



УКРАЇНА

(19) UA (11) 84524 (13) C2

(51) МПК

C07C 253/34 (2007.01)

C07C 255/24 (2007.01)

C07C 255/25 (2007.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ВИДІЛЕННЯ МЕТИЛГЛІЦИННІТРИЛ-N,N-ДІАЦЕТОНІТРИЛУ У КРИСТАЛІЗАТОРІ З ВОДНОЇ ЕМУЛЬСІЇ

1

(21) а200713658  
(22) 03.05.2006  
(24) 27.10.2008  
(86) РСТ/ЕР2006/062008, 03.05.2006  
(31) 10 2005 021 056.2  
(32) 06.05.2005  
(33) DE  
(46) 27.10.2008, Бюл.№ 20, 2008 р.  
(72) ОФТРИНГ АЛЬФРЕД, ЮДАТ БЕРН, РАУЛЬС  
МАТТИАС, ФРИСЕ КАТРИН  
(73) БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ  
(56) US 5849950 A, 15.12.1998  
DE 3246494 A1, 20.06.1984  
US 20030166968 A1, 04.09.2003  
(57) 1. Спосіб виділення метилгліциннітрил-N,N-діацетонітрилу (МГДН) у кристалізаторі з водної емульсії, що містить МГДН у кількості 3-50 мас. %, який відрізняється тим, що його виконують згідно з наступними стадіями (а)-(b):  
(а) водну емульсію охолоджують, починаючи з температури, що перевищує температуру тверднення, до температури, що є нижчою за температуру тверднення, із швидкістю охолодження, що не перевищує 5 К/год, поки майже вся кількість емульгованого МГДН не затвердіє,

2

(b) одержану водну суспензію продовжують охолоджувати та/або концентрують, причому швидкість охолодження може перевищувати швидкість, застосовану на стадії (а).  
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що на стадії (а) водну суміш охолоджують або за рахунок випаровування води, та/або за рахунок відводу тепла крізь стінки кристалізатора.  
3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що на стадії (b) водну суміш, за рахунок випаровування води, охолоджують та/або концентрують.  
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який відрізняється тим, що на стадії (b) при температурі  $\leq 30^{\circ}\text{C}$  відводять тепло через стінки кристалізатора.  
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який відрізняється тим, що на стадії (b) швидкість охолодження становить принаймні 5К/год.  
6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який відрізняється тим, що на стадії (b) водну суспензію охолоджують до температури, меншої за  $20^{\circ}\text{C}$ .  
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, який відрізняється тим, що водну емульсію, що містить МГДН, одержують за реакцією метилгліциннітрилу з HCN та формальдегідом.

Винахід стосується способу виділення метилгліциннітрил-N,N-діацетонітрилу з сирової водної реакційної суміші, що утворюється при одержанні метилгліциннітрил-N,N-діацетонітрилу.

Амінополіфосфонати, полікарбоксилати або амінополікарбоксилати, такі як етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТА), що застосовують як комплексоутворюючі реагенти в домашніх миючих засобах, лише незначно підпадають під біодеградацію. Вигідну альтернативу їм представляють похідні гліцин-N,N-діоцтової кислоти, такі як метилгліцин-N,N-діоцтова кислота (МГДА), що є неотруйною сполукою та легко біодеградує. Використання МГДА та споріднених похідних гліцин-N,N-діоцтової кислоти в миючих засобах, а також їх синтез, описані в WO-A 94/29421 та US 5,849,950. До економічної вигідності одержання похідних глі-

цин-N,N-діоцтової кислоти ставлять високі вимоги щодо виходу реакції на кожній стадії синтезу та чистоти ізольованих інтермедіатів.

МГДА одержують шляхом взаємодії імінодіацетонітрилу з ацетальдегідом та синільною кислотою, або альфа-аланіннітрилу з формальдегідом та синільною кислотою, та наступним лужним гідролізом проміжного продукту - метилгліциннітрил-N,N-діацетонітрилу (МГДН) гідроксидом натрію. В результаті утворюється тринатрієва сіль МГДА. З метою досягнення високого виходу та чистоти МГДА, проміжний продукт, МГДН, бажано ізолювати і, вже очищеним, вводити до наступної стадії синтезу, а саме гідролізу. В US 5,849,950, в прикладі 2, МГДН виділяють з сирової реакційної суміші кристалізацією при охолодженні. Суміш отримують за реакцією між HCN, формальдегідом та аланін-

(13) C2

(11) 84524

(19) UA

нітрилом, який генерують у попередній стадії in situ з ацетальдегідом, HCN та амоніаку.

Сира реакційна суміш - водний розчин МГДН, може містити цілий ряд побічних компонентів. Якщо МГДН одержують шляхом рН-контрольованого синтезу Штрекера: взаємодії імінодіацетонітрилу (ІДН) з ацетальдегідом та синільною кислотою, ІДН може бути введений або як сирий кристалічний продукт, або може бути генерований шляхом рН-контрольованої реакції уротропіну з HCN у водному розчині, та введений у реакцію без ізолювання. Водна реакційна суміш, крім МГДН, містить такі сторонні продукти, як сульфат амонію, ацетальдегідціангідрин, формальдегідціангідрин, метилен-біс-імінодіацетонітрил (МБІДН), нітрилоацетонітрил (НТН), а також неперетворені субстрати.

Розчинність МГДН у воді сильно залежить від температури. Так, при 10°C можна отримати 0,5ваг.% розчин МГДН у воді, або у водному сульфаті амонію. При біля 60°C розчинність становить лише 5ваг.%. Вище 60°C утворюється суміш: емульсія МГДН та її водний розчин із концентрацією, що перевищує 5ваг.%. Фазова діаграма системи вода-МГДН невідома.

На основі сильної температурної залежності розчинності МГДН у воді, можна виділити МГДН з водних розчинів шляхом кристалізації при охолодженні, із наступним розділенням твердої і рідкої фаз. При охолодженні водного розчину чи емульсії МГДН, МГДН відділяють як тверду фазу у формі тонких, голкоподібних кристалів, що агломеруються. Маточний розчин, що включений до агломератів таких кристалів, містить у якості забруднень сторонні продукти синтезу МГДН. В результаті, вологий кристалізатор, отриманий при фільтруванні, забарвлено у темно-коричневий колір. Крім того, при кристалізації шляхом охолодження відбувається коркування стінок кристалізатора.

Задачею цього винаходу є розробка покращеного способу відділення МГДН від водної реакційної суміші, що утворюється при виробництві МГДН.

Задача вирішується шляхом розробки способу відділення метилгліциннітрил-N,N-діацетонітрилу (МГДН) з водної емульсії, вміст МГДН у якій становить від 3 до 50ваг.%, в кристалізаторі, згідно з наступними стадіями:

(а) водну емульсію охолоджують, починаючи з температури, що перевищує температуру замерзання, до температури, що є нижчою за температуру замерзання, із швидкістю охолодження, що не перевищує 5K/год, доти, доки майже вся кількість емульсованого МГДН не затвердіє,

(б) продовжують охолоджувати та/або концентрують отриману водну суспензію, при чому швидкість охолодження може перевищувати швидкість, застосовану на стадії (а).

Важливо, що на стадії (а) отриману реакційну суміш, що містить МГДН, і що існує у формі емульсії МГДН у насиченому водному розчині МГДН, дуже повільно (з достатньо малою швидкістю, яку виражають у K/годину), охолоджують до температури нижчої за точку замерзання. Точка замерзання відповідає температурі, за якої МГДН (з певним ступенем чистоти) затвердіває, а також затвердівають емульсовані у водній фазі каплі МГДН. Ця

точка, в залежності від типу та кількості домішок, змінюється в межах кількох °C, а для чистої МГДН відповідає температурі близько 65°C.

Швидкість охолодження на стадії (а) повинна дорівнювати й 5K/годину, переважно  $\leq 3K/годину$ . Принципово є те, що швидкість охолодження може бути довільно малою, але з практичної точки зору, взагалі, використовують швидкості від 1K/годину до 5K/годину. В кожний момент швидкість може бути стабільною, або варійованою. До того моменту, коли практично уся загальна кількість емульгованого МГДН перейде з рідкого у твердий (кристалічний) стан, та з емульсії утвориться суспензія, швидкість охолодження не повинна перевищувати задану величину. Наприклад, спочатку емульсія може спочатку охолоджуватись швидко, із швидкістю, що значно перевищує задані граничні значення, а потім охолоджуватись дуже повільно, із швидкістю, що є набагато нижчою заданих граничних значень; або потім температуру тримають сталою довгий час, а саме доти, доки замерзне практично уся кількість емульгованого МГДН. Наприклад, емульсію можна «швидко» охолодити до температури 10°C, нижче точки замерзання, із швидкістю >5K/годину, після чого застосувати певну затримку. Під час затримки підтримують сталу температуру, доти доки практично вся кількість емульсованого МГДН не замерзне. Наприклад, така затримка може тривати від 0,5 до 2 годин.

Охолодження водної емульсії на стадії (а) можна проводити за рахунок випаровування води та/або відводу тепла крізь стінки кристалізатора.

В наступній стадії (б) отриману водну суспензію далі охолоджують та/або концентрують, причому швидкість охолодження може перевищувати швидкість, застосовану на стадії (а).

За рахунок повільного охолодження на стадії (а) забезпечують те, що емульгований МГДН замерзає та вже знаходиться у кристалічному стані, перед тим як під час подальшого охолодження суміші МГДН/вода починається осадження (кристалізація) тієї частини МГДН, що знаходиться у розчиненій формі. Таким чином, замерзання емульсованого МГДН та кристалізацію (осадження) розчиненого МГДН розділяють у часі. Завдяки цьому стримують формування нових зародків при кристалоутворенні, що веде до попередження формування дрібнодисперсного кристалізатору. Осадження МГДН із розчину відбувається, переважно, на попередньо-утворених грубих кристалах МГДН. Цей ефект не спостерігається, якщо за рахунок швидкого охолодження обидва процеси, як замерзання емульсованих краплинок МГДН, так і кристалізація розчиненого МГДН відбуваються майже одночасно.

Переважним чином, під час проведення кристалізації, воду з водної суміші, хоча б іноді, випаровують, причому процес випаровування супроводжується охолодженням та/або концентруванням суміші. За рахунок випаровування на межі розділу фаз рідина/газ у водному розчині виникає зона пересичення. Таке пересичення, де відбувається зародкоутворення, утворюється лише в малій, при-поверхневій зоні, що обмежує кількість зародків. Утворені зародки транспортуються всередину

рідкої фази, і зростають там при незначному пере-сиченні, що сприяє формуванню крупнокристалічного осаду.

Настільки, наскільки відвід тепла за рахунок випаровування можливий технологічно і є безпроблемним, такому охолодженню саме за рахунок випаровування води віддають перевагу перед охолодженням шляхом відводу тепла крізь стінки посуду. Крім того, за рахунок процедури кристалізації під вакуумом ефективно попереджується коркування стінок кристалізатору. Безпроблемне охолодження за рахунок випаровування, в загальному випадку, може бути проведено до досягнення водною сумішшю температури близько 30°C.

Суміш можна охолоджувати, та при цьому підтримувати майже сталим вміст води. Суміш охолоджується за рахунок відводу тепла при випаровуванні, якщо випаровування проводити майже (або хоча б частково) адіабатично. Вміст води підтримується майже сталим за рахунок того, що конденсат води повертають у кристалізатор (робота при повному рефлексі). Випаровування відбувається за рахунок зниження тиску до величини, нижчої за парціальний тиск водяної пари суміші при кожній заданій температурі. Альтернативно, суміш може бути сконцентрована за рахунок випаровування, при чому температуру тримають майже сталою, і таким чином проводять випаровування майже ізотермічно.

Суміш може бути як охолоджена, так і сконцентрована. Ці дві процедури можуть бути проведені як одночасно, так і послідовно. Одночасно їх проводять тоді, коли випаровування проводять адіабатично, і випаровувану воду повертають у суміш неповністю, так як, наприклад, з частковим рефлексом конденсату або зовсім без рефлексу. Але, крім того, спочатку може бути проведене ізотермічне випаровування із підвищенням концентрації, а вже потім проведено адіабатичне випаровування, при якому працюють або з повним, або з частковим рефлексом, або без нього.

В одній формі проведення способу кристалізації згідно відкриття, на стадії (b) водна суміш, що містить МГДН, може бути охолоджена за рахунок випаровування, при чому випаровування продовжують доти, доки температура суміші знизиться хоча б до 30°C. Надалі, коли досягають температуру хоча б 30°C, або нижче, перевагу віддають такому методу охолодження, як відвід тепла крізь стінки кристалізатора. Надалі швидкість охолодження підтримують, переважно, не меншою за 5K/годину, а переважно  $\geq 7,5$ K/годину, а особливо від 10 до 30K/годину.

Перевагу віддають такому способу. На стадії (b) охолоджують до температури нижчу за 20°C. За рахунок такого охолодження досягають продовження кристалізації розчиненого МГДН.

Згідно із відкриттям, утворюється крупнокристалічний осад, що утримує менше маточного розчину, особливо тому, що не відбувається включення маточного розчину до агломератів із дрібнодисперсних кристалів. Відповідно, утримуваний маточний розчин може бути легко відокремлений, наприклад, шляхом фільтрування або центрифугування. За рахунок цього значно змен-

шуються витрати на очищення. Також, за рахунок такої процедури кристалізації під вакуумом ефективно попереджується утворення корку на стінках кристалізатора.

Концентрація МГДН в реакційній суміші - водній емульсії становить, в загальному випадку, до 50ваг.%, переважно від 15 до 40ваг.%, а особливо переважно, - від 20 до 35ваг.%. Вмісту розчиненого МГДН 1ваг.% відповідає температурі кристалізації 20°C, вмісту розчиненого МГДН 5ваг.% відповідає температура кристалізації біля 55°C. При 10°C розчинність становить лише 0,5ваг.%. При досить малому (взагалі, до 10ваг.%) вмісті МГДН у суміші, для початку кристалізації може бути доречним застосування так-названого "циклу затравки". Ця процедура полягає в тому, що після початку кристалоутворення, суміш нагрівають на декілька °C, для розчинення частки утворених кристалів, а потім знову охолоджують.

В одній формі проведення способу кристалізації згідно відкриття, на стадії (b) водна суміш, що містить МГДН, може бути охолоджена за рахунок випаровування води, при чому концентрація МГДН в суміші підтримується майже сталою. Такий варіант може бути позначений як "Вакуумна кристалізація з охолодженням". Її проводять з повним рефлексом - конденсацією та поверненням конденсату випаровуваного розчинника у кристалізатор.

В іншій формі проведення способу кристалізації згідно відкриття, на стадії (b) водну суміш концентрують за рахунок випаровування води, при чому підтримують сталою температуру суміші. Такий варіант може бути позначений як "Ізотермічна випаровувальна кристалізація".

В іншій формі проведення способу кристалізації, згідно винаходу, на стадії (b) можуть бути використані обидва варіанти: як охолодження, так і концентрування водної суміші, одночасно або послідовно. В переважному варіанті виконання проводять кристалізацію із охолодженням під вакуумом лише з частковим рефлексом, або зовсім без рефлексу.

Для кристалізації бажано використовувати кристалізатор. При цьому можна використовувати реактор з мішалкою, кристалізатор з примусовою циркуляцією, кристалізатор з напрямною трубою або з псевдо-зрідженим шаром, наприклад Осло-типу. Спосіб кристалізації, згідно винаходу, може бути перервним, напів-перервним, або неперервним. Переважно, кристалізацію проводять перервним способом, у кристалізаторі - реакторі з мішалкою.

Відділення кристалізату розділенням твердої фази від рідкої фази може бути проведене у довільному апараті для розділення твердої та рідкої фаз, наприклад на нутч-фільтрі, ротаційному фільтрі, смуговому фільтрі, пульсуючій центрифугі, центрифугі з верхнім завантаженням через відповідні трубки, або подібному апараті. Відділений кристалізатор надалі може бути відмитий, наприклад водою, або вихідним розчином для кристалізації.

Сира водна реакційна суміш, що містить МГДН, і з якої, згідно описаного у винаході способу, виділяють МГДН, може бути отримана:

1. Реакцією імінодіацетонітрилу (ІДН) з HCN та ацетальдегідом у водному розчині. ІДН, у вигляді водної емульсії, може бути отриманий у попередній стадії з уротропіну та HCN, або з формальдегідціангідриду та амоніаку;

2. Реакцією аланіннітрилу з HCN та формальдегіду в водному розчині. Аланіннітрил отримують у попередній стадії з ацетальдегіду, HCN та амоніаку, або з ацетальдегідціангідрину та амоніаку.

Перевагу віддають такому протоколу отримання сирової водної реакційної суміші, що містить МГДН:

1а. Імінодіацетонітрил (ІДН) отримують реакцією уротропіну з HCN при рН від 5,5 до 6,3 переважно від 5,7 до 6,1, з особливою перевагою при значеннях рН від 5,8 до 6,0 та температурі від 20 до 90°C, переважно від 25 до 80°C. Уротропін отримують *in situ* з амоніаку та формальдегіду. Мольне співвідношення амоніак:формальдегід:HCN становить, в загальному випадку 1:1,5:1,5-1,9. Концентрація ІДН в отриманій водній емульсії становить в загальному випадку 15-40ваг.%, переважно 20-35ваг.%. Далі, мінеральною кислотою доводять рН водної емульсії ІДН у межі 1-2, переважно 1,5-1,8, особливу перевагу віддають значенню рН межах 1,7-1,8. Підкислену водну емульсію ІДН вводять в реакцію з оцтовим альдегідом та HCN, при чому утворюється МГДН. Мольне співвідношення ІДН:оцтовий альдегід:HCN становить, в загальному випадку, 1:1-1,2:1-1,2; переважно 1:1,0-1,1:1,1-1,2, температура реакції становить, в загальному випадку, 40-90°C, переважно 50-80°C. Концентрація МГДН в отриманій водній емульсії становить, в загальному випадку, 20-50ваг.%, переважно 25-40ваг.%. З отриманої емульсії МГДН виділяють кристалізацією, при чому водну емульсію перед кристалізацією розводять водою до вмісту МГДН 15-40ваг.%, переважно 20-35ваг.%.

Також, ІДН може бути отриманий шляхом взаємодії формальдегідціангідрину з амоніаком. Альтернативно, можна виходити з кристалічного ІДН як субстрату, з якого одержують водну суспензію.

2а. Альфа-аланіннітрил (АН) виробляють реакцією надлишку амоніаку з ацетальдегідом та HCN, або шляхом реакції ацетальдегідціангідрину з надлишком амоніаку, при цьому може бути використаний як водний розчин амоніаку, так і газуватий, і рідкий амоніак. Реакцію можна проводити під тиском. Бажано, надлишковий амоніак попередньо відганяють під вакуумом. Для отримання МГДН, сирий АН вводять в реакцію з формальдегідом та HCN. Для даної реакції мінеральною кислотою доводять рН водного розчину АН до 1-2, переважно до 1,5-1,8, а особливу перевагу віддають рН=1,7-1,8. Мольне співвідношення АН:формальдегід:HCN становить, в загальному випадку, 1:1,0-1,2:1,0-1,2; температура реакції становить в загальному випадку 40-90°C, переважно 50-80°C. Концентрація МГДН в отриманій водній емульсії становить, в загальному випадку, 20-50ваг.%, переважно 25-40ваг.%.

З отриманої емульсії МГДН виділяють кристалізацією. Водну емульсію перед кристалізацією

розводять водою до вмісту МГДН 15-40ваг.%, переважно 20-35ваг.%.

Винахід висвітлено ближче в наступних прикладах

Приклади

Виробництво сирової водної емульсії МГДН

Приклад 1

ІДН отримують за реакцією розчину 173,9г (1,241моль) уротропіну в 535г води з 210,9г (7,814моль) синільної кислоти. Для встановлення рН 5,8-5,9 додають 188г водного розчину сірчаної кислоти (50ваг.%). Отримують 1090г водного розчину, що містить 336,3г (3,54моль) ІДН (95% вихід за формальдегідом). Надалі величину рН розчину доводять до 1,8 додаванням 60г (0,306моль) 50ваг.% сірчаної кислоти, та встановлюють температуру 60°C. Додають протягом 75 хвилин 105,1г (3,894моль) HCN та 171,6г (3,894моль) ацетальдегіду. Температура зростає до 80°C. Реакційну суміш перемішують при 80°C протягом 60 хвилин. Після додавання реагентів та протікання реакції, величина рН реакційної суміші становить 1,2. В результаті отримують приблизно 1440г емульсії МГДН (приб. 36ваг.%), що містить 515г МГДН (3,469моль; 98% вихід за ІДН).

Виділення МГДН з сирової емульсії.

Порівняльний приклад

В 1л-скляний реактор з мішалкою, обладнаний подвійним кожухом (кристалізатор), поміщають 1120г водної емульсії МГДН (8ваг.%) при 70°C та перемішуванні. За рахунок охолодження рідиною в подвійному кожусі суміш охолоджують до 61°C. При цьому виникає багато зародків кристалоутворення. Після нагрівання до 64°C дещо нижче температури затвердіння частина зародків зникає. Надалі охолоджують при перемішуванні із швидкістю 10К/годину шляхом охолодження кожуху кристалізатора до 10°C. Продукт кристалізації, що випав, відділяють за допомогою нутч-фільтра. Як видно з мікрофотографії (Фіг.1), кристалізатор містить з довгих голкоподібних кристалів розміром приб. 100мкм а також, переважно, мікрокристалів розміром <10мкм. Оскільки кристали схильні до агломерації, у міжкристалевому просторі захоплюється маточний розчин, і вологий кристалізатор забарвлений у інтенсивний коричневий колір маточного розчину. Стінки кристалізаційної ємності покриваються значною кристалізаційною коркою.

Приклад 2

В 1л-скляний реактор з мішалкою, обладнаний подвійним кожухом, поміщають 1970г водної емульсії МГДН (22ваг.%) при 70°C та перемішуванні. За рахунок охолодження рідиною подвійного кожуха суміш охолоджують до 57°C. При цьому виникають зародки кристалоутворення. Після нагрівання до 58°C частина твердої фази переходить у розчин. Реактор вакуумують при 58°C та 170мБар протягом 2,5 годин, при цьому випаровують воду зі швидкістю 250г/годину. Після цього тиск в кристалізаторі знижують надалі до 40мБар. На цьому етапі випаровувану воду конденсують та повністю повертають в кристалізатор. Протягом наступних двох з половиною годин суспензію охолоджують із швидкістю 20К/годину від 30°C до кінцевої температури 10°C шляхом охолодження стінок кристалі-

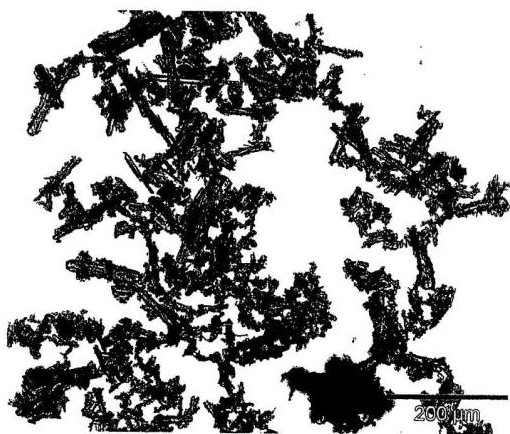
затора. Сформовану холодну суспензію фільтрують на скляному фільтрі. Вологий осад промивають на фільтрі 1,5-кратним об'ємом води, під час чого осад набуває легкого жовтуватого кольору. Показник забарвлення розчину отриманого кристалізатору в ацетонітрилі (1ваг.%) дорівнює 48 за Хазеном. Як видно з мікрофотографії (Фіг.2), кристалізатор становиться, більшою мірою, з товстих, голкоподібних кристалів, що мають розміри від 100 до 200мкм у довжину, та від 20 до 40мкм у товщину. Осад не містить дрібних кристалів розміром <1мкм.

#### Приклад 3

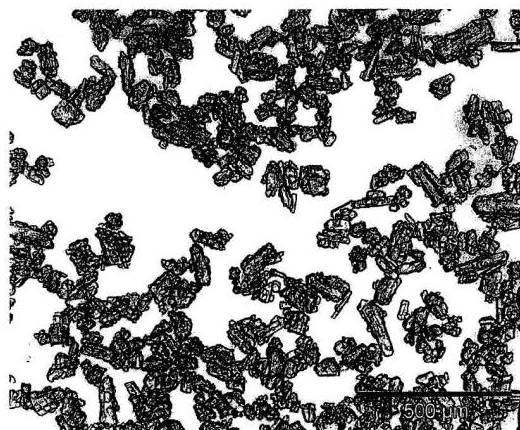
До кристалізатору з прикладу 1 вносять 1300г 30ваг.% водної емульсії МГДН. Після досягнення та переходу точки замерзання та фази зупинки протягом 40 хвилин при 60°C, розчин охолоджують

до 10°C із швидкістю 12,5K/годину протягом 4 годин при випаровуванні під тиском від 170 до 40мБар, із повним поверненням конденсату водяної пари, що утворюється. Починаючи з 30°C, тепло починають відводити через систему охолодження подвійного кожуха кристалізатора. Суспензію поміщають до центрифуги (типу центрифуга з сітчастим сепаратором) та центрифугують при 2000 хвилин <1>. В результаті отримують світло-бежевий кристалізатор. Під мікроскопом (Фіг.3) спостерігають товсті, голкоподібні кристали довжиною до 1мм та товщиною до 100мкм. Дрібного кристалізатору (з розміром кристалів <1мкм) не спостерігають. Показник забарвлення розчину отриманого кристалізатору в ацетонітрилі (1ваг.%) дорівнює 65 за Хазеном.

ФІГ. 1



ФІГ. 2



ФІГ. 3

