

*На правах рукописи*



**КУРГАНОВА ЕКАТЕРИНА АНАТОЛЬЕВНА**

**СОВМЕСТНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КСИЛЕНОЛОВ И  
ЦИКЛОГЕКСАНОНА**

**05.17.04 – Технология органических веществ**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Ярославль – 2009

Работа выполнена на кафедре «Общая и физическая химия»  
Государственного образовательного учреждения высшего профессионального  
образования «Ярославский государственный технический университет»

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
Кошель Георгий Николаевич

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Шалошиников Геннадий Павлович  
ГОУВПО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет»

доктор химических наук, профессор  
Обухова Татьяна Александровна  
ГОУВПО «Ярославский государственный  
технический университет»

**Ведущая организация:** ООО «Ярсинтез», г. Ярославль

Защита диссертации состоится «12» ноября 2009 г. в 14<sup>00</sup> в аудитории  
Г-219 на заседании диссертационного совета Д 212.308.01 при ГОУВПО  
«Ярославский государственный технический университет» по адресу: 150023,  
г. Ярославль, Московский проспект, 88.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной  
библиотеке при ГОУВПО «Ярославский государственный технический  
университет» по адресу: 150023, г. Ярославль, Московский проспект, 88.

Автореферат разослан «8» октября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Ильин А.А.

2009А  
22315

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Диметилные производные фенола (ксиленолы) обладают высокими потребительскими свойствами. Они применяются для получения пластификаторов, лакокрасочных материалов и огнеустойчивых масел. На их основе производят малотоксичные пестициды, сложные адгезивы на бумажной основе, антимикробные порошки, мази, дезодоранты и антисептические шампуни, являются полупродуктами в синтезе витамина Е и мономеров для получения термостойких материалов.

В настоящее время экологически и экономически эффективные методы синтеза диметилных производных фенола отсутствуют. Известные методы синтеза ксиленолов характеризуются многостадийностью, низкими выходами целевых продуктов, высокой себестоимостью, большим расходом вспомогательных материалов. Все это в значительной степени ограничивает их промышленную реализацию и, таким образом, сдерживает организацию выпуска крайне необходимых в народном хозяйстве материалов, обладающих комплексом ценных свойств.

В этой связи поиск и разработка приемлемых для технического использования методов получения диметилфенолов, базирующихся на использовании нефтехимического сырья, является актуальной задачей.

Применительно к синтезу ксиленолов эту проблему можно решить, используя жидкофазное иницирированное окисление циклогексилксилолов до гидропероксидов и их последующее кислотное разложение до ксиленола и циклогексанона по схеме 1:

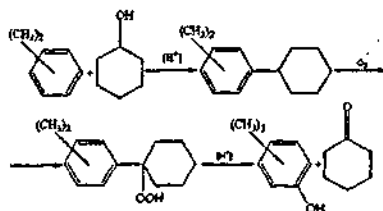


Схема 1

Предложенный метод получения ксиленолов во многом аналогичен кумольному методу получения фенола, но в отличие от него предполагает получение более ценного продукта органического синтеза – циклогексанона.

Основопологающей стадией в предложенном процессе совместного получения ксиленолов и циклогексанона является окисление циклогексилксилолов до гидропероксидов. В научно-технической литературе данные по этим вопросам отсутствуют. В этой связи изучение реакции жидкофазного окисления циклогексильных производных ксилола до гидропероксидов представляет приоритетный интерес и имеет научное и техническое значение.

Данная работа выполнена в соответствии с тематическими планами научно-исследовательских работ, проводимых ГОУВПО «Ярославский государственный технический университет» по заданию Федерального агентства по образованию: «Теоретические и экспериментальные исследования закономерностей, кинетики и механизма синтеза полифункциональных органических соединений многоцелевого назначения» (2006-2007 гг. № 0120.0 604209) и «Разработка методов синтеза ароматических, карбо- и гетероциклических полифункциональных органических соединений для получения композиционных материалов с использованием нанотехнологий» (2008-2009 гг. № 0120.0 852836).

Данная работа поддержана внутренним грантом ГОУВПО «Ярославский государственный технический университет» 2008-2009 гг.

**Цель работы.** Разработать теоретические и прикладные аспекты синтеза ксиленолов совместно с циклогексанолом из основе нефтехимического сырья.

Для её достижения следует решить следующие задачи:

- определить условия синтеза циклогексилксиленолов алкилированием ксиленолов циклогексанолом, обеспечивающие максимально высокий выход и селективность образования циклогексилксиленолов;
- изучить реакционную способность изомеров циклогексилксиленолов в процессах жидкофазного инициированного окисления и дать ей количественную оценку. Выяснить потенциальную возможность жидкофазного инициированного окисления циклогексилксиленолов до гидропероксидов;
- исследовать закономерности жидкофазного инициируемого гиперизом процесса окисления циклогексилксиленолов, обеспечивающего получение гидропероксидов циклогексилксиленолов с высокой селективностью;
- провести поиск и обосновать применение каталитических систем, интенсифицирующих процесс окисления циклогексилксиленолов, направленных на повышение конверсии и скорости реакции, с сохранением высоких показателей селективности образования гидропероксидов;
- изучить закономерности реакции кислотного разложения гидропероксидов циклогексилксиленолов, составить кинетическую модель процесса, обосновать механизм реакции.

**Научная новизна.** По величине  $k_1/\sqrt{k_2}$  экспериментально определена реакционная способность третичной С-Н-связи циклогексилксиленолов и их аналогов. Найдено, что указанные углеводороды по своей реакционной способности могут быть расположены в ряд: циклогексил-*о*-ксиленол (ЦГ-*о*-Ксиленол) > циклогексил-*п*-ксиленол (ЦГ-*п*-Ксиленол) ≥ циклогексил-*м*-ксиленол (ЦГ-*м*-Ксиленол). Различная реакционная способность изомеров циклогексилксиленола в процессе окисления объяснена тем, что имеющиеся в ЦГ-*п*-Ксиленоле и ЦГ-*м*-Ксиленоле метильные группы вызывают большие, чем в ЦГ-*о*-Ксиленоле, стерические затруднения, экранируя доступ кислорода к третичному атому углерода циклогексильного фрагмента.

Установлена корреляционная зависимость между потенциалом ионизации ( $I$ ), энергии локализации ( $\Delta H$ ) и значениями  $k_1/\sqrt{k_2}$  изомеров

циклогексилксилола, что свидетельствует о значительном влиянии энтропийного фактора на скорость протекания стадий роста и обрыва цепи в процессе окисления этих углеводородов.

Изучена реакция жидкофазного инициированного гидропероксидом изопропилбензола (гипериз) окисления изомеров циклогексилксилолов до гидропероксидов. Найдено, что при температуре 110-140 °С, содержащи инициатора 1-3 % масс. за 3 часа реакции удается накопить 12-15 % гидропероксида ЦГ-о-Ксилола, 4-7 % - ЦГ-п-Ксилола и ЦГ-м-Ксилола с селективностью их образования 88-91 %.

Установлено, что использование N-гидроксифтальмида (N-ГФИМ) и его производных, даже в отсутствие гидропероксидных инициаторов позволяет повысить скорость окисления циклогексилксилолов и их конверсию в 1,5-2 раза по сравнению с процессом окисления в присутствии гидропероксида изопропилбензола. В присутствии N-ГФИМ и его аналогов экспериментально определено значение  $k_1/\sqrt{k_2}$  для изомеров циклогексилксилола и дана количественная оценка реакционной способности третичной С-Н-связи в их присутствии. Предложен механизм процесса окисления в присутствии N-ГФИМ и его производных.

Изучено влияние ряда факторов на кислотное разложение гидропероксидов ЦГ-о-Ксилола и ЦГ-п-Ксилола. Составлена кинетическая модель реакции кислотного разложения гидропероксида ЦГ-о-Ксилола и выведено кинетическое уравнение, адекватно описывающее экспериментальные данные. Определены константы скоростей отдельных стадий процесса и обоснован его механизм.

**Практическое значение работы.** Доказана возможность использования процесса получения 3,4-ксиленола и 2,5-ксиленола совместно с циклогексаноном из нефтехимического сырья, в основе которого лежит жидкофазное окисление ЦГ-о-Ксилола и ЦГ-п-Ксилола. Найдены условия (температура 120-150 °С, содержащи N-ГФИМ и его производных 1-3 % масс., время реакции 2-3 часа), позволяющие накопить 22-33 % ГП ЦГ-о-Ксилола, 8-16 % ГП ЦГ-п-Ксилола и 7-12 % ГП ЦГ-м-Ксилола, с селективностью их образования более 90 %. Кислотное разложение ГП ЦГ-о-Ксилола обеспечивает выход 3,4-ксиленола и циклогексанона 90 и 70 % соответственно. На основе синтезированного 3,4-ксиленола была получена 4,4'-оксидифталевая кислота — перспективный мономер для получения термостойких пластмасс. При кислотном разложении ГП ЦГ-п-Ксилола удается получить 2,5-ксиленол и циклогексанон с выходом 86 и 75 % соответственно. 2,5-ксиленол может быть использован для синтеза витамина Е. Жидкофазное окисление с использованием N-ГФИМ и его производных рекомендовано для интенсификации процесса окисления различных алкилароматических и циклоалкилароматических углеводородов. Новизна данного технического решения подтверждена полученными авторскими свидетельствами РФ.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной конференции «Перспективы

развития химической переработки горючих ископаемых» (Санкт-Петербург, 2006), Общероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2007), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007), XII Международной научно-технической конференции «Наукоёмкие химические технологии – 2008» (Волгоград, 2008), IX конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2008), XII Всероссийской научной конференции по химии органических элементоорганических пероксидов «Пероксиды – 2009» (Уфа, 2009).

**Публикации.** Основные результаты работы изложены в 14 печатных работах, в том числе 6 статьях в реферируемых отечественных периодических изданиях, 6 тезисах докладов, получено 2 положительных решения по авторским заявкам на получение патентов РФ.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы и приложений, содержит 27 таблиц, 45 рисунков. Общий объем работы 135 страниц машинописного текста.

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном участии в постановке всех синтетических и исследовательских экспериментов, формулировке выводов из каждого раздела работы, написании и редактировании статей и тезисов докладов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

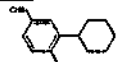
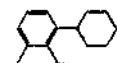
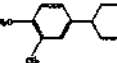
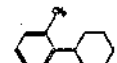
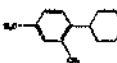
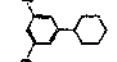
### *1 Литературный обзор*

В литературном обзоре дан анализ методов получения и применения фенолов и ксиленолов. Рассмотрены положения теории жидкофазного инициированного окисления алкил- и циклоалкилароматических углеводородов, основные методы интенсификации процесса жидкофазного инициированного окисления изопропилбензола и родственных соединений. На основе анализа литературных данных установлено, что проблема получения ксиленолов из нефтехимического сырья до настоящего времени не нашла своего технического решения. В этой связи актуальными являются исследования в области разработки теоретических и прикладных аспектов синтеза ксиленолов и циклогексанона исходя из ксилолов и циклогексанола. Высказано предположение, что предложенный процесс может быть реализован аналогично совместному процессу получения фенола и ацетона. Показано, что решение выше обозначенной проблемы в значительной степени зависит от эффективности жидкофазного окисления циклогексилксилолов до гидропероксидов, что требует систематического изучения закономерностей этой реакции и количественной оценки реакционной способности циклогексилксилолов.

**2 Синтез циклогексилсилолов циклоалкилированием ксилолов циклогексанолом**

Циклогексилсилолы (ЦГК) были получены циклоалкилированием *о*, *м*, *п*-ксилолов циклогексанолом в присутствии концентрированной серной кислоты при молярном соотношении ксилол : циклогексанол :  $H_2SO_4 = 3:1:3$  и температуре 5-10 °С. Выход и характеристики продуктов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристика продуктов алкилирования ксилолов циклогексанолом

Продукт алкилирования	Процентное содержание изомера в продукте алкилирования, %	Выход на загруженный циклогексанол, %	Температура кипения, °С/мм.рт.ст.	Плотность $\rho_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления $n_D^{20}$
 1,4-диметил-2-циклогексил-бензол	100	75...80	160/43	0,8911	1,5283
ЦГ-п-Ксилол					
 1,2-диметил-3-циклогексил-бензол	25 + 30	55...70	112...114/4	0,9225	1,5275
ЦГ-о-Ксилол					
 1,2-диметил-4-циклогексил-бензол	70 + 75				
 1,5-диметил-2-циклогексил-бензол	15 + 20	70...85	100...102/8	0,9031	1,5260
ЦГ-м-Ксилол					
 1,3-диметил-2-циклогексил-бензол	25 + 31				
 1,5-диметил-3-циклогексил-бензол	45 + 50				

Выделить индивидуальные изомеры ЦГ-*о*-Ксилола и ЦГ-*м*-Ксилола из-за близости температуры их кипения не представляется возможным, поэтому окислению подвергали смесь изомеров.

### 3 Изучение кинетических закономерностей жидкофазного инициированного окисления циклогексилбензола и его метильных производных

Изучение основных кинетических характеристик процесса: скорости окисления ( $W_o$ ), скорости инициирования ( $W_i$ ), показателя реакционной способности третичной С-Н-связи ( $k_2/\sqrt{k_6}$ ) позволит установить возможность дальнейшего исследования реакции жидкофазного окисления циклогексилбензола и его метильных производных до гидропероксидов в синтезе диметилфенолов совместно с циклогексаноном. Измерение  $k_2/\sqrt{k_6}$  циклогексилбензола (ЦГБ), циклогексилтолуола (ЦГТ), циклогексил-*п*-ксилола (ЦГ-*п*-Ксилол), циклогексил-*о*-ксилола (ЦГ-*о*-Ксилол), циклогексил-*м*-ксилола (ЦГ-*м*-Ксилол) и циклогексимезитилена (ЦГМ) осуществляли газометрическим методом на волнометрической установке. Этот метод позволяет измерять скорость окисления с большой степенью точности при малых глубинах превращения, когда влиянием продуктов окисления на кинетику реакции можно пренебречь. Окисление ЦГБ и его метильных производных осуществляли при температуре 60-75 °С. В этих условиях образующиеся гидропероксиды термически устойчивы и инициирование цепей происходит только за счет распада инициатора. В качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил (АИБН). Скорость реакции подчиняется уравнению:

$$W = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [RH] \sqrt{W_i}$$

Данное уравнение использовалось для расчета параметра  $k_2/\sqrt{k_6}$  ( $k_2$  — это константы скорости роста цепи,  $k_6$  — константа скорости обрыва цепи),  $W_o$ ,  $W_i$  значения которых представлены в таблице 2. На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что ЦГБ и его метильные производные обладают различной реакционной способностью в процессе жидкофазного инициированного окисления. Скорость окисления изомеров циклогексилксилола уменьшается в ряду ЦГ-*о*-Ксилол > ЦГ-*п*-Ксилол > ЦГ-*м*-Ксилол. По-видимому, изменение реакционной способности циклогексилксилолов связано с тем, что имеющиеся в ЦГ-*п*-Ксилоле и ЦГ-*м*-Ксилоле метильные группы вызывают большие, чем в ЦГ-*о*-Ксилоле, стерические затруднения, экранируя доступ радикалов к третичному атому углерода циклогексильного фрагмента.



Таблица 2 - Значения скорости окисления ( $W_0$ ), иницирования ( $W_i$ ), параметра  $k_2/\sqrt{k_6}$  для ЦГБ и его производных.

Углеводород	$t$ , °C	[АНБИ], моль/л	$W_i \cdot 10^6$ , моль/(л·с)	$W_0 \cdot 10^6$ , моль/(л·с)	$k_2/\sqrt{k_6} \cdot 10^{1/2}$ , (л/моль·с) <sup>1/2</sup>	$E_2 - \frac{1}{2}E_6$ , кДж/моль
Циклогексил-бензол	60	0,123	2,337	5,189	0,58	47,70
		0,240	4,560	7,308		
	65	0,123	2,337	6,712	0,75	
		0,240	4,560	9,450		
	70	0,123	2,337	9,218	1,03	
		0,240	4,560	12,98		
75	0,123	2,337	17,44	1,20		
	0,240	4,560	22,31			
Циклогексил-толуол	60	0,123	2,337	1,940	0,36	63,05
		0,240	4,560	2,910		
	65	0,123	2,337	4,357	0,53	
		0,240	4,560	6,110		
	70	0,123	2,337	8,155	0,72	
		0,240	4,560	11,22		
75	0,123	2,337	14,15	0,97		
	0,240	4,560	21,10			
Циклогексил- <i>n</i> -ксилол	60	0,123	2,337	1,798	0,35	52,62
		0,240	4,560	2,656		
	65	0,123	2,337	3,288	0,43	
		0,240	4,560	4,390		
	70	0,123	2,337	6,146	0,62	
		0,240	4,560	8,851		
75	0,123	2,337	10,52	0,77		
	0,240	4,560	16,07			
Циклогексил- <i>o</i> -ксилол	60	0,20	1,881	3,77	0,54	29,71
		0,10	3,600	7,19		
	70	0,15	5,401	8,78	0,76	
		0,20	7,203	10,14		
Циклогексил- <i>m</i> -ксилол	60	0,20	1,881	1,400	0,21	34,31
		0,10	3,600	2,073		
	70	0,15	5,401	2,631	0,23	
		0,20	7,203	3,152		
80	0,20	26,21	11,94	0,48		
	Циклогексил-мезитилеп	60	0,123	2,337	1,582	0,35
0,240			4,560	2,420		
65		0,123	2,337	3,058	0,44	
		0,240	4,560	4,420		
70		0,123	2,337	5,429	0,54	
		0,240	4,560	7,571		
75	0,123	2,337	9,178	0,66		
	0,240	4,560	11,750			
Изопропил-бензол	70	0,016	1,137	28,330	5,07	35,72
	75	0,016	1,137	43,750	5,71	

Дополнительная информация о различной реакционной способности ЦГБ и его метильных производных была получена на основе анализа ряда термодинамических данных, значения которых представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Рассчитанные по методу АМ-1 значения потенциалов ионизации ( $I$ ), энергий локализации ( $\Delta\Delta H$ ), энергий образования углеводородов [ $\Delta H_{\text{обр.}}(\text{RH})$ ] и их радикалов [ $\Delta H_{\text{обр.}}(\text{R}\cdot)$ ]

Соединения	$I$ , эВ	$\Delta H_{\text{обр.}}(\text{RH})$ , кДж/моль	$\Delta H_{\text{обр.}}(\text{R}\cdot)$ , кДж/моль	$\Delta\Delta H$ , кДж/моль
Циклогексилбензол	9,318	-37,221	38,365	75,586
Циклогексилтолуол	9,055	-62,281	5,469	67,750
Циклогексил- <i>n</i> -ксилол	8,941	-61,628	2,789	64,427
Циклогексилметилбен	8,821	-90,926	-31,116	59,810

Установлено, что рассчитанные полуэмпирическим методом АМ-1 значения потенциалов ионизации ( $I$ ) исходных молекулярных систем коррелируются со значениями  $k_2/\sqrt{k_4}$  по уравнению:

$$\lg(k_2/\sqrt{k_4}) = (-4,26 \pm 0,54) + (0,565 \pm 0,061) I$$

$$r = 0,989; s = 0,0223 (s\% = 7,9)$$

Расчёт энергии локализации  $\Delta\Delta H$ , то есть разницы в энергии образования радикалов и исходных углеводородов показал, что также существует корреляция между  $k_2/\sqrt{k_4}$  и этим параметром по уравнению:

$$\lg(k_2/\sqrt{k_4}) = (1,64 \pm 0,16) + (0,0179 \pm 0,0024) \Delta\Delta H^{\text{e}}$$

$$r = 0,982; s = 0,0276 (s\% = 9,8)$$

По нашему мнению, эти результаты свидетельствуют о том, что при увеличении количества метильных групп в фенильном фрагменте значительную роль начинает играть энтропийный фактор, который будет сказываться на скорости протекания стадии роста цепи.

Как видно из рисунка 1 при больших степенях превращения (10-15 %) скорость окисления ЦГБ, ЦГТ, ЦГ-*n*-Ксилола, ЦГМ и накопления их гидропероксидов не одинакова, несмотря на то, что все эти углеводороды окисляли в одинаковых условиях. Из рисунка 2 видно, что характер изменения зависимости скорости иницированного окисления ( $W_{\text{oi}}$ ) и  $k_2/\sqrt{k_4}$  этих углеводородов от количества метильных групп аналогичен изменению, которое наблюдается при больших степенях превращения.

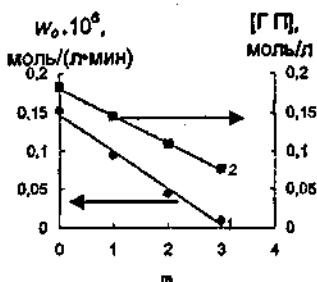


Рисунок 1 - Зависимость скорости окисления и накопления ГП при больших степенях превращения (10-15%) циклогексилалкилбензолов от количества в них метильных групп (m). Температура 120 °C. Время реакции 2 ч.

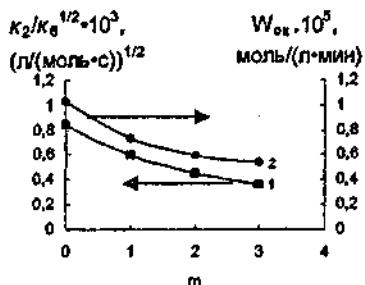


Рисунок 2 - Зависимость  $k_2/\sqrt{k_1}$  и скорости инициированного АИБН окисления ЦГЕ, ЦГТ, ЦГ-н-Ксилола и ЦГМ от количества в них метильных групп (m). Температура 70 °C. Концентрация АИБН 0,063 моль/л. Время реакции 10 мин.

Из полученных зависимостей можно сделать вывод о том, что с увеличением количества метильных групп в фенильном фрагменте Циклогексильных производных алкилбензолов происходит снижение скорости окисления, что, на наш взгляд, связано с тем, что метильные заместители приводят к нарушению компланарности молекул и их радикалов и, следовательно, к снижению их реакционной способности.

### 3.1 Изучение влияния ряда факторов на реакцию жидкофазного окисления изомеров циклогексилксилола, инициированного гиперизом

Наряду с изучением кинетических закономерностей реакции жидкофазного инициированного окисления изомеров циклогексилксилолов были проведены исследования, направленные на изучение влияния ряда факторов (температуры, продолжительности реакции, концентрации и природы инициатора) на скорость окисления и накопления их гидропероксидов, селективность реакции и конверсию углеводорода. Именно эти факторы определяют целесообразность дальнейшего использования процесса жидкофазного инициированного окисления изомеров циклогексилксилолов для использования в совместном синтезе ксиленолов и циклогексанона.

При изучении влияния температуры на процесс окисления ЦГ-о-Ксилола, ЦГ-н-Ксилола, ЦГ-м-Ксилола было показано (таблица 4), что при увеличении температуры от 100 до 140 °C за 3 часа реакции наблюдается увеличение скорости окисления циклогексилксилолов и количества образующихся гидропероксидов. Так, например, при окислении ЦГ-о-Ксилола содержание его гидропероксида в продуктах реакции с повышенным температурой увеличивается. В случае окисления ЦГ-н-Ксилола и ЦГ-м-Ксилола происходит аналогичное увеличение скорости реакции и количества образующегося гидропероксида. При температуре 150 °C в случае всех трех углеводородов сначала наблюдается большая скорость накопления

гидропероксида, однако через 1 ч реакции она снижается и происходит разложение гидропероксида. Селективность образования гидропероксидов ЦГ-о-Ксилола, ЦГ-п-Ксилола, ЦГ-м-Ксилола составила 85-90 %. Наибольшее количество гидропероксида ЦГ-о-Ксилола – 15,9 % и ЦГ-п-Ксилола – 6,3 % удалось накопить за 3 часа реакции при температуре 140 °С. В случае ЦГ-м-Ксилола удалось накопить 6,1 % гидропероксида за 1 час реакции при температуре 150 °С.

Таблица 4 – Влияние температуры на конверсию циклогексилкислолов и селективность образования их гидропероксидов в процессе жидкофазного окисления.

Угледород	Температура, °С	Время реакции, ч	Содержание ГП, %	Селективность образования ГП, %	Конверсия углеводорода, %
ЦГ-о-Ксилол	110	3	6,5	82,3	7,9
	120		12,4	86,1	14,3
	130		14,9	88,5	16,8
	140		15,9	88,8	17,9
	150	1	13,9	87,5	15,8
ЦГ-п-Ксилол	110	3	2,8	81,7	3,4
	120		4,1	88,8	4,6
	130		5,5	89,3	6,2
	140		6,3	90,9	6,9
	150	1	6,5	90,4	7,2
ЦГ-м-Ксилол	110	3	2,5	87,5	3,5
	120		3,9	87,3	4,9
	130		4,9	88,0	5,9
	140		5,9	90,0	6,8
	150	1	6,1	87,6	7,0

При изучении влияния концентрации инициатора на процесс окисления ЦГ-о-Ксилола, ЦГ-п-Ксилола и ЦГ-м-Ксилола было установлено (таблица 5), что увеличение его содержания от 1,17 до 2,70 % масс. от загрузки углеводорода (данные количества устраняют индукционный период и обеспечивают достаточную скорость окисления), приводит к увеличению скорости окисления циклогексилкислолов и образования их гидропероксидов. Так, в случае окисления ЦГ-о-Ксилола содержание его гидропероксида в продуктах реакции с увеличением концентрации инициатора в указанном интервале повышается с 5,11 до 14,85 % за 3 часа реакции, при температуре 130 °С. При окислении ЦГ-п-Ксилола и ЦГ-м-Ксилола наблюдается увеличение скорости реакции и количества образующегося гидропероксида приблизительно в 1,5 раза. Наибольшее количество гидропероксидов циклогексилкислолов удалось накопить за 3 часа реакции при температуре 130 °С и содержании инициатора 2,70 % . Дальнейшее повышение концентрации инициатора нецелесообразно, так как приводит к протеканию процессов осмоления, а следовательно, к снижению селективности образования гидропероксидов циклогексилкислолов.

Таблица 5 – Влияние концентрации инициатора (гипериз) на конверсию циклогексилксилолов и селективность образования их гидропероксидов в процессе жидкофазного окисления.

Углеводород	Содержание инициатора, % масс.	Содержание ГП, %	Селективность, %	Конверсия, %
ЦГ-о-Ксилол	1,17	5,1	81,9	6,3
	1,53	10,9	82,6	13,1
	2,35	11,9	85,0	13,4
	2,70	14,9	88,5	16,8
ЦГ-п-Ксилол	1,17	3,6	81,2	4,4
	1,53	4,1	82,3	4,9
	2,35	4,7	85,9	5,5
	2,70	5,5	89,3	6,2
ЦГ-м-Ксилол	1,17	3,0	89,0	3,7
	1,53	3,7	90,1	4,5
	2,35	4,1	89,9	4,9
	2,70	4,9	88,0	5,9

Таким образом, для проведения реакции жидкофазного иницированного гиперизом окисления изомеров циклогексилксилолов можно рекомендовать следующие условия: содержание инициатора 2,70 % масс. от взятого углеводорода, температура 130-140 °С и время реакции 3 часа. В этих условиях селективность образования гидропероксида составляет 88-90 %.

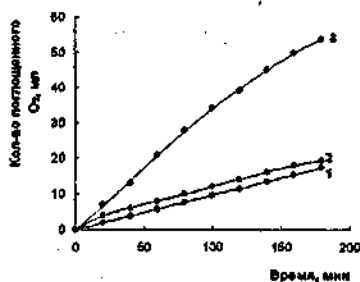


Рисунок 3 – Кинетические закономерности жидкофазного окисления 1 – ЦГ-о-Ксилола, 2 – ЦГ-п-Ксилола, 3 – ЦГ-м-Ксилола. Содержание инициатора (гипериз): 2,70 % масс.

Кинетические кривые реакции жидкофазного иницированного окисления изомеров циклогексилксилолов, в этих условиях представленные на рисунке 3, свидетельствуют о том, что исследуемые углеводороды по скорости окисления можно расположить в ряд: ЦГ-о-Ксилола > ЦГ-п-Ксилола ≥ ЦГ-м-Ксилола, что полностью согласуется с результатами, полученными при определении параметра  $k_2/\sqrt{k_6}$  данных углеводородов.

Одним из центральных вопросов, определяющих использование ЦГК в синтезе ксиленолов, является установление характера образующихся при окислении изомеров циклогексилксиленолов гидропероксидов.

Как известно, ЦГ-*n*-Ксилол содержит только один изомер. Анализ продуктов кислотного разложения продуктов высокоселективного окисления ЦГ-*n*-Ксилола показал, что в них присутствует только один изомер ксиленола — 2,5-ксиленол.

Использующийся в работе ЦГ-*o*-Ксилол содержит 2 изомера: 1,2-диметил-3-циклогексилбензол, 1,2-диметил-4-циклогексил-бензол. Однако в продуктах кислотного разложения оксидата ЦГ-*o*-Ксилола обнаружен только один изомер ксиленола — 3,4-ксиленол. Это позволяет предположить, что в случае окисления изомеров ЦГ-*o*-Ксилола преимущественно окисляется только один изомер — 1,2-диметил-3-циклогексилбензол. ЦГ-*m*-Ксилола содержит три изомера: 1,5-диметил-2-циклогексилбензол, 1,3-диметил-2-циклогексилбензол и 1,5-диметил-3-циклогексилбензол. Найдено, что преимущественно окислению подвергается 1,5-диметил-3-циклогексилбензол. Не исключено, что частично окислению подвергаются и два других изомера, хотя анализ продуктов кислотного разложения оксидата ЦГ-*m*-Ксилола позволяет предположить, что наряду с преимущественным окислением 1,5-диметил-3-циклогексил-бензола частично подвергаются окислению и два других изомера. Таким образом, получаемая в результате окисления ЦГ-*m*-Ксилола реакционная смесь содержит смесь различных по характеру продуктов, из которой выделить целевые ксиленолы не представляется возможным.

Полученные данные дополнительно подтверждают целесообразность использования только ЦГ-*o*-Ксилола и ЦГ-*n*-Ксилола для синтеза ксиленолов на основе окисления изомеров ЦГК.

При окислении ЦГ-*o*-Ксилола преимущественно окисляется один изомер — 1,2-диметил-4-циклогексилбензол. Можно ожидать, что в продуктах окисления смеси изомеров ЦГ-*o*-Ксилола их соотношение будет меняться и продукты окисления будут обогащаться менее реакционноспособным (1,2-диметил-3-циклогексилбензол) изомером. Действительно, как видно из таблицы 6, содержание 1,2-диметил-3-циклогексилбензола после двукратного окисления увеличивается с 28 до 47 %. Одновременно снижается в 1,5-2 раза скорость окисления. В связи с этим для многократного использования не прореагировавшего углеводорода необходимо восстановить его изомерный состав до исходного. Для этого нужно приготовить исходную смесь углеводородов, соответствующую первоначальному соотношению изомеров 1,2-диметил-4-Циклогексилбензол и 1,2-диметил-3-Циклогексилбензол примерно 2:1. Это позволяет практически полностью восстановить соотношение изомеров и повысить скорость окисления ЦГ-*o*-Ксилола до первоначальной.

Таблица 6 – Изменение изомерного состава ЦГ-*о*-Ксилола в процессе жидкофазного окисления

Изомер	Исходное соотношение, %	Соотношение после первого окисления, %	Соотношение после второго окисления, %
1,2-диметил-4-ЦГБ	71,8	62,9	52,8
1,2-диметил-3-ЦГБ	28,2	37,1	47,2

### 3.2 Изучение закономерностей жидкофазного окисления изомеров циклогексилксилола в присутствии *N*-гидроксифталимидов и его производных

Одним из факторов, существенно влияющих на экономические показатели, является скорость процесса при сохранении высоких показателей его селективности. В этой связи актуальным является проведение исследований, направленных на повышение скорости жидкофазного окисления циклогексилксилолов в условиях сохранения высокой селективности образования гидропероксида.

Применение стандартных интенсифицирующих добавок не привело к положительным результатам. В этой связи в качестве катализаторов были использованы *N*-гидроксифталимид и его производные, которые ранее нашли успешное применение в радикальном процессе галогенирования алканов. Целесообразность их использования в процессе окисления ЦГК подтверждается тем, что энергия однократно занятой молекулярной орбитали ( $\Delta E_{\text{омо}}$ ) находится в интервале 0 - 1.  $\Delta E_{\text{омо}}$  – это разность между энергией высшей занятой молекулярной орбитали субстрата ( $E_{\text{вмо}}$ ) и нижней свободной молекулярной орбитали катализатора ( $E_{\text{сво}}$ ).

Была проведена оценка реакционной способности третичной С-Н-связи ЦГ-*о*-Ксилола, ЦГ-*п*-Ксилола, ЦГ-*м*-Ксилола в процессе жидкофазного окисления в присутствии данных катализаторов. Результаты исследований представлены в таблице 7.

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что использование *N*-ГФИМ и его метильных производных позволяет увеличить в 1,5-2 раза скорость окисления ЦГ-*о*-Ксилола, ЦГ-*п*-Ксилола, ЦГ-*м*-Ксилола по сравнению с применением стандартного инициатора – АИБН. Катализаторы, имеющие электронно-акцепторные заместители в ядре *N*-ГФИМ в процессе окисления, проявляют большую активность, чем АИБН, однако по сравнению с *N*-ГФИМ и его метильными аналогами являются малоэффективными.





Таблица 8 - Энергия локализации реакции окисления ЦГ-о-Ксилола, ЦГ-п-Ксилола, ЦГ-м-Ксилола

Углеводород	Rn	$k_2/\sqrt{k_4} \cdot 10^3$ , (л/моль·с) <sup>1/2</sup>	$\Delta H_{обр.1}$ , кДж/моль	$\Delta H_{обр.2}$ , кДж/моль	$\Delta H_{обр.3}$ , кДж/моль	$\Delta H_{обр.4}$ , кДж/моль	$\Delta \Delta H$ , кДж/моль
ЦГ-о-Ксилол	4-Me	1.20	-139.23		-237.74		-40,19
	3-Me	1.12	-98.48		-197.37		-40,57
	H	0.98	-122.46		-222.12		-41,34
	4-Cl	0.82	-115.94	-83.81	-218.82	-25.49	-44,56
	Cl <sub>4</sub>	0.67	-134.98		-233.75		-40,45
	NO <sub>2</sub>	0.16	-171.16		-271.07		-41,59
	4-Br	0.94	79.94		-21.60		-43,22
	Br <sub>4</sub>	0.499	-60.85		-160.86		-41,69
ЦГ-п-Ксилол	4-Me	1.12	-139.23		-237.74		-27,37
	3-Me	1.05	-98.48		-197.37		-27,75
	H	0.90	-122.46	-82,13	-222.12		-28,52
	4-Cl	0.65	-115.94		-218.82	-20,75	-31,74
	4-Br	0.69	79.94		-21.60		-30,40
ЦГ-м-Ксилол	4-Me	0.61	-139.23		-237.74		-33,81
	3-Me	0.54	-98.48		-197.37		-51,19
	H	0.49	-122.46		-222.12		-34,90
	4-Cl	0.35	-115.94	-90,36	-218.82	-25,66	-38,48
	4-Br	0.41	79.94		-21.60		-36,84

Рассматривая механизм действия N-ГФИМ, можно предположить, что N-ГФИМ выступает источником фталимидо-N-окисльного радикала, который отщепляет атом водорода от третичной С - Н связи циклогексилксилолов с образованием циклогексилксилольного радикала. Последний взаимодействует с молекулярным кислородом, с образованием пероксидного радикала, который ведет далее цепь реакции по схеме (3):

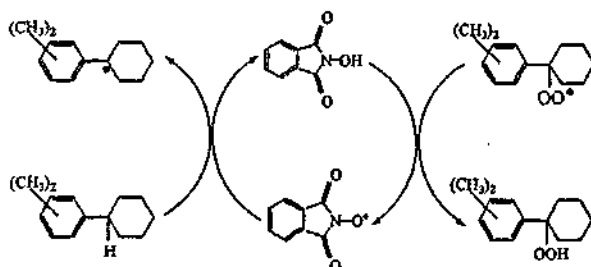


Схема 3

По-видимому, фталимидо-N-окисльный радикал не принимает участия в обрыве цепи и, таким образом, введение его в окисляемый углеводород

уменьшает концентрацию пероксильного радикала и, следовательно, уменьшает скорость реакции обрыва цепи. Фталимидо-N-оксильный радикал обладает высокой реакционной способностью в реакции с С-Н-связью в углеводородах. Замещение пероксильных радикалов на нитроксильные радикалы ускоряет реакцию цепного окисления.

### 3.3 Изучение влияния различных факторов на жидкофазное окисление ЦГ-о-Ксилола, ЦГ-п-Ксилола, ЦГ-м-Ксилола в присутствии N-гидроксифталимида.

При изучении влияния температуры на процесс окисления ЦГ-о-Ксилола, ЦГ-п-Ксилола, ЦГ-м-Ксилола, инициируемого N-ГФИМ, было показано (рис. 4, таблица 9), что при увеличении температуры от 100 до 140 °С за 3 часа реакции наблюдается увеличение скорости окисления и количества образовавшихся гидропероксидов. Так, при окислении ЦГ-о-Ксилола содержание его гидропероксида в продуктах реакции увеличивается с 14,0 до 31,4 %. Наибольшее количество гидропероксида ЦГ-о-Ксилола – 34,0 % удалось накопить за 1 час реакции при температуре 150 °С. Селективность образования гидропероксида составляет 86-91 %.

Таблица 9 – Влияние температуры на конверсию изомеров циклогексилксилола и селективность образования гидропероксида. Катализатор - N-гидроксифталимид: 1,19 % масс.

Углеводород	Температура, °С	Время реакции, ч	Содержание ГП, %	Селективность образования ГП, %	Конверсия углеводорода, %
ЦГ-о-Ксилол	100	3	14,0	81,6	17,1
	110	3	15,5	86,5	17,9
	120	3	17,4	90,7	19,1
	130	3	29,1	91,3	31,9
	140	3	31,4	91,6	34,3
	150	1	34,0	87,1	39,0
ЦГ-п-Ксилол	120	3	1,6	81,6	1,9
	130	3	8,7	86,5	10,0
	140	3	9,4	90,7	10,4
	150	1	9,8	91,3	10,7
ЦГ-м-Ксилол	130	3	6,0	90,7	6,6
	140	3	7,0	89,8	7,8
	150	2	9,1	91,2	10,0

При изучении влияния концентрации катализатора на процесс окисления ЦГ-о-Ксилола было показано (рис.5, таблица 10), что увеличение его содержания от 1,19 до 2,38 % и уменьшение его содержания от 1,19 до 0,59 % от загрузки ЦГ-о-Ксилола не приводит к увеличению скорости окисления ЦГ-о-Ксилола и количества образующегося гидропероксида. Это, по-видимому, связано с ограниченной растворимостью N-гидроксифталимида в исследуемом углеводороде. Наибольшее количество гидропероксида

ЦГ-о-Ксилола – 29,1 % удалось накопить за 3 часа реакции при температуре 130 °С и содержании катализатора 1,19. Аналогичное влияние изменение концентрации катализатора оказывает и на процесс жидкофазного окисления ЦГ-п-Ксилола и ЦГ-м-Ксилола.

Таблица 10 – Влияние концентрации N-гидроксифталимида на конверсию ЦГ-о-Ксилола и селективность образования его гидропероксида.

Содержание катализатора, % масс.	Содержание ГП ЦГ-о-Ксилола, %	Селективность образования ГП, %	Конверсия ЦГ-о-Ксилола, %
0,59	19,9	90,1	22,1
0,80	21,9	92,1	23,8
1,19	29,1	91,3	31,9
1,78	23,8	90,9	26,1
2,38	21,4	99,3	21,6

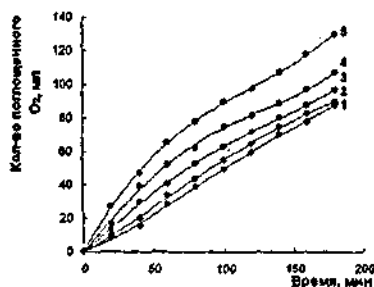
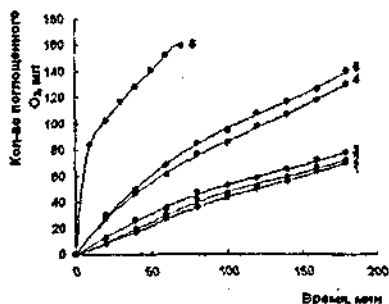


Рисунок 4 – Влияние температуры на скорость поглощения кислорода в процессе жидкофазного окисления ЦГ-о-Ксилола. Температура, °С: 1 – 100; 2 – 110; 3 – 120; 4 – 130; 5 – 140; 6 – 150. Содержание N-гидроксифталимида: 1,19 % масс.

Рисунок 5 – Влияние концентрации N-гидроксифталимида на скорость поглощения кислорода в процессе жидкофазного окисления ЦГ-о-Ксилола. Содержание N-гидроксифталимида, % масс: 1 – 2,38; 2 – 0,59; 3 – 0,80; 4 – 1,78; 5 – 1,19. Температура 130 °С

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что использование N-гидроксифталимида в количестве 1 – 1,5 % масс. обеспечивает максимальный выход ГП ЦГ-о-Ксилола. Увеличение его количества не приводит к положительным результатам.

Следует заметить, что характер кинетических закономерностей окисления изомеров ЦГК в присутствии N-гидроксифталимида аналогичен тому, что был получен при окислении в присутствии гипериза.

Исходя из всего выше сказанного, можно рекомендовать следующие условия проведения реакции, окисления ЦГ-о-Ксилола, ЦГ-п-Ксилола, ЦГ-м-Ксилола: содержание катализатора 1,19 % от взятого на окисление углеводорода и температура 130-140 °С, время реакции 3 часа.

#### 4 Кислотное разложение гидропероксидов циклогексилкилолов

На ряду с жидкофазным окислением было исследовано кислотное разложение полученных ГП ЦГ-о-Ксилола и ЦГ-н-Ксилола. В ходе работы было изучено влияние начальной концентрации гидропероксида, температуры и содержание катализатора на скорость кислотного разложения ГП ЦГ-о-кисилола и ГП ЦГ-н-Кисилола. Изучение влияния температуры показало, что с ее понижением с 50 до 35 °С скорость разложения падает. Также было установлено, что с увеличением концентрации катализатора с  $3,83 \cdot 10^{-3}$  до  $6,12 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> скорость кислотного разложения возрастает. Таким образом, для проведения реакции кислотного разложения ГП ЦГ-о-Ксилола и ГП ЦГ-н-Кисилола можно рекомендовать следующие условия: Температура 45-50 °С, концентрация катализатора  $6,12 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. В этих условиях выход 3,4-ксиленола и 2,5-ксиленола составил 86-90 %, циклогексанона 70-75 % соответственно.

Результаты кинетических исследований реакции кислотного разложения гидропероксида, его сомоассоциации и комплексообразования с продуктами реакции были использованы для вывода кинетического уравнения процесса разложения гидропероксидов ЦГБ, ЦГТ, ЦГ-о-Ксилола, которое можно представить следующим образом:

$$-\frac{\partial C_{ГП}}{\partial t} = \kappa_1 \left( \frac{C_{0ГП}}{K_4(C_{0ГП} - C_{ГП}) - 1} \right)^n C_{ГП} [1 + a(C_{0ГП} - C_{ГП}) + bC_{ГП}],$$

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

$K_1, K_2, K_3, K_4$  – константы равновесия образования комплексов;

$k_1, k_2, k_3, k_4$  – константы скорости распада гидропероксида и комплексов;

$C_{0ГП}$  – начальная концентрация гидропероксида;

$C_{ГП}$  – текущие концентрации гидропероксида;

$n$  – порядок реакции.

Для решения дифференциального уравнения были использованы численные методы, с помощью которых получена зависимость  $C_{ГП} = f(t)$  (рисунок 6). Константы скорости реакции кислотного разложения представлены в таблице 11.

Для определения констант  $k_2$  и  $k_3$ , входящих в выражение «а», была использована полученная экспериментальным путем зависимость  $k_3 = 7,6k_2$ . Экспериментальные зависимости начальной скорости реакции от концентрации реагентов также могут быть описаны предложенным уравнением.

Таблица 11 – Значения комплексов констант уравнения кислотного разложения ГП ЦГБ, ГП ЦГТ, ГП ЦГ-о-Ксилола при температуре 40 °С

Гидро-пероксид	$k_1$ , $\left(\frac{\lambda}{\text{моль}}\right) \text{с}^{-1}$	$k_2$ , $\left(\frac{\lambda}{\text{моль}}\right) \text{с}^{-1}$	$k_3$ , $\left(\frac{\lambda}{\text{моль}}\right) \text{с}^{-1}$	$k_4$ , $\left(\frac{\lambda}{\text{моль}}\right) \text{с}^{-1}$	$K_4$ , $\frac{\lambda}{\text{моль}}$	$a$ , $\frac{\lambda}{\text{моль}}$	$b$ , $\frac{\lambda}{\text{моль}}$	$n$
ЦГБ	7,2	22,5	170,0	18,8	1,6	9,5	0,5	1,5
ЦГТ	4,8	35,1	266,6	4,8	2,0	22,0	0,2	1
ЦГ-о-Ксилола	0,01	0,1	0,8	0,02	5,5	30,0	0,3	1

Статистическая обработка экспериментальных данных показала, что полученное уравнение адекватно описывает процесс кислотного разложения гидропероксидов ЦГБ и его метильных производных (рисунок 6).

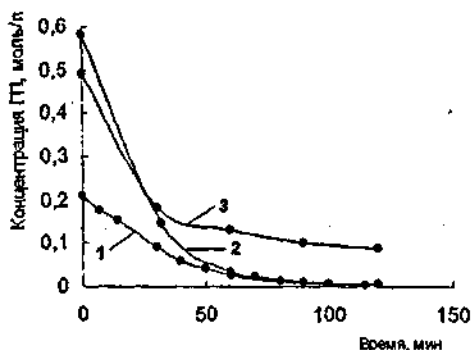


Рисунок 6 – Кинетическая кривая реакции кислотного разложения ГП ЦГБ (1), ГП ЦГТ (2) и ГП ЦГ-о-Ксилола (3). Линия – расчетная зависимость по уравнению (7), точки – экспериментальные. Содержание катализатора (серной кислоты) моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 7,58·10<sup>-4</sup>; 2, 3 – 6,12·10<sup>-3</sup>. Температура, °С: 1 – 50; 2 – 40; 3 – 40

3,4-ксиленол и 2,5-ксиленол были выделены из продуктов кислотного разложения ГП ЦГ-о-Ксилола и ЦГ-п-Ксилола. На основе 3,4-ксиленола была получена 4,4'-оксидифталевая кислота – перспективный мономер для получения термостойких пластмасс. 2,5-ксиленол передан в ИОХ РАН г. Москва для использования его в синтезе витамина Е.

## ОСЛОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1 Разработаны теоретические и прикладные аспекты синтеза 3,4- и 2,5-ксиленола совместно с циклогексанолом на основе нефтехимического сырья, который включает получение ЦГ-*о*-Ксилола и ЦГ-*п*-Ксилола алкилированием *о*-ксилола и *п*-ксилола циклогексанолом; жидкофазное окисление синтезируемых циклогексилксиолов до гидропероксидов и их последующее кислотное разложение.

2 Исследована и дана количественная оценка реакционной способности третичной С-Н-связи ЦГ-*о*-Ксилола, ЦГ-*п*-ксилола и ЦГ-*м*-ксилол в процессах жидкофазного иницирированного окисления. Установлено, что по скорости окисления изомеры циклогексилксилола располагаются в ряд: ЦГ-*о*-Ксилол > ЦГ-*п*-Ксилол  $\geq$  ЦГ-*м*-Ксилол.

3 Установлена корреляционная зависимость между потенциалом ионизации ( $I$ ), энергии локализации ( $\Delta\Delta H$ ) и значением параметра  $k_2/\sqrt{k_3}$  изомеров циклогексилксилола, что свидетельствует о значительном влиянии энтропийного фактора на скорость протекания стадий роста цепи в процессе окисления этих углеводов.

4 Изучено жидкофазное окисление ЦГ-*о*-Ксилола, ЦГ-*п*-Ксилола, ЦГ-*м*-Ксилола до соответствующих гидропероксидов с использованием в качестве инициатора гидропероксида изопропилбензола. Доказана принципиальная возможность использования ЦГ-*о*-Ксилола и ЦГ-*п*-Ксилола в синтезе ксиленолов совместно с циклогексанолом. Установлено, что при температуре 110-140 °С (содержание инициатора 1-3 % масс., времени реакции 3 часа) удается накопить 12-15 % ГП ЦГ-*о*-Ксилола, 4-7 % ГП ЦГ-*п*-Ксилола и ГП ЦГ-*м*-Ксилола с селективностью их образования 88-90 %.

5 Установлено, что применение N-гидроксифталимида позволяет повысить скорость окисления изомеров ЦГК и их конверсию в 1,5-2 раза (по сравнению с окислением в присутствии гипериза), с сохранением высоких показателей селективности образования гидропероксидов ЦГК. При температуре 120-150, содержания N-ГФИМ 1 % время реакции 2-3 часа удается накопить 22-33 % ГП ЦГ-*о*-Ксилола, 8-16 % ГП ЦГ-*п*-Ксилола, при селективности их образования более 90 %. Обоснован механизм реакции окисления ЦГК в присутствии N-ГФИМ.

6 Рекомендовано использовать N-ГФИМ для интенсификации процессов жидкофазного окисления различных алкил- и циклоалкилароматических углеводов. Новизна данного технического решения подтверждена полученными авторскими свидетельствами РФ.

7 Исследовано влияние ряда факторов (температуры, концентрации катализатора, продолжительности реакции) на реакцию кислотного разложения гидропероксидов ЦГ-*о*-Ксилола и ЦГ-*п*-Ксилола и найдены условия, обеспечивающие выход 3,4-диметилфенола и 2,5-ксиленола 86-90 %, циклогексанона 70-75 % соответственно. Составлена кинетическая модель реакции кислотного разложения гидропероксидов (метил)циклогексилбензолов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1 Курганова, Е.А. Изучение кинетических закономерностей жидкофазного инициированного окисления метильных производных циклогексилбензола / Г.Н. Кошель, С.Г. Кошель // Статья, Известия ВУЗов, «Химия и химическая технология», Иваново, 2007, Т.50, №4, С.8-11.

2 Кошель, Г.Н. Жидкофазное окисление алкильных производных циклогексилбензола / Е.А. Курганова, С.Г. Кошель, В.В. Плахтинский // Статья, Журнал органической химии, 2008, Т.44, Вып.4, С.558-561.

3 Кошель, Г.Н. Кислотное разложение гидропероксидов циклогексилбензола и его метильных производных / Е.А. Курганова, Е.В. Смирнова, С.Г. Кошель, Т.А. Юнькова, Ю.А. Лойко // Статья, «Катализ в промышленности», 2008, №2, С. 5-9.

4 Курганова, Е.А. Изучение кинетических закономерностей жидкофазного инициированного окисления циклогексильных производных ксилолов / Е.В. Смирнова, Г.Н. Кошель, В.В. Плахтинский, С.Г. Кошель // Статья, Известия ВУЗов «Химия и химическая технология», Иваново, 2008, Т.51, вып.4, С.34-35.

5 Лебедева, Н.В. Получение циклогексильных производных ароматических углеводородов и синтеза на их основе / М.В. Постнова, Е.А. Курганова, Е.В. Смирнова, Т.А. Юнькова, Г.Н. Кошель // Статья, Известия ВУЗов «Химия и химическая технология», Иваново, 2008, Т.51, вып.4, С.31-32.

6 Курганова, Е.А. Совместный синтез 3,4-ксиленола и циклогексанола / Н.В. Лебедева, Е.В. Смирнова, И.А. Екимова, О.В. Лозинская, Г.Н. Кошель, С.Г. Кошель // Статья, Известия ВУЗов «Химия и химическая технология», Иваново, 2009, Т.52, вып.5, С.16-18.

7 Кошель, Г.Н. Совместный синтез алкилфенолов и циклоалканолов / Т.А. Юнькова, Е.А. Курганова // Сб. тез. докл. Международной конференции «Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых». – Санкт-Петербург. – 2006. – С.132.

8 Курганова, Е.А. Совместный синтез ксилолов и циклогексанола / Н.Д. Кукушкина, Г.Н. Кошель // тез. док., Общероссийская с международным участием научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии», Томск, 23-25 мая 2007 С.43.

9 Кошель, Г.Н. Синтез ксилола и циклогексанола / Е.А. Курганова, Е.В. Смирнова, С.Г. Кошель, Ю.А. Лойко // тез. док. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва, 2007, Т.5, С.411.

10 Курганова, Е.А. Совместный синтез ксилолов и циклогексанола на основе жидкофазного окисления изомеров циклогексилсилола / Е.В. Смирнова, А.Л. Кормилицина, М.Н. Чистякова // тез. док., IX конференция молодых ученых по нефтехимии, Звенигород, 7-10 октября 2008, С.71.

11 Кошель, Г.Н. Процесс получения алкилфенолов и циклоалканолов / Е.А. Курганова, Е.В. Смирнова, С.Г. Кошель // Сб. тез. докл. XII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2008». – Волгоград. – 2008. – С.185.

12 Способ получения гидропероксида циклогексил-о-ксилола. Решение о выдаче патента по заявке № 2008112792/04(013834). Дата начала отсчета срока действия патента 02.04.2008. (Г.Н.Кошель, Е.А. Курганова, Е.В. Смирнова, С.Г. Кошель, В.В. Плахтинский, А.Л. Кормилицына).

13 Способ получения гидропероксида циклогексил-н-ксилола. Решение о выдаче патента по заявке № 2008112805/04(013847). Дата начала отсчета срока действия патента 02.04.2008. (Г.Н.Кошель, Е.А. Курганова, Е.В. Смирнова, С.Г. Кошель, В.В. Плахтинский, А.Н. Поповина).

14 Кошель, Г.Н. Интенсификация процесса жидкофазного окисления алкилароматических и циклоалкилароматических углеводородов / Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Лебедева Н.В., Кошель С.Г. // тез. докл., XII Всероссийская научная конференция по химии органических элементоорганических пероксидов «Пероксиды – 2009», Уфа, 6-10 июля 2009, С. 40-41.



Подписано в печать 25.09.09. Бумага белая.

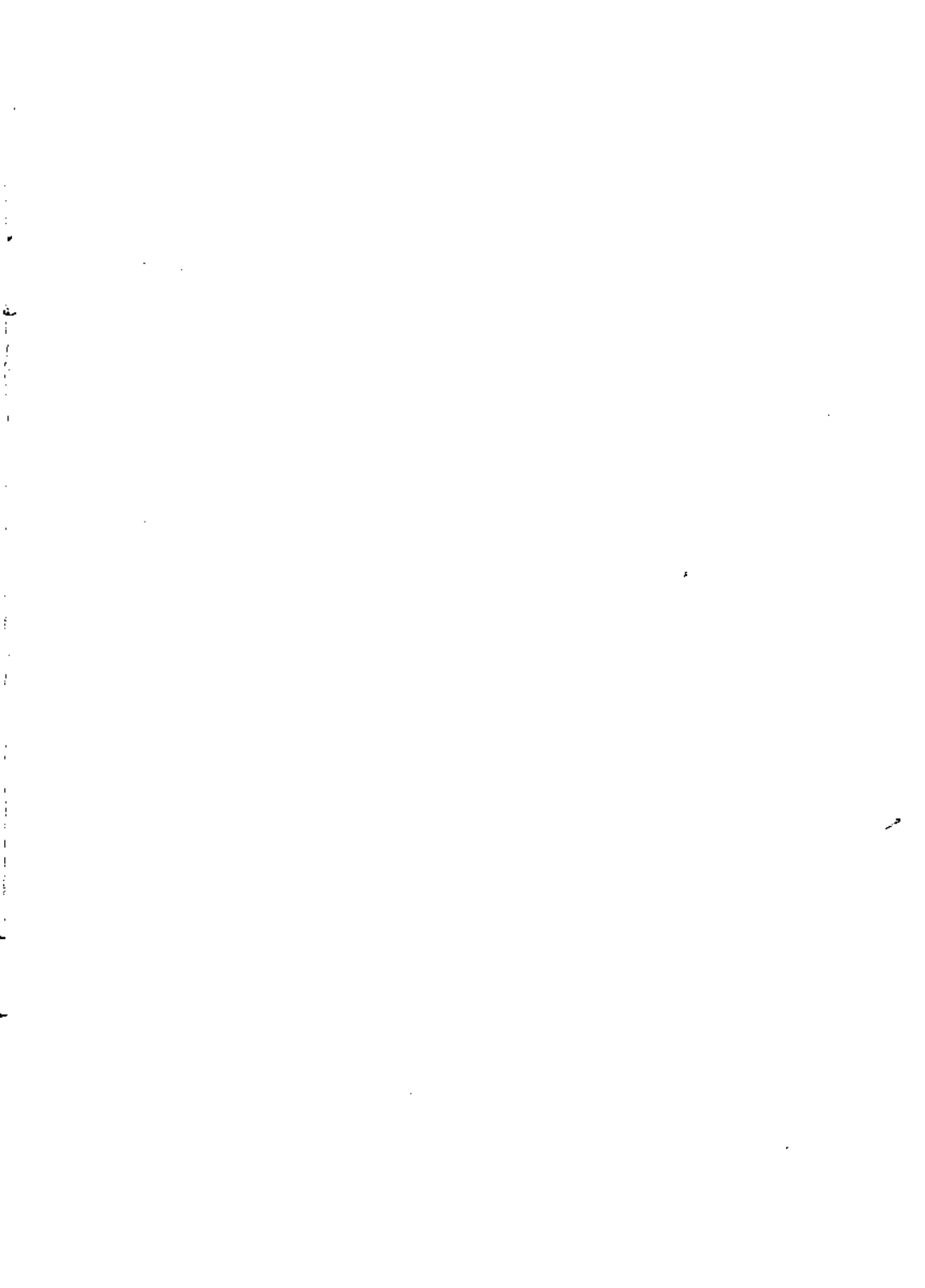
Печ. л. 1. Печать ризограф

Заказ 1046 Тираж 100.

Отпечатано в типографии Ярославского государственного  
технического университета

г. Ярославль, ул. Советская, 14 а, тел. 30-56-63.





09 - 22315

2009A  

---

22315