

**А.Б.КИЛИМНИК,
Е.Ю.КОНДРАКОВА**

**СИНТЕЗ
ПРОИЗВОДНЫХ
ФТАЛОЦИАНИНОВ
КОБАЛЬТА**

◆ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ ◆

УДК 541.135.2
ББК Г5/6
К392

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор

С.И. Дворецкий

Кандидат химических наук, доцент

Б.И. Исаева

Килимник, А.Б.

К392 Синтез производных фталоцианинов кобальта : монография /
А.Б. Килимник, Е.Ю. Кондракова – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн.
ун-та, 2008. – 96 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-0757-5.

Посвящена вопросам создания научных основ энерго- и ресурсосберегающих процессов синтеза производных фталоцианинов кобальта.

Особое внимание уделено описанию методов определения каталитической активности целевого продукта и способов её увеличения.

Предназначена для студентов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области химической технологии, процессов и аппаратов химических технологий, физической химии, прикладной электрохимии, а также для преподавателей учебных курсов «Химическая технология», «Процессы и аппараты химических производств» «Физическая химия» и «Электрохимия».

УДК 541.135.2

ББК Г5/6

ISBN 978-5-8265-0757-5

© Килимник А.Б., Кондракова Е.Ю., 2008

© ГОУ ВПО «Тамбовский государственный
технический университет» (ТГТУ), 2008

Министерство образования и науки Российской Федерации

ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

А.Б. КИЛИМНИК, Е.Ю. КОНДРАКОВА

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА

*Рекомендовано Научно-техническим советом университета
в качестве монографии*



Тамбов
◆ Издательство ТГТУ ◆
2008

Научное издание

КИЛИМНИК Александр Борисович
КОНДРАКОВА Елена Юрьевна

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА

Монография

Редактор З.Г. Чернова
Инженер по компьютерному макетированию М.Н. Рыжкова

Подписано в печать 08.12.2008
Формат 60 × 84/16. Объем: 5,58 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ 552

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета,
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

Ужесточение требований к экологической чистоте химических производств требует решения проблем создания экологически чистых технологий синтеза органических соединений различных классов.

В последние годы в России и во всём мире увеличиваются объёмы добычи серосодержащих нефтей и газоконденсатов. Массовая концентрация серы может достигать 4,5 %, а меркаптановой серы – 0,84 %. Присутствие соединений серы в нефти и газоконденсате вызывает увеличение коррозии оборудования, ухудшение качества продуктов нефтепереработки, представляет потенциальную угрозу здоровью людей и опасность для окружающей среды. Причём негативное воздействие соединений серы начинается с момента её добычи и продолжается при хранении, транспортировке и переработке нефти.

Внедрение эффективных, малоотходных процессов очистки нефти и газоконденсата от соединений серы, разработанных Казанским Всероссийским научно-исследовательским институтом углеводородного сырья (ВНИИУС) для применения непосредственно в местах добычи, задерживается отсутствием в стране производства высокоэффективного катализатора сероочистки.

Наибольшее распространение нашёл способ удаления серы на базе гомогенного катализа с использованием в качестве катализаторов растворимых в воде производных фталоцианинов переходных металлов. Среди них важное место занимают производные фталоцианинов кобальта. Решение проблем получения и очистки фталоцианинов кобальта с различными степенями окисления необходимо для эффективного проведения процессов удаления серы.

Известно, что производные фталоцианинов кобальта, имеющие в качестве заместителей в бензольных ядрах сульфо-, гидроксогруппы или галогены, в процессах сероочистки и очистки сероводородных сточных вод на порядок эффективнее других катализаторов. Однако его широкому использованию препятствует отсутствие достаточно простого технологического процесса, обеспечивающего получение высокоэффективного стабильного катализатора и отвечающего требованиям энерго- и ресурсосбережения.

Перспективным методом получения фталоцианинов кобальта с различными степенями окисления является электрохимический способ, для осуществления которого необходима разработка особой конструкции мембранного электролизёра.

Электролиз может быть применён для очистки целевого продукта от солей минеральных кислот.

Монография посвящена вопросам создания научных основ энерго- и ресурсосберегающего процесса получения производных фталоцианинов кобальта.

Рассмотрены метод определения каталитической активности катализатора процесса сероочистки нефти, влияние режимов проведения синтеза производных фталоцианина кобальта на качество и технологичность процесса, концентрации и температуры на электрохимическое восстановление кобальта в тетрахлордисульфотфалоцианине кобальта. Изложены методики подготовки лабораторного оборудования к измерениям зависимостей технологических характеристик процессов от режимных параметров их проведения.

В монографии представлены впервые полученные данные о совмещённом процессе синтеза производных фталоцианинов кобальта. Приведены установленные зависимости от режимных параметров процесса и показано, что характер найденных зависимостей определяется в значительной мере порядком загрузки реагентов в реакционный аппарат и поддержания заданного температурного режима осуществления целевой реакции.

Полученные нами материалы были использованы при разработке методики синтеза производных фталоцианинов кобальта на пилотной установке и рекомендаций по масштабированию процесса.

Монография предназначена для студентов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области химической технологии, процессов и аппаратов химических технологий, физической химии, прикладной электрохимии, а также для преподавателей учебных курсов «Химическая технология», «Процессы и аппараты химических производств» «Физическая химия» и «Электрохимия».

Работа выполнена в соответствии с аналитической ведомственной целевой программой «Развитие научного потенциала высшей школы на 2006 – 2008» (тема РНП 2.1.1.1635 «Научные основы экологически чистых электрохимических процессов синтеза органических соединений на переменном и постоянном токе»).

1. МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1.1. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Анализ литературных источников по проблеме разработки способов получения веществ химическим и электрохимическим методами показывает необходимость проведения предварительного комплексного исследования, включающего в общем случае: изучение химического и электрохимического поведения реагентов, промежуточных веществ и продуктов реакций с целью установления механизма процесса и определения режимов проведения лабораторного синтеза; исследование устойчивости материалов аппаратуры в условиях образования целевого продукта и влияния производственных факторов – режимов осуществления и аппаратурного оформления процессов с целью оптимизации технологии синтеза целевого продукта. Данные этих исследований позволяют определить условия осуществления химического и электрохимического синтеза, на базе которых составляют лабораторный регламент и разрабатывают основные требования к аппаратурному оформлению химико-технологической схемы и режимам работы опытно-промышленной установки. Испытания опытно-промышленной установки дают представления о возможности масштабного переноса полученных результатов и, таким образом, перейти к этапу организации промышленного выпуска продукта. Объём и характер предварительных исследований определяется в каждом конкретном случае отдельно, так как глубина исследований поведения интересующих экспериментатора веществ по литературным данным может быть различна, а для осуществления успешного химического и электрохимического синтеза иногда возможно ограничиться минимальными сведениями, указывающими на вероятность получения целевого вещества. Однако, здесь уместно заметить, что получение положительного или отрицательного результата и в этом случае не снимает необходимости последующего более полного изучения процесса для осуществления, масштабирования и оптимизации технологии синтеза целевого продукта.

Продуктивность такого подхода к разработке новых технологий будет показана нами на примере создания научных основ процессов синтеза производных фталоцианинов кобальта, производство которых в настоящее время испытывает серьёзные трудности технологического, экономического и экологического порядка.

1.2. ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА

1.2.1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

В последнее время в добываемом углеводородном сырье (УВС) наблюдается увеличение содержания соединений серы, в том числе меркаптанов, что, в свою очередь, приводит к повышенному её содержанию в продукции нефтеперерабатывающей промышленности.

Меркаптаны обладают высокой коррозионной способностью, летучестью, токсичностью и неприятным запахом даже в очень низких концентрациях. Низшие алифатические меркаптаны вызывают интенсивную коррозию металлов, уменьшающуюся с ростом углеводородной цепи. Однако даже *n*-октилмеркаптан при содержании в нефти в количестве 0,1 % вес в присутствии влаги при 70 °С вызывает коррозию стали со скоростью 2,8 г/(м² · ч) [1].

Токсичность меркаптанов проявляется в воздействии на кровь, внутренние органы, оказывает наркотическое действие. Следует отметить, что у людей наблюдается адаптация к запаху. Поэтому максимально разовые ПДКр. метилмеркаптана ($9 \cdot 10^{-6}$ мг/м³) и ориентировочно безопасные уровни воздействия этилмеркаптана ($3 \cdot 10^{-5}$ мг/м³) и пропилмеркаптана ($1 \cdot 10^{-4}$ мг/м³) в атмосферном воздухе жилой зоны установлены в РФ на основе их способности вызывать ощущение запаха [2].

По ГОСТ 12.1.005–88 величина ПДКр. составляет для метилмеркаптана – 0,8, этилмеркаптана – 1, сероводорода – 10 мг/м³.

Анализ фактического материала позволил заключить, что при добыче, хранении, подогреве и транспортировке происходит разложение серосодержащих соединений с выделением как сероводорода, так и меркаптанов (от метил- до бутил- включительно). Например, в воздухе рабочей зоны линейной перекачивающей станции «Лопатино» Самарской области содержание сероводорода и лёгких меркаптанов соответственно достигает 18 мг/м³ и 6,7 мг/м³, что значительно превышает ПДК и вызывает загрязнение атмосферы [3].

Большие запасы серосодержащего сырья сосредоточены в Прикаспийской низменности.

Содержание общей серы и меркаптанов в газоконденсатах и в нефти различных месторождений Прикаспийской низменности и других крупнейших месторождений представлено в табл. 1.1.

В графах 4 и 5 выделены значения концентраций наиболее токсичных меркаптанов: метилмеркаптана и этилмеркаптана.

1.1. Содержание общей серы и меркаптанов в нефти и конденсатах

| Наименование сырья | Содержание, % мас. | | | |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------|----------------|
| | сЕра (общая) | общее (меркаптаны) | метил-меркаптан | этил-меркаптан |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Катарский конденсат | 0,26 | 0,170 | 0,0017 | 0,0313 |
| Астраханский конденсат | 1,38 | 0,190 | 0,0010 | 0,0160 |
| Оренбургский конденсат | 1,25 | 0,840 | 0,0005 | 0,0400 |
| Карачаганакский конденсат | 0,67 | 0,160 | 0,0022 | 0,0405 |
| Жанажольская нефть | 0,47 | 0,180 | 0,0012 | 0,0063 |
| Дугласская нефть (Великобритания) | 0,40 | 0,130 | 0,0005 | 0,0050 |
| Тенгизская нефть | 0,66 | 0,080 | 0,0150 | 0,0200 |
| Нефть Ямаши (Татарстан) | 3,16 | 0,140 | 0,0002 | 0,0068 |
| Марковская нефть (Иркутская обл.) | 1,00 | 0,410 | 0,0035 | 0,0085 |
| Радаевская нефть (Самарская обл.) | 3,05 | 0,078 | 0,0010 | 0,0055 |
| Щелкановская нефть (Башкортостан) | 4,45 | 0,054 | 0,0006 | 0,0050 |
| Ношовская нефть (Пермская обл.) | 3,40 | 0,067 | 0,0008 | 0,0050 |

Как правило, углеводородное сырьё перед использованием подвергается перегонке. Из приведённых в табл. 1.2 данных видно, что дистилляция не позволяет освободиться от серосодержащих соединений ни в одной из фракций, причём наблюдается концентрирование меркаптановой серы в наиболее ценных легколетучих фракциях [1]. Широкая фракция легких углеводородов (C1...C6 с температурой кипения менее 70 °C) оренбургского конденсата содержит 0,2 % сульфидной и более 1 % меркаптановой серы.

Таким образом, при увеличении объёмов добычи серосодержащего УВС возникает серьёзная проблема обеспечения предприятий по его переработке установками и необходимыми химикатами для обессеривания УВС.

На основании изложенного задача разработки технологии производства высокоэффективного и стабильного катализатора сероочистки углеводородного сырья является весьма актуальной.

1.2. Содержание сероорганических соединений в различных фракциях оренбургского конденсата

| Конденсат и его фракции | Содержание серы | | | | | | | | |
|-------------------------|-----------------|--------------------|---------------------|---------------|----------|------------|----------|---------------------------|-------------------------|
| | Выход, % мас. | Общая сера, % мас. | Сероводород, % мас. | меркаптановая | | сульфидная | | Дисульфидной серы, % мас. | Тиофеновой серы, % мас. |
| | | | | % мас. | % отн. | % мас. | % отн. | | |
| Конденсат стабильный | 00 | ,25 | С леды | 0, 8470 | 6 7,7 | 0 ,271 | 2 1,6 | 0 ,02 | 0, 105 |
| Фракции: | | | | | | | | | |
| до 51 °С | 2,8 | ,45 | 0, 001 | 1, 2522 | 8 5,9 | 0 ,170 | 1 1,6 | | 0, 033 |
| 51...70 °С | 2,9 | ,36 | – | 1, 1708 | 8 5,9 | 0 ,186 | 1 3,6 | | 0, 005 |
| 70...95 °С | 7,4 | ,22 | – | 0, 852 | 6 9,8 | 0 ,213 | 1 7,4 | | 0, 154 |
| 95...123 °С | 0,5 | ,08 | – | 0, 590 | 5 4,2 | 0 ,237 | 2 1,7 | 0 ,03 | 0, 222 |
| 123...150 °С | 1,9 | ,03 | – | 0, 543 | 5 2,6 | 0 ,330 | 3 2,0 | 0 ,03 | 0, 127 |
| 150...180 °С | ,3 | ,91 | – | 0, 531 | 5 8,3 | 0 ,211 | 2 3,1 | 0 ,09 | 0, 071 |
| 180 °С и выше | ,2 | ,66 | – | 0, 481 | 2 8,9 | 0 ,887 | 5 3,2 | 0 ,10 | 0, 194 |

1.2.2. Методы очистки УВС от соединений серы

К настоящему времени известны различные способы очистки УВС. Эти способы позволяют удалять либо всю гамму (гидроочистка), либо какую-то определённую группу сернистых соединений.

Процессы гидроочистки заключаются в гидрировании сероорганических соединений с образованием сероводорода. Все модификации процесса гидроочистки отличаются, главным образом, катализаторами (оксиды и сульфиды Co, Mo, W, Ni, нанесённые на оксидно-алюмосиликатный носитель), рабочими температурами (350...400 °С) и давлениями (2,5...4,0 МПа) [4 – 6]. Гидроочистка нефтепродуктов связана с большими материальными и энергетическими затратами, необходимостью ведения процесса в жёстких условиях.

Классическим промышленным способом очистки УВС от кислых примесей (H₂S, RSH, CO₂, COS) является очистка растворами различных этаноламинов и аминокислот. Этаноламиновая очистка позволяет удалять H₂S до 2...5 ppm, однако извлечение меркаптанов не превышает 10...15 %.

Для очистки тяжёлых нефтей, склонных к образованию трудноразделяемых эмульсий с воднощелочными растворами, находят применение нейтрализаторы (водный раствор четвертичного аммониевого основания или формальдегида), добавляемые в сырьё в небольших количествах и реагирующие селективно с меркаптанами и сероводородом. Введение в сырьё малотоксичных химически активных реагентов, реагирующих с меркаптанами с образованием инертных нетоксичных соединений, может решить проблему демеркаптанации не только тяжёлых нефтей, но и лёгких нефтей и газоконденсатов в условиях удалённых промыслов, где затруднено строительство и эксплуатация сложных установок [7 – 21].

Недостатком обоих реагентов является недостаточная глубина демеркаптанации и дороговизна реагентов.

Для очистки УВС широко применяются окислительные процессы, основанные на переводе сернистых соединений в вещество, легко извлекаемое из целевого продукта. Окисление меркаптанов молекулярным кислородом до дисульфидов достаточно быстро протекает в присутствии катализаторов. В многочисленных патентах приводятся данные о жидкофазном каталитическом способе демеркаптанации углеводородного сырья с применением в качестве катализатора солей железа, меди, никеля [22 – 27].

Наиболее активными и стабильными катализаторами окисления меркаптанов являются фталоцианины металлов переменной валентности [24 – 27]. Способ окисления меркаптанов кислородом воздуха в щелочной среде в присутствии

металлофталоцианиновых катализаторов положен в основу процессов типа «Мерокс», разработанного и успешно используемого американской фирмы Universal Oil Production.

Существует две разновидности процессов демеркаптанации нефти. В первой катализатор применяется в растворённой в вводно-щёлочном растворе форме, во второй – катализатор наносится на твёрдый носитель, в качестве которого обычно используются различные подложки от графита [28] и кокса [29] до углеродных волокон [30].

Гетерогенный вариант процесса демеркаптанации является в технологическом плане более сложным и энергоёмким из-за необходимости применения в качестве носителя специально подготовленной подложки. Как правило, носители с высокой адсорбционной ёмкостью обладают низкой механической прочностью. Для пористых носителей высока вероятность блокировки пор нафтенами. Для регенерации катализатора в технологической схеме должна быть предусмотрена периодическая его промывка растворителем с последующим извлечением из него веществ, адсорбированных катализатором в течение основного процесса.

Из работ российских исследователей в области окислительной каталитической демеркаптанации наибольшего внимания заслуживают разработки НИИнефтехим г. Уфа [31] и Всероссийского научно-исследовательского института углеводородного сырья (ВНИИУС) г. Казань [32, 33].

Во ВНИИУС на основе фундаментальных исследований реакционной способности меркаптанов, кинетики и катализа реакции их жидкофазного окисления молекулярным кислородом [34 – 36] был разработан активный и стабильный гомогенный катализатор окисления высокомолекулярных меркаптанов на основе сульфированного фталоцианина кобальта. При использовании этого катализатора сероводород и меркаптаны экстрагируются из УВС раствором щёлочи и окисляются кислородом воздуха до серы и дисульфидов. Дисульфиды и сера отделяются от щёлочи отстаиванием, и регенерированный щёлочной раствор возвращается на стадию экстракции.

К настоящему времени по технологиям ВНИИУС с использованием фталоцианинового катализатора построено более 20 установок мощностью до 12 млн. т нефти в год, обеспечивающих селективную очистку нефти от меркаптанов C1...C3 до содержания 2...10 ppm.

Одной из причин, сдерживающих их применение, является отсутствие технологии и производства более эффективных и стабильных катализаторов сероочистки.

1.2.3. Катализаторы сероочистки

Для обессеривания углеводородного сырья, очистки сточных вод нефтеперегонных заводов и предприятий цветной металлургии от серосодержащих соединений широко используют процесс гомогенного окисления сероводорода и меркаптанов кислородом воздуха в присутствии катализаторов. Используемые в настоящее время гомогенные катализаторы жидкофазного окисления: соли переходных металлов (Fe, Co, Mn и др.), неорганические соединения, образующие с сероводородом тиосоли (например, тиосоли мышьяка в мышьяково-содовом способе очистки), органические соединения с сопряжёнными связями (хиноны и гидрохиноны), – обладают, как правило, низкой активностью и стабильностью.

Большой стабильностью в реакциях окисления меркаптанов в сильнощелочных средах обладают внутрикомплексные соединения переходных металлов, – такие как пиррофосфаты, фосфомолибдаты, фосфоровольфраматы.

Наибольшую термостойкость и стабильность в щелочных средах, а также высокую каталитическую активность в ряде окислительно-восстановительных процессов, таких как окисление углеводородов и сернистых соединений, разложение пероксида водорода, проявляют фталоцианиновые комплексы металлов переменной валентности [38 – 47].

Рентгеноструктурный анализ показывает, что фталоцианины имеют плоскую, почти квадратную, молекулу. Во фталоцианине имеется 16 атомов водорода, присоединённых к бензольным кольцам, и два – к центральному атому азота. Атомы водорода, присоединённые к бензольным кольцам, могут замещаться галлоидами, сульфо-, фенил-, amino- и нитрогруппами, а центральные атомы водорода – различными металлами, причём соединения калия, натрия, кальция, бария и кадмия обладают свойствами солей, а соединения переходных металлов – меди, никеля, кобальта, железа, алюминия и других – свойствами комплексных соединений [48]. Соли фталоцианина не летучи при высоких температурах, не растворяются в органических растворителях и воде, разлагаются при обработке кислотами, выделяя свободный фталоцианин. Комплексные соли фталоцианина устойчивы к действию концентрированных кислот и растворимы в них, сублимируются без разложения (фталоцианин меди сублимируется при 580 °С), нерастворимы в воде и слабо растворимы в некоторых органических растворителях. Для перевода фталоцианина в водорастворимое соединение его обычно сульфатируют с получением ди- или тетрасульфопроизводных [49].

Наличие в структуре фталоцианинов сопряжённых электронов обуславливает ряд присущих им уникальных свойств: высокую термическую и химическую стойкость фталоцианинового кольца, характерную для ароматических углеводородов, в сочетании со способностью к обратимому окислению и восстановлению как иона металла, так и лиганда, что и обуславливает их каталитические и фотохимические свойства [50 – 52].

В настоящей работе не ставится цель поиска новых катализаторов. Однако качество катализатора, полученного по той или иной технологии, в существенной степени зависит от того, насколько известны требования к катализатору на молекулярном уровне, в свою очередь базирующиеся на знании механизма собственно каталитического процесса и тех реакций, которые приводят к деструкции катализаторов в растворах. К сожалению существующие объём и уровень исследований по этим принципиальным вопросам недостаточны. Это особенно касается самой важной в указанном контексте проблемы – установления рядов каталитической активности и реакционной способности в классе фталоцианинов, построение которых основывается на знании влияния центрального атома металла и заместителей на периферии [36, 53]. В отсутствие таких данных предстоит выбрать один конкретный катализатор и разработать технологию производства, основываясь на тех единичных работах, которые затрагивают вопросы его активности и стабильности и собственном экспериментальном материале.

Достаточно большое количество исследований показывает определяющую роль при каталитическом окислении природы центрального атома металла в молекуле фталоцианина (табл. 1.3) [38].

Из приведённых данных видно, что наибольшую каталитическую активность в водных растворах щелочей проявляют фталоцианины кобальта.

В работах [54, 55] изучено влияние на каталитическую активность фталоцианиновых комплексов введения заместителей в бензольные кольца лиганда.

Вопрос о каталитической активности замещённых металлофталоцианинов важен в силу того, что введение заместителей в макроцикл металлофталоцианина часто вызывает изменения в распределении электронной плотности во всей молекуле и, следовательно, значительно влияет на его каталитические свойства.

С точки зрения производства, введение того или иного заместителя может представлять собой сложную технологическую задачу.

1.3. Влияние природы центрального атома металла (M) в молекуле катализатора на окисление водных растворов сероводорода в присутствии тетрасульффталоцианина (TSPcM) или пропилмеркаптана – дисульффталоцианина (DSPcM) металла

| DSPcM | D SPcZn | | | D SPcNi | D SPcFe | D SPcCu | D SPcCo |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Относительная каталитическая активность | 0,045 | | | 0,055 | 0,069 | 0,098 | 1,0 |
| TSPcM | TS PcZn | TS PcCu | TS PcVo | TS PcNi | TS PcFe | | TS PcCo |
| Количество молей поглощенного O ₂ на 1 моль катализатора в 1 мин. | 0,30 | 0,46 | 0,09 | 0,17 | 0,14 | | 0,56 |

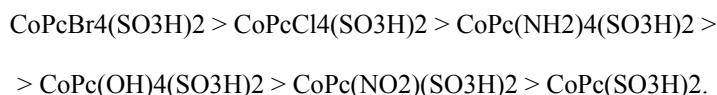
1.4. Каталитическая активность сульфоталоцианинов кобальта в реакциях окисления цистеина и сероводорода

| Катализатор | По цистеину | | По сероводороду | |
|---|---|---|---|---|
| | концентрация катализатора, моль/дм ³ | удельная активность, моль О ₂ / (моль К · мин) | концентрация катализатора, моль/дм ³ | удельная активность, моль О ₂ / (моль К · мин) |
| PcCl ₄ (SO ₃ Na) ₄ Co | 1 · 10 ⁻⁶ | 500 | 8 · 10 ⁻⁸ | 16 400 |
| Pc(SO ₃ Na) ₄ Co | 2 · 10 ⁻⁶ | 300 | 2 · 10 ⁻⁷ | 6000 |
| Pc(SO ₃ Na)Co | 1 · 10 ⁻⁵ | 60 | 5 · 10 ⁻⁷ | 3000 |
| Pc(SO ₃ Na) ₈ Co | 2,5 · 10 ⁻⁵ | 20 | 1 · 10 ⁻⁶ | 1400 |
| Pc(COONa) ₄ (SO ₃ Na) ₄ Co | 1,5 · 10 ⁻⁴ | 6 | 1,5 · 10 ⁻⁶ | 370 |

Из данных табл. 1.4, полученных при изучении влияния заместителей в бензольных кольцах сульфоталоцианина кобальта на его каталитическую активность, видно, что ряд относительных активностей сохраняется при переходе от одного субстрата к другому [40]. По мнению авторов, это указывает на общность механизма катализа окисления сероводорода и цистеина. Кроме того, авторами методами спектрофотометрии было установлено влияние заряда атома металла, определяемого условиями получения и типом заместителей в бензольных кольцах, на каталитическую активность. Было обнаружено, что во фталоцианине кобальта переход Co⁺² в Co⁺¹ происходит легче, чем переход Co⁺³ в Co⁺² по причине большей стабильности Co⁺³. Именно этим авторы объясняют высокую активность PcCl₄(SO₃Na)₄Co и Pc(SO₃Na)₄Co, в которых атом кобальта находится в двухвалентном состоянии, и малую активность остальных (табл. 1.4), в которых кобальт находится в трёхвалентном состоянии.

Аналогичные зависимости влияния заместителей в бензольных кольцах сульфоталоцианина кобальта на его каталитическую активность установлены и для реакций окисления меркаптанов и сероводорода [35, 56, 57].

По убывающей способности окислять меркаптаны замещённые дисульфокислоты фталоцианина кобальта располагаются в ряд [58]:



Следует отметить, что в большинстве работ указывается, что высокую каталитическую активность в реакции окисления тиолов имеют галогензамещённые водорастворимые производные фталоцианина кобальта.

Авторы [59] делают вывод, что в щелочных средах каталитическая активность металлофталоцианинов в процессах окисления молекулярным кислородом значительно возрастает при введении в молекулу фталоцианина кобальта как электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей.

Учитывая высокую токсичность бромсодержащих веществ в качестве целевого продукта при разработке малоотходного энергосберегающего процесса производства катализатора приняты дихлор- и тетрахлордисульфоталоцианины кобальта.

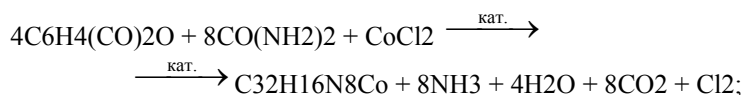
1.2.4. Аппаратурное оформление синтеза фталоцианинов

Фталоцианины – тривиальное название тетрабензотетраазапорфинов – класс химических соединений, который находит самое широкое применение в разных отраслях химической промышленности. На протяжении долгого времени фталоцианины использовались в качестве пигментов и красителей сине-зелёной гаммы, обладающих уникальной хемо-, термо- и светостойкостью. В настоящее время их доля в общем производстве органических красящих веществ составляет 20...25 %. Не удивительно, что большинство работ в области синтеза фталоцианинов направлено на оптимизацию их колористических свойств [49]. Позднее фталоцианины и соединения на их основе стали использоваться в качестве катализаторов в процессах очистки углеводородного сырья и сточных вод от серосодержащих примесей, как присадки термоустойчивых смазочных веществ, в лазерной технике и в качестве полупроводников. Естественно, что каждое из перечисленных направлений использования требует обширного исследования в области процессов получения этих соединений для достижения максимума специфических требований.

Особенностью синтеза фталоцианинов является то, что их редко получают из готового фталоцианинового лиганда [60]. Чаще всего фталоцианин создается из фрагментов его молекулы – динитрила фталевой кислоты, фталимида, фталевого ангидрида, дииминоизоиндолина и некоторых других производных о-фталевой кислоты в присутствии источника

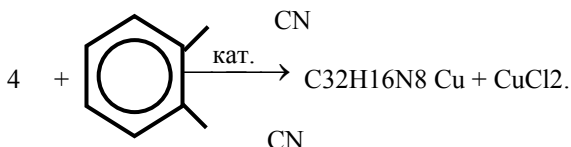
ионов металла – хлоридов, ацетатов, оксидов металлов или же свободных металлов. До настоящего времени технически важными способами остаются три первоначально разработанных метода:

1) запекание фталевого ангидрида или о-фталевой кислоты с мочевиной и солью металла в присутствии катализатора;



2) конденсация фталевого ангидрида с мочевиной и солью металла в присутствии катализатора в среде органического вещества с температурой кипения выше 200 °С, в качестве которого могут выступать нитробензол, о-дихлорбензол, трихлорбензол, этиленгликоль, хиолин;

3) запекание фталонитрила с солью металла в присутствии катализатора:



Фталоцианин кобальта можно получить сплавлением о-фталевой кислоты, взятой в количестве 26,5 г, с 6,2 г безводного хлорида кобальта (II) и 60 г мочевины в присутствии 4,5 г хлорида аммония и 0,5 г молибдата аммония в качестве катализатора. Сплавление проводят при температуре 200...210 °С в течение шести часов. После охлаждения плав измельчают и подвергают очистке [61].

В промышленности фталоцианины меди и кобальта [62, 63] получают запеканием на металлических противнях в специальных камерах с регулируемым электрообогревом предварительно высушенного, диспергированного и смешенного в необходимом соотношении в смесителях с Z-образными лопастями сырья.

После каждой загрузки исходного сырья камера герметизируется асбестовой замазкой, продувается азотом и весь процесс проводится в токе азота. Однако даже такие мероприятия не гарантируют от тления и возгорания реакционной массы [64].

Процесс ведут в течение нескольких часов при температуре до 205 °С. Полученный продукт после охлаждения в токе азота до температуры не выше 30 °С с содержанием основного вещества около 60 % направляют на очистку путём обработки слабой кислотой и щёлочью при повышенной температуре.

Процесс получения фталоцианина, осуществляемый без растворителя, проводят периодически в камерных установках или непрерывно на обогреваемых вальцах подходящей конструкции или путём перемещения шнеком тонкого слоя предварительно смешанных реагентов внутри цилиндра, нагретого до температуры реакции 200...220 °С. Возможен синтез фталоцианина в обогреваемом вращающемся цилиндре при постоянной подаче и выводе реагентов с использованием в качестве среды предварительно полученного гранулированного фталоцианина [61, 65, 66].

Способы непрерывного запекания производительны, но требуют использования специального оборудования, отсутствующего для использования в малотоннажных производствах. Камерные установки не обеспечивают возможности получения конечных продуктов высокого качества вследствие неравномерного смешения исходных компонентов и прогрева реакционной массы, приводящего к образованию трудно отделяемых примесей.

Известен высокопроизводительный способ получения фталоцианинов путём нагрева смеси исходных реагентов посредством микроволнового излучения до температуры 180...300 °С в течение 5...10 минут с последующим охлаждением и очисткой сплава [67].

Недостатком данного способа является высокая энергоёмкость и необходимость использования труднодоступного нетрадиционного оборудования.

Аппаратурное оформление производства фталоцианинов металлов ещё больше усложняется при использовании в качестве исходного продукта фталонитрила, который получают продуванием аммиака через расплавленный фталевый ангидрид при 340 °С с последующим подогревом образующейся смеси паров до 400...430 °С и пропуском её через раскалённый боксит (катализатор) в контактном аппарате с электрообогревом (реакция эндотермична). Фталонитрил выделяется в конденсаторах в результате быстрого охлаждения паров. Тщательно измельчённую смесь фталонитрила и хлорида металла (мольное соотношение 4:1) нагревают до 140 °С, после чего начинается экзотермический процесс образования фталоцианина металла. Температура быстро повышается до 260...300 °С, и реакция заканчивается в течение нескольких минут [48].

Способ также требует специального оборудования, а сам фталонитрил является крайне дефицитным сырьём.

Базовый способ получения фталоцианина в среде высококипящего органического вещества заключается в следующем. Фталевый ангидрид и отдельно смесь карбамида с хлоридом металла (мольное соотношение фталевый ангидрид : карбамид : хлорид металла приблизительно 4 : 14 : 1) тщательно измельчают в шаровых мельницах, вносят в трихлорбензол, затем добавляют небольшое количество катализатора (около 0,02 моль на 1 моль фталевого ангидрида), медленно нагревают до 200 °С и ведут процесс, протекающий с выделением тепла, несколько часов при этой температуре. Далее реакционную массу разбавляют трихлорбензолом и, охладив до 100 °С, приливают при размешивании к нагретой до 60 °С концентрированной серной кислоте. Раствор фталоцианина металла в серной кислоте отделяют, выливают его на

воду. В результате разбавления выделяется фталоцианин в высокодисперсном состоянии. Полученный продукт промывают декантацией, затем отфильтровывают, промывают на фильтре горячей водой и сушат [64].

Рассматриваемый процесс можно проводить в типовом оборудовании. Однако в описании отсутствует процессная составляющая. Кроме того, недостатком данного метода является высокая токсичность используемого трихлорбензола, многостадийность и сложность процесса.

Имеется целый ряд патентов, направленных на устранение указанных недостатков. Согласно патенту США [69] фталоцианины металлов можно получить при взаимодействии фталевого ангидрида или фталимида с солями металлов и карбамидом в присутствии катализатора в среде полиалкилхлорбензолов при температуре 130...280 °С, продолжительность синтеза 2...8 часов при атмосферном или повышенном давлении.

Полиалкилхлорбензолы имеют не менее двух алкильных групп с числом атомов углерода C1...C3. Несмотря на высокое качество продукта, обеспечиваемое данным способом, он имеет существенные недостатки: взрывоопасность процесса, обусловленная образованием при высокой температуре гидроперекисей, высокая токсичность хлорированных ароматических соединений, высокая стоимость растворителя.

В патенте [70] предлагается использовать в качестве реакционной среды высококипящий растворитель, представляющий собой смесь алифатических углеводородов нормального строения с числом атомов углерода C12...C16 и температурой кипения 250...290 °С. По этому методу в реактор с обогревом, снабженный мешалкой, термометром и воздушным холодильником, загружают высококипящий растворитель и исходные соединения: фталевый ангидрид, карбамид, соль соответствующего металла и молибдат аммония в качестве катализатора. При постоянном размешивании в течение 6 часов поднимают температуру до 160 °С, затем в течение следующих 5 часов до (200...260) °С и выдерживают при этой температуре еще 5 часов. По окончании выдержки реакционную массу охлаждают и отфильтровывают. Осадок фталоцианинов металлов репульпируют в изопропанол, фильтруют и промывают на фильтре еще одной порцией изопропанола. Пасту сушат при температуре (70...120) °С и получают конечный продукт. В патенте указывается, что получаемый фталоцианин имеет высокое качество, применяемый в процессе растворитель может быть использован многократно без очистки, так как не загрязняется продуктами реакции, к тому же исключается образование загрязненных сточных вод. Способ получения может быть реализован в типовой аппаратуре, что делает его предпочтительным для получения катализатора.

В области синтеза фталоцианиновых соединений целевой синтез фталоцианиновых катализаторов, как самостоятельное направление, стал развиваться относительно недавно после раскрытия механизма их действия и установления влияния различных заместителей во внешнем кольце на каталитическую активность и стабильность катализатора.

Одним из способов получения дихлорфталоцианина кобальта является пропускание газообразного хлора в реакционную смесь, содержащую 2 г фталоцианина кобальта и 60 мл хлорбензола [71]. Реакцию проводят в течение 2 ч при комнатной температуре. Полученное соединение промывают бензолом, водой до исчезновения в фильтрате хлорид-ионов и сушат при температуре 100 °С.

В целях очистки от примесей, таких как фталимид, фталонитрил, их линейные и циклические полимеры не фталоцианинового характера, смолообразные вещества, соли металлов, а также свободный фталоцианин, синтезированный катализатор подвергают попеременному кипячению в течение 1,5...2 ч с разбавленными растворами соляной кислоты и гидроксида натрия. После этого осадки фильтруют, промывают водой до нейтральной реакции и сушат. Высушенные образцы дополнительно очищают двукратным переосаждением из концентрированной серной кислоты по методу Кронфа с последующей экстракцией примесей ацетоном и этанолом в аппарате Сокслета.

Очистку также можно проводить возгонкой фталоцианина при остаточном давлении 10–3 мм рт. ст. и температуре 350...500 °С или двукратным переосаждением на лед из избытка концентрированной серной кислоты [48].

Дисульфокислоты фталоцианинов металлов получают сульфированием газообразным серным ангидридом соответствующих фталоцианинов металлов по следующей методике [71]. Загружают 0,015 моль фталоцианина металла во вращающуюся гофрированную колбу модифицированного ротационного испарителя и нагревают её до температуры 110...130 °С. За счёт быстрого вращения колбы фталоцианины металлов находились в состоянии, подобном кипящему слою. В течение 3...4 ч в реактор подают сульфурную смесь, получаемую пропуском азота со скоростью 0,1 л/мин через олеум, нагретый до 30 °С. После окончания процесса сульфуратор продувают 1 ч током чистого азота, отдувают под вакуумом в течение 1,5 ч непрореагировавший серный ангидрид. Полученные соединения растворяют в разбавленном растворе гидроксида натрия, фильтруют для отделения непрореагировавшего фталоцианина металла. Дисульфокислоты фталоцианинов металлов осаждают добавлением к фильтрату раствора соляной кислоты. Выпавшие осадки фильтруют, промывают разбавленным раствором соляной кислоты до исчезновения в фильтрате сульфат-ионов и безводным ацетоном до исчезновения в фильтрате хлорид-ионов, сушат при температуре 100 °С.

Сложность реализации этого процесса сульфирования на промышленном оборудовании очевидна.

Синтез катализатора на основе фталоцианина кобальта можно проводить и по следующей методике [72]. Фталоцианин кобальта растворяют в хлорсульфоновой кислоте, затем к полученному раствору добавляют сульфат гидросиламина, и реакционную массу выдерживают при кипячении в течение 2 ч. Затем к реакционной массе добавляют хлорид натрия или бромид калия. После двухчасовой выдержки при кипении реакционную массу охлаждают и выливают в воду со льдом, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой. Пасту помещают в 3 %-ный раствор NH₄OH, выдерживают 20 мин и упаривают досуха.

В работе [36] приводится процесс получения катализаторов, проявляющих высокую каталитическую активность. Хлорзамещённый фталоцианиновый катализатор получают путём омыления атомов хлора в продукте сульфирования тетрахлорзамещённого фталоцианина кобальта, полученного из технической мононатриевой соли 4-хлорфталевого кислоты. Сульфирование ведут в среде моногидрата или 10 %-ного олеума при температуре 110...115 °С. Омыление атомов хлора на ОН-группу проводят под действием нитрозилсерной кислоты в присутствии в качестве катализатора борной

кислоты. «Узким» местом технологии получения катализатора, исходя из тетрахлорфталоцианина кобальта, являются стадии выделения и фильтрации готового продукта, что связано с его физико-химическими свойствами (его мелкодисперсностью). Для решения этой проблемы в основу технологии получения катализатора был положен метод твердого сульфирования на субстрате, или «сухая» технология. В соответствии с разработанной методикой тщательно растертую и перемешанную смесь исходных компонентов (ТСПсСо – тетрахлорфталоцианин кобальта, NaNO₂, CuSO₄ · 5H₂O, Na₂SO₄ · 10H₂O) обрабатывают при перемешивании газообразным серным ангидридом. При этом происходит сорбция SO₃ на Na₂SO₄ и ТСПсСо с одновременным сульфированием последнего. Оптимальными условиями проведения реакции являются температура 120...130 °С и продолжительность реакции 8 часов. Образующийся при этом продукт хорошо растворим в 1 %-ном водном растворе едкого натра, легко сыпуч и обладает высокой каталитической активностью и стабильностью по сравнению с известными катализаторами.

1.2.5. Методы определения каталитической активности

Функциональное качество катализатора, как правило, оценивается двумя показателями: коэффициентом активности, характеризующим его способность ускорять целевой процесс, и коэффициентом стабильности, показывающим неизменности свойств катализатора в течение определённого времени. Именно эти показатели приняты в настоящей работе за основные параметры оптимизации процесса получения катализатора.

Анализ литературных данных показал, что в сходных процессах используется несколько методик оценки активности катализатора. Так, В.Е. Майзлиш с сотрудниками [72] определяют активность фталоцианиновых катализаторов по количеству поглощенного кислорода при пропускании его через герметичный термостатированный реактор с исследуемым раствором катализатора, установленный на качалке. Давление в реакторе равно атмосферному. Порядок проведения испытаний следующий. В реактор загружают раствор заданного состава, содержащий определённое количество меркаптанкаптана и катализатора, продувают кислородом, реактор соединяют с измерительной бюреткой и давление газа в системе реактор – газовая бюретка быстро приводят к атмосферному с помощью напорной склянки. Затем включают секундомер и качалку, встряхивающую реактор, и замеряют начальный объём кислорода в газовой бюретке. На протяжении опыта через определённые промежутки времени замеряют объём кислорода в бюретке, приводя давление в системе реактор – бюретка к атмосферному с помощью напорной склянки. По окончании реакции качалку останавливают, окисленный раствор выгружают из реактора и фильтруют. Количество катализатора в растворе определяют спектрофотометрически по предварительной калибровке. Эксперименты проводят при температуре 25 °С, объём раствора 25 см³. Концентрацию растворимых фталоцианиновых катализаторов подбирают по предварительным опытам таким образом, чтобы средняя скорость поглощения кислорода не превышала 5 см³ · мин⁻¹. Активность фталоцианиновых катализаторов А [моль O₂ / мин · моль kt] рассчитывают по формуле

$$A = V_{O_2} / \tau_{п/п} \cdot [kt]$$

где $\tau_{п/п}$ – время поглощения половины суммарного объёма кислорода, мин; V_{O_2} – объём поглощённого кислорода за время $\tau_{п/п}$, моль O₂; [kt] – масса катализатора в растворе, моль kt.

Данная методика сложна из-за трудностей работы с герметичными системами и баллонным кислородом.

Определение активности дисульфокислоты фталоцианина кобальта по ТУ 6-09-5508–80 [37] проводят следующим образом. В круглодонную колбу вместимостью 1000 см³, помещённую в термостат с температурой 40 °С, загружают 50 см³ 0,10 % раствора сернистого натрия и 5 см³ 0,10 % раствора катализатора. Колбу закрывают резиновой пробкой, в которую вставлены две стеклянные трубки: одна, опущенная до дна, служит барботёром воздуха, вторая, короткая, для подключения к вакуумной линии. Далее начинают просасывать через раствор воздух с расходом 3 дм³/мин при температуре 40 °С. Через 20 мин. подачу воздуха прекращают, в колбу вносят 25 см³ раствора йода, 10 см³ раствора уксусной кислоты. Избыток йода оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии 2...3 см³ раствора крахмала, который вносится в конце титрования.

Одновременно проводят холостой опыт.

Активность катализатора X (%) определяют по формуле

$$X = ((Y_1 - Y_2) - (Y_1 - Y_3)) \cdot 100 / Y_1 - Y_2$$

где V₁ – объём точно 0,05 моль/дм³ раствора йода, взятый на анализ, см³; V₂ – объём точно 0,1 моль/дм³ раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование исходного раствора сернистого натрия, см³; V₃ – объём точно 0,1 моль/дм³ раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование испытуемого раствора, см³.

Данная методика проще первой. Однако при интенсивном барботировании воздухом наблюдается значительный унос исследуемого раствора. Это явление приводит к снижению достоверности получаемых данных.

По ТУ 2178-429-04872688–00 [73] константу активности катализатора определяют путём окисления меркаптидов натрия техническим кислородом при атмосферном давлении в водном растворе едкого натра на установке периодического действия. Реактор представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд, снабжённый турбинной мешалкой, барботёром, пробоотборником, обратным холодильником отражательными перегородками и контактным термометром, соединённым с электронным реле. Реактор обогревают нихромовой спиралью, температуру регулируют с точностью ±0,5 °С. Все опыты проводят при следующих условиях: скорость вращения мешалки 2000 об/мин, скорость подачи кислорода 300

см³/мин, температура 30 °С, концентрация меркаптида – 0,36 моль/дм³, катализатора – $1,11 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. В этих условиях процесс окисления протекает в кинетической области и описывается уравнением реакции первого порядка. За константу активности катализатора принимают константу скорости этой реакции, которую рассчитывают методом коротких интервалов по содержанию меркаптимидной серы во взвешенных пробах, отобранных через 1, 2, 4, 6, 8, 10 минут. Содержание серы определяют методом потенциометрического титрования по ГОСТ 17323, п. 3.3.

Для опытов применяют едкий натр марки «х. ч.», техническую натриевую соль дисульфоталоцианина кобальта. Меркаптаны используют в виде готовых реактивов марки «ч». Растворы меркаптимидов готовят смешением соответствующих меркаптанов с 10 %-ным водным раствором едкого натра в колбе, снабжённой механической мешалкой. Предварительными опытами проверяют степень превращения меркаптанов в меркаптимиды. В условиях опыта все использованные меркаптаны находятся в виде меркаптимидов натрия. Катализатор (дисульфоталоцианин кобальта) для проведения опытов предварительно растворяют в дистиллированной воде. Смешение растворов меркаптимидов и катализатора и нагрев реакционной массы до заданной температуры проводят в атмосфере аргона.

Использование в работе баллонного аргона и кислорода и меркаптанов делает применение данной методики затруднительным.

Таким образом, применение всех описанных выше методик оценки активности катализатора связано с использованием достаточно сложного специального лабораторного оборудования, дорогостоящих реактивов и вспомогательных веществ (аргона). Все они требуют высокой квалификации экспериментатора как аналитика и достаточно трудоёмки, что создаёт определённые сложности для их применения.

Анализ состава добываемого в настоящее время углеводородного сырья показывает необходимость его очистки от сульфидной и меркаптановой серы.

Каталитический метод сероочистки по сравнению с реагентным имеет существенные преимущества в части меньшего расхода реагентов, не токсичности используемых катализаторов, малоотходности и относительной простоты аппаратного оформления процесса.

Фталоцианиновые катализаторы применяются наиболее широко в процессах как гетерогенной, так и гомогенной сероочистки углеводородного сырья; последний требует более простого аппаратного оформления.

Наибольшей каталитической активностью и стабильностью обладают фталоцианины кобальта, содержащие как донорные, так и акцепторные заместители во внешнем кольце.

В литературе описаны несколько способов получения фталоцианинов при температуре до 250 °С сухим методом и в среде инертного органического разбавителя. Данные об условиях протекания отдельных стадий синтеза целевого продукта, в том числе введения заместителей, отсутствуют.

Проведённый поиск по литературным и патентным источникам не выявил информации об исследованиях влияния параметров технологического процесса на качество катализатора, в первую очередь на его активность и стабильность. Описанные в литературе методики определения каталитической активности трудоёмки и малоприменимы для технологических исследований.

1.3. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОБОРУДОВАНИЮ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Конструкция электролизёра является очень важным фактором для успешного проведения синтеза. Иногда максимальный выход целевого продукта зависит от соблюдения некоторых специфических условий, однако в большинстве случаев электросинтез может быть проведён в типовых электролизёрах.

Выбор конструкции электролизёра, определяется в значительной степени свойствами веществ, подвергаемых электролизу и образующихся в процессе. Существенно усложняется конструкция электролизёра при наличии диафрагмы. Бездиафрагменные электролизёры конструктивно значительно проще, но не всегда могут быть использованы.

Конструкция электролизёра должна обеспечивать поддержание заданных параметров электрохимических реакций на протяжении всего времени их проведения: эффективный теплообмен, контроль температуры, перемешивание и обеспечивать возможность отбора проб в процессе электролиза.

Лабораторные и пилотные электролизёры изготавливаются, как правило, из стекла – материала, сохраняющего достаточно высокую химическую стойкость в большинстве подвергаемых электролизу растворов. Для поддержания гидродинамических условий электролизёры обычно имеют цилиндрическую форму. Перемешивание раствора осуществляется с помощью винтовых или пропеллерных мешалок, приводимых в движение от мотора, находящегося вне электролизёра. В лабораторных электролизёрах для перемешивания раствора используют магнитные мешалки. Температура в электролизёре поддерживается с помощью теплоносителя, пропускаемого через внутренний змеевик или рубашку. Эффективный гидродинамический и тепловой режимы поддерживаются в электролизёре путём непрерывной циркуляции раствора. Использование циркуляционной технологической схемы позволяет корректировать состав электролита в промежуточной ёмкости.

Для изготовления лабораторных и укрупнённых электролизёров применяют органическое стекло, полипропилен, винилпласт, фторопласт и т.д.

Герметизация электролизёра, необходимая для предотвращения уноса растворителя, достигается использованием пришлифованной крышки, в которой находятся отверстия для подвода тока к электродам, отбора проб жидкости и газообразных продуктов, а в некоторых случаях – для установки обратного холодильника.

Для предотвращения окисления продуктов катодной реакции на аноде или восстановления продуктов анодной реакции на катоде, а также для исключения образования взрывоопасной смеси газов (кислорода и водорода) межэлектродное пространство разделяется пористой или ионообменной диафрагмами.

Лабораторные электролизёры обычно имеют объём для залива 1 дм³ раствора, а пилотные – 3...5 дм³. В циркуляционной технологической схеме на пилотной установке можно перерабатывать значительные объёмы реакционного раствора.

Существует несколько типов электролизёров: с диафрагмой и без диафрагмы.

1.4. Диафрагменные электролизёры

Диафрагменные лабораторные электролизёры изготавливают цилиндрической формы. Конструкция электролизёра, в котором электродный процесс проводится в наружной камере, приведена в работе [56]. Корпусом электролизёра служит стеклянная пробирка, закрытая резиновой пробкой. В пробке закрепляется цилиндрическая диафрагма.

Для электролизёров с объёмом 100...200 см³ лучше всего в качестве диафрагмы применять целлофан. Каркасом диафрагмы служит полиэтиленовая перфорированная трубка с диаметром перфорации 4...5 мм и шагом 6...9 мм. Целлофановая плёнка навивается на поверхность трубки в 3-4 слоя. Шов заклеивается полихлорвиниловой смолой. Можно использовать и керамические диафрагмы, но при небольших объёмах раствора в электролизёре применение керамики нежелательно, так как в ней может поглотиться значительное количество органического вещества. В нижней части диафрагма закрывается резиновой пробкой со стеклянной трубкой для создания гидравлического затвора, через которую проходит ось мешалки. Частота вращения мешалки 500...1200 об/мин. Анодом служит платиновая проволока, навитая на стеклянную трубку, а катодом – цилиндр, который по верхней кромке имеет 4-5 отверстий для циркуляции раствора. Катод имеет два токоподводящих штыря параметром 1,5...2 мм, которые укрепляются в клеммах, расположенных на верхней пробке. Такая конструкция позволяет легко производить замену катода. Для обеспечения достаточно интенсивной циркуляции раствора зазор между электродом и диафрагмой должен быть не менее 5 мм. Для поддержания требуемой температуры электролизёр погружают в водяную баню или криостат. Если для охлаждения достаточно температура водопроводной воды, электролизёр снабжают водяной рубашкой. Для слива электролита без разборки электролизёра впаивают кран нижнего слива.

Универсальный электролизёр на нагрузку 20 А изготавливается на основе стеклянного стакана объёмом 1 дм³. Он имеет двойную крышку, выполненную из органического стекла толщиной 5...8 мм. На нижней крышке крепится змеевик, а в верхней крышке имеется отверстие, в котором на резиновом уплотнении крепится керамическая диафрагма. В паз нижней крышки вставляется прокладка из микропористой резины. Пространство между крышками уплотняется резиновой прокладкой. На крышке закрепляется катод и стеклянный змеевик для охлаждения электролита. В электролизёрах такого типа нередко применяют охлаждаемые электроды. В нижней части диафрагмы на резиновой пробке укрепляется стеклянная трубка, через которую проходит мешалка турбинного типа. Анодом служит цилиндр из платиновой сетки. Общее межэлектродное расстояние не должно превышать 20 мм [88]. Недостатком электролизёра этого типа является непригодность его для проведения опытов с циркуляцией раствора. Кроме того, уплотнение двойной крышки затруднительно, а турбинная мешалка не всегда обеспечивает эффективное перемешивание больших объёмов раствора.

Электролизёр для проведения электролиза при контролируемом значении электродного потенциала снабжают капилляром Луггина – Габера и электролитическим ключом, соединяющим раствор в электролизёре с раствором в электроде сравнения. Электролизёр имеет пропеллерную мешалку, проходящую через трубки во внутреннее отделение [89].

1.5. Бездиафрагменные электролизёры

Бездиафрагменные электролизёры обычно снабжены вертикальными цилиндрическими электродами, размещёнными концентрически. Электроды изготавливаются обычно из графитовых или металлических труб или из листов фольги, свёрнутых в цилиндр. Для лучшего массообмена сплошные трубы или листы перфорируются. Электроды, особенно платиновые, могут быть изготовлены и из сетки. В некоторых случаях они могут иметь и другую форму, например, спирали.

Типовой цилиндрический лабораторный электролизёр без диафрагмы [89] состоит из катода изготовленного из проволоки, свернутой в спираль и анода выполненного из металлической фольги или тонкого листа. Перемешивание раствора достигается с помощью турбинной мешалки, вращающейся со скоростью 600...800 об/мин. Температура раствора в электролизёре поддерживается с помощью теплоносителя, подаваемого в змеевик. Слив раствора после электролиза производится через нижний кран.

В некоторых случаях целевой продукт электролиза получается в результате химических реакций, протекающих с участием продуктов, образующихся на электродах. Для изучения реакций такого рода используется лабораторный электролизёр без диафрагмы [90]. Корпус электролизёра выполнен из органического стекла. В крышке корпуса имеются отверстия, через которые электролизные газы выводятся в газоотделители, и труба для отвода газов при заполнении ячейки исходным раствором и подсоса воздуха при сливе раствора после электролиза. В дне электролизёра находятся три трубы – для слива анолита, заполнения электролизёра исходным раствором и для слива католита. Обращённые друг к другу, стороны анода и катода покрыты слоем фторопласта, поэтому электрохимические реакции протекают лишь на сторонах электродов, обращённых к стенкам корпуса. Пространство между стенками корпуса и электродами сообщается с центральным пространством через перфорацию, выполненную под углом 45°.

Данная конструкция даёт возможность изучать продукты, образующиеся в крайних электродных пространствах за счёт электрохимических реакций и в среднем, где промежуточные и конечные продукты получают за счёт химических реакций.

1.6. Опытные электролизёры

Опытные электролизёры, рассчитанные на сравнительно небольшие нагрузки, могут создаваться из стекла путём масштабирования цилиндрических лабораторных электролизёров.

Бездиафрагменный электролизёр, применявшийся для электрохимического окисления спиртов в соответствующие кислоты, изготовлен по типу кожухотрубного стального теплообменника, и имеет цилиндрическую форму [91]. В электролизёре размещается восемь труб диаметром 6,6 см, служащих катодами. В трубки вставляются модифицированные оксидами никеля графитовые аноды имеющие общую поверхность 0,4 м². Электролит циркулирует в межэлектродном пространстве внутри трубок. В межтрубное пространство поступает теплоноситель – вода. Аноды и токоподводы к ним закрепляются в текстолитовой крышке. Нижние концы анодов фиксируются с помощью текстолитовой решетки. Электролизёр полностью заполняется исходным раствором, и отделение газов, образующихся на электродах, производится в фазоразделителе, представляющим собой полый цилиндр, установленный на крышке электролизёра и снабжённый брызгоотбойником. Отсутствие газового пространства в электролизёре устраняет опасность взрыва вследствие образования водорода и кислорода.

Существенное повышение интенсивности процесса может быть достигнуто путём принудительного перемешивания подвергаемого электролизу раствора. При этом в значительной мере облегчается доставка исходных веществ к поверхности электрода и отвод продуктов от нее. Кроме того, проведение процесса электролиза при интенсивном протоке позволяет решить проблему поддержания оптимального теплового режима в электролизёре путём охлаждения или нагрева раствора вне электролизёра, отделения продуктов электролиза и корректировки раствора по содержанию других компонентов раствора.

Для турбулизации потока подвергаемого электролизу раствора используются два метода – вращение или возвратно-поступательное движение электрода и интенсивный проток раствора через электролизёр за счёт создания системы принудительной циркуляции. В некоторых случаях возможно сочетание обоих методов.

Предложены конструкции электролизёров с вращающимися электродами, в которых диски, находящиеся в вертикальном положении, укреплены на одном общем валу. Корпус электролизёра имеет три отверстия – два для ввода раствора и одно для его вывода. Биполярные дисковые электроды помещаются между токоподводящими пластинами, которые жестко скреплены с вращающимся валом. Раствор, поступающий в электролизёр через отверстия в токоподводящих пластинах, попадает в межэлектродное пространство, где распределяется радиально по отношению к биполярным дисковым электродам. Благодаря создаваемой вследствие вращения центробежной силе раствор быстро проходит между дисками и удаляется через специально предусмотренное отверстие [92].

Электролизёр типа «труба в трубе» предназначен для электролиза двухфазных систем. Он устроен следующим образом: один из электродов, например, анод, представляет собой металлический вал, на который насажены сегменты, расположенные в плоскости, перпендикулярной валу с определенной заданной величиной шага. Катодом является корпус электролизёра. Анод отделен от катода диафрагмой (ионообменной или керамической). Раствор электролита, содержащий твердую фазу, с помощью насоса подается в анодное пространство. За счёт вращения вала и сегментов происходит интенсивное перемешивание суспензии. Катодит с помощью насоса подается в пространство, образованное корпусом электролизёра и диафрагмой. Вывод растворов из катодного и анодного пространств осуществляется по отдельным трубам.

При получении ряда химических соединений скорость процесса падает вследствие образования на поверхности электрода различных плёнок, замедляющих электрохимическую реакцию.

Эти плёнки обычно состоят из продуктов электрохимических реакций, которые выпадают вследствие недостаточно хорошей растворимости или из-за различия кислотности среды у поверхности электрода и в объёме раствора. Для удаления таких плёнок предложена конструкция электролизёра, представляющая собой трубу из пластмассы диаметром 16 см. Катионитовая цилиндрическая диафрагма сварена по кромке с сеткой. Четыре графитовых анода устанавливаются по периметру электролизёра. Катод диаметром и высотой 7,6 см представляет собой насаженный на ось металлический цилиндр. Скорость вращения катода от 10 до 100 об/мин. Четыре вертикальные резиновые лопасти прижаты к поверхности катода и непрерывно зачищают её [93].

Существенно интенсифицировать некоторые процессы получения химических соединений позволяет вибрирующий электрод [94]. Колебания сетчатому электроду сообщаются от вибратора через стержень. Для предотвращения короткого замыкания платиновые сетчатые электроды, прикрепленные к спицам, разделены диафрагмой из полиэфирной ткани. Об эффективности использования вибрирующего анода можно судить из данных об электрохимическом окислении феррицианида в ферроцианид [95]. Применение вибрирующего анода позволяет повысить плотность тока до 2 кА/м², при которой ферроцианид образуется с приемлемым выходом.

В литературе приводится описание промышленной установки для электросинтеза адиподинитрила, оснащённой капиллярно-щелевыми электролизёрами [96]. Электродный пакет промышленного электролизёра данного типа состоит из 100 дисков диаметром 500 мм; 12 таких электродных пакетов помещаются в один общий кожух размером 2100 × 1600 мм, занимающий площадь 3,36 м². Электролизёр снабжён общим насосом, обеспечивающим интенсивную циркуляцию раствора. Напряжение на электролизёре 400...500 В. Производительность электролизёра составляет 1680 т адиподинитрила в год.

Электролизёр с малым межэлектродным расстоянием и интенсивной циркуляцией используется для превращения органических соединений при их малых концентрациях в растворе. В полой цилиндрической катодной оболочке коаксиально расположен цилиндрический анод. Фиксация и закрепление электродов производятся с помощью концевых плит, изготовленных из полипропилена. В концевой плите сделан кольцевой паз, через который подается подвергаемый электролизу рас-

твор. Центровка анода, что особенно важно при малом межэлектродном расстоянии, производится с помощью пластмассового хвостовика. Раствор из электролизёра выводится по трубе. Электролизёр данной конструкции предназначен для электрохимического окисления фенола, концентрация которого составляет 1...3 %. Несмотря на низкое содержание фенола, выход гидрохинона достаточно высок при анодных плотностях тока от 2 до 6 кА/м², достигаемых за счёт интенсивной циркуляции раствора. В электролизёре аналогичной конструкции, известном под названием «щелевой», проводят и другие электрохимические реакции получения химических соединений, в частности реакции алкоксилирования, димеризации и дегидродимеризации, а также электрохимический синтез гипохлорита натрия путём электролиза разбавленных (15...20 г/дм³) растворов хлорида натрия или морской воды. Малые межэлектродные расстояния и интенсивный проток раствора через узкий зазор между электродами позволяют осуществлять процессы синтеза химических продуктов при высоких плотностях тока до 20 кА/м². В то же время напряжение на электролизёре, а, следовательно, и расход электроэнергии невелики. Например, при получении хлората натрия в электролизёре с дисковыми электродами при расстоянии между ними 0,25 мм напряжение составляет 3,8...4,5 В [97].

Принудительная циркуляция раствора может осуществляться за счёт эжектирования вводимыми в электролизёр газами, [98]. Образующаяся в электролизёре газожидкостная смесь вместе с электролизными газами через штуцер в крышке электролизёра отводится в сепаратор. В штуцер вставлен патрубок, по которому в систему под давлением подаётся эжектирующий газ. На конце патрубка имеется коническая насадка, из которой эжектирующий газ выходит с большой скоростью, эмульгируя раствор и увлекая его в сепаратор.

В сепараторе жидкость отделяется от газа и по дополнительной трубе возвращается в электролизёр. За счёт эжектирования улучшается перемешивание раствора, что приводит к некоторому повышению выхода продукта, снижению напряжения на клеммах электролитической ванны и расхода электроэнергии на процесс. Система с эжектированием раствора с помощью одновременной подачи в электролизёр исходного вещества, воды и воздуха была применена при электрохимическом окислении ксантогената [99]. В этом случае газожидкостная эмульсия с большой скоростью поступает в межэлектродное пространство, расположенное на выходе из электролизёра, благодаря чему достигается турбулизация потока.

В работе [100] описана конструкция бездиафрагменного электролизёра с маятниковыми электродами, расположенными в вертикальной плоскости. Колебания электродов с частотой 5...100 Гц осуществляются с помощью электродвигателя, на валу которого закреплен эксцентрик. Электролизёр с маятниковыми электродами, выполненными из стеклоуглерода (диаметр 150 мм), был испытан для осуществления электросинтеза сульфенамида М при токе до 100 А.

Масштабный переход не привёл к изменению выходных характеристик процесса.

1.7. Выводы и постановка задач исследования процессов синтеза веществ

Рассмотренные материалы позволяют сделать следующие выводы.

Анализ литературных сведений о методах и способах получения производных фталоцианинов кобальта свидетельствует о необходимости дополнительного изучения кинетики процессов в условиях образования.

Отсутствуют данные электрохимического способа повышения каталитической активности производных фталоцианинов кобальта.

Таким образом, для создания научных основ процесса синтеза производных фталоцианинов кобальта необходимо:

- провести исследование влияния режимов проведения процесса на поведение реагентов и продуктов реакции дериватографическим методом;
- разработать метод определения каталитической активности производных фталоцианинов металлов;
- изучить влияние параметров процесса электрохимического активирования производных фталоцианинов кобальта на технологические характеристики процессов сероочистки;
- решить вопросы масштабирования процессов синтеза и электродиализной очистки производных фталоцианинов кобальта.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ

2.1. МЕТОДИКА ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА

Проведение процесса синтеза производных фталоцианинов требует исследования физических свойств участников процесса (реагентов и продуктов) при повышенных температурах: вплоть до температуры их разложения. Исследования проводят методами термогравиметрического и дифференциального термического анализа, например, на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия).

Дериватографический анализ – это вид сложного термического анализа, посредством которого для одной единственной пробы испытуемого вещества одновременно измеряются температура (Т), изменение веса (TG), скорости изменения веса (DTG) и энтальпии (DTA). Результаты анализа в виде четырёх совмещённых на одном листе светочувствитель-

ной бумаге графиков позволяют легко установить направление и величину изменения в данной пробе энтальпии, связанной с изменением агрегатного состояния и химическими реакциями, происходящими в испытуемом материале под влиянием тепла. С другой стороны, посредством термогравиметрических измерений можно точно определить ход изменения веса пробы при испытании. На основании кривой TG можно производить стехиометрические расчёты или вычисление процентного содержания. Исходя из этих возможностей, представляется актуальным исследование физических свойств исходных компонентов, их взаимодействий, промежуточных продуктов и конечного вещества для процессов, протекающих при повышенных температурах, таких, как является синтез фталоцианина кобальта.

Для выявления характера процессов, протекающих в ходе синтеза, исследуются зависимости изменения массы $TG = fTG(t)$, скорости изменения массы $DTG = fDTG(t)$ и энтальпии $DTA = fDTA(t)$ от текущей температуры анализируемой пробы.

Эксперименты проводят в динамическом режиме нагрева со скоростями 5 и 10 градусов в минуту от комнатной температуры до 250 °C и 500 °C в керамических тиглях в атмосфере азота. Цена деления шкалы скорости изменения массы (DTG) и энтальпии (DTA), принятая за условную единицу, зависит от настройки прибора и была неизменной для всех измерений. Шкала потери массы пробы G составляла 200 или 500 мг [79].

На одном листе бумаги помещают дериватограммы дихлорфталоцианина кобальта (1), парафинов (2) и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (3). Для облегчения работы с графиками их начальные точки и сами графики смещены относительно друг друга. Дериватограммы сняты при скорости развёртки 5 °C в мин. Начальная масса образцов соответственно составила 192 мг, 198 мг, 190 мг.

Анализ дериватограмм проводят следующим образом. На одном из графиков $TG = fTG(\tau)$, $DTG = fDTG(\tau)$ и $DTA = fDTA(\tau)$ выбирают точку, по графику $T = fT(\tau)$ определяют соответствующую ей температуру и по совокупности данных делают вывод о протекающем при этой температуре процессе.

Для большей наглядности приводят зависимости изменения массы $TG = fTG(t)$, скорости изменения массы $DTG = fDTG(t)$ и энтальпии $DTA = fDTA(t)$ от текущей температуры анализируемой пробы.

Преобразованные результаты дифференциального термического анализа (DTA) представлены на рис. 2.1, а на рис. 2.2 – термогравиметрического анализа (TG) образцов дихлорфталоцианина кобальта (1), парафинов (2) и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (3).

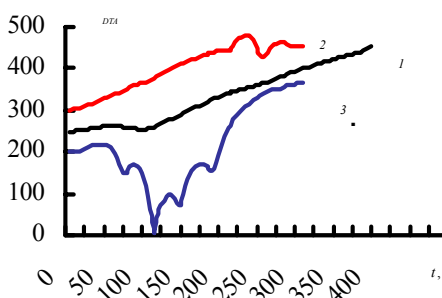


Рис. 2.1. Результаты дифференциального термического анализа (DTA) дихлорфталоцианина кобальта, содержащего 10,8 % воды (1), парафинов (2) и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (3)

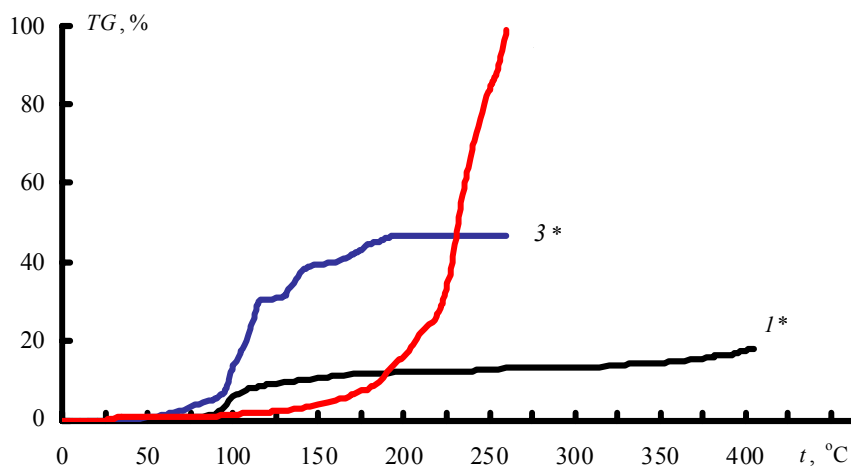


Рис. 2.2. Результаты термогравиметрического анализа (TG) дихлорфталоцианина кобальта, содержащего 10,8 % воды (1), парафинов (2) и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (3)

При анализе полученных зависимостей необходимо учесть следующее: в настоящей работе, кроме специально оговорённых случаев, использовались усреднённые технические продукты. Образец дихлорфталоцианина кобальта был получен в условиях примера 6 [70] и содержал 58,6 % основного вещества. Для повышения содержания основного вещества его перекристаллизовали из раствора в концентрированной серной кислоте (раствор выливали на лёд), с последующим отделением целевого продукта фильтрованием, промывкой 1 % аммиачным раствором [49] и сушкой фильтровальной бумагой. В результате был получен продукт с содержанием воды 10,8 % (по Дину-Старку) и дихлорфталоцианина кобальта 94,4 % в расчёте на сухой продукт.

Анализ полученных зависимостей (рис. 2.1 и 2.2) показывает, что образец дихлорфталоцианина кобальта в интервале температур 35...165 °С теряет 11,5 % массы, из которых 10,8 % вода.

Потеря массы, наблюдаемая при температуре выше 400 °С, происходит за границами рабочих температур. Дериватограмма образца дихлорфталоцианина кобальта, высушенного при температуре 105 °С (рис. 2.3), подтвердила, что получаемый технический дихлорфталоцианин кобальта термически устойчив до 400 °С.

У исследованного образца парафинов 16 % массы испаряется при температуре менее 200 °С. Оставшиеся 84 % массы образца полностью испаряются до температуры 260 °С, что свидетельствует о том, что он состоит преимущественно из парафинов C₁₂H₂₆, C₁₃H₂₈ и C₁₄H₃₀ с температурами кипения 217, 238 и 256 °С, соответственно [79].

Установлено, что для технического хлорида кобальта на кривой TG чётко выделяются три участка уменьшения массы с максимальными скоростями по кривой DTG-3 при 113, 145 и 185 °С. убыль массы на участках 20...120, 120...160 и 160...210 °С составила 58, 16 и 15 мг, соответственно. Расчёты показывают, что убыль массы CoC₁₂ · 6H₂O соответствует потере кристаллизационной воды в три этапа: четыре молекулы при 85...118 °С, одна – при 145...155 °С и одна – при температуре около 190 °С. Таким же образом идёт удаление воды и в среде парафинов (рис. 2.3, 2.4).

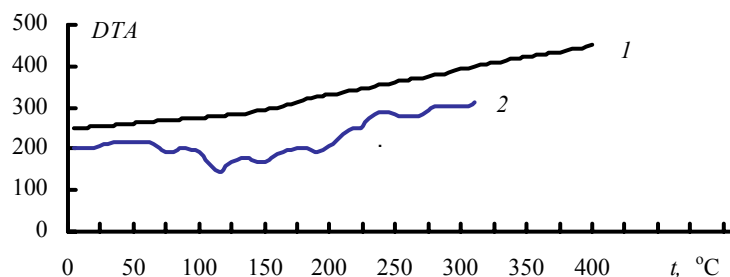


Рис. 2.3. Результаты дифференциального термического анализа (DTA)

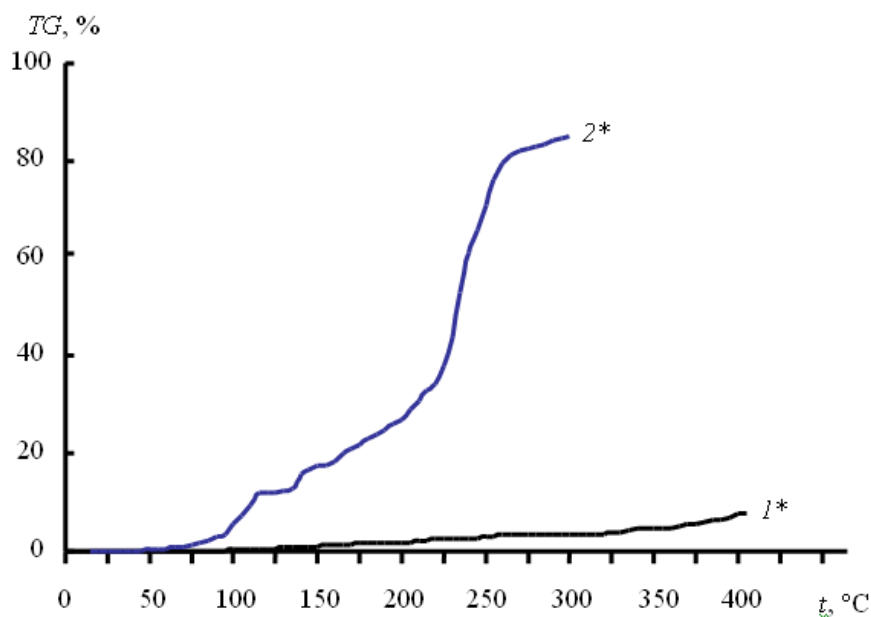


Рис. 2.4. Результаты термогравиметрического анализа (TG)

Потеря основного количества воды в интервале температур образования фталимида является препятствием для протекания процесса его образования в присутствии кристаллогидрата, что было подтверждено прямыми экспериментами. Эти результаты были использованы при определении порядка загрузки исходных реагентов при проведении лабораторного синтеза производных фталоцианина кобальта.

Аналогично проводится анализ всех полученных дериватограмм.

2.2. МЕТОДИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.2.1. МЕТОДИКА ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Циклические вольтамперные кривые на вращающемся дисковом электроде из стеклоуглерода ($d = 5$ мм) получают с использованием установки СВА-1БМ и трёхэлектродной электрохимической ячейки, выполненной из стекла марки «Пирекс». Скорость развёртки потенциала устанавливают равной 5, 10, 20, 50 или 100 мВ/с. Потенциалы измеряют относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. В работе используют химические реактивы марки «х. ч».

Исследуемый электрод перед установкой в электрохимическую ячейку полируют до зеркального блеска водной суспензией микроалмазного порошка на стеклянной пластинке. Суспензия микроалмазного порошка готовят следующим образом: алмазный порошок насыпают в цилиндр с бидистиллированной водой; интенсивно встряхивают; отстаивают в течение семи минут; из верхнего слоя отбирают один миллилитр суспензии и наносят на стеклянную пластинку. Подготовленный электрод обезжиривают в растворе перманганата калия и промывают бидистиллированной водой, затем обрабатывают в растворе щавелевой кислоты и снова промывают бидистиллированной водой, ополаскивают рабочим раствором и помещают в электрохимическую ячейку.

2.2.2. МЕТОДИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ КОБАЛЬТА В ПРОИЗВОДНЫХ ЕГО ФТАЛОЦИАНИНА С ОДНОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЙ ОЧИСТКОЙ ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА

Исследование режимов восстановления и окисления производных фталоцианина кобальта с одновременной его электродиализной очисткой осуществлялось с использованием установки с трёхкамерным электролизёр-электродиализатором (рис. 2.5).



Рис. 2.5. Трёхкамерный электролизёр-электродиализатор:

- 1 – стабилизированный источник постоянного тока;
2, 3 – мультиметры для контроля тока и напряжения; 4 – трёхкамерный электролизёр-электродиализатор; 5 – перистальтический насос

Изучение электрохимического восстановления фталоцианина кобальта (III) и окисления фталоцианина кобальта (II) с одновременной электродиализной очисткой его проводят следующим образом.

В электролизёре-электродиализаторе устанавливают платиновый анод, катод из нержавеющей стали, катионитовую и анионитовую мембраны для отделения анодной и катодной камер от камеры обессоливания.

В катодную и анодную камеры трёхкамерного электролизёра-электродиализатора подают водные растворы исходного технического ФЦК с концентрацией 4 г/дм³. В камеру обессоливания направляют раствор ФЦК с концентрацией 4 г/дм³. Растворы подают в электролизёр-электродиализатор с помощью перистальтического насоса со скоростью прокачки 75 см³/мин.

Электрохимический эквивалент ФЦК равен 34,067 г/(А · ч), поэтому для окисления и восстановления 4 г ФЦК до ФЦК(III) и ФЦК(II) пропускают 0,115 А · ч электричества при анодной плотности тока 0,035 и катод-

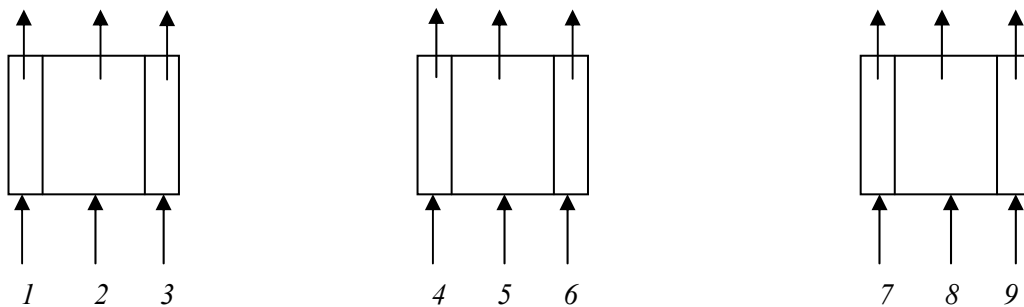


Рис. 2.6. Схема потоков растворов (А – вход, В – выход) получения ФЦК(II) различных степеней окисления и электродиализной очистки через камеры:

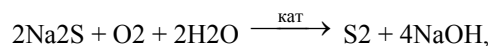
1, 4, 7 – анодные; 2, 5, 8 – катодные; 3, 6, 9 – очистка первого (а), второго (б) и третьего (в) электролизёра-электродиализатора, соответственной плотностью тока 0,046 мА/см² соответственно.

Полученные растворы ФЦК(I) и ФЦК(II) пропускают через камеры обессоливания двух других электролизёров-электродиализаторов. Схема потоков растворов при электрохимическом получении ФЦК различных степеней окисления и их электродиализной очистке показана на рис.2.6.

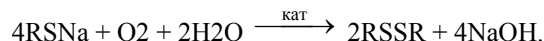
2.3. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

2.3.1. Теоретические основы методики определения каталитической активности катализаторов

Анализ известных методик показывает, что все они основаны на использовании гетерофазной каталитической реакции окисления растворённого серосодержащего вещества кислородом, содержащимся в пропускаемом через реактор газе. Реакция описывается уравнением:



или



Скорость реакций при прочих равных условиях зависит как от активности катализатора, так и от количества кислорода, проходящего через межфазную границу газ/жидкость, т.е. от гидродинамики процесса. Последняя определяется как скоростью вращения мешалки или частотой и амплитудой качания реактора, так и геометрией подводющего газ барботёра (диаметром отверстий) и всего реактора в целом. Отмеченное обстоятельство не всегда позволяет корректно сравнивать между собой численные значения каталитической активности, полученные в рамках даже одного метода на различных установках. С другой стороны, оно предоставляет право для разработки собственного реактора и методики определения каталитической активности, учитывающей особенности протекающих процессов, с последующим сопоставлением получаемых результатов с данными потребителя.

Для оценки каталитической активности получаемых образцов катализатора были разработаны установка и экспресс-методика определения константы его активности с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха и доступных реагентов. Методика основывается на окислении сульфида натрия кислородом воздуха с образованием элементарной серы.

Процесс может идти по двум механизмам. В диффузионной области лимитирующей скоростью является скорость доставки кислорода в зону реакции, которая зависит от гидродинамики и физических свойств фаз.

В кинетической области скорость окисления меньше скорости подвода кислорода, и поэтому лимитирует скорость всего процесса. Именно эта область пригодна для оценки каталитической активности катализатора, которую можно определить по количеству вступившего в реакцию сульфида натрия.

В известных методиках проведение измерений в кинетической области достигается либо покачиванием реактора [72], либо продуванием воздуха [37] или кислорода [73] через анализируемый раствор, что вызывает определённые экспериментальные трудности. Известно, что за движущимся в жидкости телом создаётся область пониженного давления, в которой осуществляется интенсивное перемешивание [74 – 76].

Эти закономерности были положены в основу разработанной установки для определения константы активности катализатора (рис. 2.7) и соответствующей методики [77].

Основным элементом установки является помещённая в термостатированный реактор 1 самовсасывающая мешалка 2. Вал мешалки выполнен из стеклянной трубки наружным диаметром $d_t = 6$ мм. В качестве лопасти в её нижней части приварена другая трубка этого же диаметра таким образом, чтобы их внутренние полости образовывали единый канал. Концы трубки срезаны под углом по ходу вращения мешалки. В верхней части вертикального вала имеется отверстие 6 для забора атмосферного воздуха, который, пройдя через полый вал и лопасть, выбрасывается в область пониженного давления за вращающейся мешалкой. Таким образом, осуществляется подача кислорода в область интенсивного перемешивания жидкой фазы, дополнительное перемешивание которой и насыщение кислородом осуществляется также в процессе всплытия пузырьков. Как показали эксперименты, просасывание воздуха сопровождается характерным звуком.

Основная задача конструирования реактора состоит в следующем: изменением геометрии реактора и мешалки найти условия проведения анализа в кинетической области для получения достоверных и стабильных результатов в исследованном интервале концентраций растворов и активностей катализатора.

2.3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

Определение каталитической активности катализатора проводится в реакторе с самовсасывающей мешалкой (рис. 2.7).

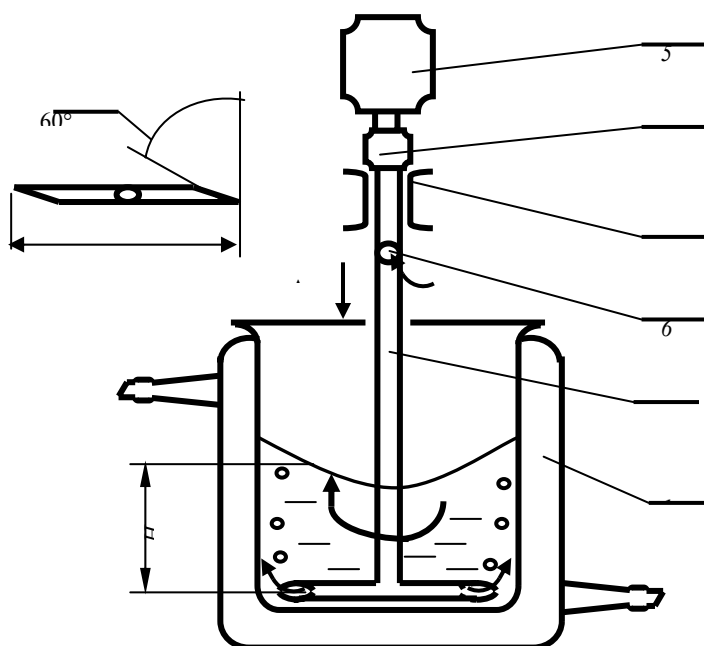


Рис. 2.7. Схема реактора с самовсасывающей мешалкой:
 1 – термостатированный реактор; 2 – мешалка самовсасывающая;
 3 – подшипник; 4 – муфта; 5 – электродвигатель;
 6 – отверстие для забора воздуха

Воздух забирается через отверстие 6 из атмосферы, проходит по полому валу и лопастям мешалки 2 и выбрасывается в область пониженного давления на концах мешалки, где идёт его интенсивная адсорбция. Для аналитических целей пригодна кинетическая область перемешивания, в которой скорость поступления кислорода воздуха в зону реакции, больше скорости окисления. В этом случае константа активности катализатора не зависит от гидродинамики перемешивания.

Константу активности фталоцианинового катализатора (СФЦК) в диапазоне $1 \cdot 10^{-6} \dots 10 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ определяют с использованием раствора сульфида натрия с концентрацией 0,03...0,14 моль/дм³.

На рис. 2.8 приведены графики зависимостей экспериментальных значений константы активности катализатора K , определённых для концентрации сульфида натрия 0,4 и катализатора $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, и значений высоты всасывания мешалки, рассчитанных по схеме

$$Re_m \rightarrow KN \rightarrow E_{um} \rightarrow \Delta p \rightarrow H,$$

где $Re_m = n d_m^2 \rho \mu^{-1}$ – модифицированный критерий Рейнольдса, рассчитанный для диаметров мешалки $d_m = 0,015 \dots 0,045$ м; $\rho = 1000$ кг/м³ – плотность воды; $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с – вязкость воды; $n = 24$ с⁻¹ – скорость вращения мешалки; KN – критерий мощности; $E_{um} = \Delta p / \rho (n d_m)^2$ – модифицированный критерий Эйлера; Δp , Па – перепад давления между передней и задней сторонами мешалки; $H = \Delta p / (1,2 \rho g)$ – высота всасывания мешалки; 1,2 – коэффициент, учитывающий потери давления в канале мешалки.

Эксперименты показали, что нестабильное просасывание воздуха наблюдается при диаметре мешалки 25 и 30 мм. Этот факт можно объяснить образования воронки. При большем диаметре мешалки процесс протекает стабильно в кинетической области и описывается уравнением реакции первого порядка.

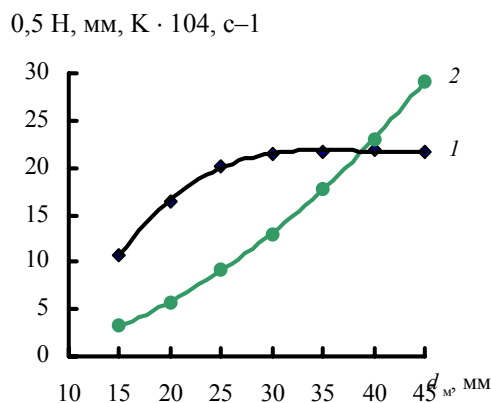


Рис. 2.8. Графики зависимостей константы активности катализатора (1) и расчётных значений высоты всасывания мешалки (2) от диаметра мешалки

За константу активности катализатора принимают константу скорости реакции окисления. Расчёт ведётся методом коротких интервалов по содержанию сульфидной серы в пробах, отобранных пипеткой объёмом 2 см³ без остановки мешалки через 1, 2, 4, 6, 8, 10 мин. Содержание недоокисленной серы определяли титрованием избытка йода тиосульфатом натрия.

Полученные зависимости концентрации от времени описываются уравнением

$$-\ln C = A \tau + 0,09.$$

Константа активности катализатора (К, с⁻¹) рассчитывается по формуле

$$K = A / 60.$$

Для пяти образцов катализатора константа активности была определена по изложенной методике и по методике «ВНИИУС» (ТУ 2178-429-04872688-00). Коэффициент корреляции составил 0,82, что свидетельствует о пригодности разработанной нами методики.

2.4. МЕТОДИКА СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА

При разработке лабораторной установки и методики эксперимента были приняты во внимание не только возможность обеспечения условий проведения синтеза целевого продукта, но и решения ряда задач, поставленных при выполнении работы. В первую очередь это касается совмещения различных процессов в единый комплекс, реализуемый в единой процессной единице, что является одним из способов реализации энерго- и ресурсосберегающих технологий. Одновременно проведение нескольких процессов в одном аппарате решает проблему межоперационных транспортировок, представляющих собой достаточно сложную операцию для пожароопасных, высокотоксичных реакционных масс в периодических процессах.

Как показали проведённые исследования, в едином процессе возможно совмещение операций обезвоживания хлористого кобальта, синтезов фталимида, хлорфталимида натрия, хлорпроизводных фталоцианина кобальта с числом атомов хлора 0, 1, 2, 4, отгонки парафинов до содержания парафинов 10...30 % и сульфирования последнего двадцати-процентным олеумом.

Для решения этой достаточно сложной технической задачи была создана установка, схема которой представлена на рис. 2.9.

Исходные ингредиенты загружаются в реактор 1, подсоединённый фторопластовыми шлангами 4 к термостату 5, заполненному алотермом 300 или полисиликоновой жидкостью ПС-5 с рабочей температурой до 250 °С.

При необходимости, термостат 5 может охлаждаться водопроводной водой, а рубашка реактора 1 работать как холодильник.

В стеклянный теплообменник 6 подают, а в приёмник 7, представляющий собой колбу Бунзена, наливают воду, устанавливают термометр 3 и пускают мешалку 2, сальник которой (стеклянная трубочка, на которую надет резиновый шланг) смазывают парафинами. Открывают подачу азота в реактор 1 с таким расходом, чтобы в приёмнике 7 выходили пузыри с частотой 0,33...0,5 с⁻¹ и ведут процесс по заданной программе.

Данные о скорости вращения мешалки и её размерах, определяющие условия диспергирования газа в жидкости, использованы при разработке режима эксплуатации лабораторной установки для получения производных фталоцианинов кобальта.

Загрузка реагентов и отбор проб в ходе процесса проводится через шлифы на крышке реактора, закрываемые пробками.

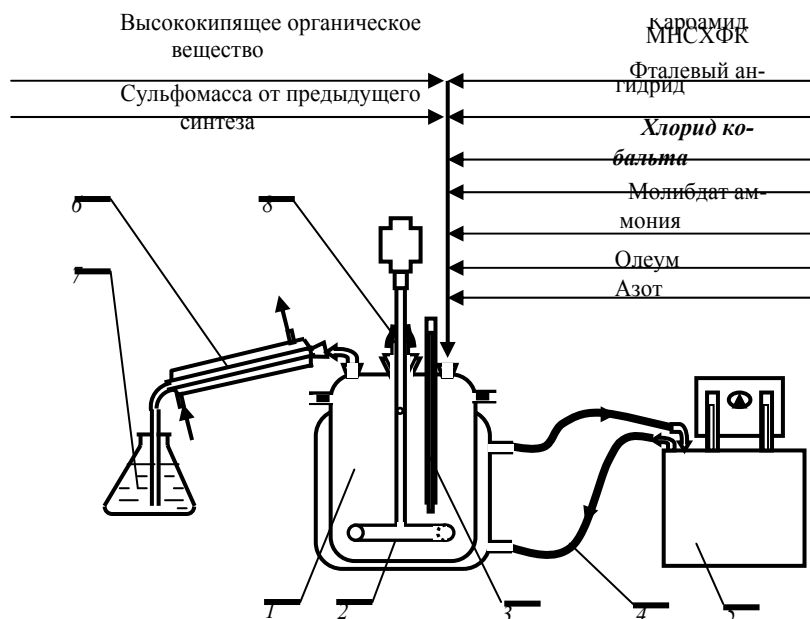


Рис. 2.9. Лабораторная установка для синтеза фталоцианинов кобальта:
1 – реактор с рубашкой; 2 – мешалка; 3 – термометр; 4 – фторопластовые шланги;
5 – термостат; 6 – теплообменник; 7 – приёмник; 8 – сальник

Вакуум на установке создаётся через приёмник 7 при помощи водоструйного насоса. Привод мешалки состоит из электродвигателя с изменяемой скоростью вращения и редуктора с передаточным отношением 8,5.

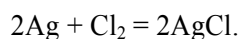
Вместимость реактора 250 см³. Продолжительность процесса синтеза 12...14 часов. Съём продукта – 30...35 г.

2.5. МЕТОДИКА ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА НА СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРА И АЗОТА

В основу элементного анализа веществ в настоящей работе положена методика, изложенная в [80].

Особое внимание уделялось отбору и подготовке проб для анализа. При проведении анализа лабораторных образцов использовался весь продукт, полученный в синтезе. В цехе пробы анализируемых веществ отбирают металлическим пробоотборником со всего объёма барабана, усредняют и размалывают, как и лабораторный продукт, в электрической мельнице. Из диспергированного и усреднённого продукта берут навески для анализа. Определение хлора проводят с использованием стандартного оборудования следующим образом. Мелкодисперсное серебро равномерно распределяют по дну одной маленькой и одной большой лодочки и прогревают в калильной трубке в токе кислорода 1...2 ч при 430...450 °С. При таком нагревании серебро спаивается. Лодочки вынимают из трубки, помещают в эксикатор, переносят в весовую и через 15...20 мин, когда они принимают температуру весовой комнаты, взвешивают. Затем берут навеску, устанавливают скорость тока кислорода 15...25 мл/мин, помещают в трубку заранее взвешенные лодочки с серебром, сначала малую, а затем большую. Анализируемую навеску вносят в калильную трубку, присоединяют аппараты, нагревают печь на 430...450 °С, открывают кран склянки Мариотта и проводят сжигание анализируемой навески и вытесне-

ние образующихся газов. Продукты сжигания проходят сначала над большой, а затем над малой лодочками. Последняя лодочка является контрольной. Поглощение хлора серебром описывается уравнением



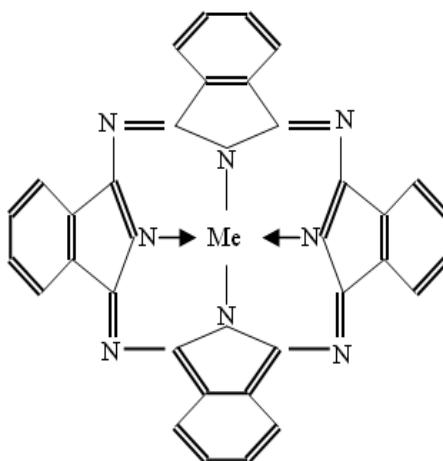
Процентное содержание галогена вычисляют простым делением привеса серебра на навеску и умножением полученного результата на 100.

Азот определяют газометрическим методом путём сжигания навески в кварцевой трубке за счёт кислорода твёрдых окислителей в атмосфере диоксида углерода. Продукты сжигания для восстановления оксидов азота вытесняют током диоксида углерода через слой восстановителя – нагретой металлической меди в азотомер со щёлочью. В конечном счёте, из трубки для сжигания в азотомер поступает смесь лишь двух газов – диоксида углерода и азота. Диоксид углерода поглощают раствором щёлочи, а азот собирают в азотомере. Значение объёма выделившегося азота используют для расчёта его содержания в веществе.

3. Экспериментальное исследование процесса получения дихлордисульфопфталоцианина кобальта

3.1. Разработка схемы процесса получения дихлордисульфопфталоцианина кобальта

Несмотря на то, что фталоцианины были открыты в 1928 году, механизм их образования изучен недостаточно. Большинство исследователей считают, что переход от возможных исходных реагентов: о-арилендикарбоновых кислот, их ангидридов и имидов, ароматических динитрилов, к фталоцианину протекает через 1-имино-3-аминоизоиндоленин, ряд последующих превращений которого приводит к фталоцианину [49, 82]:



Возможная схема предшествующих стадий получения фталоцианина из карбоновых кислот приведена в [68]:



Схема получения фталоцианина меди из фталимида через 1-имино-3-кетоизоиндоленин предложена и подтверждена встречным синтезом в работе [83].

Особую сложность вызывает введение в бензолные кольца фталоцианина электродонорных и электроакцепторных заместителей [84], делающих фталоцианины наиболее активными катализаторами сероочистки [59]. Например, для получения галогенсульфопроизводных фталоцианина предложено использовать сульфопроизводные галогенфталевой кислоты, получаемые сульфированием галогензамещённых фталимидов [85].

Предложенная в [85] схема получения сульфопроизводных фталоцианинов в технологическом плане является весьма сложной и ресурсоёмкой. В то же время она гарантирует получение продукта строго определённого состава. Прямое сульфирование фталоцианинов достаточно широко используется в производствах водорастворимых красителей, хотя допускает некоторую нестабильность состава и сложно для получения продукта в твёрдом виде.

На основании изложенного с учётом наличия на рынке сырья моновалентной соли хлорфталевой кислоты (МНСХК) опробован, научно обоснован и оптимизирован процесс получения катализатора, заключающийся в следующем:

- синтез фталимида и хлорфталимида в совмещённом процессе;
- синтез дихлорфталоцианина кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в среде парафинов $\text{C}_{12}\dots\text{C}_{16}$;
- выделение дихлорфталоцианина кобальта и его сульфирование;
- получение товарной формы катализатора.

3.2. Исследование процесса получения дихлорфталоцианина кобальта методом дериватографии

С целью научного обоснования возможности получения дихлорфталоцианина кобальта из доступного сырья и определения режимных параметров процесса, были рассмотрены результаты дифференциального термического и термогравиметрического анализов сырья, промежуточных и конечного продуктов. В разделе 2.1 обсуждены результаты анализа дихлорфталоцианина кобальта, парафинов и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Дериватограммы карбамида, фталевого ангидрида, фталимида, моновалентной соли хлорфталевой кислоты (МНСХК), хлорфталимида натрия, тетрахлорфталевого ангидрида и их некоторых смесей [86] приведены на рис. 3.1 – 3.3.

На кривой DTA карбамида 1 (рис. 3.1) отмечается эндотермический эффект с минимумом при температуре 127 °С, соответствующий изменению физического состояния продукта, так как на рис. 3.2 на кривой 1* TG при указанной температуре отсутствует эффект изменения массы. Наличие пика на кривой DTA соответствует температуре плавления карбамида (температура плавления химически чистого карбамида – 132,7 °С). Интенсивная убыль массы образца наблюдается в интервале температур 150...230 °С и составляет 31 %, что, вероятно, связано с образованием циануровой кислоты и биурета по уравнениям [87]:



Присутствие в реакционной массе циануровой кислоты в последствии было подтверждено аналитически. На кривой 2 DTA фталевого ангидрида (рис. 3.1) отмечается два эндотермических эффекта с минимумами при температурах 129 и 270 °С, которые, после анализа в совокупности с кривой 2* TG (рис. 3.2), можно интерпретировать как плавление и разложение продукта.

Кривые 3 и 3* представляют собой результат дериватографического анализа фталимида – возможного продукта взаимодействия карбамида и фталевого ангидрида.

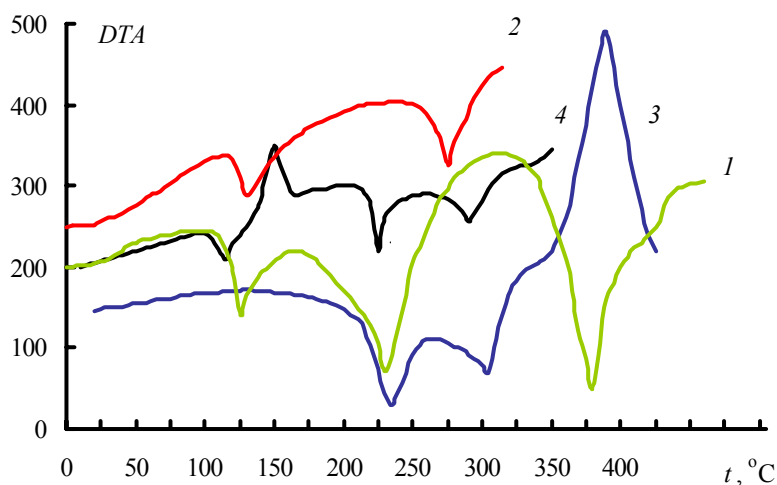


Рис. 3.1. Результаты дифференциального термического анализа карбамида (1), фталевого ангидрида (2), фталимида (3), механической смеси карбамида и фталевого ангидрида с соотношением компонентов 0,51 М : 1,0 М (4)

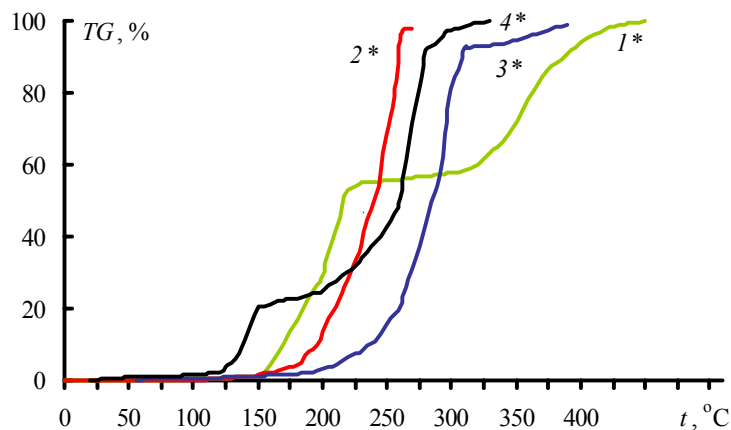


Рис. 3.2. Результаты термо-гравиметрического анализа карбамида (1*), фталевого ангидрида (2*), фталимида (3*), механической смеси карбамида и фталевого ангидрида с соотношением компонентов 0,51 М : 1,0 М (4*)

Кривые 4 и 4* получены для механической смеси карбамида и фталевого ангидрида в соотношении 0,51 М : 1,0 М. Анализ совокупности всех кривых показывает, что смесь плавится при 115 °С, т.е. раньше, чем составляющие её компоненты. За плавлением следует экзоэффект с максимумом при температуре 150 °С, отсутствующий на графиках ДТА других веществ. На кривой 4* отмечается потеря массы, равная массе газов, выделяющихся при взаимодействии карбамида и фталевого ангидрида. При температуре выше 170 °С кривые 4 и 4* аналогичны 3 и 3* с некоторым смещением первых в сторону более низких температур, что подтверждает образование фталимида в результате взаимодействия карбамида и фталевого ангидрида.

Аналогично были исследованы взаимодействия карбамида с МНСХК и карбамида с тетрахлорфталевым ангидридом (ТХФА) (рис. 3.3 – 3.6).

Для смеси карбамида и МНСХК в области температур ~ 120...180 °С проявляется слабо выраженный эндоэффект (рис. 3.3, кривая 7) с максимумом при 158 °С, который можно интерпретировать как плавление карбамида с последующим образованием хлорфталимида натрия.

Ему соответствует убыль массы – 19,5 % (рис. 3.4, кривая 7*), равная количеству выделяющихся в процессе углекислого газа и воды.

Для смеси карбамида и ТХФА при температуре 120 °С наблюдается эндоэффект (рис. 3.5, кривая 10), связанный с плавлением карбамида. Смесь визуально представляет собой двухфазную систему. В ней развивается процесс, сопровождающийся выделением тепла. На кривой 10 (рис. 3.5), он представлен резким повышением температуры с максимумом при 140 °С, который отсутствует на дериватограммах исходных веществ. Процесс сопровождается убылью массы в области температур 120...225 °С в количестве 10,35 % (рис. 3.6, кривая 10*), равной количеству выделяющихся углекислого газа и воды в процессе образования тетрахлорфталимида.

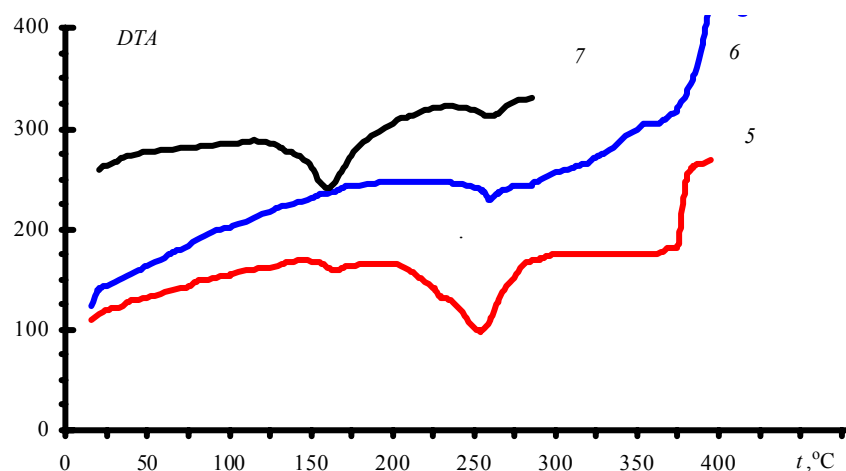


Рис. 3.3. Результаты дифференциального термического анализа МНСХК (5), хлорфталимида натрия (6), механической смеси карбамида и МНСХК с соотношением компонентов 0,51 М : 1,0 М (7)

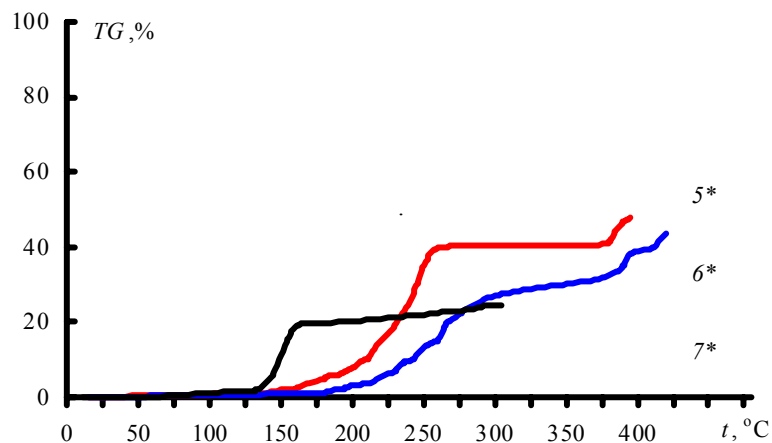


Рис. 3.4. Результаты термогравиметрического анализа МНСХК (5), хлорфталимида натрия (6), механической смеси карбамида и МНСХК соотношением компонентов 0,51 М : 1,0 М (7)

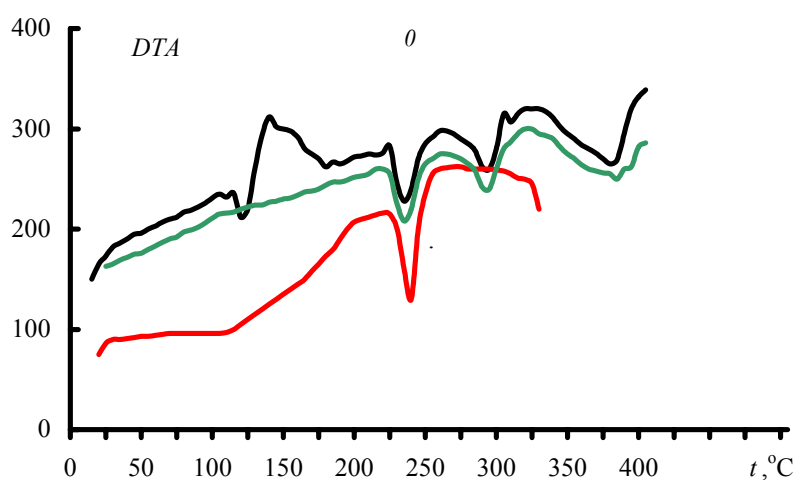


Рис. 3.5. Результаты дифференциального термического анализа тетрахлорфталевого ангидрида (8), тетрахлорфталимида (9), механической смеси карбамида и тетрахлорфталевого ангидрида с соотношением компонентов 0,51 М : 1,0 М (10)

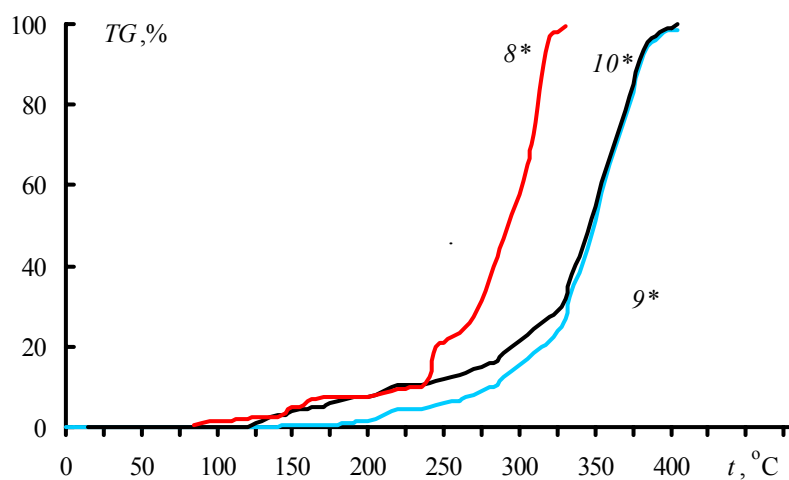


Рис. 3.6. Результаты термогравиметрического анализа тетрахлорфталевого ангидрида (8*), тетрахлорфталимида (9*), механической смеси карбамида и тетрахлорфталевого ангидрида с соотношением компонентов 0,51 М : 1,0 М (10*)

Проведённые исследования показали отсутствие принципиальных различий в проведении всех трёх процессов и близость температурных интервалов их осуществления: карбамида с фталевым ангидридом – 115...170 °С; карбамида с МНСХК – 120...180 °С; карбамида с ТХФА – 120...225 °С.

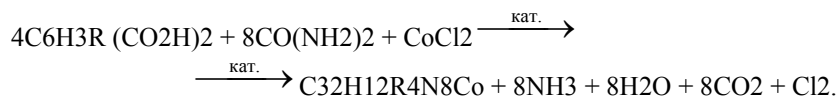
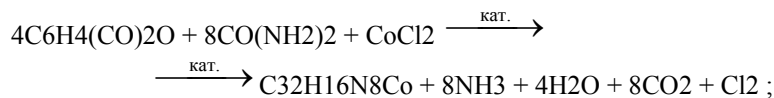
Кроме того, было установлено, что ни фталид, ни хлорфталид натрия, ни тетрафторфталид не взаимодействуют с карбамидом, т.е. дериватограмма смеси представляет собой совокупность дериватограмм индивидуальных компонентов с учётом их массовой доли в смеси.

Таким образом, существует принципиальная возможность для получения фталоцианина кобальта с различным набором заместителей путём совмещения в одном процессе его синтезов из карбамида и фталевого ангидрида, тетрафталевого ангидрида и производных о-фталевой кислоты.

4. ЛАБОРАТОРНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФТАЛОЦИАНИНОВ

4.1. СОВМЕЩЁННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ФТАЛИМИДА И ХЛОРФТАЛИМИДА

Синтез фталоцианина кобальта из фталевого ангидрида и из производных о-фталевой кислоты описывается следующими уравнениями:



Первой стадией в обоих случаях является образование фталимида. Совмещение этих стадий в одном процессе позволит существенно упростить технологию получения катализатора.

Возможность получения в одном процессе фталимида и хлорфталимида для последующего синтеза фталоцианина с различным количеством заместителей (хлора) во внешнем кольце была установлена дериватограммами тройных смесей карбамида фталевого ангидрида и МНСХК при мольных соотношениях: 0,51 : 0,75 : 0,25; 0,51 : 0,5 : 0,5 и 0,51 : 0,25 : 0,75 (рис. 4.1 и рис. 4.2) и результатами элементного анализа образцов продуктов, полученных при снятии дериватограмм (табл. 4.1) и синтеза фталимидов в смесителе с Z-образными лопастями (табл. 4.2).

4.1. Элементный состав продуктов взаимодействия карбамид : фталевый : ангидрид : МНСХК

| Со- держание, % | | Мольное соотношение карбамид : фталевый ангидрид : МНСХК | | | | |
|--------------------|----------|--|----------------|--------------|----------------|------------|
| | | 0,51:1,0:0 | 0,51:0,75:0,25 | 0,51:0,5:0,5 | 0,51:0,25:0,75 | 0,51:0:1,0 |
| 1 | Р асчёт | 0 | 5,50 | 14 | 5 | 4 |
| | Н айдено | леды | 3 | 0,0 | 1 | 14,1 |
| | Р асчёт | ,52 | 68 | ,98 | 7 | 7,39 |
| | Н айдено | ,6 | 7 | ,0 | 8 | 7,3 |

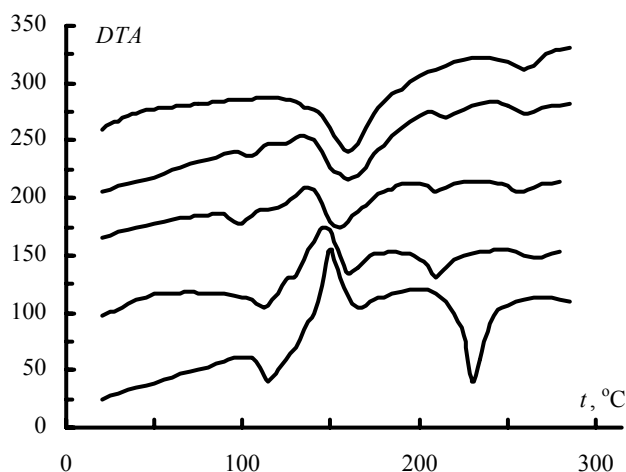


Рис. 4.1. Результаты дифференциального термического анализа смесей карбамида фталевого ангидрида и МНСХК при мольных соотношениях компонентов:

1 – 0,51 : 1,0 : 0; 2 – 0,51 : 0,75 : 0,25; 3 – 0,51 : 0,5 : 0,5; 4 – 0,51 : 0,25 : 0,75; 5 – 0,5 : 0 : 1,0

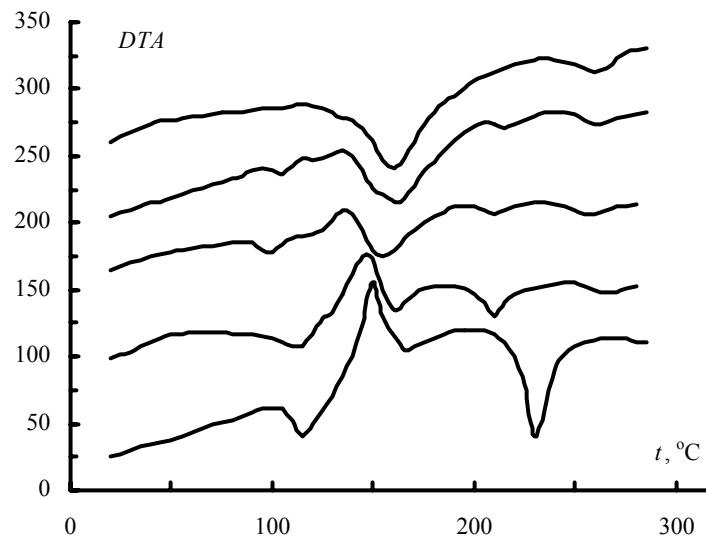


Рис. 4.2. Результаты термогравиметрического анализа смесей карбамида фталевого ангидрида и МНСХК при мольных соотношениях компонентов:
1 – 0,51 : 1,0 : 0; 2 – 0,51 : 0,75 : 0,25; 3 – 0,51 : 0,5 : 0,5;
4 – 0,51 : 0,25 : 0,75; 5 – 0,5 : 0 : 1,0

4.2. Получение фталимида и его производных твёрдофазным методом.

| а-мид | Загружено, г | | Максимальный ток, А | Получено, г | Содержание фталимида, % | Примечание |
|-------|---------------|-------------------|---------------------|-------------|-------------------------|---------------------------------------|
| | карб-ангидрид | фталевый ангидрид | | | | |
| 60,0 | 296,2 | 0 | 2,2 | 292,1 | 98,8 | Сильное вспенивание при 135 °С |
| 60,0 | 222,1 | 111,3 | 2,3 | 319,7 | 74,7 | Умеренное вспенивание при 138 °С |
| 60,0 | 148,1 | 222,6 | 2,5 | 347,6 | 50,9 | Незначительное вспенивание при 136 °С |
| 60,0 | 74,05 | 334,0 | 1,9 | 375,4 | 26,3 | То же |
| 60,0 | 0 | 445,1 | 1,8 | 406,8 | 0,3 | Вспенивания нет |

В процессе получения фталоцианина не весь карбамид разлагается с образованием аммиака и углекислого газа. Фактическое мольное соотношение фталевый ангидрид : карбамид : хлорид металла в промышленном производстве составляет приблизительно 4 : 14 : 1.

Согласно данным дериватографических исследований, некоторые компоненты реакционной смеси подвергаются термодеструкции при температуре, достигаемой в реакционной массе или на стенках аппарата. Так было показано, что образование фталоцианина начинается после разложения катализатора (молибдата аммония), идущего с отщеплением аммиака. Карбамид в этом случае разлагается с образованием циануровой кислоты. Образование циануровой кислоты подтверждено аналитическими методами.

Определённые нами температуры фазовых превращений и разложения некоторых компонентов синтеза фталоцианина кобальта приведены в табл. 4.3.

4.3. Температуры фазовых превращений и разложения компонентов синтеза фталоцианина кобальта

| Вещество | Температура, °С | | | Потеря массы при температуре, % | |
|--|-----------------|---------------------|---------------|---------------------------------|--------|
| | плавления | | разложения | 250 °С | 400 °С |
| | х. ч. | техн. | | | |
| Карбамид | 132,7 | 127 | 150...230 | 55,5 | 94,1 |
| Фталевый ангидрид | 131,6 | 129 | 270 | 68,7 | |
| Na-соль хлорфталево-кислоты | | 228 | 245...255 | 35,0 | 47,5 |
| Тетрахлорфталево-ангидрид | | 233...235 | 320 | 5,8 | |
| CoCl ₂ ·6H ₂ O | | | 113, 145, 185 | 46,8 | 47,5 |
| (NH ₄) ₂ MoO ₄ | | | 175 | 9,0 | 16,6 |
| Парафины | | 230...260 (кипения) | | 83,8 | 100 |
| Фталимид | 238 | 220 | 290 | 15,7 | 99,5 |

| | | | | | |
|-------------------------|--|-----|----------------|------|------|
| Хлорфталимид натрия | | 258 | | 13,2 | 38,7 |
| Фталоцианин кобальта | | | Не разлагается | 2,9 | 7,7 |

Таким образом, результаты дериватографического исследования доказывают возможность получения хлорпроизводных фталимида и фталоцианина кобальта (с различным количеством атомов хлора) путём использования в одном синтезе различных хлорпроизводных фталевой кислоты или её ангидрида. В этом случае исключается из процесса операция хлорирования – опасная и достаточно сложная в аппаратурном оформлении.

4.2. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА

Данные дериватографического исследования позволили предложить порядок и условия загрузки компонентов реакционной смеси. Были учтены следующие особенности протекания процесса: возможное вспенивание реакционной массы парами воды, выделяющимся аммиаком и другими реакционными газами и исключены подготовительные операции сушки исходного сырья и связанные с ними энергетические затраты оборудования и ручной труд.

Процесс синтеза водорастворимых производных фталоцианина кобальта осуществляется следующим образом. Расчётное количество парафинов, шестиводного хлорида кобальта, молибдата аммония, фталевого ангидрида и хлорпроизводных фталевой кислоты загружают при заданной температуре в реактор лабораторной установки для синтеза фталоцианинов кобальта (рис. 2.9). При работающей мешалке смесь нагревают до температуры 120...125 °С и выдерживают при этой температуре один час. Выделившиеся пары конденсируют подачей холодной воды в рубашку теплообменника. После прекращения стадии отгонки загружают карбамид в количестве, обеспечивающем мольное соотношение карбамид : сумма производных фталевой кислоты и её ангидрида, равном 1,2 : 1. При таком соотношении обеспечивается максимальный выход фталоцианинов при минимальном расходе карбамида.

После загрузки наблюдается образование жидкой фазы эвтектики карбамид – фталевый ангидрид, в которую собираются все полярные компоненты реакционной смеси. Температура последней реакционной смеси понижается на 2...4 °С. Перед дальнейшим нагреванием в приёмник наливают воду для абсорбции выделяющихся газов и заменяют теплообменник на аналогичный, но обогреваемый от термостата полисиликоновой жидкостью с температурой 130...140 °С (на опытной установке подают пар). При нагреве до 125...130 °С начинается образование фталимида. Процесс в отличие от твёрдофазного метода не сопровождается резким подъёмом температуры и вспениванием реакционной массы. Остаток карбамида загружают при температуре 160...165 °С, нагревают реакционную массу до 230...250 °С со скоростью 10 градусов в час и после выдержки при конечной температуре в течение пяти часов получают хлорпроизводные фталоцианина кобальта. Экспериментально было показано, что с целью энергосбережения возможно совместить конечную выдержку с отгонкой парафинов под вакуумом 40...50 кПа. При использовании вращающейся мешалки получается продукт в виде сферических гранул диаметром 1...5 мм и остаточным содержанием парафинов не более 5 %.

4.3. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАХЛОРДИСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА С РАЗЛИЧНЫМИ СТЕПЕНЯМИ ОКИСЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Важной практической задачей производства производных фталоцианинов кобальта является получение целевого продукта высокой чистоты и повышенной каталитической активности. Электродиализная очистка производных фталоцианинов кобальта в камере обессоливания и его восстановление в катодной камере в одном аппарате представляется перспективным направлением развития технологии производства фталоцианинов металлов. Это направление до сих пор сдерживалось отсутствием необходимых для проектирования данных.

Действительно, окислительно-восстановительное поведение порфиринов, фталоцианинов и других гетероциклических комплексов описано в небольшом количестве работ [50, 101, 102]. Приведённые в них сведения в большинстве своём относятся к определению электрохимических свойств макрогетероциклических соединений и их металлокомплексов в неводных средах и в водных щелочных растворах.

Рассмотрим возможность применения электрохимических методов повышения каталитической активности производных фталоцианинов кобальта на примере тетрахлордисульфотфалоцианина кобальта (ФЦК).

Решение проблемы повышения каталитической активности ФЦК невозможно без исследования его вольтамперного поведения. Сведения об электрохимических свойствах ФЦК необходимы для осуществления процессов синтеза его производных с различной степенью окисления кобальта. В литературных источниках отсутствуют данные об электрохимическом поведении ФЦК, поэтому нами были выполнены электрохимические исследования с использованием метода циклической вольтамперометрии. Растворы ФЦК с концентрациями 0,15; 0,50; 0,75 и 1,00 мМ приготавливали на аммиачном буферном растворе (рН = 9,18).

Циклические потенциодинамические кривые снимали с использованием вольтамперометрической системы СВА-1Б-М-01 и трёхэлектродной термостатированной ячейки, изготовленной из стекла «Пирекс». Термостатирование осуществляли с помощью термостата УТУ-4. Рабочим электродом служил дисковый электрод из стеклоуглерода (d = 5 мм). В качестве электрода сравнения использован насыщенный хлоридсеребряный электрод. Значения потенциалов приведены относительно этого электрода. Исследуемый раствор деаэрировали аргоном (99 %). Циклические вольтамперограммы

снимали при скоростях развёртки потенциала 20 и 50 мВ/с, числе оборотов вращающегося электрода 350 мин⁻¹ и температурах 298, 301, 303 и 30° K

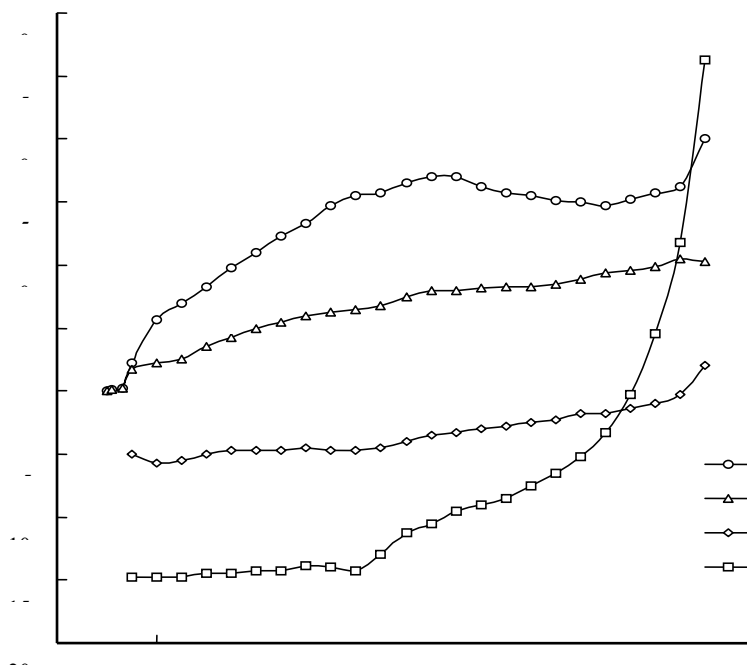


Рис. 4.3. Циклические вольтамперограммы 0,15 мМ ФЦК на стеклоглереде за вычетом тока фона в аммиачном буферном растворе (рН = 9,18, T = 301 К) при скоростях развёртки потенциала, мВ/с: 1 – 50; 2 – 20; 3 – 20; 4 – 50

На циклических вольтамперограммах на вращающемся дисковом электроде из стеклоглереда для растворов ФЦК с различной концентрацией наблюдаются три волны. Существенное влияние на вид кривых оказывает скорость развёртки потенциала (рис. 4.3).

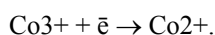
На кривых 2 и 3 (рис. 4.3) наблюдаются волны восстановления и окисления центрального иона кобальта и органического лиганда ФЦК. Сумма высот участка IIIа и участка IIIб третьей волны равна высотам первой и второй волн (участки I и II). Это свидетельствует о том, что рассматриваемые волны являются одноэлектронными. Значения предельных токов волн восстановления центрального иона кобальта и лиганда ФЦК приведены в табл. 4.4.

4.4. Предельные токи (I_d) волн восстановления центрального иона кобальта и лиганда ФЦК при различных скоростях развёртки потенциала

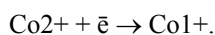
| Номер волны | I_d , мкА | |
|-------------|-------------|---------|
| | 20 мВ/с | 50 мВ/с |
| I | 2,5 | 6,5 |
| II | 2,5 | 6,6 |
| III | 2,5 | 6,5 |

Соотнесение катодных и анодных волн с определенными электрохимическими процессами осуществлено с учетом литературных данных для близких по химическому строению комплексов [101, 102].

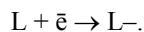
Первая катодная волна (рис. 4.3, кривая 2) соответствует процессу одноэлектронного восстановления центрального иона кобальта (Co^{3+}):



Вторая волна (рис. 4.3, кривая 2) отвечает восстановлению иона кобальта Co^{2+} :



Далее следуют предволна и волна восстановления органического лиганда



На кривой 3 (рис. 4.3) наблюдаются анодные волны, соответствующие вышеперечисленным процессам на второй и третьей волнах. Сдвиг потенциала полуволны второй анодной волны в положительную сторону составляет ~50 мВ относительно потенциала полуволны второй катодной волны. Это свидетельствует, по-видимому, об обратимости процессов, соответствующих первой и второй волнам.

Для уточнения природы предволны третьей волны была увеличена скорость развёртки потенциала с 20 до 50 мВ/с. При этом произошло увеличение высот всех волн. Кроме того, на третьей волне на месте предволны появился пик, указывающий на адсорбционную природу предволны (рис. 4.3, кривые 1 и 4). Увеличение скорости развёртки потенциала от 20 до 50 мВ/с приводит к смещению потенциалов полуволн первой и второй катодных волн на 20 мВ в отрицательную сторону (табл. 4.5).

4.5. Потенциалы катодных полуволн (E1/2) при различных скоростях развёртки потенциала

| Номер волны | E1/2, В | |
|-------------|---------|---------|
| | 20 мВ/с | 50 мВ/с |
| I | 0,05 | 0,03 |
| II | -0,14 | -0,16 |

Анодный адсорбционный пик на участке а третьей волны при скорости развёртки потенциала 50 мВ/с сдвинут примерно на 0,11 В относительно катодного пика (рис. 4.3, кривые 1 и 4). Анализ третьей волны затруднён из-за адсорбционных процессов, приводящих к искажению её формы.

Высота волн зависит от концентрации ФЦК (рис. 4.4), а повышение температуры практически не влияет на вид вольтамперограмм. Температурный коэффициент предельного тока равен ~1 % / К.

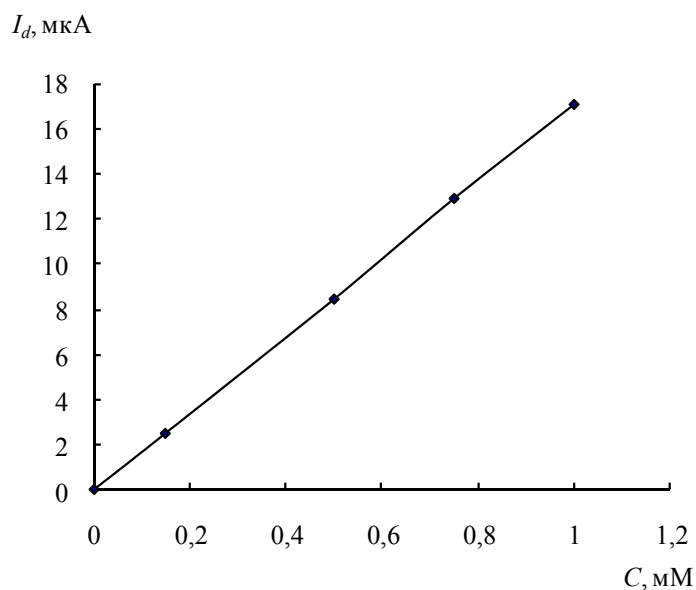


Рис. 4.4. Зависимость предельного тока (Id) волн восстановления центрального иона кобальта от концентрации ФЦК (20 мВ/с)

Итак, анализ полученных данных позволяет утверждать, что центральный ион кобальта в ФЦК восстанавливается на стеклоуглероде в две обратимые одноэлектронные стадии.

Зависимость предельного тока катодных волн от концентрации ФЦК линейна и проходит через начало координат. Следовательно, можно использовать обнаруженную зависимость для аналитических целей.

При потенциалах -0,32...-1,04 В наблюдается процесс одноэлектронного восстановления-окисления лиганда ФЦК, осложнённый адсорбционными явлениями.

Полученные результаты были использованы для разработки процессов электрохимического синтеза ФЦК с различной степенью окисления кобальта.

Для получения тетрахлордисульфоталоцианина кобальта высокой степени чистоты с различными степенями окисления кобальта нами разработана, изготовлена и испытана лабораторная установка, состоящая из ёмкостей для приготовления католита, анолита и очищаемого раствора, перистальтического насоса РР2В-15, источника постоянного тока БП-48, мембранного трёхкамерного электролизёра-электродиализатора, оснащённого термopарами для контроля темпе-

ратуры в катодном и анодном отсеках и в камере обессоливания, а также в линиях прокачки электролитов (на входе и выходе из них).

Предусмотрен контроль электродных потенциалов. В ходе опыта непрерывно контролировали напряжение на электродах электролизёра и рабочий ток.

Католитом и анолитом служили 1, 5 и 10-процентные водные растворы сульфата натрия, приготовленные на дистиллированной воде.

В опытах по окислению и восстановлению исходного ФЦК в анодную и катодную камеры подавали растворы фталоцианина кобальта с различной концентрацией. В качестве материала для изготовления катода испытывали нержавеющую и углеродистую сталь, а анода — платину и нержавеющую сталь. Исследование возможности замены платины и меди на углеродистую и нержавеющую сталь проведено с целью снижения стоимости электролизёра. Площадь поверхности электродов составляла 35 см². Установлено, что массовый показатель скорости разрушения анода из нержавеющей стали в 10-процентном растворе Na₂SO₄ при плотности тока 0,026 А/см² составляет 77,08 г/(м² · ч). Это значение характеризует нержавеющую сталь в данных режимах эксплуатации как неустойчивую, поэтому в дальнейших опытах мы использовали платиновый анод. Стальные (X18H10T) катоды показали высокую стойкость: уменьшения их массы в ходе эксперимента не было обнаружено.

На рисунках 4.5. и 4.6 показаны зависимости тока и температуры в камере обессоливания от времени электролиза. Приведённые данные свидетельствуют о том, что ток уменьшается ступенчато, а температура плавно увеличивается по мере протекания процесса обессоливания в центральной камере электродиализатора.

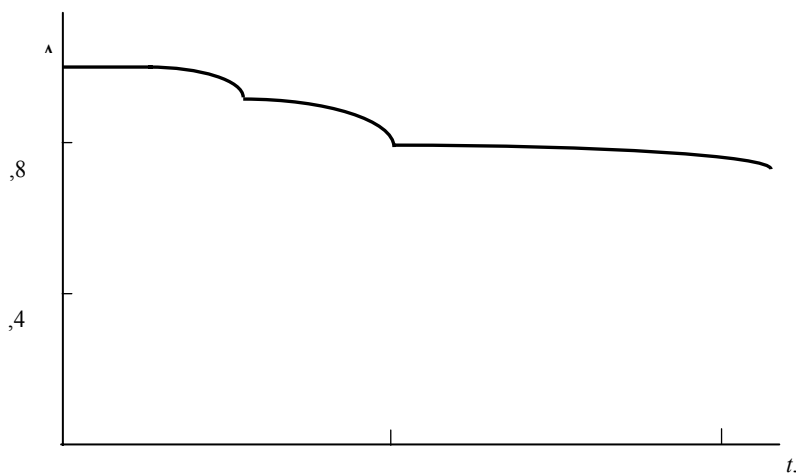


Рис. 4.5. Зависимость тока от времени электролиза (U = 48 В)

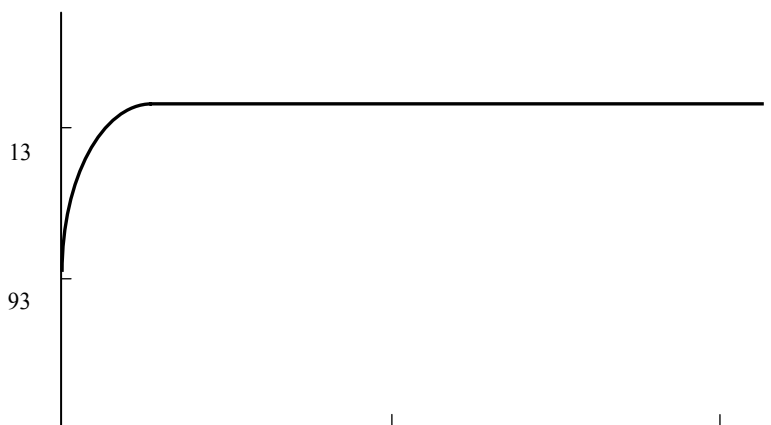


Рис. 4.6. Зависимость температуры раствора в камере обессоливания от времени электролиза (U = 48 В)

Испытания показали работоспособность установки и возможность получения тетрахлордисульфотфалоцианина кобальта высокой чистоты (содержание основного вещества не менее 90 %). Тетрахлордисульфотфалоцианин кобальта с различными степенями окисления кобальта получают в трёхкамерном электролизёре-электродиализаторе, отличающемся от ранее использованного электролизёра формой выреза внутренней части рамок, образующих камеры. В верхней части рамок имеется полукруглый вырез, обеспечивающий эффективное разделение потока жидкости в аппарате и потока газа,

выходящего из электролизёра через гидрозатворы. В катодную и анодную камеры трёхкамерного электролизёра-электродиализатора подают водные растворы исходного технического ФЦК с концентрацией 4 г/дм³; в камеру обессоливания направляют раствор ФЦК той же концентрации. В электролизёре-электродиализаторе устанавливают платиновый анод, катод из нержавеющей стали, катионитовую и анионитовую мембраны для отделения анодной и катодной камер от камеры обессоливания.

Растворы подают в электролизёр-электродиализатор с помощью перистальтического насоса со скоростью прокачки 75 мл/мин.

На рис. 4.7 показаны катодная, а на рис. 4.8 анодная вольтамперные кривые, снятые в ходе получения ФЦК различных степеней окисления и очистки ФЦК(II) в указанных выше растворах.

На катодной кривой (рис. 4.7) наблюдаются две одноэлектронные волны восстановления ФЦК(III) до ФЦК(II) и ФЦК(II) до ФЦК(I), а на анодной кривой (рис. 4.8) – одна одноэлектронная волна окисления ФЦК(II) до ФЦК(III). Полученные католит и анолит пропускают через камеры обессоливания двух других электролизёров-электродиализаторов для очистки их от минеральных солей.

Нами сняты спектры поглощения растворов из катодной и анодной камер и камеры обессоливания после пропускания 0,23 А · ч электричества через растворы ФЦК с концентрацией 1 г/дм³ при токе от 0,17 до 0,075 А. Полученные спектры поглощения света свидетельствуют о том, что в анодном процессе образуется вещество, пропускающее свет в области 470...520 нм, пик поглощения света соответствует длине волны 669 нм. В диапазоне 610...630 нм наблюдается «площадка», высота которой значительно ниже, чем высота её для растворов, полученных в катодной камере и в камере обессоливания. Раствор имеет зелёный цвет, так область длин волн более интенсивно пропускаемого им света 480...630 нм. Спектры растворов из катодной камеры и камеры обессоливания близки друг к другу. Отличается несколько форма пика поглощения в диапазоне 650...750 нм. Максимум поглощения света раствором из катодной камеры соответствует 664 нм, а из камеры обессоливания – 662 нм.

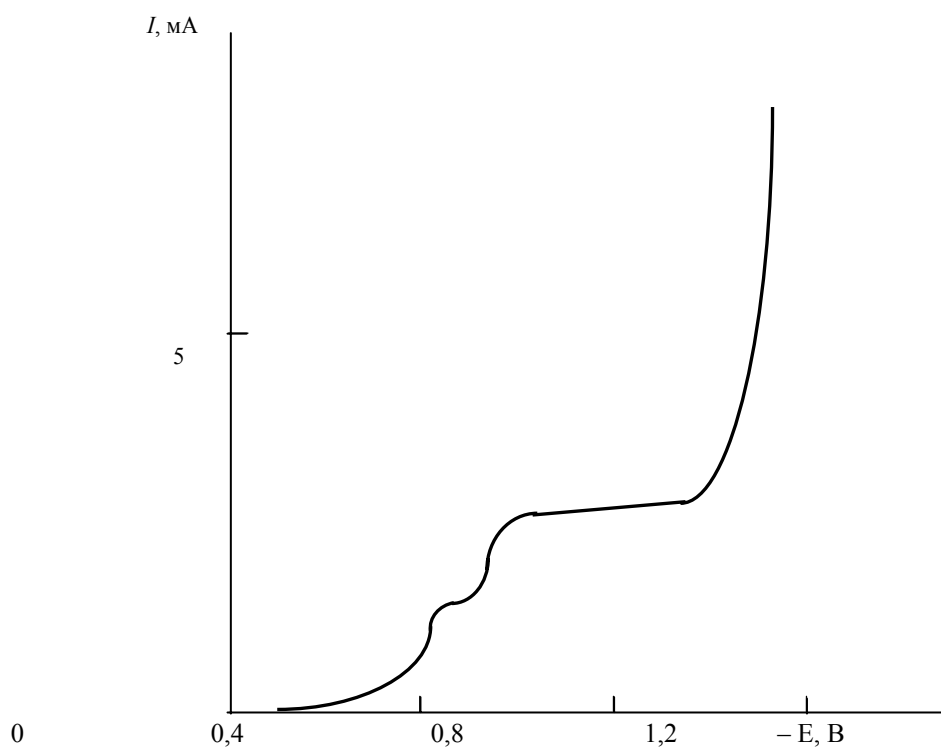


Рис. 4.7. Катодная вольтамперограмма

Раствор из катодной камеры интенсивнее пропускает свет в области длин волн 660...750 нм, чем раствор из камеры обессоливания (при практически одинаковом поглощении света в области 350...630 нм). Полученные результаты подтверждают вывод о том, что в катодном процессе в водном растворе ФЦК(II) трудно обеспечить условия для избирательного восстановления его до ФЦК(I). Необходимы дополнительные исследования для разработки промышленного процесса синтеза ФЦК(I) и ФЦК(II).

Итак, методом циклической вольтамперометрии при температурах 298, 301, 303, 308 К, скоростях развёртки потенциала 20 и 50 мВ/с и числе оборотов электрода 350 мин⁻¹ исследовано электрохимическое поведение тетрахлордисульфоталоцианина кобальта на дисковом электроде из стеклоглелера.

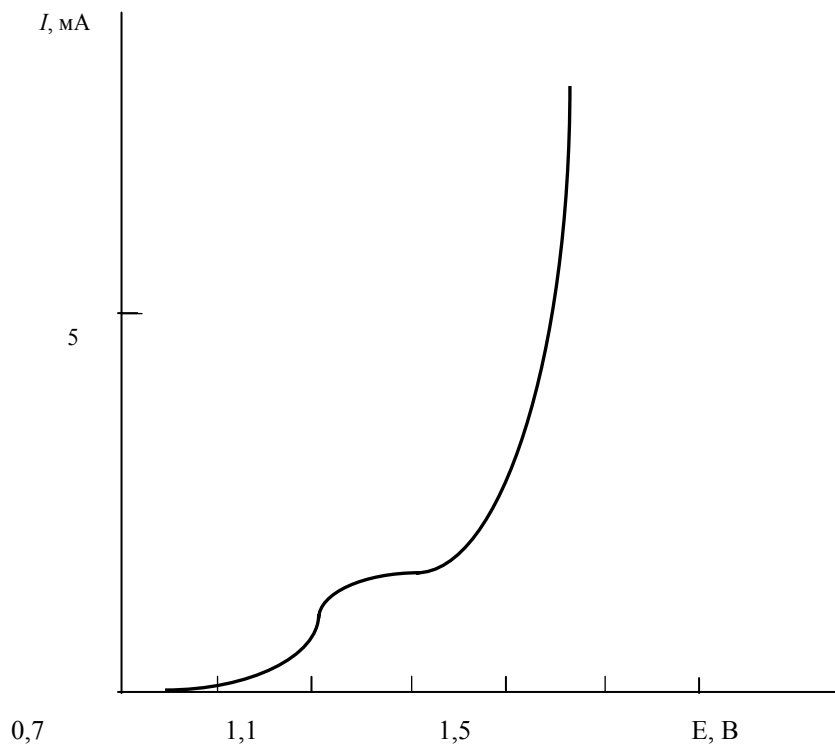


Рис. 4.8. Анодная вольтамперограмма

Установлено, что центральный ион кобальта в ФЦК восстанавливается в две обратимые одноэлектронные стадии. $E_{1/2, I} = 0,05$ В, $E_{1/2, II} = -0,14$ В при скорости развёртки потенциала 20 мВ/с, а при скорости развёртки потенциала 50 мВ/с потенциалы полуволн сдвигаются на 0,02 В в отрицательную сторону. Зависимость предельного тока катодных волн от концентрации ФЦК линейна и проходит через начало координат.

Предложена схема реакций восстановления-окисления иона кобальта в ФЦК. Разработана и испытана конструкция лабораторного электролизёра для получения ФЦК с различной степенью окисления кобальта.

Проведённые эксперименты показали, что ФЦК(II) может быть окислен в ФЦК(III), восстановлен в ФЦК(I) и ФЦК(0), а также очищен от минеральных солей в электролизёре-электродиализаторе.

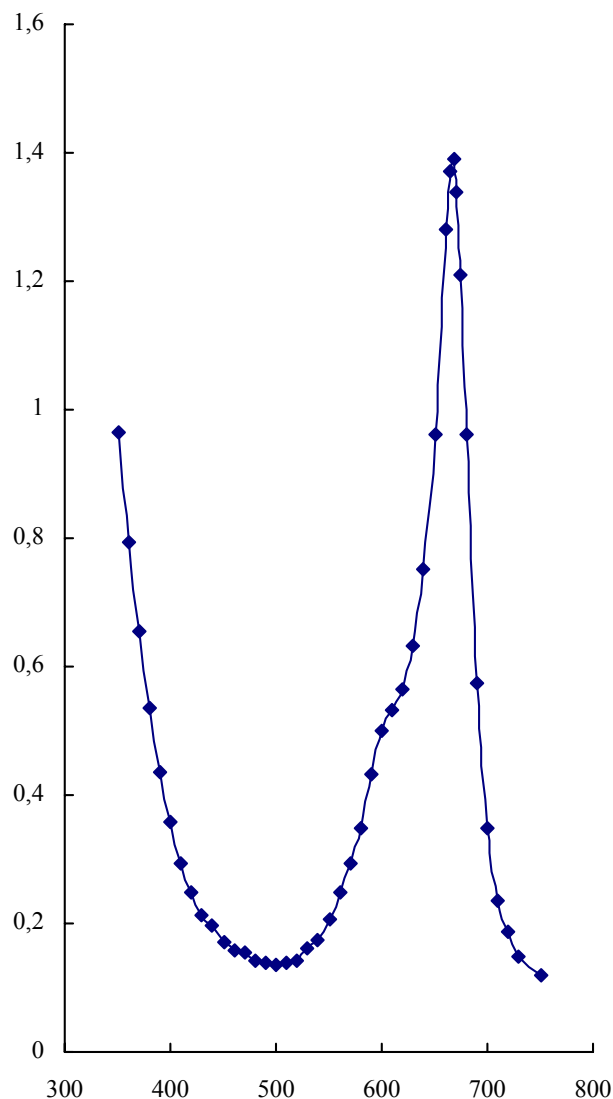


Рис. 4.9. Спектр ФЦК из анодной камеры

Окисление ФЦК(II) происходит при потенциалах 0,46...1,2 В. При более положительных потенциалах преимущественно наблюдается разряд фонового электролита с интенсивным выделением кислорода, затрудняющего целевой процесс. Восстановление ФЦК(II) протекает при потенциалах $-0,05...-0,95$ В. При потенциалах отрицательнее $-0,95$ В электрический ток расходуется в большей степени на выделение водорода. Последний процесс приводит к непроизводительному расходу электроэнергии, а при интенсивном выделении водорода – к невозможности восстановления ФЦК(II) из-за блокировки поверхности катода газообразным водородом.

Предварительные лабораторные испытания процессов окисления и восстановления ФЦК показали необходимость дополнительных исследований влияния различных технологических параметров на процесс синтеза ФЦК(I) и ФЦК(III) с целью повышения его производительности и снижения энергозатрат.

Повышение активности катализатора было осуществлено электрохимическим способом. Методом циклической вольтамперометрии нами определены электрохимические характеристики производных фталоцианина кобальта, исследовано влияние состава растворов и температуры, выбраны эффективные условия проведения процесса.

Результаты некоторых опытов представлены в табл. 4.6.

Проведённые эксперименты показали, что как дихлордисульфо-, так и тетрахлордисульфофталоцианин кобальта (II) может быть окислен во фталоцианин кобальта (III) и восстановлен во фталоцианин кобальта (I) в разработанном лабораторном электролизёре-электродиализаторе.

4.6. Результаты электрохимической обработки дихлордисульфо- (18, 26) и тетрахлордисульфофталоцианина (31) кобальта

| Исходный продукт | | | Содержание основного вещества очищенном продукте, % | Какт · 104, с-1, после выдержки при потенциале | | | |
|------------------|-------------|---|---|---|------|-------|-------|
| Т | Опы- с-1 | Какт · 104, основного вещест- ва, % | | В | -0,2 | 0,2 В | 0,6 В |
| | 18 | 20 | 40,6 | 95,1 | 14 | 34 | 21 |
| | 26 | 28 | 40,2 | 94,5 | 13 | 41 | 26 |
| | 31 | 22 | 41,0 | 95,8 | 9 | 27 | 15 |