

Л. А. Петухова, Л. А. Зенитова, А. А. Петухов

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА КАТАЛИЗАТОР ГЛИКОЛЕВОГО ТИПА ГИДРОПЕРОКСИДНОГО ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ И ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИКОЛЕЙ

*Ключевые слова:* молибденовый ангидрид (МА), молибденовая кислота (МК), парамолибдат аммония (ПМА), моноэтиленгликоль (МЭГ), монопропиленгликоль (МПГ), молибденсодержащий гликолевый раствор, катализатор эпокси́дирования децен-1, гидроперекись этилбензола, эпокси́дирование олефинов органическими гидропероксидами, получение гликолей гидратацией оксида олефина в присутствии молибденсодержащего катализатора.

*Изучено влияние температуры на растворимость МА, МК и ПМА в МЭГ и МПГ. В ходе проверки каталитических свойств приготовленных растворов в реакции эпокси́дирования децена-1 гидроперекисью этилбензола и получении гликолей гидратацией оксидов олефинов показано, что наибольшую активность и избирательность проявляют образцы, приготовленные при температурах в пределах 100-150°С. Показано, что растворенные в гликолях соединения молибдена находятся в форме комплексов олигомеров оксида молибдена с растворителем, в которых атом молибдена может быть в валентном состоянии пять и шесть, а также в виде эфира молибденовой кислоты и соответствующего гликоля.*

*Keywords:* Molybdenum trioxide (MA), molybdic acid (MC), ammonium paramolybdate (PMA), monoethylene glycol (MEG), mono-propylene glycol (MPG), molybdenum-glycol solution, the catalyst epoxidation decene-1, ethylbenzene hydroperoxide, epoxidation of olefins with organic hydroperoxides, getting hydrated oxide glycol olefin in the presence of molybdenum-containing catalyst.

*The effect of temperature on the solubility of MA, MC and PMA in MEG and MPG is studied. The inspection of catalytic properties of prepared solutions in the epoxidation of decene-1 by ethylbenzene hydroperoxide and receiving glycols by olefins oxide hydration is shown that the highest activity and selectivity have samples prepared at temperatures between 100-150°C. Testify that the dissolved molybdenum in the glycol solution is in the form of complexes of molybdenum oxide oligomers with solvent wherein is the molybdenum atom can be in five and six valence, as well as in the form of molybdic acid ester and the corresponding glycol.*

### Введение

Известен значительный перечень технологий получения эпоксидных соединений осуществляемых методом гидропероксидного эпокси́дирования олефинов в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора [1, 2]. В РФ реализован в промышленности процесс стадия эпокси́дирования в котором осуществляется в присутствии гомогенного катализатора, получаемого методом химического растворения в кислородсодержащем органическом растворителе таком как спирт, кислота, эфир, гликоли неорганического молибденсодержащего соединения [1-3].

Растворение твердых веществ является одним из важнейших процессов химической технологии. Из ряда классификаций этого процесса выделяют два основных: обратимое и необратимое растворение. Как известно, обратимое растворение сводится к образованию сольватов на поверхности реагирующей твердой фазы и переносу их в раствор. Обратимость процесса заключается в том, что полученный раствор можно кристаллизацией разделить на исходные реагенты. Примером такого процесса может служить растворение ионных кристаллов в воде с образованием гидратированных ионов [4].

Необратимое растворение по типу реакций разделяют на три основные группы.

1. Реакции, сводящиеся к образованию сольватов на поверхности с последующим переносом их в раствор.

Эти реакции по своему типу могут быть сходны с реакциями при обратимом растворении, Однако полученный раствор нельзя кристаллизацией разделить на исходные компоненты.

2. Окислительно-восстановительные реакции, приводящие к образованию сольватированных ионов и продуктов восстановления окислителя.

3. Реакции присоединения, замещения, нейтрализации, происходящие в результате взаимодействия молекулярных ионных кристаллов с полярными и неполярными жидкостями и приводящие к образованию сольватированных молекул и ионов.

Таким образом, к растворению относятся самые разнообразные процессы, осуществляемые в несколько стадий.

Растворимость соединений молибдена хорошо изучена, только в воде и минеральных кислотах [5-11]. Согласно литературным данным в ряду кислородсодержащих соединений молибдена наибольшей растворимостью в воде обладает ПМА. Для этого соединения удастся получить 30 %-ные водные растворы [5, 6].

Максимальная растворимость МК в воде много ниже и при 79°С составляет 0,52 %, а её моногидрата -  $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - 1,47% [7, 8].

Изучению растворимости кислородсодержащих соединений Mo(VI) в минеральных кислотах посвящен ряд работ [9, 10]. Результаты их показывают, что растворимость безводного МА зависит от природы и концентрации используемых кислот. При этом каждая кислота имеет свой концентрационный предел, при котором в ней наблюдается максимальная растворимость МА. Так в работе [8] отмечается, что максимальная растворимость МА приходится на концентрацию  $\text{HNO}_3$ , равную 15,9-24% масс, а для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [9] эта концентрация составляет 18-20%.

Изучение растворимости МА в водных растворах минеральных кислот [11] показало, что с повышением температуры растворимость его умень-

шается за счет образования полимерных соединений. На основании полученных изотерм растворимости сделано предположение об образовании комплексов ангидрида с соответствующими кислотами типа 1:1.

Растворимость МК в кислотах носит более сложный характер. Растворимости её в  $H_3PO_4$  характеризуется максимумом и минимумом при концентрации фосфорной кислоты, соответственно 10,5% масс и 19,4% масс. Уменьшение растворимости МК авторы [10] объясняют образованием молибденфосфорных кислот низких рядов при замещении кислорода  $H_3PO_4$  полимерными и мономерными анионами молибдена. Сведения по изучению растворимости соединений молибдена в органических растворителях практически отсутствуют.

### Экспериментальная часть

Опыты по изучению растворимости неорганических кислородсодержащих соединений молибдена проводили в статической системе с использованием прибора, выполненного из термостойкого стекла, имеющего обогревающую рубашку, соединенную с термостатом способного поддерживать температуру реакционной массы растворения с точностью  $\pm 0,5^\circ C$ . Дополнительно прибор оборудован перемешивающим устройством, обратным холодильником и устройством для отбора проб реакционной массы на анализ.

В качестве исходных веществ использовали МЭГ и МПГ, а также МК, МА и ПМА. Все использованные исходные соединения соответствовали градации «ХЧ». Изучение растворимости неорганических кислородсодержащих соединений молибдена, в гликолях проводили в интервале температур  $25\div 175^\circ C$  в условиях перемешивания реакционной массы пропеллерной мешалкой с регулируемым числом оборотов [3].

За ходом растворения следили, отбирая из реакционной массы пробы на анализ. Отделяли пробы от осадка, не прореагировавшего исходного соединения молибдена, с помощью пробирочной центрифуги, и фильтрат анализировали на содержание растворенного молибдена титрованием раствором метаванадата аммония в присутствии фенилантраниловой кислоты [3].

Приготовленные молибденсодержащие растворы проверялись на активность и избирательность в реакции эпексидирования нонена-1 ГПЭБ, содержащейся в окисленном этилбензоле. Эпексидирование нонена-1 осуществлялось в стеклянном реакторе, оборудованном обогревающей рубашкой, соединенной с термостатом, обеспечивающим поддержание рабочей температуры с точностью  $\pm 0,1^\circ C$ ; перемешивающим устройством, обратным холодильником и приспособлением для отбора проб на анализ. Условия эпексидирования: температура  $110^\circ C$ , соотношения олефин/ГПЭБ= 6 мол/мол и 0,0005 г-ат Мо/мол ГПЭБ при продолжительность опыта 1 ч. Реакционную массу анализировали титрованием на содержание гидропероксида и оксида нонена [3].

Гидратация окиси пропилена проводилась в металлическом реакторе, оборудованном перемешивающим устройством, системой ввода реагентов,

выгрузки продуктов реакции и отбора проб на анализ, а также обогревающей рубашкой, соединенной с термостатом. Опыты проводили при температуре  $90$  и  $110^\circ C$  в течение 1 час при мольном соотношении оксид пропилен/вода равном 1:4 и соотношении Мо:оксид пропилен равном 0,0003 г-ат/моль. Реакционная масса анализировалась на содержание эпоксида и гликоля методом хроматографии [3].

Полученные молибденсодержащие растворы были обследованы методами ИК- и электронной спектроскопии. Спектрофотометрические исследования проводили с использованием приборов фирмы "Хитачи", модель 323, "Перкин-Элмер-Хитачи" в интервале длин волн 200-1100 нм. Запись спектров ИК проводили на спектрофотометре UR-10 в таблетках или в микрослое суспензии в вазелиновом масле.

Содержание в приготовленных растворах пятивалентной формы молибдена определялось титриметрически [12]. Идентификация парамагнитной формы пятивалентного молибдена осуществлялась методом ЭПР-спектроскопии с использованием спектрометра GES-3-х с рабочей частотой 9300 гц. Для уменьшения рассеивания СВЧ излучения исследуемые растворы помещали в кварцевые капилляры с внутренним диаметром 1 мм. Температура устанавливалась продувкой азота или воздуха через кварцевый Дьюар, вставленный в отверстие резонатора, и поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 2^\circ C$ . Для определения g-фактора линии ЭПР молибдена использовался стабильный радикал ДФПГ с  $g = 2,0086$ . Стандартный сигнал ДФПГ записывался совместно с сигналом образца.[13].

### Обсуждение результатов эксперимента

Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 1.

Как видно из приведенных результатов исследования, наивысшая растворимость МА в использованных гликолях наблюдается при  $150^\circ C$  и составляет, соответственно, 7,95 и 14,9 % масс. в расчете на исходную безводную трехокись молибдена.

**Таблица - 1 Влияние температуры на растворимость неорганических молибденсодержащих соединений в гликолях. <sup>1</sup> – МЭГ, <sup>2</sup> – МПГ**

Соед.	Температура, оС					
	50	75	100	125	150	175
МК	2,4 <sup>1</sup>	4,1 <sup>1</sup>	9,1 <sup>1</sup>	15,2 <sup>1</sup>	17,8 <sup>1</sup>	7,90 <sup>1</sup>
	1,2 <sup>2</sup>	2,8 <sup>2</sup>	3,5 <sup>2</sup>	6,8 <sup>2</sup>	10,1 <sup>2</sup>	13,4 <sup>2</sup>
МА	0,6 <sup>1</sup>	0,7 <sup>1</sup>	1,4 <sup>1</sup>	2,1 <sup>1</sup>	5,3 <sup>1</sup>	2,7 <sup>1</sup>
	0,1 <sup>2</sup>	2,7 <sup>2</sup>	3,7 <sup>2</sup>	6,8 <sup>2</sup>	10,2 <sup>2</sup>	6,1 <sup>2</sup>
ПМА	6,8 <sup>1</sup>	11,2 <sup>1</sup>	14,9 <sup>1</sup>	17,3 <sup>1</sup>	7,5 <sup>1</sup>	6,7 <sup>1</sup>
	2,9 <sup>2</sup>	3,8 <sup>2</sup>	8,1 <sup>2</sup>	16,4 <sup>2</sup>	20,7 <sup>2</sup>	21,7 <sup>2</sup>

• -Содержание растворённого соединения Мо приведено в расчете на металл.

Из данных представленных в табл. 1 видно, что при температуре  $175^\circ C$  наблюдается снижение содержание растворенного молибдена в расчете на металл. Таким образом, на основании выше изложенного можно сделать вывод о том, что приготовление рас-

творения МА в гликолях следует проводить в пределах температур 100-150°C. При растворении МК наибольшее содержание ее в МЭГ наблюдается при 150°C и составляет 31,2 % масс.

В случае МПГ наибольшее содержание растворенной МК достигается при температуре 175°C и соответствует величине 22,1% масс.

Наивысшее содержание растворенного ПМА наблюдается в МПГ при 175°C и соответствует величине 41,6% масс. Наибольшая величина растворенного ПМА в МЭГ соответствует величине 31,7% масс при 150°C.

Таким образом, по своей способности растворяться в гликолях неорганические кислородсодержащие соединения молибдена могут быть расположены в ряд: ПМА>МК>МА.

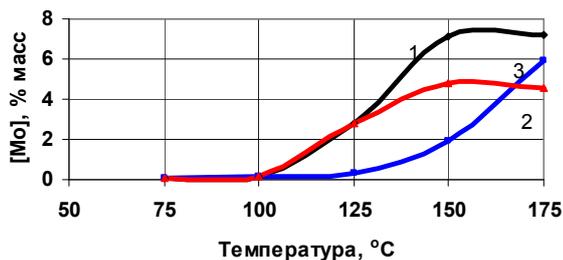


Рис. 1 - Влияние температуры на содержание в растворе пентавалентной формы молибдена в МПГ. Соединения молибдена: 1- МА; 2 – МК; 3 - ПМА

Необходимо отметить, что все полученные растворы с наибольшим содержанием растворенного соединения молибдена представляют собой подвижные жидкости, окрашенных в красно-коричневый цвет, что позволяет предположить наличие в них растворенных соединений молибдена в валентном состоянии пять.

Поэтому нами на примере растворов МА, МК и ПМА в МПГ, были проведены специальные исследования по установлению в них содержания пентавалентной формы молибдена. Результаты исследования представлены на рис. 1. Как видно из представленных результатов исследования по содержанию пентавалентного молибдена получаемой в ходе растворения при температуре до 150°C исходные соединения молибдена можно расположить в следующий ряд:



На рис. 2 представлен спектр раствора, приготовленного растворением МА в МЭГ при температуре 150°C в течение 5 ч. В спектре этого раствора присутствует полоса, которая отнесена к поглощению иона  $\text{MoO}_2^+$  [11,14].

В ходе изучения было замечено, что максимум поглощения раствора МА в МЭГ практически не смещается при изменении времени прогрева раствора от 15 мин. до 5 ч. При этом интенсивность полосы в максимуме возрастает в 4 раза. С помощью УФ-спектроскопии было установлено также, что  $\text{Mo(V)}$  в форме  $\text{MoO}_2^+$  присутствует в этиленгликолевых растворах также в том случае; если в качестве

исходного соединения молибдена использовать МК или ПМА.

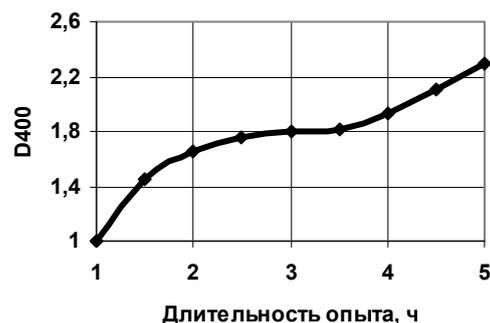


Рис. 2 – Электронный спектр поглощения раствора МА в МЭГ при 150°C: А-полученный прогревом в течение  $\tau=30$  мин.; Б - влияние длительности прогрева на интенсивность поглощения D при  $\lambda=400$  нм.

Присутствие в гликолевом растворе МА. пентавалентного молибдена было дополнительно установлено методом ЭПР-спектроскопии при 72К. Спектр ЭПР раствора при  $T = 72\text{K}$  представляет собой асимметричную линию с  $g_{\parallel} = 1,917$  и  $g_{\perp} = 1,941$  от четных изотопов пентавалентного Мо. с  $J = 0/20-22$  [13], на которую накладывается анизотропия СТС линии нечетных изотопов пентавалентного  $\text{Mo}^{95}$  и  $\text{Mo}^{97}$  с  $J = 5/2$ . При температуре  $T = 285\text{K}$  наблюдается слабый сигнал пентавалентного молибдена с  $\delta H = 49,26$  э и  $g = 1,898$ . Ввиду того, что полученный раствор имеет большую вязкость из-за довольно значительной ширины линии пентавалентного молибдена не удалось обнаружить полностью шести компонентную СТС от изотопов  $\text{Mo}^{95,97}$ .

Установлено, что в гликолевых растворах, полученных в интервале температур 100÷150°C, молибден находится в валентном состоянии пять и шесть.

Практически во всех проведенных нами опытах в интервале температур 150-175 °C наблюдается уменьшение содержания растворенного молибдена и образование осадка.

Образование осадка с заметной скоростью наблюдается для МА в МПГ и МЭГ при 150°C, а для МК в МЭГ при 150°C. При растворении ПМА этот процесс наблюдается для МЭГ при 125°C..

Изучения состояния неорганических кислородсодержащих соединений в гликолевых растворах методом ИК-спектроскопии было проведено нами на примере МК и МЭГ. С этой целью были записаны ИК-спектры поглощения исходных соединений и раствор МК в МЭГ, содержащий 8,3 %масс молибдена, в расчете на металл, приготовленный при 90°C. ИК-спектр кристаллической кислоты был записан в виде суспензии в вазелиновом масле. Полученный спектр раствора МК в гликоле отличается от спектра её суспензии в вазелиновом масле в области волновых чисел от 700 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Спектр раствора кислоты в гликоле имеет интенсивную широкую полосу в области волновых чисел 800-1000  $\text{cm}^{-1}$ , которую, по всей вероятности,

можно отнести к валентным колебаниям ...-Mo-O-Mo-O-Mo... с одинарными и двойными связями [15]. Наличие в спектре полосы средней интенсивности  $885\text{ см}^{-1}$  и плечей  $910\text{ см}^{-1}$  и  $930\text{ см}^{-1}$ , отнесенных к валентным колебаниям Mo-O, может свидетельствовать о том, что в растворе присутствует нелинейная группа MoO [16]. Наличие в растворе линейных и нелинейных структур подтверждается также исследованиями методом Уф-спектроскопии, согласно которым МК в МЭГ присутствует в виде гепта- и окта- полимеров, причем гептамер- предположительно имеет линейное строение, а октамер – разветвленное, нелинейное

Отсутствие в спектре раствора смещения деформационных колебаний  $\delta$ -ОН и валентных колебаний СО относительно спектра МЭГ, позволяет сделать вывод, что при растворении МК в гликоле не происходит образование нового химического соединения [15].

Однако, значительное уменьшение интенсивности полосы  $865\text{ см}^{-1}$  в растворе относительно этой же полосы в спектре МЭГ позволяет предположить, что в растворе произошло увеличение содержания гош-форм гликоля. Увеличение содержания гош-форм МЭГ, по-видимому, происходит в результате образования комплекса [МК...Гликоль].

При продолжительном хранении высококонцентрированных по молибдену гликолевых растворов МК из реакционной массы выпадает кристаллический осадок. Образовавшиеся кристаллы были отделены фильтрованием через стеклянную пористую пластину, промыты ацетоном, высушены до постоянного веса и идентифицированы с помощью ИК-, УФ- и ЯМР- спектроскопии. ИК-спектр образца выделенных кристаллов имеет интенсивные полосы поглощения в интервале  $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к Mo=O - связям, и полосы  $1205\text{ см}^{-1}$ ,  $1255\text{ см}^{-1}$ ,  $1405\text{ см}^{-1}$  и  $1460\text{ см}^{-1}$ , отнесенные к колебаниям  $\text{CH}_2$  - группы. Наличие в спектре плеча при  $840\text{ см}^{-1}$  характерного для -O-Mo-O-групп, может свидетельствовать о присутствии в исследуемом соединении эфирной группировки типа Mo-O-C-. Широкая полоса валентных колебаний ОН-групп, гораздо меньшей интенсивности, чем в МЭГ, расположена в интервале от  $2000\text{ см}^{-1}$  до  $3400\text{ см}^{-1}$ . обусловлена образованием значительно более прочной связи, чем водородная связь в этилен-гликоле, возможно за счет образования комплекса переноса заряда  $\text{Mo}\leftarrow\text{O}(\text{H}) - \text{CH}_2$ .

Установлено, что ЯМР-спектр исследуемого образца в воде имеет полосы поглощения характерные для  $-\text{CH}_2-$ , а в УФ-спектре раствора образца в ДМФА имеется полоса с  $\lambda_{\text{max}}=320\text{ нм}$ , характерная для поглощения  $\text{MoO}_2^{+2}$ -группы. На основании отнесения полос поглощения в ИК-, ЯМР- и УФ- спектрах структура полученного соединения представлена в следующем виде  $\text{MoO}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_2$

Молекулярная масса исследуемого соединения определена с использованием метода ЯМР-спектроскопии и равна  $249 \pm 4,0$ .

На основании проведенных исследований (см. табл. 2) выделенное сочинение отнесено к эфиру МК и МЭГ. Аналогичные продукты были выделены

из реакционной массы растворения в МЭГ, МА и ПМА.

**Таблица 2 - Результаты анализа на элементный состав полученного осадка**

Определяемый элемент	С	Н	Мо
Найдено, % масс.	19,18 ; 19,19	3,96; 4,01	38,5; 38,6
Вычислено для бис (этандиол-1,2) молибдата, % масс	19,2	4,0	38,4

Приготовленные молибденсодержащие гликолевые растворы были испытаны в качестве катализаторов реакций гидропероксидного оксидирования октена-1 и децена -1 а также при гидратации оксида пропиленна водой до пропиленгликоля. Результаты проведенной испытаний показали их высокую каталитическую активность и избирательность образования целевых продуктов. Однако наиболее активными и избирательными катализаторами оказались раствора полученные при температуре выше 100

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований можно сделать заключение, что:

1. показана возможность приготовления высококонцентрированных растворов МА, МК и ПМА в МЭГ и МПГ;

2. установлено, что соединения молибдена в растворе находятся в валентном состоянии пять и шесть, в виде мономерных и олигомерных комплексов по молибдену с растворителем и гликолятов молибдена.

3. определены максимально достигаемые значения содержание растворенного молибдена при температурах в пределах до  $175^\circ\text{C}$ . в МЭГ и МПГ при использовании в качестве исходных соединений МА, МК и ПМА.. Во всех случаях, не зависимо, от используемого гликоля и исходного соединения молибдена в интервале температур до  $150^\circ\text{C}$  получают реакционные массы растворения не содержащие донной фазы;

4. установлено, что полученные растворы могут быть использованы в качестве катализаторов оксидирования олефинов органическими гидропероксидами и гидратации оксидов олефинов водой в соответствующие моногликоли.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Грант Г21-94-12.*

## Литература

- И.Р.Таймасов, Р.З.Шайхутдинов, Р.И.Калимуллин, А.А.Петухов, А.П.Кирпичников Вестник КНИТУ, 15, 23, 61-63 (2012).
- В.А.Беляев, А.А.Петухов, З.А.Покровская, и др. Синтез изопрена на основе жидкофазного окисления углеводородов С5. Тематический обзор. Серия: Промышленность

- синтетического каучука. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1975, 54 с.
3. Л.А.Петухова, В.С.Попова, А.А.Петухов. Вестник КНИТУ, **15**, 23, 58-60 (2012).
  4. Г.А.Аксельруд, А.Д.Молчанов. Растворение твердых веществ. М., Химия, 1977, 272 с.
  5. И.А.Свист, Б.И.Поляков, Д.И.Закарчевный. Узб. Хим. ж., **5**, 9-11 (1969)
  6. И.А.Свист, Б.И.Поляков. Ж.П.Х., **10**, 2310-2311 (1971).
  7. С.П.Воробьев, И.П.Давыдов. Ж. неорг. химии, **11**, 9, 2031-2034 (1966).
  8. Ф.Я.Ирхов, А.А.Палант, В.А.Резниченко. Ж. неорг. химии, **15**, 5, 1354 (1970).
  9. И.В.Волк-Крачевская, К.Я.Шапиро, Б.М.Тараканов. Ж. неорг. химии, **15**, 9, 2493-2495 (1970).
  10. А.А.Палант, В.А.Резниченко. Ж. неорг. химии, **23**, 3, 790-792 (1978).
  11. А.К.Бабко, Т.Б.Гетьман. Ж. неорг. химии, **4**, 3, 585-590 (1959).
  12. А.И.Бусев. Аналитическая молибдена  $_{42}\text{Mo}^{95,9}$ , М., Изд. АН СССР, 1962, С.302.
  13. И.С.Гарифьянов, С.Кучеренко, В.М.Федоров. ДАН СССР, **160**, 4, 802-804 (1963).
  14. G.R.A.Naight. J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 6, 663-671 (1962).
  15. К.Накомото. ИК-спектры неорганических и координативных соединений. М., Мир. 1968.
  16. Ю.Я.Харитов, Ю.А.Буслаев, А.А.Кузнецова. Ж. неорг. химии, **11**, 4, 821-826 (1966).

---

© **Л. А. Петухова** - к.х.н., доц. каф. химической технологии синтетического каучука КНИТУ, petukhova\_liubov@mail.ru;  
**Л. А. Зенитова** - д.т.н. проф. каф. химической технологии синтетического каучука КНИТУ; **А. А. Петухов** - д.т.н. проф. каф. химической технологии синтетического каучука КНИТУ.