

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

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛОВ ОКИСЛЕНИЕМ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ранее нами было показано, что при окислении алкилароматических углеводородов в присутствии уксусного ангидрида в качестве основного продукта реакции образуются соответствующие алкилароматические спирты (¹). Отсутствие заметных количеств ацетатов фенолов в продуктах окисления алкилароматических углеводородов говорит о том, что кислотные свойства уксусного ангидрида оказываются недостаточными для осуществления кислотного распада ароматической гидроперекиси. В соответствии с имеющимися в литературе данными это направление распада алкилароматических гидроперекисей протекает по ионному механизму в присутствии катализаторов кислотного типа (^{2, 3}). Можно ожидать, что применение кислых добавок повысит долю ацетатов фенолов в продуктах реакции.

Для выяснения принципиальной возможности воздействия на направление распада образующейся в ходе окисления ароматической гидроперекиси были поставлены опыты с применением различных катализаторов кислотного типа. Методика проведения эксперимента была описана ранее (^{1, 4}).

Таблица 1

Окисляемый углеводород	Полученный продукт	Выход, %
Толуол	Фенол	50
Этилбензол	»	50
Изопропилбензол	»	50
<i>n</i> -Ксилол	<i>n</i> -Крезол	70
<i>o</i> -Ксилол	<i>m</i> -Крезол	60
<i>m</i> -Ксилол	<i>m</i> -Крезол	65
Ацетат <i>n</i> -крезола	Гидрохинон	20

В табл. 1 приведены результаты, полученные при окислении *n*-ксилола в присутствии различных катализаторов. Эти данные свидетельствуют о том, что введение небольших количеств катализаторов кислотного типа приводит к резкому увеличению содержания

фенолов в продуктах реакции, в основном за счет снижения выхода спирта. Достаточный избыток уксусного ангидрида обеспечивает высокую степень превращения фенола в ацетаты, благодаря чему они не оказывают ингибирующего действия и накапливаются в зоне реакции в виде ацетатов. Применение серной кислоты в качестве катализатора позволяет достигнуть высокого выхода фенола. Это результат побудил нас поставить более глубокое изучение процесса окисления ароматических углеводородов в присутствии уксусного ангидрида и катализаторов кислотного типа. Выбор оптимальных условий для получения фенолов, проводился на примере окисления *n*-ксилола с применением в качестве катализатора серной кислоты.

Влияние катализатора на выход *n*-крезола (температура 200°, давление 25 атм., содержание кислорода в окисляющем газе 10%, время окисления 12,5 мин., концентрация уксусного ангидрида 2,3 мол/л, количество катализатора 1,9 г/л):

Катализатор	Без добавок	ZnCl ₂	Бензосульфокислота	Толуолсульфокислота	NaHSO ₄	H ₂ SO ₄
Содержание <i>n</i> -крезола в продуктах окисления, %	0,1	15,7	19,1	22,8	40,0	50,3

На рис. 1 представлено распределение продуктов окисления *n*-ксилола в зависимости от количества добавляемого катализатора. Согласно этим данным с увеличением количества катализатора повышается доля *n*-крезола в продуктах реакции и снижается выход *n*-толуилового спирта.

Влияние температуры на распределение продуктов окисления *n*-ксилола проводилось в интервале температур от 160 до 240°. Согласно данным, приведенным на рис. 2, с повышением температуры от 160 до 220° увеличивается выход *n*-крезола. Температура выше 220° приводит к резкому

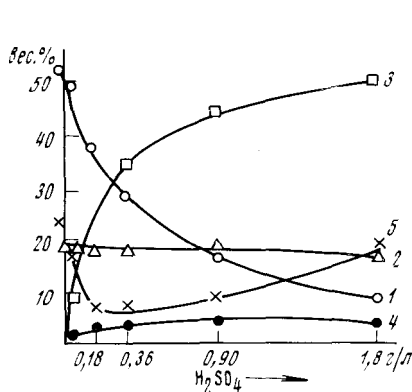


Рис. 1

Рис. 1. Влияние количества катализатора (H_2SO_4) на распределение продуктов окисления *n*-ксилола (после омыления). 1 — *n*-толуиловый спирт; 2 — *n*-толуиловый альдегид; 3 — *n*-крезол; 4 — 2,5-ксиленол; 5 — *n*-толуиловая кислота

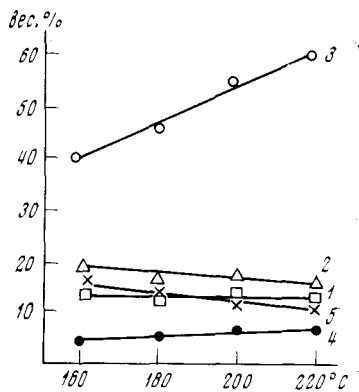


Рис. 2

Рис. 2. Влияние температуры на распределение продуктов окисления *n*-ксилола (после омыления продукта). Давление 25 атм., содержание кислорода в окисляющем газе 5%, время окисления 25 мин., концентрация уксусного ангидрида 2,3 мол/л, количество катализатора 0,9 г/л. Обозначения те же, что на рис. 1

изменению состава получающихся продуктов — наблюдается падение выхода *n*-крезола и возрастание спирта. В этих условиях не проявляется столь отчетливого каталитического действия серной кислоты, как это имеет место при температурах ниже 220°.

Изучение влияния других параметров на распределение продуктов окисления дало следующие результаты. Содержание кислорода в окисляющем газе 10% можно считать оптимальным. С повышением концентрации уксусного ангидрида уменьшается количество образовавшегося ацетата *n*-крезола, однако растет выход ацетата 2,5-ксиленола.

Полученные экспериментальные данные позволяют выбрать оптимальные условия для получения *n*-крезола прямым окислением *n*-ксилола.

Представляло интерес распространить разработанный метод окисления на ряд других алкилароматических углеводородов и их функциональных производных. В табл. 1 приведены результаты, показывающие возможность получения фенолов различного строения окислением алкилароматических углеводородов и их функциональных производных.

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

Поступило
29 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Франц. пат. 6907498; Англ. пат. 119823. ² Н. Носк, S. Lang, Ber., 77, 257 (1944). ³ Э. Дж. Э. Хавкинс, Органические перекиси, М.—Л., 1964. ⁴ В. В. Самозлов, А. Н. Башкиров и др., Нефтехимия, 5, 718 (1961).