

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА

© 2013 Ю.Ю. Депутатова, И.К. Кукушкин, Е.В. Великанова, А.М. Пыжов,¹
П.П. Пурыгин²

В данной статье рассмотрен новый технологический процесс получения нитробензола. Показана возможность применения предлагаемой технологии в промышленных масштабах вместо существующего метода с использованием серно-азотных кислотных смесей.

Ключевые слова: нитробензол, технология, киодай-нитрование, экология биосферы.

Огромные количества химических загрязнений, выбрасываемых действующими производствами, в значительной степени загрязняют биосферу, что создает экономические проблемы в производстве ароматических нитросоединений. В настоящее время из-за стремления свести к минимуму удар по окружающей среде становится необходимой разработка промышленного производства ароматических нитросоединений с применением экологически чистых технологических процессов.

Ароматические мононитросоединения широко применяются в качестве промежуточных соединений в производстве красителей, пластических масс и синтетических волокон, душистых веществ, лекарственных соединений, фотохимикатов, химикатов для резиновой промышленности.

Ароматические нитросоединения получают нитрованием ароматических углеводородов и их производных азотной кислотой, серно-азотной кислотной смесью и другими нитрующими агентами, и редко технический продукт бывает чистым веществом. Обычно образуются совместно несколько изомеров, относительные количества которых зависят от свойств исходных веществ, условий нитрования и последующей обработки.

Из ароматических нитросоединений нитробензол в настоящее время выпускается промышленностью в наибольшем масштабе. Он используется как полупродукт в анилиноокрасочной, фармацевтической, парфюмерной промышленности. Из нитробензола получают анилин, бензидин, м-нитроанилин, м-фенилендиамин.

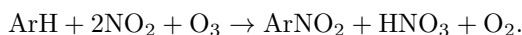
Нитробензол растворяет многие органические соединения, в том числе нитрат целлюлозы, образуя с ним желатинообразную массу. В нефтяной промышленности нитробензол используют как растворитель для очистки смазочных масел.

¹Депутатова Юлия Юрьевна (ydeputatova@yandex.ru), Кукушкин Иван Куприянович (prof_kik@mail.ru), Великанова Елена Васильевна (xtoca@samgtu.ru), Пыжов Александр Михайлович (argel33@mail.ru), кафедра химии и технологии органических соединений азота Самарского государственного технического университета, 443100, Российская Федерация, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

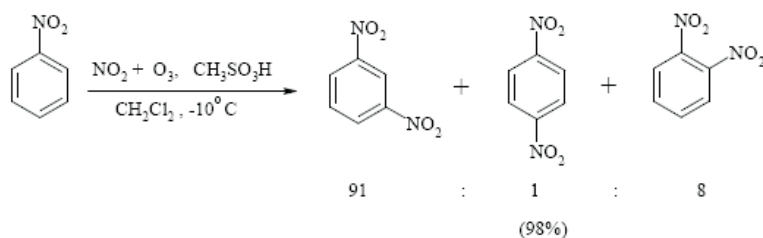
²Пурыгин Петр Петрович (Purygin2002@mail.ru), кафедра органической, биоорганической и медицинской химии Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Существующий способ получения нитробензола основан на использовании на первой стадии — нитрования бензола серно-азотных кислотных смесей. Предлагаемый способ базируется на методе киодай-нитрования с применением в качестве нитрующего агента системы диоксид азота — озон.

Киодай-нитрование обычно осуществляется путем пропускания потока обогащенного озоном кислорода или воздуха через раствор ароматического субстрата в инертном растворителе (дихлорэтане, нитрометане, ацетонитриле) в присутствии избытка диоксида азота при 0 °С и ниже [2]. При этом субстрат быстро нитруется по ароматическому кольцу, образуя соответствующие нитросоединения с высоким выходом по реакции



Данный процесс характеризуется такими уникальными чертами, как протекание в нейтральной среде, высокая тенденция к *орто*замещению по отношению к ацильной и ациламиногруппе, четким различием стадий мононитро- и полинитрообразования при последующем нитровании. Добавление катализаторов (солей железа (III), метансульфонокислоты $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, эфирата трехфтористого бора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) часто усиливает способность этой нитрующей системы и приводит к хорошему выходу продуктов полинитрования:



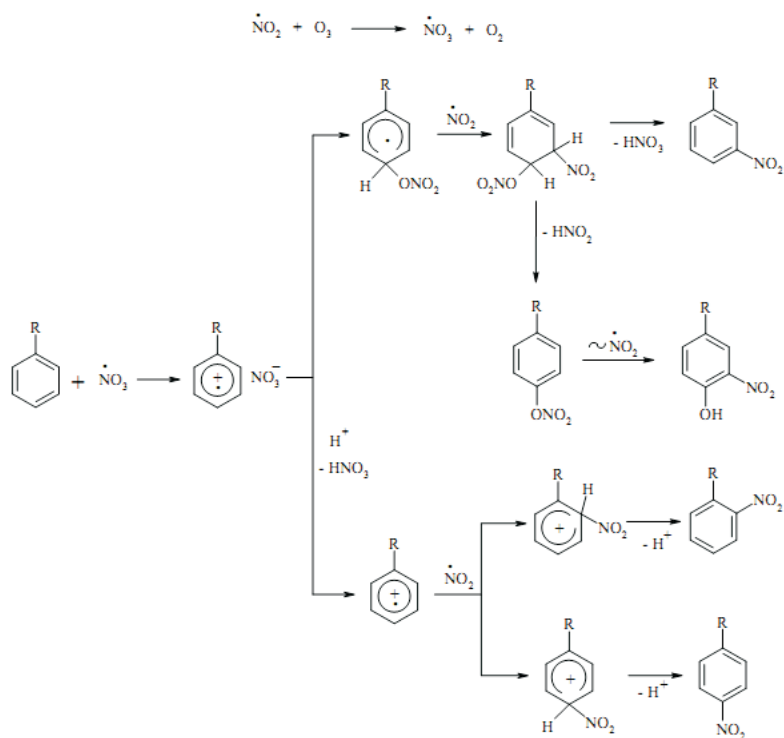
Киодай-нитрование протекает по неклассическому электрофильному пути, включающему образование триоксида азота $\bullet\text{NO}_3$ как первоначального электрофила из диоксида азота и озона. Триоксид азота — высокоэлектронодефицитная нейтральная радикальная короткоживущая частица, для генерации которой не требуется кислая среда. $\bullet\text{NO}_3$ окисляет ароматический субстрат с образованием пары *катион-радикал — нитрат-анион* в качестве интермедиата при замещении в кольцо.

Киодай-нитрование имеет значительный потенциал в химической промышленности, являясь альтернативой осуществлению энергоемкого многоступенчатого процесса получения концентрированной азотной кислоты из низших оксидов азота и уменьшая кислотные стоки.

Ниже приведена предлагаемая принципиальная технологическая схема получения нитробензола.

В основу технологической схемы положен опыт работы действующего производства, а также регламент технологического процесса получения нитробензола на ОАО "Промсинтез". Процесс производства нитробензола является непрерывным и состоит из следующих стадий:

- нитрование бензола до мононитробензола;
- нейтрализация азотной кислоты раствором аммиака;



- сепарация дихлорэтанового раствора НБ от водного раствора аммиачной селитры;
- отгонка ДХЭ от нитробензола;
- промывка раствора НБ в ДХЭ конденсатом и промывная вода поступает в сборник водного раствора аммиачной селитры.
- затаривание НБ в цистерны для отправки на сторону.

Преимущество непрерывного способа по сравнению с периодическим:

- высокая производительность оборудования;
- малая затрата рабочей силы;
- доступность автоматизации;
- компактность установки;
- более низкая загрузка мастерской пожароопасными веществами.

На первой стадии в трубчатый аппарат с выносной зоной смешения, охлаждаемый захоложенной водой, при температуре 15–20 °С непрерывно дозируют по одной и той же продуктовой линии дихлорэтан и бензол, по другим двум линиям — озон и оксиды азота. Время пребывания компонентов 15–20 мин.

Нитрование бензола по киодай-нитрованию описывается уравнением



Реакция нитрования экзотермична.

Нитрование бензола проводят при температуре 15–20 °С в каскаде из последовательно соединенных 2-х нитраторов: основного нитратора с трубчатой поверхностью теплообмена и выносной зоной смешения, пропеллерной мешалкой и буферного нитратора со змеевиком, пропеллерной мешалкой, шнек-подъемником и

динамическим сепаратором. Необходимое время пребывания реакционной массы на стадии нитрования не более 10 минут.

В зону смешения основного нитратора дозируют бензол и ДХЭ через дозатор (Дз1), а NO_2 и O_3 через отдельные дозаторы.

При достижении в нитраторах $30\text{ }^\circ\text{C}$ происходит автоматическая отсечка дозирования компонентов, при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$ в реакционной массе происходит автоматический, дистанционный или по месту аварийный сброс в пустую аварийную емкость.

Далее реакционная масса поступает в буферный аппарат, где после 20 мин выдержки обрабатывается раствором аммиака до pH 4–5. Из буферного аппарата масса поступает в аппарат совмещенного типа, где раствор НБ в ДХЭ отделяется от водного раствора аммиачной селитры и поступает на отгонку ДХЭ, который вновь поступает в первый аппарат в качестве среды при нитровании. Водный раствор аммиачной селитры подвергают упариванию с целью выделения аммиачной селитры или используют в качестве "жидкого" удобрения.

В основу технологической схемы положен опыт работы действующего производства, а также регламент технологического процесса получения нитробензола на ОАО "Промсинтез" [1]. Принципиальная технологическая схема производства нитробензола представлена ниже на рисунке.

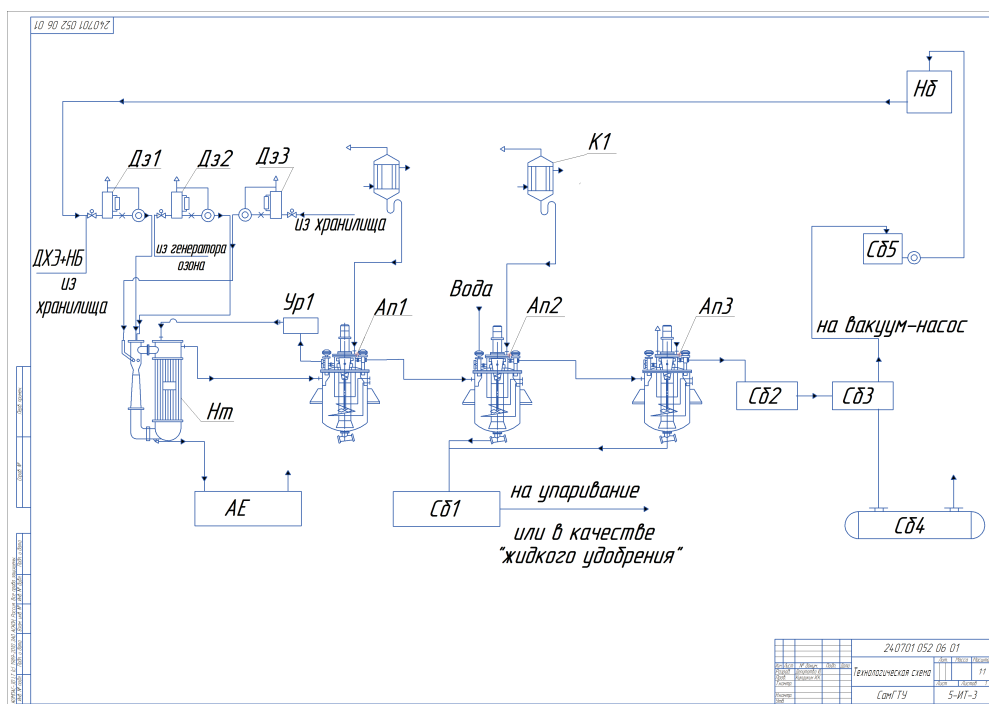


Рис. Технологическая схема производства нитробензола

Описание технологической схемы

Дихлорэтан и бензол дозируют по одной и той же продуктовой линии через дозатор (Дз1), а по двум другим линиям — через дозаторы (Дз2 и Дз3) дози-

руются озон и оксиды азота в нитратор (Нт), температура процесса 15–20 °С. Затем реакционная масса поступает в буферный аппарат.

Реакционная масса поступает в буферный аппарат (Ап1), где происходит до-нитрование бензола, после чего реакционная смесь поступает в аппарат совмещенного типа (Ап2), куда дозируется аммиачная вода, и где раствор НБ в ДХЭ отделяется от образовавшегося водного раствора аммиачной селитры, поступает на промывку конденсатом и сепарацию в промывном аппарате, из которого промывные воды поступают в сборник раствора аммиачной селитры, а раствор НБ в ДХЭ поступает в сборник и далее на отгонку ДХЭ, который вновь поступает в первый аппарат в качестве среды при нитровании. Водный раствор аммиачной селитры с промывным конденсатом подвергают упариванию с целью выделения аммиачной селитры или рекомендуют к использованию в качестве "жидкого" удобрения. С помощью конденсатора улавливаются нитрозные газы со стадии сепарации.

Маточный ДХЭ из сборника раствора НБ в ДХЭ отсасывают в вакуум-приемник, откуда сжатым воздухом перекачивают в напорный бак и в дозатор на стадию нитрования, из него маточный ДХЭ дозируют в аппарат нитрования. Оставшийся НБ затаривают в цистерны.

Таким образом, предложен оригинальный бескислотный способ получения нитробензола, который не приводит к загрязнению биосферы и является многообещающей заменой основанного на применении серно-азотной кислотной смеси способа, применяемого в настоящее время в промышленных масштабах.

Литература

- [1] Регламент технологического процесса получения нитробензола на ОАО "Промсинтез". Чапаевск, 2006.
- [2] Нанояма Н., Мори Т., Судзуки Х. Киодай-нитрование. Альтернативный электрофильный путь к ароматическим нитросоединениям исходя из триоксида азота // Журнал органической химии. 1998. Т. 34. Вып. 11. С. 1591–1601.

Поступила в редакцию 31/V/2013;
в окончательном варианте — 31/V/2013.

IMPROVEMENT OF TECHNOLOGY FOR GENERATION OF NITROBENZENE

© 2013 Yu.Yu. Deputatova, I.K. Kukushkin, E.V. Velikanova, A.M. Pyzhov;³
P.P. Purygin⁴

The new technological process of generation of nitrobenzene is presented in this article. The possibility of using the suggested technology in industry instead of using sulfuric-nitric acid mixtures is shown.

Key words: nitrobenzene, technology, kioday-nitration, ecology of biosphere.

Paper received 31/V/2013.

Paper accepted 31/V/2013.

³Deputatova Yulia Yurievna (ydeputatova@yandex.ru), Kukushkin Ivan Kupriyanovich (prof_kik@mail.ru), Velikanova Elena Vasilievna (xtoca@samgtu.ru), Pyzhov Alexander Mikhailovich (argel33@mail.ru), the Dept. of Chemistry and Technology of Organic Nitrogen Compounds, Samara State Technical University, Samara, 443100, Russian Federation.

⁴Purygin Petr Petrovich (Purygin2002@mail.ru), the Dept. of Organic, Bioorganic and Medical Chemistry, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.