

Л. А. Петухова, Х. Э. Харлампиди, А. А. Петухов

## ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ МОЛИБДЕНОВОГО АНГИДРИДА В МОНОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ

*Ключевые слова:* молибденовая кислота, молибденовый ангидрид, вода, моноэтиленгликоль, водно-гликолевые растворы.

*Установлено влияние воды на стабильность растворов молибденовой кислоты в моноэтилен- и монопропиленгликолях. Изучено влияние воды на растворимость молибденового ангидрида в моноэтиленгликоле. Найденно, что в водно-гликолевых растворах образуется тройной комплекс, состоящий из воды, гликоля и молибденового ангидрида. Определены его состав, константы и термодинамические потенциалы образования. Показано, что присутствие воды в растворителе гликолевого типа позволяет увеличить растворимость исходного молибденового ангидрида и повысить устойчивость полученного раствора при хранении, предохраняя его от образования молибденосодержащего шлама.*

*Keywords:* Molybdenum anhydride, water, monoethylenglycol, water-glycol solutions.

*The effect of water on the solubility of molybdenum anhydride in monoethylene glycol was studied. It was established formation of a water-glycol solutions of the ternary complex consisting of water, glycol and molybdenum anhydride. Determined its structure, constants and thermodynamic potentials of education.*

### Введение

Процессы получения эпоксисоединений взаимодействием олефинов с органическими гидропероксидами получили широкое распространение в промышленности. В РФ гидропероксидная технология получения оксидов олефинов внедрена в составе ОАО «Нижекамскнефтехим» на производстве совместного получения стирола и оксида пропилена. Процесс осуществляется в присутствии катализатора, получаемого растворением порошка металлического молибдена в смешанном растворителе, состоящем из этанола и укрепленного по гидропероксиду раствора окисленного этилбензола [1].

В литературе [2, 3] достаточно хорошо освещены особенности технологии синтеза катализатора эпоксидирования на основе порошкообразного металлического молибдена, этанола и ГПЭБ. Произошедшее в последние годы повышение цен на исходные молибденосодержащие реагенты, привело к появлению в технической литературе предложений новых технологий, основанных на использовании как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов для получения эпоксидных соединений гидропероксидным методом. Одна из этих технологий, основанная на использовании для синтеза катализатора неорганических кислородсодержащих соединений молибдена и гликолей, была предложена одним из нас еще в далекие 70 годы прошлого века. Получаемый таким методом катализатор предполагалось использовать в проекте производства изопрена на основе изопентана гидропероксидным методом, строительство которого предполагалось осуществить в районе г. Тобольска.

Катализатор, приготовленный по технологии использования неорганических кислородсодержащих соединений молибдена и гликоля, обладает, по сравнению с каталитическим молибденовым комплексом, получаемым на основе порошка металлического молибдена, рядом преимуществ, главным из которых, с нашей точки зрения, является стабильность при хранении и значительно более высокое содержание растворенного молибдена в приго-

товленном растворе.

В настоящей работе приведены результаты проведенных исследований по изучению влияния воды на приготовление и состояние молибденосодержащих растворов получаемых на основе неорганических кислородсодержащих соединений молибдена, на примере молибденового ангидрида (МА), молибденовой кислоты (МК) и моноэтилен- (МЭГ) и монопропилен-(МПП) гликолей.

### Экспериментальная часть

Опыты по изучению влияния воды на приготовление и состояние молибденосодержащих растворов, получаемых на основе неорганических кислородсодержащих соединений молибдена, на примере МА, МЭГ и МПП проводили в статической системе с использованием термостатированного прибора, выполненного из термостойкого стекла, оборудованного перемешивающим устройством, обратным холодильником и устройством для отбора проб реакционной массы на анализ.

Использованный в работе МА, соответствовал квалификации «хч», МЭГ - марке А ГОСТ 11033-77, а МПП был получен в лабораторных условиях гидратацией пропиленоксида, с последующим выделением целевого продукта, с содержанием 99,5 % масс основного вещества, ректификацией на лабораторной ректификационной колонке эффективностью 20 т.т., определенной по смеси бензол-толуол.

Реакционную массу растворения анализировали на содержание растворенного МА, в расчете на молибден [3, 4], и воды [5].

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.

### Обсуждение результатов эксперимента

В ходе предварительно проведенных исследований по изучению растворимости МА и МК в

МЭГ было установлено, что одновременно с накоплением соединения молибдена в реакционной массе растворения наблюдается увеличение содержания воды. Причем содержание воды в гликоле в ходе растворения МК при 80°C в течение двух часов увеличивается с 0,06% масс до 1% масс. Наблюдаемое явление объяснено нами протеканием процесса полимеризации МК с образованием её низкомолекулярных олигомеров, таких как, например, димеры, тримеры, гепта- и октамер, например, по варианту (1)



Или при образовании эфиров по вариантам (2) и (3):



Было высказано предположение о возможности в присутствии воды в реакционной массе растворения образования комплексов, состоящих их растворенного соединения молибдена, гликоля и воды.

**Таблица 1 - Влияние добавок МЭГи МПГ на стабильность водного раствора МК**

°C	[Mo] <sub>0</sub> , %масс	[Гл] <sub>0</sub>		[Mo] <sub>т</sub> , % масс		K <sub>Mo</sub> , %	
			%	Время опыта, ч			
				1	3	1	3
50	0,3	-	-	0,26	0,19	13	37
	0,3	+	50	0,3	0,3	0	0
	0,3*	+	50	0,3	0,3	0	0
72	0,5	-	-	0,39	0,27	25	49
	0,5	+	50	0,5	0,5	0	0
	1,1	-	-	0,89	0,77	20	34
	1,1	+	50	1,1	1,1	0	0

Примечание: \* - МПГ

Для подтверждения этого нами было обследовано влияние гликолей на водные растворы кислородсодержащих соединений молибдена. Первоначально обследование было проведено на примере 2%-ного водного раствора МК, полученного путем растворения в воде молибдата натрия с последующей обработкой полученного раствора катионитом КУ-2. Результаты проведенного обследования на примере МК представлены в таблице 1.

Как видно из представленных в таблице данных в водно-гликолевом растворе образование молибденсодержащего шлама не наблюдается. В то время как в растворе, не содержащем гликоля, наблюдается постоянное образование осадка.

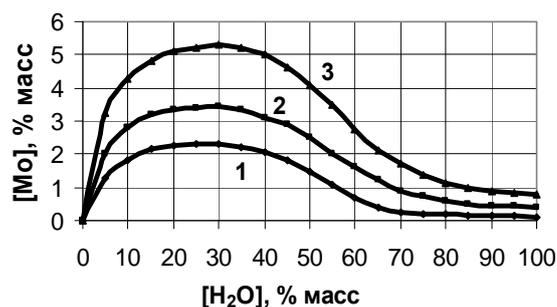
Можно предположить, что растворенная форма соединения молибдена с гликолями в растворах в основном в виде комплексов, предположительно двойных [Mo...Гл] в неводных растворах, и тройных [H<sub>2</sub>O...Mo...Гл] - в системах, содержащих воду.

Образование такого тройного комплекса должно обязательно привести к отклонениям от аддитивности растворения в зависимости от состава водно-гликолевого растворителя. Причем эти отклонения могут быть, по всей вероятности, как положительные, приводящие к увеличению раствори-

мости неорганических кислородсодержащих соединений молибдена, так и отрицательные - уменьшающие содержание растворенного металлсодержащего соединения.

С целью установления влияния воды на растворимость неорганических кислородсодержащих соединений молибдена нами, были поставлены специальные опыты с использованием таких исходных веществ, как МА, а в качестве гликолей - МЭГ.

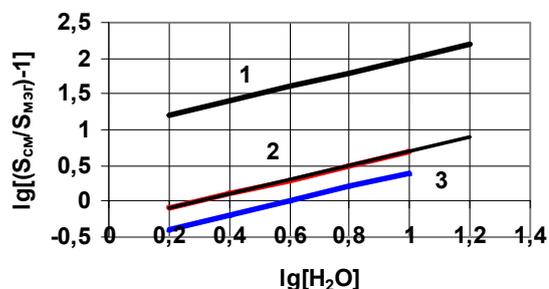
Накопление, в реакционной массе растворения, воды поставило вопрос о необходимости изучения влияния её на растворимость неорганических кислородсодержащих соединений молибдена в гликолях.



**Рис. 1 - Влияние воды на растворимость МА в МЭГ. Температура, °C: 1 - 25; 2 - 75; 3 - 100.**

Результаты проведенных опытов представлены на рис.1, из которого видно, что увеличение содержания воды в гликоле до 20-30% масс. приводит к увеличению растворимости МА в гликоле. Причем это увеличение для МЭГ составляет величину в 22 раза, по сравнению с безводным гликолем. Дальнейшее увеличение содержания воды в растворе приводит к уменьшению растворимости МА.

Повышение растворимости МА в гликолях с добавками воды, а также сложный характер зависимости  $S=f([H_2O])$ , не подчиняющейся правилу аддитивности, очевидно связаны с образованием сольватокompлекса, предположительно, по варианту схемы (4)



**Рис. 2 - Влияние воды на растворимость МА в МЭГ. Температура, °C: 1 - 25; 2 - 75; 3 - 100**

Уравнение зависимости растворимости МА в водно-гликолевом растворе от содержания в нем воды имеет вид [6], представленный схемой (5):

$$S_{см} = S_{гл} + K \cdot S_{гл} \cdot [H_2O]_m, \quad (5)$$

где  $S_{гл}$  и  $S_{см}$ , - растворимость молибденсодержащих соединений в чистом гликоле и смеси гликоля с водой соответственно, моль/л;

$K$  - константа образования смешанного сольватоконплекса, л/моль;

$m$  - число молекул воды, входящих в состав смешанного сольватного конплекса.

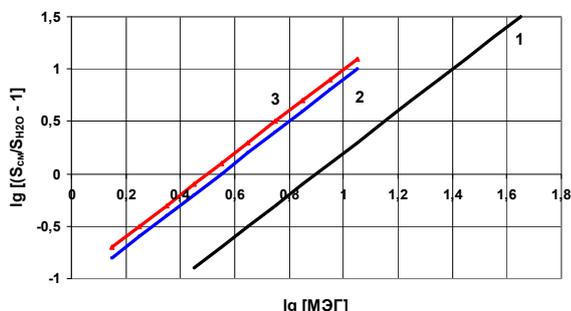


Рис. 3 - Влияние МЭГ на растворимость МА в водно-гликолевой смеси. Температура, °C: 1 - 25; 2 - 75; 3 - 100

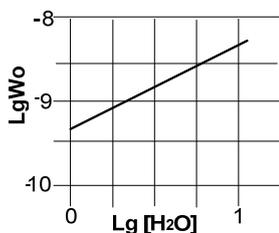


Рис. 4 - Растворимость МА в водном МЭГ при 25°С.  $[MA]_{гв,0} = 5,5\%$  масс. Содержание воды в растворителе, % масс: 1 - 0; 2 - 5; 3 - 10; 4 - 20; 5 - 40; 6 - 60; 7 - 100

Преобразование и логарифмирование предыдущего выражения приводит к следующему виду:

$$Lg[(S_{см}/ S_{гл}) - 1] = Lg K + m Lg[H_2O]. \quad (6)$$

Таким образом, на графике зависимости должна получиться прямая, отсекающая на оси ординат отрезок, равный  $Lg K$ . Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен  $m$ .

В случае МА увеличение его растворимости по сравнению с аддитивностью наблюдается как при добавлении воды к гликолю, так и при добавлении гликоля к воде (рис.1). В последнем случае определение состава и константы образования конплекса проводили по уравнению (7).

$$Lg[(S_{см}/ S_{H_2O}) - 1] = Lg K_1 + n Lg[Гл], \quad (7)$$

где  $K_1$ , л/моль - константа образования, характеризующая вхождение гликоля в смешанный сольватоконплекс.

По уравнениям (6 и 7) удастся вычислить не только число молекул лигандов в образованном конплексе, но и количество молекул воды и гликоля, входящих в состав смешанного сольватоконплекса, также определить соответствующие константы и термодинамические потенциалы их образования.

Таблица 2 - Влияние температуры на конплексообразование МА с МЭГ и водой

Конплексообразователь		Температура, оС		
		25	75	100
H <sub>2</sub> O	m			
	K <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , л /моль	5,62	0,562	0,178
	ΔH <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , ккал/моль	10,16		
	ΔF <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , ккал/моль	-1,06	0,393	1,88
	ΔS <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , э.е.	37,52	28,48	23,81
МЭГ	n			
	K <sub>Гл</sub> , л /моль	0,044	0,077	0,1
	ΔH <sub>Гл</sub> , ккал/моль	-0,45		
	ΔF <sub>Гл</sub> , ккал/моль	2,25	1,75	1,71
	ΔS <sub>Гл</sub> , э.е.	-22,48	-18,08	-16,53

Результаты обсчета растворимости МА в водно-гликолевых смесях, состав и константы образования конплексов с его участием представлены на рис.2 и 3.

Как видно из этих данных, МА образует в водно-гликолевом растворителе конплекс состава  $[MA \cdots H_2O \cdots 2 \text{ Гликоль}]$  независимо от природы гликоля. С повышением температуры растворения состав конплекса, обладающего повышенной растворимостью, в изученных температурных интервалах не изменяется.

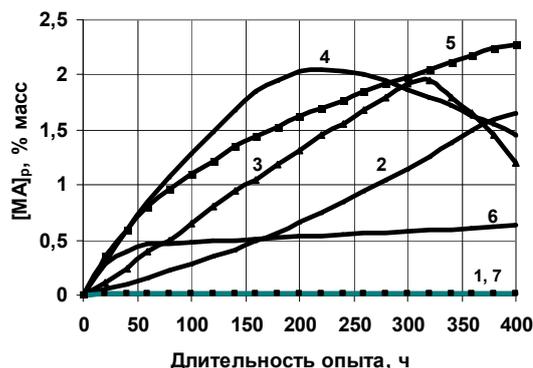


Рис. 5 - Влияние добавок воды, в пределах содержания ее до 20% масс. (49% мол) на начальную скорость растворения МА в МЭГ

Присутствие воды в растворителе влияет не только на общее содержание молибдена в растворе, но и на скорость растворения МА.

Как видно из данных рис.4 и 5, начальная скорость растворения увеличивается до содержания воды в смешанном растворителе 20% масс. Однако с увеличением продолжительности опыта скорость растворения при содержании воды в гликоле 40% масс быстро уменьшается.

Расчетные данные по определению состава конплекса методом начальных скоростей, представленные на рис.4 и 5, подтверждают ранее полученные результаты по составу тройного конплекса и могут быть использованы по определению математической модели растворения МА в МЭГ.

## Выводы

1. Изучено влияние добавки МЭГ и МПГ к

водным растворам молибденовой кислоты. Установлено, что добавки гликолей значительно повышают стабильность водных растворов кислоты при хранении, предотвращая образование молибденосодержащего шлама. Высказано предположение, что стабилизация водных растворов МК гликолем обусловлена образованием тройного комплекса состоящего из МК, воды и гликоля.

2. Изучено влияние воды на процесс приготовления гликолевых растворов молибденового ангидрида в МЭГ. Показано, что присутствию воды в МЭГ в количестве до 20 % масс увеличивает растворимость молибденового ангидрида прямо пропорционально концентрации  $H_2O$ . Влияние воды на процесс растворения молибденового ангидрида в гликолях объяснено образованием в системе растворения тройных сольваток комплексов, состав которых может изменяться в зависимости от состава растворителя.

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

## Литература

1. П.А.Кирпичников, В.В.Береснев, Л.М.Попова. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Уч. для ВУЗов: Издательство: Химия, 1986.
2. Р.З.Шайхутдинов, Л.А.Петухова, В.Н.Сапунов, Х.Э.Харлампида, А.А.Петухов. *Кинетика и катализ*, **51**, 1, С. 56 – 61, (2010).
3. Р.З.Шайхутдинов, Л.А.Петухова, В.Н.Сапунов, Х.Э.Харлампида, А.А.Петухов. *Нефтехимия* **50**, 6. 470 – 475 (2010)
4. Л.А.Петухова, В.Н.Сапунов, Х.Э.Харлампида, А.А.Петухов. *Нефтехимия*. **50**, 5, 391-397 (2010).
5. Л.А.Петухова, В.С.Попова, А.А.Петухов. *Вестник КНИТУ*. **15**, 23, 58-60 (2012).
6. Л.А.Петухова, Л.А.Зенитова, А.А. Петухов. *Вестник КНИТУ*. **16**, № 4, 168-170 (2013).
7. Я.И.Коренман. Растворимость некоторых веществ в смесях этанола и воды. *Ж.физ. химии*. **45**, 3, 591-598 (1971).

---

© Л. А. Петухова – канд. хим. наук, доц. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, petukhova\_liubov@mail.ru; Х. Э. Харлампида – д-р хим. наук, проф., зав. каф. общей химической технологии КНИТУ, kharlampidi@kstu.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; A. A. Petukhov – Prof. KNRTU, petukhov-AA@yandex.ru.