

Г. Г. Елиманова, Н. Н. Батыршин, Х. Э. Харлампи

ВЛИЯНИЕ МУРАВЬИНОЙ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ НА ПРОЦЕСС ПРИГОТОВЛЕНИЯ МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Ключевые слова: молибден, катализатор, муравьиная кислота, бензойная кислота, гидропероксид этилбензола, эпокси́рование.

Исследовано влияние муравьиной и бензойной кислот на синтез комплексного молибденового катализатора эпокси́рования олефинов. Показано, что бензойная кислота полностью подавляет реакцию взаимодействия металлического молибдена с гидропероксидом этилбензола в среде этанола. Муравьиная кислота не оказывает влияния в процессе приготовления катализатора, но при этом существенно снижает конверсию гидропероксида этилбензола в реакции эпокси́рования.

Keywords: molybdenum, catalyst, formic acids, benzoic acids, epoxidation, hydroperoxide, propylene, solubility.

The influence of formic and benzoic acids in the synthesis of molybdenum catalyst epoxidation of olefins. It is shown that benzoic acid completely suppresses interaction of metal molybdenum with hydroperoxide ethylbenzene in ethanol. Formic acid has no effect in the process of preparation of the catalyst, but reduces conversion ethylbenzene hydroperoxide in epoxidation reactions.

Одной из основных стадий совместного получения оксида пропилена и стирола является стадия каталитического эпокси́рования пропилена гидропероксидом этилбензола (ГПЭБ). В качестве катализатора эпокси́рования на ОАО «Нижнекамскнефтехим» 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 эпокси́рования и хранении, проявляется в снижении содержания молибдена в растворе и выпадении молибденосодержащего 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 оксида/При неполной отмывке кислоты вместе с укрепленным гидропероксидом могут попасть на узел приготовления КМК и на стадию эпокси́рования 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 эпокси́рования 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 эпоксида титрованием гидроксидом натрия [6].

Селективность процесса эпокси́рования определяли по формуле:

$$S = \frac{[\text{Эп}] \cdot \text{М. м. ГПЭБ}}{([\text{ГПЭБ}]_0 - [\text{ГПЭБ}]_k) \cdot \text{М. м. Эп}}$$

М.м.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.
—	—	0,68
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 ($T=110^{\circ}\text{C}$) КМК, приготовленного с содержанием муравьиной кислоты – 0,1%, 1% и 3%. Кинетические кривые изменения концентрации растворенного молибдена в присутствии МК представлены на рисунке 1.

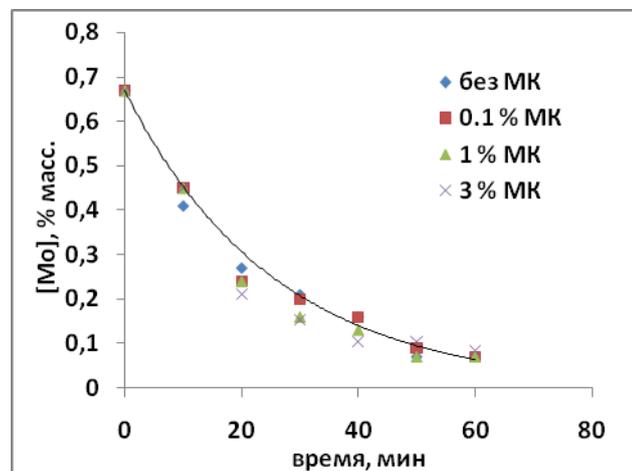


Рис. 1 – Влияние муравьиной кислоты на терморазложение КМК при $T=110^{\circ}\text{C}$

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 эпексидирования мо-

дельного октена-1 показали, что при малых концентрациях МК технологические показатели эпексидирования, 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 эпексидирования октена-1 ($\tau=2,5$ часа, $T=110^{\circ}\text{C}$, $[\text{Mo}]=0,67\%$ 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 ($\text{МК:Мо} \geq 2$), происходит образование формиатного комплекса молибдена, который менее активен, как в реакции эпексидирования, так и в непроизводительном распаде ГПЭБ. При этом относительно возрастает доля гидропероксида, пошедшего на эпексидирование и селективность процесса увеличивается.

Исследовательская работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части (ПНИЛ 02.14).

Литература

- Смолин Р.А. Гидропероксидное эпексидирование модельного октена-1 в присутствии молибденовой сини / Р.А. Смолин, Н.Н. Батыршин, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампида // Вестник Казанского технологического университета – 2011. - № 18. – С.38-43.
- Серебряков, Б.Р. Новые процессы органического синтеза / Б.Р. Серебряков, Р.М. Масагутов, В.Г. Правдин. - М.: Химия, 1989. - 400 с
- Карпенко Л.П. Синтез катализатора эпексидирования на основе металлического молибдена / Карпенко Л.П., Серебряков Б.Р., Галантерик Р.Е., Коновальчуков А.Г., Качаров В.Г. // ЖПХ. - 1975. - Вып.8. - с.1706-1709.
- Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. - М.: АН СССР. 1962. 306 с.
- Антоновский В.Л. Иодометрическое определение концентрации гидропероксидов // Аналитическая химия органических пероксидных соединений/ Антоновский В.Л., Бузланова М.М. // – М.:Химия,1978. - С.20-22.
- Годовская К.И. Определение содержания эпексигрупп в эпексидных смолах / К.И. Годовская, Рябинина Л.В // Технический анализ.-М.: Высшая школа, 1972. - С.420-425.