

Е.Ю. Харченко, Ю.М. Рапопорт, А.Б. Килимник

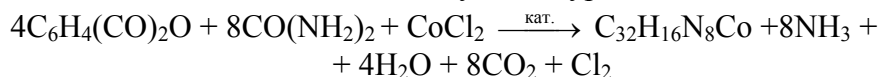
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДЕРИВАТОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕЗА ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ

Фталоцианины металлов и соединения на их основе находят широкое применение в разных отраслях химической промышленности в качестве основы при производстве пигментов и красителей, полупроводников, присадок к термоустойчивым смазкам и в лазерной технике.

Начиная с семидесятых годов прошлого столетия ведутся интенсивные исследования по использованию фталоцианинов металлов в процессах очистки нефти, газовых конденсатов и сточных вод от меркаптанов и других серосодержащих веществ [1]. К настоящему времени изучена и опробована в опытно-промышленном и промышленном масштабах возможность использования фталоцианиновых катализаторов для этих целей. Установлено, что в процессах демеркаптанизации нефти и очистки сероводородных сточных вод фталоцианин кобальта, имеющий определенные заместители в бензольных ядрах, как катализатор, на порядок эффективнее других фталоцианинов переходных металлов [2, 3]. Ценность фталоцианиновых катализаторов наряду с высокой каталитической активностью заключается в их относительной доступности, высокой термической и химической стойкости. Однако широкому использованию препятствует отсутствие достаточно простой технологии его производства, обеспечивающей получение высокоэффективного и стабильного катализатора.

Методики оценки активности катализатора для процессов демеркаптанализации нефти были рассмотрены ранее [4], что дало возможность приступить к исследованию синтеза и технологии получения катализатора определенного качества.

Синтез фталоцианина кобальта описывается следующим уравнением



В синтезе вместо фталевого ангидрида могут использоваться соли фталевой кислоты, а вместо хлорида кобальта – его сульфаты, ацетаты и другие соли. Катализатором может быть молибдат аммония, борная кислота, трихлорбензол.

Существует несколько методов получения фталоцианина кобальта, начиная от сухого запекания предварительно смешанных компонентов, до многостадийного процесса в среде различных органических веществ с высокой температурой кипения. Общей чертой всех методов является высокая температура проведения реакций. В связи с этим важно исследовать поведение исходных компонентов, промежуточных продуктов, конечного вещества и их взаимодействия в реакционной массе при повышенных температурах.

Исследования проводили на дериватографе фирмы "МОМ" (Венгрия) в динамическом режиме нагрева со скоростями 5 и 10 град/мин от комнатной температуры до 500 °С в керамических тиглях в атмосфере воздуха. Чувствительность гальванометров DTG – 1/15 – 1/20; DTA – 1/10 – 1/5. Шкала TG – 200 мг и 500 мг.

В настоящей статье рассмотрены результаты термогравиметрического исследования карбамида, фталевого ангидрида, продукта взаимодействия карбамида с фталевым ангидридом – фталимида.

На кривой 1 дифференциального термического анализа (DTA) карбамида (рис. 1) отмечается эндотермический эффект с минимумом при температуре 127 °С, соответствующий физическому изменению состояния продукта, так как на кривой 1* термогравиметрического анализа (TG) при указанной температуре отсутствует эффект изменения массы. Наличие пика на кривой DTA соответствует температуре плавления карбамида (температура плавления химически чистого карбамида – 131,6 °С).

На кривой 1 DTA карбамида отмечаются еще два интенсивных эндотермических эффекта с минимумами при 230 °С и 375 °С, которым на кривой 1* TG соответствуют участки с интенсивной убылью массы, имеющие точки перегиба при температурах 175 °С и 190 °С, что, вероятно, связано с разложением карбамида до биурета и далее до циануровой кислоты. Проведенные анализы подтвердили присутствие обоих этих веществ в реакционной массе при синтезе фталоцианина кобальта.

На кривой 2 DTA фталевого ангидрида (см. рис. 1) отмечается два эндотермических эффекта с минимумами при температурах 129 °С и 270 °С, которые после анализа в совокупности с кривой 2* TG, можно интерпретировать как его плавление и разложение.

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

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

Аналогично были исследованы взаимодействия других веществ, участвующих в синтезе фталоцианина кобальта, что позволило определить оптимальное соотношение компонентов и температурный режим ведения процесса.

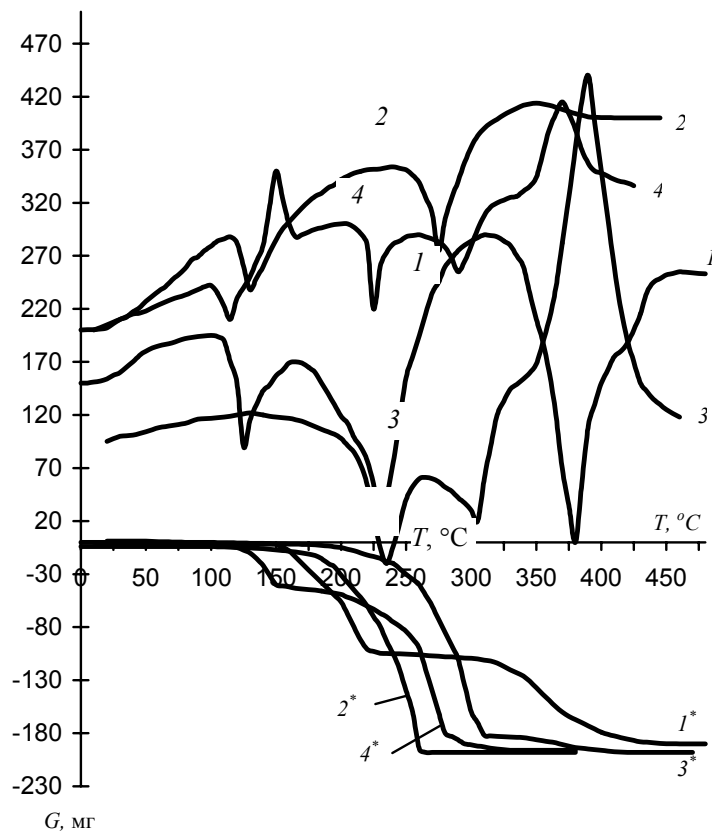


Рис. 1 Результаты дифференциального термического анализа (DTA) и термогравиметрического анализа (ТГ):
 1 – карбамид; 2 – фталевый андегрид; 3 – фталимид; 4 – механическая смесь в соотношении 0,51 М карбамида и 1,0 М фталевого андегрида

DTA) и термогравиметрического анализа (ТГ):
 1 – карбамид; 2 – фталевый андегрид; 3 – фталимид; 4 – механическая смесь в соотношении 0,51 М карбамида и 1,0 М фталевого андегрида

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мазгаров А.М. Очистка легкого углеводородного сырья от меркаптанов // Нефтепереработка и нефтехимия, 1975. № 5. С. 28 – 30.
- 2 Майзлиш В.Е. Синтез и исследование новых гомогенных катализаторов процессов сероочистки // Журнал прикладной химии, 1999. Т. 72. № 11. С. 1827 – 1832.
- 3 Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. Фталоцианин. Химические основы процесса демеркаптанзации // Транспорт, хранение и переработка меркаптансодержащих нефтей и газоконденсатов. Казань: ВНИИУС, 1993. 321 с.
- 4 Харченко Е.Ю., Рапопорт Ю.М. Разработка методики определения каталитической активности водорастворимых производных фталоцианина кобальта // Труды ТГТУ: Сб. науч. ст. молодых ученых и студентов. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. Вып. 15. С. 9 – 12.