

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-505-516>

УДК 547.592/.595:547-311



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Эпоксидование циклогексена гидропероксидом  
циклогексила**

**Е.А. Курганова<sup>1,✉</sup>, А.С. Фролов<sup>1</sup>, С.А. Канаев<sup>2</sup>, Г.Н. Кошель<sup>1</sup>, А.А. Петухов<sup>3</sup>,  
Г.В. Рыбина<sup>1</sup>, В.В. Плахтинский<sup>1</sup>, В.С. Кабанова<sup>1</sup>, А.А. Смурова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Ярославский государственный технический университет, Ярославль, 150023 Россия

<sup>2</sup>КуйбышевАзот, Тольятти, 445007 Россия

<sup>3</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: kurganovaea@yustu.ru

**Аннотация**

**Цели.** Исследование закономерностей процесса совместного получения эпоксициклогексана, циклогексанола, циклогексанона реакцией эпоксициклирования циклогексена гидропероксидом циклогексила в присутствии катализатора — парамолибдата аммония. Разрабатываемый процесс является альтернативой способу синтеза циклогексанола и циклогексанона щелочно-каталитическим разложением гидропероксида циклогексила.

**Методы.** Определение качественного и количественного анализа полученных промежуточных и целевых соединений осуществлялось с применением газожидкостной хроматографии на аппаратно-программном комплексе «Хроматек-Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором, инфракрасной спектроскопией на приборе

ИК Фурье RX-1. Содержание гидропероксида в продуктах окисления проводилось с использованием йодометрического титрования, а содержание карбоновых кислот — титриметрическим методом на основе реакции нейтрализации.

**Результаты.** Экспериментально обоснован метод получения циклогексанола и циклогексанона совместно с эпоксициклогексаном реакцией эпоксидирования циклогексена гидропероксидом циклогексила, содержащимся в продуктах высокотемпературного жидкофазного окисления циклогексана. Исследовано влияние различных технологических параметров на процесс жидкофазного окисления циклогексана до гидропероксида. Определены условия проведения данной реакции, обеспечивающие достижение содержания гидропероксида циклогексила 1.5 мас. % в продуктах окисления. Изучены закономерности реакции эпоксидирования синтезированного гидропероксида циклогексила с циклогексеном в присутствии парамолибдата аммония в качестве катализатора.

**Выводы.** Эпоксидированием циклогексена гидропероксидом циклогексила получен эпоксициклогексан с выходом 80–90% при конверсии гидропероксида циклогексана 85%.

**Ключевые слова:** циклогексен, циклогексан, гидропероксид циклогексила, циклогексанон, циклогексанол, жидкофазное окисление, эпоксидирование

*Для цитирования:* Курганова Е.А., Фролов А.С., Канаев С.А., Кошель Г.Н., Петухов А.А., Рыбина Г.В., Плахтинский В.В., Кабанова В.С., Смурова А.А. Эпоксидирование циклогексена гидропероксидом циклогексила. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(6):505–516. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-505-516>

## RESEARCH ARTICLE

# Epoxidation of cyclohexene with cyclohexyl hydroperoxide

Ekaterina A. Kurganova<sup>1,✉</sup>, Aleksandr S. Frolov<sup>1</sup>, Sergei A. Kanaev<sup>2</sup>, Georgiy N. Koshel<sup>1</sup>, Aleksandr A. Petukhov<sup>3</sup>, Galina V. Rybina<sup>1</sup>, Vladimir V. Plakhtinskii<sup>1</sup>, Viktoriya S. Kabanova<sup>1</sup>, Alina A. Smurova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, 150023 Russia

<sup>2</sup>KuibyshevAzot, Togliatti, 445007 Russia

<sup>3</sup>Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Russia

✉Corresponding author, e-mail: [kurganovaea@ystu.ru](mailto:kurganovaea@ystu.ru)

### Abstract

**Objectives.** To investigate the regularities of the process of joint production of epoxy cyclohexane, cyclohexanol, and cyclohexanone using the cyclohexene epoxidation reaction with cyclohexyl hydroperoxide in the presence of an ammonium paramolybdate catalyst, representing an alternative to the method of cyclohexanol and cyclohexanone synthesis by alkaline catalytic decomposition of cyclohexyl hydroperoxide.

**Methods.** The qualitative and quantitative analysis of the obtained intermediate and target compounds was determined using modern physicochemical research methods: gas-liquid chromatography using the Chromatec-Crystal 5000.2 hardware and software complex with a flame ionization detector and infrared spectroscopy on an RX-1 infrared Fourier spectrometer. The content of hydroperoxide in the oxidation products was determined using iodometric titration, while the carboxylic acid content was determined by the titrimetric method based on the neutralization reaction.

**Results.** The presented method for obtaining cyclohexanol and cyclohexanone together with epoxy-cyclohexane by the reaction of cyclohexene epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide containing cyclohexane in the products of high-temperature liquid-phase oxidation is experimentally substantiated. The influence of various technological parameters on the process of liquid-phase oxidation of cyclohexane to hydroperoxide is described. The conditions for carrying out this reaction are determined to ensure the achievement of a content of cyclohexyl hydroperoxide of 1.5 wt % in the products of oxidation. The regularities of the epoxidation reaction of the synthesized cyclohexyl hydroperoxide with cyclohexene in the presence of an ammonium paramolybdate catalyst are analyzed.

**Conclusions.** Epoxidation of cyclohexene with cyclohexyl hydroperoxide produced epoxy-cyclohexane at a yield of 80–90% and a conversion of cyclohexane hydroperoxide of 85%.

**Keywords:** cyclohexene, cyclohexane, cyclohexyl hydroperoxide, cyclohexanone, cyclohexanol, liquid phase oxidation, epoxidation

**For citation:** Kurganova E.A., Frolov A.S., Kanaev S.A., Koshel G.N., Petukhov A.A., Rybina G.V., Plakhtinskii V.V., Kabanova V.S., Smurova A.A. Epoxidation of cyclohexene with cyclohexyl hydroperoxide. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(6):505–516. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-505-516>

## ВВЕДЕНИЕ

Селективное окисление циклогексана до циклогексанона и циклогексанола является ключевой стадией процесса получения полиамидов — найлона-6 и найлона-6,6, мировое производство которых достигает более 6 млн. т. в год.

В промышленных условиях как в России, так и за рубежом, реализовано два способа получения циклогексанола и циклогексанона. Одностадийный метод синтеза данных соединений базируется на каталитическом жидкофазном окислении циклогексана кислородом воздуха при температуре 150–170 °С до конверсии циклогексана 5–7% и селективности образования циклогексанона и циклогексанола 70–75% в присутствии кобальт-содержащих катализаторов [1].

Двухстадийный метод получения циклогексанона и циклогексанола включает в себя автокаталитическое жидкофазное окисление циклогексана до гидропероксида циклогексила с содержанием 3–5 мас. % и последующее гомогенно-каталитическое разложение гидропероксида циклогексила до целевых продуктов в щелочной среде в присутствии солей кобальта [2]. Научные основы химии и технологии этого метода получения циклогексанона и циклогексанола разработаны в Научно-исследовательском и проектном институте азотной промышленности и продуктов органического синтеза (ОАО «ГИАП», Россия) В.В. Липесом с сотрудниками в восьмидесятых годах прошлого столетия [3–4].

Отличительной особенностью этого процесса является более высокая селективность образования целевых продуктов (97–99%) при конверсии гидропероксида циклогексила 94–96%. Существенными недостатками данного метода окисления циклогексана является образование большого количества щелочных стоков в результате нейтрализации кислот, содержащихся в продуктах окисления, а также безвозвратная потеря (до 50%) кислорода, содержащегося в гидропероксидном фрагменте.

Устранить указанные недостатки, а, следовательно, повысить экономическую и технологическую эффективность этого направления получения циклогексанола и циклогексанона можно, заменив щелочно-каталитическое расщепление гидропероксида циклогексила реакцией эпоксициклирования гидропероксидом олефиновых углеводородов, среди которых наибольший интерес представляет циклогексен (см. схему).

В результате реакции эпоксициклирования наряду с циклогексанолом и циклогексаноном образуется эпоксициклогексан, который может быть выделен из продуктов реакции и использован для производства эпоксициклических смол и фотореактивных полимеров, пестицидных акарицидов, поверхностно-активных веществ и резиновых добавок [5–7]. Перспективное использование эпоксида циклогексана заключается и в его энантиоселективном превращении в хиральный 1,2-аминоциклогексанол или 1,2-диаминоциклогексан, которые одновременно являются

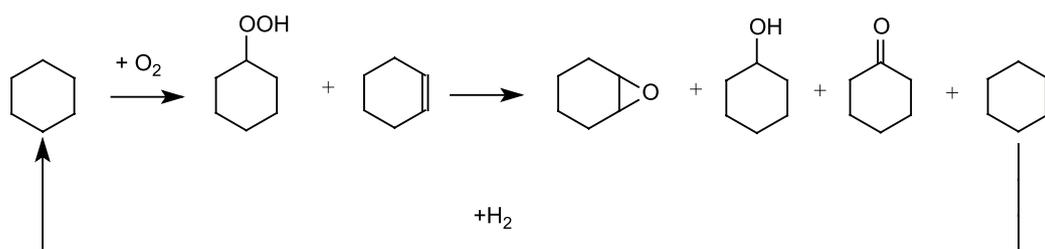


Схема. Реакция эпоксидирования циклогексена гидропероксидом.

Scheme. Reaction of cyclohexene epoxidation with hydroperoxide.

универсальными строительными блоками для приготовления природных и синтетических биологически активных молекул, таких как аминокислоты [8, 9]. Эпоксид можно использовать как таковой, так и превращать его в циклогексанол или циклогексанон для последующей переработки в адипиновую кислоту или  $\epsilon$ -капролактан [10–12]. Непрореагировавший циклогексен может быть гидрирован до циклогексана и направлен на окисление.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей реакции эпоксидирования циклогексена гидропероксидом циклогексила.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При выполнении настоящего исследования были использованы следующие реактивы: циклогексанол (х.ч., ТУ-2632-185-44493179-2017) и циклогексан (х.ч., ТУ 2631-204-44493179-2016) фирмы «ЭКОС-1» (Россия), серная кислота (х.ч., ГОСТ 4204-77<sup>1</sup>) фирмы «Сигма Тек» (Россия), аммоний молибденовокислый четырехводный (х.ч., ГОСТ 3765-78<sup>2</sup>) фирмы «Химсинтез» (Россия), пропиленгликоль (ТУ 2632-146-44493179-11) фирмы «ЭКОС-1» (Россия), уксусная кислота (х.ч., ГОСТ 61-75<sup>3</sup>) и калий йодистый (х.ч., ГОСТ 4232-74<sup>4</sup>)

<sup>1</sup> ГОСТ 4204-77. Государственный стандарт Союза ССР. Реактивы. Кислота серная. Технические условия. Москва: Стандартиформ; 2006. [GOST 4204-77. State Standard of the USSR. Reagents. Sulphuric acid. Specifications. Moscow: Standartinform; 2006.]

<sup>2</sup> ГОСТ 3765-78. Государственный стандарт Союза ССР. Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия. Москва: ИПК Издательство стандартов; 1998. [GOST 3765-78. State Standard of the USSR. Reagents. Ammonium molybdate acid. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1998.]

<sup>3</sup> ГОСТ 61-75. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Уксусная кислота. Технические условия. Москва: Стандартиформ; 2006. [GOST 61-75. Interstate Standard. Reagents. Acetic acid. Specifications. Moscow: Standartinform; 2006.]

<sup>4</sup> ГОСТ 4232-74. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Калий йодистый. Технические условия. Москва: Стандартиформ; 2006. [GOST 4232-74. Interstate Standard. Reagents. Potassium iodide. Specifications. Moscow: Standartinform; 2006.]

фирмы «Спектр Хим» (Россия), гипосульфит натрия (ч.д.а., ГОСТ 27068-86<sup>5</sup>) фирмы «Уралхиминвест» (Россия), гидроксид натрия (ч.д.а., ГОСТ 4328-77<sup>6</sup>) фирмы «Каустик» (Россия), фенолфталеин (ч.д.а., ТУ 6-09-5360-88) фирмы «Спектр Хим» (Россия).

Основным методом анализа реакционной массы являлась газожидкостная хроматография (ГЖХ), проводимая на хроматографе «Хроматек-Кристалл 5000.2» (СКБ Хроматек, Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Колонка капиллярная СК-5, длиной 30 м, диаметром 0.32 мм, заполнена 5% фенил/95% диметилполисилоксаном. Газ-носитель — азот, расход 2 см<sup>3</sup>/мин. Программированный подъем температуры — от 80 до 200 °С со скоростью 8 °С/мин.

Идентификация полученных соединений проводилась методом инфракрасной (ИК) спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Spectrum RX-1 (PerkinElmer, США). Математическая обработка спектров проводилась при помощи программы IBM Spectrum Scale, v.5.0.1, предоставленной фирмой PerkinElmer. Спектры записывались в области 4000–400 см<sup>-1</sup> в виде микрослоя между стеклами из бромиды калия и в кювете с толщиной слоя  $d = 0.0011$  см; кювета выполнена из бромиды калия.

Содержание гидропероксида в продуктах окисления определяли методом йодометрического титрования [13], основанном на восстановлении гидропероксида йодидом калия в кислой среде. Количество йода, выделившееся в результате реакции, оттитровывали раствором тиосульфата натрия.

Содержание карбоновых кислот, образующихся наряду с гидропероксидом в процессе окисления циклогексана, определяли титриметрическим методом, основанным на нейтрализации водного

<sup>5</sup> ГОСТ 27068-86. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный. Технические условия. Москва: ИПК Издательство стандартов. 1987. [GOST 27068-86. Interstate Standard. Reagents. Sodium thiosulphate, 5-aqueous. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1998.]

<sup>6</sup> ГОСТ 4328-77. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия. Москва: ИПК Издательство стандартов. 1978. [GOST 4328-77. Interstate Standard. Reagents. Sodium hydroxide. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1978.]

экстракта, полученного из определенной массы органического слоя, раствором гидроокиси натрия в присутствии индикатора фенолфталеина, по методике, предоставленной ПАО «КуйбышевАзот», Россия.

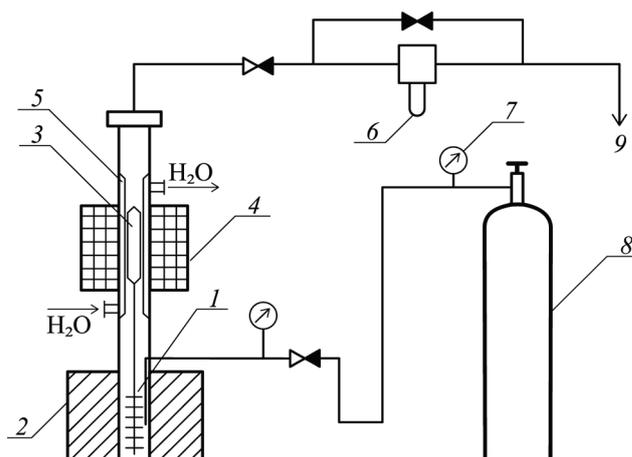
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклогексен был получен по реакции дегидратации циклогексанола в присутствии концентрированной серной кислоты при температуре 110–120 °С в течение 1.5 ч. Процесс проводили в колбе Вюрца, помещенной в глицериновую баню и снабженной холодильником Вейгеля–Либиха. Образующиеся в ходе реакции вода и циклогексен, испаряясь, конденсировались в прямом холодильнике и были собраны в приемнике. Целевой продукт был выделен из реакционной массы методом вакуумной ректификации при температуре 83–85 °С и остаточном давлении 0.8–0.9 атм. Выход циклогексена составил около 80%; структура была подтверждена методом ГЖК и ИК-спектроскопии. На ИК-спектре синтезированного циклогексена наблюдаются характеристические полосы валентных колебаний С–Н-связей 3022 и 2925 см<sup>-1</sup>. Наличие С=C-связи в структуре подтверждается полосой 1652.93 см<sup>-1</sup>. Деформационные колебания –СН<sub>2</sub>-связи характеризуются полосами 1446.15 и 1437.73 см<sup>-1</sup>.

Жидкофазное окисление циклогексана до гидропероксида кислородом воздуха при давлении в системе 25 атм проводили в стальном реакторе установки для окисления сжиженных углеводородных газов (УОСУГ) (рис. 1) по методике [14, 15], при температуре 160–170 °С, моделируя при этом условия высокотемпературного окисления циклогексана ПАО «КуйбышевАзот».

Полученный гидропероксид циклогексила, содержание которого в продуктах окисления составило примерно 1.5 мас. %, был сконцентрирован методом вакуумной ректификации при температуре 65–70 °С и остаточном давлении 0.15–0.2 атм до 5 мас. % и затем использован для дальнейших исследований.

Эпоксидование циклогексена гидропероксидом циклогексила было осуществлено на установке проточно-замкнутого типа (рис. 2), имеющейся на базе кафедры «Общая и физическая химия» Ярославского государственного технического университета. В стеклянный реактор емкостью 10 см<sup>3</sup> загружали смесь, содержащую рассчитанные количества укрепленного оксидата циклогексана с содержанием гидропероксида 5 мас. %, циклогексен и катализатор. Подавали воздух при атмосферном давлении, процесс вели при заданной температуре и непрерывном перемешивании [16].



**Рис. 1.** Принципиальная схема установки окисления углеводородов под давлением (УОСУГ) [14, 15]: (1) автоклав; (2) электропечь; (3) магнитная мешалка; (4) электромагнит; (5) холодильник; (6) реометр; (7) редуктор; (8) баллон со сжатым воздухом; (9) сброс; ►◄ – вентиль регулировочный.

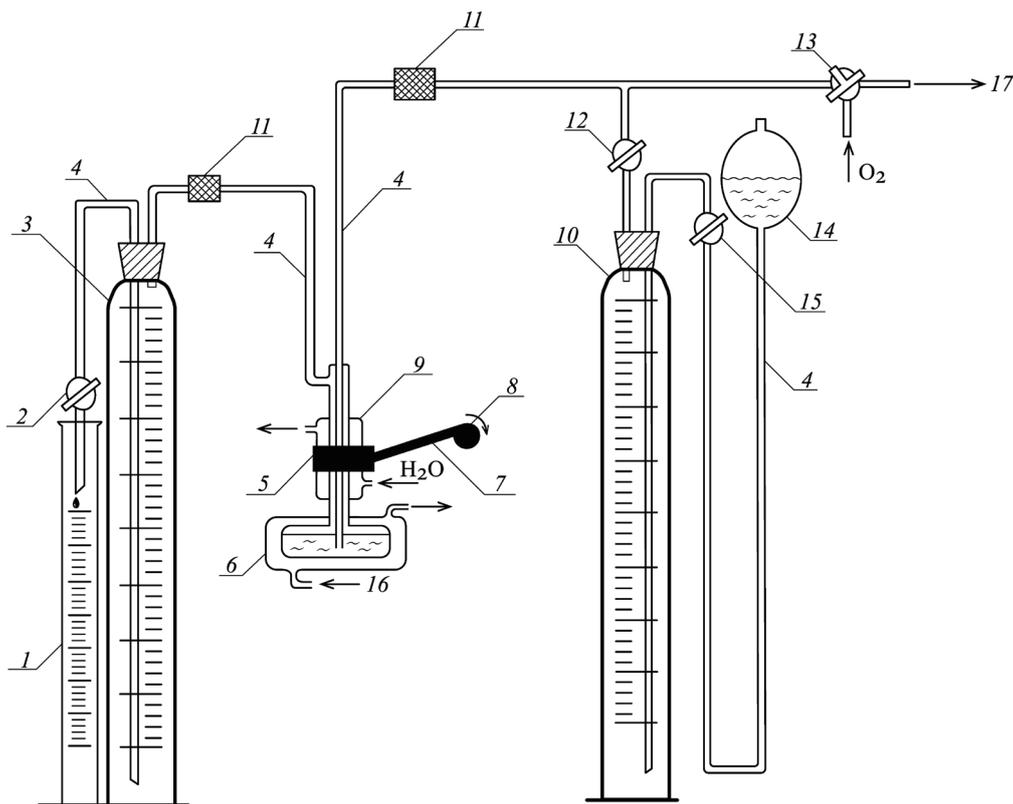
**Fig. 1.** Scheme of a setup for the oxidation of liquefied hydrocarbon gases [14, 15]: (1) autoclave; (2) electric furnace; (3) magnetic stirrer; (4) electromagnet; (5) fridge; (6) rheometer; (7) reducer; (8) compressed air cylinder; (9) air discharge; ►◄ adjusting valve.

В качестве катализатора процесса эпоксибования циклогексена гидропероксидом циклогексила был использован парамolibдат аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , предварительно растворенный в пропиленгликоле. Процесс осуществлялся по методике, описанной в работе [17], в круглодонной четырехгорлой колбе на 150 мл с электрообогревом, снабженной обратным холодильником, термометром, мешалкой и барботером для продувки реакционной смеси воздухом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на большой массив информации, касающейся закономерностей эпоксибования олефинов гидропероксидами, данные применительно к процессу эпоксибования циклогексена гидропероксидом циклогексила в научно-технической литературе практически отсутствуют.

Исключение составляет информация о том, что эпоксибованием циклогексена гидропероксидом циклогексила при конверсии последнего 60–65% на гетерогенном Ti/Si катализаторе при температуре 80 °С удастся синтезировать циклогексанол и циклогексанон совместно с эпоксициклогексаном [18, 19]. Ограниченное количество научных исследований и публикаций по указанной выше проблеме связано прежде всего с трудностями получения



**Рис. 2.** Схема установки для изучения реакции эпоксидирования циклогексена гидропероксидом циклогексила [16]: (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) хлор-кальциевая трубка; (13) трехходовой кран; (14) напорная склянка; (16) термостат; (17) вакуумная установка.

**Fig. 2.** Scheme of the setup for cyclohexene epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide [16]:

(1) measuring cylinder; (2), (12), (15) valves; (3), (10) gas burettes; (4) connecting hose; (5) reactor holder; (6) reactor; (7) connecting rod; (8) electric motor pulley; (9) fridge; (11) calcium chloride tube; (13) three-way cock; (14) pressure bottle; (16) thermostat; (17) vacuum setup.

гидропероксида циклогексана, а также крайне низкой его стабильностью при хранении и транспортировке.

Изучению закономерностей эпоксидирования циклогексена с использованием гидропероксида циклогексила предшествовало исследование условий высокотемпературного окисления циклогексана до гидропероксида циклогексила, его концентрирование и наработка в укрупненных количествах. Эта задача была решена путем проведения жидкофазного окисления циклогексана в условиях, максимально приближенных к условиям осуществления этого процесса на ПАО «КуйбышевАзот».

Изучение влияния температуры и продолжительности реакции на процесс образования гидропероксида циклогексила (табл. 1) показало, что при температуре 160 °С с увеличением продолжительности процесса от 20 до 40 мин содержание гидропероксида циклогексила повышается незначительно; при этом содержание карбоновых кислот, образующихся наряду с целевыми

продуктами, увеличивается в 6 раз. Последующее повышение температуры приводит к существенному снижению селективности процесса за счет образования достаточно большого количества карбоновых кислот.

Таким образом, при температуре 160 °С, давлении в системе 25 атм и продолжительности реакции 20 мин удается достичь содержание гидропероксида в оксидате 1.5 мас. % при минимальном содержании карбоновых кислот, что согласуется с показателями процесса окисления на ПАО «КуйбышевАзот». Содержание гидропероксида циклогексила в оксидате повышали до 5 мас. % по методике, приведенной в экспериментальной части, и затем использовали его для эпоксидирования циклогексена. В работе [18] эпоксидирование циклогексена осуществляли с использованием гидропероксида циклогексила, выделенного из продуктов каталитического окисления циклогексана с помощью раствора NaOH.

**Таблица 1.** Влияние различных параметров на процесс окисления циклогексана. Давление 25 атм  
**Table 1.** Influence of various parameters on cyclohexane oxidation. Pressure is 25 atm

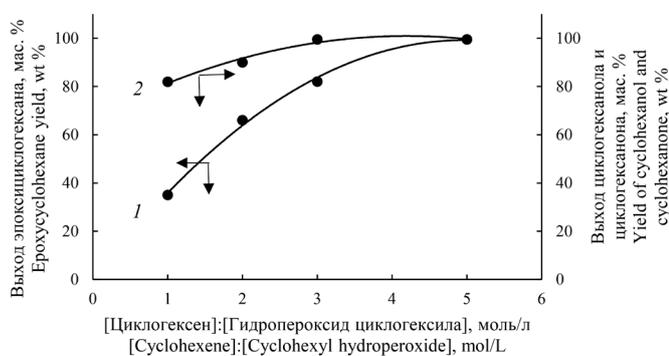
Температура, °С Temperature, °C	Время реакции, мин Reaction time, min	Содержание в продуктах реакции, мас. % Concentration, wt %	
		Гидропероксид циклогексила Cyclohexyl hydroperoxide	Карбоновые кислоты Carboxylic acids
160	20	1.5	0.06
	30	1.6	0.27
	40	1.7	0.36
170	20	1.5	0.14

С целью определения наиболее благоприятных условий проведения реакции эпоксициклирования было исследовано влияние мольного соотношения реагентов, концентрации катализатора и температуры на выход целевых продуктов и конверсию гидропероксида. Полученные результаты представлены на рис. 3 и 4 и в табл. 2 и 3.

Одним из факторов, существенно влияющих как на выход целевых продуктов, так и на скорость превращения гидропероксида, является мольное соотношение гидропероксид циклогексила/циклогексен (рис. 1). Изменение этого отношения от 1:1 до 3:1 повышает выход эпоксициклогексана

на прореагировавший гидропероксид с 30–35 до 75–80%. При этом селективность образования циклогексанола и циклогексанона повышается до 99.5%.

Изучение влияния температуры и продолжительности реакции эпоксициклирования циклогексана (табл. 2) позволило установить, что при температуре 80 °С даже за 3 ч реакции не удается достичь полной конверсии гидропероксида циклогексила; к тому же наблюдается низкий выход эпоксициклогексана. Повышение температуры до 90 °С позволило существенно интенсифицировать данный процесс за счет повышения конверсии гидропероксида циклогексила с 65 до 95%. В данных условиях кипения реакционной массы не наблюдалось. Понижение же температуры

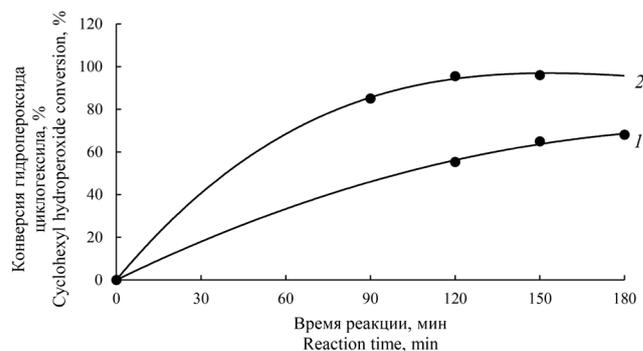


**Рис. 3.** Влияние мольного соотношения гидропероксид циклогексила/циклогексен на эпоксициклирование циклогексана гидропероксидом циклогексила при температуре 90 °С и концентрации катализатора 0.00013 г/атом Мо на 1 г гидропероксида:

- (1) выход эпоксициклогексана;
- (2) выход циклогексанола и циклогексанона.

**Fig. 3.** Influence of the molar ratio of cyclohexyl hydroperoxide and cyclohexene on cyclohexene epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide at a temperature of 90 °С and a catalyst concentration of 0.00013 g/atom of Mo per 1 g of hydroperoxide:

- (1) yield of epoxycyclohexane;
- (2) yield of cyclohexanol and cyclohexanone.



**Рис. 4.** Влияние температуры реакции на эпоксициклирование циклогексана гидропероксидом циклогексила. Мольное соотношение гидропероксид циклогексила/циклогексен равно 1:3, концентрация катализатора 0.0005 г/атом Мо на 1 г гидропероксида:

- (1) 80 °С;
  - (2) 90 °С.
- Fig. 4.** Influence of temperature on cyclohexene epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide. Cyclohexyl hydroperoxide/cyclohexene ratio is 1:3, the catalyst concentration is 0.0005 g/Mo atom per 1 g of hydroperoxide: (1) 80 °С; (2) 90 °С.

**Таблица 2.** Влияние различных параметров на процесс эпоксидирования циклогексена гидропероксидом циклогексила. Соотношение гидропероксид циклогексила/циклогексен равно 1:3. Содержание катализатора составляет 0.0005 г/атом Mo на 1 г гидропероксида

**Table 2.** Influence of various parameters on cyclohexene epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide. Cyclohexyl hydroperoxide/cyclohexene ratio is 1:3. The catalyst concentration is 0.0005 g/Mo atom per 1 g hydroperoxide

Температура, °C Temperature, °C	Время, мин Reaction time, min	Конверсия гидропероксид циклогексана, % Cyclohexyl hydroperoxide conversion, %	Выход на прореагировавший гидропероксид циклогексила, % Yield per reacted cyclohexyl hydroperoxide, %		Мольное соотношение циклогексанол/циклогексанон Cyclohexanol/cyclohexanone molar ratio
			Циклогексанол + циклогексанон Cyclohexanol + cyclohexanone	Эпоксициклогексан Epoxy cyclohexane	
80	120	55.3	96.0	35.0	4:1
	150	65.0	99.0	38.0	3:1
	180	68.0	99.2	45.0	5:1
90	60	33.0	98.0	75.0	4:1
	90	94.5	99.1	80.0	4:1
	120	95.5	99.3	78.0	4:1
	150	96.0	99.4	75.0	2:1

**Таблица 3.** Влияние концентрации катализатора на процесс эпоксидирования циклогексена гидропероксидом циклогексила. Соотношение гидропероксид циклогексила/циклогексен равно 1:3, температура 90 °C, продолжительность реакции 90 мин

**Table 3.** Influence of catalyst concentration on cyclohexene epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide. Cyclohexyl hydroperoxide/cyclohexene ratio is 1:3, temperature is 90 °C, reaction time is 90 min

Концентрация катализатора, г/атом Mo на 1 г гидропероксида Catalyst concentration, g/Mo atom per 1 g of hydroperoxide	Конверсия гидропероксид циклогексана, % Cyclohexyl hydroperoxide conversion, %	Выход на прореагировавший гидропероксид циклогексила, % Yield per reacted cyclohexyl hydroperoxide, %		Мольное соотношение циклогексанол/циклогексанон Cyclohexanol/cyclohexanone molar ratio
		Циклогексанол + циклогексанон Cyclohexanol + cyclohexanone	Эпоксициклогексан Epoxy cyclohexane	
0.00003	77.0	76.2	65.0	1:1
0.00013	85.0	99.5	82.1	4:1
0.00025	87.0	99.4	99.5	4:1
0.00050	95.0	94.5	99.1	4:1

до 70 °С значительно снижает скорость реакции. В этой связи наиболее благоприятной температурой является 90 °С.

Уменьшение концентрации катализатора с 0.0005 до 0.00003 г/атом Мо на 1 г гидропероксида приводит к уменьшению конверсии гидропероксида циклогексила и выхода эпоксициклогексана (табл. 3). Так, при содержании парамолибдата аммония 0.00013 г/атом Мо на 1 г гидропероксида достигается выход эпоксициклогексана около 82%. Дальнейшее снижение концентрации катализатора нецелесообразно ввиду снижения выхода эпоксициклогексана; увеличение концентрации катализатора свыше 0.0005 г/атом Мо на 1 г гидропероксида также нецелесообразно с экономической точки зрения.

На основании полученных экспериментальных данных для проведения процесса эпоксициклирования циклогексена гидропероксидом циклогексила можно рекомендовать следующие условия: температура 90 °С, продолжительность реакции 90 мин, содержание парамолибдата аммония 0.00013 г/атом Мо на 1 г гидропероксида. В данных условиях конверсия гидропероксида циклогексила составляет 85%, выход эпоксициклогексана — около 82%, а выход циклогексанола и циклогексанона — 99.5%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально обоснована возможность получения эпоксициклогексана совместно с циклогексанолом и циклогексанолом эпоксициклированием циклогексена гидропероксидом циклогексила, содержащегося в продуктах высокотемпературного жидкофазного окисления циклогексана в качестве альтернативы процессу получения циклогексанола и циклогексанона щелочно-каталитическим разложением гидропероксида циклогексила.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Н.Н. *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*. М.: Альянс; 2013. 588 с. ISBN 978-5-91872-035-6
2. Липес В.В., Гебергер Ф.А., Харькова Т.В., Шафран М.И., Успенский В.Б., Правдивый И.Н., Буксеев В.В., Степенюк Л.С., Полохович И.Д. *Способ получения циклогексанона и циклогексанола*: авторское свидетельство 1641804 СССР. Заявка № 4655478/04; заявл. 29.12.1988; опубл. 15.04.1991. Бюл. № 14.

## Финансовая поддержка

Данное исследование не имело какой-либо финансовой поддержки от сторонних организаций.

## Financial support

This study had no financial support from outside organizations.

## Вклад авторов

- Е.А. Курганова** – разработка концепции исследования, разработка эксперимента, обсуждение результатов, написание текста статьи;  
**А.С. Фролов** – разработка концепции исследования, обработка результатов, написание текста статьи;  
**С.А. Канаев** – анализ результатов;  
**Г.Н. Кошель** – разработка концепции исследования, анализ результатов, написание текста статьи;  
**А.А. Петухов** – разработка концепции исследования, анализ результатов;  
**Г.В. Рыбина** – анализ результатов;  
**В.В. Плахтинский** – анализ результатов, написание текста статьи;  
**В.С. Кабанова** – проведение экспериментальных исследований, написание текста статьи;  
**А.А. Смурова** – проведение экспериментальных исследований, написание текста статьи.

## Authors' contributions

- E.A. Kurganova** – research concept, design of the experiments, analysis of the results, writing the text of the manuscript;  
**A.S. Frolov** – research concept, data processing, writing the text of the manuscript;  
**S.A. Kanaev** – analysis of the results;  
**G.N. Koshel** – research concept, analysis of the results, writing the text of the manuscript;  
**A.A. Petukhov** – research concept, analysis of the results;  
**G.V. Rybina** – analysis of the results;  
**V.V. Plakhtinskii** – analysis of the results, writing the text of the manuscript;  
**V.S. Kabanova** – conducting the experiments, writing the text of the manuscript;  
**A.A. Smurova** – conducting the experiments, writing the text of the manuscript.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## REFERENCES

1. Lebedev N.N. *Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza (Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis)*. Moscow: Al'yanS; 2013. 588 p. (in Russ.). ISBN 978-5-91872-035-6
2. Lipes V.V., Geberger F.A., Khar'kova T.V., Shafran M.I., Uspenskii V.B., Pravdivyi I.N., Bukseev V.V., Stepenyuk L.S., Polyukhovich I.D. *Method of Obtaining Cyclohexanone and Cyclohexanol*: USSR Pat. RU1641804. Publ. 15.04.1991 (in Russ.).

3. Furman M.S., Lipes V.V., Golyaeva N.A. Исследование процесса жидкофазного высокотемпературного окисления циклогексана. *Химия и технология продуктов органического синтеза*. 1966;17(1):21–30.
4. Furman M.S., Arrest-Yakubovich I.A., Lipes V.V. Термическое и щелочное разложение гидропероксида циклогексана в оксидатах, полученных высокотемпературным окислением циклогексана. *Химия и технология продуктов органического синтеза*. 1974;27:46–56.
5. Wittcoff H.A., Reuben B.G., Plotkin J.S. *Industrial Organic Chemicals*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons; 2004. 662 p.
6. Котельникова Т.С., Воронина С.Г., Пучков С.В., Перкель А.Л. Оценка реакционной способности циклогексеноксида по отношению к *tert*-бутилпероксирадикалу. *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2013;5(99):4–9.
7. Yahiaouia A., Belbachir M., Soutif J.C., Fontaine L. Synthesis and structural analyses of poly (1, 2-cyclohexene oxide) over solid acid catalyst. *Mater. Lett.* 2005;59:759–767. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.11.017>
8. Seo T., Tsuji J. *Process for Producing Propylene Oxide*: Pat. US 6646139. Publ. 11.11.2003.
9. Fischer R., Weitz H.-M., Rieber N., Boehm H. *Process for the Preparation of Oxiranes*: Pat. EU 0129814. Publ.16.06.1984.
10. Accrombessi G.C., Geneste P., Olive J.-L., Pavia A.A. Mechanism of the liquid-phase catalytic hydrogenolysis on palladium/carbon of cyclohexene epoxides. *J. Org. Chem.* 1980;45(21):4139–4143. <https://doi.org/10.1021/jo01309a014>
11. Dahlhoff G., Barsnick U., Hölderich W.F. Use of MCM-22 as catalyst for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to  $\epsilon$ -caprolactam. *Appl. Catal. A: General*. 2001;210(1–2):83–95. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00789-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00789-4)
12. Fasi A., Palinko I. Transformations of cyclohexene oxide over silica-supported Cu, Pd, and Rh catalysts in  $H_2/D_2$  atmosphere. *J. Catal.* 1999;181(1):28–36. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2284>
13. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. *Аналитическая химия органических пероксидных соединений*. М.: Химия; 1978. 309 с.
14. Фролов А.С., Курганова Е.А., Яркина Е.М., Лебедева Н.В., Кошель Г.Н., Каленова А.С. Интенсификация процесса жидкофазного окисления циклогексана. *Тонкие химические технологии*. 2018;13(4):50–57. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-4-50-57>
15. Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Кabanova V.S. Изучение реакции окисления циклогексилбензола в присутствии растворителей. *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022;3(1):21–27. [https://doi.org/10.52957/27821900\\_2022\\_01\\_21](https://doi.org/10.52957/27821900_2022_01_21)
16. Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel' G.N., Nesterova T.N. Aerobic Oxidation of 2-isopropyl-1,4-dimethylbenzene to tertiary hydroperoxide. *Eur. J. Anal. Appl. Chem.* 2015;(1):16–22. <https://doi.org/10.20534/EJAAC-15-1-16-22>
17. Пучкова Т.Л., Насртдинова Р.Р., Писарева М.Л. Использование гликолевого раствора молибдена в качестве катализатора в процессе эпоксидирования пропилена гидропероксидом этилбензола. *Вестник технологического университета*. 2015;18(24):27–29.
18. Hereijgers B.P.C., Parton R.F., Weckhuysen B.M. Cyclohexene Epoxidation with Cyclohexyl Hydroperoxide: A Catalytic Route to Largely Increase Oxygenate Yield from Cyclohexane Oxidation. *ACS Catal.* 2011;1(10):1183–1192. <https://doi.org/10.1021/cs200354c>
3. Furman M.S., Lipes V.V., Golyaeva N.A. Investigation of the process of liquid-phase high-temperature oxidation of cyclohexane. *Khimiya i tekhnologiya produktov organicheskogo sinteza = Chemistry and Technology of Organic Synthesis Products*. 1966;17(1):21–30 (in Russ.).
4. Furman M.S., Arrest-Yakubovich I.A., Lipes V.V. Thermal and alkaline decomposition of cyclohexane hydroperoxide in oxidants obtained by high-temperature oxidation of cyclohexane. *Khimiya i tekhnologiya produktov organicheskogo sinteza = Chemistry and Technology of Organic Synthesis Products*. 1974;27:46–56 (in Russ.).
5. Wittcoff H.A., Reuben B.G., Plotkin J.S. *Industrial Organic Chemicals*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons; 2004. 662 p.
6. Kotelnikova T.S., Voronina S.G., Puchkov S.V., Perkel A.L. Assessment of reactivity of cyclohexene oxide in relation to *tert*-butylperoxy radical. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Kuzbass State Technical University*. 2013;5(99):4–9 (in Russ.).
7. Yahiaouia A., Belbachir M., Soutif J.C., Fontaine L. Synthesis and structural analyses of poly (1, 2-cyclohexene oxide) over solid acid catalyst. *Mater. Lett.* 2005;59:759–767. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.11.017>
8. Seo T., Tsuji J. *Process for Producing Propylene Oxide*: Pat. US 6646139. Publ. 11.11.2003.
9. Fischer R., Weitz H.-M., Rieber N., Boehm H. *Process for the Preparation of Oxiranes*: Pat. EU 0129814. Publ.16.06.1984.
10. Accrombessi G.C., Geneste P., Olive J.-L., Pavia A.A. Mechanism of the liquid-phase catalytic hydrogenolysis on palladium/carbon of cyclohexene epoxides. *J. Org. Chem.* 1980;45(21):4139–4143. <https://doi.org/10.1021/jo01309a014>
11. Dahlhoff G., Barsnick U., Hölderich W.F. Use of MCM-22 as catalyst for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to  $\epsilon$ -caprolactam. *Appl. Catal. A: General*. 2001;210(1–2):83–95. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00789-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00789-4)
12. Fasi A., Palinko I. Transformations of cyclohexene oxide over silica-supported Cu, Pd, and Rh catalysts in  $H_2/D_2$  atmosphere. *J. Catal.* 1999;181(1):28–36. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2284>
13. Antonovskii V.L., Buzlanova M.M. *Analiticheskaya khimiya organicheskikh peroksidnykh soedinenii (Analytical Chemistry of Organic Peroxidic Compounds)*. Moscow: Khimiya; 1978. 309 p. (in Russ.).
14. Frolov A.S., Kurganova E.A., Yarkina E.M., Lebedeva N.V., Koshel G.N., Kalenova A.S. Intensification of the cyclohexane liquid phase oxidation process. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2018;13(4):50–57 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-4-50-57>
15. Kurganova E.A., Frolov A.S., Koshel G.N., Kabanova V.S. The reaction of cyclohexylbenzene oxidation in the presence of solvents. *Ot khimii k tekhnologii shag za shagom = From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2022;3(1):88–94 (in Russ.). [https://doi.org/10.52957/27821900\\_2022\\_01\\_88](https://doi.org/10.52957/27821900_2022_01_88)
16. Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel' G.N., Nesterova T.N. Aerobic Oxidation of 2-isopropyl-1,4-dimethylbenzene to tertiary hydroperoxide. *Eur. J. Anal. Appl. Chem.* 2015;(1):16–22. <https://doi.org/10.20534/EJAAC-15-1-16-22>
17. Puchkova T.L., Nasrtdinova R.R., Pisareva M.L. The use of a glycol solution of molybdenum as a catalyst in the process of epoxidation of propylene with ethylbenzene hydroperoxide. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Technological University*. 2015;18(24):27–29 (in Russ.).

19. Hereijgers B.P.C., Parton R.F., Weckhuysen B.M. Mechanistic insights in the olefin epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide. *Catal. Sci. Technol.* 2012;2(5):951–960. <https://doi.org/10.1039/C2CY00455K>

18. Hereijgers B.P.C., Parton R.F., Weckhuysen B.M. Cyclohexene Epoxidation with Cyclohexyl Hydroperoxide: A Catalytic Route to Largely Increase Oxygenate Yield from Cyclohexane Oxidation. *ACS Catal.* 2011;1(10):1183–1192. <https://doi.org/10.1021/cs200354c>

19. Hereijgers B.P.C., Parton R.F., Weckhuysen B.M. Mechanistic insights in the olefin epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide. *Catal. Sci. Technol.* 2012;2(5):951–960. <https://doi.org/10.1039/C2CY00455K>

#### Об авторах:

**Курганова Екатерина Анатольевна**, д.х.н., доцент, профессор кафедры «Общая и физическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: [kurganovaea@ystu.ru](mailto:kurganovaea@ystu.ru). Scopus Author ID 24338325800, ResearcherID B-4021-2018, SPIN-код РИНЦ 2617-8020, <https://orcid.org/0000-0002-0087-1784>

**Фролов Александр Сергеевич**, к.х.н., доцент кафедры «Общая и физическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: [frolovas@ystu.ru](mailto:frolovas@ystu.ru). Scopus Author ID 56412435400, ResearcherID I-8533-2018, SPIN-код РИНЦ 4081-9087, <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>

**Канаев Сергей Александрович**, начальник производства капролактама, ПАО «КуйбышевАзот» (445007, г. Тольятти, ул. Новозаводская, д. 6). E-mail: [KanaevSA@kuazot.ru](mailto:KanaevSA@kuazot.ru). <https://orcid.org/0000-0003-4088-8617>

**Кошель Георгий Николаевич**, д.х.н., профессор, профессор кафедры «Общая и физическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: [kosheln@ystu.ru](mailto:kosheln@ystu.ru). Scopus Author ID 6602886373, ResearcherID I-7782-2017, SPIN-код РИНЦ 1119-6642, <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>

**Петухов Александр Александрович**, д.т.н., профессор, профессор кафедры «Технологии синтетического каучука», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, Россия, Казань, ул. К. Маркса, д. 68). E-mail: [petukhov-aa@yandex.ru](mailto:petukhov-aa@yandex.ru). SPIN-код РИНЦ 4948-6691, <https://orcid.org/0000-0001-5345-0863>

**Рыбина Галина Викторовна**, к.х.н., доцент, доцент кафедры «Химическая технология органических веществ», директор Института химии и химической технологии, ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: [rybinagv@ystu.ru](mailto:rybinagv@ystu.ru). Scopus Author ID 36765810200, SPIN-код РИНЦ 4163-9580, <https://orcid.org/0000-0002-5603-3464>

**Плахтинский Владимир Владимирович**, д.х.н., профессор, профессор кафедры «Общая и аналитическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: [plakhtinskiyv@ystu.ru](mailto:plakhtinskiyv@ystu.ru). Scopus Author ID 6602528008, SPIN-код РИНЦ 3754-6178, <https://orcid.org/0000-0002-6560-0600>

**Кабанова Виктория Сергеевна**, аспирант кафедры «Общая и физическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: [viktoriya.kabanova.1999@mail.ru](mailto:viktoriya.kabanova.1999@mail.ru). Scopus Author ID 57749250400, SPIN-код РИНЦ 1221-0200, <https://orcid.org/0000-0001-6635-6315>

**Смурова Алина Александровна**, магистрант, ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: [smurovaaa@mail.ru](mailto:smurovaaa@mail.ru). <https://orcid.org/0000-0002-5280-7573>

#### About the authors:

**Ekaterina A. Kurganova**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: [kurganovaea@ystu.ru](mailto:kurganovaea@ystu.ru). Scopus Author ID 24338325800, ResearcherID B-4021-2018, RSCI SPIN-code 2617-8020, <https://orcid.org/0000-0002-0087-1784>

**Aleksandr S. Frolov**, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: [frolovas@ystu.ru](mailto:frolovas@ystu.ru). Scopus Author ID 56412435400, ResearcherID I-8533-2018, RSCI SPIN-code 4081-9087, <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>

**Sergei A. Kanaev**, Head of Caprolactam Production, KuibyshevAzot (6, Novozavodskaya ul., Togliatti, 445007, Russia). E-mail: KanaevSA@kuazot.ru. <https://orcid.org/0000-0003-4088-8617>

**Georgiy N. Koshel**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: koshelgn@ystu.ru. Scopus Author ID 6602886373, ResearcherID I-7782-2017, RSCI SPIN-code 1119-6642, <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>

**Aleksandr A. Petukhov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Synthetic Rubber Technology, Kazan National Research Technological University (68, K. Marksa ul., Kazan, 420015, Russia). E-mail: petukhov-aa@yandex.ru. RSCI SPIN-code 4948-6691, <https://orcid.org/0000-0001-5345-0863>

**Galina V. Rybina**, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemical Technology of Organic Substances, Director of the Institute of Chemistry and Chemical Technology, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: rybinagv@ystu.ru. Scopus Author ID 36765810200. RSCI SPIN-code 4163-9580, <https://orcid.org/0000-0002-5603-3464>

**Vladimir V. Plakhtinskii**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Analytical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: plakhtinskiyv@ystu.ru. Scopus Author ID 6602528008, RSCI SPIN-code 3754-6178, <https://orcid.org/0000-0002-6560-0600>

**Viktoriya S. Kabanova**, Postgraduate Student, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: viktoriya.kabanova.1999@mail.ru. Scopus Author ID 57749250400, RSCI SPIN-code 1221-0200, <https://orcid.org/0000-0001-6635-6315>

**Alina A. Smurova**, Master Student, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: smurovaa@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-5280-7573>

*Поступила: 27.02.2023; получена после доработки: 29.03.2023; принята к опубликованию: 08.11.2023.  
The article was submitted: February 27, 2023; approved after reviewing: March 29, 2023; accepted for publication: November 08, 2023.*