

УДК 620.193

О химическом сопротивлении неметаллических материалов оборудования при получении 7-аминоцефалоспоровой кислоты*

К. Р. Таранцева, М. И. Яхкинд

Пензенская государственная технологическая академия

E-mail: kr@pgta.ac.ru

Статья поступила в редакцию 29.07.2008.

Проведен анализ химического сопротивления резин различных марок в среде хлористого метилена и на различных стадиях получения 7-аминоцефалоспоровой кислоты. По результатам исследования рекомендованы конкретные марки неметаллических материалов для использования в указанных средах.

Химическая стойкость неметаллических материалов является одним из показателей использования их в производстве полусинтетических цефалоспориновых антибиотиков. Поэтому исследование химического сопротивления резин на основе различных каучуков, разрешенных к использованию в медицинской промышленности, в средах органических растворителей является актуальным.

Наиболее часто используемым в производстве антибиотиков растворителем является хлористый метилен или метиленхлорид. В частности, он является одним из основных растворителей, используемых при производстве 7-аминоцефалоспоровой кислоты (7-АЦК) — ключевого полупродукта для синтеза подавляющего большинства полусинтетических цефалоспориновых антибиотиков.

Производство цефалоспориновых антибиотиков признано приоритетным направлением в России и в ближайшие годы планируется освоение их промышленного производства. В связи с этим проведение исследований по изучению химического сопротивления неметаллических материалов в технологических средах получения 7-аминоцефалоспоровой кислоты [1—5] является актуальным.

Методика эксперимента

В работе исследовали химическое сопротивление

1) резин ИРП-1265, ИРП-1266, ИРП-1338, ИРП-1267, ИРП-1225, ИРП-1287, ИРП-1345,

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-08-00557).

ИРП-1118, ТМКЩ-П, ИРП-1390, ИРП-1376 в среде хлористого метилена (табл. 1);

2) эбонита марки 51-1627 и резин марок ИРП-1287 и ИРП-1345 в технологических средах получения 7-АЦК.

Образцы для испытаний размером 20×20×2 мм изготавливали в соответствии с требованиями ГОСТ 269—74. Испытания материалов проводили согласно ГОСТ 9.030—74. Образцы до и после испытаний промывали этиловым спиртом и взвешивали на аналитических весах ВЛР-200. Эксперименты выполняли в колбах с притертой пробкой емкостью 250 мл при соотношении объемов среды и образцов 15 : 1.

1. Характеристика исследуемых материалов

Марка резины	Состав (основа)	НТД
ИРП-1265 ИРП-1266 ИРП-1338	Метилвинилсилоксановый каучук (СКВТ)	ТУ 38-0051166—73
ИРП-1267	Метилвинилсилоксановый каучук (СКТЭ)	ТУ 38-0051166—73
ИРП-1225	Фторсодержащий каучук (СКФ-32)	ТУ 38-0051166—73
ИРП-1287 ИРП-1345	Фторсодержащий каучук (СКФ-26)	ТУ 38-105628—78
ИРП-1118	Бутадиен-стирольный каучук (СКС)	ТУ 38-005924—73
ТМКЩ-П	—	ГОСТ 7338—77
ИРП-1390 (гумировочная)	Метилстирольный каучук (СКМС-30РП)	ТУ 38-1051082—76
ИРП-1376	Этиленпропиленовый каучук (СКЭП)	ТУ 38-1051082—76
Эбонит 51-1627	Этиленпропиленовый каучук	ТУ 38-1051082—76

За одно определение испытывалось по три образца в течение 168 ч при температуре хлористого метилена 23 ± 2 °С и температурах технологических сред получения 7-АЦК, °С: стадия получения нативного раствора цефалоспорина С 8...10; стадия получения цинковой соли цефалоспорина С 8...10; стадия получения силильного производного цефалоспорина С 20...22; стадия получения раствора пятихлористого фосфора 38...40. Состав испытательных сред представлен в [6].

Твердость резин определяли по методу Шора А в условных единицах прибором ТМ-2 по ГОСТ 263—75. Оценка цветности раствора осуществлялась визуально. Стойкость резин и эбонита к воздействию исследуемых сред определялась по изменению массы в соответствии с ГОСТ 9.071—76.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты испытаний стойкости исследованных резин в метиленхлориде приведены в табл. 2. Было найдено, что химическая сопротивляемость резин на основе метилвинилсилоксанового каучука ИРП-1265, ИРП-1266, ИРП-1338 не соответствует нормам стойкости к воздействию жидких агрессивных сред по ГОСТ 9.071—76 и они являются нестойкими. Нестойкие также резины марок ИРП-1267 и ИРП-1118 на основе метилэтилсилоксанового и бутадиен-стирольного каучуков соответственно.

Резины марки ИРП-1125 на основе фторсодержащего полимера СКФ-32 и ИРП-1345 на основе СКФ-26 относятся к группе стойкости 4 нм, а марки ИРП-1287 на основе СКФ-26 — к группе 3 нм и является относительно стойкой.

Резины по ГОСТ 7338—77 марки ТМКЩ-П на основе метилстирольного каучука и ИРП-1390 относятся к группе стойкости 3 нм и являются соответственно относительно стойкой и стойкой. Резины марок ИРП-1375 и ИРП-1376 на основе угленпропиленового каучука относятся к группе стойкости 4 нм и являются нестойкими.

Значение твердости резины ИРП-1225 под воздействием хлористого метилена уменьшилось примерно на 15 %, а резины ТМКЩ-П увеличилось на 10 %. Уменьшение твердости остальных исследованных резин не превышает 5 %, твердость резины ИРП-1390 не изменилась. Таким образом, по изменению массы резины ИРП-139, ТМКЩ-П, ИРП-1287 и ИРП-1345 обладают лучшей химической стойкостью в метиленхлориде.

Одним из важных показателей применимости прокладочных материалов является их влияние на качество лекарственных средств.

Прежде всего, они не должны изменять окраску растворов. При проверке цветности растворов установлено, что все исследованные резины за исклю-

чением ИРП-1225, ИРП-1287 и ИРП-1345 значительно изменяли цветность хлористого метилена.

Таким образом, по результатам исследования химической стойкости и оценке влияния на цветность раствора в качестве прокладочного материала в метиленхлориде можно рекомендовать резины ИРП-1287 и ИРП-1345 на основе фторсодержащего каучука СКФ-26.

Далее были проведены исследования по определению химической стойкости неметаллических материалов в сложных комплексных средах на различных стадиях получения 7-аминоцефалоспоровой кислоты 7-АЦК.

Результаты испытания химической стойкости эбонита марки 51-1627 и резин марок ИРП-1287, ИРП-1345 в технологических средах производства 7-АЦК представлены в табл. 3.

2. Химическая стойкость резин в метиленхлориде

Марка резины	Изменение цветности раствора	Изменение массы, %	Изменение твердости в условных единицах	Характеристика образцов
ИРП-1265	Да	$\frac{67,2-74,2}{70,2}$	$\frac{0-4}{2}$	Набухание, нестойкая
ИРП-1266		Образцы растворились		
ИРП-1338	Да	$\frac{27,5-29,5}{28,5}$	—	Вымывание, нестойкая
ИРП-1267		Образцы растворились		
ИРП-1225	Нет	$\frac{28,0-31,3}{29,2}$	$\frac{12-14}{13}$	Набухание, нестойкая
ИРП-1287	Нет	$\frac{14,5-15,7}{14,6}$	$\frac{4-6}{5}$	Относительно стойкая
ИРП-1345	Нет	$\frac{16,6-16,9}{16,8}$	$\frac{4-6}{5}$	То же
ИРП-1118	Да	$\frac{49,7-53,1}{51,4}$	$\frac{0-2}{1}$	Нестойкая
ТМКЩ-П	Да	$\frac{10,1-13,0}{12,8}$	$\frac{6-8}{7}$	Относительно стойкая
ИРП-1390	Да	$\frac{8,9-9,1}{9,0}$	0	Стойкая
ИРП-1375	Да	$\frac{34,4-39,6}{37,8}$	$\frac{0-4}{2}$	Нестойкая
ИРП-1376	Да	$\frac{38,7-42,4}{40,8}$	$\frac{0-4}{2}$	Набухание, нестойкая

Примечание. В числителе приведены минимальные и максимальные значения, в знаменателе — средние.

Было установлено, что в исследованных средах эбонит марки 51-1627 и резины марок ИРП-1287, ИРП-1345 набухают.

В технологической среде на стадии получения нативного раствора цефалоспорина С химическая сопротивляемость эбонита резин высокая и они относятся к группе стойкости 1 нм и являются стойкими материалами. Следует отметить, что резины обладают лучшей химической стойкостью.

По изменению массы в технологической среде на стадии получения цинковой соли цефалоспорина С эбонит 51-1627 и резины марок ИРП-1287 и ИРП-1345 относятся к группе стойкости 1 нм и являются стойкими; эбонит обладает худшей по сравнению с резиной сопротивляемостью разрушению.

Поскольку на стадиях получения нативного раствора цефалоспорина С и цинковой соли цефалоспорина С технологические среды не прозрачны, то влияние эбонита и резин на цветность растворов не оценивалось, по данным же химической стойкости они могут применяться в оборудовании на вышеуказанных стадиях.

В технологической среде на стадии получения силильного производного цефалоспорина С эбонит 51-1627 и резина марки ИРП-1287 по химической стойкости относятся к группе стойкости 3 нм и являются относительно стойкими, а резина марки ИРП-1345 относится к группе стойкости 4 нм и является нестойкой. Эбонит изменяет цветность раствора, поэтому применять его для оборудования на этой стадии технологического процесса нельзя.

3. Химическая стойкость эбонита марки 51-1627 и резин марок ИРП-1287, ИРП-1345 в технологических средах производства 7-АЦК

Стадия технологического процесса	Изменение массы, %		
	Эбонит 51-1627	ИРП-1287	ИРП-1345
Получение нативного раствора цефалоспорина С	$\frac{0,28-0,30}{0,30}$	$\frac{0,05-0,07}{0,06}$	$\frac{0,06-0,07}{0,07}$
Получение цинковой соли цефалоспорина С	$\frac{0,17-0,23}{0,21}$	$\frac{0,03-0,04}{0,04}$	$\frac{0,03-0,04}{0,03}$
Получение силильного производного цефалоспорина С	$\frac{12,3-13,6}{13,3}$	$\frac{14,1-14,9}{14,6}$	$\frac{15,8-16,7}{16,3}$
Получение раствора пятихлористого фосфора	$\frac{215,4-230,9}{223,8}$	$\frac{183,3-192,2}{188,3}$	$\frac{205,4-218,8}{213,5}$

При мечание: В числителе приведены минимальные и максимальные значения, в знаменателе — средние.

Значительное (примерно в два раза) увеличение массы исследованных материалов наблюдается в технологической среде на стадии получения пятихлористого фосфора. Химическая сопротивляемость эбонита и резин в растворе PCl_5 в метилхлориде при температуре 40 °С не соответствует нормам стойкости к воздействию жидких агрессивных сред по ГОСТ 9.071—76, и они являются нестойкими. Поэтому для оборудования на данной стадии технологического процесса нельзя применять эбонит марки 51-1627 и резины марок ИРП-1287, ИРП-1345.

Выводы

1. В качестве прокладочного материала в хлористом метиле можно рекомендовать резины ИРП-1287 и ИРП-1345 на основе фторсодержащего каучука СКФ-26.

2. В технологических средах на стадиях получения нативного раствора цефалоспорина С и цинковой соли цефалоспорина С эбонит марки 51-1627 и резины ИРП-1287, ИРП-1345 обладают хорошей химической стойкостью. Эбонит можно рекомендовать для защитного покрытия оборудования вышеуказанных стадий технологического процесса, а резины — для изготовления прокладок.

3. На стадии получения силильного производного цефалоспорина С резины марок ИРП-1287 и ИРП-1345 можно рекомендовать в качестве прокладочного материала для оборудования. Эбонит марки 51-1627 неприменим в качестве защитного покрытия для оборудования на данной стадии производства 7-АЦК.

4. В растворе пятихлористого фосфора в хлористом метиле при температуре 40 °С (стадия получения раствора PCl_5) наблюдается значительное набухание всех исследованных материалов, и они неприменимы для оборудования на этой стадии производства 7-АЦК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яхкинд М. И., Таранцева К. Р. Получение 7-аминоцефалоспоровановой кислоты (7-АЦК) из цинковой и натриевой соли цефалоспорина С и образующиеся отходы // Пенз. гос. техн. акад. Пенза, 2007. 22 с. Деп. в ВИНТИ РАН, 28.09.07. № 941- В 2007.
2. Таранцева К. Р. Проблемы коррозионной стойкости оборудования в химико-фармацевтической промышленности // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 3. С. 15—20.
3. Таранцева К. Р., Пахомов В. С. Анализ коррозионных потерь в химико-фармацевтической промышленности // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 6. С. 19—23.
4. Таранцева К. Р. Анализ причин коррозионного разрушения оборудования в процессе ферментации антибиотиков // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 6. С. 19—25.
5. Таранцева К. Р., Фирсова Н. В. Влияние продуктов коррозии на токсичность промышленных стоков // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 2. С. 204—210.
6. Таранцева К. Р., Яхкинд М. И. О коррозионной стойкости оборудования при получении 7-аминоцефалоспоровановой кислоты // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 11. С. 16—18.