

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИСХОДНЫХ ПРОДУКТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ АМИДОПИРИНА

В. И. РЕДЕКОП, Г. Д. СПЕЦЦИ, И. П. ЧАЩИН, М. С. ЛАНЦМАН

(Представлена научным семинаром кафедры процессов, аппаратов и кибернетики
химических производств)

Все увеличивающаяся потребность в препаратах амидопириниа предполагает увеличение его производства или за счет увеличения производственных мощностей, или интенсификации производственных процессов.

Задача интенсификации процессов может быть решена путем перевода производства на непрерывную схему. Связанные с этим переводом расчетные и проектные работы, в первую очередь для первой стадии — метилирования, потребовали определения некоторых физико-химических свойств исходных веществ: 1 фенил-3-метил-пиразолона-5 (ФМП), метилового эфира бензолсульфокислоты и продукта метилирования: бензолсульфоната антипириниа (БСКА), из-за отсутствия таковых в литературных источниках.

Для определения были взяты техническое сырье и продукт, непосредственно используемые в производстве.

Определение насыпного веса проводилось по стандартной методике для воздушно-сухих материалов.

Насыпной вес ФМП составил 663 кгс/см³, а БСКА — 806 кгс/м³.

Определение плотности расплавов ФМП и БСКА производилось пикнометрическим методом в температурном интервале 130÷210°С. Наиболее интересными с технологической точки зрения являются плотности для ФМП — при 130°С и для БСКА — при 210°С, которые соответственно равны 1190 и 995 кг/м³.

Для расплавов ФМП и БСКА, а также для метилового эфира бензолсульфокислоты определялась вязкость при помощи капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2 ГОСТ 1002—62.

Вискозиметр был помещен в прозрачный термостат, заполненный высококипящей жидкостью.

Для ФМП в температурном интервале 140÷210°С динамическая вязкость уменьшается от 5,49 до 1,69 спз; для БСКА в интервале 145÷225°С — от 32,7 до 6,06 спз; для эфира измерена вязкость при 20°С, равная 6,01 спз.

Температуры плавления ФМП и БСКА определялись по стандартной методике и получились соответственно 124÷125°С и 93÷94°С.

Исследованиями установлено, что ФМП и БСКА практически не возгоняются. При выдерживании в расплавленном состоянии ФМП и БСКА меняют температуру плавления, очевидно, из-за изменений в составе основного продукта.

Коэффициенты температуропроводности (α) и теплопроводности

(λ) для ФМП и БСКА определялись по методу регулярного режима [1].

Результаты даны в табл. 1.

Таблица 1

Ф М П		Б С К А	
a м ³ /час	$\lambda \frac{вт}{м \cdot град}$	a м ³ /час	$\lambda \frac{вт}{м \cdot град}$
$1,93 \cdot 10^{-4}$	0,0941	$1,89 \cdot 10^{-4}$	0,0797

Для подбора конструкционных материалов при аппаратурном оформлении процессов определялся краевой угол смачивания их ФМП и БСКА на приборе конструкции П. А. Ребиндера, в который были внесены конструктивные изменения, позволяющие поддерживать ФМП и БСКА в расплавленном состоянии. Определения производились для металлов (сталь, чугун, медь, латунь, алюминий) и тефлона. Не смачивается этими веществами только тефлон.

Полученные результаты необходимы при расчетах и конструировании аппаратов для производства антипирина.

Вторая часть работы посвящена исследованию процесса кристаллизации БСКА. Исследование проводилось с целью установления оптимальных условий процесса, необходимых для выполнения полупромышленных испытаний и для составления проектного задания на проектирование промышленного кристаллизатора непрерывного действия. К этим условиям относятся: вид растворителя, температура, скорость охлаждения, скорость перемешивания, начальная концентрация раствора, продолжительность процесса кристаллизации, наличие и характер влияния примесей, различные физико-химические и физические воздействия.

В настоящее время кристаллизация БСКА проводится в аппаратах периодического действия из раствора, получаемого смешением плава с водой. В общем процесс кристаллизации длится около 24 часов, при перемешивании, с остановками аппарата для чистки стенок от слоя инкрустации. Из кристаллизатора масса поступает на центрифугирование. Для нормального хода процесса центрифугирования желательное образование по возможности более крупных и однородных по размеру кристаллов.

Поскольку готовых данных о процессе кристаллизации БСКА нет, если не считать результаты определения растворимости в интервале $20 \div 40^\circ \text{C}$, встала задача экспериментального изучения течения процесса в различных условиях и определения влияния на него различных факторов. Всего было поставлено 8 серий опытов.

Для исследований использовался технический БСКА, полученный с завода.

Водные растворы БСКА готовились при температурах, определенных по предварительно снятой кривой растворимости, с различным соотношением количеств вещества и растворителя, начиная от 3:5 до 4:1.

Опыты проводились в разное время, при различных числах оборотов мешалки, в различных температурных условиях. Для каждого опыта поддерживались постоянными: число оборотов мешалки и температура охлаждающей воды, для чего стакан с раствором помещался в термостат. Температурный интервал опытов $0 \div 90^\circ \text{C}$. Охлаждение растворов протекало с различной скоростью. Использовались рамная и пропеллерная мешалки из различных материалов.

После высушивания полученных кристаллов производился их ситовой анализ. Полученные данные сводились в таблицы, анализирова-

лись, представлялись графически интегральными и дифференциальными кривыми распределения.

Ниже приведены результаты анализа полученных данных.

1. Увеличение продолжительности кристаллизации ведет к увеличению крупности кристаллов. Наилучшим временем в условиях опытов можно считать 60 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности не дает существенного улучшения гранулометрического состава продукта кристаллизации.

2. Для выяснения характера влияния на гранулометрический состав кристаллов скорости перемешивания проводились опыты при числах оборотов мешалок от 24 до 72 об/мин. Выяснилось, что по мере увеличения скорости перемешивания раствора уменьшается выход крупных и растет выход мелких фракций за счет разрушающего действия мешалки и взаимного трения кристаллов, проявляющихся в большей степени по мере увеличения вязкости перемешиваемой массы.

Для малоконцентрированных растворов (БСКА:вода=3:5) наблюдалось улучшение гранулометрического состава кристаллов при повышении числа оборотов мешалки, по-видимому, за счет увеличения скорости роста кристаллов в условиях повышенного массообмена.

Для двух опробованных типов мешалок, рамной и пропеллерной, разница выходов крупных и мелких фракций кристаллов незначительна.

Результаты некоторых опытов, поставленных с целью выяснения влияния на гранулометрический состав кристаллов начальной концентрации раствора, даны в табл. 2.

Таблица 2

№ п.п.	Соотношение БСКА: вода	Количество БСКА, г	Время, мин	Выход фракций, в %					Примечание
				+1,5	+1	+0,5	+0,25	-0,25	
1	3:5	60	15	—	1,4	7	51,4	40,2	Число оборотов мешалки, 32 об/мин Температура охлаждающей воды 10° С
2	1:1	80	»	—	1,2	8,6	46,8	43,4	
3	2:1	100	»	3,6	14,9	31,2	33,6	16,7	
4	3:1	150	»	7,6	23,1	39,3	27,7	2,7	
5	4:1	120	»	3,2	25,8	19,14	31,3	20,3	
6	1:1	80	60	—	12	12,5	42	33,5	
7	2:1	100	»	6,3	22,1	25,3	31,8	14,5	
8	3:1	150	»	1,5	16,8	15,2	53,5	13,0	
9	3:5	60	90	—	1,2	6,1	46,9	45,8	
10	1:1	80	»	—	1,5	20,3	54,8	23,4	
11	2:1	100	»	4,7	27,8	24,7	37,9	14,9	
12	3:1	150	»	2	25,4	26,4	32,9	13,3	

Анализ приведенных результатов приводит к следующим выводам:
а) для каждого времени опыта имеется оптимальное значение концентрации раствора, для больших и меньших концентраций гранулометрический состав кристаллов хуже;

б) при продолжительности кристаллизации 60 и 90 мин. наилучшие результаты получены для соотношения 2:1.

При большем разбавлении, видимо, степень пересыщения раствора была недостаточной, а при меньшем — очень большой, что ускорило образование зародышей и, в меньшей степени, скорость их роста, в результате чего размер кристаллов уменьшился. Повышение вязкости перемешиваемой массы, надо полагать, также сыграло отрицательную роль.

3. При продолжительности кристаллизации 15 мин. наилучшие результаты получены для соотношения 3:1, что подтверждает значитель-

ное влияние повышения вязкости, которое при малом времени опыта не успевает сказаться.

4. Для определения зависимости гранулометрического состава кристаллов от температуры кристаллизация производилась при различных температурах, от 0 до 90°С, с интервалом 15°. Результаты опытов показали, что с повышением температуры выход крупных фракций растет, вероятно, за счет увеличения скорости роста кристаллов.

Суммарный выход фракций крупнее 1 мм при повышении начальной температуры охлаждающей воды с 15 до 75°С увеличился с 37,9 до 55,1%.

Выяснилось, что частицы размером 2 мм и более образуются при температуре охлаждающей среды выше 20°С. При повышении температуры, соответствующей насыщению раствора, гранулометрический состав кристаллов заметно ухудшается.

5. Зависимость гранулометрического состава образующихся кристаллов от скорости понижения температуры была проверена при различных условиях охлаждения раствора: на воздухе, в холодной и подогретой, непроточной воде, в холодной проточной воде.

Для всех опытов число оборотов мешалки 32 об/мин, время — 60 мин., соотношение количеств БСКА:вода=2:1.

Результаты опытов даны в табл. 3, в порядке возрастания скорости охлаждения раствора.

Таблица 3

№ п.п.	Охлаждающая среда	Выход фракций в %					
		+2	+1,5	+1	+0,5	+0,25	-0,25
1	Воздух, температура 20°С	13,2	14,1	22,9	22,4	22,1	3,3
2	Вода, 75°С	10,3	16,2	28,6	18,3	21,6	5,00
3	Вода, 60°С	11,9	14,2	24,7	20,3	21,9	7,3
4	Вода, 30°С	4,1	13,1	24,1	23,2	27,5	8
5	Вода, 15°С	—	10,9	27,0	24,0	29,3	8,8
6	Вода, 0°С	—	7,66	27,83	22,62	33,46	8,42
7	Вода проточная, температура 15°С	—	6,3	22,1	25,3	31,8	14,5

От первого опыта к последнему выход крупных фракций падает и растет выход мелочи. Таким образом, размер кристаллов увеличивается по мере уменьшения скорости охлаждения раствора.

По результатам приведенных 5 серий опытов можно сделать общий вывод: характер основных зависимостей для БСКА не отличается от общеизвестных вообще для растворов [2, 3, 4].

Последние 3 серии опытов были поставлены с целью выяснения влияния примесей на процесс кристаллизации БСКА, степени инкрустации им различных материалов и значения среды раствора.

Опыты с техническим и отмытым от примесей БСКА показали, что практически присутствие примесей не сказывается на качестве продукта и нет необходимости в их удалении.

БСКА относится к веществам, сильно инкрустирующим поверхности теплообмена. Инкрустации способствуют определенные температурные и гидродинамические условия, а также характер инкрустируемой поверхности. В опытах использовались стеклянные, стальные полированные и тефлоновая мешалки. Тефлон подвергается инкрустации в наименьшей степени, затем идет стекло и сталь.

Наиболее подходящей для процесса кристаллизации оказалась среда, возникающая при растворении БСКА в воде, рН=1,5.

Аналогичные опыты по кристаллизации с сульгином, кофеином и антипирином выполнены в полужаводских условиях.

На основе полученных результатов составлены рекомендации для полужаводских испытаний процесса кристаллизации БСКА и других продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Михеев. Основы теплопередачи. Изд. 3-е. Госэнергоиздат, 1956.
 2. Л. Н. Матусевич. Кристаллизация из растворов в химической промышленности, «Химия», 1968.
 3. А. В. Бэмфорт. Промышленная кристаллизация. «Химия», 1969.
 4. Н. В. Caldwell. Теоретический и промышленный аспекты кристаллизации. Chem. Met. Eng. 49, № 5, 116, 1952.
-