

CHEMISTRY

UDC 547.673.2:667.282.51

DOI 10.36074/2663-4139.11.03

СИНТЕЗ БАРВНИКУ КУБОВОГО СИНЬОГО АНТРАХІНОНОВОГО (ІНДАНТРОНУ) З УДОСКОНАЛЕНОЮ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОЮ РЕЧОВИНОЮ

СОКОЛЕНКО Надія Михайлівна

асистент кафедри екології та технології полімерів

*Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля***ОСТРОВКА Марія Вікторівна**

спешукач кафедри екології та технології полімерів

*Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля***ОСТРОВКА Віктор Іванович**

старший викладач кафедри екології та технології полімерів

*Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля***ІСАК Олександр Дем'янович**

канд. хім. наук, доцент кафедри загально-хімічних дисциплін

*Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля***МОРОЗ Олексій Валерійович**

канд. техн. наук, викладач кафедри екології та технології полімерів

*Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля***ПОПОВ Євген Вадимович**

д-р. техн. наук, професор, зав. кафедри екології та технології полімерів

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля

УКРАЇНА

Анотація.

Показано результати дослідження процесу синтезу кубового барвника з хімічних компонентів, що виділені з коксового газу і смоли після коксування кам'яного вугілля. Приведені схеми реакцій отримання напівпродуктів для синтезу барвника. складені блок-схеми хімізму технологічних операцій, вивчені фізико-хімічні колористичні властивості цього барвника.

Ключові слова: коксовий газ і смола, антрахінон, синтез кубовий барвник, удосконалення випускної форми, колористичні і споживчі властивості.

Кубові барвники складають найбільш чисельну групу органічних барвників, що широко використовуються в текстильній промисловості при фарбуванні і друкуванні волокнистих матеріалів, так як володіють високою фарбувальною здатністю у багато разів вище, ніж у інших барвників, максимальними показниками термостійкості і стійкості до світла і погоди [1, 2]. Ці достоїнства, поряд з яскравістю відтінку,



© Соколенко Н.М., Островка М.В., Островка В.І., Ісак О.Д., Мороз О.В., Попов Є.В., 2020

© Sokolenko N., Ostrovka M., Ostrovka V., Isak O., Moroz O., Popov Ye., 2020

<https://ojs.ukrlogos.in.ua/index.php/2663-4139><https://doi.org/10.36074/2663-4139.11.03>

забезпечують кубовим барвникам дуже широке застосування в багатьох інших галузях промисловості: лакофарбовій – для приготування масляних і емалевих фарб, у поліграфічній – для друкування кольорових ілюстрацій, у гумовій, пластмасовій – для фарбування полімерних виробів [3-8]. Одним з таких барвників є барвник синій антрахіноновий (індантрон) [9]. Дана стаття є продовженням раніше опублікованої статті з використанням диспергатора МСФ-90, що синтезований методом каталітичного міжфазного каталізу [10].

Опис технологічного процесу синтезу барвнику кубового синього антрахінонового (індантрону) за технологією з розробленою поверхнево-активною речовиною (ПАР) по удосконаленю технологією

Технологічний процес синтезу барвнику кубового синього антрахінонового (індантрону) за технологією з розробленою поверхнево-активною речовиною (ПАР) по удосконаленю технологією приведений на рис. 1.

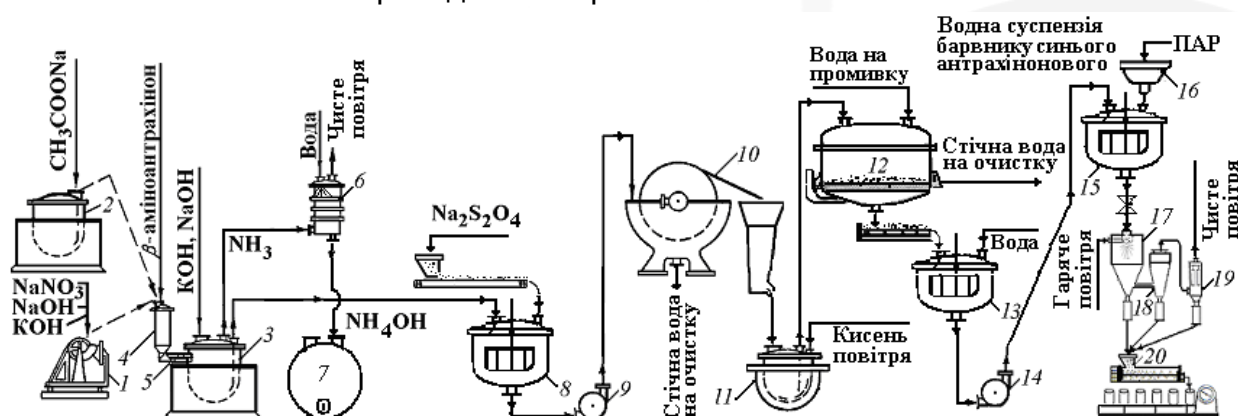


Рис. 1. Синтез барвнику кубового синього антрахінонового (індантрону) за технологією з розробленою поверхнево-активною речовиною (ПАР) по удосконаленій схемі:

1 – кульовий млин; 2 – апарат для зневоднення ацетату натрію; 3 – апарат для плавлення; 4 – бункер з мішалкою; 5 – шнековий живильник; 6 – абсорбер для поглинання аміаку; 7 – монтежу для збирання аміачної води після уловлювання аміаку; 8 – апарат для отримання лейкосполуки барвнику; 9 – відцентровий насос; 10 – барабанний вакуум-фільтр; 11 – апарат для окислення лейкосполуки барвнику киснем повітря; 12 – друк-фільтр; 13 – апарат для приготування водної суспензії барвнику; 14 – відцентровий насос; 15 – апарат для добавлення ПАР МСФ-90 та інших допоміжних речовин; 16 – бункер з розчином ПАР МСФ-90; 17 – розпилюючі сушарка; 18 – циклон; 19 – рукавний фільтр; 20 – шнековий накопичувач з вузлом розфасовування готової випускної форми барвника кубового синього антрахінонового (індантрону).

У кульовому млині 1 готують окислювач – суміш, що складається із їдкою калію (0,35 моля), їдкою натру (0,25 моля) і натрієвої селітри (0,37 моля) до утворення

однорідного порошку. У апарат 2, обладнаний якірною мішалкою і електрообігрівом, зневоднюють ацетат натрію при 325°C.

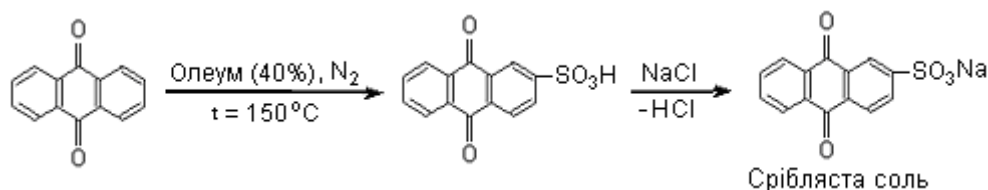
Лужне плавлення проводять в електроплавителі 3 з мішалкою, куди загрузають суміш їдкого калію (6 моль), їдкого натрію (3,5 моля) і нагрівають до розплавлення суміші (180°C). Далі в плавитель при працюючій мішалці поступово завантажують зневоджений ацетат натрію (1,4 моля) і витримують до повного розплавлення ацетату натрію. З апарату видавлюють повітря і наповнюють його азотом, після чого з бункера 4 шнековим живильником 5 загрузають протягом 2 год. β-аміноантрахінон. При цьому температура в плавителі підвищується до 230°C. Аміак, що виділяється в процесі побічних реакцій, поглинається водою в абсорбері 6. Потім β-аміноантрахінон за допомогою того ж шнекового живильника 5 загрузають протягом 3 год. окислювальну суміш. Температуру при цьому підвищують рівномірно і поступово з такою швидкістю, щоб в кінці добавлення окислювальної суміші вона досягла 230°C. Потім реакційну масу розмішують при 225-230°C, після чого реакційну масу за допомогою аміаку, що поступає з балонів в ємкість 7, де її розмішують з водою, нагрівають до 65°C і добавляють гідросульфід натрію (0,4 моля). При цьому барвник кубовий синій О перетворюється на лейкополуку і переходить в розчин. Розчин поступово охолоджують до 50°C при повільному перемішуванні і продовжують перемішування при цій температурі: лейкополука випадає в осад, а домішки залишаються в розчині. Суспензію лейкополуки за допомогою насоса 8 передають в барабанний вакуум-фільтр 9. Осад лейкополуки промивають на фільтрі розчином, що має температуру ~ 40°C і містить трохи гіпосульфиту і їдкого натру. Пасту лейкополуки розмішують в апараті 10 з дуже розбавленим розчином їдкого натру (0,15 моля), нагрівають до 60°C і при цій температурі окислюють лейкополуку, продуваючи через рідину повітря протягом декількох годин. Кінець окислення встановлюють, розглядуванням краплі суспензії під мікроскопом: фіолетово-сині голки лейкополуки повинні повністю перетворитися на темно-сині кристали барвника кубового синього. Барвник фільтрують у фільтр-пресі 11 і промивають водою. Для отримання барвника кубового чисто-синього О розчиняють кубовий синій в слабкому (5%-ному) олеумі і осаджують знову виливанням розчину на воду.

Нижче приведено хімічні схеми синтезу індантрону з антрахінону по стадіях за вдосконаленою технологією.

Синтез пігменту синього антрахінонового із антрахінону включає такі хімічні і вспоможні стадії:

1). Сульфування сублімаційного антрахінону із коксової смоли з подальшим виділенням сріблястої солі (об'єм апарата $V = 3,2 \text{ м}^3$, $t=145^\circ\text{C}$, $\tau - 14 \text{ год}$, $n - 48 \text{ хв.}^{-1}$), вихід 71,8%:





Вміст сульфогруп в молекулі нафталіну визначають ваговим методом по сульфату барію, що утворюється при їх нейтралізації. Розділяють моносольфоокислоту від дисольфоокислоти антрахінону методом паперової хроматографії.

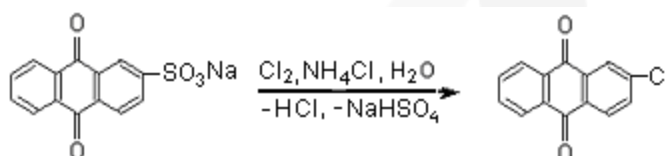
2) Виділення зворотного (не прореагованого) антрахінону (об'єм апарату $V = 3,2 \text{ м}^3$, $t=80-85^\circ\text{C}$, $\tau - 9$ год, $n - 48 \text{ хв.}^{-1}$, площа фільтру $F=3,5 \text{ м}^2$), фільтрація з промивкою ($F=3,5 \text{ м}^2$, $t=80-85^\circ\text{C}$, $\tau - 15$ год, $n - 48 \text{ хв.}^{-1}$) і сушка в апараті «Венулет» ($t=60-70^\circ\text{C}$, $\tau - 19$ год, $n - 48 \text{ хв.}^{-1}$).

3) Виділення сріблястої солі (об'єм апарату $V = 6 \text{ м}^3$, $t=90-95^\circ\text{C}$, $\tau - 20$ год, $n - 48 \text{ хв.}^{-1}$), її фільтрування і промивання (площа фільтру $F=3,5 \text{ м}^2$, $t=20-30^\circ\text{C}$, $\tau - 20$ год).

Вихід по стадіях 1-3 на завантажений антрахінон – 70,6%. Витратні норми використуваної сировини на 1 т продукції (кг): антрахінон сублімаційний 100% -ний – 92,5; олеум в перерахунку на 100-ну сірчану кислоту – 1979; NaCl – 1687; їдкий натр 100%-ний – 160.

Стічні води – 60,3 м^3 . Склад забруднень в промислових стоках в кг на 1 т продукції: їдкий натр – 19; сірчаноокислий натрій – 963; антрахінон – 2,5; сірчана кислота – 578; соляна кислота – 656; дисольфоокислота антрахінону – 278; хлористий натрій – 590; неорганічні домішки невстановленого складу – 120.

4). Суспендування і хлорування натрієвої солі 2-сульфоокислоти антрахінону (об'єм апарату $V = 6,3 \text{ м}^3$, $t=95^\circ\text{C}$, $\tau - 14$ год, $n - 63 \text{ хв.}^{-1}$) с виходом 97,4% за реакцією:



Допоміжні стадії: приготування розчину хлористого амонію, 20%-ного розчину їдкого натрію.

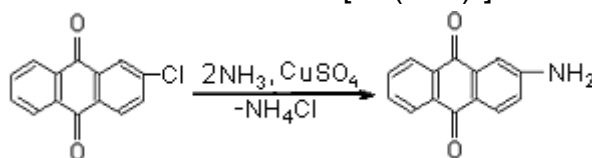
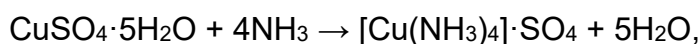
5). Фільтрація, промивка (площа фільтру $F=3,6 \text{ м}^2$, $t=70-80^\circ\text{C}$, $\tau - 15$ год) и сушка 2-хлорантрахінона (вакуум-сушарка типу «Венулет», $t=100-110^\circ\text{C}$, $\tau - 30$ год). Вихід по стадіях 4-5 по натрієвої солі 2-сульфоокислоти антрахінону складає 98,5%.

Витратні норми використуваної сировини на 1 т продукції (кг): соляна кислота 27,5% – 1519; їдкий натр 92%-ний – 695; хлористий амоній 100%-ний – 20,1; натрієва соль 2-сульфоокислоти антрахінону 100-на – 1359. Стічні води – 56 м^3 .

6). Приготування суспензії 2-хлорантрахінону з аміаком і мідним купоросом (об'єм апарату $V = 3 \text{ м}^3$, $t=20-30^\circ\text{C}$, $\tau - 5$ год., $n - 48 \text{ хв.}^{-1}$) с последующим аминирование



(автоклав $V = 2,8 \text{ м}^3$, P – до 45 атм., $t=205^\circ\text{C}$, τ – 40 год., n – 15 хв. $^{-1}$) з виходом 92,7% по реакціях:



Допоміжна стадія – уловлювання аміаку (поглинювальна установка ПУ- 10 $V = 1,4 \text{ м}^3$), що відходить, розчином хлорводневої кислоти з повертанням хлориду амонію на стадію 4.

7). Фільтрація, промивка (друк-фільтр з площею фільтру $F=6 \text{ м}^2$, $P=3$ атм., $t=60^\circ\text{C}$, τ – 22 год), сушка (вакуум-сушильний апарат типа «Венулет», n – 8 хв. $^{-1}$, $t=100-110^\circ\text{C}$, τ – 18 год) і розмелювання.

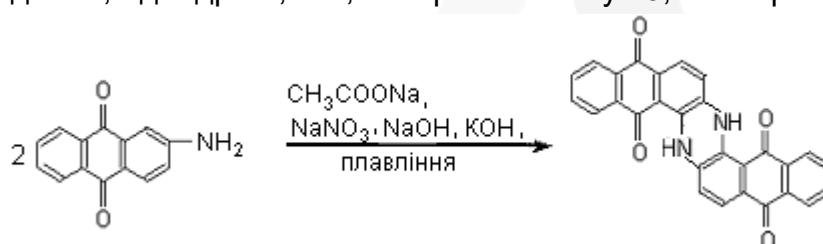
Загальний вихід по стадіях 6 і 7 – складає 90%.

Витратні норми використуваної сировини на 1 т продукції (кг): 2-хлорантрахінон 100%-ний – 1208; аміак водний 100%-ний – 1454; купорос мідний техн. 94%-ний – 77.

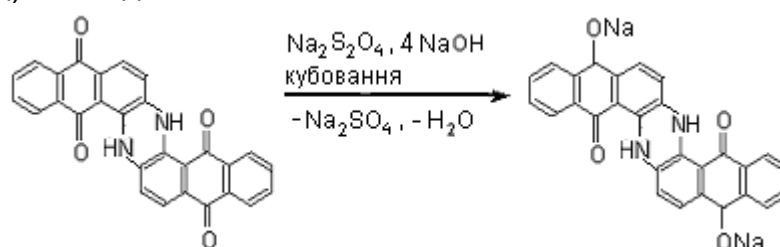
Стічні води – 71,6 м^3 . Склад забруднень в промислових стоках в кг на 1 т продукції: аміак – 1286; мідноаміачний комплекс – 69; хлористий амоній – 247; органічні домішки – 7,3; 2-аміноантрахінон – 9,8; 2-хлорантрахінон – 19,3.

8). Зневоднення оцетової кислоти натрію (об'єм апарата $V = 3 \text{ м}^3$, $t=200-250^\circ\text{C}$, τ – 20 год., n – 20 хв. $^{-1}$), приготування лужної суміші (NaNO_3 , NaOH і KOH) і її плавління (об'єм апарата $V = 3 \text{ м}^3$, $t=200-250^\circ\text{C}$, τ – 24 год), приготування окислювальної суміші (кульковий млин, τ – 24 год).

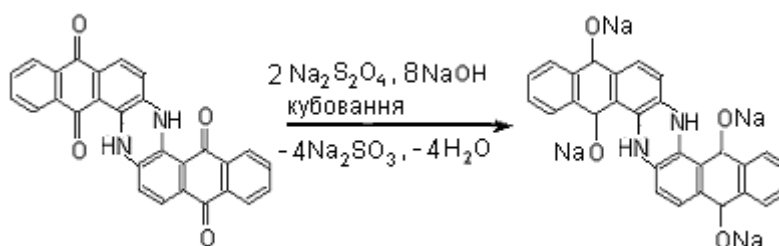
9). Лужне плавління 2-аміноантрахінону (об'єм апарата $V = 5,7 \text{ м}^3$, $t=180-200^\circ\text{C}$, τ – 12 год) з виходом 1',1'-дигідро-1,2'-1',2'-антрахіноназіну 49,7% по реакції:



10). Кубовання 1',1'-дигідро-1,2'-1',2'-антрахіноназіну (об'єм апарата $V = 15 \text{ м}^3$, $t=50^\circ\text{C}$, τ – 12 год) з виходом 98%.



Побічна реакція:



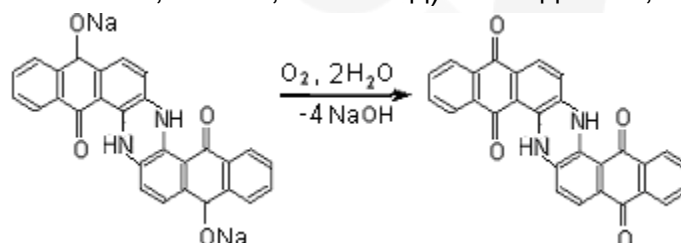
11). Фільтрація натрієвої солі лейкодигідроіндантрону і промивка від домішок (фільтр-прес з площею фільтру $F=48 \text{ м}^2$, $\tau - 19$ год) з виходом 99,2%.

Загальний вихід по стадіях 8-11 з розрахунку на 2-аміноантрахінон складає 46,2%.

Витратні норми використаної сировини на 1 т барвника по стадіях 8-11 із 2-аміноантрахінону (кг): 2-аміноантрахінон – 2183; КОН тв. 95%-ний – 3768; NaOH_{тв.} 100%-ний – 1489; NaOH_{рідк.} – 56,6; натрій оцетовокий 58%-ний – 1889; селітра натрієва 100%-на – 310; гідросульфід натрію 85%-ний – 619; кислота сірчана 100%-на – 63,3.

Стічні води із стадій 8-11 – 301 м³. Склад забруднень в промислових стоках в кг на 1 т барвника: NaOH – 362; КОН – 493; Na₂SO₄ – 111,3; Na₂SO₃ – 9,8; CH₃COONa – 829; невстановлені органічні домішки – 180.

12). Окислення натрієвої солі лейкодигідроіндантрону киснем повітря (об'єм апарата $V = 5 \text{ м}^3$, $n - 430 \text{ хв}^{-1}$, $t=60^\circ\text{C}$, $\tau - 25$ год) з виходом 99,2% по реакції:



13). Фільтрація і промивка лужної суспензії барвника (фільтр-прес з площею фільтру $F=56 \text{ м}^2$, $\tau - 16$ год) з виходом 99,5%.

14). Суспендування і підкислення барвнику (об'єм апарата $V = 3 \text{ м}^3$, $n - 30 \text{ хв}^{-1}$, $t=50^\circ\text{C}$, $\tau - 10$ год).

15). Фільтрація барвнику і промивка (фільтр-прес з площею фільтру $F=56 \text{ м}^2$, $t=50^\circ\text{C}$, $\tau - 34$ год) з виходом 99%.

16). Сушка і розмелювання індантрону – кубового барвника синього антрахінонового (вакуум-сушильний апарат типу «Венулет» $V = 4 \text{ м}^3$, $t=40-45^\circ\text{C}$, $\tau - 24$ год) з виходом 98%.

17). Переосадження барвнику кубового синього — до пігмента синього антрахінонового методом розчинення в моногідраті (об'єм апарата $V = 3 \text{ м}^3$, $t=35^\circ\text{C}$, n



– 45 хв.⁻¹, τ – 50 год) і виділення сульфату індантрона, що утворився, на воду (об'єм апарата V = 25 м³, t = 35° C);

18). Приготування водної 10%-ної суспензії пігмента синього антрахінонового

19). Сушка 10%-ної суспензії пігмента синього антрахінонового в розпилюючій сушарці (t_{вх.}=180-195°С, t_{вих.}= 80-85°С).

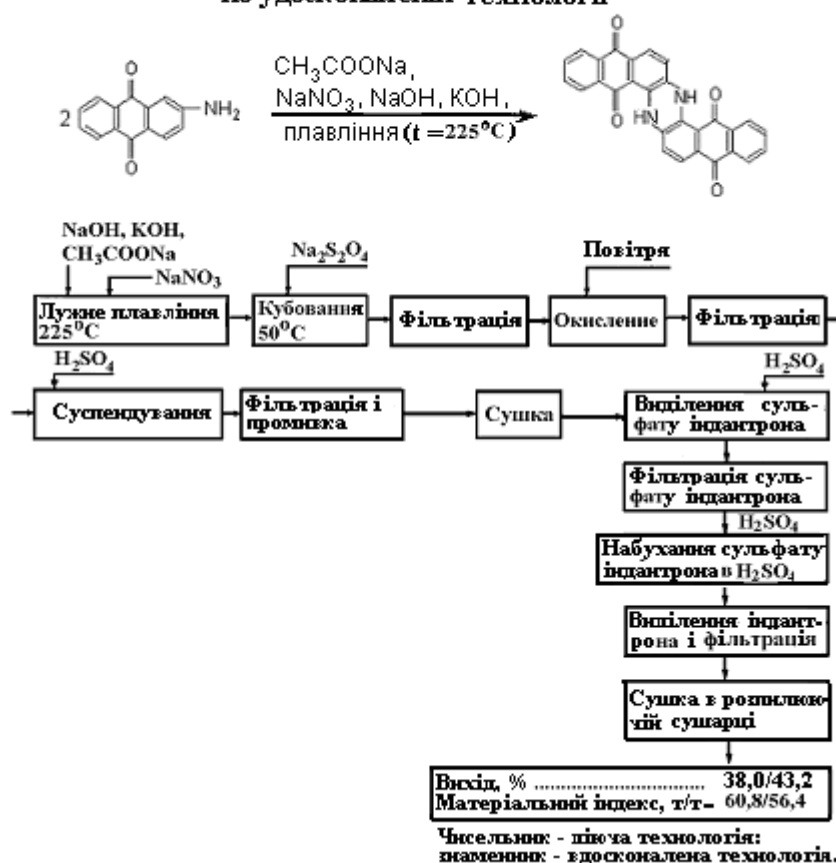
Загальний вихід пігменту синього антрахінонового по стадіях 17-19 з розрахунку на індантрон складає 78%.

За розробленою технологічною схемою (рис. 1) з подальшим отриманням випускної форми пігмента синього антрахінонового для лакофарбовій промисловості і фарбування пластмас і полімерів в масі показано вище на блок-схемі.

Витратні норми сировини на 1т готового пігменту синього антрахінонового по стадіях 17-19 в кг: кубовий синій (неочищений) – 1283; сірчана кислота 100%-на – 32050.

Стічні води по стадіях 17-19 – 115м³ на 1т готового барвника синього антрахінонового (індантрону). Склад забруднень в промислових стоках в кг на 1т пігмента синього антрахінонового: сірчана кислота – 13000, сульфід натрію – 2890.

Блок-схема синтезу (індантрону) – барвника кубового синього антрахінонового за технологією з розробленою поверхнево-активною речовиною (ПАР) по удосконаленій технології



На рис. 2 показані спектри відбиття стандартних рівнів інтенсивності: 1 – 1:1; 2 – 1:3; 3 – 1:9; 4 – 1:25; 5 – 1:200 (а); рентгенограми (б) і мікрофотографії мікрочасточок (в) зразків синтезованого пігменту синього антрахінонового.

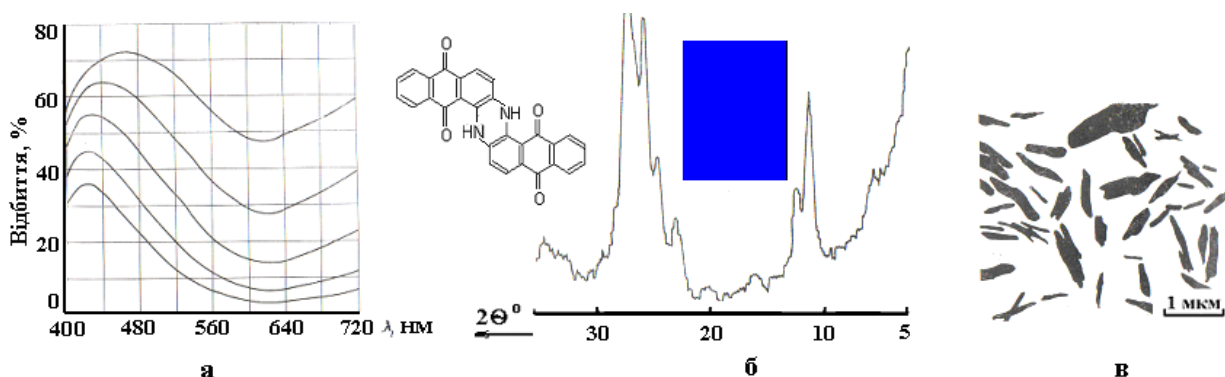


Рис. 2. Спектри відбиття стандартних рівнів інтенсивності:

1 – 1:1; 2 – 1:3; 3 – 1:9; 4 – 1:25; 5 – 1:200 (а); рентгенограми (б) і мікрофотографії мікрочасточок (в) зразків синтезованого пігменту синього антрахінонового (С.І. 60, № 74260); $2\theta^\circ$ – кут Брега на рентгенограмі).

За даними рис. 2 розраховані колористичні характеристики по координатах кольору (X, Y, Z), координатах кольоровості (x, y) і домінуючої довжині хвилі ($\lambda_{дом.}$, нм) синтезованого зразку пігмента синього антрахінонового в стандартних концентраціях і приведені нижче в табл. 1.

Таблиця 1

Колористичні характеристики по координатах кольору (X, Y, Z), координатах кольоровості (x, y) і домінуючої довжині хвилі ($\lambda_{дом.}$, нм) синтезованого зразку пігмента синього антрахінонового в стандартних концентраціях

Найменування показників	Колористичні характеристики					Зафарбовування в масляному покритті
	Рівень інтенсивності					
	1/1	1/3	1/9	1/25	1/200	
1. Розбілювання	1:50,8	1:100	1:263,2	1:1000	1:5000	
2. Колорові характеристики						
X	9,89	15,6	24,03	37,38	58,56	
Y	8,62	14,38	24,38	39,35	61,93	
Z	34,35	45,59	59,71	73,08	82,96	
x	0,1872	0,2010	0,2222	0,2495	0,2879	
y	0,1631	0,1906	0,2255	0,2626	0,3044	
$\lambda_{дом.}$	472,7	474,3	476,5	479,4	484,3	

Таким чином, випускна форма синтезованого барвнику та з нього пігменту синього антрахінонового з використанням диспергатора МСФ-90, що отриманий методом міжфазного каталізу [9] дозволяє підвищити загальний вихід з 38 % до 43,2%, зменшити матеріальний індекс з 60,8 т/т до 56,4 т/т та знизити собівартість на виробництві при випуску в дослідному ВАТ «Рубежанский Краситель»



флексграфської та поліграфічної фарби для шпалер, для поліграфії та лакофарбової промисловості.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

- [1] Попов, Є.В. (2005). *Наукові основи технології водонерозчинних органічних барвників та їх випускних форм* (дис. ... докт. техн. наук). Львів, Україна.
- [2] Попов, Є.В., Бородіна, А.В. & Мороз, О.В. (2016). Синтез поліциклічних барвників із компонентів коксової смоли. *Хімічна промисловість України*, (3-4), 44-52.
- [3] Попов, Є.В., Ісак, О.Д. & Мороз, О.В. (2017). Синтез сернистых красителей из компонентов, выделенных из коксового газа и смолы после коксования каменного угля. *Хімічна промисловість України*, (2), 43-57.
- [4] Гоголева, Т.Я. & Шустиков, В.И. (1992). *Химия и технология переработки каменноугольной смолы*. Москва: Металлургия.
- [5] Питюлин, И.Н. (2004). *Научно-технологические основы создания каменноугольных углеводородсодержащих материалов*. Харьков: ИПЦ «Контраст».
- [6] Ковалева, Е.Т. (2009). *Справочник коксохимика. Улавливание и переработка каменноугольной смолы*. Харьков: ИД ИНЖЕК.
- [7] COLORINDEX 80. Band 1. Farbstoffe für Leder und Rauchwaren, Farbstoffe für andere Industriezweige sowie organische Pigmente. (1980). Галле: «ИНТЕРХИМ».
- [8] COLORINDEX 80. Band 2. Farbstoffe für Leder und Rauchwaren, Farbstoffe für andere Industriezweige sowie organische Pigmente. (1980). Галле: «ИНТЕРХИМ».
- [9] Бяльской, А.Л. & Карпова, В.В. (ред.). (1971). *Красители для текстильной промышленности. Колористический справочник*. Москва: Химия.
- [10] Соколенко Н., Островка, М., Островка, В., Мороз, О., & Попов, Є. (2020). Удосконалення випускної рідкої форми катіонних барвників і лаків. *ΛΟΓΟΣ.ОНЛАЙН*, (10). DOI: <https://doi.org/10.36074/2663-4139.10.02>.

SYNTHESIS OF VAT BLUE ANTHRAQUINONE (INDANTRONE) DYE WITH IMPROVED SURFACTANT

SOKOLENKO Nadiia, Assistant professor at the Department of Ecology and Polymer Technology
Institute of Chemical Technologies of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University

OSTROVKA Mariia, Applicant at the Department of Ecology and Polymer Technology
Institute of Chemical Technologies of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University

OSTROVKA Viktor, Senior lecturer at the Department of Ecology and Polymer Technology
Institute of Chemical Technologies of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University

ISAK Oleksandr, Ph.D. (Chemistry), Lecturer at the Department of General Chemical Disciplines
Institute of Chemical Technologies of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University

MOROZ Oleksii, Ph.D. (Engineering), Lecturer at the Department of Ecology and Polymer Technology
Institute of Chemical Technologies of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University

POPOV Yevhen, D.Sc. (Engineering), Professor, Head of the Department of Ecology and Polymer Technology
Institute of Chemical Technologies of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University

UKRAINE

Abstract. The results of the study of the process of synthesis of vat dye from chemical components isolated from coke oven gas and resin after coking coal are shown. The schemes of reactions of obtaining intermediates for the synthesis of the dye are given. block diagrams of chemistry of technological operations are made, physicochemical color properties of this dye are studied.

Keywords: coke oven gas and resin, anthraquinone, vat dye synthesis, final form improvement, color and consumer properties.



© Соколенко Н.М., Островка М.В., Островка В.І., Ісак О.Д., Мороз О.В., Попов Є.В., 2020

© Sokolenko N., Ostrovka M., Ostrovka V., Isak O., Moroz O., Popov Ye., 2020

<https://ojs.ukrlogos.in.ua/index.php/2663-4139>

<https://doi.org/10.36074/2663-4139.11.03>