

УДК 547.518:542.943'7

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛООКТЕНА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В 1,2-ЭПОКСИЦИКЛООКТАН

© 2021 г. Д. Р. Шангареев<sup>а</sup>, Т. Н. Антонова<sup>а, \*</sup>, И. Г. Абрамов<sup>а</sup>, Т. С. Сивова<sup>а</sup>, А. С. Данилова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Ярославский государственный технический университет, Московский просп., 88, Ярославль, 150999 Россия

\*e-mail: antonovtn@ystu.ru

Поступила в редакцию 14.11.2019 г.

После доработки 10.06.2020 г.

Принята к публикации 17.06.2020 г.

Исследованы закономерности жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в присутствии ряда катализаторов в сравнении с его инициированным окислением. Показано, что использование каталитической системы, включающей соединения молибдена, увеличивает содержание эпоксида в продуктах окисления в 1.5 раза при той же конверсии циклоолефина, что и при инициированном окислении.

**Ключевые слова:** катализ, каталитическая система, кинетика жидкофазного окисления, циклооктен, 1,2-эпоксициклооктан

**DOI:** 10.31857/S0453881121010093

В последние годы большое внимание исследователей и разработчиков методов получения циклоолефинов привлекает процесс селективного гидрирования циклодиенов, получаемых в ряде синтезов [1–7]. Гидрированные аналоги циклодиенов – соответствующие циклоолефины – представляют интерес для последующего получения на их основе производных различной функциональности. К ним относятся, прежде всего, эпоксиды – важнейшие продукты промышленного органического синтеза [8].

1,2-Эпоксициклооктан, получаемый на основе циклооктена, может быть использован для создания эпоксидных смол, которые имеют хорошие диэлектрические показатели, стабильны в широком интервале температур, а также отличаются высокой тепло- и атмосферостойкостью. Они находят применение в производстве лакокрасочных материалов, пленочных покрытий для радиоэлектроники и вычислительной техники. Кроме того, высокая реакционная способность 1,2-эпоксициклооктана позволяет использовать его для получения циклооктанона, циклооктанола, 1,2-циклооктандиола и далее пробковой (1,8-октандиовой, субериновой, гександикарбоновой) кислоты как исходного продукта для получения

пластификаторов, придающих изделиям из пластмасс морозостойкость [9].

Как известно из литературных источников [10, 11], для получения 1,2-эпоксициклооктана на основе циклооктена можно использовать окислители различной природы – органические гидропероксиды, надкислоты, пероксид водорода, а также молекулярный кислород.

При жидкофазном окислении циклооктена молекулярным кислородом (в отличие от циклогексена и других циклоолефинов) 1,2-эпоксициклооктан образуется в качестве основного продукта реакции и его выход достигает 65–70% [11–14]. По-видимому, это объясняется тем, что циклооктен является алициклическим углеводородом со средним размером цикла. В тесном цикле средней величины в результате трансаннулярных, а также питчеровских взаимодействий [9] двойная связь циклооктена напряжена, регидризована, а соседняя с ней  $\alpha$ -C–H-связь ослаблена, что и определяет относительно высокий выход эпоксида по сравнению с циклогексеном. Тем не менее наряду с эпоксидом в продуктах окисления циклооктена образуются и нежелательные побочные продукты: пероксидные и карбонильные соединения, включая корковый альдегид [15], а также карбоновые кислоты.

С целью оценки возможности повышения выхода 1,2-эпоксициклооктана в настоящей работе изучены кинетические закономерности процесса окисления циклооктена молекулярным кислородом

**Обозначения:** ГПТБ – гидропероксид *трет*-бутила, N-ГФИ – N-гидроксифтальмид, ПБ – пероксид бензоила, ГПК – гидропероксид кумола.

дом в присутствии ряда катализаторов в сопоставлении с его инициированным окислением.

Применение катализаторов в химической технологии, как известно, способствует не только ускорению процесса, но и направляет его течение в сторону образования целевых продуктов. Использование катализаторов с ярко выраженной регулирующей функцией упрощает схему выделения целевых продуктов из реакционной смеси и обеспечивает высокую степень их чистоты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклооктен с содержанием основного вещества не менее 98% получали селективным гидрированием 1,5-*цис,цис*-циклооктадиена. Условия гидрирования и чистота полученного циклооктена приведены в работе [1]. Перед использованием в реакции окисления циклооктен очищали, испаряя в токе азота ( $T_{пл} = 261.2 \text{ К}$ ,  $T_{кип} = 411.2 \text{ К}$ ,  $\rho_4^{20} = 0.8472$ ,  $n_d^{20} = 1.4698$ ).

В качестве инициаторов окисления использовали индивидуальные соединения. Гидропероксид *трет*-бутила (ГПТБ, ТУ 6-01-463-80) дополнительно очищали от примесей *трет*-бутилового спирта перегонкой на лабораторной ректификационной колонке со стеклнной насадкой (массовая доля основного вещества составила 98–100%,  $T_{кип} = 319 \text{ К}/2.27 \text{ кПа}$ ,  $\rho_4^{20} = 0.8930$ ,  $n_d^{20} = 1.4013$ ). *N*-гидроксифталимид (Н-ГФИ) и пероксид бензоила (ПБ) произведены фирмой “Alfa Aesar” с чистотой 97–98%. Гидропероксид кумола (ГПК, МРТУ-38-25-86) очищали от примесей через натриевую соль (содержание основного вещества 98–100%,  $T_{кип} = 333 \text{ К}/0.026 \text{ кПа}$ ,  $\rho_4^{20} = 1.061$ ).

В качестве катализаторов применяли стеарат кобальта (ТУ 2494-02-53904859-01), резинат марганца (ТУ 6-09-4659-78), гептамолибдат аммония (ГОСТ 3765-78) и пропандиолат молибдена, предоставленный ПАО “Нижнекамскнефтехим”.

Окисление циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан осуществляли в отсутствие растворителей при атмосферном давлении на волюмометрической установке замкнутого типа в реакторе типа “утка”, а также в проточной системе в термостатированном реакторе (моделирующем реактор идеального смешения), снабженном мешалкой, термометром, диффузором для подачи кислорода и обратным холодильником с каплеотбойником.

Опыты оценивали по количеству поглощенного кислорода и содержанию в реакционной смеси продуктов реакции, которые анализировали химическими и инструментальными методами (по-

тенциометрией, газожидкостной хроматографией (ГЖХ), ИК-спектроскопией).

Метод ГЖХ использовали для количественного определения исходного циклооктена, целевого эпоксида и циклооктенола на приборе Хроматэк-Кристалл 5000.2 (СКБ “Хроматэк”, Россия), снабженном капиллярной колонкой CR-5 (30 м × 0.32 мм), заполненной в качестве жидкой фазы смесью 5% фенил- и 95% диметилэпоксидоксана (толщина пленки 0.5 мкм). Температура испарителя 493 К, температура колонки 343–433 К, скорость подъема температуры 10 град/мин, скорость газа-носителя (азота) 60 см<sup>3</sup>/мин. Содержание исследованных веществ рассчитывали по методу внутреннего стандарта, которым служил 1-гептанол. Относительная погрешность ГЖХ-анализа не превышала 5.0%.

Наличие в продуктах окисления карбонильных соединений определяли методом потенциометрического титрования по разработанной нами методике [16], позволяющей анализировать их в присутствии эпоксидов.

Целевой эпоксид циклооктена после выделения идентифицировали методом <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии на приборе Bruker DRX-400 (Германия) в ДМСО-*d*<sub>6</sub> при 30°C. В качестве эталона для отсчета химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в протонных спектрах ( $\Delta\delta\text{H} = 2.50 \text{ м. д.}$ ), а в качестве маркера – сигнал тетраметилсилана.

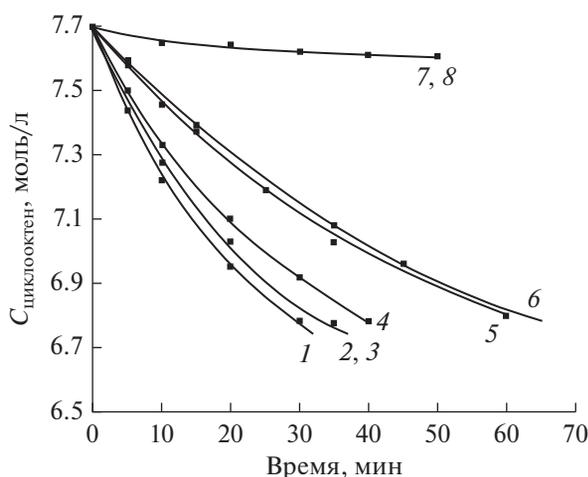
*1,2-Эпоксициклооктан.* <sup>1</sup>H ЯМР-спектр (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0.67–0.80 (m, 1H), 1.20–1.40 (m, 3H), 1.80–1.95 (m, 1H), 2.65–2.75 (m, 1H), 2.80 (br. s., 2H), 4.84 (d,  $J = 10.26 \text{ Hz}$ , 1H), 4.95 (s, 1H), 4.99 (s, 1H), 5.36–5.51 (m, 1H), 5.90–5.98 (m, 1H), 6.17 (dd,  $J = 5.13, 2.69 \text{ Hz}$ , 1H).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс жидкофазного инициированного окисления циклооктена молекулярным кислородом в целевой эпоксид, как показано ранее [14] и подтверждается нами, протекает по радикально-цепному механизму. Он затормаживается при использовании ингибиторов различной природы, а именно, ионола (2,6-ди(*трет*-бутил)-4-метилфенола) и стабильного нитроксильного радикала (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила) (рис. 1).

Начальная скорость окисления ( $W_0$ ), полученная графическим дифференцированием кинетических кривых расходования циклооктена (рис. 1), определяется природой инициатора, заметно возрастающая по сравнению с неинициированным окислением (табл. 1).

Как видно из данных, представленных в табл. 1, инициированное окисление циклооктена проте-



**Рис. 1.** Кинетические кривые расходования циклооктена в процессе инициированного окисления в зависимости от природы и концентрации инициатора, моль/л: 1 – ПБ (0.03), 2 – ГПТБ (0.06), 3 – N-ГФИ (0.06), 4 – ПБ (0.02), 5 – ГПТБ (0.03), 6 – без инициатора. Ингибированное окисление: 7 – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, 8 – 2,6-ди(*трет*-бутил)-4-метилфенол.  $C_{\text{инг}} = 0.01$  моль/л,  $C_{\text{ПБ}} = 0.03$  моль/л, 398 К.

кает не селективно и выход целевого эпоксида в расчете на превращенный циклооктен составляет 50–62 мол. % при степени его превращения 12%. В качестве побочных продуктов образуются гидропероксид циклооктена, циклооктенон и кислоты.

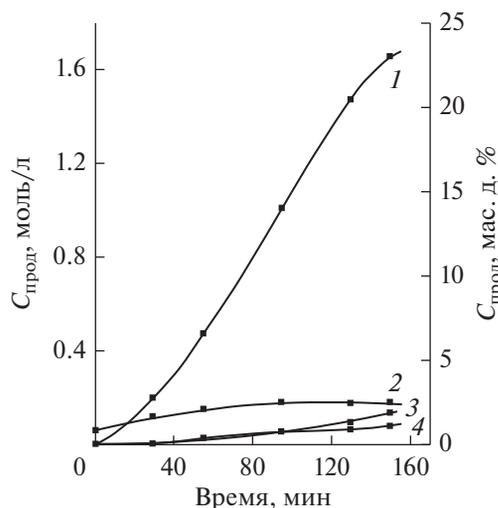
Образование кетонов в радикально-цепном процессе окисления углеводов обычно связывают с атакой образующегося гидропероксида алкильными радикалами  $R^*$ , что особенно характерно для вторичных гидропероксидов [17]. Дальнейшее окисление ненасыщенного кетона при повышенных температурах приводит к образованию кислот, преимущественно пимелиновой. Эту кислоту, выделенную из продуктов окисления циклооктена, идентифицировали по температуре ее плавления и на основании данных потенциометрического титрования. Кинетические кривые накопления целевого эпоксида циклооктена и побочных продуктов в процессе окисления циклооктена в проточном реакторе в присутствии гидропероксида кумола как инициатора при температуре 393 К показаны на рис. 2.

**Таблица 1.** Составы продуктов инициированного окисления циклооктена и при проведении процесса в присутствии молибденсодержащей каталитической системы (степень превращения циклооктена 12%, 398 К)

Инициатор ( $C_{\text{иниц}}$ , моль/л)	Начальная скорость окисления ( $W_0 \times 10^2$ , моль $\text{л}^{-1}$ $\text{мин}^{-1}$ )	Состав продуктов, мас. д. %				Время, мин	Выход*, мол. %	
		эпоксид	гидропероксид	кетон	кислота			
Инициированное окисление								
–	–	1.68	7.10	1.56	1.32	1.05	55	52.70
ПБ	0.01	2.00	6.50	1.84	1.12	0.82	60	48.20
	0.015	2.90					50	
	0.02	4.24					40	
	0.03	5.10					30	
ГПТБ	0.03	1.68	7.20	1.68	1.30	1.12	60	52.10
	0.06	4.68	8.30	2.01	0.97	0.65	35	61.50
N-ГФИ	0.06	4.68	7.10	2.19	1.25	1.10	35	52.70
Каталитическое окисление								
каталитическая система								
инициатор	катализатор							
N-ГФИ (0.03 моль/л)	гептамолибдат аммония (0.001 моль/л)	10.80	0.31	0.90**	0.43		25	80.10
ГПТБ (0.03 моль/л)		12.45	0.25	1.15**	0.48		30	92.40

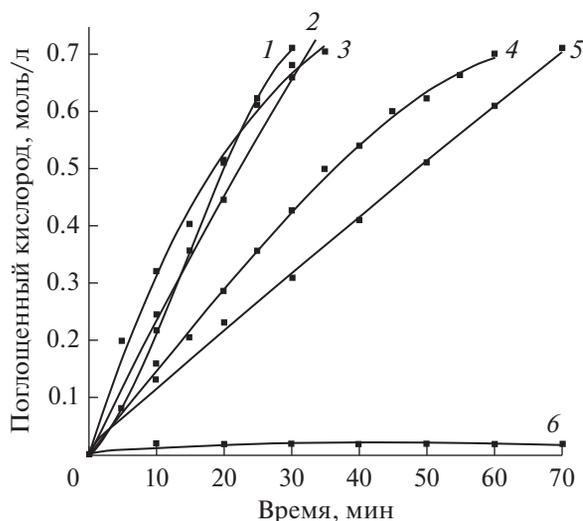
\* В расчете на прореагировавший циклооктен (селективность процесса).

\*\* Спирт (циклооктенон).



**Рис. 2.** Кинетические кривые накопления продуктов инициированного окисления циклооктена, моль/л: 1 – эпоксициклооктан, 2 – гидропероксид циклооктена, 3 – пимелиновая кислота, 4 – циклооктенон. Инициатор – ГПК (0.06 моль/л), 393 К.

В настоящей работе изучено каталитическое окисление циклооктена, где в качестве катализаторов применяли соединения кобальта и марганца – типичные катализаторы реакции жидкофазного окисления. Использование стеарата кобальта при указанной концентрации увеличивает скорость окисления в той же мере, что и использование инициаторов процесса (рис. 3), но приводит к значительному снижению содержания эпоксида



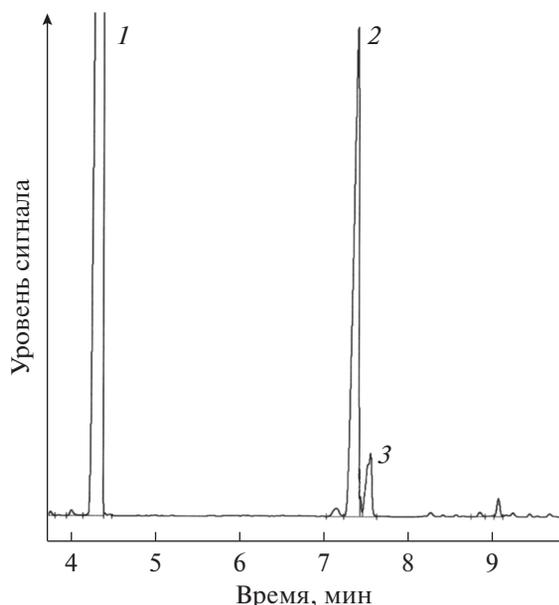
**Рис. 3.** Влияние природы катализатора на процесс окисления циклооктена молекулярным кислородом, моль/л: 1 – каталитическая система ГПТБ (0.06)–гептамолибдат аммония (0.001), 2 – стеарат кобальта (0.01), 3 – ГПТБ (0.06), 4 – гептамолибдат аммония (0.001), 5 – пропандиолат молибдена (0.001), 6 – пропандиолат молибдена (0.001)–ингибитор 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (0.01), 398 К.

в продуктах окисления с одновременным повышением содержания кислот (табл. 2).

При использовании соединений молибдена как органических, так и неорганических (пропандиолат молибдена, гептамолибдат аммония) в качестве катализаторов окисления сохраняется радикально-цепной механизм окисления (рис. 3, кривая б) и по-

**Таблица 2.** Количественные показатели процесса окисления циклооктена в зависимости от природы катализатора (степень превращения циклооктена 12%, 398 К)

Каталитическая система	$C$ , моль/л	$W_{эф} \times 10^2$ , моль л <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>	Содержание эпоксида, мас. д. %	Содержание кислот, мас. д. %	Время реакции, мин
ГПТБ	0.06	2.60	8.30	0.65	35
Стеарат Со	0.01	2.30	4.58	3.45	30
Резинат Мп	0.01	1.94	5.20	2.87	35
Пропандиолат Мо	0.001	0.90	10.20	0.39	70
Гептамолибдат аммония	0.001	1.45	10.30	0.30	60
ГПТБ–гептамолибдат аммония	0.03 0.001	2.40	12.45	0.48	30



**Рис. 4.** ГЖ-хроматограмма продуктов жидкофазного окисления циклооктена, полученных в присутствии каталитической системы ГПТБ (0.03 моль/л) — пропандиолат молибдена (0.001 моль/л): 1 — циклооктен, 2 — 1,2-эпоксициклооктан, 3 — циклооктенол.

вышается содержание эпоксида циклооктена в продуктах окисления практически в 1.2 раза до 10.2 мас. д. % по сравнению с инициированным окислением (8.3 мас. д. %) при той же степени превращения циклооктена (табл. 2), но без повышения скорости процесса окисления (рис. 3, кривые 4 и 5).

Установлено, что применение в процессе окисления циклооктена каталитической системы, включающей наряду с соединением молибдена дополнительно инициатор окисления (в частности, гидропероксид *трет*-бутила), способствует

росту скорости процесса (рис. 3, кривая 1) и дальнейшему повышению содержания эпоксида в продуктах окисления до 12.5 мас. д. %, т.е. в 1.5 раза по сравнению с инициированным окислением. Выход эпоксида на превращенный циклооктен при его окислении в присутствии каталитической системы гептамолибдат аммония—ГПТБ повышается до 92 мол. % (табл. 1).

Согласно полученным экспериментальным данным, содержание циклооктена в продуктах окисления по отношению к образующемуся целевому эпоксиду не превышает 5–7% (рис. 4).

В процессах жидкофазного окисления углеводородов молекулярным кислородом селективность образования целевого продукта (выход на превращенный углеводород) во многом определяется степенью превращения исходного соединения. Данные, представленные в табл. 3, показывают, что при увеличении степени превращения циклооктена от 5.4 до 24.5% содержание эпоксида в продуктах его каталитического окисления молекулярным кислородом растет, а селективность образования эпоксида непрерывно снижается с 88.7 до 84.4 мол. %. В этой связи для сохранения высокой селективности образования эпоксида на уровне 85–86 мол. % становится целесообразным ограничить конверсию циклооктена в пределах 18–20%.

Таким образом, изучены кинетические закономерности жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан и предложена каталитическая система, позволяющая обеспечить высокий выход целевого продукта на превращенный циклооктен.

**Таблица 3.** Влияние степени превращения циклооктена на селективность образования эпоксида в процессе жидкофазного окисления в присутствии молибденсодержащей каталитической системы ГПТБ (0.03 моль/л)—пропандиолат молибдена (0.001 моль/л), 398 К

Время реакции, мин	Содержание эпоксида, мас. д. %	Выход эпоксида на загруженный циклооктен, мол. %	Селективность образования эпоксида, мол. %	Степень превращения циклооктена, %
20	5.5	4.8	88.7	5.4
45	13.8	12.0	86.0	14.0
55	17.8	15.5	85.1	18.2
65	23.2	20.7	84.4	24.5

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Верещагина Н.В., Антонова Т.Н., Копушкина Г.Ю., Абрамов И.Г.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 266.
2. *Бермешев М.В., Антонова Т.Н., Шангареев Д.Р., Данилова А.С., Пожарская Н.А.* // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 5. С. 580.
3. *Верещагина Н.В., Антонова Т.Н., Ильин А.А., Чиркова Ж.В.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 46.
4. *Behr A., Manz V., Lux A., Ernst A.* // Catal. Lett. 2013. V. 143. № 3. P. 241.
5. Пат. 1577281РФ, 1997.
6. *Уалиханова А., Темирбулатова А.Е., Майлюбаев Б.Т.* // Нефтехимия. 1990. Т. 30. № 4. С. 458.
7. *Zou J.-J., Zhang X., Kong J., Wang L.* // Fuel. 2008. V. 87. P. 3655.
8. *Сулимов А.В., Овчарова А.В., Флид М.Р., Леонтьева С.В.* // Национальная ассоциация ученых. 2014. № 4. С. 97.
9. *Антонова Т.Н.* Алициклические соединения со средним размером цикла. Окислительные превращения. Реакционная способность. Саарбрюккен: Lambert Academic Publishing GmbH & Co, 2011. С. 128.
10. *Bäckvall J.E.* Modern Oxidation Methods. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2010. 465 p.
11. *Кучер Р.В., Тимохин В.И., Шевчук И.П.* Жидкофазное окисление непредельных соединений в окиси олефинов. Киев: Наук. думка, 1986. 160 с.
12. *Филиппова Т.В., Блюмберг Э.А.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 6. С. 1017.
13. *Алимарданов Х.М., Гарибов Н.И.* // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. № 11. С. 1822.
14. *Рубайло В.Л., Маслов С.А.* Жидкофазное окисление непредельных соединений. М.: Химия, 1989. С. 224.
15. *Могилевич М.М., Плисс Е.М.* Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. М.: Химия, 1990. 240 с.
16. *Козлова О.С., Яськина В.Г., Машина С.А., Антонова Т.Н.* // Вестн. ЯГТУ. 1999. № 2. С. 59.
17. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзуз З.К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. С. 375.

## Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Cyclooctene to 1,2-Epoxyoctane by Molecular Oxygen

D. R. Shangareev<sup>1</sup>, T. N. Antonova<sup>1</sup>\*, I. G. Abramov<sup>1</sup>, T. S. Sivova<sup>1</sup>, and A. S. Danilova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Yaroslavl State Technical University, Moskovsky pr., 88, Yaroslavl, 150023 Russia

\*e-mail: antonovtn@ystu.ru

The regularities of the liquid-phase oxidation of cyclooctene with molecular oxygen in the presence of a number of catalysts are investigated in comparison with its initiated oxidation. It is shown that the use of a catalytic system containing molybdenum compounds increases the epoxide content in the oxidation products by a factor of 1.5 at the same cycloolefin conversion as in initiated oxidation.

**Keywords:** catalysis, catalytic system, kinetics of liquid-phase oxidation, cyclooctene, 1,2-epoxyoctane