

Л. А. Петухова, Х. Э. Харлампида, Д. Н. Земский,
А. А. Петухов

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСТВОРЕНИЯ МОЛИБДЕНОВОГО АНГИДРИДА В ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕ

Ключевые слова: молибденовый ангидрид, монопропиленгликоль, растворение, молибденсодержащие пропиленгликолевые растворы, математическая модель растворения, состояние растворенного соединения молибдена в гликолевом растворе, методы ИК- и ЭПР-спектроскопии.

Изучено влияние температуры и количества используемого соединения молибдена на растворимость молибденового ангидрида в монопропиленгликоле. Методами ИК- и ЭПР-спектроскопии изучено состояние растворенного соединения молибдена в пропиленгликолевом растворе. На основании изучения кинетических закономерностей представлена математическая модель процесса растворения.

Keywords: molybdenum dioxide, monopropylene, dissolution, molibdencontaining propylene glycol solutions, the mathematical model of dissolution, the state of dissolved molybdenum in the glycol solution, the methods of IR and EPR spectroscopy.

The effect of temperature and amount of molybdenum on the solubility of molybdenum dioxide in monopropylene. of study. IR and EPR spectroscopy study Cheno-state molybdenum compounds dissolved in propylene glycol solutions. Based on the study of kinetics of the mathematical model of the process of dissolution.

Введение

Процессы получения эпоксисоединений взаимодействием олефинов с органическими гидропероксидами получили широкое распространение в промышленности. Отечественный вариант технологии получения оксидов олефинов внедрен в составе ОАО «Нижекамскнефтехим» на производстве совместного получения стирола и оксида пропилена [1]. Получение оксида пропилена на этом производстве осуществляется взаимодействием пропилена с гидроперекисью этилбензола в присутствии молибденсодержащего катализатора, получаемого растворением порошкообразного металлического молибдена в смешанном растворителе, состоящем из этанола и укрепленного по гидропероксиду раствора окисленного этилбензола [2], содержащего 25-27% масс гидропероксида, при температуре 55°C.

Эффективность эпоксидирования пропилена органической гидроперекисью в значительной степени определяется эффективностью используемого катализатора. Нами проведены исследования по разработке технологии получения катализатора на основе неорганических кислородсодержащих соединений молибдена и гликолей [3]. Настоящее сообщение посвящено разработке кинетической модели приготовления раствора молибденового ангидрида в монопропиленгликоле (МПП), который можно использовать в качестве катализатора эпоксидирования олефинов органическими гидропероксидами.

Экспериментальная часть

Опыты по изучению растворимости молибденового ангидрида 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 $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Дополнительно прибор оборудован перемешивающим устройством,

обратным холодильником и устройством для отбора проб реакционной массы на анализ.

В качестве исходных веществ при изучении растворимости использовали МА соответствующий градации «ХЧ». МПП для исследований получали гидратацией оксида пропилена в металлическом реакторе, оборудованном перемешивающим устройством, системой ввода реагентов, выгрузкой продуктов реакции и отбора проб на анализ, а также обогревающей рубашкой, соединенной с термостатом. Опыты проводили при температуре 110°C в течении 1 час при мольном соотношении оксид пропилена/вода равном 1:4 в присутствии молибденсодержащего катализатора, в качестве которого использовали раствор, полученный растворением МА марки «хч» в МПП. Выделение гликоля из реакционной массы гидратации осуществляли ректификацией с использованием лабораторной стеклянной колонке, оборудованной головкой полной конденсации

Изучение растворимости МА в МПП осуществляли в интервале температур 25÷175°C в условиях перемешивания реакционной массы пропеллерной мешалкой с регулируемым числом оборотов [3].

За ходом реакции следили, отбирая из реакционной массы растворения пробы на анализ. Отделяли пробы от осадка, не прореагировавшего МА с помощью пробирочной центрифуги, и фильтрат анализировали на содержание растворенного молибдена титрованием раствором метаванадата аммония в присутствии фенилантраниловой кислоты [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 микрослое, в таблетках или в суспензии в вазелиновом масле.

Содержание в приготовленных растворах пентавалентной формы молибдена определялось титриметрически [4].

Идентификация парамагнитной формы пентавалентного 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 $\pm 2^\circ\text{C}$. Для определения g-фактора линии ЭПР молибдена использовался стабильный радикал ДФПГ с $g = 2,0086$. Стандартный сигнал ДФПГ записывался совместно с сигналом образца [5].

Обсуждение результатов эксперимента

В литературе [5] достаточно широко обсуждается вопрос проектирования непрерывно действующих процессов растворения твердых веществ и, в частности, получения кинетических характеристик, необходимых для моделирования реакторов, работающих в непрерывном режиме на основании опытных данных с установок работающих в периодическом режиме.

Результаты проведенных исследований, как было показано нами ранее [6] имеют сложный вид, который может быть обусловлен сложной совокупностью процессов, происходящих при растворении неорганического кислородсодержащего соединения молибдена в МПГ. Математическая обработка результатов опытов, полученных в интервале температур 75-175 $^\circ\text{C}$, позволила нам представить их виде корреляционного уравнения, связывающего температуру растворения и содержание МА (в % масс) в приготовленном растворе в следующем виде:

$$[\text{МА}]_p = 14,4 \cdot 10^{(2,87-1211/(273+t))},$$

где: t – температура приготовления раствора, $^\circ\text{C}$.

Изучения состояния МА в монопропиленгликолевом растворе было проведено нами методом ИК-спектроскопии. С этой целью были записаны ИК-спектры поглощения исходных соединений и раствор МА в МПГ, содержащий 5,1 % масс молибдена, в расчете на металл, приготовленный при 120 $^\circ\text{C}$. ИК-спектр МА был записан в виде суспензии в вазелиновом масле. Полученный спектр раствора МА в гликоле отличается от спектра её суспензии в вазелиновом масле в области волновых чисел от 700 - 1000 см^{-1} .

Спектр раствора МА в гликоле имеет широкую полосу в области волновых чисел 800-1000 см^{-1} , которую, по всей вероятности, можно отнести к валентным колебаниям ...-Mo-O-Mo-O-Mo... с одинарными и двойными связями [7]. Наличие в спектре полосы средней интенсивности 885 см^{-1} и плечей 910 см^{-1} и 930 см^{-1} , отнесенных к валентным колебаниям Mo-O, может свидетельствовать о том, что в растворе присутствует нелинейная группа MoO [8]. Наличие в растворе линейных и нелинейных

структур подтверждается также исследованиями методом Уф-спектрокопии, согласно которым МА в МПГ присутствует в виде гепта- и окта- полимеров, причем гептамер- предположительно имеет линейное строение, а октамер – разветвленное, нелинейное.

Отсутствие в спектре раствора смещения деформационных колебаний $\delta\text{-OH}$ и валентных колебаний CO относительно спектра МПГ, позволяет сделать вывод, что при растворении МА в гликоле не происходит образование нового химического соединения [7].

При изучении валентного состояния растворенного молибдена, установлено, что практически во всех случаях при температуре растворения более 100 $^\circ\text{C}$ имеется пяти- и шестивалентный молибден. Причем в этом случае в монопропиленгликолевом растворе от 13 до 34% от общего содержания молибдена может находиться в пентавалентной форме.

Присутствие в гликолевом растворе МА пентавалентного молибдена было дополнительно установлено методом ЭПР-спектроскопии при 72К.

Как видно из рис.1, спектр ЭПР раствора при $T=72\text{K}$ представляет ассиметричную линию с $g_{\text{II}}= 1,917$ и $g_{\text{I}}= 1,941$ от четных изотопов пентавалентного $\text{Mo}^{92, 94, 96, 98, 100}$ с $J=0$ [9] на которую накладывается анизотропия СТС линии нечетных изотопов пентавалентного Mo^{95} и 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 шестикомпонентную СТС от изотопов $\text{Mo}^{95, 97}$. Сравнение спектров ЭПР растворов МА в МПГ позволило сделать вывод, что Mo(V) них находится в мономерной форме и октаэдрическом окружении.

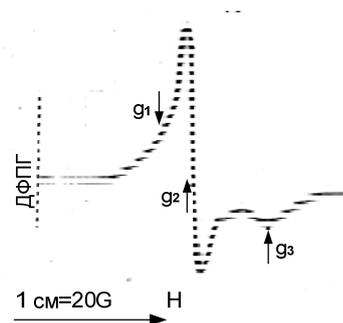


Рис. 1 – Спектр ЭПР молибденсодержащего раствора, полученного прогревом суспензии МА в МПГ при 175 $^\circ\text{C}$

Во всех случаях октаэдрическая структура комплексов искажена. При этом установлено, что наибольшее содержание парамагнитного молибдена наблюдается для раствора МА в МПГ.

На основании теории растворения и проведенных нами исследований можно в общих чертах представить физико-химическую картину происходящих в реакционной массе элементов процесса.

Однако, невозможно дать полного описания кинетики растворения отдельных частиц (или их совокупности) различающихся по форме и размерам.

В [10] при математическом моделировании непрерывного процесса вместо неизвестных закономерностей растворения растворяемого продукта, представляющего собой совокупность большого количества частиц, различающихся по форме и размерам, предлагается использовать реального получаемую из опыта кинетическую характеристику процесса, представляющую энергию активации, порядок реакции, кинетическую функцию и продолжительность периода (время) полного растворения исходного молибденсодержащего соединения. Для этого результаты опыта представляются в виде зависимости доли не растворившегося компонента $\omega = I - \eta$ от времени при постоянных температуре и концентрации основного компонента. Полученная таким образом зависимость $\omega(t)$ является естественной кинетической характеристикой процесса. Однако она не универсальна и поэтому в качестве кинетической характеристики процесса предложено использовать зависимость доли не растворившегося компонента ω от безразмерного времени x при постоянных значениях концентрации и температуры. При этом безразмерное время равно отношению продолжительности растворения t к времени полного растворения τ . Таким образом, все кинетические сведения, необходимые для математического моделирования непрерывных процессов, сосредоточены в двух характеристиках - кинетической функции $\omega(x)$ и времени полного растворения, τ . Обе эти характеристики справедливы при постоянных условиях проведения процесса.

Изучение кинетических характеристик, необходимых для математического моделирования непрерывного процесса, было осуществлено нами на примере растворения МА в МПГ. С этой целью была изучена кинетика накопления растворенных форм молибдена в МПГ при 125° и 150°С и постоянной концентрации $[MA]_{ТВ,0}$ в реакционной массе растворения 4,5% масс. (рис. 2).

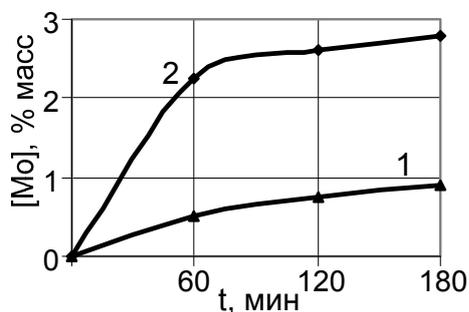


Рис. 2 - Влияние начальной концентрации $[MA]$ на растворимость его в МПГ. $[MA]_{ТВ,0} = 4,5\%$ масс; температура, °С: 1 – 125, 2 – 150

С целью уменьшения погрешности, обусловленных допущением о постоянстве поверхности твердой фазы и концентрации активного реагента, обработке подвергали экспериментальные данные,

относящиеся к начальному периоду растворения, т.е. когда изменениями этих показателей можно пренебречь.

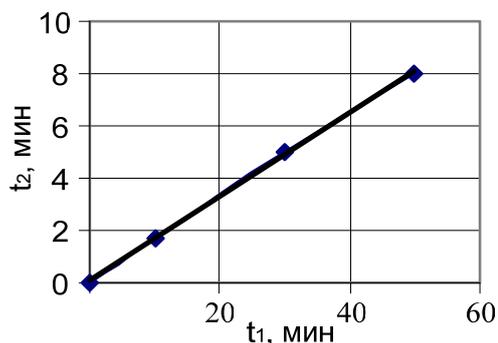


Рис. 3 - Обработка результатов эксперимента, представленных на рис. 1

В каждом из двух опытов нами была определена зависимость доли не растворившегося компонента от продолжительности растворения. Ввиду того, что в остальных условиях опытов совершенно одинаковы

$$d\omega_2/dt_2 = -Z(\omega_2), f(T_2), \varphi(C_2),$$

так как $\omega_1 = \omega_2$, а $C_1 = C_2$, то

$$dt_2/dt_1 = f(T_1)/f(T_2),$$

и, следовательно, после интегрирования

$$t_2 = t_1^{E \cdot (1/T_2 - 1/T_1) / R}.$$

Зависимость t_2 от t_1 выражается прямой линией, из углового коэффициента которой легко определяется кажущаяся энергия активации E . Кроме того энергию активации можно определить из выражения

$$E = R \cdot \ln(T_2/T_1) / (1/T_2 - 1/T_1).$$

В результате обработки результатов эксперимента установлено, что

$$E = 22,7 \pm 0,7 \text{ ккал/моль.}$$

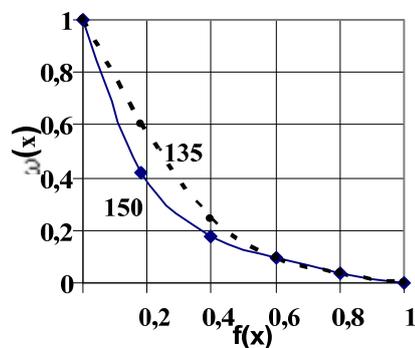


Рис. 4 – Обработка результатов изучения влияния начальной концентрации $[MA]_{ТВ,0}$ в пределах 1,5-6 % масс. при температурах 135 и 150°С

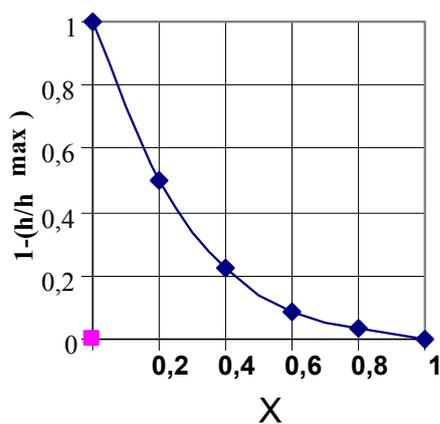


Рис. 5 – Обработка результатов изучения влияния начальной концентрации $[MA]_{ТВ,0}$ на растворимость его при $125^{\circ}C$. $[MA]_{ТВ,0}$, % масс: 4,5 и 7,5

Методика определения кажущегося порядка реакции аналогична определению кажущейся активации. Для этого были поставлены опыты по кинетике растворения МА в МПГ при $150^{\circ}C$ и начальной концентрации $[MA]_{ТВ,0}$, % масс: 1,5; 3; 4,5 и 6.

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод об инвариантности $\omega(t)$ и $\omega(x)$ по отношению и начальной концентрации МА в реакционной массе. Характер зависимости $\omega(x)$ показывает, тем не менее, что, несмотря на кинетический режим растворения, на него все-таки оказывают некоторое влияние диффузионные ограничения. Влияния диффузии может быть связано со структурой твердого МА или присутствием в нем нерастворимых примесей, которыми могут быть комплексные соединения молибдена с продуктами химического превращения гликолей, например карбонильными соединениями -образующимися при повышенных температурах.

На основании полученной информации об изменении концентрации МА в ходе растворения, т.е. зависимости $[Mo]_1 = f(t_1)$ и $[Mo]_2 = f(t_2)$, где $[Mo]_1$ и $[Mo]_2$ - текущие концентрации соединения молибдена, в первом и во втором опытах, построена зависимость t_2 от t_1 , отвечающим равным значениям ω_2 и ω_1 . При этом должно соблюдаться соотношение

$$\alpha = \ln(dt_2/dt_1) / \ln([Mo]_1/[Mo]_2).$$

Ввиду того, что первая часть первого уравнения есть величина постоянная, т.е. величина $dt_2/dt_1 = t_2/t_1$ (зависимость t_2 от t_1 линейна), расчетная формула для определения порядка реакции принимает вид:

$$\alpha = \ln(t_2/t_1) / \ln([Mo]_1/[Mo]_2).$$

Величина порядка растворения реакции МА в МПГ, определенная по вышеприведенной методике в результате проведенного эксперимента, равна 2,41.

Проверка порядка реакции, проведенная нами специальными опытами при температуре $125^{\circ}C$ и начальном содержании твердого МА в ре-

акционной массе растворения соответственно 4,5 и 7,5% масс, показали $\alpha = 2,34$. На основании этого принят кажущийся порядок реакции $\alpha_{ср} = 2,375 = 2,4$.

Полное время растворения МА при температуре $150^{\circ}C$ составило $t = 3$ час. Таким образом, зная кажущуюся энергию активации E , порядок реакции α и время полного растворения t_0 при некоторых фиксированных значениях T_0 и $[Mo]_0$ используя методику можно вычислить время растворения t при любых значениях T и МА

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{E(1/T - 1/T_0)/R} (C_0/C_1)^\alpha.$$

Необходимым дополнением к технологической схеме получения раствора МА в МПГ должна стать линия ввода в реакторное устройство воздуха или азота в количествах обеспечивающих кинетический режим растворения. Очевидно ограничением, которое должно быть обязательно учтено при разработке непрерывной схемы, являются температура растворения, обеспечивающая минимальное протекание побочных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части (ПНИЛ 02.14).

Литература

1. Кирпичников, П.А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука : учебн. пособие для вузов / П.А. Кирпичников, В.В. Береснев, Л.М. Попова. – второе изд. перераб. – Л. : Химия, 1986. – 224 с.: ил.
2. Карпенко, Л. П. и др. Синтез катализатора эпоксицирования на основе металлического молибдена. /Л. П. Карпенко, Б. Р. Серебряков, Р. Е. Галантерник, А. Г. Коновальчуков и В. Г. Кочаров – ЖПХ, 1975, №8 - с.1706-1709
3. Петухова, Л.А. и др. Изучение растворимости неорганических кислородсодержащих соединений молибдена в гликолях / Л.А.Петухова, Н.Р.Гильмутдинов, Х.Э.Харлампиди, Е.В.Куск, Р.М.Галимзянов, И.М.Васильев, И.И. Сибгатуллин, А.А.Петухов - VII Международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов/“Нефтехимия-2005”. Материалы конференции – Нижнекамск: 2005 - с.8-9.
4. Бусев, А.И. Аналитическая химия молибдена / А.И. Бусев. М.: Издательство Академии наук СССР, 1962. –305с.
5. Гарифьянов Н.С., Кучаренко Н.С., Федотов В.М. Исследование некоторых растворов пентавалентного молибдена методом ЭПР. ДАН СССР, 1963, т.150, №4, С.802-804.
6. Петухова Л.А., Зенитова Л.А., Петухов А.А. Влияние температуры приготовления на катализатор гликолевого типа гидропероксидного эпоксицирования олефинов и получения гликолей // Вестник Казанского технологического университета, 2013, т.16, № 4, С.170-174.
7. Накомото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений, М., Мир, 1968.
8. Харитонов Ю.Я., Буслаев Ю.А., Кузнецова А.А. Ж. неорг. Химии, 11, 4, 821--826 (1966).
9. Маров И.Н., Дубров Ю.Н., Беляева В.К., Ермакова А.Н., Рябчикова Д.И. Исследование реакций ступенчатого комплексообразования методом электронного парамагнитного резонанса. Ж. неорг. химии, 1960, т.11, вып.11, С.2443-2445.

10. Вигдорчик, Е.М. и др. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения / Е.М.Вигдорчик, А.Б.Шейнин.-Л.: Химия, 1971 – 248 с.

11. Медведев Р.Б., Брановицкая С.В., Колесникова Р.Н. Численные методы решения инженерных задач химической технологии. Киевский политехнический институт, Киев, 1976.

© **Л. А. Петухова** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, petukhova_liubov@mail.ru; **Х. Э. Харлампиди** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. общей химической технологии КНИТУ, kharlampidi@kstu.ru; **Д. Н. Земский** – канд. хим. наук, зав. каф. химической технологии органических веществ НХТИ КНИТУ, zemski08@kpochta.ru; **А. А. Петухов** д-р техн. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, petukhov-AA@yandex.ru.

© **L. A. Petukhova** - associate professor KNRTU, petukhova_liubov@mail.ru; **Kh. E. Kharlampidi** – Prof. KNRTU, kharlampidi@kstu.ru; **D. N. Zemsky** - associate professor NHTI KNRTU, zemski08@kpochta.ru; **A. A. Petukhov** – Prof. KNRTU, petukhov-AA@yandex.ru.