

RYSZARD PAWELCZYK, KRYSZTIAN PINDUR, JOLANTA JASCHIK

INTENSYWNOŚĆ MIKROMIESZANIA REAGENTÓW PRZEZ ZDERZANIE ICH STRUMIENI W STREFIE REAKCJI

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Badano intensywność mikromieszania substratów reakcji, gdy dwa strumienie reagentów uformowane w dyszach dystrybutora DSP zderzają się pod kątem prostym. Wyznaczano wartości wskaźnika intensywności mikromieszania X przy zmiennej konfiguracji dystrybutora i rosnącej prędkości strumieni reagentów. Stężenia produktów reakcji tworzące wskaźnik X mierzono spektrofotometrycznie.

The micromixing intensity of reacting substrates was investigated, when two streams of reactants, formed in distributor nozzles, collide with each other at straight angle (90°). The values of micromixing intensity index X were determined at change of distributor configurations and at increasing stream velocities of reactants. The values of concentrations of reaction products which create the index X were measured spectrophotometrically.

1. WSTĘP

Mieszanie odgrywa dominującą rolę w technologiach przemysłu chemicznego. Intensyfikacja mieszania spełnia jednak szczególnie istotną rolę podczas procesów z reaktywną krystalizacją, gdy wytrącane są drobne monokryształy, między innymi do zastosowań farmaceutycznych. Przeważająca ilość produktów przemysłu farmaceutycznego zawiera bowiem składniki aktywne w postaci krystalicznej [1]. Precypitacja i krystalizacja determinują czystość chemiczną tych aktywnych składników i ich cechy fizyczne jak rozmiar, kształt i stabilność termodynamiczną. Dlatego właściwe prowadzenie procesów precypitacji i krystalizacji stanowi jedno z ważniejszych zagadnień wytwarzania kryształów. W przemyśle farmaceutycznym procesy precypitacji i krystalizacji często jeszcze prowadzi się okresowo w zbiornikach z mieszadłem. Obecnie jednak ze względu na złożoność potrzeb, jak np. homogenizacja środowiska przed reakcją, metody klasyczne nie wytrzymują konkurencji nowszych metod. I tak w szczególności uwodnione i termodynamicznie niestabilne kryształy, stanowiące około

30% składników aktywnych farmaceutycznie [1-3], o pożądanych rozmiarach i właściwościach są predestynowane do wytwarzania jako drobne i monodispersyjne ciała stałe gotowego produktu już podczas ich wytrącania. Takie kryształy, o rozmiarach kilku mikrometrów [2] lub nawet nanokryształy, odpowiednie do terapii inhalacyjnych, są wytwarzane w warunkach, gdzie dominuje proces nukleacji [2] poprzedzony homogenizacją środowiska. Szybsze metody mikromieszania strumieni reagentów w wyniku ich ciągłego zderzania [4-6] spełniają potrzeby technologii lub są bliskie tych potrzeb. Jedną z takich metod może prezentować dystrybutor DSP (*Dwa Strumienie Prostopadle*) opracowany w ICh PAN. Dystrybutor ten został wykonany w skali dostosowanej do wielkości produkcji w przemyśle farmaceutycznym. Badania dystrybutora jako mieszalnika przeprowadzono stosując układy reakcji modelowych mających pewne odniesienia do reakcji rzeczywistych, z których powstaje składnik aktywny. Modelowymi były reakcje między naftolami i zdiazowanym kwasem sulfanilowym [7-10], w wyniku których wyznaczano skuteczność (intensywność) mikromieszania. Powyżej wymienione pomiary zostały wykonane z dystrybutorem DSP niezanurzonym („nz”) w cieczy, gdy zderzanie strumieni i przepływ złączonego strumienia odbywały się w otaczającym powietrzu. Analizując wyniki doświadczeń na tle danych z literatury znaleziono informacje oparte na doświadczeniach, stwierdzające, że zanurzenie dystrybutora w naczyniu z roztworem poreakcyjnym korzystnie wpływa na wyniki badań. Wykonano więc dla takiego dystrybutora zanurzonego („z”), doświadczenia analogiczne jak dla dystrybutora niezanurzonego „nz”. Otrzymane wyniki były rzeczywiście korzystniejsze dla pewnych parametrów dystrybutora DSP.

Operacje mieszania występują w wielu przemysłach wytwarzających produkty chemiczne o podwyższonej wartości przetworzenia jak żywność, leki, kosmetyki, polimery, kleje, farby [15]. Ważną rolą mieszania jest zwiększanie kontaktu między reagującymi substancjami w celu optymalizacji procesów. Reakcje chemiczne (transformacje substancji) zachodzą na poziomie molekularnym i silnie zależą od grubości warstw kontaktujących się cząsteczek reagentów. To podnosi znaczenie tej skali mieszania ze względu na oczekiwane wyniki. Rezultat mieszania jest szczególnie ważny dla reakcji szybkich jak synteza organiczna, precypitacja chemiczna, krystalizacja i polimeryzacja. Kontrolowanie wielkości cząstek i kształtów rozkładu powinno dać korzyści, wyjątkowo ważne w przemyśle farmaceutycznym. W praktyce chemicznej precypitacji podkreśla się rolę mieszania strumieni reagentów w powstawaniu stanu przesycenia, które inicjuje nukleację i wzrost cząstek oraz aglomerację. Sposób w jaki reagenty są mieszane, jest czynnikiem decydującym o właściwościach produktu, rozmiarze cząstek i ich rozkładach. Jest też powodem, że kinetyki chemiczne precypitacji są kontrolowane przez przesycenie, pola koncentracji, przy czasach reakcji, które w wielu przypadkach, szczególnie w klasycznych zbiornikach z mieszadłem, są mniejsze niż charakterystyczny czas mieszania, co może wiązać się z niejednorodnością kryształów. Ostatecznie cząsteczki reagentów są mieszane przez turbulentne wiry małej skali, których rozmiar i prędkość zależą od wkładu energii przekazywanej do skali tych najmniejszych turbulentnych wirów, gdzie mieszanie nazwano mikromie-

szaniem. Aby badać zjawiska mikromieszania w urządzeniach mieszających zostały opracowane testy chemiczne charakteryzujące mikromieszanie, oparte na śladach chemicznych. Te ślady to produkty reakcji chemicznych wykazujących czułość na mikromieszanie. W literaturze zostały opisane dwa systemy: reakcje konkurencyjno-następcze [7,9,10,12] i reakcje konkurencyjno-równoległe [8,11]. W tej pracy zastosowano najpierw pierwszy system, mianowicie wiązanie diazowe między 1-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym (rys. 1), stosowane w mieszalnikach, w których szybkość dyssypacji energii nie przekraczała $200-400 \text{ Wkg}^{-1}$ [8]. Wiązanie diazowe między 1- i 2-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym (rys. 2) było wykorzystane z zamiarem badania interakcji między mieszaniem i reakcją chemiczną jak w mieszalnikach o wysokiej intensywności mieszania, gdy szybkość dyssypacji energii może dochodzić do 10^5 Wkg^{-1} . Tak więc wiązanie między 1-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym albo między 1- i 2-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym było stosowane do badania skutku mieszania reagentów przez dystrybutor dwu prostopadłych strumieni zderzających się. Otrzymane wyniki skupiają się głównie na wartościach wskaźników intensywności mikromieszania otrzymanych w zakresie obu podanych powyżej szybkości dyssypacji energii, a ściślej w zakresie zastosowanych prędkości przepływu strumieni reagentów w dyszach dystrybutora DSP.

Zderzeniowe sposoby mieszania odznaczają się krótkim czasem mieszania niezbędnym w reakcjach szybkich. Różnią się one niekiedy skutecznością mikromieszania, czasem mikromieszania oraz możliwością powiększania skali procesu. Wymienione cechy były rozpatrywane także w badaniu dystrybutora DSP (rys. 3).

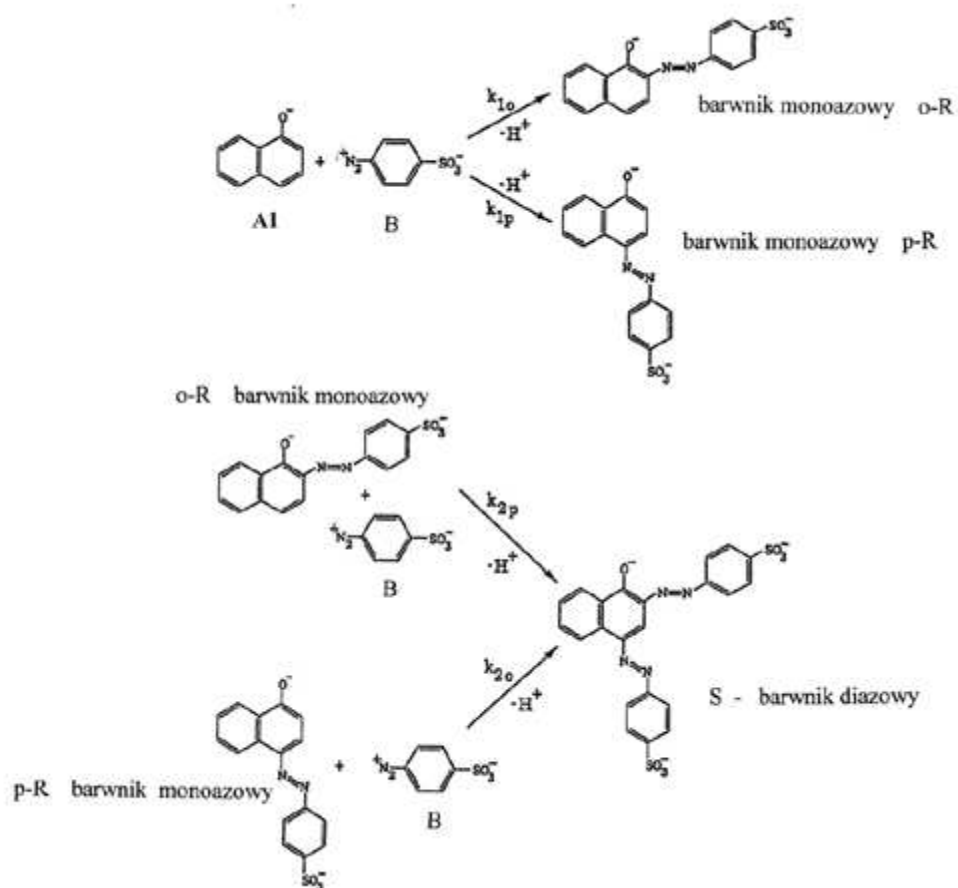
2. MODELOWE UKŁADY REAKCJI

Badania skuteczności mikromieszania wykonano niezależnie w obydwu wersjach dystrybutora: w dystrybutorze niezanurzonej, ze swobodnie przepływającym w powietrzu połączonym strumieniem reagentów, oraz zanurzonej, z ograniczonym ze względu na bliskość ściany przepływem połączonych strumienia. W obu przypadkach dystrybutor składał się z dwu niezależnych przedziałów, każdy zakończony płaską, prostokątną w przekroju dyszą, przez które w sposób ciągły wypływały strumienie z rozpuszczonymi reagentami.

W badaniach skuteczności mikromieszania stosowano chemiczne testy, tj. modelowe układy reakcji z 1-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym oraz z 1- i 2-naftolami i zdiazowanym kwasem sulfanilowym [8-10,12,13]. Stężenia reagentów wynosiły odpowiednio: $7 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ oraz $5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Stężenia reagentów nie były równe, ponieważ zdiazowany kwas sulfanilowy (B) jest z założenia czynnikiem ograniczającym bieg reakcji. Roztwór naftoli buforowano węglanem sodu i kwaśnym węglanem sodu: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, w celu podniesienia pH do wartości równej 10. Roztwór utrzymywano w temperaturze 25°C .

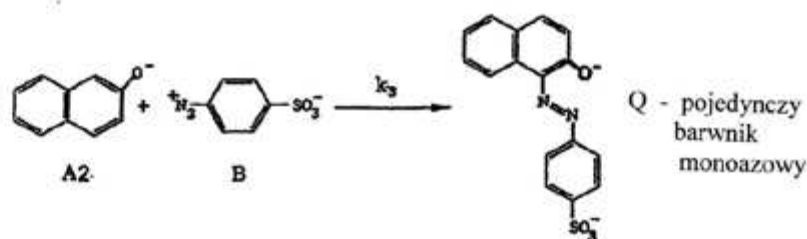
Podział substratu B (zdiazowany kwas sulfanilowy) między produkty reakcji jest definiowany jako wskaźnik intensywności mikromieszania X. Ten wskaźnik X zmie-

rzający do 0 oznacza szybkie i efektywne mikromieszanie, zaś X zmierzający do 1 odpowiada słabemu, nieefektywnemu mikromieszaniu. Stężenia produktów, których wartości tworzą wskaźnik X, otrzymywano z pomiarów spektrofotometrycznych ekstynkcji E mieszaniny wszystkich produktów [9] przy założeniu, że absorbują światło niezależnie i zachowane jest prawo Lamberta-Beera. Liniowa regresja dla eksperymentalnych wartości ekstynkcji całkowitej E i literaturowych wartości [8,9] molowych współczynników ekstynkcji poszczególnych produktów ϵ dla długości fali światła 400-600 nm, pozwoliła wyznaczyć stężenia produktów. Na ich podstawie wyznaczano wskaźniki intensywności mikromieszania.



Rys.1. Schemat reakcji wiązania diazowego między 1-naftolem (A1) i zdiazowanym kwasem sulfanilowym (B), tworzącego dwa barwniki monoazowe (o-R i p-R) oraz barwnik diazowy S wg [16]

Fig. 1. Reaction scheme for the diazo coupling between 1-naphtol (A1) and diazotized sulphhanilic acid (B) to form two mono-substituted dyes (o-R and p-R) and bisazo dye (S) [16]



Rys. 2. Wiązanie diazowe między 2-naftolem (A2) i zdiazowanym kwasem sulfanilowym (B), tworzące pojedynczy barwnik monoazowy (Q) wg [16]

Fig. 2. The diazo coupling between 2-naphthol (A2) and diazotized sulphanic acid (B) to form a single monoazo dye (Q) [16]

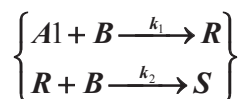
Dla ilustracji przygotowania powyższych obliczeń, przedstawiono jeden wiersz macierzy danych wprowadzanych do arkusza kalkulacyjnego przed obliczeniem stężeń produktów na drodze regresji liniowej, dla długości fali λ , dla układu 3. zawierającego 4 produkty i dla jednego pomiaru:

$$E(\lambda)/\delta = \varepsilon_{o-R}(\lambda) C_{o-R} + \varepsilon_{p-R}(\lambda) C_{p-R} + \varepsilon_S(\lambda) C_S + \varepsilon_Q(\lambda) C_Q \quad (1)$$

3. WSKAŹNIKI INTENSYWNOŚCI MIKROMIESZANIA

Do testowania wpływu mikromieszania na przebieg reakcji stosowano przedstawione poniżej 3 układy reakcji chemicznych. Skutki mikromieszania mogą być mierzone pośrednio przez ilość (stężenie) produktów reakcji [7,8]. Odpowiednio dobrane układy reakcji chemicznych konkurencyjno-następczych pokazują za pośrednictwem stężenia produktów tych reakcji, nazywanych śladami, skuteczność mikromieszania czyli intensywność kontaktu reagujących substancji. Kinetyka reakcji tego rodzaju powinna być wystarczająco szybka, aby mogła oddziaływać na różne warunki mikromieszania. Do takich reakcji należą wiązania przez azot 1-naftolu i 2-naftolu ze zdiazowanym kwasem sulfanilowym, które były badane przez Bourne'a i współpracowników m.in. [12,13]. Na początku stosowano układ dla dwóch reakcji:

Układ 1



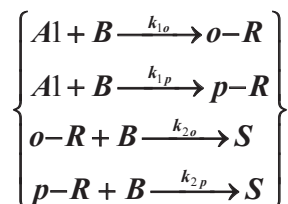
Stężenia produktów tego układu reakcji w postaci:

$$X_{S(2)} = \frac{2(S)}{2(S) + (R)} \quad (2)$$

nazwanej rozkładem produktów, przedstawiają wskaźnik intensywności mikromieszania. Reagent B jest składnikiem limitującym [7].

W dalszych badaniach nad testem [10,16] stwierdzono, że produkt R występuje w postaci izomerów o-R i p-R, zatem układ równań testu powinien zostać zmodyfikowany do:

Układ 2

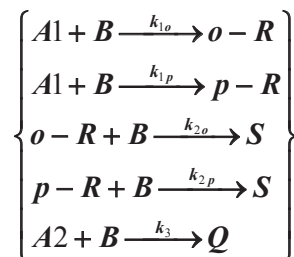


Dla tego układu rozkład produktów ma postać:

$$X_{S(3)} = \frac{2(S)}{2(S) + (o-R) + (p-R)} \quad (3)$$

Zdarza się, że reakcja wiązania między 1-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym jest zbyt wolna, aby określić intensywność mikromieszania w badanym urządzeniu. W takim przypadku zachodzi konieczność powiększenia układu reakcji przez dodanie innego składnika np. 2-naftolu. Taki ulepszony układ, który został opracowany dla mieszalników o wysokiej intensywności mieszania [8, 11] można przedstawić jako:

Układ 3



Rozkład produktów $X_{S(4)}$ i X_Q jest następujący:

$$\left\{ \begin{array}{l} X_{S(4)} = \frac{2(S)}{(o-R) + (p-R) + (Q) + 2(S)} \\ X_Q = \frac{(Q)}{(o-R) + (p-R) + (Q) + 2(S)} \end{array} \right\} \quad (4)$$

Wskaźnik $X_{S(4)}$ charakteryzuje rozkład produktów części konkurencyjno-następczej układu reakcji, podczas gdy X_Q - rozkład produktów części konkurencyjno-równoległej tego układu. Podobnie jak w poprzednich układach składnik B jest reagentem ograniczającym. W każdym przypadku równań (2), (3), (4 i 5) gdy albo $X_S \rightarrow 0$, albo $X_Q \rightarrow 0$ oznacza to bardzo szybkie i skuteczne mieszanie, podczas gdy $X_S \rightarrow 1$, albo $X_Q \rightarrow 1$, oznacza to słabe mieszanie.

Nazwy związków w reakcjach wiązań azowych zestawione w Tabeli 1 zaczerpnięto z pracy [8].

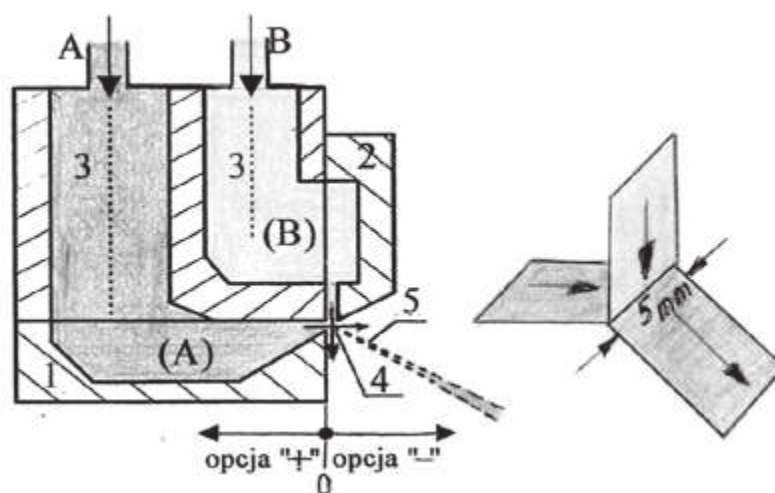
Tabela 1. Nazwy związków w reakcjach wiązań diazowych
Tabel 1. The formulae of compounds in diazo copuling reactions

Symbol	Nazwa
A1	1-naftol
A2	2-naftol
B	Zdiazowany kwas sulfanilowy
o-R	2-[(4'-sulfofenyl)azo]-1-naftol
p-R	4-[(4'-sulfofenyl)azo]-1-naftol
S	2,4-bis[(4'-sulfofenyl)azo]-1-naftol
Q	1-[(4'-sulfofenyl)azo]-2-naftol

5. DYSTRYBUTOR STRUMIENI REAGENTOW I INSTALACJA DOŚWIADCZALNA

Dystrybutor DSP (rys. 3) jest urządzeniem przepływowym, które wytwarza dwa strumienie reagentów rozpuszczonych w wodzie. Posiada dwa przedziały zasilane przez osobne pompy pobierające roztwór z dwóch zbiorników, 20 dm³ każdy, z przygotowanymi roztworami. Przedziały doprowadzają ciecze do wylotów z dystrybutora. Wyloty to dwie osobne dysze ustawione w ten sposób, że dwa wypływające z nich strumienie zderzają się pod kątem prostym. Dysze mają kształt szczeliny o przekroju prostokąta, co nadaje strumieniom kształt filmu cieczy. W wyniku zderzenia strumieni, natychmiast po wyjściu z dystrybutora, powstaje płaski strumień łączny, który pod kątem 45° do poziomu przemieszcza się do dna przezroczystego zbiornika. Na tym odcinku strumienia pobierane są próbki roztworu po reakcji. Szczelinowe dysze dys-

trybutora mają długość 5 mm i szerokość 0,5 mm lub 1 mm. Zmianę szerokości dysz umożliwiają dwa rozłączne elementy, przytwierdzone do korpusu. Pozwala to także oddalać szczeliny dysz od siebie na dystans - nazwany odstępem dysz, wynoszący „0” mm lub 1,3 mm dla szczeliny o szerokości 0,5 mm, albo na dystans „0” mm lub 1,8 mm dla szczeliny o szerokości 1 mm. Odstęp dysz „0” mm oznacza, że dysze mają wspólną krawędź o długości 5 mm.

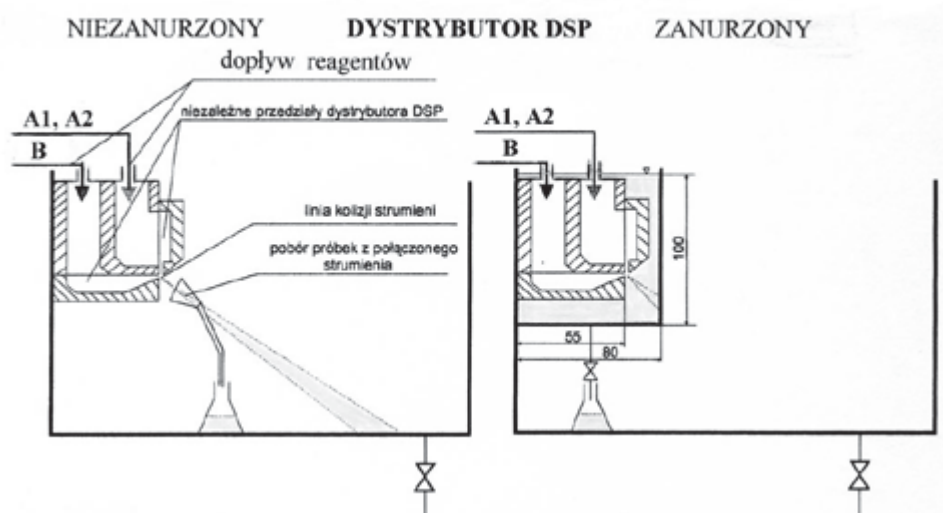


Rys. 3. Dystrybutor DSP; A i B – rozpuszczone reagenty, (A) i (B) – niezależne przedziały dystrybutora, 1, 2 – elementy rozłączne, 3 – korpus dystrybutora, 4 – miejsce kolizji wychodzących płaskich strumieni, 5 – strumień po kolizji

Fig. 3. TPJ (*Two Perpendicular Jets*) distributor; A, B – reagent streams, (A), (B) – independent compartments of distributor, 1, 2 – separable elements, 3 – body of distributor, 4 – site of collision of streams, 5 – stream after collision

Przygotowane do rozpoczęcia pomiaru: szerokość szczeliny (s) i odstęp dysz (d) nazwano konfiguracją dystrybutora DSP. Z ustawienia różnych konfiguracji dystrybutora spodziewano się uzyskać różniące się przepływy burzliwe o różnej skuteczności mieszania. W każdym przypadku zderzenie strumieni zwiększa kontakt między reagentami. Bezpośrednie i ciągle przekazywanie energii kinetycznej do płynu inicjuje i podtrzymuje lokalną burzliwość, szczególnie w miejscu zderzania, a więc w obszarze reakcji. Dystrybutor DSP, wykonany ze stali nierdzewnej był umocowany przy obrzeżu przezroczystego zbiornika - 0,6 m od dna i był użyty jako nie zanurzony „nz” oraz jako zanurzony „z” (rys. 4). W pierwszym przypadku wolny strumień łączny przepływał w środowisku powietrza, w drugim przypadku dystrybutor został zanurzony w okrągłym, otwartym od góry naczyniu o wymiarach: 80 mm (średnica) i 100 mm (wysokość). Przepływ strumienia łącznego jest wtedy ograniczony ścianami naczynia i utrzymuje w nim burzliwy, mieszający przepływ zawartości cieczy przelewającej się na obrzeżu. Wykonywano pomiary z obiema odmianami dystrybutora DSP. Na sche-

macie instalacji doświadczalnej (rys. 5) przedstawiono przewody połączeń, zbiorniki i urządzenia zasilające oraz punkty pomiaru parametrów procesowych, ciśnień i temperatur.

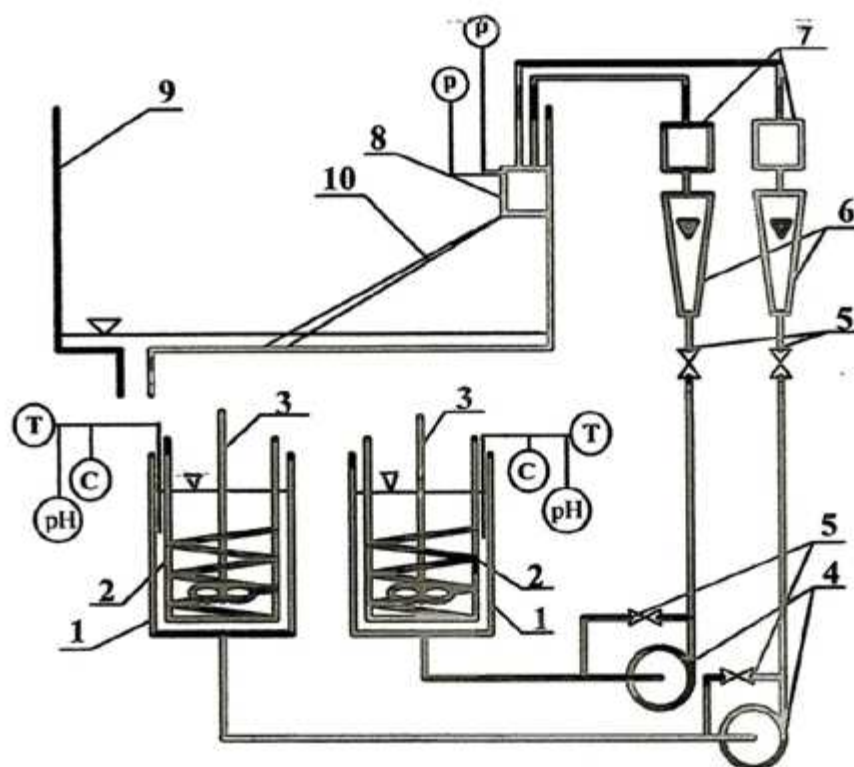


Rys. 4. Schemat ideowy dystrybutora DSP niezanurzonego (po lewej) i zanurzonego (po prawej)
Fig. 4. The idea scheme of unimmersed TPJ (left) and immersed TPJ (right) distributor

5. BADANIA DOŚWIADCZALNE

Obliczone ilości naftoli do stężenia $7 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i zdiazowanego kwasu sulfanilowego do stężenia $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, rozpuszczano w destylowanej, dejonizowanej wodzie w celu sporządzenia roztworów reagentów [7]. Porcjowane naftole, ze względu na słabą rozpuszczalność, były mieszane kilka godzin w zbiornikach zasilających pod przykryciem z powodu wrażliwości na światło. Dla zapewnienia najwyższej szybkości pierwszej reakcji A1 + B układu modelowego buforowano roztwór naftolu do $\text{pH} = 10$ przez dodanie mieszaniny $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ o stężeniu $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ bezpośrednio przed pomiarem. Zdiazowany kwas sulfanilowy przygotowywano w temperaturze 275K przez diazowanie kwasu sulfanilowego azotynem sodu NaNO_2 w obecności stężonego kwasu solnego HCl i węglanu sodu Na_2CO_3 [12,13,17]. Do pomiaru sporządzano po 20 dm^3 każdego z roztworów. Stosunek koncentracji 1-naftolu i zdiazowanego kwasu sulfanilowego po zmieszaniu obu strumieni pozostawał stały w czasie eksperymentu i wynosił 1,4 [7]. Utrzymywano stałą temperaturę roztworów na poziomie 25°C . Po uruchomieniu pomp następował kontakt przez zderzenie strumieni reagentów i rozpoczynała się reakcja. Przy dystrybutorze niezanurzonym „nz” złączo-

ny strumień przepływał w środowisku powietrza do dna zbiornika. Próbkę roztworu do analizy pobierano z tego strumienia do zlewki w odległości 15 cm od wylotu z dystrybutora. W przypadku dystrybutora zanurzonego „z” złączony strumień wpływał do naczynia o pojemności 0,2866 dm³, uderzał o ścianę, mieszał zawartość naczynia, która przelewała się przez obrzeże. Czas przebywania płynu w naczyniu wahał się, zależnie od natężenia przepływu przez dystrybutor, w granicach 2,6 – 25,8 s. Próbkę roztworu do analizy były pobierane do zlewki z odpływu w dnie naczynia mieszczącego dystrybutor (rys. 4).



Rys. 5. Schemat instalacji doświadczalnej; 1 – zbiorniki zasilające, 2 – wężownice grzejne, 3 – mieszadła, 4 – pompy, 5 – zawory regulujące, 6 – rotametry, 7 – filtry, 8 – dystrybutor DSP, 9 – zbiornik, 10 – strumień po kolizji, p – pomiar ciśnienia, C – kontrola stężenia, pH – kontrola pH, T – pomiar temperatury

Fig. 5. Scheme of experimental set-up; 1 – feed tanks, 2 – heating coils, 3 – mixers, 4 – pumps, 5 – control valves, 6 – rotameters, 7 – filters, 8 – TPJ disperser, 9 – tank, 10 – stream after collision, p – pressure measurement, C – concentration control, pH – pH control, T – temperature measurement

Tabela. 2. Wskaźniki intensywności mikromieszania dla dystrybutora niezanurzonego

Table 2. The micromixing intensity index for unimmersed distributor TPJ

Parametry dystrybutora DSP		Prędkość w dyszach (m/s)	Reagenty			
Szerokość dysz (mm)	Odstęp dysz (mm)		1 – naftol + zdiazowany kwas sulfanilowy		1-naftol + 2-naftol + zdiazowany kwas sulfanilowy	
			2 produkty	3 produkty	4 produkty	
			$X_{S(2)}$	$X_{S(3)}$	$X_{S(4)}$	X_Q
0,5	0	2,22	0,5166	0,4696	0,1272	0,5869
		3,33	0,5018	0,5013	0,1319	0,5657
		4,44	0,4939	0,4860	0,1381	0,5561
		5,56	0,4721	0,4666	0,1292	0,5957
		6,67	0,5025	0,4979	0,1363	0,5596
0,5	1,3	2,22	0,5182	0,5561	0,1289	0,5803
		3,33	0,4601	0,4881	0,1337	0,5668
		4,44	0,3938	0,4225	0,1395	0,55
		5,56	0,4206	0,4312	0,1369	0,5591
		6,67	0,3991	0,42555	0,1355	0,5712
1	0	1,67	0,5313	0,6046		
		2,22	0,2989	0,33705	0,1334	0,5201
		2,78	0,1399	0,3024	0,1331	0,5524
		3,33			0,1327	0,5516
		4,17	0,1185	0,2932		
		5,56	0,1677	0,3188	0,1326	0,5412
		7,22			0,1357	0,5592
1	1,8	1,67	0,4491	0,4272		
		2,22	0,4466	0,4392	0,1281	0,6181
		2,78	0,3584	0,3717	0,1313	0,5167
		3,89			0,1279	0,5799
		4,17	0,4185	0,4152		
		5,56	0,4773	0,4396	0,1281	0,5284
		7,22			0,1258	0,6265

Tabela. 3. Wskaźniki intensywności mikromieszania dla dystrybutora zanurzonego

Table 3. The micromixing intensity index for immersed distributor TPJ

Parametry dystrybutora DSP		Prędkość w dyszach (m/s)	Reagenty			
Szerokość dysz (mm)	Odstęp dysz (mm)		1 – naftol + zdiawowany kwas sulfanilowy		1-naftol + 2-naftol + zdiawowany kwas sulfanilowy	
			2 produkty	3 produkty	4 produkty	
			$X_{S(2)}$	$X_{S(3)}$	$X_{S(4)}$	X_Q
0,5	0	3,33	0,0384	0,1377	0,1661	0,3917
		5,56	0,0528	0,1336	0,1586	0,3662
		7,78	0,0325	0,1208	0,1205	0,3463
		11,11	0,0270	0,1097	0,1089	0,3563
		14,44	0,0193	0,0985	0,0821	0,2991
0,5	1,3	3,33	0,0309	0,1411	0,1415	0,3573
		5,56	0,0206	0,26	0,1205	0,3463
		7,78	0,0183	0,2327	0,1061	0,2658
		11,11	0,0180	0,2139	0,1106	0,2549
		14,44	0,0072	0,1879	0,0767	0,2426
1	0	3,33	0,0253	0,1218	0,1586	0,3662
		5,56	0,0270	0,1286	0,1415	0,3573
		6,67	0,0225	0,1237	0,1181	0,3522
		8,33	0,0130	0,1027	0,1089	0,3563
		11,11	0,0257	0,0968	0,0921	0,3154
1	1,8	3,33	0,0523	0,1419	0,1602	0,3665
		5,56	0,0206	0,0797	0,1467	0,3572
		6,67	0,0183	0,0907	0,1109	0,3488
		8,33	0,0181	0,0882	0,1006	0,3513
		11,11	0,0072	0,091	0,0865	0,3207

Z połączonego strumienia pobierano próbki do analizy w spektrofotometrze. Po rozcieńczeniu zgodnie z pracą [1] w stosunku 1ml próbki/ 100 ml wody oraz 1:50 lub

1:30 wprowadzano je wraz z odnośnikiem (woda) do podajnika sześciopozycyjnego. Wyznaczano ekstynkcję każdej z nich w zakresie długości fali światła 330 -600 nm, co 10 nm [1]. Stężenia wszystkich produktów w próbce wyznaczano zakładając, że każdy produkt absorbuje światło niezależnie i obowiązuje prawo Lamberta-Beera. Na podstawie wyznaczonych w ten sposób wartości stężeń reagentów obliczano następnie współczynniki intensywności mieszania wg równań (2)-(5). W tabelach 2 i 3 zestawiono otrzymane wartości współczynników intensywności mieszania.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przedmiotem badań było wyznaczenie wartości wskaźnika intensywności mieszania w dystrybutorze DSP, w którym formują się osobno w dyszach dwa płaskie strumienie z reagentami i następnie zderzają się pod kątem prostym. Pomiarów wykonywano przy zmiennych prędkościach strumieni reagentów i przy różnych konfiguracjach dystrybutora. Badania prowadzono przy reakcjach chemicznych między 1-naftolem i 1- oraz 2-naftolami i zdiazowanym kwasem sulfanilowym. Reakcje te posłużyły jako test wpływu intensywności mieszania na kinetykę tych czułych reakcji pozostawiających ślady w postaci produktów. Stężenia, wyznaczone z całkowitej ekstynkcji (spektrofotometr UV) i literaturowych, molowych współczynników ekstynkcji produktów, pozwoliły obliczyć wskaźniki intensywności mieszania X dla wszystkich pomiarów dla dystrybutora niezanurzonego i zanurzonego w roztworze poreakcyjnym. Podsumowując wyniki pomiarów można stwierdzić:

- słaby wpływ konfiguracji obu wersji dystrybutora na wskaźnik intensywności mieszania X (Tabela 2 i 3),
- dostrzegalny wpływ prędkości strumieni reagentów na wskaźnik X dla dystrybutora zanurzonego; ze wzrostem prędkości strumieni obserwowano zmniejszenie wartości wskaźnika intensywności mieszania,
- dla dystrybutora zanurzonego trzy kolumny: $X_{S(2)}$, $X_{S(3)}$ i $X_{S(4)}$ wykazują niższe wartości wskaźników mieszania w stosunku do dystrybutora niezanurzonego. Można zatem stwierdzić, że dystrybutor zanurzony gwarantuje lepsze warunki mieszania aniżeli dystrybutor niezanurzony.

OZNACZENIA - SYMBOLS

C	-	koncentracja, mol·dm ⁻³ concentration
E	-	ekstynkcja całkowita, - extinction
X	-	wskaźnik intensywności mikromieszania, - micromixing intensity factor

δ	- grubość próbki (kuwety), m thickness of sample (dish), m
ϵ	- molowy współczynnik ekstynkcji, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ molar extinction coefficient
λ	- długość fali światła, nm wavelength of light

NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

o-R	- dotyczy produktu o-R denotes o-R product
p-R	- dotyczy produktu p-R denotes p-R product
Q	- dotyczy produktu Q denotes Q product
S	- dotyczy produktu S denotes S product
S(2)	- dotyczy produktu S w układzie 1 (dwa produkty reakcji) denotes S product in reaction scheme 1 (two products of reactions)
S(3)	- dotyczy produktu S w układzie 2 (trzy produkty reakcji) denotes S product in reaction scheme 2 (three products of reactions)
S(4)	- dotyczy produktu S w układzie 3 (cztery produkty reakcji) denotes S product in reaction scheme 3 (four products of reactions)

PIŚMIENICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] SHEKUNOV B.YU., YORK P., *Crystallization processes in pharmaceutical technology and drug delivery design*. J. Cryst. Growth 2000, 211, 122.
- [2] HACHERL J.M., PAUL E.L., BUTTER H.M., *Investigation of impinging-jet crystallization with a calcium oxalate model system*. AIChEJ., 2003, 49, 2352.
- [3] CONDON J.M., PAUL E.L., BUTTER H.M., unpublished results.
- [4] DAUNER R., MOKRAUER J.E., MCKEEL W.J., US Patent Nr 5,578,279 (1996).
- [5] MILDNER M.JR. et.al., US Patent Nr 5, 314, 506 (1994).
- [6] PINDUR K., PAWELCZYK R., *Mieszanie dwu strumieni rozpuszczonych reagentów drogą prostopadłego ciągłego zderzenia i precypitacja szczawianu wapnia w reakcji modelowej*. Prace Naukowe ICh PAN, 2006, 8, 29.
- [7] MAHAJAN A.J., KIRWAN D.J., *Micromixing effecte in a two-impinging-jets precipitator*. AIChEJ., 1996, 42, 1801.
- [8] GUICHARDON P., FALK L., ANDRIEU M., *Experimental comparison of the iodide-iodate and diazo coupling micromixing test reactions in stirred reactors*. Trans IChemE., 2001, 79, Part A, 906.
- [9] WENGER K.S., DUNLOP E.H., MACGILP ID., *Investigation of the chemistry of a diazo micromixing test reaction*. AIChEJ., 1992, 38, 1105.
- [10] BOURNE J.R., KUT O.M., LENZNER J., *An Improved Reaction System To Investigate Micromoxing in High-Intensity Mixers*. Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 312, 949.
- [11] ROUSSEAU J.M., FALK L., MUHR H., PLASARI E., *Micromixing Efficiency of a Novel Sliding-Surface Mixing Device*. AIChEJ., 1999, 45, 2203.
- [12] BOURNE J.R., KOZICKI F., RYS P., *Mixing and fast chemical reaction-I. Test reactions to determine segregation*. Chem.Eng.Sci., 1981, 36, 1643.
- [13] BOURNE J.R., HILBERT C., TOWSTIGA G., *Kinetics of the azo coupling reactions between 1-naphtol and diazotised sulphanilic acid*. Chem.Eng.Commun., 1985, 37, 293.

- [14]BOURNE J.R., KUT O.M., LENZNER J., *Kinetics of the diazo coupling between 1-naphtol and diazotized sulphanilic acid*. Ind. Eng. Chem. Res., 1990, 29, 1761.
- [15]BEHR A., BREHME V.A., EWERS CH.L.J., GRÖN H., KIMMEL T., KÜPPERS S., SYMIETZ I., *New Developments in Chemical Engineering for the Production of Drug Substances*. Eng. Life Sci., 2004, 4, 15.
- [16]BALDYGA J., BOURNE J.R., *Turbulent Mixing and Chemical Reactions*. John Wiley&Sons (1999).
- [17]VOGEL A.I., *Preparatyka organiczna*. WNT Warszawa (1984).
- [18]BALDYGA J., BOURNE I.R., *Comparison of the engulfment and the interaction-by-exchange-with-the-mean micromixing models*. Chem. Engng J., 1990, 45, 25.

RYSZARD PAWELCZYK, KRYSZTIAN PINDUR, JOLANTA JASCHIK

INTENSITY OF REACTANTS MIXING THROUGH COLLIDING THEIRS STREAMS IN REACTION REGION

The TPJ (Two Perpendicular Jets) distributor was investigated, as a mixing device of two reactant streams, which collide with each other, at straight angle (90°). The aim of this investigation of TPJ is to know an opinion on its ability of effective mixing. For this reason the chemical test was applied to show an influence of mixing on the speed of special, sensitive reactions. Those reactions leave the traces in form of products concentrations in the solution. All product concentrations form an index X of intensity of mixing (equations (2) (3) (4) (5)) on each step of consideration of Groups 1, 2, 3 of reactions (page 6). Changing for this purpose the intensity of mixing with distributor is possible through the configuration alteration of the distributor and through variation of the velocity of streams in the nozzles. The test was carried out at non-equimolar concentrations of substrates. When the lower concentration of one substrate become exhausted, the reaction stops the run and the products quantity are ready to measure them in form of concentration, beginning from total extinction determination in the spectrophotometer. On the basis of concentrations, the index X of the intensity of mixing is calculated for each experiment.

As a chemical test the special reactions were applied between 1-naphtol, or 1 and 2- naphtols and the diazotized sulphanilic acid. Three groups of chemical equations were arranged (page 6), which differ as to kinetics. The test was applied to both versions of distributor : the unimmersed and the immersed one. As a result of experiments the lower values of index X were found for the immersed version of distributor (Table 3), what means: it is better mixing in this version. The immersed distributor version operated on higher level of the velocity of streams (Table 2 and 3).