



خالص سازی آنتراسن موجود در قطران زغال سنگ اصفهان و تبدیل آن به آنتراکینون به عنوان پایه رنگزاهای آنتراکینونی

سعیده یحیایی^{۱*}، سید محمود ابراهیمی زنوز^۲

۱- مربی، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد میانه، آذربایجان شرقی، ایران، صندوق پستی: ۲۲۲۷۲۹۰

۲- کارشناس ارشد، مرکز تحقیقات سوخت هسته‌ای، شرکت تولیدات الیازی نوین، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۱۴۶۵/۱۵۸۹

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷، ۴، ۳۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۷، ۹، ۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۷، ۹، ۳۰

در این کار تحقیقاتی، آنتراکینون با خلوص بسیار بالا از آنتراسن ضایعاتی شرکت پالایش قطران زغال سنگ تولید شده است که اساس رنگزاهای نساجی با پایه آنتراکینونی می‌باشد. تولید این ماده ارزشمند هنوز در ایران انجام نشده است و با وجود صنعت فرش و نساجی ایران نیاز مبرمی برای تولید آن احساس می‌شود. در این کار تحقیقاتی، کلیه روش‌های منتهی به آنتراکینون مورد بررسی قرار گرفته است که با مطالعه شرایط موجود در ایران و مقرون به صرفه بودن هر روش، این نتیجه اخذ گردید که بهترین روش، استفاده از آنتراسن به عنوان ماده اولیه بود که باید بعد از خالص‌سازی با استفاده از تری‌اکسید کروم به عنوان اکسید کننده به آنتراکینون اکسید گردد. در نهایت سعی گردید آنتراکینون محصول با خلوص بالا تهیه گردد. همچنین آنتراسن با خلوص بالا به عنوان یک ماده حد واسط ارزشمند نیز در این کار تحقیقاتی از آنتراسن با خلوص حدود ۴۰٪ به عنوان ماده اولیه به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: آنتراسن، قطران، آنتراکینون، اکسایش، تری‌اکسید کروم، رنگزا.

A Process for Recovering of Anthracene from Tar of Isfahan Coal Tar Co. and Conversion to Anthraquinone as a Base for Anthraquinone Dyes

S. Yahyaei^{1*}, S. M. Ebrahimiznooz²

¹ Department of Chemistry, Islamic Azad University, Myianeh Branch, P.O.Box: 2227290, East Azarbayjan, Iran

² Esfahan Nuclear Technology Center, Advanced Alloy Products Co., P.O.Box: 81465/1589, Esfahan, Iran

This study illustrates the production of high-pure anthraquinone from crude anthracene that is used as the base of anthraquinone dyes. This valuable product has not been produced in Iran, and as a result of presence of carpet and textile industries in this country, it would be necessary to make such a product. In this research all anthraquinone production methods, which include the production anthraquinone was studied. It is concluded that the best method is the use of anthracene as raw material, which after purification, should be oxidized by chromium trioxide to anthraquinone. Finally, the production of anthraquinone with high purity was tried. Also high-pure anthracene was produced as a valuable intermediate product from anthracene with the purity about %40. J. Color Sci. Tech. 2(2008). 191-198. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Key words: Anthracene, Tars, Anthraquinone, Oxidation, Chromium trioxide, Dye.

۱- مقدمه

سنتز آلزارین از آنتراسن توسط گراث و لایبرمن و ارتباط جداناپذیر آنتراسن، آنتراکینون و آلزارین باعث گردید تا سنتز و مطالعه خصوصیات و مشتقات آنتراکینون اهمیت بسزایی پیدا نماید. از سویی، رنگزاهای آنتراکینونی دیگری نیز شناخته شدند و یک محدوده رنگزا به نام رنگزاهای پایه آنتراکینونی دسته‌بندی شدند. گسترده‌تر شدن روزافزون کاربردهای آنتراکینون اهمیت سنتز آنتراکینون و مطالعات روی آن را پررنگ‌تر نمود. اما در ایران با وجود اینکه صنعت فرش و نساجی یکی از صنایع مهم به شمار می‌رود، متأسفانه هنوز قدم جدی در این راستا برداشته نشده است و همه رنگزاهای نساجی آنتراکینونی وارداتی می‌باشند.

آنتراکینون در طبیعت یافت نمی‌شود، اما توسط لورنت از اکسیداسیون آنتراسن با اسید نیتریک به دست آمد [۱]. آنتراکینون یکی از باارزشترین واسطه‌ها در ساخت رنگزاهای آنتراکینون‌ها شامل گروهی از رنگزاهای با خاصیت ثابت بالا نسبت به سایر گروه‌های رنگی می‌باشند [۲].

روش‌های مختلف سنتز آنتراکینون به شرح ذیل می‌باشند:

اکسیداسیون آنتراسن: آنتراسن در قطران زغال سنگ به مقدار ۸٪ یافت می‌شود. مشکل اصلی در به دست آوردن آنتراسن به صورت عملی و خالص‌سازی آن از ناخالصی‌هایی مانند کربازول، فنانترن، اسفتن، اکریدین و غیره است. بسیاری از فرآیندها برای خالص‌سازی آنتراسن، عملی شده‌اند که معمولاً، از تقطیر قطران زغال سنگ و به دنبال آن تبلور مجدد با حلال‌هایی مانند پیریدین نشأت گرفته‌اند. از تقطیر پیوسته قطران، آنتراسن را در برش ۳۶۰-۳۰۰ °C روغن آنتراسن (I) حاصل می‌شود. این روغن حدود ۲۰٪ از قطران خام و تقریباً شامل ۷٪ آنتراسن است. تا ۳۰-۲۰ °C سرد شده و سپس سانتریفیوژ می‌شود. حدود ۱۵-۱۰٪ از روغن آنتراسن (I) خام به صورت مواد کریستالی زرد-سبز با آنتراسن حدود ۳۵-۲۰٪ پس‌مانده آنتراسن به دست می‌آید. این پس‌مانده‌ها تقریباً شامل ۵۰-۴۰٪ فنانترن و ۲۰-۱۲٪ کربازول است که برای به دست آوردن محصول شامل ۵۰-۴۵٪ آنتراسن (آنتراسن چهل) تبلور و یا تقطیر می‌شود. سپس آنتراسن خام توسط تبلور مجدد با حلال‌های انتخابی و تقطیر، خالص می‌شود.

روش‌های مختلف خالص‌سازی صنعتی آنتراسن عبارتند از:

- ۱- استفاده از یک کتون، مانند استون به عنوان حلال که کربازول و فنانترن را در خود حل می‌کند و از محلول آنتراسن جدا می‌نماید [۳].
- ۲- روش کریستالیزاسیون مذاب که آنتراسن خالص و کربازول خالص از آنتراسن خام استحصال می‌گردد [۴].
- ۳- استفاده از روش استخراج حلالی و استفاده از حلال مخلوط بنزن - متانول که محصول آن آنتراسن ۹۰٪ می‌باشد [۵].
- ۴- روش تبلور مجدد ضد حلالی گازی پیشنهاد گردیده که آنتراسن

توسط این روش از آنتراسن خام جدا می‌گردد [۶].

دی کرومات، اسید نیتریک، اکسیژن مولکولی، کلر و ازن می‌توانند آنتراسن را به آنتراکینون تبدیل کنند. از این اکسیدکننده‌ها تنها فرآیند دی کرومات از لحاظ صنعتی اهمیت زیادی دارد و مزیت این روش در این است که آنتراسن بیشتر از سایر ناخالصی‌ها اکسید می‌شود، بنابراین، تنها لازم است مقدار اسید کرومیک محاسبه شده افزوده شود.

چند فرآیند دیگر برای اکسیداسیون آنتراسن به آنتراکینون عبارتند از:

- اکسیداسیون با کلرات پتاسیم در حضور یک نخ نمک اسمیم

- اکسیداسیون با کلرات سدیم / نیترات سدیم در حضور مقدار

زیادی از بلورهای گداخته منیزیم کلرید

- اکسیداسیون الکترولیتی آنتراسن

- از لحاظ کمی، اکسیداسیون با سوسپانسیون اسید سولفوریک

۲۰٪ با مقدار کمی سولفات سرب به عنوان یک کاتالیزور کاربرد

رایجی دارد که تقریباً ۱۰٪ انجام می‌شود.

- اکسیداسیون کاتالیزی، که با عبور دادن هوای داغ از آنتراسن در

حضور کاتالیزور (مانند وانادیوم، اکسید آن، یا وانادات فلزی ترکیب

شده با نمک‌های سایر فلزات) در ۴۵۰-۳۵۰ °C، آنتراکینون با درجه

خلوص متفاوتی حاصل می‌شود.

واکنش فریدل - کرافتس: بهترین روش سنتز آنتراکینون در

آمریکا، واکنش انیدرید فتالیک با بنزن در حضور کلرید آلومینیوم و

تولید ارتو - بنزوئیل بنزوئیک اسید و به دنبال آن، حلقوی شدن توسط

اسید می‌باشد [۷،۸].

در روش آسیاب کردن واکنشگرها، انیدرید فتالیک، بنزن و

آلومینیوم کلرید در نسبت‌های مولکولی ۱:۲:۱، روی یک آهن افقی به

راکتور نوع آسیابی منتقل می‌شوند [۹].

تبدیل نفتالن به آنتراکینون: اکسیداسیون کاتالیزی نفتالن در فاز

گازی، آنتراکینون را به همراه نفتاکینون و انیدرید فتالیک تولید

می‌کند. سپس توسط تقطیر، محصولات جانبی خارج می‌گردند [۱۰].

در این طرح از آنتراسن خام به عنوان ماده اولیه بهره گرفته شده

است. آنتراسن موجود در قطران زغال سنگ در پالایشگاه قطران

زغال سنگ واقع در شهر اصفهان از ۷-۶٪ به میزان ۴۵٪ تغلیظ

می‌گردد. مابقی آنتراسن خام به طور عمده کربازول و فنانترن است.

سایر ترکیبات آروماتیک به صورت ناخالصی اندک موجود می‌باشند.

نمونه آنالیز این محصول در جدول ۱ آمده است. در حال حاضر این

محصول در انبار نگهداری می‌شود و هیچ استفاده صنعتی از آن

نمی‌شود. این ترکیب به عنوان ماده اولیه طرح محسوب می‌شود. برای

تهیه آنتراکینون از آنتراسن ناخالص دو روش پیش‌بینی می‌شد. یکی

اکسایش مستقیم آنتراسن ناخالص به آنتراکینون و سپس خالص‌سازی

محصول و روش دیگر، خالص‌سازی آنتراسن ناخالص و سپس

نام مند: فرم نتایج آزمایشهای کروماتوگرافی		نام مند: FO-QC-031						
شماره:		شماره:						
تاریخ:		تاریخ:						
شرکت پالایش قطران ذغالسنگ		شرکت پالایش قطران ذغالسنگ						
به واحد:								
احتراما نتیجه کروماتوگرافی درخواستی به شماره به شرح ذیل اعلام میگردد.								
نام نمونه: AP محل نمونه گیری:		تاریخ نمونه گیری: / / ساعت:						
CP نمونه		°C						
1	Benzen	% 11	p-Cresol	% 21	2,6-DMN	% 31	Carbazol	۱۶.۱ %
2	Thiophene	% 12	m-Cresol	% 22	Acenaphthylene	% 32	Me.Anthracene	%
3	Toluene	% 13	Xylenols	% 23	Acenaphthene	۱.۱۳ %	2-Phen.Naphth.	%
4	m-Xylene	% 14	Naphthalene	% 24	Dibenzofuran	۱.۴ %	Fluoranthene	۲.۱ %
5	o-Xylene	% 15	Thionaphthene	% 25	1-Naphthol	% 35	Pyrene	۰.۹ %
6	p-Xylene	% 16	Quinoline	% 26	2-Naphthol	% 36	Chrysene	%
7	Phenol	% 17	Isoquinoline	% 27	Fluorene	۶.۶ %		%
8	Indane	% 18	2Me-naphth.	% 28	DBZ-Thiophene	% 38		%
9	Indene	% 19	1Me-naphth.	% 29	Phenanthrene	۱۷.۱ %		%
10	o-Cresol	% 20	Biphenyl	% 30	Anthracene	۴۰.۱ %		%

رئیس آزمایشگاه

شماره بزرنگری: 0.0

نتیجه خوبی حاصل نگردید. در نهایت آنتراسن خالص مورد استفاده قرار گرفت و نتایج بسیار خوبی مشاهده گردید. در تولید بسیاری از مواد شیمیایی، خالص سازی اهمیت بیشتری نسبت به سایر مراحل دارد. زیرا خلوص، علاوه بر خواص فیزیکی محصول، بر ارزش ریالی آن نیز تأثیر بسزایی دارد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

به غیر از استون، تولوئن و استیک اسید، کلیه مواد شیمیایی آزمایشگاهی مصرف شده از مواد تولیدی شرکت مرک با درجه خلوص مخصوص سنتزی استفاده گردید. طیف‌های FT-IR از طریق دستگاه ساخت شرکت Nicolet با مشخصات Magna-IR 550 و طیف‌های NMR از طریق دستگاه ساخت شرکت Bruker AG با مشخصات Ultrashield 400 MHz/54nm گرفته شد.

اکسیداسیون آن به آنتراکینون بود. از آنجایی که کربازول و فنانترن ناخالصی‌های عمده موجود در آنتراسن اولیه بوده و مستعد اکسایش می‌باشند و در مقالات مختلف به آن اشاره گردیده است [۱۱]، از نظر اقتصادی روش اول مقرون به صرفه نیست. زیرا ماده اکسیدکننده زیادی در اثر اکسایش کربازول و فنانترن تلف می‌شود و همچنین جداسازی نهایی مشکل می‌گردد و رساندن به خلوص مورد نظر آنتراکینون مشکل تر می‌گردد. بنابراین، روش دوم انتخاب گردید که نخست آنتراسن ناخالص، خالص سازی گردد و سپس آنتراسن خالص اکسید شود. در این طرح از هر دو روش استفاده گردید ولی بعد از اکسایش آنتراسن ناخالص، محصولی که به دست آمد بسیار ناخالص بود و بنابراین، در همین مرحله متوقف گردید. اکسایش با تری اکسید کروم و اکسایش با دی کرومات سدیم در این طرح به صورت عملی انجام گردید که اکسایش با تری اکسید کروم مورد توجه بیشتری واقع گردید. نخست اکسایش روی آنتراسن مرک خالص انجام شد تا از نحوه کار، تغییر رنگ‌ها و سایر تغییرات موجود اطلاعات تجربی به دست آید. سپس آنتراسن خام به طور مستقیم اکسید شد که

۲-۲- روش کار

جواب نداد.

روش ۳: اکسایش آنتراسن بلوری توسط روش دی کرومات سدیم: ۵ گرم از آنتراسن بلوری به همراه ۵۰ میلی لیتر اسید استیک گلاسیال به بالون ۵۰۰ میلی لیتر منتقل گردید و تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. در یک ارلن مایر ۱۳ گرم دی کرومات سدیم، آب مقطر و ۵ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ افزوده شد تا به صورت محلول درآید. این محلول به آرامی از طریق قیف جدا کننده از بالای کندانسور روی محتویات بالون واکنش اضافه گردید. سپس ۳۵ میلی لیتر اسید استیک گلاسیال دیگر نیز افزوده شد و محلول بعد از افزایش همه مواد به مدت ۱۵ دقیقه جوشید. سپس بالون خنک گردید تا جامد آنتراکینون رسوب دهد. رسوبات صاف گردید و با ۲۰ میلی لیتر محلول اسید استیک ۷۰٪ و سپس با آب خنک شستشو داده شد. و طبق مرحله خالص سازی آنتراکینون خالص سازی گردید. مقدار محصول ۴٫۹۵ گرم بود که نقطه ذوب آن 285.7°C بود.

روش ۴: عملیات مشابه روش انجام شده در روش ۱ انجام گردید. محصول خالص سازی گردید که در نهایت بلورهای زرد رنگ با ظاهری سوزنی شکل نمایان گردید و از طریق نقطه ذوب شناسایی شد که آنتراکینون حاصل شده در 285.6°C ذوب گردید. میزان محصول ۰٫۹۸ گرم بود.

برای خالص سازی آنتراکینون، ۵ گرم آنتراکینون خام به همراه ۰٫۲۵ گرم سود جامد پودر شده در یک بالون ریخته شد. سپس در 300°C به مدت یک ساعت به خوبی هم زده شد و بعد از آن تا دمای محیط خنک گردید. ۱ گرم از محصول به دست آمده به مدت یک ساعت تصعید گردید. آنتراکینون به صورت بلورهای زرد رنگ حاصل گردید.

دلیل خالص سازی نهایی آنتراکینون این بود که نقطه ذوب مناسبی ارائه نکرد و به جای ذوب شدن در محدوده $287-280^{\circ}\text{C}$ ، در $230-220^{\circ}\text{C}$ سیاه شد و در یک نقطه خاص ذوب نشد. لذا انجام مرحله خالص سازی آنتراکینون الزامی است.

۳- نتایج تجربی و بحث

همانطور که در بخش مقدمه اشاره شد، روش های مختلفی برای اکسایش آنتراسن وجود دارد که از بین آنها استفاده از تری اکسید کروم مورد توجه واقع گردید زیرا با مواد اولیه ارزان قیمت و بازده بالا قابل انجام بود. جهت انجام این روش نخست از آنتراسن خالص که ساخت شرکت مرک آلمان بود، استفاده گردید تا بتوان نتایج حاصل از آن را با اکسایش آنتراسن خالص سازی شده محصول شرکت قطران مقایسه نمود. سپس، این کار برای آنتراسن استخراج شده از نمونه شرکت قطران نیز انجام شد. نتایج نشان دادند در هر دو بخش آنتراکینون تولید شده به صورت خام بود و نیاز به خالص سازی داشت. این خالص سازی در دو مرحله انجام گردید. در مرحله اول توسط اسید

برای خالص سازی آنتراسن، ۵ گرم از آنتراسن ناخالص جامد به داخل بالون ۵۰ میلی لیتر دو دهانه با شرایط رفلاکس ریخته شد. محتوای بالون تحت اتمسفر گاز بی اثر نیتروژن قرار گرفت. سپس دما به آرامی تا 100°C بالا برده شد تا به حالت ذوب در آید. ۵ میلی لیتر استون داخل یک قیف جدا کننده ریخته شد و از بالای مبرد به آرامی به بالون اضافه گردید. محلول در حین این عملیات هم زده شد و سپس اجازه داده شد تا خنک گردد. سپس داخل حمام آب یخ گذاشته و ۱۰ میلی لیتر اسید استیک روی آن افزوده شد. محتویات بالون به داخل بشری منتقل گردید و روی هیتر گذاشته شد تا به دمای جوش برسد، در نهایت عمل نوبلور در حلال N_2N - دی متیل استامید انجام شد و بلورهای آنتراسن پدیدار گردید.

بلورها صاف شده و دو بار با آب مقطر شستشو داده شد. شستشو به اندازه های ادامه داشت تا دیگر رنگ محلول شستشو بی رنگ گردد. وزن آنتراسن به دست آمده خالص ۱۰٫۲۱۶ گرم بود که بعد از خشک شدن توزین گردید و از طریق نقطه ذوب شناسایی گردید. نقطه ذوب پایین آن 215.8°C و نقطه ذوب بالای آن 216.7°C اندازه گیری شد که نشان می دهد دارای خلوص بالایی است.

برای اکسیداسیون آنتراسن به آنتراکینون، از روش های مختلفی استفاده شد:

روش ۱. اکسایش آنتراسن مرک توسط روش تری اکسید کروم: ۱۲ میلی لیتر اسید استیک گلاسیال داخل یک بالون ۵۰ میلی لیتری ریخته و داخل حمام روغن قرار داده شد و رفلاکس گردید. در حین جوشیدن، یک گرم آنتراسن به آن افزوده شد و آن قدر هم زده شد تا کاملاً حل گردد. ۲ گرم از تری اکسید کروم در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل شد و به داخل قیف جدا کننده ۵۰ میلی لیتر منتقل گردید و از بالای کندانسور به آرامی داخل بالون اضافه شد (مدت زمان اضافه کردن یک ساعت طول کشید). سپس اجازه داده شد تا محلول به مدت ۱۵ دقیقه بجوشد و بعد محلول خنک گردید. محتویات بالون به ۵۰ میلی لیتر آب مقطر خنک داخل یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل گردید. آنتراکینون خام به صورت رسوب های زرد رنگ حاصل شدند که توسط قیف بوختر صاف و اجازه داده شد تا بخش عمده آب محصول گرفته شود. با مقداری آب جوش و محلول رقیق هیدروکسید سدیم شستشو داده و سپس با آب سرد شسته شد. عملیات شستشوی محصول روی کاغذ صافی آن قدر ادامه یافت تا محلول زیر صافی رنگی نباشد. سپس از طریق خالص سازی آنتراکینون که در مرحله بعدی توضیح داده شده است. بلورهای زرد به دست آمد. نقطه ذوب محصول 285.7°C و مقدار آن ۱٫۰۸ گرم بود.

روش ۲: اکسایش آنتراسن خام توسط روش تری اکسید کروم:

روش ۱ برای آنتراسن خام نیز انجام گردید ولی به دلیل وجود ناخالصی های بسیار زیاد امکان انجام ادامه واکنش نبود و واکنش

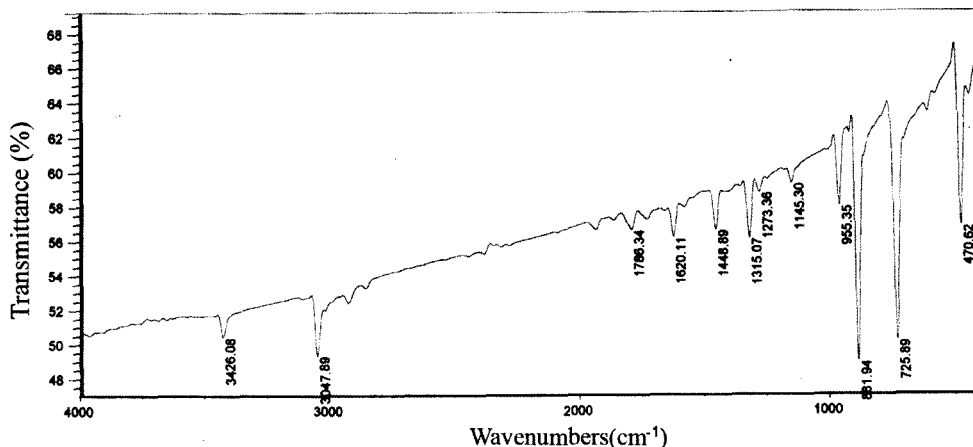
نقطه ذوب با محدوده نمونه خالص که در مراجع ثبت شده نمونه حاصل بسیار خالص ارزیابی گردید. بازده واکنش نیز نسبتاً خوب است (۶۵٪). از آنجایی که در صنعت، آنتراسن موجود در محلول نوبلور شده نیز از طریق بازگشت و سیرکوله شدن حلال دوباره قابل بازیابی است، عملاً بازده بیشتری حاصل خواهد شد. سپس از محصول طیف NMR و FT-IR گرفته شد. شکل ۱ مربوط به آنتراسن حاصل می‌باشد که کاملاً با طیف FT-IR آنتراسن خالص همخوانی داشت. شکل ۲ نیز مربوط به NMR آنتراسن خالص سازی شده می‌باشد که کاملاً تأیید کننده آنتراسن بسیار خالص است و با طیف NMR آنتراسن خالص مطابقت می‌کند.

مرحله بعدی در این طرح، سنتز آنتراکینون از آنتراسن بود. در این طرح از بین روش‌های مختلف اکسایش آنتراسن به آنتراکینون از دو روش استفاده گردید که دلیل آن در دسترس بودن مواد اولیه و صرفه اقتصادی آن در ایران می‌باشد. روش اول استفاده از تری اکسید کروم به عنوان اکسید کننده بود. انجام این واکنش توسط گراتب و لیبرمن پیشنهاد گردید. روش دیگر انجام شده روش دی کرومات سدیم بود.

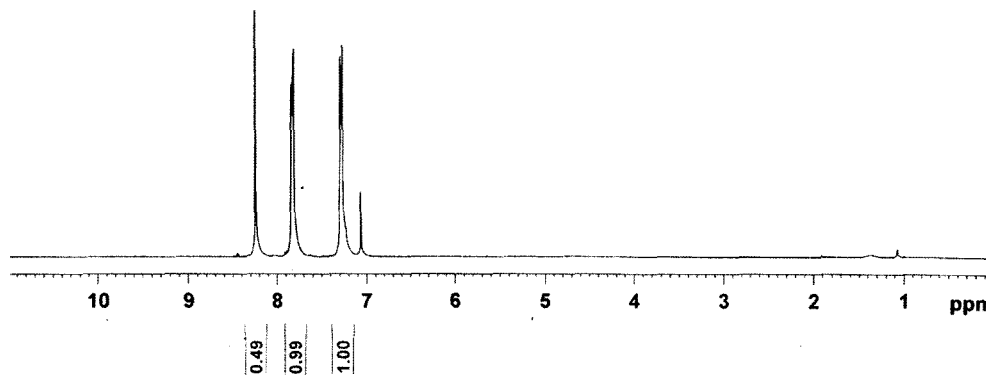
استیک نوبلور گردید، بررسی‌ها نشان داد که آنتراکینون به دست آمده از نوبلور کردن محصول ناخالص در اسید استیک نیاز به خالص سازی بیشتر دارد، لذا از روش تصعید استفاده گردید و بعد از تصعید مشخص گردید که خالص سازی به صورت کامل انجام گردیده است.

در نگاه اول یک روش دیگر نیز به ذهن می‌رسید و آن اکسایش مستقیم آنتراسن خام به آنتراکینون بود. این ذهنیت در عمل به صورت آزمایشگاهی انجام گردید و اکسایش آنتراسن خام (۴۰٪) شرکت پالایش قطران با تری اکسید کروم انجام گردید ولی به دلیل وجود ناخالصی‌های زیاد در آنتراکینون حاصل و مشکل بودن خالص سازی آن، این روش در همین مرحله متوقف گردید و روش خالص سازی آنتراسن و سپس اکسایش آن مورد توجه قرار گرفت.

خالص سازی آنتراسن ۴۰٪ به آنتراسن با خلوص بالا مرحله مهمی بود و مواد مصرفی آن نیتروژن، استون و اسید استیک بودند و لذا به نظر می‌رسد از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد. آنتراسن خالص تهیه شده نخست از طریق نقطه ذوب شناسایی گردید که با توجه به نمودار نمایش داده شده توسط دستگاه نقطه ذوب و مطابقت عدد



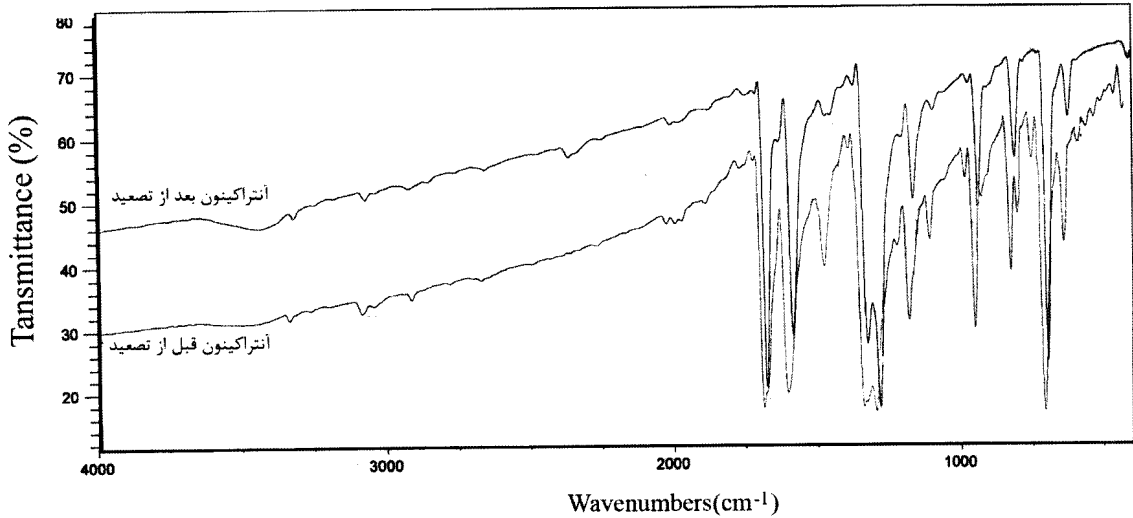
شکل ۱: طیف FT-IR آنتراسن خالص سازی شده به دست آمده از نمونه خالص قطران.



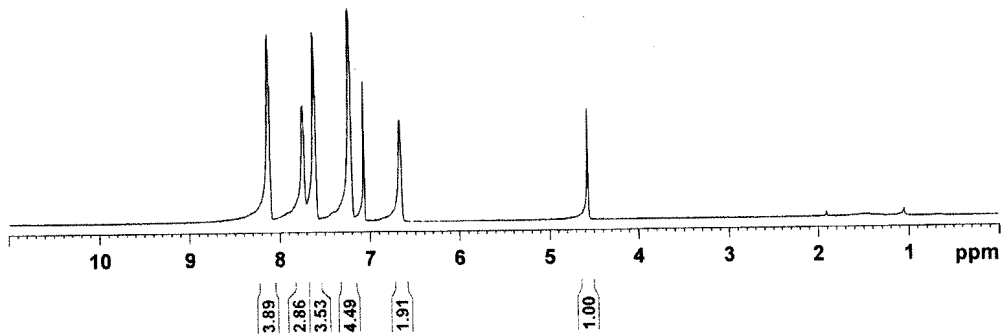
شکل ۲: طیف NMR آنتراسن خالص سازی شده بدست آمده از نمونه خالص قطران در حلال CDCl₃.

خالص‌سازی، نقطه ذوب مورد انتظار حاصل شد. جهت اطمینان از خلوص محصول، نمونه خالص‌سازی شده طیف‌گیری شد. شکل ۳ طیف FT-IR و شکل ۵ طیف NMR آنتراکینون خالص می‌باشند که در مقایسه با طیف‌های FT-IR و NMR آنتراکینون ناخالص نتایج بهتری به دست آمده است.

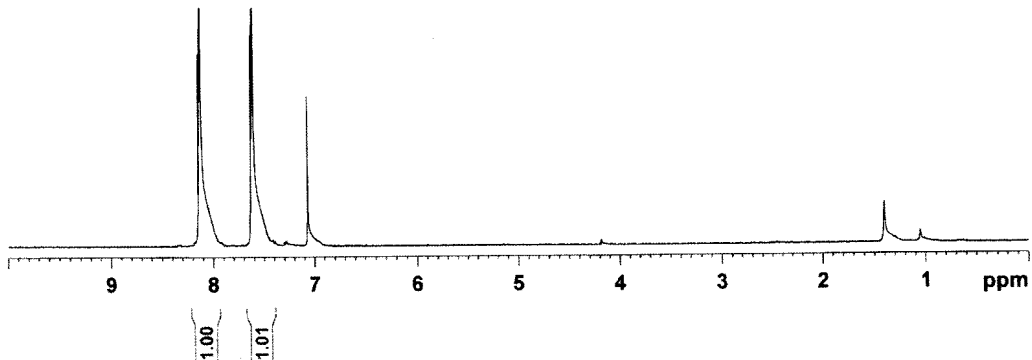
از هر دو واکنش، آنتراکینون خام بدست آمد که نیاز به خالص‌سازی داشت. لذا نخست در اسید استیک نوبلور گردید و نقطه ذوب آن گرفته شد و معلوم شد که محصول به دست آمده خالص نیست. برای اطمینان بیشتر از این موضوع از نمونه طیف‌گیری شد. طیف‌های FT-IR و NMR آنتراکینون (شکل‌های ۳ و ۴) ناخالص بودن آن را ثابت کردند. لذا برای خالص‌سازی از روش تصعید استفاده شد. بعد از



شکل ۳: طیف FT-IR آنتراکینون قبل و بعد از تصعید.



شکل ۴: طیف NMR آنتراکینون ناخالص (قبل از تصعید).



شکل ۵: طیف NMR آنتراکینون خالص (بعد از تصعید) در حلال CDCl₃.

مرحله ۳- خالص سازی آنتراکینون: بلورهای آنتراکینون با پودر هیدروکسید سدیم داخل راکتور ریخته شوند و دما به 300°C رسانیده شود و مخلوط به خوبی هم زده شود. سپس خنک شده و به یک محفظه تصعید منتقل گردد و توسط کوره حرارت داده شود تا تصعید انجام گیرد. روی کندانسور تصعید بلورهای سوزنی آنتراکینون بسیار خالص جمع آوری می گردد که باید تراشیده شده و بسته بندی کردند.

۴- نتیجه گیری

بیشترین کاربرد آنتراسن در تولید مواد رنگزا می باشد که عمده ترین آنها بر پایه آنتراکینون است که با این تبدیل محصول تولید شده ماده ای می باشد که برای تولید محدوده وسیعی از رنگها به عنوان ماده اولیه می باشد [۱۴-۱۲]. البته کاربردهای کاتالیزوری آنتراکینون نیز قابل ذکر هستند که در تولید پراکسید هیدروژن کاغذ و در سایر صنایع به عنوان کاتالیزور استفاده می گردد. با توجه به در دسترس بودن آنتراسن و همچنین سایر واکنشگرهای مورد نیاز به عنوان ماده اولیه در ایران، همین طور موفقیت آمیز بودن تولید محصول نهایی این طرح که آنتراکینون بوده و قابلیت انجام این طرح با در نظر گرفتن سهولت مراحل انجام شده در بخش صنعت، ایجاد واحد پایلوت آن ارزشمند به نظر می رسد. از بین روش های توضیح داده شده در مقاله با توجه به امکان پذیر بودن و بازده واکنش و مسائل اقتصادی این نتایج حاصل شد که از آنتراسن خام نمی توان استفاده نمود و باید خالص سازی اولیه روی آن انجام پذیرد. همچنین از اکسیدکننده تری اکسید کروم استفاده گردد تا آنتراسن به آنتراکینون تبدیل شود. در نهایت خالص سازی نهایی و خشک نمودن آنتراکینون اجتناب ناپذیر است. مزایای این طرح به صورت زیر می باشد:

۱. استفاده از آنتراسن به عنوان ماده اولیه که در ایران موجود می باشد و فعلاً استفاده خاصی از آن نمی شود.
۲. استفاده از واکنشگرهای ارزان قیمت و موجود در ایران که برای تبدیل و خالص سازی ها مورد نیاز می باشد.
۳. تولید آنتراسن خالص به عنوان ماده واسطه طرح که در صورت لزوم می تواند صادر گردد و ارزآوری داشته باشد.
۴. استفاده از روش هایی که بتوان آنها را با هزینه اولیه پایین و با سهولت در صنعت شبیه سازی نمود.
۵. تولید ترکیب ارزشمند آنتراکینون که در ایران برای صنایع نساجی حیاتی می باشد.
۶. استفاده از شرایط ساده دمایی و فشاری.
۷. قابلیت سیرکوله ای بودن واکنش ها در صنعت برای ایجاد کمترین آلودگی محیط زیست.

مراحل زیر برای انجام تولید نیمه صنعتی و ایجاد بخش پایلوت تولید این ترکیب ارزشمند پیشنهاد می گردد:

مرحله ۱- خالص سازی آنتراسن: برای این مرحله یک راکتور استیل با دو لوله ورودی و یک شیر خروجی مجهز به یک هم زن به همراه موتور و گیربکس مورد نیاز است. بهتر است داخل این راکتور پوشش شیشه ای داده شود و به دلیل آتش گیر بودن مواد محتوای آن بهتر است حرارت از طریق المنتها و انرژی برق تامین گردد و چون در نهایت به خنک شدن نیاز دارد دو جداره ساخته شود که در جداره بیرونی آب خنک بتواند جریان داشته باشد. نخست آنتراسن را داخل راکتور ریخته و سپس از طریق ورود گاز نیتروژن از طریق یکی از ورودی ها هوای داخل راکتور خالی گردد. در ورودی دیگر یک کندانسور نصب گردد که با آب خنک می گردد. هم زن راکتور روشن گردد تا بخوبی محلول را هم بزند. دمای راکتور 100°C بالا برده شود. سپس از بالای کندانسور به آرامی وارد راکتور گردد. سپس آب جداره بیرونی راکتور باز شود تا محتویات راکتور را بتواند خنک نماید. بعد از خنک شدن کامل محتویات راکتور، شیر خروجی راکتور باز گردد و به داخل یک عدد سانتریفیوژ منتقل گردد تا رسوبات از محلول مایع جدا گردد. رسوبات از داخل سانتریفیوژ تراشیده شده و به راکتور برگردانده شود. روی آن اسید استیک ریخته شده و بهم زده شود. دما تا دمای جوشیدن محلول بالا برده شود و پس از حل شدن کامل جامدات سوسپانسیون شده به یک فیلتر پرس منتقل گردد. در فیلتر پرس ذرات جامدات حل نشده گرفته شود و محلول به داخل یک کریستالیزور از طریق سانتریفیوژ گرفته شود و با آب یون زدایی شده دو بار شسته شود. سپس داخل خشک کن منتقل و خشک گردد.

مرحله ۲- اکسایش آنتراسن به آنتراکینون: می توان از راکتور به کار رفته در مرحله خالص سازی آنتراسن استفاده نمود. اسید استیک گلاسیال داخل راکتور ریخته شده و روی آن مقداری آنتراسن خالص سازی شده اضافه گردد. سپس تا نقطه جوش محلول دما بالا برده شود. هم زن روشن گردد و محلول هم زده شود تا آنتراسن به صورت کامل در آن حل گردد. سپس اجازه داده شود تا محلول بمدت ۱۵ دقیقه بجوشد. آب جداره خارجی کندانسور باز شود تا محلول داخل راکتور خنک گردد. محتویات راکتور وارد یک سانتریفیوژ شد و رسوبات جدا شده در داخل سانتریفیوژ توسط آب داغ و به دنبال آن با محلول هیدروکسید سدیم رقیق شستشو داده شود. شستشو در هر مرحله تا زمانی ادامه پیدا کند که محلول بی رنگی از سانتریفیوژ خارج گردد. رسوبات داخل سانتریفیوژ تراشیده شده و دوباره به داخل راکتور بازگردانده شود و به آن اسید استیک اضافه شود و نوبلور شدن با اسید استیک مطابق روش نوبلور آنتراسن انجام گردد تا بلورهای زرد رنگ حاصل گردد.

مهندس فلاح (مدیرعامل محترم) به دلیل راهنمایی‌ها و ارائه ماده اولیه آنتراسن سپاسگزاری می‌شود. از نشر علمی و تحقیقاتی دانشگاه صنعتی اصفهان برای در اختیار قرار دادن فضای آزمایشگاهی از دانشگاه کاشان برای انجام تحلیل‌ها و اخذ طیف‌ها و همکاری صمیمانه پرسنل این دو واحد علمی قدردانی می‌گردد.

تقدیر و تشکر:

این مقاله برگرفته شده از طرح پژوهشی انجام شده در دانشگاه آزاد اسلامی واحد میانه می‌باشد لذا از این دانشگاه به دلیل حمایت مالی از این پروژه و همچنین از شرکت پالایش قطران زغال سنگ و بویژه سرکار خانم دکتر رستمی (مدیر تحقیق و توسعه) و جناب آقای

۵- مراجع

1. C. Graebe, C. Liebermann, Ueber Anthracen und Alizarin. *J. Ann. Supplementband.* 7(1870), 284-284.
2. M. Phillips, The chemistry of anthraquinone. *Chem. Rev.* 6(1929), 157-174.
3. D. T. Burkitt, N. J. Keyport. Producing anthracene from creosote. US Patent, 4313012, (1982).
4. T. Buttner, U. Knips, K. Stolzenberg, Obtaining anthracene and carbazole by melt-crystallization. US Patent, 20040068155, (2004).
5. R. Francisc, J. C. Burillo, Recovery of anthracene from coal tar by solvent extraction. *Sep. Sci. Technol.* 24(1989), 275-289.
6. Y. Liou, C. J. Chang. Separation of anthracene from crude anthracene using gas antisolvent recrystallization. *Sep. Sci. Technol.* 27(1992), 1277-1289.
7. E. Schunck, Roemerh. Ueber Metabenzbioxy-Anthrachinon und Anthraflavinsäure aus Metaoxybenzoesäure. *J. Ber.* 11 (1878), 969-969.
8. C. Friedel, J. M. Crafts, Sur une methode generale nouvelle de synthbse d'hydrocarbures, d'acetones, etc. *Compt. rend.* 84(1877), 1450-1450.
9. H. Reynoldsh, , A. Biqelowl, A study of the preparation of quinizarin. *J. Am. Chem. Soc.* 48(1926), 420-422.
10. K. Halcourt, P. Losacker, M. Martin, N. Schenk, W. Schwerdtel, Process for the preparation of anthraquinone. US Patent, 4220597, (1980).
11. Y. Shigekazu, Chromium(VI) Oxide-Catalyzed Oxidation of Arenes with Periodic Acid. *J. Sanka Hanno Toronkai Koen Yoshishu.* 33(2000), 147-150.
12. Peter Sutter, Peter Aeschlimann, Anthraquinone dyes, preparation thereof and use thereof. US Patent, 6964689, (2005).
13. Takatugu Suzuki, Satoru Ikeso, Mari Takahashi, Anthraquinone dye and inkjet recording liquid. US Patent, 7025816, (2006).
14. Kim Sang Ho, David Roderick Baxter, Method for marking hydrocarbons with substituted anthraquinones. US Patent, 6977177, (2005).