

*Л.А. Самигулина, А.В. Величко, Л.Б. Павлович*

Сибирский государственный индустриальный университет

## СИНТЕЗ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯМИ

Металлофталочианины (МФЦ) – это уникальные соединения, которые в настоящее время широко используются в качестве пигментов в лакокрасочной промышленности, катализаторов для серо-цианоочистки коксового газа в коксохимическом производстве (КХП) [1], но главное применение металлофталочианинов в будущем как органических полупроводников в опто-микроэлектронике, электрохимии [2] и нанотехнологиях [3]. Для черной металлургии МФЦ представляют значительный интерес как катализаторы процессов очистки выбросов в атмосферу оксидов азота, диоксида серы, и серо-цианоочистки сточных вод [4], а также могут быть использованы в коксохимическом, агломерационном, сталеплавильном производствах. Одним из направлений использования металлофталочианинов в металлургии является создание огнестойких материалов защиты металлоконструкций.

Разработана ресурсосберегающая технология синтеза металлофталочианинов на базе отхода производства фталевого ангидрида (ФА) или некондиционного продукта [5].

Производство МФЦ осуществляется сухим спеканием компонентов при температуре 290 – 320 °С. Это процесс трудоемкий, сопровождается значительным количеством отходов и выбросов в атмосферу. Получение МФЦ в КХП позволит решить вопросы утилизации отходов его производства следующим образом: жидких – сжиганием на установке утилизации промышленных стоков цеха ФА; газообразных – очисткой совместно с отходящими газами цеха ФА; твердых – подачей в шихту на коксование, что значительно снижает капитальные и эксплуатационные затраты на производство МФЦ.

Цель работы – обоснование выбора солей металлокомплексообразователей для синтеза металлофталочианинов кобальта (МФЦ – Со) и меди (МФЦ – Cu) жидкофазным методом.

Традиционно МФЦ – Cu синтезируют сухим спеканием на основе фталевого ангидрида, мочевины и однохлористой меди для производства пигментов. Для получения катализаторов используется МФЦ – Со. Предлагаем осуществлять синтез МФЦ в жидкофазной среде растворителей и в присутствии протонодонорного агента, катализатора – молибдата аммония, обладаю-

щего кислотными свойствами и сдвигающего реакцию синтеза в сторону образования фталимида, в отличие от существующих методов получения МФЦ, идущих через образование amino-имино-изо-индоленинов, что позволит увеличить выход целевого продукта и значительно снизить выбросы в атмосферу мелкодисперсной составляющей МФЦ.

В результате начальных стадий аминирования в реакционной зоне образуются в основном фталамид и фталимид, соотношение между которыми в случае необходимости можно регулировать содержанием и свойствами протонодонорного агента. Оба соединения проходят через стадии последовательного отщепления воды и (в случае фталимида) через реакции амминирования с образованием фталонитрила. Необходимо отметить универсальную роль аммиака в рассматриваемых элементарных стадиях. Он служит не только амминирующим агентом, но ион  $\text{NH}_4^+$  также способен выступать в качестве катализатора (протолирующего агента) кислорода карбонильной группы. Поэтому целесообразно поддерживать избыток аммиака в реакционной зоне за счет порционной загрузки мочевины и, следовательно, не допускать образования побочных продуктов ее разложения. Завершает процесс полимеризация фталонитрила с последующим замыканием цикла на ионе  $\text{Cu}^{2+}$ . Полимеризация, идущая с образованием четырехзвенной цепи, является лимитирующей в реакциях фталонитрила. Для этой реакции благоприятны понижение температуры и повышение давления. Повышение температуры с 200 до 220 °С приводит к уменьшению константы равновесия  $K_p$  в  $3 \cdot 10^4$  раза.

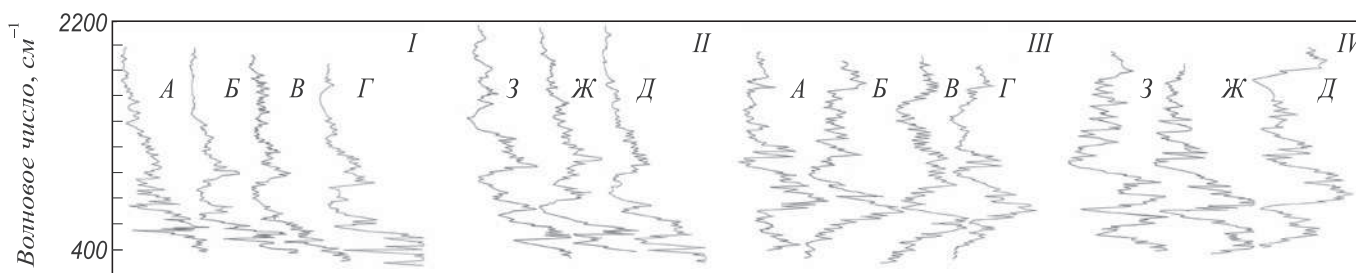
Образование макроцикла на ионе  $\text{Cu}^{2+}$  не является каталитической стадией и идет практически необратимо не зависимо от источника иона металла, в качестве которого были использованы соли меди: хлориды  $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; сульфат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; ацетат  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; карбонат  $(\text{CuOH})_2 \cdot \text{CO}_3$ , а также соли кобальта: хлорид  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; сульфат  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; нитрат  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Сухое запекание вели при температуре 195 – 200 °С в течение 4 – 30 ч. Содержание компонентов близко к стехиометрии реакции: 53,1 – 53,7 % ФА (здесь и далее % по массе); 8,6 – 13,9 % солей металлов; 32,0 – 36,0 % мочевины, 0,4 % катализатора. Во всех случаях молярное соот-

ношение фталевого ангидрида к соли металла составляло 4:1, катализатор вводился в молярном соотношении к ФА, равном 1:10. Кроме целевой реакции, соли меди вступают в реакции комплексообразования с рядом промежуточных соединений, образующихся в результате превращения ФА, однако при температуре синтеза они (за исключением МФЦ – Cu) легко разлагаются. Критерием окончания синтеза являлась качественная реакция на МФЦ – Cu – синий цвет продукта. Перевод в пигментную модификацию металлофталоцианина меди проводили обработкой продукта серной кислотой, нейтрализацией гидроксидом натрия, многократной промывкой водой. Соединение МФЦ – Co готовили обработкой полученного продукта гидроксидом натрия и многократной промывкой водой. За выход металлофталоцианинов принимался выход очищенного продукта. Исследование полученных синтезом веществ осуществляли методами инфракрасной спектроскопии на приборе SPEKORD-75JR, термическим анализом на дериватографе Q-1500D. Эксперименты показали, что все испытанные соли дали фталоцианиновые комплексы. Синтез зависел от температуры и времени. При использовании сульфата, хлорида, нитрата меди МФЦ образовывались через 4 ч, в то время как использование карбоната, ацетата приводило к образованию металлофталоцианинов при более длительном (до 30 ч) времени синтеза. ИК-спектры технических МФЦ, полученных на основе различных солей комплексообразователей, представлены на рисунке. Сопоставление ИК-спектров всех образцов МФЦ показало, что выделяются характерные группы полос поглощения в области  $800 - 600 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие внеплоскостным колебаниям связи C – N, связанным с ароматическим кольцом; волновое число в диапазоне  $850 - 750 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям связей C – Cl, C –  $\text{SO}_3^{2-}$ , C –  $\text{NO}_3$ ;  $1100 - 1000 \text{ см}^{-1}$  – характерно для связи C – C ароматического кольца;  $1330 - 1200 \text{ см}^{-1}$  – колебаниям связей кристаллической решетки меди и кобальта;  $1600 - 1400 \text{ см}^{-1}$  – для группы полос поглощения, соответствующей колебаниям связей C = N, связанных с ароматическим кольцом;  $1800 - 1600 \text{ см}^{-1}$  – область полос, соответ-

ствующая связям ангидридов;  $2400 - 2100 \text{ см}^{-1}$  – область проявления колебаний заместителей в ароматическом кольце. ИК-спектр МФЦ – Cu, полученного на основе хлорида меди (I), имеет четкие, хорошо разделенные полосы поглощения, что связано с более кристаллическим характером образца по сравнению с МФЦ – Cu, полученным на базе сульфата, хлорида меди (II), ацетата соответственно. ИК-спектры технических МФЦ – Cu имели аморфную структуру, раздваивающиеся полосы поглощения, а также присутствовали полосы поглощения, характерные для  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций МФЦ. Для образца МФЦ – Cu, полученного на основе хлорида меди (I), выявлены четыре полосы поглощения, характерные для  $\alpha$ -модификации и отсутствие полос поглощения для  $\beta$ -модификации. Для образования МФЦ – Cu пигментной формы наибольшее значение имеет наличие  $\alpha$ -модификации. ИК-спектры МФЦ – Cu, полученных с использованием хлорида меди (II), сульфата меди по группам полос поглощения аналогичны, но отличаются от спектра образца МФЦ – Cu, полученного на базе ацетата меди.

Анализ спектров показал, что в образцах, полученных на базе сульфата, ацетата, присутствуют характерные полосы поглощения фталевого ангидрида, связанные с наличием непрореагировавшего ФА. В ИК-спектре МФЦ – Cu, полученного на базе хлорида меди (I), присутствуют полосы поглощения фталонитрила, что связано с его образованием при взаимодействии ФА с аммиаком, выявлены полосы поглощения, соответствующие колебаниям связи C – Cl. В ИК-спектре МФЦ – Cu, полученного на базе сульфата, имеются характерные для колебаний группы анионов  $\text{SO}_3^{2-}$  полосы поглощения. На всех спектрах МФЦ – Cu отсутствуют полосы поглощения, характерные для группы ионов  $\text{NH}_4^+$ , что говорит о полном разложении катализатора (аммония молибденовокислого) и побочных продуктов (производных мочевины).

В образцах очищенных МФЦ характер полос поглощения в ИК-спектрах изменился. Они стали более четкими, исчезло раздвоение, количество полос уменьшилось, исчезли полосы поглощения, характерные для непрореагировавших ФА и фталонитрила; характер-



Пропускание

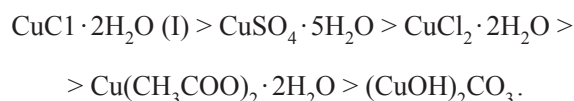
ИК-спектры с комплексообразователями:

A – CuCl (I); B –  $\text{CuSO}_4$ ; B –  $\text{CuCl}_2$  (II); Г –  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; Д –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ; Ж –  $\text{CoSO}_4$ ; З –  $\text{CoCl}_2$ ;  
 I – МФЦ – Cu; II – МФЦ – Co (очищенные образцы); III – МФЦ – Co; IV – МФЦ – Co (очищенные образцы)

ные для  $\alpha$ -модификации полосы поглощения остались в образце МФЦ – Cu, полученного на базе хлорида меди (I); в остальных образцах сохранились полосы поглощения, соответствующие  $\alpha$  и  $\beta$ -модификациям, прослеживается та же тенденция, что и в технических образцах. В случае использования хлорида меди (I) цвет очищенного продукта ярко-синий, а в случае сульфата меди – темный с фиолетовым оттенком, в остальных случаях темно-зеленый.

Выход МФЦ – Cu при использовании в качестве реагента CuCl составлял 56,0 – 69,0 %; CuCl<sub>2</sub> – 37,1 %, CuSO<sub>4</sub> – 35,0 – 43,0 %, для остальных реагентов не превышал 18,0 %. Нужно отметить, что на синтез МФЦ – Co как и предполагалось состав испытанных солей металлов оказал влияние в меньшей степени. Выход МФЦ – Co составлял 29 – 35 %.

По снижению выхода МФЦ – Cu, увеличению длительности времени синтеза, увеличению полос поглощения примесей в технических и очищенных образцах МФЦ – Cu соли металлов можно расположить в такой последовательности:



ИК-спектры МФЦ – Co имели аналогичные группы характерных полос поглощения, как и для МФЦ – Cu, полученных с различными комплексообразователями. Сравнение ИК-спектров технических и очищенных образцов показало идентичность в расположении полос поглощения МФЦ – Co, полученных с использованием хлорида, сульфата, нитрата. По снижению выхода, увеличению полос поглощения побочных продуктов соли металлов при синтезе МФЦ – Co можно расположить так:



Дериватографический анализ МФЦ – Cu, синтезированных на базе различных солей, показал, что

относительная потеря массы при прокаливании больше у МФЦ – Cu, полученных из ацетата меди, по сравнению с МФЦ – Cu из хлорида и сульфата меди (табл. 1). Это подтверждает, что синтез из ацетата меди сопровождался образованием промежуточных продуктов разложения мочевины и комплексообразователей. Отмечалась в очищенных образцах большая потеря массы в интервале температур 100 – 200 °C за счет недостаточной промывки и прокалики готового продукта (табл. 2). В случае синтеза МФЦ – Co, с использованием сульфата и нитрата кобальта, образцы существенно различались по величине относительной и максимальной потери массы и температуре  $T_{\text{max}}$  максимальной скорости потери массы (табл. 1, 2). Необходимо отметить, что в очищенных образцах потеря массы (табл. 2) значительно выше за счет испарения водяных паров и реагентов очистки. В оптимальных условиях проведения процесса даже при использовании в качестве исходного сырья отходов производства ФА выход целевого продукта возрастал в 4 – 5 раз в сравнении с сухим запеканием. Результаты показали, что для синтеза металлофталоцианинов можно использовать различные соли комплексообразователей, но наиболее эффективным заменителем однохлористой меди является сульфат меди как более доступный реагент. В случае синтеза МФЦ – Co предпочтителен сульфат кобальта, дающий более высокий выход продукта.

**Выводы.** Разработана ресурсосберегающая технология производства уникальных продуктов – металлофталоцианинов на основе использования отходов производства фталевого ангидрида, замены дефицитных и дорогостоящих реагентов и увеличения эффективности процесса.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Назаров В.Г., Третьякова Г.Д., Другова Н.Я. // Кокс и химия. 1997. № 3. С. 22 – 25.
2. Леонов Е.С., Пахомов Л.Г., Кондраченко Л.А. и др. – В кн.: Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2009. № 5. С. 103 – 108.

Таблица 1

#### Результаты дериватографических исследований МФЦ при синтезе сухим спеканием

Образец	Комплексообразователь	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{max}}, \text{мм}^2$	$S_{\text{ост}}, \text{мм}^2$	$K, \%$
МФЦ – Cu технический	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	330	1058	190	34,7
МФЦ – Cu очищенный	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	366	1458	240	21,3
МФЦ – Cu очищенный	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	300	1000	250	21,4
МФЦ – Co технический	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	340	750	527	65,6
МФЦ – Co очищенный	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	360	780	–	92,3

П р и м е ч а н и е.  $S_{\text{max}}$  – площадь максимума мерника эндо-эффекта (ДТА);  $S_{\text{ост}}$  – площадь максимума мерника экзо-эффекта (ДТА);  $K = 100/\Delta m (200 - 400) / \Delta m (200 - 500)$ , где  $K$  – относительная потеря массы;  $\Delta m (200 - 400)$ ,  $\Delta m (200 - 500)$  – потеря массы в соответствующих температурных интервалах.

Результаты дериватографических исследований МФЦ, полученных различными способами

Образец	Комплексообразователь	Способ синтеза	Потеря массы образцов, мг, в процессе нагрева при температуре, °С									Максимальная потеря массы, мг, в температурных интервалах, °С
			100	200	300	400	500	600	700	800	900	
Пигмент МФЦ – Cu Д7060* (Голландия)	CuCl <sub>2</sub> (I)	В растворителе	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{16,1}{16,1}$	$\frac{46,0}{29,9}$	$\frac{66,7}{20,7}$	$\frac{124,7}{57,5}$	$\frac{162,0}{37,8}$	–	29,9 (300 – 500)
МФЦ – Cu технический	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Сухое запекание	$\frac{0,45}{0,45}$	$\frac{0,90}{0,45}$	$\frac{10,4}{8,5}$	$\frac{55,8}{45,4}$	$\frac{85,0}{39,2}$	$\frac{122,9}{27,9}$	$\frac{159,3}{36,4}$	$\frac{181,4}{22,1}$	$\frac{206,0}{24,6}$	54,9 (200 – 400)
МФЦ – Cu очищенный	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Сухое запекание	$\frac{9,9}{9,9}$	$\frac{30,8}{20,9}$	$\frac{116,6}{85,8}$	$\frac{136,4}{19,8}$	$\frac{154,0}{17,6}$	$\frac{167,2}{13,2}$	$\frac{200,2}{33,0}$	$\frac{287,1}{86,9}$	$\frac{442,2}{155,1}$	105,6 (170 – 370)
МФЦ – Cu очищенный	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	В трансформаторном масле	$\frac{1,8}{1,8}$	$\frac{18,9}{17,1}$	$\frac{48,2}{29,3}$	$\frac{23,8}{25,6}$	$\frac{106,2}{32,4}$	$\frac{130,5}{24,3}$	$\frac{137,5}{27,0}$	$\frac{174,6}{17,1}$	$\frac{200,0}{25,4}$	27,5 (100 – 300)
МФЦ – Co технический	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Сухое запекание	$\frac{1,65}{1,70}$	$\frac{14,3}{13,7}$	$\frac{39,6}{25,3}$	$\frac{59,6}{10,0}$	$\frac{98,5}{42,9}$	$\frac{126,5}{28,0}$	$\frac{14,8}{21,5}$	–	–	32,5 (360 – 460)
МФЦ – Co очищенный	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Сухое запекание	$\frac{0,9}{0,9}$	$\frac{30,8}{20,9}$	$\frac{116,6}{85,8}$	$\frac{136,4}{19,8}$	$\frac{184,0}{17,6}$	$\frac{87,8}{8,4}$	$\frac{100,8}{18,0}$	$\frac{114,0}{13,2}$	$\frac{117,0}{3,0}$	87,9 (290 – 390)

Примечание. Числитель – интегральная потеря массы; знаменатель – потеря массы в интервале 100 °С; \* эталонный образец.

- Пахомов Г.Л., Пряхин Д.А., Травкин В.В., Лучников П.А. – В кн.: Матер. междунар. науч.-техн. конференции. г. Москва. 14–17 ноября 2011 г. – М.: МИРЭА, 2011. С. 190 – 195.
- Пат. 1803409 РФ. Способ получения активного компонента катализатора процесса очистки отходящих газов от оксидов азота / А.В. Величко, Ф.П. Снегирева, Г.П. Шапошников и др. // Изобретения. Полезные модели. 1993. № 1.
- Салтанов А.В., Самигулина Л.А., Павлович Л.Б. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 89 – 96.

© 2012 г. Л.А. Самигулина, А.В. Величко, Л.Б. Павлович  
Поступила 27 января 2012 г.

УДК 669.046:519.876.5:662.61

**С.П. Мочалов, И.А. Рыбенко, П.С. Мочалов, С.Н. Калашников**

Сибирский государственный индустриальный университет

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ В ВИХРЕВОЙ ТОПКЕ СУСПЕНЗИОННОГО ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ\*

Каменный уголь является одним из главных и наиболее дешевых энергоносителей, используемых для сжигания в теплогенерирующих агрегатах различных отраслей промышленности и в жилищно-коммунальном

хозяйстве страны. Высокие требования потребителей к качеству угля способствуют развитию углеобогащения, что влечет за собой накопление тонкодисперсных отходов, которые не реализуются и сбрасываются в отвалы.

\* Работа выполнялась в соответствии с реализацией Минобрнаукой России комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства «Разработка технологии и создание пилотного образца автоматизированного энергогенерирующего комплекса, работающего на отходах углеобогащения», шифр 2010-218-02-174.

Наиболее эффективным направлением утилизации отходов углеобогащения является их сжигание в виде водоугольных суспензий [1]. В этом случае обеспечивается использование всего добытого угля по его прямому назначению, а образующаяся при сжигании зола