

Ю. А. ЛАПИЦКИЙ, М. М. ГРОЖАН, Л. А. ПАРЕНАГО,
В. В. КАМЗОЛКИН, член-корреспондент АН СССР А. Н. БАШКИРОВ

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ ОКИСЛЕНИЕМ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

При окислении алкилароматических углеводородов в жидкой фазе с целью получения спиртов применение борной кислоты не дает положительных результатов ⁽¹⁾, в этих условиях наряду со спиртами образуются фенолы ⁽²⁾, являющиеся ингибиторами ценных процессов. Между тем, используя добавки, способные взаимодействовать с фенолами, превращая их в соединения, которые не обладают ингибирующим действием, можно осуществить окисление ароматических углеводородов для получения гидроксилсодержащих соединений. Такая возможность была показана при окислении октилбензола ⁽³⁾, где в качестве добавок использовался уксусный ангидрид. В этой работе основными продуктами реакции были вторичные спирты.

В настоящей работе изучалось окисление метилзамещенных бензолов молекулярным кислородом (воздухом или азоткислородной смесью с содержанием кислорода 2,5; 5 и 10%) для выяснения возможности получения первичных ароматических спиртов и диолов. В качестве добавки, позволяющей выводить из зоны реакции образовавшиеся при окислении гидроксилсодержащие соединения, был выбран уксусный ангидрид. Относительно низкие температуры кипения исходных углеводородов и высокие температуры окисления потребовали применения давления, чтобы обеспечить пребывание окисляемого углеводорода в жидкой фазе. Окисление метилароматических углеводородов проводилось на установке, описанной ранее ⁽⁴⁾. Анализ продуктов окисления проводился по общепринятым методикам на содержание функциональных групп. Индивидуальный состав определялся методом газо-жидкостной хроматографии, с использованием колонки 200 × 0,4 см и неподвижной фазы — полипропиленгликольсебацината, нанесенного на целит-545 (фракция 0,25—0,5 мм). Скорость газа-носителя (водорода) менялась от 2,5 до 5 л/час, а температура от 160 до 200° в зависимости от свойств окисленного углеводорода. Температура в термостате поддерживалась с точностью ±0,2°.

При окислении метилароматических углеводородов основное внимание было уделено выяснению влияния различных параметров на протекание изучаемой реакции с целью нахождения оптимальных условий для получения гидроксилсодержащих соединений. На примере окисления толуола и *n*-ксилола было наиболее подробно изучено влияние продолжительности окисления, давления, состава окисляющего газа, температуры и концентрации уксусного ангидрида. Кинетические кривые накопления продуктов окисления толуола при 175° газом, содержащим 10% кислорода, представлены на рис. 1А. Из приведенных данных видно, что на начальном этапе окисления скорость накопления ацетатов спиртов оказывается максимальной, на более поздних стадиях она падает. Кислоты и карбоильные соединения в ходе окисления накапливаются практически с постоянной скоростью. Подобные результаты были получены и при окислении *n*-ксилола. Были также поставлены опыты при других температурах и с применением окисляющего газа, содержащего иное количество кислорода. В этом случае получены аналогичные результаты. Это приводит

к выводу, что продолжительность окисления должна выбираться таким образом, чтобы обеспечивать степень превращения исходного углеводорода не более 10%, при этом выход ацетатов спиртов оказывается максимальным. Поэтому влияние других параметров сравнивалось при равных степенях превращения исходного углеводорода.

На рис. 1Б приведены данные по влиянию температуры на распределение продуктов окисления толуола. Согласно этим данным, область оптимальных температур для окисления толуола лежит в пределах

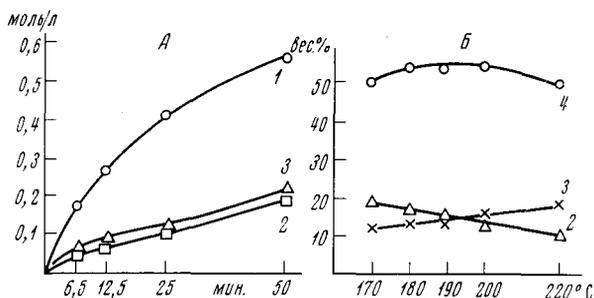


Рис. 1. Кинетика накопления продуктов окисления толуола (А) и влияние температуры на распределение продуктов окисления (после омыления ацетатов) (Б). Концентрация уксусного ангидрида 2,3 мол/л, содержание кислорода в окисляющем газе 10%, А — температура 175°, давление 15 атм., Б — давление 25 атм, продолжительность окисления 12,5 мин. 1 — ацетат бензильного спирта, 2 — бензальдегид, 3 — бензойная кислота, 4 — бензиловый спирт

180—200°. Этот же интервал температур можно считать оптимальным и для окисления *n*-ксилола. Опыты по окислению этих же углеводородов при более низких степенях превращения и при другом содержании кислорода в окисляющем газе обнаруживают ту же закономерность. Давление, содержание кислорода в окисляющем газе и концентрация уксусного ангидрида существенно не влияют на распределение продуктов окисления. Оптимальными можно считать давление на 5—10 атм больше, чем давление паров окисляемой смеси при температуре реакции, содержание кислорода в окисляющем газе 10% и концентрация уксусного ангидрида 2,3 мол/л.

Интересно отметить, что в продуктах окисления толуола были обнаружены ацетат фенола и ацетаты *o*-, *m*- и *p*-крезолов, а в продуктах окисления *n*-ксилола ацетаты *n*-крезола и 2,5-ксиленола, количества которых не превышали 1% от продуктов окисления. Таким образом показано, что окислением толуола и *n*-ксилола в жидкой фазе в присутствии уксусного ангидрида могут быть получены соответствующие ароматические спирты.

Разработанный метод с успехом был применен при окислении ряда других метилароматических углеводородов, в частности *o*- и *m*-ксилолов, мезитилена, *n*-трет.-бутилтолуола, а также на ароматические соединения, имеющие функциональные группы, например, ацетат толуилового спирта.

В табл. 1 приведены данные по выходу основного продукта при окисле-

Таблица 1

Окисляемый углеводород	Основной продукт реакции	Выход, %
Толуол	Бензиловый спирт	70
<i>n</i> -Ксилол	<i>n</i> -Толуиловый спирт	70
<i>o</i> -Ксилол	<i>o</i> -Толуиловый спирт	60
<i>m</i> -Ксилол	<i>m</i> -Толуиловый спирт	65
Мезитилен	Мезитиловый спирт	70
<i>n</i> -трет.-Бутилтолуол	<i>n</i> -трет.-Бутилбензиловый спирт	65
Ацетат <i>n</i> -толуилового спирта	<i>n</i> -Ксиленгликоль	45

нии указанных углеводородов. Влияние температуры, давления, продолжительности окисления, состава окисляющего газа при окислении этих углеводородов оказалось таким же, как и при окислении толуола и *n*-ксилола. В принятых условиях окисления метилбензолов выход соответствующих спиртов достигает ~70%.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступила
10 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Башкиров, Е. С. Алентьева, Нефтехимия, 4, № 4, 593 (1964).
² М. А. Дроздова, А. Н. Башкиров и др., ДАН, 171, № 2 (1966). ³ А. Н. Башкиров, Л. Н. Гиляровская и др., Нефтехимия, 4, № 5, 777 (1964).
⁴ В. В. Камзолкин, А. Н. Башкиров и др., Нефтехимия, 5, 718 (1961).