



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

## **Kondicionace organických pigmentů v CO<sub>2</sub>**

Eliáš, Z.

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-152851>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 22.08.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://www.nusl.cz) .

## Kondicionace organických pigmentů v CO<sub>2</sub>

Z. Eliáš, <sup>1</sup>J. Vyňuchal, <sup>2</sup>P. Krystyník, <sup>2</sup>P. Klusoň

Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 53210, Pardubice; E-mail: [elias.zd@seznam.cz](mailto:elias.zd@seznam.cz); <sup>1</sup>Synthesia, a.s., Pardubice 103, 53217 Pardubice-Semtín; tel. +420 466823351, e-mail: [Jan.Vynuchal@synthesia.cz](mailto:Jan.Vynuchal@synthesia.cz); <sup>2</sup>Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135/1, 16502 Praha-Lysolaje; e-mail: [krystynik@icpf.cas.cz](mailto:krystynik@icpf.cas.cz); [kluson@icpf.cas.cz](mailto:kluson@icpf.cas.cz).

Společnost Synthesia, a.s. je producentem široké palety produktů z oblasti organické chemie, celulózy a organických barviv a pigmentů. Právě na poslední oblast produktů je zaměřena tato práce. Nejprve by bylo vhodné vysvětlit, jak je definován pigment. Je to anorganická nebo organická, barevná, bílá nebo černá látka, která je prakticky nerozpustná v médiu, ve kterém je začleněna. Na rozdíl od barviva se vybarvování substrátu provádí ze suspenze.<sup>[1]</sup>

Právě nízká rozpustnost pigmentu napomáhá jeho stabilitě při aplikaci a naopak komplikuje jeho výrobu, při které je třeba používat velké objemy rozpouštědel. Ne vždy jsou tato rozpouštědla přátelská k životnímu prostředí a zdraví obsluhy. Jelikož se může používat až 50-ti násobek objemu pigmentu, jedná se o vážný problém.

Studie náhrady z environmentálního pohledu ne úplně vhodných rozpouštědel je ve společnosti Synthesia, a.s. řešena již od počátku 90. let minulého století. Za tu dobu byla úspěšně odstraněna nevyhovující rozpouštědla. Při výrobě reaktivních barviv byl již před lety, např. původně používaný aceton, nahrazen vodou s přidáním dispergátoru. Při výrobě diketopyrrolo-pyrrolových (DPP) pigmentů byla výroba zpočátku navržena s použitím dimethylformamidu, který je nyní nahrazen směsí voda-alkohol. Při výrobě DPP pigmentů byl také zpočátku používán N,N-dimethylacetamid, který se ale objevil v seznamu SVHC, a delší dobu již není používán. V současné době je řešena možnost náhrady nitrobenzenu a o-dichlorbenzenu za environmentálně přijatelnější rozpouštědla.

Samotnou přípravu pigmentu lze principiálně rozdělit na dva kroky. V prvním syntetickém kroku probíhá vlastní chemická reakce, při které z výchozích látek vzniká pigment. Na konci tohoto kroku je získán tzv. surový pigment. Ten po chemické stránce již plně odpovídá konečnému produktu. Liší se však svými koloristickými veličinami jako je barevná síla nebo transparence. Tyto veličiny souvisí s velikostí a morfologií částic pigmentu. Pro jejich úpravu se zavádí druhý krok přípravy pigmentu. V principu je možné se k požadovaným parametrům dostat pomocí tří různých postupů:

- mokrým mletím
- hnětením
- kondicionací

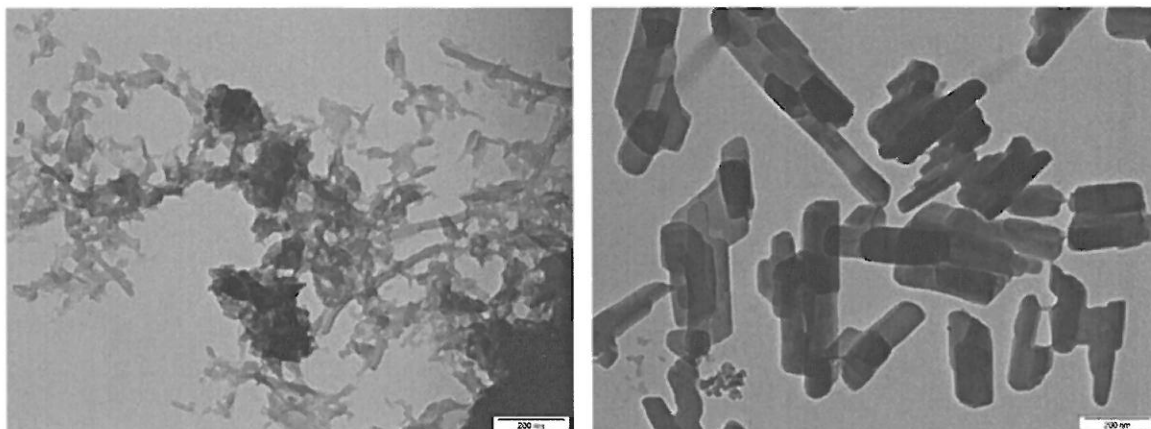
Mokrý mletí v perlovém mlýnu vyžaduje účinné chlazení, použití nosného média a trvanlivé kvalitní mlecí balotiny. Po průchodu mlýnem je nutné vzniklou suspenzi zbavit nosného média.

Hnětení rovněž využívá vhodné rozpouštědlo jako prostředí. Navíc se přidává jako přísada, např. mikronizovaná sůl, která sice pomáhá dosáhnout hnětením požadovaných parametrů, ale je potřeba ji na konci procesu třeba z produktu zase odstranit.

Poslední variantou je tzv. kondicionace. Během tohoto procesu je pigment předložen do vhodného rozpouštědla, ve kterém je zahříván na určitou teplotu (případně za tlaku). Na této teplotě setrvává řádově několik hodin. Během této doby dochází k částečnému rozpuštění částic pigmentu a opětovné obnově jejich povrchu. Výsledkem jsou částice lišící se svou velikostí a morfologií od počátečního stavu. V průběhu tohoto procesu je sníženo zastoupení

ultra-jemné frakce, která je zodpovědná za aglomerační tendence a rovněž distribuční křivka velikosti částic je zúžena.

**Obrázek 1:** Žlutý azový pigment surový před kondicionací (vlevo) a po kondicionaci (vpravo). Snímky jsou pořízeny při shodném zvětšení.



Podobně jako během výše uvedeného syntetického kroku je i v tomto případě nutno použít velké objemy rozpouštědel, které ne vždy jsou úplně přívětivá k životnímu prostředí nebo zdraví obsluhy. Nevýhodou je rovněž nutnost energeticky náročné regenerace těchto velkých objemů rozpouštědel, kterými jsou obvykle hořlavé organické látky, což ovlivňuje rovněž rizikovost provozu z pohledu požární bezpečnosti. Z tohoto důvodu je věnována velká snaha jejich možnému odstranění. Klasická poučka říká, že nejlepší rozpouštědlo je žádné rozpouštědlo. V případě kondicionace jej ale není možné z principu úplně vyloučit. Šalamounským řešením tohoto problému je využití oxidu uhličitého.

Tuto látku není třeba představovat. Je však vhodné připomenout, že při překonání poměrně snadno dosažitelných podmínek se začíná chovat jako superkritická kapalina. Aby oxid uhličitý získal tyto vlastnosti, musí být okolní podmínky v oblasti za kritickým bodem na stavovém diagramu  $\text{CO}_2$ . Kritický bod je určen teplotou 304,25 K a tlakem 7,39 MPa. Po překonání těchto parametrů  $\text{CO}_2$  vyplňuje nádobu jako expandující plyn, ale při zachování hustoty odpovídající kapalině. Superkritický  $\text{CO}_2$  je hojně využíván zejména pro extrakce jako je např. výroba bezkofeinové kávy, extrakce rostlinných silic a esenciálních olejů nebo např. „suché čištění“, při kterém nahrazuje uhlovodíková rozpouštědla nebo perchloroethylen.<sup>[2,3]</sup>

Vlastností  $\text{CO}_2$  v superkritickém stavu lze využít i pro kondicionaci. Pigment v tomto prostředí podléhá požadovaným změnám a po skončení tohoto kroku lze snížením teploty a tlaku pod kritické hodnoty převést  $\text{CO}_2$  do plynného stavu. Poté jej lze snadno odstranit a v případě použití uzavřeného systému znovu použít. Je tak zároveň získán pigment požadovaných parametrů v pevném stavu bez přítomnosti rozpouštědel, který již není třeba dále upravovat nebo sušit jako v ostatních případech.

Výhody procesu v tomto uspořádání samozřejmě nezůstaly nepovšimnuty výrobci pigmentů a již v roce 2001 si nechala firma Clariant patentovat postup pro kondicionaci v superkritickém  $\text{CO}_2$ .<sup>[4]</sup> V uvedeném patentu je popisováno použití autoklávu s plněním plynným  $\text{CO}_2$ , který je v některých případech doplněn malým množstvím vody nebo organického rozpouštědla. V tomto patentu je nejčastěji zmiňován červený monoazový pigment P.R.170, u kterého je popisována i změna krystalové fáze vlivem působení  $\text{CO}_2$ . Jen o několik dní později se objevil patent popisující stejné použití kombinace organického rozpouštědla + superkritická kapalina od společnosti Dainippon Ink & Chemicals.<sup>[5]</sup>

Na základě výše uvedených dokumentů byl navržen postup k ověření kondicionace v supekritickém CO<sub>2</sub> s využitím extrakčního přístroje používaného v Ústavu chemických procesů AV ČR, který je na obrázku 2.

**Obrázek 2:** Přístroj používaný pro pokusné extrakce/kondicionace organických pigmentů.



V levé dolní části přístroje je vidět vyhříváný prostor, ve kterém je umístěna extrakční patrona pro cca 2 g práškového pigmentu. Konstrukční řešení přístroje umožňuje provádění kondicionace v supekritickém CO<sub>2</sub> ve vsádkovém nebo průtočném režimu. V druhém případě je možné jímat odcházející plyn do libovolné kapaliny pro izolaci extraktu.

Právě průtočné uspořádání umožňuje provádět extrakční kondicionace. V tomto provedení je pigment předložen v patroně, ve které jsou neustále udržovány podmínky za kritickým bodem CO<sub>2</sub> při současném promývání plynem, který je následně absorbován do zvoleného rozpouštědla. V patroně jsou udržovány podmínky nezbytné pro kondicionaci a přitom jsou z pigmentu vymývány nečistoty.

Vybraný červený polycyklický pigment byl připraven standardním postupem zakončeným sušením při 95 °C po dobu 9 hodin. Po provedené extrakční kondicionaci byly v extraktu detekovány zbytky z reakční směsi, o kterých se předpokládalo, že byly odstraněny předchozím sušením. V případě prosté (vsádkové) kondicionace tohoto polycyklického pigmentu došlo ke změně sledovaných koloristických veličin již po působení CO<sub>2</sub> po dobu 3 h při průměrné teplotě 100 °C. K dalšímu prohloubení rozvoje koloristických parametrů žádaným směrem došlo při dvojnásobném prodloužení doby kondicionace spojené se změnou teploty. Z prvotních výsledků vyplývá, že je možné vhodným nastavením parametrů kondicionace (teplota, tlak, doba výdrže) získat provozně schůdné podmínky pro dosažení požadovaných koloristických parametrů.

Jako další modelový vzorek byl zvolen žlutý disazový pigment. V jeho případě probíhá syntéza v prostředí o-dichlorbenzenu. Toto organické rozpouštědlo je sice z pohledu syntézy výborné, ale z environmentálního pohledu již tak vhodné není. V současné době probíhá ve společnosti Synthesia, a.s. studie náhrady tohoto rozpouštědla za jiné, které by

bylo přátelštější k životnímu prostředí i zdraví obsluh. První výsledky této studie jsou již ověřovány v provozním měřítku a v blízké době se plánuje jejich zavedení do provozní praxe.

Důsledkem syntézy pigmentu v o-dichlorbenzenu je zbytkový obsah tohoto rozpouštědla ve finálním pigmentu. I když se jedná o koncentrace v řádech desetin procent, je i toto množství pro některé aplikace nepřijatelné. V současné době se toto zbytkové rozpouštědlo odstraňuje složitým několikasupňovým procesem, který zaručuje dosažení konečného objemu rozpouštědla pod stanovenou mez. Proces odstraňování rozpouštědla znamená prodloužení doby výroby a zvýšení nákladů, a proto je zde snaha přijít s elegantnějším řešením.

To by mohla představovat extrakční kondicionace. Při vhodně zvolených parametrech procesu dochází jen k malým změnám koloristických parametrů. Na druhou stranu dojde ke snížení obsahu zbytkového rozpouštědla minimálně na 1/3 původního množství již po několika hodinách. Tímto postupem lze tedy dosáhnout minimálně stejné účinnosti odstranění zbytkového rozpouštědla jako při stávajícím procesu, ale za výrazně kratší dobu bez nutnosti nákladné regenerace rozpouštědel používaných při stávajícím procesu.

V této práci byly prezentovány výsledky rešerše patentové ochrany v oblasti kondicionace v superkritické kapalině a dále byly diskutovány výsledky pokusů s kondicionací v CO<sub>2</sub> za použití vybraných organických pigmentů z oblasti polycyklických i azových včetně dosud nepublikované extrakční kondicionace, která může vést k významnému snížení obsahu zbytkových rozpouštědel nebo kontaminantů z pigmentu při nižších nákladech a kratších časech než zavedené stávající postupy.

## Literatura

- [1] HERBST, Willy a Klaus HUNGER. *Industrial organic pigments: production, properties, applications*. 3., compl. rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. ISBN 35-273-0576-9.
- [2] GUBA, Ron. The modern alchemy of carbon dioxide extraction. *The international journal of aromatherapy*. 2002, roč. 12, č. 3, 120 - 126. Dostupné z: <http://www.scribd.com/doc/7574112/The-Modern-Alchemy-of-Carbon-Dioxide-Extraction>
- [3] GOPALAN, Aravamudan; WAI Chien M. a JACOBS Hollie K. *Supercritical carbon dioxide: separations and Processes*. 1. ed. American Chemical Society, 2003. ISBN 0-8412-3836-7.
- [4] CLARIANT CORPORATION. *Finishing treatment of pigments in liquid or supercritical CO<sub>2</sub>*. [patent] US20010003959. Uděleno 21. 6. 2001.
- [5] DAINIPPON INK & CHEMICALS. *Production method for organic pigment applying supercritical field*. [patent] JP2001172519. Uděleno 26. 6. 2001

Klíčová slova: organické pigmenty; kondicionace; extrakce; superkritická kapalina; oxid uhličitý