

Л. А. Петухова, В. С. Попова, А. А. Петухов

ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОЙ ЗАГРУЗКИ ПОРОШКА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНА НА НАКОПЛЕНИЕ ЕГО РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ, СОСТОЯЩЕМ ИЗ ЭТАНОЛА И ОКИСЛЕННОГО ЭТИЛБЕНЗОЛА

Ключевые слова: порошок металлического молибдена (ПММ), каталитический молибденовый комплекс (КМК), эпексидирование олефинов органическими гидропероксидами.

Исследовано влияние начальной загрузки ПММ в процессе приготовления КМК на накопление его растворенных форм в смешанном растворителе, состоящем из этанола и окисленного этилбензола. Установлено, что полное растворение исходной порции ПММ наблюдается при начальной его загрузке, взятой в количестве 0,45 % масс, от веса комплексного растворителя. Увеличение веса исходного ПММ приводит к увеличению содержания растворенной формы Мо и, соответственно, доли нерастворенной донной фракции молибденового порошка. Показано, что наибольшей активностью и избирательностью в реакции эпексидирования обладает раствор, не содержащий донной фракции порошка Мо.

Keywords: molybdenum metal powder (MMP), catalytic molybdenum complex (CMC), olefin epoxidation by organic hydroperoxide.

The influence of beginning batching up molybdenum metal powder in the preparation catalytic molybdenum complex on its dissolved forms accumulation in the mixed of ethanol and oxidized ethylbenzene has recognized. Found that the beginning MMP portion taken of 0,45% by weigh of the complex solvent has fully dissolved. Increasing the starting weight of MMP has increased the dissolved form of molybdenum and undissolved bottom fraction of molybdenum powder. Shown that the highest activity and selectivity in the process of epoxidation olefins has been solution not containing bottom fraction of Mo.

Введение

Процессы получения эпексисоединений взаимодействием олефинов с органическими гидропероксидами получили широкое распространение промышленности. В РФ гидропероксидная технология получения оксидов олефинов внедрена в составе ОАО «Нижекамскнефтехим» на производстве совместного получения стирола и оксида пропилена [1]. Получение оксида пропилена осуществляется взаимодействием пропилена с гидроперекисью этилбензола (ГПЭБ) в присутствии молибденсодержащего катализатора, получаемого растворением ПММ в смешанном растворителе, состоящем из этанола и укрепленного по гидропероксиду раствора окисленного этилбензола [2], содержащего 25-27% масс ГПЭБ, при температуре 55°C.

Эффективность эпексидирования пропилена органической гидроперекисью в значительной степени определяется эффективностью используемого катализатора.

В литературе [3] приведены результаты изучения процесса синтез катализатора эпексидирования на основе ПММ, этанола и ГПЭБ. Произошедшее в последнее время изменения цен на исходные реагенты привело, с нашей точки зрения, к необходимости постановки задачи проведения дополнительного изучения влияния на приготовление катализатора начальной загрузки ПММ на технологическую характеристику приготовленного каталитического молибденового комплекса (КМК). В настоящей работе приведены результаты проведенных исследований по изучению влияния начальной загрузки ПММ на процесс приготовления КМК и на каталитические свойства приготовленного молибденсодержащего раствора.

Экспериментальная часть

Опыты по изучению процесса приготовления КМК проводили в статической системе с использованием термостатированного прибора, выполненного из термостойкого стекла, оборудованного перемешивающим устройством, обратным холодильником и устройством для отбора проб реакционной массы на анализ.

В качестве исходных веществ для синтеза катализатора использовали «оксидат», получаемый жидкофазным окислением этилбензола кислородом воздуха, содержащий около 25 вес.% гидроперекиси этилбензола, 93—96% этиловый спирт (по ГОСТ 11547—65) марки «очищенный» (от прямой гидратации этилена) и ПММ марки «технический» (по МРТУ 48-16-3-66).

За ходом реакции наблюдали отбирая из реакционной массы синтеза пробы на анализ. Отделяли фильтрованием непрореагировавший молибденовый порошок и фильтрат анализировали на содержание гидроперекиси — иодометрическим титрованием [4, 6], и молибдена — титрованием раствором метаванадата аммония в присутствии фенилантрапиновой кислоты [4, 5].

Приготовленные образцы КМК проверялись на активность и избирательность в реакции эпексидирования нонена-1 ГПЭБ, содержащейся в окисленном этилбензоле. Эпексидирование нонена-1 осуществлялось в стеклянном реакторе, оборудованном обогревающей рубашкой, соединенной с термостатом, обеспечивающим поддержание рабочей температуры с точностью $\pm 0,1^\circ$; перемешивающим устройством, обратным холодильником и устройством для отбора проб на анализ. Условия эпексидирования: температура 110°C, соотношения олефин/ГПЭБ= 6 мол/мол и 0,0005 г-ат Мо/мол ГПЭБ и продолжительность опыта — 1 ч. Реакционную

массу анализировали титрованием на содержание гидропероксида и оксида нонена [4].

Образцы КМК и донная фаза из реактора синтеза катализатора были обследованы методами ИК- и электронной спектроскопии. Спектрофотометрические исследования проводили с использованием приборов фирмы "Хитачи", модель 323, "Перкин-Элмер-Хитачи" в интервале длин волн 200-1100 нм. Запись спектров ИК проводили на спектрофотометре UR-10 в микрослое, в таблетках или в суспензии в вазелиновом масле.

Обсуждение результатов эксперимента

В таблице 1 и рисунке 1 представлены результаты проверки влияния начальной дозировки ПММ в реакционную массу синтеза КМК на степень распада гидроперекиси и конверсию металлического молибдена при постоянном содержании в шихте ГПЭБ и этанола.

Таблица 1 – Результаты изучения влияния на синтез КМК начальной загрузки ПММ

Расчетная загрузка [Mo] расч, % масс	[Mo] _{кон} % масс	Степень растворения, %	К гп, %
0,4	0,4	100	73,0
0,5	0,5	98	77,6
1,5	1,0	66,7	97,7
2,0	0,9	45	94,2
2,5	0,9	36	95,4

Как видно из результатов экспериментов при дозировке ПММ равной 0,45 % масс весь загруженный ПММ растворился, согласно результатам анализа, полностью. При дозировке ПММ из расчета получения раствора содержащего от 0,5% масс до 2,5% масс Мо степень растворения порошка Мо изменялась в пределах 98 - 36%, а величина конверсии ГПЭБ в пределах 73 – 95,4 %. Причем наибольшая величина конверсии гидропероксида 97,7% наблюдалась при содержании растворенного молибдена в КМК равном 1,0% масс.

КМК, содержащий 0,4% масс растворенного Мо, представлял собой прозрачные окрашенные в коричневый цвет растворы без осадка. Причем, как

видно из рисунка 1 осадка было тем больше, чем меньше величина степени растворения ПММ.

Таким образом, в результате проведенного обследования установлено, что полное растворение ПММ наблюдается при начальной дозировке его в шихту растворения до 0,45% масс

Образцы КМК содержащие до 0,55% масс растворенного молибдена характеризовались желто-коричневым цветом. В то время как образцы с содержанием растворенного молибдена 0,6-1,0% масс имели синий цвет, причем интенсивность окраски увеличивалась с увеличением содержания Мо.

Электронные спектры полученных образцов КМК показали, что в случае окрашенных растворов в видимой области спектра наблюдается поглощение в интервале длин волн $\lambda = 400-1100$ нм. Поглощение в этой области спектра позволяет сделать вывод, что молибденсодержащее соединение КМК представляет собой смесь изополисоединений, преимущественно в виде олигомеров, содержащих 7-8 ядер молибдена, в которых 2-3 ядра находятся в пентавалентном состоянии. Окрашенные в коричневый цвет растворы характеризовались поглощением в области $\lambda = 345-540$ нм, что позволяет сделать предположение о том, что молибденсодержащее соединение в растворе находится в мономерной или димерной форме с валентным состоянием молибдена 4^+ , 5^+ и 6^+ [4].

Спектральные исследования показали, что образцы содержат три полосы поглощения с максимумами 690-710 нм, 820-830 нм, 930-1030 нм. Это свидетельствует о наличии в растворах комплексов с соотношением $Mo(v):Mo(vi) = 1:2$ в изополианионах с различным числом атомов молибдена [7]. Полоса 700 нм свидетельствует о локализации электронов вблизи $Mo(V)$ и соответствует гексамолибдат-иону $(Mo_2^V Mo_4^{VI} O_{18})^{2-}$, полоса 1038 нм свидетельствует о наличии более крупных частиц.

Спектры всех проб КМК окрашенные в синий цвет достаточно четко можно разделить на 2 группы. Образцы первой группы имеют максимумы на длине волны 718, 860 и 1020 нм, Образцы второй группы отличаются тем, что в этих спектрах сильно возрастает оптическая плотность и значительно уширяется полоса 1020 нм. Образцы этой группы проявляют тенденцию к нестабильности, причем в спектрах этих образцов отмечено увеличение интенсивности полосы 1020 нм во времени.

В таблице 2 представлены результаты испытаний приготовленных образцов КМК в реакции эпоксидирования нонена-1.

Эпоксидирование осуществляли при температуре 120°C, ампульным методом при условии: олефин/ГПЭБ = 6 мол/мол, Мо/ГПЭБ = 0,0005 г-ат/мол, продолжительность опыта-1 час. В качестве ГП использовали «укрепленный» оксидат ЭБ с содержанием ГПЭБ, равной 24,5% масс.

Условия эпоксидирования: содержание ГПЭБ в исходном укрепленном оксидате этилбензола – 25,54 % масс., исходное молярное соотношение олефин/ГПЭБ = 6, исходное соотношение катализатор/ГПЭБ = 0,0005 г-ат Мо/мол ГП, температура

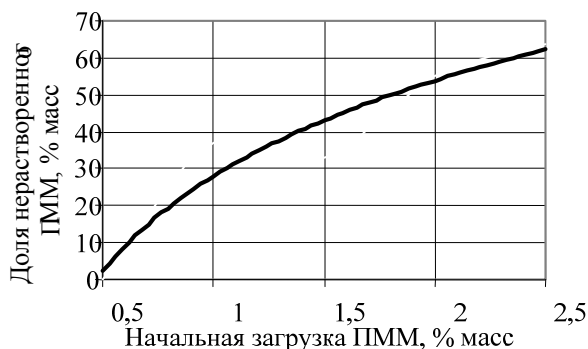


Рис. 1 - Влияние начальной загрузки ПММ на долю нерастворенного ПММ в КМК. Температура синтеза 55°C

эпоксидирования 120°C, продолжительность опыта 1 ч.

Таблица 2 - Результаты испытания приготовленных растворов КМК в качестве катализаторов эпоксидирования нонена-1 ГПЭБ

Показатели	Загрузка ПММ				
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Конверсия ГПЭБ, %	99,2	99,0	98,4	98,2	98,0
Селективность образования эпоксида, % мол.	84,4	83,8	80,3	80,4	80,2

Как видно из результатов проведенных исследований увеличение загрузки ПММ в шихту на приготовление КМК приводит к получению катализатора, обладающего высокими показателями активности и избирательности в реакции эпоксидирования. Однако, они ниже, достигнутых при использовании катализатора, полученного при оптимальных условиях синтеза. Показатели избирательности катализатора падают с увеличением дозировки ПММ

на узел приготовления КМК выше, рекомендованной технологическим регламентом производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Грант № 14.В37.21.0815.

Литература

1. П.А.Кирпичников, В.В. Береснев, Л.М. Попова. *Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука*. Л. Химия. 1986
2. Л. П. Карпенко, Б. Р. Серебряков, Р. Е. Галантерик, А. Г. Коновальчуков, В. Г. Качаров. *Ж. прикл. Химии*, Вып. 8, 1706 – 1709, (1975).
3. А. Г. Коновальчуков, Б. Р. Серебряков, А. Г. Рейтман, В. Г. Качаров, Т. Б. Дадашев, Л. Г. Карпенко.. *Нефтехимия*, **15**, № 3, 420 – 425, (1975).
4. Л.А.Петухова. *Дисс к.х.н.* Казань, КНИТУ, 2011, 132 с.
5. А. И.Бусев, *Аналитическая химия молибдена*. М.: АН СССР, 1962. 305с.
6. А.А.Петухов. *Дисс...д.т.н.* Казань: КГТУ, 1986. 341 с.
7. Л.А.Петухова, Е.В.Куск, Х.Э.Халлампи, Ю.И.Сальников.. *Вестник КНИТУ*, **6**, Часть 1, 71- 77, (2008).

© Л. А. Петухова – к.х.н., доц. каф. химической технологии синтетического каучука КНИТУ, petukhova_liubov@mail.ru;
В. С. Попова – студ. КНИТУ, А. А. Петухов - д.т.н. проф. каф. химической технологии синтетического каучука КНИТУ.