

科研开发

熔融结晶制备高含量异噁草松

武宝良 卢国栋

潍坊先达化工有限公司 (山东潍坊 262737)

摘要 利用石油醚与异噁草松原药混合来降低物料黏度,采用程序降温设备,以0.5℃/h的速率控制结晶速率,保证结晶过程有效地排出杂质,通过结晶排出液体溶剂带走大量杂质,然后加入新鲜石油醚,15℃左右发汗1h,洗涤除去附着在晶体表面的杂质。结果表明:异噁草松原药[含量(质量分数,下同)为75%]通过一步结晶能够得到含量94%以上的合格产品,收率达到60%;针对合格品进一步采用二次结晶的方法,能够使异构体含量降低到0.1%以下,达到一级品的质量,同时物料结晶的结晶热一般为汽化热的1/5~1/7,有效降低产品的能耗;采用10~50℃低温生产方法代替传统的高真空精馏(温度为170~200℃),避免异噁草松高温分解的危险,在工艺安全性上更加优越。

关键词 熔融结晶 异噁草松 纯化 农药 黏度

中图分类号 TQ 630

异噁草松,商品名称为广灭灵,是1984年由美国富美实公司(FMC)开发的一种色素抑制芽前类除草剂,在植物体内抑制叶绿素及叶绿素保护色素的产生,使植物在短期内死亡。但当它被大豆吸收后,经过代谢作用,会降解为无杀草能力的产物,使大豆植株免受其害。异噁草松主要防除阔叶杂草和禾本科杂草,除大豆田外,还可以用于棉花、木薯、玉米、油菜、甘蔗和烟草等田地的除草。目前传统的生产工艺采用异噁草松含量(质量分数,下同)75%的液态原药,通过高真空蒸馏,在170~200℃区间截取相应的馏分,得到93%含量的国家标准级别的产品,然后再以石油醚为溶剂进行二次重结晶,生产异构体杂质含量小于0.1%的一级产品。由于工艺比较复杂,且结晶工艺涉及到固液分离问题,因此生产环境较差。另外,异噁草松在高温下容易分解引起爆炸,早期因为蒸馏曾经发生过生产安全事故,导致物料的损失与生产停工,造成很大的经济损失。

通过检索相关资料,得知熔融结晶在物料提纯方面有着不可替代的优势,国内的对二甲苯(PX)项目已经开始应用熔融结晶技术代替传统的精馏技术来进行提纯,并且得到了高含量的产品^[1-2]。异噁草松的熔点为25℃,正好符合熔融结晶-20~120℃的应用范围;但是其在低温下物料黏度较大,影响排杂

与发汗过程,早期实验无法得到合格产品,后期通过多次实验采用加石油醚降低黏度的方法解决了该问题。同时,结晶热是蒸发热的1/5~1/7,采用结晶与蒸馏耦合技术能够有效降低能耗。另外,低温结晶温度在10~100℃之间,避免了异噁草松的高温分解问题,使生产更加安全^[1-2]。

熔融结晶是一个经典分离过程,目的是得到高纯或者超纯的产品,结晶组分的质量分数能够高于99.5%,杂质含量能够小于 10^{-6} 。结晶温度取决于结晶物质的熔点(温度控制在熔点附近进行)。结晶过程主要包括结晶成核、晶核生长、产品纯化三个阶段。层析结晶也叫定向结晶,具体就是在过饱和度的推动下,物质微粒在晶体表面的有规则排列,是在化学键力的作用下进行的,因此结晶过程是一个表面化学反应过程:在静止的结晶表面生长出晶核,然后缓慢降温让溶质在晶核表面慢慢生长,通过不断地溶解、结晶、再溶解、再结晶的动态平衡,缓慢地促进晶核生长,得到单晶体,纯品缓慢生长,杂质被前进中的固体界面排除到溶液中,通过长成大的晶体颗粒,减少纯品的吸附与夹带,得到高纯产品。据统计,目前已有数十万吨的有机化合物用熔融结晶法进行分离与提纯,如质量分数高达99.99%的对二氯苯生产规模达到17000 t/a;99.95%的对二甲苯达70000

t/a;双酚 A 达到 15 000 t/a。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异噁草松,工业级, $w=75%$,潍坊先达化工有限公司;石油醚、甲醇、乙腈,分析纯, $w=99%$,国药集团化学试剂有限公司。安捷伦 LC1100 液相色谱仪,美国安捷伦公司;CDXS-0515 程序控温水浴锅,南京舜玛仪器设备有限公司;STM-2T 斯托默黏度计,上海方瑞仪器有限公司;熔融层析结晶器,自制。

1.2 方法

1.2.1 结晶器结构

自制结晶器结构如图 1、图 2 所示:采用公称直径 65 mm 的不锈钢管,从中间剖开,焊接 6 片结晶翅片,然后焊接还原管式结构,最后下边做底;翅片的作用是托着晶种形成结晶中心,防止晶体全部集中于底部,导致母液被堵塞排母液不畅通。

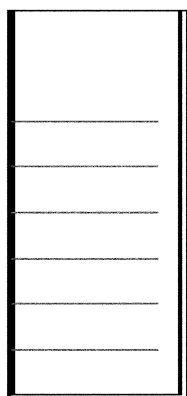


图 1 管式结晶器结构图

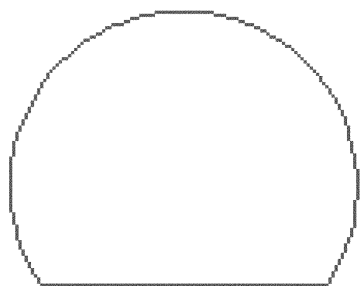


图 2 结晶器内翅片图

1.2.2 实验过程

准确称量结晶器本身的质量 G_1 , 然后向 1 000 mL 不锈钢结晶器中依次加入异噁草松原药 (408 g, 75%)、石油醚 (136 mL)、少量晶种 (0.5 g 左右), 封好口;准确称量结晶器带料质量 G_2 , 做好记录, 将带料

结晶器放入程序降温恒温水槽, 前期快速降温到 14 °C, 后期以 0.5 °C/h 的速率进行程序降温, 当温度降低到 8 °C 时保温 4 h; 倒出结晶器内的杂质残液, 然后称重 G_3 , 用 G_3-G_1 得到结晶物料的质量 (达到 250~280 g), 通过液相色谱检测产品含量;加入新鲜石油醚 80 g, 把结晶器放入程序降温恒温水浴中, 设定程序, 以 5 °C/h 的速率缓慢升温, 到 15 °C 保持 30 min, 然后倒出发汗液, 称量结晶器的质量 G_4 , 当 G_4-G_1 小于 200 g 时结晶过程完成; 把结晶器再次放入程序升温恒温水浴锅内, 快速升温到 50 °C, 保持 1 h, 使物料成为液体状态, 然后把物料倒出结晶器, 对其进行色谱分析。

异噁草松的熔点为 25 °C, 选择 14 °C 达到过饱和状态时加入晶种。保持 0.5 °C/h 的速率进行缓慢降温, 保持固体界面的扩散速率能够消除浓度梯度。在 8 °C 液体没全部固化时完成冷凝操作, 以达到产品与杂质分离的目的, 整个过程大约 16 h。理论上, 结晶速率小于 25 mm/10 h, 传质速率过快, 会导致固液界面杂质含量上升, 即会降低局部结晶点纯度, 采用程序缓慢降温是为了杜绝结晶层成长不稳导致多孔结晶结构, 使残渣不易排出。

反应过程中, 开始发现晶体时取样检测基本合格, 但熔融后含量要降低 2~3 个百分点, 认为是母液吸附的影响, 所以通过加入溶剂洗涤 + 发汗的方式解决吸附问题。实验验证效果表明, 通过溶液洗涤 + 发汗, 能够保证晶体与熔融物料含量基本一致。

2 结果与讨论

2.1 结果分析

对结晶得到的产品取样进行液相色谱分析, 采用外标法, 得到产品的质量分数全部高于 94%, 能够达到高真空蒸馏的产品质量, 具体数据如表 1 所示。可以看出, 熔融结晶得到的产品, 质量与收率更加稳定。

2.2 反应条件考察

2.2.1 结晶保温时间对收率的影响

针对结晶保温时间的长短进行了条件实验的探索^[4-5], 结果如表 2 所示。表 2 表明达到结晶温度后保温 4 h 是必须的: 如果时间过短, 结晶量很小, 产品收率偏低, 只有 40%~50%; 保温时间超过 4 h, 产品的收率变化不大。因此从生产的经济性、合理性出发, 选择保温时间为 4 h。

表1 试验数据表

批次	原药质量/g	含量/%	石油醚用量/g	产品含量/%	产品质量/g	收率/%
1	408	75.30	136+80	94.40	199.5	61.30
2	408	76.00	136+80	95.10	195.2	59.87
3	408	75.08	136+80	94.30	190.3	58.58
4	408	76.30	136+80	95.02	204.0	62.27
5	408	75.10	136+80	94.32	195.4	60.15
6	408	77.00	136+80	94.87	194.6	58.77
7	408	76.40	136+80	94.35	196.0	59.61
8	408	75.56	136+80	94.61	198.4	60.89
9	408	76.50	136+80	94.39	196.4	59.39

表2 结晶保持时间对收率的影响

结晶保持时间/h	收率/%
1	40
3	55
4	60
5	61.5
6	65

2.2.2 降温速率对产品质量的影响

以 0.5 °C/h 的速率降温,理论上结晶速率远远小于 25 mm/10 h^[6],所以能够得到高含量的产品。如果以 3 °C/h 速率降温,传质速率过快,会导致结晶层成长不稳形成多孔结晶结构,使残渣不易排出。早期由于经验不足采用 3 °C/h 降温速率进行结晶,形成的晶体为细小颗粒,黏附母液较多,致使结晶得不到合格产品^[7-8]。结晶产品不是规整的片状晶体,而是如图 3 所示的细碎结晶体。所以,确定最佳的降温速率为 0.5 °C/h,产品状态如图 4 所示。

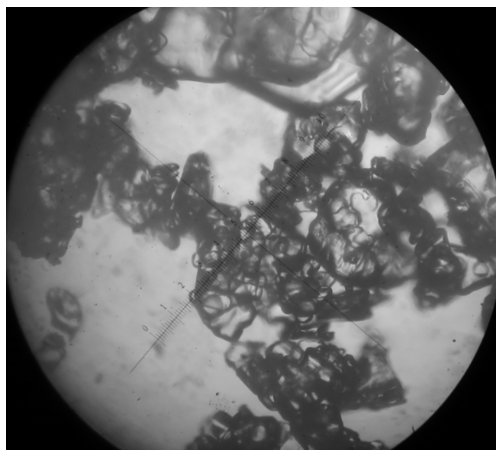


图3 3 °C/h 降温得到晶体的状态

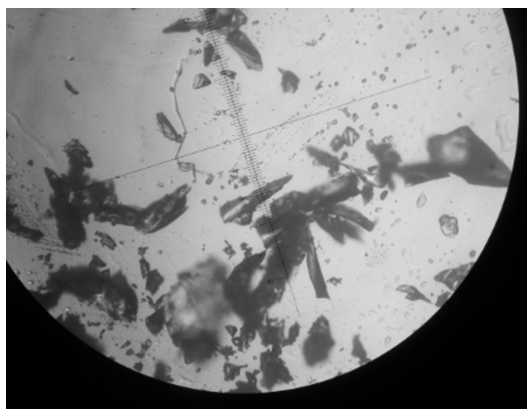


图4 0.5 °C/h 降温得到块状结晶体状态

2.2.3 黏度对结晶状态的影响

异噁草松的室温黏度为 30 mPa·s, 8 °C 时黏度能够达到 800 mPa·s, 石油醚的黏度为 0.03 mPa·s, 通过加入石油醚能够明显地降低物料的黏度。加入石油醚后,通过黏度计测量,8 °C 时结晶物料的黏度能够降到 200 mPa·s。如果不加石油醚,随着温度的降低,物料黏度增大,流动性变得很差,温度传导变慢,结晶体成絮状,在排母液过程中,晶体随着母液排出。由于无法做到母液与晶体有效分离,所以无法提高产品的纯度。

3 结论

(1) 采用熔融结晶的方法能够得到 94% 的异噁草松产品,并且避免了物料高温分解的危险。

(2) 在添加石油醚降低物料黏度以后,物料结晶状态明显改善,有块状晶体生成,随着晶体的缓慢生长,能够把杂质排到晶体外的母液中去,通过控制晶体生长速率,能够得到高含量(94%)异噁草松产品,其质量可达到甚至超过目前高真空蒸发所得产

品的质量。

目前只是完成小试实验,准备开发单根管道的中试实验,进而推进到列管式结晶设备的实验阶段,以验证放大效应所产生的影响。

此外,完成了对含量94%的产品进行二次熔融结晶的实验,并且得到了异构体杂质含量小于0.1%的一级产品,达到国外客户所要求的标准。

参考文献:

- [1] 李丽. 熔融结晶技术及应用进展 [J]. 山东化工, 2015, 44(6): 62-63.
- [2] 沈澍, 李士雨. 熔融结晶法分离提纯对二甲苯[J]. 化工进展, 2017, 36(5): 1605-1611.
- [3] 高松, 张傑, 张可. 熔融结晶法从异丙苯装置污苯中回收苯的研究[J]. 现代化工, 2018, 38(2): 144-148.
- [4] 许奎, 朱静, 胡雪, 等. 熔融结晶法提纯邻碘苯胺工艺[J]. 化工进展, 2019, 39(3): 136-138, 140.
- [5] 孙少文, 杨光军. 熔融结晶工艺开发 [J]. 化学工程, 2008, 36(12): 18-20, 24.
- [6] 负军贤, 沈自求. 层式熔融结晶过程中的杂质包藏与晶层生长[J]. 石油化工, 2002, 31(10): 861-865.
- [7] 顾鸣海. 用熔融结晶法分离有机物 [J]. 上海化工, 2003, 28(2): 26-29.
- [8] 王冬冬. 丁二腈熔融结晶过程的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2018.

收稿日期: 2020年4月

Preparation of High-content Clomazone by Melt Crystallization

WU Baoliang LU Guodong

Abstract: Petroleum ether and raw drug of clomazone were mixed to reduce the viscosity of materials. The programmed cooling equipment was adopted to control the speed of crystallization at a rate of 0.5 °C/h to ensure the effective expulsion of impurities in the crystallization process. After crystallization, fresh petroleum ether was added and sweated for 1 hour at 15 °C, and then impurities attached to the crystal surface were removed by washing. Results showed that a qualified product with a content of more than 94% could be obtained through one-step crystallization from the original medicine of clomazone with mass fraction of 75%, and the yield reached 60%. The second crystallization method was further used for qualified products, the isomer content could be reduced to below 0.1% to reach the quality of the first-class product, and the crystallization heat of the material was generally 1/5 to 1/7 of the heat of vaporization, which effectively reduced the energy consumption of the product. The 10-50 °C low temperature production method was adopted to replace the traditional high vacuum distillation (170-200 °C), avoiding the decomposition of clomazone at high temperature, and the technic was more superior in process safety.

Key words: Melt crystallization; Clomazone; Purification; Pesticide; Viscosity

~~~~~

## 巴斯夫在亚太区成立金属表面处理全球技术中心

2020年6月16日,巴斯夫在上海创新园成立了金属表面处理应用中心。这是巴斯夫护理化学品部在亚洲首创的实验室及技术中心,旨在实现与客户间的高效协作与创新,为金属表面处理行业提供可持续的添加剂产品。该实验室明确了现有产品和新产品的应用创新方向,旨在满足市

场对环保型产品和新兴技术的迫切需求。

全新的应用中心位于巴斯夫上海创新园,该创新园是巴斯夫亚太区最大的研发基地。通过这个实验室,巴斯夫旨在依托现有产品为客户提供先进、更加灵活的技术服务,同时有条不紊地推进创新和应用。

金属表面处理是许多行业必不可少的环节,主要下游产业包括汽车、电气和电子及钢铁生产等,该工序能使金属材料拥有出色的防腐性能,提高材料硬度,增加质地光泽,使之经受住时间的考验。

(Grace)