

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

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ГИДРОПЕРОКСИДЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА И ЭТАНОЛЕ, НА ПРОЦЕСС ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Ключевые слова: молибден, метилфенилкарбинол, ацетофенон, гидропероксид этилбензола, этанол.

Исследовано влияние примесей, содержащихся в гидропероксиде этилбензола и этаноле, на процесс приготовления комплексного молибденового катализатора. Установлено, что компоненты укрепленного гидропероксида этилбензола (ацетофенон, бензальдегид и метилфенилкарбинол), а также органические примеси, входящие в состав этанола, в частности альдегиды, при 55°C замедляют снижение концентрации растворенного молибдена - оказывают стабилизирующее действие на молибденовый катализатор.

Keywords: molybdenum, methylphenylcarbinol, acetophenone, hydroperoxide ethylbenzene, ethanol.

The influence of impurities in the ethylbenzene hydroperoxide and ethanol on the process of preparing a molybdenum catalyst was investigated. Found that the components of the fortified ethylbenzene hydroperoxide (acetophenone, benzaldehyde and methylphenylcarbinol), and organic impurities included in the ethanol, in particular aldehydes, at 55°C slow decrease of the concentration of dissolved molybdenum – have a stabilizing effect on the catalyst.

Ранее нами было изучено влияние муравьиной и бензойной кислот на процесс приготовления комплексного молибденового катализатора (КМК) эпексидирования олефиновых углеводородов гидропероксидом этилбензола (ГПЭБ) [1, 2]. Однако в составе укрепленного гидропероксида кроме кислот содержатся бензальдегид (БА), ацетофенон (АФ) и метилфенилкарбинол (МФК).

Кроме того, в состав технического этилового спирта, используемого для приготовления КМК, также входят органические примеси, среди них оксид пропилен (ОП), ацетальдегид (АА), смесь альдегидов. В связи с этим, было поставлена задача изучить влияние перечисленных примесей на синтез молибденового катализатора и на его стабильность в процессе эксплуатации.

Экспериментальная часть

Комплексный молибденовый катализатор готовили взаимодействием металлического молибдена с гидропероксидом этилбензола в среде этанола по методике, описанной в работе [3].

Термическую стабильность катализаторов в присутствии органических примесей, содержащихся в оксидате и техническом этиловом спирте, определяли по изменению концентрации растворенного молибдена при температуре 55°C ампульным методом. В стеклянные ампулы 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].

Обсуждение результатов

В зависимости от условий окисления этилбензола до его гидропероксида, концентрации вышеперечисленных примесей изменяются в некоторых незначительных пределах, средние значения концентраций представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Усредненный состав укрепленного оксидата

Компонент	Содержание	
	% мас	моль/л
ГПЭБ	25,51	1,71
бензальдегид	0,03	0,002
ацетофенон	2,50	0,182
метилфенилкарбинол	2,44	0,162
кислоты*	0,08	0,065
этилбензол	69,35	5,62
Толуол	0,01	0,001

*- сумма кислот в расчете на бензойную.

Комплексный молибденовый катализатор готовили, используя укрепленный заводской гидропероксид этилбензола с концентрацией [ГПЭБ]=25% мас. и гидропероксид, полученный через натриевую соль такой же концентрации без примесей [5]. При проведении синтеза КМК в одинаковых условиях, растворение металлического молибдена в присутствии очищенного ГПЭБ происходило в гораздо меньшей степени ([Mo]=0,11% мас.), чем при применении заводского оксидата ([Mo]=0,67 % мас.). Вероятно, это связано с тем, что в заводском оксидате имеются примеси, способствующие переходу металлического молибдена в раствор. Поэтому дальнейшие исследования проводились на укрепленном гидропероксиде, полученном в промышленных условиях.

Влияние компонентов оксидата на термическую стабильность КМК, приготовленного на заводском оксидате, проверялась при 55°C (температура, принятая в производстве КМК) в течении 2-х часов по падению содержания молибдена в растворе. В катализатор вводились выше указанные компоненты в концентрациях, равных их содержанию в укрепленном гидропероксиде этилбензола, полученном на вакуумной колонне. Таким образом, концентрация соответствующего вещества удваивалась. Опыты

проводились ампульным методом, во избежание уноса реагентов. Результаты определения стабильности приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Изменение концентрации растворенного молибдена во времени в присутствии компонентов оксидата (температура 55 °C)

Время, мин.	Содержание молибдена, % мас			
	без добавок	МФК	АФ	БА
0	0,67	0,69	0,62	0,67
30	0,67	0,51	0,60	0,55
60	0,67	0,519	0,59	0,53
120	0,53	0,517	0,59	0,54

Из представленных данных видно, что катализатор КМК полностью стабилен в течение 1 часа, затем постепенно теряет растворенный молибден. В присутствии добавок, после небольшого снижения концентрации в первые 30 минут, состав катализатора стабилизируется. По результатам данной серии опытов можно заключить, что с одной стороны, присутствие в исходной смеси указанных компонентов в процессе приготовления катализатора не обязательно, поскольку, по крайней мере, МФК и АФ могут образоваться в самом процессе, при разложении гидропероксида. С другой стороны, первоначальное падение концентрации молибдена (первые 30 минут) свидетельствует о том, что в присутствии примесей происходят процессы лигандного обмена с встраиванием их в координационную сферу молибдена. С точки зрения стабильности вновь образующегося комплекса наибольшим эффектом обладает ацетофенон.

В состав технического этилового спирта, используемого для приготовления КМК, также входят органические примеси. Среди них окись пропилен, ацетальдегид, смесь альдегидов, этилбензол. Было проверено влияние примеси окиси пропилен, ацетальдегида и смеси альдегидов на термостабильность КМК при температуре приготовления катализаторного комплекса (55°C). Смесь альдегидов моделировалась масляным альдегидом (МА). Все компоненты брались в концентрации 1% мас. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Изменение концентрации растворенного молибдена во времени в присутствии компонентов этилового спирта (T=55°C)

Время, мин.	Содержание молибдена, % мас.			
	без добавок	ОП	АА	МА
0	0,72	0,72	0,72	0,72
30	0,72	0,71	0,72	0,69
60	0,72	0,71	0,72	0,69
90	0,72	0,67	0,72	0,70
120	0,49	0,63	0,72	0,67

Как видно из таблицы, ацетальдегид в концентрации 1% мас. полностью стабилизирует катализатор. Другие компоненты также замедляют падение концентрации растворенного молибдена по сравнению с катализатором без добавок, предотвращая резкий спад концентрации после 60-90 минут нагревания. На основании проведенных исследований, можно предположить, что стабилизировать катализатор могут кислородсодержащие вещества, имеющие в своей структуре эфирные, карбонильные и, возможно, гидроксильные группы.

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

Литература

1. Г.Г. Елиманова, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампики // Вестник Казанского технологического университета – 2014.- № 10. – С.43-45
2. Р.А. Смолин, Н.Н. Батыршин, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампики // Вестник Казанского технологического университета – 2011.- № 18. – С.38-43
3. Карпенко Л.П., Серебряков Б.Р., Галантерик Р.Е., Коновальчуков А.Г., Качаров В.Г. // ЖПХ. - 1975. - Вып.8. - с.1706-1709.
5. Антоновский В.Л. Иодометрическое определение концентрации гидропероксидов // Аналитическая химия органических пероксидных соединений/ Антоновский В.Л., Бузланова М.М. // – М.:Химия, 1978. - с.20-22.
5. Беляев В.А., Немцов М.С. // ЖОХ.-1961.-Т.31.-С.3855-3860.

© Г. Г. Елиманова - к.х.н., доцент каф. общей химической технологии КНИТУ, yelimanova@mail.ru; Н. Н. Батыршин - к.х.н., проф. той же кафедры, nikbat@kstu.ru; Х. Э. Харлампики - д.т.н., г.н.с., проф. той же кафедры, Kharlampidi@kstu.ru.

© G. G. Yelimanova - assistant professor of the department of General Chemical Technology KNRTU, yelimanova@mail.ru, N. N. Batyrshin - PhD, professor of the department of General Chemical Technology KNRTU, nikbat@kstu.ru, Kh. E. Kharlampidi - PhD, professor of the department of General Chemical Technology KNRTU, Kharlampidi@kstu.ru.