

Ранее нами было изучено влияние муравьиной и бензойной кислот на процесс приготовления комплексного молибденового катализатора (КМК) эпоксидирования 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 пропилена (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.

Компонент	Содержание % мас	моль/л ГПЭБ
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 550C (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 укреплённом 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 0C)

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 (550C). 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=550C)

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.