

УДК 66.018.4

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛУПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Брянкин К.В., Леонтьева А.И.

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов,
e-mail: nach_umu@nnn.tstu.ru*

При выборе метода обезвоживания полупродуктов органических красителей (ПОК) необходимо учитывать их термическую устойчивость, оценивать которую предлагается поэтапно: с точки зрения химической структуры исследуемого ПОК, с учетом результатов дериватографических исследования термической устойчивости и особенностей протекания процессов тепло–массообмена, выявленные при изучении кинетических характеристик процесса сушки ПОК. В работе рассмотрены наиболее распространенные ПОК по следующим группам: арилиды, производные пиразолона, нафталина, бензола, стильбена и антрахинона. Предложена классификация ПОК по термической устойчивости.

Ключевые слова: полупродукты органических красителей; термическая устойчивость; термораспад, дериватографический анализ, классификация

Большинство полупродуктов, применяемых в производстве органических красителей, представляют собой материал в твердом виде, поэтому заключительной стадией получения является обезвоживание с целью повышения концентрации целевого вещества и придания материалу товарного вида.

Наибольшее практическое применение для наработки выпускных форм полупродуктов органических красителей (ПОК) получили процессы термического обезвоживания (сушки) паст, растворов, суспензий.

При этом выбор метода и режимов сушки осложняется тем, что кинетика процесса сушки ПОК и факторы, влияющие на их термическую устойчивость изучены недостаточно.

Учитывая, что наиболее важными показателями качества химических продуктов тонкого органического синтеза являются концентрация целевого вещества и химическая чистота, при выборе метода и режимов сушки ПОК необходимо учитывать термическую устойчивость органических соединений, определяющую термическую ста-

бильность (способность сохранять целевое вещество) во время термической обработки.

Как правило, выбор метода сушки и его технологических параметров производится на основе экспериментальных данных, полученных в лабораторных условиях. Однако подобный подход при определении допустимой температуры ПОК имеет ряд недостатков:

1) технологический режим проведения процесса сушки и время термического воздействия на материал в лаборатории и при реализации процесса в промышленных условиях, значительно различаются;

2) в случае применения малоактивного гидродинамического режима сушки в промышленном аппарате наблюдается ухудшение качественных показателей целевого продукта, даже при строгом соблюдении рекомендуемой температуры сушки. В то же время при использовании сушилок, реализующих активный гидродинамический режим, даже при увеличении температуры сушки в 1,5...2 раза, снижение качественных показателей не наблюдается.

Сложность выбора температурного режима возникают из-за недостаточного уровня проработки вопроса термической устойчивости ПОК, отсутствия классификации соединений по критерию термической устойчивости.

Отсутствие термических характеристик веществ не всегда позволяет достоверно интерпретировать полученные экспериментальные результаты.

Сложность проблемы заключается еще в том, что критерии позволяющие оценить термическую устойчивость органического соединения, до сих пор не определены.

В связи с вышесказанным, для проведения теоретической проработки вопросов учета термической устойчивости ПОК предлагается метод, реализуемый последовательно в три этапа:

1. Анализ химической структуры исследуемого ПОК; определение принадлежности к определенной группе ПОК.

2. Дериватографические исследования термической устойчивости исследуемых ПОК; анализ выполняется с учетом кривых, полученных для ПОК того же класса, что и исследуемый, для которого класс термической устойчивости уже определен; класс термической устойчивости присвоенный ПОК по п. 1 по результатам дериватографических исследований может быть изменен.

3. Уточнение класса термической устойчивости с учетом особенностей протекания процессов тепло-, массообмена, выявленные при изучении кинетических характеристик процесса сушки ПОК.

Среди ПОК, применяемых в лакокрасочной промышленности, следует выделить следующие наиболее распространенные группы: арилиды, производные пиразолона, нафталина, бензола, стильбена и антрахинона. Термогравиметрический анализ выбранных для исследования групп ПОК проводили на дериватографе системы «Ф. Паулик, Г. Паулик, Л. Эрдеи» фирмы «МОМ». Анализ результатов дериватографических исследований производился одновременно для всех выбранных ПОК одной группы.

В качестве представителей группы производных пиразолона были исследованы: 1-фенил-3-метилпиразолон-5 (ФМП), -(4'-сульфофенил)-3-метил-пиразолон-5 (ПСФМП), 1-(4'-толил)-3-метил-пиразолон-5 (ПТМП). Результаты дериватографического анализа представлены на рис. 1.

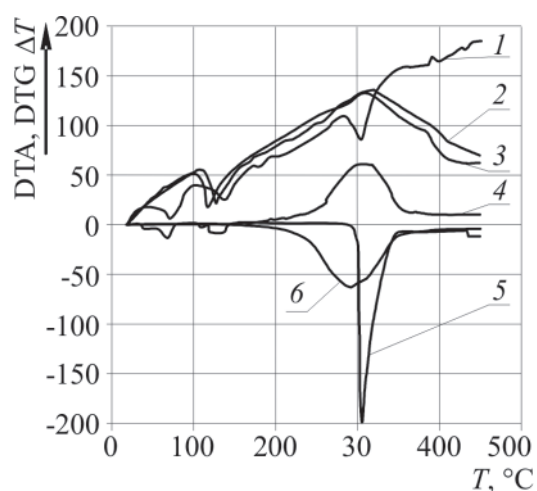


Рис. 1. Кривые DTA (1 – для ПСФМП, 2 – для ПТМП, 3 – для ФМП) и DTG (4 – для ПТМП, 5 – для ПСФМП, 6 – для ФМП)

Можно проследить аналогию в поведении ФМП и ПТМП. На кривых DTA обоих соединений наблюдается широкий экзопик в температурном интервале 20...450 °С, с максимумами для ФМП – 310 °С, для ПТМП – 320 °С. На кривой DTG максимальная скорость распада для ФМП наблюдается при 290 °С для ПТМП при 300 °С. Оба соединения характеризуются довольно высокой термической устойчивостью до температуры 150...200 °С.

ФМП и ПТМП отличаются относительно высокой термической устойчивостью. Замещение атома водорода в положении 4 бензольного кольца электронодонорным метильным радикалом –CH₃ несколько повышает термическую устойчивость ПТМП, который имеет максимальную скорость распада при более высокой температуре (300 °С) и характеризуется меньшей потерей массы, по сравнению с ФМП.

Для исследованных соединений на кривых DTG отсутствуют экстремумы (зависимости 2, 3, 4, 6, рис. 1). В то же время, как отмечалось выше, на кривых DTA имеется широкий экзопик, начинающийся с 20 °С. Сопоставление этих кривых показывает, что при повышении температуры происходит процесс, сопровождающийся изменением энтальпии без изменения массы.

Следует отметить, что фазовые переходы (эндопик на фоне экзопика), соответствующие процессам плавления ФМП и ПТМП проявляются на кривых DTA при температурах 116 и 128 °С. Введение электроноакцепторного заместителя $-SO_3H$ существенно снижает термическую устойчивость ПСФМП по сравнению с остальными ПОК этой группы. Это соединение при температурах 70, 100 и 130 °С теряет соответственно 9,0, 10,8 и 15,0% от исходной массы. Эндопик, соответствующий процессу плавления этого соединения, на кривой DTA отсутствует.

Зависимость термоустойчивости производных пиразолона от донорноакцепторных свойств заместителя можно объяснить еще и тем, что они могут существовать в трёх таутомерных формах. Электронодонорный или электроноакцепторный заместитель оказывает различное влияние на смещение этого равновесия. Этот вывод подтверждается различными энергетическими характеристиками процесса разложения этих соединений в области температур 290...305 °С. Для ФМП и ПТМП процесс является экзотермическим, а в случае ПСФМП эндотермическим.

Подобному анализу были подвергнуты все исследуемые образцы.

Для группы производных нафталина исследовались следующие представители: дикалиевая соль-6,8-дисульфо- β -нафтола (Г-соль), динатриевая соль-3,6-дисульфо- β -нафтола (Р-соль), 2-амино-6-нафтол-7-сульфокислота (И-кислота), 1-диазо-2-нафтол-6-нитро-4-сульфо-кислоты (нитродиазоксид). Анализ кривых (рис. 2) позволяет сделать вывод, что производные

нафталина сильно различаются по термической устойчивости. В диапазоне температур 50...200 °С в порядке возрастания термической устойчивости, исследованные соединения можно расположить следующим образом: Нитродиазоксид \rightarrow Р-соль \rightarrow И-кислота \rightarrow Г-соль.

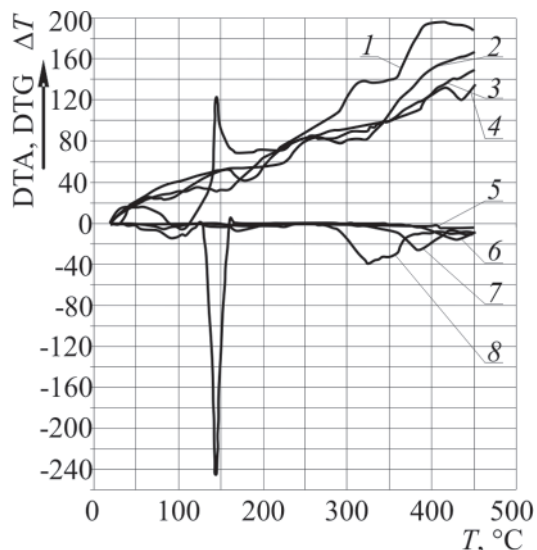


Рис. 2. Кривые процесса термораспада сухих образцов производных нафталина DTA (1 – И-кислота, 2 – Г-соль, 3 – нитродиазоксид, 4 – Р-соль) и DTG (5 – нитродиазоксид, 6 – Р-соль, 7 – Г-соль, 8 – И-кислота)

Р-соль и, особенно, нитродиазоксид, относятся к сильнотермочувствительным материалам. И для них выбор температурного режима сушки имеет первостепенное значение.

В качестве образцов производных стильбена, антрахинона и класса арилидов были использованы ортохлоранилид ацетоуксусной кислоты (ОХА АУК), 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислота (ДАС или ДС-кислота), дисперсный розовый 2С.

Как показал анализ результатов дериватографического исследования (рис. 3), термическая устойчивость указанных соединений зависит от конкретного температурного интервала. В целом, термическая устойчивость данных ПОК уменьшается в следующем порядке:

ОХА АУК → ДС-кислота → ДР-2С. В интервале температур 175...200 °С: ДС-кислота → ДР-2С → ОХА АУК; в интервале 240...400 °С: ДР-2С → ДС-кислота → ОХА АУК.

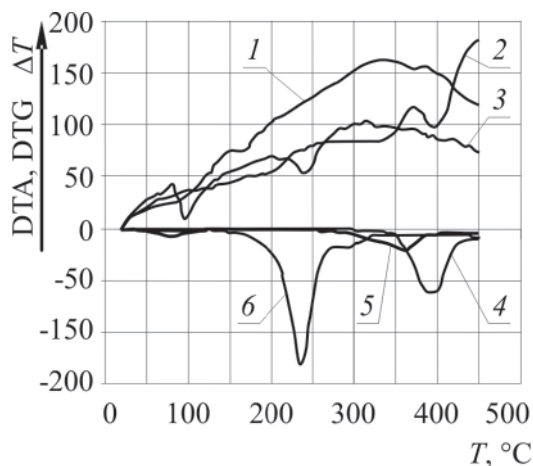


Рис. 3. Кривые процесса термораспада сухих образцов

DTA (1 – Дисперсный розовый 2С, 2 – ДС-кислота, 3 – ОХА АУК) и DTG (4 – ДС-кислота, 5 – Дисперсный розовый 2С, 6 – ОХА АУК)

При разработке классификации рассматриваемых групп ПОК по их термической

устойчивости в качестве базовых предпосылок были приняты результаты анализа химической структуры вещества [6, 9], кривых, полученных при дериватографических исследованиях и сведения по особенностям протекания процессов тепло- и массообмена, выявленные при изучении кинетических характеристик процесса сушки ПОК [1, 2, 5, 7, 8, 12]. Поскольку наиболее важными с практической точки зрения является сохранность целевого вещества при его термической обработке, предлагается в качестве основного критерия классификации по их термической устойчивости применить величину потерь целевого вещества, выраженную в процентах относительно его начальной концентрации.

Для осуществления оценки термической устойчивости ПОК предлагается применить 6 уровней термостабильности. В соответствии с принадлежностью величины потери целевого вещества при тепловом воздействии к определенному диапазону. Качественные уровни термической стабильности ПОК и соотносящиеся с ними диапазоны изменения величины потерь целевого вещества приведены в таблице.

Качественные уровни термической стабильности ПОК

Уровень термической устойчивости ПОК	Устойчивый	Очень высокий	Высокий	Средний	Низкий	Очень низкий
Условное обозначение	У	ОВ	В	С	Н	ОН
Величина потерь целевого вещества, %	0–0,5	0,5–2	2–5	5–10	10–25	> 25

В соответствии с разработанным подходом к классификации появляется возможность индивидуально для каждого ПОК подобрать метод сушки, тип сушильного оборудования и основные технологические характеристики процесса, обеспечивающие высокий и стабильный уровень термостойкости целевого вещества в процессах термической обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брянкин К.В. Интенсификация процесса сушки термолабильных продуктов / К.В. Брянкин, А.И. Леонтьева, Н.П. Утробин, С.Ю. Чурунов // Прогрессивные технологии и оборудование для пищевой промышленности: тезисы докл. международной научн.-техн. конф. – Воронеж, 1997. – С. 216-218.
2. Брянкин К.В. Термостабильность полупродуктов органических красителей – фактор, опреде-

ляющий выбор аппаратного оформления стадии сушки / К.В. Брянкин, Д.О. Толмачев, А.Ю. Орлов, Е.В. Брыкина // Теоретические и экспериментальные основы создания новых высокоэффективных процессов и оборудования: труды VII Международной научной конференции. – Иваново: Изд-во ИГХТУ, 2005. – С. 140-145.

3. Венгер А.Е. Определение кинетических параметров процесса термического разложения материалов посредством дериватографа / А.Е. Венгер, Ю.Е. Фройман // Высокомолярный теплообмен: Сб. научн. тр. / Ин-т теплообмена АН БССР. – Минск, 1975.

4. Дериватограф системы / Ф. Паулик, Й. Паулик, Л. Эрдеи // Теоретические основы. – Будапешт, Венгрия, ВОЗ, 1974. – 146 с.

5. Леонтьева А.И. Анализ и совершенствование технологии пара-фенилдиамина / А.И. Леонтьева, К.В. Брянкин, С.Ю. Чупрунов, Л.Н. Чемерчев, П.А. Фефелов, В.И. Коновалов // Химическая промышленность. – 1999. – №7. – С. 3-6.

6. Леонтьева А.И. Влияние химической природы вещества на термическую устойчивость полупродуктов органических красителей / А.И. Леонтьева, К.В. Брянкин // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. – № 11(25). – С. 153-156.

7. Леонтьева А.И. О возможностях повышения эффективности процесса сушки пастообразных полупродуктов органических красителей / А.И. Леонтьева, В.И. Коновалов, К.В. Брянкин,

С.Ю. Чупрунов, Л.Н. Чемерчев, А.А. Чернов // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, Вып. 3. – С. 456-458.

8. Леонтьева А.И. Сравнительный анализ кинетических характеристик процессов сушки полупродуктов органических красителей / А.И. Леонтьева, Н.П. Утробин, П.А. Фефелов, К.В. Брянкин, Е.А. Леонтьев // Проблемы химии и химической технологии: тезисы докл. 3-й региональной научн.-техн. конф. – Воронеж, 1995. – С. 133-134.

9. Леонтьева А.И. Факторы, влияющие на стабильность концентрации целевого компонента в продукте при термическом воздействии / А.И. Леонтьева, К.В. Брянкин, А.А. Дегтярев // В мире научных открытий. – 2009. – № 6. – С. 16-21.

10. Нестерова Т.Н. Критические температуры и давления органических соединений. Анализ состояния базы данных и развитие методов прогнозирования / Т.Н. Нестерова, И.А. Нестеров. – Самара: Изд-во Самарского научного центра РАН, 2009. – 580 с.

11. Уэндланд У. Термические методы анализа / пер. с англ.; под ред. В.А. Степанова, В.А. Берштейна. – М.: Мир, 1978. – 526 с.

12. Leontieva A.I., Bryankin K.V., Konovalev V.I. and Utrobin N.P. Heat and mass transfer during of liquid film from the surface of a single inert particle // *Drying Technology. An International Journal. Special Issue On Drying And Dewatering Of Sludges.* – 20(4&5). – P. 729-747 (2002).

DEVELOPMENT OF PROCEDURE OF AN ASSESSMENT OF THERMAL STABILITY OF INTERMEDIATES OF ORGANIC COLOURING AGENTS

Brjankin K.V., Leonteva A.I.

*The Tambov state engineering university, Tambov,
e-mail: nach_umu@nnn.tstu.ru*

By selection of a method of dehydration of intermediates of organic colouring agents (SOD) it is necessary to allow for their thermal stability, to estimate which one it is offered step-by-step: from the point of view of chemical frame researched SOD, with allowance for outcomes derivative of the graphics probes of thermal stability and singularities of passing of processes warmly - the mass transfer, revealed at learning of kinetic characteristics of process of drying ПОК. The most wide-spread are In-process considered ПОК on following bunches: arilids, derivatives of pyrazyl ketone, naphthalene, benzol, stilbene and an anthraquinone. Grading SOD on thermal stability is tendered.

Keywords: intermediates of organic colouring agents; thermal stability; thermidisintegration, derivative of the graphics analysis, grading