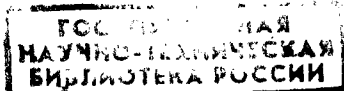




Настоящее издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-03-46030)



Рецензенты:

О. А. Лукьянов, д-р хим. наук (ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН)

В. Н. Лисицын, д-р хим. наук (РХТУ им. Д. И. Менделеева)

Збарский Витольд Львович, Жилин Виктор Федорович

Толуол и его нитропроизводные. — М.: Эдиториал УРСС, 2000. — 272 с.

ISBN 5-8360-0052-2

В монографии систематизированы сведения о толуоле и его моно-, ди- и тринитропроизводных, физические и химические свойства, методы синтеза и промышленного производства, области использования, в том числе в качестве промежуточных соединений при получении химических продуктов, включая изоцианаты, охрана труда и охрана природы при работе с ними.

Монография может быть использована как учебное пособие при подготовке химиков-технологов органического профиля (специальности 250100, 251100, 251200, 251500), а также специалистами в области синтеза и производства нитросоединений и смежных областей органической химии.

Группа подготовки издания:

Директор — Доминго Марин Рикой

Заместители директора — Наталья Финогенова, Ирина Макеева

Компьютерный дизайн — Виктор Романов

Верстка — Михаил Кириллов

Редакционно-корректурные работы — Елена Кудряшова, Лариса Кирдяшкина

Обработка графики — Елена Ефремова

Обработка текста — Евгений Макаров, Анна Тюрина

Техническая поддержка — Марина Круцко, Наталья Аринчева

Издательство «Эдиториал УРСС». 113208, г. Москва, ул. Чертановская, д. 2/11, к. п.
Лицензия ЛР № 064418 от 24.01.96 г. Гигиенический сертификат на выпуск книжной продукции № 77.ФЦ.8.953.П.270.3.99 от 30.03.99 г. Подписано к печати 04.11.99 г.
Формат 60×90/16. Тираж 1000 экз. Печ. л. 17. Зак. № 352.

Отпечатано в ГУП «Облиздат». 248640, г. Калуга, пл. Старый торг, 5.

ISBN 5-8360-0052-2

© В. Л. Збарский, В. Ф. Жилин, 1999

© Эдиториал УРСС, 1999

Оглавление

Введение	7
Глава 1. Толуол	8
1.1. Краткие сведения о производстве и использовании толуола	8
1.2. Физические свойства толуола	10
1.3. Строение и химические свойства толуола	11
1.3.1. Реакционная способность толуола	12
1.3.1.1. Комплексообразование	13
1.3.1.2. Реакции электрофильного замещения в ядре	13
1.3.1.2.1. Галогенирование	14
1.3.1.2.2. Сульфирование	15
1.3.1.2.3. Алкилирование	16
1.3.1.3. Другие электрофильные реакции	17
1.3.1.4. Реакции по метильной группе	18
1.3.1.4.1. Окисление	18
1.3.1.4.2. Хлорирование	21
1.3.1.4.3. Другие реакции по метильной группе	22
1.4. Технология толуола	23
1.4.1. Получение толуола из каменного угля	23
1.4.2. Получение толуола из нефти	26
1.4.2.1. Получение толуола из продуктов каталитического риформинга	26
1.4.2.2. Получение толуола при пиролизе нефти	29
1.4.3. Другие методы получения толуола	30
1.5. Требования к качеству толуола	31
1.6. Использование толуола	33
1.6.1. Применение толуола в промышленном органическом синтезе	34
1.6.1.1. Получение ароматических углеводородов из толуола	34
1.6.1.2. Получение продуктов окисления по метильной группе	35
1.6.1.3. Получение крезолов	38
1.6.1.4. Получение мономеров	39
1.6.1.5. Получение галогензамещенных толуолов	40
1.6.1.6. Получение сахарина	42
1.6.2. Использование толуола в качестве растворителя	43
1.7. Охрана природы и техника безопасности при работе с толуолом	44

Глава 2. Мононитротолуолы	46
2.1. Физические свойства нитротолуолов	46
2.2. Получение мононитротолуолов	53
2.2.1. Процессы нитрования толуола	53
2.2.1.1. Кинетика и механизм нитрования толуола серно-азотными кислотными смесями в гомогенных системах	54
2.2.1.2. Современные представления о нитровании толуола серно-азотными кислотными смесями в гетерогенных условиях	65
2.2.1.3. Нитрование толуола другими нитрующими реагентами	77
2.2.2. Косвенные методы получения мононитротолуолов	81
2.3. Промышленное получение мононитротолуола	82
2.3.1. Стадия нитрования толуола	82
2.3.1.1. Адиабатический процесс нитрования толуола азотной кислотой	85
2.3.2. Промывка технической смеси МНТ	86
2.3.3. Разделение изомеров мононитротолуола	86
2.3.4. Очистка сточных вод производства мононитротолуола	88
2.4. Требования к качеству нитротолуолов	89
2.5. Техника безопасности при работе с мононитротолуолами ..	90
2.6. Строение и химические свойства мононитротолуолов	91
2.6.1. Реакции электрофильного замещения в мононитротолуолах	93
2.6.2. Реакции по метильной группе	95
2.6.2.1. Окисление	95
2.6.2.2. Галогенирование	99
2.6.2.3. Нуклеофильные реакции по метильной группе	100
2.6.3. Реакции по нитрогруппе	101
2.6.4. Специфические реакции <i>орто</i> -нитротолуола	107
2.6.5. Химические свойства фенилнитрометана	109
2.7. Основные пути использования мононитротолуолов	110
2.7.1. Использование продуктов восстановления мононитротолуолов	111
2.7.2. Использование нитротолуолов в производстве замещенных стилибенов	114
2.7.3. Химические товары на основе <i>м</i> -МНТ	117
Глава 3. Динитротолуолы	122
3.1. Физические свойства изомеров динитротолуола	122
3.1.1. Анализ динитротолуолов	125
3.1.2. Взрывчатые характеристики динитротолуола	126
3.2. Получение динитротолуолов	127
3.2.1. Прямое нитрование толуола и МНТ	128
3.2.2. Другие методы получения динитротолуолов. Получение чистых изомеров	133

3.3. Технология динитротолуола	136
3.3.1. Стадия нитрования	136
3.3.1.1. Методы нитрования толуола и нитротолуола без стадии регенерации отработанных кислот	141
3.3.2. Стадии очистки и сушки	143
3.3.3. Получение чистых изомеров	144
3.4. Требования к качеству динитротолуола	144
3.5. Химические свойства динитротолуолов	145
3.5.1. Комплексные соединения ДНТ	145
3.5.2. Реакции в фенильном ядре	146
3.5.3. Реакции по метильной группе	148
3.5.4. Реакции с участием нитрогруппы	149
3.5.4.1. Каталитическое восстановление ДНТ водородом	150
3.5.4.2. Реакции с участием оксида углерода (II)	152
3.5.5. Реакции с серной кислотой	153
3.6. Использование динитротолуолов	154
3.6.1. Производство толуилендиизоцианатов	154
3.6.2. Другие направления использования динитротолуолов ..	161
3.7. Физиологическое действие ДНТ	163
Глава 4. Тринитротолуолы	165
4.1. Физические свойства изомеров ТНТ	166
4.1.1. Анализ ТНТ	174
4.2. Получение тринитротолуолов	179
4.2.1. Другие методы получения тринитротолуолов	184
4.3. Получение тринитротолуола в промышленности	185
4.3.1. Стадия нитрования	186
4.3.2. Стадия очистки	196
4.3.2.1. Перекристаллизация тротила из азотной кислоты	204
4.3.3. Требования к качеству тринитротолуола	206
4.3.4. Экономические характеристики существующих процессов получения тринитротолуола	208
4.4. Химические свойства тринитротолуолов	208
4.4.1. Термическая стабильность ТНТ	208
4.4.2. Химические свойства 2,4,6-ТНТ	210
4.4.2.1. Реакции комплексообразования с участием 2,4,6-ТНТ ..	210
4.4.2.2. Реакции с участием метильной группы	214
4.4.2.2.1. Реакции с участием тринитробензил-аниона	214
4.4.2.2.2. Радикальные реакции по метильной группе	220
4.4.2.3. Реакции с участием нитрогруппы	221
4.4.2.3.1. Реакции восстановления нитрогруппы	221
4.4.2.3.2. Реакции замещения нитрогруппы	222
4.4.2.4. Другие реакции изомеров ТНТ	225

4.5. Использование тринитротолуолов	225
4.5.1. Использование ТНТ как взрывчатого вещества в боеприпасах и народном хозяйстве	225
4.5.1.1. Возможности использования ТНТ, находящегося в боеприпасах	228
4.5.2. Использование 2,4,6-ТНТ в качестве исходного продукта в химической промышленности	231
4.6. Техника безопасности при работе с тринитротолуолами ...	233
4.6.1. Вопросы технологической безопасности	233
4.6.2. Биологическая активность ТНТ и продуктов его восстановления	237
4.7. Экологические решения в производстве и при использовании ТНТ	238
4.7.1. Переработка отходов стадии очистки	239
4.7.2. Очистка вод и почвы, загрязненных ТНТ	241
Глава 5. Тетра- и пентанитротолуолы	248
Литература	251

Введение

Среди ароматических углеводородов в течение уже более 100 лет особое место занимают толуол и его нитропроизводные, в том числе важнейшее взрывчатое вещество XX века — тринитротолуол (ТНТ, тротил, тол). Разнообразные области использования тротила как ВВ для военных и гражданских целей в значительной степени стимулировали создание широкой сырьевой базы для его производства (технологии толуола; азотной и серной кислот и т.д.). Практически до конца Второй мировой войны все существовавшие в мире мощности по производству толуола обеспечивали получение взрывчатых веществ.

Лишь после создания современной нефтехимической промышленности, в особенности процессов каталитического риформинга, появилась возможность использования толуола — в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам, растворителя и в различных химических синтезах.

Суммарный объем производства толуола как индивидуального химического продукта в мире к началу 80-х гг. превысил 6 млн т/год, а мощности — 8 млн т/год. По этому параметру толуол относится к числу десяти важнейших органических продуктов. Среди ароматических соединений он занимает третье место после бензола и ксилолов. В отличие от них толуол лишь в относительно небольших количествах используется в качестве исходного сырья при различных химических синтезах. Мощности по производству толуола загружены не полностью, а значительную часть товарного толуола подвергают деалкилированию — превращают в бензол. Возможно, что причиной создания больших мощностей по производству толуола является не только более доступное сырье, но и стремление иметь большие возможности в случае резкого возрастания потребностей в тринитротолуоле. В условиях перепроизводства толуола в мире перво-степенное значение приобретает поиск новых путей его использования в народном хозяйстве.

Целью настоящей работы является систематизация знаний о толуоле и его нитропроизводных, необходимых специалистам, работающим в области получения нитросоединений, а также для успешного проведения работ по конверсии части этих производств. Оно продолжает традиции, сложившиеся на кафедре химической технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева (работы А. Г. Горста [1], К. К. Андреева [2], Е. Ю. Орловой [3, 4]), по обобщению данных о получении и свойствах нитросоединений.

Глава 1. Толуол

1.1. Краткие сведения о производстве и использовании толуола

Толуол (метилбензол) был впервые получен П. Ж. Пельтье в 1835 г. при перегонке сосновой смолы. В 1838 г. он выделен А. С.-К. Девилом из бальзама, привезенного из города Толу в Колумбии, в честь которого и получил свое название.

Разработанные позднее многочисленные синтетические методы получения толуола не использовались в промышленности, за исключением периода Второй мировой войны, когда его получали из бензола и метанола в Германии.

Основным источником толуола с конца XIX века являлось коксохимическое производство, где из 1 т коксующихся углей получали 1–1,5 кг толуола, а с середины XX века — нефтепереработка. Так, в США в 1949 г. доля ароматических углеводородов, получаемых из нефти, была близка к нулю (максимальный объем производства толуола из каменного угля был достигнут в 1955 г. и составил 138 тыс. т), в 1962 г. достигла ~65 %, а к 1980 г. превысила 90 %. Из нефтепродуктов в 1962 г. в мире было получено 78 % от общего производства толуола, сейчас — более 97 %. В СССР предполагалось получить в 1970 г. 75 % толуола из нефтяного сырья.

Производство ароматических углеводородов, в том числе толуола, осуществляется практически во всех регионах мира, сведения о нем в некоторых развитых странах представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Производство толуола и бензола в различных регионах мира [5]

Страна	Производство, млн т/год					
	Бензол			Толуол		
	1970	1986	1988	1970	1986	1988
США	3,75	4,66	6,6	2,72	3,96	2,9 [7]
Япония	1,59	2,26	2,37 [6]	0,91	0,83	1,02
ФРГ	0,82	1,53	—	0,19	0,48	—

Все приведенные в таблице данные относятся к толуолу, выделенному в виде индивидуального соединения. Фактическое производство значительно выше и, по оценкам, только в США составляло в 1981 г. 31 млн т, однако большая часть его остается в бензинах реформинга, для повышения октанового числа последних. Долгосрочный прогноз, сделанный

в начале 80-х гг., предполагал получение в 1995 г. 26,6 млн т бензола, 12,4 млн т толуола и 15,5 млн т ксилолов. Фактически в 1995 г. потребление ксилолов превысило 18,5 млн т/год, а мощности по производству бензола достигли 40 млн т/год [8].

В СССР, начиная с 1960 г., происходил значительный подъем производства толуола и бензола, которое выросло к 1980 г. в 8 и 7 раз, соответственно [9]. К сожалению, в последние годы объем производства ароматических углеводородов на территории бывшего СССР резко сократился. Так в 1996 г. в России выпуск бензола составил 491,7 тыс. т, а толуола — 189 тыс. т [10], в 1997 г. производство последнего составило 190 тыс. т [11].

В начале 70-х гг. во время нефтяного кризиса произошло значительное (в 3–4 раза) повышение цен на ароматические углеводороды. Так, в 1984 г. цена на толуол составляла 313–401 доллара за тонну в США и 325–327 — в Западной Европе, цена бензола равнялась, соответственно, 424–444 и 410–415 долларов за тонну. После значительного роста в конце 80-х гг. (в 1989 г. цены на бензол и толуол достигли 454 и 424 долларов за тонну) к 1996 г. они существенно снизились и составляли в 1996 г. 310–360 и 255–280 долларов за тонну соответственно [11]. В СССР в 1988 г. оптовые цены на бензол и толуол были значительно (в 2 и более раз) ниже, чем на мировом рынке [12, 13].

Соотношение цен между толуолом и бензолом частично определяется высоким спросом на бензол и ограниченным — на толуол. Следствием этого являются большие объемы толуола, перерабатываемого в другие ароматические углеводороды.

Долгосрочный прогноз, выполненный в США в 1972 г., предполагал следующую структуру потребления толуола для химических целей в этой стране, занимающей первое место в мире по производству и потреблению толуола (табл. 1.2).

Таблица 1.2. Основные химические продукты, получаемые из толуола (расход толуола: долгосрочный прогноз и фактические результаты в США)

Соединение	Долгосрочный прогноз на			Фактические данные в 1980 г.
	1975 г.	1980 г.	1985 г.	
	тыс. т			
Бензол (деалкилирование)	1315	1594	1973	1580
Бензол и ксилол (диспропорционирование)	34	68	72	—
Толуиленизоцианат	140	204	260	194
Бензойная кислота	24	36	43	53
Бензилхлорид	34	43	56	33
Фенол	25	28	29	—
Винилтолуол	22	24	26	22
Бензотрихлорид	11	14	15	—
Растворитель	509	430	362	380

Фактическое производство бензойной кислоты было значительно большим, т.к. основная часть ее была переработана в капролактамы (70 тыс. т).

Распределение между главными направлениями использования толуола в Японии иллюстрируется данными табл. 1.3.

Таблица 1.3. Использование толуола при производстве химических товаров в Японии в 1980–1988 гг.

Получаемое соединение	Доля от общего потребления толуола, %		
	1980	1985	1988
Бензол (деалкилирование)	25	25,3	—
Крезолы	—	9,6	—
Толуиленизоцианаты	{ 17,2	7,7	96 тыс. т [6]
Терефталевая кислота		—	
Растворители	44,2	54,1	—
Прочие	13,6	3,3	—

Основные перспективы использования толуола в качестве химического сырья связаны с расширением доли его превращения в бензол, а также с использованием его в качестве заменителя бензола в производстве полимеров и искусственных волокон. Предполагается, что, хотя потребление бензина в мире будет снижаться в связи с отказом от использования этилированных бензинов, доля ароматических углеводородов в нем возрастет от 25 до 30 %, что может привести к дальнейшему росту производства толуола.

1.2. Физические свойства толуола*

Толуол — бесцветная легкоподвижная жидкость со специфическим ароматическим запахом, более слабым, чем у бензола. Его основные физические характеристики представлены в табл. 1.4.

Толуол хорошо растворим в большинстве органических растворителей, а с некоторыми из них смешивается в любых отношениях. Он образует азеотропные смеси со многими растворителями и химическими веществами, вместе с которыми используется в различных производствах. Сведения о составе некоторых азеотропных смесей представлены в табл. 1.5.

Толуол не образует азеотропных смесей с н-гептаном и н-октаном, но легко дает их с разветвленными и нафтеновыми углеводородами. В последние годы публикуются многочисленные данные по свойствам смесей толуола с различными растворителями, в частности для систем толуола с рядом спиртов, например, пропанолом при различных давлениях [20].

* В разделах, посвященных физическим и химическим свойствам толуола и нитротолуолов, использованы без дополнительных ссылок данные из справочных изданий [14, 15] и монографий [3, 16, 17].

Таблица 1.4. Физические константы толуола [17]

Физическая константа	Единица измерения	Величина
Температура кипения	°C	110,62
Температура плавления	°C	–94,99
Плотность, d_4^{20}	г/см ³	0,86694
d_4^{25}	г/см ³	0,8623
Вязкость, при 20° C (абсолютная)	сПз	0,584
Вязкость (кинематическая)	сПз	0,675
Поверхностное натяжение при 15° C	Н/м	0,0291
при 20° C	Н/м	0,0285
Коэффициент преломления		1,49693
Коэффициент термического расширения при 0° C		0,001038
при 20° C		0,001082
при 40° C		0,001128
Критическая плотность	г/см ³	0,300
Критический объем	л/моль	0,316
Критическое давление	МПа	4,1
Критическая температура	°C	320,6
Давление паров* при 0° C	кПа	0,91
при 20° C	кПа	2,92
Теплота образования, ΔH_f° , газ	кДж/моль	50
жидкость	кДж/моль	11,95
жидкость	кДж/моль	12,0
жидкость	кДж/моль	2,88
Свободная энергия образования, ΔF° , газ	кДж/моль	93,0
жидкость	кДж/моль	114,1
Энтропия, ΔS° , газ	Дж/моль/К	319,7 [18]
жидкость	Дж/моль/К	219,6
Теплота сгорания при постоянном давлении (25° C)	кДж/моль	3910
Теплота испарения при 25° C	кДж/моль	37,99
при температуре кипения	кДж/моль	33,18
Теплота плавления	кДж/моль	6,62
Теплоемкость газа	Дж/г/К	1,125
жидкого	Дж/моль	1,970
Энергия стабилизации ароматической системы	кДж/моль	163,2
Потенциал ионизации	эВ	8,82 [19]
Теплопроводность при 30° C	кал/с/см ² /К	0,00036
Растворимость воды в толуоле при 20° C,	%, масс.	0,04
при 40° C	%, масс.	0,075
при 150° C	%, объем.	0,2
Растворимость толуола в воде при 150° C		

* Для определения упругости паров толуола в интервале температур 20–200° C можно пользоваться уравнением $\lg P = 3,075 - 1343,94/(t + 219,38)$

1.3. Строение и химические свойства толуола

Толуол является простейшим алкилпроизводным бензола. Введение в фенильное кольцо метильной группы приводит к частичному смещению электронной плотности от последней к ядру и созданию небольшого отрицательного заряда на атомах углерода последнего. Длины связей и валентные углы в молекуле толуола представлены в табл. 1.6.

Таблица 1.5. Азеотропные смеси толуола с различными соединениями

Соединение	Температура кипения	Содержание толуола в смеси	Температура кипения смеси
Вода	100	86,5	84,1
Метанол	64,8	31	63,8
Этанол	78,5	32	76,7
Изопропанол	82,4	42	80,6
Этиленгликоль	197,4	93,5	110,2
Муравьиная кислота	100,5	50	85,8
Уксусная кислота	118,1	72,5	100,6
Пропионовая кислота	141,3	97	110,4
Ацетонитрил	81,6	22	81,1

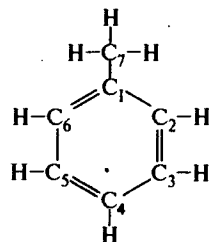


Таблица 1.6. Длины связей и валентные углы в молекуле толуола [21]

Связь		Валентный угол	
Индекс	Длина, нм	Индекс	Величина, град
C ₁ —C ₂	0,1393–0,1400	C ₁ C ₂ C ₃	120,0–120,8
C ₂ —C ₃	0,1386–0,1396	C ₂ C ₃ C ₄	—
C ₃ —C ₄	0,1383	C ₃ C ₄ C ₅	119,5–120,0
C ₄ —C ₅	0,1383	C ₄ C ₅ C ₆	—
C ₅ —C ₆	0,1386–0,1396	C ₅ C ₆ C ₁	120,0–120,8
C ₆ —C ₁	0,1393–0,1400	C ₆ C ₁ C ₂	118,6–120,0
C ₁ —C ₇	0,1508–0,1526	C ₁ C ₆ C ₇	—
C ₂ —H	0,1080–0,1085	C ₁ C ₂ H	119,6–120,0
C ₃ —H	0,1080–0,1084	C ₂ C ₃ H	120,0
C ₄ —H	0,1080–0,1084	C ₃ C ₄ H	—
C ₇ —H	0,1087–0,1089	C ₁ C ₇ H	—

Изучение структуры катиона C₇H₇⁺, полученного при фотодиссоциации под действием электронного удара, показало, что он имеет преимущественно структуру бензил-катиона [22].

1.3.1. Реакционная способность толуола

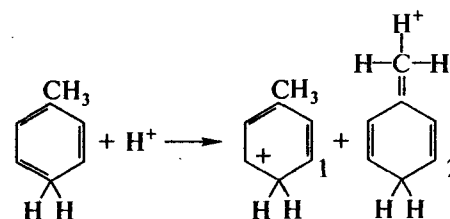
Для толуола характерны многочисленные реакции комплексообразования, электрофильного замещения в ядре, радикального замещения

по метильной группе, присоединения к ядру и другие. Он практически не обладает кислотными и основными свойствами ($pK_a \sim 42$ в апротонных диполярных растворителях [23]).

1.3.1.1. Комплексообразование

Эти реакции представляют большой теоретический интерес, т. к. они в значительной степени определяют возможность использования толуола как растворителя в различных технологических процессах и позволяют оценить роль метильной группы в реакциях, протекающих в ядре.

Толуол образует большое число комплексов с соединениями различных классов (ароматическими полинитросоединениями, тетрациан-этиленом, HCl, суперкислотами типа Ag⁺, кислотами Льюиса и т. д.). Примером такого аддукта является комплекс с 1,3,5-тринитробензолом, который получен как в растворе (в CCl₄ — энтальпия образования — 7,4 кДж/моль; в CHCl₃ — 3,6 кДж/моль), так и в твердом виде (ΔH — 18,8 кДж/моль) [24]. Показано, что в реакциях, приводящих к комплексам с переносом заряда, например, с HCl, бензол, толуол и ксилол очень близки (константы комплексообразования различаются менее чем в 2 раза). Однако при образовании σ -комплексов это различие заметно возрастает и для системы BF₃ · HF достигает сотен раз. Аналогичная картина наблюдается при добавлении к вышеупомянутой системе толуол—HCl хлорида алюминия. Объяснение этому эффекту дается в рамках влияния метильной группы. В π -комплексе проявляется только слабый индуктивный эффект, в σ -комплексе одновременно с ним — эффект гиперсопряжения, допускающий наряду с традиционной структурой 1 и структуру 2:



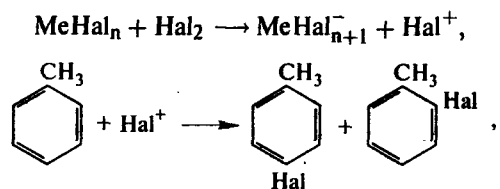
Наблюдающееся различие в скоростях ряда химических реакций (нитрование, хлорирование и ряд других), протекающих через стадию σ -комплекса, можно объяснить с тех же позиций.

1.3.1.2. Реакции электрофильного замещения в ядре

Реакции этого класса в наибольшей степени характерны для толуола и широко используются в многочисленных процессах синтеза красителей, биологически активных и взрывчатых веществ, различных промежуточных продуктов. В данном пособии основное внимание будет уделено тем

из них, которые представляют не только препаративный, но и промышленный интерес. Нитрование толуола, занимающее ведущее место среди этих реакций, будет подробно рассмотрено в гл. 2.

1.3.1.2.1. Галогенирование. Галогенирование толуола относится к наиболее ранним (впервые изучено еще в 60-х гг. XIX века Ф. Ф. Бейльштейном и А. А. Курбатовым) и наиболее подробно исследованным процессам, которые в общем виде можно представить схемой



где Me — металл, $n = 2 - 4$ (кислоты Льюиса).

Реакция может протекать без катализатора. В этом случае она осложняется параллельным протеканием процессов по метильной группе, хотя бромирование толуола в полной темноте при 25°С протекает преимущественно по фенильному ядру. Количественный выход обеспечивается при катализе кислотами Льюиса (AlCl_3 , FeBr_3 и другие), причем количество последних может составлять всего 0,002 моля на моль галогена. В качестве эффективных катализаторов могут быть использованы также карбонилы металлов (хрома, марганца, рения).

Галогенирование протекает преимущественно в *орто*- и *пара*-положения, соотношение между изомерами зависит от условий процесса (природы растворителя и катализатора, температуры). Так как скорости введения первого и второго атомов хлора близки между собой, реакцию проводят в избытке углеводорода. При хлорировании толуола в среде уксусной кислоты при 25°С соотношение *орто*- и *пара*-изомеров равно 52 : 48 (количество *мета*-изомера менее 1%), аналогичная картина наблюдается и для бром-производных. Хлорирование толуола молекулярным хлором в отсутствие катализатора приводит к следующим значениям парциальных факторов скорости: *мета*-изомер — 1, *орто*-изомер — 124, *пара*-изомер — 164.

При электрохимическом хлорировании толуола в среде ацетонитрила образуется смесь *орто*- и *пара*-изомеров в соотношении 31 : 69.

В качестве галогенирующих агентов кроме самих галогенов могут использоваться галогенангидриды кислот, например, хлористый сульфурил. Широко используются в реакциях хлорирования и бромирования *N*-галогенамиды, такие как *N*-хлорсукцинимид, дибромизоциануровая кислота и другие. Прямое иодирование при действии элементарного иода протекает с трудом. В качестве мягкого иодирующего агента используют систему иод + серная кислота + уксусная кислота + бихромат калия.

Селективное иодирование толуола в *n*-положение проведено при действии JCl в присутствии цеолита H-beta [25].

Получение фторпроизводных при обычных условиях затруднено, т. к. одновременно с большой скоростью протекают процессы присоединения фтора к фенильному ядру. При низких (до минус 75°С) температурах удается получить монофторпроизводные с удовлетворительным выходом, причем соотношение изомеров *о*- : *м*- : *п*- = 50 : 10 : 40. Дальнейшее галогенирование проходит главным образом во 2- и 4-положения и приводит к 2,4-, 2,6-ди- и 2,4,6-тризамещенным толуолам. Однако при хлорировании *n*-хлортолуола наряду с 2,4-изомером образуется 3,4-дихлортолуол в соотношении 10 : 3.

1.3.1.2.2. Сульфирование. Сульфирование толуола проводят концентрированной серной кислотой, олеумом или серным ангидридом. В концентрированной серной кислоте стадия отщепления протона определяет суммарную скорость процесса, однако уже в олеуме с низким содержанием SO_3 кинетически ведущим становится процесс образования σ -комплекса, причем скорость реакции имеет первый порядок по SO_3 . В концентрированном олеуме и жидком серном ангидриде наблюдается второй порядок по SO_3 .

При использовании в качестве сульфлирующего агента 95–100 % серной кислоты основными продуктами реакции являются *n*- и *о*-толуолсульфокислоты в соотношении 1,3–1,8 : 1, если реакция проводится при температуре от 0 до 30°С. С ростом температуры это соотношение растет и при 100°С составляет 4–5 : 1. Содержание *м*-изомера невелико и растет от 4 до 8 % при повышении температуры от 0 до 100°С.

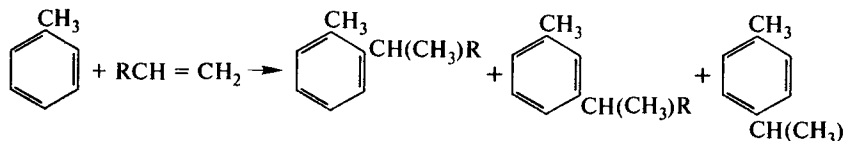
Реакция сульфирования является обратимой, о чем свидетельствует изменение состава смеси сульфокислот во время выдержки. Так при 100°С через 4 ч смесь содержит *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры в соотношении 16,5 : 3,5 : 80, а после 400 ч — 10 : 8 : 82, т. е. наблюдается превращение *о*-толуолсульфокислоты в более устойчивые *мета*- и *пара*-изомеры. При повышении температуры сульфирования до 160°С содержание *м*-толуолсульфокислоты в смеси повышается до 50 %, что свидетельствует о ее большей термодинамической стабильности. Однако при дальнейшем росте температуры ее содержание и суммарный выход сульфокислот снижаются из-за протекания вторичных процессов осмоления. Сульфирование толуола олеумом позволяет проводить процесс при более низких температурах и получать в одну стадию толуолди-сульфокислоту; отмечается, что при этом может существенно снижаться концентрация *м*-изомера.

Сульфирование толуола газообразным SO_3 при низкой температуре и интенсивном перемешивании приводит к получению продукта, содержащего более 80 % *n*-изомера; отмечают резкое увеличение вязкости реакционной массы по ходу процесса [26].

В качестве сульфлирующего агента используют также хлорсульфоновую кислоту, взятую в соотношении 1 моль/моль. При использовании избытка хлорсульфоновой кислоты образуется толуолсульфохлорид.

В работы по сульфированию толуола большой вклад внесли А. А. Спрысков и его школа.

1.3.1.2.3. Алкилирование. Среди многочисленных реакций алкилирования толуола по бензольному кольцу важное место принадлежит взаимодействию с непредельными соединениями в присутствии кислотных катализаторов и кислот Льюиса.



При алкилировании получают такие важные промежуточные продукты, как этилтолуолы (используются в производстве винилтолуола) и метилизопропилбензолы (для синтеза крезолов). Соотношение получающихся изомеров существенно зависит при прочих равных условиях от природы входящей группы, что можно проиллюстрировать данными табл. 1.7, которые четко свидетельствуют о роли стерического фактора.

Таблица 1.7. Соотношение изомеров в продуктах алкилирования

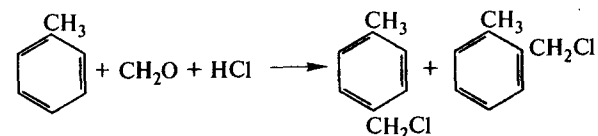
Входящая группа	Содержание изомера, % (мас.)		
	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>n</i> -
Этильная	45	30	25
<i>изо</i> -Пропильная	37,5	29,8	32,7
<i>трет</i> -Бутильная	0	7	93

Влияние природы катализатора можно проиллюстрировать следующими примерами. В присутствии AlCl_3 при реакции толуола с этиленом равновесная смесь имеет состав: 16 % *o*-этилтолуола, 43 % *m*-этилтолуола и 41 % *n*-изомера; с пропиленом — 4 % *o*-, 62 % *m*- и 34 % *n*-изопропилтолуола. В то же время при катализе алюмосиликатами содержание *m*-изомера составляет для изопропилтолуола в тех же условиях всего 6 % [27].

Обращает на себя внимание высокое содержание *мета*-изомера в продуктах реакции, что нехарактерно для электрофильного замещения. Объяснение этого явления связано с возможностью перегруппировки заместителя в наиболее выгодное по термодинамическим параметрам состояние из-за обратимости реакции алкилирования. Аналогичное объяснение было предложено и для смесей толуолсульфокислот, о которых речь шла выше.

В качестве алкилирующего реагента могут использоваться галогеналкилы в сочетании с хлоридом алюминия (при этом активность реагента уменьшается в ряду $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$), а также спирты. Введение алкильного заместителя, имеющего в боковой цепи гетероатом, осуществляется при взаимодействии толуола с оксидом этилена или этиленимином.

Непосредственно примыкает к процессам алкилирования реакция хлорметилирования, протекающая согласно схеме



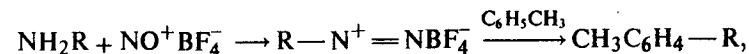
Следует отметить, что в реакциях хлорирования и хлорметилирования особенно ярко проявляется различие в реакционной способности бензола и толуола — она выше для второго, соответственно, в 350 и 112 раз. В то же время для реакции изопропилирования разница составляет всего 2 раза.

1.3.1.3. Другие электрофильные реакции

Среди прочих электрофильных реакций важнейшей является ацилирование, которое проводят, используя ангидриды или хлорангидриды кислот. В частности, *o*- и *n*-ацетилтолуолы получают при действии уксусного ангидрида в присутствии кислот Льюиса.

По электрофильному механизму протекает также окисление толуола до крезолов при действии пероксида водорода в присутствии B_2O_3 . Образуется смесь *o*- и *n*-крезолов с выходом 47,5 %. Образование крезолов наблюдали при окислении толуола диизопропиловым эфиром пероксидкарбоната в присутствии AlCl_3 .

Недавно предложен новый метод получения циан- и нитропроизводных толуола в среде метилхлорида при 0° С:



где $\text{R} = \text{CN}, \text{NO}_2$. Смесь циантолуолов содержит 48 % *орто*-, 17 % *мета*- и 35 % *n*-изомера [28].

Как отмечалось выше, изомерный состав продуктов электрофильного замещения сильно зависит от природы реагентов. Для иллюстрации приводим сводную табл. 1.8.

Таблица 1.8. Изомерный состав продуктов электрофильного замещения в толуоле

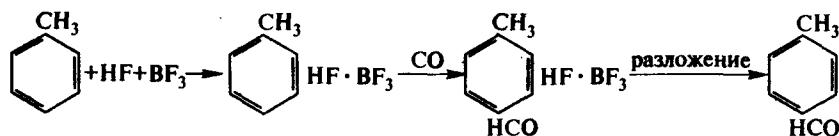
Реакция	Реагент	Изомеры, %			k_t/k_o
		<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>n</i> -	
Хлорирование	Cl_2 в CH_3COOH при 24° С	58	1	42	353
Хлорметилирование	CH_2O и HCl в CH_3COOH при 60° С	34,7	1,3	64	112
Нитрование	в 90 % CH_3COOH при 45° С	56,5	3,5	40	24,5
Меркурирование	$\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2 + \text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$	21	9,5	69,5	7,9
Сульфометилирование	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}, \text{AlCl}_3$ при 100° С	49	15	36	—
Изопропилирование	$\text{C}_3\text{H}_6, \text{AlCl}_3$ при 40° С	37,0	28,5	33,9	2,1

Реакция сульфометилирования с использованием метансульфоангидрида и катионнообменного цеолита обеспечивает более высокий выход продукта реакции и повышенное содержание в нем *n*-изомера [29].

Выход последнего достигает 70 % и более при использовании Ba^{2+} , Hg^{2+} и кислой формы и не превышает 45 % при Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} .

Нитрозирование толуола носит более селективный характер по сравнению с другими электрофильными процессами. Так при реакции в среде трифторуксусная кислота—трифторуксусный ангидрид при 28° С в продукте содержится 80 % *n*-нитрозотолуола и 20 % *o*-нитрозотолуола [30].

К электрофильным реакциям можно, по-видимому, отнести и карбонилирование толуола в присутствии комплекса $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$, которое протекает по схеме



В этой реакции образуется почти исключительно *n*-толуиловый альдегид, содержание *o*-изомера около 3 % [31].

1.3.1.4. Реакции по метильной группе

Связи C—H в метильной группе толуола близки по длине к аналогичным связям в метане, что и определяет природу реакций, протекающих с участием этой группы.

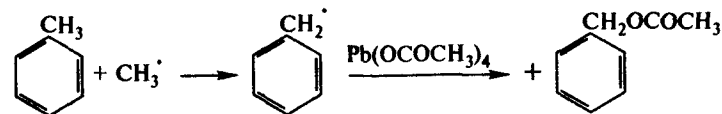
Абсолютное большинство этих реакций — радикальные, важнейшие из которых: окисление и хлорирование. Реакции идут при ультрафиолетовом облучении или в присутствии инициаторов свободнорадикального типа. Аналогично влияют промотированные кобальт и марганец, которые катализируют реакцию окисления по метильной группе, идущую в жидкой фазе уже при 50° С.

1.3.1.4.1. Окисление. Окисление метильной группы последовательно приводит к трем продуктам: бензиловому спирту, бензальдегиду и бензойной кислоте; одновременно образуются продукты их дальнейшего превращения: эфиры бензойной кислоты, стильбен и др.

Характер образующихся продуктов определяется природой окислителя и условиями реакции. В ряде случаев зафиксировать промежуточные продукты окисления не удастся, сразу образуется бензойная кислота.

Прямое получение бензилового спирта окислением толуола практически не используется ни в лабораторной, ни в производственной практике из-за высокой активности продукта реакции. Тем не менее, его образование обнаружено при окислении толуола оксидом марганца (IV) в среде смеси концентрированной серной и уксусной кислот или церий-аммоний сульфатом в среде уксусной кислоты (но выход не превышает 10 %). В значительно больших количествах бензиловый спирт можно

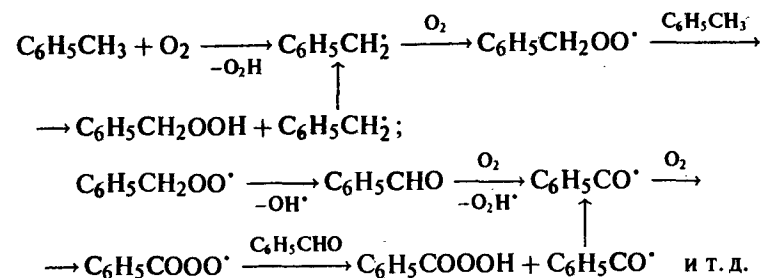
получать в форме бензилацетата; так при окислении толуола тетраацетатом свинца в уксусной кислоте выход целевого продукта достигает 33 %.



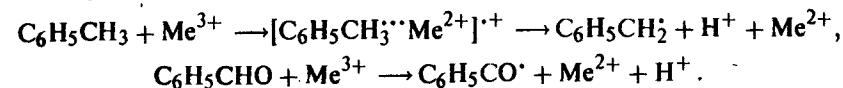
При окислении толуола церийаммоний сульфатом в среде уксусной кислоты и ацетонитрила выход бензилацетата достигает 90 %.

Долгое время бензальдегид получали преимущественно косвенными методами — через бензальхлорид. Однако сегодня разработан ряд препаративных методов окисления, позволяющих останавливать процесс на стадии альдегида. Наиболее распространенными реагентами для этой цели являются смеси оксида марганца (IV) с серной кислотой при повышенной температуре, смеси оксида свинца (IV) с серной кислотой (выход 24 %), церий (IV) аммоний нитрат в 20 % азотной кислоте или церий (IV) аммоний сульфат в 50 % уксусной кислоте (выход бензальдегида превышает 70 %). Высокий выход по толуолу обеспечивается при окислении сернистым ангидридом при 310–315° С, однако при повышенных давлениях (~30 МПа) основным продуктом становится бензойная кислота. Отмечается также образование бензальдегида при использовании в качестве окислителя персульфата аммония в присутствии серебряного катализатора, а также при использовании разбавленной серной кислоты.

Наибольший интерес представляют процессы окисления с использованием кислорода. Их механизм в отсутствие катализатора может быть представлен схемой



Реакция протекает с низкой скоростью, особенно на стадии образования радикала. Катализатор, в качестве которого обычно используют соли переходных металлов, существенно ускоряет процесс, в частности, из-за протекания реакций



Методы селективного каталитического окисления толуола кислородом с получением бензилового спирта и бензальдегида находятся на ста-

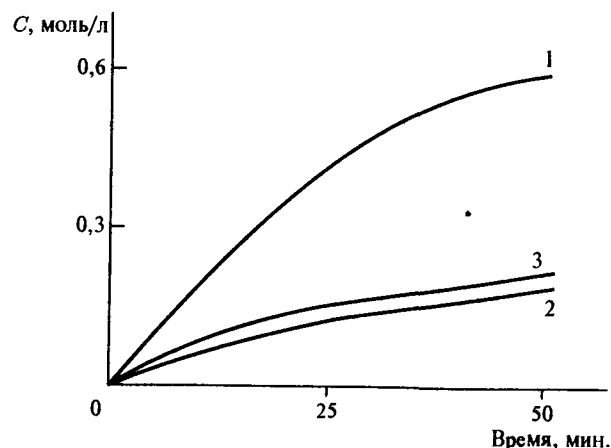
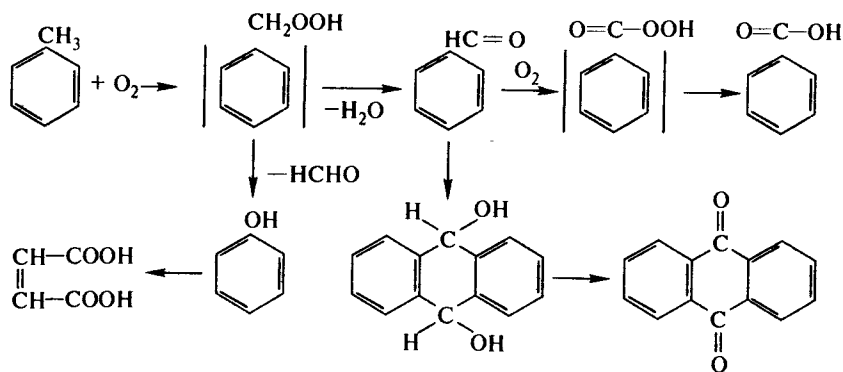


Рис. 1.1. Накопление продуктов окисления толуола: 1 — бензилацетат; 2 — бензальдегид; 3 — бензойная кислота; давление — 1,5 МПа, температура — 175° С, концентрация уксусного ангидрида — 1 моль/л

дии лабораторных и опытных проработок, зафиксированных в ряде патентов.

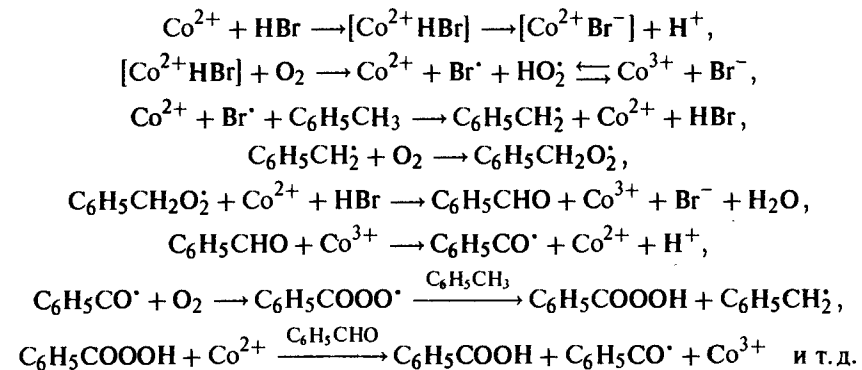
Их доля в продуктах реакции относительно велика лишь при малых степенях конверсии толуола (менее 10 %). Сообщается, что бензиловый спирт с удовлетворительным выходом может быть получен в форме бензилацетата при окислении в среде уксусного ангидрида, см. рис. 1.1. Для получения бензальдегида реакцию проводят в газовой фазе при атмосферном давлении и температуре 350–480° С на катализаторе V_2O_5 [32].

Практический интерес представляют реакции окисления, приводящие к образованию бензойной кислоты. Для ее получения используют как парофазное, так и жидкофазное окисление толуола кислородом или воздухом; в промышленности чаще применяют жидкофазные процессы [33]. Схема основных и побочных реакций представлена ниже:



Альтернативная схема предполагает окисление ядра до крезола и реакции с участием последнего.

Реакция окисления толуола по метильной группе имеет четко выраженный индукционный период, связанный с накоплением бензил-радикала. При использовании в качестве катализатора ацетата кобальта, а в качестве промотора брома индукционный период сокращается в соответствии со схемой:



В лабораторных условиях для окисления толуола в бензойную кислоту используют разбавленную HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в H_2SO_4 , KMnO_4 в водном растворе (выход выше 90 %).

Мощным окислителем для толуола является пероксиазотистая кислота — HOONO , которой приписывают важное значение в протекании физиологических процессов. Было показано, что окисление толуола смесью NaNO_2 — H_2O_2 в ацетатном буфере протекает с большой скоростью уже при 25° С как в жидкой, так и в газовой фазах. Неожиданной является меньшая скорость окисления толуола по сравнению с гексаном и циклогексаном. В качестве активного окислителя в реакции выступает молекулярная HOONO или ее радикал $\text{OONO} \cdot$. В тех же условиях ни NaNO_2 , ни H_2O_2 толуол не окисляют [34]. К сожалению, состав продуктов окисления не сообщается, хотя известно, что при действии HOONO на бензол образуются фенол и его производные.

Радикальные реакции окисления могут проходить и по фенильному ядру толуола. Так при действии пероксида бензоила и CuCl_2 при 60° С образуется смесь толилбензоатов с общим выходом 38 %. При изучении возможных путей фотоокисления толуола в атмосфере обнаружено удовлетворительное совпадение экспериментальных данных с расчетными при допущении, что в реакции участвуют OH -радикалы [35].

1.3.1.4.2. Хлорирование. Подобно реакциям окисления хлорирование по метильной группе относится к радикальным процессам и инициируется действием света, добавлением пероксидов и соединений фосфора. Механизм его подробно изучен и является совокупностью многих парал-

лельных и последовательных реакций. Основное направление процесса



представляет собой последовательность трех реакций псевдопервого порядка, соотношение констант которых очень слабо зависит от природы катализатора или длины волны света, используемой для облучения. Это соотношение $k_1 : k_2 : k_3$ при 100°C равно $1 : 0,17 : 0,03$, а при 40°C — $1 : 0,12 : 0,014$. Неожиданным представляется результат, что облучение синим светом обеспечивает большую скорость реакции, чем УФ-излучение. Для объяснения допускают, что УФ-излучение поглощается в более тонком слое реагентов и уменьшается концентрация радикалов в объеме всего раствора.

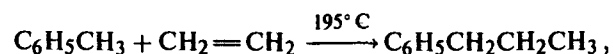
В то же время абсолютные величины констант изменяются в очень широких пределах. По мнению большинства исследователей, роль катализаторов сводится к образованию хлор-радикалов и на дальнейший процесс их влияние невелико.

При относительной стабильности параметра селективности (отношения $k_1 : k_2 : k_3$) выход различных продуктов определяется мольным соотношением реагентов. Максимальный выход бензилхлорида достигается при мольном отношении хлора к толуолу равном $1,07 : 1$ и температуре 120°C , бензальхлорида — при $2,2 : 1$ и 140°C , а при получении бензтрихлорида температуру можно повышать до $200\text{--}205^\circ\text{C}$.

Параллельно с основным направлением при взаимодействии хлора с толуолом даже в темноте происходит замещение в ядро, доля которого тем выше, чем ниже температура реакции. Так, при соотношении $\text{Cl}_2 : \text{толуол} = 2,5$ выход хлорфенилпроизводных составляет 5% при 100°C и 16% при 40°C . Замещение в ядре протекает, вероятно, через радикальные σ -комплексы толуола с атомом хлора, образующиеся непосредственно при взаимодействии толуола с CuCl_2 . σ -Комплекс, реагируя с Cl_2 и CuCl_2 , дает хлорпроизводные [36].

Описано радикальное хлорирование толуола до бензилхлорида сульфурилхлоридом в присутствии пероксидов, а также комплексных соединений платины и палладия, например, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ и др.

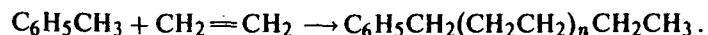
1.3.1.4.3. Другие реакции по метильной группе. Выполнен большой цикл работ по алкилированию толуола по метильной группе в присутствии щелочных и щелочно-земельных металлов. При использовании металлического натрия (или калия) толуол алкилируется этиленом:



в присутствии калия на оксиде кальция реагирует с бутadiеном:



в присутствии лития и тетраметилэтилендиамин присоединяет несколько молекул этилена:



Промежуточный продукт в этой реакции может иметь природу бензил-катиона, т.к. при взаимодействии с пропиленом образуется не *n*-бутилбензол, а *изо*-бутилбензол и скорость реакции с пропиленом ниже, чем с этиленом.

1.4. Технология толуола

1.4.1. Получение толуола из каменного угля

В течение длительного времени каменный уголь являлся основным источником ароматических углеводородов, которые образуются в ходе его высокотемпературной обработки — коксования. Температура коксования $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$. Выделившиеся в ходе первичного пиролиза углеводороды претерпевают уже в газовой фазе ряд дальнейших превращений: деалкилирование, дегидрирование и др. Поэтому состав образующихся продуктов существенно зависит от температуры в камере коксовой батареи. Повышение последней приводит к росту содержания бензола при соответствующем снижении концентрации толуола (табл. 1.9).

Таблица 1.9. Зависимость состава ароматических углеводородов от температуры коксования

Углеводород	Содержание, %, при температуре коксования, $^\circ\text{C}$	
	980°C	1125°C
Бензол	64,0	70,5
Толуол	17,8	14,0
Ксилол	4,8	3,8

Низшие ароматические углеводороды, к числу которых относятся бензол и толуол, находятся, в основном, в прямом коксовом газе, который после отделения каменноугольной смолы, аммиачной воды, органических оснований и нафталина поступает на стадию получения «сырого бензола» — абсорбцию органических соединений, выкипающих ниже 200°C . Содержание этих соединений в газовой фазе составляет $30\text{--}35\text{ г/м}^3$, общее количество примерно 1% (мас.) от исходного угля. В зависимости от сорта угля эта величина может колебаться от 0,8 до 1,5%. Состав «сырого бензола» зависит от состава исходного угля и региона, где его добывали. Так, например, «сырой бензол», полученный при коксовании углей Донбасса, имел состав, приведенный в табл. 1.10. Общее число соединений, хроматографически определенных в этом образце, более 40.

«Сырой бензол», полученный из углей Кузбасса, содержит значительно меньше тиафена (до 0,3%) и сероуглерода (до 0,3%). Как правило, «сырой бензол» перегоняется в интервале $75\text{--}180^\circ\text{C}$ и имеет плотность $0,84\text{--}0,92\text{ г/см}^3$. Абсорбцию ароматических углеводородов осуществляют последовательно в колоннах насадочного типа, в которые противотоком

Таблица 1.10. Состав сырого бензола

Вещество	Средние данные, % (мас.)	Образец из Донбасса, % (мас.)
Бензол	55–75	76,2
Толуол	11–22	12,0
Ксилолы и этилбензол	3–6	3,2
Мезитилен и о-этилтолуол	—	0,15
м- и п-Этилтолуолы и стирол	—	1,3
Циклопентадиен	—	0,8
Инден, кумарон, метилстиролы	—	2,2
Сероуглерод	—	1,3
Легкие насыщенные углеводороды	—	0,1
Тиофен	—	1,1
Метилтиофены	—	0,1
Псевдокумол, бутилбензол, диэтилбензолы	—	0,3

к коксовому газу подается для орошения поглотительное масло. Поглощение осуществляют при атмосферном давлении, и концентрация «сырого бензола» в поглотительном масле не превышает 2,5 %. Предполагается, что осуществление этого процесса под давлением (до 1,2 МПа) позволит увеличить производительность стадии и степень извлечения ароматических углеводородов из газа и повысить содержание «сырого бензола» в абсорбенте.

Низкая концентрация «сырого бензола» в поглотительном масле заставляет уделять много внимания выделению абсорбированных соединений. Несмотря на существенные различия в аппаратном оформлении, принципиальная схема включает две основные стадии: предварительный подогрев и десорбцию со ступенчатой конденсацией паров.

В настоящее время подогрев производят до температуры 140° С, т. к. используют греющий пар с давлением до 0,6 МПа. Для полного выделения углеводородов необходимо подавать в десорбер 3–4 т острого пара на тонну сырья. Следствием этого является большое количество сточных вод, содержащих ароматические углеводороды, цианиды и роданиды аммония и др. Устранить эти недостатки можно повысив температуру подогрева до 180° С и проводя десорбцию в вакууме, но внедрение этих процессов требует использования оборудования, значительно превосходящего существующее по технологическим параметрам.

Для получения низших ароматических углеводородов при ступенчатой конденсации выделяют «легкий бензол» — фракцию, выкипающую ниже 150° С. В этой фракции кроме соединений, перечисленных в табл. 1.10, могут содержаться циклогексан (температура кипения — 80,4° С), циклогексен (83° С), н-гептан (95° С) и другие соединения, которые мало отличаются от основных продуктов по температуре кипения, и зачастую образуют с ними азеотропные смеси. Поэтому выделению индивидуальных углеводородов предшествует стадия очистки «легкого бензола». Предварительно отделяют фракции, выкипающие ниже 70° С

и выше 145° С, с большим количеством сернистых и непредельных соединений, чтобы исключить реакции с их участием.

Существует два метода химической очистки «сырого бензола»: серноокислотный и гидроочистка. В СССР в основном использовался первый из них, при котором концентрированная серная кислота реагирует с примесями, имеющимися в продукте. При этом тиофен и его алкилпроизводные превращаются в растворимые в воде сульфокислоты.

Непредельные соединения (например, стирол) полимеризуются, образуя на поверхности раздела фаз кислую смолку. Необходимо отметить, что протонирование стирола сначала приводит к образованию карбкатиона $[C_6H_5C_2H_4]^+$, который может алкилировать как тиофены (наиболее реакционные компоненты системы), так и сами ароматические углеводороды. Кроме того, последние реагируют с концентрированной H_2SO_4 , образуя сульфокислоты. Поэтому очистка проводится при умеренных температурах 35–40° С и относительно небольших временах реакции. Предельные углеводороды при серноокислотной очистке не удаляются. В последние годы вместо совместной обработки всех фракций «легкого бензола» (БТК) производят его предварительную разгонку, выделяют бензолнотолуольную фракцию и проводят ее очистку; это экономически выгодно, т. к. снижается количество потерь. После отделения продуктов конденсации и полимеризации «сырой бензол» промывают водой и содовым раствором и направляют на заключительную разгонку.

В Англии «сырой бензол» разгоняют на узкие фракции (бензолную, толуольную и ксилольную) и каждую чистят отдельно. Толуольная фракция содержит в среднем до 0,6 % парафинов, до 0,4 % олефинов, до 0,1 % ксилола, до 1,0 % пиридиновых оснований. Содержание основного вещества более 97 %. Очистку проводят серной кислотой в периодическом или непрерывном режиме. В качестве реактора используют пульсационную колонну.

Более совершенным методом очистки является гидроочистка и каталитическое восстановление водородом основных примесей, содержащихся в «сыром бензоле». При этом непредельные соединения превращаются в предельные, гетероароматические — в насыщенные углеводороды, одновременно выделяются легко удаляемые H_2S , NH_3 и H_2O . Таким образом, сокращается количество отходов и, что очень важно, количество сточных вод, нуждающихся в очистке. В последние годы наблюдается тенденция к замене серноокислотной очистки на гидроочистку, несмотря на то, что при небольших объемах производства «сырого бензола» затраты на последнюю остаются более высокими. К недостаткам гидроочистки относится сохранение в продукте насыщенных соединений, из-за чего приходится дополнительно вводить стадии экстракции и десорбции. Особенно широко используется процесс гидроочистки при выделении ароматических углеводородов и высокооктанового топлива из нефтяных фракций. Чтобы устранить эти затруднения, создан процесс, в котором насыщенные алифатические соединения в ходе гидроочистки разлагаются

на более легкие углеводороды в Litol-реакторе и удаляются в виде газов (Houdry Litol Process). На очистку направляют бензол-толуольную фракцию, содержащую до 1,2 % неароматических углеводородов, ~79 % бензола, ~16 % толуола, до 1,7 % тиафенов, до 0,2 % пиридиновых оснований, до 0,05 % стирола и другие соединения.

1.4.2. Получение толуола из нефти

Хотя присутствие толуола в нефти было обнаружено еще в конце прошлого века и в начале нашего столетия был взят ряд патентов на получение из нее ароматических углеводородов, широкое использование бензола, толуола и ксилолов, полученных из нефтяного сырья, началось только с 50-х гг. нашего века, когда быстрое развитие получили вторичные процессы переработки нефтяных фракций.

В настоящее время, как уже отмечалось ранее, из нефти получают свыше 90 % всех ароматических углеводородов, используемых в народном хозяйстве [5]. Среди вторичных процессов переработки нефти основное место в производстве ароматических углеводородов занимает риформинг, что можно проиллюстрировать данными табл. 1.11.

Таблица 1.11. Производство ароматических углеводородов в США и Японии*

Способ производства	США				Япония	
	Бензол, тыс. т		Толуол, тыс. т		Толуол, тыс. т	
	1980	1990	1974	1980	1979	1982
Каталитический риформинг	4125	4785	3550	4550	430	430
Пиролиз	1914	2706	540	1190	482	315
Переработка угля	330	390	160	170	50	85

* кроме того, толуол получают в качестве побочного продукта при синтезе стирола

Из общего объема производства толуола, данные о котором приведены в табл. 1.11, в США более 2 млн т перерабатывается в бензол. Ожидается, что доля ароматических углеводородов, получаемых из продуктов пиролиза, в их общем производстве будет возрастать из-за значительного расширения использования бензинов риформинга в высокооктановых топливах [17].

1.4.2.1. Получение толуола из продуктов каталитического риформинга

В настоящее время ведущее место в производстве ароматических углеводородов занимают процессы каталитического риформинга, в основе которого лежит открытая в 1911 г. Н.Д. Зелинским реакция дегидрирования нафтенных на платиновом или палладиевом катализаторах. В промышленном масштабе эти процессы (fixed-bed и fluidized-bed units) были реализованы в конце 30-х гг. при использовании в качестве катализатора Mn на Al_2O_3 , к которому в 1940 г. добавили 0,3–0,6 % Pt на Al_2O_3 .

В 1947 г. в Англии был создан Catarole Process, отличающийся образованием большого количества непредельных соединений, в частности, стирола при риформинге. В 70-е гг. усовершенствования были связаны с промотированием катализаторов, использованием би- и полиметаллических катализаторов и молекулярных сит.

Сырье, используемое при риформинге, существенно различается по составу. По зарубежным данным, для риформинга могут использоваться различные продукты с интервалом выкипания 93–204° С, некоторые из них представлены в табл. 1.12.

Таблица 1.12. Состав сырья, используемого при риформинге

Исходное сырье	Состав, %		
	парафины	циклопарафины	ароматические углеводороды
Продукты прямой гонки нефти	40–55	30–40	10–20
Продукты каталитического крекинга	30–40	15–25	40–50
Продукты, полученные из нефтяного кокса	50–55	30–35	10–15
Состав продуктов после риформинга	20–30	2–3	67–77

При производстве ароматических соединений для синтетических целей используют широкую фракцию с пределами выкипания 60–140° С, а для получения толуола — узкую фракцию (85–105° С).

Современные установки риформинга отличаются большой единичной мощностью — до 2,5 млн т/год. Процесс риформинга проводится преимущественно при температурах 470–550° С и давлении 1–4 МПа в присутствии различных катализаторов. Он идет в среде водорода, который выделяется в ходе реакции и затем используется на стадии гидроочистки. В настоящее время наибольшее распространение получили платиновые катализаторы на алюмооксидных носителях. При этом оксид алюминия способствует протеканию реакций изомеризации (линейных углеводородов в разветвленные и замещенных пятичленных циклов в шестичленные) и гидрокрекинга. Платина является катализатором дегидрирования, в первую очередь, насыщенных циклических углеводородов в ароматические.

В СССР использовали платиновые катализаторы АП-56 и АП-64, промотированные фтором и хлором. При их применении выход AgH достигает 40 %. Стабильная и селективная работа этих катализаторов обеспечивается при содержании в сырье не более $1 \cdot 10^{-5}$ % (мас.) серы, $1 \cdot 10^{-4}$ % (мас.) азота, $1 \cdot 10^{-4}$ % (мас.) воды, что достигается только в результате предварительной гидроочистки нефтяных фракций. Выход жидких продуктов при риформинге составляет в среднем 85 %. При риформинге фракции 62–105° С на катализаторе АП-56 выход AgH составил 31 %, в том числе 10,3 % бензола и 16,0 % толуола. В конденсате фракции 105–140° С содержится уже только 5,1 % толуола.

Более совершенными являются полифункциональные би- и полиметаллические катализаторы, в которых наряду с платиной используют олово, германий, рений и другие металлы. Введение последних повышает стабильность катализаторов и селективность процесса дегидроциклизации парафиновых углеводородов, позволяет снизить давление в процессе и увеличить выход целевых продуктов до 70 %. Так, использование биметаллического катализатора КР-102 вместо катализатора АП-56 позволяет повысить выход ароматических углеводородов на сырье близкого состава с 46 до 65 %.

Недавно описана принципиальная схема установки (процесс Atomizing) производительностью 3975 м³/сут, в качестве сырья для которой используют нефть — фракцию 80–150°С, содержащую 57 % парафинов, 37 % нафенов и 6 % АгН. Содержание АгН в продуктах реакции составляет около 75 %, в том числе толуола — 26 %; масса водорода достигает 4,1 % от массы исходного сырья. В процессе используют каскад реакторов с перемещающимся сверху вниз слоем механически прочного катализатора АР-405. Последний после выхода из первого реактора передают пневмотранспортером в питающий бункер следующего, а из последнего в систему регенерации, где выжигают кокс и восстанавливают активность. Затем катализатор возвращают в цикл [37].

Повышение температуры риформинга позволяет существенно снизить содержание в его продуктах алканов и нафенов, и появляется возможность выделения толуола и ксилолов простой ректификацией.

Получение чистых индивидуальных АгН из катализаторов риформинга является сложным многостадийным процессом. После стабилизации (удаления низкокипящих соединений) его очищают от непредельных соединений дополнительным гидрированием и затем выделяют ароматические углеводороды из смесей с алканами и нафенами методом экстракции. Процесс включает извлечение АгН из катализата растворителем, разделение экстрактивной и рафинатной фаз, отгонку ароматических углеводородов и разделение их ректификацией.

В качестве экстрагентов наиболее широко используют ди-, три- и тетраэтиленгликоли, сульфолан, N-метилпирролидон, диметилформамид, диметилсульфоксид и некоторые другие. Указывается, что N-метилпирролидон и ДМСО не растворяют олефины и поэтому их можно использовать при экстракции АгН из продуктов не только риформинга, но и пиролиза. Современные методы экстракции позволяют получать АгН с содержанием примесей менее 0,1 %.

В первых процессах выделения ароматических углеводородов из нефтяных фракций широко использовались методы азеотропной и экстрактивной дистилляции, впоследствии вытесненные экстракцией. Однако в последнее десятилетие вновь широкое применение нашел метод экстрактивной дистилляции (рис. 1.2) [37]. Процесс оказался выгодным с точки зрения уменьшения энергозатрат и капитальных вложений и увеличения безопасности. В качестве экстрагента-растворителя

используются N-формилморфолин, N-метилпирролидон, диметилформамид и другие.

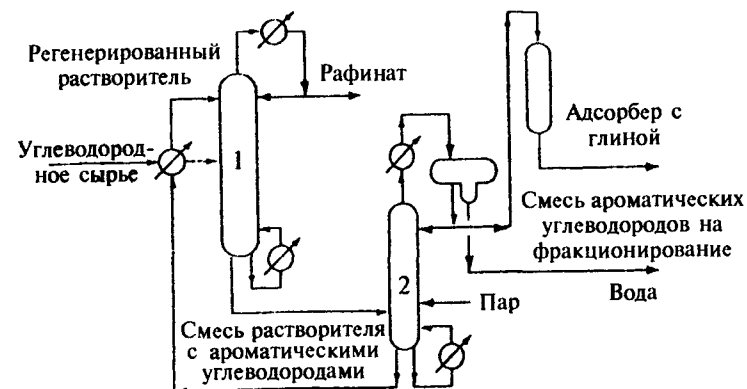


Рис. 1.2. Схема процесса производства ароматических углеводородов

1.4.2.2. Получение толуола при пиролизе нефти

Хотя получение толуола из продуктов пиролиза керосина и других нефтяных фракций осуществлялось в промышленности в 40-е гг., с внедрением процессов риформинга их роль резко снизилась. Лишь в середине 70-х гг. широкое развитие приобретают процессы пиролиза, направленные одновременно на получение низших непредельных (этилен, пропилен) и ароматических углеводородов. Образование АгН в жидких продуктах пиролиза связывают с присутствием в качестве промежуточного продукта бутадиена (из предельных и циклических углеводородов), который реагирует с этиленом и пропиленом и после дегидрирования дает бензол и толуол, а также с прямым дегидрированием циклоалканов.

Пиролиз проводят при температуре 750–900°С и давлении на выходе из реактора 0,12 МПа. Состав продуктов пиролиза сильно зависит от природы сырья и температуры процесса. Количество жидких продуктов пиролиза возрастает при уменьшении доли водорода в исходных продуктах. Так, при пиролизе 1 т этана получают 10 кг АгН, 1 т н-бутана — 70 кг. 1 т широкой бензиновой фракции — 130 кг. Оптимальное сырье: бензин, газойль, рафинаты риформинга. При более тяжелом сырье образуется много кокса.

С ростом температуры пиролиза от 760 до 860°С выход бензинов падает с 24 до 19 %, но одновременно растет в них содержание АгН — от 27 до 69 %. В интервале от 810 до 860°С выход АгН практически остается постоянным. Применение катализаторов, например, алюмоциркониевых, позволяет существенно повысить выход непредельных и ароматических углеводородов.

Выделение ArH из продуктов пиролиза осуществляется в несколько стадий. Сначала из охлажденного газа выделяют пиролизную смолу, оставшийся газ сжимают в компрессорах и охлаждают. При этом выделяется смесь углеводородов, кипящих ниже 180°C , основное место (35–70 % от общего количества ArH) среди которых занимает бензол. Жидкие продукты пиролиза содержат, в отличие от продуктов каталитического риформинга, значительное количество непредельных соединений, в том числе диолефинов, поэтому их необходимо гидрировать до начала выделения ArH . В результате двухступенчатого гидрирования сначала удаляют моно- и диолефины (при $150\text{--}200^\circ\text{C}$) на вольфрамо-молибденовом катализаторе, затем на алюмо-кобальто-молибденовом — примеси, содержащие атомы азота, серы или кислорода. Чистые ароматические углеводороды выделяют с помощью процессов экстракции и экстрактивной дистилляции, аналогичных используемым при риформинге. Следует отметить, что при пиролизе рафинатов риформинга значительно облегчается получение чистых ArH , т. к. исходное сырье практически не содержит примесей с гетероатомами.

В отечественных процессах из смолы пиролиза выделяют фракцию, выкипающую при $70\text{--}150^\circ\text{C}$, которая содержит 85–95 % ArH . Ее восстанавливали сначала на Pd -катализаторе (на Al_2O_3), а затем — на алюмоникель-молибденовом, где удаляли все примеси, содержащиеся в сырье. Затем при $650\text{--}730^\circ\text{C}$ проводили гидродеалкилирование алкилароматических углеводородов.

1.4.3. Другие методы получения толуола

В последние годы появились сообщения о принципиально новом методе получения ArH , в частности толуола, из газового сырья, технология которого предложена фирмами «BP» и «UOP» (процесс Cyclar). Выход ArH достигает 61 % при использовании пропана и 66 % — бутана; их состав: бензола — 27 %, толуола — 43 %, ксилолов и этилбензола — 22 %, прочие — 8 %. Детальное описание процесса отсутствует.

Принципиальная схема представлена на рис. 1.3. Она включает многосекционный реакторный узел (1), в который газ (сжатый компрессором, приводом для которого является газовая турбина) поступает через основной подогреватель сырья и промежуточные подогреватели (3); предусмотрена непрерывная регенерация катализатора (2). Затем материальный поток разделяют на газовый и жидкий (4). В отпарной колонне из жидкости выделяют легкие фракции (5). Газовую фракцию сжимают и выделяют из нее 95 %-й водород (6), в количестве 7 % от массы исходного сырья; смесь непрореагировавших углеводородов возвращают в реактор. Сообщается об эксплуатации полупромышленной установки производительностью примерно 160 м^3 газа в час в Шотландии и проектируемой установке производительностью $7\,300\text{ м}^3$ смеси пропана и бутана в сутки в Саудовской Аравии [38].

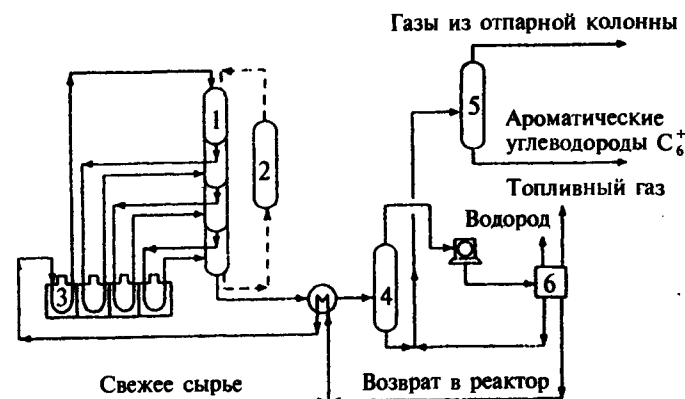


Рис. 1.3. Схема процесса производства ароматических углеводородов

В последние годы опубликован еще ряд статей, посвященных получению ArH из низших углеводородов. Сообщается о создании процесса ароматизации углеводородов $\text{C}_4\text{—C}_6$ на основе нового катализатора и фундаментальных исследований, проведенных в Японии [39]. Процесс может проводиться в адиабатическом реакторе при температуре $450\text{--}650^\circ\text{C}$ с неподвижным слоем катализатора на основе цеолита, изменение температуры в реакторе не превышает 40°C [40].

Метод получения ароматических соединений из метана без использования окислителей разработан в Китае; в процессе используют катализатор Mo/MZSM-5 [41]. Процесс проводят при температуре 700°C , конверсия метана 10 % [42].

В ряде публикаций рассматривается возможность получения ArH (в том числе толуола) при деполимеризации полистирола или его сополимеров. Процесс проводят при температурах $350\text{--}450^\circ\text{C}$ и давлении водорода $3,5\text{--}17,5\text{ МПа}$ с катализаторами $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{SO}_4$ и ZrO_2SO_4 . Выход газолина достигает 85 % [43].

1.5. Требования к качеству толуола

Толуол и его производные используются в настоящее время во многих отраслях техники (химическая, фармацевтическая, пищевая промышленность и ряд других). Это определяет разнообразие требований, предъявляемых к толуолу в различных странах и нашло отражение в соответствующих стандартах. Кроме того, сырьевые источники толуола оказывают существенное влияние на состав содержащихся в нем примесей, что также учитывается в стандартах.

В нашей стране выпускают толуол ГОСТ 9880–76 «Толуол каменноугольный и сланцевый», согласно которому различают следующие марки: «Толуол каменноугольный» марки «А» (для нитрации и других органических синтезов) и марки «Б» 1 и 2 сорта (толуол 1 сорта используют

в качестве растворителя). Каменноугольный толуол представляет собой прозрачную жидкость (допускается светло-желтая окраска). Основные требования к продукту, в зависимости от марки, представлены в табл. 1.13. В нем не должны содержаться сероводород и меркаптаны.

Таблица 1.13. Требования к качеству каменноугольного толуола

Показатель	Норма для марки		
	А	Б	
		1 сорт	2 сорт
Плотность при 20° С, г/см ³	0,865–0,867	0,863–0,867	0,863–0,867
Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,2	не определяется	
Бромное число, г брома на 100 см ³ толуола	0,1	0,2	0,2

Толуол хранят в стальных резервуарах, снабженных воздушками, оборудованных предохранительными сетками и огнепреградителями и размещенных в специально оборудованном открытом складе или складском помещении.

Гарантийный срок хранения толуола марки «А» — один год. Его перевозят в цистернах. В соответствии с классификацией опасных грузов он относится к классу 3, подклассу 3.2, категории 5. Одновременно выпускают продукт ГОСТ 14710–78 «Толуол нефтяной». Различают следующие марки: марка «А» высшей категории качества (А_{вкк}, предназначена для производства капролактама), марка «А» первой категории качества (А_{пкк}) и марка «Б» первой категории качества (Б_{пкк}, используется в качестве растворителя). Некоторые требования к качеству продуктов приведены в табл. 1.14.

Таблица 1.14. Требования к качеству нефтяного толуола

Показатели	Норма для марки		
	А _{вкк}	А _{пкк}	Б _{пкк}
Плотность при 20° С, г/см ³	0,865–0,867	0,864–0,867	0,856–0,868
Массовая доля примесей, %, не более	0,3	0,4	не определяется
Массовая доля общей серы, %, не более	0,00015	не определяется	

По основным показателям нефтяной толуол марки «А», предназначенный для химических реакций, близок к каменноугольному при несколько меньшем содержании примесей. Использование в этом ГОСТ газохроматографического анализа позволяет точнее идентифицировать содержащиеся в толуоле примеси. Так, количество неароматических углеводородов не должно превышать 0,1–0,2 %, бензола — 0,15 %.

Кроме того, выпускают продукт ГОСТ 5789–78 «Толуол» реактив, в котором должно содержаться не менее 99,5 % основного вещества, общей серы менее 0,0003 %, тиофена — 0,0001 %, кислот и щелочей —

0,0005 %. Определение содержания основного вещества проводят методом ГЖХ с внутренним стандартом, содержания воды — с помощью реактива Фишера, тиофена — при использовании раствора изатина и сернокислого железа.

Интересно сопоставить требования, предъявляемые к качеству толуола в СССР и за рубежом.

В США выпускают два сорта толуола: для нитрования и технический (ASTM D 841 и D 362). Жесткие требования предъявляются к количеству серосодержащих веществ (отсутствие), в то же время пределы по изменению плотности и интервалам выкипания значительно шире, чем в СССР: плотность толуола для нитрования — 0,869–0,873 г/см³, технического — 0,860–0,873 г/см³; интервал температуры выкипания у первого — 1° С, у второго — 2° С, допускается содержание алканов до 1,5 %.

В Англии выпускают толуол трех сортов (BS 805, 1977). Сорт 1, для синтетических целей, является сырьем для получения химических продуктов, используемых в пищевой промышленности (сахарин; бензойная кислота) или широко применяющихся в быту (товары на основе толуиленизоцианатов и другие). В нем ограничено содержание бензола — менее 0,05 %, неароматических углеводородов — менее 0,2 %, углеводородов C₈ — менее 0,05 %; плотность 0,864–0,868 г/см³.

Сорт 2 используется для различных коммерческих целей и отличается от сорта 1 повышенным содержанием алканов, серосодержащих и ароматических соединений. В нем допускается наличие до 0,5 % бензола, содержание ксилолов и неароматических углеводородов не регламентируется. Сорт 2 используется в производстве красителей и ВВ; в последнем случае иногда вводятся дополнительные ограничения по содержанию неароматических углеводородов.

Сорт 3 является широкой фракцией, состоящей преимущественно из толуола, плотность 0,830–0,870 г/см³, содержание бензола до 1 %, ниже 120° С должно выкипать более 90 % продукта. Используется в качестве растворителя.

1.6. Использование толуола

Как отмечалось выше, толуол находит ограниченное применение в химической промышленности в качестве исходного продукта для тяжелого органического синтеза. Поэтому до настоящего времени значительная часть толуола, содержащегося в бензинах каталитического риформинга, не выделяется, а используется в качестве высокооктанового компонента моторных топлив [44].

Полученный в виде индивидуального соединения толуол используется также в качестве растворителя, преимущественно в лакокрасочной промышленности. В последние годы, хотя абсолютные объемы его потребления остаются высокими, доля от общего производства, расходуемая на эти цели, снизилась с 30–40 % в 1970 г. до 10–15 % в 1984 г.

1.6.1. Применение толуола в промышленном органическом синтезе

В связи с тем, что потребность в толуоле для получения крупнотоннажных продуктов (полимеров, искусственных волокон) значительно ниже, чем объем его производства, C_7H_8 широко используют для получения других ароматических углеводородов.

1.6.1.1. Получение ароматических углеводородов из толуола

По имеющимся данным, среднее содержание (%) AgH (бензол : толуол : ксилолы) составляет в продуктах риформинга 15 : 40 : 45, а пиролиза — 50 : 30 : 20; в то же время их потребление относится как 65–70 : 10 : 15–30. Поэтому получение бензола и ксилола из толуола осуществляется в больших масштабах (55–70 % от общего производства толуола в зависимости от региона).

Основным процессом, используемым для этой цели, является деалкилирование, которое осуществляется в различных вариантах: каталитическое или термическое — и проводится в присутствии водорода или водяного пара.

Каталитическое деалкилирование проводят при 600–650°С и давлении 3,5–6 МПа на алюмо-молибденовых или алюмо-хромовых катализаторах, промотированных щелочью, что позволяет довести селективность процесса по бензолу до 96–99,8 %, а выход — до 97 %.

В СССР в качестве сырья для деалкилирования использовали гидростабилизированную фракцию бензинов пиролиза. Смесь толуола с вновь подаваемым и циркулирующим (содержащим 80 % H_2) водородом нагревается в теплообменниках горячими продуктами реакции до 400°С и затем в печи до 590°С. С этой температурой она поступает в первый из трех реакторов деалкилирования, где за счет теплоты реакции нагревается до 625°С. Продукты реакции охлаждаются до 590°С в теплообменнике холодной толуольно-водородной смесью и поступают в следующий аппарат. Водородсодержащий газ (65 % H_2) из стабилизатора высокого давления поступает в систему очистки и обогащения и возвращается в цикл [45].

Процессы термического деалкилирования проводят при более высоких температурах (до 750°С); они сопровождаются образованием кокса и продуктов конденсации. Для уменьшения доли последних необходимо повышать давление водорода в системе [46].

Реакция деалкилирования имеет первый порядок по толуолу и 0,5 по водороду. В присутствии неароматических углеводородов (источников радикалов) ее скорость повышается. Использование вместо водорода водяного пара позволяет понизить температуру процесса до ~500°С, но при достаточно высокой селективности снижается степень конверсии.

Из перспективных разработок можно отметить деалкилирование, в котором в качестве гидрогенизирующего агента используют этан, а продуктами реакции являются бензол и этилен с выходами 40 % и 60 % соответственно (по предварительным данным).

Широкое распространение получил и процесс диспропорционирования, в котором из двух молекул толуола образуются по одной молекуле бензола и ксилола (одного из изомеров). В нем наряду с основными реакциями идут и вторичные превращения, приводящие к триметилбензолам и другим продуктам алкилирования. В связи с этим приходится иметь низкую степень конверсии при одном проходе. Высокий выход целевых продуктов достигается за счет рецикла. Достоинствами процессов диспропорционирования являются малый расход водорода, более низкие (450°С) температура и давление, а также возможность регулировать соотношение между бензолом и ксилолами в широких пределах, в частности, за счет проведения реакции между толуолом и триметилбензолами. Один из вариантов этого процесса (Fina T2BX) осуществлен в США в 1985 г. Его проводят при $P = 4,2$ МПа и температуре 390–490°С в атмосфере водорода с новым устойчивым к воде катализатором. Конверсия толуола за один проход 42–48 %, состав продукта: толуола — 49 %, бензола — 16 %, ксилолов — 25 %, углеводородов C_9 — 7 %. Процесс осуществляется на установках риформинга или деалкилирования [47].

К катализаторам процессов диспропорционирования предъявляются жесткие требования не только по составу, но и по структуре, т.к. они должны иметь каналы, удерживающие одновременно две молекулы толуола.

Наряду с рассмотренным процессом переалкилирования в газовой фазе получили распространение и жидкофазные варианты, идущие при температуре ниже 320°С без водорода на цеолитном катализаторе; последние характеризуются и большей селективностью. Так как реакция протекает при высоких температурах, при использовании чистого цеолитного катализатора получают смеси, близкие к термодинамически равновесным, с высоким содержанием *m*-изомера (> 50 %), потребность в котором минимальна. Чтобы сместить равновесие в сторону наиболее ценного *n*-изомера, катализаторы HZSM 5 и HZSM 11 модифицируют соединениями фосфора или бора. Аналогичный эффект достигается при покрытии поверхности цеолита термостабильным карборано-силиконовым полимером. В этих случаях содержание *n*-ксилола в продуктах реакции повышается до 85–95 % [48].

Для получения ксилолов используется также реакция толуола с метанолом на высококремнистом катализаторе типа «ультрасил» ZSU-5, модифицированном фосфором [49].

1.6.1.2. Получение продуктов окисления по метильной группе

Второй по объему потребления толуола группой процессов являются различные методы окисления, приводящие к бензойной кислоте и ее

производным. Объемы производства бензойной кислоты в мире весьма значительны. Так, в 1977 г. в США было выпущено около 110 тыс. т этого продукта. Крупнейшие предприятия по ее производству (единичной мощностью 100 тыс. т/год) были созданы в начале 80-х гг. в Италии и СССР (город Чирчик). Основными потребителями бензойной кислоты являются производства фенола и капролактама (часто в рамках единого технологического цикла), но значительная часть расходуется и в других отраслях химической промышленности. По опубликованным данным, в США в 1977 г. 12 тыс. т бензойной кислоты было израсходовано на производство пластификаторов, 10,6 тыс. т — в производстве бензоилхлорида, 6,6 тыс. т — бензоата натрия.

Важную группу пластификаторов составляют диэфиры этилен- и пропиленгликолей, полученные при реакции бензойной кислоты с соответствующими α -оксидами. Они используются в поливинилхлоридных и поливинилацетатных покрытиях и адгезивах, в гибких резиновых изделиях и некоторых полиуретанах.

Большая часть бензоилхлорида применяется для получения пероксида бензоила — инициатора радикальной полимеризации в производстве промышленных полимеров.

Бензоат натрия используется как консервант в пищевой промышленности, при выпуске фармацевтических и косметических препаратов и в качестве ингибитора коррозии (в оберточной бумаге и в системах охлаждения автомобилей); ограниченное применение при выпуске лекарственных препаратов находят бензоаты лития, магния и кальция.

Бензилбензоат (450 т в США в 1975 г.), получаемый из бензилхлорида и бензойной кислоты, используется в парфюмерии как растворитель для мускуса и как фиксирующее вещество; он входит в состав некоторых репеллентов. Бутилбензоат применяют как пластификатор при окрашивании полиэфирных смол.

Несмотря на то, что получение фенола и капролактама из толуола до недавнего времени уступало по экономическим показателям процессам на основе бензола, ведутся широкие исследования по их совершенствованию. Так, фирмой «Snia Viscosa» в Италии из толуола получают более 50% всего капролактама. Дальнейшее усовершенствование этого процесса направлено на сокращение количества побочных продуктов, чтобы повысить его конкурентоспособность.

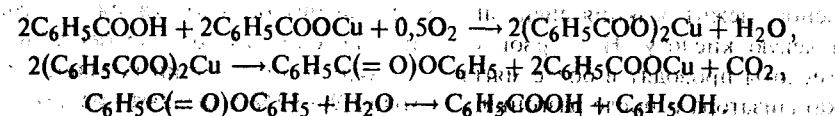
Аналогичная картина наблюдается и в производстве фенола. В Голландии построен завод по технологии фирм «Dow Chemical Co» и «DSM» производительностью 245 тыс. т/год. Себестоимость фенола близка к продукту, полученному кумольным методом.

При получении бензойной кислоты окисление толуола кислородом воздуха ведут в среде углеводорода при давлении 0,2–0,8 МПа и температуре 150–170 °С. В качестве катализатора используют соли кобальта или марганца. Выход бензойной кислоты близок к 94% при чистоте 99,85%. Основные примеси: бензалдегид, бензиловый спирт и его

эфир. Выделение бензойной кислоты осуществляют ректификацией или перекристаллизацией из воды с многократной рециркуляцией маточного раствора.

В СССР был разработан процесс окисления толуола в содовом растворе с целью получения бензоата натрия с высоким выходом (более 90%). Окисление протекает в эмульсии с высокой скоростью [50].

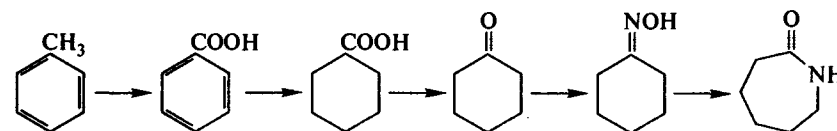
Подробно изучено получение фенола из бензойной кислоты, химическая схема представлена ниже:



Процесс проводят при атмосферном давлении и температуре 230–240 °С в присутствии бензоатов магния и меди. В реактор подают смесь воздуха и водяного пара, основными примесями являются бензол и дифениловый эфир. Выход составляет 90–95% при высокой чистоте продукта. Недостатком метода является низкая производительность, что приводит к удорожанию продукта.

Фирмой «Lummus» разработан и внедрен процесс окисления толуола до бензойной кислоты в паровой фазе при более высоких температуре и давлении, что позволило повысить производительность реактора в 10 раз при одновременном снижении содержания смолы в продуктах реакции. По опубликованным данным цены на фенол, полученный по методам «Lummus», «Dow» и кумольным, относятся как 100 : 120 : 101.

В упрощенной форме механизм получения капролактама из толуола представлен следующей схемой:



Основные экономические трудности связаны с использованием 36%-го олеума на последней стадии (2,8 т/т готового продукта) и его нейтрализацией. В последние годы осуществлен процесс, где полностью исключено образование сульфата аммония как побочного продукта, что существенно повысило его конкурентоспособность. Получение эфиров бензойной кислоты, производимых в промышленности, осуществляется по обычной технологии эфиобразования.

Усиленно разрабатываются в последние годы способы получения из толуола терефталевой кислоты, производство которой из ксилола не удовлетворяет потребностей в этом продукте [33]. Рассматриваются преимущественно два варианта. По одному из вариантов из толуола карбонилированием в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$ при 2,5–3,0 МПа с высоким выходом (более 97%) получают *n*-толуиловый альдегид, чистота

которого достигает 99,3%. Окисление его в среде водного NaBr также протекает с хорошим выходом и удовлетворительной селективностью. Однако примеси *о*- и *м*-производных снижают качество готового продукта, а высокая коррозионная активность реагентов первой фазы предъявляет очень жесткие требования к материалу аппаратуры. Поэтому, несмотря на хорошие экономические характеристики (расходы на сырье ниже, чем при производстве из бензола), метод не внедрен в промышленность.

Второй метод разрабатывался в СССР и ряде зарубежных стран; в его основе лежит реакция диспропорционирования бензоата калия в терефталевую кислоту. На первой стадии окисление толуола до бензойной кислоты проводят в более мягких условиях в присутствии кобальтового катализатора и после разгонки с выходом 90–92% выделяют чистую кислоту. Последнюю смешивают с дикалиевой солью терефталевой кислоты, находящейся в рецикле. После выделения терефталевой кислоты бензоат калия подвергают диспропорционированию в атмосфере CO₂ с катализатором — оксидом цинка (в более ранних работах — с солями кадмия, промотированными хлоридом алюминия). Выход достигает 90%. Основным побочным продуктом — бензол, в количестве до 25% (мас.) от исходного толуола. По-видимому, в последних разработках удалось преодолеть технические трудности, связанные с выделением готового продукта, и метод может более широко использоваться в промышленности.

Существует способ получения терефталевой кислоты (или смеси фталевой и терефталевой кислот), в котором синтезируемый на первой стадии хлорметилтолуол либо окисляют разбавленной азотной кислотой в две стадии, либо сначала гидролизуют в щелочной среде до метилбензилового спирта, а затем проводят окисление.

Для получения хлорметилтолуола используют реакцию толуола с формальдегидом и соляной кислотой (концентрация HCl — 8М) в двухфазной системе, где обеспечивается высокая скорость превращения (в качестве примеси образуются оксиметилтолуолы). Тот же продукт можно получить в гомогенной системе: уксусная кислота, толуол, параформальдегид с катализатором — хлоридом цинка, где одновременно образуются ацетоксиметилтолуол и дитоллилметан.

1.6.1.3. Получение крезолов

Еще одну группу продуктов окисления толуола составляют крезолы, которые находят широкое использование в качестве сырья для производства ядохимикатов, антиоксидантов, ряда смол и арилфосфатов. Из природных продуктов их выделяют в недостаточном количестве, и поэтому создан ряд синтетических способов их получения.

Основной из них включает стадии сульфирования и щелочного омыления сульфогруппы. При этом образующиеся на первой стадии толуолсульфонокислоты находят и самостоятельное применение в качестве катализаторов реакций этерификации, поверхностно-активных веществ для крашения и лакировки, а также в литейном производстве. Кроме

того, они используются в качестве промежуточного продукта в синтезе лекарственных веществ и пестицидов класса сульфамидов. Более 6,5 тыс. т толуола расходуется в США ежегодно для получения детергентов на основе толуолсульфонокислот.

При низкотемпературном сульфировании толуола практически не образуется *м*-изомер, а *о*- и *п*-толуолсульфонокислоты легко разделяются. После щелочного плавления с высоким выходом получают *п*-крезол (чистота выше 99%).

Более экономичным является сульфирование при повышенных температурах (в последнее время большое внимание уделяется процессу с адиабатическим удалением воды из зоны реакции), однако при этом в продукте содержится *м*-толуолсульфонокислота и после обработки щелочью получают продукт, содержащий только ~92% *п*-крезола.

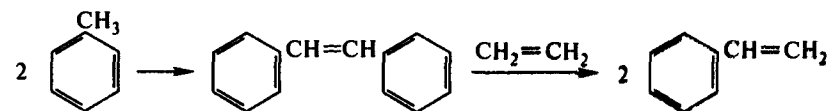
Для получения смесей крезолов используют реакцию с пропиленом (катализатор AlCl₃). Полученный продукт, содержащий ~3% *о*-, 60–65% *м*- и 35–40% *п*-изопропилтолуола, окисляют до гидропероксидов. После кислотного разложения последних получают смесь крезолов, практически не содержащую *о*-изомера, которую называют дикрезольной фракцией и используют для производства крезоло-альдегидных смол и трикрезилфосфата. Только в Японии объем производства этой смеси превысил 120 тыс. т/год.

Еще один метод получения крезолов основан на окислении толуола разбавленной (30%) HNO₃ при высоких температурах в присутствии оксидов ванадия или молибдена [51].

1.6.1.4. Получение мономеров

Много внимания уделяется поиску способов получения из толуола мономеров, что позволило бы значительно увеличить объем его потребления в производстве пластмасс.

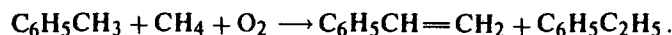
Подробно изучены процессы получения стирола. Наиболее разработанным является двухстадийный процесс фирмы «Monsanto», который позволяет вдвое сократить расход этилена по сравнению с получением стирола из бензола. Он может быть представлен схемой



Первую стадию проводят в присутствии водяного пара при температуре 600°С на катализаторе (оксид свинца на оксиде алюминия или на карборунде марки SAHS-5). Степень конверсии 25–40%, селективность по стирбену 60–67%. Основным побочным продуктом является бензол. Вторая стадия осуществляется в реакторе с неподвижным слоем катализатора (оксида ванадия или оксида калия на силикагеле)

при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$, степень конверсии близка к 80%: селективность по стиrolу выше 95%. Основными побочными продуктами являются дибензил, этилбензол, полистирол. Использование оксидов рения или молибдена позволяет снизить температуру процесса, но одновременно повышается выход полимера. При повышении выхода на 1-й стадии и полной утилизации бензола метод может оказаться более эффективным, чем существующие.

В СССР разработан способ окислительного получения стиrolа из толуола [52] по реакции



Процесс проводят в атмосфере метана (10–20 молей CH_4 на моль толуола) при температуре $700\text{--}750^\circ\text{C}$; суммарный выход стиrolа и этилбензола может достигать 70%. Процесс является радикальноцепным и протекает в двух направлениях: через этилбензол в стиrol и через бензальдегид в бензол и фенолы. В оптимальных условиях суммарный выход всех целевых продуктов достигает 95%, в том числе стиrolа и этилбензола до 50%, бензола до 28%, фенола до 14%, крезолов до 8%. Аналогичные исследования проводятся и за рубежом, где окислительное метилирование метанолом проводят при 750°C над катализатором $\text{NaBr}\text{--}\text{La}_2\text{O}_3$, выход стиrolа составляет 11,6% при конверсии 31%.

Одновременно проверяется возможность получения стиrolа из толуола и метанола в присутствии цеолитного катализатора с добавками цезия и бора; до настоящего времени выход смеси стиrolа и этилбензола в этом процессе не превышает 50%.

Большие надежды связывают с использованием новых полимеров на основе винил- и изопропилтолуолов, технология которых идентична производству стиrolа, сырье более дешевое, а ряд эксплуатационных свойств (например, эластичность) выше, чем у полистирола. Хотя к середине 80-х гг. была запущена только одна крупнотоннажная установка по получению *n*-метилстиrolа на 16 000 т/год фирмы «Mobil Chemical Co.», высокое качество продукта (степень чистоты более 97%) сделало целесообразным проведение расчетов для завода производительностью 454 000 т/год. При этом показано, что себестоимость нового полимера на 5% ниже, чем полистирола.

1.6.1.5. Получение галогензамещенных толуолов

Велика по численности используемых соединений, но ограничена по объему производства группа галогензамещенных толуола, важнейшими из которых являются бензилхлорид и бензотрихлорид. Наряду с ними, в качестве промежуточных продуктов для ряда лекарственных веществ и препаратов, применяемых в сельском хозяйстве, используется ряд фтор- и хлорзамещенных (в ядре) толуола, например, 2,4-дихлортолуол, 3,4-дихлор-6-трифторметилтолуол и ряд других.

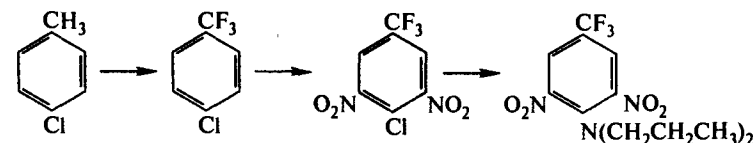
Бензилхлорид (в 1976 г. его выпуск в США составлял $\sim 45\,000$ т) является промежуточным продуктом при получении моно- и дибензилтолуолов. Оба они используются в производстве высоковольтных полноплечных аккумуляторов, а второй (Армотерм) — в качестве высокотемпературного органического теплоносителя. На основе бензилхлорида осуществляется производство бензилового спирта (в мире в 1977 г. ~ 10 тыс. т), примерно 25% которого идет на производство душистых веществ, 25% — бензилацетата. Через галогенпроизводные толуола получают $\sim 2\,000$ т/год бензальдегида, 1500 т α -гексилкоричного и 1500 т α -амилкоричного альдегидов и ряд других продуктов.

При получении галогенпроизводных, замещенных по метильной группе, реакция протекает по радикальному механизму и инициируется облучением или источниками радикалов.

Для синтеза бензилхлорида используют и взаимодействие толуола с хлористым сульфуром в присутствии $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ и $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ и аналогичных соединений палладия.

В значительном объеме осуществляется выпуск производных толуола, содержащих галоген в ядре, однако сведения о их производстве крайне ограничены, т. к. они в большинстве случаев являются промежуточными продуктами в замкнутых технологических циклах. По оценкам, в год выпускается несколько десятков тысяч тонн этих продуктов. Смеси монохлорпроизводных толуола, получаемые при хлорировании или обогащенные *o*-изомером, используются в качестве растворителей в химической технологии: при изготовлении красителей, защитных покрытий, типографских красок и т. д.

n-Хлортолуол используют для получения *n*-хлорбензтрифторида и на его основе одного из распространенных в мире гербицидов — 4(α,α,α -трифтор)-2,6-динитро-*N,N*-(ди-*n*-пропил)-*n*-толуидина, выпускавшегося в СССР под названием НИТРАН (аналогичные — «трифлан», «трифлуарин») [53].



Близок к нему гербицид «бенефин», в котором у аминного азота находятся этильный и *n*-бутильный радикалы. Ряд гербицидов создан на основе 2,6-дихлортолуола («дихлоренил»), 2,3,6- и 2,4,5-трихлортолуолов («2,3,6-ТБА», «дикамба»).

Продукты хлорирования *n*-хлортолуола по метильной группе используют при получении ряда пестицидов, красителей, лекарственных веществ; конденсация его с дифенил-4-олом после окисления и хлорирования приводит к *n*-(4-дифенилокси)-бензилхлориду, на основе которого получают изолирующие покрытия для кабелей и проводников.

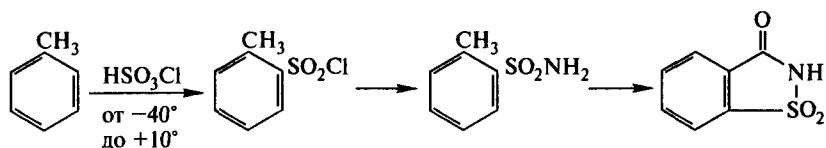
1.6.1.6. Получение сахарина

Одним из первых производных толуола, нашедших широкое применение в химической промышленности, был сахарин — 3-оксо-2,3-дигидробенз[*d*]-изотиазол-1,1-диоксид. Его получили впервые в 1879 г. в США Remsen и Fahlberg, а уже в 1886 г. начат выпуск в промышленном масштабе в Германии. В настоящее время объемы его производства достаточно велики: ~3 500 т/год в Японии, ~3 000 т/год в Южной Корее, ~1 500 т/год в США и 750 т/год в странах Европы. Небольшие предприятия по выпуску сахарина имеются в Индии и на Тайване. Выпускается сахарин преимущественно в форме натриевой соли.

Сахарин используется, главным образом, в различных отраслях пищевой промышленности в качестве заменителя сахара, а также в фармацевтической и парфюмерной промышленности для маскировки веществ, обладающих неприятным вкусом. Кроме того, его применяют в гальваническом производстве для обеспечения гладкой поверхности металла, чаще всего никеля, перед покрытием его хромом. Сахарин и аллиловый эфир псевдосахарина используются в качестве фунгицидов для защиты риса от вредителей. Серебряная соль сахарина нечувствительна к видимому свету и используется в фототермографии.

В последние годы в связи с появлением сообщений о токсичности сахарина наблюдается некоторое сокращение его производства и обсуждается возможность его более широкого использования в непивных отраслях.

Ниже представлена химическая схема синтеза сахарина.



В промышленности две первые стадии объединены, и реакцию ведут с использованием хлорсульфоновой кислоты. Тем не менее считают, что первоначально образуется толуолсульфокислота и лишь затем ее хлорангидрид. При реакции образуется смесь *o*- и *n*-изомеров, и т. к. последний термодинамически более устойчив (реакция обратимая), процесс ведут при низкой температуре — не выше 5°C. Разделение изомеров толуолсульфохлорида проводят либо ректификацией, либо вымораживанием. Обогащенное *o*-изомером масло добавляют к разбавленному аммиаку, реакция сильно экзотермична. Образуется суспензия *o*-толуолсульфонамида в воде, содержащая примесь *n*-изомера, который отмывается раствором щелочи.

Сахарин получают окислением *o*-толуолсульфонамида раствором хромовой кислоты. Проблема регенерации хрома в процессе решается

электрохимически. Описан процесс, в котором в качестве окислителя используют кислород воздуха.

Имеются альтернативные методы синтеза сахарина. Один из них осуществили в Германии в годы Второй мировой войны, исходя из *o*-хлорбензойной кислоты. В настоящее время в США используется способ, сырьем в котором является фталевая кислота, а промежуточным продуктом — антралиловая кислота. Образующийся в качестве побочного продукта синтеза сахарина *n*-толуолсульфамид используется в качестве промежуточного продукта для получения ряда фармацевтических препаратов. Так например, 4-сульфамоилбензойная кислота применяется в качестве диуретика, а полученная из последней 4-(*N,N*-дихлорсульфамоил)бензойная кислота широко используется для стерилизации пищевой воды. При обработке *n*-толуолсульфонамида гипохлоритом натрия получается натриевая соль *N*-хлорпроизводного (хлорамин-Т), обладающая сильным бактерицидным действием и используемая, в частности, для дезинфекции молочной продукции. При лечении тяжелых форм диабета используют «толбутамид» — *N*-(*n*-толил)-*N*-бутилмочевину, которую также получают из *n*-толуолсульфонамида.

Вопросы, связанные с получением и использованием различных нитропроизводных толуола, будут рассмотрены позднее.

1.6.2. Использование толуола в качестве растворителя

Толуол применяется в виде индивидуального соединения или в смесях с другими органическими соединениями в качестве растворителя при получении ряда полимеров и каучуков или приготовлении их растворов. В чистом виде его использование ограничено олигомерами для алкидных покрытий и хлорированными каучуками для типографских красок. Гораздо чаще его используют в смеси с ксилолом, метилэтилкетонем и многими сложными эфирами.

Широко применяется толуол при приготовлении лаков и эмалей на основе нитроцеллюлозы (НЦ).

Последние существенно различаются по составу: лаки «низкой плотности», используемые в качестве изолирующего слоя для древесины (например, 10 в.ч. НЦ, 8 в.ч. эфиров канифоли (ЭК), 4 в.ч. изопропилового спирта и 46 % толуола); лаки «средней плотности», применяющиеся в качестве внешнего покрытия поверх изолирующего слоя (16 в.ч. НЦ, 15 в.ч. ЭК, 10 в.ч. алкидного олигомера, 4 в.ч. дибутилфталата, 6 в.ч. метилэтилкетона, 16 в.ч. амилацетата, 4 в.ч. метилизобутилкетона, 4 в.ч. изопропанола и 25 в.ч. толуола); черная эмаль (24 в.ч. НЦ, 5,4 в.ч. саж, 40 в.ч. толуола и ряд сложных эфиров). Существует ряд смешанных разбавителей для НЦ, содержащих 60–65 % толуола.

Значительно меньше (10–15 %) содержание толуола в ацетатных лаках. Он используется также в акриловых эмалях (21 % акриловой смолы, 16 % диоксида титана, 30 % толуола, 20 % метилэтилкетона и другие добавки), в поливинилхлоридных эмалях и аэрозолях (20–35 % толуола), в ряде

полимерных покрытий (полихлоропреновый каучук — 25 %, фенольная смола — 5 %, толуол — 33 %, этилацетат — 33 % и др.).

В больших количествах расходуется толуол при получении типографских красок, имеющих, например, состав: 15 % полиамидных смол, 5 % НЦ, 5 % органического пигмента, 24 % этанола, 35 % толуола.

Толуол используется также как растворитель для многих аэрозольных разбрызгивающих систем при окраске и полировании, опрыскивании агрокультур и т. д. Он применяется в качестве экстрагента при извлечении циклогексиламина в производстве капролактама и ряда других соединений.

1.7. Охрана природы и техника безопасности при работе с толуолом

В последние годы происходит интенсивное загрязнение окружающей среды толуолом. Выбросы в атмосферу только в 1978 г. превысили 1 млн т. Основную часть составляют потери с выхлопами автомобильного транспорта (~620 тыс. т), испарение растворителей (370 тыс. т), испарение из резервуаров бензинов и других топлив (35 тыс. т). Потери толуола в многочисленных процессах переработки (включая деалкилирование) значительно меньше и не превышают 10 тыс. т/год. Такие масштабные выбросы приводят к сильному загрязнению не только помещений предприятий, где ведутся работы с толуолом, но и целых городов [54].

По данным Всемирной организации здравоохранения, среднее содержание толуола в воздухе городов в 1978 г. составляло примерно 0,08 мг/м³, однако в ряде случаев было более высоким. Так, в Лос-Анжелесе в 1967 г. оно составляло в среднем 0,14 мг/м³, а максимальное значение достигало 0,42 мг/м³. В воздухе рабочих помещений зафиксированы случаи значительно более высоких концентраций (до сотен мг/м³), а в помещениях с большим числом курящих — до 4000 мг/м³. Содержание толуола в поверхностных водах невелико и составляет в среднем у побережья США 1–5 мг/л, однако вблизи Нью-Орлеана достигало 12 мг/л.

Постоянно работает с толуолом более 100 тыс. человек, а находится в периодическом контакте, особенно при работе с растворителями, до 4 миллионов. В большинстве случаев попадание толуола в организм человека происходит через органы дыхания, реже через кожу или органы пищеварения.

Толуол является физиологически активным веществом, оказывающим значительное влияние на различные органы и системы человека. Порог восприятия человеком запаха толуола — 0,0018 мг/л, нервное возбуждение наблюдается после контакта с парами толуола при концентрации 0,05–0,1 мг/л в течение нескольких часов; при том же времени фиксируются изменения в крови при концентрации 0,2–2,0 мг/л.

Воздействие толуола при концентрации его в воздухе 0,05 мг/л в течение 4 ч оказывает минимальное воздействие на центральную нервную систему [55]. При концентрации толуола в парах 0,15 мг/л у большинства людей уже после пятиминутной экспозиции появляется раздражение глаз и горла. Отмечены отдельные случаи смерти в результате отравления толуолом. Симптомы отравления толуолом: головная боль, тошнота, рвота, расстройство равновесия, потеря сознания [56]. Поражение толуолом человека осуществляется преимущественно через органы дыхания, однако он легко всасывается и через кожу (14–23 мг/см²/ч). В последние годы очень большое внимание уделяется канцерогенному действию ароматических углеводородов и, в частности, толуола [17, 55].

Предельно допустимая концентрация толуола в воздухе рабочих зон в нашей стране составляет 0,050 мг/л. Такие же нормы приняты в Болгарии и Венгрии. В ряде зарубежных стран указываются предельно-допустимые концентрации при кратковременном воздействии: в США — 750 мг/м³, в Японии и Швеции — 375 мг/м³, в Италии — 300 мг/м³.

При работе с толуолом необходимо использовать индивидуальные средства защиты от попадания паров в организм и жидкого продукта на кожу и слизистые оболочки. При концентрации толуола в парах выше 0,5 мг/л необходимо использовать противогаз фильтрующий марки «А», а при очень высоких концентрациях — кислородные изолирующие приборы. Для защиты кожи используют спецодежду из хлопчатобумажной ткани с хлорвиниловым или силикатно-казеиновым покрытием, рекомендуется применять ожиряющие и защитные кремы.

Толуол является легковоспламеняющейся жидкостью II разряда. Температура вспышки — 4°С, самовоспламенения — 536°С, область воспламенения — 1,25–6,7 % (по объему). Для тушения толуола используют тонкораспыленную воду и пену.

На этикетке любых емкостей с толуолом должны быть надписи «Легковоспламеняющаяся жидкость», «Взрывоопасно», «Яд».

Глава 2. Мононитротолуолы

Нитрование толуола различными нитрующими агентами приводит к технической смеси трех изомеров: *орто*-, *мета*- и *пара*-нитротолуолов (МНТ). Они находят применение преимущественно в качестве промежуточных продуктов при синтезе красителей, лекарственных и парфюмерных препаратов, инсектицидов и других химических товаров.

Основными потребителями МНТ являются производства тринитротолуола (ТНТ), где используют как техническую смесь изомеров, так и чистые *о*- и *п*-МНТ, и толуиленидиизоцианатов (ТДИ) на основе 2,4- и 2,6-динитротолуолов. Ограниченное применение МНТ находят как компоненты взрывчатых и горючих составов и в качестве растворителя.

Данные по объему производства МНТ носят ограниченный характер, т. к. в большинстве случаев их дальнейшая переработка осуществляется на тех же предприятиях, где их получают, часто без выделения в форме готовой продукции. По приближенным оценкам, мировое производство измеряется сотнями тысяч тонн в год и сильно зависит от колебаний в производстве ТНТ (в мирное или военное время). Более 300 тыс. т/год МНТ расходуется для получения ТДИ. Наибольшим спросом пользуется *п*-МНТ, наименьшим — *м*-МНТ; по опубликованным данным, потребление последнего в США в конце 70-х — начале 80-х гг. не превышало 500 т/год [17].

Следует ожидать, что в ближайшее десятилетие производство МНТ сохранится на постоянном уровне в связи с широким использованием тротила в горнодобывающей и строительной индустрии и ТДИ во многих отраслях народного хозяйства. Потребление отдельных изомеров может несколько возрасти вследствие успеха в синтезе новых препаратов на их основе.

Нитрование толуола до МНТ было впервые осуществлено Пельтье в 1841 г., однако чистые *о*- и *п*-изомеры были описаны только в 60-е гг. XIX века Резенштилем, Бейльштейном и Кюльбергом, а *м*-МНТ — Моне, Ревердином и Нольтингом.

2.1. Физические свойства нитротолуолов

В табл. 2.1–2.3 представлены основные физические свойства нитротолуолов.

Многочисленно проводились определения плотности изомеров МНТ, сводные результаты представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.1. Основные физические свойства мононитротолуолов

Характеристика	<i>о</i> -МНТ	<i>м</i> -МНТ	<i>п</i> -МНТ
Внешний вид	маслянистая жидкость соломенно-желтого цвета; α -форма — прозрачные звездоподобные кристаллы β -форма — непрозрачные снежинки	жидкость светло-желтого цвета	бесцветные кристаллы орторомбической формы
Температура затвердевания, °C	α -форма —9,4 —9,27 —9,55 β -форма —3,17 —3,55 —2,90	16,0 16,10	51,65 51,6 54,5 56,0
Температура кипения, °C / при разрежении, кПа	219,5 / 1000 222,7 / 1000 221,7 / 1000 95,0 / 1,3	231,9 232,6 232,7	238 / 1000 238 / 1000 64 / 0,07 86 / 4 108 / 13 121 / 27
Температура вспышки при 4 с задержки, °C	405	446	461
Коэффициент преломления n_D / при температуре, °C	1,5539 / 16,2 1,5480 / 20,0 1,5471 / 20,0	1,5492 / 15,0 1,5460 / 20,0 1,5465 / 20,0	1,5382 / 55
Поверхностное натяжение, мН/м / при температуре, °C	43,3 / 0,1 41,5 / 20 40,5 / 30 34,7 / 79 24,5 / 170	41,73 / 15,0 41,36 / 20 39,91 / 30 30,53 / 116	36,83 / 60 35,60 / 70
Диэлектрическая постоянная / при температуре, °C	26,7 / 20 21,61 / 58	23,80 / 20 21,86 / 58	3,40 / тв. 22,28 / 52
Дипольный момент, D	3,66 3,75 4,22	4,17 4,20 4,14	4,44 [57] 4,50 4,42
Вязкость, Нс/м ² / при температуре, °C	0,002622 / 15 0,002141 / 25 0,001911 / 30 0,000758 / 100	0,002563 / 15 0,002280 / 20 0,001777 / 30 0,000746 / 100	0,01201 / 60 0,00980 / 75 0,00758 / 100
Магнитная восприимчивость, 10 ⁶ см ³ /моль	—72,28	—72,71	—72,02
Скорость звука, м/с / при температуре, °C	1548 / 0 1476 / 20 1356 / 30 1325 / 60 1070 / 1020	147 / 20 140 / 40 1332 / 60	1335 / 60 1373 / 63 1176 / 126
Константа диссоциации (pK_a)	—	—	в воде 28,7 [23] в ДМСО 20,4
Растворимость в воде при 30° C, г/см ³	0,065	0,050	0,044

Таблица 2.2. Зависимость плотности изомеров МНТ от температуры

Температура, °С	Плотность d_4^T , г/см ³		
	о-МНТ	м-МНТ	п-МНТ
0	1,18229	—	1,299
15	1,16781	1,16176	—
20	1,16296	1,15712	—
22	—	1,15466	—
25	1,15806	—	—
30	1,15321	—	—
38	—	1,13985	—
40	1,1438	1,1382	—
50	1,1392	1,1288	—
55	—	—	1,12259
58	—	—	1,117
59	—	1,124	—
75	—	—	1,10392
83	—	1,101	—
121	—	1,063	—

Таблица 2.3. Термодинамические параметры мононитротолуолов

Характеристика	о-МНТ	м-МНТ	п-МНТ
Теплота сгорания, кДж/моль	3755 3746,9 ± 3,8	3737,7 3725 ± 3,3	3719,7 [58] 3708,8 ± 2,9*
Энтальпия образования, H_f^0 , кДж/моль	-8,4 -1,7	-25,5 -25,1	-43,5 ± 3,0 -48,2 -37,3 газ -30,8 ± 3,9
Энтропия, Дж/моль/К	—	—	175,2
Теплота плавления, Дж/г	α-форма β-форма	123,7 —	112,6 —
Теплота испарения, кДж/моль	—	—	50,4
Энтропия испарения, Дж/моль/К	22,8	23,8	23,4
Теплота нитрования толуола до МНТ, кДж/моль ³	105,9	123,1	141,1

* Различие в теплотах сгорания и энтальпиях образования изомеров МНТ объясняют уменьшением энергии стабилизации вследствие вывода нитрогруппы из плоскости ядра для о- и м-МНТ

α-форма о-МНТ может быть получена при охлаждении жидкого о-МНТ баней с температурой минус 50–60°С. Затем α-форма переходит с выделением тепла в β-форму.

Термодинамические и тепловые характеристики изомеров МНТ представлены в табл. 2.3.

Отдельно приводим характеристики гораздо менее изученного α-нитротолуола (фенилнитрометана). Он представляет собой желтую жидкость,

кипящую при 225–227°С с разложением. Температура кипения при остаточном давлении 0,13 кПа — 77–79°С, при 0,4 кПа — 90–92°С, при 13,5 кПа — 105–107°С, при 17,5 кПа — 114–115°С, дипольный момент равен 3,3; плотность, $d_4^{24,7}$ — 1,154 г/см³; коэффициент преломления, $n_D^{24,7}$ — 1,5236, n_D^{20} — 1,5315.

Нитротолуолы хорошо растворимы в большинстве органических растворителей и ограничено в воде. Данные эти не систематизированы, и в табл. 2.4 приводятся лишь некоторые сведения для п-МНТ.

Таблица 2.4. Растворимость п-МНТ в органических растворителях при 15°С

Растворитель	Растворимость г/100 г	Растворитель	Растворимость г/100 г
Метанол	3,7	Уксусная кислота	42,6
96 % Этанол	8,6	Ацетон	91,1
100 % Этанол	16,6	Бензол	127,6
Диэтиловый эфир	80,8	Толуол	105,0
Сероуглерод	72,5	Пиридин	90,2
Четыреххлористый углерод	42,6		

Нитротолуолы растворяются в жидких оксиде серы (IV) и фтористом водороде; ограничено в жидком аммиаке, но хорошо в жидком диэтилamine и ряде других алифатических аминов. Без ограничения они растворяются в жидком диоксиде углерода при 25°С и 6,5 МПа. В связи с большим практическим значением данных по растворимости изомеров МНТ в серной кислоте различной концентрации выполнен ряд работ в этой области. Сведения о некоторых из них представлены в табл. 2.5 и 2.6.

Измерено поверхностное натяжение на границе МНТ — отработанная кислота в зависимости от содержания ДНТ в МНТ (табл. 2.7).

Таблица 2.5. Растворимость толуола и технической смеси МНТ в серной кислоте [60]

Концентрация H ₂ SO ₄ , %	Растворимость			
	толуола		мононитротолуола, %	
	%	моль/л 10 ³	20°	50°
50,0	—	—	0,04	0,08
62,4	0,018	2,02	—	—
64,4	0,019	2,05	—	—
68,0	0,019	2,11	—	—
70,6	—	2,28	—	—
73,3	0,024	2,62	—	—
75,0	—	—	0,5	0,81
75,5	0,027	2,90	—	—
77,6	0,028	3,09	—	—
80,0	—	—	1,56	2,09
88,0	—	—	19,5	20,1
90,0	—	—	32,2	33,9

Таблица 2.6. Зависимость растворимости *n*-МНТ в 70,2 % H₂SO₄ от температуры*

Температура, °С	15	20	25	30	35
Концентрация · 10 ³ , моль/л	1,83	2,03	2,23	2,50	2,70

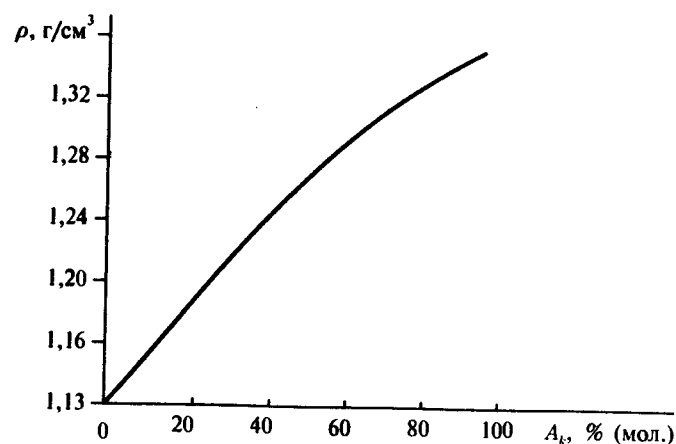
* Теплота растворения в 70,2 % H₂SO₄ составляет 14,2 ± 0,8 кДж/моль [61]

Таблица 2.7. Влияние содержания ДНТ в МНТ и температуры на поверхностное натяжение в системе МНТ—отработанная схема

Температура, °С	Состав органической фазы, %		Поверхностное натяжение, дин/см	Содержание H ₂ SO ₄ в отработанной кислоте, %	Межфазное натяжение, дин/см
	МНТ	ДНТ			
20	99,5	0,5	43,3	66,9	24
50	99,5	0,5	39,8	65,7	26
20	83,5	16,5	43,3	—	—
30	83,5	16,5	42,2	—	—

С увеличением содержания ДНТ в технической смеси МНТ растут плотность и вязкость последней. Так, при 20°С смесь, не содержащая ДНТ, имеет плотность 1,160 г/см³ и вязкость 2,35 сПз, при 20 % ДНТ соответственно — 1,219 г/см³ и 4,04 сПз; при 50°С смесь с 20 % ДНТ имеет плотность 1,194 г/см³ и вязкость 2,2 сПз. Плотность отработанных кислот находится в пределах 1,60–1,63 г/см³, вязкость 11–13 сПз.

Изучена зависимость плотности смесей *o*-МНТ, 2,4- и 2,6-ДНТ, получаемых при нитровании *o*-МНТ, от степени пронитрованности последнего. Данные, полученные пикнометрическим (при 60°С) и спектрофотометрическим способами, представлены на рис. 2.1 [59].

Рис. 2.1. Зависимость плотности смеси МНТ и ДНТ от степени конверсии *o*-МНТ (*A_k* — степень конверсии)

Подробно изучены двухкомпонентные смеси нитротолуолов с рядом высококипящих соединений, в частности спиртов, и определены основные параметры азеотропных составов. Некоторые из них представлены в табл. 2.8.

Таблица 2.8. Некоторые бинарные азеотропные смеси изомеров МНТ

Компонент	<i>o</i> -МНТ		<i>m</i> -МНТ		<i>n</i> -МНТ	
	Т. кипения, °С	% МНТ	Т. кипения, °С	% МНТ	Т. кипения, °С	% МНТ
Деканол-(1)	—	—	228,2	60	231,5	33
Гераниол	220,7	81	227,3	49	228,8	25
Терпинеол C ₁₀ H ₁₇ ОН	217	38	218,7	8	—	—
1-Фенилпропанол-(3)	221,5	92	229,5	68	234	40
Этиленгликоль	—	—	224,2	43	192,4	36,5
Диэтиленгликоль	218,2	82,5	224,2	75	228,8	65
Глицерин	220,7	92	228,8	87	235,6	83
Амид пропионовой кислоты	210,2	65	214,5	56	217,5	50
Левулиновая кислота	221,6	96	229,5	85	236,4	78
CH ₃ (C=O)C ₂ H ₄ COOH						

Изомеры МНТ образуют многочисленные эвтектические смеси с соединениями различных классов. Хорошо известны смеси *n*-нитротолуола с гексанитроманнитом, нитроглицерином, с нитрохлор- и нитробромтолуолами, бензойной и пикриновой кислотой, со многими углеводородами и аминами. Так, *m*-МНТ образует эвтектическую смесь с циклогексаном (т. затв. –6°С, 17,3 % мол. *m*-МНТ), бензолом (–22°С, 40,8 %), *o*-МНТ (–31,65°С, 48 %), *n*-МНТ (–2,8°С, 63 %). Эвтектическая смесь *o*- и *n*-МНТ, содержащая 26 % *n*-изомера, имеет температуру затвердевания –2,8°С.

Бинарные смеси изомеров МНТ были подробно изучены Левиным и Штерн [62]. Результаты статистической обработки проведенных ими экспериментов представлены в табл. 2.9.

В связи с широким развитием физико-химических методов исследования подробно изучены разнообразные спектры мононитротолуолов. Сведения о некоторых из них представлены в табл. 2.10 [63].

Масс-спектры протонированных молекул всех изомеров МНТ в качестве одного из основных пиков имеют массу 92 (ArH⁺ — NO₂) [64].

Дополнительную информацию о строении МНТ предоставляют методы газовой электронной фотоотщепляющей спектроскопии и пульсационной масс-спектрометрии высокого давления, которые позволяют определять минимальную энергию фотона, приводящего к разрушению молекулы, сродство к электрону и изменение энтропии при превращении нейтральной молекулы в анион [65].

Спектральные методы широко используются в сочетании с хроматографическими для идентификации МНТ в различных смесях и при изучении их реакционной способности.

Таблица 2.9. Зависимость температуры затвердевания бинарных смесей мононитротолуолов от их состава ($T = A + BX + CX^2$)*

Состав смеси	Интервал концентраций первого изомера, мас. %	Коэффициенты регрессии	Температура затвердевания эвтектической смеси, °C	R
n- и o-Изомеры	0–20	$A = -4,6465$ $B = -0,4469$ $C = 0$	-13,9	0,9974
	20–80	$A = -41,5343$ $B = 1,2527$ $C = -0,0031$	20,3 % (n-)	0,9761
m- и n-Изомеры	0–70	$A = 51,6712$ $B = -0,5822$ $C = -0,0034$	-4,8 29,8 % (m-)	0,9954
o- и m-Изомеры	0–53	$A = 14,5476$ $B = -3,7075$ $C = -0,0067$	—	0,9948
	59–100	$A = -85,4439$ $B = 1,2462$ $C = -0,0044$	—	0,9984

* X — концентрация первого изомера в %

Таблица 2.10. Характеристические частоты ультрафиолетового, инфракрасного, масс- и ПРМ-спектров мононитротолуолов

Вид спектра	o-МНТ		m-МНТ		n-МНТ	
УФ-спектр λ, нм, при ε, л/моль/см	254* 4330		264 7700		274 11700	215 9440
ИК-спектр, см ⁻¹	3070 2930 1580 1480 1380 1300 790 670	2980 1610 1520 1460 1350 860 730	3125 2860 1490 1350 1100 1040 910 800 670	2940 1540 1390 1315 1085 925 870 730	3080 2930 1600 1370 1320 1110 960 840 740	3050 2860 1520 1340 1180 1020 860 790 670
ПРМ-спектр, δ, м. д., растворитель	7,9; 7,3; 2,6 CCl ₄		7,9; 7,4; 2,5		8,1; 7,3; 2,5	
Масс-спектр	65 117 91 39 92 63 77 137	(100) (75) (60) (50) (49) (24) (24) (6)	91 137 65 39 28 63 107 89	(100) (71) (42) (12) (10) (10) (10) (8)	91 137 65 39 63 107 28 89	(100) (73) (56) (20) (13) (10) (10) (9)

* В метаноле, в 5 % этаноле 265 нм

Основным хроматографическим методом, используемым для качественного и количественного определения изомеров МНТ, является газо-жидкостная хроматография. Особенности методики определяются вероятными примесями.

При анализе o- и n-МНТ по ГОСТ 23487-79 и 7197-73 разделение проводят в колонке, стеклянной или из нержавеющей стали, длиной 3 м и внутренним диаметром 3–4 мм. Твердая фаза — хезасорб АW-HMDS, обработанный силиконом ХЕ-60, жидкая — силикон ХЕ-60, «внутренний стандарт» — 1,2-дихлорбензол. Температура в термостате 135–155°С, температура в испарителе 250–280°С.

При анализе смесей, образующихся в процессе окисления n-МНТ кислородом воздуха в среде уксусной кислоты (в них наряду с МНТ содержатся соответствующие спирты, альдегиды и их эфиры), рекомендуется использовать в качестве твердой фазы хроматон N-AW-MXC с 15 % полибутиленгликольсукцината и 2 % 4,4-дифенилсульфондикарбоновой кислоты, т. к. при стандартной методике n-МНТ выходит на склоне пика уксусной кислоты (температура колонки — 200°С, испарителя — 320°С, чувствительность по n-МНТ — 0,01 %) [66].

2.2. Получение мононитротолуолов

Синтезу нитротолуолов посвящено большое число работ. Это связано с необходимостью решения ряда технических задач, в первую очередь, в производстве тринитротолуола, а позднее толуиленидиизоцианатов. Кроме того, толуол, благодаря своей высокой реакционной способности в процессах электрофильного замещения и достаточной устойчивости к окислению при низких температурах, оказался удобным модельным объектом для изучения механизма и кинетики реакции нитрования. Эта реакция в настоящее время является основным методом синтеза всех мононитротолуолов. Одновременно существует ряд косвенных методов синтеза, которые представляют препаративный интерес при получении m-МНТ и α-нитротолуола.

2.2.1. Процессы нитрования толуола

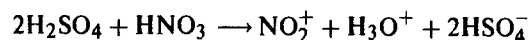
Указанные выше причины определили широкий набор реагентов, применяемых для нитрования толуола. Для решения практических задач важную роль играет не только скорость нитрования толуола, но и соотношение между образующимися изомерами. Поэтому необходимо знать параметры, позволяющие регулировать эти характеристики в широких пределах. Кроме того, высокая реакционная способность толуола позволяет использовать даже в производственных условиях нитрующие смеси низкой активности.

В качестве нитрующих сред для получения МНТ используют азотную кислоту различной концентрации, ее смеси с уксусной и серной

кислотами, с уксусным ангидридом, а также разнообразные нитрующие агенты (включая соли нитрония) в среде органических растворителей. Широкое применение нашли серно-азотные кислотные смеси различного состава. Поэтому наблюдаются существенные особенности в кинетике и механизме изучаемых реакций.

2.2.1.1. Кинетика и механизм нитрования толуола серно-азотными кислотными смесями в гомогенных системах

Механизм нитрования ароматических соединений серно-азотными кислотными смесями тщательно изучен и описан в монографиях Е. Ю. Орловой [3, 4], К. Scholfield [67], и в книге «Химия нитро- и нитрозогрупп» под редакцией Г. Фойера [68]. Поэтому, не останавливаясь подробно на его рассмотрении, отметим, что нитрующим агентом в этих системах является нитроний-ион, образующийся по суммарной реакции



В последние годы в связи с развитием физико-химических методов исследования серно-азотных кислотных смесей проведен цикл работ по определению содержания нитроний-иона в реакционных смесях, используемых при получении МНТ. На рис. 2.2 представлена зависимость

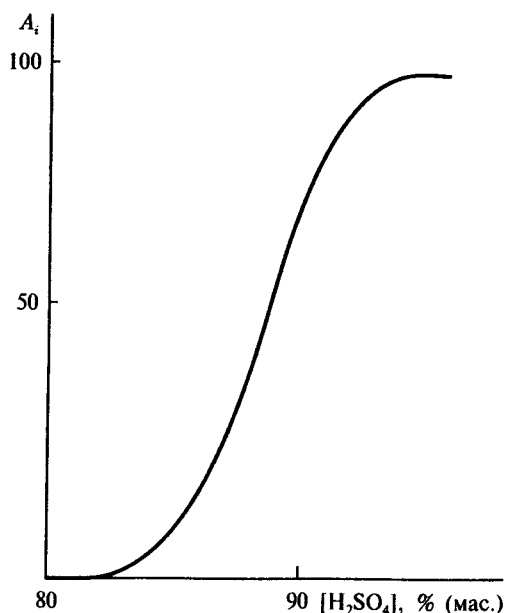
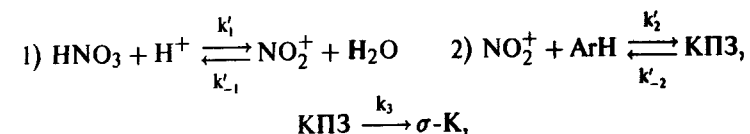


Рис. 2.2. Зависимость степени ионизации HNO_3 до NO_2^+ от концентрации H_2SO_4 (A_i — степень ионизации, %)

содержания NO_2^+ в смесях с малым содержанием HNO_3 ; концентрацию NO_2^+ определяли методом комбинационного рассеивания.

Из графика видно, что при концентрации H_2SO_4 ниже 80% содержание NO_2^+ находится ниже предела определения (10^{-6} моль/л). Поэтому, даже учитывая чрезвычайно высокую реакционную способность нитроний-иона (в 10^{14} раз выше, чем у нитрозоний-иона), не следует исключать возможность участия вместо него или наряду с ним другого нитрующего агента.

Тем не менее, на основании существующих представлений для кинетического описания процесса можно ограничиться совокупностью следующих реакций:



где КПЗ — комплекс с переносом заряда (или комплекс столкновения). Одновременно предполагается, что стадия превращения σ -комплекса в нитросоединение протекает быстро и на кинетические параметры процесса не влияет.

В последние годы проведены расчеты распределения электронной плотности и геометрических параметров π - и σ -комплексов толуола с нитроний-ионом, которые представлены в табл. 2.11 и 2.12.

Таблица 2.11. Распределение зарядов в π - и σ -комплексах толуола с NO_2^+

Атом	π -комплекс	σ -комплексы в положениях		
		о-	м-	п-
C ₁	—	0,16	0,01	0,20
C ₂	-0,07	0	0,05	-0,08
C ₃	-0,08	0,05	0	0,06
C ₄	—	-0,07	0,07	—
C ₅	—	0,11	-0,07	0,06
C ₆	-0,08	-0,09	0,11	-0,08
C ₇	-0,20	-0,20	-0,19	—
H _{a1}	0,08	0,11	0,10	0,12
H _{a2}	0,08	0,11	0,10	0,12
H _{a3}	0,10	0,14	0,11	0,13
H ₂	0,09	0,16	0,15	0,13
H ₃	0,09	0,15	0,17	0,16
H ₄	0,08	0,14	0,16	0,16
H ₅	0,08	0,16	0,14	0,16
H ₆	0,08	0,13	0,16	0,13
N	0,55	0,19	0,20	0,19
O ₁	0,18	-0,13	-0,13	-0,14
O ₂	0,19	-0,14	-0,13	-0,14

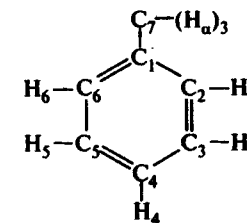


Таблица 2.12. Длины связей и валентные углы в σ -комплексе толуола с NO_2^+ в 4-положении

Связь		Угол		Связь		Угол	
Индекс	Длина, нм	Индекс	Величина, °	Индекс	Длина, нм	Индекс	Величина, °
$\text{C}_1 - \text{C}_2$	0,1437	$\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2$	121	$\text{C}_2 - \text{H}_2$	0,1082	ONO	128
$\text{C}_6 - \text{C}_1$	0,1437	$\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$	120	$\text{C}_6 - \text{H}_6$	0,1082		
$\text{C}_2 - \text{C}_3$	0,1349	$\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_1$	120	$\text{C}_3 - \text{H}_3$	0,1092		
$\text{C}_5 - \text{C}_6$	0,1349	$\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4$	123	$\text{C}_5 - \text{H}_5$	0,1092		
$\text{C}_3 - \text{C}_4$	0,1504	$\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_6$	123	$\text{C}_4 - \text{H}_4$	0,1102		
$\text{C}_4 - \text{C}_5$	0,1504	$\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5$	114	$\text{C}_4 - \text{N}$	0,1591		
$\text{C}_7 - \text{H}_7$	0,1088	$\text{C}_3\text{C}_4\text{N}$	110				

При кинетических расчетах используют принцип стационарных концентраций для реакций (1) и (2) и получают уравнение расходования углеводорода

$$-\frac{d[\text{ArH}]}{d\tau} = \frac{k'_1 k_3 a_{\text{H}^+} [\text{HNO}_3][\text{ArH}] k'_2}{k'_{-1} a_{\text{H}_2\text{O}} (k_3 + k'_{-2}) + k'_2 k_3 [\text{ArH}]} = \frac{-k_1 k_2 [\text{HNO}_3][\text{ArH}]}{k_1 + k_2 [\text{ArH}]},$$

где $k_1 = k'_1 a_{\text{H}^+}$ и $k_2 = \frac{k'_1 k'_2 a_{\text{H}^+} k_3}{k'_{-1} a_{\text{HO}} (k + k'_{-2})}$.

Тогда при $k_2 [\text{ArH}] \gg k_1$ уравнение приобретает вид

$$-\frac{d[\text{ArH}]}{d\tau} = k_1 [\text{HNO}_3],$$

т. е. должен наблюдаться нулевой порядок по углеводороду, что характерно для серно-азотных кислот с содержанием H_2SO_4 более 80 %.

При $k_1 \gg k_2 [\text{ArH}]$ имеем

$$-\frac{d[\text{ArH}]}{d\tau} = k_2 [\text{HNO}_3][\text{ArH}],$$

первый порядок по каждому из компонентов (в серной кислоте с концентрацией менее 74 %).

В промежуточной области (77–78,5 % H_2SO_4) величины k_1 и $k_2 [\text{ArH}]$ сравнимы, и для нее справедливо уравнение

$$\frac{[\text{ArH}]_0}{[\text{ArH}]_0 - [\text{ArH}]_t} \ln \frac{[\text{ArH}]_0}{[\text{ArH}]_t} + \frac{k_2 [\text{ArH}]_0}{k_1} = k_2 [\text{HNO}_3] \frac{[\text{ArH}]_0 t}{[\text{ArH}]_0 - [\text{ArH}]_t}.$$

Результаты экспериментов, выполненных при постоянной концентрации H_2SO_4 и различных температурах, представляют в координатах $[\text{ArH}]_0/[\text{ArH}]_t = F(t)$ набор прямых, из угла наклона которых определяется k_2 , а из отсекаемого на оси ординат отрезка — k_1 (рис. 2.3) [69].

Полученные значения k_1 для 77,3 % и 78,45 % H_2SO_4 при 25° С составили, соответственно, 0,61 и 0,62 с⁻¹. Энергия активации для обеих

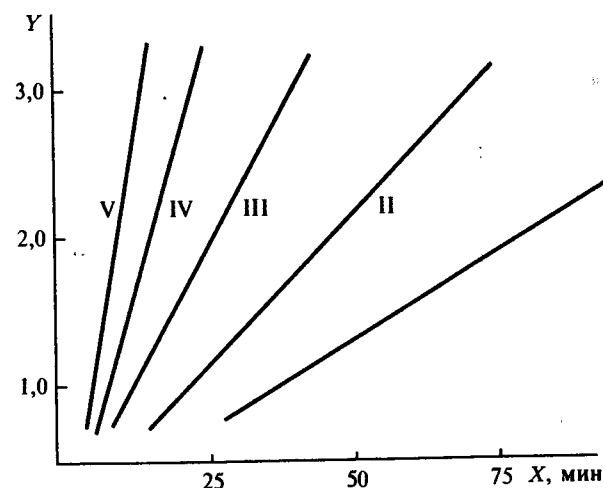


Рис. 2.3. Зависимость скорости нитрования от температуры при постоянной концентрации серной кислоты:

$$Y = \frac{A - A_0}{A_t - A_0} \ln \frac{A - A_0}{A - A_t}, \quad X = \frac{A - A_0}{A_t - A_0} t.$$

I — 15° С; II — 20° С; III — 25° С; IV — 30° С; V — 35° С

концентраций составила $75,2 \pm 16,7$ кДж/моль и, по-видимому, определяется образованием нитроний-иона из азотной кислоты.

Значения k_2 для 77,3 % серной кислоты с ростом температуры от 15 до 40° С возрастают от 700 до 5020 л/моль·с. Энергия активации (E_a) для этого процесса составляет $57,3 \pm 2,1$ кДж/моль в 77,3 % кислоте и $51,4 \pm 2,1$ кДж/моль в 78,45 %. Исходя из полученных данных, E_a обратной реакции образования HNO_3 из нитроний-иона составила $44 \pm 16,7$ кДж/моль, а E_a образования КПЗ — 24–25 кДж/моль.

Несмотря на различия в условиях опытов по нитрованию толуола, выполненных разными исследователями, имеется возможность сравнить скорости этих процессов (см. табл. 2.13). Из данных таблицы видно, что величины k_2 изменяются в очень широких пределах (6 порядков), что легко позволяет подбирать необходимые температуры и объемы аппаратов для проведения процесса в промышленных условиях.

Другая проблема связана с изомерным составом продуктов нитрования. В смесях, получаемых при нитровании толуола серно-азотными кислотными смесями всегда присутствует *м*-МНТ, который является вредной примесью в производствах ТНТ и ТДИ. Поэтому большое внимание было уделено исследованию влияния природы нитрующего агента на содержание *м*-МНТ. Некоторые результаты этих исследований представлены в табл. 2.14.

В таблице представлены данные, полученные в разное время и с использованием различных нитрующих агентов, преимущественно

Таблица 2.13. Константы скоростей нитрования толуола азотной кислотой в серной кислоте различной концентрации при 25° С

Концентрация H ₂ SO ₄ , %	Кислотность среды, H' _R = -(H _R + lg a _{H₂O})	Константа скорости нитрования, k ₂ , л/моль/с
63,2	10,67	2,1 · 10 ⁻²
65,5	11,39	1,1 · 10 ⁻¹
68,3	12,29	1,0
75,3	14,64	2,1 · 10 ²
77,7	15,52	1,6 · 10 ³
79,7	16,25	1,3 · 10 ⁴
80,0	16,39	1,2 · 10 ⁴

Таблица 2.14. Влияние температуры и природы нитрующего агента на содержание м-нитротолуола в смеси изомеров

Температура нитрования, °С	Содержание м-МНТ в смеси изомеров, %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10*
-30	3,5	—	—	—	—	3,0	—	2,7	—	—
0	3,9	2,5	4,5	3,3	3,7	5,7	—	3,1	2,1	—
20	—	4,3	4,5	3,9	—	—	—	—	—	—
30	4,4	—	—	—	4,4	4,4	4,6	3,2	3,4	—
40	—	—	4,2	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	4,3	—	—	—	—	—	—	—
55	—	—	—	—	—	—	5,3	—	—	—
60	5,1	—	—	—	—	4,9	—	4,0	4,7	—
70	—	—	—	—	—	—	7,5	—	—	—

* Примечание: 1 — Holleman, 1914 г.; 2 — 94 % HNO₃; 3 — 23,8 % HNO₃, 58,7 % H₂SO₄; 4 — 13,7 % HNO₃, 64,4 % H₂SO₄; 5 — HNO₃ в CH₃NO₂, Ingold, 1959 г.; 6 — 5,5 % HNO₃, 71,4 % H₂SO₄, 1,75 % HNO₂; 7 — Орлова; 8 — Holleman, 1909 г.; 9 — Kobe, 1959 г. (с использованием радиоактивной метки)

в гетерогенных системах. Процессы исследовались в широком интервале температур от -30 до +70° С, однако содержание м-изомера изменялось не очень сильно (менее, чем в 2 раза). Это свидетельствует о близости энергии активации процессов нитрования, ведущих к различным изомерам МНТ. Тем не менее, рост содержания м-изомера с повышением температуры наблюдается во всех случаях и, следовательно, E_a для него наибольшая.

Эти же выводы подтверждаются данными работы G. Olah с сотрудниками по нитрованию толуола в среде различных органических растворителей (табл. 2.15). В этой работе с применением метода конкурирующих реакций определялся не только изомерный состав мононитротолуола, но и соотношение скоростей нитрования толуола и бензола. Несмотря на крайние различия в природе (полярности) растворителей и нитрующих агентов (от соли нитрония до нитроэфира), содержание м-изомера остается практически постоянным.

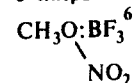
Таблица 2.15. Влияние природы нитрующего агента на изомерный состав МНТ и соотношение скоростей нитрования бензола и толуола (температура 25° С, время 10 ч)

Нитрующий элемент	Катализатор	Растворитель	k ₁ /k ₆ *	Изомерный состав			
				o-	m-	p-	o-/p-
NO ⁺ BF ₄	—	CH ₃ NO ₂	1,2	66	3	33	2,1
HNO ₃	H ₂ SO ₄	сульфолан	37	62	3	35	1,8
CH ₃ COONO ₂	—	CH ₃ CN	44,3	61	2	37	1,7
N-нитро-лутидиний борфторид	—	CH ₃ CN	41,4	63	3	34	1,9 **
CH ₃ ONO ₂	BF ₃	CH ₃ NO ₂	25,5	64	3,5	33	1,9 ***
N-нитро-пиразол	эфират борфторида	CH ₂ Cl ₂	10,3	58	3	39	1,5
—	CH ₃ SO ₃ H	—	37,6	58	3	39	1,49
—	CF ₃ SO ₃ H	—	17,8	56	3	41	1,37
—	ClSO ₃ H	—	4,7	56	3	41	1,37
—	FSO ₃ H	—	3,0	58	3	39	1,49
Zr(NO ₃) ₄	—	CCl ₄	—	46	2	52	0,88
Fe(NO ₃) ₄ NO ⁺	—	CCl ₄	—	43	2	55	0,78
Ti(NO ₃) ₄	—	CCl ₄	—	—	0,8	—	—
N ₂ O ₄	—	CH ₂ Cl ₂	25	52	3	45	1,16 [4]
N ₂ O ₄	BF ₃	—	—	65	3	32	2,03 [5]
N ₂ O ₄	облучение	—	—	37	38	25	1,48
C(NO ₂) ₄	300° С	—	—	42	39	19	2,21
C(NO ₂) ₄	BF ₃	CH ₃ NO ₂	—	64	2	34	1,88

* k₁/k₆ — соотношение констант скоростей расщепления толуола и бензола в реакции нитрования;

** использование N-нитропроизводных пиридина и пиразола позволяет проводить реакцию в слабых кислотах, т. к. образующаяся при реакции сильная кислота находится в форме соли соответствующего гетероцикла. Большая длина связи N—N в нитропиразоле позволяет использовать его в качестве активного нитрующего агента в присутствии солей Льюиса и в кислой среде;

*** в системе NO₂ спектрально не обнаружен, допускается участие в реакции наряду с нитроний-катионом (в очень малых концентрациях) поляризованного комплекса



В то же время отношение k₁/k₆ в опытах изменяется в десятки раз. Эти результаты позволили Ола сделать заключение, что стадией, определяющей скорость реакции, является образование π-комплекса, а последующее его внутримолекулярное превращение в σ-комплекс у различных атомов углерода определяется распределением электронной плотности, т. е. термодинамическими параметрами.

Такой подход предполагает, что при наличии одного нитрующего агента (частицы) соотношение между изомерами не должно практически изменяться. Действительно, из данных табл. 2.16 видно, что для большинства систем не только содержание м-изомера, но и отношение o-/p-изомеров изменяется в узких пределах [70].

Таблица 2.16. Зависимость состава смеси МНТ (%) от природы растворителя

Состав	Растворитель						
	CH ₃ NO ₂	CH ₃ CN	Сульфолан	C ₂ H ₄ Cl ₂	EtOAc	n-BuCl	CHCl ₃
k_T/k_6	25,9	33,9	42,4	49,7	49,5	63,4	71,0
o-	60,6	63,6	63,1	56,4	59,0	55,3	54,0
m-	3,8	3,7	3,4	1,8	3,0	1,8	1,2
p-	35,7	32,7	33,6	41,7	38,0	42,9	44,0
f_p/f_m	18,8	17,7	19,8	46,3	25,3	47,7	73,0

Недавно Olah G. A., используя $O_2N-N \equiv N^+ BF_4^-$ как нитрующий агент, показал, что и в этом случае соотношение изомеров близко к обычному: o- : m- : p- = 71 : 3,5 : 25,5 [71] (борфторид нитродиазония получен реакцией нитрамида с борфторидом нитрозония).

Развитием работ Olah явились проведенные в СССР исследования [72], в которых методом конкурирующих реакций изучено нитрование бензола и толуола солями нитрония (гексафторсиликатом, тетрафторборатом и средним пиросульфатом) в среде органических растворителей. Они показали, что, изменяя природу растворителя, можно существенно влиять на субстративную селективность (k_T/k_6) процесса; так, при переходе от сульфолана к триэтилфосфату при нитровании пиросульфатом нитрония отношение увеличивается от 2,2 до 8,1. Авторы считают, что определяющую роль в этих процессах играет диффузия. Интересные результаты были получены ими при изучении нитрования теми же агентами в гетерогенных системах. В растворителях, в которых концентрация соли нитрония высока (сульфолан, нитрометан), наблюдается аномально низкая селективность $k_T/k_6 < 2$, но в малополярных растворителях (таких как диоксан, этилацетат) она принимает обычные значения ($k_T/k_6 \sim 30$).

Сильное влияние природы растворителя или других реагентов, присутствующих в системе, на скорость и направление взаимодействия толуола с солями нитрония обнаружено при нитровании смесей толуола и бензола борфторидом нитрония в присутствии краун-эфиров. В отличие от рассмотренных выше примеров, соотношение k_T/k_6 при использовании растворов краун-эфира 21-краун-7 (21C7) и $NO_2^+ BF_4^-$ в нитрометане является очень большим и возрастает от 66 (при отношении 21C7 : $NO_2^+ BF_4^- = 0,12$ в молях) до 77 (при отношении 5,9). Одновременно изменяется и соотношение o- : p- изомеров от 1,2 до 0,25 (рис 2.4).

Определяющую роль, по-видимому, играют пространственные факторы, обусловленные участием в реакции комплекса краун-эфира с солью нитрония. Отмечается существенное отличие поведения краун-эфиров в этих системах от простых эфиров. Последние реагируют с солями нитрония, и их смеси не являются нитрующими агентами. Однако если комплекс краун-эфира с солью нитрония приготовить заранее, то добавление простого эфира лишь частично снижает нитрующую активность системы. Работы по конкурирующему нитрованию были продолжены Masci [73],

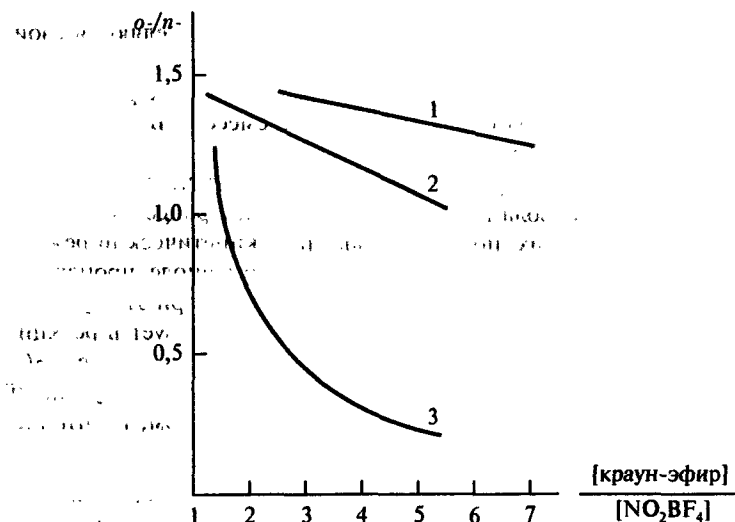
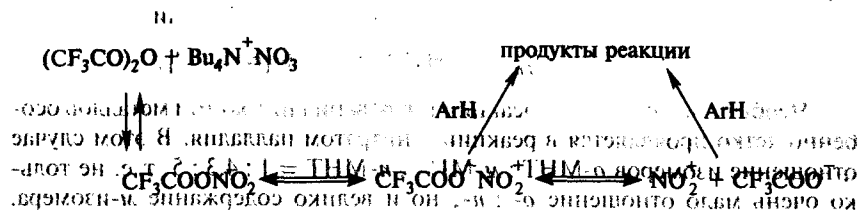


Рис. 2.4. Зависимость соотношения между o- и p- изомерами МНТ от природы краун-эфира и мольного соотношения соль нитрония—краун-эфир: 1 — 15C5; 2 — 18C6; 3 — 21C7

который также использовал большое число различных растворителей, но при одном нитрующем агенте — смеси нитрата тетрабутиламмония и трифторуксусного ангидрида. Опыты проводили при 25° С с избытком нитруемых соединений при отношении $Bu_4N^+ NO_3^- : (CF_3CO)_2O : ArH = 0,12 : 0,8 : 1$. Результаты представлены в табл. 2.16.

Полученные значения k_T/k_6 характерны для обычного процесса нитрования, хотя четко наблюдается тенденция к увеличению селективности от нитрометана к хлороформу. Одновременно заметна тенденция к росту отношения f_p/f_m , где f_p и f_m — парциальные скорости нитрования в пара- и мета-положениях толуола. Установлено, что нитрование в среде галогенуглеводородов приводит к пониженному содержанию m- и o- изомеров по сравнению с апротонными полярными растворителями. Не удалось обнаружить надежную корреляцию между каким-либо физико-химическим параметром растворителя и обнаруженными особенностями селективности процесса. В качестве объяснения авторы допускают возможность протекания нитрования при одновременном участии двух различных нитрующих агентов:



Соотношения между параллельными реакциями определяются свойствами растворителя. Установлена линейная зависимость между парциальными скоростями реакций нитрования в одинаковых растворителях при использовании различных нитрующих смесей: $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{NO}_3^- + (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ и $\text{BF}_3 + \text{CH}_3\text{ONO}_2$.

Близкие по характеру результаты получены при электрохимическом нитровании толуола и бензола N_2O_4 в ацетонитриле. Процесс проводили в условиях, обеспечивающих, по мнению авторов, кинетический режим.

При потенциалах $+0,8 \dots +1,6$ В на платиновом аноде происходит окисление N_2O_4 до N_2O_5 , а ароматическое соединение при этих условиях не окисляется. Образующийся катион нитрония участвует в реакции нитрования (см. табл. 2.17). Там же показано, что если окисление N_2O_4 вести в отсутствие ароматических углеводородов, а затем полученный раствор, содержащий N_2O_5 , смешать с бензолом и толуолом, то отношение k_7/k_6 уменьшается до 2,3 [74].

Таблица 2.17. Изомерный состав и соотношение k_7/k_6 при электрохимическом нитровании

Плотность тока, мА/см ²	k_7/k_6	Содержание изомеров, %		
		o-	m-	p-
0,33	21	61,2	4,3	34,5
0,66	20	64,1	4,0	31,9
1,00	17	63,2	4,5	32,3
1,55	16,5	63,0	3,1	32,9

Положение существенно изменяется при переходе к принципиально иным нитрующим реагентам. В табл. 2.15 приведен состав продуктов, образующихся при нитровании толуола безводными нитратами переходных металлов в среде четыреххлористого углерода. Видно, что содержание *m*-изомера в этом случае снижается до 2 %, а для тетранитрата титана — даже до $0,8 \pm 0,1$ %. Отличается в этих системах и соотношение *o*- и *p*-изомеров, его величина в 3 раза ниже, чем для обычных нитрующих агентов. Аналогичные результаты получены недавно в Китае при нитровании толуола нитратом меди в среде четыреххлористого углерода или толуола в присутствии твердых кислот или уксусного ангидрида [75]. Хотя Рид допускает, что и в этом случае активным агентом является нитроний-ион, образующийся при взаимодействии нитрата металла с углеводородом, высказывается мнение, что процесс может протекать через стадию образования катион-радикала (КР) по реакции



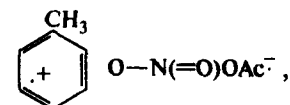
Необычное протекание реакции нитрования нитратами металлов особенно четко проявляется в реакции с нитратом палладия. В этом случае отношение изомеров *o*-МНТ : *m*-МНТ : *p*-МНТ = 1 : 4,3 : 5, т. е. не только очень мало отношение *o*- : *p*-, но и велико содержание *m*-изомера.

Аномальное поведение $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ при нитровании объясняют возможностью протекания реакции палладирования, т. к. аналогичное соотношение изомеров наблюдалось при получении металлоорганических соединений при действии на толуол некоторых солей палладия.

Недавно Olah G. A. с сотрудниками обнаружили, что нитрование в среде ароматических углеводородов (C_6H_6 — C_7H_8) системой NO_2Cl — 3MeCl_n , где Me — Ti, Sb, Al, также не обнаруживает селективности по субстрату [76], а соотношение между изомерами МНТ сохраняется.

При использовании в качестве нитрующих агентов *N*-нитропроизводных гетероциклических оснований изомерный состав продуктов нитрования близок к получаемому при использовании кислотных смесей (см. табл. 2.15). В недавно опубликованной работе Kochi с сотрудниками при нитровании толуола в среде ацетонитрила при 50° С в течение 38 ч *N*-нитропиридиниевыми солями, в ядре которых имеется электроно-акцепторный заместитель, был получен МНТ состава *o*- : *m*- : *p*- = 66 : 5 : 29. Однако на основании кинетических данных авторы пришли к заключению, что первой стадией процесса является образование комплекса между реагентами, а не с нитроний-ионом [77].

Сильное влияние, хотя и неоднозначное, оказывают неполярные растворители (четырехлористый углерод, гексан) на нитрование толуола таким мягким нитрующим реагентом, как ацетилнитрат [78, 19]. В CCl_4 при 25° С выход *o*-, *m*- и *p*-изомеров составляет, соответственно, 32, 56 и 12 % (время 5 ч), причем это соотношение для одного и того же состава исходной смеси сильно изменяется во времени. После 95 ч выдержки продукт содержал 39 % *o*-, 17 % *m*- и 44 % *p*-МНТ. Авторы объясняют этот эффект образованием ион-радикальной пары



дальнейшее превращение которой в CCl_4 не регулируется, как это характерно для полярных растворителей, термодинамическими параметрами. Еще одной особенностью этой реакции является образование в значительных количествах фенилнитрометана (~10 %) и бензилового спирта (до 20 %). В среде гексана выход *m*-изомера достигал 22 %. Отношение k_7/k_6 в этих системах невелико (~11,5).

Пониженное содержание *o*-изомера в смеси МНТ наблюдается при нитровании толуола концентрированной HNO_3 в присутствии ароматических сульфокислот, особенно если используются кислоты на носителе, в качестве которого применяют целит 545. Результаты этих экспериментов представлены в табл. 2.18. Как видно из данных, приведенных в ней, соотношение между *o*- и *p*-МНТ в этих системах меняется на обратное по сравнению с нитрованием в среде H_2SO_4 .

Таблица 2.18. Влияние среды на соотношение *o*- и *n*-изомеров МНТ при нитровании толуола концентрированной HNO_3 [79]

Сульфокислота	На целите 545				Без целита			
	Содержание изомеров, %		Выход, %	<i>o</i> -/ <i>n</i> -	Содержание изомеров, %		Выход, %	<i>o</i> -/ <i>n</i> -
	<i>n</i> -	<i>o</i> -			<i>n</i> -	<i>o</i> -		
Толуол-2,4-дисульфокислота	62	38	96	0,61	51	49	72	0,96
Бензол-1,3-дисульфокислота	60,5	39,5	92	0,65	52	48	81	0,92
Смесь нитробензолсульфокислот	60	40	91	0,67	55,5	44,5	84	0,80
Хлорбензол-2,4-дисульфокислота	59,5	40,5	90	0,68	48	52	83	1,08
Сульфированный полистирол	58,5	41,5	77	0,71	41	59	50	1,44

Аналогичное явление наблюдали Olah с сотрудниками при нитровании толуола системами нитрозфир-Nafion-H (смола на основе перфторированной кислоты). Одновременно наблюдали снижение концентрации *m*-изомера до 3 %.

Несколько неожиданно аналогичное влияние на изомерный состав оказывают добавки ангидрита $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Его введение в концентрированную HNO_3 не только значительно увеличивает скорость нитрования, но и способствует образованию *n*-изомера. Так, нитрование толуола системой ангидрит : $\text{HNO}_3 = 7 : 1$ (в избытке толуола) приводит к смеси изомеров: 43 % *o*-, 2,3 % *m*- и 54 % *n*-МНТ [80].

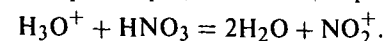
Повышенное содержание *n*-изомера (45 %) было получено и при нитровании толуола диоксидом азота в среде хлористого метилена при 15° С. На основании исследований, проведенных с различными алкилбензолами, Furukawa et al. пришли к заключению, что в процессе определяющую роль играет одноэлектронный процесс.

Интересные результаты получены в последнее время при нитровании толуола азотной кислотой невысокой концентрации (29,74–36,85 % (мол.), 62,5–69,7 % (мас.)) [81], где инструментальными методами обнаружить присутствие NO_2^+ не удается. Однако авторы предполагают участие в процессе нитроний-иона на основании кинетических данных, которые удовлетворительно описываются уравнением

$$\frac{d[\text{ArH}]}{dt} = \frac{k_1 k'_1 a_{\text{H}_2\text{O}} [\text{HNO}_3] [\text{ArH}]}{k'_1 (a_{\text{H}_2\text{O}})^2 (1 + k'_2/k_3) + k'_2 [\text{ArH}]}$$

очень близким к приведенному ранее (см. с. 56) для серно-азотных смесей с высоким содержанием воды. Из результатов экспериментов следует, что в образовании нитроний-иона участвует гидроксоний-ион, а для обратной

реакции наблюдается второй порядок по концентрации воды



Наблюдается линейная зависимость между $\lg k'/a_{\text{HNO}_3}$ и функцией кислотности, а скорости нитрования близки к скорости обмена кислородом между HNO_3 и H_2O , т.е. к скорости образования нитроний-иона. Константа скорости нитрования псевдопервого порядка для толуола в 62,5 % HNO_3 составляет при 25° С $2,34 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, в 69,7 % кислоте — $98,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а энергия активации, соответственно, — 78,6 и 44,3 кДж/моль. Отношение скоростей нитрования толуола и бензола в водной HNO_3 равно ~24 и близко к величине, полученной при нитровании в серно-азотных кислотных смесях и нитрометане. Из-за большей энергии активации у менее активного соединения с ростом температуры это отношение уменьшается.

2.2.1.2. Современные представления о нитровании толуола серно-азотными кислотными смесями в гетерогенных условиях

В работах последних десятилетий много внимания уделялось созданию теоретических основ промышленного производства мононитротолуола [82].

Основным методом является одностадийное нитрование толуола серно-азотными кислотными смесями. Широко используются как периодические, так и непрерывные варианты процесса, причем условия реакции определяются будущим использованием продукта в виде индивидуальных соединений или технической смеси.

Хотя состав исходных кислотных смесей (соотношение $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$) в периодических процессах может колебаться в широких пределах и в ходе реакции по мере израсходования азотной кислоты постоянно изменяется, отработанные кислоты, как правило, содержат ~70 % H_2SO_4 и 30 % воды.

В непрерывных процессах нитрование ведут в кислотных смесях с низким содержанием азотной кислоты (от 0,5 до 2 %) и концентрацией серной кислоты 70–75 %. При получении МНТ в производстве тринитротолуола вместо свежих кислот используют отработанные кислоты второй стадии, в которых наряду с серной кислотой содержится значительное (до 5 %) количество оксидов азота, связанных в форме нитрозилсерной кислоты, а также растворенный ДНТ. Отработанные кислоты могут быть использованы и в производстве МНТ для ТДИ.

Таким образом, при оценке скорости процесса нитрования в промышленных условиях необходимо учитывать влияние на нее, по крайней мере, четырех компонентов: серной, азотной и нитрозилсерной кислот и воды.

При рассмотрении промышленного процесса недостаточно ограничиваться только влиянием химического состава кислотных смесей. Выше отмечалось, что для толуола наблюдается сложная зависимость растворимости в серной кислоте от ее концентрации, аналогичная зависимость

наблюдается и для мононитротолуола (табл. 2.5). Растворимость толуола и МНТ в 70–75 % H_2SO_4 невелика. Присутствие в кислоте такой концентрации небольших количеств азотной кислоты и оксидов азота приводит к дальнейшему снижению растворимости (эффект высаливания). Поэтому реальные реакционные системы являются гетерофазными и состоят из органического и минерального слоев. При этом в минеральном слое кроме вышеуказанных кислот и воды присутствуют растворенные органические вещества, а органический представляет собой смесь толуола, изомеров МНТ и ДНТ и растворенных в них кислот.

В любом гетерофазном процессе для описания нитрования необходимо знать область, в которой протекают химические реакции (кинетическая, диффузионная, смешанная), и коэффициенты распределения основных реагентов (азотная и серная кислоты, толуол и др.) между фазами.

Исходя из этого, работы по созданию математической модели процессов нитрования толуола в серно-азотных кислотных смесях удобно разделить на несколько частей: изучение кинетики и механизма гомогенного нитрования толуола, изучение гетерогенных реакционных смесей и разработка математического описания оптимального промышленного процесса нитрования толуола.

Изучение процессов гетерогенного нитрования толуола имеет длительную историю. Уже в первых работах этого цикла было показано, что на скорость процесса существенно влияет кислотный состав минеральной фазы и интенсивность перемешивания, которая определяет область протекания реакции: диффузионную или кинетическую.

При низких концентрациях серной кислоты, когда не происходит превращение значительной части азотной кислоты в нитроний-ион, легко достигается переход процесса в кинетическую область [83, 84]. При более высоких концентрациях H_2SO_4 важную роль начинают играть диффузионные факторы; в этой области концентраций сильное влияние на процесс оказывает интенсивность перемешивания реакционной смеси. Увеличение межфазной поверхности приводит к увеличению скорости диффузии. При определенных условиях скорость массообмена становится выше скорости химической реакции, и процесс переходит из диффузионной области в кинетическую.

Число исследований, посвященных влиянию перемешивания на нитрование толуола, очень велико. В качестве определяющего параметра в большинстве из них использовали зависимость скорости химической реакции от частоты вращения мешалки (рис. 2.5). Принимали, что на участке, где скорость реакции становится постоянной (не зависит от дальнейшего увеличения частоты вращения), процесс переходит в кинетическую область, т. е. экспериментальные данные по скорости нитрования удовлетворительно описываются уравнением второго порядка

$$w = k_2 [C_T^M] [C_{a.k.}^M],$$

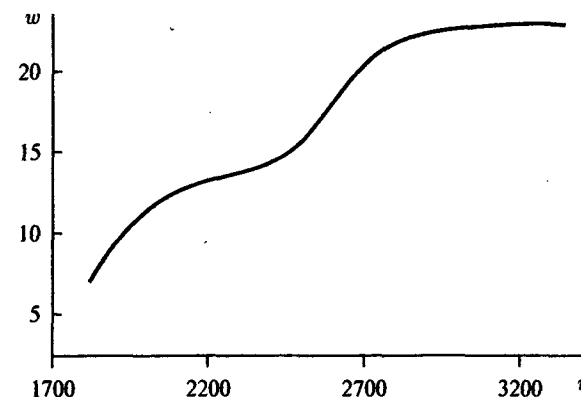


Рис. 2.5. Зависимость скорости нитрования толуола в 69,6 % H_2SO_4 от частоты вращения мешалки:

w — начальная скорость нитрования, $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \cdot 10^4$; n — частота вращения, об/мин

где C_T^M — концентрация толуола в минеральной фазе; $C_{a.k.}^M$ — концентрация азотной кислоты в минеральной фазе; k_2 — константа скорости гомогенной реакции второго порядка. Это уравнение может быть переписано в виде

$$w = k'_2 [C_T^0] [C_{a.k.}^M],$$

где C_T^0 — концентрация толуола в органической фазе; k'_2 — константа скорости второго порядка, учитывающая коэффициент распределения толуола между органическим и минеральным слоями.

В ряде работ было показано, что зависимость скорости химической реакции от частоты вращения мешалки определяется конструкцией аппаратов и перемешивающих устройств. Тем не менее, основной вывод о переходе процесса в кинетическую область при прекращении роста скорости с увеличением частоты вращения оставался неизменным.

В начале 70-х гг. С. Hanson с сотрудниками провели серию исследований по изучению режимов нитрования в аппаратах различной емкости — от 45 до 2500 мл. В самом большом реакторе удалось получить истинные значения поверхности массопереноса с помощью фотографирования эмульсий и измерения размеров ее капель (одновременно контролировалось более 300 капель). Как и в предыдущих работах, было показано, что влияние перемешивания на фракционную конверсию возрастает с увеличением скорости перемешивания (числом оборотов шестиллопастной турбинной мешалки).

В области 800–1000 об/мин происходит очень резкое изменение характера зависимости, а начиная примерно с 1000 об она выходит на полочку с небольшим наклоном. Авторы считали, что наличие слабого роста свидетельствует о диффузионных вкладах в суммарную скорость

процесса. Это подтверждается изменением, хотя и небольшим, среднего размера капель.

Однако повторный анализ результатов этих исследований и новые данные, полученные при разработке непрерывного процесса производства МНТ, поставили под сомнение сделанное авторами заключение. Поэтому был проведен дополнительный цикл исследований по нитрованию толуола в двухфазных системах в области концентраций серной кислоты, близкой к отработанным кислотам производства ТНТ (68–78 % H_2SO_4). Усовершенствование техники эксперимента (использование спектрофотометрического контроля суммарного содержания МНТ в ходе реакции и ГЖХ-анализа для контроля изомерного состава) позволило получить принципиально новые результаты. Так, при нитровании толуола в 70,2 % серной кислоте, содержащей 0,032 М (0,15 %) азотной кислоты, было обнаружено, что даже в условиях интенсивного перемешивания — 2800 об/мин — процесс протекает не в кинетической области.

Это заключение базируется на двух основных посылах.

Для скорости гетерогенной реакции справедливо выражение

$$\frac{d[C_{a.k.}^M]}{d\tau} w = k_2 [C_T^M] [C_{a.k.}^M] = \frac{k_2 [C_{a.k.}^M] a' k_d k_p [C_T^0]}{k_2 [C_{a.k.}^M] + a' k_d}, \quad (*)$$

где k_d — обобщенный коэффициент диффузии; a' — межфазная поверхность, $\text{м}^2/\text{м}^3$; k_p — коэффициент распределения толуола между органической и минеральной фазами.

В кинетической области $a' k_d \gg k_2 [C_{a.k.}^M]$. Тогда

$$w = k_2 k_p [C_{a.k.}^M] [C_T^0] \quad \text{или} \quad w = B [C_{a.k.}^M],$$

где B — постоянная величина.

Если определять концентрацию азотной кислоты по изменению оптической плотности, то

$$B [C_{a.k.}^0] = A_\infty - A_0 \quad \text{и} \quad B [C_{a.k.}^T] = A_\infty - A_T,$$

где $C_{a.k.}^0$ и $C_{a.k.}^T$ — начальная и текущая концентрации азотной кислоты, моль/л; A_∞ , A_0 , A_T — оптические плотности растворов при бесконечном времени, в начальный и текущий моменты, а B — константа, связывающая концентрацию HNO_3 с оптической плотностью.

Тогда должна наблюдаться линейная зависимость

$$\ln \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_T} = F(\tau), \quad \text{где } \tau \text{ — время.}$$

В действительности зависимость носит явно выраженный нелинейный характер.

Кроме того, наблюдаемая скорость ниже, чем полученная экстраполяцией по данным гомогенного нитрования.

Если принять, что суммарную скорость процесса определяют как процессы массопередачи, так и химической реакции, то необходимо проинтегрировать уравнение (*).

После интегрирования получаем:

$$a' k_d \frac{[C_{a.k.}^0]}{[C_{a.k.}^T]} + k_2 ([C_{a.k.}^0] - [C_{a.k.}^T]) = a' k_2 k_d k_p [C_T^0] \tau,$$

или, переходя к данным оптических измерений:

$$\frac{1}{A_T - A_0} \ln \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_T} + \frac{k_2}{a' k_d} = \frac{k_2 k_p [C_T^0]}{A_T - A_0} \tau.$$

Должна наблюдаться линейная зависимость

$$\frac{1}{A_T - A_0} \ln \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_T} = F(\tau),$$

что и подтверждено экспериментом.

Из полученных спрямлений определены кинетические и диффузионные константы, представленные в табл. 2.19.

Таблица 2.19. Зависимость кинетической и диффузионной констант нитрования толуола в 70 % серной кислоте от температуры

Константа	Температура, °С				
	15	20	25	30	35
k_2 , л/моль/с	1,69	2,71	4,31	6,87	10,36
$a' k_d$, л/с	0,25	0,38	0,42	0,30	0,38

В приведенном интервале температур скорости химической реакции ниже, чем скорости массопередачи, но различие в их величине мало, что подтверждает необходимость при проектировании реакторов учитывать оба процесса. Следует отметить хорошее совпадение экспериментально найденных значений k_2 с полученными в гомогенных опытах (см. табл. 2.13). Энергия активации для нитрования толуола составила $67,3 \pm 0,4$ кДж/моль. Величина $a' k_d$ находится в пределах, характерных для механически перемешиваемых жидких систем, — $0,03\text{--}0,4 \text{ с}^{-1}$.

Продолжение этих исследований позволило осуществить сравнение в широком интервале концентраций (от 63 до 78 % H_2SO_4) скорости гетерогенного процесса и расчетной ее величины, полученной на основании кинетических гомогенных опытов и зависимости k_2 от функции кислотности среды ($\text{H}_R + \lg a_{\text{H}_2\text{O}}$). Эти результаты представлены на рис. 2.6 и в табл. 2.20.

На графике четко различаются три режима. При малых значениях k_2 наблюдается рост $w_{\text{нач}}$ с увеличением k_2 , что характерно для кинетического режима процесса. В этой области скорость химической реакции

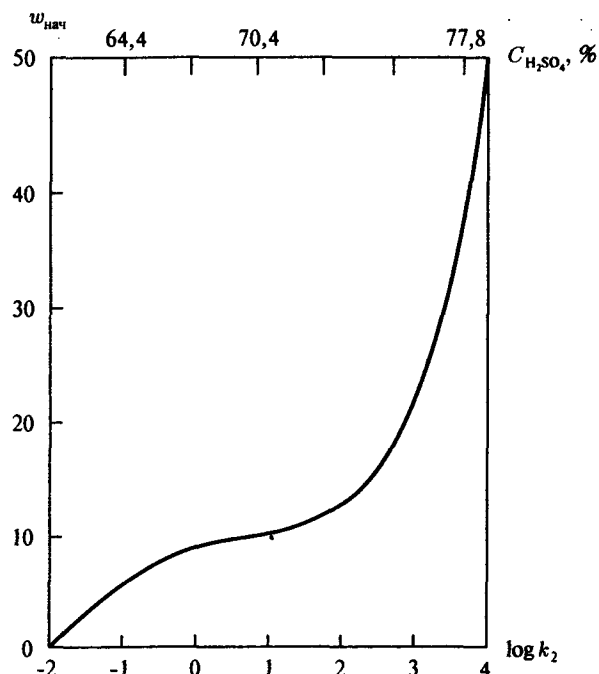


Рис. 2.6. Зависимость начальной скорости нитрования от кислотности среды ($w_{\text{нач}} \cdot 10^4$ моль/л/с)

мала и она определяет суммарный процесс. На следующем участке зависимость между k_2 и $w_{\text{нач}}$ практически отсутствует, т. е. увеличение скорости химической реакции не влияет на суммарную скорость и последняя

Таблица 2.20. Зависимость k_2 от концентрации H_2SO_4

Концентрация H_2SO_4 , %	k_2 , л/моль/с
62,4	$1,12 \cdot 10^{-2}$
64,4	$5,01 \cdot 10^{-2}$
66,6	$2,63 \cdot 10^{-1}$
68,0	$8,32 \cdot 10^{-1}$
69,6	2,82
70,6	6,03
71,7	13,8
73,3	54,9
74,4	$1,32 \cdot 10^2$
75,45	$3,16 \cdot 10^2$
76,35	$6,84 \cdot 10^2$
76,95	$1,14 \cdot 10^3$
77,55	$1,86 \cdot 10^3$
77,75	$2,29 \cdot 10^3$

определяется диффузией. Наконец, на третьем участке вновь наблюдается четко выраженная зависимость, которую объясняют переходом от медленной реакции к быстрой.

Область с практически постоянным значением $w_{\text{нач}}$ лежит между 68 и 72 % H_2SO_4 , что соответствует области концентраций серной кислоты в отработанных кислотах непрерывного производства тротила и динитротолуола.

В третьей области скорость химического превращения может быть рассчитана по уравнению

$$w_{\text{нач}} = (k_d^2 + Dk_2 [C_{\text{а.к.}}^M])^{1/2} [C_T^M],$$

где D — коэффициент диффузии. После несложных преобразований последнее уравнение приобретает вид

$$\left(\frac{w_{\text{нач}}}{[C_T^M]} \right)^2 = (a')^2 (k_d^2 + Dk_2 [C_{\text{а.к.}}^M])$$

и действительно наблюдается линейная зависимость между $(w_{\text{нач}}/[C_T^M])^2$ и концентрацией азотной кислоты (рис. 2.7).

Дополнительными доводами в пользу значительного влияния на нитрование диффузионных процессов является зависимость константы скорости второго порядка от времени пребывания в реакторе, отсутствие простой зависимости скорости реакции от изменения модуля и особенно заниженная энергия активации гетерогенного процесса по сравнению с гомогенным (см. с. 58). Обнаружена также зависимость константы скорости от концентрации азотной кислоты в системе.

Совокупность этих данных приводит к выводу, что в реальных промышленных условиях нитрование представляет собой процесс переноса масс, осложненный быстрой химической реакцией. Последняя протекает в минеральной фазе в зоне, прилегающей к поверхности раздела фаз.

В этом случае суммарный процесс включает следующие стадии:

- диффузия толуола из глубины капли к поверхности раздела фаз и затем через последнюю в объем минеральной фазы;
- реакция между толуолом и азотной кислотой в минеральной фазе с образованием МНТ;

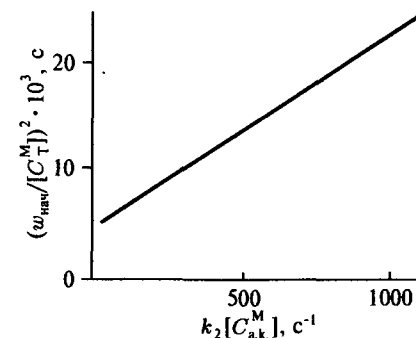


Рис. 2.7. Зависимость приведенной скорости нитрования толуола от концентрации азотной кислоты при 25°C и $n = 2500$ об/мин

- в) диффузия МНТ из объема минеральной фазы к поверхности раздела и затем внутрь капли органической фазы;
- г) диффузия HNO_3 из объема минеральной фазы к поверхности раздела (с одновременной реакцией) и частично в объем органической фазы.

При использовании некоторых допущений: реакция в органическом слое фактически не идет; концентрации воды, азотной кислоты и нитроний-иона в минеральном слое практически постоянны и концентрация толуола у поверхности раздела в органической и минеральной фазах связана простым уравнением $[C_T^0] = k_p [C_T^M]$, уравнение для скорости нитрования принимает вид:

$$w = A \left(D \int_0^{C_T^M} w'(c) dc \right)^{1/2},$$

где w — скорость реакции в единице объема эмульсии. После подстановки значения $w'(c) = k_2 [C_T^M] [C_{a.k.}^M]$ имеем

$$w = A \sqrt{Dk_2 [C_{a.k.}^M]}, \quad [C_T^M] = \frac{A}{k_p} \sqrt{Dk_2 [C_{a.k.}^M] [C_T^M]}.$$

В случае справедливости этого уравнения суммарная скорость реакции пропорциональна $\sqrt{Dk_2 [C_{a.k.}^M]}$. И действительно, для третьего участка наблюдается удовлетворительное соответствие между данными, полученными в гомогенных условиях и в гетерогенных опытах в лабораторных реакторах с интенсивным перемешиванием.

Невозможность переноса этих экспериментальных лабораторных результатов на промышленные реакторы (истинные величины D , k_p и k_2 для промышленных условий должны определяться конкретно для каждого аппарата, и принцип моделирования реакции нитрования не является достаточно надежным при использовании емкостных реакторов) вынуждает исследователей продолжать поиск новых моделей, более точно описывающих процесс. Crooks J. E. и Chisholm J. M. [85], взяв за основу указанные выше допущения, рассмотрели процесс для случая, когда органическая фаза представляет собой 5 групп (по размеру) сферических капель, а реакционная зона — сферические оболочки, примыкающие к этим каплям. Показано, что удовлетворительное совпадение с экспериментом достигается только при концентрациях H_2SO_4 63–67 % (т. е. там, где скорость химической реакции мала); при более высоких концентрациях расчет, исходящий из стабильности поверхности, приводит к заниженным скоростям процесса. Для объяснения этого эффекта авторы предполагают, что в сплошной среде также имеет место перемешивание даже в зоне, имеющей толщину 1 мкм от поверхности капли.

Таким образом, на скорость нитрования большое влияние наряду с составом органической и минеральной фаз оказывают диффузионные процессы и коэффициенты распределения. Показано, что они также

являются функциями состава реакционной смеси. Особенно большую роль играет концентрация в них HNO_3 , которая может изменяться в очень широких пределах при переходе от периодического (до 20 % HNO_3) к непрерывному (менее 2 %) процессу. Кроме того, содержание HNO_3 в периодических процессах сильно снижается в ходе синтеза.

В последние годы отказываются от использования в качестве основной характеристики серно-азотных кислотных смесей концентрации H_2SO_4 , а широко применяют для этой цели функции кислотности, что обеспечивает лучшую корреляцию между экспериментальными скоростями нитрования и расчетами. Следует отметить, что для функций кислотности H_R , H_0 и M_c («избыточной кислотности») наблюдается удовлетворительная корреляция со скоростями нитрования, что можно проиллюстрировать данными рис. 2.8 [86].

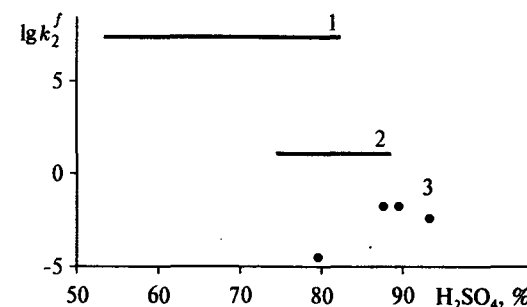


Рис. 2.8. Зависимость константы скорости нитрования от кислотности среды: 1 и 2 — приведенные константы скорости (k_2'), учитывающие зависимость концентрации NO_3^+ от M_c , для толуола и *м*-МНТ; 3 — наблюдаемая константа скорости для *м*-МНТ

Влияние кислотности среды на соотношение между *о*- и *п*- изомерами МНТ при гетерогенном нитровании существенно отличается от гомогенного процесса (при практически неизменном содержании *м*-изомера в смеси). С увеличением концентрации серной кислоты в смеси отношение *о*-/*п*- уменьшается от 1,65–1,7 до 1,2, что частично объясняется высокой скоростью нитрования *о*-МНТ в ДНТ в кислотных смесях с содержанием H_2SO_4 более 77 % (без учета HNO_3). Эти выводы можно проиллюстрировать данными рис. 2.9 и 2.10.

Так как брали 1,04 моля HNO_3 на моль толуола, в гетерогенной системе быстрее происходило нитрование части растворенного в кислоте МНТ, чем диффузия толуола из органического слоя. Поэтому в продукте реакции содержится и толуол, и ДНТ.

Содержание азотной кислоты в серно-азотной кислотной смеси определяет степень ее ионизации, растворимость толуола в ней (следовательно, и величину k_p), а также существенно влияет на скорость диффузии

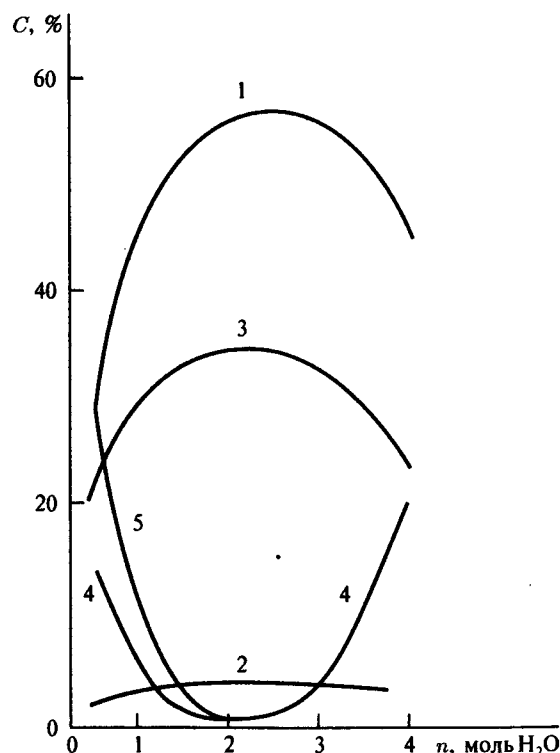


Рис. 2.9. Состав продуктов нитрования толуола серно-азотными кислотными смесями в зависимости от концентрации H_2SO_4 : 1 — *o*-МНТ; 2 — *m*-МНТ; 3 — *p*-МНТ; 4 — толуол; 5 — ДНТ (n — количество воды в кислотной смеси, полученной ее добавлением к смеси 1,04 моля HNO_3 и 1,17 моля H_2SO_4 ; C — содержание вещества в органической фазе)

толуола и МНТ в приграничном слое. Этими обстоятельствами, в первую очередь, объясняется наблюдаемое различие в величине k_2 для смесей с малым и высоким содержанием HNO_3 , где она в последнем случае выше. Кроме того, в ранних работах для гетерогенных систем принималось, что вся азотная кислота или, по крайней мере, ее основная часть находится в минеральной фазе. Однако в соответствии с данными, опубликованными С. Hanson и в ряде последующих работ, это утверждение оказалось ошибочным. С ростом концентрации H_2SO_4 в пределах от 58 до 70 % увеличивается доля азотной кислоты, переходящей в органический слой, причем в интервале 65–70 % H_2SO_4 содержание HNO_3 в органическом слое возрастает линейно с ростом количества добавленной HNO_3 (рис. 2.11).

Отмечается, что в реальных системах в органический слой переходит значительная (вплоть до половины) часть HNO_3 , в то время как H_2SO_4

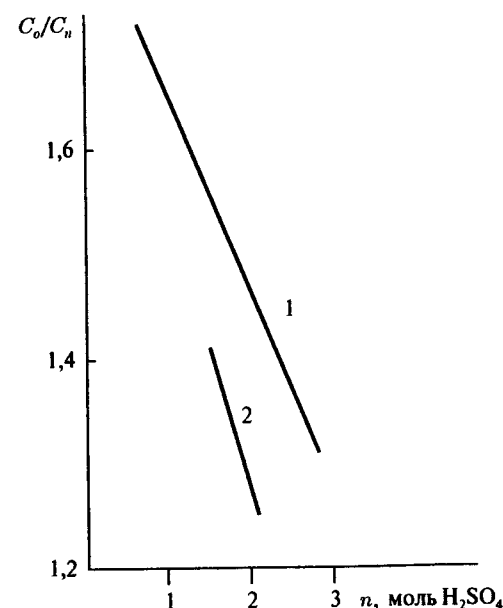


Рис. 2.10. Влияние содержания воды в кислотной смеси на соотношение *o*- и *p*-изомеров (к смесям, содержащим 1,04 моля HNO_3 и 0,63 моля H_2O (1) или 1,04 моля HNO_3 и 1,78 моля H_2O (2), добавляли безводную H_2SO_4 ; n — количество серной кислоты; C_o и C_p — концентрации *o*- и *p*-МНТ)

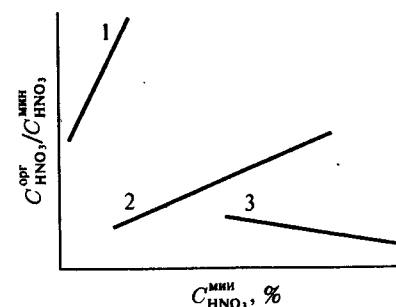


Рис. 2.11. Зависимость концентрации HNO_3 в органической фазе от ее концентрации в кислотном слое: 1 — азотная кислота добавляется к 70 % серной кислоте; 2 — к 64,5 % H_2SO_4 ; 3 — к 57,7 % H_2SO_4 ($C^{орг}$ и $C^{мин}$ — концентрация азотной кислоты в органическом и минеральном слое)

в нем практически отсутствует. Это явление приводит к кажущемуся снижению константы скорости нитрования в гетерогенных процессах.

Наличие большого количества HNO_3 в органическом слое позволило предположить, что в нем также должны протекать процессы нитрования и окисления, способные оказать заметное влияние на суммарную скорость образования и состав продуктов реакции, в частности, на соотношение изомеров. Однако работы Kobe с сотрудниками и Corabi показали, что скорость реакции в органическом слое на несколько порядков ниже, чем в минеральном, и доля процессов, в нем протекающих, 5*

не превышает 0,001 % от суммарного превращения. Наличие значительной части HNO_3 в органической фазе явилось основанием для создания автоматического метода контроля ее содержания в отработанных кислотах 1 стадии получения ТНТ.

Для непрерывных процессов получения МНТ в производстве тротила, где используются отработанные кислоты высших стадий нитрования, характерно присутствие в минеральной фазе значительного количества нитрозилсерной кислоты (до 17 %).

Ее влияние на скорость нитрования было подробно изучено Kobe [87], который исследовал процесс в проточном реакторе объемом 1,26 мл с турбинной мешалкой (20 000 об/мин). Опыты проводили при 35°С и модуле 2 : 1 (объемном). Характер полученных зависимостей представлен на рис. 2.12.

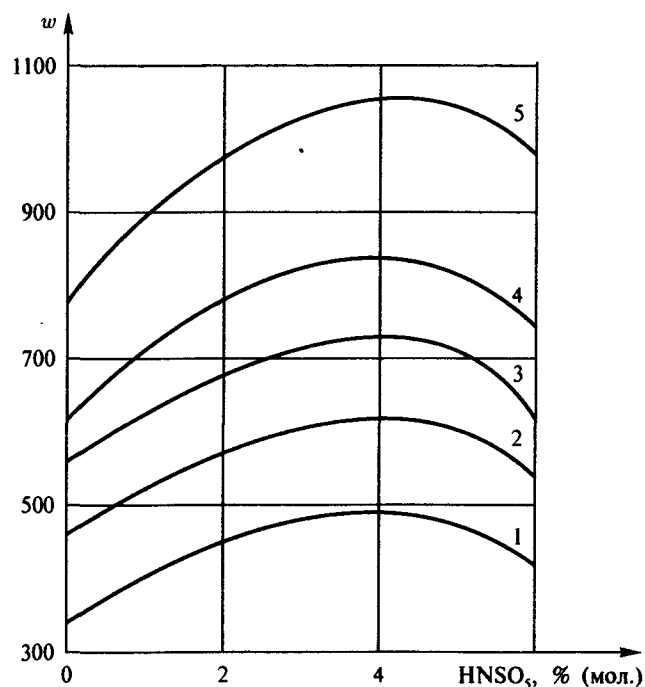


Рис. 2.12. Зависимость скорости нитрования толуола от концентрации нитрозилсерной кислоты в отработанной кислоте и времени пребывания в реакторе: 1 — 20 с; 2 — 12 с; 3 — 8,5 с; 4 — 7,5 с; 5 — 4 с; w — скорость образования МНТ, моль/л·ч (в минеральной фазе), отнесенная к мольной доле толуола в органической фазе на выходе из реактора

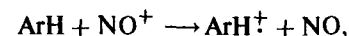
При повышении содержания нитрозилсерной кислоты от 0 до 11,4 % (мас.) наблюдается рост скорости нитрования, однако при дальнейшем увеличении концентрации HNSO_3 до 20 % происходит ее значительное

снижение (во всех опытах мольная концентрация H_2SO_4 составляла 25 %, а HNO_3 — 15 %).

2.2.1.3. Нитрование толуола другими нитрующими реагентами

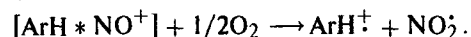
В последние десятилетия опубликовано большое число работ по каталитическому нитрованию толуола. Уже в конце 30-х гг. А. И. Титов сформулировал основные закономерности катализируемого оксидами азота нитрования ароматических соединений. Он полагал, что эта реакция применима преимущественно для соединений, имеющих сильные донорные заместители (анилины, фенолы). А. И. Титов считал, что промежуточными соединениями в ней являются нитрозосоединения, образующиеся при атаке нитрозоний-ионом ароматического кольца, а нитросоединение получается при последующем окислении нитрозосоединения азотной кислотой. Однако позднее было показано, что реакция каталитического нитрования протекает во многих случаях в условиях, где нитрозосоединения не образуются, либо когда нитрозосоединение не может быть окислено до нитропроизводного.

Использование для исследования этой реакции методов химической релаксации ядер ^{15}N и ЭПР позволило надежно зафиксировать появление в процессе радикальных частиц и предложить схему нитрования с участием катион-радикалов (КР) [88]:



Для изучения реакций окислительного нитрования в последние годы широко используют соли нитрозония. Давно известно, что при взаимодействии толуола с солями нитрозония появляется окраска от желтой до оранжевой, которая свидетельствует об образовании комплекса с переносом заряда. J. K. Kochi с сотрудниками спектральными методами зафиксировали комплексы толуола с NO^+BF_4^- и NO^+PF_6^- и определили для них в ацетонитриле при 25°С константу комплексообразования $K = 5$ л/моль и коэффициент экстинкции $\epsilon = 400$ л · моль⁻¹ · см⁻¹, которые не зависят от природы аниона. Окисление полученного комплекса подаваемым в реакционный раствор кислородом при 3°С приводит к образованию смеси нитротолуолов состава 80,3 % *o*-, 4,5 % *m*- и 15,2 % *n*-МНТ. Процесс протекает медленно, и за 21 ч в нитрометане в реакцию вступает менее 30 % NOBF_4 , взятого в недостатке (0,2 моль/моль толуола). Нитрозотолуол в этих опытах не обнаружен. Предполагается в соответствии с вышеприведенной схемой, что оксид азота (II), образовавшийся на первой стадии, окисляется кислородом до оксида азота (IV), который затем рекомбинирует с КР, давая сначала σ -комплекс, а затем уже нитросоединение. Согласно другому предположению, в первоначально образовавшемся комплексе $[\text{ArH} \cdot \text{NO}^+]$ не происходит переноса электрона

с толуола на азот из-за высокого окислительно-восстановительного потенциала толуола, а NO^+ окисляется кислородом без выхода из клетки:



При фотооблучении комплекса толуола и NOBF_4 при температуре 0–20° С также получены преимущественно *о*- и *п*-изомеры МНТ (отношение 1,5–5,5 : 1), причем облучение увеличивает скорость процесса в 3–4 раза [89]. Позднее J. Kochi показал, что при действии на ArH оксида азота (IV) в дихлорметане при 20° С с высоким выходом образуются нитросоединения, и предположил, что промежуточным продуктом в этих условиях является $[\text{ArH}, \text{NO}^+]\text{NO}_2^-$ [90].

Предпринимались попытки оценить роль КР при нитровании толуола в различных условиях. Было показано, что в водных уксусно-азотных кислотных смесях с низкой концентрацией оксидов азота, где при нитровании анизолов фиксируются КР, толуол остается неизменным. В водных серно-азотно-уксусных кислотных смесях, в которых при нитровании мезитилена обнаружены КР, при образовании нитротолуолов КР не фиксируются. Автор связывает эти особенности в поведении толуола с большой величиной его окислительно-восстановительного потенциала ($E_{\text{ок}}^0 = 2,61 \text{ В}; 2,25 \text{ В}$). В то же время допускается участие КР в побочных реакциях, протекающих при нитровании толуола, например, при получении нитрокрезолов [91].

Рассмотренные выше работы являются основой для создания экологически безопасных производств важных полупродуктов, в первую очередь, нитробензола и ДНТ. В них предлагается вести нитрование ArH азотной кислотой или окислами азота в процессах, где отсутствует необходимость в регенерации H_2SO_4 .

Нитрование толуола 40–68 % азотной кислотой при повышенных температурах позволило получить МНТ состава 38,8 % *п*-, 5,5 *м*- и 55,7 % *о*-изомера [92]. На процесс сильное влияние оказывают катализаторы на основе цеолитов, причем их эффективность определяется отношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, а также структурными и кислотными факторами [93].

К каталитическим методам можно отнести и нитрование толуола 65 % азотной кислотой в присутствии модифицированной глины К 10, прибор изображен на рис. 2.13. В реакционную колбу помещают четыреххлористый углерод, уксусный ангидрид и толуол и доводят до кипения на масляной бане. В V-образную часть помещают суспензию катализатора в CCl_4 и сверху 65 % HNO_3 . Испарающиеся пары толуола и CCl_4 конденсируются и стекают через слой HNO_3 . Необычен состав МНТ: *о*- : *м*- : *п*- = 36 : 2 : 62. В отсутствие катализатора или при замене его цеолитом или глиноземом происходит преимущественно взаимодействие по метильной группе [94].

Сообщается также о жидкофазном нитровании толуола в среде HNO_3 в присутствии кристаллических молекулярных сит [95].

Для нитрования предложено использовать расплав солей NaNO_3 , KNO_3 и LiNO_3 , через который пропускают одновременно и независимо

пары толуола и 70 % HNO_3 при температуре 150–250° С. При 225° С была получена смесь изомеров состава: *о*- : *м*- : *п*- = 55,3 : 5,7 : 39. Одновременно получен бензальдегид в количестве 0,3 % от массы МНТ [96].

Большое внимание уделяется использованию для получения нитросоединений оксида азота (IV). Ранее его успешно применяли в смесях с сильными минеральными кислотами и кислотами Льюиса, где нитрование протекает по механизму электрофильного замещения. В последние годы подробно изучено нитрование толуола NO_2 (N_2O_4) на поверхности катализаторов (скорости процессов и соотношения изомеров). В одной из ранних работ [97] при использовании в качестве катализатора Цеолона $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ получали продукты с повышенным содержанием *п*-изомера (42–50 %), содержание *м*-изомера оставалось в пределах нормы (~5 %).

В подробном исследовании, выполненном в ИОХ СО РАН [98], изучено влияние природы катализатора на поведение ряда ArH , включая толуол, в реакции с оксидом азота (IV) на поверхности различных цеолитов. Опыты проводили в проточном реакторе, ArH подавали в токе азота. Данные полученные при нитровании толуола представлены в табл. 2.21.

Рис. 2.13. Прибор для получения МНТ

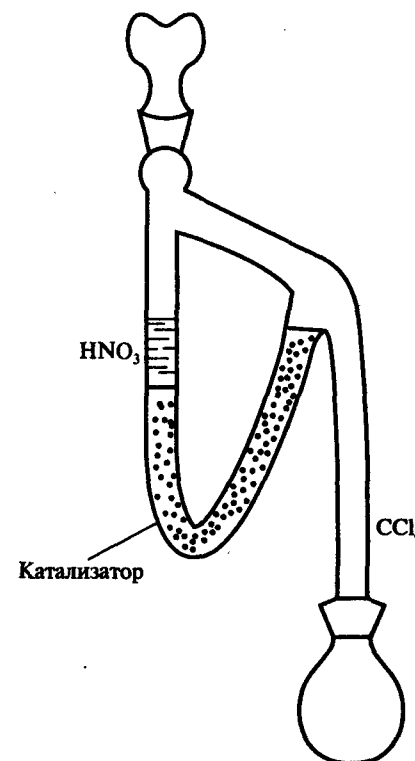
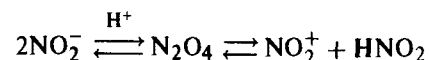


Таблица 2.21. Газофазное нитрование толуола оксидом азота (IV) на цеолитах

Образец катализатора	Температура реакции, °С	Изомерный состав МНТ, %		
		<i>о</i> -	<i>м</i> -	<i>п</i> -
ZSM-5-60	125	43	10	47
ZSM-5-60	150	40	12	48
ZSM-5-60	175	39	17	46
ZSM-5-60	200	33	21	46
ZSM-5-60	225	29	25	46
ZSM-5-60	250	25	31	44
BAI-ZSM-5	125	22	11	67

Суммарный выход изомеров МНТ в этих опытах достигал всего 11 % (в аналогичных опытах с бензолом он был значительно выше — до 80 %). С ростом температуры увеличивалось содержание нитробензола в продуктах реакции (от 5,5 % при 125°С до 28 % при 250°С); авторы объясняют наблюдаемое явление протеканием нитродеалкилирования в результате ипсо-атаки, хотя не исключают и окисление до бензойной кислоты с последующим декарбоксилированием.

Для объяснения необычного изомерного состава МНТ сделано допущение о параллельном протекании двух процессов: электрофильного и радикального. При низких температурах происходит взаимодействие двух молекул NO₂ с кислотными центрами катализатора по схеме



и последующее взаимодействие нитроний-катиона с толуолом. С повышением температуры возрастает роль радикального замещения.

В последние 15 лет выполнен цикл работ по взаимодействию ароматических соединений с NO₂ в присутствии различных добавок не-кислотного характера. Общей особенностью этих процессов является протекание реакции по электрофильному механизму с промежуточным образованием КР. Так, Н. Suzuki с сотрудниками изучали взаимодействие NO₂ с толуолом в присутствии озона и трис (пентан-2,4-дионата) железа. В присутствии последнего при 0°С толуол нитровали в течение 12 ч в атмосфере кислорода и получили с 80 % выходом МНТ состава 55 % *о*-, 2 % *м*- и 43 % *п*-изомера. Авторы считают, что первоначально образуется комплекс производного железа с NO₂, который реагирует с углеводородом, превращая последний в КР. Хлориды и ацетаты Fe(II) и Fe(III) не оказывают подобного действия [99].

В аналогичной работе R. Malhorta и D. S. Ross показали, что ни бензол, ни толуол не нитруются в жидкой N₂O₄ при 0°С, но при пропускании через этот раствор NO + O₂ происходит образование не только моно-, но и ди- и тринитросоединений. Авторы проводили реакцию в присутствии ацетилацетонатов Fe(III), Ce(IV), Co(III) и Cu(II) и объяснили ее протекание процессами одноэлектронного переноса [100].

При действии чистого NO₂ на ароматические соединения при нагревании или облучении реакция протекает по радикальному механизму, и большую роль начинают играть процессы окисления, а в случае толуола реакции по метильной группе. В изучение этих реакций велик вклад А. И. Титова [101], который установил, что основными продуктами взаимодействия при 100°С являются α-нитротолуол и бензальдегид. Выход нитротолуолов низок (~5 %), и чрезвычайно велико содержание в нем *м*-МНТ (53 %). При радикальном нитровании толуола оксидом азота (IV) при низких температурах (с использованием ультрафиолетового облучения) также получен МНТ необычного состава: 37 % *о*-, 38 % *м*- и 25 % *п*-МНТ [102]. Параллельное протекание электрофильного и радикального

нитрования зафиксировано при действии на толуол NO₂ в присутствии перфторсульфокислотных смол (Nafion-H). При реакции образуется 30 % бензальдегида и 20 % смеси МНТ, содержащей 7 % *м*-изомера.

Использование для нитрования толуола серно-азотных смесей с низким содержанием серной кислоты (менее 20 %) и высоким воды (более 30 %) является малоэффективным. Тем не менее японским исследователям удалось показать, что в смесях состава 40–50 % HNO₃, 20 % H₂SO₄ и 40–30 % воды образуется МНТ с выходом ~25 %; при большем количестве воды образуются только продукты осмоления.

Большой интерес представляют работы польских химиков по нитрованию толуола смесью уксусного ангидрида и азотной кислоты. В 1907 г. А. Пиктет и Е. Кнотинский, а позднее Т. Урбанский с сотрудниками [103] сообщали, что при 10°С в этой системе в МНТ отсутствует *м*-изомер. Однако позднее было показано, что в подобной системе при 0°С выход *м*-изомера составил 1,6 % [104].

Недавно появилось сообщение о нитровании AgH смесями HNO₃ и (CH₃CO)₂O, взятыми в эквимольном количестве. При проведении реакции в присутствии β-цеолита и 0–20°С с количественным выходом образуются мононитросоединения с преимущественным содержанием *п*-изомера [105].

В отличие от нитропроизводных с нитрогруппой в ядре фенилнитрометан не удается получить с удовлетворительным выходом прямым нитрованием. Наиболее известен способ получения этого продукта при использовании смесей уксусной и азотной кислот при повышенных (около 100°С) температурах. Он может быть получен также при нитровании толуола 32 % HNO₃ при 105°С или избытком N₂O₄ при 15°С. В последнем случае выход α-МНТ составил 15 % (на прореагировавший толуол), выход остальных изомеров МНТ — 77 %. Ранее было показано, что α-МНТ образуется при обработке толуола смесью NO₂ и NO при 120°С и 1,4 МПа [106].

2.2.2. Косвенные методы получения мононитротолуолов

Несмотря на возможность выделения *о*-, *м*- и *п*-МНТ из технических смесей, получаемых при нитровании, методом ректификации, существует ряд косвенных методов синтеза этих соединений, имеющих ограниченное практическое применение. В лабораториях для синтеза *м*-нитротолуола может быть использовано диазотирование 3-нитро-4-аминотолуола в среде спирта или гликоля и серной кислоты с последующим замещением диазогруппы на водород [107]. Для удаления диазогруппы используют также растворы станната натрия или фосфорноватистой кислоты. А. Н. Несмеянов получил *п*-нитротолуол декарбоксилированием нитрофенилуксусной кислоты.

Нитротолуолы получены также при нитродеалкилировании замещенных толуолов. При нитровании *м*-метилизопропилбензола в среде уксусного ангидрида с высоким выходом получен *п*-МНТ наряду с 2-нитро-

4-метилизопропилбензолом [108], а из *n*-метилфенилтриметилсилана в тех же условиях образуется смесь *n*- и *o*-МНТ в отношении 9 : 1 [109].

Фенилнитрометан получают из бензилбромиды при взаимодействии в темноте с раствором AgNO_2 в эфире с добавками гидрида кальция [110]. Альтернативный способ заключается в реакции бензилхлорида с NaNO_2 в среде диметилформамида в присутствии мочевины [111].

2.3. Промышленное получение мононитротолуола

В промышленности используют только один способ — нитрование толуола серно-азотными кислотными смесями. Первоначально были разработаны периодические процессы, что отложило отпечаток на все дальнейшее развитие технологии МНТ. В предыдущем разделе подробно описано влияние состава кислотных смесей на скорость нитрования. Поэтому рассмотрим лишь ряд технологических особенностей процесса.

2.3.1. Стадия нитрования толуола

При получении МНТ как промежуточного продукта в производстве ТНТ и ТДИ основное внимание уделяют снижению концентрации *m*-изомера в смеси. Последний является вредной примесью, которая ухудшает качество целевых продуктов. Их последующая очистка приводит к значительным потерям нитросоединений и загрязнению окружающей среды. В этих процессах для получения МНТ, как правило, используются отработанные кислоты высших стадий нитрования и отсутствуют ограничения по содержанию ДНТ. Так как производства ТНТ и ТДИ являются многотоннажными, МНТ получают по непрерывной технологии в реакционных аппаратах, позволяющих осуществлять внутренний рецикл. Использование последнего обеспечивает поддержание высокого модуля нитрования (отношения масс или объемов минеральной и органической фаз) и облегчает отвод тепла реакции. Как правило, в указанных процессах МНТ в чистом виде не выделяют. Подробнее ознакомиться с условиями получения МНТ в них можно в разделах, посвященных получению ДНТ и ТНТ.

При использовании технического МНТ для получения чистых изомеров основным ограничивающим параметром является содержание в нем ДНТ. Это объясняется требованиями техники безопасности, т. к. разделение изомеров осуществляется ректификацией и накопление в кубе взрывчатого ДНТ недопустимо. Полностью исключить образование ДНТ при нитровании толуола серно-азотными кислотными смесями трудно, т. к. снижение концентрации H_2SO_4 приводит к замедлению процесса, а при низких концентрациях HNO_3 происходит потемнение реакционной массы вследствие образования «комплекса Батге» состава $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{HNSO}_5$. Последний разрушается лишь при избытке HNO_3 (1,5–5 % от количества, необходимого для нитрования).

Кроме того, на образование ДНТ существенное влияние оказывает неоднородная структура потоков в объеме аппарата, приводящая к возникновению зон с повышенной концентрацией реагентов. Выяснение роли последнего фактора проводилось в течение нескольких десятилетий как на лабораторных, так и на промышленных установках. В частности, С. А. Щекотихин с сотрудниками изучала влияние перемешивания на образование ДНТ при нитровании толуола при факторе нитрующей активности* 71,5 %, содержании HNO_3 и оксидов азота до 0,8 % каждого реагента. Они показали, что в условиях интенсивного перемешивания при температуре 25°С содержание ДНТ в МНТ может быть снижено до 0,3 %. При малых модулях процесс может идти даже при образовании обратных эмульсий (кислота в органической фазе). Позднее ими же было обнаружено, что при особо интенсивном перемешивании содержание ДНТ может быть снижено до 0,1 %. В лучших промышленных процессах обеспечивается такое же содержание ДНТ в продукте перед ректификацией.

В периодических процессах производства МНТ используют кислотные смеси с высоким (15–50 %) содержанием HNO_3 . Исходя из того что последняя практически полностью расходуется в ходе нитрования, можно определить, что модуль невелик и составляет 0,75–2 : 1. Небольшой объем минеральной фазы при наличии большого теплового эффекта (более 80 кДж/моль нитруемого соединения) приводит к необходимости медленного смешения компонентов. Порядок смешения компонентов оказывает большое влияние и на содержание ДНТ. Чтобы уменьшить его образование, рекомендуется приливать к нитруемому соединению кислотную смесь (прямой порядок смешения). При получении МНТ, для которого нет ограничения по содержанию ДНТ, используют обратный порядок — приливают толуол к нитрующей смеси.

Имеется очень мало описаний промышленных установок производства МНТ.

Так, на предприятии фирмы «IG Farbenindustrie» существовал периодический процесс с реактором емкостью 12 м³. В реактор загружали 3000 л толуола и к нему приливали смесь состава: 28–32 % HNO_3 , 52–56 % H_2SO_4 и 20–12 % H_2O . Количество HNO_3 составляло 99 % от теоретически необходимого. Смесь приливали в течение 8 ч при 25°С, затем выдерживали 2 ч при 35–40°С. Отработанная кислота имела плотность 1 600–1 610 кг/м³ и содержала 0,2 % HNO_3 .

* Понятие «фактор нитрующей активности» (ФНА) было введено Н. Холево для серно-азотных кислотных смесей и характеризует содержание «свободной» серной кислоты в системе. В общем случае он может быть рассчитан по уравнению:

$$\text{ФНА} = \frac{S - 2,58A}{100 - 0,71N - 3,14A - B} \cdot 100,$$

где *S*, *N*, *A* и *B* — концентрации серной и азотной кислот, оксидов азота в пересчете на N_2O_5 и растворенных в кислоте органических соединений (% (мас.)).

Отделяли МНТ, плотность 1155–1160 кг/м³, промывали его 100 л 10 % NaOH от нитрокрезолов, затем водой до нейтральной реакции. После завершения промывки отгоняли с паром непрореагировавший толуол, отгон собирали и отделенный толуол использовали после очистки повторно. МНТ высушивали от воды под разрежением.

Расходные коэффициенты по толуолу 690 кг, по смеси кислот 1500 кг/т МНТ.

Периодические процессы сохранялись в промышленности до недавнего времени.

Сообщается о производстве МНТ с использованием кислотной смеси состава: 28 % HNO₃, 56 % H₂SO₄ и 16 % H₂O. Процесс ведут при 60°С в течение 75 мин. Расход HNO₃ — 100 % от теории, выход МНТ — 97 %, состав отработанной кислоты 1 % HNO₃, 69 % H₂SO₄, 2 % NO₂ (обращает на себя внимание большое количество оксидов азота) [112].

В непрерывном процессе фирмы «IG Farbenindustrie» нитрование ведут в 2 реакторах, соединенных через нижние выходы. Состав подаваемой кислотной смеси тот же, что в периодическом процессе, температура в первом нитраторе 25°С, во втором — 45°С. В продукте содержится 1–2 % ДНТ.

Имеется краткое описание непрерывного процесса получения МНТ фирмы «Bofors-Norrel Chematur».

В нем в так называемый цикл нитрирования (рис. 2.14) входит центробежный насос как нитратор, трубчатый теплообменник и гравитационный сепаратор. Охлажденные кислоты и толуол впрыскивается в цикл. Отработанную 70 % H₂SO₄ отделяют и направляют на регенерацию. Достоинством процесса является малое время контакта нитруемого соединения с кислотой, что приводит к уменьшению окислительных процессов, более полному использованию HNO₃ и малому количеству нитросоединений в цикле. Расход 98 % HNO₃, в пересчете на 100 % — 686 кг, 96 % H₂SO₄, в пересчете на 100 % — 390 кг, NaOH (100 %) — 10,4 кг/т МНТ. Потери отработанной кислоты при концентрировании — 5 % [113]. Технический

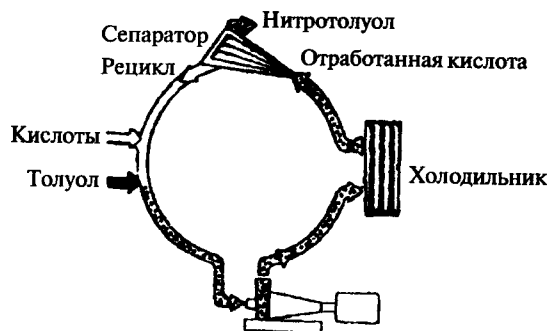


Рис. 2.14. Технологическая схема получения МНТ

продукт содержит 3 основных вещества: *o*-МНТ — 55–58 %, *n*-МНТ — 38–42 %, *m*-МНТ — 3–5 %. Кроме них в органическом слое, поступающем со стадии нитрирования, содержится толуол, различные продукты его окисления (моно-, ди- и тринитрокрезолы, бензойная и нитробензойная кислоты, производные фенола и др.), ДНТ, а также продукты, обусловленные примесями в исходном толуоле. При изучении факторов, влияющих на образование и накопление этих примесей, было установлено, что повышение температуры нитрования способствует образованию 3-нитро-4-оксибензойной кислоты и тринитрокрезола.

2.3.1.1. Адиабатический процесс нитрования толуола азотной кислотой

Среди многочисленных вариантов технологии нитрования толуола, не нашедших широкого промышленного применения, особое место занимают процессы адиабатического нитрования, т. к. они позволяют сократить расход кислот. Наибольший интерес для толуола представляет нитрование разбавленной HNO₃ в режиме кипения.

Проведение нитрования в среде ~70 % HNO₃ с отгонкой реакционной воды в виде азеотропа позволяет в идеале отказаться от стадии регенерации отработанных кислот. Основы этого процесса были заложены D. Othmer с сотрудниками [114] уже в середине 40-х гг. Позднее он был усовершенствован [115].

Принципиальная схема процесса представлена ниже (рис. 2.15).

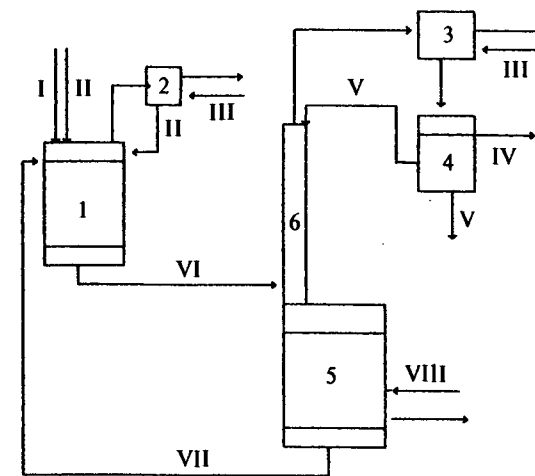


Рис. 2.15. Принципиальная технологическая схема азеотропного нитрования толуола азотной кислотой:

1 — реактор; 2 — теплообменник; 3 — конденсатор; 4 — декантатор; 5 — куб колонны; 6 — колонна; I — дозируемая HNO₃; II — исходный AgH; III — охлаждающая вода; IV — вода; V — нитросоединение; VI — реакционная смесь; VII — циркулирующая HNO₃; VIII — пар

Азотная кислота (65–70 %) и ароматические нитросоединения непрерывно подавались в реактор с перемешиванием, температура в котором регулировалась удалением тепла реакции в холодильнике-конденсаторе. Реактор большого объема для того, чтобы на выходе из него в нитропродукте было мало AgH . Реакционная масса из реактора поступала на дистилляцию в колонну, из верха которой выходил азеотроп нитросоединений с водой (температура кипения азеотропа 99°C), причем после разделения часть нитросоединений возвращалась в виде флегмы в колонну, а вся вода выводилась из системы. В нижней части колонны поддерживалась температура 120°C — температура кипения азеотропа воды и HNO_3 , который выводили из нижней части колонны и возвращали в нитратор. Эта установка эксплуатировалась несколько лет фирмой «Tonnessce Eastman Co» [116], но в 1960 г. взорвалась.

Адиабатические процессы получения МНТ в среде серно-азотных кислотных смесей будут рассмотрены в разделе ДНТ.

2.3.2. Промывка технической смеси МНТ

Присутствие соединений, обладающих повышенной реакционной способностью, может привести к смолообразованию на стадии ректификации, и поэтому из технической смеси МНТ их необходимо тщательно удалять. Для этой цели МНТ промывают водой, растворами соды или щелочи и снова водой. Это объясняется тем, что растворимость крезолов в воде значительно ниже, чем в нитротолуоле, и поэтому водные промывки не позволяют их полностью удалить.

На стадии промывки образуется большое количество сточных вод, содержащих растворенные нитросоединения и поэтому нуждающиеся в тщательной очистке.

При разработке промышленного метода получения нитропроизводных толуола в США большое внимание уделяли проблеме удаления побочных продуктов. Так как при водной и щелочной промывке МНТ в сточных водах содержатся нитрофенолы и нитросоединения, их предлагают подкислять и извлекать несмешивающимся с водой растворителем, например, бензолом. Усовершенствование этого метода заключается в экстракции фенольных соединений слабо основными ди- и тринатрий-фосфатами (смесь 64 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 22 г $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в литре воды). Основным извлеченным продуктом был динитрокрезол [117].

2.3.3. Разделение изомеров мононитротолуола

В основу поромышленного способа разделения изомеров МНТ положено различие в температурах кипения (*o*-МНТ — 222°C , *m*-МНТ — 231°C , *p*-МНТ — 238°C). Первоначально осуществляют перегонку с паром для удаления толуола и других низкокипящих примесей.

В периодическом варианте процесса, существовавшем в Германии, в кипятильник емкостью 60 м^3 , обогреваемый паром высокого давления

(1,85 МПа) помещают 55 м^3 МНТ-сырца и подвергают дистилляции в колонне высотой 8 м и диаметром 2 м при остаточном давлении в кубе 15 кПа, а вверху колонны 2 кПа. Температура в котле 160°C . Первоначально отгоняют ~ 200 л низкозамерзающей фракции (нитробензол и др.), затем при поднимающейся до 180°C температуре *o*-МНТ (температура затвердевания выше $9,2^\circ\text{C}$). Оставшийся продукт перегоняют при температуре в кубе 185°C . Это преимущественно *p*-МНТ. В кубе остается смола.

Кристаллизацию проводят в трубчатом кристаллизаторе, куда загружают 8 т расплава *p*-МНТ, охлаждают до $39\text{--}40^\circ\text{C}$ и выдерживают при этой температуре 24 ч. Затем за 24 ч охлаждают до 16°C и открывают кристаллизатор снизу. Маточник сливают, а продукт медленно нагревают до 50°C при открытом сливе. При отделении масла продукт должен иметь температуру затвердевания не ниже 49°C .

В более поздних процессах в первой ректификационной колонне под разрежением и при обогреве куба глухим паром отгоняют *o*-МНТ. Колонна состоит из укрепляющей и исчерпывающей частей и снабжена кипятильником и дефлегматором. Остаточное давление вверху колонны 4–7 кПа, в кубе 16–21 кПа, температура в верхней части колонны $110\text{--}125^\circ\text{C}$, в кубе $170\text{--}180^\circ\text{C}$. Содержание *o*-МНТ в отогнанном продукте более 99 %.

Кубовой остаток может быть подвергнут дополнительной ректификации в аналогичной колонне для полного удаления *o*-МНТ. В полученном отгоне содержится до 5 % других изомеров, и поэтому он возвращается на повторную обработку в первую колонну.

Кубовой остаток из второй колонны (при ее отсутствии из первой) направляется на стадию выделения *p*-МНТ в трубчатых кристаллизаторах. Процесс длительный — продолжительность до 48 ч. Первоначально нагретую до 40°C смесь *m*- и *p*-МНТ медленно охлаждают до $12\text{--}13^\circ\text{C}$ и производят отжим незакристаллизовавшейся части продукта (получают смесь, обогащенную *m*-МНТ). Затем твердый продукт нагревают до $50,5^\circ\text{C}$ и при отжиге удаляют остатки *m*-МНТ. После завершения процесса в кристаллизаторе остается чистый *p*-МНТ, который выплавляют и направляют в складские емкости.

Из полученных на стадии кристаллизации маточников методом дробной кристаллизации выделяют дополнительное количество *p*-МНТ, а остаток направляют на периодическую ректификацию. При разгонке получают фракции, обогащенные *o*-изомером (возвращают в первую колонну), *p*-изомером (идет на повторную кристаллизацию), и *m*-фракцию, которая содержит более 50 % *m*-МНТ и используется для получения чистого изомера. Выделение последнего проводят либо кристаллизацией, либо ректификацией *m*-фракции.

Выход чистых изомеров по исходному толуолу составлял 48 % *o*-МНТ, 28 % *p*-МНТ и 1,5 % *m*-МНТ.

Производимые в СССР по близкой к вышеописанной технологии изомеры МНТ удовлетворяли требованиям без дополнительной очистки.

Наряду с классическими методами разделения изомеров МНТ, такими как вымораживание *n*-изомера и ректификация, прорабатываются принципиально новые подходы. К их числу относится способ разделения смеси *o*- и *n*-МНТ экстракцией в среде водных растворов натриевой соли лаурилсульфата, цитилпиридинийхлорида и ряда других мицеллообразующих агентов при концентрациях мицелл близких к критической, растворитель *n*-бутанол [118].

2.3.4. Очистка сточных вод производства мононитротолуола

Смешанные промывные воды производства МНТ имеют нейтральный характер и содержат 1–2,5 г нитросоединений в литре воды. Кроме того, при работе пароежекционных вакуумных насосов на ректификационных установках образуется большое количество сточных вод, в десятки раз превышающее количество промывных вод.

Очистку сточных вод осуществляют двумя методами: химическим и адсорбционным. Химический метод включает восстановление нитрогруппы железными стружками в среде электролита и последующую нейтрализацию кислоты известью. Для разрушения образующихся при этом аминов необходима биологическая очистка.

Используемый для адсорбционных процессов активированный уголь марки «КАД» позволяет очистить сточные воды, содержащие до 0,5 г/л МНТ, до 0,4 г/л нитрокрезолов (в присутствии 5 г/л Na_2SO_4), до общей концентрации нитросоединений 0,03 г/л. Процесс осуществляется в адсорберах со взвешенным слоем КАД. После адсорбции органических соединений действием извести нейтрализуют кислоту и осаждают сульфат-ион в виде гипса. Десорбцию активированного угля проводят продувкой перегретым паром при температуре 200–240°С. Количество конденсата составляет ~7 % от объема очищенной воды.

Приводим характеристики одного из образцов воды производства МНТ, очищенной адсорбционным способом:

содержание нитросоединений, г/л	до 0,03;
окисляемость на холоду, мг O_2 /л	3–30;
сухой остаток, г/л	до 10;
запах	нет;
pH	7–8;
прозрачность по шрифту, см	30.

Концентрация МНТ в сточных водах, приводящая к гибели рыбы в водоемах, составляет 15–20 мг/л.

Опубликовано описание ряда новых методов очистки сточных вод, содержащих МНТ. Описано окисление МНТ в сточных водах перекисью водорода под действием УФ-облучения при катализе солями железа (II), взятыми в соотношении $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2 > 0,25$ [119].

o-МНТ удаляют также из сточных вод, подвергая последние озонолу и затем пропуская очищенную воду через активированный гранулированный уголь [120].

2.4. Требования к качеству нитротолуолов

Использование нитротолуолов в качестве промежуточных продуктов для синтеза многих химических препаратов, включая лекарственные вещества, определило жесткость требований, предъявляемых к качеству товарных продуктов.

Эти требования в СССР сформулированы для 4-нитротолуола в ГОСТ 7197–73, 2-нитротолуола в ГОСТ 23487–79 и для 3-нитротолуола в ТУ 84–175–77 и частично представлены в табл. 2.22.

Таблица 2.22. Основные требования к качеству нитротолуолов

Показатель	2-МНТ	3-МНТ	4-МНТ	
			высший сорт	первый сорт
Внешний вид	Прозрачная маслянистая жидкость от светло-желтого до желтого цвета	Жидкий или кристаллический продукт от светло-желтого до красного цвета	Чешуйчатый или плавленый продукт светло-желтого цвета	Плавленый продукт светло-желтого цвета
Массовая доля 2-МНТ, %	не менее 99,6	не более 1,5*	не более 0,1	не более 0,1
Массовая доля 3-МНТ, %	не более 0,3	не менее 98	не более 0,3	не более 0,5
Массовая доля 4-МНТ, %	не более 0,05	—	не менее 99,4	не менее 99,0
Массовая доля динитротолуола, %	отсутствие	отсутствие	не более 0,1	не более 0,2
Массовая доля влаги, %	—	—	не более 0,1	не более 0,2
Температура кристаллизации высушенного продукта, °С, не менее	—	15	51,2	51,0

* Совместно с *n*-изомером

Кроме того, в *o*-нитротолуоле ограничивается содержание нитробензола и крезолов.

Требования к качеству МНТ в СССР выше, чем во многих странах мира. Для сравнения приводим требования к качеству изомеров, изготовленных фирмой Hindustan Organic Chemical LTD (табл. 2.23).

В соответствии с требованиями фирм Хиксон (Англия) и Хехст (ФРГ) *мета*-нитротолуол должен иметь температуру затвердевания не ниже 15,8°С и содержание основного вещества не менее 99 %.

Определение примесей в *o*- и *n*-МНТ проводится методом газожидкостной хроматографии с использованием внутренних эталонов: 1,2-дихлорбензола для МНТ и 1,3-динитробензола для ДНТ.

Таблица 2.23. Требования к качеству изомеров мононитротолуола в Индии

Характеристика	Изомер МНТ		
	о-	м-	п-
Внешний вид	Желтые жидкости, темнеющие при хранении, с неприятным запахом		Желтоватые кристаллы с неприятным запахом
Температура затвердевания, не ниже, °С	-9,5	15,7	51
Содержание основного вещества, не менее, %	99	99	99
Содержание других изомеров МНТ, не более, %	0,4	0,4	—
Содержание динитротолуолов, не более, %	0,1	0,1	—
Температура кипения, °С	222	233	238
Температура вспышки, °С	97	97	108

В о-МНТ ДНТ определяют также по окраске ацетонового раствора NaOH с добавкой исследуемого образца, которая не должна отличаться от окраски продукта, заведомо не содержащего ДНТ. При определении крезолов окраска воды при двух последовательных промывках не должна различаться между собой, что свидетельствует о практическом отсутствии этих соединений.

Перевозку и хранение о- и п-нитротолуолов осуществляют в стальных герметичных бочках емкостью 0,1–0,2 м³ и в вагонах-цистернах. Кроме того, 4-нитротолуол разрешается упаковывать в стальные барабаны и бумажные битуминированные 5–6-слойные мешки с вложенными в них полиэтиленовыми вкладышами.

2.5. Техника безопасности при работе с мононитротолуолами

Мононитротолуолы являются горючими веществами; их основные характеристики, определяющие пожароопасность, представлены в табл. 2.24.

Таблица 2.24. Некоторые свойства нитротолуолов

Характеристика	2-МНТ	3-МНТ	4-МНТ
Температура вспышки в открытом тигле, °С	96	108	118
Температура самовоспламенения, °С	335	385	481
Температурные пределы воспламенения паров в воздухе, °С			
нижний	92		84
верхний	138		140
ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	3	3	3*

* В США предельно допустимая концентрация — 28 мг/м³

Емкости, предназначенные для хранения мононитротолуола, должны быть удалены от источников тепла и открытого огня. Тушение горящего мононитротолуола можно осуществлять водой, пеной, инертными газами.

Мононитротолуолы — умеренно опасные вещества (3-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007–76). Они действуют на центральную нервную систему человека и органы кровообращения. Попадают в организм при вдыхании паров и даже неповрежденную кожу. Могут вызывать как острые, так и хронические профессиональные заболевания.

При работе с ними необходимо использовать индивидуальные средства защиты кожи и органов дыхания: фильтрующий промышленный противогаз марки «А», спецодежду, защитные очки и т. д.

В процессе метаболизма у млекопитающих о-МНТ превращается в о-нитробензиловый спирт и о-нитробензойную кислоту, п-нитротолуол — в производные бензойной кислоты.

В литературе имеется описание несчастных случаев, происшедших при работе с мононитротолуолами. Реакция с NaOH, протекавшая в вакуум-дистилляторе при получении о-МНТ, привела к взрыву. Полагают, что взрыв был обусловлен образованием твердого комплекса и его разложением при нагревании. Также сообщалось о взрыве п-МНТ при вакуум-дистилляции в момент остановки и о неожиданных взрывах п-изомера в смесях с 93 % серной кислотой; в одном случае при 80°С, в другом — при 160°С.

Недавно было опубликовано сообщение о взрыве хранилища с нитротолуолом в «Castleford GB», который произошел 21.9.1992 г. при проведении профилактических работ; погибли 4 человека [121].

2.6. Строение и химические свойства мононитротолуолов

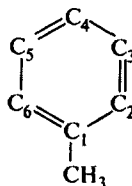
Введение нитрогруппы, независимо от того в какое положение она вошла, оказывает существенное влияние как на строение молекулы в целом, так и на распределение электронной плотности у каждого атома. Данные о распределении электронной плотности у различных атомов в изомерах мононитротолуола, рассчитанные методом ППДМ/2 по программе ПАРАМОЛ-5 представлены в табл. 2.25.

О влиянии нитрогруппы на распределение заряда по молекуле свидетельствует и величина дипольного момента, возрастающая от 3,3 D в α-нитротолуоле до 4,4 D в п-нитротолуоле.

На основании данных рентгеноструктурного анализа длина связей N—O в п-нитротолуоле составляет 1,239 и 1,246 Å, угол CNO — 118,5 и 118,4°, угол ONO — 122,8°. Отклонение атомов C в метильной

Таблица 2.25. Распределение зарядов на атомах в нитротолуолах (Δe)

Атом	<i>n</i> -МНТ	<i>м</i> -МНТ	<i>о</i> -МНТ
C ₁	0,057	0,041	0,037
C ₂	0,016	0,038	-0,129
C ₃	0,055	-0,102	0,087
C ₄	-0,077	0,049	0,041
C ₅	0,037	0,036	0,050
C ₆	0,016	0,051	0,110
N	0,226	0,110	0,102
O ₁	-0,207	-0,176	-0,203
O ₂	-0,237	-0,160	-0,057
CH ₃	0,024	0,049	0,027
NO ₂	-0,218	-0,226	-0,158



группе и N в нитрогруппе от плоскости кольца составляет соответственно 0,002 и 0,057 Å. Плоскость ONO с плоскостью кольца образует угол 3,0° [122].

Мононитротолуолы относятся к числу наиболее подробно изученных соединений ароматического ряда, т.к. они нашли применение в различных отраслях химической технологии: от взрывчатых до душистых веществ.

Подобно толуолу его нитропроизводные вступают в реакции по фенильному ядру — в основном реакции электрофильного замещения и радикальные реакции по метильной группе. Одновременно для них характерными становятся нуклеофильные реакции по метильной группе и ядру, которые особенно четко проявляются у ди- и тринитротолуолов, и поэтому будут подробно рассмотрены в последующих разделах. Большое значение, особенно для производства красителей и инсектицидов, представляют реакции по нитрогруппе, в первую очередь восстановление до аминов. Кроме того, самостоятельную группу образуют реакции внутримолекулярной циклизации, характерные преимущественно для *о*-нитротолуола.

Важной характеристикой реакционной способности химических продуктов, в первую очередь, нитросоединений, является их термическая стойкость. Изучение стабильности изомеров МНТ проводили методом дифференциального термического анализа при скорости нагрева 10° С/мин. Были определены температура начала интенсивного разложения (*о*-МНТ — 320° С, *м*-МНТ — 326° С, *п*-МНТ — 330° С) и температура максимальной скорости разложения (364, 377 и 371° С соответственно) [123].

Хотя и в меньшей степени, чем толуол, мононитротолуолы участвуют в различных реакциях комплексообразования, преимущественно с сильными электроноакцепторными агентами. Многие из них, в частности, комплексы с кислотами Льюиса (AlCl₃, AlBr₃ и др.) являются стабильными кристаллическими продуктами.

2.6.1. Реакции электрофильного замещения в мононитротолуолах

Введение нитрогруппы уменьшает электронную плотность у всех атомов углерода фенильного ядра, результатом чего является значительное снижение скоростей электрофильных реакций, протекающих по кольцу. Реакции нитрования МНТ подробно рассмотрены в разделе «Получение динитротолуолов». Из других реакций большой интерес представляют реакции галогенирования.

Хлорирование *о*-нитротолуола протекает в соответствии с основными правилами электрофильного ароматического замещения, и в присутствии катализатора (Fe + J₂) основным продуктом реакции является 2-нитро-6-хлортолуол. В качестве побочного продукта образуется 2-нитро-4-хлортолуол. При действии хлора в присутствии SbCl₅ хлорирование протекает более глубоко с образованием 2-нитро-3,4,6-трихлортолуола. Осторожное нагревание *о*-МНТ с бромом в присутствии железа приводит преимущественно к образованию не 6-, а 4-бромпроизводного. Смесь этих изомеров была получена при использовании в качестве катализатора сульфури и ее галогенпроизводных.

В ряде случаев электрофильное галогенирование сопровождается реакциями с участием нитро- и метильной группы: так, при взаимодействии *о*-МНТ с бромом в присутствии пиридина, концентрированной H₂SO₄ и Fe₂(SO₄)₃ одним из основных продуктов является 3,5-дибромантраниловая кислота. Этот же продукт получен при нагревании *о*-МНТ с бромом при 170° С.

Хлорирование *м*-МНТ в присутствии солей железа при 10° С приводит к сложной смеси, содержащей 2-хлор-, 6-хлор-, 4-хлор- и 2,5-дихлор-3-нитротолуолы. Бромирование в присутствии FeCl₃ при нагревании дает преимущественно 6-бром-3-нитротолуол.

При нагревании *п*-МНТ с SbCl₅ при 100° С получают 4-нитро-2-хлортолуол. Он же является основным продуктом при действии хлора с безводным FeCl₃ при 60° С в отсутствие солнечного света и влаги; в тех же условиях, но с SbCl₃ и SbCl₅, одновременно с ним был получен 4-нитро-2,6-дихлортолуол. Успешно протекает хлорирование в присутствии Fe и J₂. 2-бром-4-нитротолуол образуется при действии брома в присутствии железного порошка или FeCl₃ при 60–100° С.

Следующей по значению электрофильной реакцией является сульфирование. Этот процесс, как правило, протекает в жестких условиях. Так, *о*-МНТ реагирует с серной кислотой при 150° С в присутствии иода, давая 4-сульфокислоту; тот же продукт образуется при действии олеума при 110° С. Необходимо отметить, что при обработке 4-метил-3-нитробензолсульфокислоты олеумно-азотной кислотной смесью при 95–100° С происходит нитрование в 5-положение, а не замещение сульфогруппы.

При сульфировании *п*-МНТ олеумом получают 2-метил-5-нитробензолсульфокислоту. Изучению этой реакции посвящено большое число

работ, причем сульфирование проводили серным ангидридом в нитробензоле при 0–60°С, серной кислотой в нитробензоле при 25–80°С, 92–99% H₂SO₄ при 70–117°С и олеумом при 13,5–40°С. Осуществлено сульфирование *n*-МНТ смесью SO₃ и SO₂. Выход и качество получаемой кислоты возрастают, если сначала МНТ смешивают с жидким SO₂ и затем вводят в реакционную зону, где процесс ведут при –10 ... +5°С с сульфорирующей смесью, содержащей 60–80% (объемных) SO₃ [124].

Необходимо отметить необычное протекание сульфирования *m*-МНТ: основным продуктом реакции является толуол-3-сульфокислота, а 5-нитротолуол-2-сульфокислота образуется с очень низким выходом.

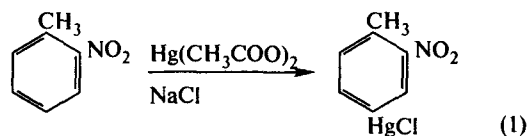
Непосредственно к реакциям сульфирования примыкает получение метиларилсульфонов, содержащих в ароматическом ядре акцепторные заместители. Раньше их получали многостадийным синтезом через сульфиды или сульфоксиды. Использование реакции Фриделя—Крафтса с хлорангидридом метансульфокислоты и катализатором типа AlCl₃ было неэффективным из-за крайне низкого выхода (менее 10%) и побочных реакций (хлорирование в ядро).

Недавно показано, что для этой цели можно успешно использовать ангидрид метансульфокислоты в присутствии катализатора — трифторметансульфокислоты. Смешивают 5 молей метансульфокислоты с 2 молями тионилхлорида и кипятят 1 ч для получения ангидрида. После охлаждения реакционной массы до 25°С к ней добавляют 1 моль нитросоединения и 0,1 моль катализатора и нагревают 5 ч при 120°С. После охлаждения раствор выливают на лед, экстрагируют продукт этилацетатом, промывают водой, сушат и после упаривания и перекристаллизации из смеси этилацетат-гексан (3 : 1) получают 4-нитротолуол-2-метилсульфон с выходом 55% [125]. Следует отметить, что при обработке *n*-МНТ дейтеросерной кислотой (94,8% D₂SO₄) в течение 24 ч при 90°С происходит не сульфирование, а дейтерообмен, и продуктом реакции является 2,6-d₂-4-нитротолуол [126].

Среди других реакций электрофильного замещения изучались процессы алкилирования, ацилирования, металлирования и другие; показано, что они протекают значительно медленнее, чем в толуоле, а некоторые не идут вообще.

Сообщается, что *o*-МНТ реагирует с изопропанолом в 93% H₂SO₄ при 35–40°С, давая 4-изопропил-2-нитротолуол. Аналогично протекают реакции с *m*- и *n*-нитробензиловыми спиртами, приводящие к соответствующим дифенилметанам.

При взаимодействии *o*-МНТ с ацетатом ртути (II) при 140–150°С и последующей обработке NaCl было получено соединение (I).



Однако при использовании на 2-й стадии вместо NaCl брома в растворе КВг основным продуктом был 3-бром-2-нитротолуол.

При меркурировании *m*-МНТ была получена смесь 5-, 4- и немного 2-хлорртутьпроизводных, а из *n*-МНТ получены 2- и 3-производные. Обычно протекает реакция *n*-МНТ с H₂SO₄ и NaNO₂ в присутствии HgO при 95°С, продуктом реакции является 2-метил-5-нитробензолдиазоний-сульфат.

При взаимодействии *o*-МНТ с AuCl₃ получен 4-метил-3-нитрофенилзолотодихлорид.

В присутствии AlCl₃ нитротолуолы хлорметилируются α-хлор- и α,α'-дихлордиметилловым эфиром. При этом *o*-МНТ замещается в 4-положении (в качестве примеси образуется 3,3'-динитро-4,4'-диметилдифенилметан), а *n*-МНТ превращается в 4-нитро-2-хлорметилтолуол. При взаимодействии *o*-МНТ с формальдегидом в среде концентрированной серной кислоты получен динитродитолилметан, а из *n*-МНТ — 2,2'-диметил-5,5'-динитродифенилметан.

Интересные результаты получены при изучении взаимодействия *n*-МНТ с борфторидами производных фенилдиазония. В реакциях с борфторидом фенил- и толилдиазония образуются смеси 2- и 3-замещенных с преимущественным содержанием 2-изомера (82 и 77% соответственно). При наличии в ядре фенилдиазония акцепторных заместителей — хлора и нитрогруппы — преимущественно получают 3-производные (64 и 68%). Обнаруженное различие объясняют особенностями сольватации исходных катионов.

Большой интерес представляют и реакции *m*- и *n*-МНТ с KCN (реакция Рихтера) в водно-спиртовых растворах, в ходе которых образуются *o*- и *m*-толуиловые кислоты.

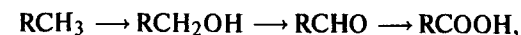
2.6.2. Реакции по метильной группе

Этому вопросу посвящено большое число работ, т. к. многие реакции окисления и галогенирования по метильной группе приводят к практически важным соединениям. В отличие от толуола для нитротолуолов наряду с радикальными реакциями важную роль играют нуклеофильные процессы с участием анион-радикалов (AP).

2.6.2.1. Окисление

Среди радикальных реакций нитротолуолов важнейшими являются реакции окисления. В связи со значительной ценностью, которую представляют как промежуточные (спирты и альдегиды), так и конечные продукты окисления (кислоты), был разработан ряд препаративных и промышленных методов с использованием различных окислителей [127].

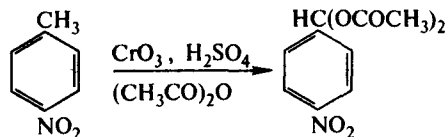
Окисление представляет собой цепь последовательных реакций



из которых лишь последняя протекает быстро и с высоким выходом.

Остановить окисление нитротолуолов на стадии образования спирта очень трудно. Лишь в отдельных случаях, как например, при окислении *n*-МНТ ацетатом свинца (IV) в среде уксусной кислоты, образуется в небольших количествах 1-ацетоксиметил-4-нитробензол.

Для получения альдегидов наиболее удобным окислителем является оксид хрома (VI). Так, при синтезе *n*-нитробензойного альдегида



n-МНТ окисляют в среде смеси уксусная кислота—уксусный ангидрид—серная кислота, взятых в количестве 30 : 16 : 4 молей на 1 моль МНТ, при 5–10° С. При выливании в воду выпадает *n*-нитробензальдиацетат (после очистки выход 47–50 %, т. пл. 124–126° С). Омыление проводят водно-спиртовым раствором H_2SO_4 (100 : 100 : 10 в объемных долях) при кипячении, выход на стадии 82–89 %, т. пл. 106–106,5° С. Близкая методика, но без использования уксусной кислоты, предложена для получения *o*- и *m*-нитробензальдегидов [128].

Присутствие уксусного ангидрида в этой смеси является необходимым, т. к. приводит к образованию устойчивого бензальдиацетата. В его отсутствие процесс окисления может идти дальше до соответствующей бензойной кислоты.

o-Нитробензальдегид образуется, но со значительно худшим выходом (8–10 %), при окислении *o*-МНТ бихроматом калия в 90 % серной кислоте при 10–15° С. Смеси альдегида и кислоты были получены также при окислении МНТ пиролюзитом (MnO_2), оксидами никеля или кобальта, диоксидом церия и рядом других агентов. Альдегиды в смеси с кислотами и производными дибензила образуются при электрохимическом окислении на платиновом аноде в среде уксусной и серной кислот при 100° С. При окислении *o*-МНТ кислородом на V_2O_5 при 260–280° С был получен *o*-нитробензальдегид, выход до 10 %. Основными продуктами реакции являются CO_2 и малеиновый ангидрид [129].

Реакции окисления боковой цепи широко используются при получении ароматических карбоновых кислот. И хотя среди производных бензола общей формулы $O_2NC_6H_4R$ скорость окисления падает в ряду, где $R = CH_2C_6H_5 > CH(Alk)_2 > CH_2Alk > CH_3$, изомеры МНТ находят большое применение в производстве соответствующих кислот. Изучение механизма окисления нитротолуолов CrO_3 показало, что для этой реакции характерен значительный дейтериевый изотопный эффект, что свидетельствует об отщеплении атома водорода на кинетически ведущей стадии процесса. Предполагается, что отрыв водорода от атома углерода, связанного с фенильным ядром, приводит к образованию либо радикала,

либо соответствующего катиона. При наличии алкильного заместителя, связанного с фенильным ядром через третичный атом углерода, чаще происходит деструкция ароматического ядра [130].

Окисление до нитробензойных кислот может достигаться с помощью таких реагентов, как $KMnO_4$ в воде при 95° С или в 54 % уксусной кислоте, кислород воздуха в среде различных органических растворителей и в присутствии различных оксидов металлов, HNO_3 различной концентрации и др.

В лабораторных условиях используют окисление бихроматом натрия в среде 50 % H_2SO_4 . Процесс проводят при медленно поднимающейся температуре (от комнатной до кипения) и последующей выдержке 0,5 ч при кипении. Отношение МНТ: $Na_2Cr_2O_7$: H_2SO_4 = 1 : 1,35 : 10 (моль). Выход *n*-нитробензойной кислоты 82–86 %, т. пл. 240° С.

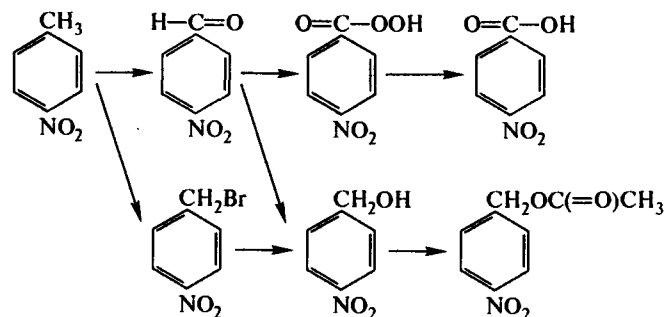
Для промышленных целей наибольший интерес представляют процессы окисления изомеров МНТ кислородом и азотной кислотой.

Уже в конце прошлого века было показано, что основным продуктом окисления МНТ 34–57 % HNO_3 являются нитробензойные кислоты. Работы в этом направлении продолжаются до настоящего времени. Так, в СССР [131] было предложено вести окисление 35 % HNO_3 . Одновременно отмечается, что при окислении *o*-МНТ такой кислотой при 190° С вместо ожидаемой *o*-нитробензойной кислоты образуется пикриновая кислота. Окисление МНТ кислородом воздуха до карбоновых кислот ведут, как правило, в среде растворителей, в качестве которых удобно использовать низшие карбоновые кислоты: уксусную, пропионовую. Реакцию проводят в присутствии катализаторов (соли кобальта, марганца и др.) и с использованием промоторов (бромиды аммония или натрия, тетрабромэтан и др.).

Окисление в среде уксусной кислоты протекает с заметными скоростями при температуре выше 160° С и давлении свыше 0,8 МПа [132]. Полагают, что ацетат кобальта, используемый в качестве катализатора, сольватирован уксусной кислотой. Под действием МНТ часть молекул последней может быть вытеснена из сольватной оболочки и образуется связь Co —МНТ. Процесс окисления начинается с переноса электрона от Co^{2+} в комплексе на кислород, чему способствует повышение давления последнего в системе. На следующей стадии происходит окисление метильной группы образовавшимся Co^{3+} . В процессе окисления, который продолжается примерно 20 мин, симбатно понижению концентрации МНТ растет концентрация нитробензойной кислоты. Лишь на начальном этапе (3–5 мин) концентрация нитробензальдегида близка к концентрации нитробензойной кислоты, а затем быстро падает почти до нуля. Выход нитробензойных кислот составляет 89–90,5 % при чистоте 99,4–99,6 %.

Изучение окисления нитротолуола кислородом воздуха в среде уксусной кислоты в присутствии кобальт-марганец-бромидного катализа-

тора при 80–120°С позволило предложить наиболее вероятную схему процесса:



Так как ингибиторы оказывают сильное влияние на скорость превращения, принят радикальноцепной механизм окисления [133].

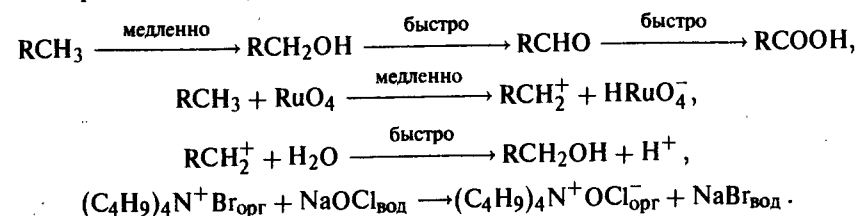
Окисление в среде масляной кислоты проводили с использованием тех же катализаторов при 130°С. Выход кислот превышал 90%, но одновременно наблюдалась реакция декарбоксилирования [134].

Особую группу представляют реакции окисления нитротолуолов кислородом в основных средах. Мононитротолуолы являются очень слабыми С—Н-кислотами, поэтому их окисление проводят в сильно основных средах, где облегчается образование карбанионов. Реакцию проводят, как правило, в полярных апротонных растворителях, таких как диметилсульфоксид (ДМСО), гексаметилфосфортриамид (ГМФТА), диметилформамид (ДМФА). Недавно показано, что окисление может проводиться и в менее полярных растворителях, например, диметоксиэтаноле и даже бензоле, если использовать катализаторы межфазного переноса. Так, в присутствии 18-краун-6-эфира и твердого КОН уже при 20°С *n*-МНТ можно окислить до *n*-нитробензойной кислоты (*n*-НБК) с выходом до 94%. На процесс сильное ингибирующее влияние оказывает вода. Образованию *n*-НБК способствует использование разбавленных растворов *n*-МНТ. В более концентрированных преимущественно получают 4,4'-динитродибензил и в качестве примеси даже 4,4'-динитrostильбен.

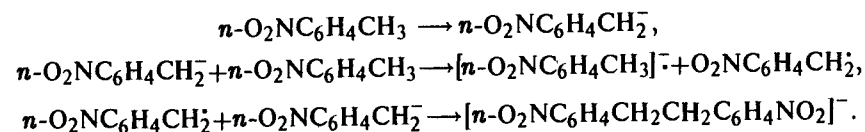
В тех же условиях *o*-МНТ также окисляется до *o*-нитробензойной кислоты, но выход последней не превышает 50%. Продукты димеризации не образуются, но наблюдается появление смолистых продуктов кислотного характера [135].

С высоким выходом протекает окисление изомеров МНТ гипохлоритом натрия в двухфазных системах с катализатором переноса фазы в присутствии RuO_4 при $\text{pH} \sim 9$, обеспечиваемом добавлением NaOH . Реакцию проводят при соотношении компонентов $\text{NaOCl} : \text{МНТ} : (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{Br}^- : \text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 4,5 : 1 : 0,1 : 0,001$ (моли) при 25°С. Соответствующие кислоты образуются с выходами 94, 95 и 93%.

Предложен следующий механизм процесса:



Реакция имеет первый порядок по нитросоединению, нулевой по гипохлориту натрия. Эффективные константы скоростей для *o*-МНТ — $k_3 = 0,008 \text{ мин}^{-1}$, для *n*-МНТ — $0,010 \text{ мин}^{-1}$ [136]. Необходимо отметить, что окисление МНТ в щелочной среде может протекать и в отсутствие кислорода воздуха по схеме



В то же время сообщается, что в отличие от хлортолуола нитротолуолы не дают замещенных по метильной группе продуктов при реакции с гипохлорной кислотой в двухфазной системе [137].

Гораздо меньше работ по прямому окислению нитротолуолов до бензиловых спиртов. В небольших количествах *o*-нитробензиловый спирт образуется при электрохимическом окислении *o*-нитротолуола в смеси уксусной и серной кислот при 90°С.

Необычно протекает окисление *o*-МНТ оксидом ртути в разбавленной щелочи, при котором образуется продукт состава $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHHg}_2\text{O}$. При подкислении последний превращается в *o*-нитробензилртутьди-хлорид.

2.6.2.2. Галогенирование

Реакции галогенирования по метильной группе в нитротолуолах протекают обычно по радикальному механизму, но иногда осложняются электрофильными процессами замещения в ядре.

4-МНТ при комнатной температуре не взаимодействует с хлором на свету, но при повышенных температурах (более 120°С) хлорирование протекает успешно, при этом последовательно в метильную группу может войти три атома хлора. Процесс осложнен побочными реакциями образования *o*-хлортолуола и *o*-хлорбензилхлорида.

n-Нитробензилхлорид образуется при реакции *n*-МНТ с сульфурилхлоридом, инициируемой α, α' -азоизобутиронитрилом. Последний инициирует также реакцию брома или *N*-бромсукцинимидом с *n*-МНТ, в ходе которой получен *n*-нитробензилбромид. Взаимодействие брома с *o*-нитротолуолом при повышенных температурах (>150°С) сопровождается восстановлением нитрогруппы, и продуктом реакции является 8*

3,5-дибромантраниловая кислота. Бромирование в боковую цепь с образованием 2-нитробензилбромида осуществляется при кипячении *o*-МНТ с бромсукцинимидом в присутствии перекиси бензоила.

Удобный препаративный способ получения *n*-нитробензилбромида заключается в добавлении брома к нагретому до 145–150°С расплаву *n*-МНТ, избыток брома 5% от теории. После конца смешения, продолжительность которого определяется количеством реагентов (как правило более 2 ч), дается 10-минутная выдержка и содержимое выливается в лигроин. При охлаждении выпадают кристаллы, выход после очистки 53–59%, т. пл. 97,5–99°С. *n*-Нитробензилбромид был получен также при бромировании *n*-МНТ с облучением лампой с вольфрамовой нитью.

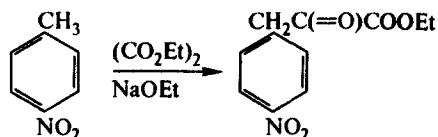
Эффективным хлорирующим агентом оказался бензилтриметиламмонийтетрахлоридат. Хлорирование ведут при кипячении в CCl₄; из *m*-МНТ с выходом 41% был получен *m*-нитробензилхлорид [138].

2.6.2.3. Нуклеофильные реакции по метильной группе

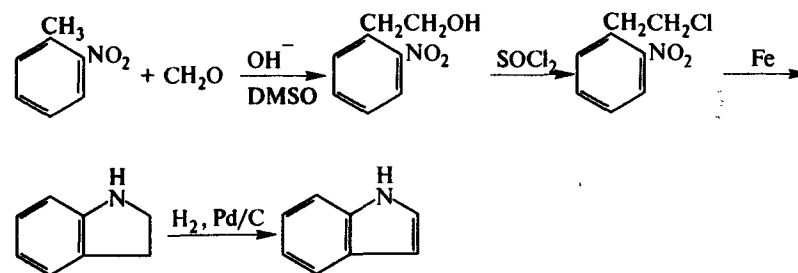
Уже более 50 лет известны реакции изотопного обмена водорода метильной группы в основных средах. А. И. Штенштейн установил, что константа скорости изотопного обмена в дейтероаммиаке для *n*-МНТ равна $1 \cdot 10^{-6}$ при 25°С, $4 \cdot 10^{-6}$ при 50°С и $6 \cdot 10^{-4}$ при 120°С [139]. В настоящее время образование нитробензил-анионов в основных средах считается строго доказанным. Для изучения их свойств использовали реакцию образования аниона при импульсном фотолизе *n*-нитрофенилацетата (рН > 6). Образующийся анион исчезает в результате протонирования растворителем или димеризации. В системе ДМСО—вода анион существует либо в гидратированной водой форме ($\lambda_{\text{max}} = 356$ нм), либо в форме неспецифического сольвата с ДМСО [140].

В основной среде протекает реакция ацилирования *o*- и *n*-МНТ по метильной группе, приводящая к кетонам.

В аналогичных системах (ДМСО или ДМФА) в присутствии щелочи *o*-МНТ реагирует с параформом уже при комнатной температуре, образуя после слабого подкисления 2-(*o*-нитрофенил)-1,3-пропандиол с выходом 88% [141].



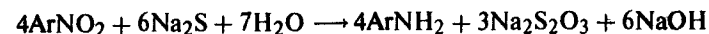
Превращение аналогичного продукта, полученного из *o*-МНТ, под действием восстановителя приводит к индол-2-карбоновой кислоте и далее к индолу. Другой путь, ведущий к незамещенному индолу, представлен схемой [142]:



2.6.3. Реакции по нитрогруппе

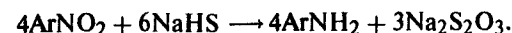
Как отмечалось выше, МНТ используются главным образом как промежуточные продукты в синтезе широкой гаммы химикатов различного назначения. Среди последних ведущее место занимают соответствующие амины. Поэтому восстановление нитрогруппы неоднократно являлось предметом тщательного изучения.

Впервые получение ароматических аминов из нитросоединений было осуществлено Н. Зининым в 1842 г. при действии сульфида аммония на нитробензол. Сильное влияние на протекание реакции оказывает природа сульфида, которая определяет не только скорость, но и состав продуктов. Так, при взаимодействии нитросоединений с сульфидом натрия



возрастает основность среды, что способствует образованию азо- и азосипроизводных.

Усовершенствованные методы предполагают использование NaHS и Na₂S₂, где этот недостаток устраняется:



Реакция с дисульфидом натрия была использована для получения соответствующих толуидинов уже в конце прошлого века. Выход аминов близок к количественному.

Механизм реакции предполагает атаку S₂²⁻-аниона на положительно заряженный атом азота. Скорость восстановления в водно-спиртовых растворах пропорциональна концентрации нитросоединения и квадрату концентрации дисульфид-иона. Константа скорости возрастает линейно с концентрацией добавленного NaOH, что свидетельствует о большой роли гидролитических процессов, и составляет для *n*-МНТ в 70% метаноле $1,45 \cdot 10^{-2} \text{ л}^2/\text{с} \cdot \text{моль}^{-2}$ [143].

Следует отметить, что для реакции восстановления нитросоединений дисульфидом натрия наблюдается хорошая корреляция между σ -константой заместителя и скоростью восстановления. При этом вклад заместителя очень велик ($\rho = +3,55$) из-за двухзарядности восстановителя S₂²⁻. Благодаря этому дисульфид и гидросульфиды натрия используют

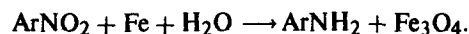
для частичного восстановления одной из нитрогрупп в полинитросоединениях.

Одновременно обнаружено, что восстановление нитрогруппы в *о*-нитротолуоле протекает значительно медленнее, чем в *м*- и *п*-МНТ.

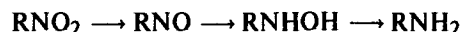
Применение вместо сульфидов натрия сульфида аммония позволяет получать в качестве основного продукта не амины, а продукты неполного восстановления. Так, при взаимодействии *п*-МНТ с сульфидом аммония в спиртовом растворе на холоду преимущественно образуется *п*-толилгидроксиламин.

Использование сульфита и бисульфита натрия для восстановления нитросоединений бензольного ряда носит ограниченный характер; т. к. процесс сопровождается побочными реакциями. При восстановлении *о*-МНТ Na_2SO_3 и NaHSO_3 в кипящем водном растворе (после подкисления HCl) обнаружена 2-аминотолуол-5-сульфокислота, *м*-МНТ — *N*-сульфо-*м*-толуидин и 5-сульфаминотолуол-2-сульфокислота; из *п*-МНТ получены *N*-сульфо-*п*-толуидин и 4-сульфаминотолуол-3-сульфокислота.

В течение столетия основным препаративным и промышленным способом получения аминов было восстановление нитросоединений железными стружками в нейтральной среде или в растворе электролита



Протеканию реакции способствует присутствие сильных электролитов, таких как хлориды аммония и железа. Процесс идет на поверхности железа и, несмотря на многостадийность,



приводит к аминам, образующимся с высоким выходом.

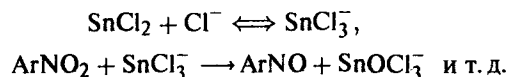
Механизмы реакций восстановления с использованием различных металлов во многом похожи, однако имеются и некоторые отличия.

Широко используется реакция восстановления нитротолуолов оловом или его солями в кислых средах. При низких температурах основными продуктами взаимодействия являются анилины. При восстановлении нитротолуолов оловом или двуххлористым оловом в среде соляной кислоты при нагревании, наряду с соответствующими толуидинами, продуктами реакции являются 3- и 5-хлорпроизводные, которые отсутствуют при использовании железа. Аналогично протекает реакция и в среде HBr .

Подробно изучена кинетика восстановления хлоридом олова (II) в водной соляной кислоте. Его скорость описывается уравнением

$$w = k[\text{ArNO}_2][\text{SnCl}_2][\text{Cl}^-],$$

что соответствует схеме



В 90 % этаноле это уравнение трансформируется в форму

$$w = k[\text{ArNO}_2][\text{SnCl}_2][\text{HCl}]^{0,5},$$

т. к. при малых степенях диссоциации HCl

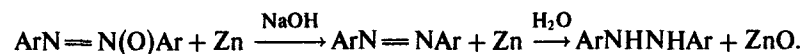
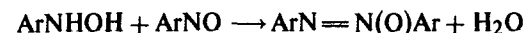
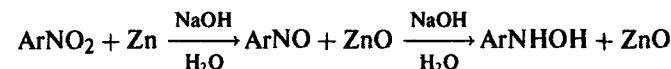
$$[\text{HCl}] = k_p[\text{HCl}]^{0,5}.$$

Определены константы скорости реакции для изомеров МНТ, которые при 30° С составляют в л^{1,5}моль^{-1,5}с⁻¹ для *о*- — 0,2364, *м*- — 0,1166, *п*- — 0,0642. Повышенную скорость реакции для *о*-изомера объясняют атакой SnCl_3^- по атому азота в плоскости, перпендикулярной плоскости нитрогруппы. Атака облегчается при повороте нитрогруппы вокруг $\text{C}-\text{N}$ -связи, т. к. уменьшается делокализация заряда на атоме азота. Повышение кислотности среды при добавлении H_2SO_4 слабо увеличивает скорость процесса [144].

При восстановлении *о*- и *п*-МНТ алюминием в среде разбавленной HCl также образуются соответствующие анилины (выход 70–90 %) [145].

Среди продуктов частичного восстановления нитротолуолов важнейшими являются гидразопроизводные, из которых в результате бензидиновой перегруппировки получают соответствующие толидины. Для получения гидразопроизводных в качестве восстановителя чаще всего используют цинковую пыль в щелочной среде.

Реакция может быть остановлена на промежуточных стадиях. Так, Лукашевич, чьи работы были основополагающими при установлении механизма восстановления нитросоединений в основных и нейтральных средах, показал, что при действии на *о*-МНТ цинка или кадмия в среде водной уксусной кислоты при 10° С образуется 2-толилгидроксиламин. Аналогично протекает реакция с *п*-МНТ при 60° С. При восстановлении *о*-МНТ цинком в среде разбавленной водной NaOH с добавками ПАВ при 110–115° С или при действии Zn в концентрированном водном растворе NaOH был получен $\text{N,N}'$ -ди-*о*-толилгидразин. Схема протекающих реакций представлена ниже:



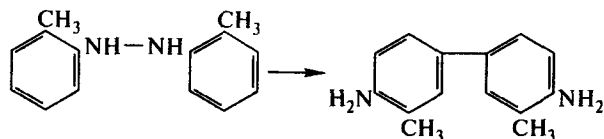
Восстановление изомеров МНТ цинком в бензоле с использованием NaOH приводит одновременно к ряду продуктов последовательного восстановления. Аналогичные результаты получены при действии цинка в водном метаноле в присутствии NH_4Cl .

В недавних исследованиях прослежены элементарные стадии восстановления нитро- до нитрозосоединений:



Подобным образом протекает и восстановление нитрозосоединения, которое является более реакционноспособным, до гидросиламина.

Перегруппировку дитолилгидразина в толидин проводят в кислой среде в условиях, обеспечивающих протонирование обоих атомов азота:



Важнейшим способом получения аминов из нитросоединений является каталитическое восстановление водородом на катализаторах, в качестве которых чаще всего применяют Pt и Ni, а также смешанные катализаторы типа Ni—Cu—Fe.

При использовании скелетного никелевого катализатора, на котором хорошо сорбируются нитросоединения, увеличение числа акцепторных заместителей в молекуле ароматического нитросоединения приводит к уменьшению скорости восстановления, т.к. AgNO_2 мешает активации водорода. На платине наблюдается обратная картина. Обнаружено ускоряющее влияние H_2PtCl_6 на гидрирование *o*-МНТ на никеле Реня в спирте.

Смещение потенциала катализатора (никель на бентонитовой глине) относительно насыщенного каломельного электрода при восстановлении пропорционально σ -константам Гаммета, и наблюдается пропорциональность между смещением потенциала в процессе поглощения водорода и скоростью химической реакции (для 1,3-динитробензола $E = 140$ мВ, скорость поглощения водорода 11,8 мл/мин, для *n*-МНТ — 75 мВ и 8,5 мл/мин) [146], однако такие закономерности обнаружены не во всех исследованиях. Показано также, что скорость реакции увеличивается с ростом эффективного отрицательного заряда на нитрогруппе, а эффективная энергия активации линейно зависит от энергии НСМО нитросоединения.

Реакцию, как правило, проводят при умеренных температурах в жидкой фазе (вода, водно-спиртовые смеси, спирты, хлороформ и др.). Так, гидрирование *o*-, *m*- и *n*-МНТ в среде изопропанола при 25–60°С и $P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа в присутствии палладий-содержащего политриметилломеламина приводит с количественным выходом к соответствующим толуидинам; $k_{\text{эф}}^{298}$ (л/моль Pd/C) равны соответственно 24 ± 1 , 19 ± 1 , 7 ± 1 , а энергии активации 51 ± 5 , 57 ± 5 и 129 ± 28 кДж/моль. Аналогичное исследование для *m*- и *n*-нитротолуолов было проведено при использовании в качестве катализатора платиновой черни [147]. Процессы каталитического гидрирования могут сопровождаться вторичными реакциями. Например, при гидрировании *o*-МНТ (катализатор — Pd) в среде водной серной кислоты наряду с *o*-толуидином образуется 2-амино-5-гидрокситолуол, а в среде HCl (125°С, 1,5–2 МПа) — 2-амино-

5-хлортолуол. При гидрировании в среде метанольного раствора серной кислоты (катализатор — Pt/C) наряду с *o*-толуидином были получены 3- и 5-метокси-2-аминотолуолы [148].

Восстановление галогензамещенных нитротолуолов следует проводить в присутствии Pt или Pd, чтобы исключить реакцию дегалогенирования.

Каталитическое гидрирование водородом можно остановить на промежуточных стадиях. Гидрирование *o*-МНТ в среде спирта с Pd-катализатором при температуре 30–150°С в присутствии оснований приводит к образованию гидразотолуола. Реакцию ведут с отгонкой азеотропа изо-пропанол-вода.

Аналогично получают *o*-гидразотолуол с выходом более 80% в присутствии гидроксида натрия и хинона. Реакцию проводят при 60°С и давлении 0,4 МПа в среде спирта или в двухфазной системе: спирт + ТГФ и водный раствор щелочи. Присутствие гидроксида способствует ускорению и селективности реакции, а хинон ингибирует дальнейшее восстановление; на процесс сильное влияние оказывает диэлектрическая постоянная растворителя. На 27 г *o*-нитротолуола брали 17,5 г 50%-ного раствора NaOH, 0,8 г 1,3-дихлор-1,4-нафтохинона, 60 мл ТГФ и 40 мл спирта. Т.пл. гидразотолуола — 158–159°С [149].

При восстановлении нитросоединений водородом с катализаторами Pt/C или Pd/S/Se/C в среде метилморфолина при 28–30°С процесс останавливается на стадии гидросиламина (при восстановлении *o*-нитротолуола содержание *o*-толилгидросиламина в продукте реакции достигает 96%). В качестве растворителя используют и метилпиперидин [150].

Подробно изучалось электрохимическое восстановление нитротолуолов. Процесс осуществляли преимущественно в водных и спиртовых средах в присутствии щелочей и солей щелочных металлов. В зависимости от условий он завершается на стадии получения азо-, азокси- и гидразопроизводных. В то же время электрохимическое восстановление *n*-нитротолуола в кислых средах приводит к *n*-толуидину, а в системе соляная кислота—формальдегид к *N,N*-диметилтолуидину.

Расчеты, проведенные методом НМО, позволили обнаружить линейную зависимость между полярографическим потенциалом восстановления нитросоединений и энергией электронной связи вакантных МО в нитро- и нитрозосоединениях, а также выявить влияние pH (в интервале от 0,5 до 9,2) на эту величину [151].

Как и каталитическое восстановление, электрохимическое может сопровождаться образованием побочных продуктов. При восстановлении *o*-МНТ в среде 30% H_2SO_4 с добавлением CuSO_4 образуется 2-амино-5-гидрокситолуол; в тех же условиях из *m*-МНТ был получен 5-амино-2-гидрокситолуол.

В последние годы много внимания уделяется использованию для восстановления нитросоединений оксида углерода (II) и его комплексов. Так,

в качестве восстановителя для МНТ использовали пентакарбонил железа (взятый в избытке 1,4 моля/моль) в горячем дибутиловом эфире. Полученные продукты представлены в табл. 2.26. Как видно из результатов, приведенных в таблице, основными продуктами реакции являются азопроизводные.

Таблица 2.26. Продукты восстановления изомеров МНТ пентакарбонилем железа

Изомер	Продукт реакции	Выход, %	Температура плавления (кипения), °С
о-МНТ	2,2'-диметилазобензол	67	55–56
	о-толуидин	13	196–198
м-МНТ	3,3'-диметилазобензол	48	52,5–53,5
	м-толуидин	6	199–201
п-МНТ	4,4'-диметилазобензол	67	142–144

Удобным препаративным способом получения толуидинов является восстановление МНТ гидразином или фенилгидразином. Процесс ведут при повышенных температурах (о-МНТ с гидразингидратом при 130°С в запаянных ампулах) или при катализе палладием в кипящем метаноле в присутствии КОН. В качестве катализатора этой реакции могут быть использованы также комплексные соли никеля, если процесс вести в кипящем тетрагидрофуране [152]. м-Толуидин получен с высоким выходом при кипячении м-МНТ с гидразингидратом в диэтиленгликоле.

Опубликован ряд японских работ по восстановлению ArNO_2 гидразингидратом в присутствии FeCl_3 и активированного угля. При взаимодействии п-МНТ с гидразином, взятым в количестве ~1,5 моля на моль нитросоединения (одновременно используется 0,1 ч. (мол.) активированного угля и 0,005 ч. (мол.) FeCl_3 на 1 ч. (мол.) нитросоединения), в среде кипящего метанола получают п-толуидин с выходом 98–99,5% [153].

При восстановлении о-МНТ гидразингидратом в спиртовом растворе щелочи с катализатором рутением продуктом реакции является 2,2'-диметилгидразобензол. При проведении этой реакции в растворе этилата натрия без катализатора получена смесь толуидина и 2,2'-диметилазоксибензола.

Несомненный интерес представляет реакция восстановления нитросоединений вторичными спиртами. Опубликована работа, в которой восстановление нитротолуолов проводили циклогексанолом в присутствии $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ и CH_3COOK . Выход м- и п-толуидинов количественный; одновременно образуется 3 моля циклогексанона [154].

Азоксипроизводные являются основным продуктом восстановления нитротолуолов натрийборгидридом в щелочном водно-спиртовом растворе. В качестве катализатора в этой реакции использовали натрийфенилтеллурат [155].

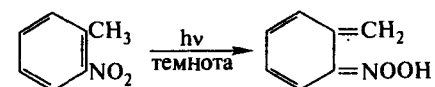
Значительное число работ посвящено восстановлению нитротолуолов амальгамами металлов (магний, натрий) до азо-, азокси и гидразосоединений.

Реакции восстановления нитрогруппы могут сопровождаться окислением метильной. Так, действием на п-МНТ полисульфидов натрия в щелочном водно-спиртовом растворе получают с выходом 50% п-аминобензальдегид.

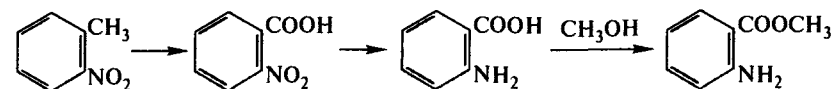
2.6.4. Специфические реакции орто-нитротолуола

Расположение в о-МНТ метильной и нитрогруппы у соседних углеродных атомов привело к двум типам реакций, нехарактерным для других изомеров МНТ. Речь идет о внутримолекулярных окислительно-восстановительных процессах, протекающих под действием физических или химических факторов, а также о многочисленных реакциях циклизации, в которых принимают участие эти заместители.

Внутримолекулярные превращения о-МНТ обусловлены близостью расположения атомов кислорода нитрогруппы и водорода метильной группы. Так, под действием электронного удара (при масс-спектрометрии) о-МНТ отщепляет OH^- -ион, в то время как м- и п-МНТ — ион NO_2^- . о-МНТ проявляет фотохромизм за счет внутримолекулярного перемещения атома водорода, в результате которого появляется яркое окрашивание. Под действием облучения происходит и водородный обмен по метильной группе:

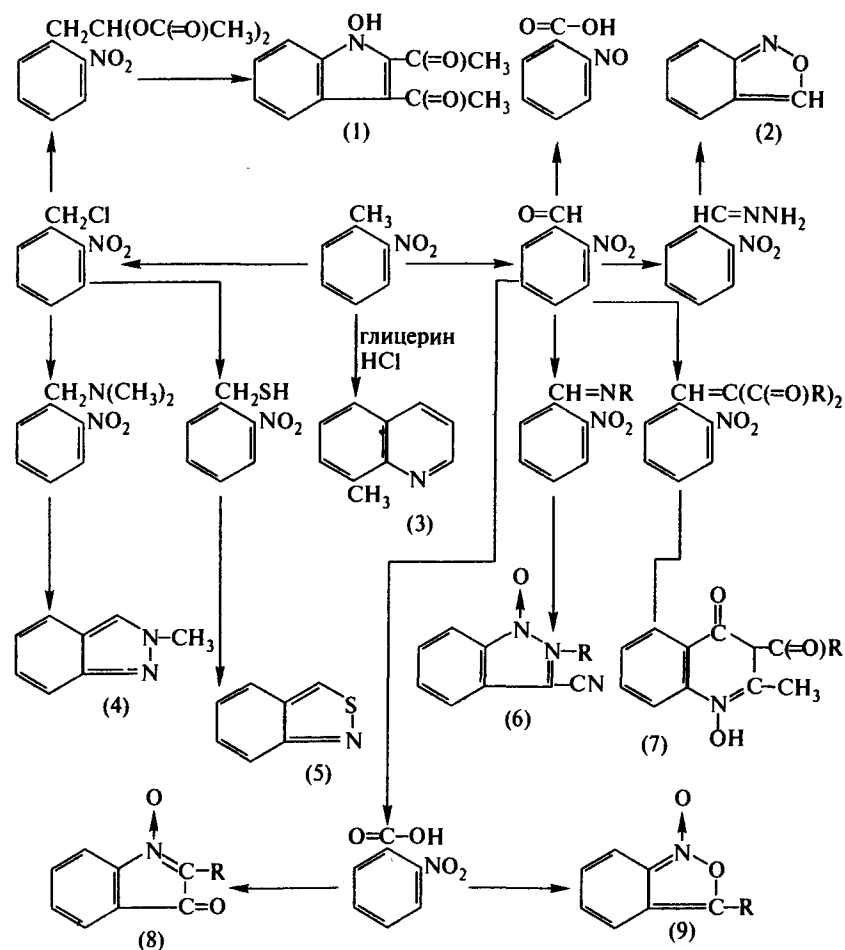


Широко известны реакции получения антралиновой кислоты и ее производных из замещенных о-нитротолуолов. Уже в конце прошлого века сообщалось о ее образовании в смеси со многими другими соединениями, при нагревании о-МНТ со щелочью при 200°С, при его взаимодействии с раскаленным электрическим проводом и др. Однако выходы были очень низкими, и эфиры антралиновой кислоты, используемые в производстве анестезирующих средств, красителей и чернил, получали по схеме:



Недавно предложено осуществлять синтез метилантралилата в одну стадию при пропускании паров раствора о-МНТ в метаноле через трубку, содержащую стружку Усого при 600°С в атмосфере азота. Время процесса 7–8 с, выход метилантралилата 21%; при снижении температуры до 500°С выход уменьшается до 19%. Если вместо метанола в качестве среды использовать бензол или циклогексан, основным продуктом реакции становится анилин, выход которого достигает 57% [156].

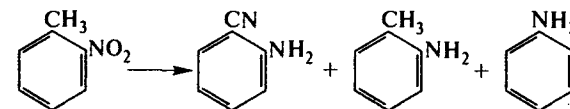
o-Нитротолуол открывает широкие возможности для получения гетероциклических соединений различных классов. Частично эти направления представлены схемой



из которой видно, что из *o*-нитротолуола могут быть легко получены производные индола (1), индоксила (2), хинолина (3), индазола (4), бензотриазола (5), бензоксазола (9) и их N-окисленные замещенные. Наличие в *o*-МНТ различных заместителей, как правило, не препятствует протеканию этих реакций.

В дополнение к вышеприведенной схеме можно указать на синтез бензакридона из нафталина и *o*-нитробензальдегида в присутствии полифосфорной кислоты при 90° С (24 ч).

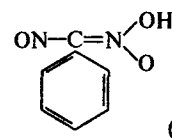
Необычно протекает и реакция *o*-нитротолуола с аммиаком в присутствии полиметаллического катализатора (Si-Mo-V-Bi):



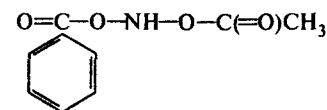
2.6.5. Химические свойства фенилнитрометана

α -МНТ обладает кислотными свойствами: в водных растворах аммиака выпадает его аммонийная соль, хотя в безводных средах реакция не идет и окраска раствора не изменяется. Со щелочами он также образует соли, из которых нитросоединение регенерируется при пропускании CO₂ или подкислении HCl.

Для α -МНТ характерны практически все реакции, свойственные алифатическим нитросоединениям. При электрохимическом восстановлении или действии олова в кислой среде образуется бензиламин; при восстановлении амальгамой натрия или цинковой пылью в щелочной среде — бензальдоксим. Кипячение α -МНТ с соляной кислотой при 150° С приводит к бензойной кислоте и соли гидроксиламина. При действии на фенилнитрометан азотистой кислоты образуется бензнитроловая кислота (1), а ацетилхлорида — ацетат бензгидроксамовой кислоты (2).



(1)



(2)

При взаимодействии с диметилсульфатом образуется О-метилвый эфир ациформы. Он же получен при реакции с диазотетаном. Свежеперегнаный α -МНТ реагирует с формальдегидом в водном диоксане в присутствии триэтиламина, давая 2-нитро-2-фенил-пропандиол-(1,3), при взаимодействии с 3 молями формальдегида и 2 молями метиламина образуется 5-нитро-1,3-диметил-5-фенил-гексагидропиримидин.

Натриевая соль фенилнитрометана при действии иода в разбавленном спирте при 0° С дает 1,2-динитро-1,2-дифенилэтан. При более высоких температурах смесь, содержащая это соединение, при обработке щелочью образует 3,4,5-трифенилизоксазол. Последнее соединение было получено и при реакции α -МНТ с стильбеном в среде 58 % щелочи.

При нитровании α -МНТ концентрированной азотной кислотой на холоду образуется α ,3-динитротолуол, а при нагревании — α ,3,5-тринитротолуол, количество 2- и 4-замещенных очень мало.

При обработке α -МНТ смесью бензонитрила, нитрита натрия, мочевины и ДМСО образуется дифенилфуроксан [157]. При взаимодействии

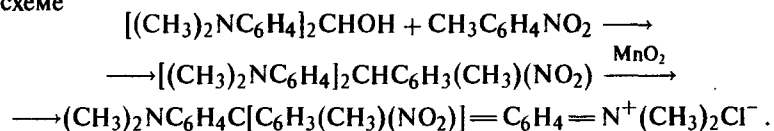
солей с фенилацетиленом в присутствии BF_3 в эфире образуется 3,5-дифенилизоксазол. При взаимодействии с избытком изопропил-магний-бромид в эфире с последующей обработкой водным раствором NH_4Cl был получен N-бензил-N-изопропилгидроксиламин.

2.7. Основные пути использования мононитротолуолов

Большая часть мононитротолуолов используется в производстве ТДИ и тротила. Смеси изомеров МНТ находят ограниченное применение в качестве растворителей. Индивидуальные изомеры используются в производстве красителей, флюоресцентных отбеливателей, компонентов моющих и лекарственных веществ и других соединений. Имеются сообщения об использовании *о*-МНТ для разделения смесей близко кипящих спиртов. Сведения о выпуске отдельных изомеров в различных странах практически отсутствуют. Известно, что еще в 1930 г. объем их производства в США превысил 3 тыс. т. В 1988 г. в Индии было произведено фирмой «НОС» 4500 т этих продуктов (при наличии мощностей — 6 200 т/год), в том числе ~1 900 т *п*-МНТ, ~2 500 т *о*-МНТ, 160 т *м*-МНТ. Потребность в *п*-МНТ превышает его выпуск, примерно 90 % расходуется при получении красителей и 9 % — лекарственных веществ. Иное положение с *о*-МНТ; лишь 70 % расходуется в производстве красителей, а остальная часть направляется на изготовление ТНТ, что экономически нецелесообразно. В производстве красителей расходуется практически весь *м*-МНТ. Предполагается рост потребностей в изомерах МНТ в Индии до 7 000 т к 2000 г. [158].

На основе изомеров МНТ в США в 1959 г. было изготовлено ~700 т 4-амино-3-нитротолуола, ~450 т 5-амино-2-хлортолуол-4-сульфокислоты, ~250 т *о*-аминоазотолуола, ~200 т 2-амино-4-хлортолуола, 114 т антралиновой кислоты и т. д.

Хотя в большинстве случаев при синтезе красителей используют продукты восстановления нитротолуолов (соответствующие толуидины), известны примеры непосредственного применения МНТ в их производстве. В частности, синтез красителя «Основного бирюзового» осуществляют по схеме



Относительно широкое применение имеют и продукты окисления МНТ. *п*-Нитробензойная кислота используется в синтезе высокопрочных волокон и в фармацевтической промышленности. Ее получают в аппарате колонного типа, работающем в режиме идеального вытеснения. В нижнюю часть колонны при температуре 180° С подают расплав *п*-МНТ

и 35 % водный раствор HNO_3 (массовое отношение 1 : 6). За счет теплоты реакции в колонне поддерживается температура 200° С при 2 МПа. Конверсия *п*-МНТ — 99 %, содержание основного вещества в продукте реакции — 99,8 %.

Базой для получения широкой гаммы химикатов, преимущественно лекарственных веществ и красителей, являются аминобензойные кислоты. В США в 1959 г. на основе *п*-аминобензойной кислоты (ПАБК) было выпущено около 200 т лекарственных препаратов, таких как анестезин (этиловый эфир ПАБК), новокаин (β -диэтиламиноэтиловый эфир ПАБК) и ряд других.

Большой набор препаратов выпускается на основе антралиновой кислоты, но объем ее производства невелик (сотни тонн в год).

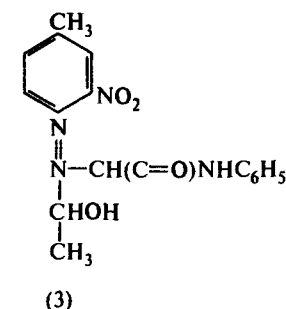
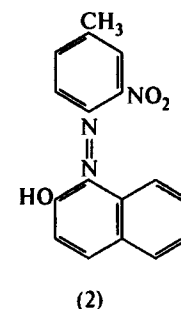
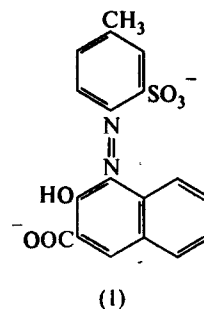
2.7.1. Использование продуктов восстановления мононитротолуолов

Широкое применение находят толуидины, синтезируемые восстановлением нитротолуолов. На их основе получено большое количество красителей: только в «Color Index» введено более 90 красителей на базе *о*- и *п*-МНТ. Объем производства толуидинов в США уже в 30-е гг. превышал 2 000 т/год. В настоящее время выпуск красителей, сырьем для которых являются толуидины, достаточно велик.

На основе *п*-МНТ получен «Пигмент красный 57» (1), который выпускается в ряде стран Западной Европы. Его производство в США в середине 70-х гг. достигало 450 т/год.

Кальциевые соли (1) используются в типографских красках и ряде других продуктов.

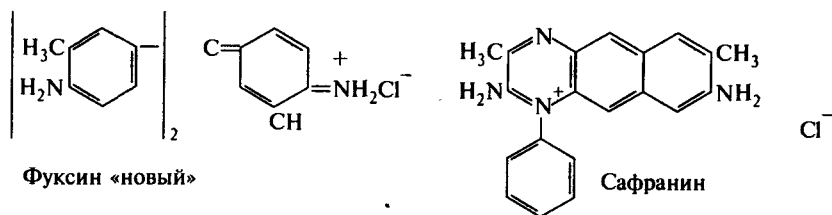
Близок к нему по строению «Пигмент красный 48», получаемый из 4-амино-3-хлортолуол-5-сульфокислоты. Его производство в США составляло ~1 200 т/год. Изомерный ему «Пигмент красный 52» (из 5-амино-2-хлортолуол-4-сульфокислоты) также производится в США в значительном количестве (~450 т/год) в виде рубинового кальциевого и гранатового марганцевого таперов. Все они используются в производстве типографских красок, для окрашивания полимеров и других целей.



Основой для большой группы пигментов является *м*-нитро-*п*-толуидин. Широкое применение находит «Пигмент алый» (2), на базе которого создан ряд товарных марок от желто-алого до синевато-красного цвета. Он применяется при получении масляных и эмульсионных красок. В последние годы его выпуск заметно снижался. При замене в нем остатка нафта на 4-метил-3-окси-1-фенилпиразол получают «Пигмент оранжевый 6».

Среди наиболее известных красителей этой группы находится и «Толуидиновый желтый» (3).

Ряд красителей создан на основе *о*-толуидина [159]. К их числу относятся Фуксин «новый» и Сафранин:



2-амино-5-Хлортолуол используется в качестве диазосоставляющей при получении «Пигмента желтого 25».

В течение 100 лет в промышленности восстановление нитросоединений, включая изомеры МНТ, проводили преимущественно чугунами стружками (ковкий чугун и сталь непригодны), как правило, в слабо кислой среде. Этот метод, носящий имя Бешана, включает стадии подготовки чугунной стружки, восстановления, выделения продукта реакции и удаления железного шлама. Восстановление осуществлялось в периодическом и непрерывном режимах. В периодическом процессе использовали крупногабаритные чугунные или стальные реакторы с кислотоупорной футеровкой, снабженные мощными тихоходными мешалками. В реактор первоначально помещают воду, часть чугунной стружки и электролит, например, NH_4Cl , ускоряющий процессы взаимодействия железа с нитросоединениями. Содержимое аппарата доводят до кипения и затем начинают слив нитротолуола. Реакция сопровождается выделением тепла, достаточным для поддержания режима кипения. Выделение аминов осуществляют либо методом отгонки с водяным паром, либо ректификацией в вакууме, либо фильтрованием реакционной смеси на фильтрах-прессах с последующим разделением водного и органического слоев. Последний метод является наиболее экономичным, но связан со значительными техническими трудностями при отжиме.

Непрерывный процесс восстановления, осуществляемый в аналогичных реакторах, подробно рассмотрен применительно к производству анилина [160]. Он отличается порядком и местом подачи компонентов (под слой чугунной стружки) и позволяет использовать часть теплоты реакции для выделения соответствующего анилина.

Оба варианта процесса так же, как и восстановление сульфидами, начиная с 60-х гг. начали вытесняться методом каталитического восстановления водородом. Причиной этого являются не столько экономические и технологические соображения (уменьшаются на 30–40 % капитальные затраты и ~ на 10 % себестоимость), сколько вопросы охраны природы. В процессах восстановления, о которых речь шла выше, образуется большое количество сточных вод, подлежащих очистке, и шлама, который необходимо утилизировать.

Различают 2 группы процессов: парофазное и жидкофазное восстановление.

В парофазном процессе в качестве катализатора используют медь, его ведут при большом избытке водорода (до 50 молей на одну восстанавливаемую нитрогруппу) при температуре до 350°C . Подаваемое нитросоединение испаряется в потоке горячего водорода и проходит через контактный аппарат, где происходит восстановление. Толуидин конденсируют в теплообменнике, а водород возвращается на повторное использование. Предусмотрена частичная рекуперация тепла продуктов реакции — она используется для подогрева исходного сырья. Съем тепла в контактном аппарате осуществляется газовым потоком или теплоносителем, поступающим в межтрубное пространство трубчатого реактора. Существует процесс парофазного восстановления с использованием подвижного слоя катализатора — медь на силикателе.

Однако чаще восстановление нитротолуолов ведут в жидкой фазе. В этом процессе через реакционную массу, находящуюся в контакте с твердым катализатором, барботируют водород. В процессе используют избыток водорода, который обеспечивает дополнительное перемешивание реакционной массы. Восстановление проводят в среде растворителя (типа спиртов) или в водной эмульсии. Подробно эти вопросы рассмотрены в 3 главе.

Некоторые требования к качеству 2-аминотолуола (ГОСТ 10205–73) представлены в табл. 2.27.

Таблица 2.27. Требования к качеству 2-аминотолуола

Показатель	Величина
Внешний вид	Прозрачная маслянистая светло-желтая жидкость, окрашивающаяся при хранении до красновато-коричневого цвета
Массовая доля*, %	
2-аминотолуола	не менее 99,3
3-аминотолуола	не более 0,3
4-аминотолуола	не более 0,05
2-нитротолуола	не более 0,1
анилина	не более 0,1
Растворимость в соляной кислоте	прозрачный раствор

* Определяется методом газо-жидкостной хроматографии с внутренним эталоном — 1,2-дихлорбензолом

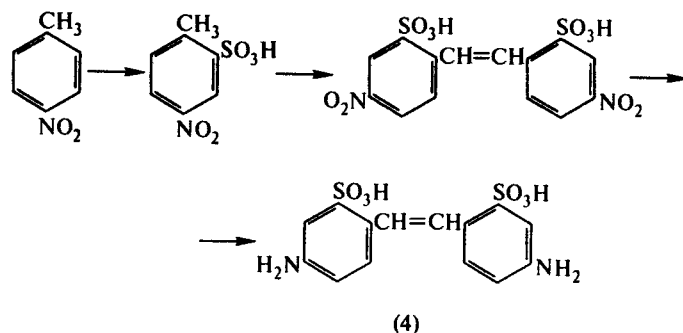
Из *o*-МНТ получают толидин, используемый при синтезе прямых азокрасителей и при фотометрическом определении хлора и меди (II), объем его производства достигает 5 тыс. т/год.

При его получении в качестве промежуточного продукта образуется гидразотолуол. В связи с ограниченным объемом выпуска последнего процесс осуществлен в периодическом варианте, восстановление ведут цинковой пылью. Особенностью процесса является разделение его на 2 стадии: на первом этапе в концентрированном растворе щелочи (~50 %) получают азокситолуол (на 1 моль нитротолуола подают примерно 1,5 моль цинковой пыли). На втором этапе для снижения концентрации щелочи подают дополнительно воду и при более низкой температуре дозируют цинковую пыль в количестве ~1 моль на моль нитросоединения.

Для получения толидина используют также каталитическое восстановление водородом. При оптимальных условиях в среде тетрагидрофурана выход целевого продукта с т. пл. 158–159° С достигает 90 %, а содержание *o*-толидина очень мало [149].

2.7.2. Использование нитротолуолов в производстве замещенных стильбенов

Одним из крупных потребителей *n*-МНТ является производство флуоресцентных оптических отбеливателей (ОО), впервые полученных в Германии в начале 30-х гг. Общий объем выпуска ОО в 1970 г. составил ~35 тыс. т и основная часть (более 80 %) является производными стильбена. Выпускается большая группа ОО на основе моно- и дизамещенных стильбенов, важнейшим из которых является диаминостильбендисульфокислота (ДАСДСК) (4), на базе которой создан ряд ОО для бумаги, тканей на основе целлюлозы и полиамидов (капрон, нейлон, перлон и др.). ОО поглощают часть ультрафиолетовых лучей и излучают в голубой части видимой области спектра, что позволяет устранить желтизну, присущую бумаге или ткани, которую подвергают обработке. ОО вводят

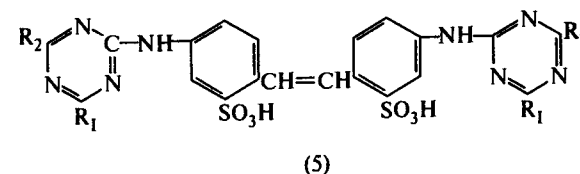


также в состав ряда детергентов, в составы для аппретирования тканей и других целей.

По опубликованным данным, потребление ДАСДСК в США в 1977 г. превысило 5 тыс. т.

Химическая схема синтеза ДАСДСК представлена выше.

Для получения ОО ДАСДСК вводят в реакцию с цианурхлоридом. При этом образуется бис (дихлортриазиниламино)-стильбендисульфокислота. Атомы хлора в полученном соединении могут заменяться последовательно на аминные или эфирные группы при действии алифатических и ароматических аминов и спиртов, таких как анилин, сульфаниловая кислота, морфолин, диэтаноламин, метанол и другие. ОО имеют общую формулу (5).



Полученные соединения в зависимости от природы радикалов R_1 и R_2 обладают различной эффективностью, прочностью и устойчивостью к действию хлорирующих агентов. Среди наиболее известных соединений этого класса находятся препарат FBA28 (R_1 — NHC_6H_5 , R_2 — $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$), производство которого в США в 1977 г. превысило 500 т/год, и отбеливатель «Белофор КД-2» — динатриевая соль 4,4'-бис (2''-анилино-4''-морфолино-1'',3'',5''-триазино) стильбен-2,2'-дисульфокислоты. Общее число используемых в мире соединений этой группы превышает пятьдесят.

В нашей стране используются:

Белофор КЦБ

(5), $R_1 = R_2 = \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;

Белофор ОЦД

(5), $R_1 = \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $R_2 = \text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$;

Белофор СБВ

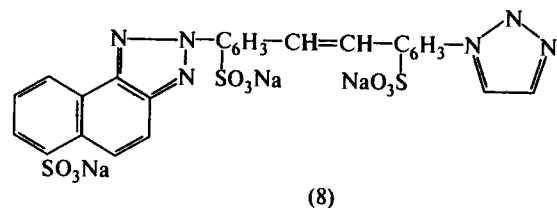
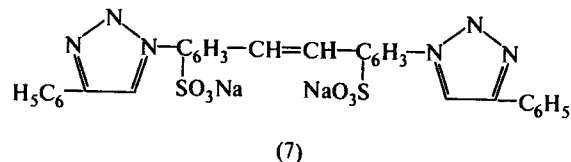
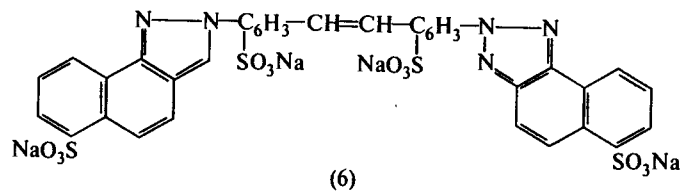
(5), $R_1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, $R_2 = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$.

Синтез 4-нитротолуол-2-сульфокислоты проводят, приливая к раствору *n*-МНТ в 100 % H_2SO_4 олеум при температуре 50° С с последующей выдержкой при температуре 60° С. Суммарный расход серного компонента составляет 3 массовых части 15–25 % олеума на 1 массовую часть *n*-МНТ. По окончании реакции сульфомассу разбавляют водой так, чтобы образовался 40 % раствор серной кислоты, в которой 4-нитро-2-сульфотолуол практически нерастворим. Для получения последнего предложено использовать также газовую смесь, содержащую 50 % (объемных) SO_3 и 50 % инертного газа [161].

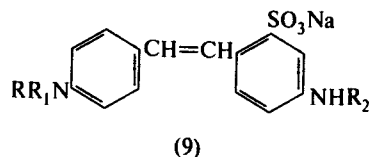
Его окисление проводят кислородом воздуха в щелочной среде в присутствии поверхностно-активных веществ и катализаторов (солей кобальта или марганца) при температуре около 60° С. Процесс является длительным (более 10 ч), выход на стадии окисления около 70 %.

В СССР выпускают динитrostильбендисульфокислоту по ТУ 6-14-357-69. Она представляет собой пасту от желтого до желтозеленого цвета и используется в производстве красителя «Алого светопрочного». Выделяют ДАСДСК в форме динатриевой соли [162].

К той же группе ОО, полученных на основе ДАСДСК, относятся устойчивые к хлору отбеливатели Бланкофор G (6-8), включающие триазольные фрагменты

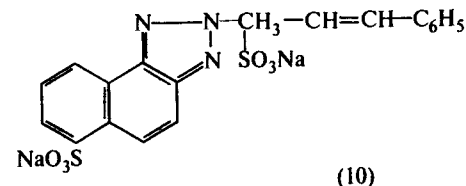


Имеется большое число новых соединений, отличающихся от производных ДАСДСК тем, что сульфогруппа присутствует только в одном из фенильных ядер стильбена, общей формулы (9), где, например,



R — водород, R₁ — анилин, R₂ — морфолин [163]. К числу последних относится «Флуоресцентный отбеливающий агент 46» (10), обладающий

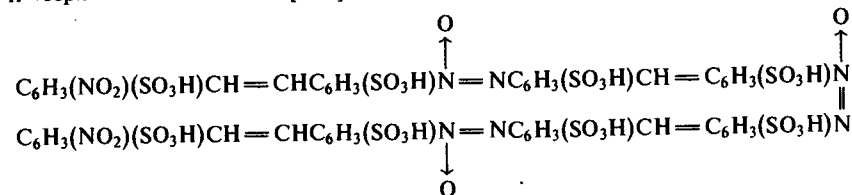
высокой устойчивостью к действию гипохлорита натрия и хорошим сродством к хлопку и полиамамидам из щелочных моющих растворов,



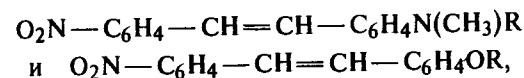
который получают из 4-нитротолуол-2-сульфокислоты через стадию конденсации с бензальдегидом.

ДАСДСК используется также при получении красителей «Прямого алого светопрочного»

$[C_6H_3(OCH_3)(SO_3H) - N = NC_6H_2(CH_3)(OCH_3) - N = NC_6H_3(SO_3H)CH]_2 =$
и «Прямого желтого К» [159]



На основе нитrostильбенов разрабатываются и соединения с необычными оптическими свойствами. Они имеют общую формулу типа



где R — длинный алкильный радикал или остаток масляной кислоты и ее эфиров [164].

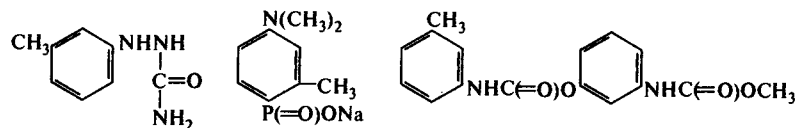
2.7.3. Химические товары на основе м-МНТ

Несмотря на свою относительно малую доступность, м-МНТ используют для получения широкого круга препаратов различного назначения. Во-первых, многочисленные исследования по изучению биологической активности производных толуола, бензальдегида и бензойной кислоты показали, что, как правило, наиболее эффективными являются метазамещенные. Так, среди производных бензойных кислот, являющихся репеллентами для защиты от кровососущих насекомых, наиболее эффективны м-производные, а среди последних активность падает в ряду $NH_2 > CH_3 > NO_2$ [165].

Объем производства м-МНТ невелик. В США в конце 70-х гг. он составлял всего ~500 т/год, в Индии в 1984 г. — 200 т/год [166]; импорт м-МНТ в Великобританию в 1980 г. составил 250 т. Поэтому

m-производные толуола, бензальдегида и бензойной кислоты получают не только из *m*-нитротолуола: *m*-толуидин — взаимодействием крезола с аммиаком, а *m*-нитробензойную кислоту нитрованием бензойной кислоты. Основную группу продуктов на основе *m*-МНТ, используемых в настоящее время, составляют биологически-активные вещества и красители на основе *m*-толуидина и *m*-трифторметилнитробензола.

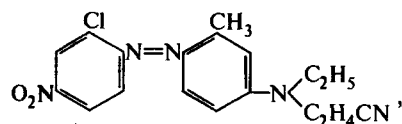
Среди важнейших продуктов на основе *m*-толуидина следует отметить 3-толилсемикарбазид — анальгетик и противотуберкулезный препарат, ветеринарный препарат «Толдимфос» (11), гербициды ряда «Бетанала» (12), используемые для уничтожения сорняков в посевах сахарной свеклы, клубники и других культурных растений.



(11)

(12)

На основе *m*-толуидина с использованием реакций этилирования, гидроксйэтилирования, цианэтилирования или бензилирования по аминогруппе получен ряд красно-фиолетовых дисперсных азокрасителей для полиэфирных волокон, типичным представителем которых является (13),



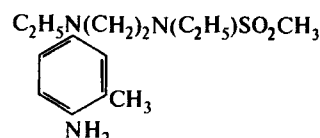
(13)

объем производства которого в США в 1977 г. составил ~70 т.

Среди соединений, получаемых из *m*-нитротолуола, значительный интерес в качестве полупродуктов синтеза реагентов для цветной фотографии представляют метилфенилендиамин. Производные 1,4-толуилендиамина применяются при изготовлении проявителей для цветной фотографии общей формулы (14) и (15).



(14)

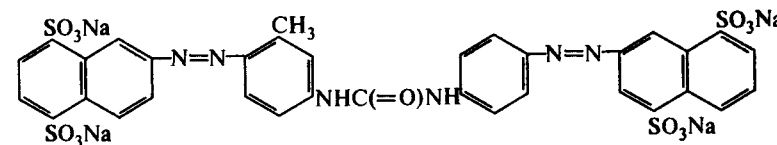


(15)

где А — NH(CO)CH₃, — OC₆H₄SO₃H, — SO₃H; n — 2–10.

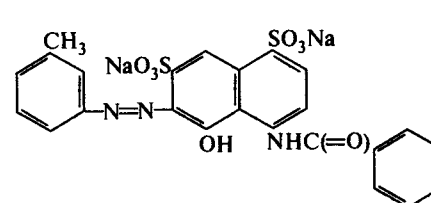
Одним из способов получения N,N-диалкил-пара-фенилендиамин, содержащих в ядре метильную группу, является реакция N,N-диалкил толуидинов с солями диазония и последующим расщеплением N—N-связи при восстановлении [167].

Большое количество красителей создано на основе *m*-толуидина и соединений нафталинового и антраценового рядов. К их числу относятся «Прямой желтый» (16), используемый для крашения хлопка, вискозы и бумаги.

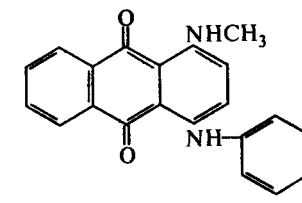


(16)

«Кислотный красный 108» (17) для шерсти и шелка, «Растворимый синий 63» (18) для углеводов, масел, жиров и пластмасс.

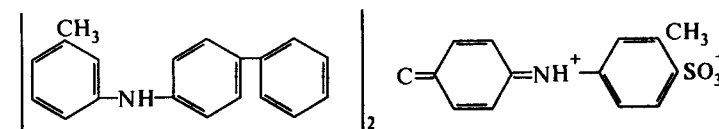


(17)



(18)

Кроме них представляет интерес и «Пигмент синий 56» (19) для типографских красок.

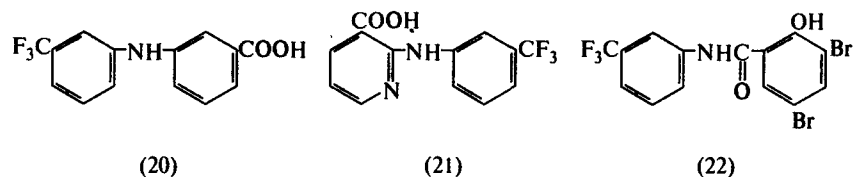


(19)

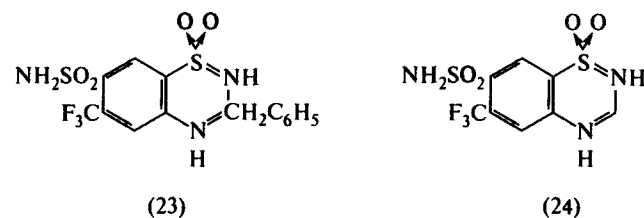
Из других направлений использования *m*-толуидина следует отметить возможность создания на его основе антиоксидантов (например, для повышения стабильности турбинного масла используют добавки N-(*n*-метоксибензил)-*m*-толуидина), применение в производстве полиуретановых пен и т. д.

Ряд химикатов создан на базе *m*-нитробензальдегида и *m*-нитробензойной кислоты. Сам нитробензальдегид находит ограниченное применение в производстве красителей: имеется ряд азокрасителей для хлопка, полученных диазотированием *p*-аминобензальдегида и их последующей конденсацией с сульфокислотами нафталинового ряда. На основе аминобензойной кислоты получен ряд соединений класса мочевины. Электрохимическим восстановлением *m*-нитробензойной кислоты получают *m*-аминосалициловую кислоту, которую используют при производстве светочувствительной бумаги и ряда азо- и сернистых красителей. 2,4,6-Трийод-*m*-аминобензойная кислота используется как контрастное вещество при рентгенографии, для той же цели в СССР использовался «Йопагност» — α -(3-амино-2,4,6-трийодбензил)-масляная кислота.

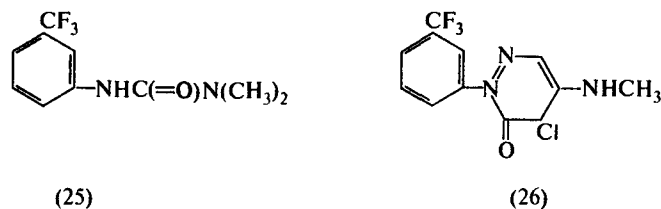
Большая группа препаратов получена на основе *m*-нитро- α,α,α -трифтортолуола. К их числу относятся противовоспалительные средства: (20, 21), антисептик (22). Этот же исходный продукт используется при получении ряда транквилизаторов, общим промежуточным продуктом при получении которых является 2-трифторметил-фенотиазин.



Для снижения кровяного давления предложены препараты (23) и (24).



На основе трифторнитротолуола создан ряд гербицидов, важнейшими из которых являются (25), выпускавшийся в СССР под названием «Которан», и (26).



Ограниченное применение находят МНТ в качестве компонентов ВВ. Так, МНТ в смеси с KClO_4 (80 %) и касторовым маслом (5 %) использовался в качестве ВВ в японской армии. Он входил в некоторые безопасные промышленные ВВ, отличающиеся пониженной воспламеняемостью горючих паров. Имеется ряд патентов по применению МНТ в производстве смесевых металлсодержащих ВВ, в огнепроводных шнурах и пиротехнических составах.

Недавно предложено использовать МНТ в динамитах совместно с нитроглицерином или нитроглицерин-нитроглицерольными смесями и раствором нитрата кальция [168].

Значительный интерес представляет возможность использования *o*-МНТ наряду с бензонитрилом в качестве растворителя при поликонденсации ароматических полиамидов-полиимидов. Реакция между ароматическими трикарбоновыми кислотами и ароматическими диаминами проводится при 80–200° С, причем исходные продукты хорошо растворимы в *o*-МНТ, а продукт реакции выпадает из раствора практически полностью [169].

Глава 3. Динитротолуолы

Прямое нитрование толуола или изомеров моонитротолуола приводит к образованию смеси динитротолуолов (ДНТ). Хотя известно шесть изомеров: 2,4-, 2,6-, 2,3-, 2,5-, 3,4- и 3,5- ДНТ, лишь первые два из них находят практическое применение в виде индивидуальных соединений. Эти изомеры, а также их технические смеси широко используются в производстве толуиленидиизоцианатов, являются промежуточными продуктами при синтезе тринитротолуола и находят применение в качестве компонентов взрывчатых веществ и порохов. В ограниченном масштабе 2,4-ДНТ используется в производстве красителей и биологически-активных препаратов; в небольших количествах для этих целей может применяться и 2,6-ДНТ.

2,4-ДНТ описан впервые Ф. Бейльштейном и А. Кюльбергом в 1870 г., возможно, что он был получен (но не идентифицирован) тридцатью годами раньше S. Devill; в 1872 г. А. Rosenthal показал, что этот изомер является единственным продуктом нитрования *m*-МНТ. В 1873 г. Бейльштейн и Кюльберг получили 3,4-ДНТ. Лимприхт впервые сообщил о синтезе 2,3-, 2,6- и 3,6-ДНТ. 3,5-ДНТ был синтезирован значительно позднее и в 1894 г. описан Хаузерманом и Грелем.

3.1. Физические свойства изомеров динитротолуола

Все изомеры динитротолуола являются твердыми кристаллическими веществами от белого до светло-желтого цвета. При кристаллизации из петroleйного эфира 2,3-ДНТ дает игольчатые кристаллы; 2,4-ДНТ образует из CS₂ игольчатые кристаллы, а в бензоле моноклинные призмы; 2,5-ДНТ — иглы из спирта и моноклинные кристаллы из бензола; 2,6- и 3,4-изомеры — игольчатые кристаллы; 3,5-ДНТ — ромбические иглы из уксусной кислоты и моноклинные призмы из бензола.

Физические свойства изомеров ДНТ менее изучены, чем МНТ. Сведения о них представлены в табл. 3.1.

Наиболее изученным является 2,4-ДНТ. Упругость паров этого изомера при различных температурах представлена в табл. 3.2.

Термодинамические и теплофизические характеристики изомеров ДНТ представлены в табл. 3.3.

Предпринимаемые до настоящего времени попытки создать удовлетворительный метод расчета энтальпии образования нитропроизводных толуола, учитывающий взаимодействие между заместителями и их связь с ядром, не увенчались успехом [176].

Таблица 3.1. Физические свойства изомеров ДНТ

Свойство	Изомер ДНТ					
	2,3-	2,4-	2,5-	2,6-	3,4-	3,5-
Температура плавления, °C	59,5	71	50,5	66	58,3	93
	59,2	70	52,5	65,1	59,3	[3]
	63	71	52,5	65,5	58,5	92 [117]
Температура затвердевания, °C					60	91 [170]
	59,3		50,3	56,4* 65,5	58,3	92,4
Плотность, г/см ³ , при температуре, °C	1,2625	1,521	1,28	1,2833	1,2594	1,2722
	111	15	111	111 1,538	111	
Коэффициент		1,442		1,479		
Температура кипения, °C при 0,1 МПа при 1,3 кПа	319	304	302	290	333	316
	181–183	с разлож.	175–177		166–168	
Дипольный момент <i>D</i> в бензоле в диоксане		3,75	0,94	2,95		4,05 [171]
		4,33	0,58	2,81		4,33
		4,30	0,57	2,85		4,33
Диэлектрическая постоянная в бензоле в диоксане		2,277	2,276	2,274		2,268
		2,214	2,220	2,210		2,202

* Существование нескольких изомерных форм 2,6-динитротолуола было установлено методами рентгеновского анализа еще в 50-х гг. [172], подробное термохимическое изучение этих изомеров было предпринято в последние годы [173]. Было подтверждено образование формы «А», имеющей плотность 1,49 г/см³, т.пл. 56,4°С, которая получается при перекристаллизации из бензола. Форма «В» имеет плотность 1,51 г/см³, температура плавления 66°С. Она была получена неоднократно при перекристаллизации из различных растворителей (спирта, азотной кислоты и др.) и образуется при нагревании «А»-формы в течение 5 ч при 100°С.

Таблица 3.2. Давление паров 2,4 –динитротолуола

Параметр	Величина [174]					
Температура, °C	35	70	100	150	200	250
Давление паров, Па	1,4	11	83	850	5050	22300

Определены зависимости теплоемкости 2,6-ДНТ от температуры (*C_p*, кДж/моль/К) *C_p* = 0,00116*T* – 0,135 для кристаллов и *C* = 0,00154*T* – 0,252 для расплава формы «А», и соответственно 0,00078*T* + 0,0001 для кристаллов и 0,00043*T* + 0,112 для расплава формы «В» [173].

Сведения о изомерах ДНТ, содержащих по крайней мере одну нитрогруппу в боковой цепи, очень скудны; они представлены в табл. 3.4.

Данные по растворимости изомеров ДНТ носят разрозненный и в большинстве случаев качественный характер. Все они хорошо или удовле-

Таблица 3.3. Термодинамические свойства изомеров ДНТ

Характеристика	Изомеры					
	2,3-	2,4-	2,5-	2,6-	3,4-	3,5-
Теплота сгорания Q^0 , кДж/моль	3597	3568	3578	3575 3562,4* 3558,8	3598	3569
Энтальпия образования, кДж/моль	-15,9	-68,1	-34,3	-43,9 -49,7* -53,3	-14,6	-43,5 [18]
Теплота испарения, кДж/моль	63,1	95,7 65,2	61,4	98,2 61,4	65,6	64,8 [175]
Энтропия испарения, кДж/моль/°С		128,6 94,7		108,7 99,6		109,5 [175] 104,5
Теплота плавления, кДж/моль		19,8		17,1 19,3* 16,1		

* Верхнее значение для формы «А», нижнее — для формы «В»

Таблица 3.4. Физические свойства α , χ -динитропроизводных толуола

Характеристика	α ,2-ДНТ	α ,3-ДНТ	α ,4-ДНТ	α , α -ДНТ
Форма кристаллов, растворитель	призмы из спирта	иглы из эфира или CH_3COOH	призмы из спирта	призмы
Температура плавления, °С	72	95–96	91	79

Таблица 3.5. Растворимость 2,4-ДНТ в воде и органических растворителях

Наименование	Растворимость, г/100 г растворителя	Температура, °С
Вода	0,027	22
Вода	0,037	50
Вода	0,0254	100
Хлороформ	65,1	15
Четыреххлористый углерод	2,4	15
Бензол	60,6	15
Толуол	45,5	15
Метанол	5,0	15
96 %-й этанол	1,9	15
Этанол абсолютный	3,0	15
Эфир этиловый, абсолютный	9,4	15
Ацетон	81,9	15
Уксусная кислота	57,9	15
Сероуглерод	2,3	15
3,4-ДНТ	2,2	17
Пиридин	76,8	15

творительно растворимы в бензоле, хлороформе, горячем спирте, плохо — в воде и лигроине. Сведения о растворимости 2,4-ДНТ в различных растворителях представлены в табл. 3.5.

Все растворы изомеров ДНТ бесцветные или слабо окрашены в желтый цвет. Исключение составляют растворы α , α -ДНТ, которые в неполярных средах также бесцветные, а в спирте и воде имеют фиолетовое окрашивание.

Спектральные характеристики динитротолуолов представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.6. Основные характеристики ультрафиолетового, инфракрасного, масс- и ПМР-спектров изомеров динитротолуола

Изомеры	УФ-спектр		ИК-спектр, см^{-1}	ПМР-спектр, δ , м.д., растворитель — CDCl_3	Масс-спектр
	λ , нм	ϵ , л/моль/см			
2,3-ДНТ	254	5610	3100, 2900, 1620, 1540, 1450, 1370, 1340, 1190, 920, 850, 800, 750	8,0; 7,7; 7,6; 2,7	165(100), 63(33), 52(29), 89(28), 77(23), 39(21), 51(19), 182(18)
2,4-ДНТ	234		3110, 2990, 2880, 1600, 1530, 1390, 1350, 1270, 1150, 1070, 1040, 910, 840, 790, 740, 710, 670, 640	8,68д (ArH) [178]; 8,42к (ArH); 7,87д (ArH); 2,62е (CH_3)	89(100), 165(90), 63(55), 90(42), 119(28), 30(25), 78(24), 182(9)
2,5-ДНТ	267	11500	3050, 2850, 1550, 1480, 1450, 1420, 1360, 1310, 1150, 1110, 1040, 930, 900, 840, 800, 730		164(100), 89(87), 63(61), 28(53), 119(45), 30(36), 90(32), 182(9)
2,6-ДНТ	233	9670	3100, 2990, 2870, 1610, 1570, 1530, 1460, 1420, 1380, 1350, 1300, 1200, 1080, 890, 820, 730, 710	8,0; 7,5; 2,6	165(100), 63(48), 89(48), 90(41), 77(28), 78(27), 51(25), 182(2)
3,4-ДНТ	262, 216	5900, 12400	3100, 3040, 2920, 1600, 1530, 1350, 1220, 1140, 850, 800, 750, 740, 680, 670	8,1; 7,9; 7,8; 2,6	30(100), 182(56), 39(52), 78(52), 63(45), 52(45), 77(42), 8(41)
3,5-ДНТ	248	10023	3150, 2950, 1600, 1550, 1470, 1430, 1400, 1350, 1320, 1130, 1080, 1040, 920, 900, 810		89(100), 182(87), 30(55), 63(44), 40(44), 90(42), 136(36), 106(31)

3.1.1. Анализ динитротолуолов

Наряду с традиционными задачами, решаемыми при анализе органических веществ (определение чистоты, содержание примесей и др.), при анализе ДНТ важную роль играет определение его содержания в многочисленных взрывчатых смесях и порохах. Присутствие в последних

других ароматических, алифатических и гетероциклических нитросоединений, близких к ДНТ по основным физическим и спектральным характеристикам, требует создания специальных методов его качественного и количественного определения.

В настоящее время для количественного определения ДНТ используют преимущественно два способа: газо-жидкостную хроматографию (ГЖХ) при анализе смесей, получаемых при синтезе ДНТ или продуктов его восстановления; высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) — для анализа взрывчатых смесей и составов [177].

Для анализа смесей, содержащих наряду с 2,4-ДНТ различные ароматические нитросоединения, включая ТНТ и ряд термостойких ВВ, используют метод ВЭЖХ с спектрофотометрическим датчиком ($\lambda = 254$ нм). В колонке обращенная фаза С 18 (Radial pak), подвижная фаза — смеси метанола с водой, содержащие 20–70 % метанола (по объему). Время выхода определяется составом элюента и составляет 11,6 мин в смеси 50 : 50 (предел определения 3 мг/л) и 3,7 мин в смеси, содержащей 70 % метанола (1,3 мг/л) [178].

3.1.2. Взрывчатые характеристики динитротолуола

ДНТ в отличие от МНТ является взрывчатым веществом и достаточно широко используется в различных взрывчатых составах, что вызвало

Таблица 3.7. Взрывчатые свойства динитротолуола

Характеристика	Величина	Ссылка
Теплота взрывчатого превращения, кДж/кг	4414 (для 2,4- ДНТ) 4535 (для 2,6- ДНТ)	[2]
при воде жидкой	3303 (для 2,4- ДНТ)	[174]
при воде газ	3157 (—"—"-"—)	
при воде жидкой	3416 (для 2,6- ДНТ)	
при воде газ	3270 (—"—"-"—)	
Скорость детонации при заданных плотностях и диаметре заряда, м/с / г/см ³ / мм	3850 / 1,10 / 30 5900 / 1,52 / 60	[2]
Объем газообразных продуктов, дм ³ /кг	602	
Температура воспламенения, °С	360	
Температура вспышки с 5 с задержкой, °С	310	
Расширение в свинцевой бомбе, 10 г, см ³	240	
Бризантность по песчаной пробе, г	19,3	
Чувствительность к удару, 2 кг, м · кг/см ² 50 %, см	20 70	
Вакуумная проба при 120°С	0,04	
Класс опасности	12	

необходимость исследования его взрывчатых свойств. Основными объектами изучения являлись технический ДНТ, представляющий из себя смесь изомеров и содержащий до 80 % 2,4-ДНТ, и чистый 2,4-ДНТ.

Результаты этих исследований представлены в табл. 3.7.

В связи с использованием ДНТ во взрывчатых составах и порохах подробно изучена термическая стабильность его изомеров. Результаты исследований, проведенных методом ДТА, представлены в табл. 3.8.

Таблица 3.8. Данные по разложению изомеров ДНТ [123]

Характеристика	Изомер					
	2,3-	2,4-	2,5-	2,6-	3,4-	3,5-
Температура начала интенсивного разложения, °С	305	290	309	307	311	334
Температура на максимуме разложения, °С	354	322	349	343	335	369
Энергия активации процесса разложения, кДж/моль	200	167	196	197	175	220
Температура воспламенения с 4 с задержкой, °С	436	407	449	443	458	

3.2. Получение динитротолуолов

Основным способом получения ДНТ является нитрование толуола или МНТ. Как отмечалось ранее, ДНТ был получен впервые методом прямого нитрования примерно 150 лет тому назад, однако число работ, посвященных этой реакции, до недавнего времени было сравнительно невелико. Это объясняется рядом причин, важнейшими из которых, по-видимому, являются:

1) преимущественное использование ДНТ как промежуточного продукта в производстве тротила и незначительный объем применения его в других областях химической промышленности;

2) значительно более низкая реакционная способность МНТ по сравнению с толуолом, что резко ограничивает число возможных нитрующих реагентов;

3) сравнительно небольшое влияние условий на состав продуктов нитрования, а также высокий выход ДНТ, полученный уже в первых работах [3], что ограничивало возможности оптимизации этого процесса.

В последние годы, в связи с широким использованием ДНТ в производстве изоцианатов, появилось много публикаций (преимущественно патентов) о работах, направленных на создание более экономичного процесса получения этого продукта. Большинство из них будут рассмотрены в разделе 3.3.

3.2.1. Прямое нитрование толуола и МНТ

В отличие от нитрования толуола до МНТ, которое тщательно изучали как в гомогенных, так и гетерогенных системах, процессы получения ДНТ проводили преимущественно в двухфазных системах, т.к. МНТ плохо растворим в разбавленных серно-азотных кислотных смесях, используемых при его нитровании.

Основными задачами исследований являлось изучение влияния условий эксперимента на изомерный состав получаемого ДНТ и определение кинетических параметров реакции нитрования. Работы, начатые Martinsep и Gibson, были продолжены в дальнейшем Kobe, Olah, Винником и другими.

Эти задачи стали особенно важными после создания производства толуиленидиизоцианатов. При нитровании толуола, как было отмечено выше, образуется смесь нитропродуктов и дальнейшее нитрование технического МНТ, приводит (по данным Harris [179] и др.) к ДНТ состава: около 96 % (мас.) смеси 2,4- и 2,6-изомеров; 0,6–0,8 % 2,5-; 2,2–2,5 % 3,4-; 1,0–1,2 % 2,3- и менее 0,1 % 3,5-ДНТ. Содержащиеся в смеси 3,4- и 2,3-ДНТ, которые иногда называют *орто*-изомерами, после восстановления и фосгенирования образуют примеси, резко ухудшающие качество ТДИ. Поэтому, если в производстве ТДИ 65 : 35, где в качестве исходного продукта используется *о*-МНТ, не существует проблем с примесями, то при получении ТДИ 80 : 20 ставится задача полного или практически полного удаления *орто*-изомеров при очистке нитросоединения или на последующих стадиях.

Необходимо отметить два подхода при изучении процесса нитрования. При первом проводили нитрование отдельных изомеров МНТ; эти работы были связаны, главным образом, с получением полупродуктов для красителей и позднее ТДИ. При втором нитровали либо смесь изомеров МНТ, либо толуол до ДНТ в одну стадию, что характерно для получения ТНТ.

В связи с тем что наибольшее практическое применение нашел *п*-МНТ, его поведение при нитровании также исследовано наиболее подробно. В течение примерно 100 лет принималось, что при нитровании *п*-МНТ образуется только один продукт — 2,4-ДНТ, однако после широкого внедрения в экспериментальную практику метода ГЖХ было показано, что при проведении процесса в интервале температур 75–95°С образуется до 0,4 % 3,4-ДНТ. В работе использовали кислотную смесь состава: 70 % H₂SO₄, 25 % HNO₃ и 5 % H₂O, с 5 % избытком азотной кислоты от теории. Выход ДНТ — 96,5 %, температура затвердевания 69,5°С.

Снижение температуры нитрования позволяет уменьшить содержание примеси; при нитровании в олеумной смеси при 10°С в продукте содержалось менее 0,1 % 3,4-ДНТ.

Аналогичная картина наблюдается и при нитровании *о*-МНТ, где наряду с основными продуктами — 2,4- и 2,6-ДНТ — образуется до 0,5 % смеси 2,3- и 2,5- изомеров.

Наиболее подробное исследование нитрования всех трех изомеров МНТ было проведено G. Olah, H. C. Lin [180]. Реакцию проводили при 25°С в среде нитрометана или 96 % серной кислоты, используя в качестве нитрующего агента гексафторфосфат нитрония и проводя анализ продуктов реакции методом ГЖХ (табл. 3.9).

Таблица 3.9. Изомерный состав ДНТ и константы скорости нитрования изомеров МНТ гексафторфосфатом нитрония в различных растворителях

Исходный продукт	Растворитель	Изомерный состав ДНТ, %						k_2 , л моль·°С
		2,3-	2,4-	2,5-	2,6-	3,4-	3,5-	
<i>о</i> -МНТ	CH ₃ NO ₂	1,0	59,0	0,1	39,9	—	—	4,25
	96 % H ₂ SO ₄	0,6	70,5	0,1	28,8	—	—	1,41
	72,3 % H ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	—	$2,3 \cdot 10^{-5}$
<i>м</i> -МНТ	CH ₃ NO ₂	42,1	—	18,6	—	35,8	3,5	1,23
	97 % H ₂ SO ₄	25,0	—	18,6	—	55,0	1,4	—
	96 % H ₂ SO ₄	28,4	—	9,9	—	60,1	1,6	0,37
<i>п</i> -МНТ	CH ₃ NO ₂	—	99,8	—	—	0,2	—	1,54
	96 % H ₂ SO ₄	—	99,8	—	—	0,2	—	0,52

Из данных табл. 3.9 видно, что нитрование *м*-МНТ приводит к получению всех четырех «несимметричных» изомеров ДНТ, включая 3,5-ДНТ, образование которого при нитровании ранее не было описано. Параллельно было проведено совместное нитрование нитробензола и каждого из изомеров МНТ, которое позволило определить субстративную селективность нитрования в этих системах (табл. 3.10).

Таблица 3.10. Отношение скоростей нитрования нитробензола и изомеров МНТ гексафторфосфатом нитрония в различных растворителях

Исходный продукт	Растворитель	w_T/w_B^*	
		При совместном нитровании	При раздельном нитровании
<i>о</i> -МНТ	CH ₃ NO ₂ 96 % H ₂ SO ₄	384	357
		545	614
<i>м</i> -МНТ	CH ₃ NO ₂ 96 % H ₂ SO ₄	91	103
		138	161
<i>п</i> -МНТ	CH ₃ NO ₂ 96 % H ₂ SO ₄	147	129
		217	227

* w_T — скорость нитрования нитротолуола; w_B — нитробензола

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что для нитрования МНТ не характерно значительное изменение субстрактной селективности при использовании различных сред (в отличие от нитрования толуола). Это позволяет утверждать, что скорость процесса определяется 10 Зак. 352

стадией образования σ -комплекса. Следует отметить также, что различие в скоростях нитрования между нитробензолом и изомерами МНТ в 5–20 раз больше, чем между бензолом и толуолом.

Обращают на себя внимание малые различия в скоростях нитрования всех изомеров: в 97 % H_2SO_4 соотношение скоростей нитрования o - : m - : p - = 2,2 : 1,0 : 1,1; в нитрометане — 4,2 : 1 : 1,6 [180].

В качестве нитрующего агента для получения ДНТ использовали также смеси азотной и трифторметилсульфокислот (ТФМСК) [181]. Последняя является одной из самых сильных кислот и нитрование в ней толуола даже при -5°C протекает до ДНТ. Состав полученного продукта зависит от концентрации исходных кислот, что можно проиллюстрировать данными табл. 3.11.

Таблица 3.11. Изомерный состав ДНТ при нитровании толуола смесью азотной и трифторметилсерной кислоты

Состав исходной смеси, %			T_0 , $^\circ\text{C}$	Выход, %	Состав смеси ДНТ, %			
ТФМСК	HNO_3	H_2SO_4			2,6-	2,3- и 2,5-	2,4-	3,4-
89	11	0	-5	> 98	15,7	0,51	82,8	0,95
80	10	0	20	> 99	16,8	0,96	81,0	1,25
65	5	0			смесь МНТ*, ДНТ нет			
0	6,3	90,6	-25	99	11,8	0,5	86,5	1,3

* Соотношение изомеров МНТ o - : m - : p - = 58,9 : 2 : 39,2; брали 4 моля азотной кислоты на моль толуола

В опытах, в которых часть ТФМСК заменяли на серную кислоту, соотношение изомеров ДНТ остается тем же.

Запатентован аналогичный способ получения ДНТ при нитровании МНТ 96–100 % HNO_3 при температуре от -30°C до $+100^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора — перфторалкансульфокислоты (0,001–0,1 моля на моль нитруемого соединения) [182].

Нитрование трифторметилсульфатом нитрония в среде дихлорметана также приводит к смеси изомеров ДНТ. Результаты опытов представлены в табл. 3.12, где четко проявляется влияние температуры реакции на изомерный состав нитропродукта.

Общий характер закономерностей сохраняется (наблюдается рост содержания m -замещенных ДНТ с повышением температуры), однако суммарное содержание этих примесей значительно ниже, чем при нитровании толуола серно-азотными кислотными смесями. Так, при одностадийном получении ДНТ из толуола в среде олеумно-азотных смесей содержание несимметричных изомеров составляет 2,06 % при -5°C и 1,4 % при -35°C .

Для снижения опасности процесса получения ДНТ и уменьшения содержания в нем вредных примесей в США предложено проводить нитрование толуола до ДНТ в одну стадию, приливая к раствору толуола

Таблица 3.12. Влияние температуры нитрования на изомерный состав ДНТ

Растворитель	T_0 , $^\circ\text{C}$	Время, мин	Выход ДНТ, %	Состав ДНТ, %		
				2,6-	2,4-	сумма остальных изомеров
Дихлорметан	-90	180	100	17,7	81,8	0,51
	-60	60	> 99	17,2	82,1	0,75
	-30	60	> 99	15,7	83,2	1,1
	0	60	> 99	16,5	82,2	1,3
	25	60	> 99	16,3	82,0	1,7
Трихлорфторметан	-110	180	> 99	12,7	87,0	0,3

в метилхлориде смесь концентрированных серной и азотной кислот (избыток HNO_3 , 10 % от теории); из-за кипения CH_2Cl_2 температура процесса не превышает 42°C . Авторы патента сообщают, что в ДНТ содержится не более 3 % изомеров, содержащих одну из нитрогрупп в m -положении к метильной [183].

Ряд работ посвящен нитрованию МНТ серно-азотными кислотными смесями в гетерофазных системах. В них подробно рассмотрено влияние кинетических и диффузионных факторов на суммарную скорость процессов, определена фаза, в которой протекает реакция, и т. д.

Выше отмечалось, что скорость нитрования изомеров МНТ примерно в 10^6 раз ниже, чем толуола. Поэтому можно было ожидать, что определяющую роль в этих процессах будет играть кинетика реакции, что и подтверждается результатами работ, в которых использовали кислотные смеси с низким (менее 80 %) содержанием серной кислоты. Так, в СССР И. Е. Мойсак проводил нитрование МНТ в кислотных смесях с ФНА = 73, а А. Г. Горст и А. И. Труфанова показали, что в нитрующей смеси с ФНА = 72 константа скорости нитрования p -МНТ равна 0,0027 л/моль/с при 70°C . При увеличении ФНА до 80 скорость реакции возрастает примерно в 5 раз. Подобные результаты были получены при нитровании o -МНТ в кислотных смесях близкого состава [184].

Гетерогенное нитрование o -МНТ, которое является основой для получения смесей изомеров ДНТ 65 : 35, было подробно изучено Кобе с сотрудниками [59]. Ими использованы кислотные смеси, содержащие от 10 до 20 % (мас.) воды с различным соотношением серной и азотной кислот. Реакцию проводили в малогабаритном реакторе с турбинной мешалкой, делающей 16 000 об/мин (скорость химической реакции перестает зависеть от интенсивности перемешивания в этом реакторе при 9 000 об/мин). Температура в опытах составляла 50 – 70°C , модуль (объемный) от 1 : 1 до 1 : 3 при переменной дозировке от 2 до 10 мл/мин. Определяли степень превращения МНТ на выходе из реактора и рассчитывали скорость превращения в объеме минеральной фазы (в предыдущих работах было показано, что реакция протекает практически нацело в кислотном слое [185]). Так как концентрация МНТ в минеральном слое пропорциональна его 10^*

содержанию в органическом, использовали величину приведенной скорости (w), т. е. скорости в единице объема минеральной фазы, деленной на мольную долю МНТ в органической фазе. Результаты экспериментов представлены на рис. 3.1 и 3.2.

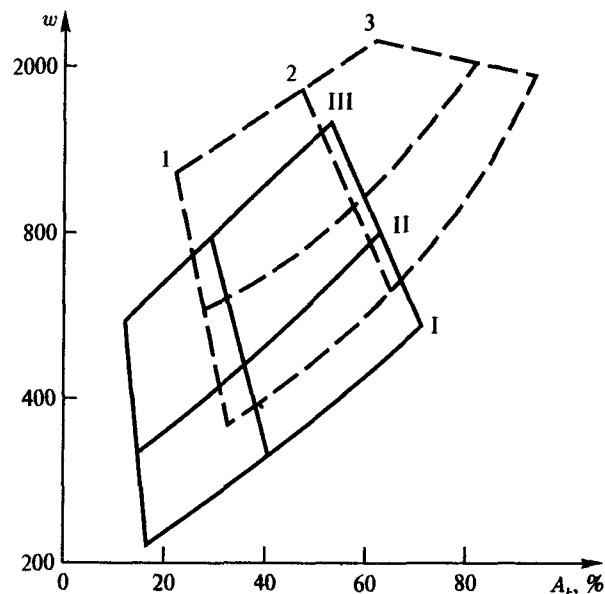


Рис. 3.1. Зависимость скорости реакции и степени превращения МНТ в ДНТ от модуля, скорости подачи реагентов и температуры для кислотной смеси состава 69,1% H_2SO_4 и 16,7% HNO_3 (A_k — конверсия): 1, 2, 3 — соответствуют отношению объемов минеральной к органической фазе; I, II, III — время пребывания в реакторе, соответственно, 38, 16 и 7,5 с; сплошная линия — процесс проводили при 50°C, пунктирная линия — при 70°C

Из рис. 3.1 следует, что скорость реакции пропорциональна объему минеральной фазы, что характерно для реакций, протекающих в кинетическом режиме.

Как видно из рис. 3.2, температурный коэффициент реакции уменьшается с увеличением концентрации H_2SO_4 в нитрующей смеси, что свидетельствует о переходе от кинетического режима процесса к диффузионному при высоких активностях нитрующих смесей.

Получение ДНТ в мягких условиях описано в работе Gigaute с соавторами. Они использовали в качестве нитрующего агента монтмориллонитную смолу, пропитанную безводным нитратом меди («clausor»), и проводили реакцию в среде смеси четыреххлористого углерода и уксусного ангидрида при 20°C. Затем добавили в систему избыток 100% HNO_3

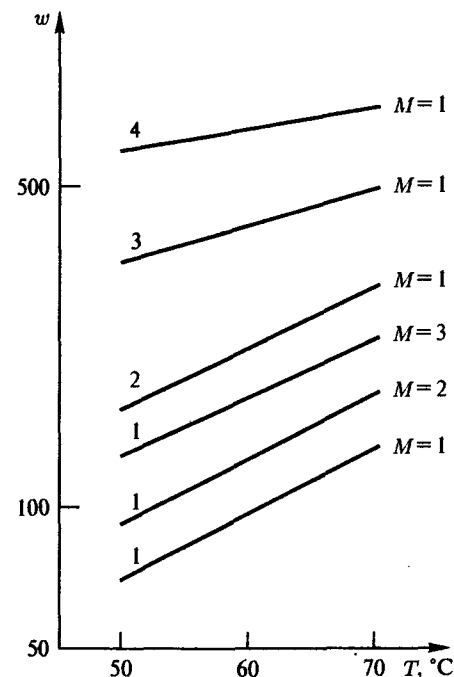


Рис. 3.2. Зависимость скорости нитрования МНТ от температуры и состава нитрующей смеси (M — модуль): 1 — 65,0% H_2SO_4 , 17,9% HNO_3 ; 2 — 69,1% H_2SO_4 , 16,7% HNO_3 ; 3 — 72,6% H_2SO_4 , 15,6% HNO_3 ; 4 — 75,7% H_2SO_4 , 14,6% HNO_3

при температуре < 20°C, выдержали 3–4 ч при 20°C и получили с выходом 95% смесь, содержащую 86% 2,4- и 13% 2,6-ДНТ [186].

3.2.2. Другие методы получения динитротолуолов. Получение чистых изомеров

Как отмечалось выше, лишь один из изомеров ДНТ может быть получен сразу при прямом нитровании: из *п*-МНТ получается 2,4-ДНТ с суммарным содержанием примесей, не превышающим 0,5%. При нитровании *о*- и *м*-МНТ образуются сложные смеси, выделение из которых чистых изомеров связано со значительными трудностями. Прекристаллизация из традиционных растворителей не приводит к чистым продуктам. Как правило, из технических смесей с высоким выходом удается получать только 2,4-ДНТ. Хотя показана возможность выделения 2,6-ДНТ из этих смесей при использовании толуидина или *N,N*-диметиланилина, процесс характеризуется низким выходом и недостаточной чистотой продукта. Поэтому существует большое число публикаций, посвященных другим методам получения остальных изомеров ДНТ.

Наиболее простым представляется метод ректификации, который многократно пытались использовать в лабораториях для разделения 2,4- и 2,6-ДНТ или смесей, получаемых при нитровании *m*-МНТ. Этот метод использовали Olah и Lip при наработке 3,4- и 2,3-изомеров, разделяя смеси, полученные при нитровании *m*-МНТ в нитрометане перфторфосфатом нитрония.

Недавно опубликован патент, согласно которому получают чистый 2,6-изомер (не менее 99 % основного вещества) ректификацией смеси изомеров (2,4- и 2,6-) при остаточном давлении 0,5–20 миллибар и температуре 80–200°С. В кубе — обогащенный 2,4-ДНТ (95 % основного вещества). Отмечается малое время нахождения в колонне при хорошем разделении [187].

Необычным представляется выделение 2,6-ДНТ из технического продукта, полученного нитрованием *o*-МНТ, при котором ДНТ сначала кристаллизуют из водной эмульсии, а затем из спирта. Обогащенную 2,6-изомером (> 40 %) фракцию кристаллизуют из серной кислоты и получают целевой продукт с чистотой более 98 % [188].

Предложено получать 2,6-ДНТ при селективном гидрировании его смесей с 2,4-ДНТ в среде органического растворителя на обычных катализаторах: Pt, Pd, Ni. Из продукта реакции выделяют чистый 2,6-ДНТ [189]. Аналогичный результат достигается и при восстановлении смеси ДНТ раствором NaHS в водном спирте C₁—C₅ при 20–100°С [190].

ДНТ могут быть получены также при разложении калиевых солей динитрофенилацетатов (в качестве промежуточного продукта образуется динитробензил-анион).

Удобным химическим методом получения изомеров ДНТ (кроме 2,4-) является окисление соответствующих толуидинов. Краткие сведения о их синтезе при окислении толуидинов перекисью водорода в смеси уксусной и серной кислоты представлены в табл. 3.13.

Таблица 3.13. Получение изомеров динитротолуола при окислении толуидинов

Исходный продукт	Изомер ДНТ	Выход, %		Температура плавления, °С
		при 70°С	при 20°С	
2-метил-3-нитроанилин	2,6-	68	40	64–66
2-метил-4-нитроанилин	2,5-	71	58	—
2-метил-5-нитроанилин	2,4-	51	45	—
2-метил-6-нитроанилин	2,3-	68	68	—
4-метил-2-нитроанилин	3,4-	70	49	55–57
4-метил-3-нитроанилин	2,4-	33	12	—

Для окисления 5 г нитротолуидина берут 150 г ледяной уксусной кислоты, 52 мл 30 % перекиси водорода и 1 мл концентрированной H₂SO₄. Смешивают при комнатной температуре, затем реакционную массу нагревают до 65°С и после завершения экзотермического процесса выдерживают 2 ч при 65–75°С. После охлаждения отфильтровывают

твердые частицы примесей, раствор выливают в воду; выпавший осадок содержит практически чистое нитросоединение (>98 % основного вещества) [191].

Продолжительность синтеза при комнатной температуре 96 ч.

Для получения нитросоединений из аминов использовали и более сильные окислители: смеси концентрированной H₂O₂ с олеумом (кислота Каро) или трифторуксусным ангидридом.

Сообщается, что при получении 2,5-ДНТ из соответствующего нитротолуидина окисление проводили концентрированной HNO₃.

Начиная с Голлемана, для получения чистых изомеров динитротолуола используют реакции диазотирования. При этом существует два подхода. Первый — введение нитрогруппы вместо аминокгруппы, второй — дезаминирование. Чаще используют второе направление. Для получения 2,6-ДНТ Голлеман проводил диазотирование 2,6-динитро-4-аминотолуола (ДНАТ) в ледяной уксусной кислоте с последующим встряхиванием полученной соли в кипящем спирте. Получение 2,6-ДНТ через ДНАТ в течение длительного времени было препаративным способом его синтеза. Сам ДНАТ получали из 2,4,6-тринитротолуола ступенчатым восстановлением с использованием NaHS [192] или гидразин-гидрата [193] или из 3,5-динитро-*n*-толуиловой кислоты (ДНТК) при действии азидата натрия в среде олеума [194, 195].

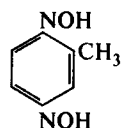
В последнем случае 57 г ДНТК растворяют в смеси 130 мл концентрированной серной кислоты и 130 мл 60 % олеума. К охлажденному до 5°С раствору в течение 1,5 ч небольшими порциями присыпают 22,6 г азидата натрия при 5–10°С и затем прекращают охлаждение. После 1 ч выдержки при комнатной температуре нагревают реакционную массу в течение 1 ч до 60°С и выдерживают 0,5 ч при этой температуре. Содержимое колбы после охлаждения выливают в 5 л смеси льда с водой и получают 44,1 г (90 %) хроматографически чистого ДНАТ, т. пл. 171–172°С.

Аналогично получают 2,3-ДНТ из 2,3-динитро-6-амино-, 2,3-динитро-5-амино- и 2,3-динитро-4-аминотолуолов (диазотирование в концентрированной серной кислоте с последующим кипячением в спирте), 2,5-ДНТ из 3,6-динитро-2-аминотолуола (диазотирование в смеси олеума и кипящего спирта), 3,4-ДНТ (диазотирование в смеси олеума и абсолютного спирта), 3,5-ДНТ (в смеси спирта и серной кислоты).

Конклин и Пристера получали 3,5-ДНТ из 20 г *N*-ацетил-*n*-толуидина при температуре ниже 15°С в концентрированной HNO₃. Полученный 2,6-динитро-*N*-ацетил-*n*-толуидин гидролизуют в среде 50 % H₂SO₄ при 90°С. 2,6-Динитро-*n*-толуидин суспензировали в смеси 100 мл абсолютного этанола и 25 мл концентрированной H₂SO₄ (1,84 г/см³), нагревали до кипения и добавляли NaNO₂. Когда газовыделение прекращалось, добавляли воду, отфильтровывали осадок, нагревали его с 70 % HNO₃ при 90°С и после выливания в воду перекристаллизовывали из бензола.

Реже используют для получения ДНТ замещение аминокгруппы на нитрогруппу по Зандмейеру или окисление нитронитрозосоединений

концентрированной HNO_3 при температуре не выше 25°C из-за более низких выходов по сравнению с реакциями окисления и меньшей доступности исходных веществ.



Кроме того, 2,5-ДНТ получают окислением метилхинондиоксида (1) кислотой Каро или N_2O_4 в эфире. 2,3- и 2,5-ДНТ синтезированы также декарбоксилированием соответствующих динитротолуолкарбоновых кислот в водной HCl при повышенных температурах и давлениях.

Принципиально другой подход используют при синтезе α,χ -динитротолуолов. $\alpha,2$ -ДНТ получают при 8-часовом кипячении эфирного раствора *o*-нитробензиодида с нитритом серебра или при нагревании *o*-нитротолуола с 70 % HNO_3 при $110\text{--}120^\circ\text{C}$ (со 100 % HNO_3 при $130\text{--}140^\circ\text{C}$). Аналогично получают $\alpha,4$ -ДНТ.

$\alpha,3$ -ДНТ получают нитрованием фенилнитрометана концентрированной HNO_3 при 10°C или при взаимодействии *m*-нитробензилхлорида с нитритом серебра.

α,α -ДНТ синтезируют, действуя на бензальдоксим N_2O_4 в эфире при комнатной температуре, или из фенилдибромнитрометана при действии KNO_2 в спиртовой щелочи.

3.3. Технология динитротолуола

3.3.1. Стадия нитрования

В течение длительного времени производство ДНТ было связано преимущественно с выпуском тротила. Использование 2,4-ДНТ для других целей (при изготовлении красителей, физиологически активных веществ, в порохах и взрывчатых смесях) было крайне ограниченным, и этот продукт изготавливали на установках периодического действия и небольшой мощности. Технологические режимы отличались по составу исходных кислотных смесей, данные о которых приведены в табл. 3.14.

Таблица 3.14. Состав кислотных смесей, используемых при получении ДНТ в различных странах

Страна	Состав кислотной смеси, %			
	HNO_3	H_2SO_4	H_2O	ФНА
Германия	23,7	66,9	9,4	80
Англия	23,0	70,5	6,5	84
США	30,0	65,03	5,0	82,5

Ниже приводим описание установки периодического действия на заводе «IG Farbenindustrie» в Грисхайме. В нитратор помещали 4000 кг

смеси *o*- и *n*-МНТ и к расплаву приливали 5500 кг кислотной смеси состава HNO_3 — 33,5 %, H_2SO_4 — 60,7 % так, чтобы температура в ходе процесса изменялась по ломаной (рис. 3.3).

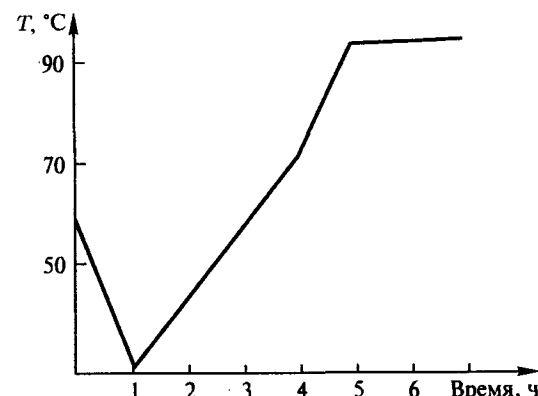


Рис. 3.3. Температурный режим процесса при получении ДНТ

Всю кислоту добавляли в течение 4 ч, затем реакционную смесь нагревали до 90°C и выдерживали 2 ч. К реакционной смеси приливали 350–400 л воды и получали отработанную кислоту, содержащую 73 % H_2SO_4 и 0,1 % HNO_3 . После охлаждения отделяли ДНТ, отработанную кислоту экстрагировали *o*-МНТ или техническим МНТ для полного удаления ДНТ и направляли на стадию получения МНТ. Экстракт ДНТ в МНТ использовали на получение ДНТ. Готовый продукт промывали 4000 л горячей воды, затем раствором щелочи в 4000 л воды до нейтральной реакции. После отделения щелочного раствора еще раз промывали чистой водой. Расплавленный ДНТ сушили 5 ч при 120°C и остаточном давлении 2 кПа.

Реакторы периодического действия использовались первоначально и при выпуске ДНТ для синтеза ТДИ. При получении ДНТ, содержащего 65 % 2,4- и 35 % 2,6-ДНТ и предназначенного для ТДИ типа «Десмодур Т», нитрование *o*-МНТ проводили при 80°C . Для завершения процесса в конце выдержки разрешалось повышать температуру до 105°C . На получение 1 т ДНТ расходовали 835 кг *o*-МНТ, 427 кг 100 % HNO_3 и 32,5 кг соды, в цикле находилось 1250 кг концентрированной H_2SO_4 . Промывку ДНТ проводили в системе, состоящей из центробежного насоса и присоединенной к нему трубы длиной 10–15 м. Полученный ДНТ должен иметь температуру затвердевания $49,5\text{--}50,4^\circ\text{C}$, содержание 2,4-изомера $65 \pm 2\%$, 2,6-ДНТ — $35 \pm 2\%$ [160].

В пятидесятые годы, когда широкое применение нашли пенополиуретаны и резко возросла потребность в ДНТ как промежуточном продукте их синтеза (объем производства возрос до сотен тысяч тонн в год), были проведены исследования, позволившие существенно усовершенствовать

процессы производства смесей ДНТ 65 : 35 и 80 : 20. Хотя в публикациях практически нет детального описания этих процессов, можно говорить о наличии ряда альтернативных технологических решений.

Фирмой «Bofors-Norrel Chematur» предложена схема получения ДНТ из толуола, включающая два цикла (две стадии); каждый цикл включает циркуляционный насос, теплообменник, сепаратор и емкость отработанной кислоты (рис. 3.4). Толуол, пронитрованный на первой стадии

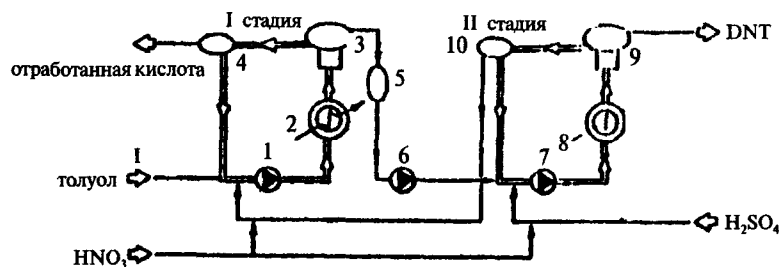


Рис. 3.4. Технологическая схема получения ДНТ фирмы «Бофорс-Нобиль»: 1, 7 — циркуляционные насосы; 2, 8 — теплообменники; 3, 9 — сепараторы, 4, 5, 10 — промежуточные емкости, 6 — насос, качающий МНТ, на II стадию

до МНТ, качается насосом (6) на вторую стадию, где смешивается в циркуляционном насосе (7) с нитрующей смесью и после завершения нитрования поступает в сепаратор (9), в котором ДНТ отделяется и направляется на последующую промывку. Отработанная кислота второй стадии подается в циркуляционный насос (1). Количество дозируемой на обе стадии азотной кислоты стремятся поддерживать минимальным, но достаточным для завершения процесса. Состав отработанной кислоты, идущей на регенерацию, — 70 % H₂SO₄ и 0,5 % HNO₃. Важным усовершенствованием процесса является центробежный сепаратор, первоначально разработанный фирмой для производства нитроглицерина, а позднее рекомендованный для ДНТ. Его использование позволило значительно уменьшить количество нитросоединений, находящихся в нитраторах и в аппаратах промывки и очистки. Надежность работы агрегата обеспечивается небольшой скоростью вращения мешалки (500–1000 об/мин).

Опубликовано описание промышленной установки по получению ДНТ для производства ТДИ в Польше [196, 197]. Непрерывный процесс осуществляют в каскаде из трех реакторов (рис. 3.5), причем в первых двух образуется преимущественно МНТ, а в третьем завершается синтез ДНТ. После второго и третьего реакторов установлены центробежные сепараторы для отделения нитропродукта от отработанной кислоты.

В реактор (3) подается кислотная смесь, приготовленная из меланжа и купоросного масла и МНТ из первого сепаратора. Реакционная смесь поступает в сепаратор (4), откуда ДНТ подается на стадию очистки, а 2-я отработанная кислота полностью направляется в 1-й нитратор.

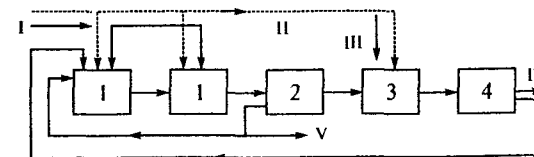


Рис. 3.5. Технологическая схема получения ДНТ в Польше:

1 — нитраторы 1 фазы; 3 — нитратор 2 фазы; 2, 4 — сепараторы; I — толуол; II — меланж; III — купоросное масло; IV — ДНТ-сырец на промывку; V — отработанная кислота на регенерацию

Реакторы первой стадии работают последовательно, толуол и меланж подаются в оба реактора — толуол в равных количествах, а меланж в отношении 55 : 45. Общее количество HNO₃, подаваемой на первую стадию, составляет 1,4–1,5 моля на моль толуола, температура на стадии 70°С, что приводит к образованию значительного количества ДНТ (до 30 %). Отработанная кислота 1-й стадии, содержащая 74–75 % H₂SO₄ и 0,5–1 % HNO₃, из сепаратора частично возвращается в 1-й реактор, частично выводится на регенерацию.

Температура в нитраторе (3) — 80°С, состав кислотной смеси — 78,5–81 % H₂SO₄ и 1–1,5 % HNO₃. Полученный ДНТ имеет температуру затвердевания не ниже 56,5°С, содержание МНТ менее 0,1 %, степень конверсии по толуолу выше 99 %. К сожалению, не приведен изомерный состав полученного ДНТ, однако, исходя из представлений, развитых в главе «Мононитротолуолы», следует ожидать, что в условиях высокотемпературного нитрования, использованного в процессе, содержание несимметричных изомеров, которые необходимо удалить при очистке, достаточно велико. Имеются патенты, указывающие на возможность использования в качестве реакторов и промывных аппаратов смесителей центробежного типа, в частности, содержащих ряд концентрических цилиндрических перегородок с отверстиями, обеспечивающих дополнительное перемешивание вблизи этих отверстий [160].

Одновременно для получения ДНТ используется технологическая схема, предложенная фирмой «Biazzini» (рис. 3.6), также учитывающая разработки по аппаратному оформлению производства нитроглицерина. Процесс включает две стадии, на первую подают толуол и отработанную кислоту второй стадии, на вторую — МНТ и свежие кислоты. Получение МНТ проводят в каскаде реакторов (1–3), в каждый из которых подается при постоянной температуре азотная кислота. Перемешивание обеспечивается турбинной мешалкой, работающей как насос. Эмульсия из нитратора (3) поступает в полустатический сепаратор (4), отделенный нитропродукт поступает в реактор второй стадии (5). Из сепаратора (7) ДНТ поступает на промывку, которую проводят сначала водой, затем раствором основания и снова водой. Вода от последней промывки направляется на предыдущую, а ДНТ на сушку. Процесс осуществляется при полном автоматическом контроле.

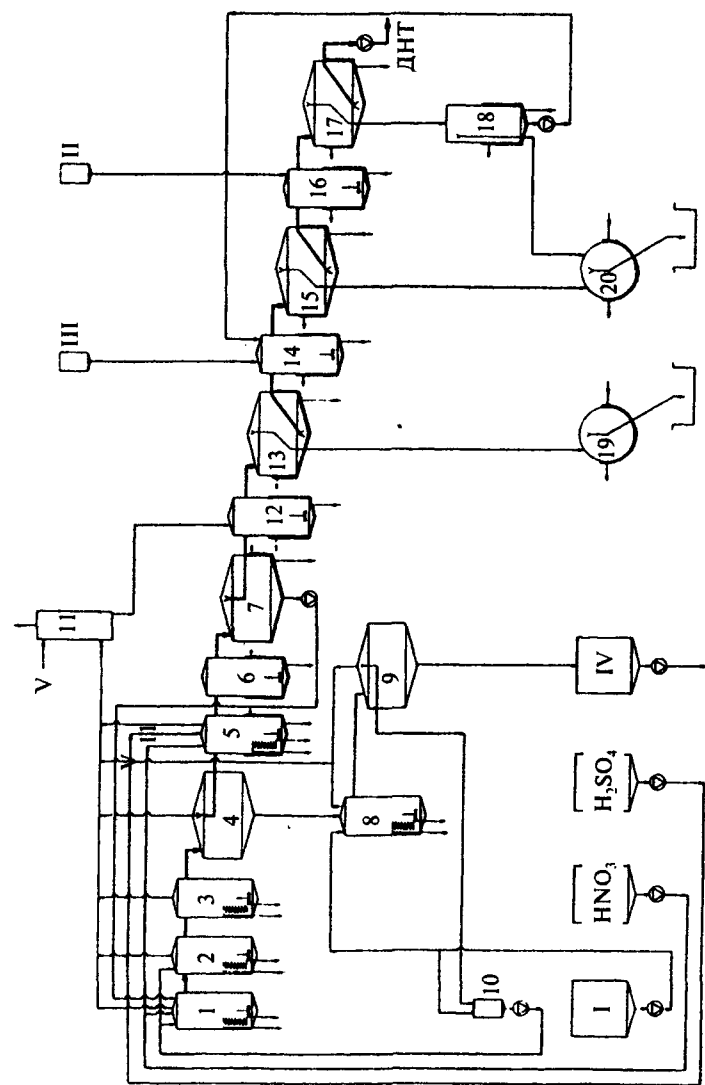


Рис. 3.6. Технологическая схема получения ДНТ фирмы «Биачи»:

1, 2, 3 — нитраторы 1 фазы; 4, 7, 9, 13, 15, 17 — сепараторы; 5, 6 — нитраторы 2 фазы; 8 — система очистки отработанной кислоты; 10 — емкость толуола; 11 — абсорбер газовых выбросов; 12, 14, 16 — промывные аппараты; 18 — емкость рецикла промывной воды; 19, 20 — емкости-отстойники; I — толуол; II — вода; III — раствор соды; IV — отработанная кислота; V — промывные воды

Получение ДНТ по вышеописанной технологии сопровождается образованием значительного (до 5 %) количества *m*-замещенных динитротолуолов, присутствие которых в сырье для ТДИ является крайне нежелательным. Очистка от этих продуктов связана со значительными трудностями; поэтому разрабатываются технологии, направленные на снижение содержания примесей непосредственно в процессе нитрования.

Опубликованы данные по работе ползаводской установки в США, на которой проводили низкотемпературное нитрование концентрированными серно-азотными кислотными смесями. В процессе использовали безводные и олеумные смеси, количество HNO_3 в которых составляло 2,1–2,2 моля на моль толуола, а серного ангидрида ~2 моля на моль (в форме 20 % олеума). Реакцию проводили при $-10 \dots 0^\circ \text{C}$, толуол подавали поршневым насосом в линию нитрующей смеси непосредственно перед центробежным, циркуляционным насосом. Процесс осуществляли в 4 нитраторах, толуол добавляли в каждый из первых трех. Полученный продукт содержал значительное количество ТНТ и поэтому его целесообразнее использовать в производстве тротила. Выход ДНТ при температуре -10°C — 99,4 %, содержание в нем изомеров МНТ с нитрогруппой в 3-положении менее 2 %.

3.3.1.1. Методы нитрования толуола и нитротолуола без стадии регенерации отработанных кислот

Судя по патентным данным, в последнее десятилетие основным направлением работ по совершенствованию производства ДНТ стало адиабатическое нитрование толуола или МНТ азотной кислотой и серно-азотными кислотными смесями. Это обусловлено значительными экономическими затратами в существующих производствах на регенерацию отработанных кислот (в основном серной) и связанными с этой стадией расходами на защиту окружающей среды. Кроме того, велики затраты на охлаждение реакционных смесей при получении ДНТ. В опубликованных патентах, в частности, предложено использовать теплоту реакции для испарения части воды из отработанной кислоты.

Попытки создания адиабатических процессов получения нитросоединений предпринимались давно и неоднократно, однако в большинстве из них изучали нитрование бензола [3] (см. также раздел 2.3.1.1).

В последние годы фирма «Bayer AG» опубликовала результаты ряда своих работ в этом направлении. По ее данным, нитрование толуола до ДНТ можно осуществлять в одну стадию, смешивая толуол с нитрующей смесью состава: 65–85 % H_2SO_4 , 7–15 % HNO_3 , остальное вода, которая может содержать (сверх 100 %) более 20 % растворенных органических веществ (в основном смесь изомеров ДНТ).

Реакцию рекомендуется проводить в трубчатом или аналогичном реакторе с интенсивным смешением реагентов на его входе. В ходе процесса температура поднимается выше 120°C , и продукты реакции

подвергают быстрой сепарации. Кислотный слой поступает в аппарат, где под разрежением из него удаляется минимум 10 % воды. Полученная концентрированная кислота смешивается со свежей 60 или 90 % HNO_3 и вновь поступает на нитрование. Реактор должен быть изготовлен из нержавеющей стали, тантала, стекла или быть эмалированным. При использовании трубчатого реактора (длина 20 м, диаметр 0,6 мм, время реакции 20 с) обеспечивается полное превращение толуола в ДНТ с выходом 99,4 % [198, 199].

В ходе изучения этого процесса было установлено, что содержание «орто-изомеров» ДНТ возрастает по сравнению с промышленными процессами и составляет 5–7 %, что значительно затрудняет последующую очистку ДНТ. Кроме того, на стадии концентрирования авторы столкнулись с тем, что летящие вместе с парами воды пары ДНТ осаждаются на охлаждающих поверхностях конденсатора, образуя твердую корку, резко ухудшающую теплопередачу. Одностадийное получение ДНТ требует также использования более концентрированных кислот по сравнению с двухстадийным.

Поэтому, сохраняя основное достоинство процесса — отказ от отдельной стадии регенерации кислот, авторы внесли в него ряд последовательных изменений. Чтобы исключить образование твердых отложений на поверхностях теплообмена, в газовом потоке, выходящем из концентратора, распыляют небольшое количество МНТ, который осажается вместе с ДНТ, образуя низкоплавкие эвтектические смеси, стекающие вниз и возвращаемые в процесс получения ДНТ [200].

Аналогичный эффект достигается, если для нитрования брать менее 2 молей HNO_3 на 1 моль толуола; при этом оставшийся непротонированным МНТ летит вместе с парами ДНТ и дает жидкие продукты конденсации, а содержание МНТ в продукте после концентрирования не превышает 0,1 % [201].

Затем было предложено заменить одностадийный процесс двухстадийным с адиабатическим режимом нитрования на каждой стадии, что при сохранении общего количества испаряемой воды позволило разделить процесс концентрирования на две равные части.

Наконец, авторы пришли к процессу, преимущества которого можно было предвидеть заранее: изотермический процесс при температуре не выше 50° С на первой стадии нитрования, что позволяет поддерживать концентрацию «орто-изомеров» в пределах 4–4,5 %; адиабатический процесс на второй стадии, где доля побочных реакций мала. Как следствие, появляется необходимость подогрева отработанной кислоты 1-й стадии перед концентрированием [202].

Аналогичный процесс предложен и для нитрования технического МНТ [203], причем указывается, что при наличии в МНТ 4,3 % *м*-изомера содержание орто-изомеров в ДНТ составило 4,0–4,1 %.

Во всех приведенных патентах указывается на небольшой расход HNO_3 в процессе (менее 2,2 моля/моль). В то же время из рассмотрения

представленных в них примеров следует, что отношение масс минерального и органического слоев очень велико и равно 10–25 : 1, причем с нитрующей смесью на нитрование поступает значительное количество нитропродукта, который не разрушается в процессе концентрирования (суммарный выход ДНТ ~99 %).

В последние годы опубликована также серия патентов по получению ДНТ с использованием только концентрированной HNO_3 .

Мазон и др. [204] предлагают проводить нитрование толуола безводной азотной кислотой при температуре ниже 80° С с последующей отгонкой избытка HNO_3 под разрежением. Для нитрования берут ~10 г HNO_3 на 1 г толуола, более 50 % которой регенерируют при отгонке. Получают ДНТ, содержащий 78,5 % 2,4- и 17,4 % 2,6-изомера, с выходом выше 85 %, содержание ТНТ менее 0,1 %.

Нитрование толуола до ДНТ удается успешно осуществлять также в среде 70 % HNO_3 в присутствии оксида азота (IV) в атмосфере кислорода (в отсутствие последнего реакция не идет) [205]. Температура реакции 60–80 %, время — 20 мин.

3.3.2. Стадии очистки и сушки

В техническом продукте, полученном при нитровании, содержатся примеси различного характера: минеральные кислоты, растворенные в органической фазе, продукты окисления и изомеры, содержащие нитрогруппу в *м*-положении к метильной. Поэтому процессы очистки складываются из двух последовательных стадий: промывки и собственно очистки.

При промывке продукт промывают последовательно водой, раствором основания и снова водой (ср. раздел 2.3.1). При этом происходит удаление и нейтрализация кислот и нитропроизводных крезолов и фенолов, образовавшихся в процессах окисления. Промывные воды могут содержать до 1 % полинитрокрезолов [206].

Так как для уничтожения органических побочных продуктов используют преимущественно метод сжигания, разбавленные щелочные растворы крезолов предлагают не упаривать, а подкислять, извлекать нитросоединения, и затем направлять на сжигание.

Следует обратить внимание на два сообщения о роли нитрокрезолов при восстановлении динитротолуола. С одной стороны, утверждается, что при каталитическом восстановлении ДНТ в эмульсии расплава в воде при температуре 90–135° С (катализатор Pd/C) содержание нитрокрезолов не должно превышать 0,05 % [207]. С другой — предлагается отказаться от щелочной промывки ДНТ, чтобы уменьшить количество сточных вод, и ограничиться водной промывкой до кислотности менее 0,25 %, т. к. в процессе гидрирования продукты восстановления нитрокрезолов выводятся из системы не ухудшая качества диаминотолуола [208].

Метод очистки растворами сульфита натрия не нашел широкого применения для получения товарного ДНТ, т. к. различие в скоростях

взаимодействия основных изомеров и примесей невелико и, как следствие, велики потери целевого продукта.

Для очистки ДНТ предлагается переводить его в раствор в органическом растворителе и обрабатывать соединениями из групп гидразина, семикарбазида, гидроксилamina или мочевины при 80–100° С, время контакта 1,5–2 ч при pH = 8–14. Реакционную массу экстрагируют водой для удаления переведенных в водорастворимые соединения изомеров [209].

3.3.3. Получение чистых изомеров

Приведено описание укрупненной установки по разделению 2,4- и 2,6-ДНТ [187]. Она состоит из пленочного испарителя и ректификационной колонны. Испаритель обогревается органическим теплоносителем — *м*-дихлорбензолом, чтобы исключить перегрев ДНТ, который может привести к взрыву. Колонна (диаметр 0,5 м, высота укрепляющей части 1,8 м, исчерпывающей — 1,0 м, 7 теоретических тарелок/м) фирмы «Sulzer-BX-Backung» выполнена из нержавеющей стали. В колонну подают 100 кг смеси изомеров ДНТ 65 : 35 в час. Температура внизу колонны 140–145° С, сверху — 94° С, давление внизу — 0,45 кПа, сверху — 0,1 кПа, флегмовое число 3 : 1. Из верхней части колонны выводится 2,6-ДНТ с чистотой выше 99 %, из нижней — 2,4-ДНТ с чистотой выше 95 %. Процесс можно вести и при более жестких условиях: давление 1,3 и 0,5 кПа при температуре 170 и 132° С, соответственно, чистота 2,6-ДНТ — 99,9 %. Указывается на необходимость жесткого контроля за содержанием как кислотных, так и основных примесей, резко повышающих опасность работы на установке.

3.4. Требования к качеству динитротолуола

Требования к качеству промышленного 2,4-ДНТ отражены в ГОСТ 10104–75 и определяются последующим использованием этого нитросоединения. ДНТ, предназначенный для производства изоцианатов (марка «А»), представляет собой плавленый продукт от желтого до светло-коричневого цвета с содержанием основного вещества более 99 %, примеси *п*-МНТ не должны превышать 0,1 % и ТНТ — 0,2 %. Продукт должен иметь температуру затвердевания не ниже 69,6° С, массовую долю воды не более 0,5 %, кислотность по серной кислоте менее 0,01 %.

ДНТ, используемый в производстве красителей (марка «Б»), является кристаллическим или чешуйчатым веществом от светло-желтого до желтого цвета. В нем допускается повышенное содержание тринитротолуола (до 0,25 %) и воды (до 6 %).

В США технический ДНТ, выпускаемый в виде гранул или чешуек, может иметь окраску от светло-желтой до темно-желтой и температуру затвердевания от 65,5° С до 70,5° С; кислотность по серной кислоте

менее 0,01 %, основность — отсутствие; содержание продуктов, нерастворимых в бензоле или спирте, менее 0,1 %; влажность и летучие — менее 0,25 %. Через сито № 16 (1,18 мм) должны проходить не менее 95 % гранул.

Требования к качеству ДНТ в ФРГ включают ограничения по содержанию нерастворимых в бензоле веществ (менее 0,1 %), кислотности (менее 0,02 %), влаги (менее 0,25 %), тетранитрометан — отсутствие. ДНТ, который используется в производстве промышленных ВВ, должен иметь температуру затвердевания $68 \pm 2,5^\circ \text{C}$.

3.5. Химические свойства динитротолуолов

Уже предварительный анализ показывает, что по реакционной способности изомеры ДНТ можно разделить на две группы: в первую входят изомеры, имеющие нитрогруппы в *м*-положении друг к другу (2,4-, 2,6- и 3,5-ДНТ); во вторую — изомеры с нитрогруппами в *о*- и *п*-положениях. Их основное отличие заключается в том, что изомеры 2-й группы относительно легко вступают в реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы, поэтому их называют изомерами с активированной нитрогруппой или «несимметричными» изомерами. Эти изомеры, так же как 3,5-ДНТ, малодоступны, и поэтому их свойства изучены значительно слабее.

Для ДНТ характерны все типы реакций, рассмотренных на примере МНТ: комплексообразование, замещение в ядро (наряду с электрофильными процессами важную роль начинают играть нуклеофильные), реакции по метильной группе — радикальные и в присутствии оснований, а также реакции с участием нитрогруппы.

3.5.1. Комплексные соединения ДНТ

Наличие двух нитрогрупп в молекуле ДНТ делает их молекулы способными к образованию комплексов как с донорами, так и акцепторами электронов. Подобно изомерам МНТ и толуолу динитротолуолы образуют комплексы с кислотами Льюиса. Так, для 2,4-ДНТ описаны комплексы с SbCl_3 (1 : 1, энтальпия комплексообразования в гексане –13,4 кДж/моль), с GaCl_3 (1 : 2, в бензоле, твердый, –69 кДж/моль), с AlBr_3 (1 : 2, –103 кДж/моль) [24].

Одновременно описано большое число комплексов ДНТ с различными ароматическими углеводородами и аминами, например, с *п*-диметиламинобензальдегидом [210]. Комплексы ДНТ с индолом, дифениламино, *п*-диметиламинобензальдегидом используют для обнаружения последних. Подробнее вопросы комплексообразования будут рассмотрены в разделе «Тринитротолуолы».

Большое число работ посвящено изучению свойств смесей изомеров ДНТ. Некоторые данные о них представлены в табл. 3.15.

Наибольший интерес представляют смеси 2,4- и 2,6-ДНТ, сведения о свойствах которых даны в табл. 3.16.

Таблица 3.15. Состав и температура плавления эвтектических смесей ДНТ

1-й компонент		2-й компонент		3-й компонент		Температура плавления, °С
Название	Содержание, %	Название	Содержание, %	Название	Содержание, %	
2,3-ДНТ	50	3,4-ДНТ	50	—	—	22,5
2,3-ДНТ	28	2,5-ДНТ	35,5	3,4-ДНТ	36,5	-1,6
2,4-ДНТ	42,3	2,6-ДНТ	57,7	—	—	32,1
3,4-ДНТ	42	2,5-ДНТ	58	—	—	20,7
2,4-ДНТ	—	<i>n</i> -МНТ	—	—	—	26,3
2,4-ДНТ	21	<i>o</i> -МНТ	79	—	—	-11,45
2,4-ДНТ	—	мочевина	—	—	—	69,4
2,4-ДНТ	—	<i>m</i> -ДНБ	—	—	—	42,9

Таблица 3.16. Температура кристаллизации сплавов 2,4- и 2,6-динитротолуолов

Содержание 2,4-ДНТ, %	100	90	80	70	65	60	55	50	45	40	35	30	20	10	0
Температура кристаллизации смеси*, °С	70,0	64,5	59,1	52,5	48,9	45,1	41,7	37,6	33,8	37,0	40,3	43,4	50,1	57,7	65,1

* Температура кристаллизации эвтектики в смесях, содержащих 30–80 % 2,4-ДНТ, $33,6 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Продукт нитрования *m*-МНТ имеет температуру кристаллизации $17,3^\circ\text{C}$. При добавлении 1 % этого продукта к смеси ДНТ 80 : 20, имеющей температуру кристаллизации $59,1^\circ\text{C}$, последняя снижается на $0,5^\circ\text{C}$; линейность сохраняется при введении до 5 % добавки.

3.5.2. Реакции в фенильном ядре

Наличие двух нитрогрупп в фенильном ядре резко снижает активность ДНТ в реакциях электрофильного замещения. Число известных примеров таких реакций невелико. Важнейшая из них — реакция нитрования — будет рассмотрена в следующей главе.

Из других реакций следует отметить взаимодействие 2,6-ДНТ с I_3^+ в среде концентрированной H_2SO_4 , при котором происходит образование 4-йодо-2,6-динитротолуола [211]. Опубликовано еще одно сообщение о электрофильном замещении в 2,4-динитротолуоле. При взаимодействии 2,4-ДНТ с дибромизоциануратом (полученным при реакции литиевой соли циануровой кислоты с бромом) в среде концентрированной H_2SO_4 с 97 % выходом получен 6-бром-2,4-динитротолуол.

Удобный метод галогенирования динитротолуолов предложен в работах М. В. Горелика и др. Бромирование проводят в среде концентрированной H_2SO_4 , к которой добавлена HNO_3 , скорость бромирования резко падает при понижении концентрации серной кислоты и прекращается в 85 % H_2SO_4 . Авторы считают, что в качестве активного электрофильного агента в этой реакции выступает сульфогипобромит, который образуется при окислении брома азотной кислотой в среде олеума или концентрированной серной кислоты.

Общая методика бромирования выглядит следующим образом: 0,01 моля субстрата (1,68 г для 2,4-динитротолуола) растворяют в 100 мл 93 % H_2SO_4 , к полученному раствору сначала добавляют 0,08 моль 98 % HNO_3 (5,1 г), а затем при $80\text{--}85^\circ\text{C}$ в течение 2 ч под слой жидкости вводят 0,052 моль брома (8,1 г) и перемешивают при этой температуре до исчезновения исходного соединения по ТСХ (3–8 ч). После охлаждения выливают реакционную массу в 600 г льда, осадок отфильтровывают и промывают водой. Выход 2-бром-4,6-динитротолуола 96 %; т. пл. $57\text{--}58^\circ\text{C}$.

Вместо азотной кислоты в качестве окислителей могут быть использованы HgO , KIO_3 , KMnO_4 , 20 % H_2O_2 , однако при применении $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , MnO_2 реакция не идет.

Одновременно хлорирование в среде серной кислоты при наличии азотной описал R. B. Moodie.

Подробнее изучены реакции нуклеофильного замещения. Хотя реакции замещения активированной нитрогруппы в ДНТ представляют не только теоретический, но и практический интерес, связанный с очисткой 2,4- и 2,6-ДНТ от примесей, число кинетических исследований, посвященных этой теме, мало. Взаимодействие полинитротолуолов с нуклеофилами, как правило, протекает одновременно в нескольких направлениях и включают реакции замещения активированной нитрогруппы, комплексообразования, конденсации по метильной группе, восстановления, что затрудняет интерпретацию кинетических данных.

Тем не менее выполнен ряд исследований по кинетике нуклеофильного замещения нитрогруппы на OCH_3 , SO_3^- и др.

Подробное изучение взаимодействия 3,4-ДНТ с метоксид-ионом в метаноле провели S. D. Patil и др [212]. Некоторые ее результаты представлены на рис. 3.7.

Хотя реакция преимущественно протекает по *m*-нитрогруппе, одновременно образуется и 4-метокси-3-нитротолуол, выход которого при 50°C достигает 14 %. Энергия активации для реакции в *m*- и *l*-положениях

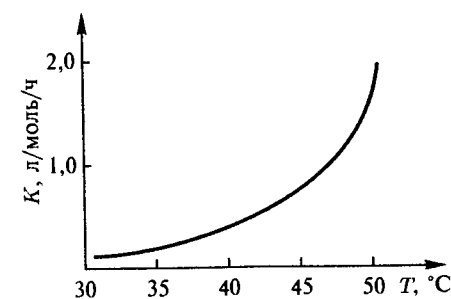


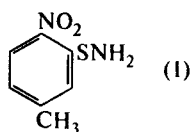
Рис. 3.7. Зависимость скорости взаимодействия 3,4-ДНТ с метилатом натрия от температуры

составляет, соответственно, 107 и 117,5 кДж/моль. При замещении *м*-нитрогруппы наблюдается четкая корреляция между индукционным эффектом заместителя и скоростью реакции (одновременно изучали взаимодействие с метоксид-ионом 1,2-динитробензола, 3,4-динитроанизола и 3,4-динитро-*трет*-бутилбензола). В то же время дезактивирующее влияние метильной группы в *п*-положение сильнее, чем у *трет*-бутильной.

Аналогично протекает взаимодействие и с другими изомерами ДНТ. Так, при реакции 2,5-ДНТ со спиртовым раствором аммиака образуется смесь, содержащая 88 % 2-амино-5-нитротолуола и 12 % 5-амино-2-нитротолуола; из 2,3-ДНТ получают преимущественно 2-амино-3-нитротолуол. При реакции 2,5-ДНТ с метилатом натрия в метаноле образуется 5-метоксипроизводное, а из 2,3-ДНТ — 2-метоксипроизводное.

При нагревании 2,3-ДНТ с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в кипящем спиртовом растворе аммиака образуется 6,6'-динитро-2,2'-диметилдифенилсульфид.

В 3,4-ДНТ при действии нуклеофила замещается преимущественно нитрогруппа в 3-положении. В этом же соединении происходит замещение



одной из нитрогрупп на диэтилфосфонат при действии триалкилфосфитов [213]. 3,4-ДНТ при реакции с элементарной серой в жидком аммиаке дает нитротоллилсульфенамид (1) [214].

Большая группа реакций ДНТ с нуклеофильными реагентами включает процессы комплексообразования с последующим окислением образовавшегося аддукта. Так, при обработке 2,6-динитротолуола гидроксиламином в среде спиртовой щелочи образуется с низким выходом 3-амино-2,6-динитротолуол.

Примером реакции радикального замещения в ДНТ служит взаимодействие с элементарным хлором при температуре выше 160° С. При избытке хлора она приводит к деструкции молекулы, однако, когда количество хлора ограничено (менее 3 молей на 1 моль 2,4-ДНТ) и нагрев ведется постепенно от 20 до 230° С, происходит замещение обеих нитрогрупп, сопровождающееся окислением метильной группы, и продуктом реакции становится 2,4-дихлорбензойная кислота [215].

3.5.3. Реакции по метильной группе

Наличие двух нитрогрупп в ядре ДНТ резко повышает подвижность водорода метильной группы. Результатом этого является активное поведение этих соединений в основных средах.

Широко известны реакции 2,4-ДНТ с *п*-нитрозодиметиланилином в спиртовом растворе, при котором образуется *п*-диметиламиноанил-2,4-динитробензальдегид; при обработке ДНТ элементарным иодом в спиртовом растворе КОН образуется 2,2',4,4'-тетранитростильбен. При взаимодействии 2,6-ДНТ с бензальдегидом при 130° С в присутствии пиридина образуется 2,6-динитростильбен; 2,4-ДНТ реагирует с бензальдегидом в присутствии пиперидина, давая 2,4-динитростильбен.

В последние годы много внимания уделяется взаимодействию МНТ и ДНТ с формальдегидом, т. к. продукты, образующиеся в этих процессах, являются промежуточными соединениями при получении биологически-активных веществ, красителей и т. д. При взаимодействии ДНТ с параформом в среде ДМФА или ДМСО в присутствии щелочи образуются смеси динитрофенилэтанола с 2-(динитрофенил)-пропиленгликолями. Сообщается, что аналогичные продукты образуются и при взаимодействии МНТ и ДНТ с параформом в апротонном полярном растворителе в присутствии четвертичных аммониевых солей [216, 217].

Для ДНТ, как и для МНТ, характерны радикальные реакции по метильной группе, важнейшей из которых является окисление до бензойных кислот. Так, при окислении 2,4- и 2,6-ДНТ дымящей HNO_3 или KMnO_4 в кислой среде образуются соответствующие динитробензойные кислоты. Для получения 2,4-динитробензойной кислоты использовали также оксид хрома (VI) в серной кислоте и электрохимическое окисление. Окисление 2,4-ДНТ оксидом ванадия (V) при 150° С и 2 МПа в среде 84 % H_2SO_4 позволяет получать 2,4-динитробензойную кислоту с выходом до 96 %.

3,5-Динитробензойную кислоту получают нитрованием бензойной кислоты олеумно-азотной смесью [218].

Не ясен механизм образования 2,6-динитробензилбромида, который получен при взаимодействии 2,6-ДНТ с бромом в присутствии MgCO_3 и пиридина при 150° С. При хлорировании 2,6-ДНТ при 170° С с добавкой 2 % пиридина образуется смесь 2,6-дихлорбензальдегида, 2,6-дихлорбензонитрила и 2,6-дихлорбензилхлорида [219].

ДНТ, содержащие одну из нитрогрупп в положении 2, ведут себя подобно *о*-МНТ и вступают в реакции циклизации. Так, при взаимодействии 2,6-динитротолуола с $\text{HC}(\text{OCH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ получают β -диметиламино-2,6-динитростирол, который в присутствии аммиака циклизуется в замещенный индол. Аналогично протекает реакция с другими 6-замещенными 2-нитротолуолами, однако перед циклизацией их предварительно нитруют в положение 5 [220].

3.5.4. Реакции с участием нитрогруппы

Среди реакций по нитрогруппе важными являются реакции восстановления, в ходе которых получают целую гамму продуктов.

При использовании мягких восстановителей, таких как гидроксиламин в метаноле, взятых в недостатке, процесс может быть остановлен на стадии нитрозосоединения. Например, 3,4-ДНТ в этих условиях образует смесь 4-нитрозо-3-нитро- и 3-нитрозо-4-нитротолуолов, 2,5-ДНТ — преимущественно 2-нитрозо-5-нитротолуол, 2,3-ДНТ — 3-нитрозо-2-нитротолуол. Отмечается, что в реакции с гидроксиламином в щелочных растворах может происходить удаление одной из нитрогрупп и в качестве примесей появляются МНТ.

Селективное восстановление одной из нитрогрупп наблюдается при действии цинка в спиртовом растворе HCl . Так, при -7°C 2,5-ДНТ дает

смесь, содержащую 62% 3-амино-4-нитро- и 38% 4-амино-3-нитротолуола, 3,4-ДНТ — смесь 3-амино-4-нитро- и 4-амино-3-нитротолуолов в близких количествах. При использовании в качестве восстановителя SnCl_2 в спиртовой HCl 2,3-ДНТ превращается в 3-амино-2-нитротолуол, 2,4-ДНТ — частью в 2-амино-4-нитротолуол, одновременно может быть получено азоксипроизводное.

Восстановление 2,4-ДНТ железом в уксусной кислоте приводит к толуилنديамину, при частичном восстановлении в смеси серной и уксусной кислот образуется смесь 2-амино-4-нитро- и 4-амино-2-нитротолуолов. В нейтральной среде в водных и водно-ацетоновых растворах MgCl_2 реакция не идет.

Восстановление 2,4-ДНТ до 4-метил-3-нитроанилина осуществили никелем в системе малеиновая—уксусная кислота (1 : 1). При замене этих кислот на соляную наблюдали образование смеси моно- и диаминопроизводных.

Широко используются для восстановления ДНТ сульфиды металлов. При восстановлении 2,6-ДНТ раствором гидросульфида натрия образуется преимущественно 2-амино-6-нитротолуол, из 2,4-ДНТ на холоду — 4-амино-2-нитротолуол, при нагревании — смесь последнего с 2-амино-4-нитропроизводным, из 2,3-ДНТ — 3-амино-2-нитротолуол. Рассмотренная в разделе МНТ реакция нитросоединений с гидразингидратом широко используется в лабораториях для селективного и исчерпывающего восстановления ДНТ. Так, 2,4-ДНТ при взаимодействии с гидразином, взятым в недостатке, образует в основном 4-амино-2-нитротолуол, а с избытком — 2,6-диаминотолуол.

Изучено электролитическое восстановление 2,4-ДНТ. В среде концентрированной H_2SO_4 продуктом реакции является 3-окси-2,4-диаминотолуол, в спиртовой HCl — 2-амино-4-нитротолуол с примесями диамино- и азоксисоединений.

Предпринята попытка установить связь между полярографическим потенциалом восстановления (ППВ) нитросоединений при 2- и 4-электронном переносе (до нитрозо- и гидроксиламинопроизводных) и параметрами электронной связи в их молекулах. Расчеты, проведенные методом МО, позволили установить линейную зависимость между ППВ и коэффициентом энергии электронной связи 1st молекулярной орбитали соответствующих нитро- и нитрозосоединений.

Реакции восстановления могут протекать одновременно с реакциями конденсации. Примером такого процесса является взаимодействие 2,4-ДНТ с фенилгидроксил амином (при совместном восстановлении динитротолуола и нитробензола), продуктом которого является 3-нитро-4-метилазобензол.

3.5.4.1. Каталитическое восстановление ДНТ водородом

Подробно изучаются процессы каталитического восстановления нитросоединений водородом в связи с большой практической значимостью

этой стадии в производстве ТДИ. Первые работы выполнены еще в конце XIX века. Тогда было показано, что при восстановлении 2,4-ДНТ в спиртовом растворе в присутствии платины или в водноспиртовой среде в присутствии палладия продуктами реакции являются 2,4-диаминотолуол, 2-гидроксиламино-4-нитротолуол, 4-амино-2-нитротолуол. Аналогичные продукты получены из 2,6-ДНТ. Последующие многочисленные исследования подтвердили высокую эффективность каталитического восстановления ДНТ водородом до диаминотолуолов и легли в основу их современного производства.

Выполненные в 80-е гг. исследования советских ученых по восстановлению 2,4-ДНТ водородом в спиртовых средах показали большое влияние природы катализатора не только на скорость, но и на направление процесса. На одном из традиционных катализаторов — никеле Ренея — восстановление начинается с нитрогруппы, расположенной в положении 4, и последовательно проходит стадии 4-гидроксиламино-2-нитро-, 4-амино-2-нитро-, 4-амино-2-гидроксиламино- и 2,4-диаминотолуола (нитрозосоединения восстанавливаются очень быстро и в реакционных массах практически не обнаруживаются). Зависимость скорости поглощения водорода от времени (скорость реакции) представлена на рис. 3.8. До полного исчезновения ДНТ наблюдается нулевой порядок по нитросоединению, что связывают с постоянством поверхности катализатора. Благодаря своей высокой адсорбционной способности ДНТ вытесняет с поверхности катализатора продукты восстановления. Введение щелочи способствует связыванию водорода катализатором, что и является причиной увеличения скорости гидрирования. Энергия активации последнего процесса при атмосферном давлении 40 ± 1 кДж/моль (для мононитросоединений 45 ± 2 кДж/моль) [221].

При гидрировании на Ni/SiO_2 -катализаторе первоначально восстанавливается нитрогруппа в положении 2, селективность процесса при 60°C превышает 95% [222]. В качестве стабильных промежуточных продуктов и в этом случае выступают гидроксил-аминопроизводные.

Недавно опубликованы результаты обширного кинетического исследования по каталитическому восстановлению 2,4-ДНТ на палладиевом катализаторе (5% Pd на углеводе) [223]. Изучено влияние давления

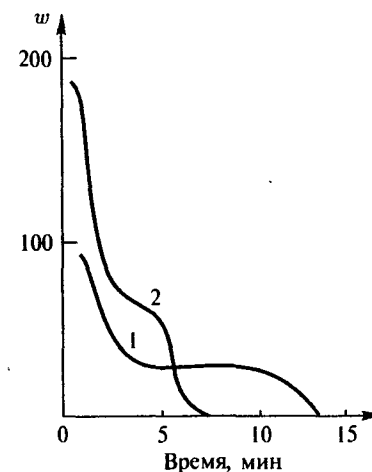


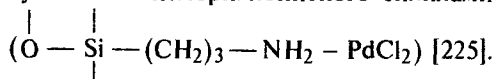
Рис. 3.8. Зависимость скорости поглощения водорода w ($\frac{\text{см}^3 \text{H}_2}{\text{мин} \cdot \text{г}}$) при восстановлении ДНТ в метаноле при 40°C с добавкой 0,01 моль/л NaOH (1) и без нее (2) от времени

(до 4 МПа) и температуры (308–357 К) на скорость процесса и состав стабильных промежуточных продуктов. Изучение последних показало близость механизма реакций к описанному ранее Тацитовым и др. [221, 222]. При кинетических расчетах необходимо учитывать образование 4-(гидроксиламино)-2-нитро-, 4-амино-2-нитро- и 2-амино-4-нитротолуола. 2-Амино-4-гидроксиламинотолуол был обнаружен в крайне низких концентрациях. Высказано предположение, что *o*-нитрогруппа сразу превращается в amino-, в то время как *n*-нитрогруппа — через стадию стабильного гидроксиламинопроизводного.

Процесс гидрирования в среде спиртов сопровождается алкилированием получаемых аминов, что затрудняет их дальнейшее использование. Неожиданно установлено, что добавки до 10 % (объемных) СО в водород резко замедляют эти процессы [224].

Влияние условий реакции на направление восстановления четко проявляется в процессах, идущих в основных средах. Каталитическое гидрирование 2,4- и 2,6-ДНТ приводит, соответственно, к 3,3'-динитро-4,4'-диметил- и 3,3'-динитро-2,2'-диметилазоксibenзолам. Последние продукты были получены также при кипячении динитротолуолов с NaHS в спирте или бензоле.

2,4-Динитротолуол может быть успешно восстановлен последовательно до 3-нитро-*n*-толуидина (с выходом 98 %) и 2,4-диаминотолуола при взаимодействии с водородом при комнатной температуре и атмосферном давлении. Восстановление проводят в среде этанола в присутствии монтмориллонитного силиламинного палладиевого комплекса



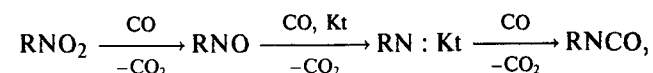
Необычно протекает каталитическое восстановление 2,3- и 3,4-динитротолуолов. При давлении 20 МПа и температуре 300 °С в присутствии Fe₂O₃ происходит гидроденитрование и образуются *o*-, *m*- и *n*-толуидины [226].

Различие в скоростях реакций восстановления может быть использовано для получения чистых изомеров ДНТ. Так, при восстановлении смеси 2,4- и 2,6-ДНТ водородом при давлении 4–5 МПа и 40–50 °С в среде метанола происходит восстановление 2,4-ДНТ и чистый 2,6-ДНТ может быть выделен из смеси с различными продуктами восстановления. Аналогичные результаты получены при использовании растворов NaHS в спирте при 50–70 °С.

3.5.4.2. Реакции с участием оксида углерода (II)

Среди реакций восстановления нитрогрупп особое место занимают реакции с участием оксида углерода (II), т. к. последние открывают путь к бесфосгенному получению ТДИ. Впервые реакция нитросоединений с Fe(CO)₅ в щелочной среде осуществлена в 1925 г. фирмой «Farbenindustrie».

Для восстановления моонитросоединений предложена схема



где на стадии нитрена может образоваться устойчивый (с железом) или нестабильный (с палладием или платиной) комплекс с катализатором. Так как промежуточные продукты являются существенно более реакционноспособными, чем исходные нитросоединения, в динитросоединениях (в том числе в ДНТ) происходит первоначально превращение одной из нитрогрупп в изоцианат и лишь затем начинается восстановление второй нитрогруппы.

Реакцию проводят в среде инертного растворителя, например, хлорбензола, в присутствии катализаторов-металлов группы платины при высоких (1–15 МПа) давлениях СО, т. к. повышение давления способствует ее протеканию. Влияние температуры на процесс неоднозначно. С одной стороны, для повышения скорости реакции необходимы высокие температуры, а с другой — выше 200 °С начинается интенсивное разложение изоцианатов [227] (рис. 3.9).

Каталитическое действие на процесс оказывают некоторые гетероциклические соединения (пиридин), катализатор активируется рядом ванадатов и молибдатов. Отмечается, что 2,4-ДНТ при синтезе в апротонной среде неустойчив и образует смолообразные продукты разложения, которые осаждаются на катализаторе и замедляют карбонилирование [227].

Недавно показано, что эта реакция, протекающая при 25 °С и давлении СО 12 МПа в среде глима, эффективно катализируется кластерами Rh₆(CO)₁₆, Os₃(CO)₁₂, H₂Os₃(CO)₁₀, Ir₄(CO)₁₂; восстанавливающим агентом является смесь СО и Н₂O [228].

3.5.5. Реакции с серной кислотой

В течение многих лет существовало мнение, что ДНТ инертны по отношению к концентрированной серной кислоте. Однако в последние годы Б. Н. Кондриковым и В. М. Райковой с сотрудниками было изучено взаимодействие 2,4-ДНТ с серной и нитрозилсерной кислотами в адиабатических условиях [229] и показана ошибочность этих представлений.

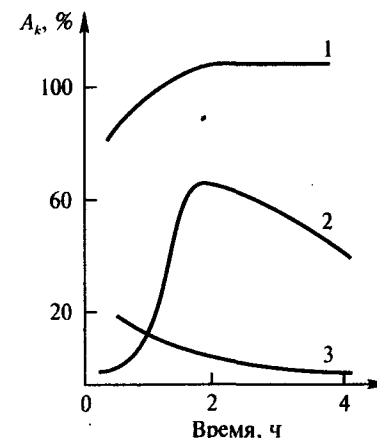


Рис. 3.9. Зависимость конверсии 2,4-ДНТ (1) и образования 3-нитро-4-толуенизоцианата (2) и 2,4-ТДИ (3) от времени реакции при 215 °С

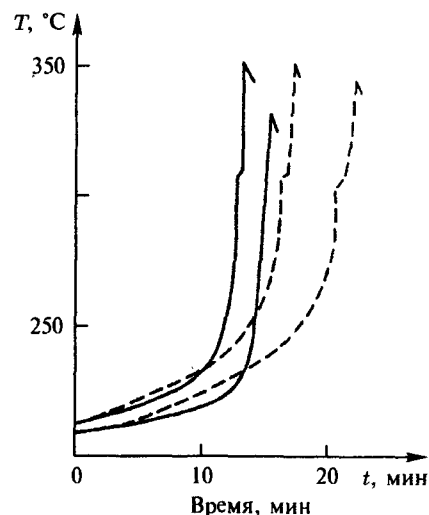


Рис. 3.10. Изменение температуры T ($^{\circ}\text{C}$) реакционной массы от времени (мин) для растворов ДНТ (сплошные кривые) и ТНТ (пунктирные кривые) при смешении с нагретой серной кислотой (98,6 %)

ся одной из причин последующего ускорения разложения. Введение последней в реакционную массу в начале опыта резко уменьшает индукционный период. Хотя нитрозилсерная кислота фиксируется в реакционной массе уже через 3 мин после смешения нитросоединения с серной кислотой, накопление ее наблюдается лишь при температуре опытов ниже 210°C , что можно интерпретировать как параллельное протекание реакций образования и расходования нитрозилсерной кислоты при одновременном накоплении легкоокисляемых продуктов.

Определены энергии активации и эффективные константы скоростей при 200°C для реакций 2,4-ДНТ с серной ($118 \pm 6,0$ кДж/моль, 2,23 л/моль/с) и с нитрозилсерной ($136 \pm 4,5$ кДж/моль, 30,6 л/моль/с) кислотами, расчет проведен с использованием уравнения для периода индукции теплового взрыва (см. также стр. 234–235).

3.6. Использование динитротолуолов

3.6.1. Производство толуилендиизоцианатов

Среди полимерных материалов, нашедших широкое применение в народном хозяйстве, одно из первых мест занимают пенополиуретаны на основе изоцианатов, производство которых особенно быстро

Опыты проводили при начальной температуре $180\text{--}240^{\circ}\text{C}$, за протеканием процесса наблюдали по изменению температуры реакционной массы, характер полученных зависимостей представлен на рис. 3.10.

Излом на вертикальной ветви кривой связан, по-видимому, с кипением реакционной массы, верхний обрыв — с выбросом последней из реакционного сосуда. Так как рост тепловыделения на начальном этапе для 2,4-ДНТ ниже, чем для 2,4,6-ТНТ, можно полагать, что реакция сульфирования не происходит. Обнаружение здесь в продуктах реакции нитрозилсерной кислоты свидетельствует скорее о процессах замещения нитрогруппы с образованием органических легко окисляемых соединений. Накопление нитрозилсерной кислоты может являть-

развивается в последние годы. В 1997 г. было получено более 5 млн т полиизоцианатов, причем более 90 % суммарного выпуска составляют толуилендиизоцианат (ТДИ) и дифенилметандиизоцианат (МДИ) [230].

Крупнейшим потребителем ДНТ является производство ТДИ. В США мощности по его производству в 1987 г. составили 345 т/год, а выпуск ТДИ вырос с 138 т в 1970 г. до 301,6 т в 1986 г. В Японии в те же годы производство ТДИ составило, соответственно, 36,8 и 85,5 т. Одно из самых крупных предприятий по выпуску ТДИ, расположенное в ФРГ, имеет мощность 140 000 т/год. Наиболее распространены процессы «Мицубиси касэй» и «Leonard Co» по получению ТДИ 80 : 20 и 65 : 35. Цена на ТДИ на мировом рынке составляла в 1988 г. 2 400–2 500 долларов за тонну, а стоимость толуола составляют около 20 % от издержек на производство ТДИ. Примерно 90 % выпускаемого ТДИ используется в производстве эластичных полиуретанов для мебели (43 %), матрацев, ковров, автомобильных сидений (21 %) и ряда других целей [231].

Механизм и кинетика получения ТДИ неоднократно были предметом тщательного изучения. Их синтез из ДНТ состоит из двух стадий: восстановление нитросоединений до диаминов и фосгенирование последних.

В настоящее время единственным промышленным методом получения диаминотолуолов (ДАТ) является каталитическое восстановление ДНТ водородом, и в последние 40 лет он непрерывно совершенствовался.

Процесс восстановления различаются по многим параметрам:

- 1) газофазные и жидкофазные;
- 2) по условиям проведения процесса: природа катализатора и носителя, с растворителем или без него, давление, температура;
- 3) по аппаратурному оформлению: переодические и непрерывные, с подвижным или неподвижным слоем катализатора, с различными системами организации потоков в аппарате.

Широкоиспользуемые при гидрировании моонитросоединений газофазные (высокотемпературные) процессы в течение длительного времени не находили применения при восстановлении полинитросоединений из-за высокой взрывоопасности последних.

Лишь сравнительно недавно фирмой «Bayer AG», которой принадлежит одно из крупных предприятий по производству ТДИ, предложено осуществить такой процесс с использованием нового технологического оформления. Основным узлом является аппарат с внешним обогревом для испарения ДНТ [232] в потоке нагретого малореакционного газа при температуре $150\text{--}250^{\circ}\text{C}$. В качестве такого газа в зависимости от проводимого процесса могут быть использованы азот, инертные газы, низкокипящие углеводороды и другие соединения. При реакциях восстановления в качестве несущего газа используют водород.

Так, в одном из примеров газовый поток содержит при 220°C 1 ч. 2,4-ДНТ и 0,4 ч. (мас.) водорода и контактирует с катализатором (соли палладия, ванадия, и свинца на окиси алюминия). Продукт реакции содержит 0,94 % ДНТ и 91,8 % ДАТ.

Достоинствами метода являются отказ от растворителя на стадии гидрирования и резкое уменьшение количества ДНТ в рабочей зоне (оборудование и метод испарения могут быть использованы также для разделения изомеров ДНТ или проведения реакции галогенирования).

Преимущественно процессы восстановления проводят в жидкой фазе в присутствии или без растворителя. Наиболее распространенными растворителями являются низшие спирты (метанол, изопропанол) и другие соединения, адсорбция которых на поверхности катализатора значительно слабее, чем у нитросоединений. Например, с высоким выходом восстанавливают до диаминов смеси ДНТ, полученные при нитровании *o*-МНТ; процесс проводят в среде метанола при 160–170°С и давлении 5–10 МПа в присутствии катализатора — никеля Ренея [233, 234]. Реакцию проводят также в водной эмульсии при атмосферном или повышенном давлении с использованием катализаторов — палладия на угле или никеля на силикагеле или в водном спирте с палладием или платиной на угле [235, 236]. В качестве среды для реакции предложено использовать органические растворители, способные растворять как исходный продукт, так и получаемый диамин (морфолин, ДМФА, пиридин и др.) [237].

В многочисленных патентах процесс предлагается вести в среде продуктов восстановления — диаминотолуолов, взятых как в чистом виде, так и в смесях с водой или метанолом, хотя при высокой концентрации ДАТ затрудняет доступ нитросоединения к катализатору и замедляет скорость процесса.

Непрерывное получение ДАТ из технического ДНТ (19,2 % 2,6-, 78,2 % 2,4-, 2,5 % смеси 2,3- и 3,4-изомеров) предложено осуществлять на смешанном (Pt + Pd + Fe на угле) катализаторе в среде ДАТ и воды при 90°С и давлении 0,7 МПа. В реактор, где находится 170 кг ДАТ, 27 кг воды и 3 кг катализатора, подают в час 30 кг ДНТ и 26 м³ водорода. Выход ДАТ 99,1 % [238]. Применение высококипящего амина, повышенного давления (1–5 МПа) и температуры (150–200°С) позволяет использовать теплоту реакции для получения технического пара [239].

В качестве катализаторов восстановления ДНТ и других нитросоединений первоначально использовали платину и палладий. Они оказались эффективными уже при обычных температурах и давлениях, однако отражаются примесями, имеющимися в нитросоединениях и водороде. Их основным недостатком является высокая цена, хотя расход катализатора низкий.

Поэтому в дальнейших исследованиях, а затем и в промышленном производстве они были частично вытеснены катализаторами на основе никеля и близких к нему по свойствам металлов, наибольшее распространение среди которых нашли никель Ренея и металлический никель на различных носителях. Как отмечалось в разделе 3.5.4.1, в зависимости от природы никелевого катализатора могут существенно различаться скорость и селективность процесса. Усовершенствование катализаторов, направленное на повышение их эффективности — увеличение скорости гидрирования

и срока действия, развивается в последние годы преимущественно по пути использования комплексных катализаторов на основе нескольких металлов, различных присадок и промоторов. Опубликован ряд патентов, указывающих на высокую эффективность Ni-катализаторов, содержащих в качестве одного из компонентов алюминий [240, 241].

В одном из этих патентов предлагается использовать катализаторы, содержащие 50–95 % Al, 4–45 % Ni или Co и 1–46 % других соединений, включая щелочные металлы.

В качестве промоторов для гидрирования смесей нитросоединений на базе металлов платиновой группы предложены Fe, Ni, Cr [242].

Большое внимание уделяется природе носителей для катализатора, в качестве которых чаще используют уголь разных марок, Al₂O₃, силикагель и ряд других материалов. Во-первых, носитель в значительной степени определяет механические свойства катализатора (его измельчение) и, следовательно, время жизни. Кроме того, носитель может принимать участие непосредственно в активации молекул реагентов. Детальное описание носителя *porous carbon* и метода нанесения на него металлического катализатора приведено в патенте [243]. Сильное влияние качества алюминия как носителя на эффективность катализатора гидрирования и требования к его чистоте, а также способы приготовления катализатора на его основе описаны в патенте [244].

Восстановление ДНТ может быть осуществлено в различном аппаратном оформлении, но в целом можно выделить две группы процессов:

- а) в аппаратах колонного типа;
- б) в аппаратах с механическими перемешивающими устройствами.

Гидраторы колонного типа предназначены для непрерывных процессов. Применяют аппараты с неподвижным слоем катализатора (в основном металлы VIII-группы на угле или цеолитах), расположенным по всему сечению колонны или разделенным на секции; катализатор может быть также в виде ряда параллельно расположенных рядов платиновой сетки с микроотверстиями или аналогичных жестких структур с развитой поверхностью [245]. В другом типе реакторов колонного типа реакционная масса представляет собой трехфазную систему: газ—водород, жидкость—раствор нитросоединения в спирте или в продуктах восстановления, твердое тело—мелкие частицы катализатора-металла или металла на носителе. Подъем суспензии вверх по колонне обеспечивается за счет давления газа. Восстановление предлагают также вести в циркуляционном аппарате без использования мешалки или насоса, где процесс осуществляется за счет разности плотностей в восходящем и нисходящем потоках [246].

Недавно опубликовано краткое описание полужаводской установки получения ДАТ из толуола [247].

Получение ДНТ проводят в две стадии в реакторах объемом 500 л каждый с боковым перетоком в свой сепаратор объемом 100 л.; все аппараты связаны с системой абсорбции паров кислот. Перед пуском в аппараты загружают 92 % H₂SO₄ и затем в первый аппарат начинают непрерывно

дозировать толуол и 65 % HNO_3 (93 и 100 кг/ч соответственно). Кроме того, в аппараты поступают отработанная кислота со 2-й стадии. МНТ после отделения качается насосом в аппарат 2-й стадии, куда одновременно подается концентрированная H_2SO_4 при температуре 70°C . Кислый ДНТ-сырец подвергают 3-стадийной промывке: водой, 2 % раствором щелочи и снова водой при температуре 70°C (водная вытяжка из промытого ДНТ имеет $\text{pH} = 7,6$).

Гидрирование ДНТ ведут в автоклаве объемом 500 л, снабженном системами охлаждения и нагревания. В автоклав загружают 70 л воды и 150 кг ДАТ и при 80°C добавляют суспензию 7 кг никеля Ренея в 30 л воды. Автоклав продувают водородом при 1 МПа и затем при 2,2 МПа начинают дозировку 182 кг ДНТ через обменную трубу. Через 2 мин фиксируется рост температуры, которая достигает 190°C и затем поддерживается постоянной; давление 2,2 МПа сохраняется за счет подачи дополнительного H_2 . Когда уровень в автоклаве достигает 75 %, начинают отбор продукта через обменную трубу на фильтр объемом 20 л и с размером отверстия 3 мк. Отфильтрованная масса отправляется в аппарат с обратным холодильником, где при давлении 0,3 МПа происходит отделение газов. Полученная жидкость поступает в дистилляционную колонну (с 5 колпачковыми тарелками) длиной 2,5 м и диаметром 0,3 м, которая работает при атмосферном давлении. Куб колонны нагревают до 135°C . В головном конденсаторе (при флегмовом числе 3 : 1) получают воду, содержащую менее 0,0025 % ДАТ, в кубе ДАТ с 7 % воды и температурой затвердевания 65°C . Полученный ДАТ-сырец не изменяет своих свойств при хранении в течении 48 недель при 70°C и поэтому может перевозиться в танках кораблей.

Окончательная очистка ДАТ от воды осуществляется во 2-й колонне (10 тарелок, высота 4,5 м, диаметр 0,3 м) при давлении 0,01 МПа. Содержание воды в ДАТ менее 0,04 %, ДАТ в отгоне менее 0,001 %.

Опубликовано относительно немного описаний действующих технологических схем получения ДАТ и ТДИ.

В середине 60-х гг. была описана технологическая схема получения смеси толуилендиаминов (ДАТ) 65 : 35, представленная на рис. 3.11.

В аппарате (1) технический ДНТ (65 : 35) смешивают с метанолом, циркулирующей реакционной массой и скелетно-никелевым катализатором (на 750 кг ДНТ подают 735 кг метанола, 735 кг реакционной массы и 0,5–1,5 кг катализатора). Из-за пожаро- и взрывоопасности реакционных масс и их паров в смесях с воздухом смешение проводят в атмосфере азота; имеющийся в циркулирующем растворе ДАТ способствует растворению ДНТ.

Восстановление ДНТ осуществляют водородом в системе из трех колонн (4) (диаметр 0,35 м, высота 6 м) при температуре $100\text{--}170^\circ\text{C}$ и давлении 5–10 МПа. В фазоотделителе (6) удаляют избыток H_2 и возвращают его в реактор. В аппарате (7) при небольшом избыточном давлении на фильтре отделяют катализатор, который затем в форме суспензии

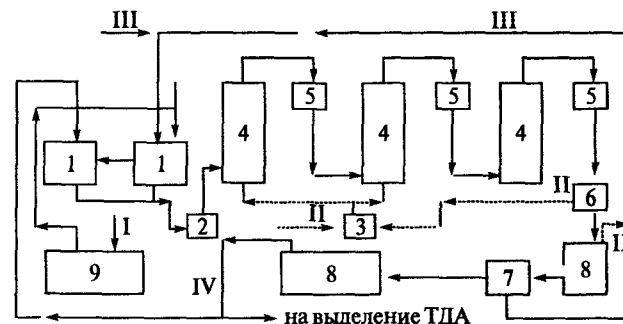


Рис. 3.11. Технологическая схема получения смеси толуилендиаминов 65 : 35: 1 — смеситель; 2 — насос; 3 — компрессор; 4 — реактор; 5 — теплообменник; 6 — фазоотделитель; 7 — узел отделения катализатора; 8 — емкость реакционной массы; 9 — плавитель ДНТ; I — динитротолуол; II — водород; III — суспензия катализатора (свежеприготовленная или рециркулирующая); IV — реакционная масса (в рецикл и на выделение толуилендиаминов)

возвращается в цикл. Отфильтрованная реакционная масса поступает в емкость (8), откуда $\sim 1/3$ ее возвращается в смеситель (1), а остальная часть направляется на стадию синтеза ТДИ.

Первоначально для производства ТДИ использовали смеси ДНТ 65 : 35, получаемые нитрованием *o*-нитротолуола и практически не содержащие изомеров, с нитрогруппой в *m*-положении. Один из таких процессов описан, например, в патенте [248] и включает стадии получения и разгонки МНТ, последующего нитрования до ДНТ, восстановления и фосгенирования в среде хлорбензола. Однако значительные затраты, связанные с разделением изомеров, делают этот процесс экономически невыгодным.

В настоящее время за основу производства ТДИ взяты смеси ДНТ 80 : 20 (*m*-замещенные сверх 100 %), получаемые при прямом нитровании толуола. При переходе к этим смесям жестко ставятся ограничения по содержанию 2,3- и 3,4-ДАТ. В техническом ДАТ их не должно быть больше 1 %, т. к. присутствие последних приводит к образованию нежелательных примесей на стадии фосгенирования. Результата можно добиться, снижая содержание *m*-изомера в МНТ при нитровании, удаляя «несимметричные» изомеры ДНТ на стадии очистки или разделяя продукты восстановления.

Последний прием использован в нижеприведенной схеме установки по производству ТДИ 80 : 20 мощностью 6 000 т/год, действующей в ПНР (рис. 3.12). Технология процесса включает две основных стадии: восстановление ДНТ до ДАТ и фосгенирование последних до ТДИ. Аппаратурное оформление каждой из них содержит емкости и оборудование для подачи сырья, реакционный узел и стадию очистки продукта от примесей, а также систему автоматического управления.

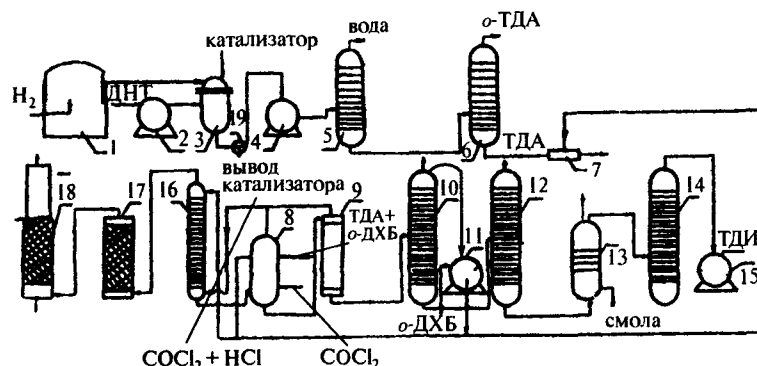


Рис. 3.12. Технологическая схема получения смеси толуилендиизоцианатов 80 : 20:

1 — хранилище водорода; 2 — хранилище динитротолуола; 3 — колонна синтеза ДАТ; 4 — хранилище водного раствора ДАТ; 5 — колонна отделения воды; 6 — колонна отделения примесей; 7 — аппарат смешения ДАТ с *о*-дихлорбензолом (ДХБ); 8 — реактор синтеза ТДИ; 9 — колонна отгонки остаточного фосгена; 10 — колонна первичной отгонки ДХБ; 11 — емкость циркулирующего ДХБ; 12 — колонна окончательной отгонки ДХБ; 13 — колонна отделения ТДИ от смол; 14 — колонна окончательной ректификации ТДИ; 15 — хранилище ТДИ; 16 — абсорбер фосгена; 17 — колонна абсорбции HCl; 18 — колонна поглощения отходящих газов; 19 — фильтры отделения катализатора

В основной реактор восстановления (3) поступает технический ДНТ, вода, водород и циркулирующий в системе катализатор (H_2PtCl_6 и $PdCl_2$). Предусмотрен рецикл массы в реакторе. На образование смолистых продуктов в реакторе сильное влияние оказывает смешение реагентов, в частности отсутствие в аппарате «мертвых» зон. На фильтре (19) отделяют осадок катализатора, который затем возвращают в основной реактор (3). Водный раствор ДАТ поступает на очистку, где в колонне (5) отгоняют воду, а в (6) — «*орто*-изомеры» ДАТ. Оставшаяся смесь 2,4- и 2,6-ДАТ вместе с циркулирующим растворителем — *о*-ДХБ — направляется в реактор синтеза толуилендиизоцианатов (8). Для обеспечения эффективной работы этого узла необходимо осуществлять тщательную очистку растворителя, идущего на смешение с ДАТ (если в нем имеется примесь ТДИ, то в коммуникациях и диспергаторах выпадает нерастворимый осадок дифенилкарбамидов), а также стабилизировать циркулирующие потоки и время пребывания компонентов в реакторе (8). После отделения отходящих газов, содержащих HCl и $COCl_2$, реакционная масса направляется на десорбцию фосгена в колонну (9); затем осуществляется отгонка растворителя в аппаратах (10) и (12), отделение смолистых продуктов (11) и окончательная ректификация ТДИ (13) [249].

Крупные объемы производства ТДИ и образование большого количества побочных продуктов на стадии очистки заставляют исследователей искать пути утилизации отходов. В частности, предложено

использовать смеси толуилендиаминов, содержащие всего 20 % 2,4- и 2,6-изомеров и 80 % — полученных из *м*-МНТ, для получения различных пластмасс [250]. Предложено также использовать толуилендиамин в производстве олигоимидов, например, в реакции с 1,2,3,4-бутентетракарбоновой кислотой.

Сообщалось о двух процессах бесфосгенного получения ТДИ. Фирмой «Мицуи тоацу кагаку» разработан процесс получения ТДИ карбонилированием динитротолуола. Капиталовложения в установку мощностью 50 000 т/год по расчету были ниже, чем по традиционной технологии; предполагался пуск промышленной установки в 1980 г.; однако более поздние сообщения отсутствуют.

Фирмой «Мицубиси касэй» также предложен бесфосгенный процесс, позволяющий вдвое снизить энергозатраты и уменьшить издержки производства; успешно работала пилотная установка на 500 т/год, планировалась установка на 30 000 т/год [251].

За рубежом осуществляется выпуск 3 видов ТДИ: чистый 2,4-ТДИ, и смеси 2,4- : 2,6- = 80 : 20 и 65 : 35 коммерческой и производственной квалификации, их производят в виде дистиллированного и неочищенного продуктов.

Требования, предъявляемые к качеству дистиллированного ТДИ, представлены в табл. 3.17.

Таблица 3.17. Основные характеристики ТДИ

Характеристики качества	2,4-ТДИ	ТДИ 80 : 20	ТДИ 65 : 35
Внешний вид	Бесцветная или светло-желтая жидкость, желтеющая на свету и выделяющая углекислый газ при добавлении воды*		
Температура кипения, °C	251	251	251
Температура разложения, °C	287	287	287
Температура затвердевания, °C	21,5 ± 1	14 ± 1	8,5 ± 1

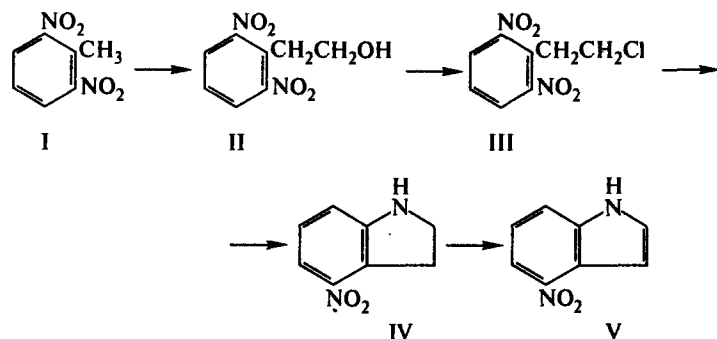
* Недистиллированный продукт может иметь коричневую окраску

3.6.2. Другие направления использования динитротолуолов

Хотя изомеры ДНТ обладают взрывчатыми свойствами, ни один из них, ни их смеси не используются в качестве индивидуальных взрывчатых веществ из-за недостаточной мощности и восприимчивости к начальному импульсу. В то же время, особенно в последние годы, имеется много сообщений об их применении для промышленных целей в качестве компонента смесевых взрывчатых веществ, преимущественно на основе аммиачной селитры.

Широко известно использование ДНТ в качестве пластификатора для порохов, в которых он заменил инертные соединения.

Велики возможности использования 2,6-динитротолуола для синтеза лекарственных и биологически активных веществ, главным образом индольного ряда. К числу последних относится ряд противовирусных препаратов, подобных неозидомицину и антибиотику SF-2140, первые стадии синтеза которых осуществляются в соответствии с нижеприведенной схемой.

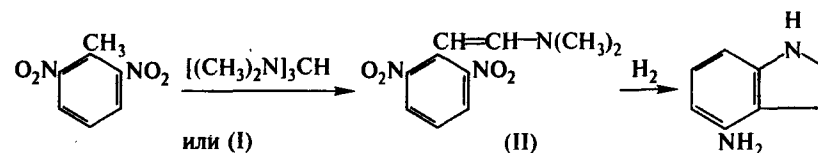


Для получения 2,6-динитрофенилэтанола II 9,1 г 2,6-динитротолуола смешивают с 1,5 г параформа (мольное отношение 1 : 1) в сухом диметилсульфоксиде (25 мл) в атмосфере аргона и к смеси добавляют раствор 0,9 г *трет*-бутилата калия в 10 мл бутанола. Реакционную смесь выдерживают 5 мин при комнатной температуре, затем нагревают до 75° С и выдерживают 10 мин. После нейтрализации соляной кислотой раствор разбавляют 150 мл воды, добавляют NaCl и экстрагируют 3 раза этилацетатом. Экстракт промывают насыщенным раствором NaCl, сушат над Na₂SO₄, отгоняют растворитель и получают желтые кристаллы II (выход 83 г, 77 %, т. пл. 69° С).

Затем к раствору 2,1 г II в 40 мл пиридина приливают при -10° С 6 мл тионилхлорида, позволяют температуре подняться до комнатной, выдерживают 1 ч и нагревают 15 мин при 80° С. Охлажденный раствор выливают при перемешивании в лед, отфильтровывают осадок и получают β-(2,6-динитрофенил)-хлорэтан III, выход 1,7 г, 74 %, т. пл. 69° С. К 23 г III, растворенного в 20 мл этанола, добавляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты, доводят раствор до кипения и 4 равными порциями с 5-минутными интервалами присыпают 1,7 г железных опилок, после чего смесь выдерживают 2 ч при кипении. Горячую реакцию массу фильтруют, упаривают полученный раствор и полученный коричневый осадок очищают на хроматографической колонке из силикагеля с элюентом гексан-этилацетат 1 : 1. Выход 4-нитро-2,3-дигидро-1H-индола IV 73 % (1,2 г), т. пл. 185–186° С. Окисление IV проводят 2,3-дихлор-5,6-дицианобензолом (DDQ) или дегидрированием на палладиевом катализаторе.

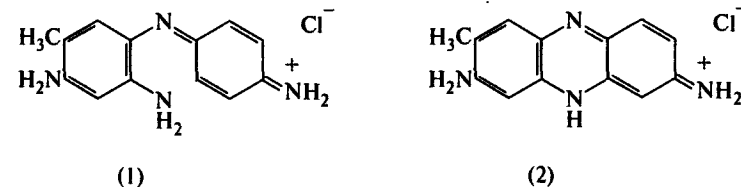
Аналогичный синтез замещенных индолов осуществлен Bakke [142] и для 2,4-ДНТ.

Синтез замещенных индолов из 2,6-ДНТ может быть осуществлен также по схеме:



Реакцию 2,6-ДНТ с диметилацеталем диметилформамида (I) (3 моля на моль ДНТ) проводят в среде диметилформамида и получают β-диметиламино-2,6-динитростирол (II) с 96 % выходом. Восстановление последнего водородом ведут на палладиевом катализаторе и получают 4-аминоиндол с 84 % выходом. Аналогично осуществляют синтез 4-карбоксииндола из 3-нитро-*о*-толуиловой кислоты [253].

2,4-ДНТ используют в качестве исходного продукта в производстве ряда красителей [159]. Получаемый из него 2,4-диаминотолуол применяют при синтезе красителей «Толуиленовый голубой» (1), «Толуиленовый красный» (2), «Сернистый коричневый К» и «Сернистый коричневый Ж».



Предложена еще одна неожиданная область применения изомеров ДНТ. Показано, что 2,4-, 2,6- и 3,5-ДНТ могут использоваться в качестве материала катодов в магниевых батареях. При этом катоды из 2,4- и 2,6-изомеров обладают лучшими характеристиками (в ампер-часах) [254].

3.7. Физиологическое действие ДНТ

В течение последнего десятилетия физиологическое влияние динитротолуолов на организм человека неоднократно являлось предметом тщательного изучения. Особое внимание уделялось канцерогенной активности этих соединений. Департамент здравоохранения и медицинского обслуживания США и Национальный институт профессиональной безопасности рекомендуют рассматривать технический ДНТ как потенциальное канцерогенное вещество и нежелательный инициатор генетических процессов [255].

Изучение метаболизма 2,4-ДНТ в организме человека показало, что основным продуктом превращения является 2,4-динитробензойная кислота. Отмечается, что попадание ДНТ в организм происходит как через органы дыхания, так и через кожу. Концентрация ДНТ в крови быстро возрастает в течение рабочего дня и особенно велика в конце рабочей недели, достигая 250 нг/мл [256]. Отмечается также, что ДНТ может абсорбироваться кожей, вызывая метгемоглобинемию, анемию, цианоз.

Предельно допустимая концентрация ДНТ в воздухе рабочей зоны в СССР — 1 мг/м³, в США — 1,5 мг/м³.

Значительное количество ДНТ поступает в естественные водоемы. Так, в США только одно предприятие сбрасывает в море ежедневно 150 кг ДНТ с дренажными водами [257].

Глава 4. Тринитротолуолы

Подобно динитротолуолам имеется шесть изомеров тринитротолуола, содержащих нитрогруппы в фенильном ядре. Из них один (2,4,6-ТНТ) нашел широкое применение в качестве основного взрывчатого вещества XX века, что определило в значительной степени развитие производства, химии и технологии толуола и его нитропроизводных. В период Второй мировой войны практически весь получаемый в мире толуол расходовался на производство этого ВВ. Широкое применение 2,4,6-ТНТ во многих странах привело к появлению ряда синонимов, широко используемых в технической литературе: ТНТ, α -ТНТ, TNT, «симметричный» тринитротолуол, тротил, тол, толит и другие.

2,4,6-ТНТ был впервые синтезирован Вильбрандом в 1863 г., позднее, в 1870 г., методику его получения описали Ф. Ф. Бейльштейн и Кюльберг, однако строение установлено только в 1880–1883 гг. Хеллом, Клаусом и Беккером.

Тротил широко используется не только в качестве индивидуального ВВ, но и как компонент многочисленных взрывчатых составов, применяемых в народном хозяйстве и в военном деле. Кроме того, он является исходным продуктом для получения ряда индивидуальных ВВ: 1,3,5-тринитробензола, 2,2',4,4',6,6'-гексанитростильбена и некоторых других, включая гексанитробензол [258].

Остальные изомеры ТНТ, широко известные под названием «несимметричные» изомеры: 2,3,4-(β), 2,3,5-(η), 2,3,6-(ϵ), 2,4,5-(γ) и 3,4,5-(δ), по взрывчатым свойствам аналогичны тротилу, но значительно уступают ему по химической стойкости из-за наличия в *мета*-положении к метильной группе подвижной нитрогруппы. Это препятствовало их использованию в качестве ВВ, а опасность работы с ВВ мешала их подробному изучению. Возможность применения этих изомеров в различных химических синтезах лишь в последние годы привлекает внимание исследователей.

Хотя 2,4,5-ТНТ был описан Ф. Ф. Бейльштейном уже в 1870 г., а 2,3,4-ТНТ — в 1882 г., их структура была установлена Вилем только в 1914 г. Тогда же, в 1915–1916 гг., Кернером и Контарди были синтезированы косвенными методами остальные изомеры ТНТ, которые образуются при прямом нитровании толуола в небольших количествах.

Существует, кроме того, ряд тринитротолуолов, содержащих одну и более нитрогрупп в боковой цепи. α,α,α -ТНТ (фенилтринитрометан) был описан впервые А. И. Титовым в 1952 г. Все они до настоящего времени не нашли практического применения.

4.1. Физические свойства изомеров ТНТ

Число работ, посвященных изучению физических и специфических (взрывчатых) свойств тринитротолуолов, очень велико, однако подробно изучены свойства только одного из них — 2,4,6-ТНТ.

Все изомеры ТНТ являются кристаллическими веществами от светло-желтого до желто-зеленого цвета, полученные перекристаллизацией из кислот — практически бесцветные; часть из них существует в нескольких кристаллических модификациях.

Хотя в литературе имеются упоминания о 7 полиморфах 2,4,6-ТНТ, исследованиями последних лет показано, что он существует в двух кристаллических модификациях: моноклинной и орторомбической (остальные, вероятно, являются смесями этих двух форм). Моноклинная форма является термодинамически устойчивой в интервале температур от 0 до 80°С, о чем свидетельствует отсутствие эндотермических пиков на ДТА-диаграммах. Она образуется при закаливании литого ТНТ,

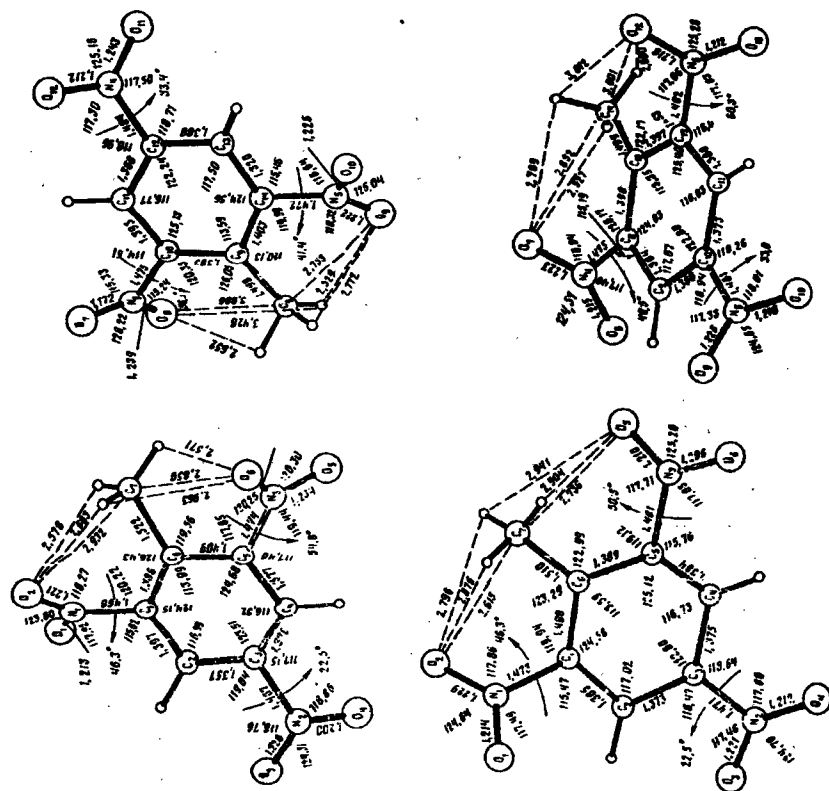


Рис. 4.1. Конформационные модификации α-ТНТ

при кристаллизации из умеренно, выше 20°С, охлажденных растворов в этилацетате, метаноле, толуоле и ацетоне и ряде других растворителей). Моноклинные кристаллы относятся к объемной группе C_{2h}^5 ($= P2_1/c$) с характеристиками элементарной ячейки: $a = 21,35 \text{ \AA}$ (21,28 \AA , 21,41 \AA); $b = 6,05 \text{ \AA}$ (6,09 \AA , 6,09 \AA); $c = 14,96 \text{ \AA}$ (15,03 \AA , 15,02 \AA); $\beta = 111,15^\circ \text{C}$ (110,23°С, 111,00°С); $n = 8$ (в скобках приведены данные из работ [259, 260]). Для моноклинной формы характерно образование кристаллов-двойников [261].

Орторомбические кристаллы выпадают из переохлажденных расплавов или при использовании в качестве затравки 2,4,6-тринитрохлорбензола. Такие кристаллы получены также при температуре выше 20°С при кристаллизации из этанола и циклогексанола и из смеси ацетона и эфира при минус 78°С. Они относятся к группе C_{2v}^5 ($= P_{ca}2_1$) или D_{2h}^{11} ($= P_{ca}2_1$ [259], $P2_1ca$ [260], $Pb2_1a$ [261]) и из рентгеновских определений имеют $a = 20,07 \text{ \AA}$ (20,02 \AA ; 20,04 \AA); $b = 6,09 \text{ \AA}$ (6,11 \AA ; 6,08 \AA); $c = 15,03 \text{ \AA}$ (15,01 \AA , 15,01 \AA); $n = 8$. Орторомбическая форма является метастабильной и превращается постепенно в моноклинную; при ДТА обнаруживается эндотермический пик при 70°С. Тщательное

Таблица 4.1. Физические свойства изомеров ТНТ

Характеристика	Изомер					
	2,3,4-	2,3,5-	2,3,6-	2,4,5-	2,4,6-	3,4,5-
Температура затвердевания, плавления, °С	112	97	108	104	80,8	132 [170]
	112	97,2	111	104	80,6–	137 [262]
		97,0	109,8	102,7	80,85	132
	110–111	95,2		102,3		
Температура начала разложения, °С		96–	111,5–	104–	80,9	133
		97	112,5	104,5	80,7*	134
Температура начала разложения, °С	282	283	280	262	—	288
Температура вспышки, °С, с содой	301–	333–	327–	288–	—	305–
	303	337	333	293		318
	208–	268–		191–		
	215	271		198		
Энтальпия образования, кДж/моль	15,2	–22,9	–16,8	–15,4	–59,4	–5,0
Энергия образования, кДж/моль	32,5	–5,7	0,7	1,8	41,9	12,3
Теплота сгорания Q^v , кДж/моль	3492	3454	3460	3462	3441	3472
Теплота кристаллизации, кДж/моль	20,9	—	—	22,6	20,5 23,0	—

* Перекристаллизован из HNO_3

Таблица 4.2. Физические свойства 2,4,6-ТНТ

Характеристика	Величина	Примечание
Плотность, г/см ³ *	1,654	Расчет по рентгенограмме монокристалл, флотация литой, пикнометрическое определение литые, по ранним работам прессованный при 20° С и 145 МПа прессованный при 20° С и 435 МПа расплав при 79,2° С расплав при 81° С расплав при 86,2° С расплав при 90° С расплав при 92,4° С расплав при 95° С расплав при 100° С расплав при 105° С расплав при 115° С расплав при 120° С
	1,654	
	1,648	
	1,54–1,59	
	1,54	
	1,62	
	1,4652	
	1,4638	
	1,4588	
	1,4560	
	1,4528	
	1,450	
	1,4390	
	1,441	
	1,430	
	1,4122	
Температура кипения, °С / при давлении, кПа	345 / 100 245–250 / 6,5 232 / 4 210–212 / 1,3–1,5 141 / 0,08 80,2 / 0,001**	
Вязкость, сП, мПа·с / при температуре, °С	10,9 / 80 11,1 / 85 11,8 / 85 8,9 / 95 7,1 / 105 5,7 / 115 4,2 / 120 4,1 / 130	
Поверхностное натяжение, Н/см · 10 ⁵ / при температуре, °С	47,07 / 80 46,63 / 85 46,36 / 87,6 46,04 / 90 45,62 / 95	
Модуль Юнга, Н/см ²	5,4 · 10 ⁵	
Диэлектрическая постоянная при 35 ГГц	Для кристаллов 2,044 2,347 2,795	Для хлопьев 2,092 2,362 2,773
Дипольный момент <i>D</i>	1,15; 1,16 (в бензоле) [263] 1,0 (в диоксане); 1,26 в CCl ₄	При плотности, г/см ³ 0,9 1,2 1,5
Удельная теплоемкость, Дж/г / при температуре, °С	1,293 / 0 1,372 / 20 1,442 / 40 1,478 / 50 1,508 / 60 1,566 / 80	

Продолжение табл. 4.2

Характеристика	Величина
Удельная теплоемкость, Дж/г, при температуре, °С	1,293 / 0 1,372 / 20 1,442 / 40 1,478 / 50 1,508 / 60 1,566 / 80
Теплопроводность при 25° С, Дж/м/с/° С	0,00043 (кал/см/с/° С) 2,0 · 10 ⁻⁵ (для прессованного) 1,4 · 10 ⁻⁵ (для порошка)
Температуропроводность, м ² /с	8,5 (для прессованного) 1,5 (для порошка)
Скрытая теплота плавления, Дж/г/кДж/моль	93,5 ± 3,5/21,23 23,90
Энтальпия испарения, кДж/моль	73,20 78,20
Энтропия испарения, Дж/моль/° С	118,3
Энтальпия сублимации, кДж/моль	122,47 [264] 102,11
Энтальпия растворения, в 100 % H ₂ SO ₄ , кДж/моль	19 ± 1
Энергия ионизации, эВ	1,63 [265]
Криоскопическая константа, °С/моль	11,50

* В США определена зависимость плотности ТНТ от температуры в интервале от –196° С до +67° С

** Для определения давления паров над ТНТ при 12–56° С можно использовать уравнение $\lg P = (12,31 \pm 0,34) - (5175 \pm 105)/T$, а при 80–142° С — $\lg P = 10,90 - 4960/T$. Предложено аналогичное уравнение для интервала от 80–345° С: $\lg P = 7,48 - 2360/t + 165$, где *P* — давление, мм рт. ст.; *t* — температура, °С; *T* — температура, К

изучение этого процесса показало, что фазовый переход осуществляется за 7 ч при 75° С и его удается контролировать даже при 55° С; очень велика энергия активации этого перехода (~85 ккал/моль), хотя энтальпия его менее 0,5 ккал/моль [260]. Переход не сопровождается изменением размера кристаллов, т. к. плотности моноклинной и орторомбической форм фактически совпадают — 1,648 и 1,647 г/см³ соответственно. На рис. 4.1 представлены данные по структуре молекул 2,4,6-ТНТ в кристаллах этих двух форм.

Моноклинные кристаллы образуют также 2,3,6-ТНТ (иглы) и 3,4,5-ТНТ (призмы или пластины). Кристаллы 2,3,5-ТНТ имеют ромбическую или бипирамидальную структуру.

Некоторые данные о физических свойствах изомеров ТНТ представлены в табл. 4.1 и 4.2.

В табл. 4.2 приведены характеристики, определенные только для 2,4,6-тринитротолуола.

Поиски вариантов очистки технического продукта, методов приготовления смесей, а также изучение вопросов комплексообразования вызвали многочисленные работы по определению растворимости ТНТ в различных системах. Некоторые из полученных результатов представлены в табл. 4.3–4.8.

Таблица 4.3. Растворимость 2,4,6-ТНТ в органических растворителях (г в 100 мл растворителя в интервале температур 0–75°С)

Растворитель	Температура				
	0	20	25	50	75
Толуол	28	55	67	208	1685
Бензол	13	67	88	284	2678
Ацетон	57	100 (109)	132	376	2678
Пиридин	—	137	158	370	2460
Четыреххлористый углерод	0,2	0,65	0,82	3,23	24,35
Этиловый спирт (95%)	0,65	1,23	1,48	4,61	19,50
Диэтиловый эфир	1,73	3,29	3,80	—	—
Хлороформ	6	19	25	150	—
Метилацетат	—	72	—	—	—
Диметилформамид	90	119	142	—	—
Диметилсульфоксид	—	—	128	—	—
1-Метил-2-пирролидон	—	—	118	—	—

Данные по растворимости некоторых изомеров ТНТ в воде представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4. Растворимость изомеров ТНТ в воде

Соединение	Растворимость, г/100 г воды, при температуре, °С							
	20	50	60	70	75	80	90	100
2,4,6-ТНТ	0,013	0,047	0,067	0,087	0,097	—	—	0,147
2,3,4-ТНТ	—	0,006	0,007	0,020	—	0,050	0,089	—
2,3,5-ТНТ	—	0,023	0,026	0,045	—	0,057	0,076	—

Наиболее подробно изучена растворимость ТНТ в серной и азотной кислотах различной концентрации, что связано с условиями нитрования и очистки тротила. Сведения о растворимости 2,4,6-ТНТ в азотной кислоте представлены в табл. 4.5.

Велико и число исследований по растворимости ТНТ в серной кислоте. В табл. 4.6 представлены некоторые из имеющихся результатов.

Значительный интерес представляют данные по растворимости 2,4,6-ТНТ в серной кислоте при 25°С и малом (до 1,5%) содержании воды или SO₃ [266] (табл. 4.7).

Влияние добавок азотной кислоты на растворимость ТНТ в смеси H₂SO₄ и SO₃ можно проиллюстрировать данными табл. 4.8.

Таблица 4.5. Растворимость 2,4,6-ТНТ в HNO₃

Растворимость, г/100 г HNO ₃	Температура, °С, при концентрации HNO ₃ , %					
	78,2	80,4	82,5	84,7	91,8	97
100	48	44	38	33	—	—
150	53	50	46	41	26	—
200	56	54	50	46	34	—
235	—	—	—	—	—	34
250	59	56	54	—	—	—
300	61	—	—	54	45	—
458	—	—	—	—	—	52
500	—	—	—	—	55	—

Таблица 4.6. Растворимость 2,4,6-ТНТ в H₂SO₄

Температура, °С	Растворимость, %, при концентрации H ₂ SO ₄ , %				
	75	85	90	95	100
20	0,30	0,8	2,5	4,8	15,0
30	0,35	1,0	2,7	6,0	16,5
50	0,45	1,7	3,5	8,5	21,0
70	0,70	3,3	7,0	13,5	29,0

Таблица 4.7. Растворимость ТНТ в 98,7–100,8% H₂SO₄* (в 100 г кислоты)

Концентрация H ₂ SO ₄ , %	98,71	99,27	100,00	100,23	100,36	100,80
Растворимость, г	11,02	12,13	13,14	14,10	14,30	16,25

* Введение до 5% KHSO₄ слабо сказывается на растворимости ТНТ

Таблица 4.8. Зависимость растворимости ТНТ от температуры в кислотной смеси состава: 75,8% H₂SO₄, 13,4% SO₃, 10,6% HNO₃ [267]

Температура, °С	–30	–10	0	25	45	60	70
Растворимость, %	3,65	5,30	5,80	7,75	10,80	14,70	17,10

Подробное исследование растворимости ТНТ в серной кислоте при концентрации 100% и выше было проведено в МХТИ им. Д. И. Менделеева [268].

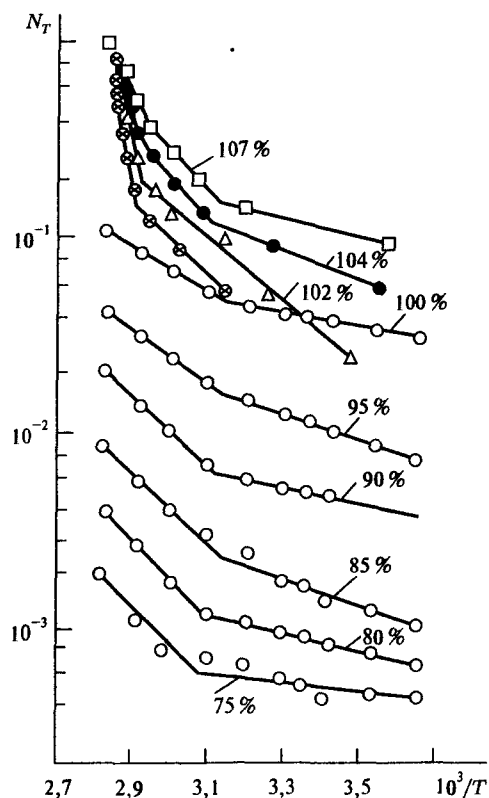
Для определения растворимости в этой работе использован необычный прием: температура кристаллизации тротила из раствора рассматривалась как температура полного растворения для систем, содержащих 40% и более ТНТ в растворе. При меньшем содержании тротила определялась температура появления первого кристалла.

При обработке полученных данных совместно с литературными [3] были использованы молярные доли ТНТ (*N*), рассчитанные по уравнению

$$N = \frac{[\text{TNT}]}{[\text{TNT}] + [\text{SO}_3] + [\text{H}_2\text{O}]}$$

Таблица 4.9. Растворимость 2,4,6-ТНТ в олеуме

Содержание ТНТ в растворе, %	Температура затвердевания, °С, при концентрации H ₂ SO ₄ , %				Мольная доля ТНТ в растворе, N		
	100,6	101,7	103,8	107,1	100,6	101,7	103,8
100	79,6	—	—	—	1,000	—	—
95	77,6	—	77,6	—	0,891	—	0,888
90	76,4	76,5	76,2	—	0,794	0,793	0,789
85	76,0	—	74,4	75,7	0,709	—	0,702
80	75,8	74,8	72,7	—	0,632	0,629	0,625
70	75,0	74,1	70,5	71,2	0,500	0,498	0,492
60	73,8	71,3	66,1	67,2	0,392	0,389	0,384
50	71,7	66,5	59,1	62,6	0,300	0,298	0,332
40	66,7	60,2	51,5	53,0	0,222	0,221	0,217
30	58,4	46,5	34,1	40,2	0,155	0,154	0,151
20	45,8	33,9	9,8	7,5	0,097	0,096	0,094
10	—	15,1	—	—	—	0,045	—

Рис. 4.2. Зависимость растворимости 2,4,6-ТНТ от концентрации H₂SO₄ и температуры (указана концентрация серного компонента)

Величины N для экспериментальных результатов, представленных в работе, приведены в табл. 4.9, а характерные зависимости ее от обратной температуры — на рис. 4.2. Авторы отмечают наличие на этих зависимостях двух, а в некоторых случаях и трех линейных участков. Последние наблюдаются в растворах с содержанием H₂SO₄ выше 100 %. Аналогичный характер зависимости обнаружен для растворов тринитробензола и ДНТ в тех же системах.

Авторы связывают наличие этих участков с различными формами взаимодействия серной кислоты и нитросоединения и определили энтальпию предполагаемого взаимодействия. В области относительно низких температур (от 10 до 50°С) она составляет 5–15 кДж/моль, при 50–70°С — 20–40 кДж/моль, а вблизи температуры плавления — 60–170 кДж/моль. Представляется удивительным отсутствие какой-либо зависимости рассчитанной энтальпии от концентрации использованной H₂SO₄.

Столь же удивительным кажется равное влияние на снижение температуры затвердевания тротила 5 %-х добавок 100,6 % и 103,8 % олеума. Необходимо отметить, что наблюдаемое при этом снижение N значительно меньше, чем можно было ожидать, исходя из величины криоскопической константы 2,4,6-ТНТ.

В табл. 4.10 представлены спектральные данные для трех изомеров ТНТ.

Таблица 4.10. Спектральные характеристики изомеров ТНТ

Вид спектра	Изомер		
	2,3,4-	3,4,5-	2,4,6-
УФ-спектр, λ, нм (ε, л/моль/см) в 5 % водном этаноле	238,5 (12340) 239 (12303)	237 (14040) 235 (14125)	232 (18620) 225 (22908)
ИК-спектр, см ⁻¹	3030, 2810, 1600, 1560, 1550, 1350, 1170, 910, 850, 840, 810, 780, 760, 740, 700	3050, 2950, 1610, 1550, 1370, 1350, 1260, 1220, 1150, 1040, 910, 860, 840, 800, 750, 710	3330, 2590, 1590, 1540, 1410, 1350, 1200, 1160, 1090, 940, 910, 790, 760, 720, 700
ПМР спектр, δ, м.д. CDCl ₃	—	—	8,8 с (2H — Ar) [269] 2,7 с (3H — CH ₃)
Масс-спектр	—	—	210(100) 13(27), 76(54), 30(26), 89(54), 227(3), 77(33), 63(32)

Для остальных изомеров приведены лишь характеристические частоты нитрогрупп в ИК- и положение максимума в УФ-спектрах [271], которые даны в табл. 4.11.

Значительно хуже изучены свойства α-замещенных тринитротолуолов. В таблице 4.12 приведены характеристики некоторых из них.

Таблица 4.11. Спектральные характеристики несимметричных изомеров ТНТ

Изомер	λ , см ⁻¹ ;	λ , см ⁻¹ ;	$\lambda_{\text{уф}}$, нм (ϵ , л/моль/м)
2,3,5-ТНТ	1563, 1568	1354, 1344	238,5 (17440)
2,3,6-ТНТ	1573, 1557	1358, 1351	258 (8960)
2,3,5-ТНТ	1579, 1567	1369, 1350	242 (16720)

Таблица 4.12. Физические и спектральные характеристики α , α , α -ТНТ

Характеристика	Изомер тринитротолуола	
	α , α , 3-	α , α , 4-
Т. пл., °С	122–124 127–9	72–74
ИК-спектр, см ⁻¹	1595, 1565, 1530, 1345, 1330, 720	1565, 1525, 1345, 1325, 845, 815, 720
ПМР, CDCl ₃ TMC, δ , м.д.	7,23 (с. 1H) 7,77–7,87 (м. 1H) 7,99–8,02 (м. 1H) 8,51–8,56 (м. 2H)	7,27 (с. 1H) 7,87 (д. 2H; J = 8,7 Гц) 8,42 (д. 2H; J = 8,7 Гц)
ЯМР- ¹³ С	148,5; 135,3; 131,0; 127,8; 126,9; 125,3; 110,7	150,3; 131,2; 130,8; 124,6; 110,7

Подробно изучены взрывчатые свойства 2,4,6-ТНТ (табл. 4.13).

Важнейшими характеристиками ВВ являются чувствительность к удару и трению, которые в значительной степени определяют безопасность работы с ними. Эти характеристики сильно зависят не только от химического строения ВВ, но и от предистории образца, условий его хранения и изготовления. Так, чувствительность ТНТ к удару резко возрастает с понижением температуры, после хранения образца на свету и снижается после экспозиции при 65°С.

4.1.1. Анализ ТНТ

Задачи анализа изомеров ТНТ гораздо шире, чем рассмотренные выше для ДНТ. Наряду с традиционными стандартными методами, используемыми в лабораториях и на производстве для определения и контроля чистоты индивидуальных соединений и состава различных, часто многокомпонентных взрывчатых смесей, очень большое внимание уделялось еще двум аспектам: 1) разработке датчиков и систем автоматического управления для полностью компьютеризованного производства ТНТ на основе новых методов контроля; 2) обнаружению микроколичеств ТНТ в воздухе, в воде и других средах в целях борьбы с преступностью и терроризмом.

Наиболее распространенным методом количественного анализа технического ТНТ и смесей, содержащих тринитротолуол, является, как

Таблица 4.13. Взрывчатые свойства тротила [117, 174]

Характеристика	Величина	Примечание
Скорость детонации, * м/с / при плотности, г/см ³	6980 / — 6920 / 1,64 7290 / 1,65 6950 / 1,64 5000 / 1,0	
Давление детонации, кбар / при плотности, г/см ³	222 / 1,65 190 / 1,63 190 / 1,64 187,2 / —	
Температура во фронте детонации, °К / при плотности, г/см ³	2736 / 1,65 3000 / 1,0 3450 / 1,59	
Теплота взрыва, кДж/г / при плотности, г/см ³	4,1 / 1,65 4,3 / 1,53	открыты оба конца цилиндра
Объем газов, м ³ /кг / при плотности, г/см ³	0,684 / 1,62 0,690 / 1,64	
Критический диаметр, мм / при плотности, г/см ³	10,5–11,2 / 0,85 26,9 / 1,62 31,3 / 1,44 5 / —	литой заряд расплав в стальной трубе
Число осколков / при плотности, г/см ³	1070 / 1,54 1850 / 1,58	прессованный заряд литой заряд
Скорость разлета осколков, м/с / при плотности, г/см ³	3620 / 1,54 3750 / 1,58	прессованный заряд литой заряд
Испытание в свинцовом блоке, см ³ /10 г	300	
Чувствительность к удару, по стандартной пробе, % Н·м	4–8 150	
Чувствительность к трению	Отсутствие при 360 Н	

* Для расчета скорости детонации используют формулы:

$$D = 1872,7 + 3187\rho \quad (\text{при } \rho = 0,9 - 1,5342 \text{ г/см}^3) \text{ и}$$

$$D = 6752,5 + 3187(\rho - 1,5342) + 25102(\rho - 1,5342)^2 + 115056(\rho - 1,5342)^3$$

$$(\text{при } \rho > 1,5342 \text{ г/см}^3)$$

и в случае ДНТ, высокоэффективная жидкостная хроматография [272]. В одном из часто применяемых вариантов этого процесса (с обращенной фазой) в качестве стационарной фазы используют октадекан RP-18 на носителе (Lichrosorb RP-18).

Позднее было показано, что лучшее разделение обеспечивается при использовании 3-[9'-(10'-метилантрил)]пропилсилана (МАПС) на силикагеле (10 мкм) и элюента метанол : вода = 80 : 20 при 1,8 МПа.

МАПС, выступая в роли донора, образует с нитросоединениями комплексы с переносом заряда, что приводит к увеличению времени выхода (удерживаемого объема) продуктов. Последнее составляет 3,19 мин для п-МНТ, 6,36 мин для 2,4-ДНТ, 11,62 мин для 2,4,6-ТНТ [273].

Еще одна модификация метода ВЭЖХ (сверхкритическая) используется для анализа смесей ВВ, включающих ТНТ, а также для определения промежуточных и побочных продуктов его производства [274].

Аналогичный метод использовал Douse для идентификации сверхмалых количеств ВВ при использовании оригинального детектора (термохимического — thermal energy) [275]. Для криминалистических целей может быть использован метод ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией [276].

Современные физико-химические методы исследования могут быть использованы не только для обнаружения ТНТ, но также для идентификации его изготовителя. Сочетание методов ВЭЖХ, ГЖХ и масс-спектрометрии использовалось в ФРГ для обнаружения и определения содержания примесей в тротиле. При этом можно установить источник толуола, методы нитрования и очистки [277].

В несколько меньшей степени используется ГЖХ из-за необходимости проведения анализа при температурах, близких к предельным с точки зрения стабильности ТНТ.

Разделение всех изомеров проводят в алюминиевой колонке длиной 3 м и диаметром 3 мм с насадкой 25 % Dow на хромсорбе G (100/120 меш) при температуре колонки 260° С. Пять изомеров, кроме 2,3,6-ТНТ, который выходит одновременно с 2,4,6-ТНТ, можно разделить в стеклянной колонке длиной 2 м и диаметром 3 мм при 170° С на носителе 5 % SE-30 на газ-хроме Q (80/100 меш).

Одновременное определение всех изомеров ДНТ и ТНТ (12 соединений) удастся осуществить на капиллярной колонке OV-225 (длина — 9,2 м, диаметр — 0,33 мм) при 200° С с пламенно-ионизационным детектором; изомеры ТНТ можно определить и при более низкой температуре, используя более длинную колонку (22 м и 0,26 мм) [278].

Следовые количества некоторых ароматических соединений, включая тринитротолуол, определяют с помощью модифицированного метода ГЖХ с пиролизным-хемилюминисцентным детектором [279].

Метод пиролизной хроматографии в близком оформлении использован для определения ТНТ в смесях с другими ВВ [280].

Много внимания в последние годы уделяют совместному определению ТНТ и продуктов его ступенчатого восстановления, которые образуются в результате биотрансформации тротила [281]. Эти продукты обнаружены в почве и в воде вблизи предприятий по производству и хранению ВВ [282, 283]. Продукты восстановления были также обнаружены и проанализированы в крови и моче людей, занятых на производстве ВВ.

Для качественного и полуколичественного анализа технического ТНТ широко используются различные варианты тонкослойной хроматографии.

Способность ТНТ образовывать интенсивно окрашенные комплексы с различными нуклеофилами давно применяется для его качественного определения. В первую очередь это относится к реакции Яновского — взаимодействию ТНТ с ацетоном в щелочной среде. Хотя в нее вступают практически все ароматические нитросоединения, содержащие три (а во многих случаях и две) нитрогруппы, различие в получаемой окраске позволяет надежно идентифицировать α -ТНТ. Существует много разновидностей этой реакции, отличающихся природой основания и растворителя; так, например, удобной оказалась система, состоящая из водного аммиака и метилэтилкетона. Наличие двухфазной системы позволяет устранять окраску, обусловленную присутствием некоторых примесей, содержащихся в ТНТ.

Одной из важнейших задач при создании автоматизированных производств является обеспечение экспресс-анализов реакционных смесей. При получении тротила определяющим параметром является состав кислотной смеси, для анализа которого в течение многих лет использовали различные методы титрования. К числу последних относится определение прямым титрованием общей кислотности — щелочью, азотной кислоты — растворами сернокислого железа, оксидов азота — растворами перманганата калия [285]. Позднее были предложены комплексонометрические методы анализа с использованием карбонатов бария и цинка. Концентрации перешедших в раствор нитрата бария в одной пробе и суммы нитрата и сульфата цинка — в другой определяют титрованием аликвот 0,1-мольным раствором EDTA в буферном аммиачном растворе при pH ~ 10 [286]. Для определения HNO_3 в этих смесях использовали также нитрометры, УФ-спектроскопию (при 301 нм), селективные электроды на нитрат-ион, ионно-обменную и гель-хроматографию. Общими недостатками указанных методов является большая продолжительность или значительная ошибка, обусловленная присутствием растворенных нитросоединений. Поэтому для автоматизированного производства более эффективным оказался метод жидкостной хроматографии (продолжительность анализа — 7 мин). В разделе 4.3.1 приведено распределение HNO_3 по аппаратам, определенное этим методом [287].

В связи с малой упругостью паров ТНТ при обычных условиях определение его в воздухе связано со значительными трудностями. Как правило, необходима стадия предварительного концентрирования, когда из большого объема воздуха, пропущенного через адсорбент, извлекают нитросоединение. Последнее затем подается в газо-жидкостной хроматограф с детектором электронного захвата, масс-спектрометр или «хромас». Karasek et al. показали, что эффективным методом анализа является плазменная хроматография, позволяющая обнаруживать пикограммные ($1 \cdot 10^{-12}$ г/л) концентрации ТНТ; при анализе образуются молекулярные ионы (положительные и отрицательные) и интенсивные пики осколков $(\text{M} + \text{NO})^+$ и $(\text{M} - \text{NO}_2)^-$ [288].

В пикограммных количествах ТНТ может быть определен также методом ГЖХ с капиллярной колонкой и термохимическим детектором [289].

Очень низкие концентрации ТНТ в воздухе можно определять с помощью масс-спектрометра в форме отрицательных ионов при переносе электронов от ионизированного SF_6 .

Для количественного определения ТНТ используют также метод с детектором ионной «мобильной» спектрометрии. Этот метод обычно используется благодаря малой продолжительности для полуколичественных измерений. Для ТНТ обнаружена линейная зависимость отклика в пределах концентраций 300–5 000 пг при точности определения менее 1 % [290].

В последние годы начал использоваться для анализа широкого круга органических и неорганических соединений метод эффективного капиллярного электрофореза, одна из разновидностей которого — мицеллярный электрофорез — оказался удобным для определения ВВ, включая ТНТ [291].

На рис. 4.3 представлены хроматограммы, полученные методами мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) и ВЭЖХ, из которых видно, что затраты времени на анализ в первом случае значительно ниже [292]. Этот же метод был использован для разделения всех шести изомеров ДНТ; в работе было изучено влияние pH, концентрации натриевой соли додецилсульфата, β -циклодекстрина и буферных добавок на эффективность разделения [293]. Для определения тротила при концентрации менее 1 мг/л использовали МЭКХ с фосфат-SDS электролитом и УФ-детектором [294].

При использовании всех вышеупомянутых методов анализу образцов часто предшествует предварительное концентрирование. Эта стадия, как правило, необходима при анализе воздуха, воды или почвы. Чаще всего концентрирование включает поглощение газов на поверхности адсорбента или экстракцию нитросоединений из почвы и воды соответствующими растворителями. Недавно предложен метод экстракции нитросоединений из почвы при обработке последней «суперкритическими» жидкостями. Условия: 5 % метанол, 150° С, давление 53 МПа, 5 мин статической и 20 мин динамической экстракции; отмечаются меньшие затраты времени по сравнению с экстракцией растворителем в приборе Сокслета [295]. Анализ пробы проводили методом ГЖХ с электронозахватным детектором.

Аналогичная методика предложена для определения 2,4-ДНТ и 2,4,6-ТНТ в сточных водах заводов по производству ВВ.

Пробу соединяют с равным количеством смеси метилового спирта и ацетонитрила для экстракции нитросоединений с поверхности взвешенных частиц, отделяют последние на мембранном фильтре с размером пор 0,4 мкм и вводят образец раствора в ВЭЖХ-хроматограф с УФ-детектором (254 нм). В качестве жидкой фазы используют смесь $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{CH}_3\text{CN} = 50 : 38 : 12$ [296, 297].

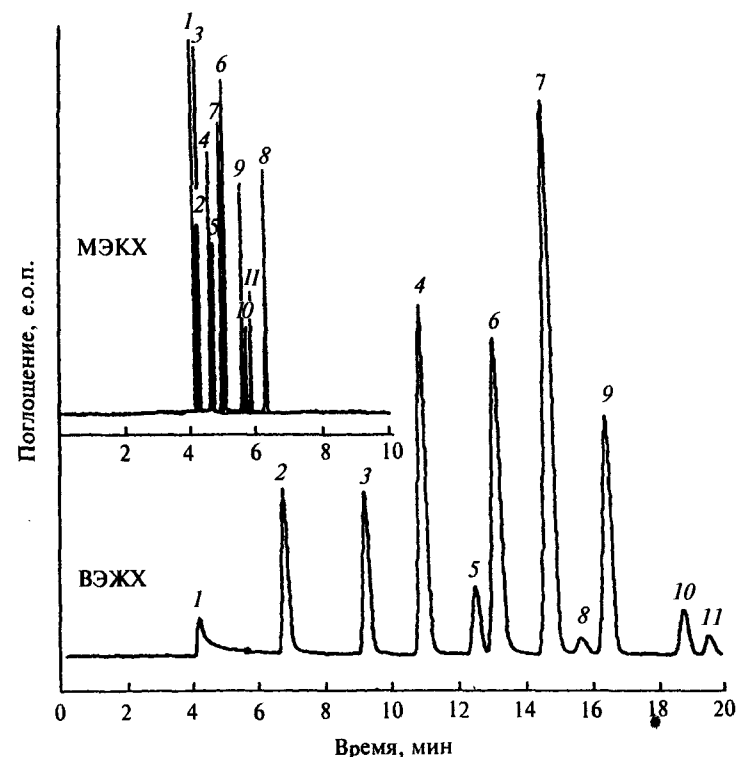


Рис. 4.3. Разделение смеси взрывчатых веществ при помощи МЭКХ и ВЭЖХ [292]: Условия. МЭКХ: капилляр 570 мм × 75 мкм вн. диам., напряжение 20 кВ; буфер 2,5 мМ борат, 12,5 мМ борная кислота, 2,5 мМ SDS, pH 8,5; ВЭЖХ (обращенно-фазная): Supelcosil LC-18, колонка 4,6 мм вн. диам. × 250 мм, расход 1 мл/мин, буфер — вода/метанол (градиент от 40 до 60 % метанола); пики: 1 — 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазаадициклооктан; 2 — 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазаадициклогексан; 3 — 2,4,6-тринитробензол; 4 — 2,4-динитробензол; 5 — нитробензол; 6 — тетрил; 7 — 2,4,6-тринитротолуол; 10 — 2-нитротолуол; 11 — 4-нитротолуол

4.2. Получение тринитротолуолов

Основным методом получения ТНТ является прямое нитрование ДНТ с использованием сильных кислотных реагентов. Если ТНТ получают непосредственно из толуола, без разделения изомеров на стадиях моно- и динитрования, технический продукт содержит все шесть изомеров ТНТ. Его состав слабо зависит от условий нитрования на стадии введения третьей нитрогруппы и представлен в табл. 4.14.

ТНТ может быть получен в среде концентрированной HNO_3 , но скорость процесса очень мала. Поэтому основными нитрующими агентами для его получения являются серно-азотные кислотные смеси с низким

Таблица 4.14. Изомерный состав технического ТНТ

Изомер	2,3,4-	2,3,5-	2,3,6-	2,4,5-	2,4,6-	3,4,5-
Содержание в смеси, %, не более	1,25–1,36 1,75	0,009 0,05	0,27–0,29 0,50	2,47–2,69 2,50	95,1–95,5 —	0,002 0,006

содержанием воды (менее 10 %). Нитрование ДНТ изучали как в гомогенных, так и в гетерогенных системах.

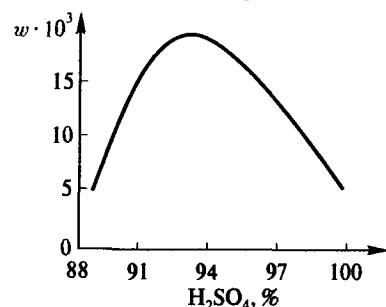


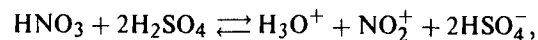
Рис. 4.4. Зависимость константы скорости нитрования от концентрации серной кислоты (w , моль/л · мин)

При нитровании в гомогенных условиях зависимость эффективной константы скорости от концентрации H_2SO_4 имеет сложный характер (рис. 4.4). Представленный на рисунке максимум носит имя Мартинсена, показавшего общий характер подобного влияния концентрации H_2SO_4 при нитровании ароматических соединений.

Рост константы скорости слева от максимума связывают с увеличением степени превращения азотной кислоты в активный нитрующий агент — катион нитрония. Падение ее

величины в концентрированных растворах объясняют двояко: 1) протонированием нитросоединения, что приводит к снижению концентрации активных молекул (сопряженная кислота из-за наличия положительного заряда мало активна в реакциях электрофильного замещения); 2) более эффективной сольватацией нитроний-иона молекулами серной кислоты. В пользу последнего предположения свидетельствует рост константы скорости при переходе в олеумную область, где изменяется природа сольватирующего агента.

Так как в процессе образования нитроний-иона концентрация свободной серной кислоты снижается:



при увеличении концентрации HNO_3 в системе максимум Мартинсена смещается в область более высоких концентраций H_2SO_4 .

Проведено изучение скорости нитрования изомеров ДНТ, которое показало, что она падает в ряду $2,6- > 3,4- > 2,4- > 2,3- \approx 2,5$. Определяющими являются, по-видимому, стерические факторы, препятствующие копланарному расположению нитрогрупп. Действительно, наиболее реакционноспособным является 2,6-изомер, в котором нитрогруппы повернуты относительно плоскости ядра на 60° . Для объяснения «неожиданного» поведения 3,4-изомера высказано предположение, что нитрогруппа в 3-положении сильно развернута и этот изомер ведет себя подобно *m*-МНТ [298].

Росс с сотрудниками провели подробное изучение побочных реакций, протекающих при нитровании изомеров ДНТ серно-азотными кислотными смесями [299]. Преимущественно использовались составы, содержащие 10 молей серной кислоты и 1 моль HNO_3 на 0,5 моля динитротолуола; причем использовали серную кислоту различной концентрации (от 85 до 110 %). Было проведено сравнительное изучение поведения трех изомеров ДНТ (2,4-; 3,4- и 3,5-). Нитрование, проведенное при $90^\circ C$, показало на большие различия в скоростях процессов для указанных изомеров, которые составили, соответственно, 18,1; 29,3; 1. При этом из 2,4-ДНТ был получен только 2,4,6-ТНТ с выходом 94 %, из 3,4-ДНТ — смесь 2,4,5- (82,7 %) и 2,3,4-ТНТ (17,3 %) с суммарным выходом около 96 %; из 3,5-ДНТ — смесь 2,3,5- (87,2 %) и 3,4,5-ТНТ (12,8 %) с общим выходом всего 35,4 %. Скорости окисления тех же изомеров в этих условиях оказались близки и различались менее чем в 1,2 раза. Эти результаты противостоят взглядам Holahan F. S. и Castorina T. C. [300], которые считали, что доля продуктов окисления тем больше, чем труднее нитруется соединение.

Необходимость использования повышенных температур в процессе получения ТНТ (из-за низкой скорости нитрования) приводит к протеканию интенсивных окислительных процессов. По современным представлениям, преимущественно происходит окисление ДНТ. Скорость окисления ТНТ, образовавшегося в процессе нитрования, значительно ниже. Окисление протекает в двух направлениях: по метильной группе с образованием соответствующих бензойных кислот и деструктивное нитрование, приводящее к газообразным продуктам (N_2O_3 , CO , CO_2) и к тетранитрометану. Доля окислительных процессов возрастает с температурой (энергии активации окисления и нитрования равны, соответственно, 117 и 92 кДж/моль), что делает необходимым нахождение оптимального температурного режима, и существенно зависит от некоторых других условий.

В качестве объекта для подробного изучения процессов окисления наряду с 2,4-ДНТ, которому посвящено большое число работ, был выбран 3,5-ДНТ, у которого скорости окисления и нитрования близки между собой, и поэтому при малых степенях превращения легче осуществлять контроль за процессом (по выходу, содержанию HNO_3 и N_2O_3 в реакционной смеси, соотношению ДНТ и ТНТ, а также составу газов, определяемых методами ГЖХ). Полученные результаты представлены в табл. 4.15.

Таблица 4.15. Константы скоростей окисления и нитрования 3,5-ДНТ

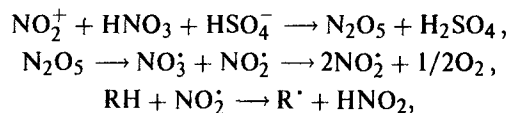
Процесс	Температура, $^\circ C$	Константа скорости, $10^5 \text{ м}^{-1} \text{ с}^{-1}$	Энергия активации,	
			ккал/моль	кДж/моль
Нитрование	60	1,10	15,3	64
	90	7,52		
Окисление	60	1,64	13,5	56,4
	90	10,05		

Авторы показали, что закономерности изменения скоростей окисления и нитрования от концентрации H_2SO_4 (кислотности системы) существенно различны. И хотя максимумы скоростей окисления и нитрования 2,4-ДНТ в серно-азотных кислотных смесях лежат в одной области ($\sim 95\% \text{H}_2\text{SO}_4$), при переходе от $85\% \text{H}_2\text{SO}_4$ к 95% скорость нитрования возрастает примерно в 200 раз, а окисления — только в 3. Они же считают, что влияние серной кислоты при концентрации выше 95% на скорость окисления незначительно; последняя практически постоянна в интервале $95\text{--}100\% \text{H}_2\text{SO}_4$, а скорость нитрования в этой области снижается примерно в 2 раза.

Проведенные ими кинетические исследования показали первый порядок по расходованию HNO_3 , образованию ТНТ и нитрозилсерной кислоты (но не расходу ДНТ). Расход HNO_3 на 1 моль окисленного ДНТ составил при 60°C 12,3 моля на моль (количество одновременно образовавшейся нитрозилсерной кислоты 10,6 молей на моль), а при 90°C — 11,2 моля на моль. Образовавшиеся газы (не указано, учтены ли газы, растворенные в H_2SO_4) содержат близкое количество CO и CO_2 ; количество оксида азота (I) составляет до 40% от объема CO_2 . В газовой фазе при нитровании в олеуме в значительных количествах присутствует SO_2 . Добавки оксида азота (III) и сульфата натрия к реакционной массе при нитровании 2,4-ДНТ не изменяют доли окислительных процессов, так же как проведение синтеза в атмосфере азота или кислорода.

В той же работе отмечается частичное разрушение 3,5-ДНТ при 90°C уже в 95% серной кислоте (до 4%), причем доля потерь не изменяется при переходе от нее к 106% олеуму. Величина потерь находится за пределами ошибки опыта (1%).

Отсутствие параллелизма в протекании реакций нитрования и окисления в зависимости от кислотности среды привели Росса с сотрудниками к заключению о различной природе нитрующего и окисляющего агента в серно-азотных кислотных смесях. Авторы предполагают, что окисляющая способность HNO_3 уменьшается при образовании нитроний-катиона и протекание процессов окисления связывают с реакциями:



т. е. активным окисляющим агентом считают оксид азота (IV), образующийся при распаде N_2O_5 . Выделяющаяся азотистая кислота связывается в малоактивную нитрозилсерную кислоту.

По мнению Yu Qi Zhao, радикал NO_2 участвует и в окислении боковой цепи ТНТ: он отрывает атом водорода от метильной группы, образуя тринитробензил-радикал. При рекомбинации последнего второй молекулой $\cdot\text{NO}_2$ может происходить атака либо по атому азота с образованием нестабильного 2,4,6-тринитрофенилнитрометана, либо по атому кислорода, ведущая к тринитробензилнитриту. Гидролиз последнего дает

2,4,6-тринитробензиловый спирт, а окисление NO — тринитробензальдегид. Окисление последнего оксидами азота в серной кислоте ведет к тринитробензойной кислоте [301].

Хотя NO_2 -радикал является достаточно активным окислителем (окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{NO}_2 + e \rightleftharpoons \text{NO}_2^-$ равен $0,88 \text{ В}$), высказанная Россом точка зрения вызывает возражения. Во-первых, в качестве одного из промежуточных продуктов в схеме допускается нитрат-радикал, который является более активным окислителем, чем NO_2 . Во-вторых, авторы отказываются от широко распространенной точки зрения, что при окислении активным агентом является нитроний катион, атакующий молекулу нитросоединения атомом кислорода [302], т. к. в этом случае следовало ожидать близкого влияния кислотности среды на окисление и нитрование. Однако в настоящее время известно, что на состав продуктов сильное влияние могут оказать реакции ипсо-нитрования. При этом в образовании хиноидной структуры, приводящей к продуктам окисления, принимают участие анионы, имеющиеся в системе, состав и строение которых зависит от кислотности. Следует отметить, что доля ипсо-нитрования для толуола близка по величине к наблюдаемым потерям при получении ДНТ (ср. раздел 2.2.1) [303].

Как отмечалось выше (см. табл. 4.5 и 4.6), растворимость ДНТ и ТНТ в серной и азотных кислотах резко возрастает с повышением их концентраций, и поэтому можно было ожидать, что в условиях 3-й стадии, на которой используются крепкие кислоты, весь нитропродукт будет находиться в растворе. На практике имеют дело с гетерогенными системами, т. к. добавление HNO_3 к H_2SO_4 оказывает на растворимость органических веществ сильное высаливающее влияние из-за образования солей нитрония. Так, по данным А. Г. Горста, растворимость 2,4,6-ТНТ в $95\% \text{H}_2\text{SO}_4$ при 70°C составляет $13,5\%$, а при добавлении $5\% \text{HNO}_3$ снижается до $7,5\%$. Проведение промышленного процесса в гетерогенных системах объясняет, почему большинство лабораторных исследований выполнено в этих условиях.

Из-за низкой реакционной способности ДНТ в процессах электрофильного замещения (константы скорости нитрования для толуола и ДНТ в близких условиях различаются на 5–7 порядков) гетерогенное нитрование протекает в кинетическом режиме в объеме минеральной фазы, что подтверждается независимостью скорости процесса от интенсивности перемешивания. При гетерогенном нитровании в серно-азотных кислотных смесях с постоянным содержанием HNO_3 исчезает максимум Мартинсена, т. к. снижение активности реагентов компенсируется увеличением концентрации нитросоединения в кислотном слое за счет роста растворимости при увеличении концентрации H_2SO_4 . Подробное изучение растворимости сплавов ДНТ и ТНТ в серной кислоте, проведенное Е. Ю. Орловой, показало, что коэффициент распределения ДНТ (отношение его концентрации в минеральном слое к концентрации в органическом) уменьшается с ростом температуры и возрастает с увеличением

концентрации H_2SO_4 . Наблюдается сложная зависимость этой величины от состава органической фазы. В изученной области (концентрация H_2SO_4 87–98 %, температура 70–90°С) величина коэффициента распределения колеблется в пределах 0,2–0,4.

Одновременно наблюдается значительный переход азотной кислоты из минерального в органический слой. Так, в гетерогенной системе при добавлении к 93 % H_2SO_4 азотной кислоты в количестве от 6 до 40 % коэффициент распределения между органической и минеральной фазами близок к единице. Этим объясняется кажущееся понижение скорости процесса от гомогенного к гетерогенному. По той же причине в промышленных процессах 50–60-х гг. тротил, поступавший на стадию промывки, содержал преимущественно HNO_3 . Позднее с переходом на олеумные процессы практически вся HNO_3 в растворе оказалась ионизированной, и в органическом слое в конце системы присутствует H_2SO_4 .

4.2.1. Другие методы получения тринитротолуолов

Необычный косвенный метод получения 2,4,6-ТНТ связан с декарбоксилированием аниона тринитрофенилацетата, при котором образующийся тринитробензил-анион реагирует с катионами, присутствующими в системе, давая либо α -ТНТ, либо его замещенные по метильной группе. Разложение калиевой соли проводят в среде ТГФ, ДМСО в присутствии краун-эфира C_{12} . Фотохимическое декарбоксилирование проходит через нитробензильные радикалы. Аналогично протекают реакции с m -МНТ и 2,4-ДНТ [304].

Первое сообщение о синтезе 2,4,6-ТНТ электрохимическим методом в системе $\text{NO}_2 + \text{HNO}_3$ при комнатной температуре было сделано Россом Д. С. с сотрудниками в 1983 г. [305].

В связи с большим интересом, проявляемым к изучению химических свойств 2,4,6-ТНТ, разработан метод синтеза ТНТ, содержащего в нитрогруппе атомы кислорода ^{18}O . Его получили при действии на 2,4-ДНТ системы, приготовленной из трифторметилсульфокислоты и $\text{NaN}^{18}\text{O}_3$ при повышенной температуре [306].

Прямое трехстадийное нитрование толуола позволяет получать с высоким выходом один из изомеров ТНТ — 2,4,6-ТНТ. Остальные изомеры образуются при этом в количествах, недостаточных для их препаративного изготовления. Поэтому в течение длительного времени разрабатывались другие методы синтеза «несимметричных изомеров» ТНТ.

Основными примесями в техническом ТНТ являются 2,3,4- и 2,4,5-изомеры, на их долю приходится более 90 % от общего количества «несимметричных изомеров». Оба эти вещества являются продуктами нитрования основной примеси в МНТ — m -изомера. Так как в настоящее время в ведущих странах мира имеются установки по промышленному разделению изомеров МНТ, m -МНТ является доступным товарным продуктом.

Нитрование m -МНТ до смеси изомеров ТНТ проводят в несколько более жестких условиях, чем при получении 2,4,6-ТНТ.

Разделение этих смесей перекристаллизацией из ряда распространенных растворителей: спирта, хлороформа и других позволяет с удовлетворительным выходом получать 2,4,5-ТНТ. Выделение остальных изомеров, несмотря на высокое содержание в них 2,3,4-ТНТ, связано со значительными трудностями и делает целесообразным использование косвенных методов для их получения. Существует ряд методов получения каждого из оставшихся изомеров, основанных преимущественно на использовании o - и n -толуидинов и последующих реакциях окисления или диазотирования.

В США в середине 70-х гг. были отработаны препаративные методики синтеза остальных изомеров ТНТ [262].

α, α, α -ТНТ был синтезирован Титовым из калиевой соли фенилдинитрометана при действии жидкого N_2O_4 в суспензии CCl_4 при температуре минус 12°С с выходом около 75 % [307]. Недавно показано, что α, α, α -ТНТ образуется с выходом около 10 % при фотолизе смеси бензола с тетранитрометаном [308]. В ИОХ РАН α, α, α -ТНТ был получен с выходом 25 % при электролизе ($E = 1,6$ В) солей тринитрометана в присутствии бензола (аналогично получали α, α -ДНТ с выходом 20 %) [309].

$\alpha, \alpha, 3$ - и $\alpha, \alpha, 4$ -ТНТ были получены из m - и n -бензальдоксима при действии оксида азота (IV) в среде эфира при 0°С с выходом 42 и 44 % соответственно [310]. Ранее первый из них был получен при нитровании фенилдинитрометана концентрированной HNO_3 .

4.3. Получение тринитротолуола в промышленности

Производство ТНТ относится к числу старейших производств органических продуктов. Оно было начато в Германии в 1891 г. и уже в начале XX века осуществлено в большинстве развитых стран мира, например, в России в 1909 г., в Англии и Франции к 1914 г. [311].

Подробное описание известных промышленных установок приведено в книгах Е. Ю. Орловой, Т. Urbanski и ряде других.

Судя по данным, опубликованным в литературе, исторически сложилась структура цеха по получению ТНТ внутри химического комбината, имеющего собственное производство концентрированных кислот и системы их регенерации. В состав такого цеха входят участки хранения исходных продуктов и приготовления кислотных смесей, нитрования, очистки, грануляции или чешуирования ТНТ, укупорки готовой продукции и очистки или сжигания сточных вод. Как правило, каждая из стадий располагается в отдельном здании, удаленном от других на взрывобезопасное расстояние.

Учитывая опасность отдельных стадий производства, особенно нитрования и сушки, соответствующие мастерские располагают в обвалованных зданиях, что уменьшает возможность поражения людей, находящихся за их пределами, осколками или взрывной волной.

В настоящее время во всем мире производство тротила осуществляется по непрерывной технологии на частично или полностью автоматизированных предприятиях.

Один из наиболее известных технологических процессов фирмы «Борфорс» включает следующие стадии: нитрование, промывка от кислот, удаление примесей при обработке растворами сульфита и бисульфита, промывка после очистки, сушка и чешуирование. В качестве исходных продуктов для нитрования используют толуол или *o*-МНТ (остающийся при разделении изомеров МНТ), азотную кислоту (55 и 98 %), серную кислоту и олеум.

Процесс противоточный. После нитратора первой фазы расположен экстрактор, в котором осуществляют удаление азотной кислоты и нитросоединений из отработанной кислоты при контакте с толуолом. Полученная эмульсия охлаждается и отделенный толуол направляется на нитрование. Все нитраторы, экстрактор и аппарат для охлаждения отработанной кислоты снабжены динамическими сепараторами. Вода после промывки от кислот направляется на стадию абсорбции кислот и органических продуктов. Очистка непрерывная, осуществляется в каскаде реакторов, снабженных динамическими сепараторами с непрерывным контролем pH системы. Вода, полученная при промывке продукта после очистки, направляется в реактор очистки. Маточник сульфитной очистки поступает на упаривание и затем на сжигание. ТНТ в форме эмульсии или расплава поступает на стадию сушки, где его сушат при 85–90 %, продувая через расплав теплый воздух (75°С). Чешуирование проводят на металлическом барабане, охлаждаемом водой. Динамические сепараторы могут располагаться внутри или вне реактора.

Особенностью описанного процесса является совмещение стадий нитрования и очистки в одном здании. Принципиальная схема размещения основного оборудования в этом здании представлена на рис. 4.5.

Ниже подробно рассмотрено технологическое оформление процессов нитрования и очистки в производстве тротила.

4.3.1. Стадия нитрования

Нитрование осуществляют по трехстадийному (получение моно-, ди- и тринитропродукта) варианту с полным или частичным противотоком [4, 113, 312–314]. Типичным примером такого процесса является запущенное в 1968 г. и модернизированное в 70-е гг. производство мощностью 50 т/сут. На одном предприятии имеется несколько таких параллельно работающих производств. Принципиальная схема установки представлена на рис. 4.6.

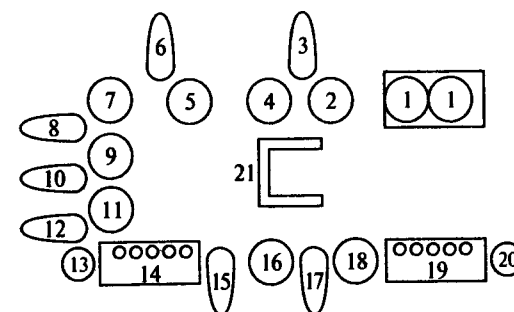


Рис. 4.5. Размещение технологического оборудования в здании нитрации и очистки:

1 — реакторы 1 фазы; 2, 4, 5, 7, 9, 11 — реакторы 2 и 3 фазы; 3, 6, 8, 10, 12 — сепараторы этих фаз; 13 — напорный бак промывной воды; 14 — система промывки от кислот; 15, 16, 17, 18 — основной и буферный реакторы очистки и их сепараторы; 19 — система промывки очищенного тротила; 20 — емкость для ТНТ; 21 — пульт управления

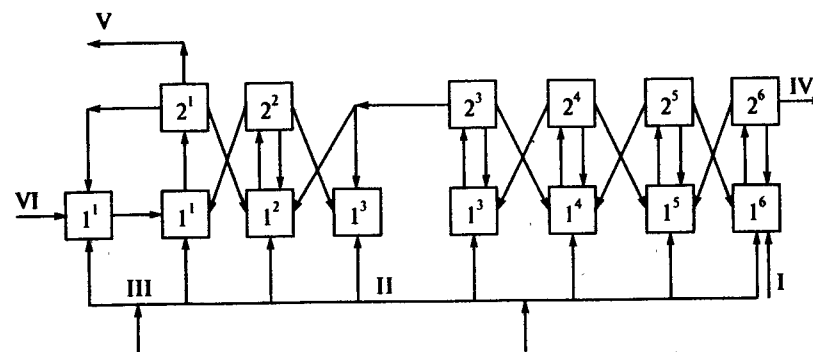


Рис. 4.6. Схема промышленной установки по непрерывному получению тринитротолуола:

I — подача олеума; II — концентрированной HNO_3 ; III — разбавленной HNO_3 ; IV — вывод нитропродукта; V — вывод отработанной кислоты; VI — подача толуола; 1 — нитраторы; 2 — сепараторы; индекс у аппарата обозначает номер стадий

Технологический процесс состоит из шести стадий: 2-я, 4-я, 5-я и 6-я включают реактор емкостью 1900 л и гравитационный сепаратор — 560 л, на 1-й и 3-й стадиях по два подобных реактора и одному сепаратору. Олеум и концентрированная серная кислота подаются в конец системы на 6-ю стадию, азотная кислота в реакторы всех стадий.

Основные характеристики процесса представлены в табл. 4.16.

Как видно из таблицы, на 1-й стадии полностью завершается синтез МНТ и частично образуется ДНТ. Наличие в нитропродукте ТНТ обусловлено его возвратом с последующих стадий с отработанной кислотой.

Таблица 4.16. Некоторые технологические параметры при нитровании толуола

Параметр	Стадия					
	1	2	3	4	5	6
Температура, °C	50–55	70	80–85	90	95	100
Состав нитропродукта, %						
МНТ	77,1	—	—	—	—	—
ДНТ	18,2	70,9	30,4	10,3	1,6	0,2
ТНТ	4,2	28,9	69,3	89,5	98,2	99,7
Концентрация в серно-азотной кислотной смеси, %	4,4 (1А) 3,9 (1В)	5,7	9,2 (3А) 8,6 (3В)	12,0	13,6	14,6 [315]

На второй стадии завершается синтез ДНТ и начинается его нитрование до ТНТ. Основная нагрузка по синтезу ТНТ приходится на 3-ю и 4-ю стадии, где пронитровывается более 60% ДНТ. Хотя нагрузка на два последних аппарата невелика, уменьшить их число нельзя, т. к. ДНТ, находящийся в тротиле-сырце, практически не удаляется при очистке и остается в готовом продукте, снижая его температуру затвердевания.

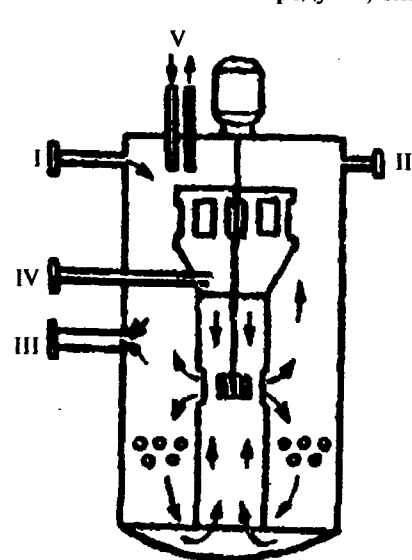


Рис. 4.7. Нитратор:

I — ввод нитропродукта из предыдущего нитратора; II — ввод отработанной кислоты из последующего нитратора; III — выход эмульсии в сепаратор; IV — рецикл отработанной кислоты; V — подача охлаждающей воды

В реактор подают отработанную кислоту из сепаратора последующей и нитропродукт из сепаратора предыдущей стадии, а также концентрированную (99%) или разбавленную (60%) азотную кислоту. Кроме того, предусмотрена подача специально приготовленной кислотной смеси при пуске установки.

Использование 40% олеума позволяет уменьшить абсолютный расход серной кислоты, однако требует значительных затрат на его регенерацию из отработанной кислоты.

Так как реакция нитрования осуществляется в минеральной фазе, увеличение объема последней способствует росту скорости процесса. Для этого в системе осуществляют рециркуляцию кислоты между сепаратором и реактором, обеспечивающую необходимый модуль (отношение объема минеральной фазы к объему органической). Лучшая сепарация кислоты и нитропродукта обеспечивается использованием декантатора. Отвод

тепла из зоны реакции осуществляется подачей охлаждающей воды в систему змеевиков.

Конструкции реактора и сепаратора представлены на рис. 4.7 и 4.8.

Эксплуатация такой линии обнаружила существенный недостаток: накопление в сепараторах значительного количества отделенного кислого нитропродукта, являющегося взрывчатым веществом. В связи с этим, аппараты со статическим сепаратором (гравитационным) были заменены на аппараты с динамическим сепаратором (рис. 4.9).

Сепараторы были установлены на каждый реактор, число стадий нитрования доведено до восьми. Замена сепараторов позволила резко уменьшить загрузку линии взрывоопасными нитропродуктами.

В ходе эксплуатации описанной установки (в 1974 г.) произошел взрыв, который привел к заключению о взрывоопасности эмульсий нитромассы. Поэтому появился ряд работ по изучению ее свойств.

Имеющиеся данные не позволяют судить об изменениях в поведении реакционных смесей, вызванных переходом к аппаратам с центробежными сепараторами и с высокооборотными мешалками. Тем не менее, увеличивается возможность их вспенивания, что может повысить опасность производства из-за снижения порога инициирования взрыва. Возможно поэтому фирмой «Bofors-Norrrel Chematrup», были созданы центробежные сепараторы выносного типа (рис. 4.10).

Как отмечалось выше, содержание примесей в готовом продукте определяется условиями получения моонитротолуола. Приведенный в табл. 4.10 режим — температура 50–55°С — не является оптимальным и содержание «несимметричных» изомеров составляет 4–5%. Однако снижение температуры при сохранении существующего аппаратного оформления возможно лишь при использовании более эффективного хладагента; этот путь усовершенствования процесса экономически невыгоден.

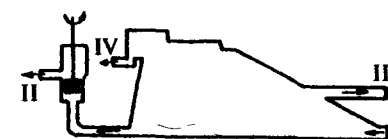


Рис. 4.8. Сепаратор:

I — вход эмульсии; II — вывод отработанной кислоты; III — рецикл отработанной кислоты; IV — вывод нитропродукта

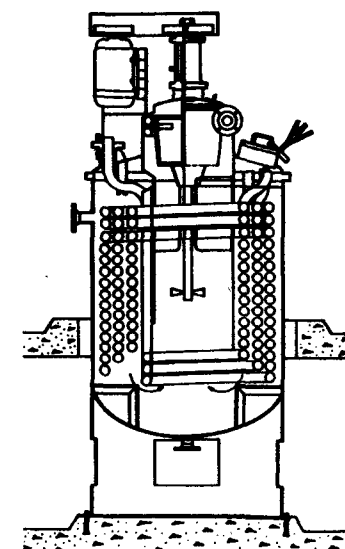


Рис. 4.9. Нитратор с совмещенным центробежным сепаратором

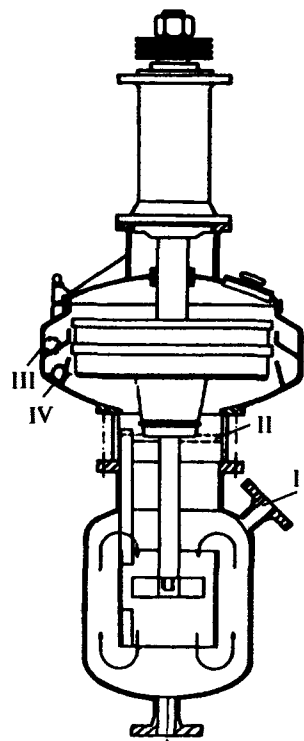


Рис. 4.10. Выносной центробежный сепаратор, принципиальная схема: I — ввод эмульсии; II — уровень эмульсии в аппарате; III — вывод нитропродукта; IV — вывод отработанной кислоты

Велики и потери на стадии нитрования. По имеющимся оценкам, при окислении по метильной группе теряется 2–3 %, а при деструктивном окислении — 7–8 % продукта (в пересчете на исходный толуол).

Фактические расходные коэффициенты на тонну готового тротила составили: толуола — 483 кг 99 %-й азотной кислоты — 787 кг 40 % олеума — 2519 кг 60 %-й азотной кислоты — 542 кг. Таким образом, выход по толуолу равен ~84 %, а по азотной кислоте ~75 %.

Для определения факторов, обуславливающих потери в ходе окислительных процессов, проведено изучение состава образующихся побочных продуктов. Установлено, что продукты окисления ТНТ по метильной группе: тринитробензиловый спирт, тринитробензальдегид, тринитробензойная кислота, тринитробензилнитрат присутствуют в тротиле-сырце в количестве не превышающем 0,25 %; 0,25 %; 0,5 %; и 0,1 % соответственно. При декарбоксилировании тринитробензойной кислоты образуется до 1 % тринитробензола. Хотя, как отмечалось выше, скорость окисления ДНТ значительно выше, чем ТНТ, содержание динитробензойной кислоты

в продуктах реакции невелико, что, по-видимому, свидетельствует о том, что промежуточные продукты окисления донитровываются до тринитро-соединений.

Среди продуктов окисления обнаружено и так называемое «белое вещество» (основной частью которого является 3,3',5,5'-тетра-нитроазоксибензол-2,2'-дикарбоновая кислота), содержание которого в тротиле-сырце также невелико, не более 0,35 %.

Впервые технологи с ним столкнулись при переходе от периодических процессов к непрерывным, и оно было описано в 1953 г. [316]. Считается, что «белое вещество» образуется в начальных аппаратах 3-й стадии, однако его присутствие обнаруживается и на предыдущих стадиях, куда оно попадает с отработанной кислотой, и в конечных аппаратах 3-й стадии. Dunstan и др. показали, что «белое вещество» образуется при нагрева-

нии тринитробензальдегида с серной кислотой [317]. Это дает основания предполагать, что первоначально образуются первичные продукты окисления по метильной группе и лишь затем происходит их конденсация. Следовательно, факторы, способствующие быстрому окислению этих продуктов до бензойных кислот, позволят сократить образование «белого вещества». М. V. George и J. C. Scaiano указывают, что при фотоллизе нитробензойных альдегидов образуются *o*-нитробензойные кислоты, причем стабильность промежуточных продуктов в реакции внутримолекулярного окисления возрастает с увеличением числа нитрогрупп в молекуле [318]. Показано, что «белое вещество» существует в двух модификациях (т. пл. 268–269° и 239–240° С соответственно). В нем могут содержаться продукты частичного и полного декарбоксилирования [319].

Образование «белого вещества» оказывает сильное влияние на технологический процесс, т. к. оно затрудняет сепарацию и, осаждаясь на поверхностях теплообмена, ухудшает теплопередачу в нитраторах. Кроме того, один из взрывов в производстве ТНТ произошел при механическом удалении этого соединения. Имеются указания на каталитическое влияние нержавеющей стали, из которой изготовлены аппараты и мешалки, на образование этой примеси. В табл. 4.17 приведены данные по его растворимости.

Таблица 4.17. Растворимость «белого вещества» в различных средах

Растворитель	Растворимость Р, г/100 г растворителя, при температуре Т, °С			
	Т	Р	Т	Р
Ацетон	20	13,55	40	15,40
Этанол	20	6,80	50	7,85
Толуол	20	0,02	95	0,08
Вода	20	0,22	70	0,39
Серная кислота (96 %)	20	0,43	70	0,58
Серная кислота (91 %)	20	0,16	70	0,19
Серная кислота (80 %)	20	0,03	70	0,10

Подробно описанный выше процесс получения ТНТ в США базируется на разработках фирмы «Bofors-Norrel Chematur». Аппаратурное оформление и условия процесса на предприятии этой фирмы, представленные на рис. 4.11 и в табл. 4.18, близки к рассмотренным выше.

Следует отметить также рекомендации этой фирмы по применению циркуляционных реакторов, используемых для производства МНТ, при получении ДНТ и ТНТ [320].

Принципиально другой подход лежит в основе технологии тротила из МНТ, используемой в Великобритании (процесс ROF). Подобно схемам, используемым ранее в США и Швеции, она предусматривает применение гравитационных сепараторов, но найдено оригинальное конструктивное решение. Система выполнена в форме единого аппарата, разделенного на шестнадцать зон: 8 реакционных и 8 сепарационных,

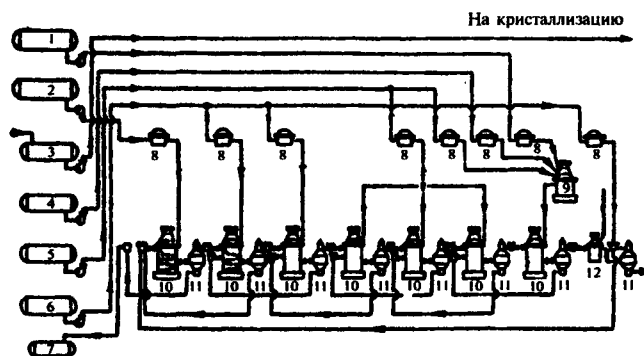


Рис. 4.11. Принципиальная технологическая схема производства ТНТ фирмы «Bofors-Norrel Chematur»:

1–7 — емкости для олеума (1), концентрированной H_2SO_4 (4), концентрированной HNO_3 (5), толуола (2), разбавленной 55–63 % HNO_3 (3, 6), отработанной кислоты (7); 8 — иапориные баки-мерики; 9 — аппарат для приготовления смеси кислот; 10 — нитраторы; 11 — сепараторы; 12 — промывной аппарат

Таблица 4.18. Основные технологические параметры производства ТНТ

Параметр	Номер нитратора						
	1	2	3	4	5	6	7
Температура	40	50	70	80	87	92	100
Состав нитрующей смеси, %							
H_2SO_4	68,9	71,6	81,4	87,1	87,2	87,5	88
HNO_3	0,5	3,0	4,0	6,0	10,9	14,2	16
HNO_2	0,3	4,0	5,6	5,9	1,9	0,3	—
Фактор нитрующей активности	69	72	84	92,5	95,3	97,3	102,6

причем сепарационная располагается между двумя реакционными. Такое расположение позволяет полностью исключить трубопроводы между зонами. Наличие гравитационных сепараторов затрудняет применение олеумных систем из-за высокой растворимости в них нитросоединений и сложности отвода тепла из сепарационной зоны. Поэтому в процессе используют 96 % серную кислоту, что приводит к завышенным расходным коэффициентам по H_2SO_4 (примерно на 20 %) по сравнению с процессами Bofors-Norrel. Стадию получения МНТ проводят в отдельном аппарате аналогичной конструкции при температуре 35–42° С.

В Германии при получении тротила высокого качества МНТ получают в непрерывном варианте, а 2 и 3-ю стадии проводят в периодическом — с использованием олеумных систем.

Приведенные величины расходных коэффициентов свидетельствуют о том, что в процессах нитрования и очистки суммарный выход не превышает 84 % (теряется до 12 % α -ТНТ и до 4 % «несимметричных изомеров»). При этом очень велики вредные выбросы в окружающую среду: газовые — на стадии нитрования, где протекают реакции окисления

(образуются CO , CO_2 , оксиды азота и тетранитрометан), и при регенерации отработанных кислот (оксиды азота и серы), жидкие — на стадии очистки (реакционные растворы и промывные воды, содержащие соли органических сульфокислот, растворимые органические соединения и минеральные соли).

Так как в настоящее время затраты на природоохранные мероприятия сравнимы с общими затратами на получение химического продукта, вопросы сокращения вредных выбросов в производстве тротила приобретают первостепенное значение. В этом направлении проводится много исследований, большинство из них носит прикладной характер, т. е. относится к совершенствованию отдельного узла или стадии. Эти работы рассматриваются в соответствующих разделах книги и в разделе 4.7.

Среди подобных работ наибольший интерес представляют исследования по низкотемпературному получению ТНТ, выполненные в 70-е гг. в США, в которых сделана попытка одновременно решить вопросы уменьшения отходов на всех стадиях процесса. Для нитрования использовали высококонцентрированные олеумные системы, что позволило заменить существующий трехстадийный процесс двухстадийным с получением ДНТ на первой стадии. На последнюю подаются со второй отработанные кислоты, содержащие свободный SO_3 , в таких количествах, чтобы выходящие со стадии кислоты содержали от 0 до 7 % воды. Использование таких кислот позволяет получать ДНТ при низких температурах. Например, в безводной системе нитрование проводят при минус 5–10° С. Изменение в условиях получения МНТ- и ДНТ позволяет не только вдвое уменьшить содержание m -изомера МНТ (примерно до 2 %) и, следовательно, отходы на стадии очистки, но и несколько сократить расход азотной кислоты при динитровании (до 2,1–2,2 молей на моль толуола), при этом выход ДНТ достигает 99 %. Одновременно изменяется соотношение между 2,6- и 2,4-ДНТ, содержание первого снижается до 15–16 %. Изучение влияния расхода реагентов на этой стадии показало снижение выхода ДНТ при повышении концентрации HNO_3 из-за протекания окислительных процессов, а увеличение концентрации SO_3 приводит к росту потерь из-за образования сульфокислот.

При изучении нитрования 2,4-ДНТ в концентрированных кислотах был обнаружен быстрый рост скорости реакции при переходе в олеумную область. Использование SO_3 в избытке против необходимого для образования бисульфата нитрония (эквивалентного HNO_3) позволяет существенно снизить температуру процесса. Одновременно выход ТНТ повысился до 95 %. При температуре нитрования 90° С и соотношении $SO_3 : HNO_3 = 0,9-1,1 : 1$ выход ТНТ составлял 94 %, потери в реакциях деструктивного окисления снижались до 4–5 %, окисления по метильной группе — до 1 %. Прямыми экспериментами установлено, что ДНТ и ТНТ при этих температурах с олеумом не взаимодействуют, а окисление ТНТ в подобных смесях протекает медленно и сопровождается образованием конденсированных продуктов. Следовательно, в процессах деструктивного

окисления, главным образом, разрушается ДНТ. Селективное окисление «несимметричных» изомеров ТНТ также не наблюдалось.

Продолжительность процесса получения ТНТ сильно зависит от температуры и состава кислотной смеси. При использовании кислотной смеси, приготовленной из 30 % олеума и безводной HNO_3 и содержащей 3 моля бисульфата нитрония на 1 моль ДНТ, процесс завершается за 140 мин при 70°C и за 50 мин при 90°C . Вызывает удивление, что потери на окисление в этом процессе слабо зависят от температуры (ниже 90°C). Процесс рекомендуют вести при 90°C , т.к. при более высоких температурах наблюдается рост образования тетранитрометана.

Низкотемпературный процесс получения ТНТ был проверен на пилотной установке производительностью 23 кг/ч, описание которой приведено ниже (рис. 4.12). Реакцию на 1-й стадии проводили при температуре -8°C в четырех реакторах, три из которых работали параллельно (1).

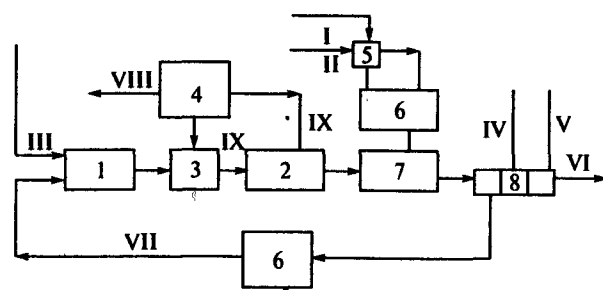


Рис. 4.12. Принципиальная технологическая схема низкотемпературного процесса получения ТНТ:

I — подача концентрированного олеума; II — подача концентрированной азотной кислоты; III — подача толуола; IV — подача 70 % H_2SO_4 на промывку; V — подача воды на промывку; VI — выход нитропродукта; VII — 2-я отработанная кислота; VIII — вывод 1-й отработанной кислоты; IX — подача нитропродукта на 2-ю стадию; 1 — нитраторы 1-й стадии; 2 — нитраторы 2-й стадии; 3 — разделить; 4 — разбавитель; 5 — центробежный насос; 6 — теплообменники; 7 — кристаллизаторы; 8 — система промывки

В каждый из них подавали отработанную кислоту и толуол, охлажденные до -10°C . Нитрование до ДНТ осуществляется в гетерогенных условиях кислотной смесью состава (%): H_2SO_3 — 62; SO_3 — 10,7, HNO_3 — 9,7, HNSO_5 — 13,4, ТНТ — 5,3 и происходит практически мгновенно. Большое число реакторов обусловлено сложностью отвода тепла, т.к. перепад температур между теплоносителем и реакционной массой составляет всего 7°C , а поверхность теплообмена равна $7,3 \text{ м}^2$. Фактическое тепловыделение составило 80 тыс. ккал/ч (расчетное 100 тыс. ккал/ч).

Четвертый реактор является буферным по отношению к первым трем и служит для завершения процесса. Реакционная смесь, выходящая со стадии динитрации, должна содержать небольшое количество HNO_3 (не менее 0,2 %), чтобы исключить образование «комплекса Батте» (см. с. 82),

вызывающего ее окрашивание в темный цвет. Ее состав (%): ДНТ — 12,5; ТНТ — 5,5; H_2SO_4 — 68,9, HNSO_5 — 12,8, HNO_3 — 0,2. Реакционная масса полностью поступает в разделитель, где нагревается до 35°C и делится на два примерно равных потока: половина подается на вторую стадию, а половина поступает в разбавитель, где смешивается с водой в количестве, необходимом для получения 70 % серной кислоты. Растворимость нитротел в такой кислоте не превышает 1 %, и поэтому происходит полное разделение минеральной и органической фаз.

Отделенный нитропродукт поступает на 2-ю стадию, отработанная кислота — на регенерацию, а выделившиеся при разбавлении оксиды азота — в систему абсорбции.

На 2-ю стадию подается кроме реакционной массы 1-й стадии и нитропродукта (из разбавителя) отдельно приготовленная кислотная смесь. Последнюю получают из 60 % олеума и концентрированной азотной кислоты в замкнутом цикле, включающем центробежный насос и теплообменник, обеспечивающий температуру дозируемой кислоты $60\text{--}65^\circ\text{C}$. Она имеет состав, %: H_2SO_4 — 28,7; SO_3 — 43; HNO_3 — 28,4. Процесс проводится в течение 1 ч при 90°C , теплота реакции составляет ~ 205 кДж/моль ТНТ (по данным пилотной установки) или 217 кДж/моль (по лабораторным данным). Суммарный массовый поток ~ 200 кг/ч. На стадии установлено три реактора емкостью 100 л каждый, работающие последовательно и имеющие теплообменную поверхность $\sim 2 \text{ м}^2$ (рубашка и внутренний холодильник). Благодаря большому отношению масс минеральной и органической фаз (6–7 : 1) все нитросоединения находятся в растворе. Реакционная масса на выходе из системы имеет состав (%): ТНТ — 16,5; H_2SO_4 — 54,3; HNSO_5 — 12; SO_3 — 9,5; HNO_3 — 7,6. Реакция в основном завершается уже в первом аппарате.

Выделение продукта осуществляется методом кристаллизации при охлаждении до $5\text{--}10^\circ\text{C}$ в системе из 5 кристаллизаторов. При этом основная часть ТНТ (до 80 %) выпадает в осадок, захватывая отработанную кислоту (до 40 % от веса ТНТ). Удаление кислоты осуществляют отжимом осадка и последовательной промывкой его 70 % H_2SO_4 и водой на непрерывном ленточном фильтре.

Выход ТНТ составил 91 % по толуолу и 74 % по HNO_3 . Несмотря на значительное уменьшение потерь нитропродуктов и сокращение объема маточников, метод оказался недостаточно экономичным из-за большого расхода 60 % олеума и необходимости использования дорогого хладагента. Тем не менее, полученные при его разработке данные могут быть очень полезными при совершенствовании стадии нитрования в производстве тротила [267, 298].

Хотя современное производство тротила осуществляется в основном на установках непрерывного действия, продолжаются работы по усовершенствованию периодических процессов получения МНТ, ДНТ и ТНТ. К их числу относится усовершенствование процесса сепарации жидких

нитросоединений от отработанной кислоты, при котором эмульсию при сливе из аппарата пропускают через трубу, заполненную насадкой (стеклянные шарики, кварцевая вата и т. д.), что способствует коагуляции капелек кислоты в нитропродукте [321].

4.3.2. Стадия очистки

Отделенный от отработанной кислоты в сепараторе последнего реактора стадии нитрования тротил-сырец уносит большое количество растворенной кислоты и поэтому первоначально подвергается интенсивной промывке. Образующаяся при промывке «кислая» вода, имеющая кислотность по H_2SO_4 15–30 %, поступает на разбавление отработанной кислоты первой или второй стадии, что позволяет полностью исключить сброс «кислых» вод в производстве тротила. В ходе промывки в водный слой наряду с минеральными кислотами частично переходят и органические соединения, растворимые в воде.

Промытый тротил-сырец содержит значительное количество примесей, состав различных образцов представлен в табл. 4.19 [170, 322].

Таблица 4.19. Состав тротила-сырца

Соединение	Содержание, %					
	I*	II	III	IV	V	VI**
2,4,6-Тринитротолуол	96,5	96,5	95,1	96,0	—	—
2,3,4-Тринитротолуол	1,75	1,25	1,36	0,90	0,8–1,4	1,5–1,7
2,4,5-Тринитротолуол	2,70	2,47	2,69	1,72	1,8–2,2	1,8–2,2
2,3,5-Тринитротолуол	0,05	0,01	0,01	0,01	0,05–0,06	1,25–1,4
2,3,6-Тринитротолуол	0,30	0,27	0,28	—	0,1–0,15	—
3,4,5-Тринитротолуол	0,06	—	—	—	—	0,05–0,06
2,3-Динитротолуол	0,35	0,30	0,33	—	—	—
2,4-Динитротолуол	1,0	—	—	1,16	0,2–1,0	0,2–0,25
2,5-Динитротолуол	0,15	0,13	0,15	0,03	—	—
2,6-Динитротолуол	0,25	—	—	0,08	—	—
3,4-Динитротолуол	0,1	—	—	—	—	—
3,5-Динитротолуол	0,06	0,06	0,06	—	—	—
1,3-Динитробензол	0,02	—	—	—	—	< 0,005
1,3,5-Тринитробензол	0,15	—	—	—	—	—
2,4,6-Тринитробензиловый спирт	0,25	—	—	—	—	—
2,4,6-Тринитробензальдегид	0,25	—	—	—	0,2–0,25	0,2–0,24
2,4,6-Тринитробензойная кислота	1,0	—	—	—	0,2	0,2
Тетранитрометан	1,0	—	—	—	до 1,0	—
«Белое вещество»	0,35	—	—	—	—	—

* Максимальное количество, определенное в образцах

** В образце обнаружены также 2,4- и 3,4-динитробензойные кислоты в количестве 0,05 и 0,01 % соответственно

Примеси, содержащиеся в исходном толуоле, практически не определяются, т. к., несмотря на большое их число, суммарное содержание невелико.

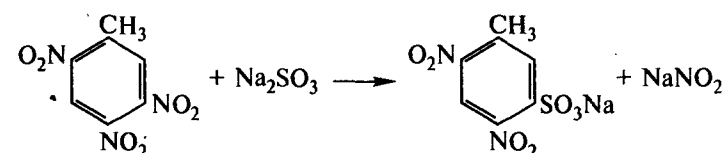
Тротил-сырец имеет перед очисткой температуру затвердевания 77,5–78,5° С. Наличие до 6 % примесей делает невозможным использование его в боеприпасах, т. к. при длительном хранении или при небольшом нагревании в нем происходит образование низкоплавких эвтектических смесей, которые эксудируют, образуя на поверхности изделия зоны жидкости (тротиловое масло). Происходит «выпотевание» из заряда. При этом наблюдается нарушение сплошности заряда и, как следствие, отказы при использовании или преждевременные взрывы при выстреле. Поэтому уже в начале века к тротилу, предназначенному для использования в боеприпасах, предъявляли жесткие требования по качеству (температура затвердевания не ниже 80,2° С, что соответствует содержанию примесей не более 1 %). Современные требования к качеству тротила представлены в разделе 4.3.3.

Задачей очистки является не только удаление основной части «несимметричных» изомеров, но и полное удаление тетранитрометана, присутствие которого в товарном продукте не допускается из-за высокой токсичности. Необходимо также тщательное удаление органических примесей кислотного характера, которые ухудшают качество продукта при хранении (разрушают мешки) и могут образовывать вещества повышенной опасности при взаимодействии с металлами.

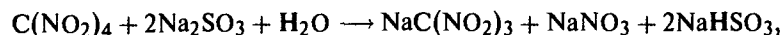
Вещества, от которых нужно очистить тротил, представляют самостоятельную ценность и поэтому целесообразно их полностью или частично выделять из тротила-сырца. Так, существует большое число патентов, целью которых является выделение тетранитрометана в чистом виде или в виде нитроформа. В последнем из них [323] тетранитрометан выделяют из сырого тротила продувкой паром в противоточной системе при 58–95° С с последующим отделением его от воды.

Первоначально широкое применение нашли физические методы очистки, основной из которых — перекристаллизация из спирта или спирто-толуольной смеси — широко использовался до Второй мировой войны во многих странах. Однако позднее из-за высокой пожароопасности он был заменен другими способами.

Уже более 60-ти лет важнейшим методом очистки тротила является обработка сырца водными растворами сульфита натрия (Sellit-очистка). Теоретические основы этого процесса, в основе которого лежит превращение «несимметричных» изомеров тротила в водорастворимые соли сульфокислот, были разработаны Н. Muraoui к 1924 г.



Одновременно тетранитрометан превращается в натриевую соль нитроформа:



а нитрофенолы и нитробензойные кислоты — в соответствующие соли, хорошо растворимые в воде, и происходит нейтрализация остатков минеральных кислот.

Последующие исследования Месиера, Барбиера, D. Smolenski, Е.Ю. Орловой с сотрудниками, Е. Gilbert и других позволили уточнить и дополнить эти представления. Было показано, что в условиях очистки 1,3,5-тринитробензол, получаемый при промывке из тринитробензойной кислоты, образует с сульфитом натрия комплексы, переходящие в водную фазу, изомеры ДНТ практически остаются неизменными.

Большое внимание и многочисленные исследования посвящены взаимодействию 2,4,6-ТНТ с сульфитом натрия, приводящему к необратимым потерям целевого продукта. Известно, что в процессе получения тротила, предназначенного для снаряжения, потери α -изомера составляют 3–4 %, т. е. по абсолютной величине близки к сумме удаляемых «несимметричных» изомеров. Попытки идентифицировать полученные из него водорастворимые продукты окончились неудачей, т. к. образуются трудноразделяемые многокомпонентные смеси, о составе которых судят только по косвенным данным. Расход сульфита натрия при образовании водорастворимых продуктов составляет 1,05–1,4 моля на 1 моль 2,4,6-ТНТ при температуре выше 60°С. Этот результат не является следствием замещения нитрогруппы на сульфогруппу (количество образующегося нитрита натрия составляет всего ~0,3 моля на моль прореагировавшего нитросоединения).

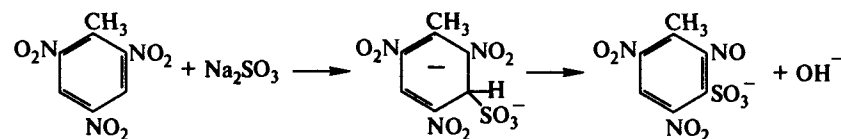
Чтобы объяснить полученные результаты, следует рассмотреть первичные процессы, протекающие между 2,4,6-ТНТ и Na_2SO_3 . Спектральные исследования показали, что в растворах с низкой концентрацией ТНТ в зависимости от концентрации сульфита между ними образуются моно- и дикомплексы. В системах, состоящих из водного раствора сульфита и твердого ТНТ, уже при низких температурах наблюдается растворение нитросоединения в минеральной фазе. Исследование, проведенное D. Smolenski с сотрудниками с водными растворами, содержащими от 0 до 12 % Na_2SO_3 , показало, что даже при низких температурах в раствор переходит значительная часть ТНТ, но практически весь продукт регенерируется при последующем подкислении. Сильная зависимость растворимости α -ТНТ от концентрации Na_2SO_3 в водном растворе может быть объяснена в рамках предположения о комплексообразовании в этих системах. Так, зависимость растворимости при 0°С от концентрации Na_2SO_3 по данным этих работ удовлетворительно описывается уравнением:

$$R = 0,0013 + 5,6 [\text{SO}_3^{2-}] + 10,2 [\text{SO}_3^{2-}]^2,$$

где R — растворимость, а $[\text{SO}_3^{2-}]$ — концентрация Na_2SO_3 , все в моль/л.

Можно отметить, что свободный член в этом уравнении близок к растворимости ТНТ в воде, а коэффициент при члене первой степени — к константе комплексообразования (5,6 л/моль) монокомплекса. С ростом температуры зависимость растворимости от концентрации Na_2SO_3 приобретает более сложный характер, т. к. растворение сопровождается химическими реакциями, а при температуре выше 60°С и при времени процесса более 30 мин ТНТ полностью превращается в водорастворимые соединения. При малых временах взаимодействия удается выделить при подкислении часть нитропродукта даже при 80°С. И в этом случае концентрация регенерированного из сульфитного раствора тротила значительно выше, чем его растворимость в воде. Для 2,6 % раствора Na_2SO_3 при 80°С она составляет 0,3 г в 100 г раствора (в 3 раза выше, чем в воде), что подтверждает роль комплексообразования при очистке.

Рассматривая роль комплексов в необратимых превращениях 2,4,6-ТНТ, следует учитывать, что они являются сильными восстановителями. Поэтому возможно протекание внутри- и межмолекулярных реакций окисления-восстановления с их участием. Известно, что комплексы тринитробензола с сульфит-ионом легко вступают в реакции межмолекулярного взаимодействия, при которых с высоким выходом образуются пикриновая кислота и различные продукты восстановления (азокси- и азосоединения, амины). В реакциях ТНТ аналогичные продукты не обнаружены, и более вероятным представляется механизм внутримолекулярного восстановления, представленный на схеме:



Образование гидроксид-ионов в ходе процесса фиксировалось по росту pH реакционных растворов при отношении ТНТ : $\text{Na}_2\text{SO}_3 < 0,7$ (см. рис. 4.13).

В дальнейшем наблюдается падение величины pH, что свидетельствует о взаимодействии OH -ионов с ТНТ и продуктами превращения. Сильное влияние pH растворов на величину потерь α -изомера отмечал ряд авторов; в частности указывалось, что оптимальная величина pH должна быть близка к 7,5, а при ее росте происходит увеличение как абсолютных потерь 2,4,6-ТНТ (рис. 4.14), так и образования продуктов конденсации по метильной группе (рис. 4.15).

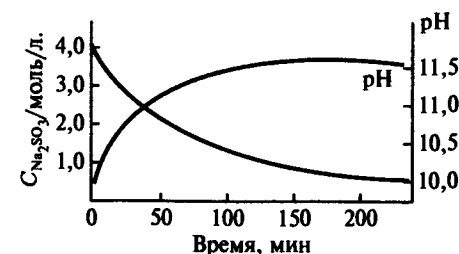


Рис. 4.13. Изменение pH реакционной смеси при взаимодействии сульфита натрия с 2,4,6-тринитротолуолом

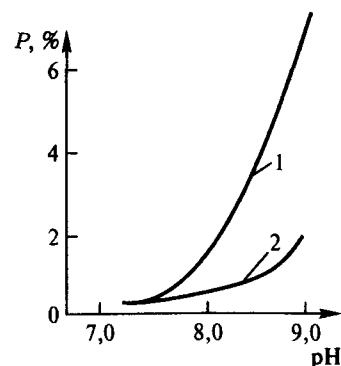


Рис. 4.14. Зависимость величины потерь 2,4,6-ТНТ от pH реакционной смеси; P — сумма потерь (%) при очистке раствором Na_2SO_3 (1) и MgSO_3 (2)

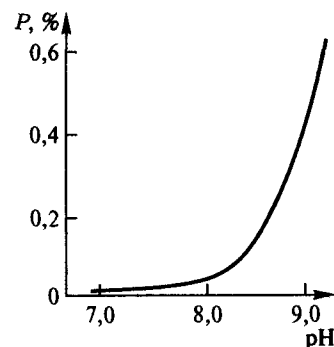


Рис. 4.15. Зависимость суммарного содержания 2,2',4,4',6,6-гексанитродибензила и 2,2',4,4',6-пентанитро-5-метилдифенилметана в тротиле от pH раствора

Необходимо отметить также, что смещение pH растворов в кислую область недопустимо, т. к. при наличии бисульфит-ионов резко замедляются реакции нуклеофильного замещения в несимметричных изомерах и возрастает роль реакций восстановления.

При изучении взаимодействия 2,4,6-ТНТ с Na_2SO_3 в двухфазной системе, проведенном в ФРГ [324], было постулировано образование нестабильных динитротолуолсульфокислот. Предполагается, что последние реагируют с избытком сульфита натрия, причем определяющее влияние на процесс оказывает pH раствора.

До 60-х гг. нашего столетия тротил-сырец содержал значительное количество изомеров ДНТ, которые не удалялись в процессах химической очистки. Чтобы их удалить, процесс включал стадию медленной кристаллизации (для получения мелкокристаллического или мелкогранулированного продукта), при которой примеси осаждались на поверхности твердого тротила, образуя низкоплавкие смеси. Последние удалялись в две стадии: сначала при температуре 45–55°С тротил обрабатывали раствором сульфита и удаляли основную часть несимметричных изомеров, а затем промывали очищенный продукт горячей водой (температура 65°С), чтобы смыть с поверхности оставшийся ДНТ.

Близкие условия соблюдаются в современных процессах очистки, осуществляемых в Англии и ФРГ. В этих вариантах тротил-сырец также закристаллизуют, но при температурах, близких к температуре плавления. Благодаря этому сокращается время процесса и при относительно небольшом расходе Na_2SO_3 (40–70 кг/т) удается получить продукт высокого качества (с температурой затвердевания до 80,6°С).

Необходимость проведения медленной кристаллизации, многочисленных промывок растворами Na_2SO_3 и водой делали стадию очистки

малопроизводительной и трудноподдающейся автоматизации. Поэтому еще в период Второй мировой войны были созданы и испытаны в промышленности методы непрерывной очистки в расплаве. Большие потери и неудовлетворительное качество полученного продукта мешали его дальнейшему использованию. Только в начале 60-х гг. был разработан и внедрен усовершенствованный вариант процесса сульфитной очистки в расплаве, чему способствовало создание описанного выше олеумного процесса, при котором суммарное содержание ДНТ в тротиле-сырце снизилось до ~0,3 %.

Современный процесс очистки осуществляют в гетерогенных системах в аппаратах преимущественного смешения, аналогичных нитраторам, со статическим или динамическим сепаратором. Каскад в зависимости от производительности системы и объема аппаратов включает два или три реактора, работающих в режиме противотока. В первый из них подают расплавленный тротил-сырец; в последний — водный раствор Na_2SO_3 . Процесс ведут при температуре 78–82°С, чтобы уменьшить потери 2,4,6-ТНТ и Na_2SO_3 во вторичных реакциях.

Реакции замещения имеют ионную природу и протекают в минеральной фазе, поэтому с технологической точки зрения выгодно иметь относительно высокий модуль (1–2 : 1) при сравнительно небольшом абсолютном расходе раствора сульфита и промывной воды, которые потом необходимо ликвидировать. Создание необходимого модуля обеспечивается рециркуляцией раствора внутри аппарата. Технологическая схема промывки и очистки тротила представлена на рис. 4.16.

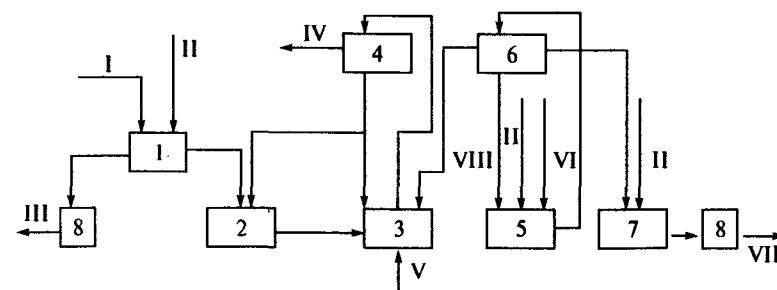


Рис. 4.16. Технологическая схема промывки и очистки тротила:

1 — аппарат промывки от кислот; 2 и 3 — реакторы очистки; 4 — сепаратор очистки; 5 — промывной аппарат; 6 — сепаратор промывки; 7 — емкость; 8 — насосы; I — тротил-сырец; II — вода; III — кислая вода на стадию нитрования; IV — маточник на утилизацию или уничтожение; V — раствор сульфита натрия; VI — подача SO_2 ; VII — очищенный тротил; VIII — промывная вода

В водных растворах реакция Na_2SO_3 с «несимметричными» изомерами описывается уравнением второго порядка, первого — по каждому из реагентов, с константой скорости для γ -ТНТ при 80°С $K_\gamma \sim 3 \cdot 10^3$ л/моль/мин. При таких скоростях время, необходимое

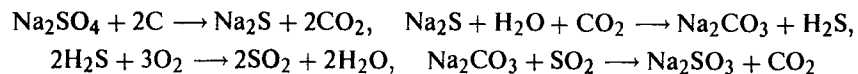
для завершения реакции, невелико, но в реальных процессах существенно зависит от интенсивности перемешивания в реакторе, т. е. определяется диффузионными факторами. В пользу этой точки зрения свидетельствуют относительно большие фактические потери α -изомера, тогда как при проведении процесса в кинетическом режиме ($K_\alpha \sim 5$ л/моль/мин) они не должны превышать одного процента.

Как отмечалось выше, в США стадии нитрования и очистки совмещены в одном здании, что позволяет значительно снизить материальные затраты на строительство, в частности связанные с обваловкой зданий (рис. 4.5).

Эксплуатация промышленной установки непрерывной очистки тротила в расплавленном состоянии выявила не только необходимые изменения в технологии, но и дала дополнительную информацию о химии процесса. Впервые был выделен из тротила-сырца 2,2',4,4',6-пентанитродифенилметан (ПНДФМ), что способствовало дальнейшему изучению реакционной способности ТНТ в слабоосновных средах (подробнее в разделе 4.4).

Для рассмотренного процесса характерно образование значительного количества токсичных отходов. В процессе не только удаляется 3,5–4 % «несимметричных» изомеров, но и безвозвратно теряется до 3–4 % целевого продукта. Одновременно в маточном растворе находятся соли нитроформа, минеральных и органических кислот. При расходе сульфита 75–100 кг на тонну готового продукта в маточнике содержится до 150 кг различных солей, подлежащих уничтожению. Именно это обстоятельство определило повышенный интерес к стокам стадии очистки, т. к. утилизация маточников становится важнейшей экологической задачей.

В настоящее время сброс токсичных сточных вод запрещен, отходы стадии очистки направляются на сжигание. Основным продуктом, который при этом образуются, является сульфат натрия, загрязненный остатками органических веществ и поэтому не находящий применения. Его регенерация по схеме

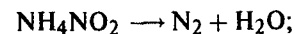


связана со значительными затратами и рядом технических трудностей. Поэтому прорабатываются также варианты очистки с использованием сульфитов аммония или магния [325, 326].

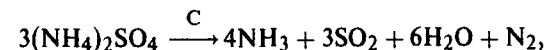
Попытки применять $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ в процессах очистки имеют длительную историю. В годы Второй мировой войны его использовали в ряде стран, однако затем он был вытеснен из производства из-за опасности образования солей динитротолуолдиазония (при диазотировании динитротолуолидинов в кислых средах) и изменения окраски продукта. Повторно к нему обратились в конце 70-х гг., когда резко ужесточились требования к переработке отходов стадии очистки.

Использование $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ обеспечивает ряд преимуществ:

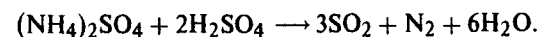
- полностью ликвидируются твердые отходы после сжигания;
- использование его растворов облегчает поддержание pH растворов в узких пределах и уменьшает возможность протекания реакций замещения по метильной группе;
- выделяющийся в результате нуклеофильного замещения нитрит-ион связывается аммиаком и при 80° С быстро превращается в нетоксичные продукты:



- появляется возможность утилизировать, хотя бы частично, серу и аммиак при сжигании с углем:



а при обработке H_2SO_4 можно регенерировать сернистый ангидрид:



Проведенные исследования показали, что использование $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ позволяет получать продукт с высокой температурой затвердевания при медленном смешении реагентов или при низкой температуре. В режиме близком к существующему при очистке тротила в расплаве количество аминов, остающихся в тротиле, велико, и продукт необходимого качества получен не был. Однако отмечается целесообразность продолжения исследований.

Значительный интерес представляет способ, основанный на использовании MgSO_3 , выход тротила при котором превышает 94,5 %. Его основное достоинство — сравнительно легкое разложение MgSO_3 , требующее небольших затрат углерода



и простая регенерация сульфита.

Метод позволяет получать продукт высокого качества (содержание 2,4,6-ТНТ выше 99,8 %) при pH=7,5–8,5, однако при pH=8,9 температура затвердевания снижается до 80,5° С и образуется до 0,3 % конденсированных продуктов.

Технологические сложности связаны с малой растворимостью MgSO_3 в воде (менее 1,8 г в 100 см³ при 80° С), что приводит к небольшой скорости процесса. Устранить их можно, используя в качестве минеральной фазы ~25 % раствор MgSO_4 , в котором растворимость MgSO_3 достигает почти 6 %. Во время очистки pH растворов растет, но нитриты в растворе отсутствуют из-за гидролитического разложения $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ при температуре выше 50° С.

Авторы считают, что очистка растворами MgSO_3 как по качеству готового продукта, так и по экономическим параметрам превосходит существующий процесс в условиях полной регенерации отходов. По предварительной оценке, затраты будут снижены на 6 % [327].

4.3.2.1. Перекристаллизация тротила из азотной кислоты

Наряду с вариантами сульфитного метода в настоящее время в промышленности осуществляется очистка тротила перекристаллизацией из азотной кислоты, которая была создана в Швеции в середине 50-х гг. фирмой «Bofors-Norell» [113].

Процесс непрерывной кристаллизации проводят в каскаде из пяти реакторов, первый из которых предназначен для получения раствора тротила-сырца в ~63 % HNO_3 , а в последующих осуществляется охлаждение и кристаллизация. Выкристаллизованный ТНТ (с содержанием основного продукта >99,2 %) отфильтровывают и отправляют на промывку. Отделенную азотную кислоту разбавляют водой, осажая основную часть растворенных нитросоединений (состав смеси: 45–55 % 2,4,6-ТНТ, 30–35 % «несимметричных» изомеров и 15–20 % изомеров ДНТ), на долю которых приходится до 15 % исходного тротила-сырца. Разбавленная азотная кислота поступает на регенерацию. Так как в процессе очистки в растворе остается практически весь ДНТ, появляется возможность проводить III стадию нитрования в более мягких условиях, что способствует снижению доли потерь в окислительных процессах.

Использование метода целесообразно в том случае, когда высаженные из азотной кислоты продукты находят практическое применение. До настоящего времени это происходит только в Швеции, где отходы под названием «изотриол» используются в промышленных взрывчатых веществах. В процессе фактически отсутствуют органические отходы, подлежащие уничтожению, уменьшается количество минеральных солей. Проблема тетранитрометана частично снимается из-за более низких температур нитрования на III стадии.

Стадии нитрования и очистки, так же как и при сульфитном методе, могут быть размещены в одном здании [328].

Так как перекристаллизация из азотной кислоты позволяет полностью исключить образование солей органических сульфокислот, приводящих к твердым отходам после сжигания, в США проведено обширное исследование возможности более полного извлечения 2,4,6-ТНТ из тротила-сырца [329]. Как видно из данных табл. 4.5, растворимость ТНТ в азотной кислоте с концентрацией более 75 % велика даже при низких температурах, и ее использование в технологическом процессе нерационально. Поэтому основное внимание уделено 55 и 63 % HNO_3 . Зависимость содержания 2,4,6-ТНТ в кристаллах, выпавших из насыщенного раствора смеси изомеров ТНТ в 63 % HNO_3 при охлаждении, от его содержания в исходной смеси представлена на рис. 4.17. Видно, что концентрация 2,4,6-ТНТ в твердой фазе выше, чем в растворе, и при содержании в исходном продукте 97 % этого изомера очищенный продукт не включает примесей. Это позволяет получать из тротила-сырца с 3,5 % «несимметричных изомеров» продукт, содержащий 99,6 % 2,4,6-ТНТ, с выходом ~87 %.

Уменьшение соотношения HNO_3 : ТНТ приводит при прочих равных условиях к увеличению содержания примесей в готовом продукте.

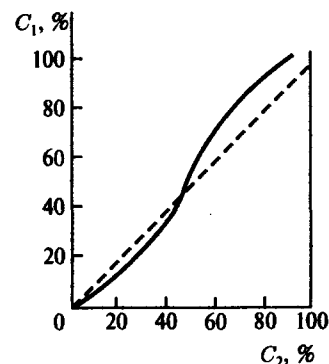


Рис. 4.17. Зависимость концентрации 2,4,6-ТНТ в кристаллах от его содержания в исходной смеси: C_1 — концентрация 2,4,6-ТНТ в очищенном продукте; C_2 — в исходном, % при кристаллизации из 63 % HNO_3

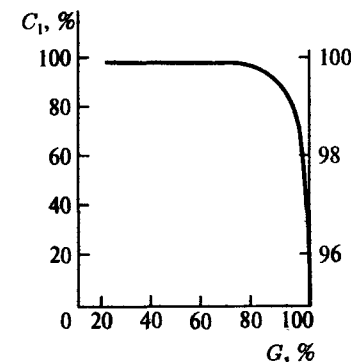


Рис. 4.18. Зависимость концентрации 2,4,6-ТНТ в очищенном продукте от выхода на стадии: C_1 — концентрация 2,4,6-ТНТ в очищенном продукте, %; G — массовая доля выкристаллизованного продукта к исходному, %

Качество последнего определяется в значительной степени долей выкристаллизованного ТНТ (рис. 4.18).

Предложена технологическая схема (рис. 4.19) процесса, включающего стадии кристаллизации, обогащения, отделения эвтектики и выделения смеси изомеров, которая позволяет повысить выход тротила до 95–96 %.

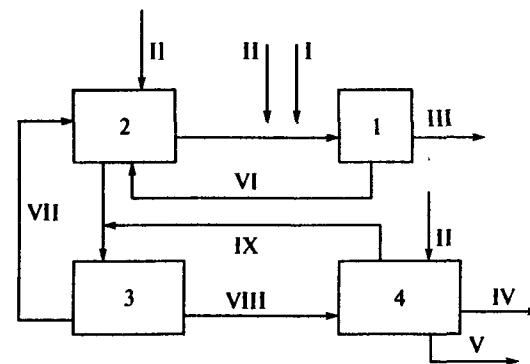


Рис. 4.19. Блок-схема очистки тротила перекристаллизацией из азотной кислоты: I — тротил-сырец; II — 63 % HNO_3 ; III — очищенный продукт; IV — смесь «несимметричных» изомеров с 6 % 2,4,6-ТНТ; V — отработанная кислота на регенерацию; VI — маточный раствор с 66 % 2,4,6-ТНТ; VII — раствор с 60 % 2,4,6-ТНТ; VIII — обогащенная органическая фаза с 45 % 2,4,6-ТНТ; IX — раствор с 50 % 2,4,6-ТНТ; 1 — I-я стадия; 2 — II-я стадия; 3 — III-я стадия; 4 — IV-я стадия

На I-ю стадию (1) поступают тротил-сырец (I), промытый от кислот и содержащий 3,5 % «несимметричных» изомеров, 63 % HNO_3 (II) и кристаллы со II-й стадии (содержание 2,4,6-ТНТ — 96,5 %); общее соотношение — тротил : HNO_3 = 1 : 1, температура кристаллизации — 25° С. Отделенный после кристаллизации тротил (чистота 2,4,6-ТНТ более 99,1 %) поступает на заключительную промывку, сушку и чешуирование. Отработанная кислота содержит смесь нитросоединений, включающую 66 % 2,4,6-ТНТ (VI), и поступает на II-ю стадию (2) (обогащения); туда же поступает экстракт с III-й стадии (VII), содержащий 60 % 2,4,6-ТНТ в смеси нитросоединений. На стадии проводят несколько операций: частичная отгонка воды и HNO_3 , первичная кристаллизация, где получают смесь, содержащую 66 % 2,4,6-ТНТ, и заключительная кристаллизация, где выделяют продукт с 96,5 % 2,4,6-ТНТ, возвращаемый на I-ю стадию (на стадии улавливается дополнительно до 2 % продукта).

Маточная жидкость с 45–55 % 2,4,6-ТНТ поступает на III-ю стадию (3). Для переработки на ней используют способность смесей HNO_3 — ТНТ при определенном соотношении образовывать двухфазные системы: раствор нитросоединений в азотной кислоте и HNO_3 в нитропродукте, сильно различающиеся по содержанию 2,4,6-ТНТ в смеси. Обогащенный 2,4,6-ТНТ минеральный слой поступает на II-ю стадию, а органический — на IV-ю стадию (4) (выделение примесей), где в каскаде кристаллизаторов можно получить продукт, содержащий в основном 2,3,4- и 2,4,5-ТНТ и всего 6 % 2,4,6-ТНТ. При условии циклования всех маточников потери целевого продукта могут быть сокращены еще на 2 %.

Предложенная схема слишком сложна, включает около 20 аппаратов, и ее промышленное воплощение представляется маловероятным. Но подход и данные по распределению нитросоединений между фазами могут быть использованы при поиске более простого технологического решения этой задачи.

Другой вариант усовершенствования этого метода очистки, который позволяет получать наряду с α -ТНТ β - и γ -изомеры описан в патенте [330].

Предлагается выделять дополнительное количество 2,4,6-ТНТ высокого качества из «изотриола», используя колонну, заполненную адсорбентом — силикагелем. Разделяемая смесь изомеров ТНТ смешивается с частью силикагеля в форме пасты и помещается в верхней части колонны. В качестве элюента используют смесь, содержащую 97,5 % 1,1,2-трихлор-1,2-трифторэтана и 2,5 % ацетонитрила.

4.3.3. Требования к качеству тринитротолуола

Широкое использование тротила в различных отраслях военной и промышленной техники определяет набор требований к товарному продукту. Несмотря на имеющиеся в отдельных странах различия, большинство из них носят общий характер, который можно проиллюстрировать на примере требований к нему в ФРГ (табл. 4.20) [174].

Таблица 4.20. Требования к качеству ТНТ в ФРГ

Характеристика	Требования
Внешний вид	Светло-желтые чешуйки или кристаллы
Температура затвердевания, °С	
ТНТ высшей чистоты, не менее	80,6
другие сорта	80,2–80,4
для промышленных ВВ	В указанных выше пределах
для аммиачноселитренных ВВ	Возможна более низкая температура затвердевания
Содержание, %	
летучих, не более	0,1
тетранитрометана	отсутствие
кислотность (по H_2SO_4), не более	0,005
щелочность (по Na_2CO_3), не более	0,001
нерастворимых в бензоле, не более	0,05
зола, не более	0,01

Существует ряд специфических требований к качеству тротила, идущего на снаряжение боеприпасов. Так как присутствие в тротиле низкоплавких эвтектических смесей приводит к их «выпотеванию» при длительном хранении в течение многих десятилетий, наряду с определением температуры затвердевания для характеристики качества продукта используют «пробу на маслянистость». Подобное требование сохраняется до настоящего времени в ФРГ (см. с. 227).

В нашей стране требования к тротилу для промышленных взрывчатых веществ представлены в ГОСТ 4117–78 [331].

Осуществляется выпуск тротила двух марок. Тротил марки «А» предназначен для всех видов промышленных веществ, тротил марки «Б» не может быть использован в предохранительных и нитроэфирсодержащих ВВ; сведения о их качестве представлены в табл. 4.21.

Таблица 4.21. Основные характеристики товарного тротила

Характеристика	Требования	
	Марка «А»	Марка «Б»
Внешний вид	Чешуйки от светло-желтого до желтого цвета без механических примесей	
Содержание, %, влаги и летучих, не более	0,08	0,1
нерастворимых в органическом растворителе, не более	0,08	0,08
кислотность (по H_2SO_4), не более	0,01	0,01
тетранитрометана	отсутствие*	
Температура затвердевания, °С, не менее	80,0	77,5

* При существующей методике определения концентрация ТНМ ниже 0,002 %

4.3.4. Экономические характеристики существующих процессов получения тринитротолуола

Установки по производству тротила имеют достаточно большую единичную мощность — 5–20 тыс. т/год и более.

Сведения о экономических параметрах процессов получения ТНТ крайне скудны и относятся преимущественно к расходным коэффициентам на тонну готового продукта. Суммарные данные по основным видам сырья и теплоносителям представлены фирмой Бофорс. Расход толуола составляет 485 кг, серного компонента (20 % олеума) — 2250 кг, азотной кислоты (55 % и 98 %) в пересчете на моногидрат — 1100 кг, сульфата натрия — 65 кг, бисульфата натрия — 10 кг, сернистого ангидрида — 1 кг. Для охлаждения используют (на тонну готового продукта) 50 м³ воды с температурой 28°С и 50 м³ воды с температурой 15°С.

В период Второй мировой войны расход Na₂SO₃ на очистку в США достигал 105 кг на тонну при одновременном расходе Na₂CO₃ до 50 кг на тонну.

Основные экономические параметры низкотемпературного процесса получения тротила рассмотрены в разделе 4.3.1.

4.4. Химические свойства тринитротолуолов

Хотя в течение длительного времени 2,4,6-ТНТ рассматривался как малореакционноспособное соединение, широкое использование его в различных составах с активными компонентами или в жестких режимах выявило необходимость более детального изучения его строения и свойств. Необходимо учитывать, что в 2,4,6-ТНТ все нитрогруппы повернуты относительно плоскости ядра, причем *o*-нитрогруппы на 43–60°, а *n*-нитрогруппа на 24–30° [259, 260], что объясняет их повышенную активность в некоторых реакциях нуклеофильного замещения. Присутствие двух нитрогрупп в *o*-положении к метильной приводит к существенному удлинению связи C_{Ar}—C_{CH₃} (до 15,06 нм в ТНТ вместо 14,82 нм в *n*-МНТ).

4.4.1. Термическая стабильность ТНТ

Учитывая склонность ТНТ к взрывчатым превращениям при нагревании или под воздействием других факторов, приводящих к повышению температуры, большое внимание было уделено изучению термической стабильности этого соединения.

Подробное исследование термической стабильности изомеров ТНТ и других нитропроизводных толуола было проведено Ю. Я. Максимовым. Сводные данные представлены в табл. 4.22 [332, 333].

В этих работах были выявлены общие закономерности процесса: обнаружено самоускорение (автокатализ), сильное влияние нитрогрупп, расположенных в *o*-положении к метильной, наличие ассоциатов

Таблица 4.22. Некоторые кинетические параметры термического разложения нитропроизводных толуола в парах

Соединение	Константы уравнения Аррениуса		Константа скорости при 330°С
	Е, кДж/моль	lg B, с ⁻¹	10 ⁵ , с ⁻¹
2-Нитротолуол	177,6	10,22	0,63
3-Нитротолуол	271,7	17,88	0,20
4-Нитротолуол	257,0	16,73	0,27
2,4-Динитротолуол	205,2	13,35	3,5
2,6-Динитротолуол	—	—	3,5
3,5-Динитротолуол	201,5	12,4	0,8
2,4,6-Тринитротолуол	144,2	8,45	8,5
	131,7	7,7	9,3

в расплаве и т. д. Было показано, что кинетику разложения 2,4,6-ТНТ в расплаве можно описать как совокупность двух реакций: моно- и бимолекулярной, энергии активации которых составили, соответственно, 194,4 и 148,8 кДж/моль [334].

Уже в конце 50-х гг. было показано, что при термическом разложении ТНТ происходит образование радикалов, которые в дальнейшем претерпевают вторичные превращения. Изучение этих процессов методами рентгеновской фотометрии, масс-спектрометрии и рядом других показало наличие в системе нитрозосоединений. Позднее было установлено, что появление свободных радикалов в тротиле наблюдается уже вблизи температуры плавления. При этом образуются частично окисленные продукты полимерной структуры, которые ускоряют разложение ТНТ.

Термическую стабильность ТНТ при 200°С подробно изучали Kamlet с сотрудниками.

Они показали, что после 16 ч экспозиции 70–90 % ТНТ остаются неизменными. Среди продуктов разложения основным является динитроантранил, присутствует тринитробензальдегид и ряд других соединений, образующихся при окислении метильной группы. Обнаружен также 4,4'-диметил-3,3',5,5'-тетранитроазоксибензол. Наблюдалась самопроизвольная вспышка тротила во время длительной (14–16 ч) выдержки при 210°С.

Состав газообразных продуктов разложения изменяется в течение эксперимента. При малых степенях распада большое место среди них занимают пары воды, что свидетельствует об окислении метильной группы. Соединения азота присутствуют преимущественно в форме N₂ и NO, углерода — CO₂. Общее количество образующихся газов составляет 2,7–2,9 моля на моль разложившегося ТНТ.

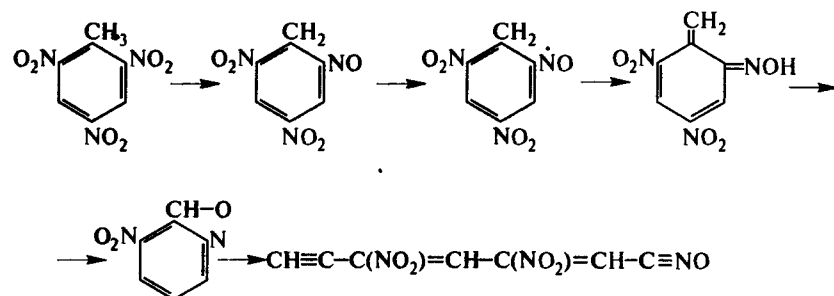
Отмечается сильное влияние на процесс распада ассоциатов ТНТ. Так, при переходе от расплава к раствору ТНТ в тринитробензоле энергия активации распада возрастает до 196,5 кДж/моль.

Изучая термическое разложение ТНТ при высоких температурах (выше 350°С), Т. Урбанский с сотрудниками установили, что энергия

активации его термического разложения в интервале 380–440°С составляет 58,5 кДж/моль, а выше 490°С — 33,5 кДж/моль (процесс сопровождается образованием большого количества сажи).

Г. М. Назиным с сотрудниками [335] подробно изучалось поведение образцов ТНТ различной чистоты при температуре 200–270°С.

В работе показано наличие изотопного эффекта для дейтерированного по метильной группе тротила: $k_H : k_D = 1,58$ для мономолекулярной и 1,82 для каталитической реакции, что свидетельствует об участии атомов водорода метильной группы в кинетически ведущей стадии процесса. Одновременно показано, что атомы водорода в 3- и 5-положениях ядра участия в реакции не принимают. На основании анализа литературы авторы считают наиболее вероятной следующую схему распада ТНТ:



Авторы считают, что распад протекает по цепному вырожденно-разветвленному механизму, включающему по крайней мере 12 последовательных и параллельных реакций.

Поведение твердого ТНТ и его расплавов под действием УФ-облучения и при нагревании исследовано методом ЭПР. Показано, что в образующемся радикале не наблюдается локализация неспаренного электрона на фенильном ядре, а имеется сильное взаимодействие с ядром атома азота. Аналогия в спектрах, полученных для радикалов 2,4,6- и 3,4,5-ТНТ, а также 3,5-ДНТ, и их существенное отличие от спектра 2,4,6-тринитробензильного радикала приводит к заключению, что при нагревании или УФ-облучении происходит отрыв кислород-катиона и образуется анион-радикал динитронитрозотолуола. Отмечается, что один и тот же спектр был получен после 4 ч нагревания образца при 210°С и при нагревании до 160°С образца, подвергнутого предварительно УФ-облучению. Энергия активации процесса равна $0,45 \pm 0,5$ эВ [336].

4.4.2. Химические свойства 2,4,6-ТНТ

4.4.2.1. Реакции комплексообразования с участием 2,4,6-ТНТ

Присутствие трех нитрогрупп в молекуле ТНТ делает его эффективным акцептором электронов. Он образует многочисленные комплексы

с различными нуклеофилами, как анионами, так и нейтральными молекулами, имеющими неподеленные пары электронов или активные π -связи.

Эти аддукты, получившие название комплексов с переносом заряда, или π -комплексов, известны очень давно, но из-за своей низкой стабильности трудно выделяются, и поэтому изучены преимущественно только в последние годы, когда широкое распространение получили физико-химические методы исследования подобных соединений. В качестве донора чаще всего используют ароматические или гетероароматические соединения, краткие сведения о которых представлены в табл. 4.23. Следует отметить, что образование π -комплексов наблюдается для всех изомеров ТНТ.

Таблица 4.23. π -Комплексы тринитротолуолов [337, 338, 339]

Изомер ТНТ	Донор	Растворитель	Состав комплекса	$t_{пл}$, К	$\Delta H_{обр.}$, кДж/моль
2,4,6-	Пиридин	—	1:1	—	—
2,4,6-	Дифениламин	—	2:3	—	—
2,4,6-	α -Метилнафталин*	—	1:1	—	—
2,4,6-	β -Метилнафталин	—	1:1	—	—
2,4,6-	1-Нитронафталин	—	1:1	338	—
2,4,6-	1,3-Диметилнафталин	—	1:1	—	—
2,4,6-	1,4-Диметилнафталин	—	1:1	—	—
2,4,6-	1,5-Диметилнафталин	—	1:1	—	—
2,4,6-	1,8-Диметилнафталин	—	1:1	—	—
2,4,6-	2,3-Диметилнафталин	—	1:1	—	—
2,4,6-	2,6-Диметилнафталин	—	1:1	—	—
2,3,4-	Аценафтен**	—	1:1	376	$5,6 \pm 0,4$
2,4,5-	Аценафтен	—	1:1	342	$4,6 \pm 0,4$
2,4,6-	Аценафтен	—	1:1	385	$-1,6 \pm 0,3$
2,4,6-	Хинолин***	этанол	—	—	—
2,4,6-	2-Метилхинолин	этанол	—	—	—
2,4,6-	2-Карбоксихинолин	этанол	—	—	—
2,4,6-	4-Хлорхинолин	этанол	—	—	—
2,4,6-	8-Оксихинолин	этанол	—	—	—
2,4,6-	Пирен****	CCl ₄	1:1	—	9*****
2,4,6-	Пирен	CCl ₄	1:2	—	0,23*****
2,4,6-	Нитроглицерин	—	4:1	285	$3,7 \pm 0,8$
2,4,6-	2,4-Динитротолуол	—	1:1	321	—
2,4,6-	N,2,4,6-Тетранитро-N-метиланилин	—	2:1	—	—
2,4,6-	Тринитробензол	—	1:1	—	—
2,4,6-	Гексанитростильбен	—	2:1	358	—

* Определения проводили методом дифференциально-термического анализа;

** методом диффузионной калориметрии;

*** методом ИК-спектроскопии;

**** методом ПМР;

***** константа равновесия, кг/моль

Полученные данные свидетельствуют о слабом взаимодействии между донором и акцептором (энтальпия образования менее 10 кДж/моль), однако комплексы четко фиксируются в соответствующих спектрах.

В ИК-спектрах комплексов происходит расщепление полос, характерных для нитрогрупп, в области 1510–1560 и 1330–1360 см⁻¹, причем в комплексах полосы симметричных колебаний смещены в низкочастотную, а антисимметричных — в высокочастотную область.

Изучение комплексов с переносом заряда позволило определить сродство 2,4,6-ТНТ к электрону, которое составляет 0,6 эВ.

π -Комплексы используют для обнаружения 2,4,6-ТНТ при малых концентрациях в чистом виде или в смесях. В частности, отмечается возможность применения дифениламина, диэтиламина и β -анизидина при обнаружении микроколичеств ТНТ методом ТСХ. Относительно слабые комплексы образует 2,4,6-ТНТ с ароматическими аминами. Подробно изучал эту реакцию Foster с сотрудниками методом УФ-спектроскопии, основные результаты представлены в табл. 4.24.

Таблица 4.24. Комплексы ТНТ с анилинами в растворе циклогексана

Заместитель в анилине	K, л/моль	λ , нм	T, °C
Метил	3,1	420	21
Этил	3,8	420	20
Диметил	5,8	430	19
Диэтил	2,4	440	20
Ди-н-пропил	2,3	464	20
Ди-н-бутил	2,5	465	18
изо-Пропил	2,7	440	20
трет-Бутил	2,2	440	20

Позднее были исследованы комплексы с такими аминами, как N,N-диметилтолуидин (ДМТ) или сополимер n-аминостирола со стиролом (САС). В среде бензола константы образования комплексов с переносом заряда (K) имеют величину $K_{\text{ДМТ}} = 0,205$ при 300 К ($\Delta H = -1,8 \pm 0,2$ ккал/моль), а $K_{\text{САС}} = 0,1 - 0,15$ в зависимости от содержания аминогрупп в цепи ($\Delta H = 1,9 - 2,8 \pm 0,2$ ккал/моль).

При взаимодействии комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ с ТНТ в MeCN образуется смесь комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ТНТ и $\text{Cr}(\text{TNT})_2$ [340].

Хотя наиболее удобным объектом для изучения σ -комплексов с нуклеофилами является 1,3,5-тринитробензол (ТНБ), большая группа исследований выполнена на примере 2,4,6-ТНТ. Как правило, ТНТ образует с анионными нуклеофилами комплексы типа 1 : 1 с присоединением заместителя в третье положение; их стабильность в $\sim 10^3$ раз ниже, чем у ТНБ. С основными нуклеофилами возможно образование тринитро-бензил-аниона. В табл. 4.25 приведены некоторые характеристики таких комплексов.

Строение σ -комплексов надежно подтверждено спектрами ПМР. α -ТНТ в ДМСО дает синглет при 9,04 м.д. (2Н — Ar) и синглет при 2,56 м.д. (3Н — CH_3); монокомплекс в ДМСО—D₂O (70 : 30) — дублет при 8,50 м.д. с $J = 2$ Гц (1Н — Ar), дублет при 6,14 м.д. с $J = 2$ Гц

Таблица 4.25. Кинетические и равновесные параметры для реакций ТНТ с анионами

Анион	Константы			Растворитель	Температура, °C
	прямой реакции, л/моль/с	обратной реакции, с ⁻¹	равновесия, л/моль		
Метилат	280	3000	0,07	метанол	25
Ацетонитрила	3500	70 000	0,05	метанол	25
Нитрометилат	4,3	0,07	62	метанол	25
Нитроэтилат	0,16	0,25	0,63	метанол	25

(1Н-четвертичный) и синглет при 2,41 м.д. (3Н — CH_3); дикомплекс в D₂O — синглет при 6,0 м.д. (2Н-четвертичный) и синглет при 2,48 м.д. (3Н — CH_3).

Стабильность комплексов определяется основностью нуклеофила по углероду. В ряду нитроалканов наблюдается симбатность изменения основности по углероду и водороду от состава. Для соединений разных классов это правило соблюдается не всегда. Так, метилат-ион обладает высокой основностью по водороду, но низкой по углероду (последняя характерна для многих O-нуклеофилов) и, как следствие, низкой устойчивостью комплекса ($K = 0,07$). Отмечается большая роль сольватации нуклеофильного центра молекулами растворителя на скорость образования и стабильность комплекса [342].

Неоднократно изучались комплексы 2,4,6-ТНТ с сульфит-ионом. Было показано, что в разбавленных растворах ($\text{C}_{\text{SO}_3^{2-}} < 0,01$ моль/л) он образует комплексы 1 : 1, а в более концентрированных ($\text{C}_{\text{SO}_3^{2-}} > 0,1$ моль/л) — одновременно комплексы 1 : 1 и 1 : 2. Для первого из них характерно поглощение с максимумом при 460–465 нм, для второго — широкая полоса с максимумом вблизи 420 нм. В отличие от реакции ТНТ с метилат-ионом в метаноле, в которой образовавшийся вначале σ -комплекс (нуклеофил присоединен в 3-положении) переходит в термодинамически более стабильный тринитробензил-анион, в растворах сульфита натрия последний не зафиксирован, что объясняют малым сродством SO_3^{2-} -иона к протону.

В табл. 4.26 приведены кинетические и равновесные параметры для комплексов 2,4,6-ТНТ с сульфитом натрия (для сравнения приведены данные для ТНБ).

Отмечается, что с ростом ионной силы раствора стабильность ди-комплекса возрастает. Для него не обнаружены *цис*- и *транс*-изомеры, найденные ранее у ТНБ. На стабильность монокомплексов сильное влияние оказывает добавление к водному раствору ДМСО. При добавлении 30 % объемных ДМСО K_1 возрастает от 2,6 до 80 л/моль, что связывают с сольватацией комплекса [343].

2,4,6-ТНТ образует при растворении в жидком аммиаке комплекс 1 : 1 в 3-положении и комплекс 1 : 2 в 1- и 3-положениях. Комплексы

Таблица 4.26. Кинетические характеристики комплексов ТНТ и ТНБ с Na_2SO_3 в воде при 25°С

Соединение	k_1	k_{-1}	K_1	k_2	k_{-2}	K_2
2,4,6-ТНТ	800	300	2,6*	42	1,16	36
1,3,5-ТНБ	35 000	125	290	1,2	0,13	9,2 (цис-изомер)
				195	21	9,3 (транс-изомер)

где k_1 и k_2 — константы образования моно-и дикомплексов, л/моль·с; k_{-1} и k_{-2} — константы разложения комплексов на исходные продукты, с⁻¹; K_1 и K_2 — константы комплексообразования, л/моль;

* ранее Норрис дал величину 5,6 л/моль [341]

с сульфит-ионом в 1-положении в литературе не описаны. Комплексы ТНТ с электрофилами практически не известны. Хотя Гиллеспи [344] на основе криоскопических исследований сделал вывод, что 2,4,6-ТНТ в среде концентрированной H_2SO_4 ведет себя как слабое основание, однако позднее он же по результатам кондуктометрических измерений установил, что ионизация 2,4,6-ТНТ в этих системах практически не происходит [345]. Этот вывод согласуется с данными спектрометрических измерений.

4.4.2.2. Реакции с участием метильной группы

Первые реакции 2,4,6-ТНТ по метильной группе были описаны еще в конце XIX — начале XX в. К их числу относятся реакции с ароматическими альдегидами, приводящие к производным стильбена; взаимодействие с нитрозосоединениями, приводящее к основаниям Шиффа; окисление до тринитробензойной кислоты и ряд других. В последние десятилетия некоторые продукты, полученные в этих реакциях, приобрели самостоятельное значение или подробно изучались в связи с возможностью использования в различных областях техники. Поэтому было выполнено большое число исследований по реакционной способности метильной группы; их результаты позволяют разделить все реакции по метильной группе на ряд подклассов, которые рассмотрены ниже.

4.4.2.2.1. Реакции с участием тринитробензил-аниона. Начиная с 50-х гг., проводятся широкие исследования по определению кислотности ароматических нитросоединений, включая производные толуола. Краткие сведения о них представлены в табл. 4.27. Видно, что введение нитрогрупп приводит к значительному повышению кислотности

Таблица 4.27. Кислотность (pK_a) нитротолуолов в различных растворителях

Растворитель	Толуол	4-МНТ	2,4-ДНТ	2,6-ДНТ	2,4,6-ТНТ
Вода	42	23,5	16	—	13,6
Диметилсульфоксид	42	22,5	15	—	10,5
			17,2	19	14,45

нитротолуолов, однако она остается заметно более низкой, чем у соответствующих производных фенола (pK_a в воде у 2,4-динитрофенола 4,1, у тринитрофенола 0,3).

Тем не менее роль тринитробензил-аниона (ТНБА) во многих процессах очень велика. Его активность в реакциях нуклеофильного замещения объясняют значительно меньшей сольватацией: в ТНБА заряд в основном делокализован в ядре, а в тринитрофеноксидном и тринитроанилидном ионах сосредоточен на гетероатомах и реакционный центр сильно сольватирован [346].

Реакция переноса протона от метильной группы ТНТ к основанию изучена на многих примерах. Впервые ее наблюдали Miller с сотрудниками при действии на 2,4,6-ТНТ смеси пиридина с D_2O , однако степень замещения водорода на дейтерий была невелика. В 1968 г. E. Bunzel при исследовании изотопного обмена, используя в качестве основания NaOD (в системе 90% ДМФА—10% D_2O), показал, что происходит обмен всех трех атомов водорода, а протоны ядра остаются неизменными [347]. Позднее было зафиксировано образование ТНБА на начальных стадиях взаимодействия метоксида натрия в метаноле с 2,4,6-ТНТ.

На примере реакции 2,4,6-ТНТ с 1,8-диазабицикло[5,4,0]-ундек-7-еном показано, что ведущей стадией в процессе является отрыв протона, о чем свидетельствует большая величина изотопного эффекта $k_H : k_D$ в апротонных растворителях (ацетонитрил, 1,2-дихлорэтан и др.); она составляет 20–30, что даже больше теоретически возможного значения. Предполагают, что в реакции наблюдается туннельный эффект, который проявляется и при повышении давления до 100 МПа, хотя величина изотопного эффекта несколько снижается [348].

Была измерена скорость переноса протона между уксусной кислотой и окрашенным ТНБА при $-114,5^\circ\text{C}$; и в этом случае выдвигается предположение о наличии туннельного эффекта.

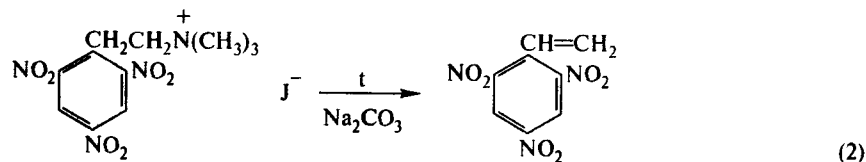
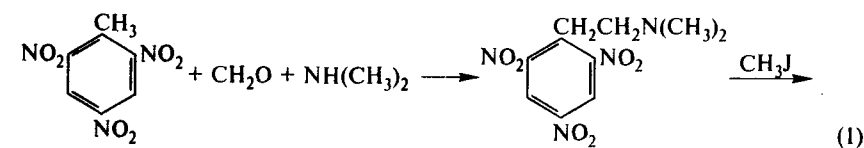
К числу подробно изученных реакций 2,4,6-ТНТ по метильной группе относится его взаимодействие с формальдегидом в основных средах, приводящее к тринитрофенилэтиловому спирту. Последнее соединение рассматривали как важный полупродукт синтеза тринитростирола и нитрата тринитрофенилэтанола [349, 350]. Эта реакция описана в 1915 г. Вендером и затем неоднократно улучшалась.

Процесс проводят в водной среде или в присутствии органического растворителя, в качестве основания используют ацетат натрия или поддерживают постоянную величину рН, приливая в ходе синтеза раствор щелочи. В оптимальном варианте раствор NaHCO_3 в 37% формалине приливают к горячему раствору ТНТ в тетрагидрофуране и затем кипятят 1 ч. Получают продукт с выходом 92%.

Получение тринитростирола из тринитрофенилэтанола под действием концентрированной H_2SO_4 или смесей P_2O_5 и HPO_3 происходит с невысоким выходом и приводит к грязному продукту. Поэтому разработан

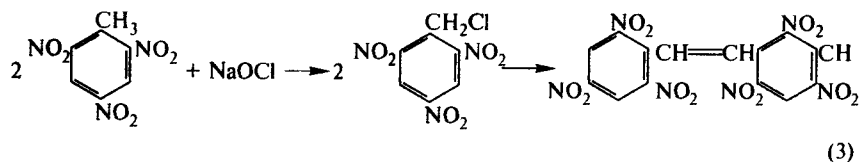
способ его получения через 2-(тринитрофенил)-хлорэтан и пиридиниевую соль последнего.

ТНТ вступает в реакцию конденсации Манниха с формальдегидом и диметиламином, полученный продукт также может быть использован для получения тринитростирола (1), (2).



Большую роль играют реакции синтеза гексанитростильбена (ГНСт) — важного термостойкого ВВ и модифицирующей добавки в литьевых зарядах, — технология которого рассмотрена в разделе 4.6.

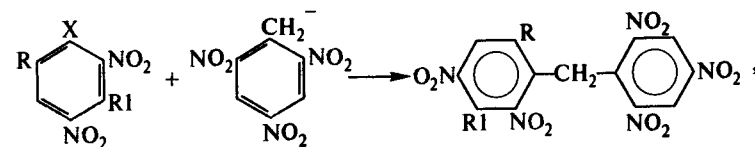
Впервые использовать нитропроизводные толуола для синтеза этого соединения пытался еще Тиле. Ульман осуществил конденсацию ТНТ с нитробензальдегидом в 1901 г., однако пронитровать полученный 2,4,4',6'-тетранитростильбен до ГНСт ни ему, ни его последователям не удалось [352]. Впервые ГНСт описан К. Shipp в 1964 г. [353] (имевшиеся ранее сведения о его получении были ошибочными). Он был синтезирован (в условиях избытка NaOCl) по схеме (3).



При недостатке NaOCl образуется гексанитродибензил. Автор считает, что реакция протекает с участием ТНБА на 1 стадии. Позднее было показано, что при взаимодействии 2,4,6-ТНТ с *n*-нитро- и 2,6-динитробензилбромидом с высоким выходом образуются 2,4,4',6'-тетра- и 2,2',4,6,6'-пентанитростильбен [354].

Широкие синтетические возможности, связанные с использованием ТНБА для синтеза полифенильных соединений, нашли отражение в работах [355, 356]. Показано, что активированный галоген или нитрогруппа могут быть замещены в ароматических полинитро-соединениях на тринитробензильный остаток при их взаимодействии

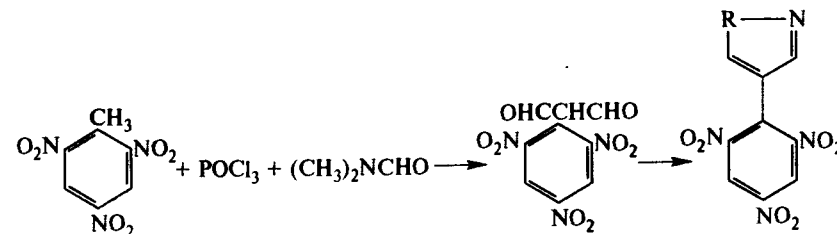
с 2,4,6-ТНТ в среде ТГФ—метанол или ТГФ—вода в присутствии оснований. Образование соответствующих пента- и гексанитродифенилметанов протекает с высоким выходом (выше 80 %). В качестве катализатора этой реакции предложены соли четвертичных аммониевых оснований [357].



Интересные результаты получены при изучении влияния соотношения между 2,4,6-ТНТ и 2,4,5-ТНТ на состав продуктов реакции в этих системах. При соотношении 1 : 1 образуется преимущественно 5-метил-2,2',4,4',6-пентанитродифенилметан, и лишь при избытке 2,4,6-ТНТ в значительных количествах одновременно образуется 2,2',4,4',6,6'-гексанитродибензил. Следовательно, скорость расходования ТНБА в реакции нуклеофильного замещения значительно превосходит скорость образования тринитробензил-радикала.

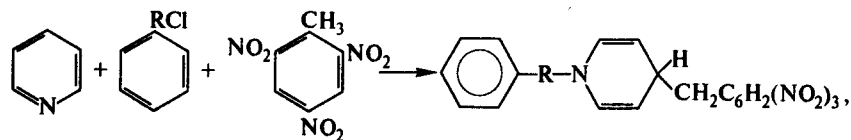
Неожиданным представляется и образование 5-метил-2,2,4,4',5-пентанитродифенилметана при взаимодействии 2,4,5-ТНТ с раствором NaOH, взятого в избытке. Хотя выход продукта конденсации значительно ниже, чем в реакциях с 2,4,6-ТНБА, можно говорить и о высокой скорости образования 2,4,5-ТНБА, и о его высокой реакционной способности [358].

Возможность синтеза широкого круга тринитрофенилзамещенных гетероциклических соединений открывается на основе реакции 2,4,6-ТНТ с диметилформамидом и хлорокисью фосфора, где также постулируется образование ТНБА (R — O, NH) [359, 360].



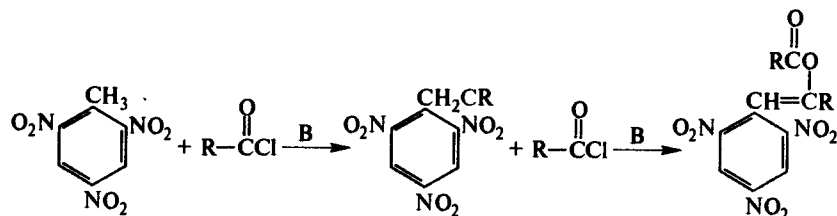
Практически неизученными оставались реакции 2,4,6-ТНТ с ангидридами и хлорангидридами кислот. Так, при взаимодействии хлорангидридов бензойных и бензолсульфокислот, имеющих в ядре донорные заместители, с 2,4,6-ТНТ в присутствии пиридина и изохинолина Urbanski

и Wrobel наблюдали 1,4-присоединение к гетероциклу и образование 1-ацил-4-(2,4,6-тринитробензил)-дигидропиридина



где R: C=O или O=S=O. Выход продуктов реакции составил 36 % для бензоилхлорида и 13 % для бензолсульфохлорида. Реакцию проводят при температуре ниже 0° С, т. к. при комнатной температуре наблюдается осмоление. Введение электроноакцепторных заместителей в кислотный радикал снижает выход продукта конденсации.

Подробнее изучение реакции ТНТ с ангидридами и хлорангидридами кислот в присутствии слабого основания — пиридина — показало, что протекает ряд параллельных и последовательных реакций, причем основное направление процесса определяется электроноакцепторными свойствами замещенного ароматического ядра:



R = 3,5-(NO₂)₂C₆H₃ (а); 3-NO₂C₆H₄ (б); 4-NO₂C₆H₄ (в); CH₂Cl, 4-CH₃-3,5-(NO₂)₂C₆H₂, C₆H₅, CF₃ (г); в синтезе кетона (г) был использован ангидрид трифторуксусной кислоты.

Хотя образование кетонов уже при комнатной температуре наблюдали в опытах с хлорангидридами бензойных кислот, содержащих две нитрогруппы (3,5-динитробензойная и 3,5-динитро-*n*-толуиловая), или с α-галогенкарбоновыми кислотами, их выделение затруднено, т. к. полученные кетоны в енольной форме реагируют с имеющимися в растворе хлорангидридами, образуя соответствующие эфиры. ТСХ-анализ реакционных масс показывает практически одновременное появление кетона и эфира и дальнейшее накопление последнего. Преимущественное образование эфира при избытке ТНТ свидетельствует о более высокой скорости реакции этерификации по сравнению с ацилированием по метильной группе. Максимальный выход (более 76 %) был получен при использовании хлорангидрида (а). Тринитробензилкетоны были выделены при гидролизе соответствующих

эфиров в присутствии оснований, причем выход кетонов (а) и (б) близок количественному.

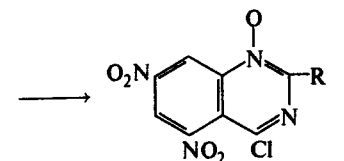
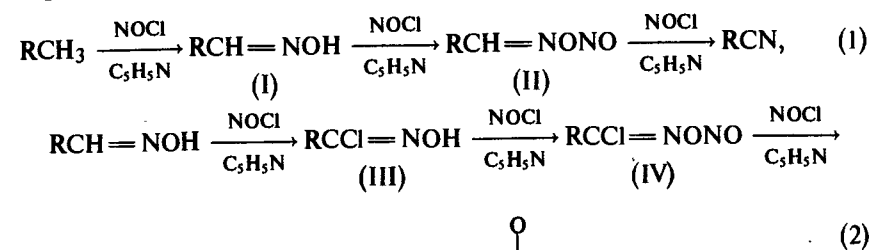
В реакции с трифторуксусным ангидридом продукт взаимодействия является не эфиром, а дикетоном — 1,1,1,5,5,5-гексафтор-3(2,4,6-тринитрофенил)-пентандионом-2,4 (г), который находится в енольной форме.

В тех же условиях в реакции с хлорангидридом *n*-нитробензойной кислоты основным идентифицированным продуктом являются N-(4-нитробензоил)-4-(2,4,6-тринитробензил)-дигидропиридин, однако при проведении реакции в кипящем CH₃CN образуется эфир (в) [362].

Приведенные данные согласуются с предположением об образовании солей ацилпиридиния и их взаимодействии с ТНБА, концентрацию которого можно считать низкой и постоянной. Направление реакции определяется величиной положительного заряда на атомах углерода во 2-м и 4-м положениях пиридина и в ацильном остатке и, следовательно, зависит от акцепторного влияния кислотного радикала.

В реакции с хлорангидридом 2,4,6-тринитробензойной кислоты основным продуктом является 1,3,5-тринитробензол. Косвенным подтверждением образования в реакции нестабильного кетона может служить получение 2,4,6-тринитробензонитрила (ТНБН) с выходом до 5 %.

К числу реакций, протекающих с участием тринитробензил-аниона, относится, по-видимому, и реакция с нитрозилхлоридом, при которой получен с высоким выходом (более 60 %) 2,4,6-ТНБН. Образование этого продукта происходит в среде пиридина при -5 ... -10° С, при более высоких температурах одновременно получен 4-хлор-5,7-динитро-2-(2,4,6-тринитрофенил)хинозолин 1-оксид. Предлагаемый механизм их образования представлен ниже:



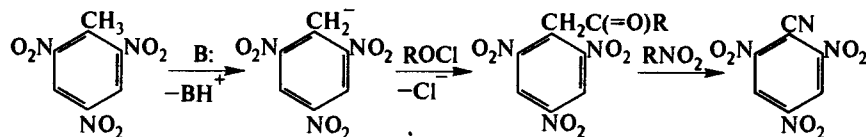
где R = C₆H₂(NO₂)₃. Продукты I и III были выделены. Образование III возможно в условиях реакции и из тринитробензилхлорида [363].

2,4,6-ТНБН в небольших количествах был обнаружен и в продуктах взаимодействия ТНТ с ангидридами и хлорангидридами органических и минеральных кислот в присутствии пиридина в среде органического растворителя [364].

Наблюдается четкая зависимость его выхода от силы исходной кислоты: при реакции с хлорангидридами 3- и 4-нитробензойных кислот он не обнаруживается, для хлорангидридов 3,5- и 2,4-динитробензойных кислот надежно фиксируется методом ТСХ, а в опытах с хлорангидридом 2,4,6-тринитробензойной кислоты и ангидридом трифторуксусной кислоты выход нитрила достигал 3–5 %.

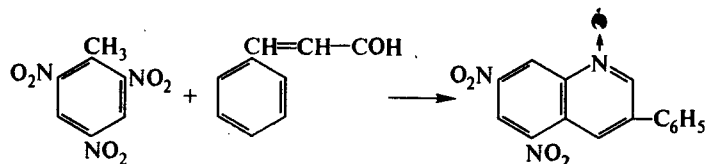
Максимальный выход нитрилов из ТНТ получен в реакции с POCl_3 , где он составил 13 % (выделен в виде 2,4-динитро-6-хлорбензонитрила). Образующийся в ходе реакции ТНБН реагирует с компонентами реакционной смеси с образованием хлорпроизводного и может быть полностью превращен в последний при реакции с POCl_3 и пиридином.

Мы предполагаем, что процесс протекает через стадию тринитробензилкетона:



В пользу этого свидетельствует образование нитрила с выходом ~30 % при взаимодействии 3,5-динитрофенил-2,4,6-тринитробензилкетона с POCl_3 в среде пиридина, при высоком (78 %) выходе 3,5-динитробензойной кислоты.

Сочетание активированных метильной и *o*-нитрогруппы в молекуле 2,4,6-ТНТ открывает широкие возможности для синтеза конденсированных гетероциклических соединений, содержащих динитрофенильный фрагмент. Так, при взаимодействии его с коричным альдегидом образуется 5,7-динитро-3-фенил-хиназолин-N-оксид [365].



4.4.2.2.2. Радиальные реакции по метильной группе. Одним из эффективных окислителей метильной группы в ТНТ является раствор бихромата калия в концентрированной серной кислоте. В этой реакции, используемой для получения 1,3,5-тринитробензола, с высоким выходом образуется 2,4,6-тринитробензойная кислота (декарбоксилирование последней осуществляют при кипячении в воде или в разбавленном растворе соды).

М. Kamlet с сотрудниками показали, что если реакцию проводить в присутствии азотной или уксусной кислот, то основным продуктом

(с выходом 70–85 %) становится пикриновая кислота [366]. При окислении в тех же системах (в присутствии HNO_3) 2,4-ДНТ наряду с пикриновой кислотой (45 %) образуется значительное количество 2,4-динитробензойной кислоты (до 50 %). Эта реакция была использована для получения 3,3'-диокси-2,2',4,4',6,6'-гексанитродифенила и соответствующего аминопроизводного (термостойкого ВВ) [367].

Реакция 2,4,6-ТНТ с тетранитрометаном в основной среде будет рассмотрена в разделе «Тетранитротолуолы».

4.4.2.3. Реакции с участием нитрогруппы

4.4.2.3.1. Реакции восстановления нитрогруппы. Различают процессы исчерпывающего и селективного восстановления нитрогруппы в ТНТ.

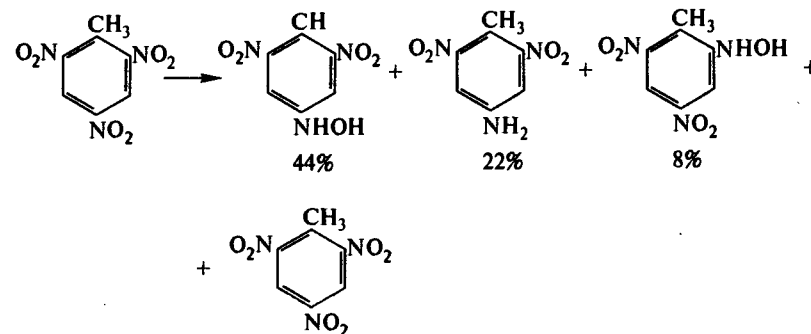
Условия и реагенты, используемые для полного восстановления нитрогрупп ТНТ, подобны описанным ранее для МНТ и ДНТ; наиболее эффективный способ — каталитическое восстановление водородом.

Хотя получение 2,4,6-триаминотолуола этим методом описано сравнительно давно, используемый в процессе растворитель — этиловый спирт — не позволял получать продукт с необходимым высоким выходом. Метод усовершенствовали J. Gill с сотрудниками [368], которые заменили этиловый спирт этилацетатом, а в качестве катализатора использовали никель Ренея. При этом ими был получен триаминотолуол с выходом 60 %. Дальнейшие усовершенствования связаны с катализаторами на основе металлов VIII группы [369].

При использовании в качестве растворителя диоксана выход триаминотолуола при восстановлении водородом с катализатором — никелем Ренея — при 40° С и повышенном давлении достиг 96 %.

Использование смешанного палладиево-ванадиевого катализатора на носителе, содержащем литий и алюминий, позволило провести восстановление в среде метанола при 90° С с выходом 93 %.

Подробное исследование каталитического восстановления 2,4,6-ТНТ в триаминотолуол в среде метанола в трехфазном процессе (газ—жидкость—твердый катализатор), аналогичное описанному выше для ДНТ (см. раздел 3.5.4), провели в Голландии Van Gelder с сотрудниками [370].

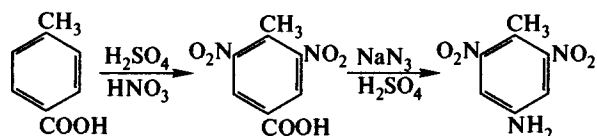


которые изучали влияние давления, температуры, соотношения H_2 :ТНТ на основные характеристики процесса. Отмечено быстрое падение активности катализатора во времени и возможность его регенерации.

Селективное восстановление изучали преимущественно с целью получения 4-амино-2,6-динитротолуола, полупродукта синтеза 2,6-динитротолуола и гексанитробензола. Число работ, посвященных этому вопросу, достаточно велико. В подробном исследовании группы американских ученых показано, что восстановление можно проводить сероводородом в присутствии каталитических количеств аммиака. Селективность процесса зависит от природы растворителя. В среде диоксана 2- и 4-аминоизомеры образуются в близких количествах, в среде этанола восстановление происходит преимущественно по *п*-нитрогруппе, однако не доходит до конца.

Одновременно протекают и процессы более глубокого восстановления. Эти исследования были продолжены в работе S. E. Wagrows и др. [371], в которой изучено влияние различных факторов на селективность восстановления нитросоединений до моноаминов при действии бисульфидов в водной среде.

Из-за трудности разделения получаемых смесей для препаративного получения 4-амино-2,6-динитротолуола можно использовать приведенные ниже реакции:



Аналогично получают 2-амино-4,6-динитротолуол из *п*-толуиловой кислоты.

В. П. Гулять с сотрудниками, по данным [372], осуществили электрохимическое восстановление ТНТ до триаминотолуола без применения органических растворителей. Было осуществлено также селективное восстановление ТНТ, в ходе которого были получены оба изомера динитроаминотолуола и оба изомера нитродиаминотолуола.

4.4.2.3.2. Реакции замещения нитрогруппы. В наибольшей степени различие в реакционной способности изомеров ТНТ проявляется в процессах замещения нитрогруппы.

Лишь один из изомеров — 2,4,6-ТНТ — не содержит «активированных» нитрогрупп и относительно устойчив в условиях, характерных для нуклеофильного замещения нитрогруппы. Для него, в отличие от 1,3,5-тринитробензола [68], неизвестны реакции, в которых с высоким выходом происходит замещение одной из нитрогрупп на метоксильную или азидную. По-видимому, в 2,4,6-ТНТ нуклеофильное замещение нитрогруппы сопровождается вторичными процессами, т. е., по имеющимся

данным, при взаимодействии его с растворами NaOH или $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ образуется до 0,3 молей оксидов азота на 1 моль прореагировавшего ТНТ, но соответствующие крезолы выделены не были.

Интересные исследования были проведены С. А. Шевелевым и др., которые изучали взаимодействие 2,4,6-ТНТ с *О*-нуклеофилами. Предварительные расчеты показали принципиальную возможность протекания реакций замещения, хотя и с малой вероятностью из-за легкости отщепления *О*-нуклеофилом протона с образованием тринитробензил-аниона. Показано, что анизолы в этой реакции с OCH_3^- не образуются. При реакции с фенолят-ионами, в отличие от тринитробензола, где процесс протекает с выходом близким к количественному, ТНТ образует лишь незначительное количество продуктов превращения. Несколько лучше протекает реакция с тиофенолами. В последнее время круг изучаемых ими нуклеофилов был существенно расширен [373].

Гораздо подробнее рассматривались реакции нуклеофильного замещения с другими изомерами ТНТ. В конце прошлого столетия на примере 2,3,4- и 2,4,5-ТНТ была показана возможность замещения активированной нитрогруппы в 3- или 5-положении на амино- или оксигруппу. Реакция с фенилгидразином протекает аналогично, однако может не останавливаться на стадии динитротолуилфенилгидразина, а завершаться образованием 5-метил-6-нитро-2-фенилбензотриазола. В тех случаях, когда влияние заместителей не синхронно, как в 2,3,6-, 2,3,5- и 3,4,5-ТНТ, замещение нитрогруппы может происходить в различных положениях, но преимущественно во 2- или 4-м. 2,3,4-ТНТ, реагируя с *о*-фенилендиаминном, образует 2,6-динитро-3-метил-2'-аминодифениламин; а с тиосемикарбазидом — 2,2',6,6'-тетранитро-3,3'-диметилдифенилсульфид. Реакция с гидроксиламином приводит к присоединению двух молекул ТНТ — образуется *N,O*-бис(3-метил-4,6-динитрофенил)-гидроксиламин. При взаимодействии 2,3,4-ТНТ с метилизоцианидом был получен *N*,3-диметил-2,6-динитроанилин.

Реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы в «несимметричных изомерах», приводящие к водорастворимым продуктам, лежат в основе промышленного метода очистки тротила и подробно рассмотрены в разделе 4.3.2. Следует отметить, что если реакцию с Na_2SO_3 можно провести с выходом, близким к количественному, то в реакции со щелочью велика доля побочных реакций вследствие параллельного протекания процессов окисления-восстановления и реакций по метильной группе.

Образование большого количества побочных продуктов на стадии очистки (толуолсульфоокислот) и необходимость их уничтожения в течение длительного времени привлекала внимание исследователей к поиску альтернативных методов удаления несимметричных изомеров из тротила-сырца. Одно из направлений таких исследований связано с возможностью замены нитрогруппы на водород и последующим нитрованием соответствующего 2,4- или 2,6-ДНТ до 2,4,6-ТНТ.

В частности, для этой цели использовали взаимодействие 2,3,4- и 2,4,5-ТНТ с NaBH_4 при комнатной температуре. Реакцию проводили в гетерогенной системе (раствор ТНТ в CH_2Cl_2 и водный раствор NaBH_4) в присутствии катализатора переноса фазы (этилгексадецилдиметиламмонийбромид). Выход 2,4-ДНТ достигал 87 % из 2,4,5-ТНТ и 92 % из 2,3,4-ТНТ [374]. Однако метод не может быть предложен для промышленных целей, т. к. одновременно протекает восстановление 2,4,6-ТНТ.

Неоднократно изучали взаимодействие несимметричных изомеров ТНТ с аммиаком, приводящее к динитротолуидинам. Реакцию проводили в растворе этанола, что позволило исключить образование динитрокрезолов. Если в ходе реакции образуется фенетол, то он сам реагирует с аммиаком, давая аминокпроизводное.

Согласно принятому механизму, ТНТ образует σ -комплекс у атома углерода, связанного с активированной нитрогруппой, который после отщепления нитрит-иона превращается в динитротолуидин. В 2,3,4- и 2,4,5-ТНТ замещаются активированные нитрогруппы, в 2,3,5- — в положении 2, в 3,4,5- — в положении 4, в 2,3,6- происходит замещение любой из нитрогрупп. При реакции с водным аммиаком велика доля побочных реакций: образование крезолов и продуктов конденсации.

В связи со значительным интересом, который представляют аминодинитротолуолы (АДНТ) как возможные полупродукты синтеза биологически активных или взрывчатых веществ, в частности, гексанитробензола,

Таблица 4.28. Некоторые свойства изомеров аминодинитротолуолов [375]

Изомер	Т. пл., °С	Т. разл., °С	ПМР-спектр, δ, м. д.	Метод синтеза	Выход, %
2-амино-3,4-динитро	131–131,5			нитрова- ние и оки- сление (НО) реакция с NH ₃	31
2-амино-3,5-динитро	217–218	320	8.86, 8.09, 2.45	реакция с NH ₃	
2-амино-3,6-динитро	151	300	8.17, 7.02, 2.31	реакция с NH ₃	
2-амино-4,5-динитро	191–191,5			НО	
2-амино-4,6-динитро	175–176	307	7.82 (2), 2, 31	восстановление реакция Шмидта	90
6-амино-2,3-динитро	222			НО	35
3-амино-2,4-динитро	94	280	8.24, 6.80, 2, 41	реакция с NH ₃	79
3-амино-2,5-динитро	127–128	350	7.73, 7.37, 2.46	реакция Шмидта	95
3-амино-2,6-динитро	134			реакция с NH ₃	48
3-амино-4,5-динитро	141			НО	
5-амино-2,3-динитро	165			реакция с NH ₃	
5-амино-2,4-динитро	197–199	320	8.89, 7.03, 2.58	реакция с NH ₃	
4-амино-2,3-динитро	125,5–126			НО	90
4-амино-2,5-динитро	190–191			НО	
4-амино-2,6-динитро	171–172	325	7.40 (2), 2.30	реакция Шмидта	
			восстановление		37*
4-амино-3,5-динитро	176–177	250	8,42 (2), 2.41	реакция с NH ₃	61
				НО	

* Восстановление сероводородом в диоксане

в конце 70-х гг. было проведено тщательное исследование методов синтеза и свойств всех 16 изомеров АДНТ. Данные о них представлены в табл. 4.28.

Часть описанных АДНТ получена из соответствующих изомеров ТНТ при их взаимодействии с растворами аммиака, часть — при их восстановлении. Остальные изомеры синтезированы из соответствующих N-ацетилтолуидинов нитрованием и последующим окислением аминов перекисью водорода в сильно кислых средах или при действии азиды натрия на динитротолуиловые кислоты в среде олеума.

4.4.2.4. Другие реакции изомеров ТНТ

При нагревании 2,4,6-ТНТ в 50 % водном растворе уксусной кислоты в присутствии аммоний-церий нитрата (IV) происходит образование тринитроксирола с выходом 67 %. Отщепление углекислого газа начинается при 90° С.

Под действием кислотных смесей, содержащих HNO_3 , происходит деструктивное окисление ТНТ, приводящее к тетранитрометану. Было показано, с использованием метода «меченых атомов» С, что более половины всего ТНМ образуется из атома углерода, связанного с метильной группой; при этом более 80 % ТНМ образуется из «несимметричных» изомеров. Однако позднее И. З. Мушарову удалось опровергнуть эти взгляды.

α -Тринитротолуолы обладают ярко выраженными кислотными свойствами и легко образуют стабильные соли со многими металлами. Описаны калиевая (желтые кристаллы), серебряная (желто-золотистые), бариевая (желтые иглы), свинцовая (желто-оранжевые) и аммиачная (желтые хлопья) соли $\alpha, \alpha, 3$ -тринитротолуола.

4.5. Использование тринитротолуолов

Основные области использования ТНТ связаны с его взрывчатыми свойствами. В течение уже почти 100 лет 2,4,6-ТНТ является основным бризантным взрывчатым веществом, широко используемым как в виде индивидуального соединения, так и в смеси с другими веществами (как взрывчатыми, так и невзрывчатыми) в различных боеприпасах и промышленных изделиях.

4.5.1. Использование ТНТ как взрывчатого вещества в боеприпасах и народном хозяйстве

В настоящее время по взрывчатым характеристикам (скорость детонации 7000 м/с, теплота взрыва 4200 кДж/кг) тротил относят к ВВ средней мощности, однако благодаря сочетанию хороших технологических характеристик (невысокая температура плавления, низкая чувствительность к механическим воздействиям, достаточно высокая химическая и термическая стабильность) он сохраняет свое значение основного ВВ.

Тротил используется в боеприпасах, снаряжаемых методами заливки, прессования и шнекования.

Для обеспечения высокой надежности боеприпасов на основе литого тротила или его сплавов с гексогеном, октогеном, тэном и другими ВВ необходимо исключить выпотевание «тротилового масла» — низкоплавких эвтектических смесей изомеров ТНТ и ДНТ (см. раздел 4.3.2), обеспечить постоянство физических и механических свойств заряда.

В поликристаллических отливках ТНТ в зависимости от начального кристаллического строения могут протекать необратимые термические превращения, определяемые природой добавок и примесей в тротиле. При этом может происходить растрескивание, обусловленное ростом кристаллов ТНТ [376]. Отмечается, что 2,4-ДНТ и 2,3,4-ТНТ, присутствуя одновременно, оказывают синергистический эффект на рост кристаллов ТНТ. Парафин и воск (десенсибилизаторы) не оказывают влияния на процесс, добавки антрацена и 4-нитронафталина, рекомендованные для уменьшения выпотевания и растрескивания, увеличивают рост поликристаллического ТНТ. Рост зарядов зависит от числа температурных циклов и максимальной температуры цикла. Механизм роста включает образование напряжений сдвига на границах гранул в результате анизотропного термического расширения и снятие этих напряжений при температуре выше температуры плавления эвтектической смеси путем переноса массы (динамическая перекристаллизация или миграция границ гранул). Рост зарядов после температурных циклов можно проиллюстрировать данными табл. 4.29.

Таблица 4.29. Рост зарядов ТНТ при термических циклах

Содержание примесей, %		Рост заряда, %	
2,4-ДНТ	2,3,4-ТНТ	после 40 циклов при 0–56° С	после 40 циклов при 0–56° С и 40 циклов при 10–66° С
0	0	0	0
0,05	0	0,73	1,33
0,10	0	0,80	1,45
0,25	0	0,75	1,40
0	0,04	0	0
0	0,10	0,03	0,25
0	0,25	0,02	0,20
0,03	0,05	0,62	1,00
0,03	0,25	0,92	1,85
0,10	0,15	0,83	1,42

В качестве параметра физической неустойчивости заряда в течение многих лет, наряду с температурой затвердевания, характеризующей суммарное содержание примесей в продукте, рассматривали пробу на эксудацию. Однако исследования, проведенные в последние годы, существенно уточнили эти взгляды. Установлено, что наблюдается лишь слабая

зависимость между температурой затвердевания и эксудацией (потерей в весе). Это подтверждает, что в ТНТ есть высокоплавкие примеси.

Тем не менее, модернизированная проба на эксудацию сохраняется до настоящего времени. Заряд диаметром 21 мм и высотой 40 мм устанавливают на круглый бумажный лист, накрывают таким же листом сверху и помещают на него груз — 2 Н. Сборку помещают в термостат при 70° С на 20 ч (процесс завершается за 16 ч) и после охлаждения определяют размеры масляных пятен и потери в весе.

Исключить образование «тротилового масла» можно путем очистки тротила. При этом получают продукт с температурой затвердевания выше 80,2° С и суммарным содержанием примесей менее 1 %, но теряют до 8 % нитросоединений. Поэтому в последние десятилетия много внимания уделяется альтернативным вариантам, основанным на физическом связывании примесей.

В качестве связующего чаще всего рассматривают различные полимеры, например, на основе целлюлозы, полиуретанов и других [377, 378].

Вторая проблема связана с кристаллической структурой литых изделий. Тротил, если не принимать специальных мер, образует при остывании расплава крупные длинные кристаллы, склонные к растрескиванию. Чтобы устранить это явление, рекомендуется вводить в расплав модификаторы. Лучшим из них является 2,2',4,4',6,6'-ГНСт. Введение ~0,5 % последнего позволяет получать отливки мелкокристаллической структуры.

Технология смешения включает введение твердого ГНСт в расплав тротила, кристаллизацию полученного сплава, повторное расплавление и нагревание до температуры не выше 110° С с последующей окончательной кристаллизацией продукта. Эффективность модификатора объясняют образованием комплекса — одна молекула ГНСт и две молекулы ТНТ, являющегося центром кристаллизации [379]. В последние годы обнаружен ряд новых модификаторов, оказывающих аналогичное влияние на кристаллизацию тротила. Сообщается, что влияние одного из них — 1,3,5,7-тетранитроадамантиана — более сильное, чем у ГНСт [380].

Как уже отмечалось выше, на базе тротила создан ряд мощных взрывчатых смесей. Сведения о ряде из них, используемых армией США, представлены в табл. 4.30.

В связи с широким использованием тротила в различных сплавах и составах важной характеристикой, определяющей эффективность его применения, является совместимость с другими компонентами составов, вспомогательными веществами и материалами оболочек. Для ее изучения разработан ряд термоаналитических подходов, основанных на использовании методов дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для определения кинетических параметров этих процессов разработан метод Пилояна и Новиковой, предполагающий сжатие кривых ДТА при различной скорости нагревания и расчет на их основе энергии активации процесса; метод Ozawa, при котором об энергии активации

Таблица 4.30. Содержащие тротил взрывчатые смеси для боеприпасов [381]

Наименование	Состав, %	Область использования
Гексотол (циклотол)	ТНТ — 40; гексоген — 60	бомбы, снаряды
Состав В	ТНТ — 39,5; гексоген — 59,5; воск — 1	бомбы, снаряды
Тритонал	ТНТ — 80; АІ — 20	бомбы, торпеды, противокорабельные ракеты
Аммотолы	ТНТ — 50; NH_4NO_3 — 50 ТНТ — 20; NH_4NO_3 — 80	бомбы, снаряды
Октолы	ТНТ — 30; октоген — 70 ТНТ — 25; октоген — 75 ТНТ — 6; октоген — 93; воск — 1	кумулятивные боеприпасы

процесса судят по достижению определенной степени распада при различных скоростях нагревания; метод Coats и Redfern по кривым ТГ, где наблюдаются три четких участка: индукционный, быстрого экзотермического превращения и фазы разложения и др. Полученные этими разными методами величины кинетических параметров для многих индивидуальных веществ различаются в несколько раз и поэтому не являются, как правило, истинными характеристиками процесса. В то же время разница в энергиях активации разложения ТНТ и ТНТ с добавками для большинства этих методов невелика, что позволило ряду авторов рекомендовать их для оценки совместимости [382].

В частности, было показано, что полиэтилен и парафин удовлетворительно совмещаются с ТНТ, в то время как эпоксидные клеи и краски на эпоксидной основе существенно снижают его стабильность.

Пластификация ТНТ и составов на его основе являлась неоднократно предметом тщательного исследования. Среди факторов, определяющих ее эффективность, важную роль играет величина поверхностного натяжения между пластификатором и ТНТ. Было показано, что эфиры тринитробензойной кислоты с 6–18 атомами в боковой цепи уменьшают поверхностное натяжение в этих системах и могут использоваться в них в роли ПАВ [383].

4.5.1.1. Возможности использования ТНТ, находящегося в боеприпасах

Одной из важнейших проблем последнего времени является наличие больших запасов боеприпасов, у которых истекает срок хранения. Тротил находится в зарядах либо в виде индивидуального ВВ, либо в смесях с другими взрывчатыми и невзрывчатыми соединениями (см., например, табл. 4.30). Существующий порядок, при котором такие боеприпасы подлежат уничтожению, например, подрывом, в настоящее время не проходит как по экономическим, так и по экологическим требованиям. Аналогичная ситуация характерна и для мобилизационных запасов

самих ВВ. Проблема сводится в основном к двум задачам: извлечение ВВ из боеприпаса и их утилизация.

Первую из указанных задач применительно к боеприпасам, изготовленным из тротила, решали методом выплавления при нагревании. Однако этот метод неприемлем для освобождения боеприпасов на основе тротилсодержащих сплавов.

Широко используются для выплавления тротила горячая вода и водяной пар [384]. В настоящее время можно выделить два подхода к технологическому оформлению этого процесса. Наиболее распространенным является решение, при котором внутрь заряда подается горячая вода или пар; вытекающий тротил в виде эмульсии поступает в сепаратор, где отделяется вода, а тротил направляется на переработку [385].

Другой подход рассмотрен в статье [386]. Полученную при расплавлении тротила эмульсию предлагается диспергировать в аппаратах, работающих по принципу ротор—статор (коллоидная мельница или зубчатый диспергатор).

При этом образуется тонкая эмульсия с средним размером частиц 15 мкм и удельной поверхностью 4255 см^{-1} . Такая эмульсия может транспортироваться до места окончательной переработки ВВ — установок сжигания или гидрирования. Допускается использование поверхностно-активных веществ при приготовлении эмульсии.

Недавно предложен метод, заключающийся в действии на крупные боеприпасы (диаметр 105 и 155 мм) воды с температурой 75°C через разбрызгивающее устройство. Процесс осуществляется в две стадии: на первой удаляются воск, бумага и другие загрязнения, на второй выплавляется ТНТ. Вода рециркулирует [387].

Продолжают совершенствоваться методы безопасного уничтожения ВВ, находящихся в боеприпасах, с минимальным загрязнением окружающей среды. Описан способ разложения нитросоединений (в том числе ДНТ и ТНТ) при воздействии воды в сверхкритических условиях. Отмечается отсутствие интенсивного подъема температуры и давления. Для окисления наряду с HNO_3 , образующейся при гидролизе, используют воздух, кислород и пероксид водорода [388]. Для безопасного разложения взрывчатых составов, содержащих наряду с тротилом октоген, предложено использовать расплавы солей [389].

Извлеченные из боеприпасов ВВ и ВВ с большим сроком хранения используют в первую очередь для изготовления промышленных ВВ, объем производства которых на этой базе измеряется десятками тысяч тонн. Последние (твердые смесевые и эмульсионные ВВ) применяют преимущественно в открытых выработках — карьерах — из-за возможности образования токсичных газов при взрыве. Изменения, протекающие в ВВ в период хранения, могут повысить опасность обращения с ними и поэтому их повторное использование для снаряжения боеприпасов нецелесообразно [385].

В обширном обзоре Л. А. Смирнова и О. В. Тинькова [384] отмечается, что основные химические и физические свойства извлеченных после длительного хранения ВВ остаются практически неизменными (если исключить их загрязнение материалами оболочки) и, как правило, находятся в пределах требований ГОСТ на эти ВВ. В то же время технологические характеристики извлеченных материалов (размер частиц, их хрупкость, литьевые характеристики сплавов, электризуемость) могут существенно ухудшаться в ходе длительного хранения, что приводит к повышению брака при их повторном снаряжении и повышает опасность этой операции.

В той же книге подробно рассмотрены вопросы использования конверсионных тротила и его сплавов с другими мощными ВВ. На основе тротила-у (техническое обозначение в России утилизируемого тротила) созданы модификации: тротил-УД (дробленый в виде кусков) и тротил-УГ — (гранулированный, размер частиц 3–5 мм). Тротил-УД применяют в сухих и обводненных скважинах методом ручного заряжания.

Тротил-УГ можно использовать и для механического заряжания скважин. На его основе организовано производство смесей с аммиачной селитрой — «Граммонит 30 : 70 и 40 : 60», которые готовят методом сухой грануляции с размером гранул до 8 мм. При использовании извлеченных из боеприпасов смесей тротила и гексогена получены гранулированные водостойкие промышленные ВВ: альгетолы, содержащие гексоген, тротил, алюминий и флегматизатор. Альгетолы содержат 15, 25 или 35 % гексогена.

Описана установка гранулирования тротила-у капельным методом. Расплав тротила поступает на стадию гранулирования со стадии расснаряжения боеприпасов с помощью диафрагменного насоса и попадает в приемную емкость — смеситель-кондиционер, представляющую собой цилиндрический аппарат с коническим дном, снабженный обогреваемой рубашкой и мешалкой. В аппарате поддерживается температура 85° С. Выходящий из верхней части аппарата тротил через фильтр тонкой очистки поступает в зону стабилизации. Толщина слоя расплава в стабилизаторе постоянная и составляет 120 мм, что обеспечивает равномерное поступление продукта в фильеры диспергаторов. Струи, проходящие через отверстия фильер, разрушаются под воздействием ультразвуковых колебаний (создаваемых специальными динамическими головками излучателя колебаний) на капли. Последние попадают на холодную металлическую поверхность ленточного транспортера и поступают в зону холодильника, где завершается процесс их кристаллизации. Скорость движения ленты транспортера 2,64 м/с, расстояние между каплями около 3 см. Охлажденные гранулы снимают с ленты резиновыми упорами и направляют через систему транспортеров в дозатор для упаковки в мешки. Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рис. 4.20.

Как одно из перспективных направлений применения извлеченного ТНТ рассматривается превращение его в триаминотолуол (ТАТ) (см.

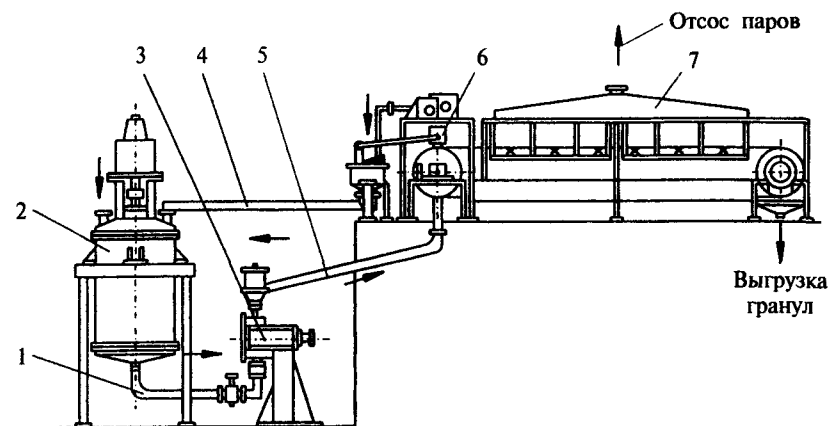


Рис. 4.20. Установка гранулирования [384, с.166]:

1 — продуктопровод; 2 — кондиционер; 3 — насос; 4 — сливной продуктопровод; 5 — напорный продуктопровод; 6 — диспергатор; 7 — кристаллизатор

раздел 4.4.2.3) и использование последнего в промышленности полимерных материалов [390]. Первоначально предполагалось использовать ТАТ для получения преимущественно трисизоцианата толуола, трисмалеинимидотолуола и полимеров на их основе, а также аминокформальдегидных смол. Однако необходимо учитывать, что наличие в одном фенильном ядре трех аминогрупп приводит, как правило, к получению жестких полимеров. Поэтому имеется альтернативная возможность использования для получения полимеров диаминонитротолуолов, продуктов неполного восстановления ТНТ.

ТАТ представляет интерес так же, как полупродукт синтеза 2,4,6-триокситолуола [391].

В работе В. А. Тартаковского и сотрудников [372] рассмотрена возможность получения полимеров, относящихся к классу полиаминов и полиамидов на основе ТАТ. При их получении сначала блокируют одну из аминогрупп ТАТ с помощью бензилхлорида или фталевого ангидрида, а затем полученный продукт вводят в реакцию полиамидирования. Такие полимеры растворимы в органических растворителях. На основе ТАТ разработан черный прямой краситель для кожи.

4.5.2. Использование 2,4,6-ТНТ в качестве исходного продукта в химической промышленности

Присущие ТНТ взрывчатые свойства существенно уменьшают возможности его использования в синтетических работах. В основном последние ограничены синтезом новых взрывчатых веществ, обладающих необычными свойствами. Эти вопросы были ранее подробно рассмотрены в разделе 4.4. В настоящем разделе описаны лишь те из них,

для которых имеются сведения о промышленном или полупромышленном использовании.

Подробно остановимся на одном из них.

2,2',4,4',6,6'-Гексанитростильбен является одним из первых термостойких ВВ (т. пл. 318°C , $\Delta H = 57,7-78,2$ кДж/моль). Относится к числу немногих ВВ, доставленных американцами на Луну. ГНСт широко используется при геофизических исследованиях и нефтедобыче в качестве компонента термостойких капсулей, детонирующих шнуров, промежуточных детонаторов, зарядов для перфораторов и т.д., которые могут применяться при температуре до 250°C и давлении до 150 МПа [392].

Особый интерес это вещество привлекло как присадка к тротилу, впервые предложенная фирмой «Woforg» в начале 70-х гг. и позволяющая при относительно небольшом количестве существенно улучшать качество отливок — снимать анизотропность свойств как у чистого ТНТ, так и у его сплавов. В литературе опубликован ряд патентов по получению и использованию ГНСт, а также ряд публикаций [393] по его свойствам и технологии.

Существуют два подхода к получению ГНСт в промышленном масштабе. Первый основан на усовершенствованной схеме Shipp и предполагает использование гипохлорита натрия [394]. Подробное изучение влияния различных технологических факторов, таких как pH, содержание воды в системе метанол—тетрагидрофуран—вода и ряда других, проведено в Англии [395]. В оптимальных условиях молярный выход ГНСт достигает 50 %; выяснено влияние условий на соотношение скоростей процессов образования гексанитродибензила и ГНСт.

Проведенные исследования были положены в основу промышленного процесса, осуществленного в 1977 г. на предприятии «Royal Ordnance Factory» в городе Bridgwater в Англии [396]. Объем производства составил 20 т/год, что свидетельствует о широком его использовании во взрывчатых составах (содержание ГНСт в них составляет до 0,5 %). Имеется сообщение о его производстве фирмой «Dynamit Nobel».

Выход в заводских условиях после ряда усовершенствований (использование буферных растворов на основе Na_2CO_3 и NaHCO_3 , замена серной кислоты соляной на стадии подкисления, создание системы улавливания хлорпикрина и др.) составил 45 % по ТНТ.

Второй метод базируется на окислении тротила кислородом воздуха в основной среде в отсутствие хлора.

Одна из модификаций этого процесса, описанная P. Golding [397], включает окисление ТНТ в среде ДМФА в присутствии КОН и катализатора (комплекс сульфата меди с пиридином) при 50°C , причем выход ГНСт достигает 40 %. Замена ДМФА на смесь ТГФ и метанола приводит к снижению выхода до 9 %, но одновременно образуется ~27 % гексанитродибензила. Максимальный выход (58 %) получен при использовании смеси ДМФА с *трет*-бутиловым спиртом. Эффективными

катализаторами окисления являются также сульфат железа, нафтенаты кобальта и родия.

Механизм реакции включает образование тринитробензил-аниона и тринитробензил-радикала, при рекомбинации которого образуется гексанитродибензил. Последний под действием оснований дает анион, окисляющийся в ГНСт.

Сообщается о большой роли очистки при получении ГНСт, т. к. нужно не только удалить примеси, которые ухудшают его термостабильность и взрывчатые характеристики, но и получить кристаллы заданной формы и насыпной плотности.

Очистку проводят перекристаллизацией ГНСт-сырца из ДМФА, в котором ГНСт растворим хуже, чем примеси (растворимость ГНСт при 100°C составляет 6 %); последние после охлаждения остаются в растворе. ГНСт выпадает в виде игольчатых кристаллов орторомбической формы с плотностью около $0,5$ г/см³, которые для использования в шнурах и других изделиях подвергают зернению (насыпная плотность ~ $0,85$ г/см³).

Второй метод очистки — кипячение с концентрированной HNO_3 , в ходе которого происходит не только кристаллизация, но и окисление части примесей.

4.6. Техника безопасности при работе с тринитротолуолами

4.6.1. Вопросы технологической безопасности

Особое внимание, которое уделяется вопросам техники безопасности при производстве и использовании тротила и других изомеров ТНТ, обусловлено двумя причинами:

- 1) взрывоопасностью ТНТ (способностью взрываться при действии инициаторов, сильных механических и тепловых воздействиях);
- 2) физиологическим действием изомеров ТНТ, а также промежуточных и побочных продуктов их получения.

Производство ТНТ знает многочисленные примеры взрывов на разных стадиях. Одна из последних аварий произошла 9.02.1991 г. на заводе в провинции Liaoning (Китай), в ходе которой взорвалось более 40 т тротила [398].

Взрывчатые свойства тротила накладывают ряд особых ограничений на производство и использование этого продукта. Технологические процессы должны быть организованы так, чтобы в них отсутствовали факторы, способные вызвать интенсивное разложение, горение или взрыв тротила. Примером ограничений такого рода является отказ от использования пара высокого давления или других теплоносителей, имеющих

высокую температуру, для обогрева реакционных зон и сушильных агрегатов; использование электрооборудования и светильников во взрывобезопасном исполнении, инструмента из мягких металлов; специальные меры предосторожности при проведении сварных работ и ряд других.

Много внимания уделяется вопросам технологической безопасности. Так как при реакциях нитрования и окисления выделяется большое количество тепла, существует потенциальная опасность самоускоряющегося процесса окисления, способного привести к взрыву. Стационарный режим работы обеспечивается отводом тепла из зоны реакции с помощью змеевиков и рубашек, в которые подается охлаждающая вода, жестким контролем за массовыми потоками и концентрациями основных реагентов в аппаратах. При грубых нарушениях режима предусмотрен аварийный сброс реакционной смеси в емкости с большим количеством воды, что предотвращает развитие процесса теплового взрыва. Время опорожнения аппарата при аварийном сбросе, как правило, не превышает нескольких минут.

В течение многих лет господствовало убеждение, что основную роль при окислении играет азотная кислота, и поэтому, снижая ее концентрацию, можно обеспечить безопасное ведение процесса. Однако недавно был обнаружен Г. М. Шутовым и Б. Н. Кондриковым [399] многостадийный высокотемпературный процесс окисления ДНТ концентрированными серноазотными кислотными смесями, в котором при температурах выше 200°С окислителем становится серная кислота (см. раздел 3.5.4.3).

Подробное лабораторное исследование этого процесса осуществлено В. М. Райковой с сотрудниками [400] (рис. 4.21).

Окисление ТНТ серной кислотой происходит в условиях, близких к окислению ДНТ. Был определен тепловой эффект взаимодействия ДНТ и ТНТ с серной кислотой при температурах выше 200°С [401]. Полученные величины для 98,6% H_2SO_4 составили 793–863 кДж/моль для ТНТ и 622–677 кДж/моль для ДНТ и свидетельствуют о неполноте превращения нитросоединения в условиях экспериментов. В большинстве существующих технологических процессов особую опасность представляют сепараторы третьей стадии. При использовании в современ-

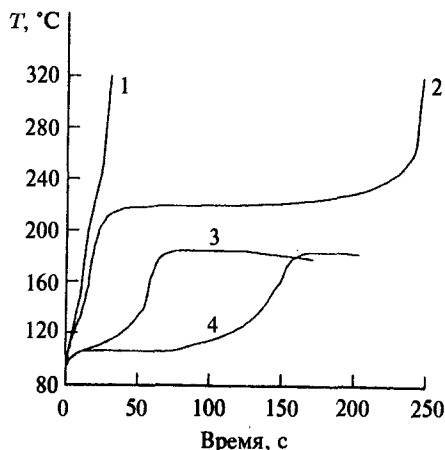


Рис. 4.21. Изменение температуры реакционной массы во времени при окислении ДНТ серно-азотными кислотными смесями: концентрация HNO_3 — 5,5%, концентрация H_2SO_4 (%): 1 — 102; 2 — 101,4; 3 — 100; 4 — 98

ных процессах высококонцентрированных кислот существенно возрастает концентрация нитросоединений в минеральном слое. Поэтому значительная часть ДНТ нитруется в сепараторах, где отсутствуют системы перемешивания и охлаждения и возникают условия, ведущие к тепловому взрыву.

Эти вопросы были подробно изучены в исследованиях по взрывоопасности реакционных масс третьей стадии производства тротила, выполненных под руководством Б. Н. Кондрикова [402]. В ходе термокинетического исследования было установлено, что адиабатический процесс, моделирующий поведение реакционных смесей в сепараторе, существенно зависит от множества факторов. Особенно сильное влияние на скорость роста температуры и максимальную температуру разогрева реакционной массы оказывают концентрация серной (в интервале 98–101%) и азотной (3–8%) кислот, а также ДНТ (5–20%). Для указанных условий рассчитаны значения предэкспонента и энергии активации реакций нитрования ($B = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^9$, $E = 84,4$ кДж/моль) и окисления ($B = (1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{13}$, $E = 117,2$ кДж/моль) в интервале температур 100–180°С. Используя полученные результаты и выбрав в качестве определяющего параметра произведение концентраций азотной кислоты (C_N) и ДНТ (C_D) в реакционной массе, авторы определили составы кислотных смесей, при применении которых в статическом сепараторе в течение 10 мин может быть достигнута температура аварийного сброса (140°С). Как видно из рис. 4.22, опасность производства сильно зависит от концентрации серной кислоты.

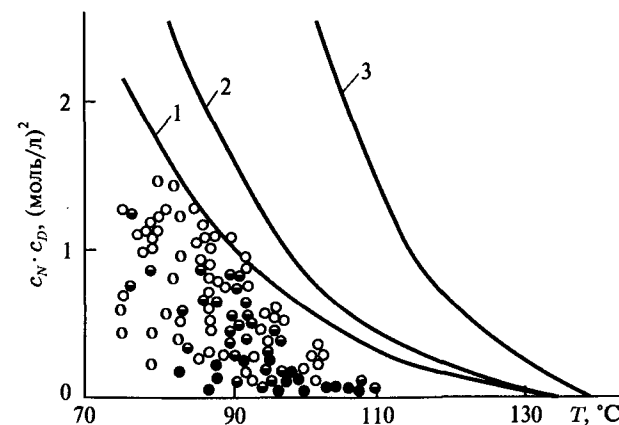


Рис. 4.22. Оценка опасности нитромасс на стадии нитрования ДНТ в ТНТ: кривая 1 — $C_{H_2SO_4}=100\%$, время достижения температуры 140°С — 10 мин; 2 — $C_{H_2SO_4}=90\%$, 10 мин; 3 — $C_{H_2SO_4}=100\%$, 30 с

Кривая 3 соответствует достижению температуры 140°С за 30 с, (при концентрации серной кислоты 100%), т. е. условиям теплового взрыва.

ва. На рисунке в виде точек представлены данные обследований на заводах по производству ТНТ, которые свидетельствуют о приближении реальных процессов к опасной зоне при использовании олеумных систем.

Еще одна опасность, связанная с использованием олеума, была обнаружена при изучении детонационной способности растворов ДНТ и ТНТ в серной кислоте. В работе [403] показано, что для растворов ТНТ в олеуме (100,6–108,2% H_2SO_4) характерно резкое снижение критического диаметра детонации — d_k (рис. 4.23) по сравнению с чистым тротилом. Величина d_k тем ниже, чем выше содержание свободного SO_3 , и приближается к значениям, характерным для нитроглицерина (опыты проводили с растворами при температуре 80–85°С в стеклянных трубках).

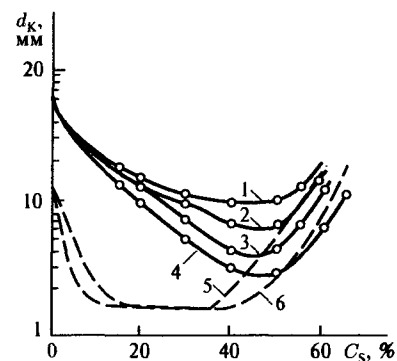


Рис. 4.23. Зависимость критического диаметра детонации (d_k) смесей ТНТ с серной кислотой и олеумом от содержания ТНТ в смеси: концентрация H_2SO_4 (C_s , %): 1 — 100,6; 2 — 101,7; 3 — 103,8; 4 — 108,2; 5, 6 — для нитрометана

Влияние концентрации H_2SO_4 на скорость детонации ТНТ и ДНТ представлены на рис. 4.24.

Для объяснения полученных результатов авторы выдвигают предположение об образовании и распаде комплексов ТНТ с серной кислотой и серным ангидридом в детонационной волне и предлагают состав для одного из них ($TNT \cdot 2H_2SO_4$).

Проблемы, связанные с применением статических сепараторов, устраняются при использовании совмещенных и выносных центробежных сепараторов (см. раздел 4.3), где время пребывания реакционной массы, а, следовательно, и ее количество резко уменьшены. Однако необходимо учитывать, что использование совмещенного центробежного сепаратора требует увеличения числа оборотов вала мешалки, на которой он закреплен. Следствием этого является увеличение вспенивания реакционной

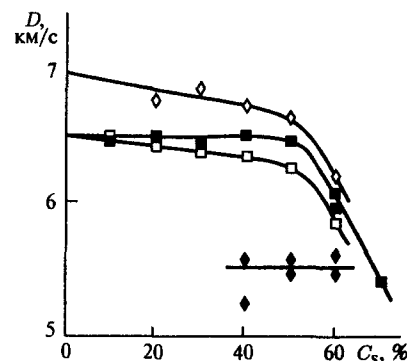


Рис. 4.24. Результаты измерения скорости детонации смесей нитросоединений с олеумом: \diamond — тринитробензол—олеум ($C_s = 103,5$); \blacksquare — ТНТ—олеум ($C_s = 103,8$); \square — ТНТ—олеум ($C_s = 101,6$); \blacklozenge — ДНТ—олеум ($C_s = 103,8$); C_s — содержание серного компонента в системе

массы, что, к сожалению, приводит к снижению минимального инициирующего импульса, способного вызвать детонационные процессы, как показано в работах Г. Д. Козака и др. [404].

К числу других важных мероприятий по повышению безопасности стадии нитрования можно отнести уменьшение объема реакторов, введение жестких ограничений по температуре и концентрации HNO_3 , создание надежных систем автоматического контроля температуры и состава реакционных масс.

Важным элементом технологической безопасности является полный вывод людей из работающих мастерских нитрования с управлением процессом с пульта или в полностью автоматическом режиме.

Аналогичные меры безопасности применяются на остальных стадиях производства тротила, особенно при сушке продукта.

4.6.2. Биологическая активность ТНТ и продуктов его восстановления

Физиологическое действие ТНТ неоднократно являлось предметом тщательного изучения. Отравление происходит как при вдыхании паров или пыли, так и через кожу; даже при нормальном потоотделении в течение суток в организм может поступить до 200 мг ТНТ [405]. При длительной работе в производственных условиях и концентрации тротила в воздухе, превышающей ПДК, отмечается вегетативнососудистая дисфункция и сердечно-сосудистые расстройства, а также поражение хрусталика, которое в течение длительного времени считали наиболее ранним признаком отравления. Исследования в этом направлении продолжают и в последнее время.

В Венгрии проверяли состояние рабочих в цехе по производству тротила, имеющих катаракту. Установлено, что в течение двух лет работы рост катаракты не наблюдался, однако механизм ее образования у работников цеха не выяснен [406].

В опытах с крысами установлено, что ТНТ ковалентно связывает протеины крови и тканей. Поэтому аддукты ТНТ и продуктов его частичного восстановления с гемоглобином могут рассматриваться как маркеры полученной людьми дозы.

Предложен количественный метод определения этих аддуктов методом ГЖХ-масс-спектрометрии с ион-отрицательной химической ионизацией. Определение (в присутствии 3,5-динитроанилина как стандарта) показало у контрольной группы сотрудников одного из заводов Китая содержание от 3,7 до 522 нг 4-амино-2,6- и от 0 до 14,7 нг 2-амино-4,6-динитротолуола на 1 г гемоглобина [407].

Проведенные в СССР клинические исследования показали, что по средним статистическим данным длительное пребывание в атмосфере с содержанием $0,48 \pm 0,05$ мг/м³ ТНТ и выше приводит к снижению содержания гемоглобина и эритроцитов в крови, хотя выраженных форм

клинической интоксикации не выявлено. У отдельных лиц, работающих при концентрации ТНТ в парах $7,5 \pm 0,9$ мг/м³, наблюдалась умеренная анемия. Отмечается отсутствие кумуляции действия ТНТ с увеличением стажа работы испытуемых (в интервале от одного до 20 лет) при концентрации ниже ПДК [408].

Исследования, проведенные на крысах, показали, что прием с пищей 2,4,6-ТНТ в количестве 125 мг/кг веса в сутки приводит к ухудшению аппетита, развитию анемии и другим нарушениям деятельности организма [409].

В последнее десятилетие опубликовано большое число работ, посвященных мутагенному и канцерогенному воздействию ТНТ, а также промежуточных и побочных продуктов их синтеза. Эти вопросы частично рассматривались в предыдущих разделах, однако заслуживают дополнительного анализа.

В связи с обнаружением канцерогенности многих ароматических соединений исследована биологическая активность большинства изомеров МНТ, ДНТ и ТНТ. Обнаружено существенное различие в канцерогенности отдельных изомеров ДНТ: наибольшую опасность представляют 2,6-ДНТ и смеси с высоким содержанием этого изомера.

Мутагенная активность ряда нитропроизводных толуола проверена на примере *Salmonella Tiphiumgium*. Показано, что наибольшей активностью обладает 2,3,5-ТНТ, действие которого в 5000 раз выше, чем 2,4-ДНТ [410]. Обнаружено усиление мутагенной активности ТНТ при образовании им комплексов с ПАВ [411].

Опубликован ряд работ по продуктам метаболизма 2,4,6-ТНТ и 2,4-ДНТ в организме человека. Установлено, что для 2,4,6-ТНТ основными являются продукты восстановления одной или нескольких нитрогрупп (амино- и гидроксиламинопроизводные) [412].

В связи со способностью нитросоединений попадать в организм как через органы дыхания, так и через кожные покровы, при работе с тротилом необходимо использовать респиратор, резиновые перчатки, спецодежду.

Предельно допустимая концентрация пыли тротила в воздухе рабочей зоны производственных помещений составляла в нашей стране 1 мг/м³ [331].

4.7. Экологические решения в производстве и при использовании ТНТ

Жесткие ограничения по выбросам вредных химических веществ в окружающую среду заставляют в последние десятилетия уделять много внимания очистке сточных вод, отходящих газов, а также ликвидации твердых отходов, образующихся в производстве ТНТ и при его использовании. В 70-х гг. в США была принята многомиллионная программа

модернизации производства взрывчатых материалов, включающая создание инженерных средств борьбы с загрязнениями. Капиталовложения в природоохранные мероприятия лишь по заводу в Радфорде составили в 1973 г. 25 млн долларов [413].

Как отмечалось в разделе 4.3, основными источниками загрязнений в производстве тротила являются маточники сульфитной очистки, газовые выбросы (оксиды азота и азотная кислота со стадий нитрования и абсорбции, оксиды серы и серная кислота со стадии регенерации кислот), твердые отходы после сжигания сульфитных маточников.

4.7.1. Переработка отходов стадии очистки

Маточники сульфитной очистки представляют из себя сложную многокомпонентную систему, включающую соли органических (сульфо- и карбоновых кислот, нитрофенолов, нитроформа) и неорганических (серной, сернистой, азотной, азотистой) кислот, а также различные продукты их взаимодействия между собой. Достаточно отметить, например, что сульфит-ион выступает в качестве восстановителя по отношению к нитрогруппе, в слабоосновной среде протекают реакции изомеров ТНТ по метильной группе, значительное количество нитропродукта находится в растворе в форме комплексов. В маточниках содержатся растворенные нитросоединения и свободный Na_2SO_3 , в них протекают вторичные процессы, приводящие к образованию смолоподобных продуктов глубокого превращения.

Исчерпывающие данные по составу маточников отсутствуют, но можно утверждать, что суммарная концентрация твердых веществ в них может достигать 20 % и более и определяется количествами исходного раствора Na_2SO_3 и воды, используемой для промывки. Учитывая необходимость ликвидации сточных вод, которую чаще всего проводят методом сжигания, технологи стремятся иметь минимальное по объему количество маточников, однако при этом могут сталкиваться с ухудшением сепарации в реакторах и промывных аппаратах, а также с ухудшением работы отстойников, коммуникаций и т. д.

Сведения о составе маточников существенно различаются между собой, и их состав сильно зависит от степени разбавления. Сообщается, например, что стабилизированный маточник, полученный после подкисления (25 % H_2SO_4), содержит примерно 20 % растворенных соединений: 5–8 % неорганических, 4–5 % толуолсульфокислот, 8–9 % смолистых продуктов, включающих органические сульфонаты и неорганические сульфаты (рН маточника перед подкислением 8,4 % [414], для анализа маточников использовали различные виды хроматографии [415, 416]).

Согласно другому сообщению [417], в США «красная вода» содержит 5,4 % органических соединений, 2,6 % неорганических солей и имеет рН 7,7. Приводится плотность 1,01 г/см³, однако при таком составе раствора плотность должна быть выше.

Смесь солей толуолсульфокислот в маточнике состоит в основном из натриевых солей 3-метил-2,6-динитро- и 5-метил-2,4-динитробензолсульфокислот (β - и γ -сульфонаты) в отношении 3 : 5. По данным E. Gilbert, основная часть этих сульфонов может сохраняться длительное время в подкисленном маточнике. Поэтому содержащаяся в маточнике смола (red tar) состоит преимущественно из продуктов превращения 2,4,6-ТНТ, в частности продуктов замещения нитрогруппы [418].

При сжигании сульфитных маточников могут использоваться различные виды топлива и отходящие дымовые газы, за счет которых происходит концентрирование раствора. Дальнейшее тепло, необходимое для ликвидации, может быть получено за счет сгорания органической части маточников (теплотворная способность твердого остатка красной воды составляет 6450 кДж/кг).

Предложена установка для сжигания в кипящем слое, включающая напорный бак «красной воды», печь для сжигания нефтепродуктов, распылительную башню циклонного типа, промежуточный сборник концентрированного раствора, башню смешения последнего с воздухом, вентилятор-распылитель, устройство для сжигания, циклон для дожига, систему извлечения твердого остатка (гранулированного Na_2SO_4) после сжигания.

Предложено использовать для уничтожения органических веществ маточников окисление кислородом воздуха в присутствии паров воды. Процесс ведут при температуре 200–320°С и давлении кислорода 0,13–1,31 МПа. Показано, что токсичность подвергнутых «влажному окислению» маточников резко снижается. При 260°С и 0,6 МПа содержание углерода снижается на 77%, а при 320°С и 0,6 МПа — на 94% [419].

Сжигание маточников является необходимой, но нежелательной операцией, так как при этом происходит бесполезное уничтожение большого количества органических соединений, входящих в их состав, и нужны дополнительные затраты на топливо. Поэтому предпринимались многочисленные попытки утилизации маточников.

Чтобы сократить потери тротила в процессе хранения маточников и снизить скорость вторичных процессов, маточники подкисляли 25% H_2SO_4 и выпавший осадок отфильтровывали. Оставшийся маточник экстрагировали бензолом и эфиром и экстракты упаривали. Таким способом можно дополнительно получать из твердых продуктов 0,5% ТНТ, но использование этого приема в технологии экономически нецелесообразно и повышает опасность производства.

Предпринимались многочисленные попытки полного или частичного извлечения из маточника его органических компонентов. Так как сульфонаты хорошо растворимы в воде, их трудно отделить от неорганических солей. При экстракции β - и γ -сульфонатов различными органическими растворителями наблюдается одновременное извлечение других органических продуктов. Лучшие результаты достигнуты при экстракции

кипящим 90% изопропанолом. В образующемся при испарении растворителя твердом остатке содержится ~90% β - и γ -сульфонатов. Перспективным представлялось превращение этих соединений в нерастворимые в воде ценные продукты, в частности в 2,4-ДНТ в результате реакций десульфирования. Однако попытки десульфирования сульфонов в среде серной, фосфорной и трифторметилсульфокислоты были неудачными даже в жестких условиях.

Проведено восстановление 2,4-динитротолуолсульфокислот железом в кислой среде; образующиеся из них 2,4-диаминопроизводные легко десульфировались в 2,4-диаминотолуол с выходом 90% [420].

Для утилизации органических продуктов, содержащихся в маточниках, пытались использовать реакции с аммиаком, гидразином, метиламином, диметиламином, *n*-бутиламином и рядом других алифатических и алициклических аминов. При этом были получены соответствующие аминопроизводные, выход 3-замещенных был как правило ниже, чем 5-аминопроизводных и не превышал 50%. Успешным для γ -сульфоната оказалось и замещение сульфогруппы на хлор под действием POCl_3 в присутствии диметилформамида, которое ранее было описано для 2,4-динитробензолсульфокислоты [421].

Предлагалось также обрабатывать маточники поверхностно-активными веществами, содержащими аминные или четвертичные аммониевые группы, которые образуют с органическими веществами маточника нерастворимые осадки [422].

Метод биологической очистки и метод адсорбции тротила на активированном угле будут рассмотрены ниже. Необходимо отметить, что использование последнего для очистки маточников оказалось малоэффективным [423].

4.7.2. Очистка вод и почвы, загрязненных ТНТ

Самостоятельную задачу представляет очистка сточных вод, загрязненных ТНТ, которые образуются при промывке оборудования, помещений и транспортных средств при его производстве и использовании.

Для этой цели фирмой «Calgon Carbon Cor.» создана минимодульная адсорбционная установка, состоящая из двух последовательно соединенных адсорбционных колонн, заполненных гранулированным активированным углем. При времени контакта фаз 50 мин содержание ТНТ снижается с 110 до 0,14 мг/л (последняя величина — предельно допустимая концентрация ТНТ в сбрасываемых сточных водах в соответствии с требованиями Агенства по охране окружающей среды США). Время непрерывной работы фильтров — 11 месяцев, после чего адсорбент сжигают на специальных установках [424], из-за этого метод недостаточно экономичен. При проверке возможности термической регенерации адсорбента получены неоднозначные результаты.

Очистку сточных вод, содержащих ДНТ и гексоген, адсорбцией на активированном угле в лаборатории и на пилотной установке изучал U. Mueller с сотр. Ими создана математическая модель процесса [425].

На степень адсорбции ТНТ активированным углем сильное влияние оказывают экспозиция маточника на свету и присутствие продуктов разложения [426].

Для извлечения ТНТ из сточных вод может использоваться также сополимер дивинилбензола и стирола — Amberlite XAD-4 [427].

Разработан метод мембранной очистки, согласно которому при производительности системы 200 м³/сут и поверхности мембраны 192 м² содержание органического углерода в маточнике снижается с 40 мг/л до 8 мг/л. Процесс ведут при pH = 11.

Имеются патентные данные по электрохимическому методу очистки, позволяющему снизить концентрацию ТНТ с 60–105 до 0,5 мг/л.

Для удаления ТНТ из промышленных стоков, загрязненных водоемов и почвы наряду с вышеописанными широко используют методы биологической очистки и озонирования.

Их внедрению предшествовали многочисленные исследования по биохимическим процессам, протекающим в почве, живых организмах и непосредственно при биологической очистке. Подробный обзор этих работ приведен в статьях Т. А. Lewis с сотрудниками, где рассмотрены в основном превращения 2,4,6-ТНТ под воздействием микроорганизмов [428]. В работах Р. П. Наумовой созданы теоретические предпосылки промышленного процесса биологической очистки при производстве ароматических нитросоединений [429].

Создание процессов биологической очистки связано с большими трудностями. Нитросоединения плохо поддаются биологической очистке, и поэтому ей часто предшествует стадия восстановления до аминов, что требует дополнительных затрат. Кроме того, из-за низкой концентрации перерабатываемых нитросоединений возникает потребность в дополнительных питательных веществах для бактерий. Необходимо учитывать возможность одновременного присутствия в сточных водах нескольких ВВ, например, тротила, гексогена и октогена [430].

Р. П. Наумовой показано, что в большинстве случаев наблюдается подавление жизнедеятельности микроорганизмов нитротолуолами и продуктами их частичного восстановления, причем сила воздействия существенно зависит от природы бактерий и других биологических объектов. Эти работы явились основой для создания технологии биологической очистки сточных вод производства и переработки нитросоединений. Были найдены микроорганизмы, способные усваивать ароматические нитросоединения и нитроанилины как источники углерода и азота. Наиболее активными оказались бактерии *Pseudomonas denitrificans* и *Escherichia coli* (за рубежом *Azotobacter agile*), которые способны перерабатывать сточные воды с концентрацией до 200 мг ТНТ в литре. Практически полное удаление ТНТ при концентрации 20–40 мг/л достигается за 4–13 ч.

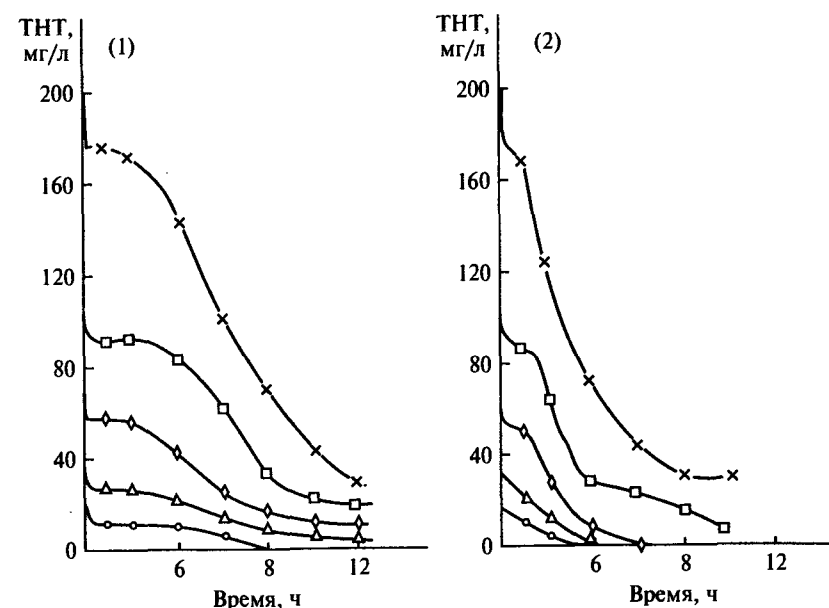


Рис. 4.25. Деструкция ТНТ (*Pseudomonas denitrificans* (1) и *Escherichia coli* (2)) при возрастающих исходных концентрациях нитроарила
○ — без ТНТ; в присутствии ТНТ: △ — 30 мг/л; ◇ — 60 мг/л; □ — 100 мг/л; × — 200 мг/л

Характерные зависимости снижения концентрации ТНТ во времени представлены на рис. 4.25. Процесс может быть ускорен добавками глюкозы.

Отмечается принципиальное сходство превращений ТНТ под воздействием дрожжей и грибов и его превращений под воздействием микроорганизмов — в обоих случаях образуются аминодинитротолуолы, причем преимущественно 2-аминопроизводные. В организме высших животных образуются главным образом 4-аминозамещенные.

Показано, что ТНТ и оба моноаминопроизводных обладают мутагенной активностью по отношению к модельным штаммам *Salmonella typhimurium*, причем замена нитрогруппы на амино- увеличивает эту характеристику.

На основе проведенных исследований создана технологическая схема очистки сточных вод, включающая анаэробный и аэробный этапы (рис. 4.26).

Аналогичные исследования проводили и в США. На предприятии в г. Holston, где сточные воды содержат наряду с тротилом гексоген, октоген, неорганические нитриты и нитраты, была разработана технология очистки, включающая стадии нейтрализации, биоденитрификации, аэробной биологической обработки, фильтрования и деаэрации. Были разработаны аэробные реакторы с принудительной аэрацией для вторичной

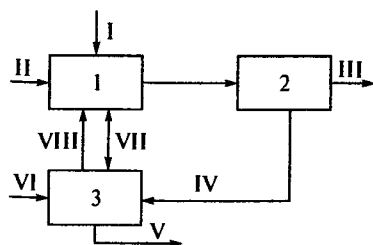


Рис. 4.26. Принципиальная схема биологической очистки ТНТ:

I — бытовой сток; II — сток с нитросоединениями; III — на аэробную биологическую очистку; IV — уплотненные осадки; V — стабилизированные осадки на обезвреживание; VI — осадки на анаэробную стабилизацию; VII — циркулирующая бродящая масса; VIII — осадок из метантенка; 1 — анаэробный биотенк; 2 — флотатор для разделения проток и бродящей массы; 3 — метантенк для стабилизации осадка

начально превращение ТНТ в аминодинитротолуол, затем в диаминонитротолуол и даже толуол в ходе реакций восстановления и деаминирования. В азот-лимитирующих условиях полное удаление ТНТ достигается за 8 суток. В богатых азотом условиях (например, в присутствии солей аммония) образование толуола не наблюдали.

Возможность использования *Phanerochaete chrysosporium*, широко используемой при получении бумаги, для очистки сточных вод производства нитросоединений обсуждается в обзоре [434].

Изучены превращения 2,4-ДНТ, 2,4-диаминотолуола и нитроаминотолуолов в аэробных условиях [435]. Используя микроорганизмы, участвующие в переработке отходов боеприпасов, авторы показали, что процесс может быть эффективным при концентрации нитросоединений 84–100 мг/л или при добавлении к маточникам этанола с концентрацией 600 мг/л. Если используют чистые нитросоединения, наблюдается стехиометрическое образование нитрита. В присутствии этанола количество нитритов уменьшается, т. е. прежде чем разрушается цикл происходит его частичное восстановление. Добавление диэтилового эфира (0,142 мг/л) не препятствует разрушению диаминотолуола, но замедляет исчезновение 2,4-ДНТ.

Возможность анаэробной очистки почвы от ТНТ изучена в работе [436]. Определялось влияние реагентов, способных отдавать электрон, на скорость процесса. Показано, что в условиях, характерных для

обработки сточных вод производства ВВ [431]. В результате проведенной работы удалось значительно снизить содержание ТНТ в сточных водах.

По данным G. Bringmann с сотрудниками [432], двухступенчатая биохимическая очистка с использованием культуры *Azotobacter agilis* позволяет полностью удалить нитропроизводные толуола с концентрацией до 150 мг/л. При использовании культур *Citrobacter*, *Bacillus*, *Enterobacter* одновременно могут быть удалены и нитропроизводные нафталина.

О возможности использования для тех же целей бактерий *Disulfobivrio* sp (B strein) сообщается в работе [433]. Этот вид бактерий, восстанавливающих сульфат-ион, способен использовать в качестве источника азота ТНТ, а также нитриты, нитраты и соли аммония. В условиях непрерывного анаэробного реактора наблюдается перво-

восстановления аниона NO_3^- , удаляется 82 % ТНТ, при его начальной концентрации 100 ppm, а аниона SO_4^{2-} — 32 %. Сам ТНТ не выступает в качестве донора электрона и его удаление в этом случае протекает крайне медленно. Аэробная обработка для таких систем менее эффективна.

В ряде случаев рекомендуют использовать сочетание химической и биологической очистки. Так, для большого числа соединений, включая нитротолуолы, можно использовать метод щелочного гидролиза с последующей биологической обработкой продуктов реакции [437].

Большое число работ, посвященных использованию озона или перекиси водорода для очистки сточных вод производства ДНТ и тротила, выполнено в ряде стран; достоинством этих методов является отсутствие дополнительных химических продуктов превращения. Было показано, что в отличие от гексогена тротил слабо разлагается при раздельном действии как УФ-облучения, так и озона, однако их сочетание является существенно более эффективным [438, 120]. Сообщалось о создании пилотной установки по удалению тротила из маточников сульфитной очистки мощностью 4 м³/сут; концентрация ТНТ в них снижалась до 1 мг/л. Планировалось создание опытной установки на 400 м³/сут [439].

Относительно высокую устойчивость тротила к окислению по сравнению с другими органическими веществами в сточных водах оборонных заводов отмечал Кюо, изучавший эти процессы в присутствии катализаторов [440]. Следует отметить недостаточную производительность всех предлагаемых процессов.

Для предприятий, расположенных в районах жаркого климата, предложено использовать метод естественного испарения в отстойниках. Рассматривается также метод испарительного обезвреживания, при котором раствор ТНТ и других нитропродуктов смешивают с дизельным топливом или аналогичным горючим материалом и подают в выпарные аппараты пленочного типа. При наличии в воде около 4 % органических веществ теплоты сгорания достаточно для испарения воды.

Для удаления тротила из сточных вод используют также реакцию с ПАВ, содержащими аминную или четвертичную аммониевую группу. При pH = 10–11 и комнатной температуре происходит превращение ТНТ в нерастворимые продукты, что позволяет снизить его концентрацию со 110 до 0,1 ppm [441].

В последние годы изменился подход к оценке экологической загрязненности на месте бывших предприятий по производству нитросоединений. Если раньше основное внимание уделялось загрязнению грунтовых вод, то в настоящее время становится ясной особая опасность процессов, происходящих в почве [442].

Самостоятельную задачу представляет регенерация почвы, загрязненной нитросоединениями или продуктами их метаболизма, на месте бывших заводов по производству и переработке взрывчатых веществ, т. к. для их строительства отводились большие площади из соображений безопасности и маскировки. Процессы, протекающие в почве

с участием нитросоединений и продуктов их частичного восстановления, до конца не выяснены. Показано, что основными являются реакции нитросоединений и их метаболитов с гуминовыми кислотами, а также катализируемое пероксидазой окисление промежуточных продуктов восстановления ТНТ [443]. Е. Low с сотрудниками установили [444], что при микробиологическом воздействии в почве образуется целый набор метаболитов (для изучения происходящих процессов использовали меченый изотопами ТНТ). Процесс разрушения ТНТ сопровождается образованием полярных соединений, легко перемещающихся в почве. Необходимо осуществлять жесткий контроль за присутствием в почве побочных продуктов нитрования, таких как нитрофенолы и нитрокислоты.

Биологические методы, широко используемые при очистке воды, для очистки почвы пока не применяются.

Высокотемпературная обработка приводит к полному разрушению нитросоединений, но при этом нарушается структура почвы и изменяется ее состав.

На заводе по переработке почвы в городе Штадталлендорфе, где в годы Второй мировой войны располагалось крупнейшее производство тротила в Германии, осуществлен технологический процесс, включающий две стадии: водную промывку почвы и термическую обработку ее мелких частиц. Первоначально почву сортируют, измельчают, подвергают флотации, при этом нитросоединения сорбируются на легких мелких частицах; затем последние подвергают термической обработке [445].

Неожиданное решение предложено немецкими исследователями, которые предложили экстрагировать нитросоединения конденсированным (суперкритическим) CO_2 , однако без строгой экономической оценки говорить о перспективах этого метода трудно.

Наконец, существует необходимость уничтожения отходов тротила. Для этой цели в Испании пытаются разработать метод электрохимического окисления при низкой температуре. Окисление в растворе (в среде концентрированной серной кислоты) с графитовыми электродами приводит к неполному разрушению тротила до газов. Поэтому рассматривается возможность сочетания электрохимического окисления с предварительным окислением озоном [446].

Основные газообразные отходы нитрования — продукты окисления и оксиды азота образуются на 3-й стадии процесса, где оксиды первоначально связываются в нитрозилсерную кислоту. Поэтому газовые выбросы с этой стадии содержат относительно небольшое количество вредных веществ ($\sim 0,4\% \text{NO}_2$ и $0,25\% \text{HNO}_3$). Их поглощение осуществляют абсорбцией концентрированной H_2SO_4 в двух насадочных колоннах, что обеспечивает 95% очистку от примесей. Отмечается, что оборудование выполнено из спецстали или фторопластов [447].

Оксиды азота выделяются из отработанной кислоты при разбавлении реакционной массы на 1-й стадии или при регенерации серной кислоты. Их поглощают в абсорбционных колоннах водой, при этом

образуется 50–55% HNO_3 ; оставшиеся непоглощенные оксиды дожигаются в присутствии CH_4 или NH_3 на катализаторе до экологически чистых продуктов.

Особую опасность в газовых выбросах третьей стадии нитрования и очистки представляют пары тетранитрометана (ТНМ), содержание которого в тротиле-сырце может достигать 0,5%. Указывается, что вредное воздействие ТНМ на окружающую среду существенно выше, чем у азотной или серной кислот той же концентрации. Хотя значительная часть его расходуется в реакции с Na_2SO_3 , предложен ряд методов его удаления из отходящих газов. Эффективным является использование растворов перекиси водорода в основных средах, которые позволяют снизить концентрацию ТНМ в 10 и более раз [448].

Самостоятельную задачу представляет анализ сточных вод. Как и при анализе технических продуктов, чаще всего используют высокоэффективную жидкостную хроматографию [449].

Используют сорбент LC-8 (5 мкм), элюент-смесь этилацетата, ацетонила и воды в соотношении 38 : 12 : 50 с ультрафиолетовым детектором, $\lambda = 254 \text{ нм}$.

При анализе газовых выбросов в производстве нитросоединений предложено использовать в качестве адсорбента полимерный материал — Амберлит XAD-2 и XAD-7. Адсорбент способен сохранять пробу после сорбции в течение нескольких суток [450].

При анализе газовой фазы в производственных помещениях через образец адсорбента прокачивают 5 л воздуха и затем десорбируют 3 мл растворителя. Степень извлечения 80–100%.

Глава 5. Тетра- и пентанитротолуолы

В отличие от рассмотренных ранее нитропроизводных толуола, тетра- (ТеНТ) и пентанитротолуолы (ПНТ) относятся к числу малоизученных соединений. Краткие сведения о их физических и спектральных характеристиках представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Свойства тетра- и пентанитротолуолов

Соединения	Т. пл., °С	Цвет	ПМР-спектр, δ , м. д.
2,3,4,6-тетранитротолуол	136,5	Оранжевые кристаллы	9,00 (с) (1H) [452] 2,66 (с) (3H)
2,3,4,5,6-пентанитротолуол α ,2,4,6-тетранитротолуол	225–240 116,5–118	Желтые кристаллы	2,57 (с) (3H) 9,24 (с) (2H) [453] 6,30 (с) (2H) 7,86–7,97 (м) (2H) [310] 8,58–8,72 (м) (2H)
α , α , α ,3-тетранитротолуол	65		

Недавно опубликованы данные по физическим свойствам α , α , α -тринитрозамещенных толуолов (табл. 5.2) по работам О. В. Лебедева и др. [451].

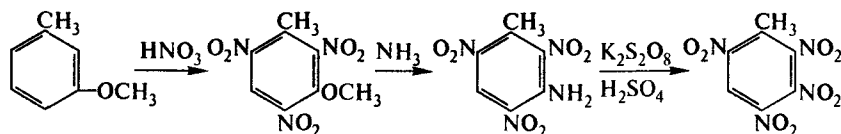
Таблица 5.2. Физические свойства α , α , α -тринитрозамещенных толуолов*

Соединение	Т. пл., °С	Плотность, г/см ³	Скорость детонации, км/с	ΔH_f , ккал/моль
α , α , α ,3-тетранитротолуол	65	1,62 (1,73)	7,35 (7,49)	–82,6 (1,3)
α , α , α ,4-тетранитротолуол	47	1,64 (1,71)	7,15 (6,75)	–105 (2,9)
α , α , α ,3,5-пентанитротолуол	65	1,76 (1,83)	7,93 (8,05)	–140 (–4,6)

* В скобках приведены расчетные величины; для ΔH_f измерены энтальпии образования твердых продуктов, а рассчитаны — для газа

Эти вещества до настоящего времени труднодоступны из-за сложности синтеза. Кроме того, высокая подвижность активированной нитрогруппы делает маловероятным их использование в качестве ВВ.

Наиболее подробно изучен 2,3,4,6-ТеНТ, который впервые описал Holleman в 1930 г. Он получил его в соответствии со схемой:

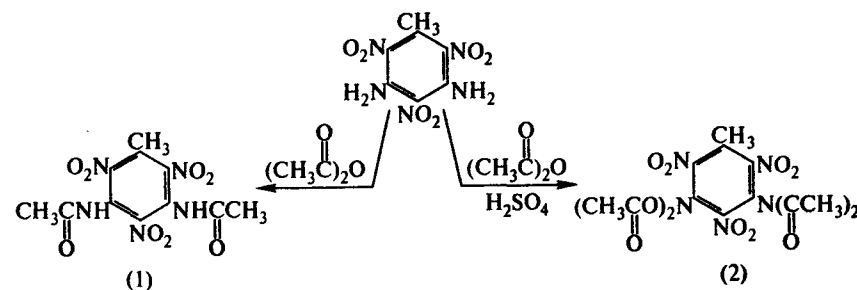


Выход на стадии нитрования составил 54 %, на стадии аминирования в среде метанола — 96 %. Окисление в среде концентрированной серной кислоты сопровождалось подъемом температуры до 100°С.

Недавно метод синтеза был усовершенствован [452]. В работе использовали смесь 90 % H_2O_2 со 100 % H_2SO_4 . При концентрации исходного нитросоединения в растворе, равной ~2 %, процесс при комнатной температуре (25–30°С) завершался за 24 ч. Выход ТеНТ превысил 80 %.

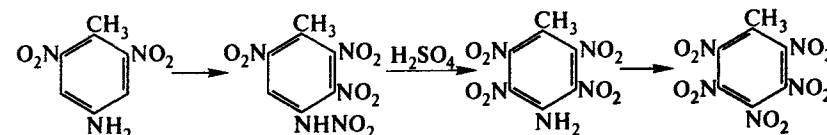
Второй изомер ТеНТ (2,3,5,6-) до настоящего времени не описан.

2,3,4,5,6-ПНТ получен сравнительно недавно — в 1980 г. Сначала его пытались синтезировать из 3,5-диамино-2,4,6-тринитротолуола [454]. Однако окисление последнего было безуспешным, и поэтому были получены ди-(1) и тетраацетильные (2) производные.



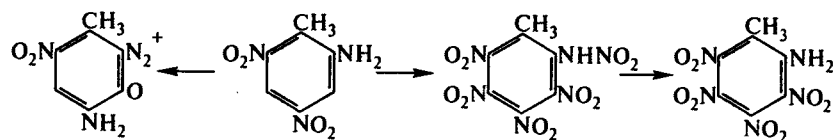
Окисление последних проводили смесями концентрированной перекиси водорода и олеума. При этом из (1) целевой продукт был получен в следовых количествах. При окислении (2) к раствору 1 г продукта в 50 мл 106 % олеума в течение 4,5 ч приливали 4 мл 90 % H_2O_2 и затем выдерживали реакционную массу в течение 18 ч при 25°С. Образовавшееся нитросоединение экстрагировали хлористым метиленом. Выход ПНТ составил 54 %.

Позднее был предложен метод синтеза ПНТ из 4-амино-2,6-динитротолуола [455], который осуществлен в соответствии со схемой:



Первую стадию проводили в смеси уксусной, азотной и серной кислот при 0°С, последующую перегруппировку — в 96 % серной кислоте при комнатной температуре. Если нитрование 4-амино-2,6-динитроанилина проводили смесью 96 % серной и 90 % азотной кислот при 0°С, то получали N,2,3,5,6-пентанитротолуидин, из которого при нагревании с анизолом и 96 % серной кислотой был синтезирован тетранитротолуидин.

Взаимодействие 2-амино-4,6-динитротолуола со смесью уксусной, азотной и серной кислот ведет к динитродиазоткрезолу, с азотной кислотой в среде 80 % серной кислоты — к N,3,4,5,6-пентанитро-*o*-толуидину, из которого был синтезирован 3,4,5,6-тетранитротолуидин



Неожиданные результаты были получены при нитровании 4-амино-2,6-ДНТ в жестких условиях: продукт реакции — пентанитроанилин [456].

Ряд работ посвящен получению $\alpha,2,4,6$ -ТеНТ, т. к. высказывалось предположение о возможности его образования при очистке тротила [457].

Первые сообщения о его получении оказались неточными и Sitzmann с сотрудниками [453] показали, что в среде ТГФ-метанол щелочное нитрование 2,4,6-ТНТ по метильной группе с использованием в качестве нитрующих агентов тетранитрометана и алкилнитратов не происходит. В то же время они получили целевой продукт с высоким выходом при использовании фтортринитрометана. Позже было показано, что, хотя и с более низким выходом, этот изомер получается при щелочном нитровании в смешанном растворителе (ТГФ-ДМСО-метанол). Многочисленные попытки обнаружить его непосредственно в реакционных смесях очистки тротила окончились неудачей, однако хроматографически были зафиксированы продукты, также образующиеся при взаимодействии тетранитрометана с 2,4,6-ТНТ в щелочной среде [356].

$\alpha,2,4$ -ТеНТ получен из бензальдоксима в две стадии. При взаимодействии с 10 эквивалентами NO_2 в эфире при 0°C получен $\alpha,2$ -ДНТ с выходом 42 %, т. пл. $79\text{--}80^\circ\text{C}$. Дальнейшее нитрование $\alpha,2$ -ДНТ концентрированной HNO_3 при минус 20°C (выход 87 %) или серно-азотной смесью (выход 78 %) приводит к чистому ТеНТ (т. пл. $122\text{--}124^\circ\text{C}$) [454].

$\alpha,2,4,6$ -ТеНТ был описан А. И. Титовым в 1951 г. [307], который получил его при нитровании $\alpha,2,4$ -ТНТ олеумно-азотной смесью. Этот же продукт был синтезирован Suzuki с сотрудниками [310] при нитровании $\alpha,2$ -ДНТ концентрированной HNO_3 при 20°C и получен при фотолизе смеси толуола с тетранитрометаном [308].

Литература

1. Горст А. Г. Химия и технология нитросоединений. М.: Оборонгиз, 1940. 449 с.
2. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960. 595 с.
3. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1973. 688 с.
4. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1981. 311 с.
5. Мельникова Л. М. Современное состояние и важнейшие направления прогресса в производстве основных ароматических углеводородов // Химическая промышленность за рубежом. М.: НИИТЭХим, 1988. № 3 (303).
6. Нефтегазовые технологии, 1996. № 2–3. Там же, № 5.
7. БИКИ. 1990, 1 февраля. № 13 (6526).
8. БИКИ, 1990, 28 июля. № 75 (6588).
9. Химический комплекс России, 1998. № 5.
10. Химический комплекс России, 1998. № 3.
11. Черный И. Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. М.: Химия, 1983. 264 с.
12. Прейскурант 05–06. Изменение средних оптовых цен на продукцию нефтехимии, коксохимии и химической продукции цветной металлургии 1981 г.
13. Прейскурант 05–06. Оптовые цены на химическую продукцию нефтехимического, коксохимического производства и цветной металлургии. 1990 г.
14. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Vierte Auflage. B. 5. Berlin: Springer Verlag, 1922. 795 S.; B. 5. Erste Ergänz. 1930. 417 S.; B. 5. Zweites Ergänz. 1943. 761 S.; B. 5. Dritter Teil. Drittes Ergänz. 1964. 1544 S.; B. 5. Zweiter Teil. Viertes Ergänz. 1978. 1325 S.
15. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Third Edition). V. 23, 1983.
16. Общая органическая химия / Под общ. ред. Д. Бартона и У. Д. Ол-лиса. Т. 1. Стереохимия, углеводороды, галогенсодержащие соединения / Под ред. Дж. Ф. Стаддарт; Пер. с англ.; Под ред. Н. К. Кочеткова. М.: Химия, 1981. 736 с. Т. 3. Азотсодержащие соединения / Под ред. И. О. Сазерленда; Пер. с англ.; Под ред. Р. К. Кочеткова и Л. В. Бакинского. М.: Химия, 1982. 736 с.

17. Toluene, the Xylene and their Industrial Derivatives. Chemical Engineering Monographs. 15. Elsevier. Amsterdam—Oxford—N. Y., 1982.
18. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 944 с.
19. Рудаков Е. С., Лобачев В. Л., Игнатенко В. М., Величко Л. И. // Кинетика и катализ. 1986. 27. № 6. С. 1315–1322.
20. Int. Data Ser. Sel. Data Mixtures. Ser. A. 1996. V. 24. № 4. P. 274.
21. Politzer P. // J. Am. Chem. Soc., 1985. V. 107. P. 1174–1177.
22. Bensimon M., Zhao G., Gacuman T. // Spectroscopy (Ottawa), 1989. V. 7. № 1–3. P. 193–200.
23. Bordwell F. G., Algrim D., Vanier N. R. J. Org. Chem., 1977. 42. № 10. P. 1817–1819.
24. Цветков В. Г., Куприянов В. Ф., Весновский Б. П., Александров Ю. А. // Ж. общ. химии, 1981. Т. 51. № 7. С. 1456–1459.
25. Sharma S., Desmukha R. A. S., Singh A. P. // Catal. Lett. 1996. V. 40. № 3–4. P. 257–260.
26. Liu B., Wu J., Zhang D et al. // Huaxue Fanuing Gongcheng Yu Gongye, 1996. V. 12. № 3. P. 308–311 C. A. 1997. V. 126. 9450z.
27. Соколов В. З., Харлампович Г. Д. Производство и использование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1980. 336 с.
28. Olah G. A., Laali K., Farnia M. et al. // J. Org. Chem., 1985. V. 50. № 8. P. 1338–1339.
29. Smith K., Ewart G. M., Randles K. R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1997. № 8. P. 1085–1086.
30. Atherton J. H., Moodie R. B., Noble D. R. et al. // J. Chem. Soc., Perk. Trans. 2, 1997. P. 663–664.
31. Овчинников В. И., Назимок В. Ф., Симонова Т. А. Производство терефталевой кислоты и ее диметилового эфира. М.: Химия, 1982. 232 с.
32. Gunder G., Akpolat O. Ind. Eng. Chem. Res., 1990, 29. № 1. P. 45–48.
33. Назимок В. Ф., Овчинников В. И., Потехин В. М. Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов. М.: Химия, 1987. 240 с.
34. Рудаков Е. С., Лобачев В. А., Гелетий Ю. В., Балавуен Ж. Ж. А. // Ж. орг. химии, 1996. Т. 32. Вып. 4. С. 522–528.
35. Andino J. M., Smith J. N., Flagen R. C. et al. // J. Phys. Chem., 1996. V. 100. P. 10 967–10 980.
36. Потапов А. М., Рафиков С. З., Колесников И. М. // Тез. докл. 4 Всес. науч. конф. «Современное состояние и перспективы развития производства хлорорганических продуктов». Баку, 18–20 июня 1985. Ч. 1. Баку, 1985. С. 158.

37. Справочник современных нефтехимических процессов. Нефтегазовые технологии, 1997. № 6 (ноябрь–декабрь). С. 45.
38. Справочник современных нефтехимических процессов. Нефтегазовые технологии, 1997. № 6, ноябрь–декабрь. С. 46–47.
39. Kato K., Fucase S., Igarashi N., Ishibashi Y. // Aromatikkusu 1996. V. 48. № 9–10. P. 301–306. C. A. 1996. V. 125. 280364w.
40. Международный патент PCT Int. Appl. WO 96 10548 1996 г. (Cl C 07c 15/02).
41. Xie M-S., Yang X., Chen W-H. et al. // J. Nat. Gas. Chem. 1996. V. 5. № 3. P. 210–221.
42. Wang L., Xu Y., Wong S. T. et al. // Appl. Catal. 1997. V. 152. № 2. P. 173–182 C. A. 1997. V. 126. 319232z.
43. Zmierczak W., Xiao X., Shabtay I. // Fuel Process Technol. 1996. V. 47. № 2. P. 177–194 C. A. 1996. V. 125. 171456q, см. также C. A. 1996. V. 125. 121574u.
44. Hydrocarbon Process, 1982, 61. № 11. P. 21, 23.
45. Сидорин В. П. Установка гидродеалкилирования толуола. М.: Химия, 1990. 48 с.
46. Adler N., Sertic-Bionda K. // Erdol und Kohle-Erdgas-Petroch., 1987. V. 40. № 7. S. 305–307.
47. Menard K. P. // Oil and Gas J., 1987. V. 85. № 11. P. 46–47.
48. Kaeding W. W., Chu C., Young L. B. et al. // J. of Catalysis, 1981. V. 67. P. 159–174.
49. Ахмедов В. М., Мамедов С. Э., Алиева Х. М., Ахмедов Э. И. Синтезы и превращения элементоорганических соединений. Баку, 1987. С. 40–42.
50. Граждан М. М., Гегучадзе Г. Р., Головин Г. С. и др. // Нефтехимия, 1987. Т. 27. № 3. С. 391–396.
51. Заявка Японии 61–246139 // РЖХим., 1987. 22Н79П.
52. Серебряников Б. Р., Масагудов Р. М., Правдин В. Г. и др. Новые процессы органического синтеза / Под. ред. Черных С. П. М.: Химия, 1989. 400 с.
53. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. 712 с.
54. Environmental Carcinogens Methods of Analysis and Exposure Measurement. V. 10. Benzene and Alkylated Benzenes. Lyon, 1988.
55. Wallen M., Halm S., Nordowist M. B. // Brit. J. Ind. Med., 1985. V. 42. № 2. P. 111–116. РЖХим., 1985. 15И472.
56. Bakinson M. A., Jones R. D. // Brit. J. Ind. Med., 1985. V. 42. № 3. P. 184–190.

57. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 246 с.
58. Lenchitz C., Velicky R. W., Silvestro G., Schlosberg L. P. // J. Chem. Thermodyn., 1971. V. 3. P. 689–692.
59. Cox P. R., Strachan A. N. // Chem. Eng. Sci., 1972. V. 27. P. 253–261.
60. Cox P. R., Strachan A. N. // Chem. Eng. Sci., 1972. V. 27. № 3. P. 457–463.
61. Kobe K. A., Fortman J. T. // Ind. Eng. Chem., 1961. V. 53. P. 269–274.
62. Левин Э., Штерн И. // Ж. прикл. химии, 1938. Т. 11. С. 426–441.
63. Atlas Spectral Data and Physical Constants Organic Compounds. CRC Press, 1973. P. 964–965.
64. Crombie R. A., Harrison A. G. // Org. mass. spectrom., 1988. V. 23. № 5. P. 327–333.
65. Mock R. S., Grimsrud E. P. // J. Amer. Chem. Soc., 1989. V. 111. P. 2861–2870.
66. Новорусская Н. В. Химия и технология мономеров // Сб. науч. трудов ВНИПНМ. М.: НИИТЭХим, 1984. 92 с.
67. Schofield K. Aromatic Nitration. L.—N. Y.: Cambridge. Univer. press, 1980. 376 p.
68. Химия нитро- и нитрозогрупп. Т. 1 / Под ред. Г. Фойера; Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 532 с.
69. Sheats G. F., Strachan A. N. // Can. J. Chem., 1978. V. 56. № 9. P. 1280–1283.
70. Olah G. A., Lin G. C. // J. Amer. Chem. Soc., 1974. V. 96. P. 2982–2988.
71. Olah G. A., Lin G. C. et al. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1978. V. 75. № 3. P. 1045–1049.
72. Найденов С. В., Гук Ю. И., Голод Е. Л. // Ж. орг. хим., 1982. Т. 18. № 9. С. 1974–1976.
73. Masci B. // J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1982. P. 1262–1263, см. также Tetrahedron, 1989. V. 45. № 9. P. 2719–2730.
74. Рывданский Ю. В., Евтюгин Г. А. и др. // Ж. общ. химии, 1986. С. 2140–2144.
75. Peng X., Lu C. // Nanjing Ligong Daxue Xuebao, 1996. V. 20. № 2. P. 117. С. А. 1996. V. 125. 13714k.
76. Ола Д. А., Орлинков А. В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим., 1998. № 5. С. 953–956.
77. Kim E. K., Lee K. Y., Kochi J. K. // J. Am. Chem. Soc., 1992. V. 114. P. 1756–1770.
78. Рудаков Е. С. и др. // Кинетика и катализ, 1987. Т. 27. № 6. С. 1315–1322.

79. Kameo T., Nishimura S., Manabe O. // Нихон кагаку кайси J. Chem. Soc. Jap. Chem. Ind, 1974. № 1. P. 122–126. РЖХим., 1974. 14Ж238.
80. Патент ФРГ 2619490, 1976.
81. Belson D., Strachan A. N. // J. Chem. Soc., Perk. Tr., II, 1989. № 1, P. 15–19.
82. Giles J., Hanson C., Ismail H. A. M. // Amer. Chem. Soc. Symposium. Ser. 22. Industrial and laboratory nitrations. Washington, 1976. P. 190–209.
83. Cox P. R., Strachan A. N. // Chem. Eng. Sci., 1971. V. 26. P. 1013.
84. Chapman J. W., Cox P. R., Strachan A. N. // Chem. Engng. Sci., 1974. V. 29. P. 1247–1251.
85. Crooks J. E., Chisholm J. M. // Chem. Soc. Farad. Discuss., 1984. V. 77. P. 105–113.
86. Marziano N. C., Sampoli M., Gonizzi M. // Bull. Soc. Chim. Fr., 1988. № 2. P. 401–406.
87. Kobe K. A., Lakemeyer J. L. // Ind. Eng. Chem., 1958. V. 50. № 11. P. 1691–1694.
88. Марковник А. С. // Успехи химии, 1988. Т. 57. № 2. С. 254–280.
89. Kim E. K., Kochi J. K. // J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 1692–1702.
90. Bosch E., Kochi J. K. // J. Org. Chem., 1994. V. 59. № 12. P. 3314–3325.
91. Lehnig M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1996. P. 1943–1948.
92. Патент ФРГ Ger. Offen 2622313, 1976.
93. Berteau L., Kouwenloven H. W., Prins R. // Appl. Catalys., A. 1995. V. 129. № 2. P. 229–250.
94. Cornelis A., Gerstman A., Laszlo P. // Chem. Lett. 1988. P. 1839–1842.
95. Патент Японии JP 01 09, 960 (89 09, 960).
96. Патент США US 4804792, 1989 // РЖХим., 1989. 24Н1155П.
97. Патент США US 4426543 // РЖХим., 1984. 19Н127П.
98. Салахутдинов Н. Ф., Ионе К. Г., Кобзарь Е. А., Малышева Л. В. // Ж. орг. химии, 1993. Т. 29. № 3. С. 546–558.
99. Suzuki H., Yonezawa S., Notoyama N., Mori T. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1996. P. 2385–2389.
100. Malhorta R., Ross D. S. // ACS Symp. Sec., 1996. V. 623 (Nitration). P. 31–42. С. А. 1996. V. 125. 33239n.
101. Titov A. I. // Tetrahedron, 1963. V. 19. P. 557.
102. Olah G. A., Malhorta R., Narang S. C. Nitration. Methods and Mechanisms. VCH. N. Y., Weinheim, Cambridge, 1989. 330 p.
103. Urbanski T., Hackel J. et al. // Przemiśl. Chem. 1959. V. 38. P. 551–554.
104. Knowles J. R., Norman R. O. C., Radda G. K. // J. Chem. Soc. 1960. P. 4885–4896.

105. *Smith K., Musson A., DeBoos G. A.* // Chem. Commun. 1996. № 4. P. 469–470.
106. Патент США US 2867669 // РЖХим., 1961. 6Л73.
107. Синтез органических препаратов. Сб. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. С. 310–312.
108. *Hartshorn M. P., Robinson W. T., Ward T.* // Tetrahedron Letters. 1988. V. 29. № 16. P. 1999–2000.
109. *Eaborn C., Solih Z. S., Walton D. R. M.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972. № 2. P. 172–179.
110. *Kornblum N., Smiley R. A.* et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6269–6270.
111. *Kornblum N., Larson H. O.* et al. // J. Amer. Chem. Soc., 1956. V. 78. P. 1497–1499.
112. *Matasa E.* L'Industrie moderne des Produits Azotes. Paris: Dunod, 1968. 585 p.
113. *Urbanski T.* Chemistry and Technology of Explosives. V. 4. Oxford, N. Y., 1984. 678 p.
114. *Othmer D. F., Jacobs J. J., Levy J. F.* // Ind. Eng. Chem. 1942. № 3. P. 286–291; *Othmer D. F., Kleinhans H. L.* // Ind. Eng. Chem. 1944. № 5. P. 447–451.
115. Патент США US 2739134, 1956.
116. *Albright L. F.* Chem. Eng. 1966. № 10. P. 161–164.
117. *Urbanski T.* Chemistry and Technology of Explosives. V. 1. Warszawa: Pergamon Press, 1964. 635 p.
118. *Mahapatra A., Sharma M. M.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1987. V. 5. № 4. P. 781–788. C. A. 1988. V. 108. 27284f.
119. *Xia Guoshou, Xu Shouchang, Xie Suiyuan* // Zhongguo Huanjin Kexue, 1988. V. 8. № 3. P. 62–66. C. A. 1989. V. 110. 44327f.
120. *Sierka R. A.* // Ozone Sci and Eng., 1984. V. 6. № 4. P. 275–290.
121. Sprengstoffe, Pyrotechnik, 1993. B. 30. № 1. S. 2.
122. *Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К.* Строение органических веществ. М.: Наука, 1982. 511 с.
123. *Hara Y., Matsubara H., Osada H.* // J. Ind. Exp. Soc. Jap., 1977. V. 38, № 6. P. 338–344.
124. Авт. свид. СССР № 1498757 // Бюлл. изобр. 1989. № 29.
125. *Ono M., Nakamura Y., Sato S., Iton I.* // Chemistry Lett., 1988. P. 395–398.
126. *Renaud R. N., Kovachic D., Leitch L. C.* // Can. J. Chem., 1961. V. 39. P. 21–30.
127. *Ogata Y., Trachanovsky W. S.* Oxidation in Organic Chemistry. N. Y.: Academic Press, 1973.

128. Синтез органических препаратов. Сб. 2. М.: ИЛ, 1949. 656 с.
129. *Раевская Л. Н., Пятницкий Ю. И.* // Кинетика и катализ, 1984. № 25. С. 386–390.
130. *Марч Д.* Органическая химия. Т. 4 / Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 468 с.
131. Авт. свидетельство СССР № 1421733 // Бюлл. изобр. 1988. № 33.
132. *Александров В. П., Пугачева С. А., Голубев Г. С.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 645–649.
133. *Бродский М. С., Ялтер Ю. А., Гервиц М. Я., Круглик А. Е.* // Кинетика и катализ, 1979. 20. № 2. С. 341–344.
134. *Bernardi F., Bottoni A.* // Vol. Struct. and Conform. Amsterdam. 1982. P. 65–120. РЖХим., 1984. 1Б1079.
135. *Артаткина Г. А., Гринфельд А. А., Белецкая И. П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984. С. 2284–2288.
136. *Sasson Y., Zappi G. D., Neumann R.* // J. Org. Chem., 1986. V. 51. P. 2880–2883.
137. *Minisci F., Vismara E., Fontana F.* et al. // Chim. Ind. (Milan), 1988. V. 70. № 12. P. 52–55.
138. *Kajigaeshi S., Kakinami T., Mariwaka M.* // Tetrahedron Letters, 1988. V. 29. № 45. P. 5783–5786.
139. *Шатеништейн А. И.* // ДАН СССР, 1950. Т. 70. № 6. С. 1029–1031.
140. *Craig B. B., Atherton S. I.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1988. № 11. P. 1929–1935.
141. Патент Японии 63210289 [88 210289] // С. А. V. 110. 75032.
142. *Bakke J.* // Acta Chim. Scand., 1974. V. 28. P. 134–135.
143. *Hojo M., Takagi Y., Ogata Y.* // J. Amer. Chem. Soc., 1960. V. 82. P. 2459–2462.
144. *Xing W. K., Ogata Y.* // J. Org. Chem., 1983. V. 47. P. 3577–81.
145. *Khan M. S., Hanan A., Majeed A.* // J. Chem. Soc. Pak. 1988. V. 10. № 3. P. 393–395. C. A. 1989. V. 110. 172772.
146. *Сокольский Д. В., Бабенкова Л. В., Попова Н. М.* // ДАН СССР, 1979. Т. 191. № 6. С. 1299–1301.
147. *Ибрашева Р. Х.* Реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, 1979. С. 170–174 // РЖХим., 1980. 13 Б1138.
148. *Sone T., Manabe O.* // J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem., 1980. № 2. P. 245–249. РЖХим., 1980. 14 Б1187.
149. *Coe C. G., Brockington I. W.* // Chemical Industries. V. 35. Catalysis of organic reactions. P. 101–120.
150. Патент Германии DE 19502700, 1996 // С. А. 1996. V. 125. 195172k.

151. *Xiao H., Fan J.* // Fenxi Huahue. 1988. V. 16. № 2. P. 133–137. C. A. 1989. V. 110. 181480q.
152. *Vizi-Orosz A., Marko L.* // Transition Met. Chem., 1988. 13. № 3. P. 221–223. C. A. 1989. V. 110. 172773.
153. *Harashima T., Manabe O.* // Нихон кагаку кайси J. Chem. Soc. Jap. Chem. Ind., 1975. № 5. P. 1223–1227.
154. *Liou K. F., Cheng C. H.* // J. Org. Chem., 1982. V. 47. P. 3018–3021.
155. *Ohe K., Takahashi H., Uemura S., Sugita N.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1988. № 9. P. 591–592.
156. Патент США US 4198350.
157. *Kornblum N., Weaver W. M.* // J. Amer. Chem. Soc., 1958. V. 80. P. 4333–4337.
158. *Dutia P. D.* Nitro Toluenes. // Colourage, 1989, July 16–31. P. 34–36.
159. *Степанов Б. И.* Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 592 с.
160. *Беркман Б. Е.* Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов. М.: Химия, 1964. 344 с.
161. Патент США US 3840591.
162. *Эфрос Л. С., Горелик М. В.* Химия и технология промежуточных продуктов. Л.: Химия, 1980. 544 с.
163. Патент Германии DE 3805513 // C. A. 1989. V. 110. 40501.
164. *Barton J. W., Bugaenko M., Moyle B., Ratcliffe N. M.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1988. V. 7. P. 488–489.
165. *Викторов-Набоков О. В., Коваленко Л. Г., Малеванная З. А. и др.* // Физиологически активные вещества, 1980. № 12. С. 16–18.
166. *Ayyangar N. R., Lahoti R. J., Srinivasan K. V.* // Colourage, 1984, september 6. P. 15–24.
167. Патент СССР 220743 // C. A. 1986. V. 104. P224683.
168. Патент Польши 145359.
169. Патент Японии 63225630 // C. A. 1989. 111, P24135j.
170. *De Beule P.* La Fabrication du Trinitrotoluene. // Public. du Centre de Rech. Sci. et Techn. pour L'Industrie des Produits, Explosifs, 1948.
171. *Gass R. C., Spedding H., Springal H. D.* // J. Chem. Soc., 1957. P. 3455–3460.
172. *Andreen J. H., VcCrone W. C.* // Anal. Chem., 1954. V. 26. № 12. P. 1997.
173. *Finch A., Pauke J.* // Thermochimica Acta, 1990. V. 164. P. 55–63.
174. *Meyer K.* Explosivstoffe. Weinheim: Verlag Chemie, 1985. 426 s.
175. *Максимов Ю. Я.* // Ж. физ. химии, 1968. Т. 15. № 11. С. 2921–2925.
176. *Исаев П. П., Исаева Г. А.* // Ж. физ. химии, 1988. № 2. С. 538–541.

177. *Smejkal F., Popl M et al.* // J. Chromatogr., 1980. V. 197. P. 147–153.
178. *Kayser E. G.* // J. Energ. Mater., 1983. V. 1. № 3. P. 251–273.
179. *Harris G. F. P.* Amer. Chem. Soc. Symposium. Ser. 22. Industrial and laboratory nitrations. Washington, 1976. P. 313–319.
180. *Olah G. A., Lin H. C.* // J. Amer. Chem. Soc., 1974. V. 96. № 2. P. 549–553.
181. *Coon C. L., Blucher W. C., Hill M. E.* // J. Org. Chem., 1973. V. 38. № 25. P. 4243–4248.
182. Патент ФРГ 2249373, 1974.
183. Патент США US 3981933, 1976.
184. *Bonner T. G., James M. E., Lowen A. N. et al.* // Nature, 1949. V. 163. P. 955.
185. *McKinley C., White R. R.* // Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 1944. V. 40. P. 143–175.
186. *Gigaute B., Prazeres A. O., Marcelo-Curto M. J. et al.* // J. Org Chem. 1995. V. 60. P. 3445–3447.
187. Патент Германии DE 4036758 A1, 1992.
188. Патент Польши PI 167926, 1995 // C. A. 1996. V. 125. 33305.
189. Заявка Японии 55–133333, № 54–41237, 1980 // РЖХим., 1982. 6Н165П.
190. Заявка Японии 55–133334, 1979 // РЖХим., 1982. 3Н128П.
191. *Gilbert E. E., Leccacorvi J. R.* // Propell. and Explos., 1976. V. 1. P. 89–90.
192. *Molard L.* // Mem. poudres, 1958. V. 50. P. 13.
193. *Shin D. H., Han B. H., Cho S. Y.* // Taehan Hwahakhoe Chi. 1986 V. 30. № 1. P. 105–108. C. A. 1986. V. 105. 190562s.
194. *Збарский В. Л., Сонис М. А., Орлова Е. Ю.* // Ж. прикл. химии, 1971. Т. 44. С. 2578–2579.
195. *Лейтман Я. И., Федорова Н. Я.* // Ж. прикл. химии, 1974. Т. 47. № 3. С. 696–697.
196. *Brzezicki A., Krzyzanowska H.* // Przemysl chemiczny, 1982. V. 61. № 9. P. 314–316.
197. Патент Польши 126089 // C. A. 1986. V. 104. 226673.
198. Патент Германии DE 4238390 A1, 1994.
199. Патент Германии DE 4309140 A1, 1994.
200. Патент Германии DE 4428459 A1, 1996.
201. Патент Германии DE 4428461 A1, 1996.
202. Патент Германии DE 4428462 A1, 1996.
203. Патент Германии DE 19521614 A1, 1996.
204. Международный патент PCT Int. Ipl. Wo 8912620.

205. Европейский патент 169441.
206. Патент США US 4597875.
207. Патент США US 2976320, 1961.
208. Патент США US 4224249, 1980.
209. Заявка Японии 56-142245 // РЖХим., 1982. 20 Н108П.
210. Qureshi P. M., Singh S., Bahadur M. A. // J. Solid State Chem., 1989. V. 81. № 2. P. 230-239. С. А. 1990. V. 112. 97958.
211. Arotsky J., Darby A., Hamilton I. B. A. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973. P. 595-597.
212. Pail S. d., Nair P. M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1988. P. 637-640.
213. Cole L. L., Williams I. R. Report. // С. А. 1989. V. 111. 7488j.
214. Sato R., Hoshi Y., Sasaki M. // Chem. Express, 1988. V. 3. № 6. P. 355-358.
215. Цибуна Н. А., Пономаренко А. А. // Ж. орг. химии, 1973. Т. 9. № 4. С. 762-764.
216. Патент Японии 63210289 [88 210 289] // С. А. 1989. V. 110. 75032.
217. Патент Японии 60200993 // С. А. 1986. V. 104. 158153.
218. Долматов В. Ю., Зубарев П. С., Лебедев Б. А. и др. // Ж. прикл. химии, 1988. № 5. С. 589-591; Збарский В. Л., Юдин Н. В. // Хим. пром. 1997. № 10. С. 668-702.
219. Химия синтетических красителей: В 6 т. / Пер. с англ. Венкатараман К., Колин Г., Цандер М. и др. Т. 3. Л.: Химия. 1974. 448 с.
220. Патент США US 4506078 // РЖХим., 1986. 5Н155П.
221. Тацитов В. И., Попов Л. К., Гостикин В. П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1989. С. 37-42.
222. Тацитов В. И., Попов Л. К., Гостикин В. П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1989. С. 43-47.
223. Janssen H. J., Kruithof A. J., Steghuis G. J., Westerterp K. R. // Ind. Eng. Chem. Res., 1990, 29. P. 754-766.
224. Патент США US 3935264, 1976.
225. Mukkanti K., Rao Y. V. S. // Tetrahedron Letters, V. 30. № 2. P. 251-252.
226. Патент Германии DE 19531149 A1, 1997.
227. Манов-Ювенский В. И., Нефедов Б. К., Редошкин Б. А., Беляева Г. П. // Деп. рукопись. ОНИИТЭхим. г. Черкассы № 24-хп 06.01.1986. РЖХим., 1986. 10Н176. Манов-Ювенский В. И., Редошкин Б. А., Беляева Г. П., Нефедов Б. К., // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 614-617.
228. Cfn K. Cole T., Slegeir W., Pettit R. // J. Amer. Chem. Soc., 1978. V. 100. № 12. P. 3969-3971.
229. Вегера Я. С., Кондриков Б. Н., Райкова В. М. // Ж. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 9. С. 2097-2102.

230. European Chemical News, 13-19. 10. 1997.
231. Горбатенко В. И., Журавлев Е. З., Самарай Л. И. Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил- и арилизоцианатов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1987. 446 с.
232. Патент Германии Ger. Off. DE 3734344.
233. Патент ФРГ 948784 // РЖХим., 1957. № 12. 42387.
234. Патент ФРГ 1044099 // РЖХим., 1961. 14Л167.
235. Патент Англии 852144 // С. А. 1961. V. 55. 19861q.
236. Патент Англии 907154 // С. А. 1963. V. 58. 7866с.
237. Патент США US 2894036.
238. Патент Японии JP 60172947 [85 172 947] // С. А. 1986. V. 104. 68570g.
239. Патент США US 5563296, 1996. Патент Германии DE 4323687 1995.
240. Патент США US 4287365, 1981.
241. Патент США US 4792626, 1988.
242. Патент США US 4185036, 1980 (Cl 564-423).
243. Патент США US 3328465, 1967.
244. Патент США US 3472897, 1969.
245. Патент США US 4400538, 1983 // РЖХим., 1984. 8 Н180П.
246. Патент США US 3761521.
247. Патент Германии DE 19528781 A1, 1997.
248. Патент США US 3316285, 1967.
249. Kazmierowicz V., Majkowski M., Rejewski P., Wilusz T. // Przemysl chemiczny, 1982. V. 61. № 8. P. 269-273.
250. Патент ПНР 144229, 1988 // С. А. 1990. V. 112. 37364z.
251. Мельникова Л. М. // Химическая промышленность за рубежом. М.: НИИТЭХим., 1989. № 4. С. 34-42.
252. Cottam H. B., Robins R. // J. Heterocycl. Chem., 1988. 25, № 2. P. 361-366.
253. Kruse L. I. // J. Heterocycles. Chem., 1981. 16, № 7. P. 1119-1124.
254. Sivasamy K. // J. Power Sources, 1989. V. 25. № 4. P. 295-303. С. А. 1989. V. 111. 42831n.
255. Dinitrotoluenes (DNT) // United States Dept of Health and Human Services DHEW (NIOSH) Publ (US), 1985. № 85-109. С. А. 1985. V. 103. 117516j.
256. Wjllen B. H., Hall M. G., Graig R., Steel G. T. // Int. Arch. Occup. Environ. Health, 1985. V. 55. № 4. 319-330. С. А. 1985. V. 103. 73638.
257. Hashimoto A., Sakisuko T., Akiyama T. // Water Res., 1982. V. 16. № 6. P. 891-897.
258. Патент США US 4262148, 1981 // РЖХим., 1982. 1Н204П.

259. Carper W. R., Davis L. P., Extine M., W. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 459–462.
260. Головина Н. И., Тутков А. Н., Раевский А. В., Атовмян Л. О. // Хим. физ. 1991. Т. 10. № 5. С. 664–671.
261. Gallagher H. G., Sherwood J. N. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V. 92. № 12. P. 2107–2116.
262. Dennis W. H., Rosenblatt D. H., Blucher W. G., Coon C. L. // J. Chem. Eng. Data, 1975. V. 20. № 2. P. 202–203.
263. Шотт-Львова Е. А., Сыркин Я. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1956. С. 127.
264. Edwards G. // Trans. Faraday Soc., 1950. V. 46. P. 423–426.
265. Chen E. C. M., Wentworth W. E. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 3183–3191.
266. Kirkbride B. J., Wyatt P. A. H. // J. Chem. Soc., 1958. P. 2100–2103.
267. Haas W. R. Amer. Chem. Soc. Symposium. Ser. 22. Industrial and laboratory nitrations. Washington, 1976. P. 272–289.
268. Хорошев С. М., Кондриков Б. Н., Козак Г. Д., Панова Е. В. // Взрывчатые материалы и пиротехника. Научно-технический сб. 1992. Вып. 3 (218). С. 14–20.
269. Gehring D. G., Reddy G. S. // Anal. Chem. 1968. V. 40. P. 792.
270. Conduit C. P. // J. Chem. Soc., 1959. P. 3273–3277.
271. McCord B. R., Whitehurst F. W. // J. Forensic Sci., 1992. V. 37. № 6. P. 1574–1584.
272. Major M. A., Checkai R. T. et al. // Int. J. Environ Anal. Chem., 1992. V. 48. № 3–4. P. 217–227.
273. Den T. G., Ho C. H., Chang T. C. // J. Hygh Chromatography. Chromatogr. Commun., 1986. V. 9. № 7. P. 409–410.
274. Griest W. H., Guxman C., Dekker N. // J. Chromatogr. 1989. V. 467. № 2. P. 423–429. РЖХим., 1989. 22Б2653.
275. Douse J. M. F. // J. Chromatogr. 1988. V. 445. № 1. P. 244–250. РЖХим., 1988. 24499.
276. Yinon J. // Int. J. Mass. Spectrom. Ion. 1983. V. 48. P. 253–256.
277. Barth P., Hermann H., Zierath J., Meissner J. // Int. Jahrestag. Fraunhofer Inst. Treib-Explosivstoff, 1983. P. 605–622. С. А. 1984. V. 101. 93790z.
278. Tian Linxiang, Fu Ruonong // Acta armamentaru. «Бунгун сюэбао», 1984. № 1. P. 43–49. РЖХим., 1984. 14209.
279. Lafieur A. L., Mills K. M. // Anal. Chem., 1981. V. 53. № 8. P. 52–58.
280. Fu Ruonong, Tean Linxiung // Бингун сюэбао, Acta armamentarii, 1988. № 1. P. 52–58. РЖХим., 1988. 17Н216.

281. McCormick N. G., Fecherly F. E., Lewinson H. S. // Appl. Environ. Microbiol., 1976. V. 31. P. 948.
282. Pereira W. E., Short D. L. et al. // Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1979. P. 554.
283. Jenkins T. F., Walsh M. E. et al. / J. Assoc. of Anal. Chem. 1989. V. 72. P. 890.
284. Yinon J., Hwang D. G. // Biomed. Chromatogr. 1986. V. 1. P. 123.
285. Орлова Е. Ю., Шутков Г. М., Жилин В. Ф., Збарский В. Л. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М.: МХТИ, 1969. 242 с.
286. Shanine S., El-Medany S. // J. Appl. Chem. Biotechnol. 1978. V. 28. P. 834–836.
287. Chandler C. D., Bolleter W. T. // J. Chromatogr., 1975. 108. № 2. P. 315–319.
288. Karasek F. W., Denney D. W. // J. Chromatogr., 1974. V. 93. № 1. P. 141–147.
289. Douse J. M. F. // J. Chromatogr. 1983. V. 256. № 2. P. 359–362.
290. Garafolo F., Marzjali F., Migliozi V. et al. // Rapid Comm. Mass-spectr., 1996. V. 10. № 11. P. 1321–1326. С. А. 1996. V. 125. 214776b.
291. Kleibommer W., Cammann K., Robert J., Mussenbrock E. // J. Chromatogr. 1993. V. 638. № 2. P. 349.
292. Бельный В. Г., Белов Ю. В., Касалайнен Г. Е. // Ж. анал. химии, 1996. Т. 51. № 8. С. 817–834.
293. Jin H., Lin Y., Gu R. // Beijing Ligong Daxue Xuebao. 1996. V. 16. № 2. P. 165–169. С. А. 1996. V. 125. 328168q.
294. Oehrle S. A. // J. Chromatogr. 1996. V. 745. № 1–2. P. 233–237. С. А. 1996. V. 125. 225952m.
295. Wujcik C. E., Seiber J. N. // J. Environ Health. Part 1. Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard Subst Control. 1996. A31. № 6. P. 1361–1377. С. А. 1996. V. 125. 94690r.
296. Jenkins T. F., Leggett D. C., Bauer C. F. et al. / Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectros. New Orleans, La, 25 Febr. – 1 March, 1985, s. l., s. a. № 1071.
297. Bauer C. F., Grand C. L., Jenkins T. F. / Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectros. New Orleans, La, 25 Febr. – 1 March, 1985, s. l., s. a. № 1072.
298. Hall M. E., Coon C. L., Blucher W. G. Amer. Chem. Soc. Symposium. Ser. 22. Industrial and laboratory nitrations. Washington, 1976. P. 253–271.
299. Ross D. S., Kirshen N. A. Amer. Chem. Soc. Symposium. Ser. 22. Industrial and laboratory nitrations. Washington, 1976. P. 114–131.

300. *Holahan F. S., Castorina T. C., Autera J. R., Helf S. J.* // J. Amer. Chem. Soc., 1962. V. 84. P. 756–759.
301. *Yu Qi Zhao* // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1982. 21. P. 356–359.
302. *Olah G. A., Narang S. C., Olah J. A., Lammetsma K.* // Proc. Natl. Acad. Sci., 1982. V. 79. P. 4487–4494.
303. *Hanson C., Kachazchi T., Pratt M. W. T.* Amer. Chem. Soc. Symposium. Ser. 22. Industrial and laboratory nitrations. Washington, 1976. P. 132–155.
304. *Buncel E., Venkatachalam T. K., Menon B. C.* // J. Org. Chem., 1989. V. 49. P. 413–417.
305. *Ross D. S., Schmidt P. J., Malhorta R.* Report. // C. A. 1984. V. 100. 155980b.
306. *Pagoria P. F., Mitchell A. R., Schmidt R. F.* et al. // ACS Symp. Ser., 1996. № 623 (Nitration) P. 151–164.
307. *Тумов А. И., Смирнов В. В.* // Докл. АН СССР, 1952. Т. 83, № 2. С. 243–246.
308. *Ebersson L., Calvert J. L., Hartsham M. P., Robinson W. T.* // Acta Chem. Scand. 1994. V. 48 № 4. P. 344–355. C. A. 1994. V. 121. 121511t.
309. *Петросян В. А., Ниязымбетов М. Е.* // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1988. № 2. С. 368–374.
310. *Suzuki H., Takaoka H., Yamamoto H.* et al. // Bull. Chem Soc. Jpn. 1988. V. 61. P. 2927–2931.
311. *М. А. Сусоров, Ю. П. Широков.* Химия и технология тротила. Л., 1934. 136 с.
312. Encyclopedia of Explosives and Related Items. Picatinny Arsenal Dover, New Jersey. V. 7. 1975.
313. *Prime H. C.* // Chem. Eng. 1964. V. 71. P. 126.
314. Патент США US 3024000, 1965.
315. *Chandler C. D., Bolleter W. T.* // J. Chromatogr., 1975. V. 108. P. 365–369.
316. *Joshi S. A., Patwardan W. D.* // Current Sci., 1953. V. 22. P. 239.
317. *Dunstan J., Adolph H. G., Kamlet M. J.* Nitro Compounds. Proceedings of International Symposium. Warsaw, 1963. P. 431–440.
318. *George M. V., Scaiano J. C.* // J. Physical Chem., 1980. V. 84. P. 492–495.
319. *Ziolko M., Krasiejko T., Debowski A.* // Polish J. Appl. Chem., 1981. V. 25. P. 359.
320. New Continuous Aromatic-Nitration Process // Quarry mine, 1979. V. 18, № 3. P. 10.
321. Патент ГДР 209435, 1984.
322. *Gehring D. G.* // Anal. Chem., 1970. V. 42. P. 898–902.
323. Патент Польши Pol PL 167323, 1995 // C. A. 1998. V. 125. 167330u.

324. *Herman H.* // Int. Jahrestag-Fraunhofer Inst. Treib-Explosivst., 1981. S. 553–572. C. A. 1983. V. 97. 112013.
325. Патент США US 3956409.
326. Патент США US 4003953.
327. *Gilbert E. E.* // Propell., Explos., Pyrotechnics, 1982. V. 7. S. 150–154.
328. *Wetterholm A.* // Kemisk Tidskrift, 1983. № 1. P. 29–39.
329. *Spalding M. A., Albright L. F.* // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1985. V. 24. P. 1010–1014.
330. Патент США US 4258224.
331. ГОСТ 4117–78. Тротил для промышленных взрывчатых веществ. М.: Госстандарт СССР.
332. *Максимов Ю. Я.* // Ж. физ. химии, 1972. Т. 46. № 7. С. 1726–1731.
333. *Сопранович В. Ф., Максимов Ю. Я., Маркелова М. Е.* // Труды МХТИ, 1973. Вып. 75. С. 147–150.
334. *Максимов Ю. Я., Козыт Э. Н.* // Ж. физ. химии., 1978. Т. 52. № 6. С. 1400–1404.
335. *Дубихин В. В., Матвеев В. Г., Назин Г. М.* // Изв. РАН. Сер. хим., 1995, № 2. С. 266–271.
336. *Ovens F. J.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1983. V. 101. P. 235–245.
337. *Issa R. M., Shoukry A. F.* et al. // Egypt. J. Chem., 1981. V. 24. № 1–3. P. 39–46. РЖХим., 1983. 14Б1419.
338. *Мирошниченко Е. А., Корчатова Л. И., Лебедев Ю. А.* и др. // 5-я Все-союзная конференция по термодинамике органических соединений. Куйбышев, 1985. С. 73.
339. *Демченко М. Д., Юмашев Н. В., Лебедев Ю. А.* // 12 Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. № 3. М., 1981. С. 124. РЖХим., 1982. 2Б1888.
340. *Azam K. A.* // J. Bangladesh Acad. Sci., 1987. V. 11. № 2. P. 239–241. C. A. 1988. V. 109. 23086r.
341. *Cox J. P. L., Crampton M. B., Wight P.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1988. P. 25–29.
342. *Norris A. R.* // Can. J. Chem., 1967. V. 45. P. 175–180.
343. *Drooke D. N., Crampton M. R.* // J. Chem. Soc. Perk. Trans. II, 1980. P. 1850–1853.
344. *Gillespi R. J.* // J. Chem. Soc., 1950., P. 2542–2551.
345. *Gillespi R. J., Solomon C.* // J. Chem. Soc., 1957. P. 1796–1803.
346. *Farrell P. G., Terrier F., Schaal R.* // Tetrahedron Letters, 1985. 26, № 20. P. 2435–2438.

347. *Buncel E., Russell K. E., Wood J.* // J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1968. P. 252–253.
348. *Sugimoto N., Sasaki M., Osugi J.* // J. Chem. Soc. Perk. Trans. II, 1984. P. 655–659.
349. *Gilbert E. E.* // J. Energ. Mater., 1984. 2, № 3. P. 215–228.
350. *Барба Н.А., Неделко М.С.* // Ж. орг. химии, 1983. 19, № 10. С. 2220–2221.
351. *Bjork C. F., Gey W. A., Robson I. H., Van Dolan R. W.* // J. Am. Chem. Soc., 1953. 75. P. 1988–1989.
352. *Urbanski T., Vasudeva S. K.* // J. Sci. Ind. Res., 1978. V. 37. May. P. 250–255.
353. *Shipp K. J.* // J. Org. Chem., 1964. V. 29. № 9. P. 2620–2623.
354. *Shipp K. G., Kaplan L. A.* // J. Org. Chem., 1966. 31. P. 857–861.
355. *Shipp K. C., Kaplan L. A., Sitzmann M. E.* // J. Org. Chem., 1972. 37, № 12. P. 1966–1970.
356. *Збарский В.Л., Силин А.Р.* // Тез. докл. Всесоюзной конференции «Ароматическое нуклеофильное замещение». СО АН СССР. Новосибирск. 1982 г.
357. Патент ПНР 110196 // РЖХим., 1982. 20Н109П.
358. *Zbarsky V. L.* 27th International Annual Conference of ICT, 1996. P. 109/1–7. C. A. 1996. V. 125. 172521m.
359. *Збарский В.Л., Жилин В.Ф., Шутлов Г.М. и др.* // Ж. орг. химии, 1968. Т. 4. С. 1970–1973.
360. *Coburn M. D.* // J. Heterozycl. Chem., 1970. V. 7. № 3. P. 707–709.
361. *Urbanski J., Wrobel L.* // Pol. J. Chem., 1983. V. 57. № 7–9. P. 829–837.
362. *Збарский В.Л., Юдин Н.В., Деревницкая А.Г.* // Ж. орг. химии, 1997. Т. 33. Вып. 7. С. 1064–1067.
363. *Sitzmann M. E., Dacons J. C.* // J. Org. Chem., 1973. V. 38. № 26. P. 4363–4365.
364. *Збарский В.Л., Юдин Н.В., Деревницкая А.Г., Ивченко А.Н.* // Ж. орг. химии, 1995. В. 8. С. 1182–1183.
365. *Chen B., Feng Z., Liu Z. et al.* // Huaxue Xuebao, 1990. V. 11. № 3. P. 305–306. C. A. 1990. V. 113. 191118.
366. *Adolph H. G., Dacons J. C., Kamlet M. J.* // Tetrahedron, 1963. V. 19. P. 801–807.
367. *Dacons J. C., Adolph H. G., Kamlet M. J.* // Tetrahedron, 1963. V. 19. P. 791–799.
368. *Gill J. E., MacGillivray R., Munro J.* // J. Chem. Soc., 1949. P. 1753–1757.
369. Патент Франции 1289647; Патент ФРГ 2214056; патент ФРГ 3218665.

370. *Van Gelder K. B., Damhof J. K., Kroijenga P. J. et al.* // Chem. Eng. Sci., 1990. V. 45. № 10.
371. *Barrows S. E., Cramer C. J., Trular D. G. et al.* // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. № 10. P. 3028–3038.
372. *Тартаковский В.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д. и др.* // Конверсия, 1994. Вып. 11. С. 7–8.
373. *Солкан В.Н., Шевелев С.А.* // Изв. РАН. Сер. хим., 1993. № 11. С. 1892; *Королев М.А., Дутов М.Д., Шевелев С.А.* Там же, 1999. № 9. С. 1842–1824.
374. *Okamoto Y., Attarwala S. T.* // J. Org. Chem., 1979. V. 44. № 18. P. 3269–3271.
375. *Nielsen A. T., Henry R. A., Norris W. P. et al.* // J. Org. Chem., 1979. V. 44. № 14. P. 2499–2504.
376. *Wilson W. S.* // J. Cryst. Growth., 1985. V. 71. № 1. P. 23–32.
377. Патент США US 4325759.
378. Патент США US 4012251; Патент США US 4284442; Патент ФРГ 2105125.
379. *Parry M. A.* // Int. Jahrestag. Fraunhofer Inst. Treib-Explosivst., 1981. S. 527–540. C. A. 1982. V. 97. 112011p.
380. *Morrow S.* // Microscope 1988. V. 36. № 2. P. 105–113.
381. *Алексеев Ю.* // Зарубежное военное обозрение, 1990. № 10. С. 42–45.
382. *Hamilla M., Nieminen I et al.* // Propell., Explosiv., Pirotechnics. 1986. V. 11. P. 91–95.
383. *Eadie I., Wilson W. S.* // Rep. Austr. Mater. Res. Lab., 1975. P. 637. C. A. 1978. V. 89. 113422.
384. *Смирнов Л.А., Тиньков О.В.* Конверсия. Ч.5. Конверсионные промышленные взрывчатые вещества. М.: МГУИЭ, 1998. 196 с.
385. Conversion Concepts for Chemical Application and Disposal Technologies of Energetic Systems // Nato Advanced Research Workshop, May 17–19th 1995, Moscow, Russia.
386. *Teipel U.* // Propell., Explosiv., Pyrotechnics. 1992. B. 17. № 4. S. 214–217.
387. *Hermann H.* // Int. Jahrestag-Fraunhofer Inst. Treib. Explosivst., 1987. S. 50/1–50/14.
388. *Hirth T., Eisenreich N., Krause H., Bunte G.* // Int. Annu. Conf. ICT, 1992. 23rd 47.1–47.11. C. A. 1993. V. 118. 109015q.
389. *Upadhye R. S., Brummond W. A., Pruneda C. O.* // Int. Annu. Conf. ICT, 1992. 23rd P. 10/1–8. C. A. 1993. V. 118. 109008.
390. *Luebben M., Scholles H., Reichelt K., Kluger K. H.* // Int. Annu. Conf. ICT, 1992. 23rd 8.1–8.9. C. A. 1993. V. 118. 109007p.
391. Патент ФРГ 1195327.

392. Gessel U., Zollner H. // 27th International Annual Conference of ICT, 1996, Karlsruhe, FRG. P. 34/1-7.
393. Патент Венгрии Т9639, 1975.
394. Патент США US 3505413.
395. Golding P., Hayes G. F. // Propell., Explosiv., Pyrotechnics., 1983. V. 8. P. 35-39.
396. Gallo A. E., Tench N. // J. Hazard. Mater., 1984. V. 9. P. 5-11.
397. Golding P., Hayes G. F. // Propellants and Explosives 1979. V. 4. № 6. P. 115-120.
398. Zhang Guo Shun, Tang Ming Jun. // J. Hazard. Mater., 1993. V. 34. № 2. P. 225-233.
399. Кондриков Б. Н., Козак Г. Д., Райкова В. М. и др. // Хим. пром., 1990. № 5. С. 26-28.
400. Raikova V. M., Kondrikov B. N. // 27 Inter. Annu. Conf. ICT, 1996, P. 105/1-14.
401. Райкова В. М., Кондриков Б. Н., Вегера Я. С. // Ж. прикл. химии, 1993. Вып. 2. С. 376-381.
402. Кондриков Б. Н., Райкова В. М., Вегера Я. С. // Взрывчатые материалы и пиротехника. Научно-технический сборник, 1992. Вып. 3 (218). С. 10-14.
403. Гомезо В. Н., Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Хорошев С. М. // Взрывчатые материалы и пиротехника. Научно-технический сборник, 1992. Вып. 3 (218). С. 3-9.
404. Козак Г. Д., Хорошев С. А., Кондриков Б. Н., Анников В. Э. // Взрывчатые вещества и пиротехника. Научно-технический сборник, 1992. № 3 (218). С. 20-27.
405. Вредные вещества в промышленности. Справочник. Изд. 7-е, пер. и доп.: В 3 т. Т. 2. Органические вещества. Под. ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1976. 624 с.
406. Gombosi K., Medguasray A. // Munkavedelem, 1982. V. 28. № 7-9. P. 23-25.
407. Sabbioni G., Wei I., Liu Y.-Y. // J. Chromatogr. B. Biomed. Appl. 1996. V. 682. № 2. P. 243-248.
408. Грибова И. А., Габулгалимова Р. А., Дымова Е. Г., Попова Т. Б. // Гигиена труда и проф. заболеваний, 1983. Т. 46. № 11. С. 24-28.
409. Levine B. S., Fured E. M., Gordon D. E. // Toxicology, 1984. 32.
410. Whong W., Edwards G. S. // Mutag. Res., 1984. V. 136. № 3. P. 209-215.
411. Kaplan D. L., Kaplan A. M. // Bull. Environ. Cont. and Toxicol., 1982. V. 28. № 1. P. 28, 33-38. РЖХим., 1982. 19И308.
412. Yinon J. // Org. Mass. Spectrom., 1988. V. 23. № 4. P. 274-277.

413. Patterson D., Braun D., Dakert Y. et al. // Environmental Protection Technology Series, 1976. Перевод ГПНТБ. 85/7031.
414. Gilbert E. E. // Propellants and Explosives, 1977. B. 2. P. 118-120.
415. Jenkins T. F. et al. // Anal. Chem. 1986. V. 58. № 1. P. 170, 173.
416. Bauer C. F. et al. // Anal. Chem., 1986. V. 58. № 1. P. 176-182. РЖХим., 1986. 10 Г375 и 10 Г376.
417. Bearman I. C., Castling R. L., Shelton R. L. // Rowtech. 83; Part Technol. Exhib. and Conf. Birmingham. 8-11 March, 1983. Rigby. 1983. P. 274-283. РЖХим., 1984. 11И448.
418. Збарский В. Л., Поликарпов Ю. Н., Орлова Е. Ю. и др. // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1975. Вып. 86. С. 32-36.
419. Hao O. et al. // Water Environ. Res., 1993. V. 65. № 3. P. 213-220. С. А. 1994. V. 120. 115784x.
420. Zhao Z., Wang J., Tang G. // Huanjing Huaxue, 1985. V. 4. № 3. P. 40.
421. Збарский В. Л., Жилин В. Ф. и др. // Ж. орг. химии, 1971. Т. 7. С. 310-314.
422. ANON, Chem. and Eng. News., 1980. V. 58. March 17. P. 28.
423. Патент США US 4496520.
424. Mini-module carbon system treats «pink water» effluent exceeding 100 ppm TNT. Chem. Process (USA), 1983. V. 46. № 11. P. 24.
425. Mueller U., Krueger M., Baldauf G. // GWF Gas-Wasserfach, 1996. V. 137. № 3. S. 147-153.
426. Cao S., Xie D., Long H. // Huanjing Bajhu (Beijing), 1985. № 2. P. 19.
427. Kunin R. // Pure and Appl. Chem. 1976. V. 46. № 2-4. P. 205.
428. Lewis T. A., Ederer M. M., Cramford R. L. et al. // J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 1998. V. 18. № 2-3. P. 89-96.
429. Наумова Р. П. Микробный метаболизм не природных соединений. Казань: Изд. Каз. ун-та, 1985. 240 с.
430. Feller K. A. // Inter Annual Conf ICT 1992. 23rd. P. 33/1-11. С. А. 1993. V. 118. 108859f.
431. Wong K., Smith L. L., Carrazza J. // J. Hazard. Mat., 1982. V. 5. P. 277-296.
432. Bringmann G., Kuehn R. // Gesundheits-Ingenieur, 1971. B. 92. № 9. S. 273.
433. Boopathy R., Kulpa C. F. // Curr. Microbiol. 1992. V. 25. № 4. P. 235-241.
434. Feijoo C. G. // R. Acad. Galega Cienc. 1995. V. 14. P. 177-208. С. А. 1996. V. 125. 203527z.
435. Freedman D. L., Shanley R. S., Scholze R. J. // J. Hazard Mat. 1996. V. 49. № 1. P. 1-14.

436. *Boopathy R. et al.* // Water Environ Res, 1993. V. 65. № 3. P. 271–275. C. A. 1994. V. 120. 115923.
437. *Dahn A., Teller M.* // Inter. Annu Conf. ICT 1992. 23rd. P. 6/1–18.
438. *Burrows W. D.* Industrial Liquid Waste Treatment Facility. Report. // C. A. 1984. V. 101. 97063n.
439. *Назаренко Е. С., Ливке В. А., Рябуха Т. И.* // Хим. пром. 1991. № 3. С. 18–20; *Roth M., Murphy J. M.* Report. // C. A. 1980. V. 93. 79002.
440. *Kuo Ching Jey, Sierka R. A.* // Proc. Ind. Waste Conf. 1983. 38th. P. 377–385.
441. *Okamoto Y., Chou E. J., Crose M.* // Propell., Explosiv., Pyrotechnics., 1982. V. 7. S. 18–21.
442. *Haas R., Stork G.* // Anal. Chem. 1989. B. 335. S. 832–846.
443. *Kaplan D. L., Kaplan A. M.* Report. // C. A. 1984. V. 101. 11068j.
444. *Low E., Kaninski L., Meumeier W. et al.* // Forum Stadte-Hygiene, 1989. B. 40. Nov/Dec. S. 347–349.
445. *Witte H., Schram E.* // Umwelt, 1990. V. 20. № 11–12. P. 588–600.
446. *Rabanal M. E., Martinez M. A., Criado A. J. et al.* // 28 Inter. Annual Conf. ICT 24–27.06.1997. P. 100/1–6.
447. *Farber P. S.* // Energy and Envirom. Proc. 4th Nat. Conf. Cincinnati, Ohio. 1976. P. 248–252.
448. Заявка США 605775, 1975 // C. A. 1977. V. 86. 176548z.
449. *Jenkins T. F. et al.* // Anal. Chem., 1986. V. 58. № 1. P. 170–173.
450. *Andersson K., Lewin I. O., Nilsson C. A.* // Chemosphere, 1983. V. 12. № 3. P. 377–384. *Bauer C. F.* Там же. С. 176–182.
451. *Lebedev O. B., Epishina L. V., Novikova T. S. et al.* // 29 Inter. Annyal Conf. ICT. 1998. P. 56/1–12.
452. *Nielsen A., Atkins R. L., Norris W. P. et al.* // J. Org. Chem., 1980. V. 45. P. 2341–2347.
453. *Sitzman M. E., Kaplan L. A., Angres J.* // J. Org. Chem., 1977. V. 42. № 3. P. 563–564.
454. *Gupta S. P.* // J. Indian Chem. Soc., 1959. V. 36. P. 329.
455. Патент США US 4451681.
456. *Atkins R. L., Wilson W. S.* // J. Org. Chem., 1986. V. 51. P. 2572–2578.
457. *Yasuda S. K.* // J. Chromatogr., 1964. V. 13. P. 78–82.



Уважаемые авторы и издатели!

Межиздательский дистрибьюторский центр научной литературы, созданный при издательстве УРСС, приглашает авторов, издательства и другие организации к взаимовыгодному сотрудничеству по вопросам распространения печатной продукции.

Межиздательский дистрибьюторский центр научной литературы ведет работу по распространению книг ряда авторов и нескольких издательств, среди которых московские издательства УРСС, «МЦНМО» (Московский Центр непрерывного математического образования) «Янус», «Факториал», издательство Санкт-Петербургского университета и др.

Уважаемые читатели! Уважаемые авторы!

Издательство УРСС специализируется на выпуске учебной и научной литературы, в том числе монографий, журналов, трудов ученых Российской Академии Наук, научно-исследовательских институтов и учебных заведений.

Основываясь на широком и плодотворном сотрудничестве с Российским гуманитарным научным фондом и Российским фондом фундаментальных исследований, мы предлагаем авторам свои услуги на выгодных экономических условиях. При этом мы берем на себя весь спектр работ по полной подготовке издания — от набора, редактирования и верстки до тиражирования и распространения.

Книги, распространяемые Межиздательским дистрибьюторским центром научной литературы, можно приобрести в магазинах:

- «Библио-Глобус» (м. Лубянка, ул. Мясницкая, 6. Тел. 928–87–44)
- «Дом научно-технической книги» (Ленинский пр., 40. Тел. 137–06–33)
- «Московский дом книги» (ул. Новый Арбат, 8. Тел. 290–45–07)
- «Москва» (м. Охотный ряд, ул. Тверская, 8. Тел. 229–66–43)
- «Академкнига» (Б. Черкасский пер., 9; ул. Вавилова, 55. Тел. 298–30–28)
- «Ad Marginem» (1-й Новокузнецкий пер., 5/7. Тел. 231–93–60)
- «Русский путь» (ул. Нижняя Радищевская, 2. Тел. 915–10–47)
- «Гнозис» (Тел. 247–17–57)
- «С.-Пб. дом книги» (Невский пр., 28)

а также в книжных киосках МГУ (Воробьевы горы)

По всем интересующим Вас вопросам
Вы можете обратиться в издательство:
тел./факс 135-44-23, тел. 135-42-46
или электронной почтой urss@urss.ru
Полный каталог изданий представлен
в Internet-магазине: <http://urss.ru>

