

## Синтез и технология нитропроизводных бензола и толуола

В. Ф. Жилин, В. Л. Збарский

ВИКТОР ФЕДОРОВИЧ ЖИЛИН — доктор химических наук, профессор, проректор Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева). Область научных интересов: химия и технология нитросоединений.

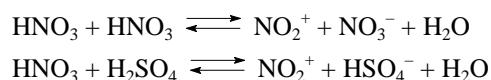
ВИТОЛЬД ЛЬВОВИЧ ЗБАРСКИЙ — кандидат химических наук, доцент РХТУ им. Д.И. Менделеева. Область научных интересов: химия и технология нитросоединений.

125047 Москва, Миусская пл. д.9., РХТУ им. Д.И. Менделеева, E-mail zbarsky@rctu.ru

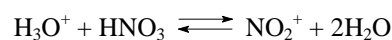
Последние десятилетия XX века в производстве нитросоединений можно охарактеризовать четкой тенденцией — место взрывчатых веществ, которые в течение целого столетия были главными продуктами этой отрасли, заняли соединения, нашедшие широкое применение в производстве полимерных материалов и лекарственных веществ. Основной объем выпуска (4—5 млн. т. в год) приходится на нитропроизводные бензола и толуола, в первую очередь на нитробензол и смеси изомеров динитротолуола. Эти соединения стали главной сырьевой базой для получения пенополиуретанов — одной из наиболее быстро развивающихся областей промышленности полимерных материалов.

## Синтез ароматических нитросоединений

Основным методом получения ароматических нитросоединений в промышленности является нитрование углеводов азотной кислотой или серно-азотными кислотными смесями. Нитрующим агентом является нитроний-ион  $\text{NO}_2^+$ , который образуется в концентрированных азотной кислоте и серно-азотных кислотных смесях[1]:



В разбавленных водных растворах азотной кислоты и серно-азотных смесей, где концентрация нитроний-катиона низкая, и в ряде случаев он даже не обнаруживается спектральными методами,  $\text{NO}_2^+$  остается нитрующим электрофилом [2]; его образование описывается уравнением



Справедливость последнего уравнения подтверждается хорошей корреляцией между константой скорости нитрования и функцией кислотности ( $-H_R - \lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) в 50—85%-ной  $\text{HNO}_3$  и в серно-азотных смесях, содержащих менее 90%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [3].

Были проведены кинетические исследования нитрования бензола, толуола и нитробензола в азотной кислоте и серно-азотных смесях (табл. 1). Из приведенных в табл. 1 данных видно, что хотя разница в величинах констант скорости нитрования бензола в 65%-ной  $\text{HNO}_3$  и в серно-азотной смеси с таким же содержанием серной кислоты велика, но она значительно меньше, чем при нитровании в 70%-ных кислотах. Следовательно, в азотной кислоте целесообразно проводить нитрование соединений, которые легко реагируют при концентрации  $\text{HNO}_3$  ниже 65%. При нитровании нитробензола в азотной кислоте в концентрации близкой к 100% и в

Таблица 1

Константы скоростей нитрования бензола, толуола и нитробензола в азотной кислоте (при 30 °С) и серно-азотных кислотных смесях\* (при 25 °С) [4, 5]

Бензол				Толуол				Нитробензол			
$\text{HNO}_3$ , %	$k_1 \cdot 10^4$ , $\text{с}^{-1}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , %	$k_2 \cdot 10^4$ , л/(моль·с)	$\text{HNO}_3$ , %	$k_1 \cdot 10^4$ , $\text{с}^{-1}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , %	$k_2 \cdot 10^2$ , л/(моль·с)	$\text{HNO}_3$ , %	$k_1 \cdot 10^5$ , $\text{с}^{-1}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , %	$k_2 \cdot 10^5$ , л/(моль·с)
65,3	2,76	63,2	12,7	65,3	55,8	63,2	2,1	100	468	98,0	2041
67,1	7,45	65,5	61	67,1	132	65,5	11	99,5	354	95,0	2917
68,1	12,5	68,2	480					99,0	276	90,3	4955
69,0	20,5					75,3	2100	98,3	204	86,7	2042
70,0	36,6	70,6	4700			77,7	160000	97,5	157	83,7	299
70,9	58,4					80,0	1200000	96,2	77	81,8	77

\* Концентрация азотной кислоты  $4 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

концентрированных серно-азотных смесях достигаются сравнимые скорости нитрования, однако даже при незначительном снижении концентрации  $\text{HNO}_3$  скорость реакции резко падает. Более высокая скорость реакции в среде серной кислоты определила применение в промышленности исключительно серно-азотных кислотных смесей [6].

Однако в 1970-х годах становится ясно, что промышленные процессы нитрования в кислотных смесях являются источником недопустимого загрязнения окружающей среды примесями, образующимися при нитровании и особенно на стадии регенерации серной кислоты. Кроме того, требуются большие энергетические затраты на стадии регенерации.

Что касается качества продуктов, получаемых при нитровании серно-азотными кислотными смесями, то по изомерному составу оно не удовлетворяет потребностям промышленности. Так, при нитровании толуола образуется смесь *o*-, *m*- и *p*-изомеров в соотношении 60—65:4—5:35—40, из этих соединений широкое применение находит только 4-нитротолуол. В техническом динитротолуоле содержится до 4% «мета-изомеров», которые необходимо удалять до стадии фосгенирования в производстве изоцианатов [7]. Аналогичное положение наблюдается и в производстве динитробензола: технический продукт содержит 8—9% *o*-изомера и 1—2% *n*-изомера, находящихся ограниченное применение.

Так как соотношение изомеров определяется в первую очередь распределением зарядов в исходной ароматической молекуле, т.е. термодинамическими параметрами, то изменение условий нитрования (при сохране-

нии природы нитрующего агента) не сильно влияет на его величину. Изучение состава продуктов нитрования толуола при использовании различных нитрующих систем (табл. 2) показало, что, несмотря на крайние различия в природе (полярности) растворителей и нитрующих агентов — от соли нитрония до нитроэфиров, содержание *m*-изомера изменяется слабо. При этом для большинства изученных реакционных систем не только содержание *m*-изомера, но и отношение *o*-/*n*-изомеров сохраняется в узких пределах.

Положение изменяется при переходе к принципиально иным нитрующим реагентам. Так, при нитровании толуола безводными нитратами переходных металлов в среде  $\text{CCl}_4$  содержание *m*-изомера снижается до 2%, а также получается существенно иное соотношение *o*- и *n*-изомеров — оно в три раза ниже, чем в большинстве остальных приведенных примеров.

Необычное протекание нитрования нитратами металлов особенно четко проявляется в реакции с нитратом палладия. В этом случае отношение изомеров мононитротолуола *o*- : *m*- : *n*- = 1 : 4,3 : 5. Аномальное поведение  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  при нитровании объясняют возможностью протекания реакции палладирования.

Сильное влияние, хотя и неоднозначное, оказывают неполярные растворители ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) на нитрование толуола ацетилнитратом. В  $\text{CCl}_4$  при 25 °С выход *o*-, *m*- и *n*-изомеров составляет соответственно 32, 56 и 12% (время реакции 5 ч). В среде гексана выход *m*-изомера достигает 22% [11].

Еще одной примесью, получаемой при нитровании бензола и толуола в значительных количествах, являются

Таблица 2

Изомерный состав мононитротолуола в зависимости от условий нитрования [1]

Нитрующий агент	Катализатор (активирующее воздействие)	Среда	Изомерный состав, %		
			<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
$\text{HNO}_3$	—	—	4,3		
$\text{HNO}_3$ , 13,7%	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , 64,4%	—	3,9		
$\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$	—	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	66	3	31
$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфолан	62	3	35
$\text{CH}_3\text{COONO}_2$	—	$\text{CH}_3\text{CN}$	61	2	37
$\text{CH}_3\text{ONO}_2$	$\text{BF}_3$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	63	3	34
N-Нитропиразол	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	58	3	39
N-Нитропиразол	$\text{FSO}_3\text{H}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	58	3	39
N-Нитропиридиния соли [8]	—	$\text{CH}_3\text{CN}$	66	5	29
$\text{C}(\text{NO}_2)_4$	$\text{BF}_3$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	64	2	34
$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$	—	$\text{CCl}_4$	46	2	52
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [9]	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	$\text{CCl}_4$			
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3$ 7 : 1 (мол.)	—	Толуол	43	2,3	55
$\text{C}(\text{NO}_2)_4$	300 °С		42	39	19
$\text{N}_2\text{O}_4$	Облучение	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	37	38	25
$\text{N}_2\text{O}_4$ [10]	Электрохимическое облучение	$\text{CH}_3\text{CN}$	62—64	3,1—4,5	32—34,5

ся полинитрофенолы. Их образование является, скорее всего, результатом ипсо-присоединения иона нитрония. По данным Шефильда, при нитровании толуола вероятность образования 1-метил-1-нитробензольного иона выше, чем *m*-нитротолуола. Атака полученного иона нуклеофильными агентами ( $H_2O$ ,  $NO_3^-$ ) с последующим отщеплением  $NO_2$  приводит к образованию крезола, легко нитруемого в этих условиях. Удаление нитрокрезолов также требует больших затрат.

Таким образом, традиционные методы не позволяют решить задачи разработки высокопроизводительных процессов получения нитросоединений без использования серной кислоты и методов синтеза нитросоединений с преимущественным образованием требуемого изомера.

#### *Каталитическое нитрование бензола и толуола*

Нитрование ароматических углеводородов в присутствии гетерогенных катализаторов позволяет отказаться от применения серной кислоты в промышленных процессах и обеспечивает возможность регулирования изомерного состава получаемых нитропродуктов. За последние 20 лет опубликовано множество работ по этому направлению, абсолютное большинство из которых посвящено нитрованию на твердофазных катализаторах. Важно, что каталитические процессы создают принципиальную возможность использования в качестве нитрующих реагентов оксидов азота, что может полностью решить проблему кислотных выбросов.

Процессы каталитического нитрования обычно классифицируют по природе нитрующего соединения (оксиды азота, азотная кислота, эфиры азотной кислоты и т.д.); по агрегатному состоянию реагентов (протекающие в жидкой и газовой (паровой) фазах); по составу катализатора и носителя (на основе цеолитов, глины, различной природы оксидов металлов и т.д.). Отметим, что подробный обзор работ по нитрованию бензола на носителях различной природы без использования серной кислоты опубликован О.В. Бахваловым [12].

#### *Нитрование оксидами азота*

В последние годы особое внимание уделяют нитрованию бензола оксидами азота. Авторы многих работ утверждают, что для таких процессов исключается необходимость в стадии регенерации кислот (этот постулат не вполне строг, так как в ходе нитрования образуется азотная кислота).

В 30—50-е годы XX века А.В. Топчиев установил, что бензол нитруется диоксидом азота в среде углекислого газа как без облучения, так и при облучении ультрафиолетовым светом, выход нитробензола низкий. Облучение ультрафиолетовым светом при нитровании толуола способствует замещению в боковой цепи — образуется фенилнитрометан. Позже, в начале 80-х годов, было показано, что нитрование бензола диоксидом азота более успешно протекает в присутствии кислорода, причем для обеспечения высокого выхода нитробензола необходим большой избыток диоксида азота и кислорода [13]. Ряд статей и патентов (Сузуки и др.) посвящен нитрованию ароматических углеводоро-

дов диоксидом азота в среде органического растворителя с использованием озона в качестве окислителя; нитросоединения получают с хорошим выходом [14].

Резюмируя результаты работ по нитрованию ароматических углеводородов оксидами азота (IV) и (V) без растворителя, в среде органических растворителей и в среде водных кислот, можно заключить, что реакции протекают двояко. В концентрированной серной и азотной кислотах, а также в полярных растворителях оксиды азота образуют нитроний- или нитроний- и нитрозоний-ионы а в неполярных растворителях типа  $CCl_4$  оксиды азота находятся в ковалентной форме, и реакция идет с участием свободных радикалов.

В одной из первых работ (Мак-Ки) по нитрованию ароматических соединений оксидами азота с использованием твердофазных катализаторов было установлено, что силикагель катализирует нитрование бензола оксидами азота, при температуре до  $310^\circ C$  выход нитробензола очень высокий (до 90%); при температуре выше  $330^\circ C$  основным продуктом реакции становится нитрофенол. Предположение о том, что катализ определяется дегидратирующими свойствами силикагеля было опровергнуто в опытах с другими дегидратирующими катализаторами (оксиды меди, алюминия, магния), с их участием катализ не наблюдался. Результаты этих исследований существенно отличались от данных, полученных П.П. Шорыгиным и А.В. Топчиевым по нитрованию ароматических углеводородов в аналогичных условиях оксидами азота без катализатора, как по скорости процесса, так и по доле побочных реакций.

Дальнейшие работы по нитрованию бензола оксидами азота на твердых катализаторах нашли отражение, главным образом, в патентной литературе. Основным объектом исследований были замещенные бензолы, так как каталитическое действие сказывалось преимущественно на изомерном составе продуктов нитрования, в первую очередь, на соотношении *o*- и *n*-изомеров. В ряде работ показано, что при размере пор катализатора 0,52—0,56 нм в продуктах реакции снижается содержание *o*- и *m*-замещенных [15].

Тем не менее часть исследований была посвящена нитрованию бензола. При нитровании бензола диоксидом азота ( $N_2O_4$ ) в паровой фазе с использованием в качестве катализатора цеолита H-ZSM-5 образуется нитробензол с селективностью 98% при степени конверсии 64%.

Нитровать бензол газообразным диоксидом азота целесообразно в присутствии кислорода и неорганических оксидов как катализаторов. Использовались различные цеолиты, силикагель,  $\gamma$ -оксид алюминия и другие природные и синтетические оксиды с удельной поверхностью более  $100\text{ м}^2/\text{г}$  и размером пор более 0,5 нм. Последнее требование обусловлено способностью ароматических молекул сорбироваться внутри пор. Процесс проводили при повышенном давлении кислорода (чем реакционноспособнее соединение, тем ниже давление). Нитрование бензола диоксидом азота (из расчета на 1 моль  $C_6H_6$  2 моль  $NO_2$ ) при давлении кислорода

0,28 МПа и температуре 45 °С за 1,5 ч протекает более чем на 99% [16].

Хорошим катализатором парофазного нитрования оказался силикагель, пропитанный бензолсульфоновой кислотой. Выход нитробензола, получаемый при нитровании бензола на этом катализаторе диоксидом азота при 170 °С, составил 75—77%.

При нитровании толуола  $\text{NO}_2$  на цеолитном катализаторе даже при большой продолжительности процесса не удалось достигнуть степени конверсии выше 60%.

Показано, что основным фактором, определяющим активность катализаторов в реакции нитрования, является наличие на их поверхности центров, имеющих брэнстедовскую или льюисовскую природу.

#### *Парофазное нитрование азотной кислотой*

Не меньший интерес представляет каталитическое нитрование парами азотной кислоты различной концентрации. При использовании водных растворов  $\text{HNO}_3$  можно ожидать значительного снижения взаимодействия между молекулами воды и азотной кислоты при переходе в газовую фазу. Следовательно, должен облегчаться процесс превращения  $\text{HNO}_3$  в активный нитрующий агент на кислотных центрах катализатора, и возможно более полное использование кислоты.

Первые публикации по нитрованию ароматических углеводородов парами  $\text{HNO}_3$  на твердых катализаторах появились в середине 80-х годов прошлого столетия. Несмотря на большое число публикаций и особенно патентов по этой тематике, сведения о промышленном использовании метода отсутствуют, хотя есть сообщение о демонстрационной установке фирмы «Sumitomo» в Японии.

В качестве катализаторов в этом процессе были использованы различные материалы: природные алюмосиликаты (монтмориллонит, бентонит, цеолиты с низким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Si} : \text{Al} > 10$ )), смешанные оксиды металлов, преимущественно IV и VI групп (например  $\text{WO}_3\text{—ZrO}_2$ ). Особый интерес уделяется оксидам, пропитанным кислотами, —  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ , которые являются сверхкислотами (функция Гаммета  $H_0$  до  $-16$ ).

В присутствии алюмосиликатных катализаторов скорость нитрования резко возрастает. Увеличению скорости нитрования замещенных ароматических соединений (толуол, ксилолы) способствует введение в реакционную систему небольшого количества безводного  $\text{CaSO}_4$  или  $\text{CaO}$  [17]. Большие успехи достигнуты при использовании оксидных катализаторов, обработанных кислотами. Активность катализатора состава 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на  $\text{SiO}_2$  при парофазном нитровании бензола разбавленной азотной кислотой поддерживалась в течение длительного времени (более двух месяцев) путем введения следовых количеств  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в исходную азотную кислоту ( $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 1 : 5000$  по массе). Аналогичные катализаторы на основе оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , пропитанных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , и содержащие добавки солей этих кислот, позволяют вести нитрование толуола азотной

кислотой в паровой фазе при 80—180 °С и пониженном давлении. Выход нитротолуола на таких катализаторах составил 76,6%, соотношение изомеров *n*-*o*- до 1,84 [18].

Эффективным катализатором нитрования является смесь оксидов  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$ , нанесенная на монтмориллонит. Катализатор, содержащий смесь оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_2$ , обработанную серной кислотой при 500 °С, дает выход нитробензола 87% при времени работы более 528 ч. Активность катализатора на основе смешанных оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , обработанных серной кислотой при 500 °С, при парофазном нитровании бензола слабой азотной кислотой можно повысить путем частичной нейтрализации гетерополикислот солями Cs или Tl. Эффективным катализатором нитрования бензола является также смесь оксидов  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2 = 15/85$  (масс.). При 170 °С и времени контакта 4 с выход нитробензола по азотной кислоте, взятой в недостатке, составил 70%. Неожиданным оказалось, что сульфатирование этого катализатора снижает его каталитический эффект. Производительность катализатора  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  при 170 °С составила 0,63 г бензола/г катализатора, а состава 5%  $\text{SO}_4/15\% \text{WO}_3/80\% \text{ZrO}_2$  — 0,32±0,52 г/г. При нитровании на Н-мордените была достигнута производительность 0,92 г/г катализатора, а на dealюминированном цеолите HY — 0,91 г/г. На всех катализаторах процесс идет практически без побочных реакций [19].

Как предполагает большинство исследователей, подобно нитрованию в жидких средах реакция в газовой фазе протекает с участием нитроний-иона, который образуется на кислотных центрах катализатора: каталитической активностью обладают как льюисовские, так и брэнстедовские центры кислотности.

#### *Жидкофазное нитрование азотной кислотой*

Одной из первых работ по каталитическому нитрованию в жидкой фазе был патент [20], в котором предложено проводить нитрование ароматических углеводородов азотной кислотой с катализатором на основе алюмосиликатов или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , пропитанных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Готовый катализатор содержал до 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Процесс нитрования вели при 25 °С в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , используя в качестве нитрующего агента 70—90%  $\text{HNO}_3$ . В выбранных условиях бензол и толуол превращались в соответствующие нитросоединения с выходом 98—100% менее чем за 1 ч пребывания в реакторе. В продуктах не были обнаружены какие-либо динитросоединения.

В работах, проводимых в Новосибирском институте органической химии [21], ароматические соединения нитровали азотной кислотой, нанесенной на цеолит типа пентасила. Реакцию проводили в среде гексана при 25 °С. Показано, что в этих условиях проходит нитрование толуола, бензола и хлорбензола, которое в отсутствие катализатора протекает очень медленно. Отношение скоростей реакций равно 40 : 10 : 1.

Обширное исследование по нитрованию толуола и *o*-ксилола 100%-ной  $\text{HNO}_3$  в среде  $\text{CCl}_4$  проведено Скупинским с сотр. [22]. В качестве катализаторов исполь-

звали оксиды металлов ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ), нанесенные на силикагель. Катализатор вводился в реакционную систему в 20-кратном избытке по массе. Установлено, что катализатор  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ , кислотность которого соответствовала 77%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ускоряет нитрование по сравнению с системой без катализатора, в то время как остальные катализаторы, кислотность которых близка к 50%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , замедляют процесс.

Сильное влияние на процесс оказывает катализатор 15%  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  с добавками 2%  $\text{WO}_3$ .

При использовании катализаторов увеличивается доля нитрования в пространственно менее затрудненное положение: в *n*-положение в толуоле и в 4-положение в *o*-ксилоле. Это служит основанием для утверждения, что реакция протекает на поверхности катализатора. Следует отметить сильное влияние  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  на выход продуктов ипсо-замещения: при нитровании *o*-ксилола образуется 7—8,5% *o*-нитротолуола, в его отсутствие — 4%.

Цеолитные катализаторы представляют особый интерес для селективного получения *n*-нитротолуола. При нитровании толуола азотной кислотой состав продуктов реакции определяется геометрической структурой катализатора. Активность цеолитов с узкими и длинными одномерными каналами (Н-морденит) быстро падает, поскольку накопление продуктов реакции в каналах приводит к затруднению доступа реагентов во внутреннюю поверхность цеолита. Цеолиты с разветвленной трехмерной системой каналов (например, цеолит Н-Бета) проявляют стабильную активность и селективность на протяжении 5—10 ч работы. Средний диаметр пор цеолита Н-Бета 0,7—0,8 нм, что больше размера молекулы *n*-нитротолуола, но меньше размеров молекул *o*-нитротолуола, *m*-нитротолуола и динитротолуола. Повышение селективности нитрования толуола на цеолите Н-Бета до 50% и более происходит за счет удерживания объемных продуктов в порах катализатора, что, к сожалению, вызывает его дезактивацию.

Сравнение скоростей реакции в присутствии катализаторов и без него показало, что и при использовании большого избытка азотной кислоты (8—16 моль на 1 моль толуола), когда продуктом реакции становится динитротолуол,  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  также сильно влияет на процесс нитрования. При комнатной температуре в его присутствии динитротолуол образуется с 99% выходом уже через 30 мин, а без катализатора выход этого продукта через 2 ч равен 61%. Изомерный состав динитротолуола изменяется незначительно.

В [23] провели нитрование ряда соединений с пониженной реакционной способностью (нитробензол, 9,10-антрахинон) при 20 °С в среде  $\text{CCl}_4$  концентрированной азотной кислотой в присутствии  $\text{ZrO}_2$ , модифицированного сульфат-ионом. Авторы утверждают, что системы  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  являются наиболее сильными из твердых кислот ( $H_0$  менее -16,04) и этим объясняют их каталитическое действие.

При нитровании толуола азотной кислотой для повышения *n*-селективности катализатора  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  его

поверхность покрывали слоем поливинилового спирта, обладающего молекулярно-ситовым действием [24]. Конверсия толуола на таком катализаторе при 20 °С составила 94—98% при селективности по *n*-нитротолуолу 43—46%.

При нитровании толуола нитрующей смесью без катализатора получается смесь изомеров с соотношением *n*-/*o*-изомеры 0,6—0,7. В случае использования ионообменных смол на основе фторалкилсульфокислот соотношение *n*-/*o*-изомеры возрастает до 1,4 [25], а при нитровании в газовой фазе — до 1,8. Замена серной кислоты на фосфорную также приводит к увеличению соотношения *n*-/*o*-изомеры до 1,1.

Кинетические исследования нитрования ароматических соединений азотной кислотой на твердофазном катализаторе  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [26] показали, что на таком катализаторе с различным содержанием серной кислоты можно нитровать соединения, различающиеся по реакционной способности в  $10^{11}$  раз (от мезитилена до *n*-нитрохлорбензола). Пропитанный 100%-ной серной кислотой  $\text{SiO}_2$ , содержащий 20—50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ведет себя подобно серной кислоте с концентрацией выше 90%. Наблюдается четкая зависимость константы скорости нитрования ( $k^{\text{набл}}$ ) от содержания серной кислоты в катализаторе, причем с ростом содержания  $\text{H}_2\text{SO}_4$  величина  $k^{\text{набл}}$  уменьшается. Аналогичное явление наблюдается при повышении концентрации серной кислоты (от 90 до 100%) в серно-азотных кислотных смесях. При этом отношение констант реакций нитрования замещенного и незамещенного ароматических соединений с твердым катализатором близко к их отношению при нитровании серно-азотной кислотной смесью:

$$\begin{aligned} k^{\text{набл}}_{\text{ArX}} / k^{\text{набл}}_{\text{ArH}} (\text{с твердофазным катализатором}) &= \\ &= k^{\text{набл}}_{\text{ArX}} / k^{\text{набл}}_{\text{ArH}} (\text{в } \text{H}_2\text{SO}_4) \end{aligned}$$

где ArX — замещенный ароматический углеводород.

Пониженное содержание *o*-изомера в смеси мононитротолуолов наблюдается при нитровании толуола концентрированной  $\text{HNO}_3$  в присутствии ароматических сульфокислот, особенно если используются кислоты на носителе, в качестве которого применяют целит 545. В таких реакционных системах соотношение между *o*- и *n*-мононитротолуолами меняется на обратное по сравнению с нитрованием в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Аналогичное явление наблюдали Олах с сопр. при нитровании толуола системами нитроэфир-Nafion-H (смола на основе перфторированной сульфокислоты). Одновременно происходит снижение концентрации *m*-изомера до 3%.

#### Нитрование другими нитрующими системами

Наряду с оксидами азота и азотной кислотой в качестве нитрующих реагентов широко используются алкил- и ацилнитраты, которые в ряде случаев позволяют получать нитропродукты с высоким содержанием *n*-изомера. Так, при нитровании толуола на цеолите ZSM-11 и пентасиле бензоилнитратом образуется нитро-

толуол с соотношением изомеров  $n$  :  $o$  = 4 : 1. Пропитка цеолита ZSM-11 раствором трибутиламина в гексане (массовое соотношение цеолит : амин = 100) с последующей сушкой и отмывкой избытка амина повышает эффективность действия катализатора: изомерный состав продукта реакции  $o$ - :  $m$ - :  $n$  = 1,5 : 0,5 : 98. Повышение *para*-селективности нитрования толуола объясняют тем, что после обработки цеолита трибутиламином, который выборочно взаимодействует с кислотными центрами, расположенными на внешней поверхности катализатора, наиболее активными остаются кислотные центры в каналах цеолитов. Таким образом, исключается возможность образования нитротолуола на внешней поверхности катализаторов. При этом за счет различия кинетических диаметров изомеров нитротолуола происходит их разделение в порах цеолитов и повышение концентрации  $n$ -нитротолуола в продуктах реакции [27].

В исследованиях, проведенных в РХТУ им. Д.И. Менделеева, установлено, что при нитровании толуола на цеолитных катализаторах в среде хлороформа с использованием в качестве нитрующего агента 100%-ной  $\text{HNO}_3$  реакция протекает в значительной мере в объеме растворителя, поэтому на изомерный состав продуктов реакции сильное влияние оказывает массовое соотношение цеолит : азотная кислота. В [28] подтверждено, что изомерный состав продукта реакции сильно зависит от соотношения  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , с его ростом увеличивается доля  $n$ -изомера. При соотношении  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , равном 1000, выход  $n$ -изомера достигает 81% [29].

Проведение нитрования на цеолитах позволяет изменить соотношение образующихся изомеров динитротолуола. Так, при нитровании толуола азотной кислотой в растворе  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  на фожазите через 2 ч выход динитротолуола (ДНТ) составил 94%, соотношение 2,4-ДНТ : 2,6-ДНТ около 10, а на цеолите Н-Бета в тех же условиях выход продукта достиг 99% при соотношении 2,4-ДНТ : 2,6-ДНТ около 17. Допускают, что наблюдаемый эффект связан с участием в реакции ацетилнитрата. Вместо уксусного ангидрида можно использовать  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ . Это позволяет при нитровании толуола на цеолите НУ получать динитротолуол в одну стадию [30].

Изучено нитрование ароматических углеводородов нитратами металлов, нанесенными на монтмориллонит, в присутствии  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . Установлено, что природа катиона сильно влияет на нитрующую активность. Наиболее активными оказались нитраты  $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mg}$ . Через 3 ч после начала реакции выход нитротолуола составил около 70%, а через 20 ч достигал практически 100%. В зависимости от условий реакции могут быть получены либо моно-, либо дизамещенные нитросоединения. Повысить выход динитросоединений удается как за счет увеличения количества катализатора, так и путем введения в нитрующую смесь небольшой добавки азотной кислоты.

На скорость и изомерный состав моонитротолуола, образующегося при нитровании толуола солями нитрония, в частности борфторидом нитрония, сильное влияние оказывают добавки краун-эфиров. Так, при исполь-

зовании растворов 21-краун-7 (21C7) и  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ , взятых в мольном соотношении 0,12 : 1 и 5,9 : 1 соотношение  $o$ - и  $n$ -изомеров изменяется от 1,2 до 0,25. Краун-эфиры 15C5 и 18C6 оказывают слабое влияние на изомерный состав моонитротолуола. Определяющую роль, по видимому, играют пространственные факторы, обусловленные участием в реакции комплекса краун-эфира с солью нитрония.

В заключение следует отметить, что к настоящему времени разработки по каталитическому нитрованию бензола не привели к созданию процессов, сравнимых или превосходящих существующие в промышленности по технологичности.

Более успешно разрабатываются методы, позволяющие значительно увеличить содержание  $n$ -нитротолуола и снизить содержание  $m$ -изомера при нитровании толуола. Имеется сообщение о предполагаемом к 2008 г. завершении проекта по получению моонитротолуола (с содержанием 81%  $n$ -изомера и без  $m$ -изомера) для использования в производстве ди- и тринитротолуола, однако отсутствие каких-либо параметров предлагаемого процесса делает эту перспективу неопределенной [29].

#### Новые решения в технологии производства нитропроизводных бензола и толуола

Как было уже отмечено, в настоящее время основное место в производстве нитросоединений принадлежит не взрывчатым веществам, а товарам для народного хозяйства. В связи с этим качественно изменился подход к производству нитросоединений: от новых технологий требуется высокая экономичность и резкое сокращение вредных выбросов в окружающую среду при сохранении высокой безопасности процессов.

Основным направлением разработок стал полный или частичный отказ от использования серной кислоты. При отсутствии принципиально новых химических решений основная задача модернизации производства нитросоединений решалась технологическими методами, за счет совершенствования условий процессов и аппаратного оформления. Эта работа осуществляется по двум направлениям: нитрование в серно-азотных кислотных смесях без традиционной стадии регенерации концентрированной серной кислоты и нитрование в среде одной азотной кислоты.

В данной статье рассматривается крупнотоннажное производство нитросоединений методом нитрования на примере соединений, выпуск которых в мире измеряется сотнями тысяч — миллионами тонн в год. Для промышленного производства этих продуктов используются непрерывные процессы и относительно небольшие по емкости реакционные аппараты. Такое технологическое оформление выбрано с учетом специфических свойств процессов нитрования. Прежде всего это значительный тепловой эффект процесса (90—120 кДж/моль при введении одной нитрогруппы). Далее, из-за высокой окислительной способности азотной кислоты достаточно велика вероятность протекания, наряду с реакцией нитрования, окислительных процессов. Тепловой эффект

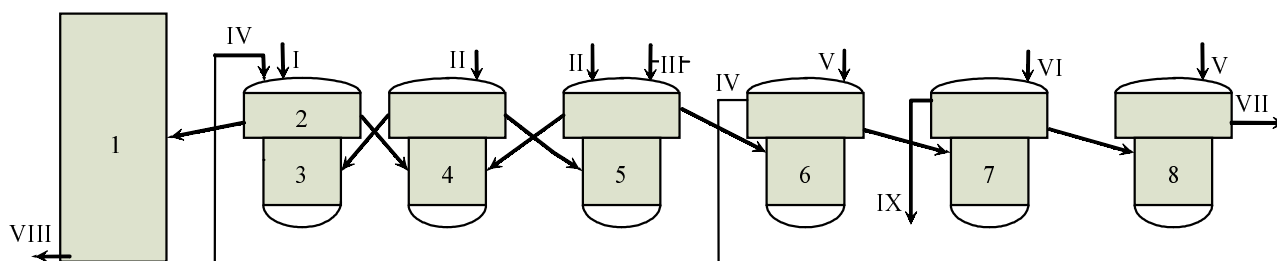


Рис. 1. Технологическая схема производства динитротолуола:

1 — отстойная колонна отработанной кислоты; 2 — сепаратор экстрактора-разбавителя; 3 — котел того же аппарата; 4 — нитратор первой стадии; 5 — нитратор второй стадии; 6 — аппарат водной промывки; 7 — аппарат содовой промывки; 8 — аппарат заключительной промывки.

I — толуол; II — азотная кислота; III — серная кислота; IV — кислая промывная вода; V — вода; VI — содовый раствор; VII — динитротолуол; VIII — отработанная кислота; IX — основной маточный раствор на очистку

реакций окисления выше, чем нитрования, поэтому развитие окисления может привести к аварии (выбросу и воспламенению), а в случае полинитросоединений и к катастрофе (взрыв). Потенциальную опасность представляют не только сами нитросоединения, но и их смеси с кислотами, они также могут обладать детонационными свойствами. При высоких температурах (выше 200 °С) в качестве окислителя может выступать не только азотная, но и серная кислота и особенно олеум. Наконец, относительно высокая растворимость нитросоединений в концентрированных кислотах и особенно в азотной кислоте затрудняет выделение их из реакционных смесей.

Отмеченные особенности реакции нитрования учитываются как в технологическом, так и аппаратном оформлении процессов. В непрерывных процессах используют, как правило, аппараты преимущественного смешения. При введении одной нитрогруппы весь процесс может осуществляться в одном аппарате, в который дозируют нитруемое соединение и кислоты в заданном соотношении. При высоких скоростях нитрования, даже в относительно разбавленной серной кислоте, процесс завершается в течение нескольких десятков секунд и реальное время пребывания реакционной смеси в аппарате определяется возможностью теплоотвода. Тем не менее во многих случаях в технологическую схему вводят буферный аппарат, чтобы исключить проскок непронитрованного продукта. Роль буферного аппарата может играть аппарат-разбавитель, в котором реакционная смесь разбавляется водой для разложения нитрозилсерной кислоты и уменьшения растворимости нитросоединения в отработанной кислоте, или экстрактор, в котором нитросоединение, растворенное в отработанной кислоте, извлекается нитруемым продуктом.

В производстве динитросоединений технологические проблемы связаны в первую очередь с эффективностью использования кислот. При введении в молекулу каждой следующей нитрогруппы скорость нитрования уменьшается в  $10^5$ — $10^6$  раз. Следовательно, при получении полинитросоединений для ввода второй нитрогруппы необходимо использовать более концентрированную серную кислоту. В ходе процесса кислота раз-

бавляется реакционной водой, ее концентрация снижается, но остается достаточной для нитрования на первой стадии. Поэтому целесообразно использовать на первой стадии отработанную кислоту второй стадии.

В тех случаях, когда скорость реакции невысока (при получении динитротолуола и динитробензола), время пребывания нитропродукта в аппаратах увеличивается. Процесс проводят в каскаде аппаратов в режиме противотока, что позволяет уменьшить суммарную емкость реакторов. Реакция нитрования малореакционноспособных соединений протекает в минеральной фазе, и доля ее в органической фазе очень мала ( $\ll 1\%$ ). Чтобы повысить скорость реакции, необходимо увеличить объем минеральной фазы, т.е. модуль (отношение объемов минеральной и органической фаз в аппарате). Так как увеличение расхода свежих кислот приводит к значительному удорожанию целевого продукта, в промышленности используют рециркуляцию отработанной кислоты внутри стадии или внутри аппарата. В производстве нитробензола часть отработанной кислоты после отделения органического слоя направляют в хранилище и оттуда возвращают в нитратор. В производстве динитротолуола часть отработанной кислоты возвращается в реактор непосредственно из сепаратора, совмещенного с реактором. Таким образом, дополнительный расход кислоты необходим только при пуске системы.

Типичным примером технологического процесса получения ароматических полинитросоединений является производство смеси изомеров динитротолуола (ДНТ), содержащей 80% 2,4-ДНТ и 20% 2,6-ДНТ (производство 1950—1980 годов) [31]. Процесс проводится в противотоке в аппаратах с совмещенными сепараторами. Из-за жестких ограничений по содержанию тринитро- и моонитротолуола в готовом продукте (менее 0,1% каждого) концентрацию  $H_2SO_4$  поддерживают в узких пределах. Фактор нитрующий активности на первой стадии 68—72%, на второй стадии 78—80%. Принципиальная технологическая схема этого процесса представлена на рис. 1. Количество серной кислоты, расходуемой для получения 1 тонны динитротолуола, превышает 800 кг и зависит от концентрации используемой  $HNO_3$ .

Основным недостатком данной технологии является использование большого количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для нитрования. В ходе процесса она разбавляется водой, что приводит к необходимости вводить стадию ее концентрирования. Это требует значительных энергетических затрат и приводит к резкому увеличению вредных выбросов в окружающую среду.

#### Адиабатические процессы нитрования

Из новых процессов наиболее разработан адиабатический метод получения нитросоединений в среде серно-азотных кислотных смесей. Для осуществления этого метода необходимо, чтобы количество тепла, выделяющегося при нитровании, было достаточно для испарения воды, образующейся в реакции, и отработанная кислота могла служить средой для повторного проведения процесса. В этом случае исключаются затраты на регенерацию серной кислоты, что делает процесс высокоэкономичным. Дополнительным условием осуществления процесса является возможность испарения воды из серной кислоты, поскольку, во-первых, теплота, затрачиваемая на испарение воды из такой системы, больше, чем теплота испарения чистой воды, во-вторых, температура кипения серной кислоты резко повышается с уменьшением содержания в ней воды.

При содержании серной кислоты в растворе ниже 80% в парах ее нет. Расчеты показывают, что при использовании 92%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 98%-ной  $\text{HNO}_3$ , для приготовления кислотных смесей с фактором нитрующей активности, равным 70%, выделяющегося тепла достаточно для испарения всей образующейся воды и нагревания реакционной массы до  $\sim 200^\circ\text{C}$ . При использовании 50%-ной  $\text{HNO}_3$  теплоты реакции уже не хватит для регенерации серной кислоты. Поэтому выбор концентрации  $\text{HNO}_3$ , используемой в процессе, определяется экономическими факторами.

К моменту создания адиабатического процесса нитробензол получали по непрерывному методу: в реактор дозируют кислотную смесь состава 35%  $\text{HNO}_3$ , 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 15%  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $60\text{--}70^\circ\text{C}$ , после отделения органического слоя нитробензол экстрагируют из отработанной кислоты бензолом. Расход  $\text{HNO}_3$  0,95—0,98 моль/моль бензола, выход нитробензола по  $\text{HNO}_3$  составляет 98%.

Первоначально была предложена технология с использованием избытка бензола. В процессе с применением серной кислоты вода вместе с азотной кислотой и органическими веществами, преимущественно бензолом, отгоняется непрерывно при температуре выше  $120^\circ\text{C}$  из верхней части аппарата, а нитробензол и отработанная кислота отводятся снизу.

Альтернативное решение связано с применением серно-азотных смесей, из которых относительно легко можно удалять воду (при температуре ниже  $150^\circ\text{C}$ , когда доля окислительных процессов сравнительно мала). Этому условию удовлетворяют кислотные смеси (65—70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , менее 5—10%  $\text{HNO}_3$ ), близкие по

фактору нитрующей активности к смесям, используемым при мононитровании в традиционных процессах.

В 1976 г. был получен патент на одностадийное нитрование бензола в серно-азотных смесях при температуре  $60\text{--}120^\circ\text{C}$  с отгоном азеотропа, содержащего, наряду с водой и бензолом, небольшие количества нитробензола и азотной кислоты [32]. Недостатком процесса является необходимость отгонки в конце процесса бензола от полученного продукта.

При усовершенствовании процесс был разделен на две стадии. На первой стадии в адиабатическом реакторе большую часть бензола нитруют серно-азотной смесью, состоящей из рециркулирующего потока 65%-ной серной кислоты и дозируемой в реактор 65%-ной  $\text{HNO}_3$ . Температура в реакторе ниже  $120^\circ\text{C}$ , и она поддерживается за счет теплоты реакции. Выходящий сверху паровой поток содержит около 18% нитробензола, 66% бензола, 0,4%  $\text{HNO}_3$  и около 15%  $\text{H}_2\text{O}$ . Из нижней части аппарата выводится эмульсия нитробензола в серной кислоте; в органическом слое после разделения собирается более 90% целевого продукта.

На второй стадии нитрование проводят при температуре ниже  $70^\circ\text{C}$  с использованием серно-азотной смеси, содержащей 32%  $\text{HNO}_3$  и 60%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Процесс проводят в двух аппаратах. В первый из них подают бензолный слой, отогнанный из аппарата стадии I и отделенный от воды, и свежий бензол; в нем получают нитробензол с концентрацией 90—97%. Во втором нитраторе, в который поступает органический продукт из первого нитратора второй стадии и органический слой из реактора первой стадии после разделения эмульсии, происходит практически полное превращение бензола в нитробензол (менее 0,1% бензола в продукте реакции). Отработанная кислота, содержащая 71,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , менее 1%  $\text{HNO}_3$ , 0,6% нитробензола, поступает на экстракцию свежим бензолом, который не только извлекает продукт, но и частично нитруется под действием оставшейся  $\text{HNO}_3$ . Затем бензол поступает на первую стадию нитрования; выход нитробензола 99%. В этом процессе осуществляется постоянная подача концентрированной серной кислоты на вторую стадию; для нитрования используется небольшой избыток  $\text{HNO}_3$ .

Другой вариант непрерывного адиабатического процесса производства нитробензола разработан в лаборатории взрывчатых веществ фирмы CIL (Chemetic International Ltd) в Канаде и запатентован фирмой «American Cyanamid Co». Процесс требует меньших капитальных вложений ( $\sim 30\%$ ), меньшего количества материалов и энергии ( $\sim 10\%$  от существующей технологии) [33], выход продукта 99% [34]. В 1979 г. были созданы два промышленных производства мощностью 173 тыс. т/год для фирмы «Rubicon Chemical Inc.» и 50 тыс. т/год для «American Cyanamid Co». Использование новой технологии позволило повысить мощности по производству нитробензола в мире до 1,7 млн. т/год [35]. Принципиальная схема этого производства представлена на рис. 2.



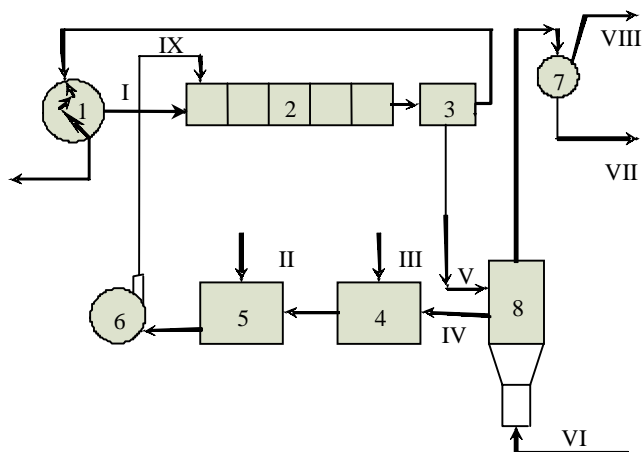


Рис. 2. Схема адиабатического процесса получения нитробензола:

1 — теплообменник; 2 — нитраторы; 3 — сепаратор; 4 — приемник регенерированной серной кислоты; 5 — смеситель кислот; 6 — насос; 7 — конденсатор; 8 — концентратор серной кислоты.

I — бензол; II — азотная кислота; III — свежая серная кислота; IV — регенерированная серная кислота; V — отработанная кислота; VI — пар; VII — конденсат; VIII — к вакуумному насосу; IX — смесь кислот на нитрование

В первый из нитраторов подают подогретый в теплообменнике бензол и кислотную смесь состава 3—7,5%  $\text{HNO}_3$ , 58,5—66,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 28—37%  $\text{H}_2\text{O}$ , полученную в смесителе кислот. Бензол используют в избытке (10% от теор.), чтобы обеспечить полное использование азотной кислоты. В последовательно расположенных нитраторах температура постепенно возрастает от 90 до 135 °С. Повышение температуры способствует увеличению скорости реакции и позволяет использовать более разбавленные кислотные смеси, чем в обычных процессах. Последнее уменьшает содержание динитробензола.

Нитробензол-сырец из сепаратора поступает в теплообменник, где отдает часть тепла бензолу, идущему на реакцию. Затем его промывают от кислот и отгоняют непрореагировавший бензол, который возвращают в цикл.

Концентрирование отработанной кислоты проводят под разрежением в скоростном стеклянном концентраторе с танталовым штыковым нагревателем. В концентратор подают пар низкого давления в количестве 85 кг/т нитробензола. Отогнанная вода используется для промывки нитробензола-сырца, а регенерированная кислота, содержащая 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , поступает в приемник.

Выход продукта 99,5% по бензолу и 99,1% по азотной кислоте. При производительности по нитробензолу 7 т/ч суммарные потери бензола составляют менее 450 г, оксидов азота — менее 20 г/ч [36].

Нежелательные вторичные окислительные процессы начинаются при температуре свыше 190 °С, и эта температура рекомендована для аварийного сброса.

В последнее время появились патенты по использованию в этих процессах реакторов без механических перемешивающих устройств [37].

Альтернативой адиабатическим процессам является метод нитрования серно-азотными смесями с новым вариантом регенерации отработанной кислоты [38].

Нитрование проводят в изотермическом реакторе при концентрации отработанной кислоты, близкой к традиционному процессу (~70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1%  $\text{HNO}_3$ ). В реактор подают рециркулируемую серную кислоту, концентрированную (67—99%-ную)  $\text{HNO}_3$  и бензол в избытке (около 5%), чтобы использовать полностью азотную кислоту. После отделения в сепараторе нитробензол направляют на стадию выделения, а отработанная кислота, в которой содержится 0,05% бензола, 0,03% нитробензола и около 0,1% оксидов азота, подается на регенерацию. Через теплообменник нагретая отработанная кислота поступает в скоростной испаритель, где под разрежением при 100—110 °С отгоняются нитробензол, бензол и часть воды. Далее отработанная кислота поступает в горизонтальные испарители. Режим в испарителе определяется концентрацией кислоты, которую хотят получить. Если получают 82—85%-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то процесс ведут при температуре до 160 °С и остаточном давлении 13 кПа; при получении более концентрированной (90%)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  температуру повышают до 195 °С при разрежении 2—5 кПа. Внутри испарителей находятся танталовые трубчатые теплообменники, которые подают пар с температурой 180—220 °С. Теплота горячей серной кислоты используется для подогрева отработанной кислоты, идущей на концентрирование. Пары из скоростного испарителя поступают в конденсатор и затем в сепаратор, где из них выделяют органические продукты, возвращаемые на нитрование.

#### Технология получения ароматических нитросоединений в среде азотной кислоты

Различные варианты нитрования ароматических углеводородов в среде одной азотной кислоты известны давно, однако они не получили промышленного применения (использование серно-азотных кислотных смесей позволяло осуществлять процессы нитрования более безопасно и с большими скоростями).

Создание технологических процессов нитрования ароматических углеводородов в среде азотной кислоты требует решения трех основных проблем: 1) обеспечить высокую скорость реакции; 2) полностью извлекать нитросоединения из отработанной кислоты; 3) обеспечить высокую безопасность процессов.

Нитрование азотной кислоты происходит при действии иона-нитрония, концентрация которого в среде азотной кислоты значительно ниже, чем в серно-азотных растворах. Поэтому следует ожидать, что скорость нитрования в среде азотной кислоты, даже с учетом различий в свойствах среды (таких как вязкость, сольватация ионов), будет значительно ниже, чем в кислотных смесях. Предположительно наиболее приемлемыми для

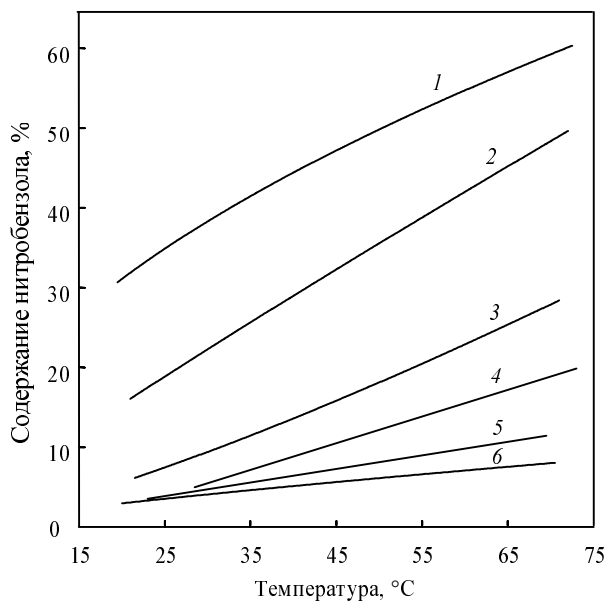


Рис. 3. Зависимость растворимости нитробензола в азотной кислоте от ее концентрации и температуры.

Концентрация  $\text{HNO}_3$ : 1 — 69,98%; 2 — 66,46%; 3 — 63,48%; 4 — 61,5%; 5 — 59,27%; 6 — 57,15%

нитрования являются 65—70%-ная и 95—100%-ная  $\text{HNO}_3$ .

Другая проблема, связанная с проведением нитрования в азотной кислоте, вызвана с высокой растворимостью нитросоединений в этой среде. Известно, что с ростом концентрации кислот, таких как серная и азотная, растворимость в них полярных соединений резко возрастает.

Снижение растворимости при значительном разбавлении азотной кислоты водой влечет за собой большие экономические затраты на выпаривание воды, поэтому эффективной представляется экстракция нитробензола из отработанной кислоты бензолом, идущим на нитрование. Данные по растворимости бензола и нитробензола в азотной кислоте (рис. 3 и 4) свидетельствуют в пользу этого выбора.

Частичное выделение нитросоединения из азотной кислоты может быть достигнуто за счет охлаждения реакционной массы (см. рис. 3). Однако остаточная растворимость нитробензола даже при низких температурах остается высокой, и такая кислота не может быть регенерирована. Поскольку растворимость бензола в азотной кислоте ниже, чем нитробензола, отработанная кислота после экстракции содержит значительно меньшее количество растворенных органических веществ.

Многочисленные аварии, происходившие при получении нитросоединений как в производстве взрывчатых веществ, так и в химической промышленности, заставляют уделять особое внимание вопросам техники безопасности. В процессах, протекающих в среде азотной кислоты, реакционные системы представляют собой смеси горючего и окислителя. Для характеристики опасности таких систем используют различные параметры.

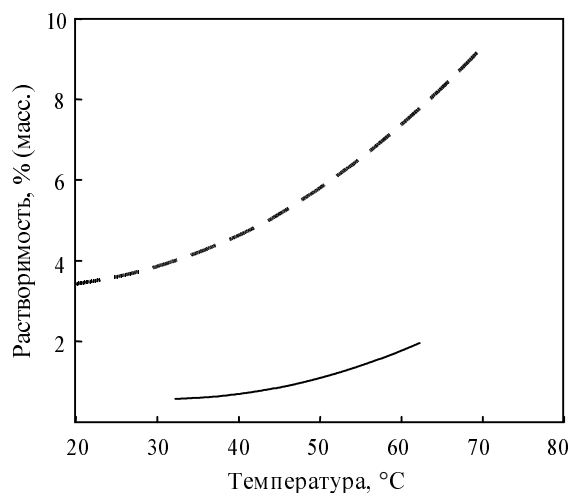


Рис. 4. Зависимость растворимости нитробензола и бензола в 56%-ной азотной кислоте от температуры.

----- нитробензол, — бензол

Один из них — это критический диаметр детонации, т.е. минимальный размер заряда, при котором еще происходит этот процесс. Исследования влияния состава растворов ряда нитросоединений в азотной кислоте на критический диаметр детонации (проведены в РХТУ им. Д.И. Менделеева) показали, что наиболее опасными являются системы с кислородным балансом близким к нулю, причем с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  опасность возрастает. В этой области растворы нитросоединений в азотной кислоте приближаются по опасности к жидким взрывчатым веществам. При смещении состава от нулевого баланса критический диаметр детонации увеличивается, т.е. системы становятся менее опасными [39].

Учитывая опасность работы с концентрированной  $\text{HNO}_3$  и ее высокую стоимость, авторы первых технологических процессов нитрования ароматических углеводородов (Отмер, 1940—1942 гг.) использовали для нитрования разбавленную, 60—70%-ную  $\text{HNO}_3$ . Процесс вели в режиме кипения при большом избытке углеводорода. Отгонка азеотропа бензола с водой (с небольшими примесями нитробензола и азотной кислоты) в ходе процесса позволяла поддерживать концентрацию кислоты постоянной. После разделения азеотропа в сепараторе бензол возвращался на нитрование. Для реализации данного процесса была создана укрупненная установка, которая действовала в годы Второй мировой войны. Позднее было предложено [40] проводить стадию отгонки азеотропа под вакуумом для снижения температуры в реакторе.

Высказывалась идея получения динитротолуола с применением одной азотной кислоты, аналогично получению нитробензола. Для создания такого технологического процесса необходимо было найти условия, в которых доля окислительных реакций будет сведена к минимуму, т.е. приближена к процессам с использованием серноазотных смесей, и обеспечить высокие скорости нитрования не только толуола, но и изомеров мононитротолуола.

Понадобилось более 40 лет для решения этой задачи. В 1988 г. фирмой OLIN (США) была разработана технология получения динитротолуола, основанная на нитровании толуола одной азотной кислотой [41, 42]. При разработке технологии было показано, что нитрование толуола концентрированной  $\text{HNO}_3$  не сопровождается увеличением доли окислительных процессов, если проводить его при температуре ниже  $40^\circ\text{C}$ ; высокие скорости процесса достигаются за счет использования высококонцентрированной азотной кислоты (концентрация  $\text{HNO}_3$  в отработанной кислоте выше 90%); при использовании нитратов магния и цинка для выделения продукта из концентрированной  $\text{HNO}_3$  не требуется разбавление последней водой, что приводит к сокращению объема сточных вод. Одновременно была решена задача полной регенерации отработанной азотной кислоты без использования серной.

Предложенная технологическая схема дана на рис. 5. В проточный реактор (емкостного или циркуляционного типа) подают одновременно толуол и концентрированную  $\text{HNO}_3$ . Толуол инжeksiруют в реакционную массу, где быстро протекает превращение его в мононитросоединение; последующее образование динитротолуола требует значительно большего времени. При запуске в реактор вводится свежая азотная кислота, а при непрерывной работе — регенерированная, из колонны концентрирования  $\text{HNO}_3$ . При температуре  $40^\circ\text{C}$  реакция завершается за 1 ч, и время ее может быть уменьшено (при увеличении модуля по азотной кислоте) до 10 мин. Концентрация  $\text{HNO}_3$  на выходе из аппарата должна быть чрезвычайно высокой (93—97%) для снижения содержания крезолов в реакционной системе.

Реакционная масса (раствор динитротолуола в азотной кислоте) поступает в колонну, куда одновременно подают раствор солей азотной кислоты в разбавленной (63%)  $\text{HNO}_3$  (используют тригидрат нитрата магния или его смесь с тригидратом нитрата цинка). При смешении этих двух потоков образуются минеральная фаза, представляющая собой раствор нитратов и азотной кислоты в воде, и органический слой — расплавленный динитротолуол. Нитраты металлов в этой системе образуют

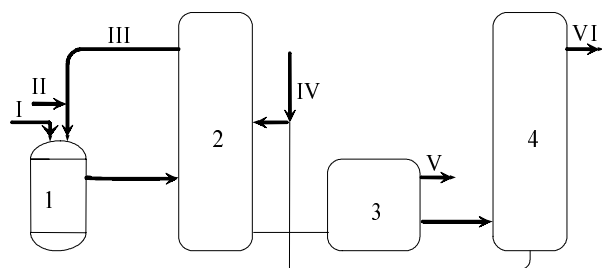


Рис. 5. Технологическая схема получения динитротолуола в среде азотной кислоты:

1 — реактор; 2 — колонна регенерации  $\text{HNO}_3$ ; 3 — сепаратор; 4 — система регенерации раствора солей.  
 I — толуол; II — 98%-ная  $\text{HNO}_3$ ; III — регенерированная 98%-ная  $\text{HNO}_3$ ; IV — 63%-ная  $\text{HNO}_3$ ; V — динитротолуол-сырец; VI — вода

высшие гидраты и облегчают испарение азотной кислоты. Для снижения температуры в колонне (уменьшения окислительных процессов) отгонку азотной кислоты проводят под разрежением. Выходящая из головной части колонны  $\text{HNO}_3$  направляется в реактор, а из нижней части эмульсия динитротолуола и раствора солей поступает в сепаратор. Из сепаратора динитротолуол-сырец направляют на промывку и получают технический продукт, аналогичный по качеству продукту, производимому по стандартной технологии.

Процесс характеризуется высоким выходом по толуолу — 99% вместо 96% по традиционной технологии. Суммарные выбросы при использовании 63%-ной  $\text{HNO}_3$  составляют около 0,6 т/т готового продукта (вода) вместо 1,5—2,5 т/т в процессах с серно-азотными кислотными смесями.

Основными продуктами окисления являются бензойные кислоты и нитрокрезолы, количество которых быстро возрастает с повышением температуры процесса как в реакторе, так и в колонне концентрирования  $\text{HNO}_3$ . Поэтому существуют жесткие ограничения по температуре в этих аппаратах, и отгонку азотной кислоты ведут под разрежением. С ростом содержания воды в системе количество нитрокрезолов практически линейно растет и при переходе от 97%-ной  $\text{HNO}_3$  к 84%-ной увеличивается в три раза. Обнаружено окисление образовавшихся крезолов в условиях получения динитротолуола.

Сведения о получении динитробензола крайне скупы. При нитровании нитробензола непрерывным методом [43] используют кислотную смесь состава 36%  $\text{HNO}_3$ , 62%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2%  $\text{H}_2\text{O}$ , температура процесса  $75$ — $85^\circ\text{C}$ . Продукт содержит 85% *m*-, 11% *o*-, 2% *p*-динитробензола и 2% *m*-нитрофенолов. Фенолы удаляются при содовой промывке, а *o*-динитробензол — при сульфитной очистке. Выход *m*-динитробензола — 82%.

В предложенном недавно адиабатическом процессе используют большее по массе количество кислотной смеси состава 3—7,5%  $\text{HNO}_3$ , 58—66%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 28—37%  $\text{H}_2\text{O}$ , избыток бензола 10%, температура в каскаде из четырех реакторов от  $90$  до  $140^\circ\text{C}$ , скорость реакции выше, чем в обычном процессе [44].

### Заключение

В последние десятилетия в технологии нитросоединений произошел качественный скачок, позволивший резко повысить экологическую безопасность производства и снизить производственные затраты.

Задача целенаправленного изменения изомерного состава при нитровании решена только в лабораторных условиях и ждет приемлемого технического решения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Olah G.A., Malhorta R., Narang S.C. Nitration. Methods and Mechanisms. VCH. N.Y., Weinheim, Cambridge, 1989, 330 p.
2. Marziano N.C., Sampoli M., Pinna F., Passerini A. J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1984, № 7, p. 1163—1166.
3. Belson D.J., Strachan A.N. Ibid., 1989, p. 15—19.

4. Coombes R.G., Moodie R.B., Schofield K. J. Chem. Soc. (B), 1968, p. 800
5. Hughes E.D., Ingold C.K., Reed R.I. J. Chem. Soc., 1950, p. 2400—2440.
6. Горелик М.В., Эфрос Л.С. Основы химии и технологии ароматических соединений. М.: Химия, 1992, 688 с.
7. Збарский В.Л., Жилин В.Ф. Толуол и его нитропроизводные. М.: Эдиториал УРСС, 2000, 272 с.
8. Kim E.K., Lee K.Y., Kochi J.K. J. Am. Chem. Soc., 1992, v. 114, p. 1756—1770.
9. Peng X, Lu C. Nanjing Ligong Daxue Xuebao, 1996, v. 20, № 2, p. 117.
10. Рыдванский Ю.В., Евтюгин Г.А. и др. Ж. общей химии, 1986, с. 2140—2144.
11. Рудаков Е.С., Лобачев В.Л., Савсуненко О.Б. Кинетика и катализ, 1990, т. 31, вып. 5, с. 1072—1078.
12. Бахвалов О.В. Химия в интересах устойчивого развития, 2003, т. 11, с. 449—459.
13. Патент США № 4104145.
14. Suzuki H. e. a. Chem. Lett., 1993, p. 1421; Suzuki H. e. a. J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1991, p. 1409.
15. Патент США № 3966830; Патент США № 4107320 (1978); Патент США № 4426543.
16. Патент США № 6291726.
17. Патент США № 3957889.
18. Патент США № 4112006.
19. Грейш А.А., Демьгин С.С. Катализ в промышленности, 2002, № 4, с. 4—9.
20. Патент США № 3928476.
21. Наги Ш.М., Зубков Э.А., Шубин В.Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1989, № 8, с. 1933—1934.
22. Milczak T., Jacniacki J., Zawadzki J., Malesa M., Skupinski W. Synth. Commun., 2001, v. 31, № 2, p. 173—187.
23. Наги Ш.М., Зубков Э.А., Шубин В.Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1990, № 7, с. 1650—1652.
24. Yadav J.J. Nair Microporous and Mesoporous Materials, 1999, v. 33, p. 1—48.
25. Kameo T., Hirashima O, Manabe O. J. Chem. Soc. Japan, Chem. Ind. Chem., 1983, № 3, p. 413—419.
26. Marzianj N.C., Tortato C. e. a. Catalysis Letters, 1999, v. 58, p. 81—87.
27. Attina M., Cacace F. Gazz. Chim. Ital., 1988, v. 118, № 4, p. 241—248.
28. Kwok T.J., Jayasuriya K., Damavarapu R., Brodman B.W. J. Org. Chem., 1994, v. 59, p. 4939—4942.
29. Strategic Environmental Research and Development Program (SERDP), Pollution Provention PP-1409, Picatini Arsenal, USA, 2005, www.Serdp.org.
30. Vassena D., Kogelbayer A., Prince R. Stud. Surf. Sci. Catal., 1999, v. 125, p. 501—506.
31. Жилин В.Ф., Збарский В.Л. Химия и технология ароматических нитросоединений. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004, 112 с.
32. Патент США № 3928475
33. PEP Review 78-1-2, May 1979.
34. Evropian Chemical News, 1997, 13-19.10.
35. Frank H.G., Stadelhofer J.W. Industrial Aromatic Chemistry. Berlin: Springer-Verlag., 1988, 466 p.
36. Guenkel A.A., Maloncy T.W. «Nitration». ACS Symposium series, № 623. Am. Chem. Soc. Washinton, 1996, p. 223—233
37. Заявка США № 20030009064; заявка США № 20020193642.
38. Патент США № 4772757, 1988.
39. Kozak G.D., Raikova V.M., Potapov V.V. Proc. of VII Sem. «New Trends in Research of Energetic Materials. Pardubice. Chech. Repub., 2004, p. 124—129.
40. Патент США № 2370558.
41. Quakenbush A.B., Pennington B.T. «Nitration». ACS Symposium series, № 623. Am. Chem. Soc. Washington, 1996, p. 214—222.
42. Патент США № 4918250, 1990; № 5001272, 1991; № 5099078, 1992; № 5354924, 1994.
43. Ullmanns Encycl. der tech. Chemie. 4-te Aufl. Bd.17. Weinheim, Verlag Chemie, 1979, S. 383—416.
44. Guenkel A.A., Prime H.C., Rae J.M. Chem. Eng., 1981, № 8, p. 50—51; US Patent № 4021498.