

Введение Процессы получения эпокисоединений взаимодействием олефинов с органическими гидропероксидами получили широкое распространение в промышленности. Отечественный вариант технологии получения оксидов олефинов внедрен в составе ОАО "Нижнекамскнефтехим" 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 55оС. 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 (МПГ), 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  $\pm 0,5\text{оС}$ . 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». МПГ 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 110оС в течении 1 час при мольном соотношении оксид пропилена/вода равном 1:4 в присутствии молибдесодержащего катализатора, в качестве которого использовали раствор, полученный растворением МА марки "хч" в МПГ. Выделение гликоля из реакционной массы гидратации осуществляли ректификацией с использованием лабораторной стеклянной колонке, оборудованной головкой полной конденсации Изучение растворимости МА в МПГ осуществляли в интервале температур 25÷175°С 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:  $[\text{МА}]_p = 14,4 \times 10^{\{2,87 - 1211/(273+t)\}}$ , 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  $\text{см}^{-1}$ . Спектр раствора МА в гликоле имеет широкую полосу в области волновых чисел 800-1000  $\text{см}^{-1}$ , 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  $885\text{ см}^{-1}$  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 [8]. Наличие в растворе линейных и нелинейных структур подтверждается также исследованиями методом Уф-спектроскопии, согласно которым МА в МПГ присутствует в виде гепта- и октаполимеров, причем гептамер- предположительно имеет линейное строение, а октамер - разветвленное, нелинейное. Отсутствие в спектре раствора смещения деформационных колебаний d-он 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 пятивалентной форме. Присутствие в гликолевом растворе МА пятивалентного молибдена было дополнительно установлено методом ЭПР-спектроскопии при  $72\text{K}$ . Как видно из рис.1, спектр ЭПР раствора при  $T=72\text{K}$  представляет ассиметричную линию с  $g_{\parallel} = 1,917$  и  $g^{\perp} = 1,941$  от четных изотопов пятивалентного Mo $^{92}$ ,  $^{94}$ ,  $^{96}$ ,  $^{98}$ ,  $^{100}$  с  $J=0$  [9] на которую накладывается анизотропия СТС линии нечетных изотопов пятивалентного Mo $^{95}$  и Mo $^{97}$  с  $J=5/2$ . При температуре  $T = 285\text{K}$  наблюдается слабый сигнал пятивалентного молибдена с  $dH = 49,26\text{ э}$  и  $g = 1,898$ . Ввиду того, что полученный раствор имеет большую вязкость, из-за довольно значительной ширины линии пятивалентного молибдена не удалось обнаружить полностью шестикомпонентную СТС от изотопов 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  $w = l - h$  от времени при постоянных температуре и концентрации основного компонента. Полученная таким образом зависимость  $w(t)$  является естественной кинетической характеристикой процесса. Однако она не универсальна и поэтому в качестве кинетической характеристики процесса предложено использовать зависимость доли нерастворившегося компонента  $w$  от безразмерного времени  $x$  при постоянных значениях концентрации и температуры. При этом безразмерное время равно отношению продолжительности растворения  $t$  к времени полного растворения  $t_0$ . Таким образом, все кинетические сведения, необходимые для математического моделирования непрерывных процессов, сосредоточены в двух характеристиках кинетической функции  $w(x)$  и времени полного растворения,  $t_0$ . 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 [МА]<sub>ТВ,о</sub> в реакционной массе растворения 4,5% масс. (рис. 2).

Рис. 2 - Влияние начальной концентрации [МА] - на растворимость его в МПГ. [МА]<sub>ТВ,о</sub> = 4,5% масс; температура, оС: 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 указателей можно пренебречь. Рис. 3 - Обработка результатов эксперимента, представленных на рис. 1 В каждом из двух опытов нами была определена зависимость доли нерастворившегося компонента от продолжительности растворения. Ввиду того, что в остальных условиях опытов совершенно одинаковы  $dw_2/dt_2 = -Z(w_2), f(T_2), j(C_2)$ , так как  $w_1 = w_2$ , а  $C_1 = C_2$ , то  $dt_2/dt_1 = f(T_1)/f(T_2)$ , и, следовательно, после интегрирования  $t_2 = t_1 \exp(1/T_2 - 1/T_1) / R$ . 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  $E = R \times \ln(T_2/T_1) / (1/T_2 - 1/T_1)$ . В результате обработки результатов эксперимента установлено, что  $E = 22,7 \pm 0,7$  ккал/моль. Рис. 4 - Обработка результатов изучения влияние начальной концентрации [МА]<sub>ТВ,о</sub> в пределах 1,5-6 % масс. при температурах 135 и 150оС Рис. 5 - Обработка результатов изучения влияние начальной концентрации [МА]<sub>ТВ,о</sub> на растворимость его при 125оС. [МА]<sub>ТВ,о</sub>, % масс: 4,5 и 7,5 Методика определения кажущегося порядка реакции аналогична определению кажущейся активации. Для этого были поставлены опыты по

кинетики растворения МА в МПГ при 150°C и начальной концентрации [МА]<sub>тв,о</sub> % масс: 1,5; 3; 4,5 и 6. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод об инвариантности  $w(t)$  и  $w(x)$  по отношению и начальной концентрации МА в реакционной массе. Характер зависимости  $w(x)$  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  $w_2$  и  $w_1$ . При этом должно соблюдаться соотношение  $a = \ln(dt_2/dt_1)/\ln([Mo]_1/[Mo]_2)$ . 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:  $a = \ln(t_2/t_1)/\ln([Mo]_1/[Mo]_2)$ . 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°C и начальном содержании твердого МА в реакционной массе растворения соответственно 4,5 и 7,5% масс, показали  $a = 2,34$ . На основании этого принят кажущийся порядок реакции  $a_{ср} = 2,375 = 2,4$ . Полное время растворения МА при температуре 150°C составило  $t = 3$  час. Таким образом, зная кажущуюся энергию активации  $E$ , порядок реакции  $a$  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  $t = t_0 \times e^{E(1/T - 1/T_0)/R(C_0/C_1)^a}$ . 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.