

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический
университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

На правах рукописи

ИВАНОВА АЛЬБИНА ИЛЬДАРОВНА

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ НОВЫХ
МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

2.6.10. Технология органических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Харлампиди Х.Э.

Казань – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Эпоксидирование пропилена	10
1.2 Катализаторы и механизмы процесса эпоксидирования пропилена органическими гидропероксидами	14
1.2.1 Металлосодержащие катализаторы эпоксидирования олефинов	17
1.3 Другие методы получения молибденового катализатора эпоксидирования олефинов	20
1.4 Способы повышения стабильности молибденсодержащих катализаторов	23
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	25
2.1 Характеристика объектов исследования	25
2.2 Характеристика исходных веществ	27
2.3 Методики проведения экспериментов	28
2.3.1 Синтез комплексного молибденового катализатора	28
2.3.2 Эпоксидирование октена-1	29
2.3.3 Эпоксидирование пропилена органическими гидропероксидами ...	30
2.4 Методы анализа	31
2.4.1 Определение концентрации пероксидов	31
2.4.2 Определение содержания молибдена	31
2.4.3 Определение содержания массовой доли окиси олефина в эпоксидате	32
2.4.4 Определение состава эпоксидата и сточных вод хроматографическим методом	33
2.4.5 Получение ИК-спектров исследуемых соединений	34
2.5 Расчет погрешности измерения (метрологическая проработка)	34
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	36
3.1 Исследование влияния воды на каталитические свойства молибденового катализатора в реакции эпоксидирования октена-1	37

3.2 Влияние воды на растворимость молибдена при синтезе катализатора эпоксидирования	43
3.3 Влияние воды на активность молибденового катализатора.....	44
3.4 Предполагаемый механизм растворения металлического молибдена при синтезе катализатора	46
3.5 Изучение стабильности полученных каталитических систем	56
ГЛАВА 4 РЕСУРСНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ СТОЧНЫХ ВОД.....	58
4.1 Выделение молибдена из сточных вод стадии эпоксидирования.....	59
4.2 Оценка ресурсного потенциала сточных вод стадии эпоксидирования	64
4.3 Получение молибденового катализатора эпоксидирования олефинов с использованием пероксидсодержащих сточных вод	69
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	91
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	93
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	94
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и ее степень разработанности

В настоящее время производство окиси пропилена¹ является важным направлением химической промышленности, и спрос, согласно исследованиям, на этот продукт постоянно растет (до 6-8 % ежегодно). Он используется при производстве полиолов, пропиленгликолей и простых эфиров пропиленгликоля. Окись пропилена производят в промышленных масштабах с помощью хлоргидринного процесса или с использованием органических гидропероксидов. Используемые органические гидропероксиды включают гидропероксиды этилбензола, трет-бутила и изопропилбензола. Свыше 30 % всей получаемой окиси пропилена реализуется с использованием гидропероксида этилбензола в качестве окислителя пропилена.

В Российской Федерации основным производителем окиси пропилена (до 75 тыс. тонн/год) – ПАО «Нижекамскнефтехим» (ПАО «СИБУР Холдинг»), с реализованным стирольным вариантом Халкон-процесса.

Пропилен окисляется гидропероксидом этилбензола в присутствии комплексного катализатора на основе молибдена, что приводит к образованию окиси пропилена. Данный катализатор, несмотря на свою эффективность, имеет существенные недостатки: повышенное потребление окисляющего агента (как на синтез катализатора, так и на сам процесс), низкая концентрация растворенного металла в каталитической системе и нестабильность при эпексидировании и хранении. Также до настоящего времени нет единого мнения о влиянии отдельных компонентов на синтез молибденового катализатора, в частности, до конца не выяснена роль воды в процессе синтеза катализатора. Поэтому на сегодняшний день **актуальной** остается проблема исследования влияния воды на синтез комплексного молибденового катализатора, а также разработки новых катализаторов эпексидирования

¹ Окись пропилена часто называется оксидом пропилена (propylene oxide). В данном исследовании принято наименование «окись пропилена», согласно ГОСТ 23001-88.

пропилена, обладающих хорошими технологическими и технико-экономическими показателями.

Данное исследование было профинансировано в рамках гранта государственного задания 2020-2022 гг. (инициативный научный проект № 075-00315-20-01 «Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии»).

В настоящее время в России активные исследования в области эпексидирования олефинов ведутся в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Казанском национальном исследовательском технологическом университете, компаниях ПАО «СИБУР Холдинг», Sumitomo Kagaku Ltd, Solvay, BASF, а также научными группами под руководством В. Руссо (Италия), Л. Хау (Китай).

Анализ научной литературы и патентов показал, что при синтезе комплексного молибденового катализатора могут быть использованы различные химические соединения как органического, так и неорганического характера.

В связи с этим **цель** настоящего исследования – теоретическое обоснование и практическая реализация новых, ресурсосберегающих, способов получения эффективных гомогенных молибденсодержащих катализаторов.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

1. Определить влияние воды на растворение металлического молибдена при синтезе катализатора эпексидирования моноолефинов.

2. Предложить механизм реакции растворения металлического молибдена при синтезе катализатора.

3. Разработать способ приготовления молибденсодержащей каталитической системы из MoO_3 и металлического молибдена в среде этанола.

4. Оценить ресурсный потенциал сточных вод совместного производства стирола и окиси пропилена ПАО «Нижекамскнефтехим» (ПАО «СИБУР Холдинг»), разработать способ выделения MoO_3 из молибденсодержащих сточных вод и способ получения молибденсодержащей каталитической системы с использованием в качестве окислителя пероксодержащих сточных вод и 8-оксихинолина.

5. Исследовать полученные катализаторы на активность и селективность в реакциях эпоксицирования гидропероксидом этилбензола октена-1 и пропилена.

Научная новизна

На примере эпоксицирования октена-1 гидропероксидом этилбензола показано, что при синтезе комплексного молибденового катализатора в присутствии этанола вода играет важную роль в образовании молибденовой сини и необходима для поддержания высокой активности и селективности катализатора.

Предложен и обоснован механизм растворения металлического молибдена в присутствии оксида молибдена в водном этаноле, включающий последовательные стадии образования молибденовой кислоты H_2MoO_4 при взаимодействии MoO_3 с водой, образования молибденовой сини при восстановлении молибденовой кислоты металлическим молибденом; гомогенизации (растворения) молибденовой сини.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что при растворении металлического молибдена в пероксодержащих сточных водах производства стирола и окиси пропилена в присутствии 8-оксихинолина преимущественно образуются соединения Mo (VI) отвечающие структуре оксихинолината молибденила.

Теоретическая и практическая значимость

Разработаны два новых способа получения гомогенного молибденового катализатора эпоксицирования олефинов, позволяющие существенно сократить нецелевой расход органического гидропероксида:

- с использованием бинарной системы из металлического молибдена и MoO_3 в среде этанола;
- с использованием металлического молибдена, сточных вод совместного производства стирола и окиси пропилена и 8-оксихинолина.

На примере эпексидирования октена-1 и пропилена гидропероксидом этилбензола показано, что синтезированные катализаторы по эффективности не уступают комплексному молибденовому катализатору, применяемому на ПАО «Нижнекамскнефтехим» (ПАО «СИБУР Холдинг»).

Проведена качественная и количественная оценка ресурсного потенциала высококонтрированных сточных вод, образующихся на стадии эпексидирования совместного производства стирола и окиси пропилена.

Методология и методы исследования

В работе были синтезированы и исследованы комплексные молибденовые катализаторы различного состава. Содержание исследуемых веществ определяли физико-химическими методами анализа (колориметрическим титрованием) в соответствии со стандартными методиками. Состав продуктов эпексидирования определяли посредством хроматографического анализа. Состав каталитических комплексов на основе 8-оксихиналина – методом ИК-спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту

1. Синтез гомогенных молибденсодержащих каталитических систем эпексидирования алкенов.
2. Возможный механизм растворения металла при синтезе катализатора в бинарной системе металлический Мо и MoO_3 в среде этанола.
3. Переработка сточных вод действующего производства с целью извлечения необходимых компонентов для синтеза молибденсодержащего катализатора.

Степень достоверности результатов подтверждается квалифицированным использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, которые соответствуют поставленным в

работе целям и задачам, большим числом проводимых экспериментов и их воспроизводимостью.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.10. Технология органических веществ: п. 2. Разработка физико-химических и технологических основ, а также аппаратного оформления химических технологий производства органических веществ, позволяющих решать проблемы энерго- и ресурсосбережения, экологической безопасности; п. 5. Разработка, исследование и создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе. Исследование механизмов, кинетики и термодинамики химических процессов для разработки новых технологий.

Личный вклад автора

Личное участие автора в получении научных результатов заключается в анализе литературы и решении поставленных задач. Постановка цели и задач диссертации, обсуждение научных идей и результатов, а также написание публикаций проводились совместно с научным руководителем.

Апробация работы

Результаты диссертационного исследования были представлены на 8-й Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных городов» (Саратов, 2017), Международной научно-практической конференции молодых ученых «Энергия молодежи для нефтегазовой индустрии» (Альметьевск, 2017), III Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленно развитых и ресурсодобывающих регионов: пути решения» (Кемерово, 2018), XXI Международной научно-практической конференции «Современные проблемы экологии» (Тула, 2020), XXV Международной научно-технической конференции «Современные технологии в машиностроении» (Пенза, 2021), Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Инновации и молодежь – два вектора развития отечественной нефтехимии»

(Нижнекамск, 2021), Международной конференции «Practice Oriented Science: UAE – RUSSIA – INDIA» (Дубай, 2022), Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии (ПИРХТ-2022)» (Воронеж, 2022) и в Материалах Межвузовского международного конгресса «Высшая школа: научные исследования» (Москва, 2023).

Общее количество работ автора по теме исследования – 12, из них 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных для размещения материалов диссертаций, а также 9 тезисов докладов в сборниках научных трудов и материалов конференций.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 127 страницах машинописного текста, включает 33 рисунка, 30 таблиц, 120 литературных источника, список сокращений и 1 приложение.

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, одного приложения.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Эпоксидирование пропилена

Каталитическое окисление углеводородов является очень важным процессом в химической промышленности [1-4]. Как ключевое производное пропилена, окись пропилена (ОП) – основное химическое сырье для производства разнообразных химических веществ, таких как полиэфирные смолы, пропиленгликоли и полиуретаны [5-8].

Окись пропилена обычно получают в промышленности по хлоргидринному процессу (до 43 % от всего объема) и по технологии окисления пропилена гидропероксидами (до 33 % от всего объема) [9,10]. Несмотря на высокий выход окиси пропилена при хлоргидринном методу (95 %), данный метод является экологически небезопасным, ввиду большого количества хлорсодержащих сточных вод и хлорированных органических веществ.

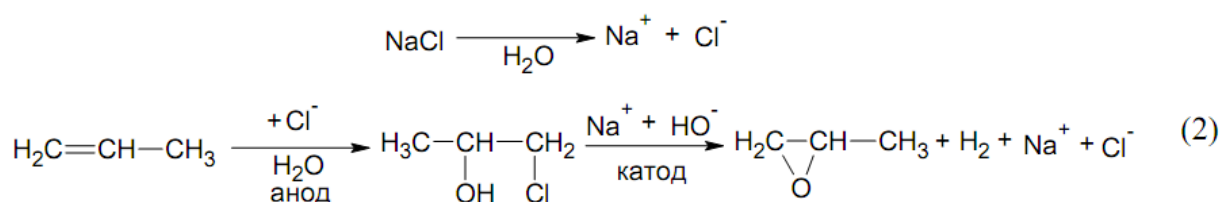
Процессы промышленного получения окиси пропилена с использованием пероксоединений можно условно разделить на следующие две группы:

1) окисление с помощью пероксида водорода [8-13]. И хотя этот способ получения является экологически чистым, необходимо учитывать большое количество образующихся побочных продуктов (пропиленгликоль, 1-метокси-2-пропанол, 2-метокси-1-пропанол и др.) и необходимость производства перекиси водорода и метанола на месте, чтобы данный способ был экономически обоснованным [8,10,13].

2) селективное окисление пропилена до окиси пропилена с помощью органических гидропероксидов (в частности, гидропероксида кумола или гидропероксида этилбензола) в настоящее время привлекает все больше внимание в научном и промышленном масштабе, поскольку позволяют

Не смотря на высокий выход целевого продукта, в данном методе образуется высокое количество побочных продуктов, что ограничивает его использование [26-27].

Преимуществом электрохимического метода является отсутствие необходимости в использовании дорогостоящих реагентов и образования большого количества отходов. Кроме того, данный метод позволяет получать окись пропилена с высокой степенью чистоты и высоким выходом (до 98 %). Однако, данный метод требует больших затрат на электроэнергию и специальное оборудование для проведения электролиза. Суммарная реакция может быть представлена схемой (2):



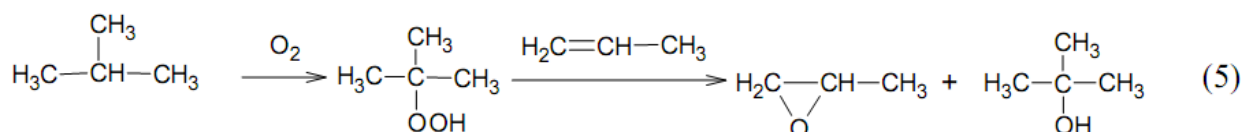
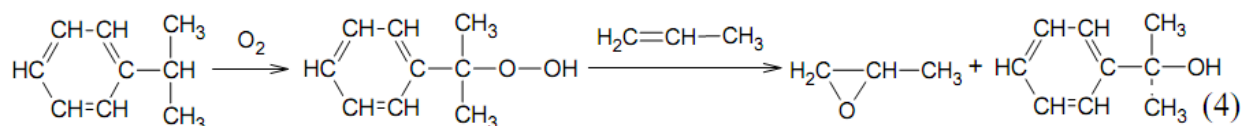
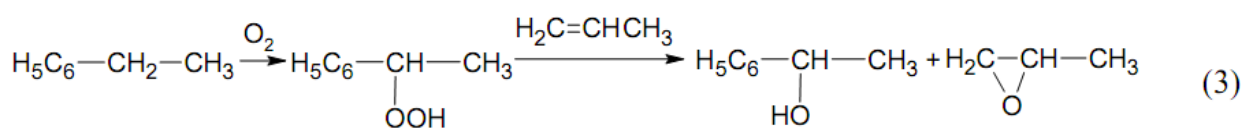
Кроме того, этот метод очень ограниченно применяется в промышленности, поскольку очистка электролита от органических соединений представляет собой сложную технологическую операцию [28].

К разновидности электрохимического способа получения можно отнести и фотоэпоксирирование [23-31]. Авторами [31] исследовались катализаторные комплексы на основе оксида ванадия в процессах фотоокисления пропилена молекулярным кислородом. Было доказано, что добавка щелочного иона рубидия является эффективным модификатором процесса эпоксирирования пропилена, увеличивающим скорость образования окиси пропилена. При добавлении ионов рубидия конверсия пропилена и селективность окиси пропилена возрастают более существенно, чем при их отсутствии [31].

Можно отметить, что во многих странах мира ведутся интенсивные поиски способа окисления пропилена молекулярным кислородом [7,18-20,32-34], поскольку процесс прямого эпоксирирования этилена на золотосодержащих катализаторах протекает с селективностью около 90 % [35-37]. Прямое эпоксирирование пропилена до окиси пропилена с использованием молекулярного кислорода является привлекательной

альтернативой современным методам производства, которые являются более дорогостоящими и менее экологичными. Но разработка селективного катализатора эпоксидирования пропилена является фундаментально сложной задачей, поскольку молекула пропилена содержит аллиловые атомы водорода. Авторами [38] были проведены исследования аэробного окисления пропилена и было доказано, что энергия аллиловой связи C–H (322,4 кДж/моль) в пропилене ниже, чем энергия виниловой связи C–H (468,9 кДж/моль) в этилене. Это означает, что полное окисление адсорбированного молекулярного кислорода и связи C–H в пропилене более предпочтительно, чем в этилене.

С середины прошлого столетия активным методом получения окиси пропилена становится Халкон-процесс [14-17]. Его можно проводить по трем направлениям: в стирольном (3), кумольном (4), изобутиленовом (5) вариантах.



Процессы проводят в присутствии растворимых катализаторов (солей молибдена, вольфрама, ванадия, титана и др.) при температуре 100-150 °С и давлении 2-5 МПа. Выход окиси пропилена по гидропероксиду этилбензола достигает 80-90 % [14-17,39-42].

Огромный минус данного процесса, как и в хлоргидринном методе – большое количество побочных продуктов. Это приводит к осложнениям на стадии выделения целевого продукта и требует разработки эффективных путей их утилизации.

Краткая сравнительная характеристика рассматриваемых технологий представлена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Сравнительная характеристика технологий получения окиси пропилена

Показатель	Хлоргидринный	Халкон	Окисление O ₂	Окисление H ₂ O ₂
Количество стадий	3	3-4	2	1
Выход, %	До 86	80	90	90-95
Температура, °C	30-40	80-120	До 200	30-60
Давление, МПа	-	2-7	0,1-10	0,5-3
Катализатор	-	Mo, W, Co	Au	Ti/Si

Таким образом, наиболее совершенной технологией представляется технология с использованием пероксида водорода, однако производство окиси пропилена по данной технологии в России в настоящий момент не осуществляется.

1.2 Катализаторы и механизмы процесса эпоксидирования пропилена органическими гидропероксидами

Катализаторами в процессах эпоксидирования являются комплексы на основе Mo, Ti, W, V и других переходных металлов. Эффективность каталитических комплексов зависит не только от химических свойств используемых металлов, но и от формы, в которой используется катализатор. Например, соединения рения дают высокие показатели конверсии ($\approx 100\%$), а селективность при этом не превышает 10 %. В аналогичных условиях (при 100 °C, 1 ч), при использовании катализаторов на основе Tl, Nb и Ti, конверсия и селективность процесса практически равны между собой – 25 % и 23 %, 22 % и 20 %, 54 % и 55 % соответственно. Наилучшие результаты в качестве катализаторов в реакции эпоксидирования пропилена проявляют соединения

вольфрама и молибдена. У молибденовых катализаторов значения по конверсии – 97 % и селективности – 71 %.

Высокая скорость протекания реакций, а также значения по селективности процесса, стремящиеся к 100 %, позволили использовать соединения молибдена в качестве катализаторов процесса эпексидирования [43-44,46].

Особенно важно, при выборе окисляющего агента в процессах эпексидирования, учитывать не только значение конверсии и селективности, но и возможное использование спирта (побочного продукта), из которого в дальнейшем можно получить ценный продукт [46-47].

Катализатор способствует активации молекулы органического гидропероксида (рисунок 1.1), которая затем связывается с центральным ионом металла в высшем валентном состоянии (например, Mo^{6+}), после чего олефин реагирует с образовавшимся комплексом, уже координированным с гидропероксидом [46-47].

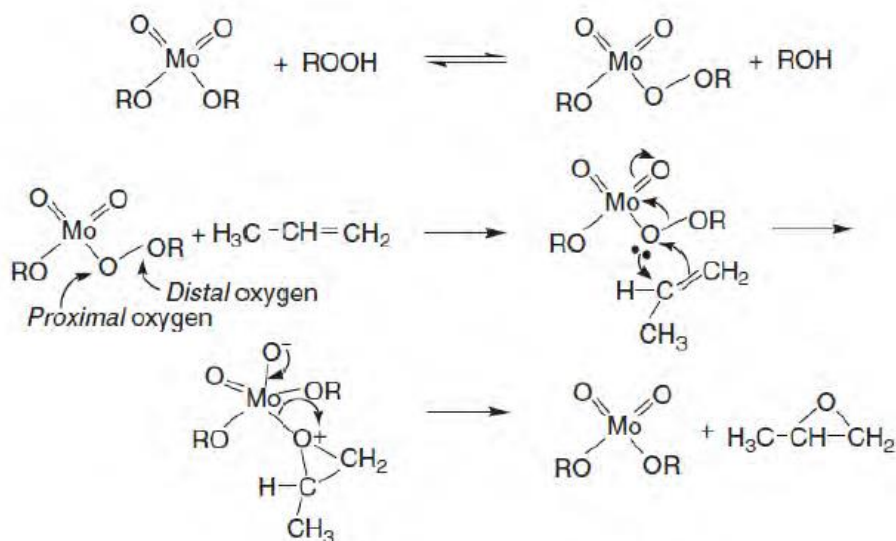


Рисунок 1.1 – Механизм взаимодействия молибденового комплекса с гидропероксидом

Побочной реакцией является параллельное разложение гидропероксида ($\text{ROOH} \rightarrow \text{ROH} + 0,5\text{O}_2$), также протекающее на катализаторе. Селективность всегда выше при использовании гидропероксидов более стойких к

разложению. В отличие от значения селективности по гидропероксиду, селективность процесса по олефину всегда высокая и близка к 100 %.

Исследования [43-48] по использованию катализаторов на основе переходных металлов показали, что на первом этапе происходит активация металла без изменения окружающих его лигандов. Затем образуется активный каталитический комплекс с органическим гидропероксидом, который взаимодействует с олефином и вызывает разрыв О-О связи. Этот этап является лимитирующим. Далее происходит перераспределение протона и образование окиси олефина, а при взаимодействии нового комплекса с гидропероксидом происходит замена лигандов и восстановление активной формы катализатора. Определено, что после образования комплекса $[Mo---OOR]$, взаимодействие комплекса с олефином протекает через кислород по трем различным механизмам. Учитывая разнообразие подходов к разработке и интерпретации механизма, наиболее полной и связанной схемой (рисунок 1.2) является представленная в работе [25]:

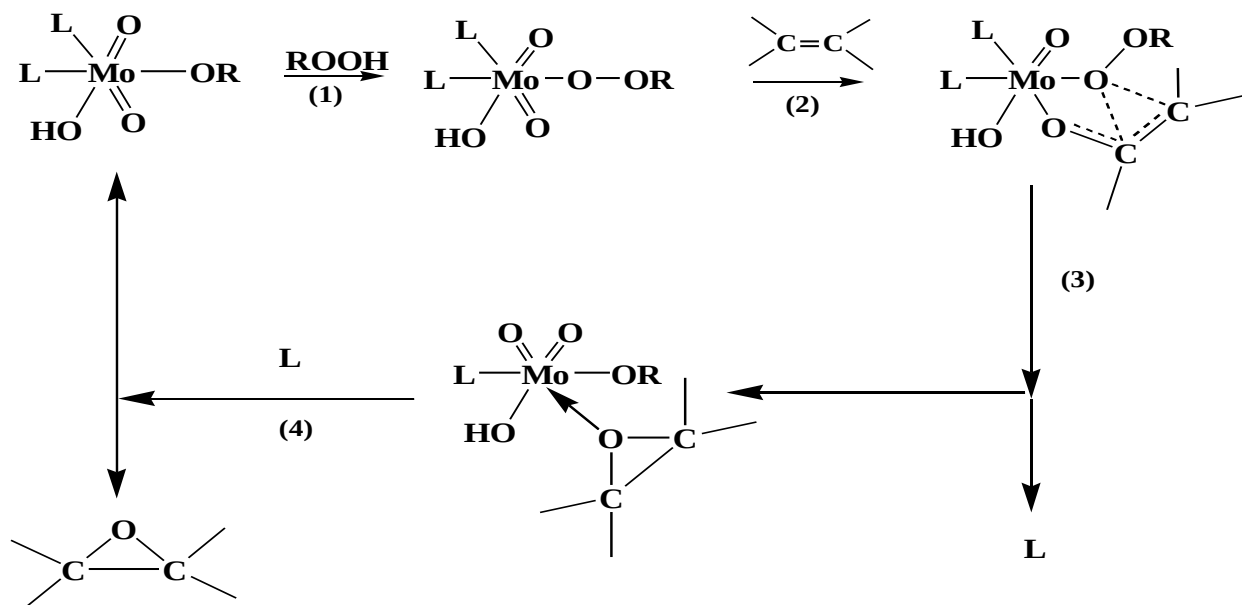


Рисунок 1.2 – Схема каталитического действия при эпексидировании олефиновых углеводородов

1.2.1 Металлосодержащие катализаторы эпоксидирования олефинов

Как уже упоминалось ранее, ионы металлов переменной валентности выступают активными катализаторами в процессе эпоксидирования олефинов [43-51].

В начале XXI века японская компания Sumitomo Chemical запустила процесс производства окиси пропилена, основанный на окислении кумола до гидропероксида кумола, который затем используется для окисления пропилена. Процесс имеет преимущества в виде легкости окисления кумола, возможности рециклинга спирта и отсутствия побочных продуктов. В качестве катализатора использовался $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ [52].

Группа ученых [53] разработала $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ катализатор эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола. Однако, как показали их исследования, температура реакции при синтезе катализатора должна поддерживаться выше 100 °С для получения адекватного выхода целевого продукта и использование ингибиторов разложения гидропероксида кумола. В более поздней их работе [54] исследовалось влияние метода нанесения MoO_3 на силикатную поверхность и свойства полученных катализаторов. Результаты показали, что на катализаторе присутствуют различные формы молибдена, которые влияют на его каталитическую активность в эпоксидировании пропилена [54].

Шустек и др. [55] получили катализаторы, проанализировав другие труды, и обнаружили, что при эпоксидировании олефинов селективность аморфного октаэдрического Мо, закрепленного на подложке SiO_2 , составляет 55 %, конверсия C_3H_6 – 11 %. Именно их исследования позволили коллегам из Китая [56] изучить процесс эпоксидирования пропилена на MoO_x с помощью теории функционала плотности. А также подробно описать механизм газофазного эпоксидирования пропилена. Результаты, подтверждающие исследования Шустека [55], показали, что значение энергетического барьера в

октаэдрически скоординированном молибдене ниже, чем в тетраэдрически скоординированном молибдене [57-58].

Французский ученый Мимун в 1969 году впервые описал оксаметаллациклы, получаемые из неорганических элементов с пероксидом водорода. Синтез катализатора состоит в следующем: молибден растворяют в смеси пероксида водорода и спирта [59]. После удаления молекул воды образуется желтый порошок, который проявляет высокую активность в эпоксидировании олефинов. Исследователи из Японии [59] указывают, что при значительном избытке молибдена формируется синий раствор, из которого можно выделить порошок синего цвета. Установлено, что оба порошка (желтый и синий) достаточно эффективны в процессе эпоксидирования олефинов органическими гидропероксидами.

Синий раствор молибдена относится к категории соединений, известных как молибденовые сини. Эта группа объединяет различные соединения с ярко-синим цветом, содержащие молибден, в которых металл находится в состоянии +5 и +6. Растворы молибденовых синей быстро формируются при восстановлении молибденовых соединений (VI) в кислых условиях. Из-за высокой растворимости молибденовых синей в воде, ввиду большого количества лигандов H_2O , ученым долго не удавалось синтезировать это соединение. Тем не менее, Мюллер и его команда смогли разрушить гидратные оболочки с помощью высокой концентрации электролитов и получить большое количество соединений в монокристаллической форме, содержащих гигантские кольцевидные анионы типов $\{Mo_{154}\}$ (без дефектов и с дефектами) и $\{Mo_{176}\}$ [60-62] (рисунок 1.3).

Талисманов С.С. [63] также подтверждает, что структура молибденовой сини – огромные анионы (внешне напоминают «бублик») и содержат в своем составе $\{Mo_{154}\}$ и $\{Mo_{176}\}$, которые построены из 14 блоков $[\{Mo_2\}\{Mo_8\}\{Mo_1\}]$. Эти блоки связаны между собой биядерными фрагментами $\{Mo_2\} \equiv \{Mo^{VI}O_2(H_2O)(\mu-O)Mo^{VI}O_2(H_2O)\}^{2+}$. Отношение атомов

молибдена в структуре кольца $\text{Mo}_{\text{общ}}/\{\text{Mo}_2\}$ составляет $154/28 = 5,5$, т. е. около 18 % (рисунок 1.4).

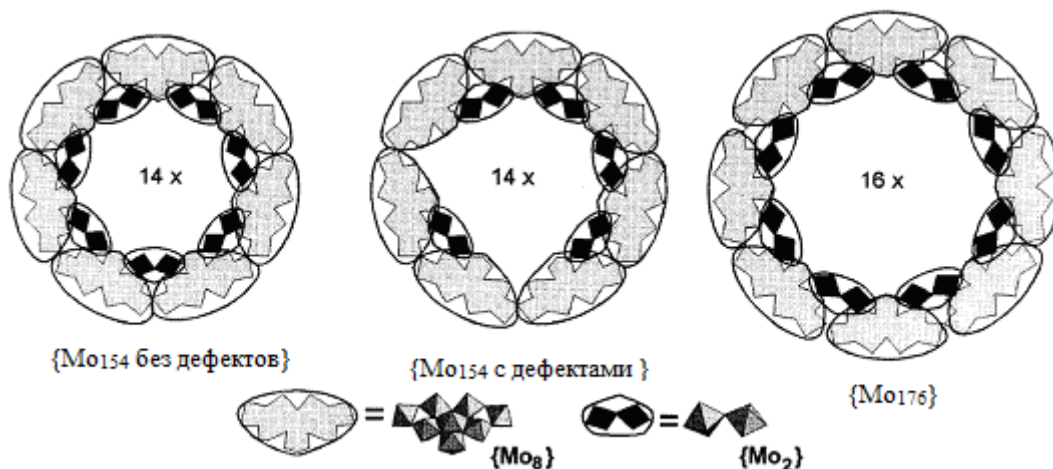


Рисунок 1.3 – Схематичное изображение гигантских кольцеобразных молибденовых анионов

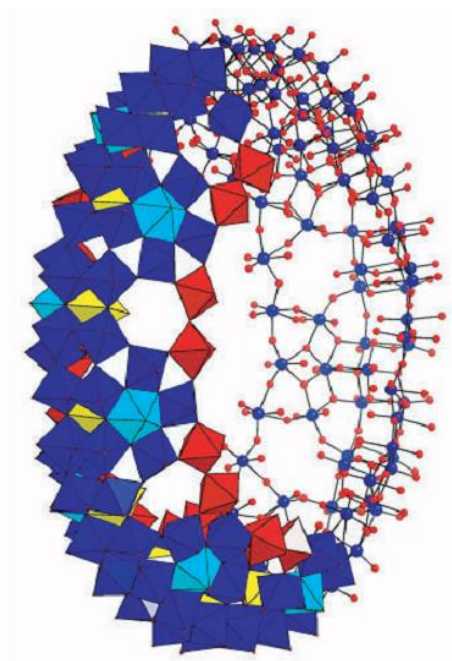


Рисунок 1.4 – Кольцевая структура молибденовой сини, содержащая 154 атома Mo. Имеющие форму полиэдра – Mo_8 (синие), Mo_1 (красные), Mo_2 (желтые). Шарики – Mo (синие), O (красные)

Таким образом, полиоксомолибдаты являются достаточно перспективными для эпексидирования олефинов [6,9-10,64]. Они отличаются от общих металлокомплексов введением пероксигетероциклов, обладают свойствами гетерогенных катализаторов и способностью к окислению. Такие

катализаторы делятся на четыре типа по количеству пероксильных колец, наиболее стабильной является бициклическая структура [65]. Было доказано, что они работают по механизму Шарплесса, приводя к образованию эпоксидов [65-66]. Использование полиоксометаллатов в качестве катализаторов для эпоксидирования олефинов широко описано в литературе [59-67], но внутренний механизм взаимодействия с органическим пероксидом еще не изучен.

В промышленной практике на территории России (Республика Татарстан, г. Нижнекамск) гидропероксидное окисление олефинов обычно проводится с использованием катализаторов на основе молибдена, которые получают путем растворения металлического молибдена в спиртовом растворе гидропероксида этилбензола [68-71]. Образующийся при этом комплексный молибденовый катализатор включает кислородсодержащие соединения молибдена с промежуточной валентностью металла Mo^{5+} и Mo^{6+} . Согласно исследованиям [24] было доказано, что КМК содержит 7-8 ядерные оксосоединения молибдена.

Одним из главных недостатком катализаторного комплекса является его нестабильность в процессе хранения. Множество работ посвящены увеличению срока хранения катализатора, увеличению его технико-экономических показателей [24,68,70,72]. Было доказано, что именно лигандное окружение атома Мо влияет, главным образом, на его активность и селективность. Именно изменение молекулярной структуры каталитического комплекса может служить способом повышения его показателей и срока хранения.

1.3 Другие методы получения молибденового катализатора эпоксидирования олефинов

В литературе представлены следующие методы получения катализатора эпоксидирования олефинов.

Для гетерогенного эпоксидирования алкенов синтезированы Мо-катализаторы [73], иммобилизованные на полистирол-N-гидроксипропил-аминометилпиридиновом и полибензимидазольном полимерах. В качестве источника молибдена применен комплекс $\text{MoO}_2(\text{Asac})_2$.

Авторами [74-76] описаны способы получения катализатора с использованием аммиаксодержащих соединений. Приготовленный по данному способу катализатор используется в реакциях эпоксидирования олефинов гидропероксидами и имеет длительный срок хранения.

Недостатками данного способа являются обязательное разбавление катализатора спиртом, количество которого в реакционной смеси после введения катализатора может достигать 10 масс. Это, во-первых, приводит к усложнению технологии процесса. Во-вторых, ввиду ингибирующего влияния спирта снижается активность катализатора. Для проведения реакции с высокой конверсией гидропероксида при этом требуется повышенная температура или увеличение времени реакции.

Авторы [77] использовали в качестве катализаторов эпоксидирования молибдендиоксодиалкиленгликоляты. Выход целевого продукта – окись пропилена, составляет 95 %. Однако стадия приготовления катализатора очень дорогостоящая, а также требующая взрывоопасного водорода.

Также известен способ [78] получения катализатора эпоксидирования олефинов, заключающийся во взаимодействии MoO_3 с алкандиолами. Недостатками известного способа являются неколичественное использование молибдена, невозможность регенерации азотсодержащего соединения, недостаточная стабильность катализатора при хранении (через 10 суток концентрация молибдена снижается на 18,6 % и выпадает осадок).

Известен способ приготовления [79] растворимого молибденового катализатора для эпоксидирования олефинов, в котором металлический молибден реагирует при 25-120 °С с пероксидным соединением, например гидропероксидом этилбензола, в присутствии органической двухосновной кислоты с 2-18 атомами углерода (щавелевая, малоновая, фталевая кислоты) и

одноатомного спирта, например этанола, или многоатомного спирта, пропиленгликоля. Недостатком данного способа является невысокая растворимость молибдена в реакционной среде и низкая стабильность катализатора при хранении.

Известен способ приготовления [80] молибденсодержащего катализатора для эпексидирования пропилена путем растворения металлического молибдена в растворе гидропероксида этилбензола в этилбензоле в присутствии этанола при нагревании, отделения непрореагировавшего молибдена и последующей стабилизацией катализатора. Стабилизацию проводят путем охлаждения катализаторного раствора от 0 °C до 30 °C со скоростью охлаждения 0,5-20 °C/мин. Недостатком данного способа является невысокая растворимость молибдена в реакционной среде и селективность катализатора в процессе эпексидирования.

Известен также способ приготовления [81] растворимых в углеводородах органических солей металлов переменной валентности, например кобальта, меди или молибдена, которые готовят взаимодействием хлоридов этих металлов и натриевых солей органических кислот в водных или спиртовых растворах и используют в качестве катализаторов для окисления углеводородов. Однако хлористые соединения молибдена или вольфрама либо не растворимы в воде, либо гидролизуются, поэтому получить растворимую в углеводородах соль молибдена или вольфрама известным способом нельзя.

С целью получения растворимого в углеводородах катализатора для эпексидирования алкенов органическими гидроперекисями, предложен способ получения [82] его путем взаимодействия карбониллов молибдена или вольфрама с органическими кислотами C₅-C₃₀ в присутствии высококипящего кислородсодержащего растворителя при высокой температуре. Однако данный способ требует продолжительного времени приготовления катализатора, несмотря на высокую селективность и активность в процессах эпексидирования.

Молибденсодержащий катализатор для процесса эпоксидирования олефинов органическими гидропероксидами [83] готовят путем последовательной обработки триоксида молибдена водным раствором многоатомных спиртов при 90-115 °С и органическими жирными кислотами при 190-210 °С. Однако катализатор, приготовленный по известному способу, недостаточно стабилен и, следовательно, малоактивен.

Известен способ приготовления растворимого [84] катализатора органическими гидропероксидами путем взаимодействия пятихлористого молибдена с органическими гидропероксидами. Однако приготовление катализатора в присутствии воздуха приводит к потерям пятихлористого молибдена ввиду его сильной гигроскопичности на воздухе и переходу в другие соединения, например, в оксихлорид, что приводит к снижению его активности. В то же время авторы предложили синтезировать катализатор по аналогичной технологии, но в среде инертного газа. Их результаты показали повышение стабильности при хранении.

1.4 Способы повышения стабильности молибденсодержащих катализаторов

Как отмечалось ранее и уже неоднократно, одним из главных недостатков КМК является его нестабильность при хранении. Для решения данной проблемы, а также для увеличения активности комплекса разными исследователями предлагается множество различных добавок – модификаторов [64,66,85-91].

Авторами [85-86] предлагается использовать добавки на основе гликолей (до 10-15 % масс.), как модификатор стабильности промышленного катализатора.

Хорошие результаты по увеличению стабильности показывают в работе [87]. Суть заключается в медленном охлаждении каталитического комплекса. Авторами показано, что активность такие каталитические системы сохраняют в течение 15 суток (селективность – 75 %).

Хорошим способом [88-90] увеличить активность катализатора при хранении возможно путем добавления в каталитический раствор Al_2O_3 , SiO_2 и цеолитами. В качестве ингибитора побочных реакций авторами [88-90] предлагается использовать различные соединения фенола.

С целью получения катализатора с повышенными активностью и селективностью, в качестве растворителя используют смесь этанола и ацетофенона или этанола, ацетофенона и метилфенилкарбинола [69,91-92].

В работе [59,70] описан способ получения эффективного катализатора. В качестве растворителя выступает пероксид водорода и спирт. После отгонки растворителя остается порошок желтого цвета, который обладает высокой эпоксидирующей активностью.

Таким образом, учитывая наличие пероксида водорода и гидропероксида этилбензола в составе сточных вод, образующегося при отмывке оксидата этилбензола водой, представляется возможным использования его для синтеза каталитических систем для процесса эпоксицирования.

Обобщая литературный и патентный материал можно сделать вывод, что усовершенствование технологии производства окиси пропилена, реализуемой на отечественных предприятиях, является важнейшим научно-технологическим процессом. И для реализации данной цели необходимо решить задачи, среди которых можно отметить: изучение влияния воды на стадию приготовления комплексного молибденового катализатора и общего механизма растворения металла при синтезе катализатора, а также разработку новых способов получения молибденсодержащих катализаторов.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика объектов исследования

Технология совместного получения стирола и окиси пропилена (СОП) включает несколько стадий:

- 1) жидкофазное окисление этилбензола;
- 2) жидкофазное каталитическое эпоксидование пропиленa;
- 3) парофазная каталитическая дегидратация метилфенилкарбинола (МФК)
- 4) жидкофазное каталитическое гидрирование ацетофенона (АФ).

Принципиальная блок-схема процесса представлена на рисунке 2.1. Последовательное протекание процесса можно описать следующим образом: получение гидропероксида этилбензола → эпоксидование → разделение (продукты рецикла, метилфенилкарбинол, ацетофенон) → гидролиз ацетофенона → стирол.

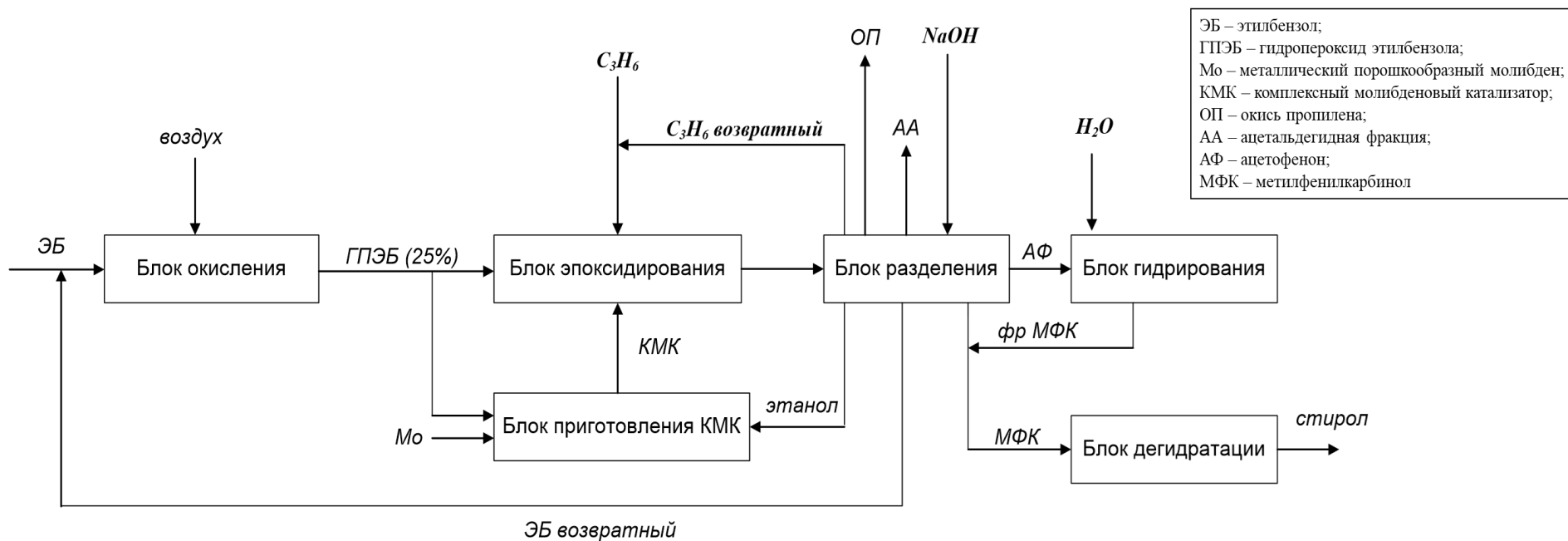


Рисунок 2.1 – Принципиальная блок-схема производства стирола и окиси пропилена, реализованная на ПАО «СИБУР Холдинг»

2.2 Характеристика исходных веществ

Характеристика исходных веществ представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика исходных веществ

Наименование	Внешний вид	Формула	Молярная масса, г/моль	T _{кип} , °C	Плотность, г/см ³
Молибден	Порошок	Mo	95,95	4612	10,220
Оксид молибдена	Порошок	MoO ₃	143,90	1155	4,700
ГПЭБ (27 % масс.)	Жидкость	C ₈ H ₁₀ O ₂	138,00	268	1,070
ГПИПБ (22 % масс.)	Жидкость	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,19	153	1,020
Октен-1	Жидкость	C ₈ H ₁₂	112,20	121	0,700
Пропилен	Жидкость	C ₃ H ₆	42,08	-47	0,614
Этанол	Жидкость	C ₂ H ₆ O	46,07	78	0,789
Изопропанол	Жидкость	C ₃ H ₈ O	60,09	82	0,785
8-оксихинолин	Кристаллы	C ₉ H ₇ NO	145,16	267	1,030

ГПЭБ был предоставлен ПАО «СИБУР Холдинг» г. Нижнекамск. ГПИПБ был предоставлен ПАО «СИБУР Холдинг» г. Казань.

Характеристика сточных вод с различных стадий совместного производства стирола и окиси пропилена:

1) Сточные воды (Н-130), образующиеся в результате отмывки оксидата этилбензола водой на стадии окисления этилбензола. Характеристики проведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристика сточных вод стадии окисления этилбензола

Показатели	Место отбора пробы
	Н-130
Норма сброса, т/ч	3,4
рН	2,7
Концентрация пероксидов, моль/л	0,8-1,4

Основными примесями в данных сточных водах являются: кислоты, натриевые соли соответствующих кислот, феноляты натрия, ЭБ, МФК, АФ и другие неидентифицированные примеси.

2) Сточные воды (Н-376), образующиеся после щелочной отмывки «тяжелой» фракции эпоксида от органических кислот. Характеристики приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристика сточных вод стадии разделения

Показатели	Место отбора пробы
	Н-376
Норма сброса, т/ч	1,6-1,9
рН	12,0
Содержание молибдена, г/л	1,0-3,0

2.3 Методики проведения экспериментов

2.3.1 Синтез комплексного молибденового катализатора

Методом, принятым на ПАО «СИБУР Холдинг» г. Нижнекамск, был синтезирован комплексный молибденовый катализатор. Получение КМК состоит в следующем: порошок металлического молибдена растворяют в смеси равной по объему из этанола и ≈ 27 %-ного пероксида этилбензола при температуре $50 \pm 0,5$ °С в колбе с мешалкой, холодильником и термометром. Затем, для удаления нерастворившегося металлического молибдена, катализаторный раствор фильтруют.

Данная технология приготовления КМК была разработана профессором Серебряковым Б.Р. во «ВНИИ Олефин» г. Баку.

2.3.2 Эпоксидирование октена-1

Процесс эпоксидирования октена-1 осуществлялось с использованием органических гидропероксидов (ГПЭБ или ГПИПБ) в присутствии синтезируемых катализаторов. Процесс вели в небольшом стеклянном реакторе периодического действия, с мешалкой и обратным холодильником. Условия протекания процесса: $\tau = 90$ минут, $T = 110$ °С (поддерживаемая термостатом) и при атмосферном давлении. На рисунке 2.2 приведена схема используемой установки. Для каждого отдельного эксперимента рассчитывали загрузку реагентов и вносили их в следующем порядке: октен-1→органический гидропероксид→катализатор. Начало реакции принимали за время внесения катализатора. В ходе процесса через определенные интервалы времени отбирали пробы и анализировали изменением концентраций молибдена и органического гидропероксида этилбензола.

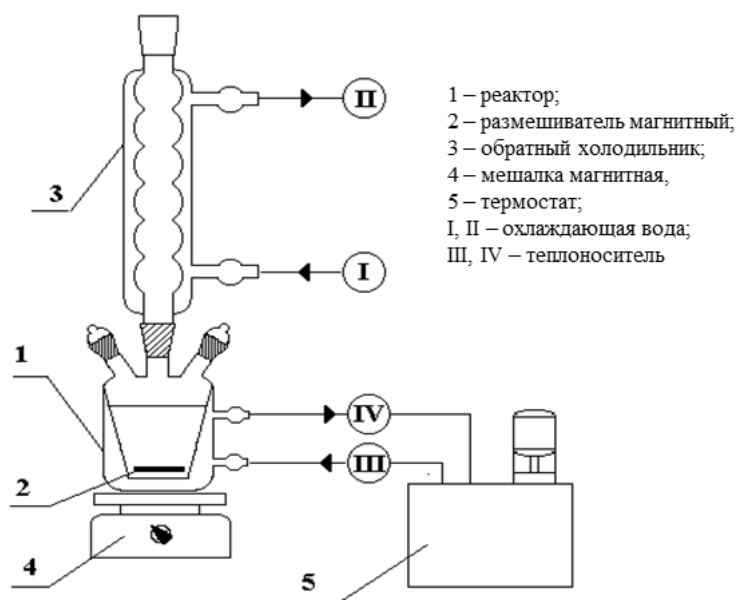


Рисунок 2.2 – Установка эпоксидирования октена-1

2.3.3 Эпоксидирование пропилена органическими гидропероксидами

Реакцию эпоксидирования пропилена гидропероксидами проводили на стендовой установке. Условия протекания процесса соответствовали принятым условиям на реально производстве стирола и окиси пропилена ПАО «СИБУР Холдинг». Схема установки приведена на рисунке 2.3.

Требуемую температуру стабилизировали в течение 15 минут, при этом давление в реакторе поднималось до 2,5-2,8 МПа.

После завершения процесса проводили анализ на содержание в эпоксидате целевого продукта и остаточную концентрацию гидропероксида.

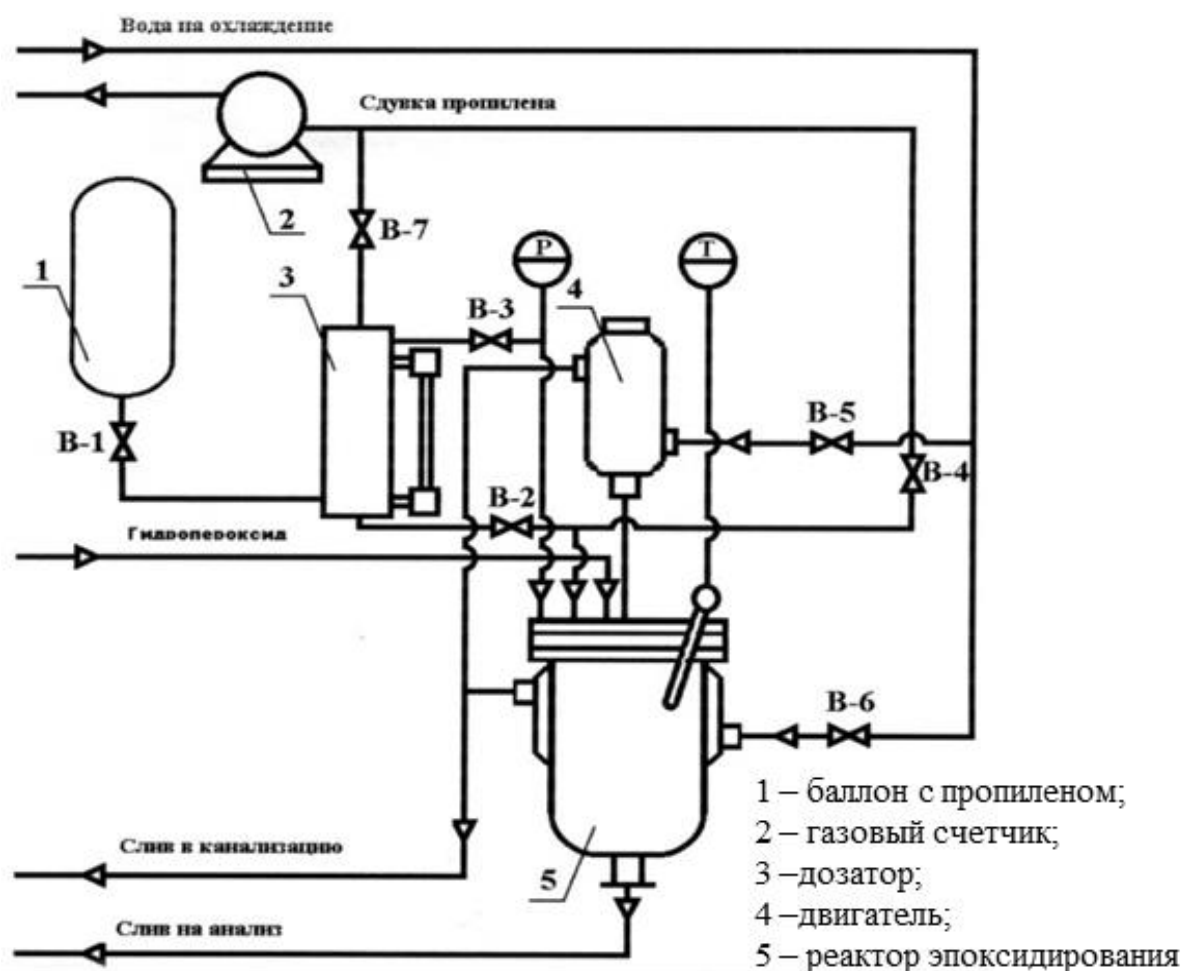
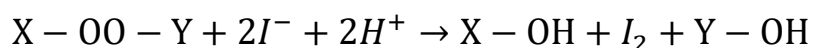


Рисунок 2.3 – Установка эпоксидирования пропилена

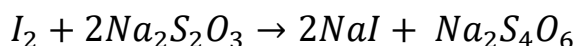
2.4 Методы анализа

2.4.1 Определение концентрации пероксидов

Для определения концентрации пероксосоединений в анализируемых пробах использовали метод колориметрического титрования. Метод основан на восстановлении пероксидной группы йодид-ионами [93]:



Количество образовавшегося йода определяют с помощью тиосульфата натрия, в качестве индикатора используют крахмал:



Ход определения:

Для определения мольного содержания пероксидов в пробе необходимо поместить ее в колбу ($\approx 0,2$ мл), добавить реактивы (хлороформ, уксусная кислота, йодид натрия) и поставить в темное место на 20 минут. Добавить дистиллированную воду и несколько капель крахмала. Затем образец оттитровать раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, а концентрацию пероксидов определить по формуле (2.1).

$$[-O - O -] = (V - V_{хол}) \cdot N / 2\nu, \text{ моль/л} \quad (2.1)$$

где V – объем титранта, который был израсходован на титрование, мл;

$V_{хол}$ – объем титранта, пошедший на холостую пробу, мл;

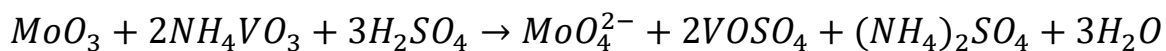
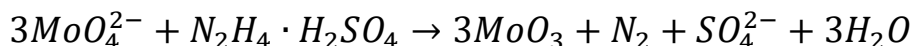
N – нормальность раствора титранта;

ν – объем пробы, мл.

2.4.2 Определение содержания молибдена

Концентрация растворенного молибдена определяется по методике [94], суть которой состоит в восстановлении молибдена Mo^{6+} до Mo^{5+} раствором

сульфата гидразина. Определяют концентрацию молибдена титрованием метаванадатом аммония в присутствии фенилантраниловой кислоты.



Ход определения:

Необходимо взвесить колбу с крышкой, поместить в колбу навеску катализатора ($\approx 0,2-0,3$ г) и добавить смесь, состоящую из соляной кислоты и сульфата гидразина. Довести смесь в колбе до кипения и поддерживать в таком состоянии 10 минут. После охлаждения добавить раствор серной кислоты и несколько капель индикатора (фенилантраниловая кислота). Затем провести титрование раствором метаванадата аммония до появления розовой окраски. Общее содержание растворенного молибдена рассчитывается по формуле (2.2).

$$[Mo] = (V - V_{хол}) \cdot N \cdot K \cdot 96 / a \cdot 10, \% \text{ масс.} \quad (2.2)$$

где V – объем титранта, который был израсходован на титрование, мл;

$V_{хол}$ – объем титранта, пошедший на холостую пробу, мл;

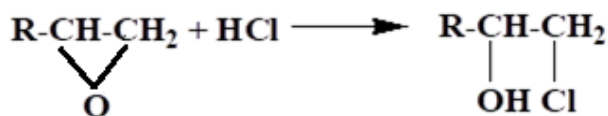
N – нормальность раствора титранта;

K – поправочный коэффициент к нормальности раствора титранта;

a – навеска пробы, г.

2.4.3 Определение содержания массовой доли окиси олефина в эпоксидате

Содержание окиси олефина определяли по результатам, полученных в ходе протекания реакции эпоксидных групп с HCl, с титрованием гидроксидом натрия в присутствии индикаторов.



Ход определения:

К раствору, содержащему окись олефина, добавляют раствор хлористоводородной кислоты в ацетоне и выдерживают при комнатной температуре в течение 30 минут. Далее полученную смесь оттитровывают избытком раствора NaOH в присутствии индикатора (фенолфталеин) до розовой окраски. Концентрацию содержание эпоксида вычисляли по формуле (2.3).

$$[X] = (V - V_{\text{хол}}) \cdot N \cdot Mr / a \cdot 10, \% \text{ масс.} \quad (2.3)$$

где V – объем титранта, который был израсходован на титрование, мл;

$V_{\text{хол}}$ – объем титранта, пошедший на холостую пробу, мл;

N – нормальность раствора титранта;

Mr – молекулярная масса эпоксида;

a – навеска пробы, г.

2.4.4 Определение состава эпоксида и сточных вод хроматографическим методом

Для определения состава продуктов эпексидирования олефинов был использован газовый хроматограф, характеристика которого приведена в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Характеристики газового хроматографа

Наименование хроматографа	Хроматек-Кристалл 5000.2
Тип колонки	Капиллярная
Режим:	
Газ-носитель	He (гелий)
Температура испарителя	260 °C
Температура детектора	270 °C
Температурный режим колонки	40-220 °C
Начальное давление	70 кПа
Скорость нагрева термостата	10 °C/мин

2.4.5 Получение ИК-спектров исследуемых соединений

ИК-спектры исследуемых образцов (в виде таблетки с KBr) регистрировали на спектрометре Tensor 27 фирмы Bruker в интервале 400-4000 см^{-1} .

2.5 Расчет погрешности измерения (метрологическая проработка)

Расчет погрешности измерения рассматривали на примере измерения концентрации молибдена в катализаторном растворе, полученным при синтезе образца комплексного молибденового катализатора. Статистическая обработка этих измерений проводилась в соответствии с ГОСТ 8.736-2011.

Определение концентрации молибдена проводилось не менее трех раз в одном и том же растворе при одних и тех же условиях (таблица 2.5)

Таблица 2.5 – Значения концентрации молибдена в катализаторном растворе при 3-кратном измерении

Искомое вещество	Концентрация, % масс.		
	1	2	3
Молибден	0,523	0,517	0,522

- Среднее значение $\langle [Mo] \rangle = \frac{\sum_{i=1}^3 x_i}{3} = 0,521 \text{ \% масс.}$
- Квадрат разницы между измеряемой величиной и средним значением:

$$\overline{[Mo]}_1^2 = ([Mo]_1 - \langle [Mo] \rangle)^2 = 4,0 \cdot 10^{-6}, \text{ \% масс.};$$

$$\overline{[Mo]}_2^2 = ([Mo]_2 - \langle [Mo] \rangle)^2 = 1,6 \cdot 10^{-5}, \text{ \% масс.};$$

$$\overline{[Mo]}_3^2 = ([Mo]_3 - \langle [Mo] \rangle)^2 = 1,0 \cdot 10^{-6}, \text{ \% масс.}$$
- Среднеквадратичная погрешность результатов отдельного вычисления:

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^3 \frac{\overline{[Mo]}}{2}} = \sqrt{\frac{2,1 \cdot 10^{-5}}{2}} = 3,24 \cdot 10^{-3}$$

- Относительная квадратичная погрешность результатов:

$$\delta = \frac{\sigma}{\langle [Mo] \rangle} = \frac{3,42 \cdot 10^{-3}}{0,521} = 6,56 \cdot 10^{-3}$$

- Среднеквадратичная погрешность результатов среднеарифметического вычисления:

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{3,42 \cdot 10^{-3}}{1,73} = 1,98 \cdot 10^{-3}$$

- Относительная квадратичная погрешность результатов среднеарифметического вычисления:

$$\bar{\delta} = \frac{\bar{\sigma}}{\langle [Mo] \rangle} = \frac{1,98 \cdot 10^{-3}}{0,521} = 3,8 \cdot 10^{-3}$$

- Границы доверительного интервала (коэффициент Стьюдента равен 3,182):

$$\Delta X = t_{p,n} \cdot \bar{\sigma} = 3,182 \cdot 1,98 \cdot 10^{-3} = 0,0063$$

- Относительная погрешность:

$$E_p = \frac{\Delta X}{\langle [Mo] \rangle} \cdot 100\% = \frac{0,0063}{0,521} \cdot 100\% = 1,21\%$$

ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе совместного получения стирола и окиси пропилена на стадии эпексидирования используется комплексный молибденовый катализатор (КМК), получаемый растворением порошкообразного металлического молибдена в смеси этанола и органического гидропероксида. Закономерности стадий приготовления КМК обсуждались разработчиками процесса в работе [95], а определению состава и строения КМК посвящены работы [96-98]. Однако, до настоящего времени нет единого мнения на этот счет, как и о влиянии отдельных компонентов на его синтез [99-101]. В частности, до конца не выяснена роль воды в процессе синтеза комплексного молибденового катализатора.

Известно, что при синтезе КМК, разложение ГПЭБ происходит только при наличии в реакционной массе воды. На рисунках 3.1 и 3.2 показано, что скорость разложения гидропероксида зависит от концентрации воды, и эта зависимость носит линейный характер.

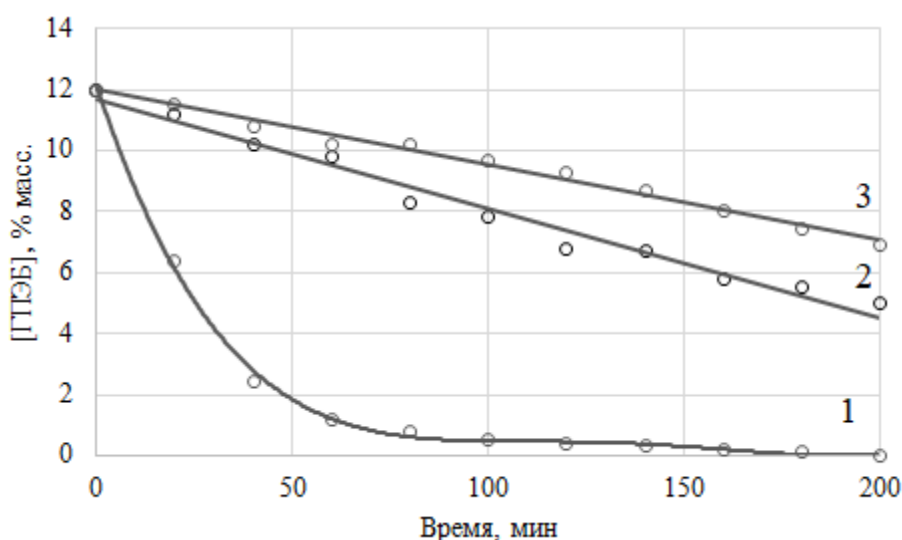


Рисунок 3.1 – Изменение концентрации ГПЭБ в реакционной массе при разном начальном содержании воды (1 – 1,145 моль/л; 2 – 0,346 моль/л; 3 – 0,141 моль/л)

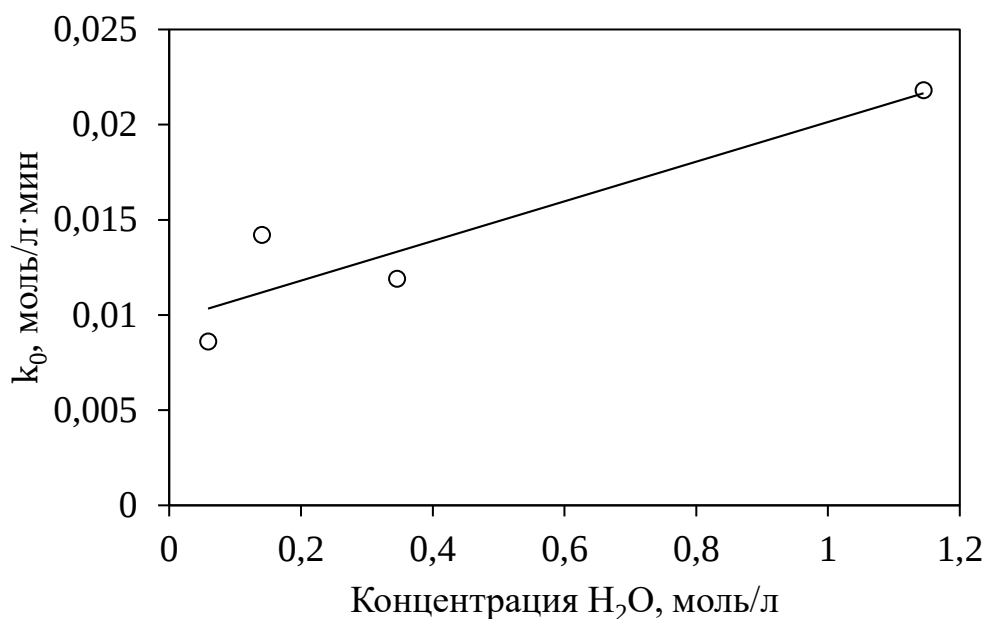


Рисунок 3.2 – График зависимости скорости разложения ГПЭБ от начального содержания воды при температуре 60 °C

В работе [70] установлено, что содержание воды в шихте для синтеза КМК не должно превышать 6,5 % масс. При большем содержании происходит образование каталитически неактивной двухфазной системы, сопровождающееся разрушением катализатора с образованием молибденсодержащего осадка.

Анализ патентной литературы показал, что в отдельных случаях в состав катализатора специально включают воду с целью повышения селективности катализатора [102-103].

Целью данного этапа исследования явилось определение влияния воды на селективность молибденового катализатора.

3.1 Исследование влияния воды на каталитические свойства молибденового катализатора в реакции эпоксицирования октена-1

Катализаторный комплекс готовили растворением порошка металлического молибдена в смеси, состоящей из равных объемов этанола и окисленного этилбензола с концентрацией гидропероксида 27 % масс.

Условия приготовления катализатора соответствовали заводским условиям: порошок металлического молибдена растворяли в смеси этанола с оксидом этилбензола при температуре 50 °С и загрузке молибденового порошка 7 г/л.

Для оценки влияния воды на синтез катализатора использовали этанол с различным содержанием воды. Первый синтез провели на обезвоженном этаноле с остаточным содержанием воды 0,08 % масс. Во втором синтезе использовался этанол, содержащий 6,3 % масс. воды. В таблице 3.1 и рисунке 3.3 приведены результаты поставленных опытов.

Таблица 3.1 – Влияние воды на процесс растворения молибденового порошка ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; загрузка $\text{Mo} = 7\text{ г/л}$; время реакции = 2 ч)

Содержание воды в этаноле, % масс.	$[\text{ГПЭБ}]_0$, % масс.	$[\text{ГПЭБ}]_{\text{ост}}$, % масс.	Конверсия ГПЭБ, %	Концентрация Mo в каталитическом растворе, % масс.	Конверсия Mo , %
0,08	14,97	11,18	25,30	0,12	14,90
6,30	15,04	1,41	90,70	0,87	100,00

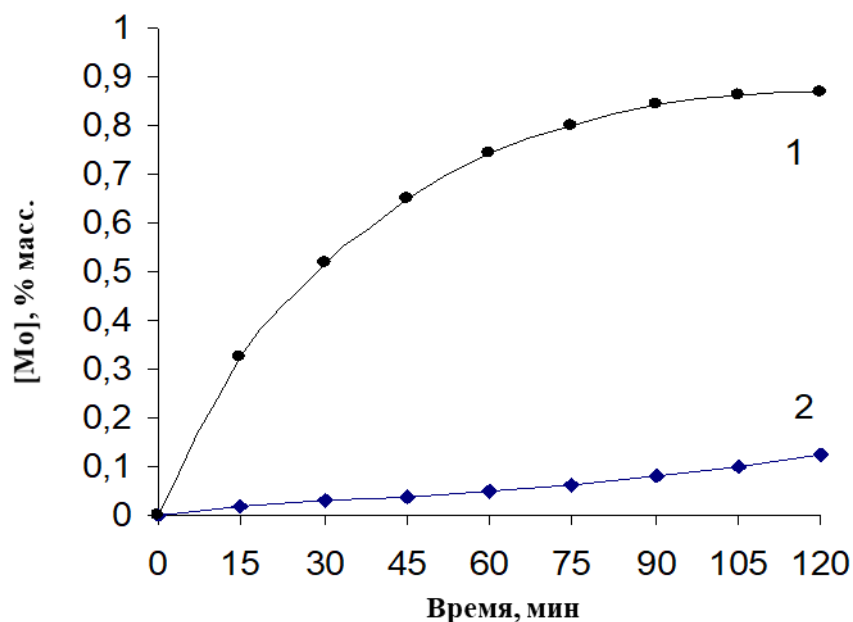


Рисунок 3.3 – Кинетические кривые накопления растворенного молибдена. Содержание воды в этаноле: 1 – 6,3 % масс., 2 – 0,8 % масс.

Как видно из полученных результатов содержание воды в этаноле оказывает существенное влияние на конверсию молибдена и гидропероксида

этилбензола, а также на концентрацию молибдена в катализаторном растворе. Конверсия молибдена и ГПЭБ увеличиваются соответственно в 6,7 и 3,6 раза, а концентрация молибдена в катализаторном растворе в 7,2 раза при использовании в синтезе катализатора этанола с содержанием воды 6,3 % по сравнению с обезвоженным этанолом.

Определению оптимального количества воды в этаноле необходимого для достижения максимальной конверсии молибдена при синтезе катализатора эпоксидирования была посвящена следующая серия опытов. В экспериментах использовали обезвоженный этанол с добавками дистиллированной воды. Концентрацию воды в этаноле изменяли в пределах от 0,5 до 5 % масс. В таблице 3.2 приведены результаты данной серии опытов.

Таблица 3.2 – Влияние воды на процесс растворения молибденового порошка ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; загрузка $\text{Mo} = 7\text{ г/л}$; время реакции = 2 ч)

Катализатор (содержание воды в этаноле, % масс.)	Концентрация Mo в катализаторном растворе, % масс.	Конверсия Mo , %
1 (0,5)	0,44	55,35
2 (1,0)	0,62	77,44
3 (2,0)	0,78	85,70
4 (3,0)	0,86	≈ 100
5 (4,0)	0,85	≈ 100
6 (5,0)	0,86	≈ 100

Опытные данные показывают, что $\approx 100\text{ \%}$ -ую конверсию молибдена можно получить при использовании этанола с содержанием воды 3 % масс. и более.

Полученные образцы катализаторов были испытаны в реакции эпоксидирования октена-1 гидропероксидом этилбензола. Задача этих исследований состояла в определении влияния воды на селективность катализатора. Экспериментальные данные приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты эпоксидирования октена-1
(Т = 110 °С; октен-1:ГПЭБ = 6:1; [Мо] = 5·10⁻⁴ г-ат Мо/моль ГПЭБ;
τ = 60 мин)

Катализатор (содержание воды в этаноле, % масс.)	Концентрация Мо в катализаторном растворе, % масс	Конверсия ГПЭБ, %	Селектив- ность, %	Выход окиси октена-1, % масс.
1 (0,5)	0,44	93,10	82,82	77,00
2 (1,0)	0,62	91,80	84,07	77,10
3 (2,0)	0,78	90,60	85,90	78,00
4 (3,0)	0,86	90,10	82,65	74,40
5 (4,0)	0,85	89,00	80,80	72,20

Данные, полученные в ходе испытания катализаторов, свидетельствуют, что содержание воды в этаноле, использованном для приготовления катализатора, оказывает влияние на показатели процесса эпоксидирования. С увеличением концентрации воды в составе катализатора понижается конверсия гидропероксида, а показатель селективности реакции и выход целевого продукта на поданный гидропероксид имеют экстремальную зависимость. Максимальная селективность и выход достигаются в присутствии образца катализатора под номером 3, для приготовления которого использовался спирт с 2-х процентным содержанием воды.

Снижение конверсии ГПЭБ и показателей селективности и выхода с увеличением количества воды в этаноле выше 2 % масс., вероятно можно объяснить явлением конкурентного ингибирования. При большем количестве воды возможно образование комплекса Мо-Вода вместо активного комплекса Мо-ГПЭБ (рисунок 3.4).

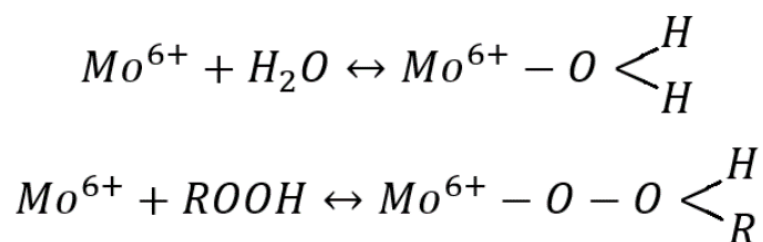


Рисунок 3.4 – Образование комплексов Мо-Вода и Мо-ГПЭБ

Следующая серия опытов была посвящена определению оптимального количества воды в составе реакционной массы растворения молибдена для получения катализатора эпоксицирования олефинов по кумольной технологии.

Поскольку реакция эпоксицирования олефинов гидропероксидом изопропилбензола (ГПИПБ) протекает с большей конверсией и селективностью в присутствии изопропанола (ИПС), представляло интерес приготовить катализатор путем растворения молибденового порошка в смеси ГПИПБ и изопропанола. Для приготовления катализатора использовали оксидат изопропилбензола с концентрацией гидропероксида 22 % масс. и изопропанол с содержанием воды 0,1 % масс. Концентрацию воды в изопропанолe варьировали от 0,1 до 5,0 % масс добавками дистиллированной воды в спирт.

В таблице 3.4 показано влияние добавок воды к ИПС на конверсию молибдена в процессе синтеза катализатора.

Таблица 3.4 – Влияние воды на процесс растворения молибденового порошка в смеси ГПИПБ-ИПС ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; загрузка $\text{Mo} = 7\text{ г/л}$; ГПИПБ:ИПС = 1:1 объемное; время реакции = 2 ч)

Катализатор (содержание воды в ИПС, % масс.)	Концентрация Mo в катализаторном растворе, % масс.	Конверсия Mo, %
1 (0,1)	0,13	14,2
2 (0,5)	0,44	51,0
3 (1,0)	0,47	56,9
4 (2,0)	0,57	68,7
5 (3,0)	0,66	79,5
6 (4,0)	0,68	82,1
7 (5,0)	0,71	83,0
4* (2,0)	0,88	100

*время реакции 4 часа

Эксперимент показал, что образец катализатора под номером 1, полученный на изопропанолe без добавок воды, имеет низкую концентрацию молибдена – 0,12 % масс. Как и в случае с этанолom низкое содержание воды

в изопропанолe ограничивает глубину превращения молибдена. Для повышения конверсии молибдена требуется дополнительные добавки воды.

Результаты данной серии опытов подтверждают вывод о том, что с увеличением содержания воды в реакционной смеси увеличивается количество растворенного молибдена. Однако при использовании ИПС конверсия молибдена в исследованных условиях не превышает 83 %. Для достижения 100 %-ой конверсии молибдена требуется увеличить время реакции до 4-х часов.

В таблицу 3.5 сведены результаты сравнительного эпоксиdирования октена-1 гидропероксидом изопропилбензола в присутствии образцов катализаторов, полученных с использованием ИПС с различным количеством воды.

Таблица 3.5 – Результаты эпоксиdирования октена-1 ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$; октен-1:ГПИПБ = 6:1; $\tau = 60$ мин; $[\text{ГПИПБ}]_0 = 22\text{ \% масс}$; $[\text{Mo}] = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат Мо/моль ГПИПБ; изопропанол:ГПИПБ= 1:1 мольное)

Катализатор (содержание воды в ИПС, % масс.)	Концентрация Мо в катализаторном растворе, % масс.	Конверсия ГПИПБ, %	Селективность, %	Выход окси октена-1, % масс.
1 (0,1)	0,13	90,6	76,1	68,8
2 (0,5)	0,44	90,1	76,8	69,3
3 (1,0)	0,47	89,4	78,8	70,4
4 (2,0)	0,57	91,6	82,3	75,6
5 (3,0)	0,66	91,2	81,1	73,9
6 (4,0)	0,68	87,8	84,6	74,3

Из приведенных в таблице данных следует, что для достижения наибольшей эффективности каталитического действия содержание воды в ИПС, использованном для синтеза катализатора, должно быть от 2 до 4 процентов.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что вода оказывает существенное влияние на конверсию молибдена при синтезе катализатора и способствует улучшению селективности процесса эпоксидирования.

3.2 Влияние воды на растворимость молибдена при синтезе катализатора эпоксидирования

Авторами работы [104] установлено, что комплексный молибденовый катализатор, полученный растворением порошка металлического молибдена в смеси этанола и оксидата этилбензола, содержит соединение молибдена, представляющее собой молибденовую синь.

Для выяснения причин образования молибденовой сини была проведена следующая серия опытов, в которой определялось влияние продуктов распада гидропероксида на процесс образования Мо-сини на поверхности металлического молибдена.

Опыты проводились при комнатной температуре и состояли в следующем. К порошку металлического молибдена, помещенному в чашку Петри, приливали МФК, АФ и воду по отдельности и в различном сочетании друг с другом, а также в сочетании с гидропероксидом. Время контакта во всех опытах составляло 90 минут. Экспериментально установлено, что молибденовая синь образуется только в том случае, когда к порошку металлического молибдена, смоченному водой, добавляется укрепленный оксидат этилбензола с 27 %-ным содержанием ГПЭБ. Варианты смешения реагентов приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Варианты смешения реагентов ($T = 23^{\circ}\text{C}$; $\tau = 90$ мин.)

п/п	Варианты смешения					Образование молибденовой сини
	Метил-фенил-кабинол	Ацето-фенон	H_2O	Оксидат этилбензола (25 % ГПЭБ)	*ПММ	
1				+	+	Не образуется
2	+				+	Не образуется
3	+		+		+	Не образуется
4	+			+	+	Не образуется
5		+			+	Не образуется
6		+	+		+	Не образуется
7		+		+	+	Не образуется
8			+		+	Не образуется
9			+	+	+	Образуется

* ПММ – порошок металлического молибдена

3.3 Влияние воды на активность молибденового катализатора

Влияние воды на активность катализатора проверяли на примере реакции разложения гидропероксида этилбензола.

Опыты проводились при комнатной температуре и состояли в следующем. К порошку металлического молибдена, помещенному в чашку Петри, приливали дистиллированную воду в количестве достаточном для смачивания поверхности молибденового порошка, затем добавляли оксидат этилбензола, содержащий 27 % масс. гидропероксида этилбензола. Мольное соотношение $\text{Mo}:\text{H}_2\text{O}:\text{ГПЭБ}$ составило 0,5:1:0,1. Время контакта 90 минут. При добавлении укрепленного оксидата этилбензола к смоченному водой молибденовому порошку поверхность металла покрывается молибденовой синью (рисунок 3.5) и начинается разложение гидропероксида.



Рисунок 3.5 – Внешний вид образца, состоящей из ГПЭБ, Мо и воды

После полного разложения пероксида в систему вводили новую его порцию взамен разложившейся, предварительно слив предыдущую.

На рисунке 3.6 приведены кинетические кривые разложения гидропероксида этилбензола.

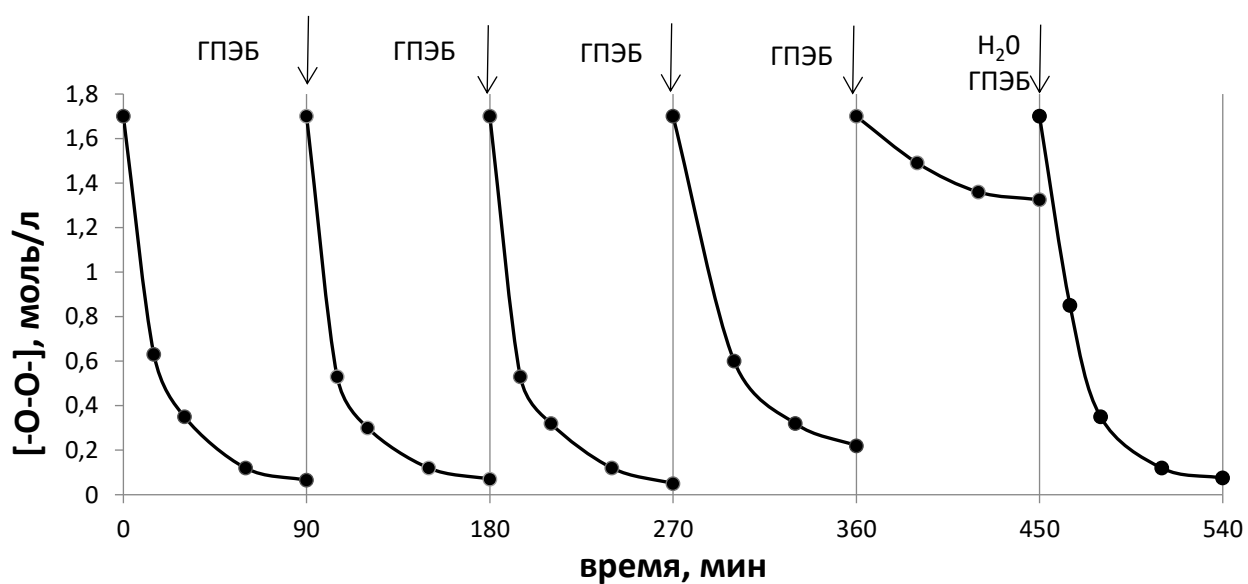


Рисунок 3.6 – Разложение гидропероксида этилбензола
 $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, Мольное соотношение $\text{Mo}:\text{H}_2\text{O}:\text{ГПЭБ} = 0,5:1:0,1$.

Кинетические кривые показывают, что каталитическая активность молибденовой сини сохраняется в первых трех циклах разложения. Далее катализатор начинает терять активность, и реакция замедляется. Снижение активности катализатора совпадает с изменением окраски молибденовой сини. К четвертому циклу разложения катализатор приобретает черную окраску. К пятому циклу разложения катализатор теряет свою активность.

Наблюдаемая в опытах зависимость между падением скорости распада и переходом Мо-сини в неактивную форму привела нас к выводу о том, что снижение скорости распада связано с изменением структуры катализатора. Согласно литературным данным, черную окраску молибденовая синь приобретает при потере молекул воды в гидратной оболочке.

Если предположить, что дезактивация катализатора произошла из-за изменения гидратного окружения молибденовой сини вследствие потери воды, то активность катализатора распада гидропероксида должна восстановиться при добавлении воды. Это предположение было подтверждено опытом: новая порция воды, внесенная в систему, привела к восстановлению каталитической активности. После ввода воды распад протекал как в первые 3 цикла.

Таким образом, экспериментально установлено, что вода играет важную роль в процессе образования молибденовой сини и необходима для поддержания активности катализатора.

3.4 Предполагаемый механизм растворения металлического молибдена при синтезе катализатора

На основании полученных экспериментальных и литературных данных нами сделано предположение о возможном механизме растворения молибдена при синтезе комплексного молибденового катализатора. Мы предположили, что растворение порошка молибдена происходит через стадию образования молибденовой сини на поверхности молибденового порошка.

Основываясь на литературных данных, а также наблюдая за результатами проведенных экспериментов, можно сделать вывод, что молибден в катализаторном растворе процесса эпоксицирования олефинов существует в виде ассоциата: молибденовая синь– H_2O – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

На первом этапе исследовалось образование молибденовой сини в водном растворе: к порошку молибдена добавили воду. Через 30 минут слой воды над поверхностью молибдена окрасился в синий цвет. Смесь перемешали, и водный раствор молибдена слили с поверхности порошка. Порошок промыли водой от остаточного количества растворенного молибдена и вновь залили свежей порцией воды. При этом повторного окрашивания воды в синий цвет не наблюдалось. Этот факт свидетельствует о том, что поверхность молибдена перед повторным добавлением воды была освобождена от оксидной пленки. Результат данного эксперимента косвенно подтвердил наличие окисной пленки на поверхности металлического молибдена.

Более точное подтверждение о наличии оксидов на поверхности молибденового порошка было получено в результате сравнительного анализа 2-х образцов порошкообразного металлического молибдена, используемых при синтезе катализатора и MoO_3 методом РЭМ-ЭДАР в аналитико-технологическом сертифицированном испытательном центре г. Казани. Результаты анализа приведены в Приложении 2.

Для получения сведений о реакциях, протекающих при синтезе комплексного молибденового катализатора, был проведен следующий эксперимент. Смесь, составленную из этанола, окисленного этилбензола и молибденового порошка, перемешали и при комнатной температуре наблюдали за происходящими изменениями в растворе (рисунок 3.7).

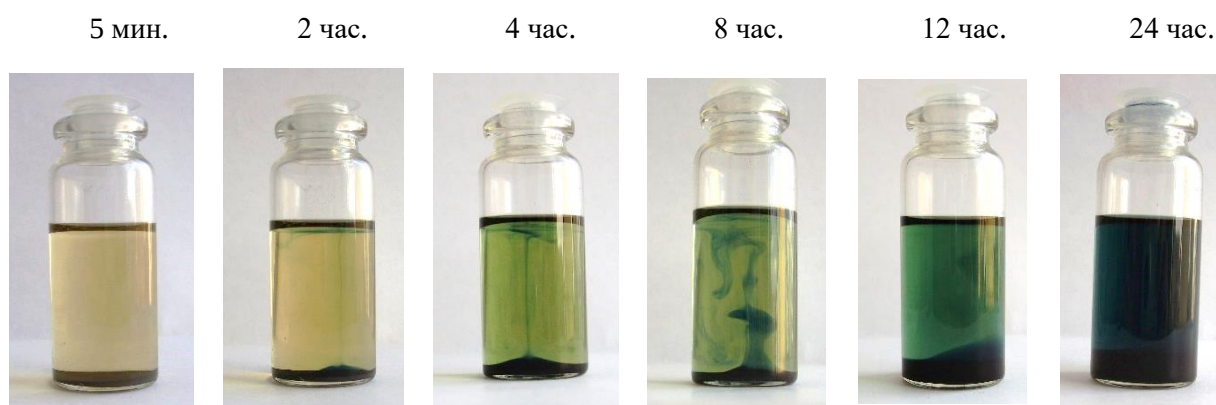
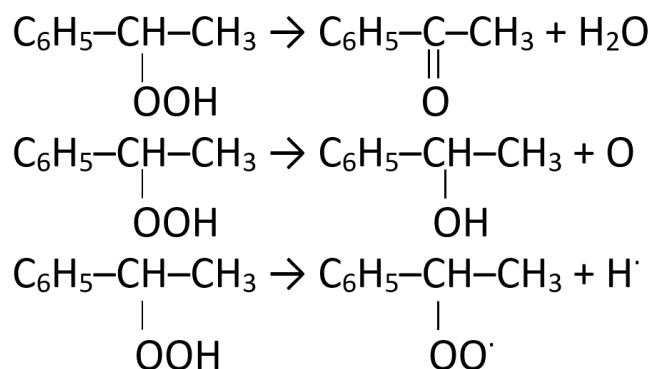


Рисунок 3.7 – Образование молибденовой сини

Через 2 часа поверхность металлического молибдена окрасилась в синий цвет в результате образования молибденовой сини, как и в предыдущем эксперименте. Далее Мо-синь переходит в реакционный объем, поскольку хорошо растворима в этаноле.

С учетом сведений, полученных в экспериментах, нами сделано предположительное описание механизма растворения молибдена при синтезе катализатора.

В начальный период реакция идет на поверхности металла: триоксид молибдена реагирует с водой, находящейся в реакционной смеси образуя гидрат триоксида молибдена - молибденовую кислоту. Последняя восстанавливается до молибденовой сини, восстановителем служит металлический молибден, Мо-синь растворяется в этаноле и выходит в объем, реагирует с ГПЭБ, разлагая его до МФК и атомарного кислорода, ацетофенона и воды и пероксидных радикалов. Реакции распада гидропероксида:



Молибден, освобожденный от окисной пленки, вновь окисляется до триоксида молибдена атомарным кислородом и пероксидными радикалами и цикл замыкается.

На рисунке 3.8 приведена схема предположительного механизма растворения молибдена при синтезе катализатора.

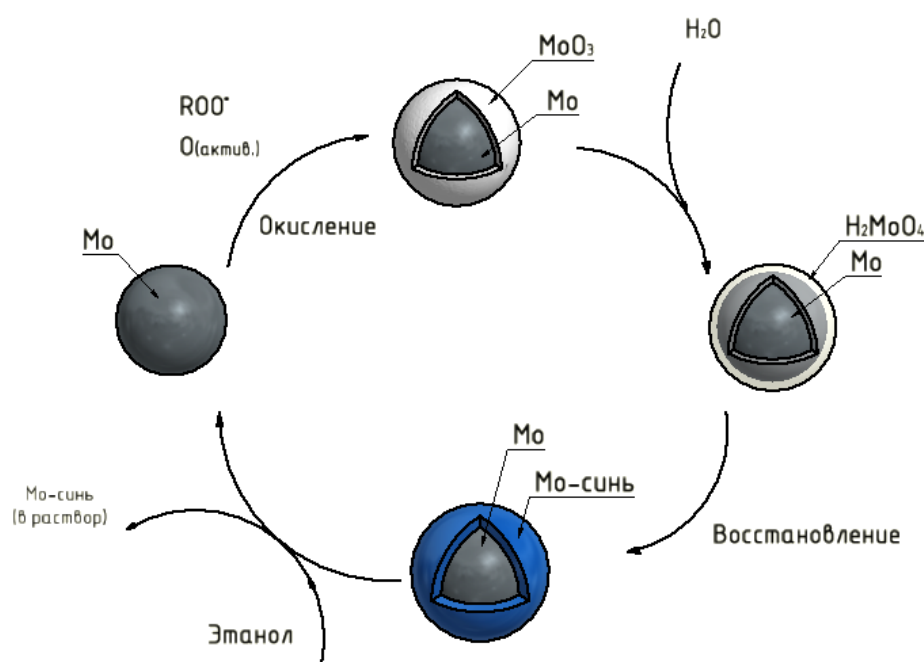


Рисунок 3.8 – Механизм протекания реакций на поверхности металлического молибдена

Эксперименты показали, что триоксид молибдена может восстанавливаться до молибденовой сини на поверхности металлического молибдена. Этот факт был использован для разработки нового способа

получения катализатора эпоксидирования олефинов. Способ приготовления заключался в следующем. Из порошка металлического молибдена и триоксида молибдена готовили суспензию в этаноле или изопропаноле. В экспериментах использовали этанол и изопропанол с содержанием воды 5 % масс. и 0,05 % масс. соответственно. Процесс восстановления MoO_3 вели при комнатной температуре и кратковременном перемешивании перед анализом на содержание молибдена. Когда концентрация молибдена в растворе достигала 1,6-1,7 % масс. спиртовой раствор сливали с поверхности твердой фазы и заливали новой порцией спирта.

На рисунке 3.9 приведены кинетические кривые изменения концентрации молибдена в этанольном растворе. Они показывают зависимость изменения концентрации молибдена в растворе от первого и повторных вводов этанола.

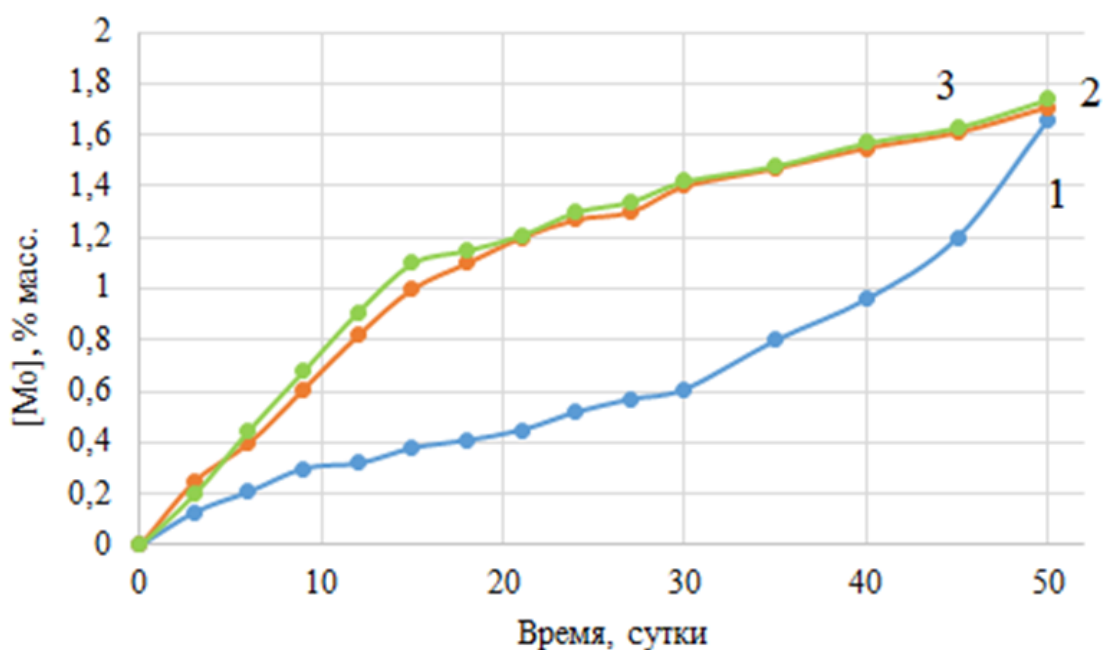


Рисунок 3.9 – Изменение концентрации молибдена в растворе от кратности обновления реакционной смеси ($\text{Mo}:\text{MoO}_3:\text{этанол} = 1:1:8$ (масс.), $T = 23\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$)

1 – первый ввод этанола, 2,3 – повторные вводы этанола

Из рисунка видно, что смесь молибденового порошка и триоксида молибдена может быть использована многократно. Установлено,

что скорость восстановления MoO_3 до молибденовой сини при повторных вводах этанола несколько выше, чем при начальной загрузке реагентов.

Попытки ускорить реакцию восстановления молибденового ангидрида добавками уксусной кислоты оказались безуспешными (рисунок 3.10). Хотя известно, что в присутствии кислот реакция восстановления молибдатов до Мо-сини ускоряется.

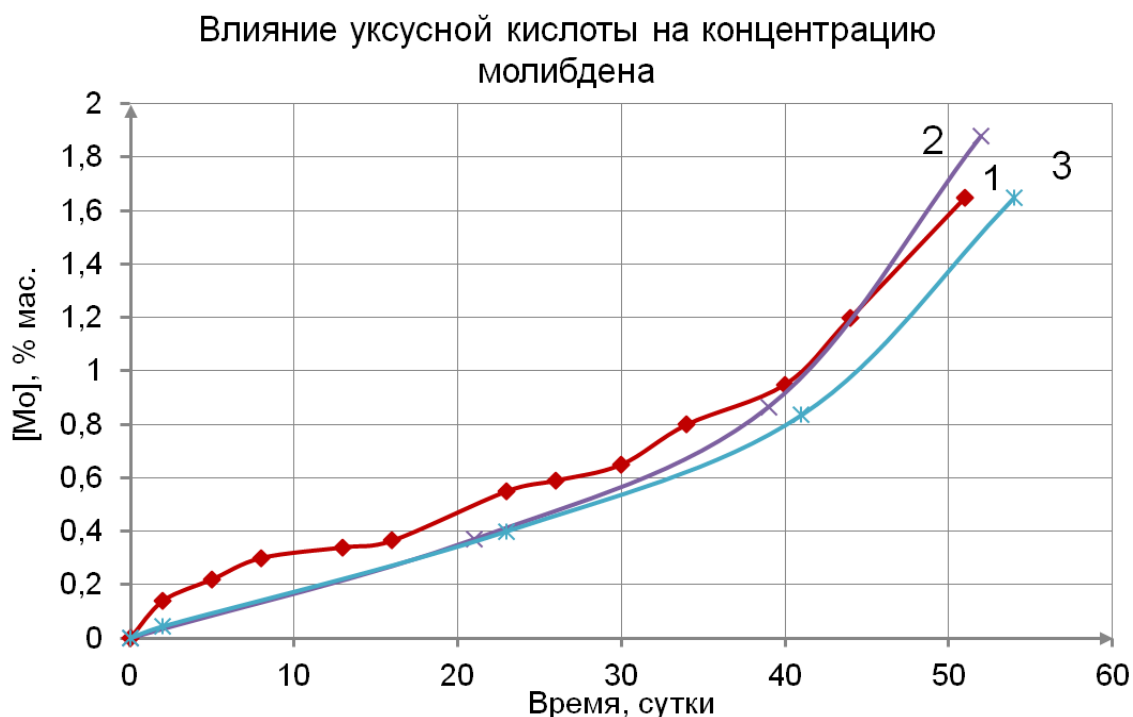


Рисунок 3.10 – Влияние уксусной кислоты на концентрацию молибдена
 $\text{Mo}:\text{MoO}_3:\text{этанол} = 1:1:8$ (массовое), $T = 23-25^\circ\text{C}$
 1 – ВМКЭ без добавки, 2 – 0,05 % масс. CH_3COOH , 3 – 0,1 % масс. CH_3COOH

На рисунке 3.11 показано влияние природы спирта на концентрацию молибдена в растворе. При замене этанола на изопропанол реакция практически не идет (кривая 1). Вероятно, это можно объяснить отсутствием достаточного количества воды в изопропанол. По данным хроматографического анализа содержание воды в спирте составило 0,05 % масс. С увеличением содержания воды в спирте до 2-х процентов реакция ускорилась, но незначительно. Скорость накопления молибдена в растворе в присутствии этанола по сравнению с изопропанолом выше в 5 раз. Возможно,

и то, что важную роль здесь играет лучшая растворимость молибденовой сини в этаноле.

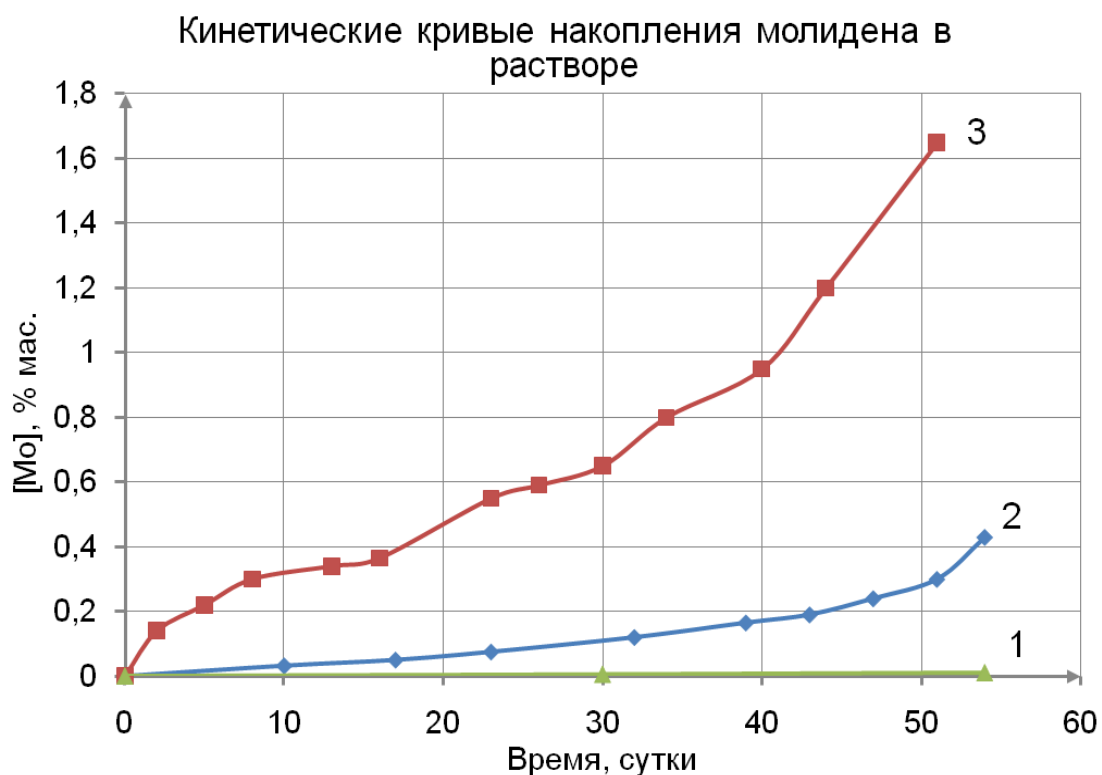


Рисунок 3.11 – Кинетические кривые накопления молибдена в растворе
 $\text{Mo}:\text{MoO}_3:\text{изопропанол} = 1:1:8$ (массовое), $T = 23-25\text{ }^{\circ}\text{C}$
 1 – изопропанол, 2 – изопропанол с добавкой воды 2 % масс., 3 – этанол

Таким образом, эксперимент показал, что максимальная концентрация молибдена в растворе достигается при проведении процесса в среде этанола.

В ходе исследования нами были предприняты попытки ускорения процесса за счет повышения температуры реакции, перемешивания реакционной среды, но существенного ускорения процесса на данном этапе мы не достигли. Поэтому вопрос интенсификации реакции станет предметом дальнейших исследований.

В ходе работы была проведена серия экспериментов по определению каталитических свойств, полученных молибденсодержащих растворов.

Спиртовым растворам молибденовой сини, полученным восстановлением MoO_3 , присвоили название восстановленный молибденовый

катализатор (ВМК) и в зависимости от использованного растворителя этанола или изопропанола – ВМКЭ или ВМКИ.

Исследовано влияние концентрации молибдена, природы спирта в катализаторном растворе и кратности обновления реакционной среды.

Результаты этой серии представлены ниже.

Данные таблицы 3.7 свидетельствуют, что максимальная селективность и выход целевого продукта достигаются в присутствии катализатора с максимальной концентрацией молибдена в катализаторе – 1,65 %.

Таблица 3.7 – Влияние концентрации молибдена в катализаторе на эпексидирование октена-1 ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$; октен-1:ГПЭБ = 6:1; $[\text{Mo}] = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат Мо/моль ГПЭБ; $\tau = 60$ мин)

Катализатор	Концентрация Мо в катализаторном растворе, % масс.	Конверсия ГПЭБ, %	Селективность, %	$[\text{ГПЭБ}]_{\text{ост}}$, % масс.	Содержание окиси октена-1 в эпексидате, % масс.	Выход окиси октена-1, % масс.
ВМКЭ	0,59	89,51	84,10	1,13	6,823	75,28
ВМКЭ	0,65	90,83	82,14	0,99	6,773	74,61
ВМКЭ	0,95	95,56	78,27	0,48	6,795	74,79
ВМКЭ	1,65	91,03	87,25	0,97	7,225	79,43

Катализаторы с первым и повторным вводом этанола (ВМКЭ*) при эпексидировании октена-1 проявляют одинаковую активность и селективность (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Техничко-экономические показатели эпексидирования октена-1 ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$; октен-1:ГПЭБ = 6:1; $[\text{Mo}] = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат Мо/моль ГПЭБ; $\tau = 60$ мин)

Катализатор	Концентрация Мо в катализаторном растворе, % масс.	Конверсия ГПЭБ, %	Селективность, %	$[\text{ГПЭБ}]_{\text{ост}}$, % масс.	Содержание окиси октена-1 в эпексидате, % масс.	Выход окиси октена-1, % масс.
ВМКЭ	1,65	91,03	87,25	0,97	7,225	79,43
ВМКЭ*	1,37	90,53	86,25	1,04	7,077	78,09

Представляло интерес сравнить эффективность действия полученного нами катализатора ВМКЭ с комплексным молибденовым катализатором,

используемым в промышленном процессе получения окиси пропилена. Сравнительное эпокси́дирование показало, что оба катализатора обладают практически одинаковой каталитической активностью и селективностью в эпокси́дировании октена-1 (таблица 3.9). Подтверждению этому служат и кинетические кривые накопления окиси октена-1 и расходования ГПЭБ (рисунки 3.12 и 3.13), согласно графику расходования ГПЭБ порядок реакции равен 2, а константа скорости $0,364 \text{ моль/л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Таблица 3.9 – Результаты сравнительного эпокси́дирования октена-1 ($T = 110 \text{ }^{\circ}\text{C}$; октен-1:ГПЭБ = 6:1; $[\text{Mo}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ г-ат Мо/моль ГПЭБ}$; $\tau = 60 \text{ мин}$)

Катализатор	Концентрация Мо в катализаторном растворе, % масс.	Конверсия ГПЭБ, %	Селективность, %	$[\text{ГПЭБ}]_{\text{ост}}$, % масс.	Содержание окиси октена-1 в эпоксидате, % масс.	Выход окиси октена-1, % масс.
ВМКЭ	0,55	92,93	78,59	0,87	7,22	79,43
КМК	0,54	91,30	78,20	1,05	7,04	77,66

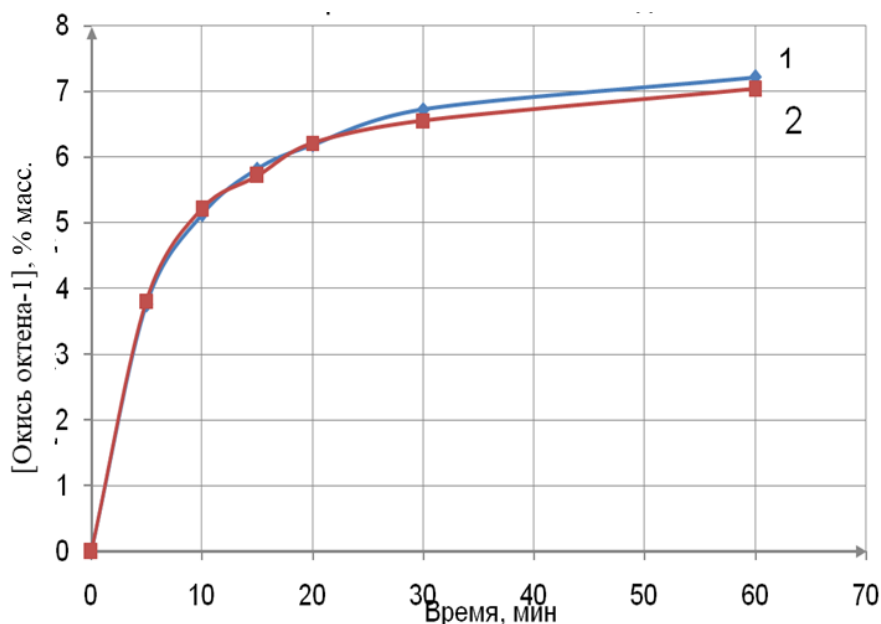


Рисунок 3.12 – Кинетические кривые накопления окиси октена-1 ($T = 110 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1 \text{ ч}$): 1 – ВМКЭ; 2 – КМК

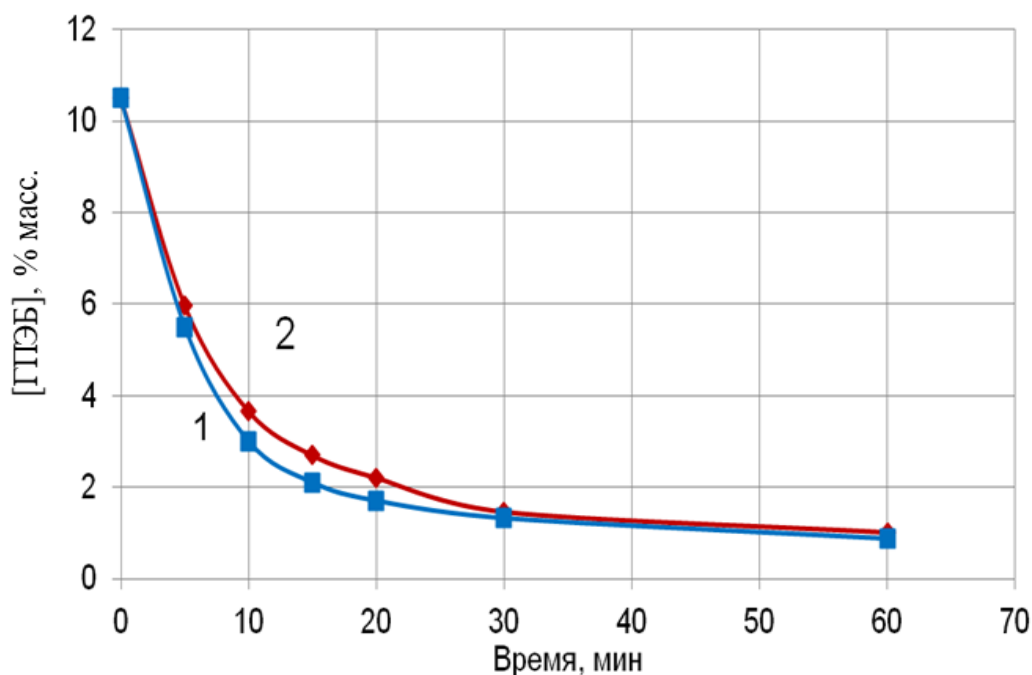


Рисунок 3.13 – Кинетические кривые расходования ГПЭБ при эпексидировании октена-1 ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$): 1 – ВМКЭ; 2 – КМК

Завершающим экспериментом данного этапа наших исследований было проведение эпексидирования пропилена ГПЭБ. В качестве катализаторов испытаны восстановленные катализаторы и КМК.

Как видно из экспериментальных данных (таблица 3.10) восстановленные катализаторы существенно уступают КМК по конверсии, а по селективности обеспечивают лучшие показатели по сравнению с промышленным катализатором. При этом выход окиси пропилена на ВМКЭ и КМК имеют близкие значения.

Таблица 3.10 – Техничко-экономические показатели эпексидирования пропилена ($T = 110^{\circ}\text{C}$; пропилен:ГПЭБ = 6:1; $[\text{Mo}] = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат Мо/моль ГПЭБ; $\tau = 60$ мин)

Катализатор	Концентрация Мо в катализаторном растворе, % масс.	Конверсия ГПЭБ, %	Селективность, %	[ГПЭБ] _{ост} , % масс.	Содержание окиси пропилена в эпексидате, % масс.	Выход окиси пропилена, % масс.
ВМКЭ	0,55	89,81	89,41	1,89	6,13	74,35
КМК	0,54	97,48	83,50	0,46	6,47	75,91

3.5 Изучение стабильности полученных каталитических систем

Как уже отмечалось повышение стабильности при хранении КМК является актуальной задачей химической промышленности. В связи с этим, был проведен ряд опытов, направленных на оценку стабильности ВМКЭ в зависимости от продолжительности хранения. После достижения концентрации растворенного молибдена 0,55 % масс. спиртовой раствор слили и поместили в герметичную емкости на 30 суток, отбирая пробы на анализ через определенные промежутки времени. Результаты опытов по определению стабильности ВМКЭ во времени представлены на рисунке 3.14.

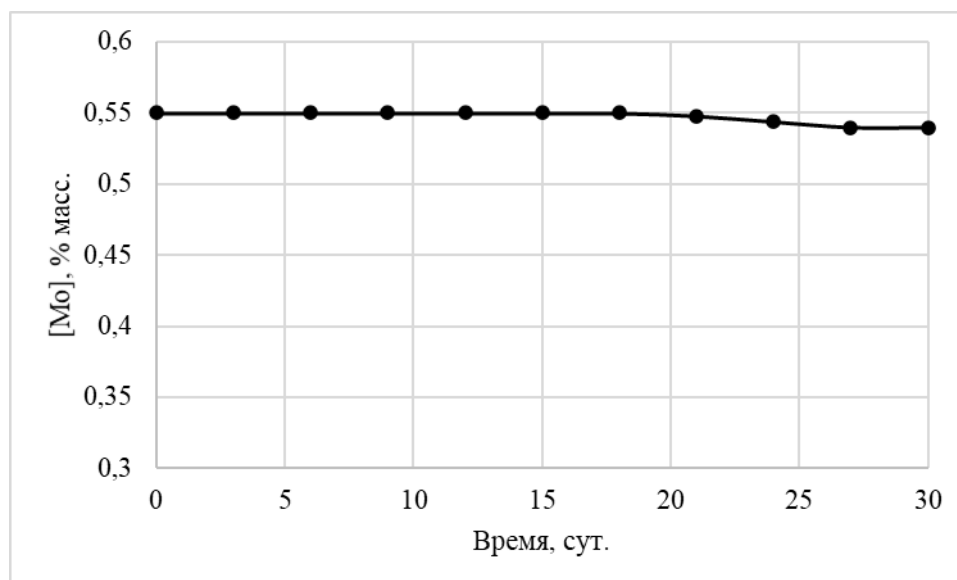


Рисунок 3.14 – Изменение концентрации молибдена в ВМКЭ во времени, (T = 23 °C)

Известно [25], что изменение концентрации молибдена в КМК во времени имеет экстремальную зависимость. Из проведенных исследований следует, что уменьшение содержания молибдена связано с выпадением его в осадок в виде мазеобразной массы синего цвета.

При исследовании ВМКЭ выпадение осадка не наблюдалось, что позволяет говорить об устойчивости полученной каталитической системы в течение продолжительного времени.

Так как продолжительность хранения оказывает влияние на эффективность катализатора, было исследовано влияние продолжительности хранения ВМКЭ на селективность и выход целевого продукта в процессе эпоксидирования октена-1 (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Показатели реакции эпоксидирования октена – 1 ГПЭБ (Т = 110°C, октен:ГПЭБ = 2:1, [Mo] = $5 \cdot 10^{-4}$ г-ат Мо/моль ГПЭБ, τ = 90 мин)

Срок хранения ВМКЭ, сутки	Концентрация Мо в катализаторном растворе, % масс.	Конверсия ГПЭБ, %	Селективность, %	Содержание окиси пропилена в эпоксидате, % масс.
Свежеприготовленный	0,55	92,93	78,59	7,22
15	0,55	91,37	78,10	7,01
30	0,54	90,29	78,32	7,14

Результаты сравнительного эпоксидирования октена-1 с использованием катализаторов с различным сроком хранения позволяет говорить о сохранении первоначальной эффективности восстановленных молибденовых катализаторов на этаноле в период хранения, а также о постоянстве их состава и свойств.

ГЛАВА 4 РЕСУРСНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ СТОЧНЫХ ВОД

В процессе совместного получения стирола и окиси пропилена (СОП) на ПАО «Нижекамскнефтехим» образуется несколько локальных сточных вод на отдельных стадиях производства, которые в составе общего производственного потока поступают на термическое обезвреживание. Существенным недостатком данного метода утилизации является безвозвратная потеря ценных органических и неорганических веществ, содержащихся в сточных водах.

Современные концепции обращения с отходами, как правило, базируются на максимальном использовании ресурсного потенциала компонентов, входящих в состав отходов.

Ресурсоценным отходом производства СОП, привлекательным в плане возможной утилизации ценных компонентов, являются высококонцентрированные сточные воды со стадии эпоксидирования пропилена. Он относится к категории «неиспользуемых» отходов, поскольку в настоящее время не перерабатывается для получения промышленной или другой продукции, но обладает потенциальной возможностью потребления в качестве вторичного материального ресурса. В связи с этим проблема переработки и утилизации данных сточных вод представляется весьма актуальной экологической и экономической задачей.

Фактором, позволяющим прогнозировать эффективность использования отходов как вторичных материальных ресурсов, является содержание в них отдельных компонентов отхода. Зная компонентный состав, можно оценить их ресурсный (материальный) потенциал и обосновать применение тех или иных технологий утилизации данного отхода.

Исследованию состава примесей сточных вод стадии эпоксидирования пропилена посвящена работа [105], в которой с помощью методов инструментального анализа (кондуктометрическое и потенциометрическое титрование) определено содержание свободной щелочи и натриевых солей

органических кислот и фенолов. Спектрофотометрически определено содержание молибдена [106].

4.1 Выделение молибдена из сточных вод стадии эпексидирования

Молибден – дорогостоящий и дефицитный металл. Поиск метода извлечения молибдена из промышленного отхода становится особенно актуальным в связи с дефицитом, его высокой стоимостью и ужесточением требований по экологии. Поэтому нами была предпринята попытка найти новый способ извлечения молибдена из сточных вод стадии эпексидирования [106].

Исследуемая сточная вода образуется в результате нейтрализации тяжелого эпексидата водным раствором гидроксида натрия в количестве $1,6 \div 1,9$ т/ч. Он содержит вещества, получаемые на стадиях окисления этилбензола и эпексидирования пропилена, отработанный молибденовый катализатор, а также продукты реакций полимеризации и конденсации. Это жидкость тёмно-коричневого цвета, со специфическим запахом, с $\text{pH } 11,5 \div 12,5$ и плотностью $1,1 \div 1,2$ г/см³, содержащая в своем составе растворенные органические и неорганические примеси, которые находятся как в молекулярно-растворенном, так и в диссоциированном на ионы состоянии. Содержание молибдена в данной сточной воде составляет 0,1-0,3 % масс.

В связи с использованием триоксида молибдена для приготовления катализатора эпексидирования нами исследована возможность получения MoO_3 путем переработки сточных вод стадии эпексидирования производства СОП.

В качестве объекта исследования использовали реальный образец сточных вод с показателями ХПК = 734 г/л и $\text{pH} = 12,1$, плотностью 1,1697 г/см³ и содержанием молибдена 0,23 % масс.

Предварительно сточную воду разделили на фазы – органическую и водную путем подкисления. Для четкого разделения фаз кислотную обработку проводили концентрированной серной кислотой (ГОСТ 4204-77) в делительной воронке, снабженной механическим перемешивающим устройством [106]

Сопоставимые результаты по количеству органических соединений, извлекаемых из отхода получены нами также в случае использования менее концентрированных растворов серной кислоты (2-3 N). Однако следует отметить, что полнота и четкость разделения на концентрированной серной кислоте достигались за более короткий период отстаивания, чем в случае разбавленных растворов кислот. Продолжительность отстаивания при использовании разбавленной серной кислоты увеличивалась в 2÷3 раза.

При подкислении сточных вод до $\text{pH} = 2$ кислота реагирует со всеми находящимися в отходе соединениями натрия, в том числе и с органическими натриевыми солями с образованием соответствующих органических кислот и фенолов. Кислая среда существенно снижает растворимость углеводов в воде, а достаточно большой градиент между плотностями водной ($1,25 \text{ г/см}^3$) и органической фаз ($1,08 \text{ г/см}^3$) облегчает их разделение.

Положительным в случае применения концентрированной серной кислоты является и то, что в результате взаимодействия с соединениями натрия образуется сульфат натрия с высокой концентрацией. Наличие большого количества соли в водном растворе уменьшает взаимную растворимость органических соединений и воды. Электролит участвует в высаливании органических соединений из водной среды и воды из органической фазы. Ионы SO_4^{2-} , Na^+ укрепляют структуру воды и приводят к высаливанию неэлектролитов из водного раствора.

Кислая среда существенно снижает растворимость углеводов в воде, а разница между плотностями водной и органической фаз облегчает их разделение.

Глубину подкисления, обеспечивающую полноту выделения

растворенных органических примесей из воды, определили потенциометрическим титрованием пробы щелочных сточных вод. Оптимальное значение pH составило 2 единицы [106].

Материальный баланс процесса обработки сточных вод серной кислотой приведен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Материальный баланс разделения сточных вод на фазы подкислением

Приход			Расход		
Потоки	г	% масс.	Потоки	г	% масс.
1. Щелочной отход: в т.ч. Мо	358,42 0,82	87,69 0,2	1. Органическая фаза	158,80	38,85
2. Серная кислота (95% масс):	50,30	12,31	2. Водная фаза, в т.ч. Мо	247,19 0,80	60,48 0,19
			3. Потери	2,73	0,67
ИТОГО:	408,72	100	ИТОГО:	408,72	100

После разделения сточных вод на фазы концентрация молибдена в водной фазе составила 0,32 % масс.

При выполнении экспериментов по разделению сточных вод стадии эпексидирования на водную и органическую фазы было сделано важное наблюдение, которое и легло в основу разработки метода извлечения молибдена.

При кислотной обработке сточных вод молибден вместе с хорошо растворимыми в воде органическими соединениями переходит в водную фазу. Если водную фазу оставить на длительное хранение, то по мере испарения воды в начале из нее выпадают кристаллы сульфата натрия, а затем поверхность соли окрашивается в синий цвет. Появление окраски свидетельствует об образовании молибденовой сини, которая представляет собой гидратированные оксиды молибдена. Из остатка после испарения воды

молибденовую синь можно извлечь путем растворения в органическом растворителе.

Процесс упаривания водной фазы проводили в выпарной чашке на водяной бане при 70 °С до достижения постоянной массы остатка. Остаток после выпаривания был окрашен в темно-синий цвет, имел массу 84,3 г и содержал 0,95 % масс. молибдена в пересчете на металл. Вид остатка после выпаривания водной фазы приведен на рисунке 4.1.

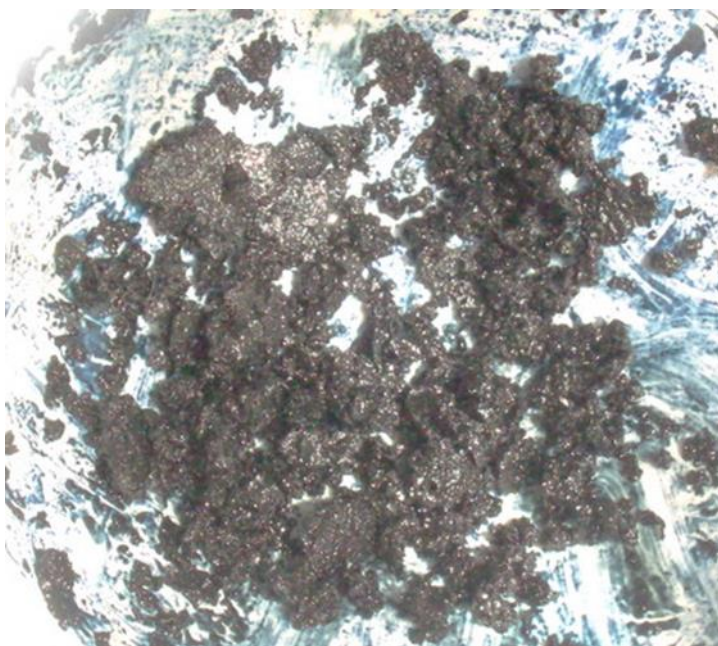


Рисунок 4.1 – Остаток после выпаривания водной фазы

Для извлечения молибдена из остатка выпаривания была поставлена серия экспериментов по подбору растворителя. При выборе растворителя учитывали то, что он должен отвечать следующим требованиям: во-первых, не должен растворять сульфат натрия; во-вторых, хорошо растворять молибденовую синь.

В качестве растворителей были опробованы ледяная уксусная кислота, пропионовая кислота, диэтиловый эфир, ацетилацетон, диоксан, циклогексанон, метилэтилкетон, ацетофеноновая фракция. Извлечение молибдена изучали при комнатной температуре и соотношении

молибденсодержащий остаток – растворитель равном 1:3 (масс.). За максимальную степень извлечения приняли степень извлечения молибдена водой, поскольку молибденовая синь полностью растворяется в воде. Степень извлечения определяли по концентрации молибдена в растворителях (по методике, описанной в п. 2.4.2.)

Экспериментами установлено, что максимальная степень извлечения молибдена достигается в опытах с уксусной кислотой, циклогексаном, метилэтилкетон и ацетофеноновой фракцией (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Степень извлечения молибдена растворителями.

Растворитель	Степень извлечения Мо, %
Ледяная уксусная кислота	94
Пропионовая кислота	61
Диэтиловый эфир	36
Ацетилацетон	39
Бутиловый спирт	56
Диоксан	62
Циклогексанон	96
Метилэтилкетон	97
Ацетофеноновая фракция	90
Вода	100

Учитывая разную температуру кипения использованных растворителей: метилэтилкетон – 79,64 °С, уксусная кислота – 118 °С, циклогексанон – 155,6 °С и ацетофенона – 202 °С в целях снижения энергозатрат на перегонку в качестве растворителя для извлечения молибдена из остатка выпаривания был выбран метилэтилкетон.

Анализ растворов молибденовой сини в метилэтилкетоне показал, что наряду с молибденом раствор содержит пропиленгликоль, фенол, органические кислоты, серную кислоту.

Для получения чистого соединения молибдена опробована методика, включающая следующие стадии:

1. Отгонка растворителя с получением молибденового концентрата;
2. Термическая обработка молибденового концентрата при 600 °С с образованием молибденового ангидрида MoO_3 .

После отгонки растворителя получен концентрат молибденовой сини в количестве 2,54 г с содержанием молибдена 30,5 % масс. Термическая обработка концентрата проводилась в два этапа. Вначале тигель грели на электрической плитке с переменным температурным режимом до завершения, затем обработка в муфельной печи до постоянного веса тигля с пробой.

Расчеты показали, что из 358,4 г сточных вод получилось 1,15 г MoO_3 или из 1 тонны сточных вод можно получить 2,8 кг MoO_3 .

4.2 Оценка ресурсного потенциала сточных вод стадии эпоксидирования

Цель данного этапа исследования – определение содержания органических компонентов сточных вод, отводимого со стадии эпоксидирования пропилена, которые потенциально могут быть полезным и ценным сырьем для производства СОП.

Определение ресурсной ценности объекта исследования с использованием известных методов анализа (хроматографические, спектральные и др.) не представляется возможным из-за сложности состава примесей, включающих как органические, так и неорганические соединения [106].

Для выделения ценных компонентов в технологии очистки сточных вод применяют регенеративные методы, такие как ионный обмен, электродиализ, экстракция, сорбция, флотация, испарение, перегонка [107]. Однако, в случае исследуемых сточных вод, не все из перечисленных методов пригодны для этой цели; более того, пригоден лишь один способ – перегонка методом ректификации.

Учитывая возможность разрушения органических соединений под действием высокой температуры или взаимодействий между ними,

дистилляцию вели при остаточном давлении 15 мм рт. ст.

Предварительными опытами установлено, что температурный интервал отгонки светлых углеводородов находится в диапазоне 20÷135 °С. При более высоких температурах (выше 135 °С) происходит окрашивание дистиллята в коричневый цвет из-за появления в нем продуктов уплотнения и протекания процесса разложения термически неустойчивых соединений, содержащихся в сточных водах.

Для оценки потенциала светлых углеводородов в органической фазе составлен материальный баланс дистилляции и выполнен хроматографический анализ состава фракций дистиллята. Были отобраны три фракции дистиллята с температурами кипения: 1-я фракция – 20÷35 °С, 2-я фракция – 35÷100 °С и 3-я фракция – 100÷135 °С.

В таблице 4.3 приведены данные материального баланса вакуумной перегонки органической фазы. Согласно данным таблицы около 25 % светлых углеводородов приходится на 3-ю фракцию. Вторая фракция содержит около 15 % светлых углеводородов и меньше всего их в первой фракции – 4 %.

Таблица 4.3 – Материальный баланс перегонки органической фазы щелочного отхода

Приход			Расход		
Потоки	г	% масс.	Потоки	г	% масс.
1.Органическая фаза щелочных сточных вод	158,8	100	1-я фр-я дистиллята, в том числе:	23,3	14,69
			а) органическая фаза	6,4	4,05
			б) водная фаза	16,9	10,64
			2-я фракция	24,3	15,30
			3-я фракция	39,6	24,86
			Кубовый остаток	65,7	41,39
			Потери	5,9	3,76
ИТОГО:	158,8	100	ИТОГО:	158,8	100

По данным хроматографического анализа основными компонентами во фракциях являются: в 1-й фракции – этилбензол 92 %, во 2-й фракции –

метилфенилкарбинол 28,7 % и фенол 41,9 %, в 3-й фракции – метилфенилкарбинол 42,9 % и фенол 28,6 %.

Ориентировочный расчет, выполненный на основании данных материального баланса, показал, что из 1 тонны органической фазы щелочного отхода может быть получено 440 кг светлых углеводородов, включая 150 кг метилфенилкарбинола, 135 кг фенола, 36 кг этилбензола, 40 кг ацетофенона и 79 кг смеси органических соединений, включающей пропиленгликоль, муравьиную и уксусную кислоту, бензальдегид, уксусный альдегид, стирол, этанол и другие соединения.

Кубовый остаток (КО) перегонки представлял собой маслянистую темно-коричневую жидкость, которая после охлаждения превращалась в стекловидную массу.

Для определения состава и обоснования возможных путей использования КО был записан ИК-спектр остатка (рисунок 4.2).

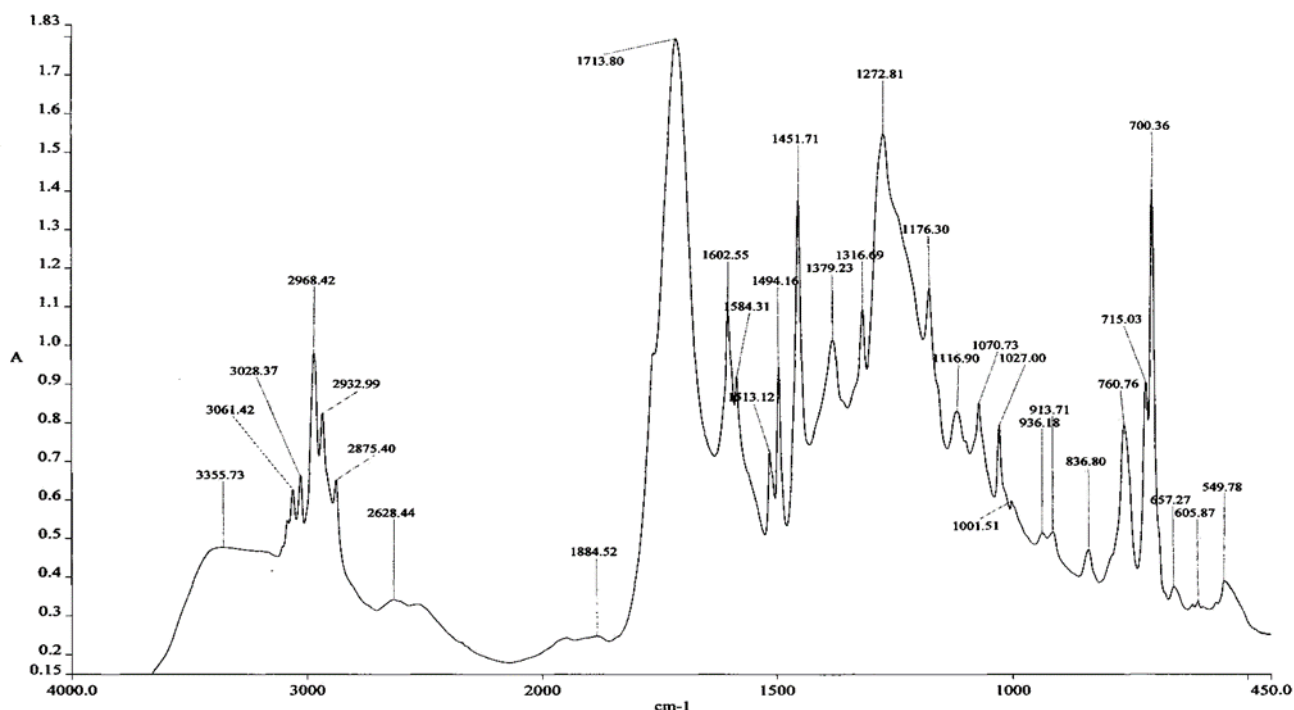


Рисунок 4.2 – ИК-спектр кубового остатка

Спектр содержит полосы, характерные для ароматических соединений. В области $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ выделяется триплет поглощения валентных колебаний ароматической связи $C_{Ar}\text{--}H$. В виде четырех полос 1602 , 1584 , 1513 и 1494 см^{-1} проявляются валентные колебания связи $C_{Ar}=C_{Ar}$.

Арены имеют внеплоскостные деформационные колебания связи $C_{Ar}\text{--}H$ в области $1000\text{--}700\text{ см}^{-1}$. В образце в основном это моно- и дизамещенные арены (полосы поглощения 700 и 760 см^{-1}). Присутствуют в меньшем количестве также арены с более высокой степенью замещения (полосы поглощения 836 , 913 , 936 см^{-1}).

В спектре образца проявляются полосы поглощения, характерные для алифатических $C\text{--}H$ -связей: 1379 , 1451 , 2933 и 2968 см^{-1} .

Широкая диффузная полоса при 3355 см^{-1} свидетельствует о присутствии гидроксильных групп $O\text{--}H$ в виде полиассоциатов, а полосы в области

$2700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям $O\text{--}H$ -связей, связанных сильными внутримолекулярными связями, в карбоновых кислотах.

Наиболее интенсивная полоса спектра – полоса валентных колебаний $C=O$ 1713 (1700) см^{-1} . В случае α/β -ненасыщенных сложных эфиров и арилпроизводных сложных эфиров колебания $C=O$ проявляются именно в области $1730\text{--}1717\text{ см}^{-1}$ в совокупности с полосами валентных колебаний $C\text{--}O$ в областях $1300\text{--}1250$ и $1180\text{--}1130\text{ см}^{-1}$. Поскольку в исследуемых спектрах присутствуют сильные полосы 1283 и 1176 см^{-1} , их можно рассматривать в качестве признаков таких эфирных фрагментов.

Анализ образца по данным ИК-спектроскопии показал, что КО имеет сложный состав. Он представляет собой полифункциональные ароматические соединения, содержащие наряду с алифатическими структурами карбонильные, эфирные и гидроксильные группы.

Содержание в образцах моно- и дизамещенных аренов характеризует высокую степень сродства с традиционными растворителями для битумных лакокрасочных материалов. Вместе с этим присутствие аренов с более

высокой степенью совмещения характеризует приемлемую пленкообразующую способность у представленного кубового остатка. Присутствие в составе КО аренов с более высокой степенью замещения, полиассоциатов, связанных сильными внутримолекулярными связями, соединений, содержащих эфирные группы – свидетельствует об образовании прочного термоэластопластичного надмолекулярного каркаса, структурно-групповой состав которого насыщен большим разнообразием структур, содержащих алифатические и С–О-связи. Вместе с этим наблюдается явное присутствие α/β -ненасыщенных и арилпроизводных сложных эфиров, что в первую очередь свидетельствует о своего рода «генетической взаимосвязи» КО с битумами в виду наличия этих структур. Поэтому можно с большой долей уверенности прогнозировать хорошую физико-химическую совместимость компонентов КО с битумом. Образующаяся смесь этих компаундов за счет высокой растворяющей способности КО должна проявлять все признаки «активного состояния» нефтяной дисперсной системы, сопровождающееся переходом ассоциированных сложных структурных единиц битумов из коллоидно-дисперсного в состояние близкое к молекулярному растворению. Кроме того, исходя из научно-практических предпосылок, КО должен улучшить ряд качественных показателей эксплуатационных свойств (например, адгезия, хрупкость, растяжимость) битумной продукции различного назначения.

Наличие в кубовом остатке поликонденсированной алкилзамещенной ароматики с многофункциональными полярными группами (карбокси-, гидрокси-, кето-, эфирные и карбонильные) в отличие от других кубовых остатков нефтехимии (например, производства изопропилбензола, фенолацетона, бисфенола, поликарбонатов, процесса пиролиза и т.п.) делает его предпочтительным для реагентных технологий повышения нефтеотдачи пластов. Такие технологии также применяются для освоения трудноизвлекаемых нефтяных запасов; извлечения остаточных нефтей; добычи природных битумов; промежуточного и капитального ремонтов

скважин; профилактики и предупреждения образования асфальто-смоло-парафиновых отложений на всем пути следования нефтяной продукции – от скважин системы сбора при подготовке и трубопроводном транспорте до нефтеперерабатывающих предприятий. Вместе с тем, представляется интересным использование КО в качестве сырья для синтеза поверхностно-активных веществ – алкиларилсульфонатов в качестве компонентов композиционных деэмульгирующих составов, проявляющих смачивающее действие в процессах подготовки (обезвоживание и обессоливание) высоковязких нефтей с повышенным содержанием механических примесей.

Таким образом, перечисленные выше факты свидетельствуют о возможности широкого использования КО, а именно: в качестве модифицирующей функциональной добавки при получении пленкообразующих систем с битумом; как растворитель для нефтедобывающей промышленности и сырье для синтеза деэмульгаторов.

4.3 Получение молибденового катализатора эпоксидирования олефинов с использованием пероксидсодержащих сточных вод

На стадии окисления этилбензола совместного производства стирола и окиси пропилена при промывке оксидата водой образуются сточные воды, содержащие пероксидные соединения.

Анализ химического состава пероксидов, выполненный полярографическим методом показал, что данные сточные воды включают пероксид водорода и гидропероксид этилбензола. В силу хорошей растворимости пероксида водорода его концентрация в сточных водах значительно превышает концентрацию гидропероксида этилбензола, имеющего ограниченную растворимость в воде. Концентрация пероксида водорода, определенная в образце сточных вод, взятой на исследование, составило 0,80 моль/л, а содержание гидропероксида этилбензола в нем на порядок ниже. Состав сточных вод приведен в экспериментальной части.

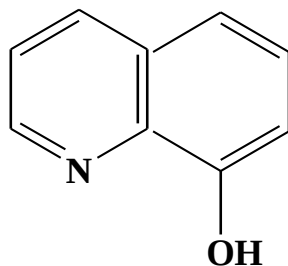
Ранее в работах, выполненных на кафедре, была показана возможность использования пероксида водорода, содержащегося в сточных водах в качестве вторичного материального ресурса для получения товарных продуктов пероксида кальция и пероксида циклогексанона, а также для получения молибденового катализатора эпоксидирования олефинов [106,108].

Способ получения катализатора состоял в растворении порошка металлического молибдена в среде сточных вод, содержащих пероксид водорода, упаривании воды и растворения упаренного остатка в этаноле. Недостатком данного способа получения катализатора является необходимость упаривания воды из реакционной массы.

Цель настоящего исследования заключалась в совершенствовании способа получения катализатора на основе пероксидсодержащих сточных вод.

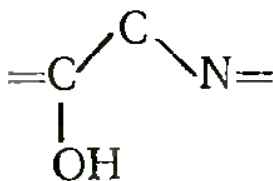
Для исключения стадии упаривания воды был рассмотрен вариант осаждения молибдена из раствора.

Известно, что 8-оксихинолин (oxine) широко применяется для осаждения ряда металлов, в том числе и молибдена из водных растворов. Реагент образует малорастворимые в воде кристаллические внутрикомплексные соединения.



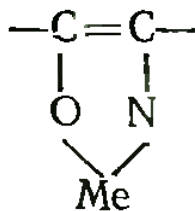
8-оксихинолин (oxine)

У оксихинолина характерной атомной группировкой ответственной за реакцию с неорганическими ионами является группировка:

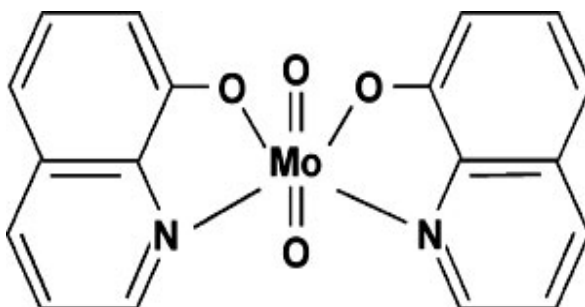


Именно гидроксильная группа и гетероциклический азот характеризуют химические свойства 8-оксихинолина, дающего внутрикомплексные (или хелатные) соединения со многими элементами. При образовании оксихинолинов аминный азот координационно связывается с металлом.

Гетероциклический азот вместе с кислородом ОН-группы 8-оксихинолина дает устойчивые пятичленные хелатные циклы с металлами:



В связи с вышеизложенным для осаждения молибдена, растворенного в среде сточных вод, мы использовали 8-оксихинолин. При этом мы ожидали получить оксихинолинат молибденила:



Известно, что оксихинолинат молибденила является примером стабильного катализатора, обладающего высокой активностью и избирательностью в реакции эпексидирования олефинов. В данном комплексе оксихинолин (oxine) обладает промежуточной силой связи металл-лиганд, что и обеспечивает его высокую активность и селективность в реакции эпексидирования.

Авторы [109] установили, что каталитическое эпексидирование циклогексена гидропероксидом третбутила в присутствии комплекса $\text{MoO}_2\text{oxine}_2$ осуществляется при сохранении лиганда (oxine) во внутренней координационной сфере молибдена. Вероятно, это и обеспечивает высокую

эффективность каталитического действия оксихинолилат молибдена.

Сначала были приготовлены растворы молибдена в пероксидсодержащих сточных водах при различном массовом соотношении Мо:сток. Для растворения использовали порошок металлического молибдена. В таблице 4.4 приведены условия получения и характеристики растворов.

Таблица 4.4 – Растворы молибдена в сточных водах ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30$ минут)

Раствор молибдена	Массовое соотношение Мо:сток	Мольное соотношение Мо:H ₂ O ₂	Конверсия Мо, %	Концентрация Мо в растворе, % масс.	Цвет раствора
Раствор 1	0,005:1	0,06:1	100	0,49	желтый
Раствор 2	0,008:1	0,11:1	100	0,82	светло-кор.
Раствор 3	0,012:1	0,15:1	100	1,15	коричневый
Раствор 4	0,015:1	0,19:1	96,1	1,42	коричневый
Раствор 5	0,020:1	0,26:1	72,4	1,47	синий

Проведенные опыты по растворению молибдена показали, что в зависимости от мольного соотношения Мо:H₂O₂ зависит окраска получаемых растворов. Известно, что при избытке пероксида водорода раствор окрашивается в желтый цвет, что характерно для пероксокомплексов молибдена. При избыточном количестве молибдена раствор окрашивается в синий цвет, свидетельствующий об образовании молибденовой сини. Вероятно, раствор 1 содержит пероксокомплексы молибдена, а раствор 5 молибденовую синь. Растворы 2-4, по всей видимости, представляют собой смесь пероксокомплексов молибдена и молибденовой сини.

Для осаждения молибдена к полученным растворам был добавлен спиртовой раствор 8-оксихинолина. Осаждение проводили, перемешивая смесь при комнатной температуре. Мольное соотношение Мо:oxine во всех опытах составляло 1:2. Осажденные оксихинолинаты промывались спиртово-водным раствором и сушились при 110°C в течение 1 часа. В таблице 4.5 и

рисунке 4.3 приведены результаты, полученные в ходе осаждения молибдена из растворов.

Выход образующегося осадка определяли в пересчете на оксихинолинат молибденила, поскольку состав полученных осадков был неизвестен. Теоретическое содержание молибдена в оксихинолинат молибденила соответствует 23,05 % масс.

Таблица 4.5 – Характеристика осадков

Осаждение Мо из раствора	Выход осадка в пересчете на $\text{MoO}_2(\text{oxine})_2$	Концентрация Мо в осадке, % масс.
Раствор 1	90,1	23,5
Раствор 2	93,6	25,0
Раствор 3	93,5	26,2
Раствор 4	96,4	25,4
Раствор 5	96,8	24,9
$\text{MoO}_2(\text{oxine})_2$	97,3	23,3 (23,05)*

* Теоретическое содержание Мо в $\text{MoO}_2(\text{oxine})$

Близкое к данному значению содержание молибдена было определено в образце 1, и его окраска была близка к окраске оксихинолината молибденила. Осадки из остальных растворов 2-5 имели более высокое содержание молибдена и были окрашены в другие цвета (рисунок 4.3).

Для всех образцов выделенных осадков были сняты ИК-спектры и проведено сравнение со спектром оксихинолината молибденила.

На рисунках 4.4-4.8 приведены ИК спектры образцов 1-5 совместно со спектром оксихинолината молибденила. Сопоставительный анализ показал совпадение всех полос поглощения на ИК-спектрах образцов 1-5 и оксихинолината молибденила и появление ряда новых полос поглощения в ИК-спектрах образцов 1-5, а также повышение интенсивности отдельных полос (таблица 4.6).



$\text{MoO}_2(\text{oxine})_2$



Осадок из раствора 1 (Образец 1)



Осадок из раствора 2 (Образец 2)



Осадок из раствора 3 (Образец 3)



Осадок из раствора 4 (Образец 4)



Осадок из раствора 5 (Образец 5)

Рисунок 4.3 – Осадки, выделенные из растворов молибдена из пероксидсодержащих сточных вод

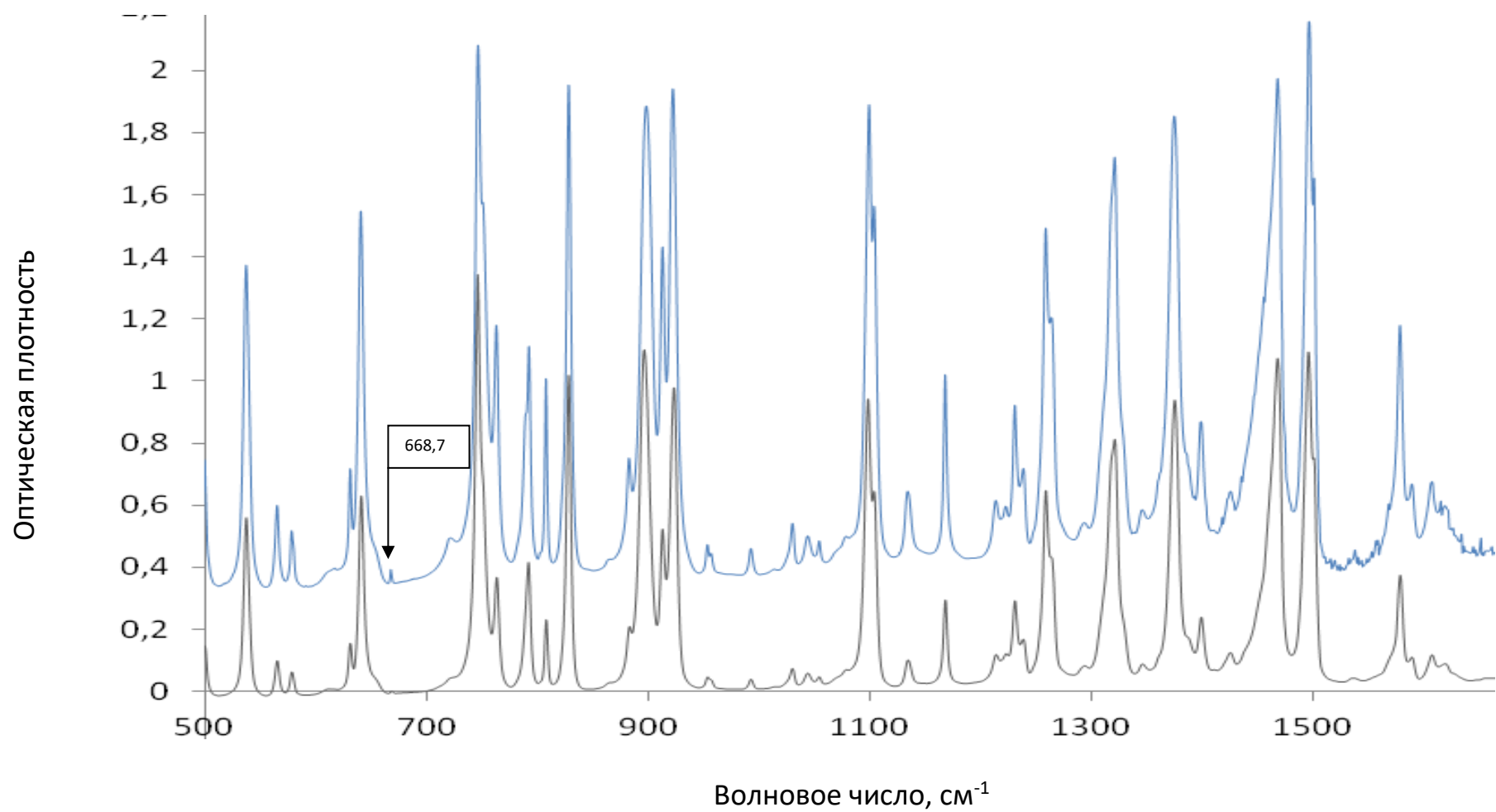


Рисунок 4.4 – ИК-спектры образца 1 и оксихинолинат молибдена

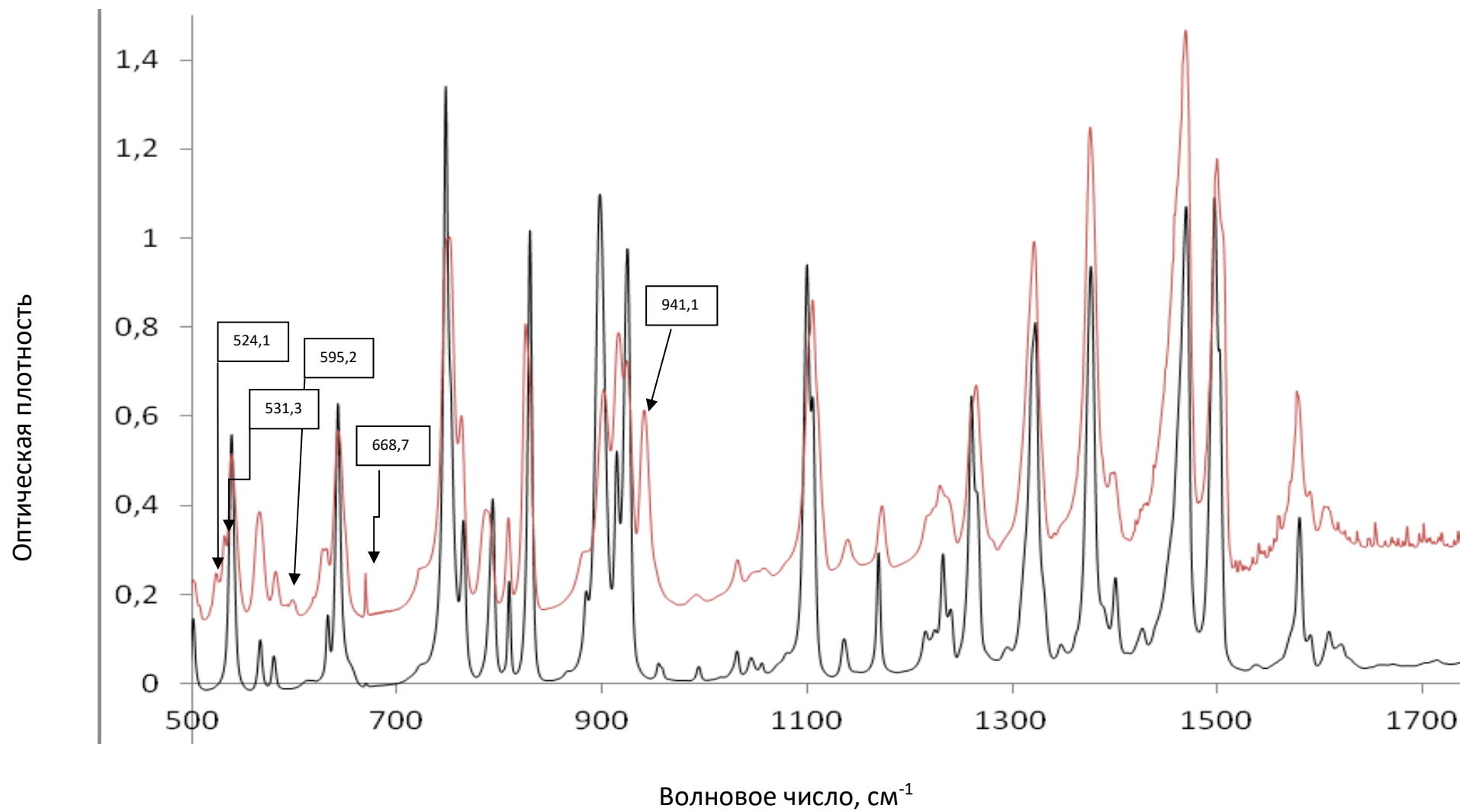


Рисунок 4.5 – ИК-спектры образца 2 и оксихинолинат молибдена

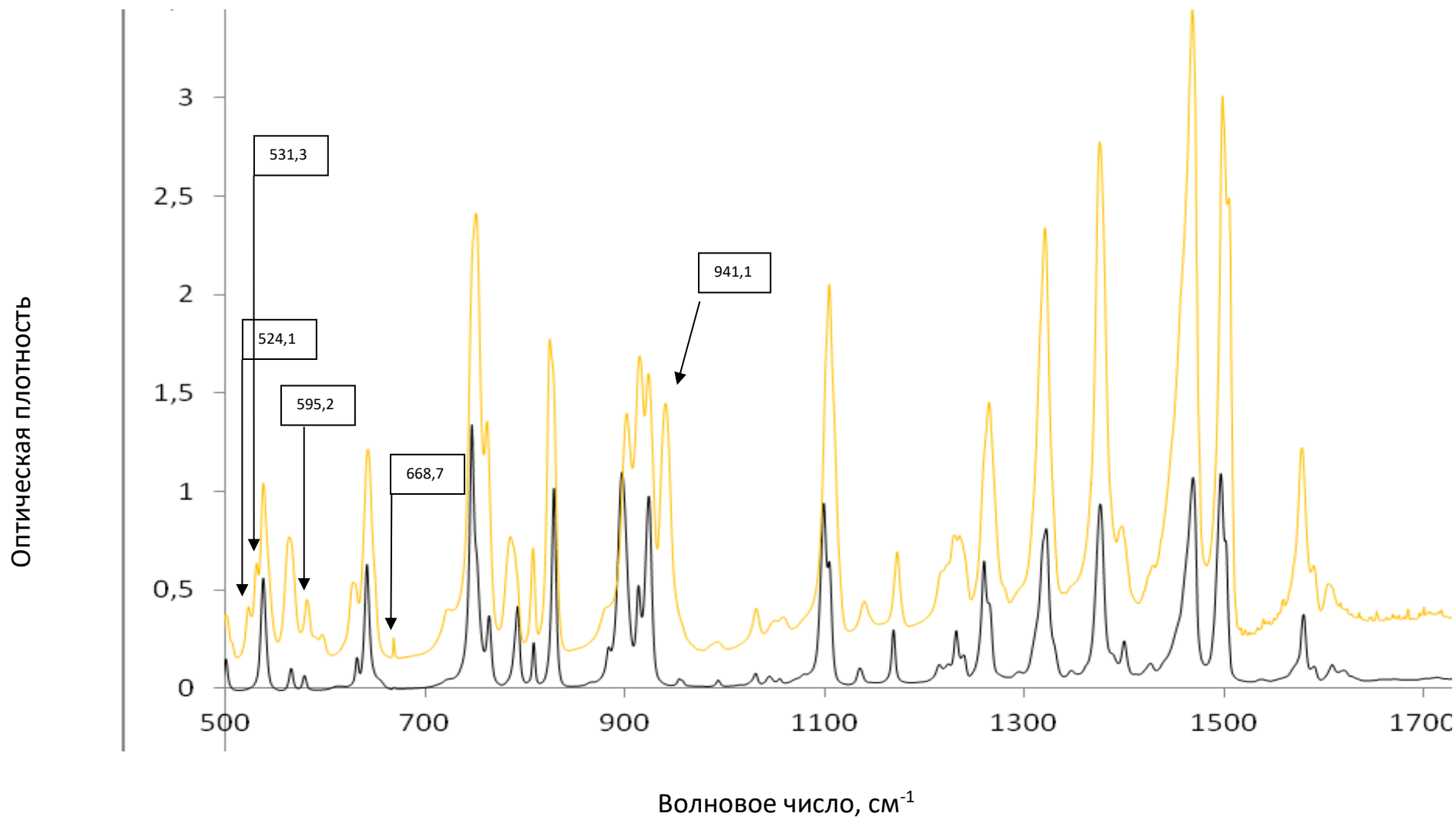


Рисунок 4.6 – ИК-спектры образца 3 и оксихинолилат молибдена

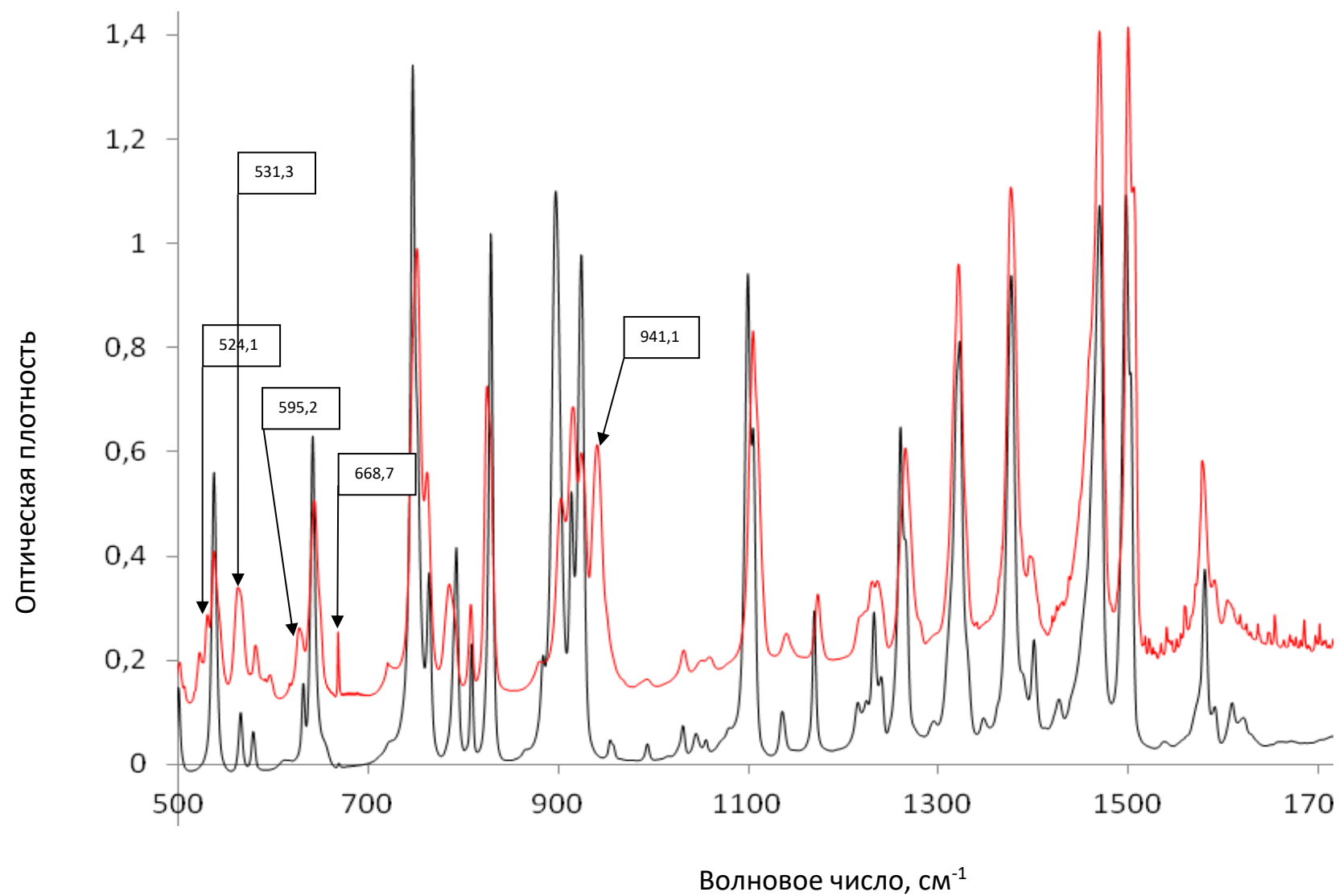


Рисунок 4.7 – ИК-спектры образца 4 и оксихинолинат молибдена

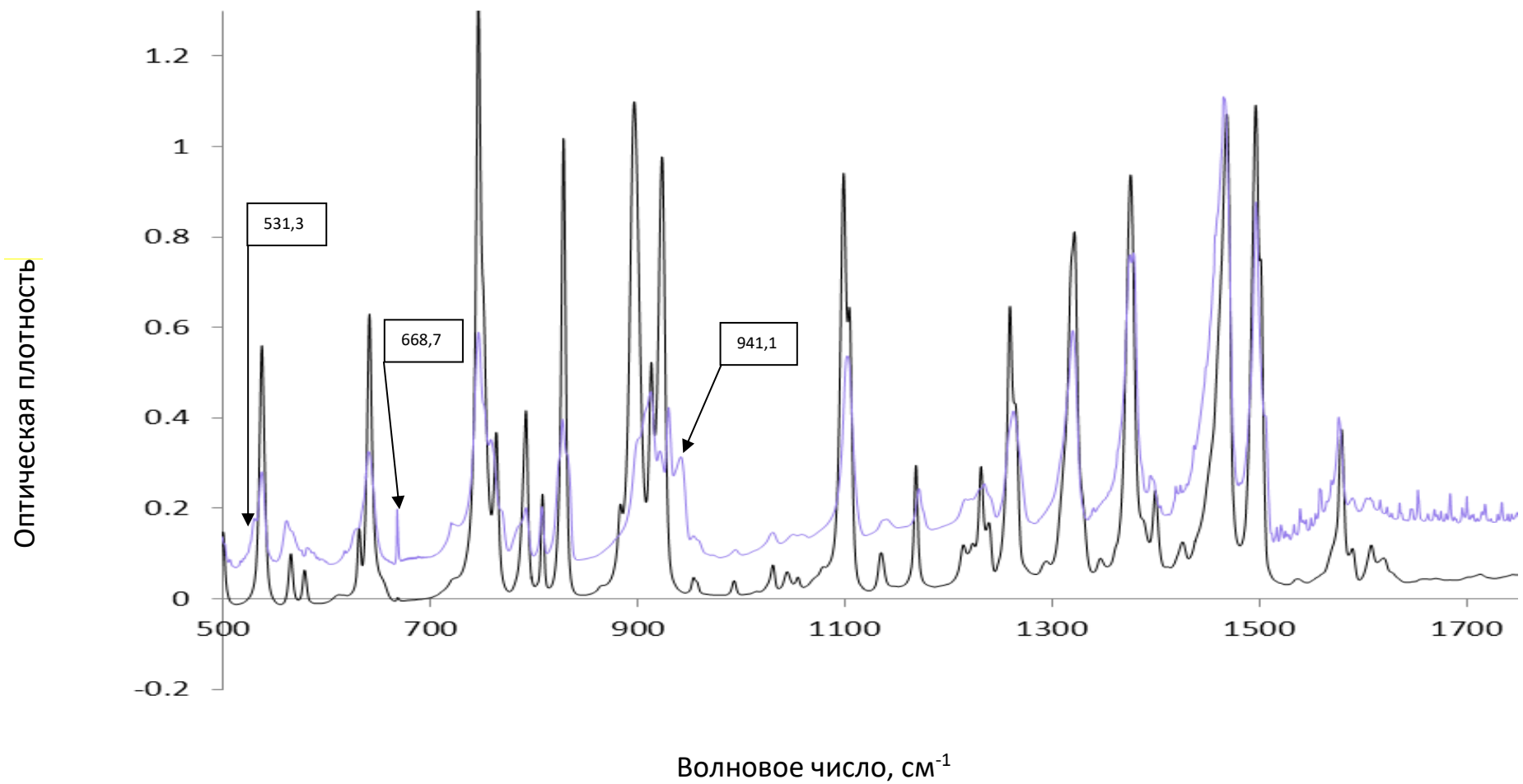


Рисунок 4.8 – ИК-спектры образца 5 и оксихинолинат молибдена

В исследуемых образцах выявлены различия на следующих частотах:

Таблица 4.6 – Полосы поглощения ИК-Спектров

Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
см ⁻¹				
Новая полоса: 668,7	Новая полоса: 524,1; 531,3; 595,2; 668,7 Повышение интенсивности: 941,1	Новая полоса: 524,1; 531,3; 595,2; 668,7 Повышение интенсивности: 941,1	Новая полоса: 524,1; 531,3; 595,2; 668,7 Повышение интенсивности: 941,1	Новая полоса: 531,3; 668,7 Повышение интенсивности: 941,1

полосы поглощения характерные для соединений молибдена.

В растворе, приготовленном на основе сточных вод наиболее вероятно присутствие соединений молибдена с различной степенью окисления – (+5), (+6) но возможно и (+3), и (+4). Соответственно молибден может давать различные комплексы с оксихинолином, например, известны следующие, выделенные из растворов соединения молибдена (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Соединения Мо различной степени окисления с 8-оксихинолином

Мо (+6)	Мо (+5)	Мо (+4)
MoO ₂ L(C ₉ H ₆ ON) MoO ₂ (C ₉ H ₆ ON) ₂ MoO(O ₂) ₂ (C ₉ H ₆ ON) ₂ MoO ₄ (C ₉ H ₆ ON) ₂	Mo ₂ O ₃ (C ₉ H ₆ ON) ₄ H ₂ Mo ₄ O ₁₁ (C ₉ H ₆ ON) ₇	MoO(C ₉ H ₆ ON) ₂

Поэтому выделенные нами осадки могут представлять собой смесь, состоящую из различных соединений молибдена с 8-оксихинолином, при этом основная доля соединений молибдена в осадках, вероятно, приходится на оксихинолинат молибденила.

Полученные 5 образцов осадков вместе с MoO₂(oxine)₂ были испытаны в качестве катализаторов эпоксидирования октена-1 гидропероксидом этилбензола. Для сравнительной оценки эффективности каталитического

действия этих образцов совместно с ними был испытан и комплексный молибденовый катализатор, используемый в промышленности.

В таблице 4.8 приведены результаты процесса эпоксидирования.

Таблица 4.8 – Результаты эпоксидирования октена-1

($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, октен-1:ГПЭБ = 6:1, $[\text{Mo}] = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат Мо/моль ГПЭБ, $\tau = 60$ мин)

Катализатор	Конверсия ГПЭБ, %	Селективность, %	$[\text{ГПЭБ}]_{\text{ост}}$, % масс.	Содержание окиси октена-1 в эпоксидате, % масс.	Выход окиси октена-1, % масс.
Образец 1	95,8	83,18	0,52	9,1	79,7
Образец 2	95,5	83,89	0,55	9,1	80,2
Образец 3	95,6	84,07	0,54	9,2	80,4
Образец 4	95,5	80,83	0,56	8,9	77,3
Образец 5	95,8	82,93	0,52	9,1	79,44
$\text{MoO}_2(\text{oxine})_2$	94,9	84,17	0,63	9,2	80,2
КМК	91,3	78,20	1,05	8,4	72,5

Анализ результатов, представленных в таблице, выявил, что все катализаторы, полученные на основе 8-оксихинолина, показали высокую каталитическую активность и селективность в процессе эпоксидирования октена-1. Технологические показатели процесса (конверсия, селективность и выход эпоксида), полученные в присутствии этих катализаторов имеют практически одинаковые значения, что вероятно свидетельствует о схожести механизма каталитического действия испытанных образцов.

Сопоставление показателей процесса эпоксидирования октена-1, полученных в присутствии исследуемых образцов катализаторов с показателями, полученными на КМК, свидетельствует о том, что промышленный катализатор уступает по эффективности катализаторам на

основе 8-оксихинолина. Селективность реакции и выход окиси октена-1 на КМК ниже на 4 % и 6 % соответственно.

Кинетические кривые конверсии гидропероксида (рисунок 4.9) и накопления окиси октена-1 (рисунок 4.10) подтверждают различия в каталитической активности испытанных катализаторов. Скорость накопления окиси октена-1 определенная по начальным участкам кинетических кривых в процессе эпексидирования на промышленном катализаторе (КМК) и оксихинолиновом катализаторе составили $0,93 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с и $1,45 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с соответственно.

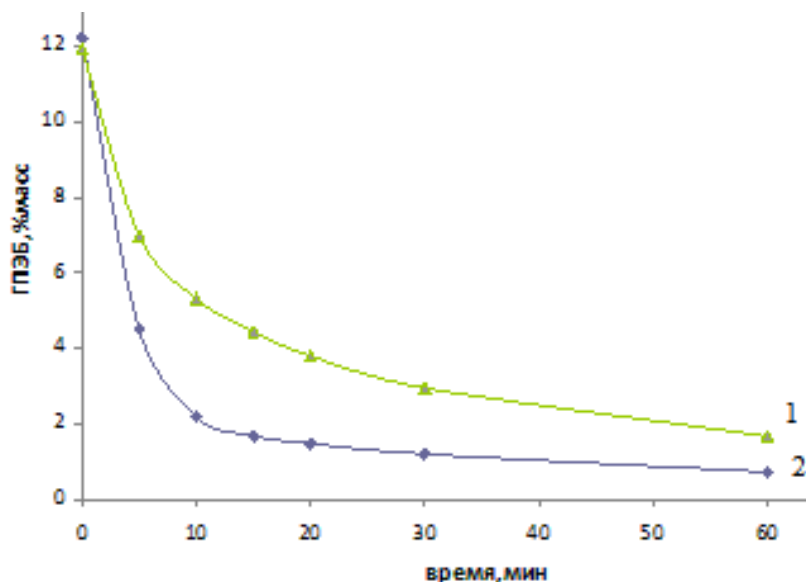


Рисунок 4.9 – Кинетические кривые расходования гидропероксида этилбензола в процессе эпексидирования октена-1 ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, октен-1:ГПЭБ = 6:1, $[\text{Mo}] = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат Мо/моль ГПЭБ)
1 – КМК, 2 – Образец 3 (таблица 3.16)

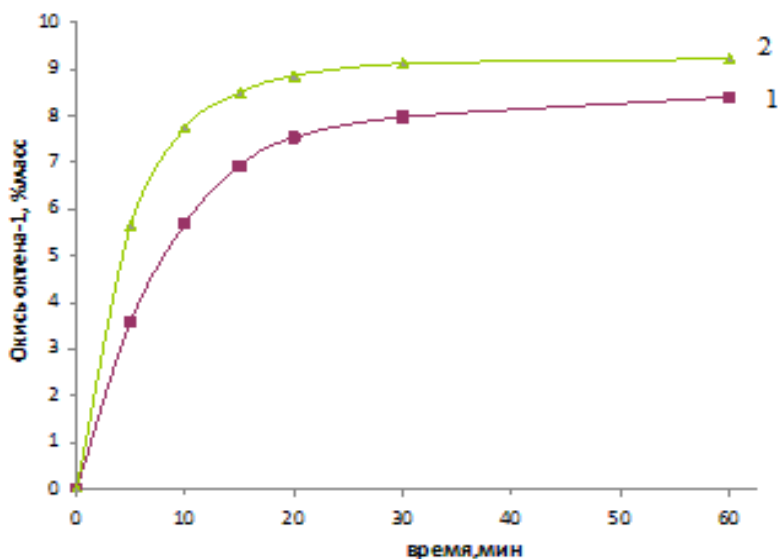


Рисунок 4.10 – Кинетические кривые накопления окиси в процессе эпексидирования октена-1 ($T = 110^{\circ}\text{C}$, октен-1:ГПЭБ = 6:1, $[\text{Mo}] = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат Мо/моль ГПЭБ)
1 – КМК, 2 – Образец 3 (таблица 3.16)

На основании полученных экспериментальных данных предлагаем следующую принципиальную схему узла приготовления молибденсодержащего катализатора на основе пероксодержащих сточных вод Н-130 и 8-оксихинолина (рисунок 4.11).

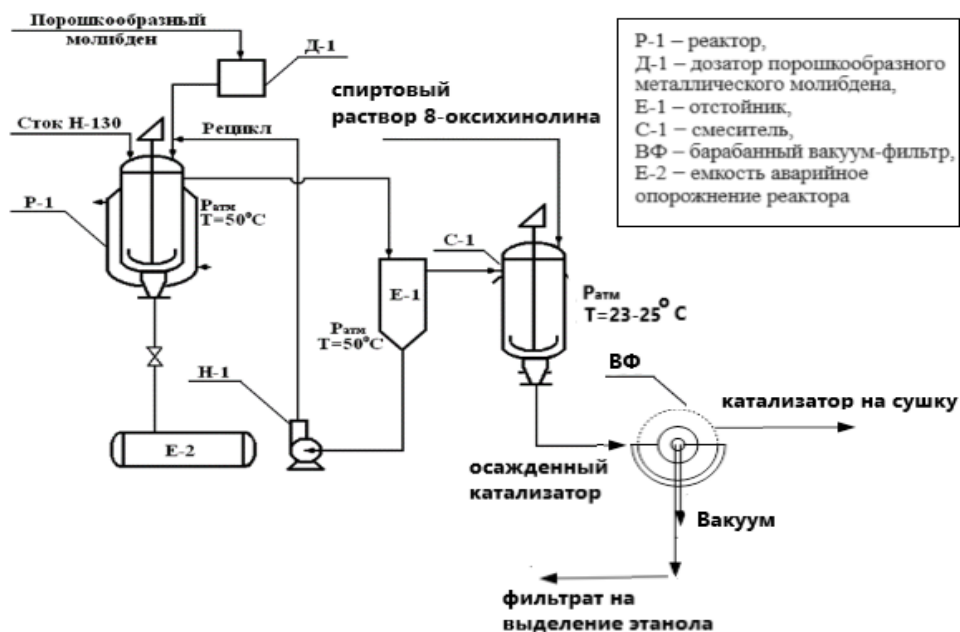


Рисунок 4.11 – Принципиальная схема узла приготовления молибденсодержащего катализатора эпексидирования олефинов

Синтез молибденсодержащего катализатора по приведенной схеме (рисунок 4.11) включает процесс растворения металлического молибдена в пероксидсодержащих сточных водах Н-130. Растворение молибдена протекает в реакторе Р-1, при температуре 30-50 °С и непрерывном перемешивании в течение 0,5 часа с последующим отделением непревращенного молибдена в отстойнике Е-1 и возвращением его в виде суспензии в реактор Р-1. Реактор – вертикальный цилиндрический аппарат с пропеллерной мешалкой, снабженный «рубашкой» обогрева, и внутренним змеевиком. Раствор молибдена из отстойника Е-1 поступает в смеситель С-1 на смешение с 10 % этанольным раствором

8-оксихинолина. Далее реакционная смесь подается на барабанный вакуум-фильтр ВФ для отделения катализатора от раствора. Затем катализатор направляется на сушку, а фильтрат на выделение этанола.

Работами сотрудников кафедры доказано [109], что добавки 8-оксихинолина к комплексному молибденовому катализатору позволяют существенно повысить устойчивость катализатора к термическому распаду. В таблице 4.9 показано как изменяется константа разрушения КМК в присутствии добавок

8-оксихинолина.

Таблица 4.9 – Влияние oxine на разрушение КМК ($[Mo]_0 = 0,7\%$ масс., $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Добавка oxine к КМК, %масс.	$[oxine]/[Mo]$ моль/г-ат	Константа разрушения КМК ($k \cdot 10^{-4}$), с^{-1}	Относительная стабильность КМК, k/k_{oxine}
-	-	9,1	1
0,05	0,051	9,1	1
0,1	0,11	7,0	1,28
0,2	0,21	2,4	3,89

Из приведенных данных видно, что оксихинолин в весьма малых количествах до 4-х раз увеличивает стабильность КМК. Это подтверждает вывод о том, что оксихинолиновые комплексы молибдена обладают высокой стабильностью в процессе эпоксицирования.

Дальнейшие исследования по поиску оптимальных условий протекания реакции эпоксицирования проводились с использованием в качестве катализатора образца 3 (таблица 4.5).

Известно, что эффективность процесса эпоксицирования зависит от многих факторов. Важнейшими из них являются температура, концентрация катализатора и состав реакционной смеси.

Для определения оптимальных условий протекания реакции эпоксицирования устанавливали влияние молярного соотношения октен-1:ГПЭБ, температурную зависимость и влияние концентрации катализатора.

На показатели процесса эпоксицирования значительное влияние оказывает молярное соотношение олефин:гидропероксид. В таблице 4.10 приведены результаты эпоксицирования, проведенного при различном молярном соотношении реагентов.

Таблица 4.10 – Влияние молярного соотношения октен-1:ГПЭБ на процесс эпоксицирования ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Mo}] = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат Мо/моль ГПЭБ, $\tau = 60$ мин)

Молярное соотношение октен-1:ГПЭБ	Конверсия ГПЭБ, %	Селективность, %	$[\text{ГПЭБ}]_{\text{ост}}$, % масс.	Содержание окиси октена-1 в эпоксидате, % масс.	Выход окиси октена-1, % масс.
6:1	95,6	84,1	0,54	9,2	80,4
5:1	93,0	82,6	0,86	9,7	77,3
4:1	96,1	80,6	0,59	10,9	77,5
3:1	95,8	77,5	0,72	11,9	74,3

Из табличных данных следует, что уменьшение молярного соотношения олефин:ГПЭБ от 6:1 до 3:1 ведет к снижению селективности реакции. При малых концентрациях октена-1 в реакционной смеси эпексидирования увеличивается степень неселективного распада гидропероксида. Это связано с тем, что олефин выступает в качестве ингибитора каталитического распада. Результаты данной серии опытов показывают, что наиболее высокие технологические показатели реакции эпексидирования достигаются при соотношении октен-1:ГПЭБ = 6:1 (таблица 4.10). Использование более высоких молярных отношений приведет к увеличению объема аппарата и увеличению рецикла олефина.

В таблице 4.11 приведены результаты опытов по определению влияния концентрации катализатора на процесс эпексидирования. Они демонстрируют зависимость технологических показателей процесса от изменения концентрации катализатора в пределах $1,0 \cdot 10^{-4}$ - $1,0 \cdot 10^{-3}$ гр-ат Мо на моль ГПЭБ.

Таблица 4.11 – Влияние концентрации молибдена в реакционной смеси на показатели процесса эпексидирования ($T = 110^\circ\text{C}$, октен-1:ГПЭБ = 6:1, $\tau = 60$ мин)

[Мо] в реакционной смеси гр-ат Мо на моль ГПЭБ	Конверсия ГПЭБ, %	Селективность, %	[ГПЭБ] _{ост} , % масс.	Содержание окиси октена-1 в эпексидате, % масс.	Выход окиси октена-1, % масс.
$1,0 \cdot 10^{-4}$	92,9	82,7	0,78	8,8	76,8
$5,0 \cdot 10^{-4}$	95,1	85,6	0,54	9,2	81,4
$1,0 \cdot 10^{-3}$	96,2	85,1	0,60	9,2	81,8

Опытные данные свидетельствуют, что использование минимальной концентрации катализатора из исследованного предела ведет к снижению технологических показателей процесса, таких как конверсия ГПЭБ, селективность реакции образования окиси октена-1 и выход окиси на превращенный гидропероксид.

Повышение концентрации катализатора до $5,0 \cdot 10^{-4}$ гр-ат Мо на моль ГПЭБ значительно улучшает показатели процесса: повышается конверсия на 2 %, селективность на 3 % и выход целевого продукта на 4 %. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора не оказывает существенного влияния на ход процесса. В связи с этим оптимальной концентрацией катализатора является $5,0 \cdot 10^{-4}$ гр-ат Мо на моль ГПЭБ.

В таблице 4.12 приведены результаты исследования влияния температуры на показатели процесса эпексидирования.

Таблица 4.12 – Влияние температуры на показатель процесса эпексидирования (октен-1:ГПЭБ = 6:1, $[Mo] = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат Мо/моль ГПЭБ, $\tau = 90$ мин)

Т°С	Конверсия ГПЭБ, %	Селективность, %	$[ГПЭБ]_{ост}$, % масс.	Содержание окиси октена-1 в эпексидате, % масс.	Выход окиси октена-1, % масс.
90	86,0	83,1	1,54	8,1	71,5
100	91,9	83,8	0,89	8,7	76,9
110	95,1	85,6	0,54	9,2	81,4
120	95,4	88,1	0,51	9,5	84,0

Из приведенных данных видно, что с повышением температуры с 90 °С до 120 °С растет степень превращения гидропероксида этилбензола с 86,0 до 95,4 %. Параллельно с ростом конверсии повышается и показатель селективности процесса. Максимальный выход окиси октена-1 достигается при максимальной температуре процесса из исследованного температурного интервала.

Подводя итог проведенного исследования, можно сделать вывод, что оптимальными условиями проведения реакции эпексидирования октена-1 гидропероксидом этилбензола являются следующие:

температура 120 °С, [олефин]:[ГПЭБ] = 6:1, $[Mo] = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат Мо/моль ГПЭБ. При этом наблюдается высокая селективность образования окиси октена-1

(88,1 %) при степени превращения ГПЭБ 95,4 %. Эти показатели свидетельствуют о том, что скорость реакции эпоксидирования октена-1 в присутствии катализатора, полученного на основе пероксидсодержащих сточных вод и 8-оксихинолина, значительно больше скорости разложения ГПЭБ.

Ниже приведен (рисунок 4.12) предполагаемый механизм реакции эпоксидирования при катализе оксихинолинат молибденилом.

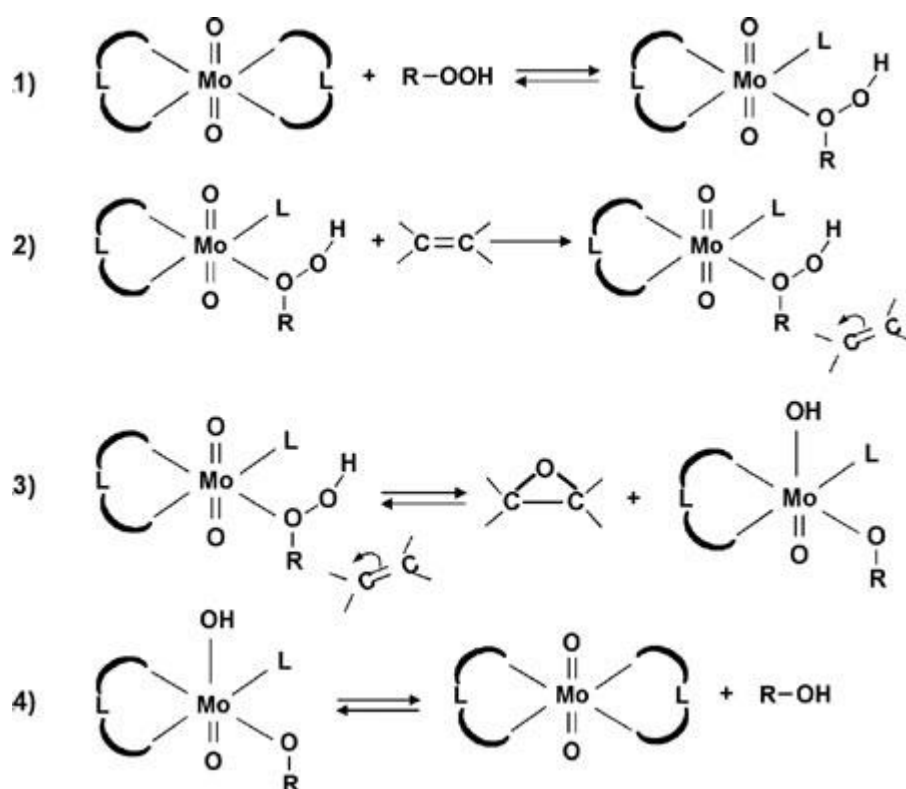


Рисунок 4.12 – Возможный механизм реакции эпоксидирования при катализе оксихинолинат молибденилом

Таким образом, полученные в ходе исследования эффективные каталитические системы процесса эпоксидирования имеют существенные преимущества. К ним относятся стабильность при хранении и активность в реакции эпоксидирования. Получение катализаторов на основе пероксидсодержащих сточных вод производства СОП позволяет частично утилизировать данные сточные воды без сжигания.

Поскольку данные катализаторы приготовлены без использования гидропероксида этилбензола, нами был рассчитан экономический эффект от использования высвободившегося гидропероксида на образование целевого продукта (таблица 4.13). Из процесса приготовления катализатора высвобождается 4 160 тонн/год 27 % масс. гидропероксида этилбензола, что позволит дополнительно получить 380,6 тонн/год окиси пропилена.

Таблица 4.13 – Материальный баланс процесса получения КМК

Приход			Расход		
Компонент	кг/ч	% масс.	Компонент	кг/ч	% масс.
Молибден	5,2	0,5	Молибден	5,2	0,5
Этанол	640	55,0	Этанол	607,7	52,2
ГПЭБ	520	44,5	Вода	37,5	3,2
			Этилбензол	389,3	33,4
			ГПЭБ	16,3	1,4
			АЦФ	56,4	4,8
			МФК	44,2	3,8
			Примеси	8,6	0,7
Итого	1165,2	100	Итого	1165,2	100

Таким образом, в главах 3 и 4 представлены результаты по исследованию влияние воды на процесс получения комплексного молибденового катализатора, установлен предполагаемый механизм растворения металлического молибдена при синтезе катализатора, включающий несколько стадий, разработаны два способа получения молибденового катализатора эпоксидирования олефинов без применения органического гидропероксида:

- с использованием металлического молибдена, MoO_3 и этанола;
- с использованием пероксидсодержащих сточных вод, 8-оксихинолина и порошка металлического молибдена.

Одним из дальнейших путей исследований может являться вопрос интенсификации процесса приготовления каталитических систем на основе порошка молибдена, триоксида молибдена и этанола. А также более детальное изучение стабильности полученных каталитических систем.

Основное содержание глав 3 и 4 изложено в работах [106,108,110-120].

На разных этапах выполнения работы соавторами в публикациях [106,108,110-120] являлись Х.Э. Харлампиди, А.А. Гайфуллин, С.Н. Тунцева. Х.Э. Харлампиди являлся научным руководителем по работе, роль которого заключалась в консультировании при постановке цели и задач исследования, обсуждении результатов и выводов, участии в написании публикаций. А.А. Гайфуллин, С.Н. Тунцева осуществляли консультации в области синтеза катализатора и принимали участие в интерпретации результатов и в написании публикаций.

Автор выражает глубокую благодарность коллективу кафедры общей химической технологии Казанского национального исследовательского технологического университета за всестороннюю поддержку на всех этапах работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые определены условия синтеза гомогенных молибденсодержащих каталитических систем с использованием бинарной системы из металлического молибдена и MoO_3 в среде этанола, обоснован стадийный механизм растворения металлического молибдена в условиях синтеза.

2. На примере эпоксицирования октена-1 гидропероксидом этилбензола показано, что при синтезе комплексного молибденового катализатора в присутствии этанола, вода играет важную роль в образования молибденовой сини и необходима для поддержания высокой активности и селективности катализатора: максимальная конверсия гидропероксида (91 %) и селективность его расходования в целевой реакции (86 %) обеспечивается при использовании этанола с содержанием воды 2 % масс.

3. Показано, что одним из направлений снижения расходных норм по гидропероксиду этилбензола является использование на стадии синтеза гомогенного молибденового катализатора в качестве окислителя пероксидных соединений в составе сточных вод совместного производства окиси пропилена и стирола, позволяющее увеличить выпуск окиси пропилена на 380 тонн/год.

4. На примере эпоксицирования октена-1 и пропилена показано, что синтезированные катализаторы по активности и селективности не уступают промышленному молибденовому катализатору.

5. Установлена структура соединений молибдена, образующихся при растворении металлического молибдена в пероксодержащих сточных водах производства стирола и окиси пропилена в присутствии 8-оксихинолина.

6. Предложена принципиальная схема реакторного узла приготовления гомогенного молибденсодержащего катализатора эпоксицирования пропилена гидропероксидом этилбензола с использованием пероксодержащих сточных совместного производства стирола и окиси пропилена и 8-оксихинолина.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Проведенные исследования направлены на совершенствование процессов эпексидирования алкенов гидропероксидами в присутствии гомогенных молибденсодержащих катализаторов за счет снижения расходных норм по молибдену и гидропероксиду на стадии синтеза катализатора. Дальнейшее развитие тематики может быть направлено на разработку способа получения гомогенных молибденсодержащих катализаторов эпексидирования алкенов с использованием бинарной системы из металлического молибдена и MoO_3 в среде алифатических одноатомных спиртов C_1 , C_3 , C_4 , C_5 .

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АФ – ацетофенон

ВМКИ – восстановленный молибденовый катализатор на изопропаноле

ВМКЭ – восстановленный молибденовый катализатор на этаноле

ГПИПБ – гидропероксид изопропилбензола

ГПЭБ – гидропероксид этилбензола

ИПБ – изопропилбензол

ИПС – изопропанол

КМК – комплексный молибденовый катализатор

КО – кубовый остаток

МФК – метилфенилкарбинол

ОП – окись пропилена

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ЭБ – этилбензол

Oxine – 8-оксихинолин

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oliveira, A.P.S. Catalytic performance of Mn Fe Si composite in selective oxidation of styrene, ethylbenzene and benzylalcohol / Ana Paula S Oliveira, Igor S. Gomes, Antonio S.B. Neto [et al.] // *Molecular Catalysis*. – 2017. – Vol. 436. – P. 29-42.
2. Huang, B. Synthesis and catalytic oxidation property of titanium-zirconium mixed oxide microsphere as well as titanium oxide microcube / Benhua Huang, Chao Fan, Cheng Pan // *Powder Technology*. – 2017. – Vol. 315. – P. 258-269.
3. Faraji, A.R.S. Synthesis and characterization of cobalt-supported catalysts on modified magnetic nanoparticle: green and highly efficient heterogeneous nanocatalyst for selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes with molecular oxygen [et al.] / A.R. Faraji, S. Mosazadeh, F. Ashouri // *Journal Colloid Interface Science* – 2017. – Vol. 506. – P. 10-26.
4. Liu, J. Selective oxidation of o-chlorotoluene to o-chlorobenzaldehyde catalyzed by (Co,Mn)(Co,Mn)₂O₄ catalysts / J. Liu, Y. Zhang, X. Yan [et al.] // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 96. – P. 1746-1751.
5. Kertalli, E. Direct synthesis of propylene oxide in the liquid phase under mild conditions / E. Kertalli, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis // *Applied Catalysis A General*. – 2016. – Vol. 524. – P. 200-205.
6. Lu, X. Selective synthesis of propylene oxide through liquid-phase epoxidation of propylene with H₂O₂ over formed Ti-MWW catalyst/ X. Lu, H. Wu, J. Jiang, M. He [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2016. – Vol. 342. – P. 173-183.
7. Lee, E.J. Direct epoxidation of propylene-to-propylene oxide with molecular oxygen over Ag–Mo–W/ZrO₂ catalysts. / E.J. Lee, J. Lee, Y.-J. Seo [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2017. – Vol. 89. – P. 156-160.
8. Nijhuis, T.A. The production of propene oxide: catalytic processes and recent developments / T.A. Nijhuis, M. Makkee, J.A. Moulijn, B.M. Weckhuysen, //

Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – Vol. 45, No. 10. – P. 3447-3459.

9. Tang, K. Enhanced catalytic performance of trimethylsilylated Ti-MWW zeolites for the liquid-phase epoxidation of propylene with H_2O_2 / K. Tang, W. Hou, X. Wang, [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2021. – Vol. 328, No. 111492 – P. 111492.

10. Russo, V. Chemical and technical aspects of propene oxide production via hydrogen peroxide (HPPO process) / V. Russo, R. Tesser, E. Santacesaria, M. Di Serio // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. – Vol. 52, No. 3. – P. 1168-1178.

11. Aquino, A. Liquid phase epoxidation of propylene to propylene oxide with hydrogen peroxide on titanium silicalite-1: spatially resolved measurements and numerical simulations / A. Aquino, O. Korup, R. Horn // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2023. – Vol. 62, No. 7. – P. 3098-3115.

12. Alvear, M. Continuous liquid-phase epoxidation of ethylene with hydrogen peroxide on a titanium-silicate catalyst / m. alvear, m. e. fortunato, v. russo, k. eranen [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2021. – Vol. 60, No. 26. – P. 9429-9436.

13. Russo, V. Validation of the kinetics of the hydrogen peroxide propene oxide process in a dynamic continuous stirred tank reactor / V. Russo, E. Santacesaria, R. Tesser [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57, No. 48. – P. 16201-16208.

14. Liu, J. Influence of nitridation on the catalytic performance of Ti-MCM-41 for the epoxidation of propene by cumene hydroperoxide / J. Liu, X. Ni, Y. Hu // Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis – 2015. – Vol. 114. – P. 685-695.

15. Shen, K. Lewis acid property and catalytic performance of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ for propylene epoxidation by CHP: effects of precipitant pH value and rare earth additive / K. Shen, X. Liu, G. Lu [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A Chemical. – 2013. – Vol. 373. – P. 78-84.

16. Tan, Z. Efficient recovery of aromatic compounds from the wastewater of styrene monomer and propylene oxide co-production plant via hypercrosslinked aryl-rich starch- β -cyclodextrin polymeric sorbent / Z. Tan, X. Xu, Y. Wan [et al.] // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 49. – P. 150-160.
17. Skoda, D. Non-aqueous synthesis of homogeneous molybdenum silicate microspheres and their application as heterogeneous catalysts in olefin epoxidation and selective aniline oxidation / D. Skoda, B. Hanulikova, A. Styskalik [et al.] // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2022. – Vol. 107. – P. 320-332.
18. Hua, Q. Crystal-plane-controlled selectivity of Cu_2O catalysts in propylene oxidation with molecular oxygen / Q. Hua, T. Cao, X.-K. Gu [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – Vol. 53. – P. 4856-4861.
19. Zhan, Ch. Critical roles of doping cl on Cu_2O nanocrystals for direct epoxidation of propylene by molecular oxygen / Ch. Zhan, Q. Wang, L. Zhou [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2020. – Vol. 142, No. 33. – P. 14134-14141.
20. Li, W. Direct propylene epoxidation with molecular oxygen over cobalt-containing zeolites / W. Li, G. Wu, W. Hu [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2022. – Vol. 144, No. 9. – P. 4260-4268.
21. Delavar, H. Kinetic model of ethylene oxidation in the presence of both ethylene dichloride (1,2-dichloroethane) and carbon dioxide over a highly selective silver catalyst / H. Delavar, A. Naderifar // Chemical Engineering Science. – 2022. – Vol. 250. – P. 117425.
22. Serafin, J.G. Surface science and the silver-catalyzed epoxidation of ethylene: an industrial perspective / J.G Serafin, A.C Liu, S.R Seyedmonir // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 1998. – Vol. 131, No. 1-3. – P. 157-168.
23. Воронов, Н.А. Анализ современных технологий производства оксида пропилена / Н.А. Воронов // НефтеГазоХимия – 2022. – № 3. – С. 22–26.

24. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учебник для вузов / Н.Н. Лебедев. – 4-ое изд., перераб. и доп. – М: Химия, 1988. – 592 с.
25. Тунцева, С.Н. Молибденовые катализаторы эпоксидирования олефинов с использованием продуктов, получаемых из пероксидсодержащих сточных вод: дисс. ... кад. хим. наук: 02.00.13 / Тунцева Светлана Николаевна. – Казань, 2014. – 136 с.
26. Carra, S. Synthesis of propylene oxide from propylene chlorohydrins—I: Kinetic aspects of the process / S. Carra, E. Santacesaria, M. Morbidelli, L. Cavalli // Chemical Engineering Science. – 1979. – Vol. 34, No. 9. – P. 1123-1132.
27. Xia, L. Simulation and optimization of saponification process in propylene oxide plant, editor(s): iftekhar a. Karimi, rajagopalan srinivasan / L. Xia, X. Sun, S. Xiang // Computer Aided Chemical Engineering. – 2012. – Vol. 31. – P. 125-129.
28. Адельсон, С.В. Технология нефтехимического синтеза: учеб. для вузов / С.В. Адельсон, Т.П. Вишнякова, Я.М. Паушкин – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1985. – 608 с.
29. Iguchi, Sh. Direct epoxidation of propylene with water at a PtOx anode using a solid-polymer-electrolyte electrolysis cell / Sh. Iguchi, M. Kataoka, R. Hoshino // Catalysis Science & Technology. – 2022. – Vol. 2. – P. 469-473.
30. Li, H. Opportunities and challenges in electrolytic propylene epoxidation / H. Li, C. Abraham, M. Anand [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2022. – Vol. 13, No. 9. – P. 2057-2063.
31. Amano, F. Modification of photocatalytic center for photo-epoxidation of propylene by rubidium ion addition to V_2O_5/SiO_2 / F. Amano, T. Tanaka // Catalysis Communications. – 2005. – Vol.6, No. 4. – P. 269-273.
32. Burkholder, M. New perspectives and insights into direct epoxidation of propylene using O_2 and silver-based catalysts / M. Burkholder, M. Rahman, A. Reber [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2023. – Vol. 650 – P. 119002.

33. Porter, W. Experimental and theoretical studies of reaction pathways of direct propylene epoxidation on model catalyst surfaces / W. Porter, Zh. Lin, J. G. Chen // *Surface Science Reports*. – 2021. – Vol. 76. – P. 100524.
34. Dai, Y. Significant enhancement of the selectivity of propylene epoxidation for propylene oxide: A molecular oxygen mechanism / Y. Dai, Z. Chen, Y. Guo [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 36. – P. 25129-25139.
35. Linic, S. Control of ethylene epoxidation selectivity by surface oxametallacycles / S. Linic, M.A. Barteau // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125, No. 14. – P. 4034-4035.
36. Christopher, P. Engineering selectivity in heterogeneous catalysis: Ag nanowires as selective ethylene epoxidation catalysts / P. Christopher, S. Linic // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. Vol. 130. – P. 11264-11265.
37. Chen, D. Active site of catalytic ethene epoxidation: machine-learning global pathway sampling rules out the metal sites / D. Chen, P.-L. Kang, Z. Liu // *ACS Catalysis*. – 2021. Vol. 11. – P. 8317-8326.
38. Sullivan, D. Effect of support and preparation on silver-based direct propylene epoxidation catalyst / D. Sullivan, P. Hooks, M. Mier [et al.] // *Topics in Catalysis*. – 2006. – Vol. 38. – P. 303-308.
39. Smeets, V. Titanosilicate epoxidation catalysts: a review of challenges and opportunities / V. Smeets, E.M. Gaigneaux, D.P. Debecker // *ChemCatChem*, 2021. – Vol. 14. – P. 1–26.
40. Saraeian, A. Catalyst property effects on product distribution during the hydrodeoxygenation of lignin pyrolysis vapors over $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / A. Saraeian, S. J. Burkhaw, D. Jing // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2021. – Vol. 9. – P. 6685–6696.
41. Santalucia, R. Molybdenum active sites during in situ photoreduction of the $\text{Mo}^{6+}/\text{SiO}_2$ catalyst / R. Santalucia, S. Giuseppe, L. Mino. // *Probing Molecules*. – 2021. – Vol. 26. – P. 1700.

42. Ghanta, M. Comparative economic and environmental assessments of H_2O_2 -based and tertiary butyl hydroperoxide-based propylene oxide technologies / M. Ghanta, R. Fahey, D. Busch // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2013. – Vol. 1. – P. 268–277.
43. Sheng, M. N. Hydroperoxide oxidations catalyzed by metals i. the epoxidation of olefins / M. N. Sheng, J. G. Zajacek // *Oxidation of Organic Compounds*. – 1968. – Vol. 57. – P. 418-432.
44. Sheldon, R.A. Molybdenum-catalysed epoxidation of olefins with alkyl hydroperoxides. I. Kinetic and product studies / R.A. Sheldon // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. – 1973. – Vol. 92. – P. 253-266.
45. Sheng, M. Hydroperoxide oxidations catalyzed by metals. iii. epoxidation of dienes and olefins with functional groups / M.N. Sheng, J.G. Zajacek // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1970. – Vol. 35. – P. 1839-1843.
46. Lempers, H.E.B. Molybdenum-catalyzed epoxidations of oct-1-ene and cyclohexene with organic hydroperoxides: steric effects of the alkyl substituents of the hydroperoxide on the reaction rate / H.E.B. Lempers, M.J. van Crey, R.A. Sheldon // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. – 1996. – Vol. 155. – P. 542-546.
46. Salonen, P. Amide functionalized aminobisphenolato MoO_2 and WO_2 complexes: Synthesis, characterization, and alkene epoxidation catalysis / P. Salonen, A. Schachner, A. Peuronen [et al.] // *Molecular Catalysis*. – 2023. – Vol. 540. – P. 113034.
47. Wang, W. OH-substituted tridentate ONO Schiff base ligands and related molybdenum (VI) complexes for solvent-free (ep)oxidation catalysis with TBHP as oxidant / W. Wang, J.-C. Daran, R. Poli // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2016. – Vol. 416. – P. 117-126.
48. Xiong, Ch. Enhanced oxygen transfer over bifunctional Mo-based oxametallacycle catalyst for epoxidation of propylene / Ch. Xiong, Y. He, D. Xu, [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2022. – Vol. 611. – P. 564-577.

49. Lane, B.S. Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide / B.S. Lane, K. Burgess // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 103. – P. 2457-2473.

50. Pandhare, S.L. Molybdenum (VI) dioxo complexes for the epoxidation of allylic alcohols and olefins / S.L. Pandhare, R.R. Jadhao, V.G. Puranik [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2014. – Vol. 772-773. – P. 271-279.

51. Bafti, A. Implication of oxidant activation on olefin epoxidation catalyzed by Molybdenum catalysts with aroylhydrazonato ligands: Experimental and theoretical studies / A. Bafti, M. Razum, E. Topic [et al.] // *Molecular Catalysis.* – 2021. – Vol. 512. – P. 111764.

52. Sumitomo Chemical licenses PO production technology for petrochemical project of Thailand's largest petrochemical and refining company / *Focus on Catalysts.* – 2017. – Vol. 2017. – P. 5.

53. Miao, Y. Effects of preparation procedure in sol–gel method on performance of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalyst for liquid phase epoxidation of propylene with cumene hydroperoxide / Y. Miao, G. Lu, X. Liu, [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2009. – Vol. 23. – P. 17-22.

54. Miao, Y. The molybdenum species of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ and their catalytic activities for the epoxidation of propylene with cumene hydroperoxide / Y. Miao, G. Lu, X. Liu [et al.] // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* – 2010. – Vol. 16. – P. 45-50.

55. Sustek, M. Effects of structures of molybdenum catalysts on selectivity in gas-phase propylene oxidation / M. Sustek, B. Horvath, I. Vavra [et al.] // *Chinese Journal of Catalysis.* – 2015. – Vol. 36. – P. 1900-1909.

56. Wan, Z. Theoretical study of propylene epoxidation heterogeneous-homogeneous mechanism over $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ catalyst / Z. Wan, Z. Lin, J. Peng [et al.] // *International Journal of Quantum Chemistry.* – 2020. – Vol. 120. – P. 18.

57. Synthesis and characterization of molybdenum (VI) oxo-species on the surface of fumed alumina and silica / Yu.V. Plyuto, I.V. Babich, I.V. Plyuto [et al.] //

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1997. – Vol. 125. – P. 225-230.

58. Song, Z. Gas-phase epoxidation of propylene through radicals generated by silica-supported molybdenum oxide / Z. Song, N. Mimura, J.J. Bravo-Suárez [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 316. – P. 10.

59. Jasuchico, K. Activation of oxides of molybdenum of peroxide hydrogen and reactings including of peroxides of molybdenum / K.Jasuchico, M.Josimo, N.Tasyo // Shokubei, Catalyst. – 1982. – Vol. 24, No. 1. – P. 100-102.

60. Muller, A. Giant ring-shaped building blocks linked to form a layered cluster network with nanosized channels: $[\text{Mo}_{124}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{429}(\mu_3\text{-O})_{28}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{66.5}]_{16}$ / A. Muller, E. Krickemeyer, H. Bogge, C. Beugholt [et al.] // Chemistry: European Journal. – 1999. – Vol. 5. – P. 1496-1502.

61. Muller, A. Assembling nanosized ring-shaped synthons to an anionic layer structure based on the synergetically induced functional complementarity of their surface-sites: $\text{Na}_{21}[\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{54}(\text{H}_2\text{PO}_2)_7] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 300$) / A. Muller, S. K. Das, H. Bögge, C. Beugholt [et al.] // Chemical Communications journal. – 1999. – Vol. 30. – P. 1035-1036.

62. Muller, A. Polyoxometalates: very large clusters nanoscale magnets / A. Muller, F. Peters // Chemical Reviews – 1998. – Vol. 98. – P. 239-271.

63. Талисманов, С. С. Химическое конструирование гомо- и гетероядерных полиоксомолибдатных кластеров / С. С. Талисманов, И. Л. Еременко // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 7. – С. 627-642.

64. Deubel, D.V. Olefin epoxidation with inorganic peroxides. solutions to four long-standing controversies on the mechanism of oxygen transfer / D.V. Deubel, G. Frenking, P. Gisdakis, W.A. Herrmann [et al.] // Accounts of Chemical Research. – 2004. – Vol. 37. – P. 645-652.

65. Dickman, M. Peroxo and superoxo complexes of chromium, molybdenum, and tungsten / M. Dickman, M. Pope // Chemical Reviews. – 1994. – Vol. 94. – P. 569-584.

66. Buhl, M. Peroxovanadate imidazole complexes as catalysts for olefin epoxidation: density functional study of dynamics, 51V NMR chemical shifts, and mechanism / M. Buhl, R. Schurhammer, P. Imhof // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – P. 3310-3320.

67. Abrantes, M. Simple Entry to (η^5 -C₅R₅)chlorodioxomolybdenum(VI) Complexes (R = H, CH₃, CH₂Ph) and Their Use as Olefin Epoxidation Catalysts / M. Abrantes, A.M. Santos, J. Mink, F.E. Kuhn // *Organometallics*. – 2003. – Vol. 22. – P. 2112-2118.

68. Карпенко, Л. П. Синтез катализатора эпокси́дирования на основе металлического молибдена / Л. П. Карпенко, Б. Р. Серебряков, Р. Е. Галантерик, А. Г. Коновальчуков, В. Г. Качаров // *Журнал прикладной химии*. – 1975. – Вып. 8. – С. 1706-1709.

69. Патент №1499764 SU, МПК7 B01J 31/22, B01J 37/00. Способ получения катализатора для эпокси́дирования олефинов: №19874323064: заявл. 30.07.1987; опубл. 27.06.1997 / Серебряков Б. Р., Карпенко Л. П., Матросов Н. И., Белокуров В. А. – 6 с.

70. Смолин, Р.А. Молибденовые катализаторы эпокси́дирования: синтез, превращения и дезактивация: дисс. ... канд. хим. наук 02.00.15 / Смолин Роман Алексеевич. – Казань, 2012. – 134 с.

71. Коновальчуков, А. Г. Закономерности процесса эпокси́дирования пропилена гидроперекисью этилбензола на комплексном катализаторе / А. Г. Коновальчуков, Б. Р. Серебряков, А. Г. Рейтман [и др.] // *Нефтехимия*. – 1975. – Т. 15, № 3. – С. 420-425.

72. Петухова, Л. А. Синтез молибденсодержащего катализатора гидропероксидного эпокси́дирования олефинов: дисс. ... канд. хим. наук 02.00.15 / Петухова Любовь Александровна. – Казань, 2011. – 132 с.

73. Leinonen, S. Molecular structural and morphological characterization of polymer-supported Mo(VI) alkene epoxidation catalysts / S. Leinonen, D. Sherrington, A. Sneddon [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 1999 – Vol. 183, No. 2 – P. 251-266/

74. Patent No. 0264184 USA, IC C07D301/19. Molybdenum/alkali metal/ethylene glycol complexes useful as epoxidation catalysts and method for making the same: №916076: заявл. 04.09.1987: опубл. 19.12.1990 / E. Th. Marquis, J. R. Sanderson, K. P. Keating. – 3 p.

75. Patent No. 0343293 USA, IC C07F11/005. Method of making molybdenum/alkylene complexes useful as epoxidation catalysts: №947672: заявл. 30.12.1986: опубл. 29.11.1989 / Ed. Marquis, H. Fr. Payton. – 4 p.

76. Патент РФ №225600 МПК В 01 J 23/28, 37/04: Способ получения молибденсодержащего катализатора для эпоксицирования олефинов: №204109563: заявл. 31.03.2004: опубл. 20.07.2005 / С.П. Черных, В.Н. Леонов, Б.Н. Бобылев.

77. Patent No. 4607113 USA, IC C07F11/00: Production of molybdenum dioxydialkylenglycolate compositions for epoxidation of olefins: №06/66805: заявл.: 11.05.1984: опубл. 08.19.1986 / Wilfred P. Shum, Charles F. Cooper. – 5 p.

78. Patent № 4009122 USA, IC C07D301/19: №05/589346: Novel glycol soluble molybdenum catalysts and method of preparation: заявл. 23.06.1975: опубл. 22.02.1977 / El. L. Lines; J. A. Herbst; R. J. Fairbrother. – 4 p.

79. Patent № 4590172 USA, IC C07D301/19: №06/665422: Preparation of soluble molybdenum catalysts for epoxidation of olefins: заявл.: 26.10.1984: опубл.: 20.05.1986 / Bruce H. Isaacs. – p. 2.

80. Авторское свидетельство № 456631 А1 СССР, МПК В01J 23/24, В01J 31/02, В01J 37/00. Способ приготовления катализатора для эпоксицирования олефиновых углеводородов: № 1399768: заявл. 23.01.1970: опубл. 15.01.1975 / В. А. Беляев, А. А. Петухов, И. А. Майзлах [и др.].

81. Авторское свидетельство № 441954 А1 СССР, МПК В01J 11/00. Способ приготовления катализатора для эпоксицирования олефинов: № 1649082/23-4: заявл. 22.04.1971: опубл. 05.09.1974 / Г. Н. Гвоздовский, А. Б. Гущецкий, Д. В. Мушенко [и др.].

82. Авторское свидетельство № 245025 А1 СССР, МПК В01J 31/34, В01J 37/04. Способ получения растворимого в углеводородах катализатора для эпоксидирования алкенов С3-С18 органическими гидроперекисями: № 1215666/23-4: заявл. 08.02.1968: опубл. 04.06.1969 / А. В. Бондаренко, Г. А. Стожкова, М. И. Фарберов

83. Авторское свидетельство № 422437 А1 СССР, МПК В01J 37/00, В01J 31/04. Способ приготовления молибденсодержащих катализаторов: № 1668095/23-4: заявл. 02.06.1971: опубл. 05.04.1974 / Е. С. Арцис, О. Н. Дымент, Е. И. Евзерихин [и др.].

84. Авторское свидетельство № 458152 А1 СССР, МПК В01J 37/00. Способ приготовления растворимого катализатора для эпоксидирования олефинов: № 1963856: заявл. 16.10.1973: опубл. 25.03.1978 / Х. Е. Хчяян, Л. Н. Самтерю

85. Куравина, С.А. Разработка нового молибденсодержащего катализатора для интенсификации процессов получения оксида пропилена и этилцеллозольва: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.15 / Куравина Светлана Александровна. – Казань, 1987 – 123 с.

86. Петухов, А.А. Усовершенствование технологии получения и переработки олефинов: дисс. ... д-ра. тех. наук: 05.17.04 – Казань, 1986. – 341 с.

87. А.с. СССР №1358142 SU МПК В01J 37/00, В01J 31/22, В01J 31/34. Способ приготовления молибденсодержащего катализатора для эпоксидирования пропилена: №3958851: заявл. 01.10.1985: опубл. 27.06.1997 / Петухов А.А., Серебряков Б.Р., Лиакумович А.Г. [и др.]. – 4 с.

88. Патент РФ №2110322 МПК В01J 23/28, В01J 37/00. Способ получения молибденсодержащего катализатора для эпоксидирования олефинов: №96116970: заявл. 27.08.1996: опубл. 10.05.1998 / Петухов А.А.; Зайцев Н.М.; Сахапов Г.З. [и др.]. – 5 с.

89. Патент РФ №2125485 МПК В01J 37/00, В01J 23/28. Способ получения растворимого молибденового катализатора эпоксидирования: №97110019:

заявл.: 20.06.1997: опубл. 27.01.1997 / Петухов А.А.; Беляев С.П.; Галиев Р.Г. [и др.]. – 5 с.

90. Патент РФ №2114694 МПК В01J 23/28, В01J 37/00. Способ приготовления растворимого катализатора эпоксидирования: №96118158: заявл. 13.09.1996: опубл. 10.07.1998 / Петухов А.А.; Сахапов Г.З. – 3 с.

91. Патент РФ №2240181 МПК В01J 23/28, В01J 37/04, C07D 301/19. Катализатор эпоксидирования олефинов и способ его получения: №2003116958: заявл. 06.06.2003: опубл. 20.11.2004 / Белокуров В.А., Бусыгин В.М., Васильев И.М. [и др.] – 6 с.

92. Патент РФ №2263671 МПК C07D 301/19, В01J 23/28. Способ эпоксидирования олефинов: №200419914: заявл. 29.06.2004: опубл. 10.11.2005 / Бусыгин В.М., Харлампиди Х.Э., Батыршин Н.Н., Елиманова Г.Г. [и др.] – 6 с.

93. Антоновский, В.Л. Иодометрическое определение концентрации гидропероксидов / В.Л. Антоновский, М. Б. Бузланова // Аналитическая химия органических пероксидных соединений. – М.: Химия, 1978. – С. 20-22.

94. Бусев, А.И. Аналитическая химия молибдена / А.И. Бусев – М: АН СССР, 1962. – 302 с.

95. Mimoun, H. D.Metal peroxides as homolytic and heterolytic oxidative reagents. Mechanism of the halcon epoxidation process / H. Mimoun //Catalysis Today. – 1987. – Vol. 1. – P. 281-295.

96. Shen, Y. Recent progress in application of molybdenum-based catalysts for epoxidation of alkenes / Y. Shen, P. Jiang, P.T. Wai // Catalysts. – 2019. – Vol. 9. – P. 31.

97. Schubert, M. Powerful fluoroalkoxy molybdenum (V) reagent for selective oxidative arene coupling reaction / M. Schubert, J. Leppin, K. Wehming, D. Schollmeyer, K. Heinze, S.R. Waldvogel // Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – Vol. 53. – P. 2494-2497.

98. Dupe, A. Activation of molecular oxygen by a molybdenum complex for catalytic oxidation / A. Dupe, M.E. Judmaier, F. Belaj [et al.] // Dalton Transactions. – 2015. – P. 20514-20522.

99. Ishikawa, S. Immobilization of a molybdenum complex on bipyridine-based periodic mesoporous organosilica and its catalytic activity for epoxidation of olefins / S. Ishikawa, Y. Maegawa, M. Waki, S. Inagaki // ACS Catalysis. – 2018. – Vol. 8. – P. 4160-4169.

100. Masteri-Farahani, M. Covalent functionalization of graphene oxide with molybdenum-carboxylate complexes: new reusable catalysts for the epoxidation of olefins / M. Masteri-Farahani, S. Mirshekar // Colloids Surf. – 2018. – Vol. 8. – P. 387-392.

101. Patent No. 4626596A USA Synthesis of molybdenum/alkylene glycol complexes useful as epoxidation catalysts: №687710: заявл. 31.12.1984: опубл. 31.12.2004 / E. T. Marquis, W.A. Smith. – 3 p.

102. Петухов, А.А. Изучение состава реакционной массы синтеза комплексного молибденового катализатора методом ЯМР1Н-спектроскопии / А.А. Петухов, С.П. Беляев, А.Ш. Мухтаров, Р.М. Загитов // V конференция по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия 99», Тезисы докладов – Нижнекамск, 1999. – Т.2 – С. 238.

103. Загитов, Р.М. Разложение гидроперекиси этилбензола в присутствии металлического молибдена / Р.М. Загитов, А.Ш. Мухтаров, С.П. Беляев, А.А. Петухов // III юбилейные кирпичниковские чтения: Материалы конференции. – Казань: КНИТУ, 2003. – С. 415-417.

104. Мухтаров, А.Ш. Исследование состава каталитического молибденового комплекса методами магнитной и электронной спектроскопии / А.Ш. Мухтаров, Р.М. Загитов, С.П. Беляев, А.А. Петухов // Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов: Сборник научных трудов №5 – Нижнекамск, 2001. – С.43-46.

105. Усовершенствованная технология переработки щелочного отхода процесса получения оксида пропилена / М. З. Зарифянова, А. В. Константинова, В. А. Петров [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 16. – С. 214-217.

106. Гайфуллин, А.А. Оценка ресурсного потенциала концентрированных сточных вод производства стирола и оксида пропилена / А.А. Гайфуллин, М.Л. Писарева, А.И. Бадртдинова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т.19, №2. – С. 103-107.

107. Проскуряков, В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. – Ленинград: Химия, 1977. – 463 с.

108. Бадртдинова, А.И. Использование промышленных сточных вод при получении пероксида циклогексанона / А.И. Бадртдинова, Р.А. Гайфуллин, С.Н. Тунцева, А.А. Гайфуллин // Доклады XXI Международной научно-практической конференции «Современные проблемы экологии»: Сборник материалов конференции. – Тула, 2018. – С. 11-13.

109. Елиманова, Г.Г. Модификация комплексного молибденового катализатора эпоксидирования олефинов: дисс. ... кандидата химических наук: 02.00.15 / Елиманова Галина Геннадьевна – Казань, 2002. – 129 с.

110. Бадртдинова, А.И. Синтез молибденового катализатора со сниженным расходом гидропероксида этилбензола / А.И. Бадртдинова, И.Д. Нурмамедов, С.Н. Тунцева, А.А. Гайфуллин // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 1. – С. 44-46.

111. Тунцева, С.Н. Катализатор эпоксидирования олефинов на основе молибденовой сини / С.Н. Тунцева, Р.А. Гайфуллин, А.И. Бадртдинова [и др.] // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 16. – С. 22-24.

121. Бадртдинова, А.И. Ресурсосберегающий способ утилизации сточных вод производства стирола и оксида пропилена / А.И. Бадртдинова, И.Д. Нурмамедов, А.А. Гайфуллин // Экологические проблемы промышленных

городов: сборник научных трудов по материалам 8-й Международной научно-практической конференции, Саратов, 20-22 апреля 2017 года. – Саратов: Изд-во Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина, 2017. – С. 264-268.

113. Бадртдинова, А.И. Влияние воды на стадию приготовления комплексного молибденового катализатора в процессах эпоксидирования олефинов / А.И. Бадртдинова, А.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампиди // Инновации и молодежь – два вектора развития отечественной нефтехимии: материалы V Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, Нижнекамск, 23-24 сентября 2021 года. – Нижнекамск: Изд-во НТЦ ПАО «Нижнекамскнефтехим», 2021. – С. 27.

114. Бадртдинова, А.И. Извлечение молибдена из сточных вод производства стирола и оксида пропилена / А.И. Бадртдинова, А.А. Гайфуллин // Современные технологии в машиностроении: сборник статей XXV Международной научно-технической конференции, Пенза, 20-21 декабря 2021 года. – Пенза: Автономная некоммерческая научно-методическая организация «Приволжский Дом знаний», 2021. – С. 147-151.

115. Badrtdinova, A.I. The role of water in the synthesis of molybdenum catalyst for olefin epoxidation / A.I. Badrtdinova, A.A. Gayfullin // Practice Oriented Science: UAE-RUSSIA-INDIA: Proceedings of the International University Scientific Forum, Dubai, 12 мая 2022 года. – Vol. Part 2. – Dubai: Инфинити, 2022. – P. 202-208.

116. Бадртдинова, А.И. Влияние воды на стадию приготовления комплексного молибденового катализатора процесса эпоксидирования олефинов / А.И. Бадртдинова, А.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампиди // Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии (ПИРХТ-2022)». – Воронеж: Изд-во Воронежского государственного университета инженерных технологий, 2022. – С. 104-107.

117. Бадртдинова, А.И. Синтез молибденового катализатора на основе пероксидсодержащих сточных вод / А.И. Бадртдинова, А.А. Гайфуллин //

Высшая школа: научные исследования: материалы Межвузовского международного конгресса, Москва, 09 июня 2023 года. – Москва: Инфинити, 2023. – С. 153-159.

118. Бадртдинова, А. И. Оценка ресурсного потенциала сточных вод / А. И. Бадртдинова // Экологические проблемы промышленно развитых и ресурсодобывающих регионов: пути решения: Сборник трудов III Всероссийской молодежной научно-практической конференции, Кемерово, 21–22 декабря 2018 года / Под редакцией С.В. Костюк. – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2018. – С. 4031-4034.

119. Бадртдинова, А.И. Роль воды в реакции синтеза молибденового катализатора эпоксидирования олефинов / А.И. Бадртдинова // Энергия молодежи для нефтегазовой индустрии: материалы Международной научно-практической конференции молодых ученых, Альметьевск, 27–29 сентября 2017 года. Том 2. – Альметьевск: Альметьевский государственный нефтяной институт, 2017. – С. 68-73.

120. Оценка ресурсного потенциала сточных вод / А. А. Гайфуллин, А. И. Бадртдинова, А. Д. Сабирова, М. А. Поморцев // Современные проблемы экологии: XXIV международная научно-практическая конференция, Тула, 17 февраля 2020 года. – Тула: Издательство «Наукоемкие технологии», 2020. – С. 17-21.

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых»
(ФГУП «ЦНИИГеолнеруд») Федеральное агентство по недропользованию РФ

Аналитико-технологический сертификационный испытательный центр

Аттестаты аккредитации Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии:
№ РОССТРУ.0001.510445 и САРК.RU.0001.441036

Аттестат аккредитации ILAC-APLAC ААЦ «Аналитика» № ААС.А.00016

Аттестат признания компетентности испытательной лаборатории (Роснано)

№ РОСС RU.B503.04НЖ00.16.04.0020

Свидетельство о допуске к работам по инженерно-экологическим изысканиям

№ СРО-И-26-030-1655010347-19022010

Лицензия федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору № ВО-03-209-1594

420097, Республика Татарстан, г. Казань, ул.Зинина 4,

Тел.: (843)2364793 факс: (843)2364704 e-mail:atsic@geolnerud.net

ПРОТОКОЛ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТОДОМ РЭМ-ЭДАР № 213-Э-14 (на 18 листах)

Заказчик: КНИТУ, НИР

Тип пробы: молибденсодержащие порошки

Количество образцов: 3

Метод анализа: растровая электронная микроскопия (РЭМ), количественный элементный анализ.

Тип прибора: растровый электронный микроскоп РЭМ-100У, энергодисперсионный анализатор рентгеновский - ЭДАР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

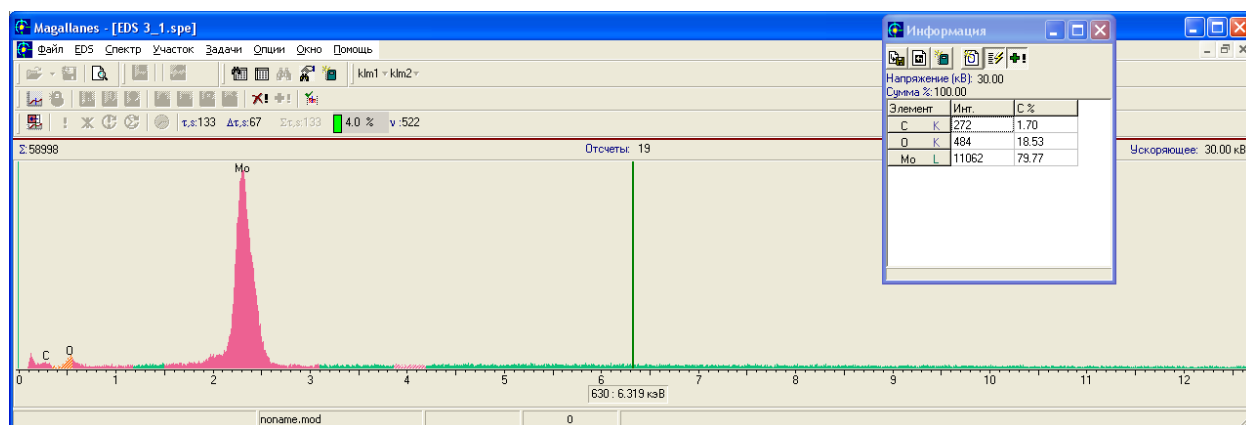
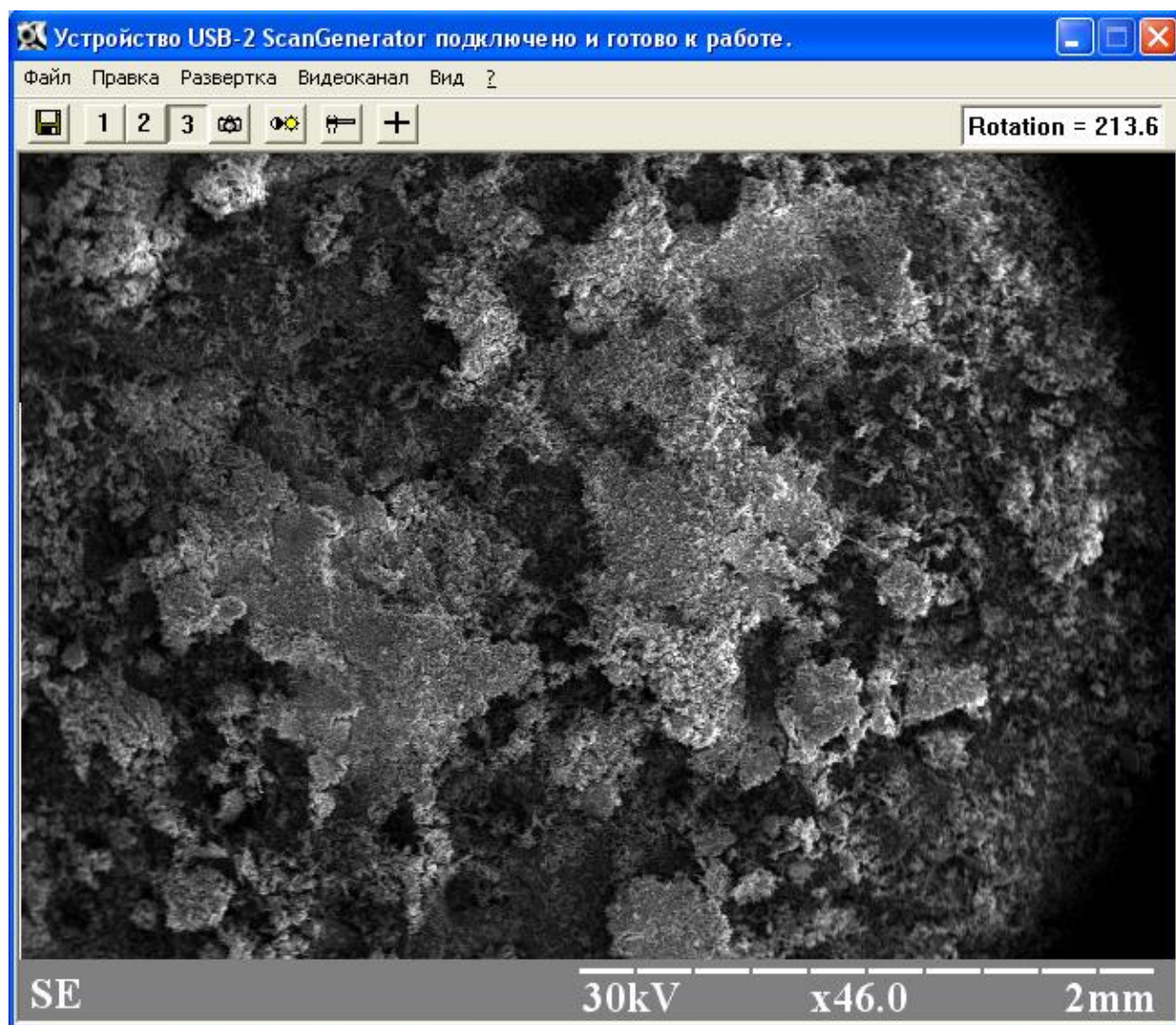
На анализ поступило 3 порошкообразных образца, содержащих молибден: **№1 – темно-серый, №2 – серый, №3 – белый.** Согласно заказу, методами электронной микроскопии проведены сопоставительное изучение особенностей морфологии (микрогеометрии) частиц образцов и элементного состава, включая определение химсостава в конкретной области препарата (локальный элементный анализ). Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

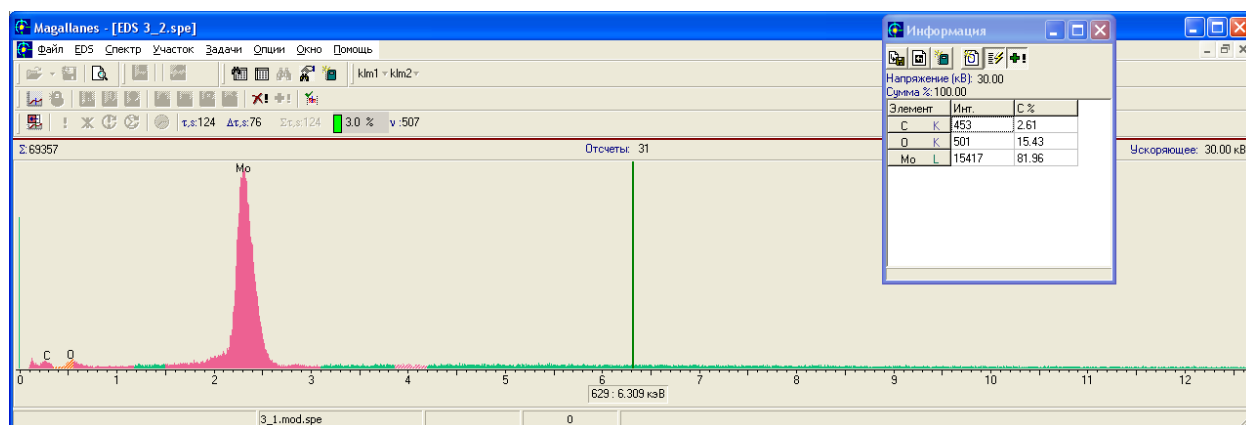
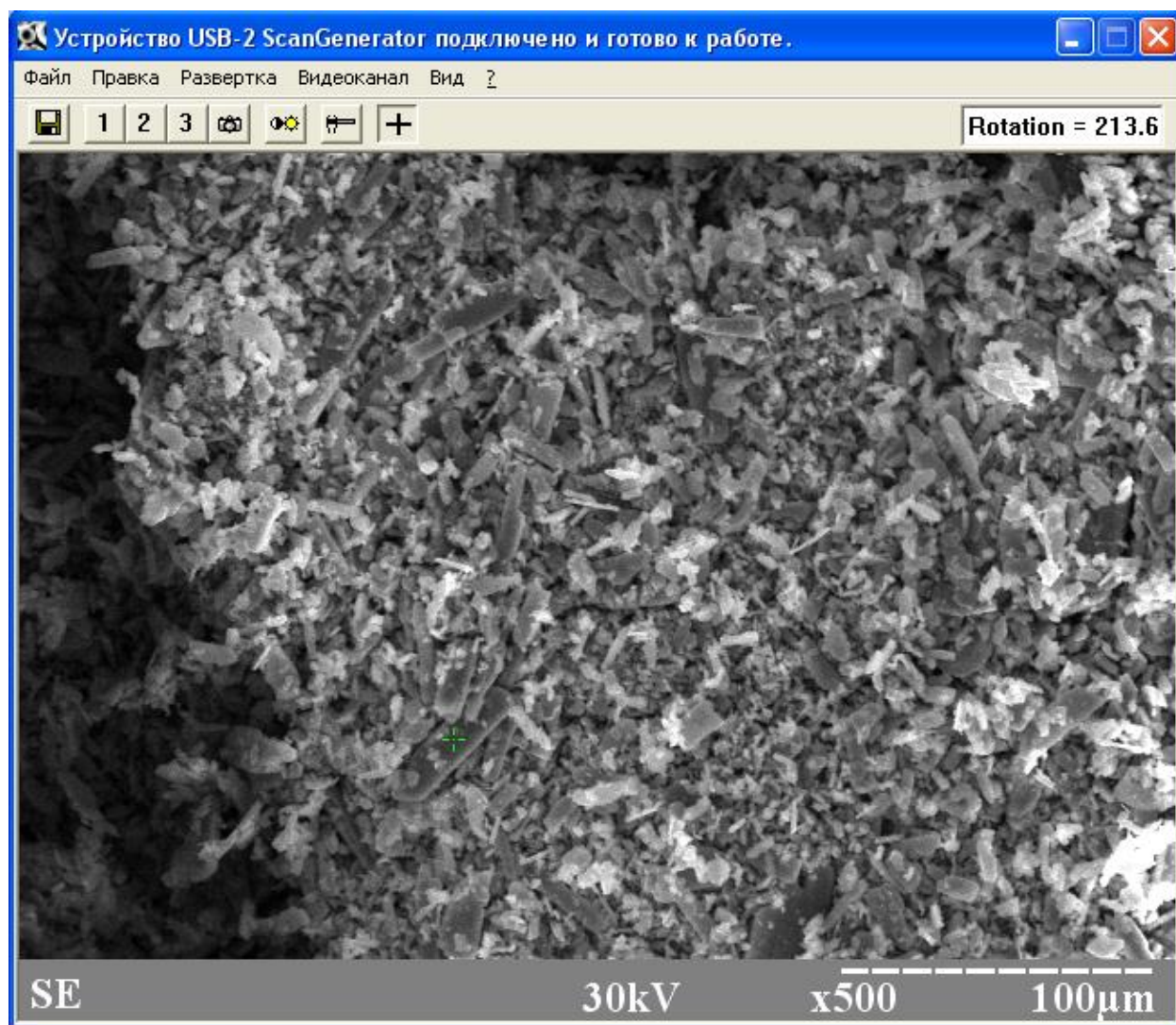
№ образца	Морфология частиц	Элементный состав ср., %
1	Изометричные, ограниченные (размер – 5-10 мкм), с углублениями (порами ?)	С – 1.9; О – 8.6; Мо – 89.5
2	Аналогичная №1	С – 1.03; О – 7.1; Мо – 92.1
3	Аналогичная №1и №2 + удлиненно-пластинчатая длиной до 40 мкм.	С – 2.0; О – 18.3; Мо – 79.7

Руководитель АТСИЦ

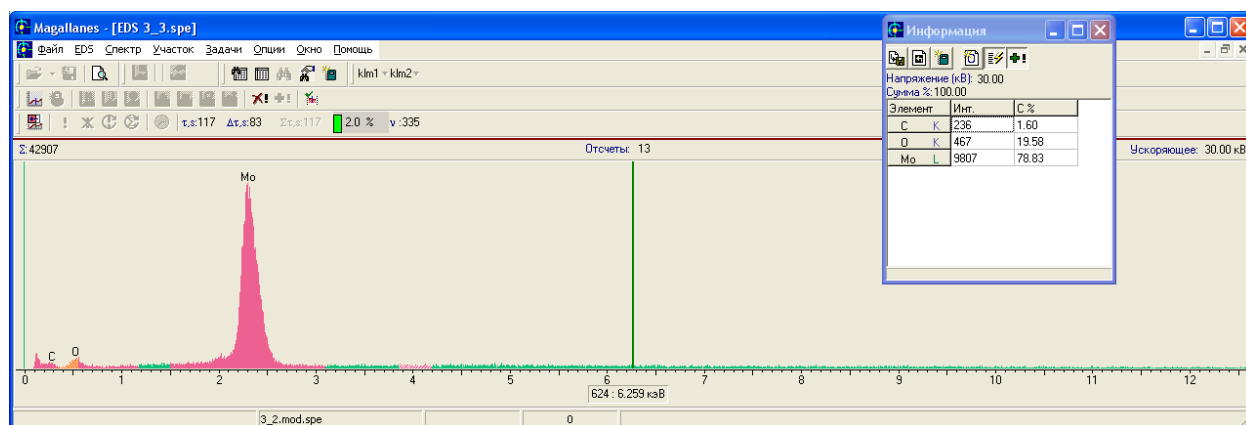
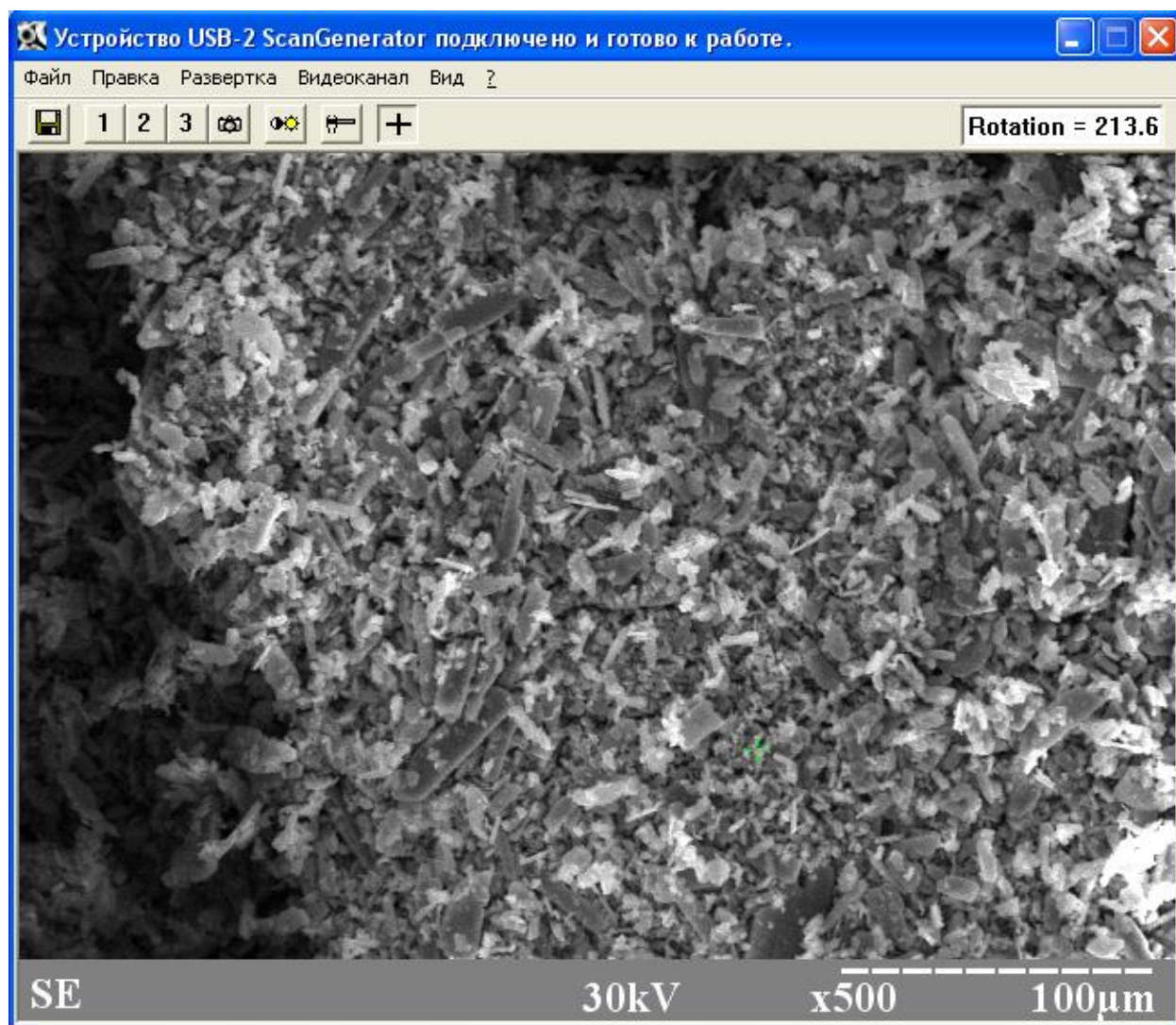
Т.З. Лыгина



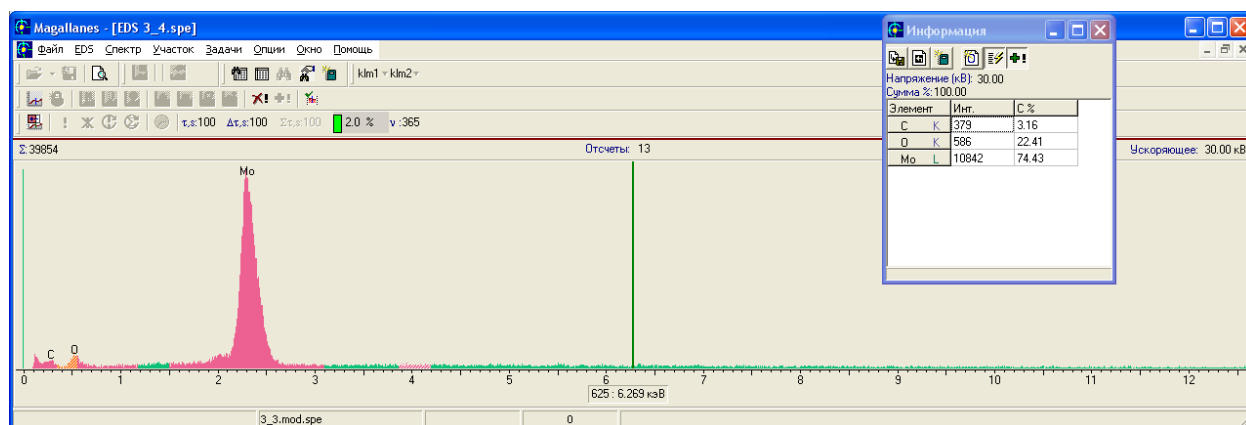
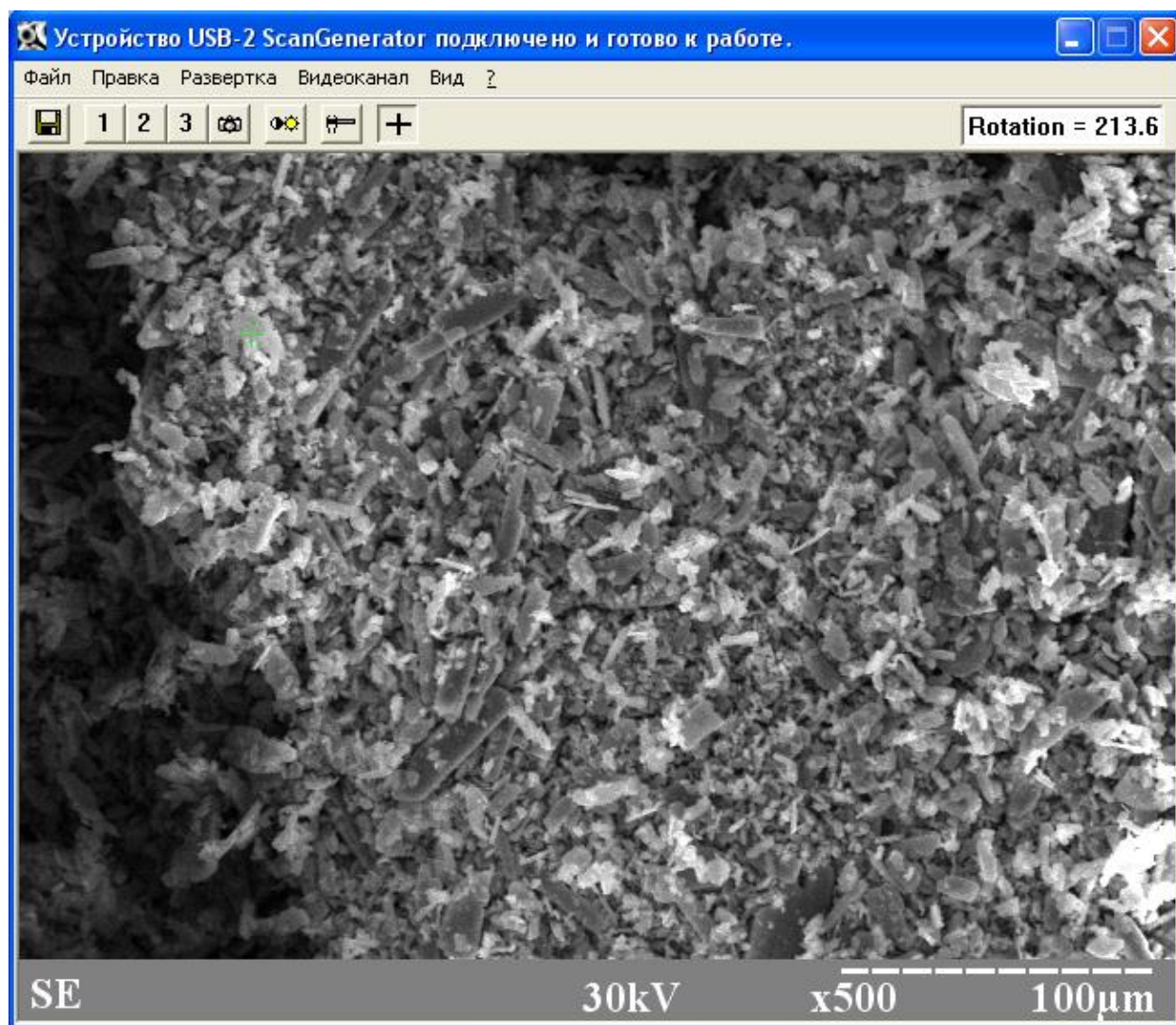
Образец №3, анализ по площади



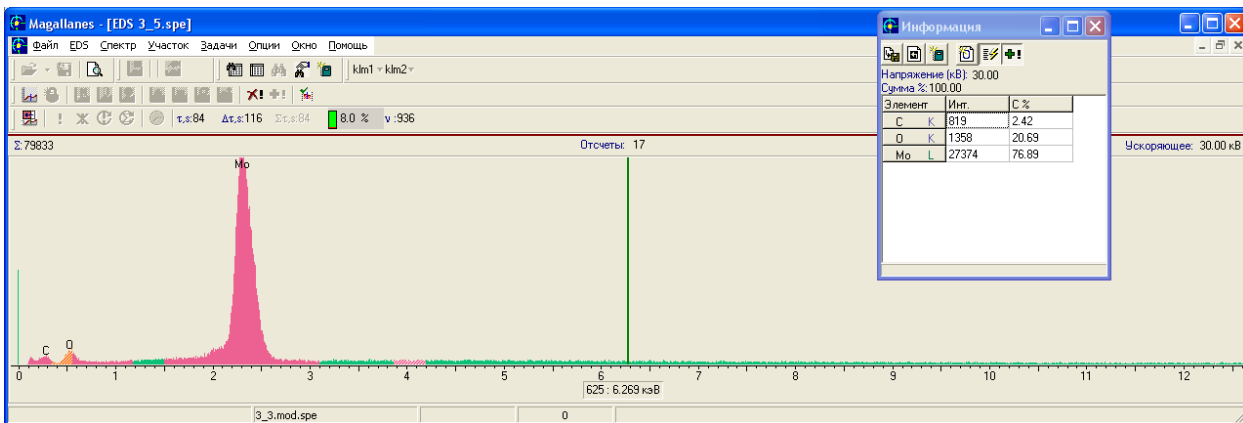
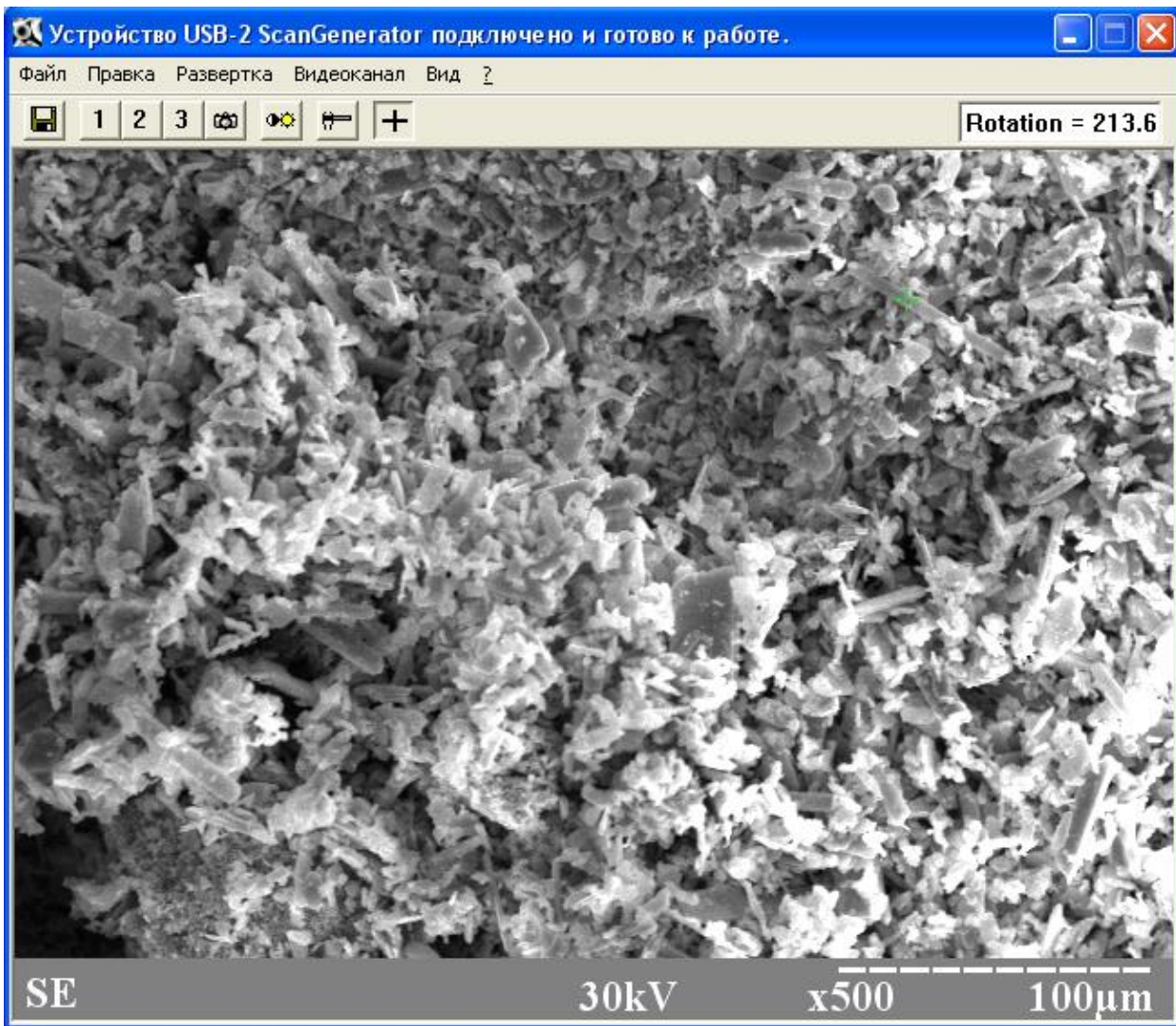
Образец №3, анализ в точке



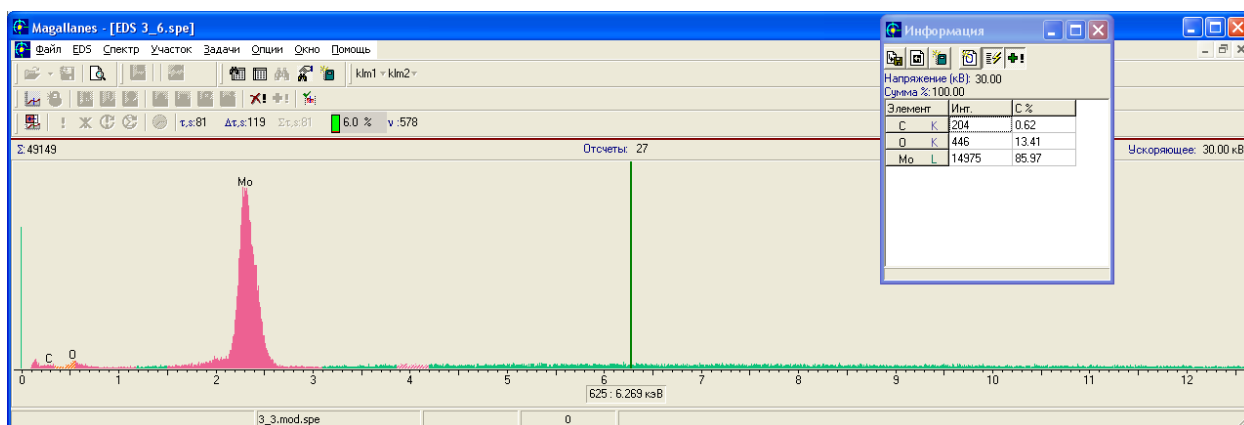
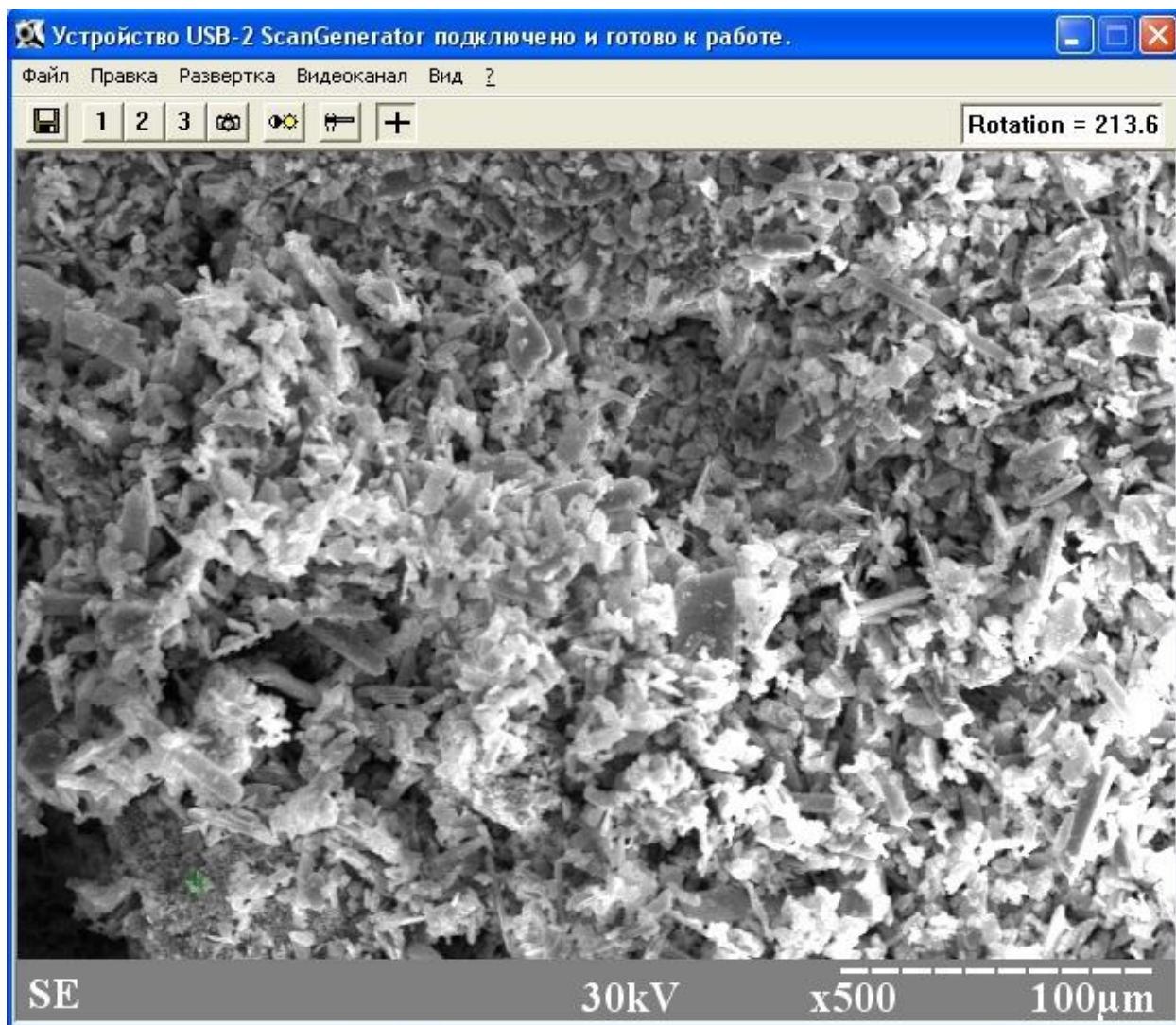
Образец №3, анализ в точке



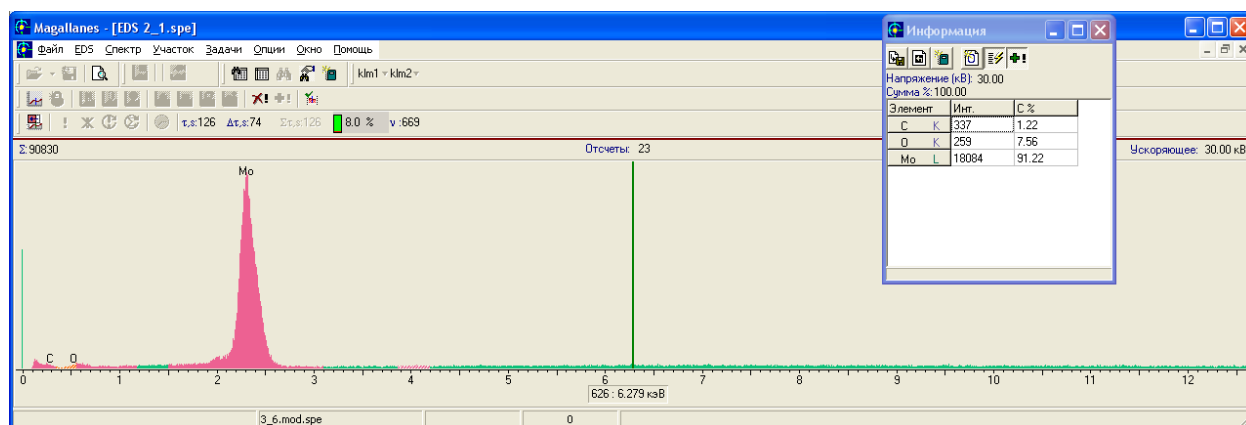
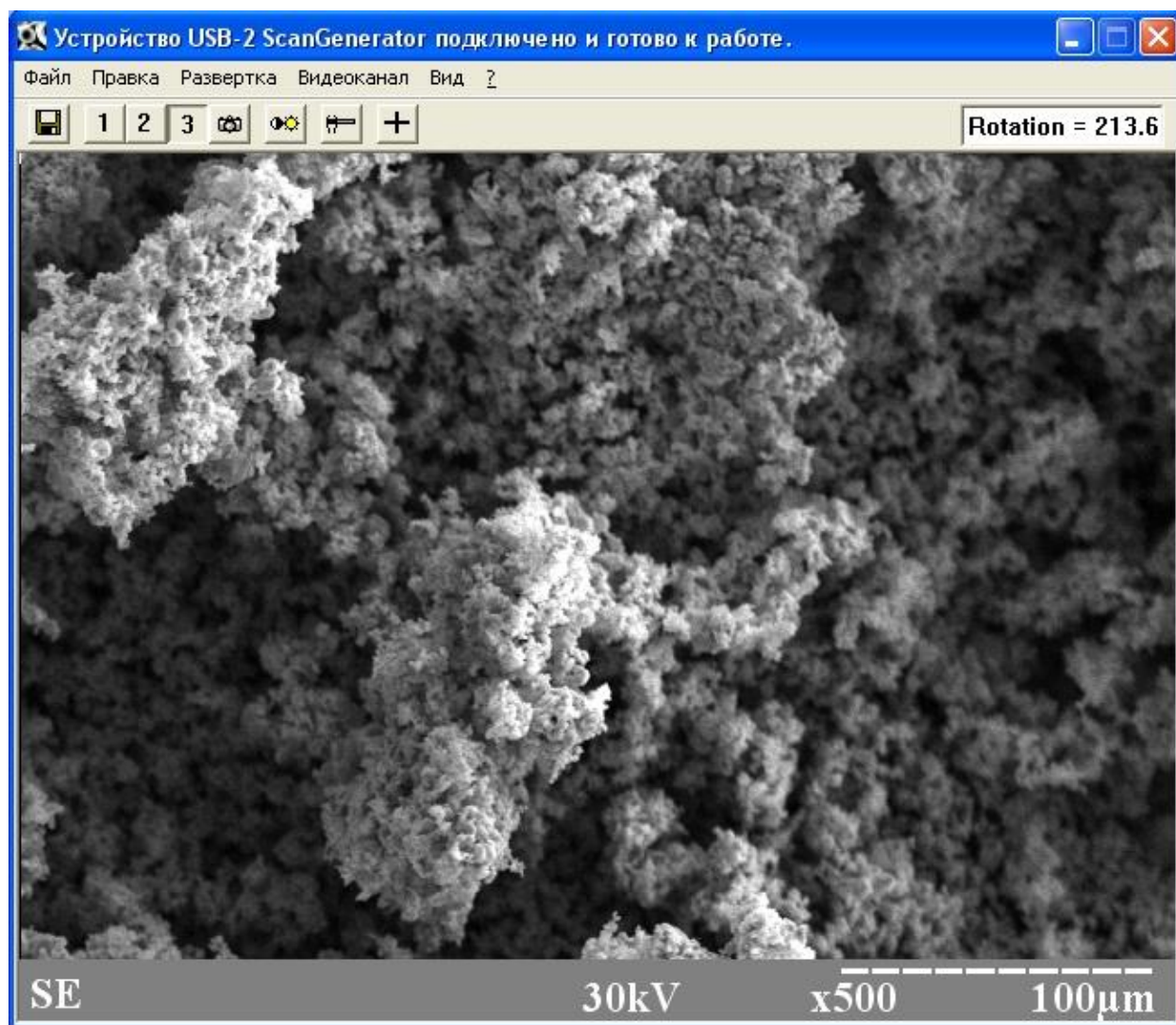
Образец №3, анализ в точке



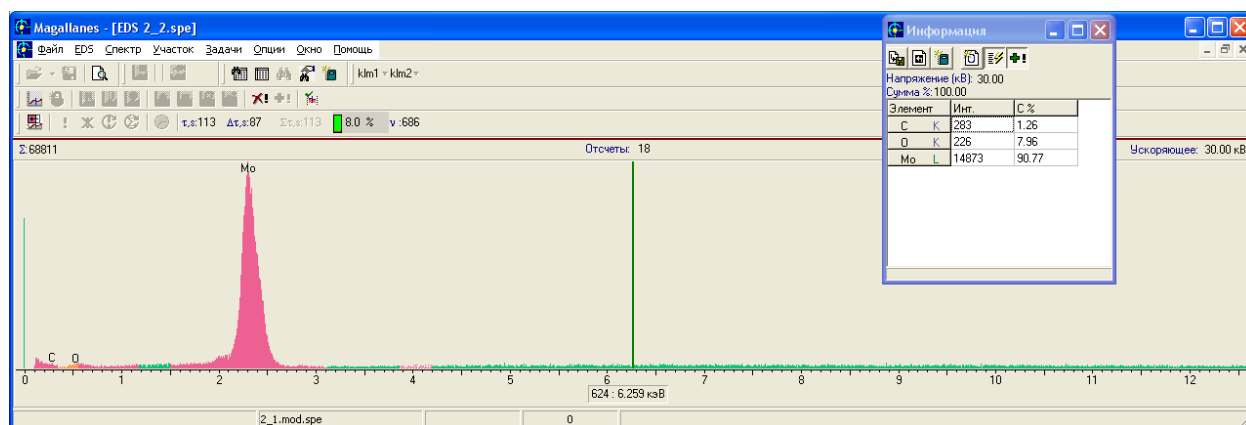
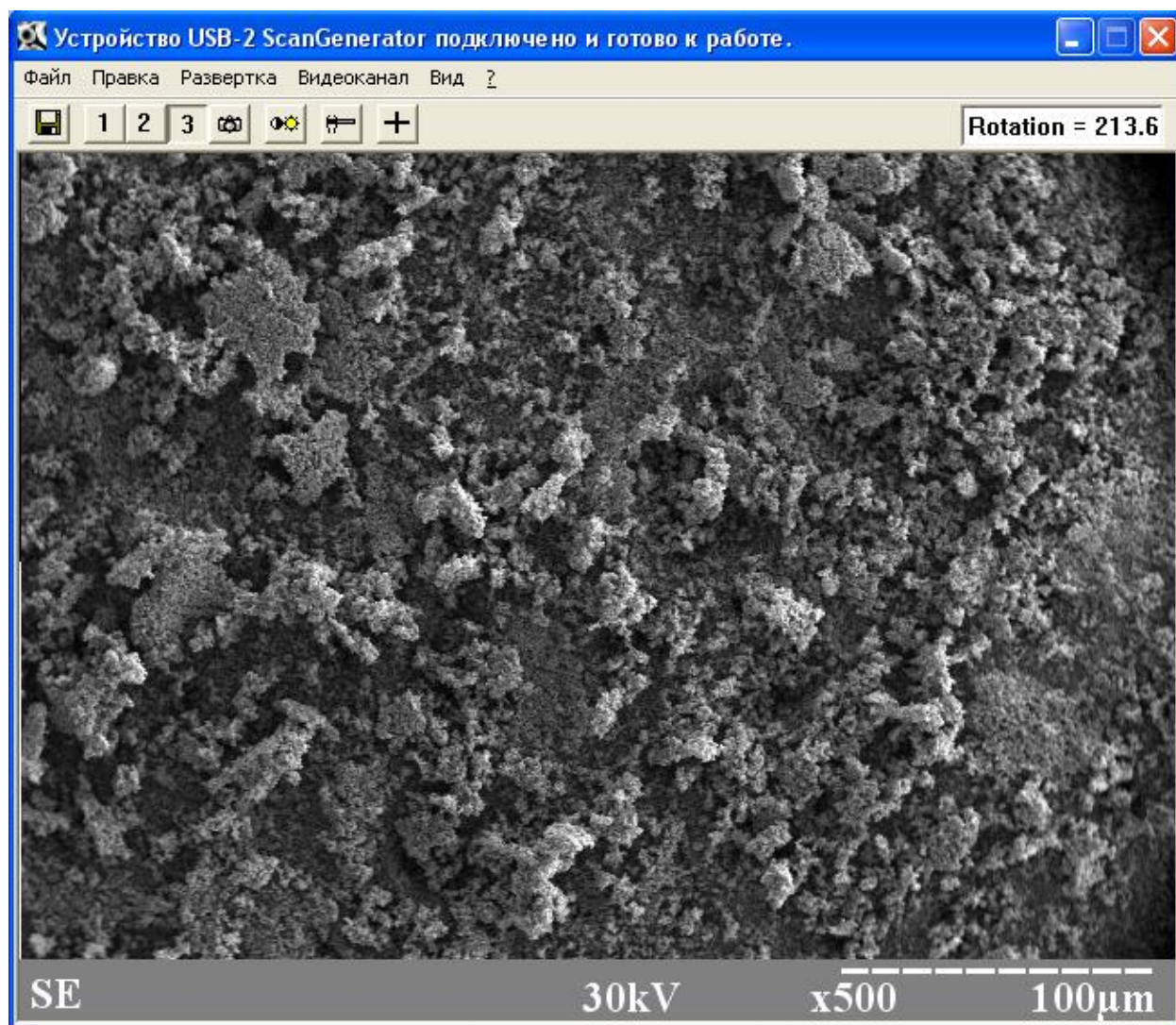
Образец №3, анализ в точке



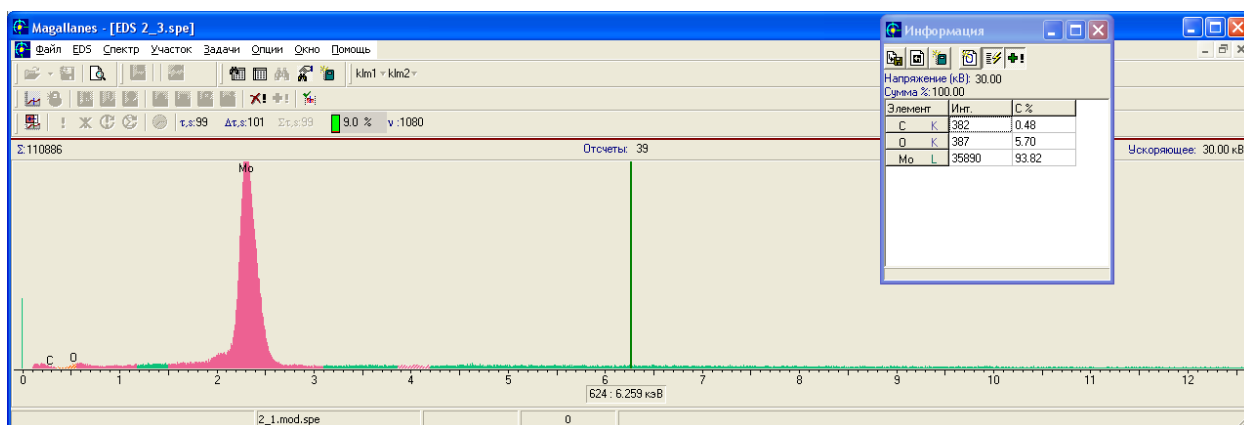
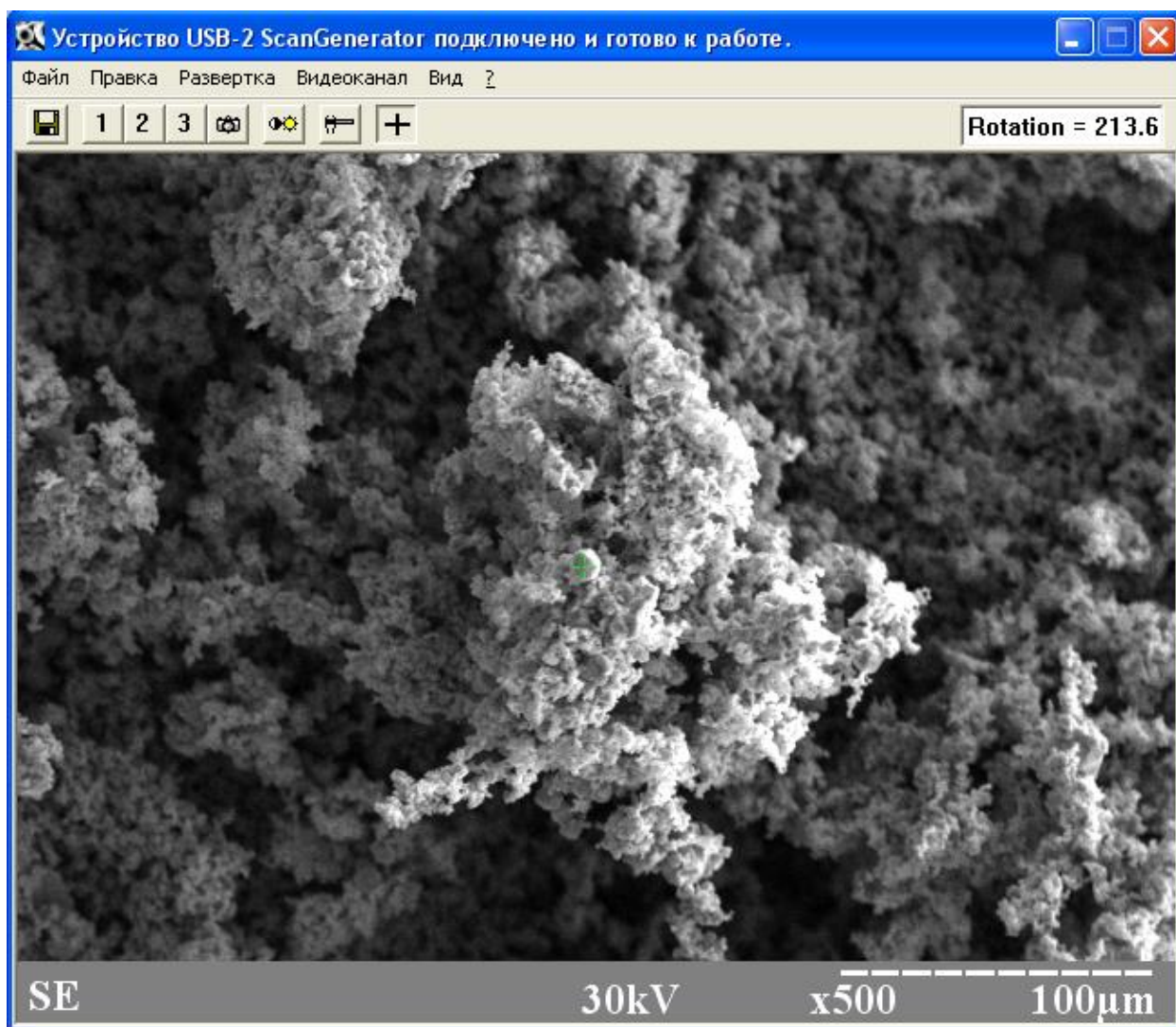
Образец №3, анализ в точке



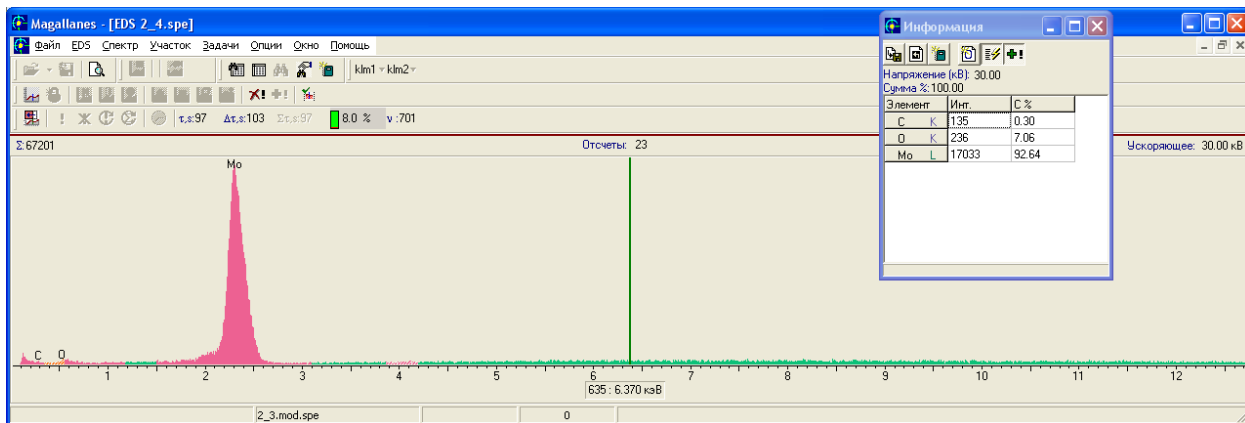
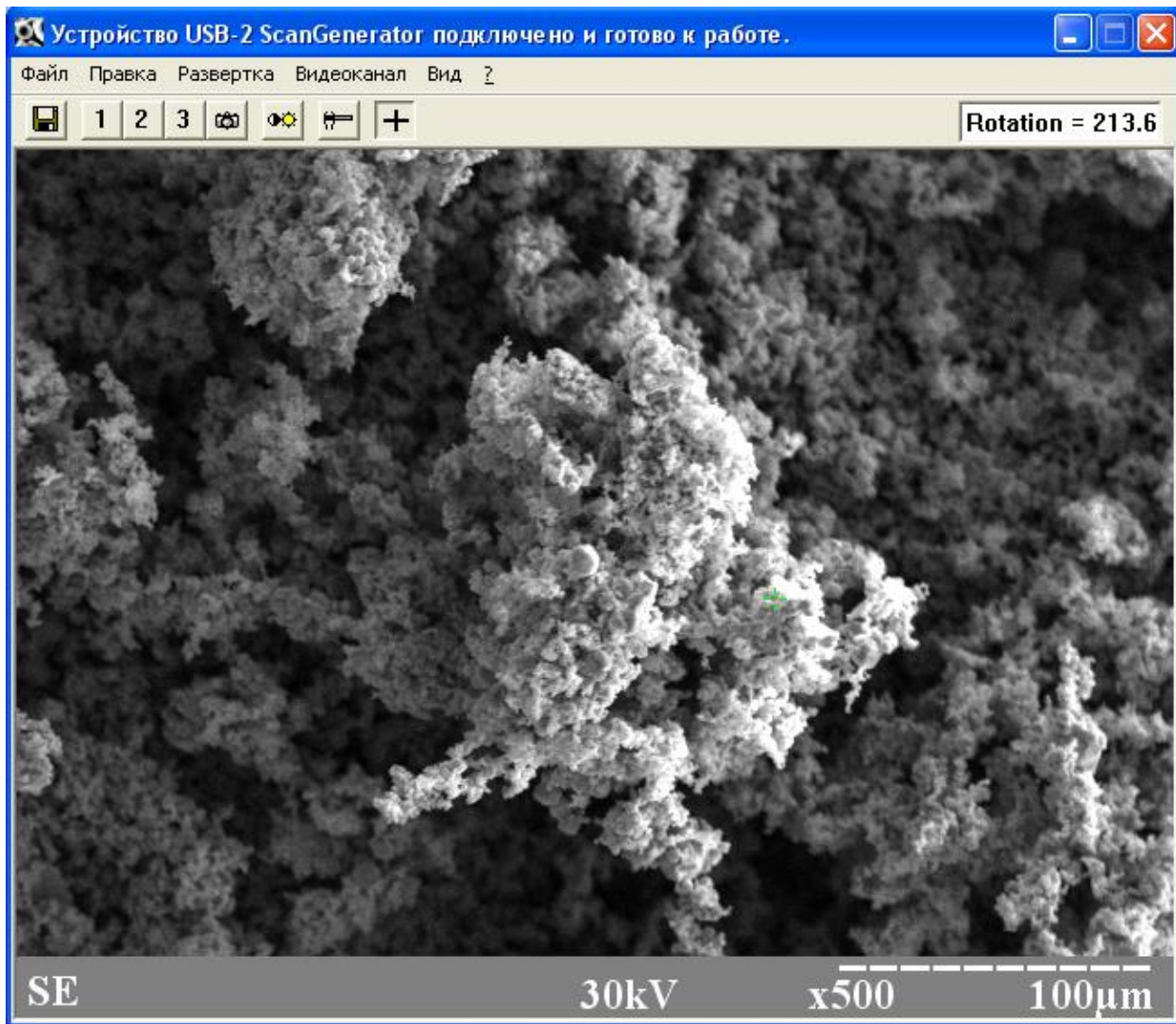
Образец №2, анализ по площади



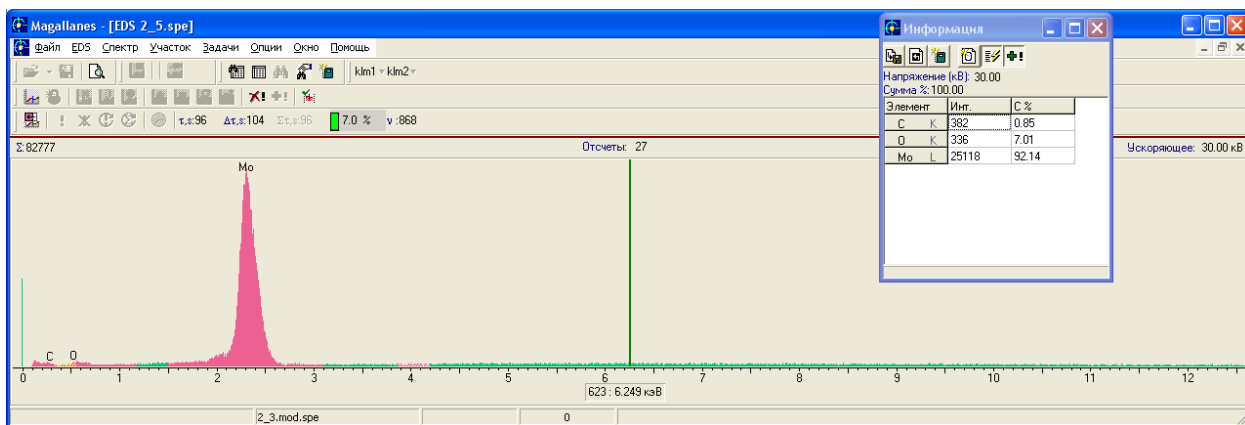
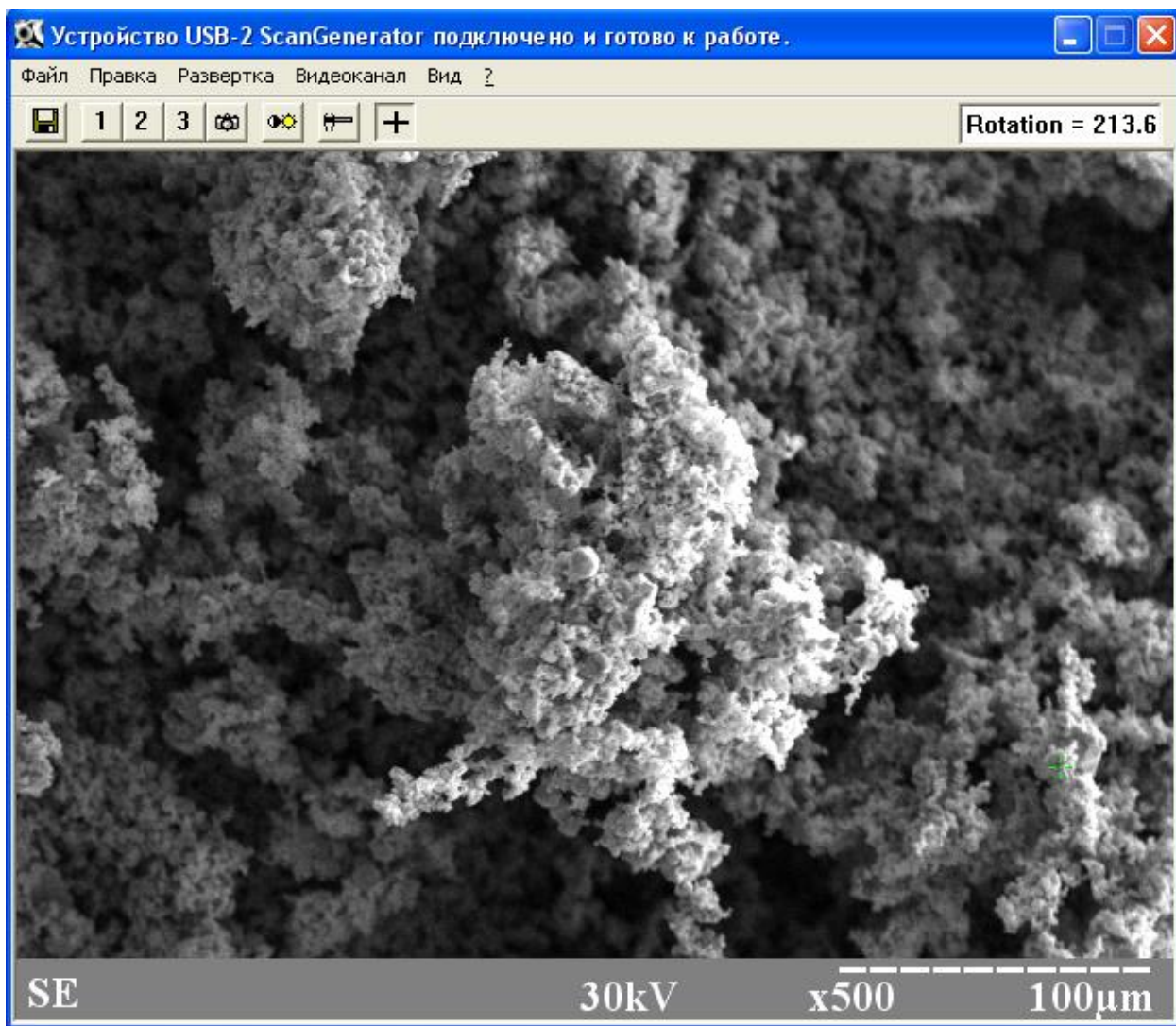
Образец №2, анализ по площади



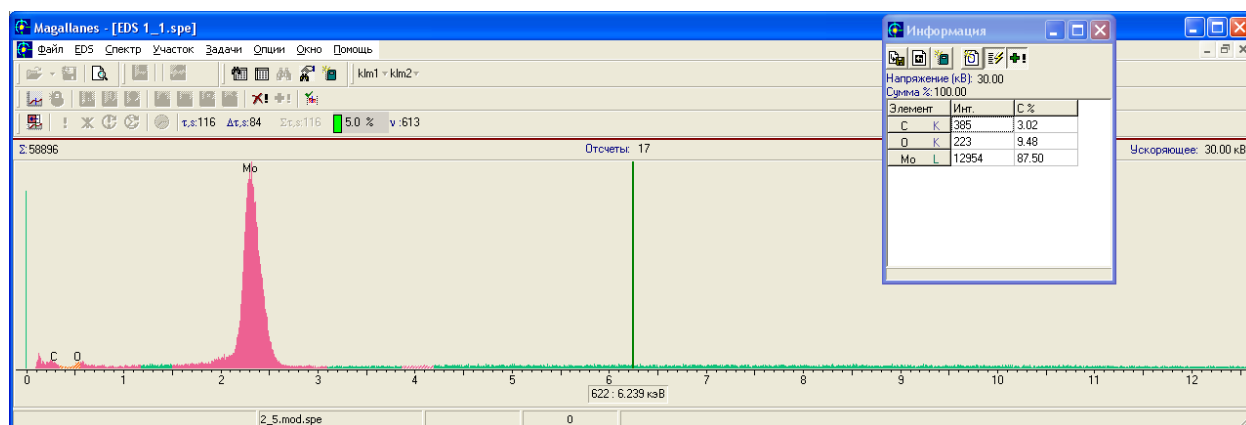
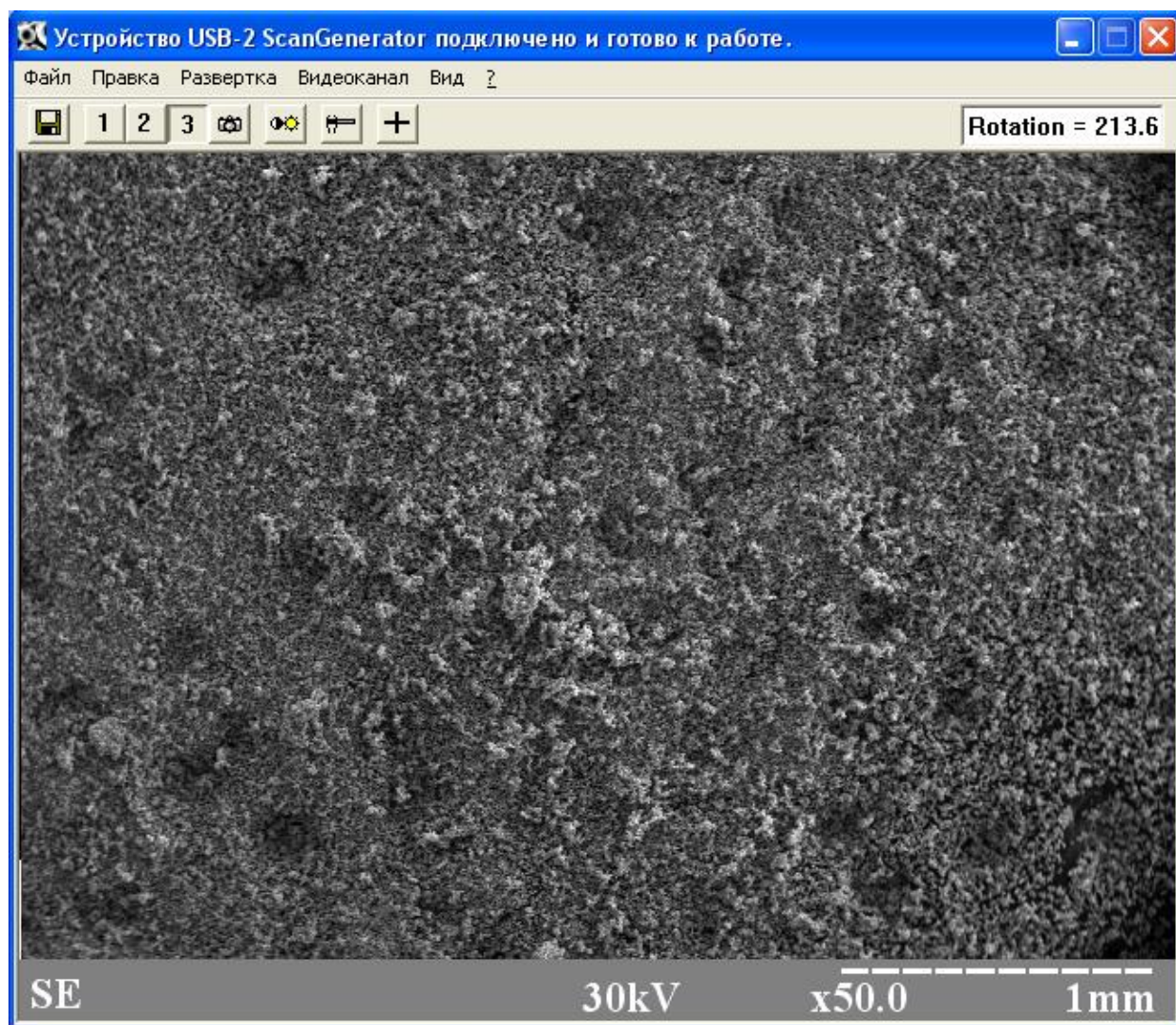
Образец №2, анализ в точке



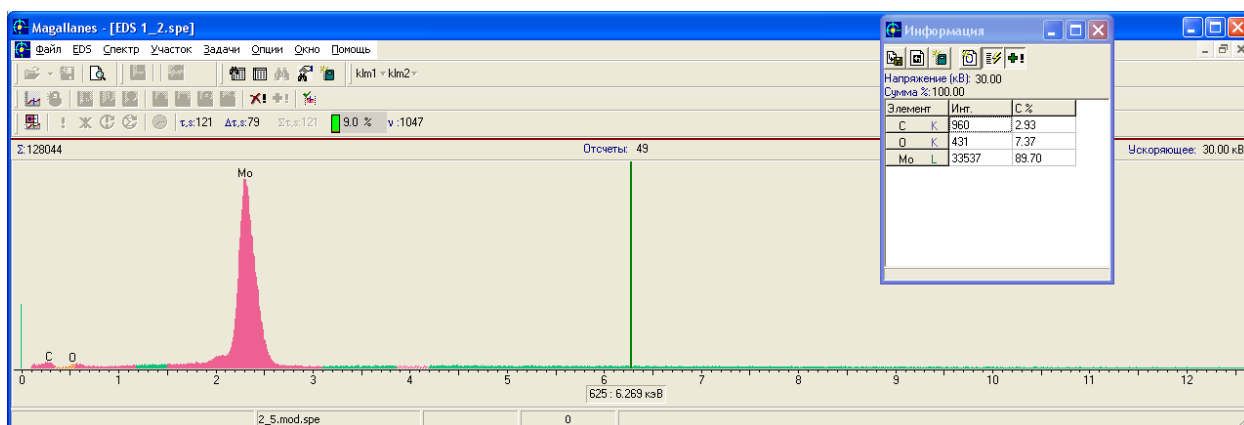
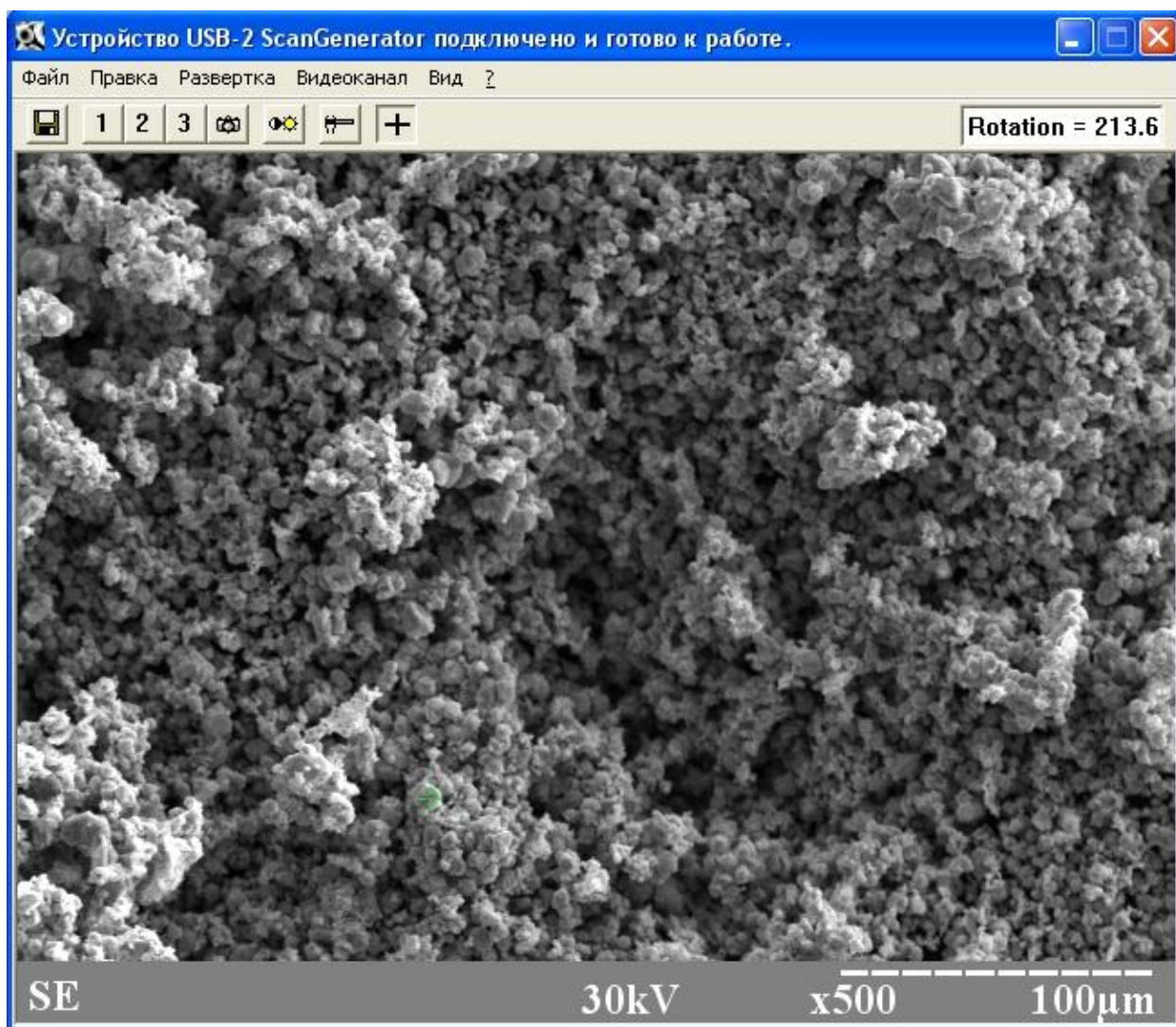
Образец №2, анализ в точке



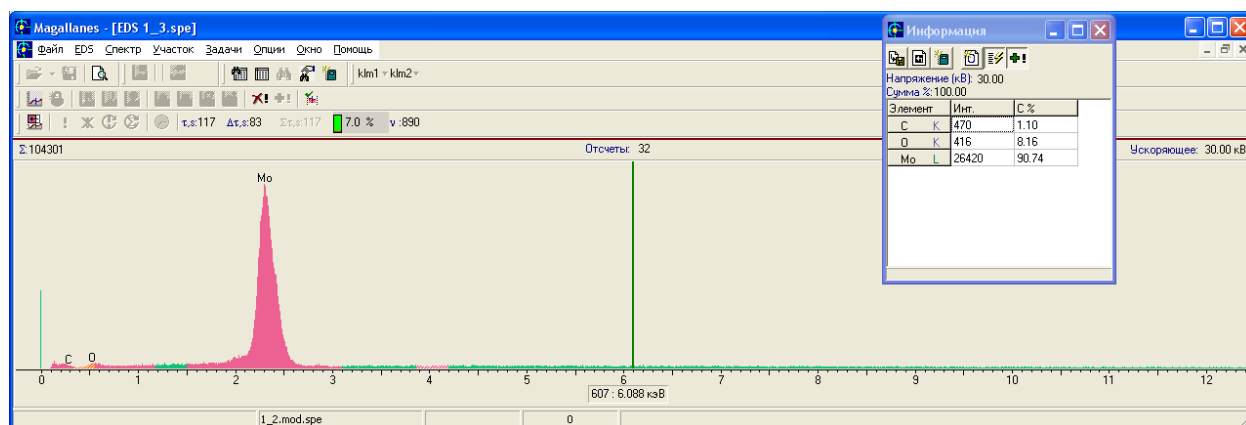
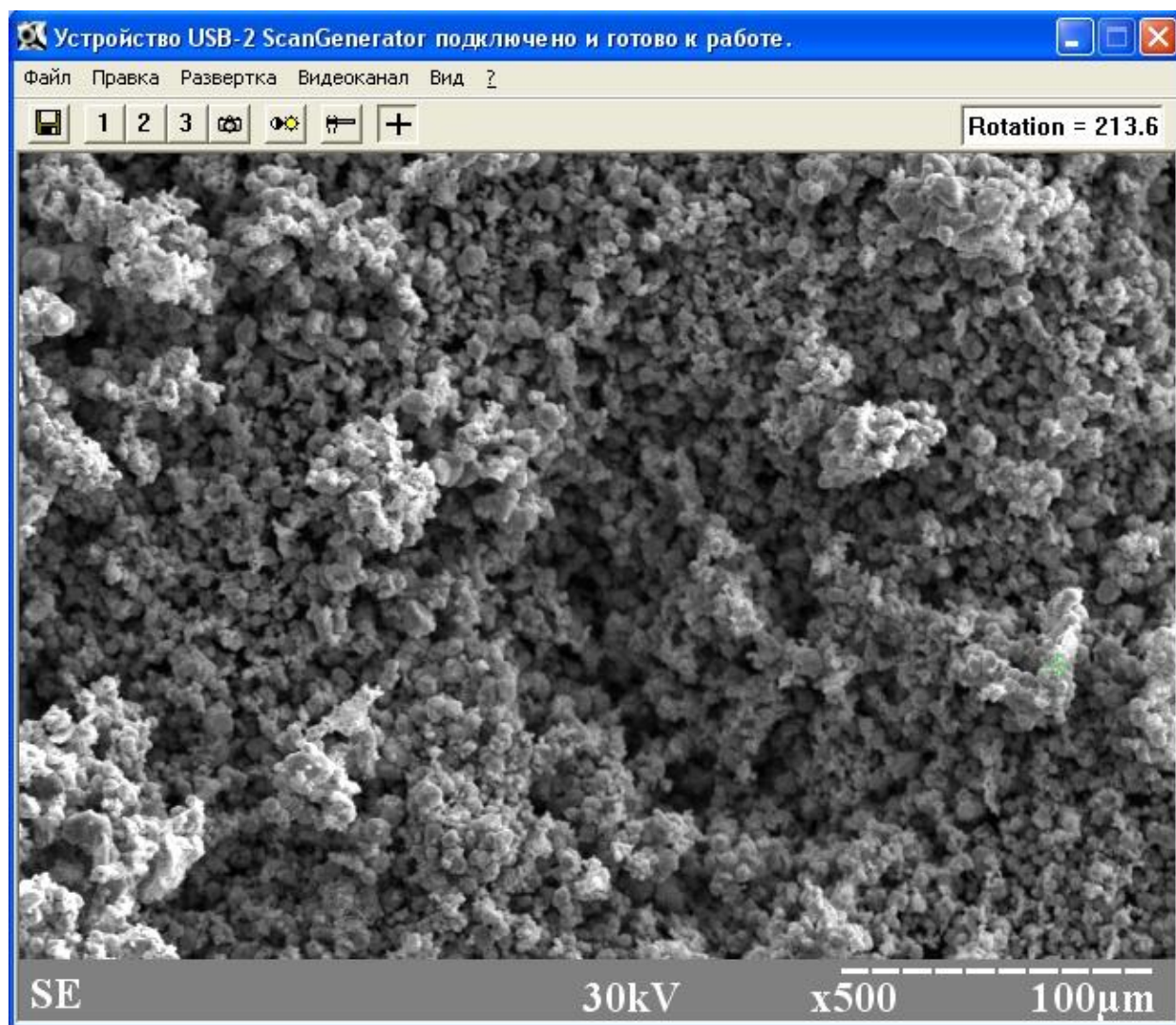
Образец №2, анализ в точке



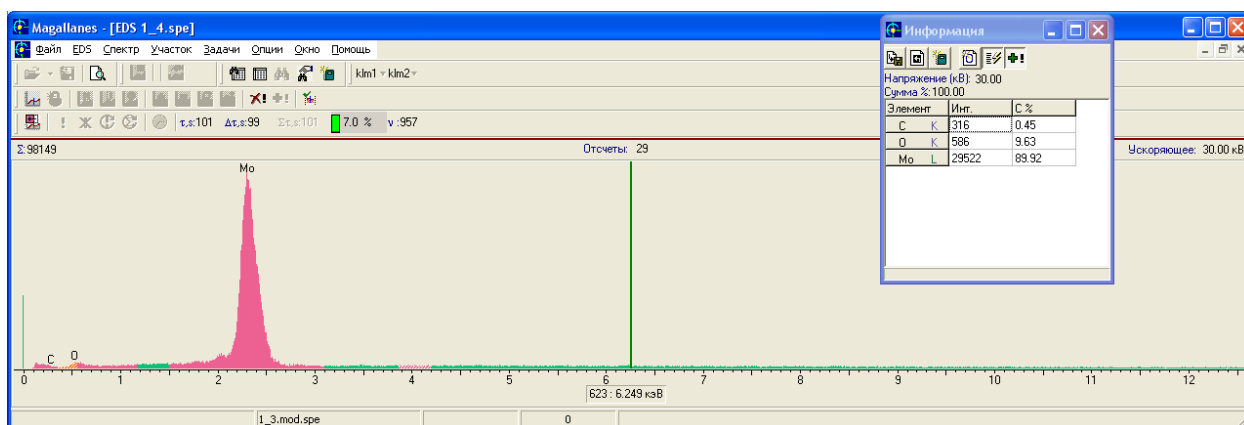
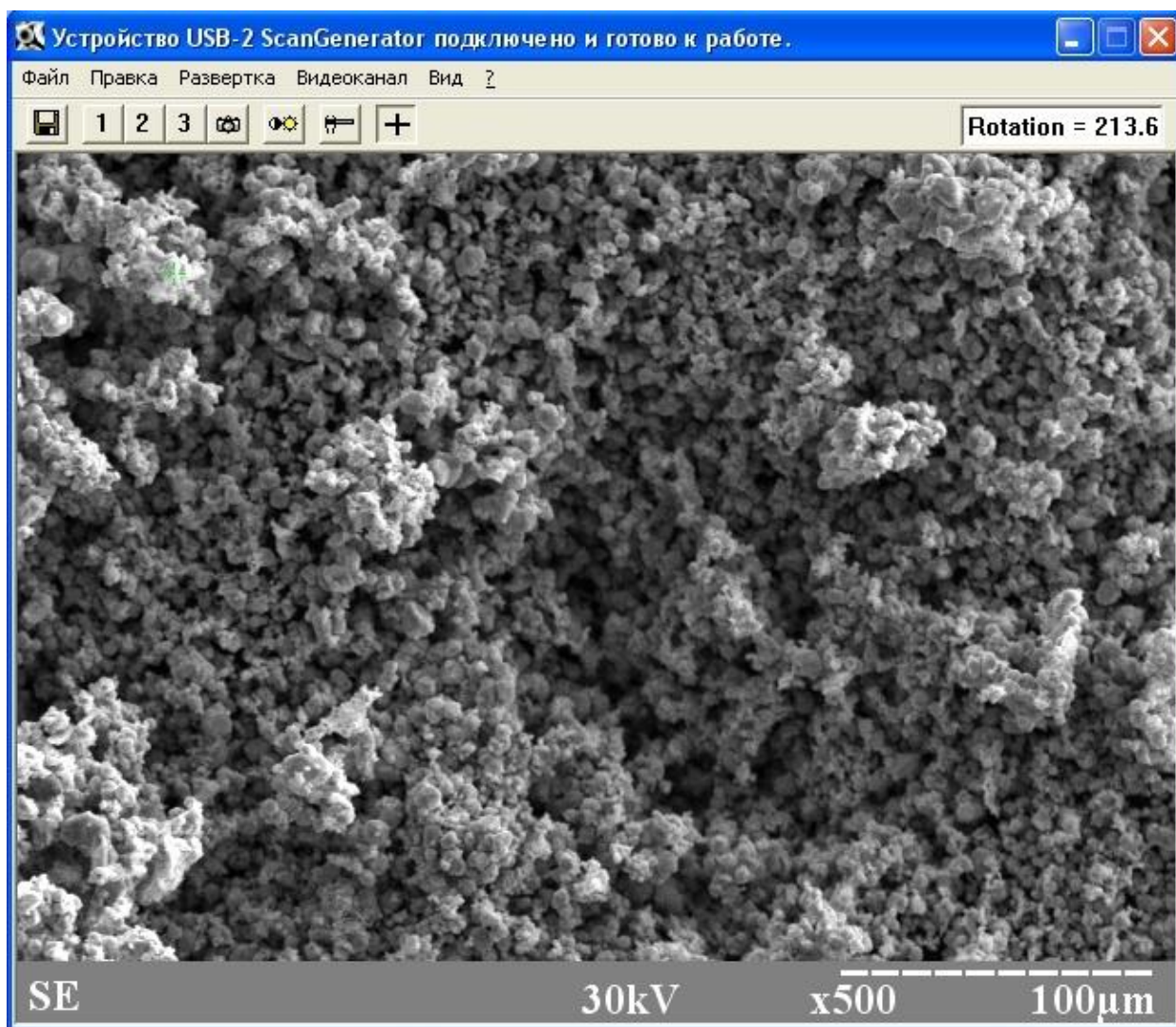
Образец №1, анализ по площади



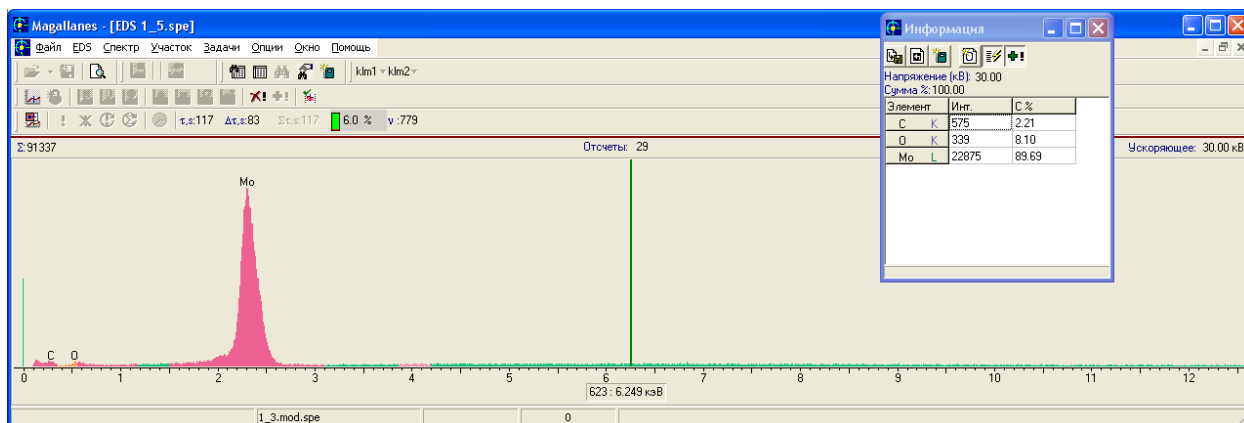
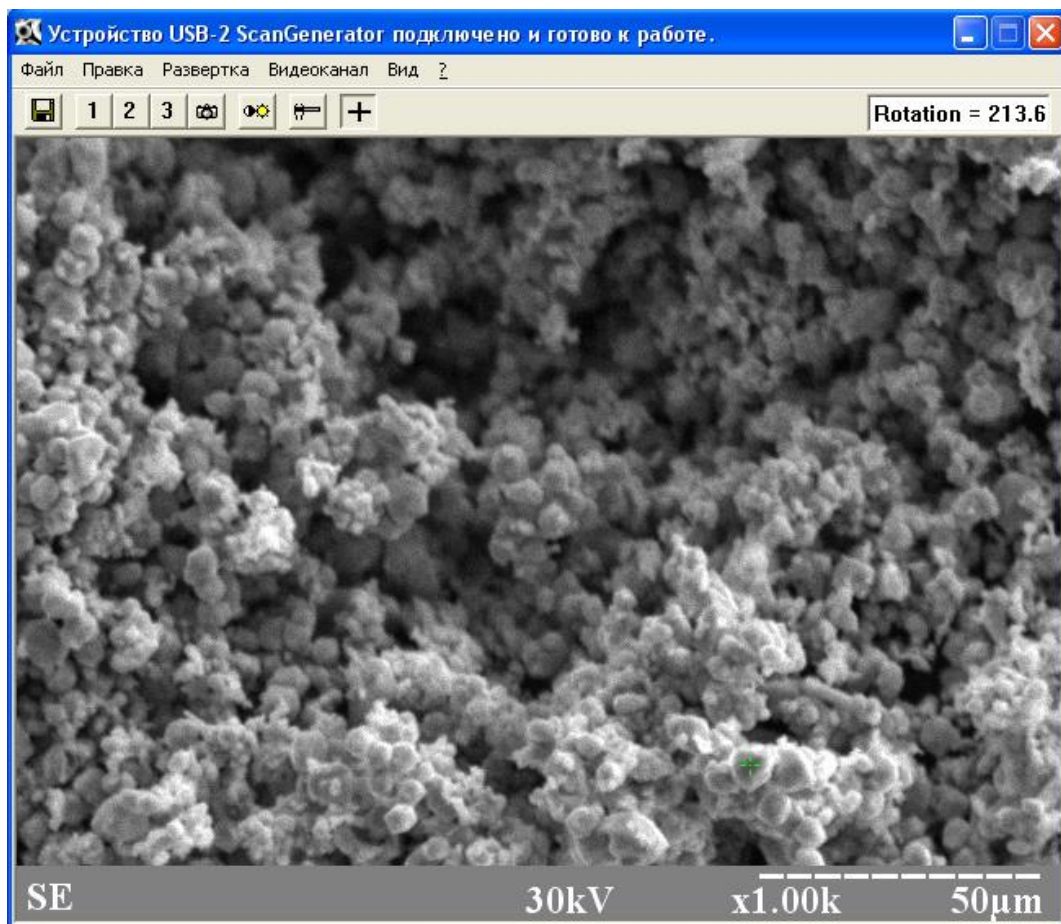
Образец №1, анализ в точке



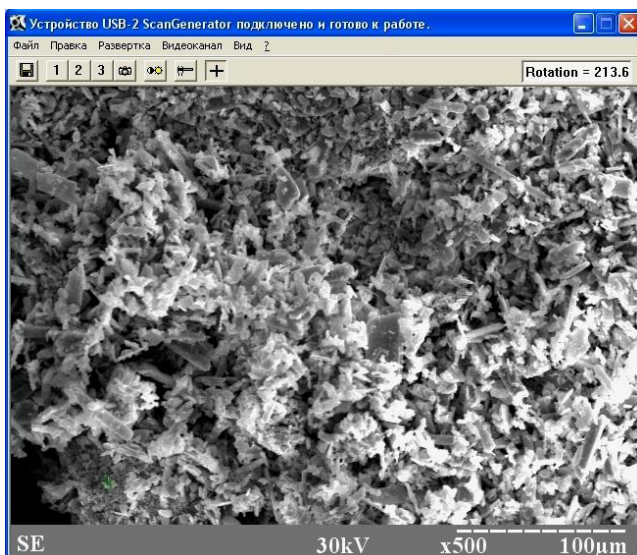
Образец №1, анализ в точке



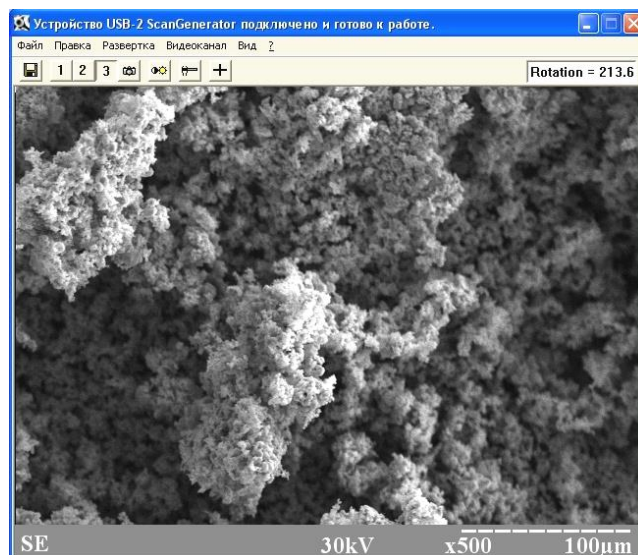
Образец №1, анализ в точке



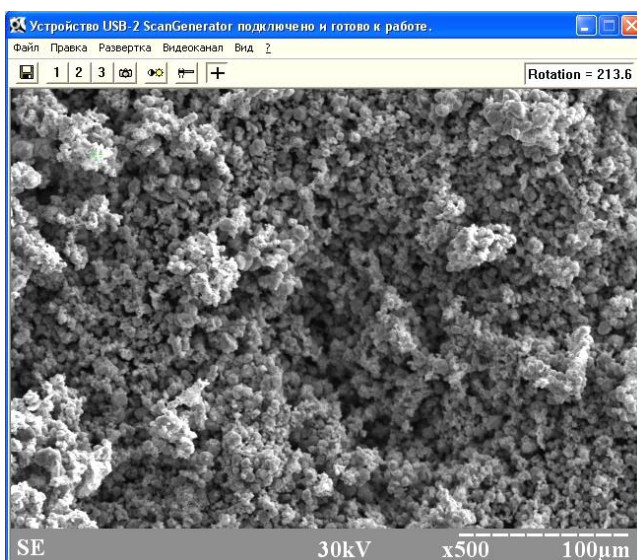
Образец №1, анализ в точке.



№3



№2



№1

Нормативная документация: 1. Методические рекомендации №138. микропетрографический анализ осадочных пород по данным электронномикроскопического анализа. М., НСОММИ, 2000, 11с.
2. Методические рекомендации №137. Электронно-микроскопический анализ минералов. М., НСОММИ, 2000, 36с.

Пробоотбор: Образцы отобраны «Заказчиком». Других сведений по пробоотбору нет. Отпечатано в 2-х экземплярах. Экземпляр с логотипом передан «Заказчику», второй экземпляр – в КДГ АИЦ.

Исполнители: Михайлов А.А., Гордеев А.С., Гревцев В.А.

Руководитель АТСИЦ

Т.З. Лыгина