Одной из основных стадий совместного получения оксида пропилена и стирола является стадия каталитического эпоксицирования пропилена гидропероксидом этилбензола (ГПЭБ). В качестве катализатора эпоксицирования на ОАО «Нижекамскнефтехим» используется комплексный молибденовый катализатор (КМК), который получают взаимодействием металлического молибдена с гидропероксидом этилбензола в среде этанола. Катализатор обладает рядом недостатков, одним из которых является нестабильность катализатора. Разрушение КМК, имеющее место при его использовании в процессе эпоксицирования и хранении, проявляется в снижении содержания молибдена в растворе и выпадении молибденсодержащего осадка [1]. На стадии окисления этилбензола в гидропероксид кроме целевого продукта-ГПЭБ образуются побочные продукты, в том числе муравьиная (МК) и бензойная (БК) кислоты [2]. В настоящее время кислоты удаляют водно-щелочной отмывкой оксидата/ При неполной отмывке кислоты вместе с укрепленным гидропероксидом могут попасть на узел приготовления КМК и на стадию эпоксицирования пропилена. В реакционной смеси, выходящей из каскада реакторов окисления этилбензола, содержание кислот в пересчете на бензойную достигает 0,16-0,19% мас.. При укреплении гидропероксида с концентрации 10% мас до 25% мас содержание кислот может увеличиться до 0,25-0,3% мас. Экспериментальная часть

Комплексный молибденовый катализатор готовили взаимодействием металлического молибдена с гидропероксидом этилбензола в среде этанола по методике, описанной в работе [3]. Термическую стабильность катализаторов с добавками муравьиной и бензойной кислот определяли по изменению концентрации растворенного молибдена при температуре 110 °С ампульным методом. В стеклянные ампулы объемом 3 мл заливали катализатор, ампулы запаивали, затем помещали в термостат, для поддержания заданной температуры, Через определенный интервал времени ампулы вынимались и охлаждались, затем ампулы вскрывали, содержимое ампул отфильтровывали и в растворе определяли содержание молибдена [4]. Исследование активности КМК с добавками кислот в реакции эпоксицирования октена-1 гидропероксидом этилбензола проводили в стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником и магнитной мешалкой. Постоянство температуры поддерживалось с помощью термостата с точностью $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. В реактор вносили рассчитанные количества реагентов в следующем порядке: октен-1, ГПЭБ, ЭБ, катализатор. Начало реакции считали с момента внесения катализатора. За ходом реакции следили по изменению текущей концентрации гидропероксида, которую определяли иодометрически [5]. В полученном растворе определяли процентное содержание оксида титрованием гидроксидом натрия [6].

Селективность процесса эпоксицирования определяли по формуле: $M \cdot m \cdot \text{ГПЭБ}$ - молекулярная масса гидропероксида этилбензола, г/моль; $[\text{ГПЭБ}]_0$, $[\text{ГПЭБ}]_k$ - начальная и конечная концентрация гидропероксида этилбензола, % мас.; $[\text{Эп}]$ -

концентрация оксида олефина, % мас.; М.м.ЭП. - молекулярная масса окиси олефина, г/моль

Обсуждение результатов Поскольку содержание кислот в «укрепленном» гидропероксиде этилбензола может изменяться, нами исследован широкий диапазон концентраций кислот 0,1 - 3 % мас. На первом этапе исследовано влияние кислот в процессе приготовления КМК. Установлено, что в присутствии даже малых количеств бензойной кислоты полностью подавляется растворение порошка металлического молибдена. Цвет раствора не меняется и растворенный молибден аналитическими методами не обнаруживается. В исследуемом интервале присутствие муравьиной кислоты не оказывает влияния на синтез комплексного молибденового катализатора. Содержание растворенного молибдена в каталитическом комплексе достигает ~ 0,7% мас. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние муравьиной кислоты на растворимость металлического молибдена

Мольное соотношение Мо : МК	Содержание МК в КМК, % мас.	Содержание Мо, % мас.
1 : 0,2	0,1%	0,67
1 : 0,5	0,25%	0,68
1 : 2	1,0%	0,67
1 : 4	3,0%	0,64

Далее была исследована термическая устойчивость (T=110°C) КМК, приготовленного с содержанием муравьиной кислоты - 0,1%, 1% и 3%. Кинетические кривые изменения концентрации растворенного молибдена в присутствии МК представлены на рисунке 1.

Рис. 1 - Влияние муравьиной кислоты на терморазложение КМК при T=110°C Из графика видно, что снижение концентрации растворенного молибдена идет достаточно быстро в течение первого часа, однако скорость терморазложения почти не зависит от концентрации кислоты. Проведенные нами опыты по исследованию активности КМК, приготовленного с добавкой муравьиной кислоты, в процессе эпоксицирования модельного октена-1 показали, что при малых концентрациях МК технологические показатели эпоксицирования, в пределах ошибки опыта, мало отличаются от полученных в отсутствие МК. При высоких концентрациях МК снижается конверсия олефина и особенно резко, конверсия гидропероксида. Результаты представлены в табл.2.

Таблица 2 - Технологические показатели эпоксицирования октена-1 (t=2,5 часа, T=110°C, [Mo]=0,67% мас. мольное соотношение ГПЭБ:октен =2) [МК], % мас

конверсия ГПЭБ, %	конверсия октена, %	селективность, %
79,5	69,0	43,3
0,25	80,2	73,5
45,8	1,0	82,3
62,0	37,6	3,0
60,0	61,2	50,7

Такое снижение может быть связано с тем, что при концентрациях муравьиной кислоты, достаточной для полной смены первоначальных лигандов катализатора (МК:Мо³2), происходит образование формиатного комплекса молибдена, который менее активен, как в реакции эпоксицировании, так и в непроизводительном распаде ГПЭБ. При этом относительно возрастает доля гидропероксида, пошедшего на эпоксицирование и селективность процесса увеличивается.