

УДК 661.877.097

М.З. Зарифьянова<sup>\*, \*\*</sup>, И.Ш. Хуснутдинов<sup>\*, \*\*</sup>, А.В. Константинова<sup>\*\*</sup>,  
С.Д. Вафина<sup>\*\*</sup>, А.А. Гайфуллин<sup>\*\*</sup>

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДА ПРОПИЛЕНА\*

(\*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,

\*\*Казанский национальный исследовательский технологический университет)

e-mail: zmuslimaz@mail.ru

*Представлен обзор методов утилизации высокотоксичных промышленных отходов процесса получения оксида пропилена. Рассмотрены способы регенерации молибдена и использования органической части отхода.*

**Ключевые слова:** молибденовый катализатор, эпоксидат, оксид пропилена, побочный продукт, тяжелая фракция, щелочной отход, молибденсодержащий осадок

Оксид пропилена относится к числу важнейших продуктов промышленного органического синтеза. Мировое производство оксида пропилена составляет более 6,8 млн. т/год и увеличивается на 5 % ежегодно. Суммарные мощности по производству оксида пропилена в различных странах представлены в таблице. Основная доля производства оксида пропилена приходится на США и составляет более 35 % его мирового выпуска, на долю России приходится менее 1 %. Оксид пропи-

лена производят следующие крупные мировые компании: Lyondell (США), Dow Chemical (США, Германия), Dow Chemical/BASF (Бельгия, Таиланд), Basell (Нидерланды), Shell/BASF (Сингапур), Repsol (Испания), BASF (Германия), ОАО «Нижнекамскнефтехим» (Россия).

Наибольшее применение находит способ каталитического эпоксидирования пропилена органическими гидропероксидами в присутствии гомогенного молибденового катализатора. Промышленное производство оксида пропилена осуществляется по известному в мире Халкон-процессу, который реализован в двух вариантах: изобутиеном и стирольном [1].

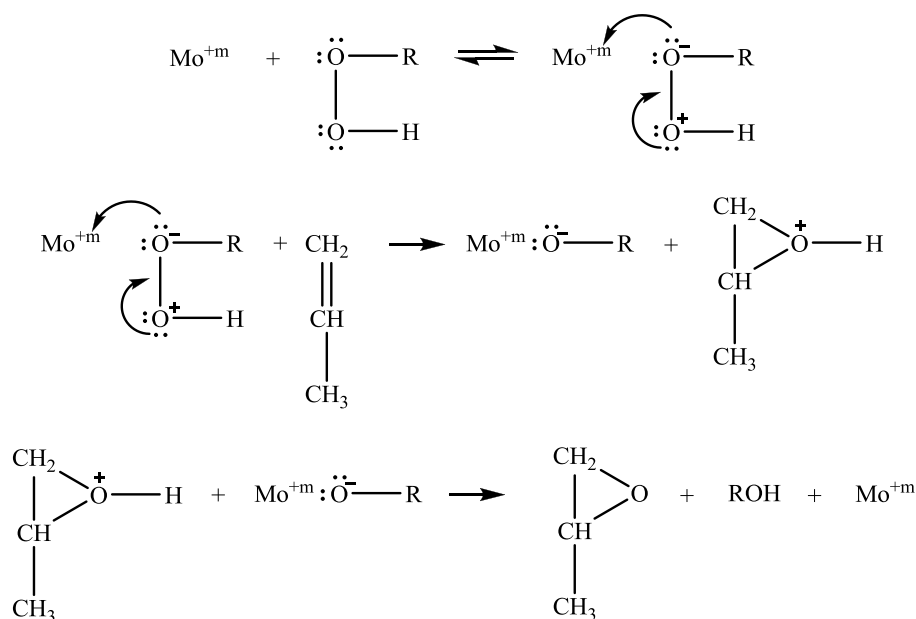
При изобутиеном варианте Халкон-процесса эпоксидирование пропилена осуществляется в присутствии молибденового катализатора 40-70%-ным раствором гидропероксида *трет*-бутила в *трет*-бутиловом спирте. В стирольном варианте процесса при аналогичных превращениях используется 20-30%-ный раствор гидропероксида этилбензола в этилбензоле. В реакциях эпоксидирования помимо оксида пропилена образуются спирты, соответствующие гидропероксиду – *трет*-бутиловый спирт и метилфенилкарбинол (МФК), которые подвергаются дегидратации с целью получения изобутена и стирола. Механизм реакции эпоксидирования пропилена в присутствии молибденового катализатора представлен ниже [2]:

Таблица

Мировое производство оксида пропилена  
Table. World production of propylene oxide

Страна	Объем производства	
	тыс. т/год	% отн.
США	2262	35,96
Германия	774	12,31
Нидерланды	685	10,89
Сингапур	390	6,20
Таиланд	390	6,20
Бельгия	300	4,77
Китай	274	4,36
Япония	264	4,20
Испания	210	3,34
Франция	200	3,18
Бразилия	200	3,18
Южная Корея	140	2,23
Италия	115	1,83
Россия	50	0,79
Польша	25	0,40
Румыния	10	0,16

\* Обзорная статья



Эпоксидат разделяется дистилляцией на рецикловый поток пропилена, оксида пропилена и кубовый продукт, разгоняемый при неглубоком вакууме на «легкую» и «тяжелую» фракции. Тяжелая фракция эпоксидата является отходом, содержащим продукты побочных реакций окисления и отработанный молибденовый катализатор, и в дальнейшем направляется на огневое обезвреживание или на регенерацию катализатора. Количество отхода в мировом производстве оксида пропилена составляет более 1 млн. т/год.

В составе тяжелой фракции эпоксидата изобутиленового варианта содержатся муравьиная, уксусная и изомасляная кислоты, метиловый и изопропиловый спирты, ацетон, ацетальдегид, *трет*-бутиловый эфир пропиленгликоля, высококипящие смолистые соединения, а также 0,4-0,8 % масс. молибдена [3]. При стирольном варианте процесса из тяжелой остаточной фракции эпоксидата побочные продукты окисления и отработанный молибденовый катализатор удаляются промывкой раствором каустической соды с образованием щелочного отхода (ЩО), содержащего натриевые соли карбоновых кислот C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, бензойных кислот, фенолов, а также МФК, ацетофенон (АЦФ), ацетальдегид, бензальдегид, смолистые соединения и молибден 0,1-0,3 % масс. в виде молибдата натрия [4]. Использование раствора каустической соды имеет ряд недостатков: для удаления фенолов требуются высокие значения pH 12-13, значительные потери эпоксидата, необходимость уничтожения больших объемов отработанного щелочного потока. На каждые 100 тыс. т оксида пропилена образуется до 25 тыс. т отхода.

В патенте [5] предлагается на стадии ще-

лочной промывки заменить раствор каустической соды карбонатом натрия. В этом случае значение pH < 10, потери оксида пропилена уменьшаются на 0,5 %, карбонат-анионы действуют как деэмульгаторы образования эмульсий, вследствие чего органическая фаза не загрязняется металлом. Из-за невысокой растворимости карбоната натрия снижается количество промывной воды, объем стоков уменьшается на 50 %, расход свежей щелочи снижается на 1/3. Оставшиеся этилфенолы и фенолы из МФК-фракции перед дегид-

ратацией удаляются обработкой анионитом, увеличивается селективность по стиролу на 0,6 % и улучшаются экономические показатели процесса.

Значительное число публикаций [6-9, 11-17, 23-36] посвящено усовершенствованию процесса эпоксидирования олефинов, регенерации молибденового катализатора и утилизации получаемых отходов. Тяжелые фракции эпоксидата изобутиленового и стирольного вариантов отличаются не только по составу, но и по способам их переработки. Остаточная фракция изобутиленового варианта более легкая, не загрязненная смолистыми соединениями, извлечение молибдена осуществляется легче, а молибденсодержащий осадок получается более концентрированным и чистым. При стирольном варианте процесса отход более сложный по составу, его трудно утилизировать, наиболее экологически опасен, в промышленных условиях уничтожается огнем обезвреживанием, загрязняя окружающую среду молибденовыми соединениями и продуктами сгорания.

Молибден является высокотоксичным металлом, нормами СанПиН определен ПДК для атмосферного воздуха не более 4 мг/м<sup>3</sup>, для почвы 0,2-0,5 мг/кг, для питьевой воды не более 0,25 мг/л.

Задача комплексной переработки получаемых отходов с целью регенерации молибдена и выделения полезных продуктов особенно актуальна в последние годы, так как возник дефицит металлического молибдена, и ужесточились требования по экологии. В настоящее время удовлетворение потребностей внутреннего рынка России в молибдене в основном осуществляется за счет импорта из-за рубежа. Получение молибдена путем утилизации отходов позволит снизить зависимость ОАО «Нижекамскнефтехим» от практи-

чески монопольного производителя в России – ОАО «Победит» (г. Владикавказ) и зарубежных производителей.

Для извлечения молибдена и переработки органической части отхода применяются различные физические и химические методы: ионообменные, адсорбционные, экстракционные, осаждения, выпаривания.

#### РЕГЕНЕРАЦИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ ЭПОКСИДАТА ИЗОБУТЕНОВОГО ВАРИАНТА ХАЛКОН-ПРОЦЕССА

Эпоксидирование пропилен гидропероксидом *трет*-бутила осуществляется в присутствии алкиленгликоля молибденила, получаемого нагреванием молибдата аммония в среде этиленгликоля или пропиленгликоля [6]. Катализатор загружается в количестве 0,02-0,06 % масс. (200-600 ppm) молибдена на исходную смесь, в остаточной фракции концентрация молибдена составляет 0,4-0,8 % масс. (4000-8000 ppm). Для полного осаждения молибдена содержание его не должно превышать 8000 ppm, при большем содержании молибдена тяжелую фракцию необходимо разбавлять *трет*-бутиловым спиртом.

Предложенные способы [7-9] регенерации молибдена основываются на взаимодействии молибдена с аммиаком или его водными растворами с образованием молибдатов аммония. Тяжелую остаточную фракцию прокаливают при температуре 260 °C до трехокси молибдена, растворяют в водном растворе аммиака для образования молибденовокислого аммония, обрабатывают многоатомным спиртом с образованием сложного молибденсодержащего эфира. Например, при использовании 2,3-диметилбутандиола реакция протекает при 80 °C и невысоком давлении [7]. После обработки тяжелой фракции эпоксидата аммиаком и удаления молибденсодержащего осадка фильтрат с остаточным содержанием молибдена 300-500 ppm при 100 °C и давлении 7 МПа пропускается через слой адсорбента – аморфного силиката магния, содержание молибдена в элюате не превышает 20 ppm [8]. Предложен способ насыщения остаточной фракции избыточным количеством аммиака 200 моль/г-атом молибдена при температуре 250 °C и давлении 20 МПа в течение 0,2 ч, достигается полное осаждение молибдена в виде твердого осадка, содержащего 40-60 % молибдена и используемого в процессе получения катализатора [9]. В органической фазе остается менее 100 ppm молибдена.

В реакторе с мешалкой и обогревом при температуре 250 °C и давлении 20 МПа через тяжелую остаточную фракцию в течение 2 ч про-

пускают водород в избытке по отношению к молибдену 5-200 моль/г-атом, содержание молибдена в осадке достигает 40-58 % [3]. Осадок может быть использован для восстановления металлического молибдена или для приготовления свежего молибденового катализатора. Остаточное содержание молибдена в фильтрате составляет 10-100 ppm. Фильтрат может быть использован как котельное топливо или подвергнут вакуумной перегонке для извлечения дополнительного количества *трет*-бутилового спирта и гидропероксида *трет*-бутила.

Представлено значительное количество изобретений, в которых молибден из тяжелой фракции осаждается водой. Вода действует как осаждающий агент и замещает лиганды в координационной сфере молибдена на оксо-группы с образованием комплексов с незначительной растворимостью в органической среде [10]:



Для поддержания смеси в жидком состоянии при давлении 3 МПа в тяжелую фракцию добавляют воду в количестве 2,5-5 % масс. и нагревают до 225 °C в присутствии инертного газа, 90 % молибдена осаждается в виде твердого осадка [11]. Также при осуществлении жидкофазного процесса в остаточную фракцию добавляют 10 % масс. воды и нагревают до 250 °C, в виде твердого осадка выпадает до 40 % молибдена [12]. Выделенный молибденсодержащий осадок используют для приготовления катализатора эпоксидирования, или после взаимодействия с органической кислотой получают катализатор окисления в производстве спиртов.

Предложен способ осаждения молибдена в виде сульфидов [13]. Отработанный катализаторный раствор экстрагируют при определенных условиях водой без добавления кислоты или основания, образовавшуюся двухфазную систему разделяют на богатую молибденом водную фазу и органическую фазу. При нагревании водной фазы в присутствии сероводорода или сульфида натрия при соотношении к молибдену 1 : 10 осаждается трисульфид молибдена. Степень осаждения молибдена при нагревании до 50 °C в течение 1 ч при атмосферном давлении составляет по подсчету авторов 32 %, под вакуумом при нагревании до 100 °C в течение 1 ч – 72 %, а без нагрева в течение 16 ч – 53 %.

Для полного удаления молибденового катализатора из отработанного потока используют слабоосновные анионообменные смолы, остаточное содержание молибдена в сточных водах менее