного разложения ГП *в*-ББ при низких концентрациях нецелесообразно ввиду крайне низких выходов целевых продуктов. Наиболее высокий выход МЭК и фенола наблюдается при разложении 20 %-ного ГП *в*-ББ. Именно эта концентрация гидропероксида является наиболее приемлемой для проведения реакции, что согласуется с технологическими параметрами процесса кислотного разложения ГП ИПБ [48, 97]. Кроме того, использование

гидропероксида более высокой концентрации является небезопасным, ввиду выделения большого количества тепла в ходе реакции.

Наряду с начальной концентрацией гидропероксида значительное влияние на процесс разложения оказывает и температура. Исследование влияния этого параметра на процесс образования МЭК и фенола было проведено в интервале температур 40-70 °С.

Таблица 29 – Влияние температуры на процесс кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола. Начальная концентрация ГП *в*-ББ 1,14 моль·л<sup>-1</sup> (20 мас. %), концентрация катализатора 0,8 мас. % от загрузки гидропероксида

Температура, °С	Начальная скорость реакции $W_0$ , моль·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	Конверсия ГП <i>в</i> -ББ, %	Выход продукта на прореагировавший гидропероксид, %	
			МЭК	фенол
40	0,029	98,0	71	73
50	0,054	99,5	72	74
60	0,133	98,3	68	75
70	0,239	99,5	66	73

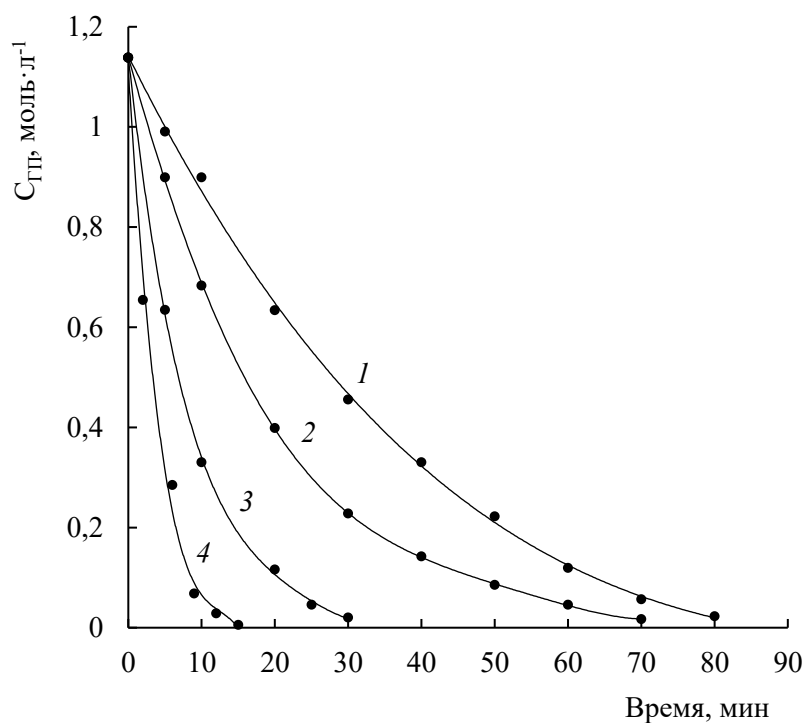


Рисунок 51 – Кинетические закономерности кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола при различных температурах. Начальная концентрация гидропероксида 1,14 моль·л<sup>-1</sup>, концентрация катализатора 0,8 мас. % от загрузки гидропероксида.  
Температура, °C: 1 – 40; 2 – 50; 3 – 60; 4 – 70

Как видно из таблицы 29 и рисунка 51, с повышением температуры от 40 до 70 °C наблюдается увеличение начальной скорости реакции примерно в 8 раз, причем наиболее резкое ее увеличение наблюдается при проведении процесса в интервале температур 60-70 °C. В этих же условиях заметно снижается селективность процесса кислотного разложения: по данным газожидкостной хроматографии, содержание побочных продуктов увеличивается примерно в 2 раза; выход МЭК составляет 66-68 % [207]. Хроматограмма продуктов кислотного разложения в таких условиях представлена на рисунке 52.

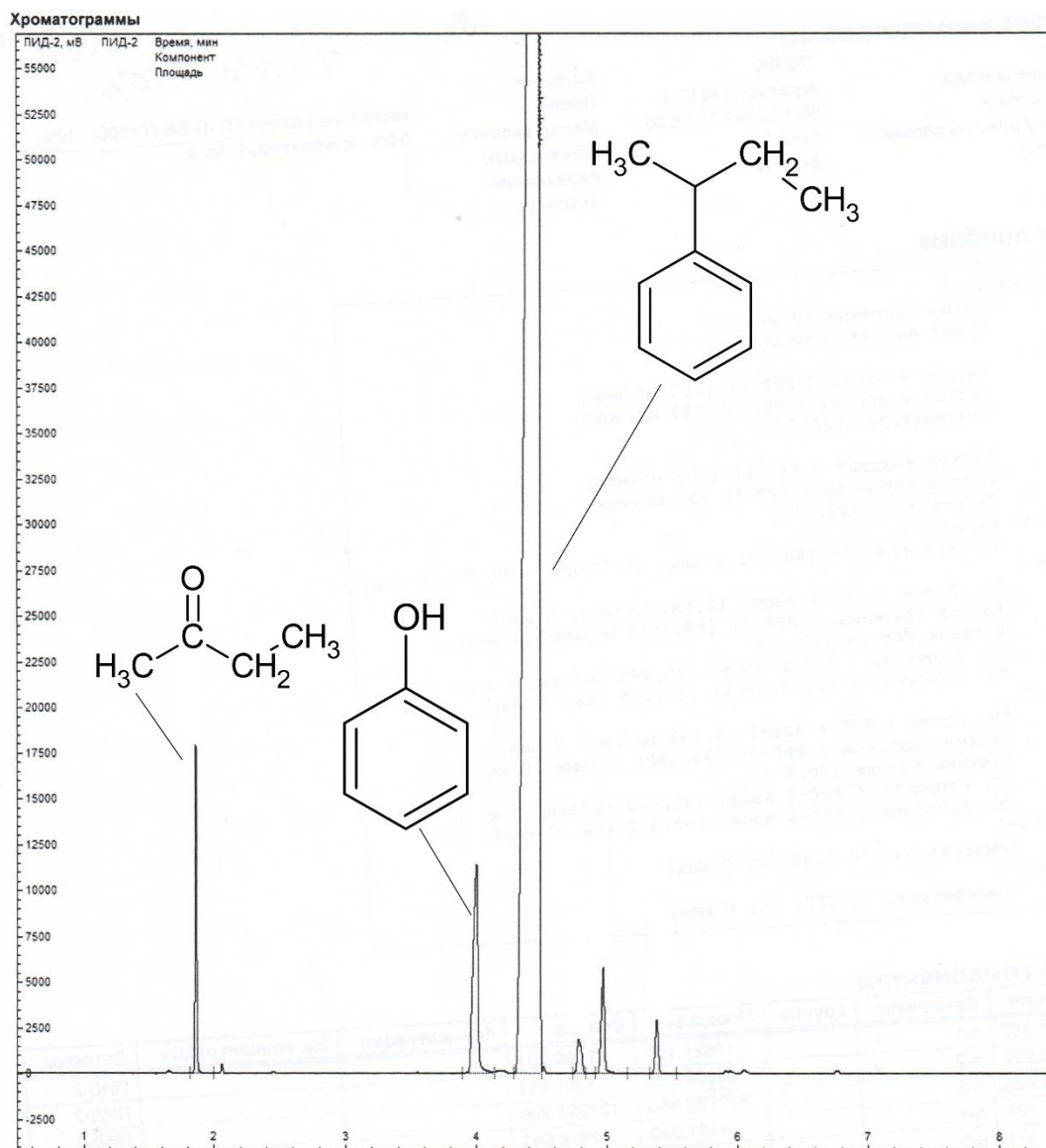


Рисунок 52 – Хроматограмма продуктов кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола до метилэтилкетона и фенола. Температура 60 °С, начальная концентрация гидропероксида 20 мас. %, концентрация катализатора 0,8 мас. % от загрузки гидропероксида

Таким образом, наиболее предпочтительной температурой для проведения разложения ГП *в*-ББ является 50 °С.

Результаты исследования влияния концентрации катализатора на кислотное разложение ГП *в*-ББ (таблица 30, рисунок 53) показали, что умеренное увеличение концентрации серной кислоты от 0,8 до 1,4 мас. % от

загрузки гидропероксида приводит к незначительному ускорению реакции, при этом повышается и содержание побочных продуктов кислотного разложения с 1,0 до 2,1 мас. %, по данным газожидкостной хроматографии.

Таблица 30 – Влияние концентрации катализатора на процесс кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола. Температура 50 °С, начальная концентрация ГП *в*-ББ 1,14 моль·л<sup>-1</sup> (20 мас. %)

Концентрация катализатора H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мас. %	Начальная скорость реакции W <sub>0</sub> , моль·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	Конверсия ГП <i>в</i> -ББ, %	Выход продукта на прореагировавший гидропероксид, %	
			МЭК	фенол
0,8	0,054	99,5	72	74
1,0	0,067	99,5	70	78
1,2	0,080	98,5	68	76
1,4	0,110	97,5	64	75



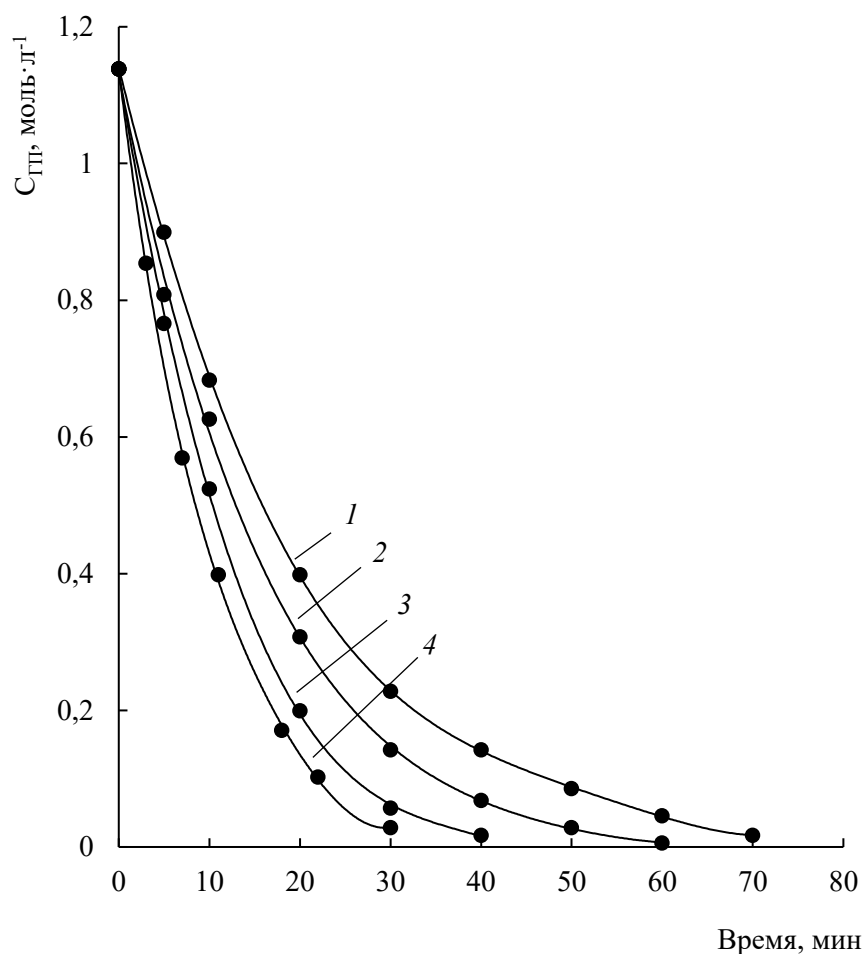


Рисунок 53 – Кинетические закономерности кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола при различных концентрациях катализатора. Температура 50 °С, начальная концентрация гидропероксида 1,14 моль·л<sup>-1</sup>. Концентрация катализатора, мас. % от загрузки гидропероксида:

1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,2; 4 – 1,4

Снижение выхода МЭК с 72 до 64 % обусловлено тем, что с увеличением концентрации катализатора, также как и с повышением температуры, в ходе реакции становятся возможными кислотно-каталитические превращения МЭК с побочными продуктами разложения ГП с образованием более сложных соединений [48, 97, 118].

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных процесс кислотного разложения ГП *в*-ББ рекомендуется проводить в следующих условиях: температура 50 °С, начальная концентрация гидропероксида 1,14 моль·л<sup>-1</sup> (20 мас. %) и концентрация катализатора 0,8 мас. % от загрузки ГП [116, 207].

### 3.3.2 Синтез и выделение метилэтилкетона и фенола кислотным разложением гидропероксида *втор*-бутилбензола

В выбранных условиях, обеспечивающих наиболее высокие показатели выхода и селективности образования МЭК и фенола (температура 50 °С, начальная концентрация ГП *в*-ББ 20 мас. % и концентрация серной кислоты 0,8 мас. % от загрузки ГП) проведен укрупненный эксперимент по кислотному разложению ГП *в*-ББ, на основании которого составлен материальный баланс (таблица 31).

Таблица 31 – Материальный баланс кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола. Температура 50 °С, начальная концентрация гидропероксида 20 мас. %, концентрация катализатора 0,8 мас. % от загрузки гидропероксида

Вещество	Молярная масса, г/моль	Загружено		Получено	
		г	мас. %	г	мас. %
<i>в</i> -ББ	134	66,40	79,87	66,37	79,84
ГП <i>в</i> -ББ	166	16,60	19,97	0,08	0,10
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	0,13	0,16	0,13	0,16
МЭК	72	0,00	0,00	5,18	6,23
фенол	94	0,00	0,00	6,96	8,37
Побочные продукты	-	0,00	0,00	1,25	1,50
Потери	-	0,00	0,00	3,16	3,80
Всего	-	83,13	100,00	83,13	100,00

При конверсии ГП *в*-ББ 99,5 % получены МЭК и фенол с выходами 72 и 74 %, соответственно. Хроматограмма продуктов кислотного разложения ГП *в*-ББ до МЭК и фенола представлена на рисунке 54.

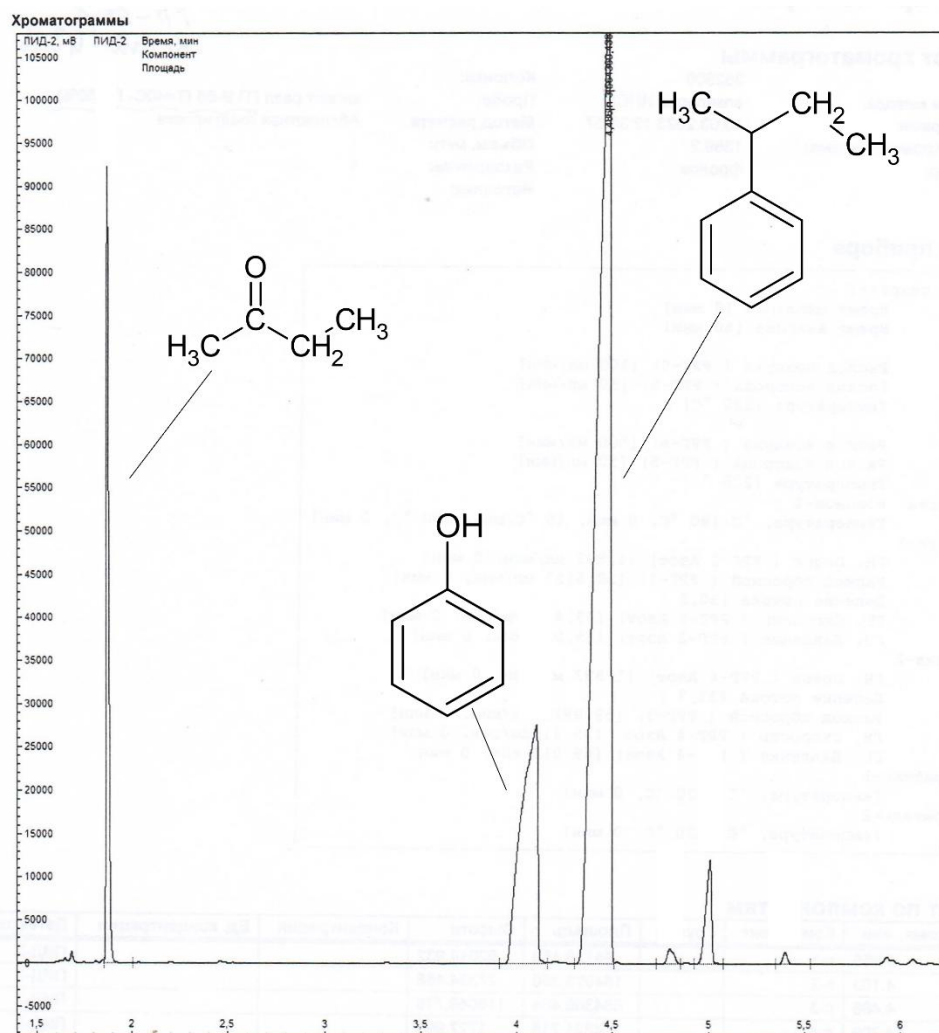


Рисунок 54 – Хроматограмма продуктов кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола до метилэтилкетона и фенола. Температура 50 °С, начальная концентрация гидропероксида 20 мас. %, концентрация катализатора 0,8 мас. % от загрузки гидропероксида

МЭК с содержанием основного вещества около 95 % был выделен из продуктов кислотного разложения ГП *в*-ББ методом вакуумной ректификации при температуре 36-40 °С и остаточном давлении 15-20 мм рт. ст. и имел

следующие характеристики:  $T_{\text{кип}} = 80\text{-}81^\circ\text{C}$ ;  $d = 0,822 \text{ г/см}^3$ ;  $n_D^{20} = 1,3785$  (литературные данные:  $T_{\text{кип}} = 79\text{-}80^\circ\text{C}$ ;  $d = 0,804\text{-}0,808 \text{ г/см}^3$ ;  $n_D^{20} = 1,3780\text{-}1,3800$  [171]).

На ИК-спектре полученного МЭК (рисунок 55) обнаружены следующие характеристические полосы: валентным колебаниям С-Н-связи метильных и метиленовой групп отвечают полосы  $2979$  и  $2941 \text{ см}^{-1}$ , соответственно; валентные колебания карбонильной группы С=О характеризуются полосой  $1712 \text{ см}^{-1}$ ; деформационные колебания  $\text{CH}_3 - 1364 \text{ см}^{-1}$ .

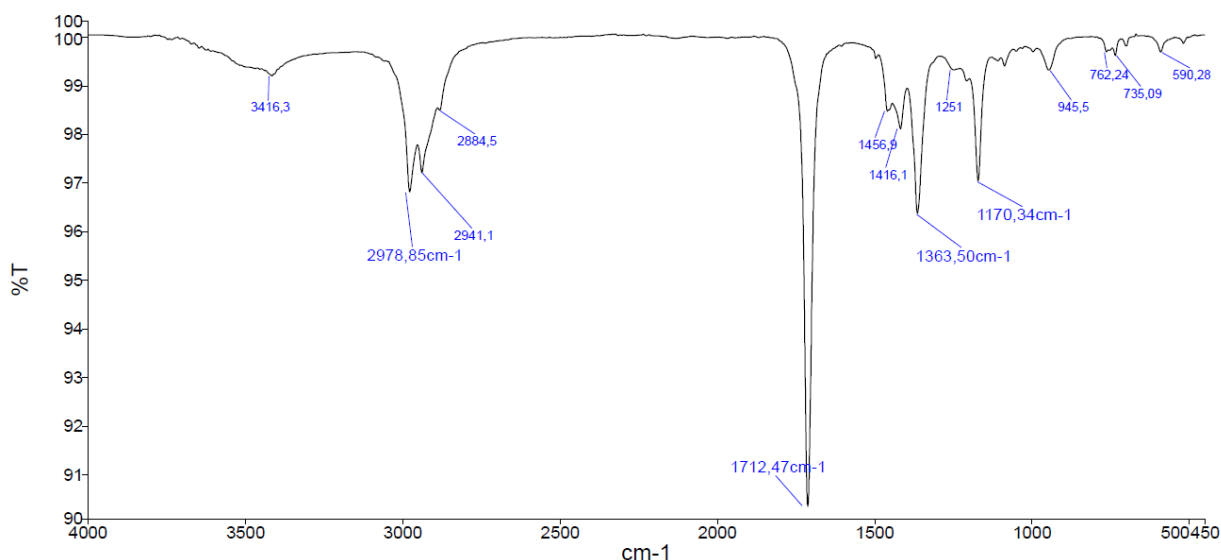


Рисунок 55 – ИК-спектр синтезированного метилэтилкетона

ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр представлен на рисунке 56. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 2,43 (кв, 2H,  $J = 7,1$ ); 2,06 (м, 3H); 0,90 (т, 3H,  $J = 7,3$ ).

Рисунок 56 – ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр синтезированного метилэтилкетона

Фенол ( $T_{пл} = 39,5-40,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; литературные данные:  $T_{пл} = 39,5-40,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  [171]) выделен из продуктов кислотного разложения ГП *в*-ББ экстракцией 10 %-ным раствором этанола с последующим образованием двух слоев, один из которых, по данным газожидкостной хроматографии, содержал непрореагировавший еще на стадии окисления *в*-ББ и побочные продукты реакции разложения ГП, а другой – фенол, спирт и воду. После выпаривания последних двух компонентов из фенольно-спиртового слоя был получен фенол, представляющий собой розоватые игольчатые кристаллы. ИК-спектр выделенного фенола (рисунок 57) содержит широкую полосу  $3221\text{ см}^{-1}$ , отвечающую валентным колебаниям ОН-связи; в области  $3050-3020\text{ см}^{-1}$  имеются полосы слабой интенсивности валентных колебаний С-Н-связи; валентным колебаниям ароматического кольца соответствуют полосы  $1594$  и  $1473\text{ см}^{-1}$  [207].

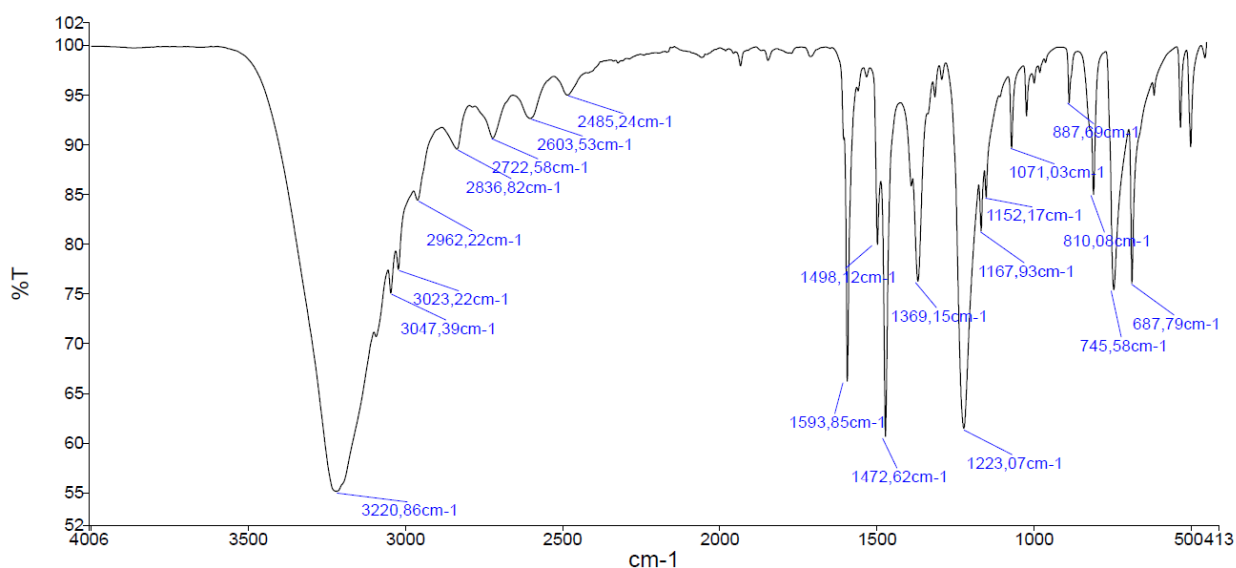


Рисунок 57 – ИК-спектр синтезированного фенола

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 9,33 (с, 1H); 7,15 (т, 2H, J = 7,8); 6,80 – 6,72 (м, 3H) (рисунок 58).

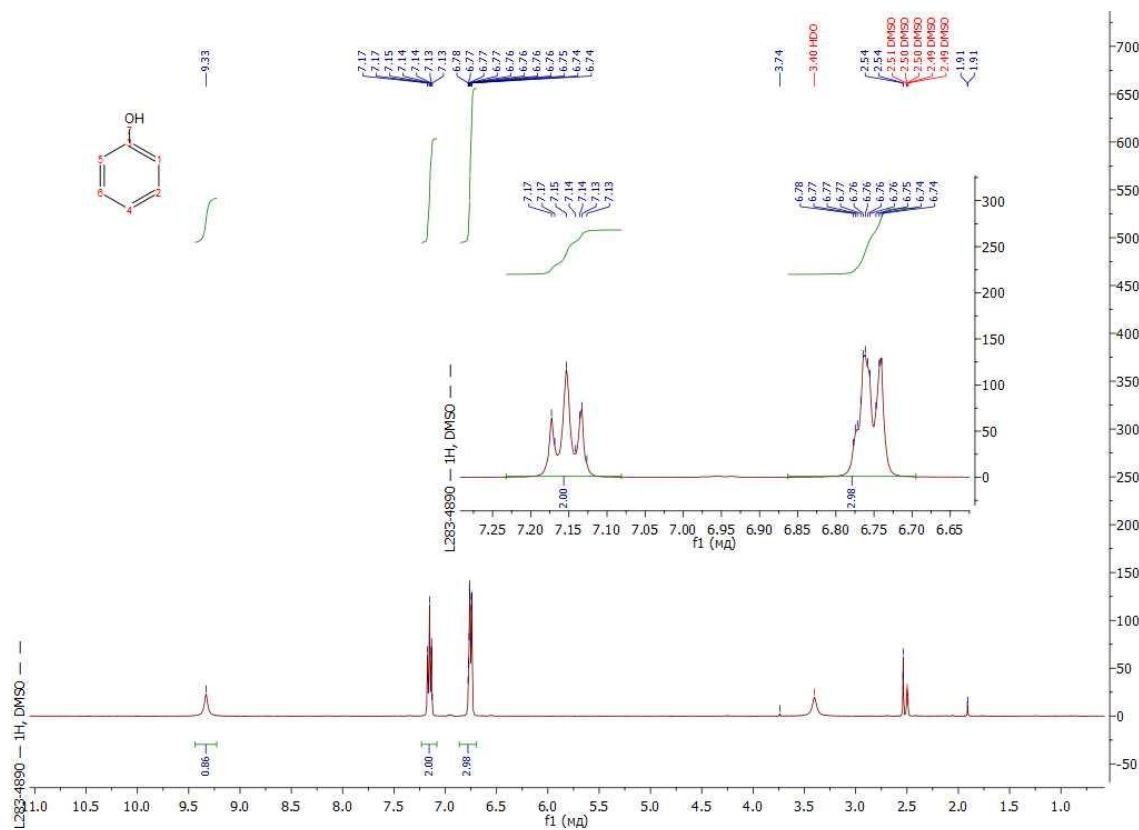
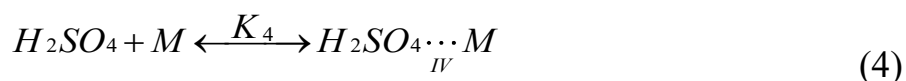
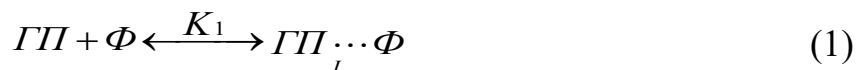


Рисунок 58 – ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр синтезированного фенола

Таким образом, полученные результаты исследования влияния начальной концентрации ГП *в*-ББ, температуры и концентрации катализатора, позволили определить условия, в которых представляется возможным получение МЭК и фенола с выходом 72 и 74 %, соответственно, при практически полной конверсии ГП [116, 207]. Данное обстоятельство позволяет сделать вывод об эффективности разрабатываемой технологии получения указанных веществ гидропероксидным способом.

### 3.3.3 Математическое моделирование процесса кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола

Для проектирования и аппаратурного оформления химико-технологического процесса кислотного разложения важное значение имеет математическое моделирование изучаемой реакции. На основании полученных экспериментальных результатов по влиянию концентрации катализатора на процесс кислотного разложения ГП *в*-ББ построена математическая модель, включающая в себя стадии образования димера ГП *в*-ББ, а также комплексов ГП с целевыми продуктами реакции, вероятность образования которых доказана в работах [169, 207-210]. Изучаемая реакция носит сложный характер: параллельно с распадом индивидуального ГП происходит разложение его димера и комплексов «ГП – МЭК» и «ГП – фенол». 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;  $\Phi$  – фенол; М – метилэтилкетон.

Поскольку величины  $K_1, K_2, K_3, K_4$  принимают малые численные значения [169, 209], можно допустить, что их концентрации значительно меньше начальной концентрации ГП, тогда уравнение материального баланса принимает вид:

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

$$C_{\Phi} = C_M$$

$$C_{0К} = C_K + C_{IV} \quad (10)$$

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

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

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

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

где  $C_K$  – текущая концентрация катализатора;  $C_{0К}$  – начальная концентрация катализатора;  $C_I, C_{II}, C_{III}, C_{IV}$  – текущие концентрации комплексов I, II, III, IV;  $C_{0ГП}$  – начальная концентрация гидропероксида;  $C_{ГП}, C_{\Phi}, C_{МЭК}$  – 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:

$$-\frac{dC_{ГП}}{dt} = C_K^n (k_1 C_{ГП} + k_2 C_I + k_3 C_{II} + k_4 C_{III}),$$

где  $n$  – 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 кислотного разложения ГП в-ББ, представленных в таблице 32. Погрешность определения констант не превышала  $\pm 4\%$  [207].

Таблица 32 – Значения констант скоростей отдельных стадий процесса кислотного разложения ГП в-ББ

$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$K_4$	$a$	$b$	$n$
л·моль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>				л·моль <sup>-1</sup>			
0,9	3,3	215,8	56,5	0,1	3,5	2,0	1

Порядок реакции  $n$  был определен по тангенсу угла наклона касательной к логарифмической зависимости начальной скорости реакции от концентрации катализатора.

Установлено, что реакция кислотного разложения ГП в-ББ имеет первый порядок по катализатору ( $n = 1$ ).

Помимо набора констант, была получена графическая зависимость концентрации ГП в-ББ от времени реакции, представленная на рисунке 59, где линиями обозначены расчетные, а точками – экспериментальные данные.

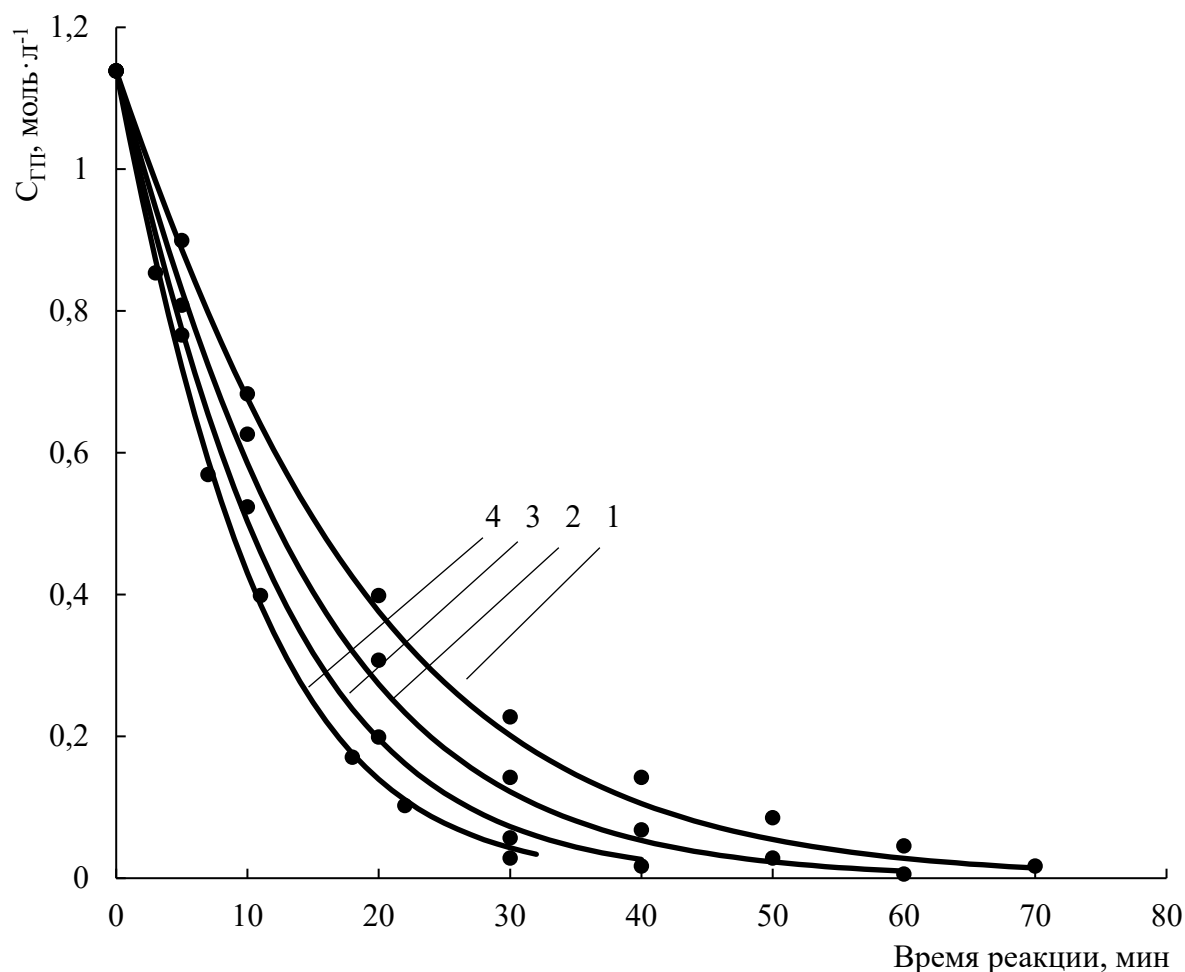


Рисунок 59 – Кинетические кривые реакции кислотного ГП *в*-ББ при различной концентрации катализатора. Линии – расчетная зависимость, точки – экспериментальные данные. Концентрация катализатора (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), мас. % от загрузки гидропероксида : 1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,2; 4 – 1,4

Из полученных результатов математического моделирования (таблица 32, рисунок 59) видно, что выведенное на основе предложенного механизма дифференциальное уравнение, описывающее общую скорость реакции, адекватно описывает изучаемый процесс [207]. Высокое численное значение константы скорости  $k_3$ , позволяет сделать вывод о том, что наибольший вклад в образование целевых продуктов кислотного разложения ГП *в*-ББ вносит распад комплекса ГП с МЭК, что согласуется с результатами более ранних исследований [210].

## 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 *o*-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 *o*-ББ при следовых количествах ИББ и полном отсутствии нормальных и третичных структур. В лабораторных условиях *o*-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 *o*-ББ в реакции жидкофазного окисления путем расчета параметра ( $k_2/\sqrt{2k_6}$ ). Показано, что скорость окисления *o*-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 *o*-ББ. Установлено, что использование *N*-ГФИ позволяет окислить *o*-ББ до конверсии 35-40 % при селективности образования ГП *o*-ББ выше 95 %, что в значительной степени превышает показатели инициированного окисления данного углеводорода. Проведенные квантово-химические расчеты показали, что наибольшей эффективностью в процессе окисления *o*-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.

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы**

В дальнейшем 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 процессов аэробного жидкофазного окисления *в*-ББ и кислотного разложения ГП *в*-ББ будет предложено аппаратное оформление и составлена принципиальная технологическая схема разрабатываемого способа совместного получения МЭК и фенола. Для проработки вопроса о возможности проведения полупромышленных испытаний и реализации данного метода в промышленности будет детально исследована стадия синтеза *в*-ББ реакцией

алкилирования бензола бутенами в присутствии различных каталитических систем.

Предлагаемая технология может быть без значительных затрат реализована на предприятиях РФ, специализирующихся на выпуске фенола и ацетона по кумольной технологии, на имеющемся у них оборудовании. Ее внедрение может способствовать сокращению импорта МЭК из зарубежных стран. Потенциальными потребителями данной разработки могут стать такие компании, как: ПАО «Уфаоргсинтез» (ПАО НК «Роснефть»), ПАО «Казаньоргсинтез» (ГК «Сибур»), АО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания» (ПАО НК «Роснефть»), АО «Омский каучук» (ГК «Титан»), ООО «Саратоворгсинтез» (ПАО «Лукойл»).

Синтезированный МЭК может быть использован для получения востребованного в настоящее время на рынке химической продукции пероксида МЭК – отвердителя ненасыщенных полиэфирных смол.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю д.х.н., профессору Е.А. Кургановой; д.х.н., профессору кафедры «Общая и физическая химия» ЯГТУ Г.Н. Кошелю за профессиональную помощь при проведении диссертационного исследования; д.х.н., профессору кафедры «Химическая технология основного органического и нефтехимического синтеза» РХТУ им. Д.И. Менделеева В.Н. Сапунову за участие в обсуждение результатов; инженеру межфакультетской лаборатории физико-химических методов исследования ЯГТУ А.С. Даниловой за проведение хроматографического анализа и ИК-спектроскопии, а также д.х.н., профессору кафедры «Органическая и аналитическая химия» ЯГТУ В.В. Плахтинскому и к.х.н., доценту кафедры «Общая и физическая химия» ЯГТУ А.С. Фролову.

**Список использованных сокращений и условных обозначений**

NHPI (*N*-ГФИ) – *N*-гидроксифталиимид;

PINO• – *N*-оксифталиимидный радикал;

Pr – побочные продукты;

RH – окисляемый углеводород;

ROO• – гидропероксидный радикал;

ААУ – алкилароматические углеводороды;

АИБН – азобисизобутиронитрил;

*в*-ББ – *втор*-бутилбензол;

ГП – гидропероксид;

ДМФА – диметилформамид;

ИББ – изобутилбензол;

ИПБ – изопропилбензол;

МЭК – метилэтилкетон;

МЭФК – метилэтилфенилкарбинол;

*н*-ББ – *н*-бутилбензол;

ОЗМО – однократно занятая молекулярная орбиталь;

*трет*-ББ – *трет*-бутилбензол;

ЦГБ – циклогексилбензол.

### Список используемой литературы

1. Methyl Ethyl Ketone Market Analysis: Industry Market Size, Plant Capacity, Production, Operating Efficiency, Demand & Supply, Grade, End-User Industries, Sales Channel, Regional Demand, Foreign Trade, Company Share, 2015-2030. – URL: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/methyl-ethyl-ketone-market-656#:~:text=The global Methyl Ethyl Ketone,the forecast period until 2030> (дата обращения 04.09.2024).
2. Ware, G.W. Methyl Ethyl Ketone / G.W. Ware // Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. – 1988. – Vol. 106. – P. 165-174. DOI:10.1007/978-1-4612-3922-2\_15.
3. Sánchez-Ramírez, E. Intensified alternative to purify methyl-Ethyl ketone in a framework of green process / E. Sánchez-Ramírez, J.J. Quiroz-Ramírez, G. Contreras-Zarazua [et al.] // Energy. – 2021. – Vol. 220. – 119641. DOI:10.1016/j.energy.2020.119641.
4. Sánchez-Ramírez, E. Synthesis and Optimization of Sustainable Processes Based on Liquid-Liquid Extraction to Purify Methyl Ethyl Ketone / E. Sánchez-Ramírez, S. Hernández, A.G. Romero-García [et al.] // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2021. – Vol. 171. – 108522. DOI:10.1016/j.cep.2021.108522
5. Воротнева, С.Б. Моделирование процесса депарафинизации масляных фракций / С.Б. Воротнева, А.Б. Голованчиков, Н.А. Дулькина // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2011. – Т. 74, № 1. – С. 5-9.
6. Манапов, Р.С. Применение модификаторов кристаллов твердых углеводородов при депарафинизации рафинатов / Р.С. Манапов, П.Л. Ольков, Ш.Т. Азнабаев // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 14, № 4. – С. 43-46.
7. Патент № 2623435 С1 Российская Федерация, МПК C07C 45/71, C07C 49/10, B01J 37/18. Способ получения метилэтилкетона : № 2016130246 : заявл.

22.07.2016 : опубл. 26.06.2017 / А.М. Егизарьян, В.А. Головачев, А.В. Клейменов [и др.] – 10 с.

8. Патент № 2323203 С1 Российская Федерация, МПК C07C 49/10, C07C 45/29. Способ получения метилэтилкетона : № 2006144563/04 : заявл. 13.12.2006 : опубл. 27.04.2008 / С.М. Данов, А.В. Сулиманов, А.Е. Федосов – 5 с.

9. Patent No. 5151219 United States, Int. Cl. B01F 1/00. Use of particular mixtures of ethyl lactate and methyl ethyl ketone to remove undesirable peripheral material (e.g. edge beads) from photoresist-coated substrates : No. 386659 : register 31.07.1989 : published 29.09.1992 / T.E. Salamy, M.L. Love, M.E. Towner – 6 p.

10. Жижина, Е.Г. Разработка новой технологии каталитического синтеза метилэтилкетона окислением *n*-бутиленов / Е.Г. Жижина, В.Ф. Одяков, А.Л. Балашов, К.И. Матвеев // Катализ в промышленности. – 2005. – № 5. – С. 28-35.

11. Liu, Z. Development and Commercial Application of Methyl-ethyl-ketone Production Technology / Z. Liu, W. Huo, H. Ma, K. Qiao // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2006. – Vol. 14, No. 5. – P. 676-684. DOI:10.1016/S1004-9541(06)60134-1.

12. Патент № 2787282 С1 Российская Федерация, МПК C23C 28/00, C09D 5/10, C09D 5/28, C21D 1/00. Стальной лист с антимикробным полимерным покрытием : № 2022100395 : заявл. 12.01.2022 : опубл. 09.01.2023 / М.П. Завьялов, А.Ю. Рашковский, Е.А. Судоргина [и др.] – 12 с.

13. Патент № 2789453 С1 Российская Федерация, МПК B05D 1/02, B05D 5/02, B05D 5/06, C09D 5/00, G02B 1/11. Краска с низкой светоотражательной способностью : № 2020113884 : заявл. 08.10.2018 : опубл. 03.02.2023 / Б.П. Йенсен, Ф.-М. Маккенна, У.Д.К. Ладлэм – 36 с.

14. Gad, S.E. Methyl Ethyl Ketone / S.E. Gad, D.W. Sullivan // Encyclopedia of Toxicology. – 2014. – Vol. 3. – P. 297-299. DOI:10.1016/B978-0-12-386454-3.00879-4.

15. O'Donoghue, J.L. Ketones of Four or Five Carbons / J.L. O'Donoghue. – Patty's Toxicology, Sixth Edition, 2012. 6200 p.



16. Патент № 2736088 С1 Российская Федерация, МПК E01C 9/00, E01C 3/06, E04H 4/06. Гидроизоляционное покрытие : № 2020116616 : заявл. 21.05.2020 : опубл. 11.11.2020 / Ю.Н. Дубов – 12 с.

17. Патент № 2826691 С1 Российская Федерация, МПК H01C 7/00, H01C 7/118. Резистивная токопроводящая паста : № 2024114374 : заявл. 27.05.2024 : опубл. 16.09.2024 / С.А. Солонин, А.В. Исайкин, Ю.М. Селиванова – 10 с.

18. Алиев, А.М. Кинетика селективного окислительного дегидрирования бутанола-2 в метилэтилкетон на модифицированном цеолитном катализаторе CuZnPdCaA / А.М. Алиев, К.И. Матиев, Ф.А. Агаев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2015. – № 10. – С. 19-24.

19. Лыков, О. П. Устранение вспенивания алканоламиновых растворов в процессе очистки газов от сероводорода и диоксида углерода / О.П. Лыков, А.М. Спасенков, В.И. Лазарев // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2013. – Т. 270, № 1. – С. 91-96.

20. Морозов, В.В. Повышение эффективности пенной сепарации алмазов на основе оптимизации состава собирателя и температурного режима / В.В. Морозов, И.В. Пестряк, Е.Г. Коваленко [и др.] // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2022. – № 8. – С. 135-147. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2022\_8\_0\_135.

21. Патент № 2793164 С1 Российская Федерация, МПК C09K 11/02, B07C 5/342, G01N 23/223. Реагент-модификатор спектральных характеристик алмазов в процессах рентгенолюминесцентной сепарации : № 2022130365 : заявл. 23.11.2022 : опубл. 29.03.2023 / В.А. Чантурия, В.В. Морозов, Г.П. Двойченкова [и др.] – 12 с.

22. Jeon, S.-H. Separation of Sn, Bi, Cu from Pb-free solder paste by ammonia leaching followed by hydrochloric acid leaching / S.-H. Jeon, K. Yoo, R.D. Alorro // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 169. – P. 26-30. DOI:10.1016/j.hydromet.2016.12.004.

23. Wypych, G. Handbook of Solvents / G. Wypych. – ChemTec Publishing, Toronto, 2001. 1694 p.
24. Jo, H. The use of methyl ethyl ketone in nitric acid leaching processes for enhancement of Ag recovery from used X-ray films / H. Jo, K. Yoo, S. Kim, R. Alorro // Materials Transactions. – 2018. – Vol. 59, No. 5. – P. 850-854. DOI:10.2320/matertrans.M2017278.
25. Калимуллин, А.А. Полигоны утилизации нефтешламов – решение экологических проблем нефтяников / А.А. Калимуллин, Н.С. Волочков, В.М. Фердман // Нефтяное хозяйство. – 2003. – № 6. – С. 104-105.
26. Цамаева, П.С. Обработка нефтесодержащих шламов экстракцией растворителем / П.С. Цамаева, А.А. Эльмурзаев, Ю.Х. Тарамов // Вестник ГГНТУ. Технические науки. – 2023. – Т. 33, № 3. – С. 42-49. DOI:10.26200 / GSTOU.2023.94.19.005.
27. Гуревич, В.Л. Избирательные растворители в переработке нефти / В.Л. Гуревич, Н.П. Сосновский. – М.: Гостоптехиздат, 1953. 320 с.
28. Kocakulak, T. Experimental Investigation of the Effects of Gasoline-Methyl Ethyl Ketone Fuel Blends on Engine Performance and Exhaust Emissions / T. Kocakulak, A. Uyumaz, E. Arabaci [et al.] // Journal of Materials and Mechatronics: A. – 2023. – Vol. 4, No. 2. – P. 397-408. DOI:10.55546/jmm.1332369.
29. Hoppe, F. Tailor-Made Fuels from Biomass: Potentials of 2-butanone and 2-methylfuran in direct injection spark ignition engines / F. Hoppe, U. Burke, M. Thewes [et al.] // Fuel. – 2016. – Vol. 167. – P. 106–117. DOI:10.1016/j.fuel.2015.11.039.
30. Hoppe, F. Tailor-made fuels for future engine concepts / F. Hoppe, B. Heuser, M. Thewes [et al.] // International Journal of Engine Research. – 2015. – Vol. 17, No. 1. – P. 16–27. DOI:10.1177/1468087415603005.
31. Almanzalawy, M.S. Enhancement of energy, exergy and soot characteristics with the utilization of MEK in diesel engine / M.S. Almanzalawy, S. Mori, M.F. Elkady, A.E. Elwardany // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2024. – Vol. 149. – P. 463–478. DOI:10.1007/s10973-023-12676-2.

32. Лосев, И.П. Химия синтетических полимеров / И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская. – М.: Химия, 1971. 640 с.

33. Нурмонов, С.Э. Синтез винилфенилового эфира и применение его в качестве аналитического реагента / С.Э. Нурмонов, А.М. Геворгян, Ш.А. Матмуратов // Журнал прикладной химии. – 2002. - Т. 75, № 3. – С. 441-493.

34. Юсупова, Л.А. Синтез виниловых эфиров на основе метилэтилкетона и циклогексанона / Л.А. Юсупова, С.Э. Нурмонов, Е. Т. Эргашев // Universum: химия и биология. – 2020. – Т. 77, № 11. – С. 30-33.

35. Zhang, J. Continuous synthesis of methyl ethyl ketone peroxide in a microreaction system with concentrated hydrogen peroxide / J. Zhang, W. Wu, G. Qian, X.-G. Zhou // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 181. – P. 1024-1030. DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.05.117.

36. Gooch, J.W. Methyl Ethyl Ketone Peroxide / J.W. Gooch // Encyclopedic Dictionary of Polymers, 2011. 458 p.

37. Liyanage, I.K. A case of methyl ethyl ketone peroxide poisoning and a review of complications and their management / I.K. Liyanage, M.R. Navinan, A.C. Pathirana [et al.] // Journal of Occupational Medicine and Toxicology. – 2015. – Vol. 26, No. 10. – P. 1-5. DOI 10.1186/s12995-015-0071-8.

38. Филиппова, Л.С. Полимерное защитное покрытие для бетонных поверхностей / Л.С. Филиппова, А.С. Акимова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2022. – № 9. – С. 47-51. DOI:10.17513/mjpf.13439.

39. Лукин, М.В. Исследование технологического режима модифицирования древесины полимерным составом с углеродным наполнителем / М.В. Лукин, Д.А. Чибрикин, В.А. Мартынов [и др.] // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2024. – № 248. – С. 257-273. DOI:10.21266/2079-4304.2024.248.257-273.

40. Zhang, F. High efficient synthesis of methyl ethyl ketone oxime from ammoximation of methyl ethyl ketone over TS-1 in a ceramic membrane reactor /

F. Zhang, H. Shang, D. Jin [et al.] // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2017. – Vol. 116. – P. 1-8. DOI:10.1016/j.cep.2017.03.014.

41. Адельсон, С.В. Технология нефтехимического синтеза: учеб. для вузов // С.В. Адельсон, Т.П. Вишнякова, Я.М. Паушкин. – М.: Химия, 1985. 608 с.

42. Огородников, С.К. Справочник нефтехимика. Т. 2 / С.К. Огородников. – Л.: Химия, 1978. 592 с.

43. Патент № 2007/055608 Российская Федерация, МПК C07C 49/10, C07C 11/08, C07C 2/08, B01J 27/18, B01J 27/19, B01J 27/199. Процесс получения метилэтилкетона : № 2005/000551 : заявл. 08.11.2005 : опубл. 18.05.2007 / С.М. Алдошин, П.Е. Матковский, Л.Н. Руссиян [и др.] – 26 с.

44. Prabu, K. Effective and selective oxidation of 2-butanol over Mn supported catalyst systems / K. Prabu, M. Prabu, A.K. Venugopal [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2016. Vol. 525, No. 5. – P. 237-246. DOI:10.1016/j.apcata.2016.08.005.

45. Азизов, М.А. Превращение спиртов в карбонильные соединения на катализаторе Д-53 / М.А. Азизов, Р.Х. Каримов // Химическая промышленность. – 1982. – № 10. – С. 7-12.

46. Авторское свидетельство № 482434 СССР, МПК C07C 49/04, C07C 49/08, C07C 49/10. Способ получения алифатических насыщенных кетонов : № 1778442/23-4 : заявл. 02.02.1973 : опубл. 30.08.1975 / Г.Н. Гвоздовский, А.Б. Гуцевский, Д.В. Мушенко [и др.] – 3 с.

47. Патент № 2233701 C1 Российская Федерация, МПК B01J 23/50, B01J 21/12, C07C 45/29. Катализатор для получения метилэтилкетона : № 2003102332/04 : заявл. 27.01.2003 : опубл. 10.08.2004 / А.С. Дыкман, Г.С. Идлис, В.Е. Пастор [и др.] – 7 с.

48. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. / Н.Н. Лебедев. – М. Альянс, 2018. 592 с.

49. Torres-Vinces, L. Methyl-Ethyl Ketone Production through an Intensified Process / L. Torres-Vinces, G. Contraras-Zarazua, B. Huerta-Rosas [et al.] // Chemical Engineering and Technology. – 2020. – Vol. 43, No. 7. – P. 1433-1441. DOI:10.1002/ceat.201900664.

50. Halawy, S.A. Boosting NiO Catalytic Activity by x wt % F-ions and K<sub>2</sub>O for the Production of Methyl Ethyl Ketone (MEK) via Catalytic Dehydrogenation of 2-Butanol / S.A. Halawy, A.I. Osman, A. Abdelkader, H. Yang // ChemCatChem. – 2021. – Vol. 13, No. 9. – P. 2200-2214. DOI:10.1002/cctc.202001954.

51. Agayev, F.A. Synthesis of targeted catalyst for the oxidative dehydration of *sec*-butanol and study of the kinetics and mechanism of the process / F.A. Agayev // Chemical problems. – 2020. – Vol. 18, No. 4. – P. 477-483. DOI:10.32737/2221-8688-2020-4-477-484.

52. Patent No 4075128, Int. Cl. B01J 23/16, C07C 45/00. Preparation of methyl ethyl ketone : No 745504 : register 26.11.1976 : published 21.02.1978 / T.S. Zak – 3 p.

53. Авторское свидетельство № 960160 СССР, МПК C07C 49/04, C07C 45/00. Способ получения метилэтилкетона : № 2857295/23-04 : заявл. 20.12.1979 : опубл. 23.09.1982 / А.Н. Петров, А.Б. Гущевский, Б.Н. Гущин [и др.] – 7 с.

54. Авторское свидетельство № 293790 СССР, МПК C07C 49/10. Способ получения метилэтилкетона : № 1380049/23-4 : заявл. 20.11.1969 : опубл. 26.01.1971 / А.С. Султанов, Н.А. Хасанова, Ф.С. Шарапов, А.Г. Махсумов – 1 с.

55. Halawy1, S.A. Highly basic and active ZnO–x% K<sub>2</sub>O nanocomposite catalysts for the production of methyl ethyl ketone biofuel / S.A. Halawy1, A.I. Osman, D.W. Rooney // Energy Science & Engineering. – 2022. – Vol. 10, No. 8. – P. 2827-2841. DOI: 10.1002/ese3.1171.

56. Одяков, В. Ф. Кинетика и механизм гомогенного окисления *n*-бутенов в метилэтилкетон в растворе Мо-V-фосфорной гетерополикислоты в

присутствии пиридин-2,6-дикарбоксилата палладия / В.Ф. Одяков, Е.Г. Жижина // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52, № 6. – С. 849-855.

57. Одяков, В.Ф. Гомогенные катализаторы окислительно-восстановительных процессов на основе растворов гетерополикислот. II. Получение катализатора для опытно-промышленных работ по синтезу метилэтилкетона / В.Ф. Одяков, Е.Г. Жижина, К.И. Матвеев, В.Н. Пармон // Катализ в промышленности. – 2015. – № 1. – С. 18-26.

58. Матвеев, К.И. Гомогенные катализаторы окислительно-восстановительных процессов на основе растворов гетерополикислот. I. Результаты пилотных испытаний катализатора и процесса синтеза метилэтилкетона / К.И. Матвеев, Е.Г. Жижина, В.Ф. Одяков, В.Н. Пармон // Катализ в промышленности. – 2014. – № 3. – С. 32-42.

59. Жижина, Е.Г. Гомогенные катализаторы окислительно-восстановительных процессов на основе растворов гетерополикислот. IV. Испытания катализатора синтеза метилэтилкетона в присутствии продуктов коррозии аппаратуры (катионов металлов) / Е.Г. Жижина, Л.Л. Гогина // Кинетика и катализ. – 2021. – Т. 62, № 5. – С. 536-548.

60. Семиколонов, С.В. Жидкофазное некаталитическое окисление бутенов закисью азота / С.В. Семиколонов, К.А. Дубков, Е.В. Староконь [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005. – № 4. – С. 925-933.

61. Патент № 2792587 С1 Российская Федерация, МПК С07С 45/28, С07С 45/82, С07С 49/10. Способ получения метилэтилкетона : № 2022121893 : заявл. 11.08.2022 : опубл. 22.03.2023 / К.В. Федотов, С.Е. Кузнецов, Д.М. Решетников [и др.] – 9 с.

62. Патент № 2731903 С1 Российская Федерация, МПК С07С 45/28, С07С 45/85, С07С 45/82, С07С 49/10. Способ получения метилэтилкетона : № 2020112471 : заявл. 27.03.2020 : опубл. 09.09.2020 / С.И. Галанов, В.А. Головачев, К.А. Дубков [и др.] – 6 с.

63. Авторское свидетельство № 583117 СССР, МПК C07C 49/04. Способ получения метилэтилкетона : № 2350431/23-04 : заявл. 23.04.1976 : опубл. 05.12.1977 / С.А. Акимов, Д.И. Перазич, А.Н. Соколова, А.И. Цывина – 2 с.

64. Patent No 4620038, Int. Cl. C07C 45/34. Process for preparation of methylethylketone: No 406263 : register 27/02/1985 : published 23/10/1986 / H. Tanimoto, M. Yamada, Y. Arikawa [et al.] – 8 p.

65. Song, D. Kinetic Model Development for Dehydration of 2,3-Butanediol to 1,3-Butadiene and Methyl Ethyl Ketone over an Amorphous Calcium Phosphate Catalyst / D. Song // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2016. – Vol. 55, No. 45. – P. 11664–11671. DOI:10.1021/acs.iecr.6b0293.

66. Патент № 2574060 C1 Российская Федерация, МПК C07C 49/10, C07C 45/52, C07C 11/167, C07C 1/24. Способ получения метилэтилкетона и бутадиена-1,3 : № 2014149102/04, : заявл. 08.12.2014 : опубл. 10.02.2016 / И.И. Иванова, М.А. Никитина – 12 с.

67. Cappellin, L. A mechanism for biogenic production and emission of MEK from MVK decoupled from isoprene biosynthesis / L. Cappellin, F. Loreto, F. Biasioli [et al.] // Atmospheric Chemistry and Physics. – 2019. – Vol. 19, No. 5. – P. 3125-3135. DOI:10.5194/acp-19-3125-2019.

68. Astashkina, A. Microbiological synthesis of methyl ethyl ketone / A. Astashkina, Y. Kolbysheva, A. Nikiforova, A. Bakibayev // MATEC Web of Conferences. – 2016. – Vol. 85. – 01022. DOI:10.1051/mateconf/20168501022.

69. Phenol Market Report by End-Use (Bisphenol A, Phenolic Resins, Caprolactam, Alkyl Phenyls, and Others), and Region 2025-2033. – URL: <https://www.imarcgroup.com/phenol-technical-material-market-report-3> (дата обращения 04.09.2024).

70. Бартон, Д. Общая органическая химия. Т. 2. Кислородсодержащие соединения / Д. Бартон, В.Д. Олисс. – М.: Химия, 1982. 856 с.

71. Соколов, Р.С. Химическая технология: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. Т. 2 / Р.С. Соколов. – М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2000. 448 с.

72. Albert, M.R. Nineteenth-century patent medicines for the skin and hair / M.R. Albert // *Journal of the American Academy of Dermatology*. – 2000. – Vol. 43, No. 3. – P. 519-526. DOI:10.1067/mjd.2000.107479.

73. Гостищев, В.К. Общая хирургия: учебник, 5-е изд, перераб. и доп. / В.К. Гостищев. – Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2013. 728 с.

74. Беркман, Б.Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов / Б.Е. Беркман. – М.: Химия, 1964. 344 с.

75. Фигуровский, Н.А. История химии: учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. / Н.А. Фигуровский. – М.: Просвещение, 1979. 311 с.

76. Торшин, И.Ю. Проблемы использования фенола (гидроксибензола) и парабенов в качестве стабилизаторов фармацевтических средств: анализ с применением методов машинного обучения / И.Ю. Трошин, О.А. Громова // *Фармакоэкономика. Современная фармакоэкономика и фармакоэпидемиология*. – 2024. – Т. 17, № 3. DOI:10.17749/2070-4909/farmakoeconomika.2024.263.

77. Chruściel, A. New method of running the bisphenol a synthesis process using the set of two-zone reactors / A. Chruściel, M. Kiedik, W. Hreczuch // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2019. – Vol. 141. – P. 187-197. DOI:10.1016/j.cherd.2018.10.027.

78. Goksoyr, S.O. Interaction of Bisphenol A and Its Analogs with Estrogen and Androgen Receptor from Atlantic Cod (*Gadus morhua*) / S.O. Goksoyr, F. Yadetie, C.T. Johansen [et al.] // *Environmental Science and Technology*. – 2024. – Vol. 58. – P. 14098-14109. DOI:10.1021/acs.est.4c01500.

79. Guart, A. Migration of plasticizers phthalates, bisphenol A and alkylphenols from plastic containers and evaluation of risk / A. Guart, F. Bono-Blay, A. Borrell, S. Lacorte // *Food Additives and Contaminants*. – 2011. – Vol. 28, No. 5. – P. 676-685. DOI:10.1080/19440049.2011.555845.



80. Vandenberg, L.N. Human exposure to bisphenol A (BPA) / L.N. Vandenberg, R. Hauser, M. Marcus [et al.] // *Reproductive Toxicology*. – 2007. – Vol. 24. – P. 139-177. DOI:10.1016/j.reprotox.2007.07.010.
81. Торлова, А.С. Технологии производства, свойства и области применения композиций на основе фенолформальдегидных смол / А.С. Торлова, И.А. Виткалова, Е.С. Пикалов // *Научное обозрение. Технические науки*. – 2017. – № 2. – С. 96-114.
82. Бердникова, П.В. Фенолоформальдегидные смолы: свойства, области применения и способы получения / П.В. Бердникова, Е.Г. Жижина, З.П. Пай // *Катализ в промышленности*. – 2020. – Т. 20, № 5. – С. 366-372. DOI:10.18412/1816-0387-2020-5-366-372.
83. Аксенов, А.Ф. Авиационные топлива, смазочные материалы и специальные жидкости / А.Ф. Аксенов. – М.: Транспорт, 1970. 256 с.
84. Пономарев, В.Г. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / В.Г. Пономарёв, Э.Г. Иоакимис, И.Л. Монгайт. – М.: Химия, 1985. 256 с.
85. Sarankar, S.K. Exploring the utilization of phenolic compounds in pharmaceuticals and healthcare / S.K. Sarankar, B. Rajak, S. Ojha, S. Somkuwar // *GSC Biological and Pharmaceutical Sciences*. – 2023. – Vol. 24, No. 3. – P. 95-102. DOI:10.30574/gscbps.2023.24.3.0372.
86. Sabbineni, J. Phenol-An effective antibacterial Agent / J. Sabbineni // *Research and Reviews: Journal of Medicinal and Organic Chemistry*. 2016. – Vol. 3, No. 2. – P. 182-191.
87. Rasheedy, S.K. Medical use of Phenol / Rasheedy S.K. // *International Journal of Current Science Research and Review*. – 2022. – Vol. 5, No. 3. – P. 711-718. DOI:10.47191/ijcsrr/V5-i3-14.
88. Aluko, A.A. Use of Phenol as a Local Anaesthetic for Adult Grommet Insertion in Resource-Limited Settings: A Preliminary Report / Aluko A.A. // *International Journal of Otolaryngology*. – 2019. – Vol. 1, No. 6. – P. 1-7. DOI:10.1155/2019/2893418.

89. Gonnade, N. Phenol Versus Botulinum Toxin A Injection in Ambulatory Cerebral Palsy Spastic Diplegia: A Comparative Study / N. Gonnade, V. Lokhande, M. Ajij [et al.] // Journal of Pediatric Neurosciences. – 2018. – Vol. 12, No. 4. – P. 338-343. DOI:10.4103/jpn.JPN\_123\_17.

90. Yadav, S.L. Phenol Block in the Management of Spastic Cerebral Palsy / S.L. Yadav, U. Singh, G.P. Dureja [et al.] // Indian J Pediatr. – 1994. – Vol. 61. – P. 249-255.

91. Palanivel, S. Anticancer activity of THMPP: Downregulation of PI3K/S6K1 in breast cancer cell line / S. Palanivel, A. Murugesan, O. Yli-Harja, M. Kandhavelu // Saudi Pharmaceutical Journal. – 2020. – Vol. 28. – P. 495-503. DOI:10.1016/j.jsps.2020.02.015.

92. Gatt, L. Phenolic Compounds – An Emerging Group of Natural Compounds against Leukaemia: *in vitro*, *in vivo* and Clinical Applications / L. Gatt, P.S. Wismayer // Phenolic Compounds. – 2021. – P. 1-27. DOI:10.5772/intechopen.98935.

93. Maehama, T. Chemical Peeling Therapy Using Phenol for the Cervico-Vaginal Intraepithelial Neoplasia / T. Maehama, S. Shimada, J. Sakamoto [et al.] // Viruses. – 2023. – Vol. 15, No. 11. – P. 2219-2232. DOI:10.3390/v15112219.

94. Liapakis, I.E. Clinical aspects and risks of the phenol/croton oil // I.E. Liapakis, G.K. Ismailos, A. Michail [et al.] // Experimental and therapeutic medicine. – 2024. – Vol. 28, No. 5. – P. 422-427. DOI: 10.3892/etm.2024.12711.

95. Никитин, А.М. Художественные краски и материалы / А.М. Никитин. – М.: Инфра-Инженерия, 2016. 412 с.

96. Balasundram, N. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses / N. Balasundram, K. Sundram, S. Samman // Food Chemistry. – 2006. – Vol. 99, No. 1. – P. 191-203. DOI:10.1016/j.foodchem.2005.07.04.

97. Харлампович, Г.Д. Фенолы / Г.Д. Харлампович, Ю.В. Чуркин. – М.: Химия, 1974. 376 с.

98. Белов, К.А. Переработка химических продуктов коксования / К.А. Белов. – М.: ГНТИЛЦЧМ, 1949. 272 с.
99. Лейбович, Р.Е. Технология коксохимического производства / Р.Е. Лейбович, Е.И. Яковлева, А.Б. Филатова. – М.: Metallurgy, 1982. 360 с.
100. Жиряков, В.Г. Органическая химия / В.Г. Жиряков. – М.: Химия, 1978. 408 с.
101. Ананьева, Е.А. Современное состояние и перспективы развития процессов получения фенола I. Обзор рынка и современное состояние процессов получения фенола / Е.А. Ананьева, Е.В. Егорова, Л.В. Ларин // Тонкие химические технологии. – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 27-43.
102. Ma, X. Study on phenol sulfonation by concentrated sulfuric acid: Kinetics and process optimization / X. Ma, P. Li, T.-X. Ma [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2019. – Vol. 202. – P. 15-25. DOI:10.1016/j.ces.2019.03.002.
103. Беркман, Б.Е. Сульфирование и щелочное плавление в промышленности органического синтеза / Б.Е. Беркман // М.: Госхимиздат, 1960. 268 с.
104. Панов, Г.И. Прогресс в области окислительного катализа: окисление бензола в фенол закисью азота / Г.И. Панов, А.С. Харитонов // Российский химический журнал. – 2000. – Т. 44, № 1. – С. 7-18.
105. Дирихс, А. Фенолы и основания из углей / А. Дирихс, Р. Кубичка. – М.: Гостоптехиздат, 1958. 468 с.
106. Курганова, Е.А. Совместный метод получения ксиленолов и циклогексанона. Дисс. к.х.н. Ярославский государственный технический университет. – 2009. – 135 с.
107. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб. – М.: Химия, 1983. 280 с.
108. Ситтиг, М. Процессы окисления углеводородного сырья / М. Ситтиг. – М.: Химия, 1970. 304 с.

109. Авторское свидетельство № 707905 СССР, МПК C07C 37/06, C07C 39/04. Способ получения фенола : № 2495280/23-04 : заявл. 13.06.1977 : опубл. 05.01.1980 / Р.И. Бельская, В.Ф. Новицкий, Е.А. Таборисская – 4 с.
110. Кружалов, Б.Д. Совместное получение фенола и ацетона / Б.Д Кружалов, Б.И. Голованенко. – М.: Госхимиздат, 1963. 200 с.
111. Курганова, Е.А. Селективное аэробное окисление алкиларенов до гидропероксидов в присутствии фталимидных катализаторов. Дисс. д.х.н. Волгоградский государственный технический университет. – 2017. – 318 с.
112. Бесчастнов, М.В. Аварии в химических производствах и меры их предупреждения // М.В. Бесчастнов, В.М. Соколов, М.И. Кац. – М.: Химия, 1976. 368 с.
113. Гайле, А.А. Ароматические углеводороды: выделение, применение, рынок / А.А. Гайле, В.Е. Сомов, О.М. Варшавский. – СПб.: Химиздат, 2000. 544 с.
114. Патент № 2665708 С2 Российская Федерация, МПК C07C 67/44, C07C 69/54, C07C 67/39. Способ получения метилметакрилата : № 2015149480 : заявл. 24.05.2017 : опубл. 04.09.2018 / Ш. Криль, Т. Бальдуф, М. Кестнер [и др.] – 33 с.
115. Москвичев, Ю.А. История химической технологии: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Химическая технология» / Ю.А. Москвичев, А.В. Тарасов, А.Е. Мешечкина. – Ярославль, 2015. 135 с.
116. Кабанова, В.С. Гидропероксидный способ совместного получения метилэтилкетона и фенола / В.С. Кабанова, Е.А. Курганова, А.С. Фролов [и др.] // Тонкие химические технологии. – 2025. – Т. 20, № 1. С. 7-17. DOI:10.32362/2410-6593-2025-20-1-7-17.
117. Закошанский, В.М. Альтернативные технологии получения фенола / В.М. Закошанский // Российский химический журнал. – 2008. – № 4. – С. 53-71.

118. Закошанский, В.М. Фенол и ацетон. Анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций / В.М. Закошанский. – СПб.: Химиздат, 2009. 608 с.
119. Топчиев, А.В. Реакция алкилирования органических соединений олефинами / А.В. Топчиев, С.В. Загородний, В.Г. Крючкова. – М.: Акад. наук СССР, 1962. 324 с.
120. Weber, M. Noncatalyzed Radical Chain Oxidation: Cumene Hydroperoxide / M. Weber, J.-B.G. Daldrup, M. Weber // Liquid Phase Aerobic Oxidation Catalysis: Industrial Applications and Academic Perspectives. – 2016. – P. 15-31. DOI:10.1002/9783527690121.ch2.
121. Харлампи́ди, Х.Э. Окислительные процессы в химической технологии / Х.Э. Харлампи́ди, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко [и др.]. – Казань: КНИТУ, 2022. 160 с.
122. Kharlampidi, K.E. Catalytic Systems Based on Magnesium and Zinc Compounds in the Oxidation Reactions of Alkylarenes and the Decomposition Reactions of the Corresponding Hydroperoxides / K.E. Kharlampidi, N.M. Nurullina, N.N. Batyrshin, Y.K. Usmanova // Kinetics and Catalysis. – 2018. – Vol. 59, No. 3. – P. 328-332. DOI:10.1134/s0023158418030096.
123. Нуруллина, Н.М. Влияние солей металлов II группы на образование гидропероксида при окислении кумола / Н.М. Нуруллина, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампи́ди // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 14. – С. 112-114.
124. Назимок, В.Ф. Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов / В.Ф. Назимок, В.И. Овчинников, В.М. Потехин // М.: Химия, 1987. 240 с.
125. Эмануэль, Н.М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус. – М.: Наука, 1965. 375 с.
126. Коботаева, Н.С. Окисление изопропилбензола молекулярным кислородом с использованием нанопорошков металлов / Н.С. Коботаева,

Т.С. Скороходова, Е.В. Микубаева, Е.Е. Сироткина // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313, № 3. – С. 55-59.

127. Коботаева, Н.С. Каталитическое окисление изопропилбензола молекулярным кислородом в присутствии тетрафенилпорфинов металлов / Н.С. Коботаева, Т.С. Скороходова, Е.В. Микубаева, Е.Е. Сироткина // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 312, № 3. – С. 91-95.

128. Курганова, Е.А. Катализаторы процессов окисления *N*-гидроксифталиимид и его аналоги / Е.А. Курганова, Е.И. Баев, В.С. Кабанова [и др.] // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2024. – Т. 149, № 5. – С. 22-31.

129. Sun, Y. Correlation Analysis of the Substituent Electronic Effects on the Allylic H-Abstraction in Cyclohexene by Phthalimide-*N*-oxyl Radicals: a DFT Study / Y. Sun, W. Zhang, X. Hu, H. Li // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – Vol. 114, No. 14. P. 4862-4869. DOI:10.1021/jp100259v.

130. Da 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. Da Silva, J. W. Bozzelli // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111, No. 15. – P. 5760-5765. DOI:10.1021/jp068727i.

131. Habibi, D. Manganese nanocatalyst and *N*-hydroxyphthalimide as an efficient catalytic system for selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes under aerobic condition / D. Habibi, A.R. Faraji, M. Arshadi [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2014. – Vol. 382. – P. 41-54. DOI:10.1016/j.molcata.2013.10.023.

132. Kasperczyk, K. Aerobic oxidation of cumene catalysed by 4-alkyloxycarbonyl-*N*-hydroxyphthalimide / K. Kasperczyk, B. Orlńska, J. Zawadiak // Central European Journal of Chemistry. – 2014. – Vol. 12, No. 11. – P. 1176–1182. DOI:10.2478/s11532-014-0565-8.

133. Ishii, Y. Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions / Y. Ishii, S. Sakaguchi, T. Iwahama // Adv. Synth. Catal. – 2001. – Vol. 343, No. 5. – P. 393-427.

134. Rafiee, M. *N*-Hydroxyphthalimide-Mediated Electrochemical Iodination of Methylarenes and Comparison to Electron-Transfer-Initiated C–H Functionalization / M. Rafiee, F. Wang, D.P. Hruszkewycz, S.S. Stahl // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140, No.1. – P. 22-25. DOI:10.1021/jacs.7b09744.

135. Barbieri, A. *N*-hydroxyphthalimide: a Hydrogen Atom Transfer (HAT) Mediator in Hydrocarbon Oxidations Promoted by Nonheme Iron(IV)-oxo Complexes / A. Barbieri, O. Lanzalunga, A. Lapi, S. Di Stefano // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2019. DOI:10.1021/acs.joc.9b01813.

136. Bietti, M. Aerobic Oxidation of 4-Alkyl-*N,N*-dimethylbenzylamines Catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide: Protonation-Driven Control over Regioselectivity / M. Bietti, O. Lanzalunga, A. Lapi [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. Vol. 82, No. 11. – P. 5761-5768. DOI:10.1021/acs.joc.7b00563.

137. Andrade, M.A. Organocatalysis Meets Hydrocarbon Oxyfunctionalization: the Role of *N*-Hydroxyimides / M.A. Andrade, L.M.D.R.S. Martins // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2021. – Vol. 2021, No. 33. – P. 4715-4727. DOI:10.1002/ejoc.202100479.

138. Amorati, R. Hydroxylamines as Oxidation Catalysts: Thermochemical and Kinetic Studies / R. Amorati, M. Lucarini, V. Mugnaini [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2003. – Vol. 68, No. 5. – P. 1747-1754. DOI:10.1021/jo026660z/

139. Куш, О.В. Генерирование фталимид-*N*-оксильного радикала / О.В. Куш // *Вісник Донецького національного університету, Сер. А: природничі науки*. – 2011. – № 2. – С. 115-119.

140. Lopat'eva, E.R. Re-Examination of Self-Decay Chemistry of Phthalimide-*N*-oxyl Redox-Organocatalyst for Free-Radical CH-Functionalization – Puzzle Begins to Come Together / E.R. Lopat'eva, I.B. Krylov, I.R. Subbotina [et al.] // *ChemCatChem*. – 2024. – Vol. 16, No. 20. DOI:10.1002/cctc.202400793.

141. Shi, G. An Investigation of *N*-Hydroxyphthalimide Catalyzed Aerobic Oxidation of Toluene without Metal Ions in Liquid Phase: Effect of Solvents and

Phase Transfer Catalysts / G. Shi, L. Dong, Y. Feng // *Molecules*. – 2024. – Vol. 29. – 3066. DOI:10.3390/molecules29133066.

142. Chen, L. *N*-Hydroxyphthalimide catalyzed hydrazination of polyethylene glycol / L. Chen, S. Wang, Y. Zhang [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2020. – Vol. 154. – 104666. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104666.

143. Melone, L. *N*-Hydroxyphthalimide (NHPI)-Organocatalyzed Aerobic Oxidations: Advantages, Limits, and Industrial Perspectives / L. Melone, C. Punta // *Liquid Phase Aerobic Oxidation Catalysis: Industrial Applications and Academic Perspectives*. – 2016. – P. 253-265. DOI:10.1002/9783527690121.ch16.

144. Yadav, A.K. *N*-Hydroxyphthalimide: a new photoredox catalyst for [4+1] radical cyclization of *N*-methylanilines with isocyanides / A.K. Yadav, L.D. Yadav // *Chemical Communications*. – 2016. – Vol. 52, No. 70. – P. 10621-10624. DOI:10.1039/c6cc04846c.

145. Wang, L. *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) Promoted Aerobic Baeyer-Villiger Oxidation in the Presence of Aldehydes / L. Wang, Y. Wang, R. Du [et al.] // *ChemCatChem*. – 2018. DOI:10.1002/cctc.201801165.

146. Wang, J. Practical *N*-Hydroxyphthalimide-Mediated Oxidation of Sulfonamides to *N*-Sulfonylimines / J. Wang, W.-J. Yi // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, No. 20. – 3771. DOI:10.3390/molecules2420377.

147. Caruso, M. Challenges and opportunities for *N*-hydroxyphthalimide supported over heterogeneous solids for aerobic oxidations / M. Caruso, S. Navalón, M. Cametti [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2023. – Vol. 486. – 215141. DOI:10.1016/j.ccr.2023.215141.

148. Курганова, Е.А. Гидропероксидный способ получения фенола и его алкильных производных совместно с кетонами алифатического и алициклического ряда / Е.А. Курганова, В.С. Кабанова, А.С. Фролов [и др.] // *Деловой журнал NEFTEGAZ.RU*. – 2023. – Т. 137, № 5. – С. 34-39

149. Melone, L. Is it possible to implement *N*-hydroxyphthalimide homogeneous catalysis for industrial applications? A case study of cumene aerobic oxidation / L. Melone, S. Prosperini, G. Ercole [et al.] // *Journal of Chemical*



Technology and Biotechnology. – 2013. – Vol. 89, No. 9. – P. 1370-1378. DOI:10.1002/jctb.4213.

150. Кошель, Г.Н. Жидкофазное окисление изопропилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида / Г.Н. Кошель, Е.В. Смирнова, Е.А. Курганова [и др.] // Катализ в промышленности. – 2012. – № 1. – С. 7-11.

151. Kushch, O.V. Effect of the structure of *N*-hydroxyphthalimides on their catalytic activity in the oxidation of isopropylbenzene in the presence of cuprous salts / O.V. Kushch // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2012. – Vol. 48, No. 4. – P. 252-257. DOI:10.1007/s11237-012-9269-3.

152. Опейда, И.А. К механизму инициирования процесса окисления системой *N*-гидроксифталимид – ацетат кобальта (II) / И.А. Опейда, А.Л. Плехов, О.В. Куц, М.А. Компанец // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, № 3. – С. 435-437.

153. Lisicki, D. Oxidation of cycloalkanes catalysed by *N*-hydroxyimides in supercritical carbon dioxide / D. Lisicki, B. Orlińska // Chemical Papers. – 2020. – Vol. 74. – P. 711-716. DOI:10.1007/s11696-019-00937-0.

154. Xie, D. Catalytic oxidation of hydrocarbon with the organic metal-free system of *N*-hydroxyphthalimide/*tert*-butyl nitrite at room temperature / D. Xie, H. Wang, C. Chen [et al.] // Molecular Catalysis. – 2023. – Vol. 549. – 113503. DOI:10.1016/j.mcat.2023.113503.

155. Chen, K. Metal-free allylic/benzylic oxidation strategies with molecular oxygen: recent advances and future prospects / K. Chen, P. Zhang, Y. Wang, H. Li // Green Chemistry. – 2014. – Vol. 16, No. 5. – 2344. DOI:10.1039/c3gc42135j.

156. Karmadonova, I.E. Preparation of Ethylbenzene and Isopropylbenzene Hydroperoxides in the *N*-Hydroxyphthalimide–Fe (III) Homogeneous Catalytic System and Use of Solutions in the Epoxidation of Olefins / I.E. Karmadonova, V.N. Zudin, N.I. Kuznetsova [et al.] // Catalysis in Industry. – 2020. – Vol. 12, No. 3. – P. 216-225. DOI:10.1134/s2070050420030058.

157. Li, F. Synergistic Catalytic Effect of *N*-Hydroxyphthalimide/Cobalt Tetraamide Phthalocyanine and Its Application for Aerobic Oxidation of

Hydrocarbons and Alcohols / F. Li, S. Tang, Z. Tang [et al.] // *Catalysis Letters*. – 2020. – Vol. 151. – P. 17-26. DOI:10.1007/s10562-020-03283-z.

158. Shen, H.-M. Selective Solvent-Free and Additive-Free Oxidation of Primary Benzylic C–H Bonds with O<sub>2</sub> Catalyzed by the Combination of Metalloporphyrin with *N*-Hydroxyphthalimide / H.-M. Shen, B. Qi, M.-Y. Hu [et al.] // *Catalysis Letters*. – 2020. – Vol.150. – P. 3096-3111. DOI:10.1007/s10562-020-03214-y.

159. Tan, Z. Conjugated copper (II) porphyrin polymer and *N*-hydroxyphthalimide as effective catalysts for selective oxidation of cyclohexylbenzene / Z. Tan, J. Zhu, W. Yang // *Catalysis Communications*. – 2017. Vol. 94. – P. 60-64. DOI:10.1016/j.catcom.2017.02.011.

160. Zhu, G. Aerobic Selective Oxidation of Cyclohexylbenzene Over Organocatalysis with Pairs of Nitrogenous Hydroxyl Precursors and Anthraquinones / G. Zhu, S. Shi, X. Feng [et al.] // *Catalysis Letters*. – 2023. – Vol. 153. – P. 1300-1307. DOI:10.1007/s10562-022-04076-2.

161. Yang, C. The design of PINO-like hydrogen-atom-transfer catalysts / C. Yang, S. Arora, S. Maldonado [et al.] // *Nature Reviews Chemistry*. – 2023. – Vol. 7, No. 9. – P. 653-666. DOI:10.1038/s41570-023-00511-z.

162. Yang, Y. Experimental and theoretical study on *N*-hydroxyphthalimide and its derivatives catalyzed aerobic oxidation of cyclohexylbenzene / Y. Yang, J. Ma, J. Wu [et al.] // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 44, No. 1. – P. 134-130. DOI:10.1016/j.cjche.2021.06.017.

163. Кустов, Л.М. Ионные жидкости как каталитические среды / Л.М. Кустов, Т.В. Васина, В.А. Ксенофонтов // *Российский химический журнал*. – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 13-35.

164. Mahmood, S. Cobalt/*N*-Hydroxyphthalimide (NHPI)-Catalyzed Aerobic Oxidation of Hydrocarbons with Ionic Liquid Additive / S. Mahmood, B.-H. Xu, T.-L. Ren [et al.] // *Molecular Catalysis*. – 2018. Vol. 447. – P. 90-96. DOI:10.1016/j.mcat.2018.01.006.

165. Nechab, M. New aerobic oxidation of benzylic compounds: efficient catalysis by *N*-hydroxy-3,4,5,6-tetraphenylphthalimide (NHTPPI)/CuCl under mild conditions and low catalyst loading / M. Nechab, C. Einhorn, J. Einhorn // Chemical Communications. – 2004. – Vol. 13. – P. 1500-1501. DOI:10.1039/b403004d.

166. Hosseinzadeh, R. Synthesis and characterization of *N*-hydroxyphthalimide immobilized on NaY nano-zeolite as a novel and efficient catalyst for the selective oxidation of hydrocarbons and benzyl alcohols / R. Hosseinzadeh, M. Mavvaji, M. Tajbakhsh, Z. Lasemi // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2018. – Vol. 124, No. 2. – P. 839-855. DOI:10.1007/s11144-018-1354-8.

167. Hosseinzadeh R. Synthesis and characterization of *N*-hydroxyphthalimide immobilized on SiO<sub>2</sub>-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as magnetic catalyst for oxidation of benzyl alcohols and hydrocarbons / R. Hosseinzadeh, M. Mavvaji, M. Tajbakhsh, Z. Lasemi // Journal of the Iranian Chemical Society. – 2018. – Vol. 15, No. 4. – P. 893-904. DOI:10.1007/s13738-017-1288-5.

168. Фролов, А.С. Гидропероксидный метод получения ксиленолов совместно с ацетоном. Дисс. к.х.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. – 124 с.

169. Яркина, Е.М. Гидропероксидный метод получения пара-*трет*-бутилфенола совместно с ацетоном. Дисс. к.х.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2023. – 116 с.

170. Смирнова, Е.В. Окисление алкил- и циклогексилароматических углеводородов в присутствии *N*-гидроксифталимида. Дисс. к.х.н. Ярославский государственный технический университет. 2010. – 127 с.

171. Alfa Aesar Research Chemical Metals and Materials. A Johnson Matthey Company, Germany, 2008. 2741 p.

172. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение / А. Смит. – М.: Мир, 1982. 328 с.

173. Антоновский, В.Л. Аналитическая химия органических пероксидных соединений / В.Л. Антоновский, М.М. Бузланова. – М.: Химия, 1978. 309 с.

174. МОРАС 2016. – URL: <http://openmopac.net/MOPAC2016.html> (дата обращения 20.03.2024).

175. Авторское свидетельство № 265349 СССР, МПК C07C 3/52, C07C 15/04. Способ получения *втор*-бутилбензола : № 1262711/23-4 : заявл. 03.08.1968 : опубл. 05.10.1976 / Х.М. Миначев, Н.Ф. Кононов, Е.С. Мортиков [и др.] – 2 с.

176. Авторское свидетельство № 1754696 СССР, МПК C07C 15/02, C07C 1/247. Способ получения вторичного бутилбензола : № 4803217 : заявл. 29.12.1989 : опубл. 15.08.1992 / О.Г. Сафиев, С.Я. Нелькенбаум, В.Н. Орловская [и др.] – 2 с.

177. Быков, В.И. Новый способ приготовления катализаторов алкилирования на основе гетерогенизированного  $AlCl_3$  / В.И. Быков, Б.А. Беляев // Кинетика и катализ. – 2021. – Т. 62, № 2. – С. 277-280. DOI:10.31857/S0453881121020027.

178. Патент № 2777641 РФ, МПК C01B 17/90. Способ регенерации отработанной серной кислоты после алкилирования : № 2021124137 : заявл. 13.08.2021 : опубл. 08.08.2022 / М.Ф. Бирюков, А.В. Костин – 7 с.

179. Курганова, Е.А. Аэробное жидкофазное окисление втор-бутилбензола до гидропероксида / Е.А. Курганова, В.С. Кабанова, Г.Н. Кошель [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2025. – Т. 74, № 4. – С. 1001-1006.

180. Рахманкулов, Д.Л. Методы исследования реакционной способности органических соединений / Д.Л. Рахманкулов, В.В. Зорин, Э.М. Курамшин [и др.]. – Уфа: Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив», 1999. 220 с.

181. Novikova, K.V. Substituted *N*-hydroxyphthalimides as oxidation catalysts / K.V. Novikova, M.O. Kompanets, O.V. Kushch, S.P. Kobzev // Reaction

Kinetics and Catalysis Letters. – 2011. Vol. 103, No. 1. – P. 31-40. DOI:10.1007/s11144-011-0289-0.

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

183. Патент № 2186767 РФ, МПК C07C 409/04, C07C 409/06, C07C 409/08, C07C 409/10, C07C 409/12. Способ получения гидропероксидов : № 99107563/04 : заявл. 30.06.1998 : опубл. 10.08.2002 / С. Мацуи, Х. Курода, Н. Хирокане [et al.] – 30 с.

184. Matsui, S. New cumene-oxidation systems: O<sub>2</sub> activator effects and radical stabilizer effects / S. Matsui, T. Fujita // Catalysis Today. – 2001. – Vol. 71. – P. 145-152.

185. Завгородний, С.В. Гидроперекиси алкилароматических углеводородов и их производные / С.В Завгородний // Успехи химии. – 1961. – Т. XXX, вып. 3. – С. 345-385.

186. Нуруллина, Н.М. Каталитическое эпоксидование нонена гидропероксидом изопропилбензола / Н.М. Нуруллина, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампики // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25, № 11. – С. 36-40. DOI: 10.55421/1998-7072\_2022\_25\_11\_36.

187. Kawabata, T. Trends and Views in the Development of Technologies for Propylene Oxide Production / T. Kawabata, H. Koike, J. Yamamoto, S. Yoshida // R&D Report «Sumitomo Kagaku». – 2019. – Vol. 1, No. 9. – P. 4-11.

188. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки / В.М. Потехин, В.В. Потехин. – СПб: Химиздат, 2005. 912 с.

189. Белов, П.С. Практикум по нефтехимическому синтезу / П.С. Белов, Я.М. Паушкин, Т.П. Вишнякова. – М. Химия, 1987. 208 с.

190. Сорокин, М.Ф. Практикум по синтетическим полимерам для лаков / М.Ф. Сорокин, К.А. Лялюшко. – М.: Высшая школа, 1965. 272 с.
191. Morandi, P. Synthesis of original polymeric hydroperoxides as innovative oxidizing agents for self-cure dental materials / P. Morandi, Y. Catel, J. Angermann P. Fässler, J.-J. Robina [et al.] // Polymer Chemistry. – 2023. – Vol. 14, No. 34. – P. 3950-3961. – DOI 10.1039/d3py00639e.
192. 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.
193. Румянцева, Ю.Б. Интенсификация процесса окисления циклогексилтолуола до гидропероксида / Ю.Б. Румянцева, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54, № 10. – С. 102-104.
194. Курганова, Е.А. Жидкофазное инициированное окисление циклогексильных производных ксилолов /Е.А. Курганова, Е.В. Смирнова, Ю.А. Лойко, Г.Н. Кошель // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, № 4. – С. 34-36.
195. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. – М.: Высшая школа, 2003. 536 с.
196. Харлампович, Г.Д. Щелочная экстракция гидропероксидов / Г.Д. Харлампович, Г.А. Шуб, О.С. Орлова // Журнал прикладной химии. – 1972. – Т. 45, № 8. – С. 1799-1801.
197. Roy, G. Ecstrachin of hydroperoxides *p*-cymols / G. Roy // Chimet Ind. – 1970. – V. 103, No. 7. – P. 777-781.
198. Харлампович, Г.Д. Концентрирование гидропероксидов изопропилтолуолов / Г.Д. Харлампович, О.С. Орлова, Г.А. Шуб // Журнал прикладной химии. – 1974. – Т. 47, № 8. – С. 1763-1766.

199. Гулевич, А.Л. Экстракционные методы разделения и концентрирования веществ / А.Л. Гулевич, С.М. Лещев, Е.М. Рахманько. – Минск: БГУ, 2009. 153 с.

200. 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. – Vol. 50, No. 1. – P. 3-14. – DOI 10.1002/kin.21135.

201. Hermans, I. Mechanism of the catalytic oxidation of hydrocarbons by *N*-hydroxyphthalimide: a theoretical study / I. Hermans, L. Vereecken, P.A. Jacobs, J. Peeters // Chemical Communications. – 2004. – Vol. 9. – P. 1140-1141. DOI:10.1039/b401050g.

202. Sapunov, V.N. The role of *N*-hydroxyphthalimide in the reaction mechanism of liquid-phase oxidation of *p*-cymene / V.N Sapunov, G.N. Koshel, Yu.B. Rumyantseva [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2013. – Vol. 53, No. 3. – P. 193-198.

203. Bhattacharya, A. Kinetic modeling of liquid phase autoxidation of cumene / A. Bhattacharya // Chem. Eng. Journal. – 2008. – Vol. 137, No. 2. – P. 308-319.

204. Chianese, A. Mathematical model of a bubble column reactor for the cumene oxidation / A. Chianese // Chem. Eng. Commun. – 1982. – Vol. 17. – P. 261-271.

205. Кабанова, В.С. Исследование кинетических закономерностей процесса жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида / В.С. Кабанова, А.С. Фролов, Е.А. Курганова [и др.] // Катализ в промышленности. – 2024. – Т. 24, № 3. – С. 39-49. DOI:10.18412/1816-0387-2024-3-39-49.

206. Denisov, E.T. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology / E.T. Denisov, I. B. Afanas'ev. – Taylor and Francis, 2005. 992 p.

207. Кабанова, В.С. Кисотно-каталитическое разложение гидропероксида *втор*-бутилбензола до фенола и метилэтилкетона /

В.С. Кабанова, Е.А. Курганова, А.С. Фролов [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – № 4. – С. 77-84.

208. Яркина, Е.М. Гидропероксидный метод получения пара-*трет*-бутилфенола совместно с ацетоном. Автореферат диссертации к.х.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2023. – 20 с.

209. Глазырина, И.И. Изучение комплексообразования гидроперекиси фенилциклогексана с ацетонитрилом, фенолом и циклогексаном ЯМР-<sup>1</sup>H-спектроскопией / И.И. Глазырина, Ю.Е. Шапиро, Г.Н. Кошель, И.В. Шутова // Журнал органической химии. – 1979. – Т. 49, № 2. – С. 444-448.

210. Кошель, Г.Н. Кислотное разложение гидроперекиси фенилциклогексана / Г.Н. Кошель, И.И. Глазырина, Б.Н. Бычков, Н.И. Фарберов // Журнал прикладной химии. – 1978. – Т. 51, № 10. – С. 2325-2329.