

УДК 62-975, 62-404.5, 62-404.8, 62-791.2

**МЕТОДОЛОГИЯ ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ ХИМИЧЕСКИХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.
Часть II. МОНИТОРИНГ РЕАКЦИИ ДИАЗОТИРОВАНИЯ**

**Г.А. Артемьев¹, Д.В. Волосников², А.Л. Гурашкин²,
А.А. Смотрицкий², А.А. Старостин², С.В. Яковлев¹,
А.Д. Ямпольский², П.В. Скрипов^{2,3}**

*ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского»
Уральского отделения РАН (1); ФГБУН «Институт теплофизики»
Уральского отделения РАН (2); ФГБОУ ВПО «Уральский институт
Государственной противопожарной службы Министерства РФ по делам
гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий
стихийных бедствий», г. Екатеринбург (3); pavel-skripov@bk.ru*

Представлена членом редколлегии профессором Н.Ц. Гапановой

Ключевые слова и фразы: дистанционный экспресс-контроль; реакция диазотирования; технологическая установка.

Аннотация: Представлен этап разработки методологии экспресс-контроля синтеза высокоэнергетических веществ как факторов безопасности процесса и его управляемости. На примере реакции диазотирования обсуждена применимость развиваемого нами подхода к экспресс-контролю химических превращений на основе косвенных измерений тепловых, оптических и кондуктивных параметров среды.

Введение

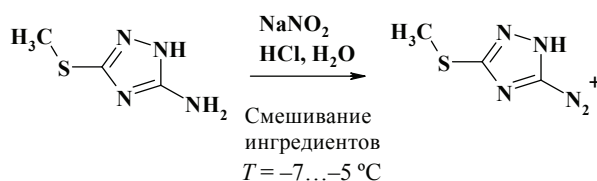
Реакция диазотирования ароматических и гетероароматических аминов применяется в производстве многочисленных соединений ароматического ряда, в частности при синтезе органических красителей, лекарственных веществ и витаминов [1–3].

Поскольку соли диазония являются неустойчивыми, целесообразно организовать их получение на предприятии, производящем целевой продукт. Диазотированию свойственна высокая скорость процесса, необратимость, экзотермичность и «капризность» его характера. Отклонения технологических параметров от регламентированных значений температуры, pH и соотношения реагентов приводят к снижению выхода целевого продукта вследствие протекания разнообразных побочных реакций. При этом выделение и очистка целевых диазо- или нитрозосоединений может оказаться экономически нецелесообразной и/или технически невыполнимой задачей. Обеспечение надежности химической технологии обусловлено наличием контролирующей аппаратуры с техническими и конструктивными характеристиками, согласованными с условиями процесса. В этой связи разработка методов контроля реакций синтеза практически важных соединений в режиме реального времени становится актуальным условием осуществления перевода методики получения новых материалов с лабораторного на технологический уровень.

Рассмотрим применимость развиваемого нами подхода к экспресс-контролю реакции диазотирования по косвенным признакам, в частности по измерениям оптических, тепло- и электропроводящих свойств среды [4]. Большой масштаб полезного сигнала, превышающий уровень шумов на порядок величины, создал предпосылки надежной работы устройства в условиях производства, характеризующихся «букетом» препятствий проведению измерений. При разработке устройства, осуществляющего данный подход, мы исходили из следующих требований: достаточность уровней помехоустойчивости, быстродействия и химической устойчивости датчиков, удобство сопряжения с реактором, малость масштаба методически вносимого возмущения, применимость к контролю многостадийных реакций и возможность удаленного доступа, что важно при работе с взрывоопасными веществами. Серийная аппаратура не вполне отвечает перечисленным требованиям, особенно в области тонкого органического синтеза и технологий получения высокоэнергетических веществ. Это обстоятельство послужило мотивацией постановки данного исследования. Сложность задачи состояла в том, что суть исходных требований противоречит шагам по повышению чувствительности методик и точности измерений – основным критериям при выборе подхода к отслеживанию сложных реакций.

Методические детали

Реакция диазотирования. Нитрозирование первичных аминов с образованием солей диазония $R-N^{\oplus}\equiv NX^{-}$, где R – органический радикал, производится реакцией диазотирования. Диазотирование основано на взаимодействии ароматических аминов и HNO_2 с образованием ароматического диазосоединения. Обычно при диазотировании пользуются $NaNO_2$ в присутствии избытка неорганической кислоты:



Исследуемая реакция обладает рядом особенностей, затрудняющих проведение измерений концентрации искомого продукта. Получаемый продукт (соли диазония) стабилен только в области отрицательных температур $-10 \dots -5 \text{ } ^\circ C$, а его получение требует интенсивного механического перемешивания. Нестабильность продукта такова, что при незначительном перегреве относительно указанного интервала температур начинается реакция терморазрушения с выделением тепла. Поскольку реакция с нитритом натрия протекает с экзотермическим эффектом, необходимо охлаждение смеси. В промышленности это осуществляется путем пропускания хладагента через змеевик внутри аппарата или загрузкой льда кусками, а в лаборатории – применением бани со льдом и солью. Прокачка раствора через отводящие каналы затруднена вследствие необходимости охлаждения и термоизоляции. Кроме того, появляется необходимость периодического промывания этой конструкции. Данные особенности, как было указано во введении, послужили мотивацией к поиску методов дистанционного контроля реакции с размещением датчиков непосредственно в реагирующей среде.

Лабораторные опыты с исходными реагентами

Средства контроля реакционноспособных систем, основанные на измерениях физических параметров системы, давно применяются в лабораторной практике и в производственном секторе [5, 6]. Суть их применения состоит в поиске подходящего физического параметра, количественное изменение которого в ходе реак-

ции может быть связано с ее определенной стадией, и выборе методики его измерения, отвечающей сформулированным выше требованиям. Наш подход к контролю реакции диазотирования основан на применении трех методов: бесконтактной кондуктометрии, дистанционных микрооптических измерений и импульсного теплового зондирования [4]. Мы стремились «настроить» каждый метод на отслеживание представительных признаков, сопровождающих как появление полезного продукта, так и изменение состава растворителя или образование побочных продуктов реакции, которые играют роль своеобразных маркеров. Таким образом, параметры функции воздействия в каждом случае выбираются в соответствии с конкретными условиями реакции.

Косвенный характер метода предполагает проведение калибровочных измерений на чистых компонентах и растворах с их известным содержанием. Были проведены лабораторные измерения на тестовых образцах – исходных компонентах реакции и их растворах. Тестовые опыты показали достаточность уровня чувствительности методик к изменению содержания компонентов реакции. Выбор диапазонов измерения отслеживаемых величин осуществлен в опытах с водой, этанолом и водным раствором этанола и соляной кислоты (в соотношении 1:1:2), как исходными реагентами реакции (рис. 1).

Результаты опыта в реакторе

Опыт по контролю реакции проведен в реакторе с мешалкой и принудительным охлаждением. Применен стеклянный реактор с рубашкой производства фирмы Lenz рабочим объемом 2 л и охлаждающий термостат с открытой ванной

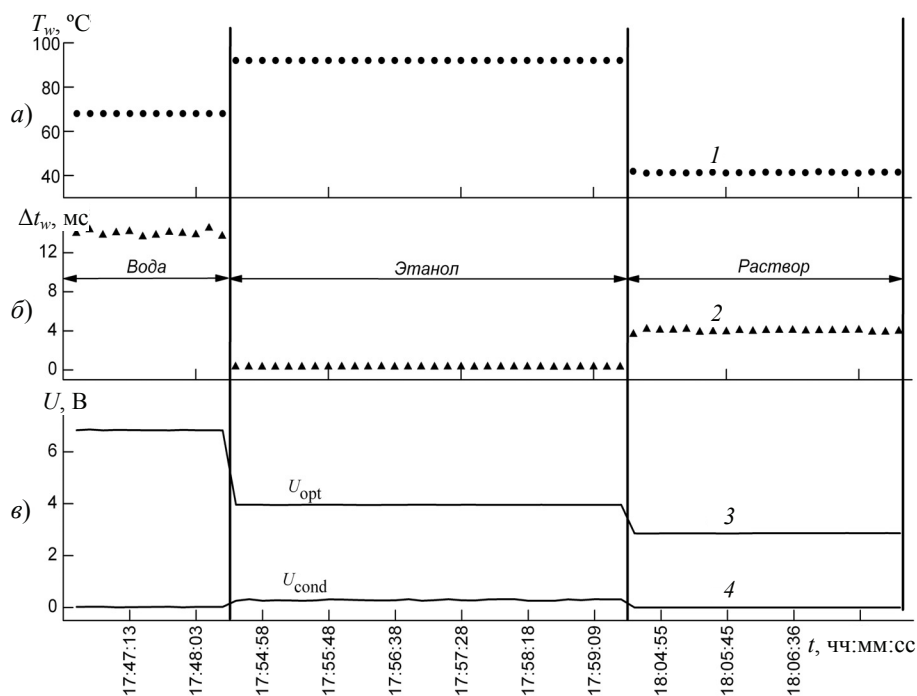


Рис. 1. Фрагмент данных опытов с исходными реагентами – водой (левая колонка), этанолом (центральная) и раствором (правая). Диаграммы *a* и *б* построены по данным импульсного нагрева: T_w – характерная температура зонда (точки 1), Δt_w – длительность импульса термокомпенсации [4] (точки 2); диаграмма *в* – по данным оптических (кривая 3) и кондуктометрических (кривая 4) измерений. Запись данных с датчиков производилась с периодом в 10 с

производства фирмы Huber. Максимальная мощность при охлаждении составляет 0,26 кВт. Мешалка производства фирмы ИКА имеет возможность регулирования частоты вращения вала в диапазоне 50...2000 об/мин. Запись данных с датчиков производилась с периодом в 10 с. Результаты опыта представлены на рис. 2. Для их обсуждения рассмотрим характерные стадии реакции диазотирования, обозначенные цифрами I–IV.

I стадия: *загрузка и охлаждение*. Загрузка в реактор компонентов реакции: 1 часть воды, 1 часть этанола, 2 части соляной кислоты, порошкообразный S-метил-триазол. Включение охлаждения и перемешивания. Температура в течение трех часов плавно уменьшается от 44 до $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 2, а, линия 2). За первые 30 мин реакционная масса из прозрачной становится матовой. Принимаются меры по теплоизоляции внешней оболочки реактора. Датчики отслеживают снижение температуры в реакторе.

Методика термоимпульсного зондирования реагирует на снижение температуры среды уменьшением характерного значения температуры импульсно

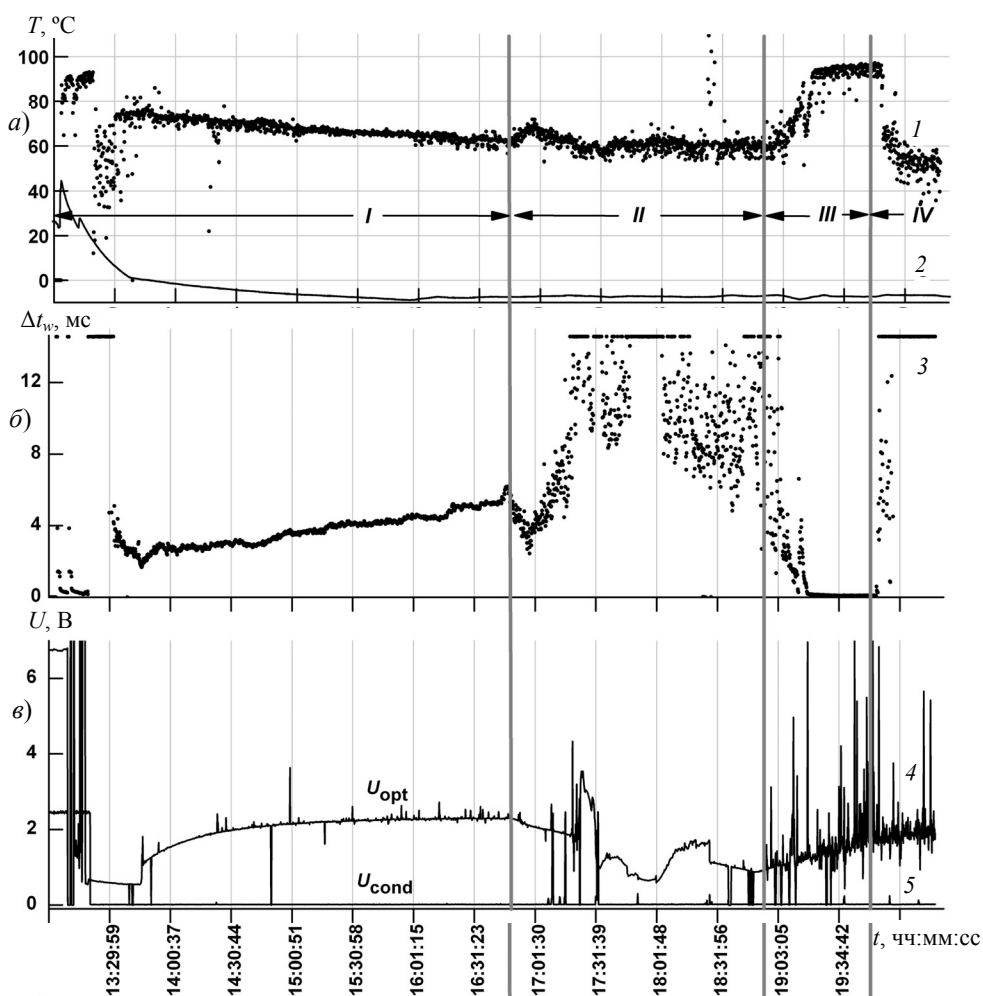


Рис. 2. Массив данных с датчиков контроля реакции диазотирования. На диаграмме а даны значения T_w (точки 1) и температуры в реакторе (кривая 2); на диаграмме б даны значения Δt_w (точки 3); на диаграмме в даны показания оптических (кривая 4) и кондуктометрических (кривая 5) датчиков

нагреваемого зонда (рис. 2, а, точки 1) и увеличением длительности термокомпенсирующего импульса (рис. 2, б, точки 3). Амплитуда сигнала оптоволоконного датчика повышается в два раза (рис. 2, в, кривая 4). Данные с кондуктометра (в контактном исполнении) меняются незначительно в ходе реакции (рис. 2, в, кривая 5). Причина низкой чувствительности кондуктометра состоит в загрязнении контактных поверхностей измерительных электродов частицами взвеси, содержащейся в реакционной массе.

II стадия: *начало дозирования нитрита натрия*. Начало дозирования нитрита натрия сопровождается изменением цвета реакционной массы с матового на желтый цвет. Данные с термоимпульсного датчика свидетельствуют об интенсификации теплосъема с поверхности проволочного зонда, данные с оптического датчика – об изменении показателя преломления, эквивалентном увеличению плотности реакционной массы. Изменения тепловых и оптических свойств мы связываем с появлением и накоплением полезных продуктов реакции.

III стадия: *интенсивное газообразование*. Оптический и термоимпульсный датчики однозначно указывают на появление газа: амплитуды сигналов с оптоволоконного датчика близки к сигналам на воздухе; интенсивность теплообмена проволочного зонда со средой существенно уменьшилась (рис. 2, а, б, точки 1 и 3), очевидно, в связи с нарушением сплошности жидкой фазы. Существует несколько возможностей образования газа в реакционной массе. Первый механизм обусловлен выделением газов NO и/или NO₂, образующихся при взаимодействии нитрита натрия с соляной кислотой по следующей реакции: $\text{NaNO}_2 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{HNO}_2$ с последующим разложением азотистой кислоты до NO и NO₂. Фактически, речь идет о паразитном процессе, связанном, вероятно, с недостатком основного реагента и с избытком соляной кислоты и нитрита натрия. Этот процесс может быть использован в качестве маркерной реакции, которая указывает на завершение целевой реакции синтеза или существенное уменьшение скорости ее протекания. В конце стадии был проведен визуальный тест на растворимость реакционной массы, который указал на незначительность остатка исходного реагента.

Второй из предполагаемых механизмов выделения газа связан с разрушением собственно продукта реакции: $\text{R} - \text{N}_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{R} - \text{OH} + \text{N}_2\uparrow + \text{H}^+$. Подобный процесс может быть обусловлен уменьшением кислотности и повышением температуры реакционной среды, или взаимодействием с материалом поверхности датчика. Данная реакция также может быть использована как источник аналитического сигнала при соотношении отклика датчика и концентрации соли диазония в реакционной массе.

IV стадия: *окончание реакции*. В начале четвертой стадии визуальный тест подтвердил отсутствие S-метил-триазола. В течение 3,3 ч насосной станцией было закачено 567 г 35,5%-го нитрита натрия. Датчики указывают на снижение интенсивности газообразования, что косвенно подтверждает завершение реакции.

Заключение

Совместное применение трех быстродействующих методов, как взаимодополняющих инструментов, оказалось существенно полезным как для анализа исходных компонентов, так и для повышения надежности контроля хода реакции диазотирования в технологической установке. Освоение техники миниатюризации зондов и их сопряжения с установкой создало принципиальную возможность для отслеживания процессов с микросекундным разрешением по времени и характерной толщиной анализируемого слоя вещества в единицы микрометров. В итоге, задача разработки недорогих и, одновременно, надежных методов косвенного контроля, действующих в режиме реального времени, с достаточной чувствительностью и гибкими функциональными возможностями, стала не только актуальной, но и выполнимой.

Для дальнейшего развития методики контроля, необходимо решить проблемы, связанные с влиянием внешних факторов, а именно, процессов загрузки, охлаждения, механических воздействий на параметры регистрируемых датчиками сигналов. В частности, опыты по мониторингу реакции продемонстрировали целесообразность использования в данной реакционной среде бесконтактного варианта кондуктометрического датчика [7]. Для повышения значимости результатов косвенного контроля реакции, на следующем этапе работы будут промоделированы оба предполагаемых механизма выделения газа (см. III стадия, рис. 2) по отдельности.

Работа выполнена при поддержке молодежного инновационного проекта УрО РАН № 11-2-ИП-603 и проекта РФФИ № 12-08-31031 мол. а.

Список литературы

1. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. – М. : Химия, 1988. – 592 с.
2. Вартамян, Р.С. Синтез основных лекарственных средств / Р.С. Вартамян. – М. : Мед. информ. агентство, 2004. – 845 с.
3. Мокрушин, В.С. Основы химии и технологии биоорганических и синтетических лекарственных веществ / В.С. Мокрушин, Г.А. Вавилов. – СПб. : Проспект науки, 2009. – 496 с.
4. Методология экспресс-контроля химических превращений в технологических условиях. Часть I. Методические основы / Д.В. Волосников [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2012. – Т. 18, № 3. – С. 538–545.
5. Крылович, В.И. Ультразвуковые частотно-фазовые методы исследования и неразрушающего контроля / В.И. Крылович. – Минск : Наука и техника, 1985. – 175 с.
6. Пономарев, С.В. Методы и устройства для измерения эффективных теплофизических характеристик потоков технологических жидкостей / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 1997. – 248 с.
7. Разработка устройства бесконтактного экспресс-контроля химических превращений в промышленном синтезе / Г.А. Артемьев [и др.] // XIV Молодежная конференция по органической химии : материалы, 10–14 мая 2011 г., Екатеринбург / Ин-т орган. синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН ; Урал. федер. ун-т ; Ин-т орган. химии им. Н.Д. Зелинского РАН [и др.]. – Екатеринбург, 2011. – С. 216–221.

Methodology of Express Control of Chemical Reactions in Process Conditions. Part II. Monitoring of the Diazotization Reaction

**G.A. Artemyev¹, D.V. Volosnikov², A.L. Gurashkin², A.A. Smotritskiy²,
A.A. Starostin², S.V. Yakovlev¹, A.D. Yampolskiy², P.V. Skripov^{2,3}**

Institute of Organic Synthesis named after I.Ya. Postovsky, Ural Affiliate of RAS (1);

Institute of Thermal Physics, Ural Affiliate of RAS (2);

Ural Institute of State Fire Service MES of Russia, Ekaterinburg (3);

pavel-skripov@bk.ru

Key words and phrases: diazotization reaction; process plant; remote express control.

Abstract: The paper presents the stage of developing the methodology of express-control over the synthesis of high-energy substance as factors of process safety and its controllability. Using the diazotization reaction as an example, we discuss the

applicability of the developed approach to express control of chemical transformations on the basis of indirect measurements of thermal, optical and conductive parameters of the sample.

Methodologie der Express-Kontrolle der chemischen Umwandlungen in den technologischen Bedingungen. Teil II. Monitoring der Reaktion der Diazotierung

Zusammenfassung: Es ist das Entwicklungsstadium der Methodologie der Express-Kontrolle der Synthese der hochenergetischen Stoffe, wie der Faktoren der Sicherheit des Prozesses und seiner Lenkbarkeit dargelegt. Auf dem Beispiel der Reaktion der Diazotierung ist die Anwendbarkeit des von uns entwickelnden Herangehens an die Express-Kontrolle der chemischen Umwandlungen aufgrund der indirekten Messungen der thermischen, optischen und konduktiven Parameter der Umgebung besprochen.

Méthodologie de l' express-contrôle des réactions chimiques dans des conditions de la surveillance technologique. Part II. Surveillance de la réaction de la diazotation

Résumé: Est présentée l'étape du développement de la méthodologie de l'express-contrôle de la synthèse des substances à haute énergie comme facteur de la sécurité du processus et de sa gestion. A l'exemple de la réaction de la diazotation est discutée l'applicabilité de l'approche élaborée envers l'express-contrôle des transformations chimiques à la base des mesures indirectes des paramètres thermiques, optiques et conductifs du milieu.

Авторы: *Артемьев Григорий Андреевич* – руководитель группы, ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера» Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург; *Волосников Дмитрий Владимирович* – кандидат физико-математических наук, ученый секретарь; *Гурашкин Александр Леонидович* – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник; *Смотрницкий Александр Андреевич* – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник; *Старостин Александр Алексеевич* – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН «Институт теплофизики» Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург; *Яковлев Сергей Вячеславович* – инженер-исследователь, ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера» Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург; *Ямпольский Александр Дмитриевич* – аспирант, научный сотрудник, ФГБУН «Институт теплофизики» Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург; *Скрипов Павел Владимирович* – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт теплофизики» Уральского отделения Российской академии наук, профессор кафедры физики и теплообмена, ФГБОУ ВПО «Уральский институт Государственной противопожарной службы Министерства РФ по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий», г. Екатеринбург.

Рецензент: *Пономарев Сергей Васильевич* – доктор технических наук, профессор, и.о. заведующего кафедрой «Управление качеством и сертификация», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».