



KİNİZARİN ELDESİ İŞLEMİNİN SICAKLIK OPTİMİZASYONU ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Ahmet ALICILAR, Atilla MURATHAN, Muzaffer BALBAŞI

Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Maltepe/Ankara

Geliş Tarihi : 28.12.1999

ÖZET

Bu çalışmada antrakinin esaslı tekstil boyarmaddeleri için önemli hammaddelerden birisi olan kinizarinin eldesi üzerine sıcaklığın etkisi araştırıldı. Bu amaçla laboratuvar şartlarında üç farklı sıcaklıkta deney gerçekleştirildi. Elde edilen ürünlerin erime noktaları tayin edildi ve IR spektrumları çekildi. Bu tarzda optimum verim için sıcaklık şartları belirlenmeye çalışıldı. Yapılan deneyler sonucunda, en yüksek verime kademe kademe artırılarak 250°C' da gerçekleştirilen deney şartlarında ulaşıldığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler : Kinizarin, Tekstil boyarmaddeleri

A STUDY ON TEMPERATURE OPTIMIZATION OF QUINIZARINE OBTAINMENT

ABSTRACT

In this study, it was investigated the effect of temperature on obtainment of quinizarine, which is an important raw material for textile dyes based on anthraquinone. For this purpose, the experiment was performed at three different temperature in laboratory. Melting points of products obtained were observed and they were analyzed by IR spectrometer. In this way, optimum temperature conditions were determined. At the end of the work, it was observed that the highest yield was obtained at the experiment in which the temperature is gradually increased and then, maintained at 250 °C.

Key Words : Quinizarine, Textile dyes

1. GİRİŞ

Son yıllarda hızlı sanayileşme ile özellikle tekstil endüstrisi gelişmekte ve bu alandaki tesislerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Bu artışla beraber doğal olarak daha fazla hammadde ve boyarmaddeye ihtiyaç duyulmaktadır. Boyarmadde eldesinde en önemli hammaddelerden biri de kinizarindir. Daha yüksek saflıkta ve daha yüksek verimde kinizarin elde etmek için çok çeşitli araştırmalar yapılmış ve değişik metotlar teklif edilmiştir.

Kinizarin, p - klorofenol, ftalik anhidrit ve sülfürik asit ya da alüminyum klorürün ısıtılmasıyla, p-kloranilin diazolanıp, ftalik anhidrit ile etkileştirildikten sonra hidroliziyile; hidrokinonun ftalik anhidritle ısıtılmasıyla; hidrokinon, ftalik

anhidrit ve sülfürik asidin ısıtılmasıyla; içinde civa veya civa bileşikleri olan çözeltide antrakininun oksitlenmesiyle; antrakininun amonyum sülfat ile sülfürik asit içerisinde oksitlenmesiyle; borik asit içine sülfürik asit ve nitrik asit eklenmesiyle oluşan karışımın antrakinin ve 2 hidroksiantrakinin ile etkileşimiyle; antrakinin ile sülfürik asidin borik asit içinde 260-280 °C'ye kadar ısıtılmasıyla; hidroksiantrakininlerin klorlanması ve borik asit içinde sülfürik asit içinde hidrolizi yoluyla elde edilebilir (Shrader, 1956; Erdik ve ark., 1978; Schmitz, 1983).

Bu çalışmada, sanayide kinizarin eldesi için sıkça kullanılan bir metottan faydalanılmış, değişik sıcaklık şartlarında kinizarin elde edilerek optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır.

2. TEORİ

Boyarmaddeler, boyama özelliklerine ve kimyasal özelliklerine göre iki şekilde sınıflandırılabilir. Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre; nitrozo, nitro, monoazo, disazo, triazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, indamin, indofenol, antrakinin, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, kloro ve diklorotriazinil, ftalosiyanın vb. şekilde sınıflandırılır (Özcan ve Ulusoy, 1978).

Antrakinin yapıları boyarmaddelere birçok grup boyada rastlanır. En çok karşılaşılanlar asit, mordan ve dispers boyalardır. Asit boyalar üç ana gruba ayrılırlar. Renkler kırmızıdan siyaha kadar olup başlıca mavi, viole ve yeşildir. Yünye ışık haslıkları iyi, yıkama haslıkları zayıf ile oldukça iyi arasındadır. Örnek olarak Alizarin Saf Mavi B : 1 - Amino - 2,4 - dibromantrakininin β - toluidin ile kondense edilmesi, çıkan ürünün sülfolanması yoluyla elde edilir.

Mordan boyaları istenilen renk ve haslığın elde edilmesi için bir metal tuzu ile birlikte kullanılan boyalardır. Bu boyaların bir çoğu sulfonik asit grupları içerir. Bunların metal (Cr, Co, Ni) kompleksleri bir dereceye kadar suda çözünür. Liflere tutunmaları metal - lif bağlarının oluşmasına bağlıdır. Bu bağların kuvveti çok kez iyi yaş haslıklarının elde edilmesinde yardımcı olur. Örnek olarak alizarin, birçok değişik mordanlarla birlikte kullanılır. Alüminyum kırmızı, demir tuzları koyu menekşe ve kahvemsii siyah, kalay klorür tuzları kırmızımsii viole, krom tuzları kahvemsii viole bir renk sağlar.

Dispers boyalar çoğunlukla alkil, aril, aralkil ya da hidroksialkil grupları içeren basit aminoantrakinin türevleridir. Antrakinin dispers boyalarının asetat üzerinde ışık haslıkları azo disperslerinkinden daha iyidir. Yaş haslıkları aynıdır. Antrakinin dispers boyalar oranj, kırmızı, menekşe ve mavi renkler verir

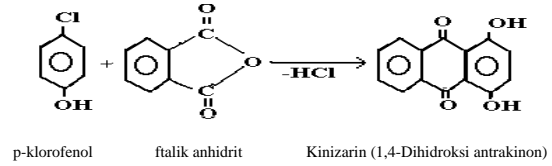
Bu boyaların genelinde başlangıç maddesi kinizarin, yani 1,4-Dihidroksi antrakininondür (Confrancesco, 1982; Özgirgin, 1986). Hidroksiantrakininler diğer antrakininlerin türevlerinin başlangıç maddesi olmasından ve boyama özelliklerinden dolayı teknik yönden önemli maddelerdir. Bir çok dihidroksiantrakinin sentezlenmiş ve boyama işlerinde kullanılmıştır. Ancak bunların birkaçı diğer antrakinin boyaların üretiminde ana ürün olarak teknik önemini korumaktadır (Venkataraman, 1952).

3. MATERYAL VE METOT

Yapılan literatür araştırmalarıyla bulunan kinizarin eldesi yöntemleri karşılaştırılmış sanayide uygulanabilirliği, elde edilen ürünün verimi ve kullanılan teçhizat göz önüne alınarak aşağıdaki deneysel metot tercih edilmiştir (Schmitz, 1983):

15 g (0,09 mol) p-klorofenol, 30 g (2 mol) ftalik anhidrit, 5 g kristallendirilmiş borik asit ve 200 g (109 ml) % 95' lik sülfürik asit 1,5 L' lik cam balon içine konuldu ve karıştırıldı. Balon etüve konuldu. Karışımın sıcaklığı kademe kademe yükseltildi. Üç farklı deney için etüve bekleme süreleri ve sıcaklıklar Tablo 1'de görülmektedir.

Reaksiyon denklemi şu şekilde verilebilir.



Tablo 1. Deneysel Süre ve Sıcaklıklar

Süre (dakika)	Sıcaklık, °C		
	1. Deney	2. Deney	3. Deney
10	38	50	63
10	75	100	125
10	113	150	188
10	150	200	250
210	150	200	250

Bu sırada ftalik anhidrit kendiliğinden süblimleşmeye başlayacağından balonun ağzı gözenekli bir plaka ile kapatıldı. Soğuma sonrası renkli eriyik karıştırılarak 500 ml soğuk suyun içine yavaşça katıldı ve süzüldü. Oluşan çökelek 1L. su içinde kaynatıldı ve sıcak olarak süzüldü. Bu işlem çözelti içinde kalan fazla ftalik anhidritin uzaklaştırılması için yapıldı. Tortu 1000 ml kaynamış su içinde askıda bırakıldı ve bu askıda kalan maddelere mor renk elde etmek üzere yeterli miktarda 10 N KOH çözeltisi katıldı (yaklaşık 3 ml). Bu işlemi takiben 30 ml daha 10 N KOH katıldı. Alkali çözelti sıcak olarak süzüldü. Kalan tortu % 2'lik KOH ile yıkandı ve çökelek atıldı. Mor kinizarin çözeltisi daha sonra CO₂ ile doyuruldu. Çöken kinizarin tekrar süzüldü. Elde edilen ürün 500 ml % 10'luk Na₂CO₃ çözeltisi ile renk siyah oluncaya kadar kaynatıldı. Böylelikle az miktardaki purpurin de çözüldü. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve süzüldü. Çökelek 500 ml % 5'lik HCl çözeltisi ile kaynatıldı. Kinizarinin serbest kalması sağlandı. Karışım tekrar oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve son ürün süzüldü, soğuk suyla yıkandı, 100 °C'da kurutuldu. Üç farklı şartta elde edilen ürünlerin erime noktasına bakıldı, sonuçlar Tablo

2'de verilmiştir. Ayrıca, Mattson 1000 marka cihaz yardımıyla saf maddenin ve deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin IR spektrumları çekildi.

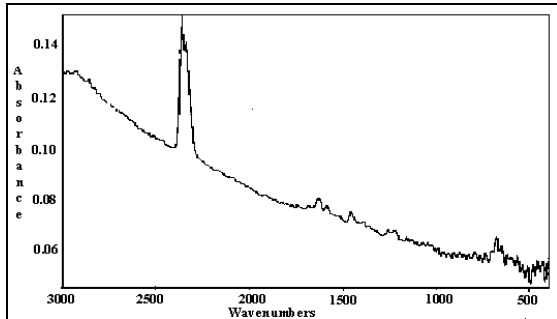
Tablo 2. Ürünlerin Miktarı ve Erime Noktaları

Deney No	Ürün Miktarı (g)	Erime Noktası (°C)
1	1,9	186
2	6,1	186
3	6,9	192

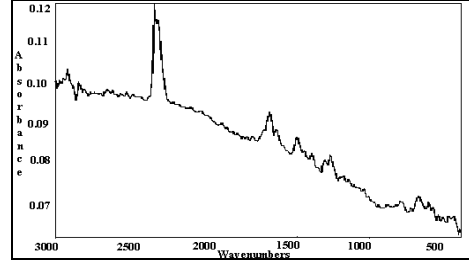
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Ürünler elde edildikten sonra öncelikle erime noktalarına bakıldı. Elde edilen katının tamamının söz konusu erime sıcaklığına erişildiğinde eridiği görüldü. Bu gözlem katının tamamının aynı maddeden oluştuğunu göstermekteydi. Ancak katı içindeki safsızlıklardan kaynaklanan erime noktasındaki farklılık büyük boyutta olmayacağı için göz ile tespiti mümkün olmayabilir. Bu yönüyle yalnız erime noktasının tayini saflığın değerlendirilmesi açısından yeterli görülmedi.

Saflığın belirlenmesinde erime noktasının yanında destekleyici olarak IR spektrumundan da yararlanıldı. Saf kinizarin ve deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin spektrumları alındı. Bu spektrumlarda hangi fonksiyonel grupların hangi bölgede pik vereceği literatürden bilinmektedir (Chipo. Chem.). Örnek olarak benzen halkası içindeki C = C gruplarının 1600 cm^{-1} 'de pik verdiği bilinir. Bu bilgiler ışığında alınan spektrumlar yorumlanabilir. Ancak daha pratik olması yönüyle saf kinizarin ile ürün spektrumlarının karşılaştırılması yoluna gidildi. Şekil 1'de verilen saf madde ile örnek olarak Şekil 2'de birisi verilen ürün spektrumları karşılaştırıldı. Bu karşılaştırma sonunda piklerin aynı bölgede ve benzer şekilde olduğu görüldü ki bu durum saflığın yüksek olduğunun işaretiydi.



Şekil 1. Saf kinizarinin IR spektrumu



Şekil 2. Üçüncü deneyden elde edilen ürünün IR spektrumu

Kinizarin eldesi işleminin sıcaklık optimizasyonu amacı ile çalışılan üç farklı sıcaklıkta elde edilen verilere göre sıcaklık arttıkça ürün miktarının arttığı gözlenmiştir. Yani en yüksek verime 250 °C 'de tamamlanan deneyde erişilmiştir. Bu sonuçlar ışığında daha yüksek sıcaklık şartlarının gerektiği düşünülebilir. Ancak sanayide kullanılan bir metot olması yönüyle daha yüksek sıcaklıklar çalışılmadı. Üçüncü deneyde belirlenen erime noktası diğerlerinden kısmen farklıdır. Ancak literatürde de kinizarinin erime noktası için belli bir değer verilmemekte, bir sıcaklık aralığından söz edilmektedir (Othmer, 1978).

Sonuç olarak; kullanılan ekipman, hammadde, elde işlemi için gerekli süre ve benzer faktörler gözönüne alındığında bu yöntemin sanayide kullanım için uygun bir yöntem olduğu söylenebilir.

5. KAYNAKLAR

- Confrancesco, A. J. 1982. Anthraquinone Dyes, General Anilin & Film Corporation, New York.
- Erdik, E. ve Ark., 1978. Denel Organik Kimya, A. Ü. Fen Fakültesi Organik Kimya Araştırma Enstitüsü Yayınları, Ankara.
- <http://chipo.chem.uic.edu/web1/ocol/spec/IR.htm>.
- Othmer, K. 1978. Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York.
- Özcan, Y. Ulusoy, E. 1978. Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Özgirgin, M. 1986. Boyarmadde Kimyası, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul.
- Schmitz, R. 1983. Process for the Preparation of Quinizarine, United States Patent, 4387054.
- Shrader, M. O. 1956. Production of Quinizarine, United States Patent, 2752364.
- Venkataraman, K. 1952. The Chemistry of Synthetic Dyes, Volume 2, Academic Press, New York.