

# 还原橙 RT 合成工艺优化

田 华

(徐州工业职业技术学院, 江苏 徐州 221140)

**摘要:**以邻二氯苯为溶剂, 1,5-二(*N*-萘醌基)氨基萘醌(以下简称萘醌亚胺)为原料, 合成了还原染料还原橙 RT。优化条件为: 反应温度为 160 °C, 保温 3 h,  $n(\text{四氯化钛}): n(\text{萘醌亚胺}) = 1.8:1$ , 在此条件下, 收率达到了 82.1%, 采用红外光谱进行分析和结构表征, 目标产物的色光和相对强度符合标准要求。

**关键词:**还原染料 还原橙 RT 合成 优化

中图分类号: TQ244.6<sup>+</sup>3 文献标识码: A

还原橙 RT 是还原染料的重要品种之一, 生产和销售规模都在不断增大<sup>[1]</sup>, 年市场需求总量约 1.2 kt。我国的生产厂家主要集中在江苏<sup>[3]</sup>。开达精细化工有限公司采用传统工艺合成还原橙 RT, 即以固相进行缩合反应制得原染料粗品, 然后再经过水煮、干燥、固相闭环、离析、二次离析、氧化和酸化等步骤而得到还原橙 RT 原染料, 产率为 50%~60%。这种传统工艺的成本较高、收率低、污染重, 同时产品的环保性能较差, 不符合国家环保要求。笔者对老工艺进行优化, 以邻二氯苯为溶剂, 并对反应时间、反应温度、原料配比和溶剂进行了改进, 使收率比原工艺提高了 20% 以上, 找到了既经济又环保的工艺路线<sup>[5]</sup>。

## 1 实验部分

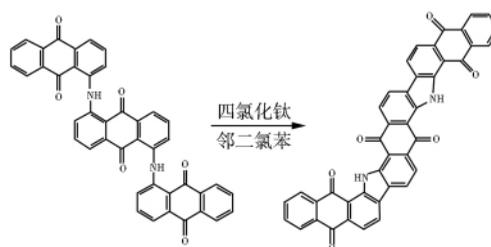
### 1.1 主要仪器及试剂

红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司。

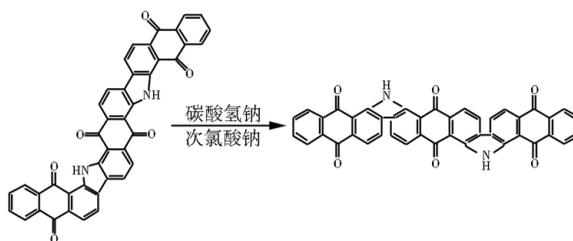
邻二氯苯, 徐州科翔化学试剂有限公司; 四氯化钛, 西陇化工股份有限公司; 扩散剂[亚甲基双(甲基萘磺酸钠), 简称 MF], 泰兴市恒源化学厂; 萘醌亚胺, 纯度  $\geq 70\%$ , 徐州开达精细化工有限公司。

### 1.2 反应机理

#### 1) 闭环



#### 2) 合成



### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 闭环物的生成

在有电动搅拌、温度计、回流冷凝管和恒压滴

收稿日期: 2012-02-16; 修改稿收到日期: 2012-11-10。

作者简介: 田华(1964-), 女, 副教授, 主要从事精细化工专业教学和科研工作。

HDPE. Flame-retardant HDPE/OMM4 composite materials also have a similar situation, and its performances are better.

**Key words:** organically modified montmorillonite; halogen-antimony flame retardant; high density polyethylene; synergistic flame retardant effect

液漏斗的 250 mL 四口烧瓶中,加入 60 mL 邻二氯苯,搅拌下加入 32 g 蒽醌亚胺,油浴加热至回流状态,滴加 12 mL 四氯化钛,当溶液变成黑色后反应 3 h 停止。蒸馏回收过量的邻二氯苯(回收率 90%左右),降温、抽滤、洗涤、干燥得暗红棕色固体 28 g,收率为 81.2%。

### 1.3.2 染料的生成

在装有搅拌器、温度计的 500 mL 三口烧瓶中依次加入水 200 mL、40 g 暗红色固体、15 g 碳酸氢钠和 50 g 次氯酸钠,水浴加热至 70 °C,反应 3 h。降温、抽滤、洗涤,烘干得到明亮的橙色粉末 39 g,收率为 96%。

### 1.3.3 染色色光和强度的测定

染色条件:染色深度为 2%;染色用 5 g 精练漂白 42 支双股纱。

染浴的配方如表 1 所示。

表 1 染浴的配方

染缸编号	1	2	3	4
标准样/g	0.095	0.100	0.105	—
试样/g	—	—	—	0.28
MF/g	—	—	—	0.3
3% 氢氧化钠/mL	20	20	20	20
85% 保险粉/mL	0.2	0.2	0.2	0.2
35% 氢氧化钠/mL	2.4	2.4	2.4	2.4
85% 保险粉/g	0.8	0.8	0.8	0.8

染色操作:称取棉纱 5.0 g(称准至 0.1 g)编号后用沸腾蒸馏水煮 10 min,备用。

按表 1 称取染料标准品和试样,分别置于已编号的染缸中,加入扩散剂(MF),研磨均匀后各加 3% 的氢氧化钠溶液和 85% 的保险粉,搅拌还原 15 min,再加预热的保险粉溶液(内含配方中规定的 35% 氢氧化钠溶液,85% 保险粉各一定数量),配成总体积 200 mL,搅均后将煮过的棉纱分别按编号入染缸,不断翻动,保持一定温度染色若干时间<sup>[2]</sup>。染色完毕,将染样取出,用冷水冲洗,然后氧化,皂煮,漂洗,吹干,整理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同因素对产物的影响

#### 2.1.1 反应时间

在  $n(\text{四氯化钛}) : n(\text{蒽醌亚胺}) = 1.8 : 1$ , 反应温度 160 °C, 邻二氯苯作溶剂条件下,考察反应时间对反应收率、色光、强度的影响<sup>[6]</sup>,结果见表 2。由表 2 可以看出:随着反应时间的变化,产物收率呈现先增加后基本保持不变的趋势,2~3 h 时反应收率增加很快,反应在 5 h 时反应收率

最高,达到了 81.6%,但反应为 3 h 的时候,加长反应时间产物收率没有明显增加,色光和强度也在 3 h 达到要求,所以最佳反应时间为 3 h。

表 2 反应时间对收率影响

序号	反应时间/h	色光	强度, %	收率, %
1	2	微红	93	76.5
2	3	近似	98	81.3
3	4	近似	99	81.5
4	5	近似	99	81.6

#### 2.1.2 反应温度

在  $n(\text{四氯化钛}) : n(\text{蒽醌亚胺}) = 1.8 : 1$ , 反应时间 3 h 条件下,分别选取不同反应温度,考察反应时间对反应收率、色光、强度的影响<sup>[8]</sup>,结果见表 3。

表 3 反应温度对收率的影响

序号	反应温度/°C	色光	强度, %	收率, %
1	140	微红	92	75.4
2	150	近似	97	81.0
3	160	近似	98	81.2
4	170	近似	98	81.9

由表 3 可以看出:反应收率随温度升高而缓慢升高,温度 160 °C 时产物收率达到最大,色光和强度也在 160 °C 达到要求,故最佳反应温度为 160 °C。

#### 2.1.3 反应物料比

为了提高产物收率,控制反应物料蒽醌亚胺、四氯化钛的配比。在回流状态,反应时间 3 h 的条件下,考察反应物料比对产物收率的影响<sup>[7]</sup>,结果见表 4。

表 4 反应物料比对收率的影响

序号	$n(\text{四氯化钛}) : n(\text{蒽醌亚胺})$	色光	强度, %	收率, %
1	1.3 : 1	微黄	91	74.4
2	1.6 : 1	微红	92	78.2
3	1.8 : 1	近似	98	81.2
4	2.0 : 1	近似	98	81.6

由表 4 可以看出:随着原料投料比的增加,反应收率呈现先升后基本保持不变化的趋势。在  $n(\text{四氯化钛}) : n(\text{蒽醌亚胺}) = 1.8 : 1$  时,产物收率达到 81.2%,色光和强度也达到要求,所以适宜的投料比为 1.8 : 1。

#### 2.1.4 溶剂用量

在  $n(\text{四氯化钛}) : n(\text{蒽醌亚胺}) = 1.8 : 1$ , 反应温度为回流温度,在反应时间为 3 h 的条件下,考察溶剂用量对收率的影响,结果见表 5。由表 5 可见:实验选取  $n(\text{邻二氯苯}) : n(\text{蒽醌亚胺}) = 13 : 1$  为宜。

表5 反应溶剂对收率的影响

序号	$n(\text{邻二氯苯}) : n(\text{蒽醌亚胺})$	色光	强度	收率, %
1	11 : 1	微黄	93	76.4
2	12 : 1	微红	95	78.2
3	13 : 1	近似	99	81.2
4	14 : 1	近似	99	81.4

## 2.2 目标产物分析

产物红外光谱见如图1。

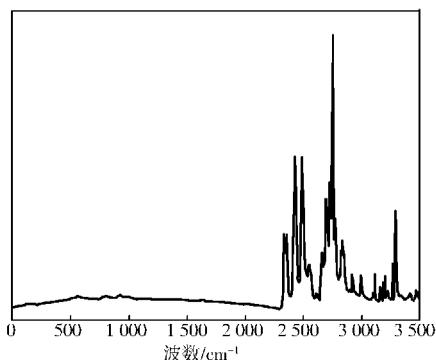


图1 还原橙 RT 红外光谱

图1中,  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 1 570, 1 508 处吸收峰表明该化合物的结构中含有苯环骨架; 705 处吸收峰说明苯环上的氢原子, 从而可证实化合物结构中含有 1,2-二取代苯环; 1 253, 1 274 处吸收峰证明结构中含有芳香族胺; 1 669, 1 649 处吸收峰证明结构含有芳酮; 1 170 处吸收峰证明含有  $-\text{NH}-$ 。由此, 初步证实了该化合物的结构即为 RT<sup>[9]</sup>。

## 3 结论

a. 以蒽醌亚胺经过闭环、氧化等步骤合成了

还原橙 RT。实验结果表明: 以邻二氯苯为溶剂,  $n(\text{四氯化钛}) : n(\text{蒽醌亚胺}) = 1.8 : 1$ , 在 160 °C (回流状态) 的条件下反应 3 h, 产物收率可达到 81.2%。合成的还原橙 RT 目标化合物, 按照国家标准进行浸染实验, 结果在此条件下色光与标准试样最为接近, 染色强度较好。

b. 改进工艺比原有工艺的收率提高约 20%, 色光和染色强度和原有工艺相近, 并已用于工业化<sup>[4]</sup>。

## 参考文献

- [1] 赵维绳, 陈彬, 汪维凤. 还原染料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993: 1-2.
- [2] 刘德驹, 张伟, 张艳. 还原染料 PLA 纤维织物染色性能初探[J]. 染料工业, 2009(8): 24-27
- [3] 张博, 吴桐, 赵富华. 天然染料的研究现状及其发展趋势[J]. 西部皮革, 2010(5): 19-22.
- [4] 余雁. 工业印染废水处理技术的探讨[J]. 沿海企业与科技, 2009(5): 34-37.
- [5] 项德芝, 邵颖, 尚庆合, 等. 环保型还原染料[J]. 印染, 2007(19): 34-36.
- [6] 屈新奇, 樊增禄, 张文强. Fe(II)-酒石酸棉织物还原染料间接电化学染色[J]. 印染, 2009(17): 10-12.
- [7] 卢寅, 樊增禄, 冯玉军. 还原橄榄绿 B 的间接电化学还原染色印染[J]. 印染, 2010(16): 9-12.
- [8] 孟春丽. 改性棉织物染色工艺的研究[J]. 印染, 2006(5): 9-13.
- [9] 徐园园, 卑圣金, 蔡再生. 还原染料的防红外线性能研究[J]. 针织工业, 2009(8): 57-60.

# SYNTHESIS OPTIMIZATION OF THE VAT ORANGE RT

Tian Hua

(Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, Jiangsu, China)

**Abstract:** 1,5-Diamino(*N*-anthraquinonyl)-anthraquinone (hereinafter referred to as anthraquinone imine) was used as raw material to synthesize vat dye vat orange RT with adjacent *O*-dichlorobenzene as solvent, and the synthesis process was optimized. Optimization conditions were as follows: the reaction temperature was 160 °C, insulated for 3 hours,  $n(\text{titanium tetrachloride}) : n(\text{anthraquinone imine}) = 1.8 : 1$ . Under these conditions, the yield could reach 82.1%, which increased above 20%. The shade and relative strength of the tested target product could meet the standard. Infrared spectroscopy was used for analysis and structure characterization.

**Key words:** vat dyes; vat orange RT; synthesis; route