

Одержаний 1, 1'-пероксициклогексиламін ідентифіковано по активному кисню $[O]_{\text{акт}}=7,63\%$. ІЧ-спектри підтверджують наявність характеристичних смуг – N-H-зв'язку при 3300 см^{-1} .

1. Рахимов А.И. *Химия и технология органических перекисных соединений*. М., 1979.
2. Вейганд-Хильгетаг. *Методы эксперимента в органической химии*. М., 1968. 3. Alwing. Davies, Ph. D., D. Sc. *Organic peroxides*. London Butterworths. 1961. 214 p. 4. Hawkins G.E. *J.Chem. Soc. (c)*. 1969. P.2663-2670.

УДК 661.7:547. 2/4

Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М.
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ТОП

ОКИСЛЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ У ПРИСУТНОСТІ СКЛАДНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ ЕТИЛГЕКСАНОАТ ХРОМУ – КРАУН-ЕФІР

© Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М., 2000

Використання складної каталітичної системи етилгексаноат хрому – краун-ефір приводить до збільшення співвідношення циклогексанон/циклогексанол на 10...40 % (відн).

The use of complex catalytic system chromium ethylhexonate – crown-ether leads to the increase of cyclohexanon/cyclohexanol ratio by 10...40 %.

Важливою проблемою у дослідженні каталітичних процесів окислення є можливість керувати напрямком протікання реакції і тим самим впливати на селективність нагромадження цільових продуктів. Одним із основних шляхів досягнення цього у гомогенному каталізі є модифікація каталізаторів на основі солей металів змінної валентності за допомогою створення складних каталітичних систем, які б містили електронодонорні чи електроноакцепторні органічні добавки. Ці ліганди, входячи у координаційну сферу каталізатора, можуть змінювати напрямок перебігу деяких елементарних стадій процесу окислення і тим впливати на селективність утворення цільових продуктів.

Дослідження окислення циклогексану у присутності складної каталітичної системи нафтенат кобальту – краун-ефір показали, що, незалежно від природи краун-ефіру, його присутність приводить до кількісних змін у складі реакційної системи, а саме: збільшується вміст ГПЦГ і змінюється співвідношення циклогексанон/циклогексанол. Так, для чистого нафтенату кобальту при $K_{\text{ЦГ}} = 7\div 8\%$ це співвідношення становить $\sim 0,8$, а при використанні складних каталітичних систем, що містять краун-ефір, воно зростає до 0,9-1,04.

Відомо, що співвідношення циклогексанон/циклогексанол залежить від природи іону металу змінної валентності. Наприклад, використання як каталізатора солей хрому дає ок-

сидат із переважним вмістом циклогексанону, хоча загальна селективність процесу за цільовими продуктами при цьому у промислових умовах є дещо менша, ніж при використанні в процесі окислення солей кобальту. Враховуючи те, що і краун-ефіри сприяють нагромадженню в реакційній системі циклогексанону, доцільно було дослідити вплив складної каталітичної системи, що містить сіль хрому і краун-ефір, на окислення циклогексану.

Дослідження проводили в автоклавному реакторі барботажного типу. Температура процесу становить 413 К, тиск – 1,0 МПа. Концентрація каталізатора – етилгексаноату хрому становила, як і при використанні нафтенату кобальту, $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Співвідношення [Кат]/[КЕ] становило 5/1. Із краун-ефірів використовували 15-краун-5 (15-КР-5) і дибензо-18-краун-6 (ДБКР).

Застосування як каталізатора етилгексаноату хрому приводить до суттєвих змін у кількісному складі реакційної суміші. Селективність утворення циклогексанолу знижується, а селективність нагромадження циклогексанону значно зростає. Відповідно і співвідношення циклогексанон/циклогексанол суттєво змінюється. Так, при окисненні циклогексану у присутності нафтенату кобальту при конверсії циклогексану ~6 % співвідношення циклогексанон/циклогексанол становить 0,6, а за таких самих умов у присутності етилгексаноату хрому це співвідношення значно зсунуто у бік циклогексанону і досягає 3,1 (таблиця).

**Вплив складу каталітичної системи на склад продуктів окислення циклогексану.
T = 413 К, P = 1,0 МПа, [Кат] = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, співвідношення [Кат]/[КЕ] = 1/5 (мол.)**

Каталітична система	Час, хв	Конв., мол. %	Селективність, мол. %					
			ГПЦГ	ЦОЛ	ЦОН	Кисл.	Ефіри	ЦП*
К _{ЦГ} ≈ 1 %								
ЕГХ**	10	0,8	5,2	8,0	62,4	24,5	0,0	75,5
15-КР-5	10	0,9	5,6	8,6	67,3	18,5	0,0	81,5
ДБКР	5	0,6	7,5	1,9	60,4	30,2	0,0	69,8
НК***	25	1,0	24,0	37,5	22,9	15,6	0,0	84,4
К _{ЦГ} ≈ 3 %								
ЕГХ	25	3,4	3,5	13,3	58,6	17,7	7,0	77,7
15-КР-5	20	2,9	2,7	13,4	59,2	14,6	10,0	78,7
ДБКР	15	2,6	5,0	12,1	57,3	13,0	12,6	78,7
НК	35	2,7	11,1	36,1	18,7	11,5	22,6	73,4
К _{ЦГ} ≈ 6 %								
ЕГХ	40	6,1	3,6	15,8	49,2	14,7	16,7	74,2
15-КР-5	35	6,3	3,4	14,4	52,6	15,4	14,2	75,1
ДБКР	30	5,9	3,1	11,7	52,5	13,9	18,7	73,6
НК	50	6,0	2,4	38,4	23,9	14,7	20,7	71,6
К _{ЦГ} ≈ 8 %								
ЕГХ	60	7,6	2,6	15,6	48,0	18,1	15,7	71,4
15-КР-5	50	8,3	2,6	13,9	52,0	15,1	16,4	74,0
ДБКР	60	7,8	2,6	12,5	50,7	15,5	18,6	72,1
НК	60	7,5	1,0	33,9	27,6	15,9	21,6	69,7

* – цільові продукти; ** – етилгексаноат хрому; *** – нафтенат кобальту.

Як показали дослідження, використання складних каталітичних систем на основі етилгексаноату хрому і краун-ефірів не приводить до помітного збільшення вмісту ГПЦГ в ре-

акційній системі, як це спостерігається у випадку із використанням системи нафтенат кобальту – краун-ефір.

Як і при використанні складних каталітичних систем нафтенат кобальту – краун-ефір, у даному випадку також спостерігається зсув напрямку реакції у бік нагромадження циклогексанону у порівнянні з використанням лише нафтенату кобальту.

При окисленні циклогексану у присутності етилгексаноату хрому селективність утворення циклогексанолу при $K_{ЦГ} = 4 \div 8 \%$ становить 14...16 %, а селективність нагромадження циклогексанону знижується з 55 % при конверсії 4 % до 48 % при конверсії циклогексану $\sim 8 \%$. Таким чином співвідношення циклогексанон/циклогексанол також зменшується, відповідно, від 3,9 до 3,1.

Присутність у каталітичній системі поряд із етилгексаноатом хрому 15-КР-5 приводить до незначного зниження селективності за циклогексанолом, яка в інтервалі конверсій циклогексану $K_{ЦГ} = 4 \div 9 \%$ становить $\sim 14 \%$, проте помітно зростає селективність за циклогексаноном, яка при $K_{ЦГ} = 4 \%$ становить 62 %, а при збільшенні конверсії циклогексану до 6...8 % знижується до 52 %. За рахунок цього суттєво зростає співвідношення циклогексанон/циклогексанол, яке становить при конверсії вихідного вуглеводню 4 % 4,3, а при подальшому рості конверсії циклогексану до 6...9 % знижується до 3,7.

При застосуванні складної каталітичної системи, яка містить 15-КР-5, помітно зростає конверсія циклогексану, що досягається за 60 хв: якщо у присутності лише етилгексаноату хрому вона становить 7,6 %, то присутність у каталітичній системі 15-КР-5 спричиняє ріст конверсії вихідного вуглеводню на $\sim 20 \%$ (відн.). Сумарна селективність за цільовими продуктами за таких умов є навіть дещо вищою, ніж при використанні етилгексаноату хрому.

Використання складної каталітичної системи етилгексаноат хрому – ДБКР не приводить до помітної зміни конверсії циклогексану. Проте, як і очікувалося, значно змінюються селективності за циклогексанолом і циклогексаноном, а також співвідношення циклогексанон/циклогексанол.

Селективність за циклогексанолом у присутності цієї системи у інтервалі конверсії циклогексану 4...8 % становить 11,5...12,5 %, тобто є дещо нижчою, ніж при застосування етилгексаноату хрому і каталітичної системи етилгексаноату хрому – 15-КР-5. Селективність нагромадження циклогексанону із зростанням конверсії циклогексану від 4 до 8 % знижується з 56 до 51 %. Сумарна селективність за цільовими продуктами у присутності каталітичної системи етилгексаноат хрому – ДБКР є практично такою ж, як і при використанні лише етилгексаноату хрому. Проте ця каталітична система забезпечує найвище співвідношення циклогексанон/циклогексанол: при конверсії циклогексану 4 % воно досягає 4,8, а із ростом конверсії до 8 % знижується до 4.

Тобто використання складних каталітичних систем, що містять поряд із солями хрому краун-ефіри, дозволяє збільшити співвідношення циклогексанон/циклогексанол у реакційній системі на 9...22 % при конверсії вихідного вуглеводню $\sim 4 \%$ і на 21...43 % при конверсії циклогексану $\sim 7 \%$. Найвищого співвідношення циклогексанон/циклогексанол дозволяє досягнути складна каталітична система етилгексаноат хрому – ДАКР.