

УДК 541.127: 542.943

# ОКИСНЕННЯ 4-НІТРОТОЛУЕНУ НІТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ ПРИ НАДМІРНОМУ ТИСКУ ТА ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. С. Бушуєв

Кандидат технічних наук, старший викладач  
Кафедра технології органічних речовин  
Інститут хімічних технологій Східноукраїнського  
національного  
університету ім. В. Даля (м. Рубіжне)  
вул. Леніна 31, м. Рубіжне,  
Луганська обл., Україна, 93000  
E-mail: bas131982@mail.ru

*Виявлені основні закономірності процесу окиснення 4-нітротолуену нітратною кислотою в умовах надмірного тиску та підвищених температур. Визначені кінетичні параметри реакції. Встановлено вплив параметрів процесу на селективність окиснення та вихід продуктів реакції*

*Ключові слова: окиснення, 4-нітротолуен, 4-нітробензойна кислота, нітратна кислота, тиск, температура*

*Установлены основные закономерности процесса окисления 4-нитротолуола азотной кислотой в условиях избыточного давления и повышенных температур. Определены кинетические параметры реакции. Установлено влияние параметров процесса на селективность окисления и выход продуктов реакции*

*Ключевые слова: окисление, 4-нитротолуол, 4-нитробензойная кислота, азотная кислота, давление, температура*

## 1. Вступ

Процеси окиснення метилбензенів у рідкій фазі знаходять широке використання у виробництві відповідних ароматичних карбонових кислот, у тому числі і нітробензойних. 4-Нітробензойна кислота (4-НБК) використовується як вихідна сировина у різних галузях промисловості, зокрема у виробництві органічних напівпродуктів, барвників і лікарських препаратів [1].

В якості окисників у синтезі 4-НБК зазвичай використовують молекулярний кисень, біхромат та перманганат калію, нітратну кислоту [2-8]. В умовах малотонажного виробництва 4-НБК економічно привабливим окисником є нітратна кислота, бо вона є дешевим, доступним окисником, котрий у великих кількостях виробляється сучасною промисловістю. Окиснення ведуть при нагріві під тиском з 40-60%-ю нітратною кислотою. Проте процес може бути достатньо ефективним лише за умов уловлювання оксидів нітрогену і регенерації нітратної кислоти [7-10].

Таким чином, дослідження реакції окиснення 4-НТ нітратною кислотою за умов високих температур та надмірного тиску є актуальною задачею щодо вдосконалення технології синтезу 4-НБК.

## 2. Методика проведення експерименту

Наважку 4-нітротолуену (4-НТ) масою 5гр. завантажували в чистий автоклав, довантажували розрахункову кількість (5-50%-го) розчину нітратної кислоти, автоклав закривали кришкою і герметизува-

ли. Процес проводили при перемішуванні та нагріву реакційної суміші. Досягнувши заданих параметрів процесу (температура, тиск, тривалість витримки), вміст реактора охолоджували до 20-25°C. Дроселюючим вентилем скидали надмірний тиск, направляючи газу в систему абсорбції, пропускаючи їх через посудину, наповнену розчином соди.

При виникненні ситуацій, що супроводжуються аномальним зростанням температури або тиску, нагрів реакційної маси припиняли, вентилем, що дроселює, скидали надмірний тиск, при необхідності реактор охолоджували.

Після закінчення процесу реакційну масу вивантажували у вигляді суспензії. Масу фільтрували, осад промивали холодною водою до нейтральної реакції промивних вод. Осад являв собою 4-НБК, котру віджимали і сушили до залишкового вмісту вологи не більш 0,2%. Сухий продукт зважували і аналізували.

## 3. Методика проведення аналізів

Визначення вмісту 4-НБК проводили кількома методами: за допомогою титрометричного методу та потенціометричним титруванням.

Титрометричний метод визначення 4-НБК об'ємним титруванням відбувався за ГОСТ 25794.1-83 – ГОСТ 25794.3-83.

Потенціометричний метод визначення 4-НБК проводився відповідно ГОСТ 7197-73.

Окрім титрометричних методів при аналізі окиснення 4-НТ до 4-НБК було також використано високо-ефективну рідинну хроматографію.

Метод оснований на розділенні і ідентифікації компонентів рідкої суміші. Аналіз проводили на хроматографі «Chimadzu» з УФ – детектором і колонкою типу C-18 «Сферисорб ODS» розміром 125×3,2 мм в наступних умовах:

- рухома фаза (елюент) – ацетонітрил – бі-дистилят – ортофосфорна кислота (30,98 : 60,96:0,06);
- швидкість рухомої фази – 0,3 мл / хв;
- швидкість руху паперу – 3 мм / хв;
- чутливість пишучого пристрою – 3;
- детектування при довжині хвилі – 350 нм;
- об'єм проби, що вводиться, – 10 мкл.

Підготовка проби: 0,010 г висушеного продукту розчиняли в 10 мл рухомої фази.

#### Проведення аналізу

Прилад складається з трьох блоків: насоса, колонки і детектору.

Мікрошприцем проба вводиться в колонку, через яку пропускається за допомогою насоса елюент. Частилки компонентів суміші переміщуються по колонці з різною швидкістю, а час їх затримання фіксується детектором. На самописці малюються піки, що характеризують час затримання частинок, за площею одержаних піків розраховується концентрація компонентів суміші.

На рис. 1 показана хроматограма 4-НБК, яка утворювалася в результаті окиснення 4-НТ.



Рис. 1. Хроматограма 4-НБК

#### 4. Результати та їх обговорювання

Процес високотемпературного окиснення 4-НТ нітратною кислотою під тиском був досліджений в широкому інтервалі варіювання робочих параметрів, котрі приведені в табл. 1.

Як показали дослідження, при належному виборі параметрів процес може бути проведений з високою ефективністю, максимальний вихід 4-НБК 95% досягається при конверсії 4-НТ 90%.

Реакція протікає достатньо швидко. Наприклад, окислення 30%-ю нітратною кислотою, взятою у 2-3 кратному надлишку, дозволяє досягти повної конверсії 4-НТ всього за декілька хвилин.

Таблиця 1

Інтервали варіювання робочих параметрів окиснення 4-НТ нітратною кислотою

Параметр	Інтервал варіювання
1. Температура, °C	160-220
2. Концентрація нітратної кислоти, % ваги.	5-50
3. Модуль нітратної кислоти, вагова частка нітратної кислоти / вагова частка 4-НТ	2
4. Тривалість реакції, хв.	4-180
5. Коефіцієнт завантаження	0,24-0,46

На рис. 2 наведено кінетику окиснення 4-НТ нітратною кислотою з утворенням відповідної 4-НБК.

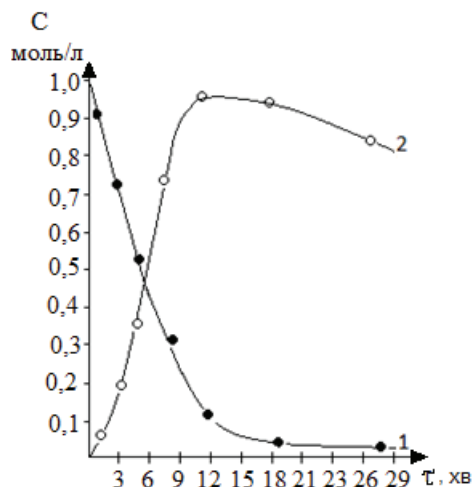


Рис. 2. Кінетика окиснення 4-нітротолуену нітратною кислотою при температурі 180 °C та тиску 60 атм;  $[ArCH_3]_0 = 1,0$  моль/л;  $[HNO_3]=30\%$ ; модуль  $HNO_3=2$ . Зміна концентрації 4-НТ (1) та 4-НБК (2)

З рис. 2 видно, що за 12-14 хвилин вихід 4-НБК сягає 95%. При цьому вихідний субстрат майже повністю відсутній в реакційній суміші. Перегин кривої накопичення 4-НБК (1) після 15 хвилин пов'язаний з подальшим її окисненням нітратною кислотою з утворенням продуктів її розкладання.

#### Вплив ряду параметрів процесу окиснення 4-НТ на вихід 4-НБК.

Як було встановлено, процес окиснення супроводжується помітною екзотермічністю, початок проявів якої фіксується при температурі 160-165 °C.

В цьому випадку, при досягненні повільним зовнішнім нагрівом 165 °C спостерігається її різке збільшення, яке свідчить про початок високо температурного окиснення 4-НТ нітратною кислотою, при цьому спостерігається виділення оксидів нітрогену. Одночасно з основним процесом окиснення, вочевидь, прискорюється розпад нітратної кислоти і, як наслідок, порівняно швидко зростає, від 5 до 50 атмосфер тиск у реакторі.

Далі було досліджено вплив температури і тривалості процесу окиснення 4-НТ на якісні і кількісні характеристики цільового продукту – відповідну 4-НБК (табл. 2).

Таблиця 2

Залежність виходу 4-НБК (%) від температури і тривалості процесу окиснення 4-НТ

Температура, °C	Тривалість процесу, хв			
	5	15	30	120
160±3	15*	47*	85*	86
170±3	83*	88	86	85
180±3	87	89	87	83
190±3	88	88	85	80
225±3	86	81	77	69

\*- продукти містять початковий 4-НТ

Було знайдено, що повнота конверсії 4-НТ і вихід відповідної 4-НБК наочно характеризуються впливом розглянутих параметрів на процес окиснення. Так, при температурі в реакторі 160 °С і вище, досягаються оптимальні умови протікання процесу окиснення 4-НТ і кількісного отримання 4-НБК. Зниження тривалості процесу або зниження його температури, навіть при значному надлишку нітратної кислоти не забезпечують повноти окиснення початкового продукту – одержана мононітробензойна кислота містить початковий мононітротолуол.

Жорсткі умови процесу (температура 165 °С і вище, тривалість – 15 хвилин і більше) забезпечують повне окиснення 4-НТ, при цьому проявляється екстремальний характер накопичення цільового продукту. Досягши певного максимуму кількість продукту, що виділяється, знижується.

Таким чином, знайдено, що оптимальними умовами проведення процесу окиснення 4-НТ 25-35%-ю нітратною кислотою, з ваговим співвідношенням 6:1, що дозволяє провести вичерпну конверсію продукту, являється обробка початкових реагентів при 180-190 °С на протязі 15 хвилин.

Одержаний таким чином цільовий продукт характеризується високою якістю (98,5-99,0 % мононітробензойної кислоти).

**Вплив температури на процес окислення 4-НТ.**

Температура реакції впливає не тільки на кінетичні залежності окиснення, але й на сам характер процесу. Лише окиснення при температурі вище 140-150 °С призводить до утворення 4-НБК з близьким до кількісного виходу. У використовуваному автоклаві, починаючи з температури 150 °С, зовнішній тепловідвод не забезпечує ізотермічних умов окислення. Швидкість виділення тепла стає більшою за швидкість тепловідводу. На рис. 3 приведені криві тиску і температури процесу окиснення, коли за інших рівних умов варіювалася температура ініціації процесу (температура розігрівання стінки автоклава), котра задається за допомогою зовнішнього електрообігріву апарата.

Оскільки окиснення є складним процесом, слід розглянути вплив температури на різних стадіях процесу окремо.

Збільшення температури ініціації скорочує індукційний період. Так, при температурі близькій до 190 °С реакція починається зразу ж після прогрівання реакційної маси до цієї температури. Тобто індукційний період поєднується з часом розігрівання реакційної маси. Починаючи з температури 220 °С реакція починається ще під час розігрівання реакційної маси і при обмеженій нагоді тепловідводу практично завершується до досягнення реакційною масою температури ініціації.

Таким чином, окиснення при 190-200 °С забезпечує високу швидкість процесу при мінімальній тривалості індукційного періоду. Подальше підвищення температури приводить до зниження виходу і погіршення якості 4-НБК за рахунок істотного збільшення частки побічних процесів. Досліди по окисненню 4-НТ показали, що за відсутності підведення тепла зовні, тепла реакції окиснення не вистачає для мимовільного розігрівання реакційної маси до температур, при яких

можливий розгін реакції, тобто відсутні умови для розвитку теплового вибуху.

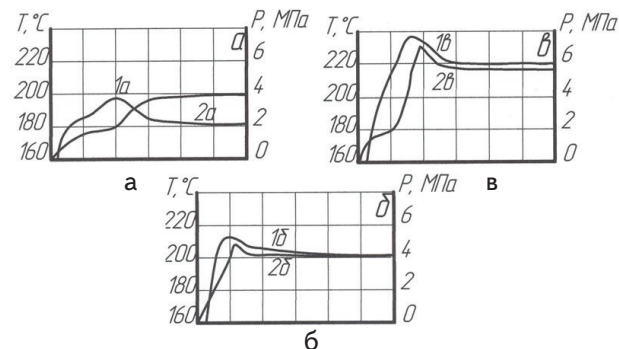


Рис. 3. Зміна температури і тиску в автоклаві при окисненні 4-НТ 30%-ю нітратною кислотою, при температурі ініціації 180 °С (а), 200 °С (б), 220 °С (в), модуль 2, об'єм автоклава 100 мл, завантаження 4-НТ – 4г: 1а, 1б, 1в – зміна температури в ході реакції; 2а, 2б, 2в – зміна тиску в ході реакції

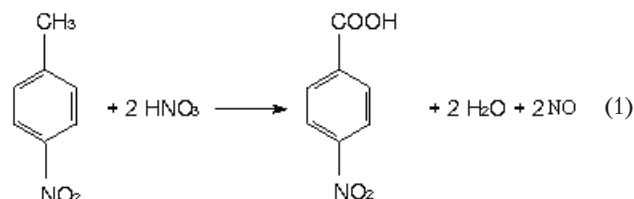
Експериментально було визначено, що швидкість окиснення 4-НБК у багато разів менше швидкості окиснення 4-НТ, що і зумовлює можливість отримання високого виходу 4-НБК. Температурний пік, обумовлений саморозігрівом реакційної маси при окисненні 4-НТ, різко обривається, температура падає, і подальша її зміна обумовлена зовнішнім тепловідводом.

Таким чином, ці дані вказують на те, що без додаткового підведення тепла нітросполука не піддається повній некерованій з ростом температури деструкції (окисненню) з утворенням великої кількості газоподібних продуктів, котрі можуть спричинити розрив автоклава.

**Модуль і концентрація нітратної кислоти.**

Модуль і концентрація нітратної кислоти в значній мірі визначають масові потоки в технологічному процесі. Певні значення ці параметри мають лише для початкових розчинів, в ході реакції відбуваються глибокі якісні і кількісні зміни у складі реакційної маси. Це обумовлено в першу чергу тим, що нітратна кислота виступає і як розчинник, і як реагент.

Теоретично, на прикладі реакції окислення 4-НТ, виходячи з рівняння реакції:

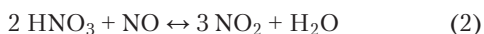


на 1 вагову частку 4-НТ витрачається 0,92 вагової частки нітратної кислоти.

Проте, проведення окислення мононітротолуолу (МНТ) з малим надлишком нітратної кислоти різко збільшує теплові навантаження на реакційну систему, ускладнює досягнення повної конверсії.

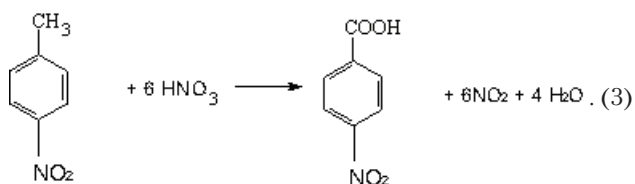
Надлишок нітратної кислоти ефективно поглинає тепло реакції. Це пов'язано, по-перше, з ефектом розбавлення сполуки, що окислюється, по-друге, – з

витратами тепла на розпад нітратної кислоти, узятій в надлишку. Останній чинник особливо цінний тим, що поглинання тепла відбувається безпосередньо в реакційному об'ємі і є синхронним з розвитком окислювального процесу, оскільки двоокис нітрогену, що виділяється в ході окислення, швидко вступає в рівноважну взаємодію з надмірною нітратною кислотою за реакцією:



і сприяє, тим самим, її розпаду.

При високих температурах рівновага в значній мірі зміщена вправо. Оскільки тепловий ефект основної реакції (1) складає 102,4 кДж/моль (24,3 ккал/моль), то з урахуванням взаємодії двоокису нітрогену, що виділяється, з надмірною нітратною кислотою, сумарну реакцію можна записати у вигляді наступного рівняння:



Її тепловий ефект складе 44 кДж/моль МНТ (10,5 ккал/моль). По цій реакції на 1-ну вагову частку МНТ необхідно 2,8 вагових часток нітратної кислоти. Термічний розпад нітратної кислоти і реакції деструктивного окислення вносять невеликий внесок на короткому тимчасовому проміжку окислювального процесу, що само прискорюється, тому збільшення модуля нітратної кислоти вище 3-х недоцільно, оскільки його ефект буде цілком визначатися ефектом розбавлення.

Виходячи з цих міркувань вибраний модуль по нітратній кислоті дорівнює 2. В умовах реального виробництва модуль може бути змінений по економічних міркуваннях.

Більш складна справа виникає з концентрацією нітратної кислоти (або модулем по воді). Застосування більш розбавленої нітратної кислоти веде до зниження кількості активних частинок в одиниці об'єму, що генеруються з нітратної кислоти при її розпаді. В першу чергу це відображається на індукційному періоді і відповідно вимагає збільшення часу реакції. Внаслідок цього стає недоцільним застосування для окислення нітратної кислоти концентрацією нижче 20%.

Підвищення концентрації нітратної кислоти вище 45-50% обмежено можливістю протікання нітрації в ароматичне кільце. З урахуванням використання регенованої нітратної кислоти, одержаної адсорбцією оксидів водою після окиснення повітрям, доцільно обмежити верхню межу концентрації 40-50%. Вплив концентрації нітратної кислоти на час реакції, необхідний для досягнення повної конверсії 4-НТ відображено на рис. 4.

Вплив концентрації нітратної кислоти на зміну загального характеру окислення 4-НТ наведено на рис. 5.

З рис. 5 видно, що найбільшою мірою концентрація нітратної кислоти оказує вплив на початковій стадії процесу, в період ініціації. Надалі, в ході реакції відбуваються глибокі зміни у складі реакційної маси і

значення цього чинника падає, оскільки вирішальним чинником стає накопичення в рідкій фазі оксидів нітрогену. Але саме на початковій стадії процесу окислення формуються можливі відхилення від прямого головної реакції, що сприяє збільшенню кількості побічних продуктів і зниженню якості 4-НБК.

З погляду підвищення виходу і швидкості процесу окислення, доцільно по можливості, збільшити концентрацію нітратної кислоти в початковій суміші. Обмеження, що накладаються можливістю нітрації в ароматичне кільце і необхідністю використання абсорбованої нітратної кислоти, дозволяє рекомендувати для окислення 35-40% нітратну кислоту.

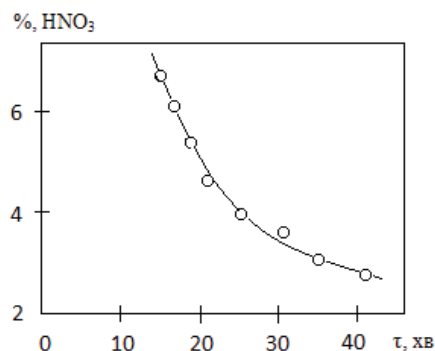


Рис. 4. Вплив концентрації нітратної кислоти  $\text{HNO}_3$  на час реакції  $\tau$ , необхідний для досягнення повної конверсії 4-НТ

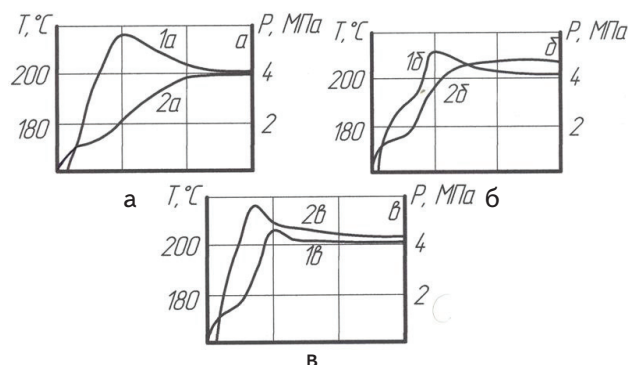


Рис. 5. Зміна температури і тиску в автоклаві при температурі ініціації 200 °С залежно від концентрації нітратної кислоти при модулі 2: а- 20%  $\text{HNO}_3$ ; б- 30%  $\text{HNO}_3$ ; в- 40%  $\text{HNO}_3$ ; 1а, 1б, 1в - зміна температури в ході реакції; 2а, 2б, 2в - зміна тиску в ході реакції

## 6. Висновки

Вивчено кінетику і продукти окиснення 4-НТ нітратною кислотою. Показано, що при належному виборі параметрів процес може бути проведений з високою ефективністю. Вихід відповідної 4-НБК при повній конверсії 4-НТ сягає 95%. Знайдено, що оптимальними умовами проведення процесу окислення 4-НТ 20-40%-ю нітратною кислотою є температурний режим в діапазоні 180-190 °С та тиск 60 атм вагове співвідношенням 6:1, котре дозволяє провести вичерпну конверсію продукту за 15 хвилин у заданому температурному режимі та тиску.



## Література

1. Чекалин, М. А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов [Текст]/ М.А. Чекалин, Б.В. Пассет, Б.А. Иоффе – 2-е изд., перераб. - Л. : Химия, 1980. – 472 с.
2. Суцеев, В.Г. Получение *n*-нитробензойной кислоты окислением *n*-нитротолуола разбавленной азотной кислотой под давлением [Текст]/ В.Г. Суцеев, Е. Н. Вишневский, Ю. В. Долматов, В. Ф. Селиванов, М. М. Александров // Журнал прикладной химии . –1982. –Т 55. №8. – с. 1904–1907.
3. Russell, G. A. Oxidation of carbanions. Oxidation of *p*-nitrotoluene and derivatives in basic solution [Текст]/ G.A. Russell, A.J. Moye, E. Janzen // J. Organ. Chem. – 1967, 32, №1, 137–146.
4. Radhakrishnamurti, P.S. Kinetic evidence for radical-anions in the oxidation of *p*-nitrotoluene by alkaline hexacyanoferrant (III) in aqueous dimethyl sulphoxide [Текст]/ P.S. Radhakrishnamurti, S.N. Mahapatro // Indian J. Chem. – 1976. –Т 14. №8. – с. 613–614.
5. А.с. 1148848 СССР, кл. С 07 С 79/46. Непрерывный способ получения *n*-нитробензойной кислоты. Вишневский Е. Н., Игнатъева О. Д., Ласкин В. М., Лекомцев А. И., Наградский М. И., Суцеев В. Г., Удамова Н. П. (СССР).– № 4124968/23-04; Заявл. 25.09.86; опубл. 07.09.1988 – Бюл.№33.
6. Радхакришнамурти, П. С. Кинетика окисления *орто*- и *пара*-нитротолуолов гексацианоферратом (3+); необычная реакционная способность некоторых устойчивых субстратов [Текст]/ П.С. Радхакришнамурти // Indian J. Chem. –1975. – Т 13.- №10. – с. 1029 – 1031.
7. Эфрос, Л. С. Химия и технология промежуточных продуктов [Текст]/ Л.С. Эфрос, М.В. Горелик. – Л. : Химия, 1980. – 544 с.
8. Пат. SE 202125 Швеция, С 07 с [Текст]/ 12 о : 14. Förfarande för selektiv ftalling av *p*-nitrobensoeszra gemon oxidation av en isomerblandning av *ор*-, *м*-, och *р*-nitrotoluener / Mayurnik G.; заявл. 8.04.57. опубл. 22.02.66.
9. Атрощенко, В. И. Технология азотной кислоты [Текст]/ В.И. Атрощенко, С.И. Каргин. – М.: Химия, 1970. 496 с.
10. Titov, A. I. The free radical mechanism of nitration [Текст]/ A. I. Titov // Tetrahedron. – 1963. Vol. 19, № 4. – P. 557-580.

*Досліджено нові синтетичні загусники уретанового типу при пігментному друкуванні тканин. Показано вплив уретанових загусників, системи розчинників, на якість пігментного друкування. Показано вплив органічних розчинників на реологічну поведінку уретанових загусників*

*Ключові слова: уретановий загусник, тканина, якість, друкування, розчинник, реологія*

*Исследованы новые синтетические загустители уретанового типа при пигментной печати тканей. Показано влияние уретановых загустителей, системы растворителей, на качество пигментной печати. Показано влияние органических растворителей на реологическое поведение загусток уретановых загустителей*

*Ключевые слова: уретановый загуститель, ткань, качество, печать, растворитель, реология*

УДК 677.027.513.2:678.664-048.25

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАГУСТИТЕЛЕЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТОКСИЛАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИИЗОЦИАНАТАМИ

А. Г. Глухова

Кандидат педагогических наук, доцент

Кафедра химии и экологии

Херсонский национальный технический университет

Бериславское шоссе, 24, г. Херсон, Украина, 73008

E-mail: drem.70@mail.ru

### 1. Введение

Одной из важнейших задач текстильной отрасли является повышение конкурентоспособности текстильной продукции, качество которой во многом формируется при печатании. В свою очередь качество печатания определяется типом и свойствами загустителя печатной краски. Ассортимент загустителя

для текстильной печати сравнительно ограничен и сформирован главным образом природными высокомолекулярными соединениями.

В настоящее время ассортимент загустителей для текстильной печати расширяется путем создания новых синтетических загущающих веществ - высокомолекулярных соединений, имеющих длинноцепочное строение.