

Введение Процессы получения эпокисоединений взаимодействием олефинов с органическими гидропероксидами получили широкое распространение промышленности. В РФ гидропероксидная технология получения оксидов олефинов внедрена в составе ОАО «Нижнекамскнефтехим» 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 55оС. Эффективность эпоксидирования пропилена органической гидроперекисью в значительной степени определяется эффективностью используемого катализатора. В литературе [3] приведены результаты изучения процесса синтез катализатора эпоксидирования 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 фенилантраниловой кислоты [4, 5]. Приготовленные образцы КМК проверялись на активность и избирательность в реакции эпоксидирования нонена-1 ГПЭБ, содержащейся в окисленном этилбензоле. Эпоксидирование нонена-1 осуществлялось в стеклянном реакторе, оборудованном обогревающей рубашкой, соединенной с термостатом, обеспечивающим поддержание рабочей температуры с точностью  $\pm 0,10$ ; перемешивающим устройством, обратным

холодильником и устройством для отбора проб на анализ. Условия эпоксидирования: 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 [Мо]	расч, % масс	[Мо]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 Рис. 1 - Влияние начальной загрузки ПММ на долю нерастворенного ПММ в КМК. Температура синтеза 55°C 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  $(Mo_2VMo_4VIO_{18})^{2-}$ , 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,  $Mo/ГПЭБ = 0,0005$  г-ат/мол, продолжительность опыта-1 час. В качестве ГП использовался «укрепленный» оксидат ЭБ с содержанием ГПЭБ, равной 24,5% масс. Условия эпоксидирования: содержание ГПЭБ в исходном укрепленном оксидате этилбензола - 25,54 % масс., исходное мольное соотношение олефин/ГПЭБ = 6, исходное соотношение катализатор/ГПЭБ = 0,0005 г-ат  $Mo/мол$  ГП, температура 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.																				