

На правах рукописи

ИВАНОВА АЛЬБИНА ИЛЬДАРОВНА

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ НОВЫХ
МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

2.6.10. Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Казань – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»).

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Харлампиди Харлампий Эвклидович
Официальные оппоненты:	Ламберов Александр Адольфович , доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», главный научный сотрудник лаборатории адсорбционных каталитических процессов Химического института им А.М. Бутлерова; Курганова Екатерина Анатольевна , доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет», профессор кафедры общей и физической химии.
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва

Защита диссертации состоится «25» декабря 2023 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте ФГБОУ ВО «КНИТУ» <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=473821>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, ФГБОУ ВО «КНИТУ», ученому секретарю диссертационного совета 24.2.312.09 и по e-mail: upak@kstu.ru.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан «___» октября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н., проф.

Черезова Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и ее степень разработанности

В настоящее время производство окиси пропилена¹ является важным направлением химической промышленности, и спрос на этот продукт, согласно исследованиям, 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 основной производитель 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), низкую концентрацию растворенного металла в каталитической системе и нестабильность при эпоксидировании 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 эпоксидирования 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 эпоксидирования 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.

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

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

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

1. Определить влияние воды на растворение металлического молибдена при синтезе катализатора эпоксицирования моноолефинов.
2. Предложить механизм реакции растворения металлического молибдена при синтезе катализатора.
3. Разработать способ приготовления молибденосодержащей 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 молибденосодержащих сточных вод и способ получения молибденосодержащей 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 пропилен 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 пропилен и 8-оксихинолина.

На примере эпоксицирования октена-1 и пропилен гидропероксидом этилбензола показано, что синтезированные катализаторы по эффективности не уступают

комплексному молибденовому катализатору, применяемому на ПАО «Нижекамскнефтехим» (ПАО «СИБУР Холдинг»).

Проведена качественная и количественная оценка ресурсного потенциала высококонцентрированных 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 проведенных экспериментов и их воспроизводимостью.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.10. Технология органических веществ: п.п. 2, 5.

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. Работа выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Апробация работы

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

нефтехимии» (Нижекамск, 2021), Междунар. конф. «Practice Oriented Science: UAE – RUSSIA – INDIA» (Дубай, 2022), Всеросс. конф. 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).

Публикации по теме диссертации

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

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов. Приводятся положения, выносимые на защиту, а также сведения о публикациях и апробации работы.

В главе 1 рассмотрены актуальные вопросы приготовления каталитического молибденового комплекса и технологии эпоксидирования пропилена гидропероксидом этилбензола. Приведены варианты приготовления катализаторов и использования их в процессе эпоксидирования олефинов органическими гидропероксидами. Рассмотрены новые направления в усовершенствовании технологии получения оксидов олефинов и используемых при этом катализаторах. Приведены способы повышения стабильности молибденовых катализаторов эпоксидирования олефинов.

В главе 2 дано обоснование выбора объектов и методов исследования; рассмотрены основные свойства и синтез объектов исследования, а также методики выполнения анализа.

Глава 3 содержит экспериментальные результаты, изучение влияния воды на растворимость порошка молибдена при синтезе комплексного молибденового катализатора и на его каталитические свойства в реакции эпоксидирования олефинов. Предложен предполагаемый механизм растворения молибдена в процессе синтеза катализатора эпоксидирования и новый способ получения катализатора.

В главе 4 дана оценка ресурсного потенциала сточных вод производства стирола и окиси пропилена. Показана возможность выделения молибдена из стоков, образующихся на стадии эпоксидирования. Разработан способ получения молибденового катализатора эпоксидирования с использованием пероксидсодержащих сточных вод.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В процессе совместного получения стирола и окиси пропилена на стадии эпоксидирования используется комплексный молибденовый катализатор, получаемый растворением порошкообразного металлического молибдена в смеси этанола и органического гидропероксида. Основные закономерности стадии приготовления комплексного молибденового катализатора достаточно подробно изучены разработчиками

процесса. Однако, до настоящего времени нет единого мнения о влиянии отдельных компонентов на его синтез. В частности, до конца не выяснена роль воды в процессе синтеза комплексного молибденового катализатора (КМК).

Известно, что при синтезе КМК, разложение гидропероксида этилбензола (ГПЭБ) происходит только при наличии в реакционной массе воды, а ее количество в шихте для синтеза катализатора не должно превышать 6,5 % масс. При большем содержании происходит образование каталитически неактивной двухфазной системы. В отдельных случаях в состав катализатора специально включают воду с целью повышения селективности катализатора.

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: температура 50 °С, загрузка молибденового порошка 7 г/л.

Для оценки влияния воды на синтез катализатора использовали этанол с различным содержанием воды. В первом опыте синтез проводили на обезвоженном этаноле с остаточным содержанием воды 0,08 % масс. Во втором синтезе использовался этанол, содержащий 6,3 % масс. воды. В Таблице 1 приведены результаты синтеза катализатора.

Таблица 1 – Влияние воды на процесс растворения молибденового порошка (Т = 50 °С; загрузка Мо = 7 г/л; время реакции = 2 ч)

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

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 7,2 раза при использовании этанола, с содержанием воды 6,3 % масс., по сравнению с обезвоженным спиртом.

Определению оптимального количества воды в этаноле, необходимого для достижения максимальной конверсии молибдена при синтезе катализатора эпоксицирования, 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 2 приведены результаты данной серии опытов.

Таблица 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 , %
Образец 1	0,5	0,45	55,35
Образец 2	1,0	0,63	77,44
Образец 3	2,0	0,74	85,70
Образец 4	3,0	0,87	100
Образец 5	4,0	0,85	100
Образец 6	5,0	0,87	100

Опытные данные показывают, что 100 %-ая конверсия молибдена достигается при содержании воды в этаноле 3 % масс и более.

Полученные образцы катализаторов были испытаны в реакции эпексидирования октена-1. Задача этой серии опытов состояла в определении влияния воды на селективность катализатора и выход целевого продукта. Экспериментальные данные приведены в Таблице 3.

Таблица 3 – Результаты эпексидирования октена-1 ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$; октен-1:ГПЭБ = 6:1; $[\text{Mo}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{ г-ат Mo/моль ГПЭБ}$; $\tau = 60\text{ мин}$)

Катализатор (содержание воды в этаноле, % масс.)	Концентрация Mo в катализаторном растворе, % масс	Конверсия ГПЭБ, %	Селективность, %	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

Видно, что с увеличением содержания воды в составе катализатора понижается конверсия гидропероксида, а показатель селективности и выход целевого продукта имеют экстремальную зависимость. Максимальная селективность и выход окиси октена-1 достигаются в присутствии образца катализатора, полученного с использованием спирта, содержащего 2 % масс. воды.

Влияние воды на растворимость молибдена при синтезе катализатора эпексидирования

Известно², что комплексный молибденовый катализатор, полученный растворением порошка металлического молибдена в смеси этанола и оксидата этилбензола, содержит соединение молибдена, представляющее собой молибденовую синь (Mo -синь). Для выяснения причин образования молибденовой сини была проведена следующая серия опытов, в которой определялось влияние продуктов распада гидропероксида на процесс образования Mo -сини на поверхности металлического молибдена.

²Мухтаров, 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

Опыты проводились при комнатной температуре и состояли в следующем. К порошку металлического молибдена, помещенному в чашку Петри, приливали метилфенилкарбинол, ацетофенон 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 4.

Таблица 4 – Варианты смешения реагентов ($T = 23^{\circ}\text{C}$; $\tau = 90$ мин.)

n/n	Варианты смешения					Образование молибденовой сини
	Метилфенил-кабинол	Ацето-фенон	H ₂ O	ГПЭБ 25 % масс.	*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

Влияние воды на активность молибденового катализатора

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

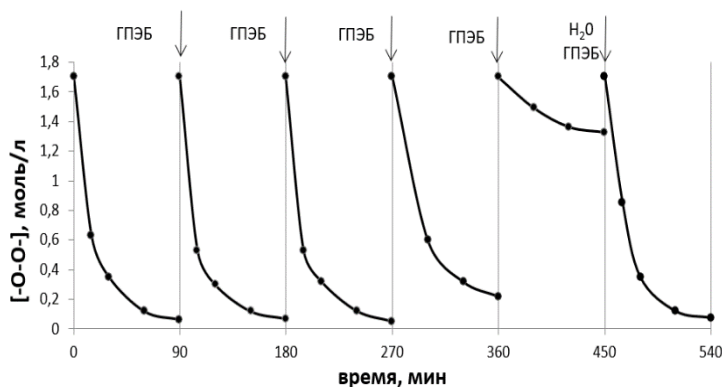


Рисунок 1 – Разложение гидропероксида этилбензола $T = 23^{\circ}\text{C}$, мольное соотношение $\text{Mo}:\text{H}_2\text{O}:\text{ГПЭБ} = 0,5:1:0,1$

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 оксидата этилбензола к смоченному водой молибденовому порошку поверхность металла покрывается молибденовой синью, и начинается разложение гидропероксида. После полного разложения пероксида в систему вводили новую его порцию взамен разложившейся, предварительно слив предыдущую. На Рисунке 1 приведены кинетические кривые разложения гидропероксида этилбензола.

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 гидропероксида протекал как в первые 3 цикла.

Предполагаемый механизм растворения металлического молибдена при синтезе катализатора и новый способ получения молибденсодержащий каталитической системы

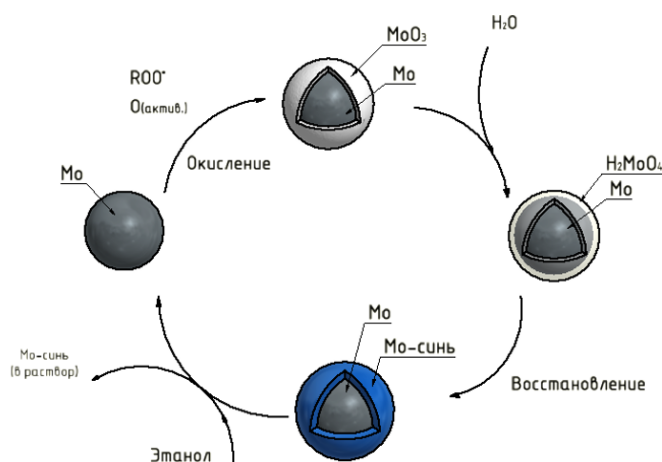


Рисунок 2 – Механизм протекания реакций на поверхности металлического молибдена

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.

Мелкодисперсный металлический молибден покрыт оксидной пленкой состава MoO_3 (подтверждено методом РЭМ-ЭДАР).

При взаимодействии с водой молибденовый ангидрид образует гидрат окиси молибдена – молибденовую кислоту, которая, в свою очередь, восстанавливается до молибденовой сини на поверхности металлического молибдена. Молибденовая синь растворяется в этаноле и переходит в реакционный объем, катализируя распад гидропероксида этилбензола до метилфенилкарбинола, ацетофенона, воды, атомарного кислорода и пероксидных радикалов. Последние, в свою очередь, окисляют освободившуюся от оксидной пленки поверхность металлического молибдена до MoO_3 , и цикл замыкается (Рисунок 2).

Результаты проведенного исследования легли в основу разработки нового способа получения молибденового катализатора эпоксицирования олефинов, обладающим высокой каталитической эффективностью.

Способ приготовления каталитической системы состоял в следующем: из порошка металлического молибдена и триоксида молибдена готовили суспензию в этаноле. В экспериментах использовали этанол с содержанием воды 5 % масс. 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. Установлено, что скорость восстановления MoO_3 до молибденовой сини при повторных вводах этанола несколько выше, чем при начальной загрузке реагентов (Рисунок 3). Спиртовыми растворами молибденовой сини, полученным восстановлением MoO_3 , присвоили название восстановленный молибденовый катализатор на этаноле – ВМКЭ.

В ходе работы была проведена серия экспериментов по определению каталитических свойств ВМКЭ. Исследовано влияние концентрации молибдена и кратности обновления реакционной среды. Результаты этой серии представлены в Таблице 5.

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

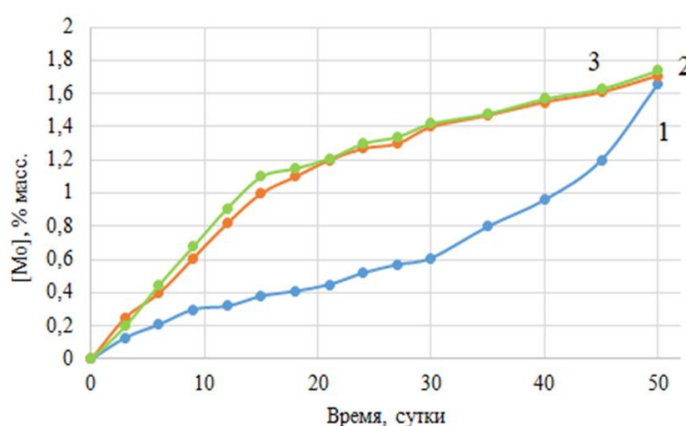


Рисунок 3 – Изменение концентрации молибдена в растворе от кратности обновления реакционной смеси ($\text{Mo}:\text{MoO}_3:\text{этанол} = 1:1:8$ (масс.), $T = 24^\circ\text{C}$): 1 – первый ввод этанола, 2,3 – повторные вводы этанола

Таблица 5 – Влияние концентрации молибдена в катализаторе на эпоксицирование октена-1 ($T = 110^\circ\text{C}$; октен-1:ГПЭБ = 6:1; $[\text{Mo}] = 5 \cdot 10^{-4}$ г-ат Мо/моль ГПЭБ; $[\text{ГПЭБ}]_0 = 27$ % масс.; $\tau = 60$ мин)

Катализатор	Концентрация Мо в катализаторном растворе, % масс	Конверсия ГПЭБ, %	Селективность, %	$[\text{ГПЭБ}]_{\text{ост}},$ % масс.	Содержание окиси в эпоксидате, % масс.	Выход окиси, % 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

Представляло интерес сравнить эффективность действия полученного нами катализатора ВМКЭ с КМК, используемым в промышленном процессе получения окиси пропилена. Сравнительное эпоксидирование показало, что оба катализатора обладают практически одинаковой каталитической активностью и селективностью в эпоксидировании октена-1 (Таблица 6). Подтверждением этому служат и кинетические кривые накопления оксида октена-1 и расходования ГПЭБ (Рисунки 4 и 5), согласно графику расходования ГПЭБ порядок реакции равен 2, а константа скорости $0,364 \text{ моль/л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Таблица 6 – Результаты сравнительного эпоксидирования октена-1 ($T = 110^\circ \text{C}$; 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 в эпоксидате, % масс.	Выход окиси, % 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

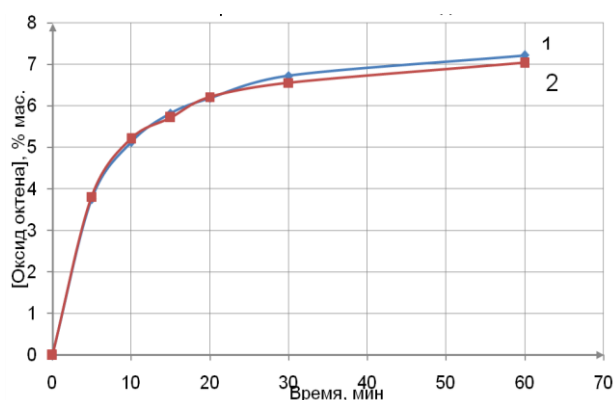


Рисунок 4 – Кинетические кривые накопления оксида: 1 – ВМКЭ; 2 – КМК

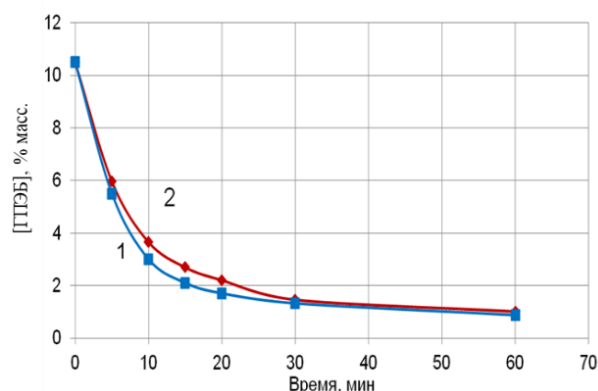


Рисунок 5 – Кинетические кривые расходования ГПЭБ: 1 – ВМКЭ; 2 – КМК

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

Как видно из экспериментальных данных (Таблица 7) восстановленные катализаторы уступают КМК по конверсии ГПЭБ, а по селективности обеспечивают лучшие показатели по сравнению с промышленным катализатором. При этом выход окиси пропилен на ВМКЭ и КМК имеют близкие значения.

Таблица 7 – Техничко-экономические показатели эпоксидирования пропилен ($T = 110^\circ \text{C}$; пропилен: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 пропилен в эпоксидате, % масс.	Выход окиси пропилен, % 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

Экспериментально установлено, что ВМКЭ обладает высокой стабильностью при хранении: концентрация растворенного молибдена не меняется в течение 30 суток при герметичном хранении.

Ресурсный потенциал сточных вод производства стирола и окиси пропилена

В связи с использованием триоксида молибдена для приготовления катализатора была исследована возможность получения MoO_3 путем переработки сточных вод производства стирола и окиси пропилена.

Высококонцентрированные сточные воды, получаемые на стадии эпексидирования пропилен, представляют собой темно-коричневую жидкость со специфическим запахом. Содержание молибдена в этой сточной воде составляет 0,1-0,3 % масс.

В качестве объекта исследования в работе использовали сточную воду с показателями $\text{ХПК} = 734 \text{ гO}_2/\text{л}$, $\text{pH} = 12,1$, плотностью $1,1697 \text{ г/см}^3$ и содержанием молибдена 0,23 % масс. в пересчете на металл.

Для удобства выделения ценных органических соединений и молибдена сточные воды необходимо разделить на фазы – органическую и водную. Разделение сточных вод на фазы возможно путем подкисления (Таблица 8).

Таблица 8 – Материальный баланс разделения сточных вод на фазы подкислением

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

В ходе выполнения 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 переходит в водную фазу. 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.

Процесс извлечения молибдена состоял из следующих стадий:

- 1) разделение стока на фазы – органическую и водную путем подкисления серной кислотой до $\text{pH} = 2$;
- 2) упаривание водной фазы до постоянной массы твердого остатка;
- 3) извлечение молибдена из твердого остатка метилэтилкетон;
- 4) отгонка растворителя с получением молибденового концентрата;
- 5) термическая обработка молибденового концентрата при 600°C с получением MoO_3 .

Экспериментально установлено, что из 358,4 г сточных вод удалось извлечь 1,15 г MoO_3 , то есть из 1 тонны сточных вод можно получить 2,8 кг MoO_3 .

Следующий этап исследований был посвящен определению содержания органических компонентов сточных вод, отводимого со стадии эпексидирования пропилена, которые потенциально могут быть полезным и ценным сырьем для производства стирола и окиси пропилена. Учитывая возможность разрушения органических соединений под действием высокой температуры или взаимодействий между ними, ректификацию органической фазы вели при остаточном давлении 15 мм рт. ст.

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 – $20 \div 35^\circ\text{C}$, 2-я фракция – $35 \div 100^\circ\text{C}$ и 3-я фракция – $100 \div 135^\circ\text{C}$. 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 6).

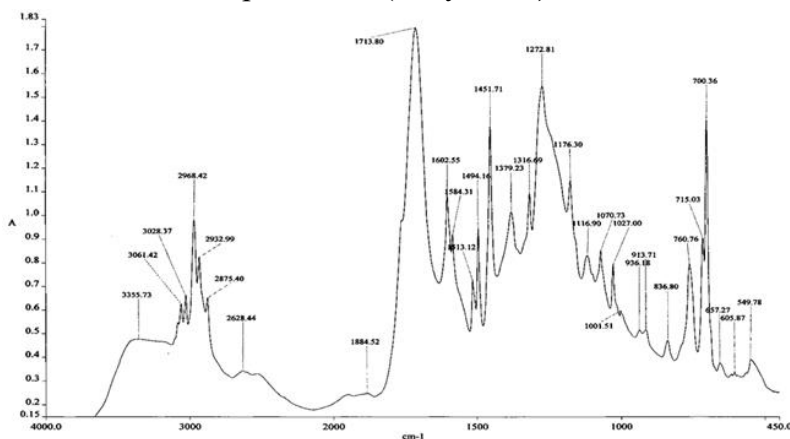


Рисунок 6 – ИК-спектр кубового остатка

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. Таким образом, наличие в кубовом остатке поликонденсированной алкилзамещенной ароматики с многофункциональными полярными группами делает его предпочтительным для реагентных технологий повышения нефтеотдачи пластов, а также позволяет рассматривать КО как растворитель для нефтедобывающей промышленности и сырье для синтеза деэмульгаторов.

Получение молибденового катализатора эпексидирования 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, взятом на исследование, составила 0,80 моль/л, а содержание гидропероксида этилбензола в нем – на порядок ниже. Наличие пероксидных соединений в составе сточных вод позволяет рассматривать их как сырье для синтеза катализатора.

Известны способы получения катализатора путем растворения порошка металлического молибдена в среде сточных вод, содержащих пероксид водорода, упаривания воды и растворения упаренного остатка в этаноле. Недостатком данного способа получения катализатора является необходимость упаривания воды из реакционной массы. Для исключения стадии упаривания воды был рассмотрен вариант осаждения молибдена из раствора.

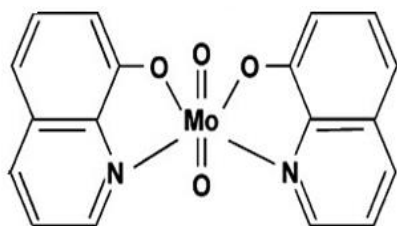


Рисунок 7 – Структура оксихинолината молибдена

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. Именно гидроксильная группа и гетероциклический азот характеризуют химические свойства 8-оксихинолина,

дающего внутрикомплексные (или хелатные) соединения со многими элементами. При образовании оксихинолинатов 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 оксихинолилат молибденила (Рисунок 7).

Были приготовлены растворы молибдена в пероксидсодержащих сточных водах при различном массовом соотношении Мо:сток. Для растворения использовали порошок металлического молибдена (Таблица 9).

Таблица 9 – Растворы молибдена в сточных водах ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30$ минут)

Раствор молибдена	Массовое соотношение Мо:сток	Мольное соотношение Мо: H_2O_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: H_2O_2 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. Для осаждения молибдена к полученным растворам был добавлен спиртовой раствор 8-оксихинолина. Выход образующегося осадка определяли в пересчете на оксихинолилат молибденила, поскольку состав полученных осадков был неизвестен. Теоретическое содержание молибдена в оксихинолинате молибденила соответствует 23,05 % масс. Близкое к данному значению содержание молибдена было определено в образце 1 (Таблица 10). Осадки из остальных растворов 2-5 имели более высокое содержание молибдена.

Таблица 10 – 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 $\text{MoO}_2(\text{oxine})_2$

Для всех образцов выделенных осадков были сняты ИК-спектры и проведено сравнение 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 11).

Таблица 11 – 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 сточной воды, наиболее вероятно присутствие соединений молибдена с различной степенью окисления (+5) и (+6), но возможно и (+4). Соответственно, молибден может давать различные комплексы с оксихинолином, например, известны следующие, выделенные из растворов соединения молибдена (Таблица 12). Поэтому выделенные осадки могут представлять собой смесь, состоящую из различных соединений молибдена с 8-оксихинолином, при этом основная доля соединений молибдена в осадках приходится на оксихинолинат молибденила.

Таблица 12 – 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

Полученные 5 образцов осадков вместе с MoO₂(oxine)₂ были испытаны в качестве катализаторов эпоксицирования октена-1 гидропероксидом этилбензола. Для сравнительной оценки эффективности каталитического действия этих образцов совместно с ними был испытан и комплексный молибденовый катализатор, используемый в промышленности (Таблица13).

Таблица 13 – Результаты эпоксицирования октена-1 (Т = 110 °С, октен-1:ГПЭБ = 6:1, [Mo] = 5·10⁻⁴ г-ат Мо/моль ГПЭБ, τ = 60 мин)

Катализатор	Конверсия ГПЭБ, %	Селективность, %	[ГПЭБ] _{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
MoO ₂ (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 выявил, что все катализаторы, полученные на основе 8-оксихинолина, показали высокую каталитическую эффективность в процессе

эпокси́дирования октена-1. Сопоставление показателей наших образцов и КМК свидетельствует о том, что промышленный катализатор уступает по эффективности катализаторам на основе 8-оксихинолина. Селективность реакции и выход окиси октена-1 на промышленном катализаторе ниже на 4 и 6 % соответственно.

Для определения оптимальных условий протекания реакции эпокси́дирования октена-1 с оксихинолиновым комплексом молибдена исследовано влияние молярного соотношения октен-1:ГПЭБ, температуры и концентрации катализатора.

Экспериментами установлено, что оптимальными условиями процесса являются: 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 %.

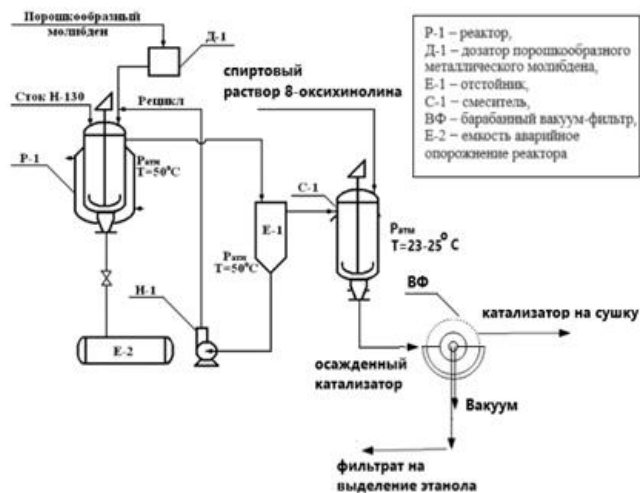


Рисунок 8 – Принципиальная схема узла приготовления молибденсодержащего катализатора эпокси́дирования олефинов

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.

Таким образом, в результате проведенных исследований получены новые эффективные каталитические системы процесса эпокси́дирования олефинов, обладающие рядом существенных достоинств. К ним относятся стабильность при хранении и активность в реакции эпокси́дирования. Получение катализаторов на основе пероксидсодержащих сточных вод производства стирола и окиси пропилена позволяет частично утилизировать сточные воды производства стирола и окиси пропилена без сжигания. Данные катализаторы готовят без использования ГПЭБ. Их использование в эпокси́дировании пропилена позволит высвободить из процесса приготовления

На основании полученных экспериментальных данных нами предложена следующая принципиальная схема узла приготовления катализатора на основе пероксодержащих сточных вод и 8-оксихинолина (Рисунок 8).

Синтез молибденсодержащего катализатора по приведенной схеме включает процесс растворения металлического молибдена в пероксидсодержащих сточных водах (Н-130). Растворение

катализатора 4160 тонн/год 27 % ГПЭБ, что позволит дополнительно получить 380,6 тонн/год окиси пропилена.

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 образовании молибденовой сини и необходима для поддержания высокой активности и селективности катализатора: максимальная конверсия гидропероксида (91 %) и селективность его расходования в целевой реакции (86 %) обеспечиваются 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 вод совместного производства стирола и окиси пропилена и 8-оксихинолина.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования. Проведенные исследования направлены на совершенствование процессов эпоксицирования 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 эпоксицирования алкенов с использованием бинарной системы из металлического молибдена и MoO_3 в среде алифатических одноатомных спиртов C_1 , C_3 , C_4 , C_5 .

Публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций

1. Оценка ресурсного потенциала концентрированных сточных вод производства стирола и оксида пропилена / А.А. Гайфуллин, М.Л. Писарева, **А.И. Бадртдинова (Иванова)** [и др.] // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 2. – С. 103-106.
2. Синтез молибденового катализатора со сниженным расходом гидропероксида этилбензола / **А.И. Бадртдинова (Иванова)**, И.Д. Нурмамедов, С.Н. Тунцева, А.А. Гайфуллин // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 1. – С. 44-46.
3. Катализатор эпоксирирования олефинов на основе молибденовой сини / С.Н. Тунцева, Р.А. Гайфуллин, **А.И. Бадртдинова (Иванова)** [и др.] // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 16. – С. 22-24.

Тезисы в сборниках трудов научных конференций

1. **Бадртдинова (Иванова), А.И.** Роль воды в реакции синтеза молибденового катализатора эпоксирирования олефинов / А.И. Бадртдинова // Энергия молодежи для нефтегазовой индустрии: материалы Международной научно-практической конференции молодых ученых, Альметьевск, 2017. – Том 2. – С. 68-73.
2. **Бадртдинова (Иванова), 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, 2017. – С. 264-268.
3. **Бадртдинова (Иванова), 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, 2018. – С. 4031-4034.
4. **Бадртдинова (Иванова), А.И.** 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, 2020. – С. 17-21.
5. **Бадртдинова (Иванова), 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, 2021. – С. 147-151.
6. **Бадртдинова (Иванова), А.И.** Влияние воды на стадию приготовления комплексного молибденового катализатора в процессах эпоксирирования олефинов / А.И. Бадртдинова, А.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампики // Инновации и молодежь - два вектора развития Отечественной нефтехимии: Материалы V Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, Нижнекамск, 2021. – С. 27.
7. **Badrtdinova (Ivanova), 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, 2022. – P. 202-208.

8. Бадртдинова (Иванова), 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». Воронеж, 2022. – С. 104.

9. Бадртдинова (Иванова), 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, 2023. – С. 153-159.