

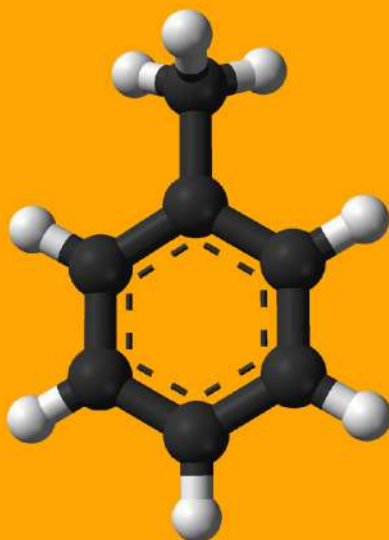


М.А. ИЛЮШИН
С.М. ПУТИС

НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Часть 1. Нитрование толуола

Учебное пособие



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»
Кафедра химии и технологии органических соединений азота

М.А. Илюшин, С.М. Путис

НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Часть 1. Нитрование толуола

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2018

УДК 542.06 + 547.546 + 662.23 (66.023)+ 662.237.3-381 + 662.2.032 (66.095.81)
ББК 24.23 + 35.11 + 35.65

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Александр Александрович Гидаспов, д.х.н., профессор кафедры «Химии и технологии органических соединений азота», ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Сергей Адамович Душенюк, д.т.н., заместитель директора главного-конструктора по ВЭМ, Федеральное государственное унитарное предприятие «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог» (ФГУП «СКТБ «Технолог»).

Андрей Вячеславович Смирнов, к.х.н., старший научный сотрудник, акционерное общество «Научно-производственное предприятие «Краснознаменец» (АО «НПП «Краснознаменец»).

Нитрование ароматических углеводородов. Часть 1. Нитрование толуола: учебное пособие / М.А. Илюшин, С.М. Путис – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2018. – 88 с.

В данном учебном пособии представлено нитрование ароматических углеводородов на примере толуола серно-азотными кислотными смесями. Обсуждается макрокинетика реакций нитрования и дается общая характеристика гетерофазного процесса нитрования в ароматическом ряду. Показаны возможные способы очистки и некоторые методы анализа продуктов нитрования. Приведены физические и термохимические свойства исходных, промежуточных и конечных веществ. Приводятся методики нитрования толуола, а также сульфитной очистки, определения температуры затвердевания и изомерного состава тринитропроизводного.

Учебное пособие предназначено для студентов 4-6 курсов, обучающихся по направлению 18.05.00 «Химическая технология энергонасыщенных веществ и материалов», по специальности 18.05.01 «Химическая технология органических соединений азота», и соответствует рабочей программе дисциплины: «Химическая технология энергоемких веществ». Учебное пособие может быть использовано студентами при выполнении курсовых и дипломных проектов, а также для подготовки к экзаменам.

Учебное пособие направленно на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО: ПК-1, ПК-3, ПК-12 и ПСК-1.1

Данное учебное пособие будет полезно аспирантам и химикам-органикам, занимающимся органическим синтезом.

Рис. 25, табл. 18, библиограф. 14 назв.

Посвящается профессору кафедры химии и технологии органических соединений азота (0814) Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), доктору химических наук
Борису Анемподистовичу Лебедеву

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время химическая промышленность выпускает большой ассортимент ароматических нитросоединений: моно- и динитробензолы, моно- и динитротолуолы, моно- и динитрохлорбензолы, моно- и динитронафталины, нитропроизводные ксилола, мезитилена, триэтилбензола, дихлорбензола, крезолы и т.д. Объем производства этих соединений составляет до нескольких тысяч тонн в год.

Ароматические моно- и динитросоединения широко используются в различных отраслях химической промышленности, но главным образом в производстве аминов. Высокая реакционная способность ароматических нитросоединений и аминов позволяет применять их не только для синтеза синтетических красителей, но и в производстве полиуретанов, ускорителей вулканизации, антиоксидантов для резинотехнических изделий, химических средств защиты растений, фармацевтических препаратов и т.д. Некоторые ароматические нитросоединения используются как душистые вещества.

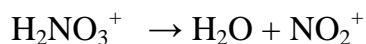
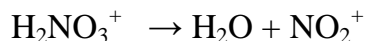
Одной из важных областей практического применения ароматических полинитросоединений является производство энергонасыщенных веществ и материалов.

1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ НИТРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Нитросоединения ароматического ряда получают путем прямого введения нитрогруппы в молекулу ароматического углеводорода.

Наиболее доступными и дешевыми нитрующими агентами для их получения являются азотная кислота и ее смеси с серной кислотой или олеумом. Выбор нитрующего агента зависит от свойств нитруемого соединения и необходимой степени нитрования.

Как известно, наиболее высокой нитрующей активностью в азотной кислоте и серно-азотных смесях обладает катион нитрония (NO_2^+), образующийся по следующим реакциям:



Степень превращения HNO_3 в катион нитрония (NO_2^+) в зависимости от состава серно-азотной смеси приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Степень превращения азотной кислоты в катион нитрония в зависимости от состава серно-азотной кислотной смеси.

Степень превращения	Состав смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$, % (масс.)				
	9:1	8:2	4:6	1:9	0:1
Количество HNO_3 , превращенной в NO_2^+ , %	100	62,5	16,7	5,9	1,0
Количество NO_2^+ , полученное из превращенной HNO_3 , %	100	12,5	10,0	5,3	1,0

Из данных таблицы 1 видно, что в безводной азотной кислоте содержится только 1 % катиона NO_2^+ . Несмотря на относительно низкую концентрацию катиона нитрония, многие органические соединения (алкилбензолы, нафталин, фенол и т.д.) легко нитруются одной азотной кислотой. Однако выделяющаяся при нитровании вода снижает концентрацию нитрующего агента и, соответственно, скорость реакции. По достижении определенного разбавления кислоты нитрование практически останавливается. Поэтому в препаративных целях, при нитровании одной азотной кислотой, ее использовать нецелесообразно. Вместе с тем разбавленная азотная кислота, особенно при повышенных температурах, часто оказывает на органическое соединение в большей степени окислительное, нежели нитрующее действие.

Указанные обстоятельства ограничивают применение одной азотной кислоты, особенно при нитровании трудно нитруемых соединений, требующих проведения реакции при высоких температурах.

Как видно из таблицы 1, степень превращения азотной кислоты в катион нитрония резко возрастает при добавлении к ней более сильной серной кислоты. В

безводных серно-азотных смесях, содержащих до 10 % азотной кислоты, азотная кислота полностью превращается в катион нитрония. Применение для нитрования серно-азотных смесей позволяет значительно повысить скорость реакции нитрования, резко уменьшить расход азотной кислоты (в ряде случаев до теоретически необходимого) и понизить ее окисляющее действие. Кроме того, высокая температура кипения серной кислоты позволяет, при необходимости, проводить нитрование при повышенных температурах.

Большое влияние на скорость нитрования оказывает природа нитруемого вещества. Реакция между ароматическим соединением и нитрующим агентом протекает тем легче, чем выше электронная плотность ароматической системы.

Электронодонорные заместители – ориентанты **I** рода (такие как OH, OR, OCOR, NH₂, NHR, NR₂, NHCOR, –N=N–, CH₂Cl, Alk, Hal, SH, SR, CH₂OH, CH₂NH₂, CH₂NR₂, CH₂COOH, C₆H₅, CH=CHR, COO[–] и др.) увеличивают электронную плотность на атомах углерода бензольного кольца и тем самым повышают его реакционную способность. Поэтому повышение электронодонорных свойств заместителя приводит к увеличению скорости нитрования (вступающая нитрогруппа преимущественно ориентируется в *орто*- и *пара*- положения). Следует отметить, что галогены (F, Cl, Br, I), хотя и являются ориентантами **I** рода, дезактивируют ароматическое кольцо к электрофильной атаке.

Электроноакцепторные заместители – ориентанты **II** рода (CF₃, CCl₃, NH₃⁺, N⁺H₂R, N⁺HR₂, N⁺R₃, P⁺R₃, S⁺R₂, CH₂N⁺R₃, NO₂, NO, POR₂, B(OH)₂, SOR, SO₃H, SO₂R, SO₂Hal, SO₂NH₂, CN, NC, COOH, CHO, COR, CONH₂, COHal и др.) понижают электронную плотность бензольного кольца. Электрофильное замещение в соединениях, содержащих такие заместители, происходит труднее, чем в незамещенном соединении, требует более высокой температуры, более высокой концентрации нитрующей кислотной смеси и т.д. Снижение электронной плотности ароматического ядра, наблюдаемое при введении электроноакцепторных заместителей, сопровождается уменьшением скорости нитрования (при этом нитрогруппа ориентируется преимущественно в *мета*- положение). Изомерный состав образующегося нитросоединения определяется соотношением скоростей трех одновременно протекающих конкурирующих реакций замещения – в *орто*-, *мета*- и *пара*- положения.

Нитрогруппа в ароматическом кольце оказывает заметное тормозящее действие на процесс нитрования. Например, скорость нитрования 2,4-динитротолуола в 10^7 раз ниже скорости нитрования 4-нитротолуола при тех же условиях. Поэтому по мере введения в соединение нитрогрупп приходится применять, наряду с повышением температуры, увеличение избытка нитрующего агента с более высокой нитрующей способностью. Непосредственная оценка нитрующей способности таких смесей представляет определенные трудности. В настоящее время для такой оценки пытаются использовать различные функции кислотности. Для характеристики нитрующей способности серно-азотных кислотных смесей еще в середине прошлого века Н.А. Холево предложил использовать параметр «фактор нитрующей активности» (Φ), который соответствует «истинной» концентрации серной кислоты в системе после завершения нитрования. Для водных серно-азотных кислотных смесей, не содержащих других примесей, формула имеет вид:

$$\Phi = \frac{140 \cdot s}{140 - n} \cdot 100\%,$$

где: s - содержание серной кислоты в смеси, %;

n - содержание азотной кислоты, %.

Величина Φ равна концентрации серной кислоты в растворе при полном израсходовании азотной кислоты в реакции нитрования. Например, $\Phi = 70$ % относится как к смесям кислот 50 % H_2SO_4 и 40 % HNO_3 , так и 69 % H_2SO_4 и 2 % HNO_3 .

Для реальных кислотных смесей, учитывающих содержание оксидов азота и нитропродуктов, формула для фактора нитрующей активности имеет вид:

$$\Phi = \frac{(s - 2,58 \cdot o) \cdot 100}{100 - 0,714 \cdot n - 3,10 \cdot o - H} \%,$$

где: s - содержание серной кислоты в смеси, %;

n - содержание азотной кислоты, %;

o - содержание оксидов азота в виде N_2O_3 в отработанной кислоте, %;

H - содержание растворенных нитросоединений в отработанной кислоте, %.

Так, при нитровании толуола до моонитротолуола необходимо использовать кислотные смеси с фактором нитрующей активности не ниже $70 \div 72$ %, при нитровании моонитротолуола до динитротолуола – не ниже $80 \div 82$ %, а при нитровании динитротолуола до тринитротолуола – не ниже $88 \div 90$ %. В кислотных

смесях с более низким фактором нитрующей активности нитрование практически не протекает.

Наряду с составом нитрующей смеси и природой нитруемого соединения значительное влияние на скорость нитрования оказывает и температура реакции. Температурный коэффициент константы скорости гомогенного нитрования равен ≈ 3 . Однако, в препаративных синтезах и на производстве, процесс обычно проводится в гетерогенных условиях, причем реакция протекает, как правило, в кислотном слое. В этом случае суммарная скорость процесса определяется соотношением скоростей диффузии нитруемого компонента в зону реакции и химической реакции. Для легко нитруемых соединений реакция протекает на поверхности раздела фаз, общая скорость процесса определяется скоростью диффузии компонентов в зону реакции, температурный коэффициент для таких реакций снижается до $1,1 \div 1,5$. Для трудно нитруемых соединений зона реакции может распространяться на весь объем кислотной фазы, общая скорость процесса будет приближаться к скорости химической реакции, температурный коэффициент повышается до $2 \div 3$.

Нитрование ароматических соединений является экзотермичной реакцией. Тепловой эффект введения одной нитрогруппы в ароматическое кольцо составляет около 160 кДж/моль. Этого тепла достаточно для того, чтобы температура реакционной смеси при нитровании значительно превысила 200 °С. Такое повышение температуры неизбежно вызовет интенсивные окислительные процессы, сопровождающиеся еще большим тепловым эффектом, что может привести к разложению и выбросу реакционной массы. Для обеспечения нормальных условий протекания процесса тепло реакции должно отводиться со скоростью того же порядка, с какой оно выделяется.

Нарушение теплового режима может произойти не только при отсутствии охлаждения, но и при недостаточной интенсивности перемешивания реакционной массы и высокой скорости дозировки компонентов (ароматического соединения или кислотной смеси). Как известно, нитрование реакционноспособных ароматических углеводородов протекает в кислотном слое, при этом зона реакции располагается вблизи поверхности раздела фаз. При недостаточной интенсивности перемешивания или при его отсутствии, но в условиях продолжающейся подачи компонентов, в реакторе может накопиться большое количество углеводорода, очень медленно

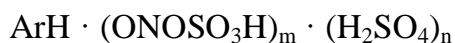
нитруемого на границе раздела фаз. При этом включение перемешивания или увеличение его интенсивности вызовет быструю реакцию нитрования в кислотном слое с интенсивным выделением большого количества тепла. Если охлаждающая система не справляется с отводом тепла, то происходит резкое повышение температуры процесса, которое может привести к разложению или выбросу реакционной массы.

Нитрование, как правило, сопровождается параллельным окислением. Так, при нитровании бензола всегда образуются нитропроизводные фенола и резорцина, при нитровании толуола – нитропроизводные крезола, бензойной и оксибензойной кислот, хлорбензола – нитропроизводные фенола, нафталина – нитронафтолы, нитрофталевые и нитробензойные кислоты и т.д. Температурный коэффициент скорости окисления примерно такой же, как и скорости нитрования, а при высоких температурах даже выше. Кроме того, продукты окисления (оксиды азота) обычно ускоряют реакцию окисления и по мере их накопления скорость окисления будет прогрессивно расти. Поэтому для каждого соединения и определенного состава кислотной смеси существует диапазон оптимальных температур, выше которых окислительные процессы протекают с большой скоростью, что приводит к уменьшению выхода нитропродукта, снижению его качества и повышению опасности процесса.

По мере введения в молекулу углеводорода нитрогрупп соединения становятся более устойчивыми к окислению, поэтому их нитрование можно проводить при более высоких температурах.

Таким образом, температурный режим нитрования оказывает большое влияние на выход продукта, его качество и безопасность процесса и поэтому требует тщательного контроля при проведении реакции.

При нитровании ароматических углеводородов в слабых серно-азотных смесях с фактором нитрующей активности, меньшим, чем требуется для получения нитросоединения, и в присутствии *оксидов азота* происходит потемнение реакционной массы, обусловленное образованием комплексных соединений углеводородов с нитрозилсерной и серной кислотами следующего состава



Данные комплексы получили название «комплексы Баттге». Образование комплексов наблюдается при взаимодействии ароматических соединений с крепкими кислотными смесями в *присутствии оксидов азота*, но при *недостатке* или *отсутствии* в реакционной массе азотной кислоты.

Повышение температуры (в частности, для толуола выше 65 °С) происходит окисление комплекса (углеводорода, входящего в состав комплекса), сопровождающееся вспениванием реакционной массы и появлением черного смолообразного осадка.

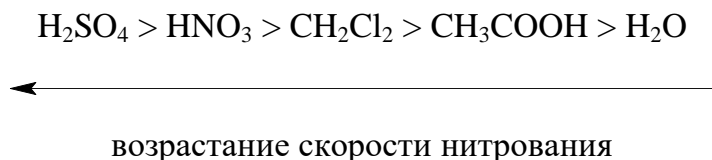
Добавление азотной кислоты к реакционной массе, содержащей «комплекс Баттге», приводит к его разрушению и нитрованию ароматического соединения, входящего в его состав, до соответствующего нитропроизводного. Чем крепче кислотная смесь, тем легче происходит процесс разрушения комплекса. В слабой кислотной смеси комплекс не разрушается даже при большом избытке азотной кислоты.

На скорость окисления и осмоления углеводорода, входящего в состав комплекса, влияет его строение: с увеличением электронодонорных свойств заместителей и (или) их числа, стойкость углеводорода уменьшается. Ароматические нитропроизводные «комплексы Баттге» не образуют.

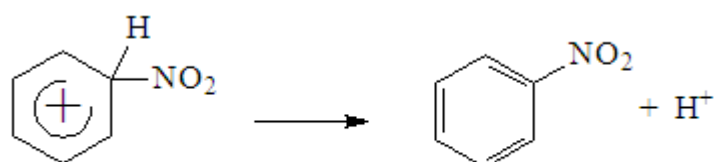
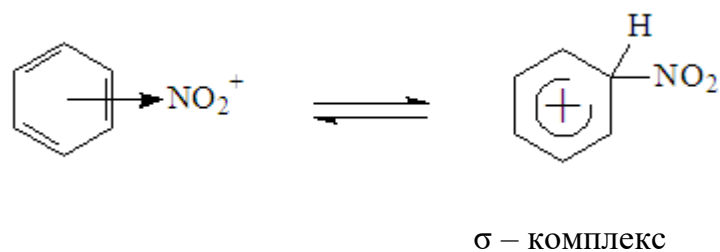
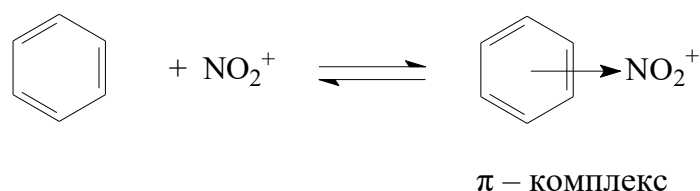
1.1 Механизм реакции нитрования ароматических соединений

Нитрование ароматических соединений, открытое Митчерлихом в 1834 г, представляет собой типичную реакцию электрофильного замещения. Электрофилом является катион нитрония NO_2^+ . Катион нитрония имеет линейное строение; атом азота находится в состоянии sp –, а кислорода в sp^2 – гибридизации.

Активность нитрующего агента существенно зависит от природы растворителя, в котором протекает нитрование, так например



При использовании нитрующей смеси концентрация ионов нитрония в растворе всегда достаточно высока и при избытке реагента постоянна, и лимитирующей стадией всего процесса является образование σ -комплекса. Механизм процесса можно представить следующим образом:



На первой стадии происходит быстрое обратимое образование π – комплекса за счет электростатического и квантовохимического взаимодействия делокализованных π –орбиталей ароматического соединения с катионом нитрония (высшая занятая молекулярная орбиталь ароматического соединения перекрывается низшей вакантной молекулярной орбиталью катиона нитрония). Превращение π –комплекса в σ – комплекс приводит к возникновению новой σ – связи C–N, которая образуется за счет двух электронов из π – электронного секстета ароматического соединения. Этот процесс приводит к нарушению ароматической структуры. В σ – комплексе пять атомов углерода расположены в одной плоскости, а шестой атом углерода переходит в sp^3 – состояние, приобретая тетраэдрическую конфигурацию. σ – Комплекс представляет собой катион, в котором четыре π -электрона делокализованы по пяти атомам углерода ядра. Реакция завершается удалением протона из σ – комплекса. В этой стадии принимает участие основание (анион), имеющееся в реакционной среде. При этом восстанавливается ароматическая система с делокализованными π – орбиталями. Последняя стадия реакции – отщепление протона от σ – комплекса – обычно протекает очень быстро.

1.2 Условия проведения нитрования

Порядок прибавления реагентов. Соединения, имеющие электронодонорные заместители, которые облегчают вхождение нитрогруппы в ядро, обычно нитруют прибавлением к субстрату нитрующего агента. Наличие электроноакцепторных заместителей затрудняет нитрование, поэтому нитруемое соединение добавляют в кислотную смесь. Чтобы обеспечить равномерное течение любой реакции нитрования без выбросов, во всех случаях надо осуществлять постепенное прибавление реагентов.

Влияние температуры. Весьма важным фактором, играющим большую роль в процессе нитрования, является температура, при которой проводится реакция. Нитрование ароматических соединений проводится при различных температурах, в большинстве случаев от 0 °С и до повышенных – порядка 100 ÷ 110 °С, но для получения каждого нитросоединения существует своя оптимальная температура. Даже незначительное превышение этой наиболее благоприятной температуры приводит к образованию полинитросоединений и усилению окисляющего действия азотной кислоты. Изменение температуры реакции часто оказывает влияние на место вступления нитрогруппы.

Для соблюдения оптимального температурного режима реакции при нитровании нитрующей смесью прибегают не только к охлаждению реакционной массы, но также к медленному, порционному смешению нитрующей смеси и нитруемого соединения. Поскольку, как указывалось выше, нитрование является экзотермическим процессом и дополнительное тепло выделяется при поглощении выделяющейся воды серной кислотой, то обычно в начале процесса требуется охлаждение, а затем уже производят нагревание до температуры, являющейся оптимальной, для получения, данного нитросоединения. Однако следует помнить, что резкое понижение температуры внешним охлаждением иногда вызывает замораживание реакции, и после его снятия это может привести к спонтанному выбросу реакционной массы.

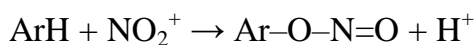
Влияние перемешивания. Если реакционная смесь является гетерогенной, то нитрование протекает только в кислотном (а не в органическом) слое, и потому для успешного проведения процесса необходимо интенсивное перемешивание

реакционной массы. Перемешивание требуется и в тех случаях, когда нитрование осуществляется в гомогенной среде, для устранения возможных местных перегревов.

Выделение нитросоединений. Если продукт реакции твердый и не растворим в нитросмеси, то его выделяют фильтрованием, предварительно разбавив реакционную массу водой (кислотный слой приливают в воду или мелко наколотый лед!). В случае, если нитропродукт растворим в воде, реакционную смесь осторожно по частям выливают на лед или в воду со льдом. В этом варианте выделения можно воспользоваться экстракцией или высаливанием с помощью NaCl, Na₂SO₄ и других солей. Использование NaCl возможно только при отсутствии в реакционной смеси азотной кислоты или при ее незначительной концентрации (во избежание выделения хлора!).

Жидкие продукты реакции отделяют от кислотного слоя с помощью делительной воронки. Если для реакции использовался органический растворитель, то после разделения органический слой промывают водой, затем раствором соды, опять водой, высушивают и подвергают разгонке.

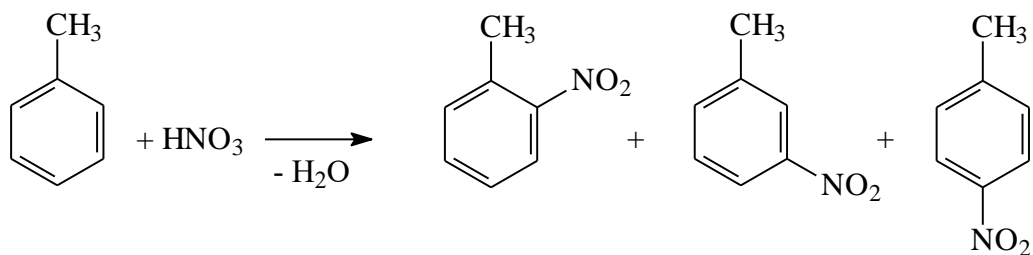
Побочные процессы. Наиболее частой побочной реакцией при нитровании является окисление. Ему благоприятствует повышение температуры реакции. Процесс окисления определяют по выделению оксидов азота. В качестве побочных продуктов образуются гидроксинитросоединения. По-видимому, их образование происходит потому, что нитроний-катион в данном случае реагирует не по атому азота, а по атому кислорода, обладающему также некоторыми электрофильными свойствами:



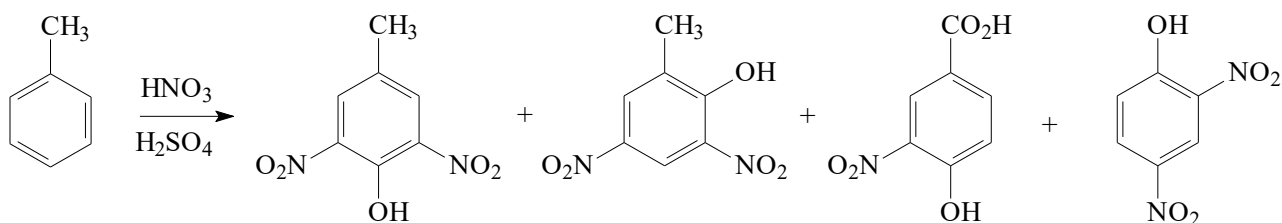
Получающийся арилнитрит затем гидролизуется в кислой среде до фенола, который легко подвергается нитрованию. Кроме гидроксинитросоединений, в качестве побочных продуктов образуются полинитросоединения. Этому способствует превышение оптимальной температуры нитрования.

1.3 Получение моонитротолуола

Моонитротолуолы получают при нитровании толуола азотной кислотой или серно-азотными кислотными смесями по уравнению:



Технический мононитротолуол представляет собой жидкость от светло-желтого до красно-коричневого цвета (в зависимости от вида примесей). Окраску мононитротолуола объясняют наличием в основном нитрокрезолов. В техническом мононитротолуоле были обнаружены 3,5-динитро-*n*-крезол и 3,5-динитро-*o*-крезол, а также производные фенола и оксибензойной кислоты.



Плотность технического мононитротолуола изменяется с температурой и составляет при 20, 40 и 60 °С соответственно 1,162, 1,143, и 1,125 г/см³.

Изомерный состав (в % масс) технического мононитротолуола, получаемого нитрованием толуола серно-азотной кислотной смесью, зависит от температуры проведения процесса и представлен в следующей таблице:

Таблица 2 – Состав технического мононитротолуола при нитровании серно-азотной кислотной смесью при различных температурах.

Температура нитрования, °С	Состав технического мононитротолуола, % (масс)		
	2-нитротолуол	3-нитротолуол	4-нитротолуол
минус 30	57,2	3,5	39,3
0	58,0	3,9	39,1
20	59,4 ÷ 59,5	4,1 ÷ 4,2	36,5 ÷ 37,3
30÷50	59,2	4,7	36,1
60	59,6	5,1	35,3

Как видно из таблицы 2, температура процесса влияет на количественные соотношения образующихся изомеров мононитротолуола. При ее повышении

количество 2- и 3-нитротолуола несколько увеличивается, а 4-нитротолуола – уменьшается.

Физические свойства изомерных моонитротолуолов приведены в таблице:

Таблица 3 – Некоторые физические и термодимические свойства изомерных моонитротолуолов.

Характеристика	Изомеры моонитротолуола		
	2-нитротолуол	3-нитротолуол	4-нитротолуол
Цвет и агрегатное состояние	Маслянистая жидкость соломенно-желтого цвета	Жидкость светло-желтого цвета	Бесцветные кристаллы ромбической формы
Температура затвердевания, °C	– 3,17 (стабильная модификация)	+ 16,1	+ 51,6
Температура кипения, °C	221,7	232,7	238,5
Плотность при 20 °C, г/см ³	1,163	1,168	1,120 (при 54°C)
Теплота образования, Дж/моль	8374,6	25540,7	43544,8

Несмотря на значительное содержание 4-нитротолуола, имеющего температуру затвердевания 51,6 °C, технический моонитротолуол представляет собой жидкость, полностью замерзающую лишь при минус 16 °C, хотя 4-нитротолуол начинает вымораживаться при 0 °C. Этим свойством пользуются в технологии для разделения моонитротолуолов: вначале вымораживают 4-нитротолуол, а затем 2-нитротолуол отгоняют от 3-нитротолуола под вакуумом, используя сравнительно большую разницу в температурах кипения между ними.

Моонитротолуол практически не растворим в воде и хорошо растворим в органических растворителях, а также в концентрированной серной кислоте:

Таблица 4 – Растворимость технического моонитротолуола в серной кислоте различной концентрации при различных температурах.

Растворимость, % (масс) при температуре, °C	Концентрация серной кислоты, % (масс)					
	50	75	80	83	88	96
20	0,04	0,50	1,56	2,73	19,50	32,20
50	0,08	0,81	2,09	12,28	20,14	33,90

Значительное количество моонитротолуолов потребляется для производства толуидинов, используемых для получения различных красителей.

При получении моонитротолуолов нитрованием толуола серно-азотной кислотной смесью необходимо придерживаться следующих основных параметров:

1. Избыток моногидрата азотной кислоты по отношению к толуолу должен быть на уровне 5 %, уменьшение избытка приводит к неполноте конверсии толуола, а увеличение – к нитрованию толуола до динитротолуолов.
2. Кислотная серно-азотная смесь должна содержать 27 ÷ 28 % азотной кислоты, 57 ÷ 58 % серной кислоты и 14 ÷ 16 % воды, при этом фактор нитрующей активности кислотной смеси должен быть не ниже 70 ÷ 72 %.
3. Оптимальная температура процесса нитрования 35 ÷ 40 °С, при повышении температуры происходит дальнейшее нитрование с образованием динитротолуолов, что в свою очередь приводит к ухудшению характеристик моонитротолуола.

При получении технического моонитротолуола приливают либо серно-азотную кислотную смесь к толуолу (так называемый «прямой слив» компонентов), либо толуол к серно-азотной кислотной смеси (так называемый «обратный слив» компонентов).

При «прямом сливе» компонентов получают технический моонитротолуол без примеси динитротолуолов, так как толуол во время прилива всегда находится в избытке. Однако при этом может происходить образование «комплекса Баттге». Чтобы предотвратить этот нежелательный побочный процесс, загрузку толуола ведут медленно и при низкой температуре, вследствие чего значительно удлиняется время реакции.

При «обратном сливе» компонентов получают технический моонитротолуол, содержащий до 5 % динитротолуолов, так как во время загрузки толуола азотная кислота, содержащаяся в серно-азотной смеси, находится в избытке. Образование «комплекса Баттге» возможно, однако только в конце загрузки толуола, когда практически вся азотная кислота израсходована, поэтому температура процесса смешения компонентов может быть более высокой, а время нитрования, как следствие, значительно меньшим. Если к концу прилива толуола реакционная масса потемнеет (что говорит об образовании «комплекса Баттге»), то к ней необходимо добавить азотную кислоту в количестве до 5 % от первоначально взятой.

Нитрование толуола до моонитротолуола является гетерофазным процессом, что связано с низкой растворимостью толуола в применяемых серно-азотных смесях. Так, растворимость толуола в 70 ÷ 75 % серной кислоте при 20 °С составляет 0,021 ÷ 0,027 %, и присутствие в кислоте такой концентрации даже небольших количеств азотной кислоты и окислов азота приводит к дальнейшему снижению растворимости. Минеральный слой этой гетерофазной системы наряду с серной и азотной кислотами и водой содержит растворенные органические вещества. Органический слой представляет собой гомогенную смесь толуола, моонитротолуола и азотной кислоты. С повышением содержания моонитротолуола количество азотной кислоты, перешедшее в органическую фазу, возрастает. В реальных системах в органический слой переходит значительная (вплоть до половины) часть азотной кислоты, в то время как серная кислота в нем практически отсутствует.

Наличие большого количества азотной кислоты в органическом слое позволило предположить, что в нем также должен протекать процесс нитрования. Однако установлено, что скорость реакции в органическом слое на несколько порядков ниже, чем в минеральном, и доля процессов, в нем протекающих, не превышает 0,001 % от суммарного превращения.

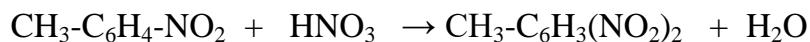
Скорость нитрования толуола в этой гетерофазной системе резко возрастает с увеличением интенсивности перемешивания (т.е. увеличением поверхности раздела фаз). Эти данные свидетельствуют о том, что суммарная скорость нитрования определяется скоростью массопереноса с последующей быстрой химической реакцией.

Приведенные выше данные показывают, что нитрование толуола серно-азотными смесями в гетерогенных условиях протекает в минеральном слое и зона реакции расположена вблизи поверхности раздела фаз. В этом случае суммарный процесс включает следующие стадии:

1. диффузию компонентов в зону реакции;
2. быструю химическую реакцию между толуолом и азотной кислотой с образованием МНТ;
3. диффузию образовавшихся продуктов (в т.ч. моонитротолуола) из зоны реакции к поверхности раздела фаз и затем вглубь капли органической фазы.

1.4 Получение динитротолуола

Технический динитротолуол получается нитрованием моонитротолуола серно-азотной кислотной смесью по уравнению :



При нитровании технического моонитротолуола, представляющего собой смесь трех изомеров, получается технический динитротолуол, состоящий из шести изомеров.

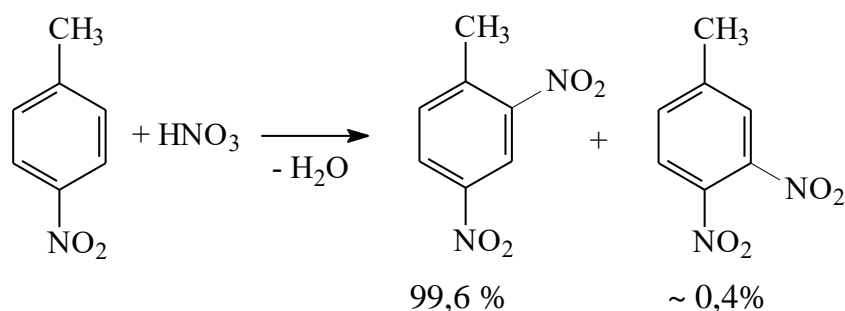
Таблица 5 – Состав технического динитротолуола по де Белю.

Наименование	% масс.	Наименование	% масс.
2,4-Динитротолуол	75,6	2,3-Динитротолуол	1,44
2,6-Динитротолуол	19,7	3,6-Динитротолуол	0,61
3,4-Динитротолуол	2,57	3,5-Динитротолуол	0,08

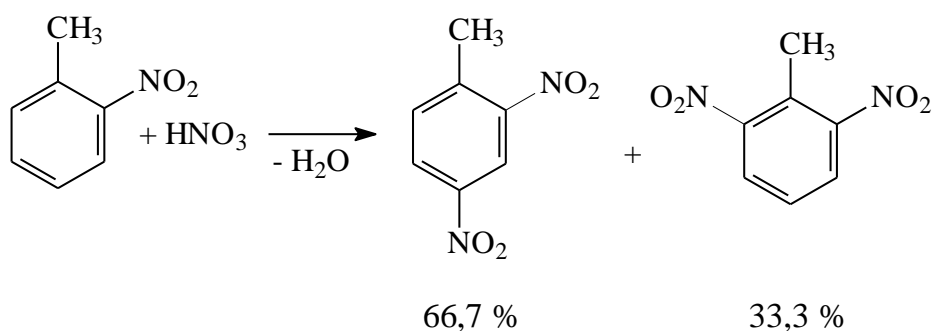
Вследствие тормозящего влияния электроноакцепторной нитрогруппы в ароматическом ядре на скорость электрофильных реакций, нитрование моонитротолуола до динитротолуола проводят кислотными смесями с более высоким фактором нитрующей активности Φ , равным $78 \div 80 \%$, при температуре $60 \div 75^\circ\text{C}$.

При нитровании каждого из изомеров моонитротолуола получают следующие изомеры динитротолуола с соответствующими выходами:

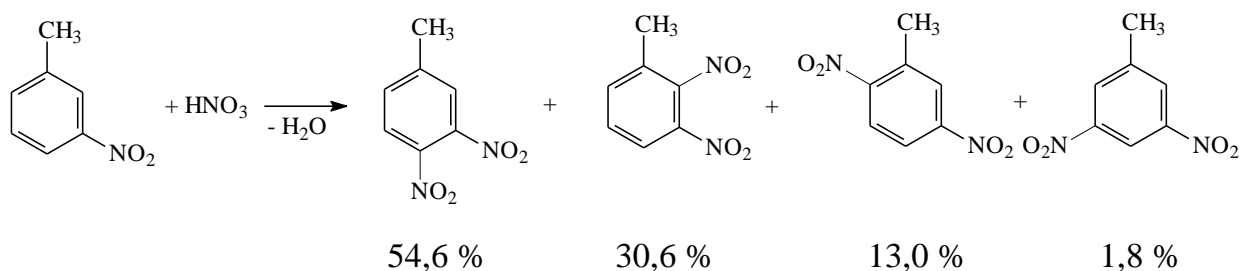
1. Из 4-нитротолуола образуется 2,4-динитротолуол и до 0,4 % 3,4-динитротолуола



2. Из 2-нитротолуола образуется смесь 2,4- и 2,6-динитротолуолов



3. Из 3-нитротолуола образуется смесь, состоящая из четырех изомеров динитротолуолов



Нитрование моонитротолуола до динитротолуола, так же, как и в предыдущем случае, может производиться в двух вариантах – путем «прямого слива» или «обратного слива» компонентов.

Однако на практике, как правило, выгоднее применять «обратный слив», что способствует значительному сокращению времени проведения нитрования.

Некоторые физические и термохимические свойства изомерных динитротолуолов сведены в таблице 6.

Таблица 6 – Некоторые физические и термохимические свойства изомерных динитротолуолов.

Характеристика	Изомеры динитротолуола					
	2,4-	2,6-	3,4-	2,3-	3,6(2,5)-	3,5-
Температура затвердевания, °С	69,95	65,1	58,5	59,23	50,25	92
Температура кипения	При обычном давлении кипят с разложением до 300 °С					
Теплота образования, кДж/моль	131,05	123,94	100,49	101,74	120,17	129,38

При получении динитротолуолов нитрованием моонитротолуола серно-азотной кислотной смесью необходимо придерживаться следующих основных параметров:

1. Избыток моногидрата азотной кислоты по отношению к толуолу должен быть на уровне не менее 15 %, уменьшение избытка приводит к неполной конверсии моонитротолуола.

2. Кислотная серно-азотная смесь должна содержать, например, 22 ÷ 23 % азотной кислоты, 66 ÷ 67 % серной кислоты и 10 ÷ 12 % воды, при этом фактор нитрующей активности этой кислотной смеси должен быть не ниже 80 ÷ 82 %.

3. Оптимальная температура процесса нитрования 80 ÷ 85 °С, при понижении температуры происходит неполная конверсия моонитротолуола, а повышение температуры может приводить к усилению окислительных процессов и частичному нитрованию до тринитротолуолов, что, в свою очередь, приводит к ухудшению характеристик динитротолуола.

Образовавшиеся на стадии моонитрования, в качестве побочных продуктов нитропроизводные крезолов, в условиях динитрования частично нитруются до тринитросоединений и частично окисляются. Образование динитро- и тринитрокркзолов имеет место и на 2-й стадии: из различных изомеров моонитротолуолов: из 2-нитротолуола образуются 2,3-динитро- и 2,5,6-тринитропаракрезолы, из 3-нитротолуола – 2,6-динитропаракрезол и 4,6-динитроортокркрезол, из 4-нитротолуола – 4,5,6-тринитрокркрезол.

Технический динитротолуол представляет собой маслянистое кристаллическое вещество желтого цвета с температурой затвердевания 50 ÷ 54 °С.

Смесь динитротолуолов практически нерастворима в воде, хорошо растворяется в органических растворителях. Растворимость динитротолуола в серной кислоте возрастает с повышением концентрации кислоты и температуры, и представлена в таблице 7.

Таблица 7 – Растворимость технического динитротолуола в серной кислоте разной концентрации при разных температурах

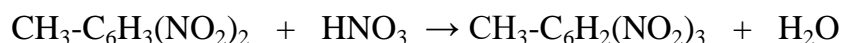
Концентрация H ₂ SO ₄ , %.	Растворимость технического динитротолуола в серной кислоте в зависимости от температуры, г / 100 г кислоты		
	20 °С	50 °С	70 °С
80,0	1,2	2,5	3,8
90,0	8,5	16,8	20,0
99,8	46,0	144,0	1121,0

В применяемых для получения моно - и динитротолуолов кислотных смесях скорость нитрования изомеров нитротолуолов примерно в 10⁶ ниже, чем скорость нитрования толуола. Поэтому можно было ожидать, что определяющую роль в процессе

нитрования моонитротолуола будет играть кинетика реакции. Однако в промышленных условиях скорость нитрования моонитротолуолов в гетерогенных условиях, так же как и скорость нитрования толуола, зависит от интенсивности перемешивания, что позволяет сделать вывод о влиянии массопереноса на суммарную скорость нитрования моонитротолуолов. Хотя установленная зависимость выражена менее резко, чем при нитровании толуола, однако это свидетельствует о том, что нитрование моонитротолуола в значительной степени протекает в кислотном слое вблизи поверхности раздела фаз.

1.5 Получение тринитротолуола

Технический тринитротолуол получается нитрованием динитротолуола серно-азотной смесью по уравнению:



Нитрование технического динитротолуола, состоящего из шести изомеров, приводит к получению технического тринитротолуола, состоящего также из шести изомеров. Технический тринитротолуол нередко содержит некоторое количество динитротолуолов.

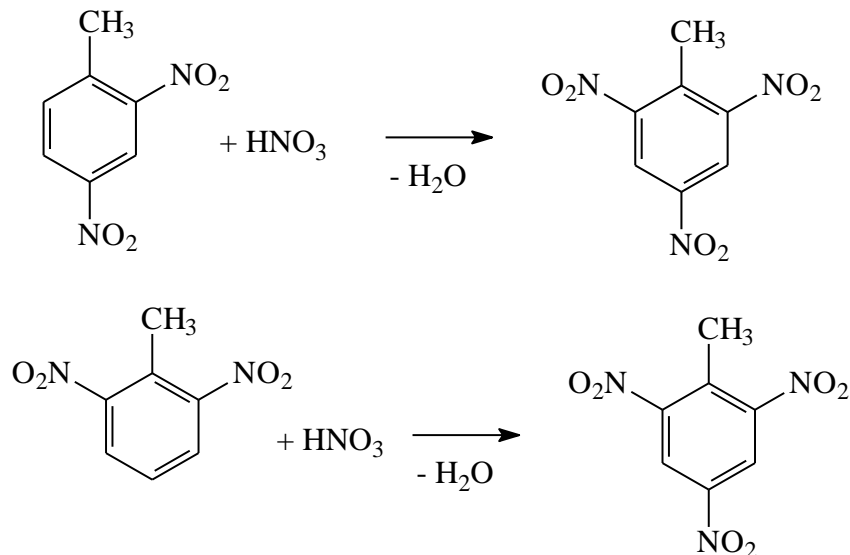
Состав технического тринитротолуола зависит от температуры нитрования толуола до моонитротолуола, который представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Состав технического тринитротолуола в зависимости от температуры нитрования толуола.

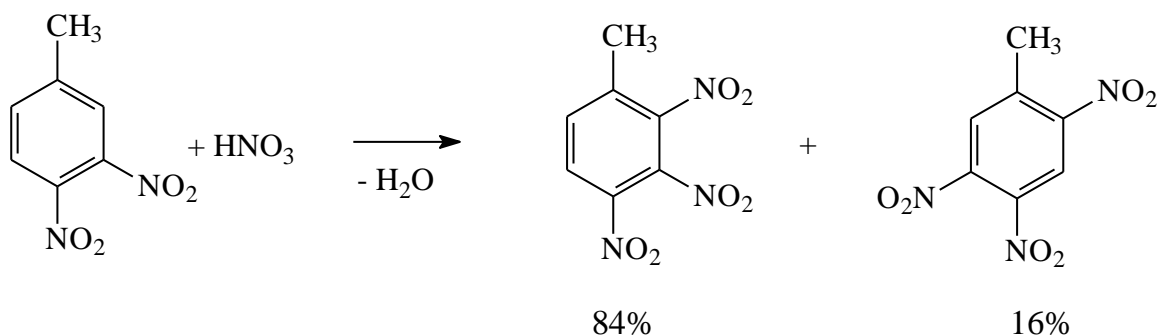
Наименование изомера	Состав технического тринитротолуола в зависимости от температуры нитрования толуола до моонитротолуола, %			
	30 °C		50 °C	
2,4,6–Тринитротолуол (α-изомер)	95,50		95,10	
2,3,4–Тринитротолуол (β-изомер)	1,25	~ 4	1,36	~ 4,45
2,4,5–Тринитротолуол (γ-изомер)	2,47		2,69	
2,3,6–Тринитротолуол (η-изомер)	0,27		0,29	
2,3,5–Тринитротолуол (ε-изомер)	0,009		0,009	
3,4,5–Тринитротолуол (δ-изомер)	0,002		0,002	
2,3–Динитротолуол	0,30	~ 0,49	0,33	~ 0,54
2,5–Динитротолуол	0,13		0,15	
3,5–Динитротолуол	0,06		0,06	

При нитровании каждого из изомеров динитротолуола получают следующие количества изомеров тринитротолуола:

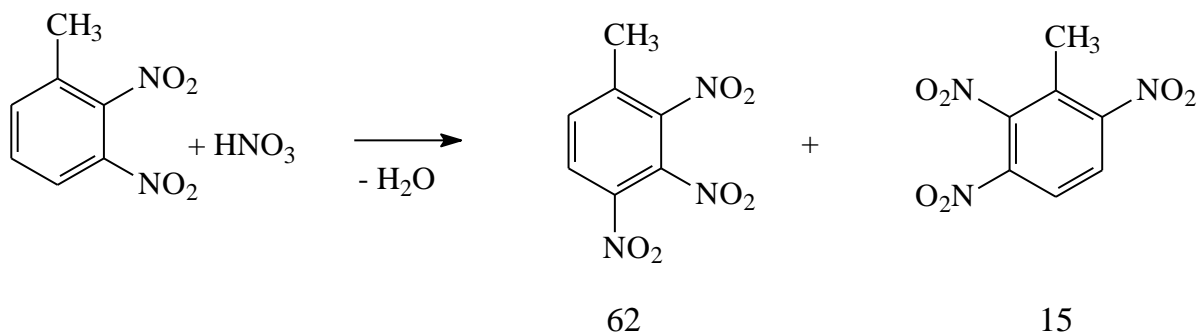
1. При нитровании 2,4- и 2,6-динитротолуолов происходит образование только 2,4,6-тринитротолуола со 100 %-ними выходами:



2. При нитровании 3,4-динитротолуола получается 84 % 2,4,5- (или 3,4,6-) тринитротолуола и 16 % 2,3,4-тринитротолуола:

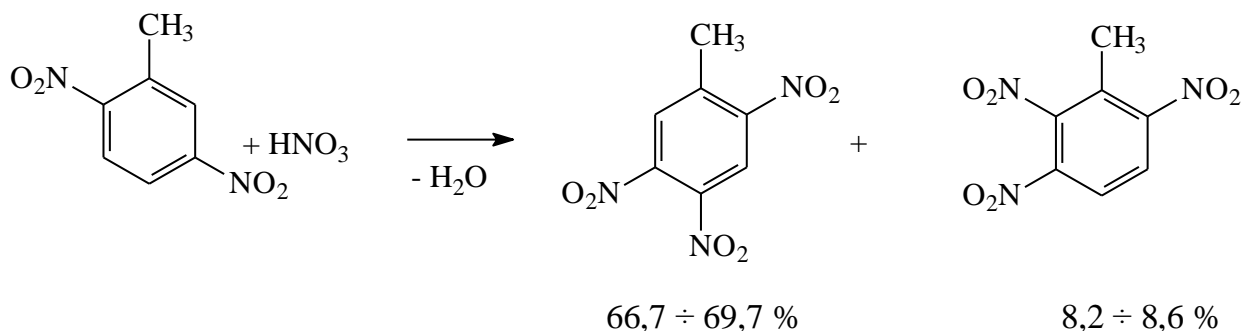


3. При нитровании 2,3-динитротолуола получается также 62 % 2,3,4-тринитротолуола и 15 % 2,3,6-тринитротолуола, при этом 22,3 % 2,3-динитротолуола остается непрореагировавшим:

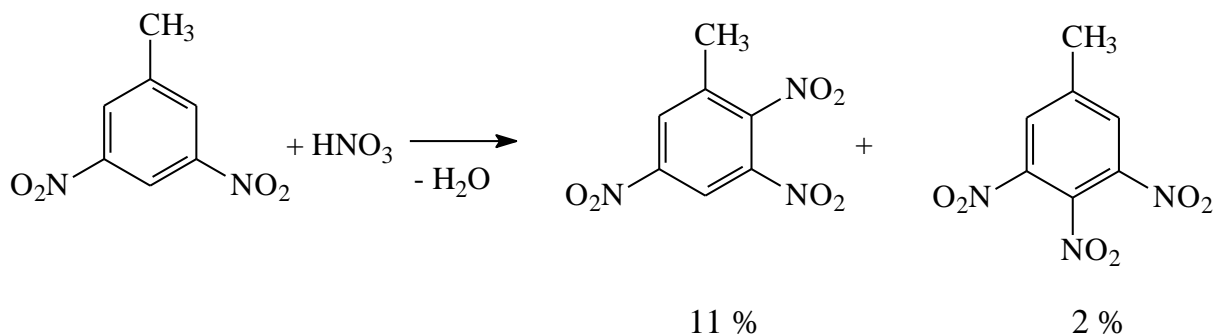


Таким образом, 2,3-динитротолуол нитруется значительно труднее, чем 2,4-, 2,6- и 3,4-динитротолуолы.

4. 2,5- (3,6-) Динитротолуол, подобно 2,3-изомеру, также трудно нитруется, при этом получается 66,7 ÷ 69,7 % 2,4,5-тринитротолуола и 8,2 ÷ 8,6 % 2,3,6-тринитротолуола, а 21,7 ÷ 25,1 % 2,5-динитротолуола не донитровывается до конца:



5. Нитрование 3,5-динитротолуола в обычных условиях приводит к его частичному разрушению. Основная же масса этого изомера остается неизменной. При нитровании его серно-азотной смесью более крепкой, чем стандартная, используемая при нитровании динитротолуолов, процесс нитрования сопровождается окислением. При этом образуется 11 % 2,3,5-тринитротолуола и 2 % 3,4,5-тринитротолуола, и 14 % окисляется.



По своим физическим свойствам все изомеры тринитротолуола – белые кристаллические вещества. Индивидуальные изомеры, как правило, характеризуются температурой затвердевания, данные по которой, а также другие термохимические константы представлены в таблице 9.

Растворимость в воде изомеров тринитротолуола незначительна. Наибольшей растворимостью обладает 2,4,6-тринитротолуол (0,15 % при 100 °C). В органических растворителях тринитротолуол растворяется достаточно хорошо.

Таблица 9 – Некоторые физические и термохимические свойства изомерных тринитротолуолов.

Характеристика	Изомер тринитротолуола					
	2,4,6-	2,3,4-	2,4,5-	2,3,6-	2,3,5-	3,4,5-
Температура затвердевания, °С	80,6÷80,8	110,3	102,3	109,8	95,2	132,0
Теплота сгорания при постоянном объеме, кДж/моль	3446	3497	3467	3466	3459	3477
Энтальпия образования, кДж/моль	59,4	15,2	– 15,4	– 16,8	– 22,9	– 5,0
Энергия образования, кДж/моль	41,9	32,5	1,8	0,7	-5,7	12,3
Теплота кристаллизации, кДж/моль	20,5÷23,0	2,09	22,6	–	–	–

Тринитротолуол довольно хорошо растворяется в серной кислоте. Так, в 90 % серной кислоте при 80 °С растворимость составила 10 %. Растворимость тринитротолуола в азотной кислоте, даже разбавленной, очень высока. Так, в 100 г азотной кислоты концентрации 80 % при 50 °С растворяется 150 г тринитротолуола.

Растворимость динитротолуолов и тринитротолуолов в серной и азотной кислотах резко возрастает с увеличением их концентрации. Поэтому можно было ожидать, что в условиях нитрования динитротолуола крепкими кислотными смесями и при повышенных температурах, весь нитропродукт будет находиться в растворе. Однако в действительности реакционная смесь является гетерофазной, т.к. добавление азотной кислоты к серной приводит к снижению растворимости нитросоединений. Так, растворимость 2,4,6-тринитротолуола в 95 % серной кислоте при 70 °С составляет 13,5 %, а при добавлении 5 % азотной кислоты растворимость снижается до 7,5 %.

На свету все шесть изомеров тринитротолуола желтеют. Солнечный свет действует на все изомеры тринитротолуола, вызывая их потемнение и изменение свойств (в основном температуры затвердевания), что, по-видимому, связано с фотоизомеризацией.

Нитрование технического динитротолуола протекает в среде 100 %-ной серной кислоты, в которой он хорошо растворим, поэтому нитрование протекает не на границе раздела фаз, а в растворе. Процесс нитрования осуществляют дозировкой безводной серно-азотной кислотной смеси к раствору технического динитротолуола в 100%-ной серной кислоте при температуре $75 \div 85$ °С. По окончании дозировки температуру реакционной массы медленно поднимают до 105 °С.

При получении технического тринитротолуола нитрованием технического динитротолуола серно-азотной кислотной смесью необходимо придерживаться следующих основных параметров:

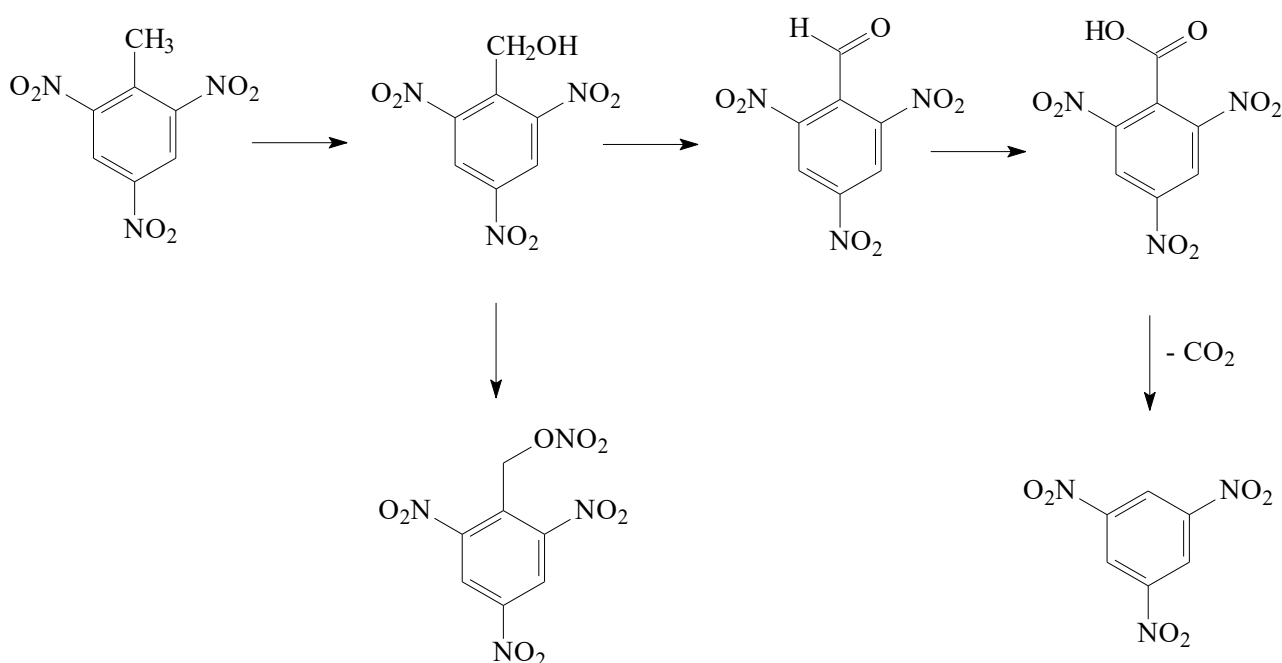
1. Избыток моногидрата азотной кислоты по отношению к толуолу должен быть на уровне 100 %, уменьшение избытка приводит к неполной конверсии динитротолуола, а увеличение – к интенсификации процессов окисления. Избыток азотной кислоты также может быть объяснен и тем фактом, что при нитровании поддерживается высокая температура и часть азотной кислоты теряется на окислительные процессы и уходит в вентиляцию.
2. Кислотная серно-азотная смесь должна быть безводной и содержать 20 % азотной кислоты и 82 % серной кислоты (которая готовится из 96 %-ной азотной, 96 %-ной серной кислот и 20 %-ного олеума), при этом фактор нитрующей активности кислотной смеси должен быть не ниже $88 \div 90$ %.
3. Оптимальная температура процесса нитрования $103 \div 105$ °С, при понижении температуры имеет место неполная конверсия динитротолуола, а повышение температуры может приводить к усилению окислительных процессов и ухудшению качества конечного продукта.

Из-за низкой реакционной способности изомеров динитротолуола в реакции электрофильного замещения, гетерогенное нитрование этого соединения протекает в кинетическом режиме в объеме минеральной фазы, что подтверждается независимостью скорости процесса от интенсивности перемешивания (в данном случае перемешивание необходимо для распределения компонентов в реакционном объеме).

Необходимость использования из-за низкой скорости нитрования динитротолуолов повышенных температур и больших избытков высококонцентрированных кислотных смесей приводит, в процессе получения тринитротолуола, к протеканию интенсивных окислительных процессов. Окисление как

динитротолуолов, так и тринитропродуктов, протекает по двум направлениям: по метильной группе с образованием соответствующих нитробензойных кислот, так и деструктивное нитрование, приводящее к образованию газообразных продуктов (N_2O_3 , CO , CO_2) и тетранитрометана ($C(NO_2)_4$). В условиях реакции скорость окисления динитротолуолов выше, чем тринитротолуолов. Причем основным направлением является полная деструкция динитротолуолов (содержание 2,4- и 3,4-динитробензойных кислот в тротиле-сырце не превышает 0,006 %).

Напротив, тринитротолуолы в условиях нитрования образует преимущественно продукты окисления по метильной группе: тринитробензиловый спирт, тринитробензальдегид, тринитробензойную кислоту и тринитробензилнитрат, количество которых в тротиле-сырце достигает 1,5 %:



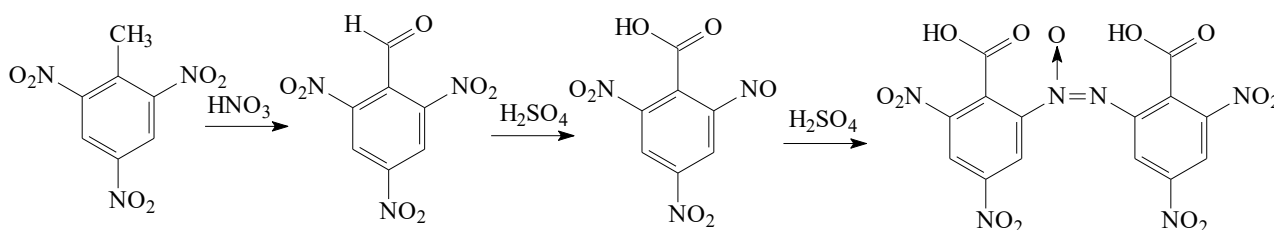
При декарбоксилировании 2,4,6-тринитробензойной кислоты происходит образование 1,3,5-тринитробензола (до 0,4 %).

Образовавшиеся на стадиях моно- и динитрования нитропроизводные крезолов в условиях третьей стадии практически полностью окисляются и не обнаруживаются среди продуктов реакции.

Кроме того, следует отметить, что при получении 2,4,6-тринитротолуола в качестве побочного продукта образуется так называемое «белое вещество». Впервые образование «белого вещества» заметили при эксплуатации установок, работающих в кислотных смесях с фактором нитрующей активности Φ более 94 %, содержащих менее $0,3 \div 0,4$ % окислов азота. «Белое вещество» это продукт, плохо растворимый в

серной кислоте и отработанных кислотах. Он оседает в аппаратах в виде шлама, забивая перетоки и ухудшая теплопередачу в нитраторах. «Белое вещество» является хорошим эмульгатором и, поступая с отработанной кислотой, может привести к нарушению сепарации на стадиях получения ди- и мононитротолуолов.

При отсутствии окислов азота, в практически безводной среде, с низким содержанием азотной кислоты наряду с межмолекулярным окислением происходит внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс, приводящий к образованию 2-нитрозо – 4,6-динитробензойной кислоты, которая превращается в 3,3',5,5'-тетранитроазоксибензол–2,2'-дикарбоновую кислоту получившим название «белое вещество».



Отсутствие окислов азота на заключительной стадии нитрования динитротолуолов в тринитротолуол (достигается при работе всей системы в режиме противотока и при дозировке серного компонента в конец системы) обеспечивается тем, что серная кислота взаимодействует с оксидами азота, приводя к образованию растворимой нитрозилсерной кислоты. При этом оксиды азота «вымываются» из реакционной массы. Таким образом, в последних аппаратах противоточной системы образуются безводные кислотные смеси, не содержащие окислов азота. Изменение состава реакционной массы оказывает влияние на характер протекающих окислительных процессов. Как уже отмечалось, при наличии в реакционной массе оксидов азота происходит межмолекулярное окисление образующийся на первой стадии 2,4,6-тринитробензальдегида в 2,4,6-тринитробензойную кислоту (которая затем декарбоксилируется в 1,3,5-тринитробензол).

Таким образом, образование «белого вещества» препятствует быстрому превращению первичных продуктов окисления в карбоновые кислоты.

При наличии в реакционной массе достаточных количеств азотной кислоты и окислов азота вклад реакций, ведущих к образованию «белого вещества», снижается. Поэтому техническим приемом, который позволяет снизить содержание «белого

вещества», является перевод последних нитраторов по получению тринитротолуола в режим прямотока. В этом случае за счет термического разложения реакционной массы содержание окислов азота поддерживается на необходимом уровне (не ниже 0,4%) и образование «белого вещества» практически не происходит.

1.6 Методы очистки 2,4,6-тринитротолуола

Так как полученный технический 2,4,6-тринитротолуол содержит большое количества примесей, в состав которых входят: несимметричные изомеры (до 4,56 %), не вступившие в реакцию несимметричные изомеры динитротолуолы (до 1,14 %), а также продукты окисления (тетранитрометан, нитрофенолы, нитробензойные кислоты и др.). Общее количество их составляет до 6 %.

Ориентировочный состав примесей в техническом 2,4,6-тринитротолуоле представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Состав примесей в техническом 2,4,6- тринитротолуоле

Наименование продукта	Ориентировочный состав, % масс.
2,4,6-тринитротолуол	94,0 ÷ 95,0
Несимметричные изомеры тринитротолуола	3,40 ÷ 4,56
Динитротолуолы	0,50 ÷ 1,10
1,3-Динитробензол	0,05 ÷ 0,1
1,3,5-Тринитро м-ксилол	0,05 ÷ 0,1
1,3,5-Тринитробензол	0,20 ÷ 0,40
2,4,6-Тринитробензилнитрат	0,25 ÷ 0,35
2,4,6-Тринитробензальдегид	0,20 ÷ 0,25
2,4,6-Тринитробензойная кислота	0,20 ÷ 0,25
Тетранитрометан	0,20 ÷ 0,40
Пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол)	0,50 ÷ 0,90
«Белое вещество»	0,30 ÷ 0,35

Примеси, содержащиеся в техническом 2,4,6-тринитротолуоле понижают температуру затвердевания до 77,5 ÷ 78,5 °С и придают ему маслянистость. Тетранитрометан помимо высокой чувствительности к механическим воздействиям, обладает еще и свойством сильного лакриматора (слезоточивостью). Поэтому технический 2,4,6-тринитротолуол необходимо очищать для удаления этих примесей.

Как правило, для этих целей используют различные методы очистки. К методам очистки 2,4,6-тринитротолуола относят *физические* и *химические* методы.

Физические методы очистки

Физические способы очистки 2,4,6-тринитротолуола основаны на перекристаллизации его из растворителя или промывке кристаллов растворителями, что уменьшает безвозвратные потери. Выделенные из растворителя примеси могут быть использованы как промышленные взрывчатые вещества.

Перекристаллизация 2,4,6-тринитротолуола из спирта является одним из наиболее известных способов его очистки. Предварительно продукт должен быть промыт до кондиционной кислотности. Спирт для очистки можно использовать до 5–6 раз, а затем его передают на ректификацию. При ректификации в результате разгонки получают вновь чистый спирт и примеси 2,4,6-тринитротолуола, которые можно использовать для приготовления аммонитов.

При спиртовой очистке 2,4,6-тринитротолуола имеются только два преимущества: отсутствие токсичных промывных вод и возможность использования отделенных от 2,4,6-тринитротолуола примесей. Вместе с тем способ имеет ряд существенных недостатков. Основными являются потери дорогого растворителя, громоздкость аппаратуры (при использовании на производстве), высокая пожароопасность и взрывоопасность процесса, а также ряд других недостатков.

Кроме того, существует метод очистки 2,4,6-тринитротолуола кристаллизацией из азотной кислоты. Однако следует учесть тот факт, что азотная кислота обладает свойствами окислителя и способна окислять 2,4,6-тринитротолуол и его изомеры, что, в свою очередь, приводит к большим потерям.

Химические методы очистки

Эти методы основаны на переводе примесей в растворимые в воде соединения путем воздействия на них различными реагентами. Наиболее широкое применение получили перекисная и сульфитная очистка 2,4,6-тринитротолуола.

А. Перекисная очистка

Основной задачей перекисной очистки является удаление из технического 2,4,6-тринитротолуола примеси тетранитрометана, присутствие которого в товарном продукте не допускается из-за высокой токсичности. Кроме того, в процессе очистки требуется также удалить органические примеси кислотного характера (2,4,6-

тринитробензойную кислоту, тринитрокрезолы и т.д.), отличающиеся от 2,4,6-тринитротолуола меньшей химической и термической стойкостью, способностью образовывать вещества повышенной опасности при взаимодействии с различными материалами.

Перекись водорода (а точнее гидропероксид-ион, HOO^-) количественно реагирует с тетранитрометаном, содержащемся в техническом 2,4,6-тринитротолуоле, и не взаимодействует с другими примесями. Реакция протекает в минеральном слое на границе раздела фаз и общая скорость процесса определяется скоростью диффузии компонентов в зону реакции. Продуктами реакции являются хорошо растворимый в воде тринитрометан, HNO_2 и кислород:

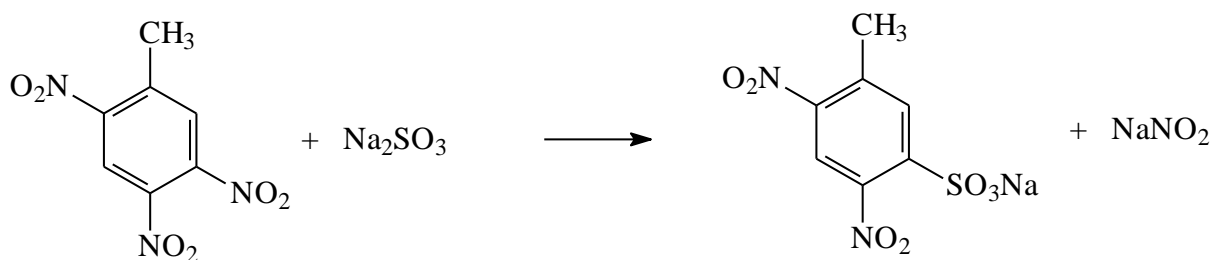


Процесс перекисной очистки осуществляют в расплаве при температуре $78 \div 80^\circ\text{C}$. Сначала к водной эмульсии технического 2,4,6-тринитротолуола добавляют водный раствор карбоната натрия для нейтрализации и перевода в водный раствор кислотных примесей (при этом pH среды должен быть $6,9 \div 7,2$). Затем реакционную массу обрабатывают перекисью водорода с целью селективного удаления тетранитрометана.

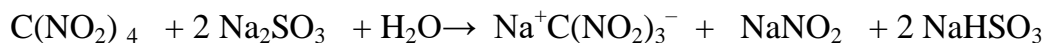
После перекисной очистки 2,4,6-тринитротолуол содержит «несимметричные» изомеры тринитротолуола, динитротолуолы, тринитробензол, а также продукты нитрования «спутников» толуола, и после дополнительной стабилизации может быть использован по назначению.

Б. Сульфитная очистка

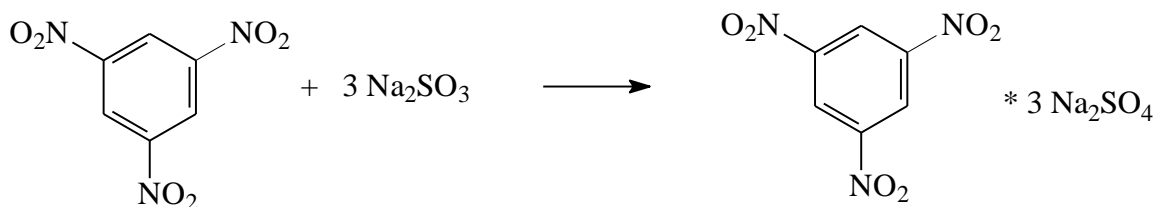
При взаимодействии водного раствора сульфита натрия с «несимметричными» изомерами тринитротолуола нитрогруппа, стоящая в *мета*-положении к метильной группе и в *орто*-положении к другой нитрогруппе, замещается сульфогруппой с образованием растворимых в воде натриевых солей динитросульфокислот:



Достаточно легко реагирует с сульфитом натрия тетранитрометан, образуя хорошо растворимую в воде натриевую соль тринитрометана



С 1,3,5-тринитробензолом сульфит натрия образует аддитивные соединения, легко переходящие в водную фазу



В условиях очистки технического 2,4,6-тринитротолуола изомеры динитротолуола с сульфитом натрия практически не реагируют.

Образующиеся в процессе очистки органические примеси кислого характера (тринитробензойная кислота, тринитрокрезолы, «белое вещество» и т.д.), а также тринитробензальдегид и тринитробензилнитрат растворяются в разбавленных водных растворах сульфита натрия. Одновременно происходит и нейтрализация остатков минеральных кислот.

Таким образом, в результате сульфитной очистки получают 2,4,6-тринитротолуол, содержащий в качестве примесей динитротолуолы и продукты нитрования спутников толуола – динитробензол, тринитроксилы и тринитроэтилбензол.

1.7 Определение температуры затвердевания и изомерного состава 2,4,6-тринитротолуола

Одной из основных физических характеристик 2,4,6-тринитротолуола, которая говорит о чистоте (отсутствии примесей), и, следовательно, о его стойкости, является температура затвердевания ($T_{\text{затв.}}$). Температуру затвердевания определяют методом измерения температуры перехода продукта из жидкого состояния в твердое.

Прибор для определения температуры затвердевания (рис. 1а) состоит из стеклянной бани (1) и пробирки (2), соединенных между собой тефлоновой пробкой (5). Пробирка (2) закрывается тефлоновой пробкой (5) с отверстием для пробирки (3). Пробирка (3) также закрывается пробкой (5) с отверстиями для термометра (9) и медной мешалки (6). Прибор должен быть полностью заполнен глицерином.

Баня (рис. 16) представляет собой стеклянный стакан (1), закрытый пробкой (2) с отверстиями для термометра (4), пробирки и металлической мешалки (3).

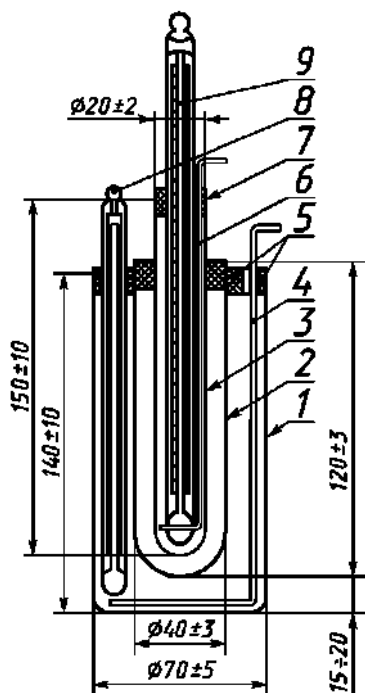


Рисунок 1а – Прибор для определения температуры затвердевания

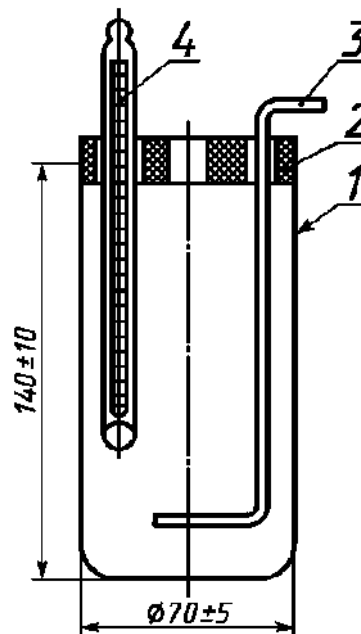


Рисунок 1б – Стеклянная баня прибора для определения температуры затвердевания

Термометр для определения температуры затвердевания (9) должен иметь цену деления шкалы 0,1 °С и общую длину 270±5 мм.

Термометр для определения температуры бани (8) с ценой деления 1,0 °С.

Точка термометра, соответствующая температуре затвердевания, должна находиться у верхнего среза пробки и быть доступной для наблюдения. При применении термометров других размеров, у которых наблюдаемая точка выше верхнего среза пробки на число делений 2 °С и более, вносят поправку Δt на высоту выступающего столбика ртути термометра, которую вычисляют по формуле:

$$\Delta t = 0,00016 \cdot h \cdot (t_1 - t_2),$$

где h – высота выступающего над пробиркой столбика ртути, выраженная в градусах шкалы термометра; t_1 – наблюдаемая температура затвердевания, °С; t_2 – температура окружающего воздуха вблизи середины столбика ртути, выступающего над пробиркой, измеряемая вторым термометром, °С.

Найденную поправку прибавляют к показаниям термометра.

Для определения изомерного состава 2,4,6-тринитротолуола используют метод тонкослойной хроматографии.

В зависимости от степени и метода очистки технического тринитротолуола в очищенном продукте наряду с 2,4,6-изомером может содержаться некоторое количество примесей, представляющих собой несимметричные изомеры, а также динитротолуолы. Определение состава полученного продукта удобно осуществлять методом тонкослойной хроматографии на силикагеле.

На нижний край хроматографической пластины наносят ацетоновый раствор очищенного 2,4,6-тринитротолуола (рис. 2) и помещают пластину в хроматографическую ванну, заполненную смесью этилацетат – петролейный эфир в соотношении 60 на 40 (по объему).

После прохождения смесью растворителя всего фронта пластины ее вынимают из ванны и высушивают, а затем проявляют пятна в ультрафиолетовом свете, при этом появляются окрашенные пятна соответствующих нитросоединений. Исследуемые соединения обладают различной способностью адсорбироваться на силикагеле.

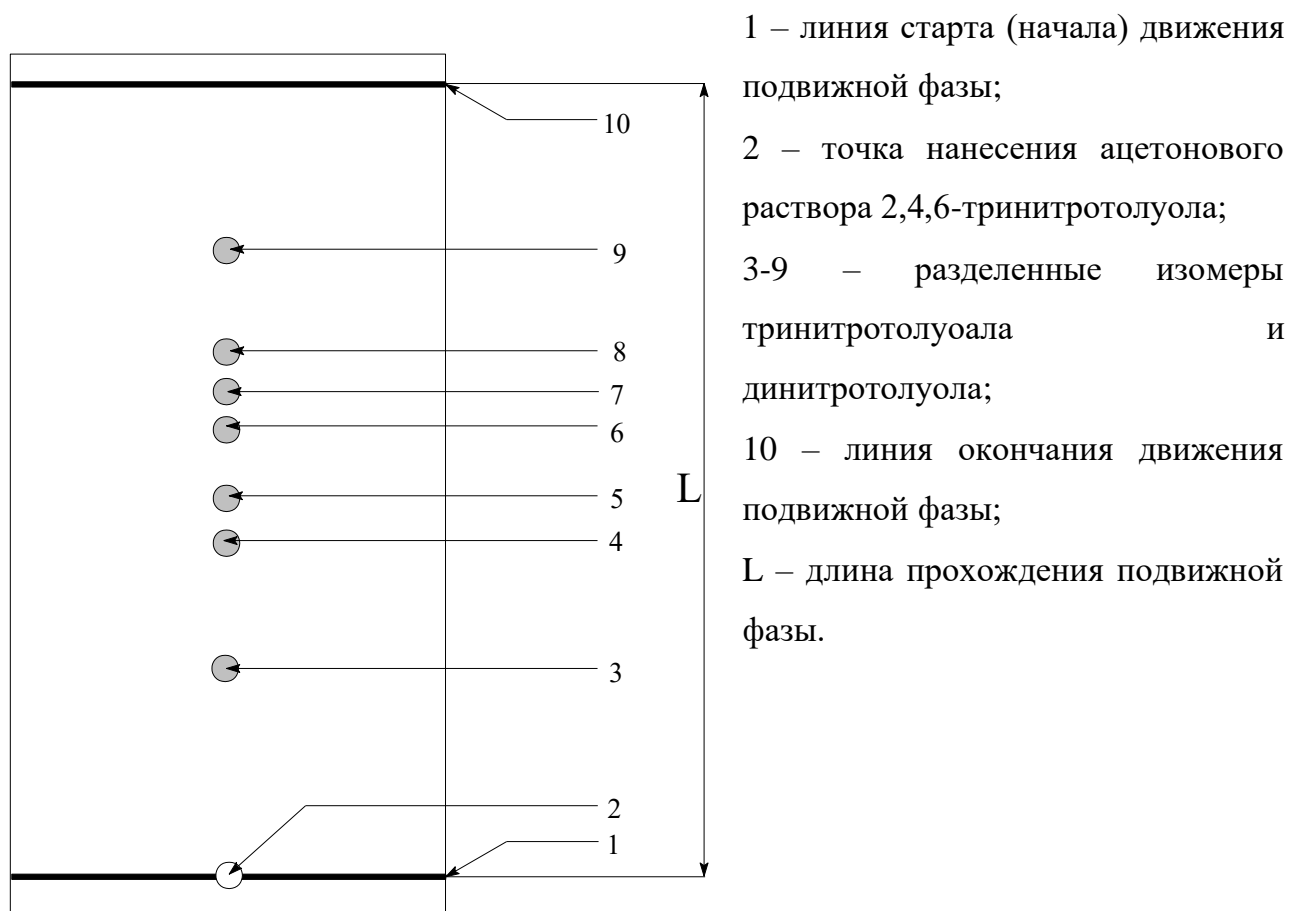


Рисунок 2 – Хроматографическая пластина.

По окончании анализа определяют значения R_f для каждого проявленного пятна как отношение пути, пройденного каждым пятном, к общей длине прохождения подвижной фазы и сравнивают с эталонными R_f , представленными в таблице 11.

Таблица 11 – Значения R_f для различных изомеров тринитротолуола и динитротолуолов.

Изомер	Значение R_f
2,3,4 – Тринитротолуол	0,23
3,4,5 – Тринитротолуол	0,41
3,4 – Динитротолуол	0,47
2,4 – Динитротолуол	0,61
2,4,5 – Тринитротолуол	0,64
2,6 – Динитротолуол	0,65
2,4,6 – Тринитротолуол	0,72

1.8 Контрольные вопросы

- Нитрующая активность азотной кислоты в чистом виде и в смеси с серной кислотой;
- Влияние заместителей I рода на реакцию нитрования ароматических соединений;
- Влияние заместителей II рода на реакцию нитрования ароматических соединений;
- Фактор нитрующей активности и его влияние на нитрование ароматических соединений;
- Влияние температуры на процессы нитрования ароматических соединений;
- Механизм нитрования ароматических соединений;
- Условия проведения процессов нитрования ароматических соединений;
- Получение моонитротолуола, характеристика процесса нитрования, условия проведения реакции, основные свойства индивидуальных изомеров и технического продукта;
- Порядок слива компонентов при нитровании толуола;
- Комплекс «Баттге», условия образования и способ устранения его образования;
- Нитрование технического моонитротолуола, характеристика процесса, состав технического динитротолуола;

- Основные примеси, образующиеся при нитровании технического моонитротолуола;
- Основные параметры при нитровании технического моонитротолуола;
- Основные характеристики изомеров динитротолуола;
- Нитрование технического динитротолуола, характеристика процесса, состав технического тринитротолуола;
- Основные примеси, образующиеся при нитровании технического динитротолуола;
- Основные параметры при нитровании технического динитротолуола;
- Основные характеристики изомеров тринитротолуола;
- «Белое вещество», условия образования при получении 2,4,6-тринитротолуола, способ устранения его образования;
- Основные примеси в техническом 2,4,6-тринитротолуоле, методы очистки;
- Перекисная очистка технического 2,4,6-тринитротолуола;
- Сульфитная очистка технического 2,4,6-тринитротолуола;
- Сравнительный анализ качества 2,4,6-тринитротолуола – определение температуры затвердевания и тонкослойная хроматография.

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ИСПОЛЬЗУЕМОЕ В ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОЦЕССЕ НИТРОВАНИЯ ТОЛУОЛА

2.1 Основное технологическое оборудование, используемое при производстве и очистке нитроароматических соединений

При нитровании толуола до 2,4,6-тринитротолуола в промышленных масштабах используется различное технологическое оборудование.

К основным видам оборудования относятся реакторное оборудование обеспечивающее нитрование толуола и его нитропроизводных до конечного продукта. Реакторное оборудование, в котором протекает нитрование органических соединений принято называть нитраторами. Конструкция нитратора должна быть достаточно простой и доступной для осмотра, очистки и технического обслуживания. Последнее обусловлено тем, что в процессе нитрования в качестве побочных продуктов могут образовываться неустойчивые побочные соединения, которые могут накапливаться в реакционной массе. При недоступности осмотра и своевременной не очистке нитраторов, эти побочные продукты могут разлагаться и привести к аварии в процессе нитрования.

Процессы нитрования протекают с выделением большого количества тепла, которое необходимо своевременно отводить. Поэтому нитраторы снабжены большой поверхностью теплообмена. Рубашка нитратора не способна отводить большое количество тепла по нескольким причинам. Во-первых, она имеет невысокую площадь поверхности теплообмена (площадь поверхности теплообмена у рубашки аппарата не превышает внешнюю поверхность аппарата). Во-вторых, контакт реакционной массы в процессе нитрования осуществляется не полностью в объеме, а лишь на определенном участке нитратора (стенки нитратора), что в свою очередь может приводить к локальным перегревам в аппарате и возникновению аварийной ситуации. Для увеличения поверхности теплообмена, внутри нитратора устанавливают дополнительные змеевиковые теплообменники (змеевики). Они позволяют поддерживать необходимый тепловой режим работы нитратора и имеют высокую поверхность теплообмена. К сожалению, змеевики являются наиболее уязвимой частью нитраторов и они сравнительно легко выходят из строя из-за коррозии. При попадании воды из змеевика в нитратор наблюдается сильный температурный скачек, вследствие разогрева содержимого за счет теплоты

гидратации и вскипания реакционной массы или выброс нитромассы из нитратора. Для избежания аварийной ситуации с участием змеевиков, охлаждающую жидкость в них подают путем так называемого «подсоса». Это достигается размещением трубы отводящей охлаждающую жидкость значительно ниже уровня змеевика. Если при таком устройстве спускной линии в змеевике образуется отверстие, то в начальный момент происходит засасывание нитромассы в змеевик, и при аварии из воронки, принимающей охлаждающую жидкость из змеевика, выделяются бурые окислы азота.

Для усиления теплоотвода очень часто охлаждение нитраторов проводят специальными рассолами, охлажденными до низких (отрицательных) температур. При этом эти охлаждающие рассолы после использования направляются в специальные холодильные машины по внутреннему «рассольному» водообороту.

В связи с тем, что процессы нитрования ароматических соединений протекают в гетерофазной среде, для лучшего контактирования подаваемых (загружаемых) в аппарат компонентов необходимо интенсивное перемешивание, поэтому нитраторы, как правило, снабжают пропеллерными или турбинными мешалками. Перемешивание при нитровании также необходимо для более интенсивного и равномерного отвода тепла от всей реакционной массы, находящейся в нитраторе. В аппарате не должно быть зон застоя, в которых может происходить местный перегрев нитромассы из-за недостаточного теплоотвода. Это приводит к увеличению скорости, как основной реакции нитрования, так и побочных процессов, осуществляемых при недостаточном перемешивании и недостаточности теплоотвода. Решения этих проблем осуществляется за счет интенсивного перемешивания гетерогенной нитромассы.

Материал, из которого изготавливают нитраторы и вспомогательное оборудование, как правило, сталь 12X18H10T (нержавеющая сталь).

По производительности нитраторы (реактора емкостного типа) различают на несколько видов. К этим аппаратам относят реактора периодического действия для системы «Жидкость-Жидкость», реактора непрерывного действия без разделения продуктов реакции, реактора непрерывного действия с разделением готовых продуктов.

2.1.1 Реактора периодического действия

1. Нитраторы для проведения физико-химических процессов в жидких гомогенных или гетерогенных средах небольшой производительности.

Изготавливаются с рубашкой или без нее, со змеевиком или без него, с различными типами перемешивающих устройств, с клапанами нижнего и аварийного слива. Основной материал – сталь 12X18H10T.

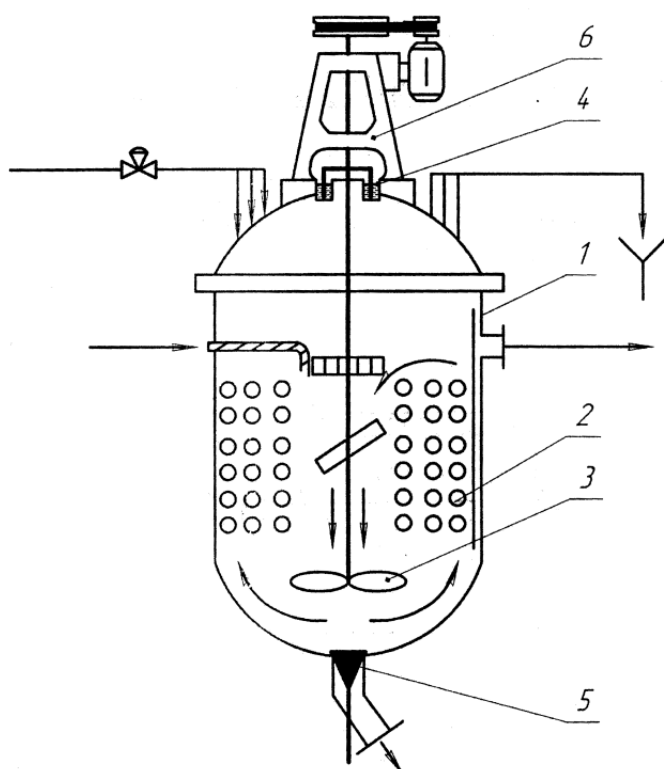
Таблица 12 – Основные технические характеристики нитраторов малой производительности

Номинальный объем, м ³	0,32	0,50	0,63
Площадь поверхности теплообмена, м ² :			
-рубашки	0,1-1,8	3,3	0,9-2,7
-змеевика	1,0-1,4	8,4	0,1-3,0
Частота вращения мешалки, с ⁻¹	24-42	28	28-45,5
Мощность электродвигателя, кВт	2,2	До 7,5	3,0
Основные размеры, мм:			
Высота Н	700	800	900
Диаметр D	2470	2570	2875-3290

2. Нитраторы для проведения физико-химических процессов в жидких гетерогенных средах увеличенной производительности. Промышленность выпускает аппараты с рабочим объемом от 1,0 до 6,3 м³. Такие нитраторы также, как и нитраторы малой производительности, изготавливаются с рубашкой или без нее, со змеевиком или без него, с различными типами перемешивающих устройств, с клапанами нижнего и аварийного слива.

Таблица 13 – Основные технические характеристики некоторых нитраторов увеличенной производительности

Номинальный объем, м ³	1,0	1,6	2,0	2,5	3,2	4,0
Площадь поверхности теплообмена, м ² :						
-рубашки	4,4	5,4	6,5	6,5	6,5	8,6
-змеевика	3,2	7,0	10,0	10,0	12,0	13,2
Частота вращения мешалки, с ⁻¹	31,5	25,0	25,0	25,0	28,0	28,0
Мощность электродвигателя, кВт	5,5	5,5	7,5	10,0	10,0	15,0
Основные размеры, мм:						
Высота Н	2275	2515	2910	3460	3615	3935
Диаметр D	1000	1200	1400	1400	1600	1600



- 1 – корпус;
- 2 – змеевиковый теплообменник (змеевик);
- 3 – перемешивающее устройство (мешалка);
- 4 – гидравлический затвор;
- 5 – аварийный клапан;
- 6 – приводная головка

Рисунок 3 – Реактор с змеевиковым теплообменником

2.1.2 Реактора непрерывного действия без разделения продуктов реакции

К этим аппаратам относят нитраторы с трубчатым теплообменником, которые предназначены для химических непрерывных процессов в жидкой гетерогенной фазе. Нитратор изготавливается из материала 12Х18Н10Т. Выпускается в промышленности в виде стандартного аппарата 3,2 м³, однако, может и выпускаться в других размеров по чертежам заказчика.

Таблица 14 – Основные технические характеристики нитратора с трубчатым (кожухотрубчатым) теплообменником

Номинальный объем, м ³	3,2
Площадь поверхности теплообмена, м ² :	140
Рабочая температура, °С	34-40
Частота вращения мешалки, с ⁻¹	73,5
Мощность электродвигателя, кВт	17,0
Основные размеры, мм:	
Высота Н (от крепления электродвигателя до донного штуцера)	3400
Диаметр Двн	1600

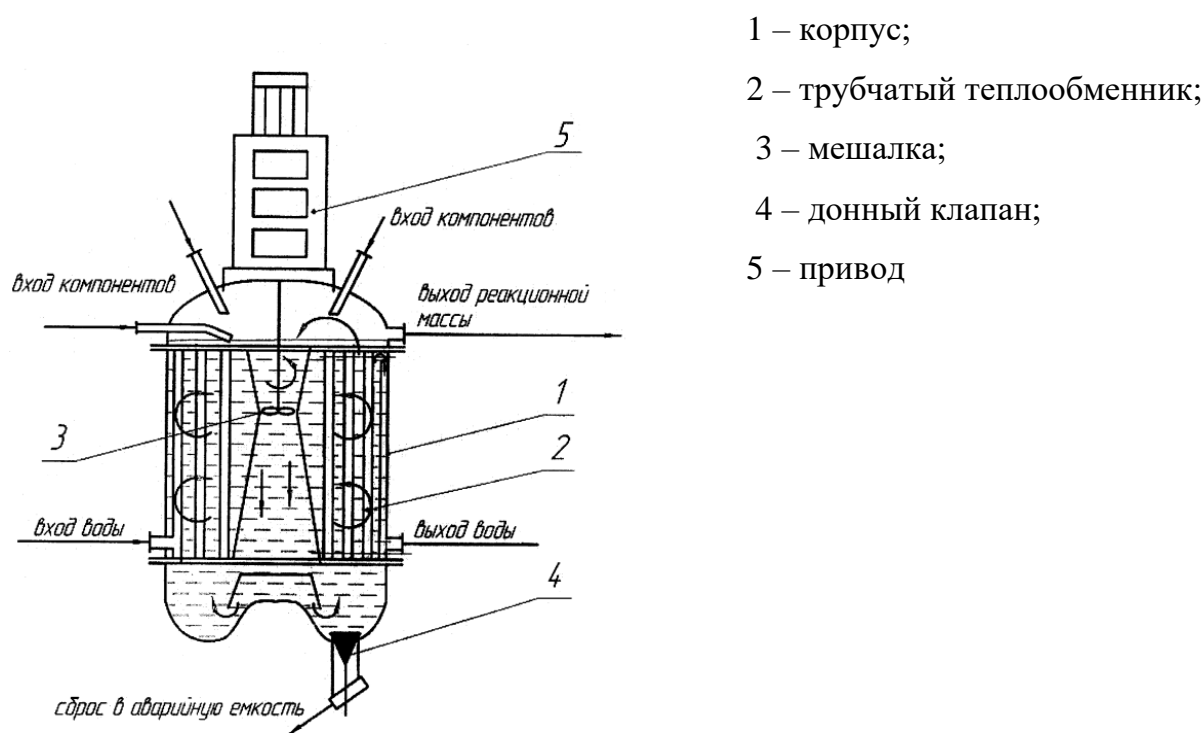
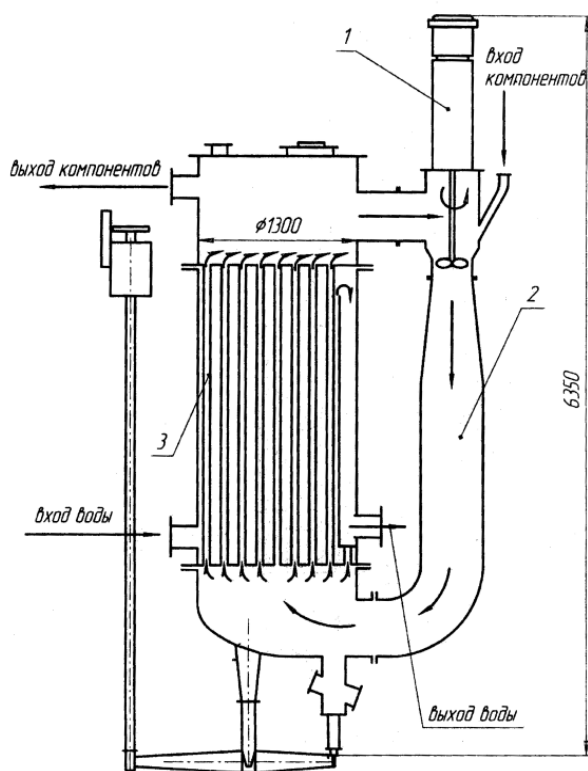


Рисунок 4 – Реактор с трубчатым теплообменником с внутренней циркуляционной трубой

Кроме того, в промышленности по получению нитроароматических соединений применяют реактора с трубчатым (кожухотрубчатым) теплообменником и с выносной зоной смешения компонентов – с наружной циркуляционной трубой. Нитратор изготавливается также из стали 12X18H10T.

Таблица 15 – Основные технические характеристики реактора с трубчатым (кожухотрубчатым) теплообменником и выносным циркуляционным контуром

Полная вместимость, м ³	4,5
Рабочий объем, м ³	2,0
Площадь поверхности теплообмена, м ² :	240
Рабочая температура, °C	35-40
Частота вращения мешалки (перемешивающего устройства), об/мин	980
Мощность электродвигателя, кВт	22,0
Масса, кг	7050



- 1 – привод с мешалкой;
- 2 – циркуляционный контур;
- 3 – теплообменник

Рисунок 5 – Реактор с кожухотрубчатый теплообменником и наружной циркуляционной трубой (с выносной зоной смешения)

2.1.3 Реактора непрерывного действия с разделением готовых продуктов

К этим реакторам относят аппараты совмещенного типа (рисунок 6, 7, 8), имеющие помимо основного реакционного отделения, и отделение, предназначенное для разделения (сепарации) нитропродуктов от отработанной кислоты или другой фазы, в которой нитропродукт не растворим. Транспортировка реакционной смеси из реакторного отделения в сепарационное осуществляется при помощи специального транспортера – шнек подъемника. Различают нитраторы со статическим и с центробежным сепараторами.

Нитраторы со статическим сепаратором предназначены для проведения химических непрерывных процессов в жидкой гетерогенной фазе. Разделение продуктов химической реакции на легкую и тяжелую фракции происходит в статическом сепараторе за счет разности плотностей. Производительность данного типа аппаратов лимитируется скоростью разделения в сепараторе. Для увеличения производительности сепаратора, процесс разделения дополнительно интенсифицирован за счет дополнительного закручивания эмульсии в сепараторе при передаче из реакторного отделения шнековым подъемником. Промышленностью

выпускаются нитраторы для работы с обычными и взрывоопасными продуктами. Для нейтральных сред аппараты изготавливаются из стали Ст. 3; для агрессивных коррозионных сред из стали 08Х22Н6Т.

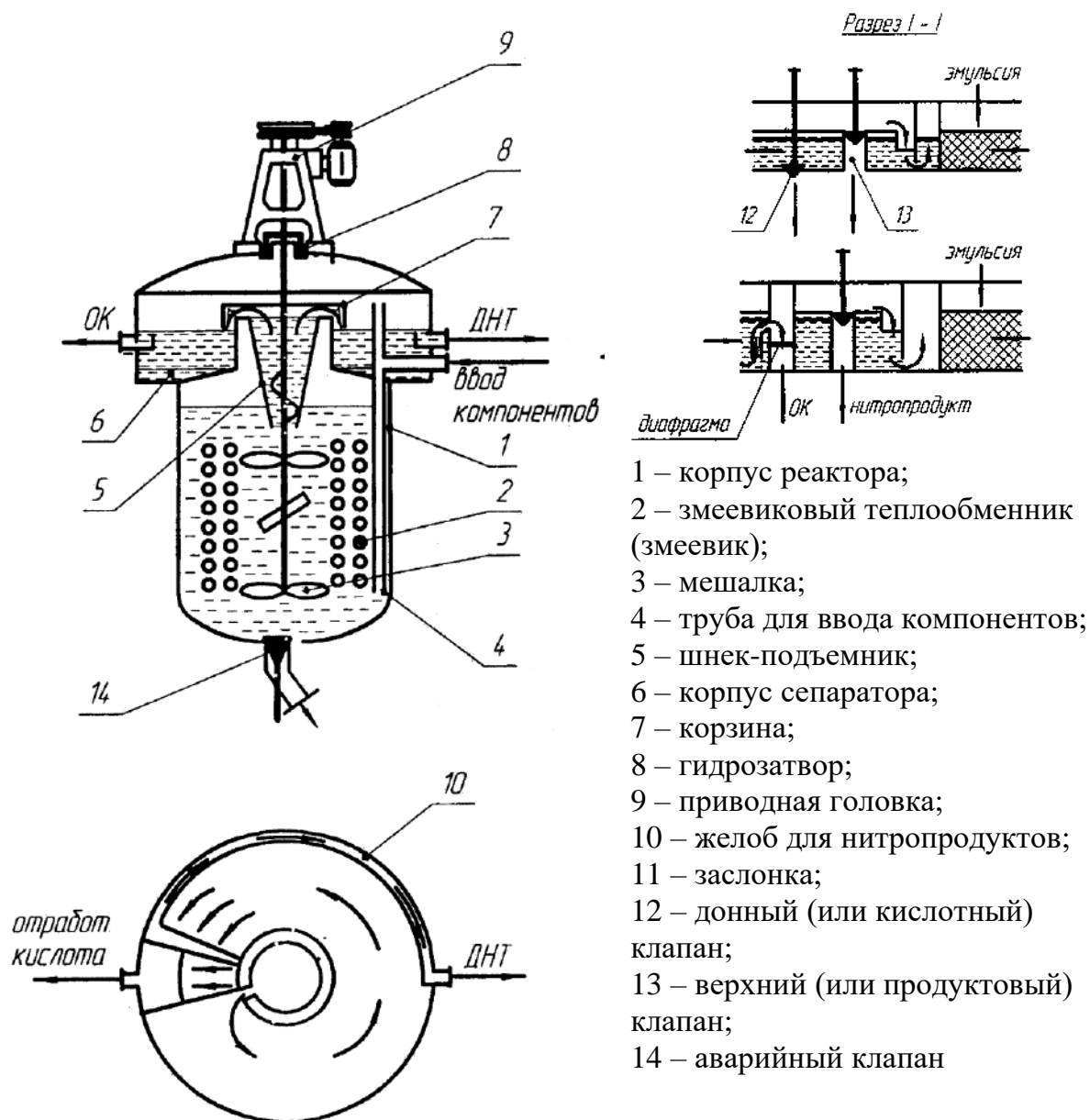
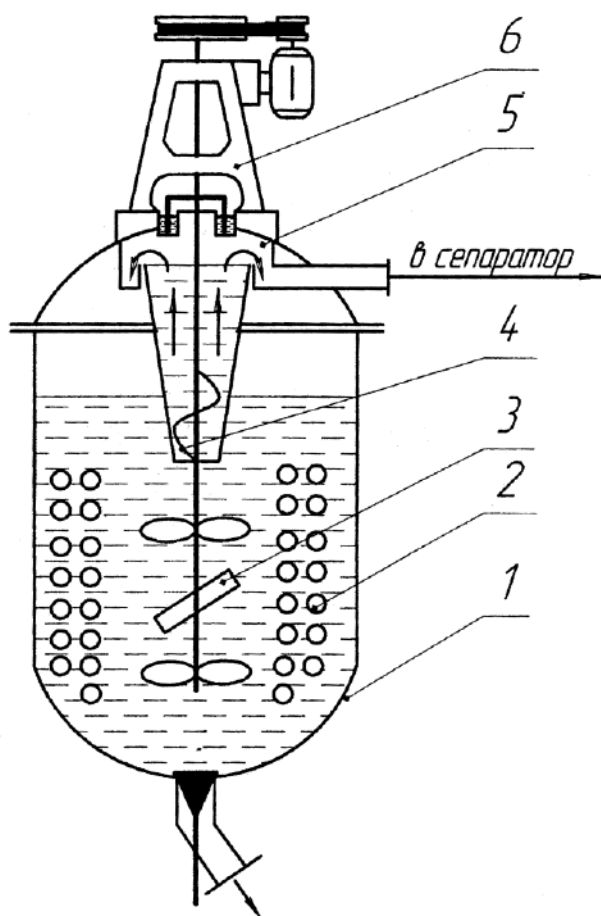


Рисунок 6 – Реактор совмещенного типа

Таблица 16 – Основные технические характеристики нитраторов со статическим сепаратором, с различным числом витков змеевиков

Полный объем, м ³ :		
-реактора	6,3	6,3
-сепаратора	3,7	3,7
Рабочая температура, °С:		
-реактора	60	70-105
-сепаратора	75	80-115
Площадь поверхности теплообмена, м ² :	55,0	40,0
Частота вращения мешалки, с ⁻¹	25,0	25,0
Мощность электродвигателя, кВт	13,0	13,0
Масса, кг	8500	8500



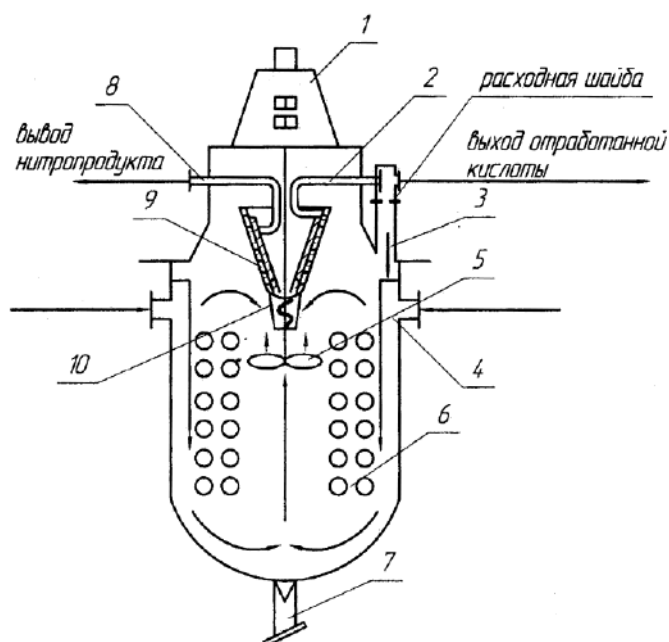
- 1 – корпус реактора;
- 2 – змеевиковый теплообменник (змеевик);
- 3 – мешалка;
- 4 – шнек-подъемник;
- 6 – приводная головка

Рисунок 7 – Реактор с выносным сепаратором

Нитраторы с центробежным сепаратором. Разделение продуктов химической реакции на легкую и тяжелую фракции происходит в центробежном сепараторе, как за счет разности плотностей, так и центробежной силы вращающегося сепаратора. В данном виде аппаратов стадия сепарации (разделение продуктов реакции) практически не оказывает влияние на производительность, так как разделение смеси за счет центробежной силы практически мгновенный процесс. Промышленностью выпускаются нитраторы для работы в основном с взрывоопасными продуктами. Аппарат изготавливается из стали 08ХН28МДТ.

Таблица 17 – Основные технические характеристики нитратора с центробежным сепаратором.

Рабочий объем, м ³	0,7
Площадь поверхности теплообмена, м ²	4,2
Угловая частота вращения барабана сепаратора, с ⁻¹	73,5
Производительность по эмульсии (сепаратора), м ³ /ч	25
Производительности по нитропродукту (реакторного отделения), м ³ /ч	7
Габаритные размеры, мм	4290x1200
Масса, кг	2500



- 1 – привод;
- 2 – отводной патрубок отработанной кислоты;
- 3 – узел рециркуляции отработанной кислоты;
- 4 – карман;
- 5 – мешалка;
- 6 – змеевиковый теплообменник (змеевик);
- 7 – донный клапан;
- 8 – отводной патрубок нитропродукта;
- 9 – ротор сепаратора;
- 10 – шнек-подъемник

Рисунок 8 – Реактор совмещенного типа с центробежным сепаратором

2.2 Вспомогательное технологическое оборудование производства нитроароматических соединений

К вспомогательному технологическому оборудованию, используемому при производстве нитроароматических соединений, можно отнести оборудование, используемое для выделения, очистки, сушки продуктов, а также оборудование, используемое для совершения конечных операций (аппараты для чешуирования или колонны грануляторы – при производстве тринитропроизводных толуола).

2.2.1 Оборудование, используемое для выделения нитроароматических соединений

К ним можно отнести сепараторы, фильтровальные воронки, центрифуги. Как правило, при производстве нитропроизводных толуола фильтровальные воронки и центрифуги не используются, поэтому они в данном пособии не рассматриваются.

Сепараторы

После нитрования нитропродукты необходимо отделять от отработанной кислоты. По виду агрегатного состояния нитропродукта отделение может быть различным. Если после процесса нитрования получаемый продукт твердый, то его отделяют фильтрованием, если жидкий, то отделяют отстаиванием. Разделение нитропродукта от отработанной кислоты отстаиванием осуществляют в сепараторах различной конструкции. Процесс сепарации основан на разности плотностей двух несмешивающихся жидкостей. Толуол и его нитропроизводные практически не растворяются в серно-азотных кислотных смесях и в отработанных кислотах соответственно. При этом разность плотностей у продуктов нитрования толуола и отработанной кислоты значительна, поэтому их разделение целесообразно вести в аппаратах, получивших название сепараторы. Эти аппараты должны обеспечить хорошую сепарацию продукта от отработанной кислоты с максимальной скоростью. Увеличению скорости сепарации способствует уменьшение толщины разделяемых слоев, повышение температуры разделяемой массы и конструкция аппарата. Для уменьшения толщины слоев внутри сепараторов делают полки. Кроме того, на практике применяют и сепараторы, использующие центробежную силу (центробежные сепараторы).

Различают ряд видов сепараторов непрерывного действия. Например, колонные сепараторы используются в основном для разделения моонитротолуолов. Они состоят из колонны, в которой размещены полки для увеличения скорости сепарации. Эмульсия нитропродукта (например, моонитротолуола) в отработанной кислоте подается таким образом, чтобы она стекала с закручиванием внутри колонны-сепаратора. Колонна-сепаратор представлена на рисунке 9.

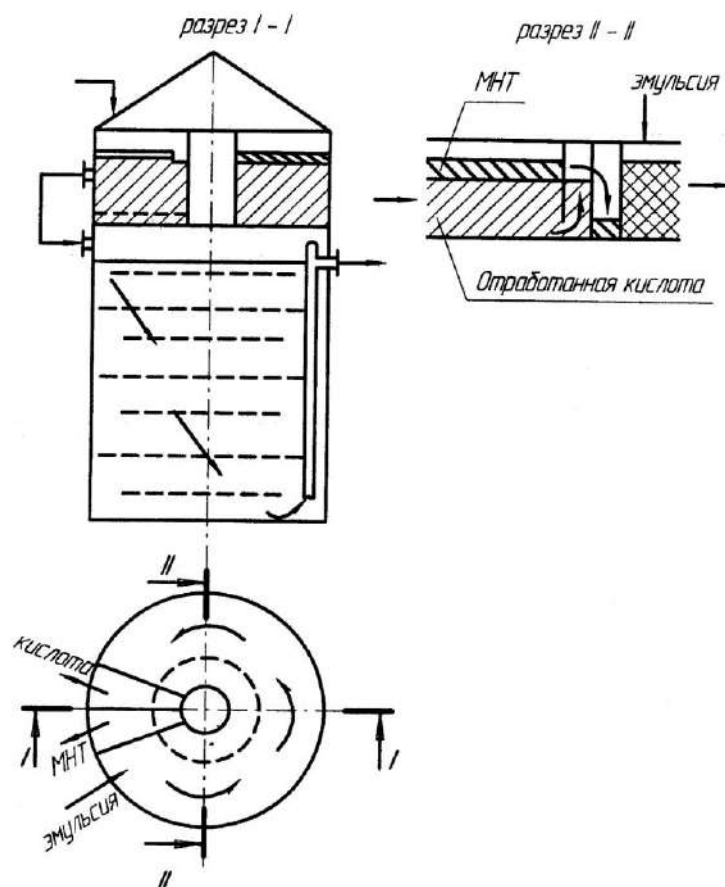


Рисунок 9 – Устройство колонны – сепаратора

Для разделения нитропродуктов так же используют и различные полочные и лотковые сепараторы (рисунки 10 и 11). В полочных сепараторах эмульсия нитропродукта в отработанной кислоте подается через штуцер на среднюю полку сепаратора, откуда за счет разности плотностей нитропродукт поднимается в верхнюю часть и выводится через верхний карман сепаратора, а отделенная отработанная кислота выводится через карман в средней части сепаратора.

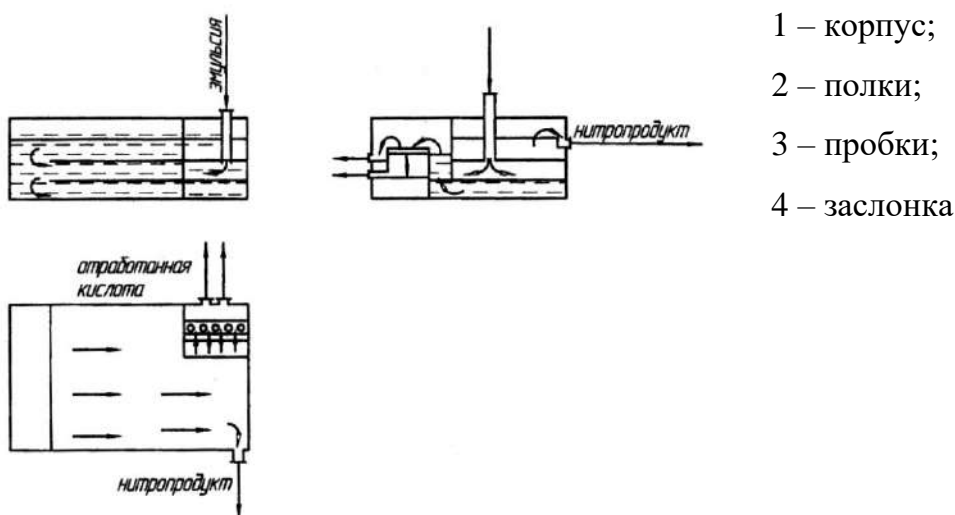


Рисунок 10 – Полочный сепаратор

Отличие лоткового сепаратора от полочного заключается в том, что он не содержит полок, в которых эмульсия за счет длительного разделения (перетекания с одной на другую) расслаивается. Эмульсия подается в данный сепаратор через штуцер, внутри сепаратора она растекается по желобу, имеющего коническую форму, и эмульсия разделяется на отработанную кислоту и нитропродукт. В данном случае уровень отработанной кислоты, находящийся в сепараторе достаточно высок, то есть он постоянно контактирует с кислотами. Поэтому для проведения технического осмотра и ремонта сепаратора на дне предусмотрен клапан, позволяющий провести полный слив отработанной кислоты.

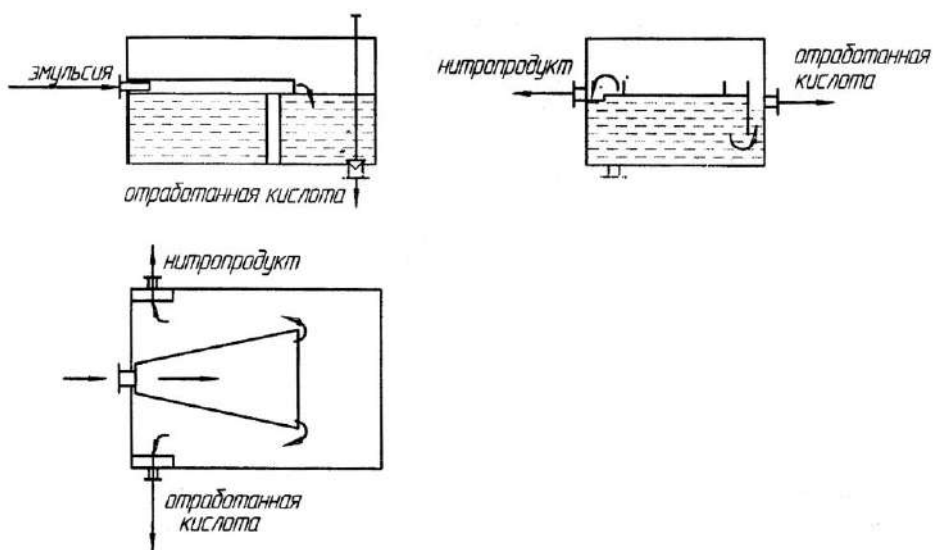


Рисунок 11 – Лотковый сепаратор

Выносные сепараторы широко применяются для разделения нитропродуктов от отработанной кислоты. Однако при их использовании необходимо дополнительно использовать центробежные насосы для перекачки отработанной кислоты и нитропродуктов, кроме того, они достаточно громоздки и требуют дополнительного места для размещения. С целью экономии места и использования меньшего количества оборудования на второй и третьей стадиях нитрования толуола, как правило, применяют реактора – нитраторы совмещенного типа, содержащие в своей конструкции и аппарат – нитратор и сепаратор (который может быть, как статического действия, так и центробежного) (см. раздел 2.1.3)

2.2.2 Сушка 2,4,6-тринитротолуола

Полученный после стадии окончательной очистки 2,4,6-тринитротолуол поступает на стадию сушки, где происходит его высушивание. Сушка тринитропроизводного может протекать в аппаратах различного строения. После промывки влажный 2,4,6-тринитротолуол в расплавленном виде поступает в сушильную ванну. Сушильная ванна представляет собой многосекционный аппарат, который разделен перегородками. В боковые штуцеры ванны подается водяной пар, который выходит через противоположные штуцера в виде конденсата. Для интенсификации процесса сушки, в верхнюю часть ванны подается сухой, горячий воздух, который приводит к дополнительному перемешиванию расплавленного продукта и выходит через специальный штуцер, в верхней части ванны. Сушильная ванна представлена на рисунке 12.

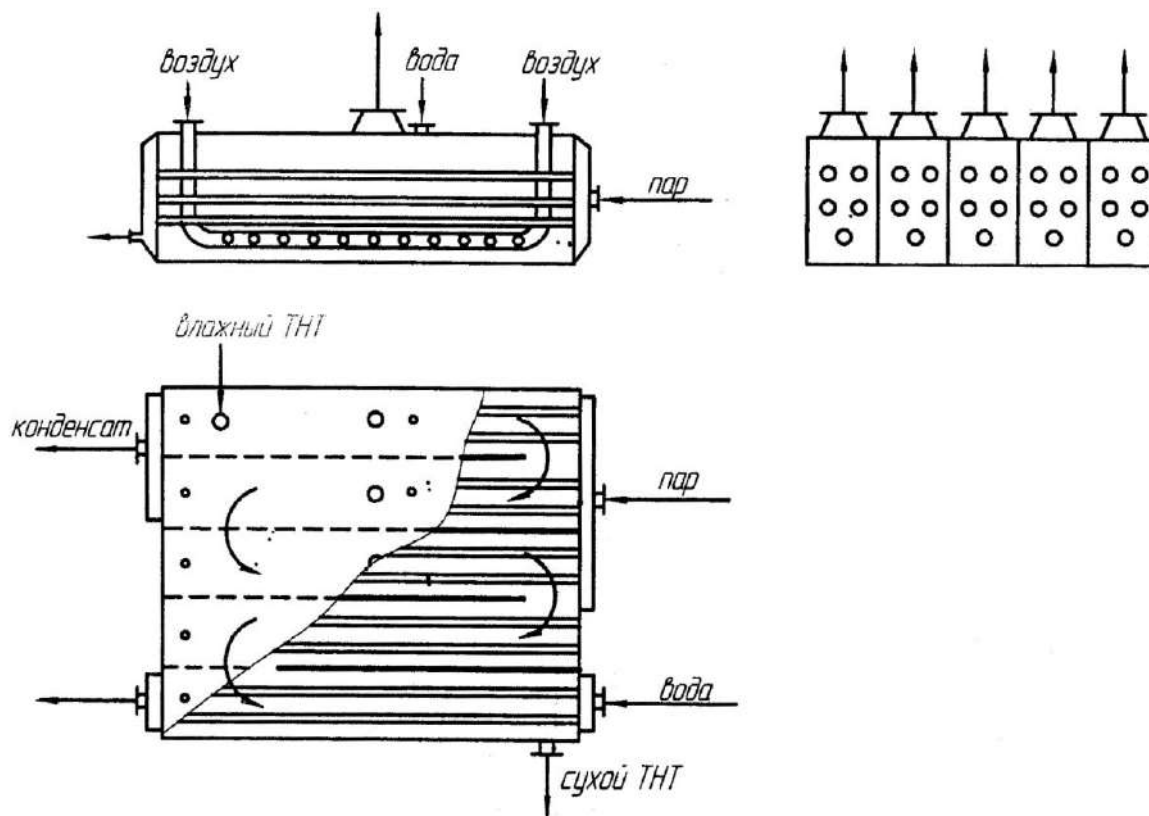


Рисунок 12 – Сушильная ванна 2,4,6-тринитротолуола

После высушивания сухой 2,4,6-тринитротолуол, в зависимости от отгрузки потребителю, направляется либо на стадию чешуирования, либо на стадию гранулирования.

2.2.3 Чешуирование 2,4,6-тринитротолуола

Процесс чешуирование проводится на барабане для приготовления чешуированного продукта. По своим конструктивным особенностям барабан напоминает барабан для фильтрации суспензий. К особенностям аппарата для чешуирования можно отнести то, что налипание на барабан расплавленного продукта осуществляется за счет разности температур между расплавом и барабаном, в который подается холодная вода. По мере вращения барабана налипший продукт закристаллизовывается, и после прохождения $3/4$ окружности барабана продукт специальным безискровым ножом срезается в виде чешуек и запаковывается в мешки.

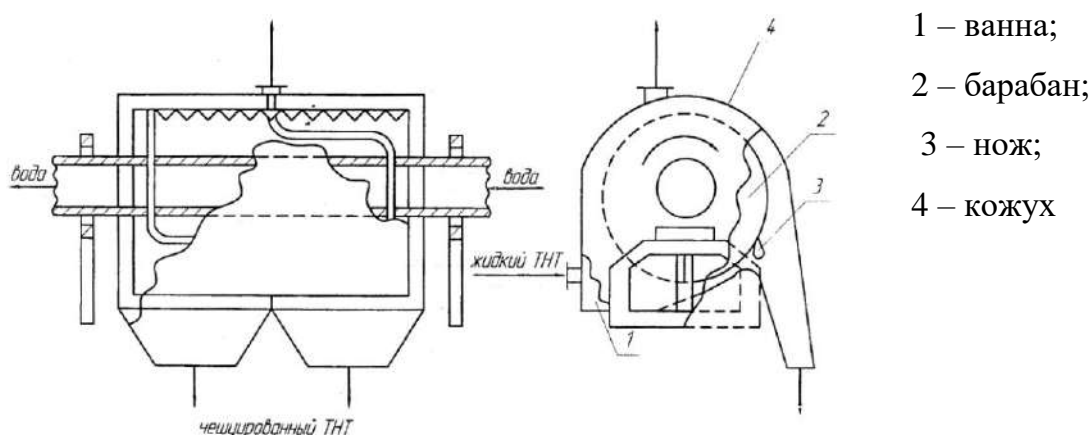


Рисунок 13 - Устройство барабана чешуирования 2,4,6-тринитротолуола

2.2.4 Гранулирование и сушка в кипящем слое 2,4,6-тринитротолуола

Гранулирование 2,4,6-тринитротолуола осуществляется в специальных колонных аппаратах, называемых колоннами грануляторами.

Грануляторы предназначены для гранулирования материалов из их расплавов путем дробления расплава на отдельные капли над уровнем жидкости и отвердевания их в охлаждающей жидкой среде в виде сферических гранул. Гранулирование расплавленного продукта осуществляется путем формирования отдельных капель, вытекающих из калиброванных отверстий на перфорированном дне камеры и падающих в слой холодной жидкости, где они отверждаются и превращаются в гранулы сферической формы, далее гранулы отделяются от жидкости и направляются на сушку. При прохождении капель расплава в грануляторе, температура в колонне по высоте изменяется с 95 °С до 20 °С. Капли продукта падают с постепенно нарастающей скоростью, затем попадают в холодную воду в нижнюю часть колонны и быстро затвердевают превращаясь в гранулы. Гранулы вместе с водой выходят через донный штуцер и попадают на водоотделитель, где отделяются от воды.

На рисунке 14 изображен общий вид колонны гранулятора (аппарата), и узел каплеобразования. Аппарат для гранулирования расплавленных материалов содержит колонну (1), в верхней части которой расположена грануляционная камера (2), снабженная перфорированным дном (3). На дне выполнены отверстия (4), в которых установлены фторопластовые втулки (5) с отверстиями. Во фторопластовых втулках установлены заостренные в нижней части под углом от 10° до 20° стержни (6). Диаметры стержней и отверстий во втулках выбраны таким образом, что между наружной поверхностью стержня и внутренней стенкой отверстия образован

кольцевой зазор (7) для истечения расплава гранулируемого вещества (2,4,6-тринитротолуола). Верхняя часть фторопластовой втулки имеет расточку (8), диаметр которой меньше диаметра отверстия, по которой происходит истечение расплава. В расточку плотно установлена цилиндрическая часть стержня, снабженная шляпкой (9) для предотвращения выпадения стержня из фторопластовой втулки. На боковой поверхности втулки выполнено отверстие (10) для сообщения кольцевого зазора (7) с полостью камеры (2). Корпус снабжен штуцером (11) для тангенциального ввода холодной воды в корпус и устройством (12) для регулирования уровня воды в колонне.

В грануляторе, в верхней части, имеются калиброванные отверстия, которые выполнены в съемных фторопластовых втулках, установленных на перфорированном дне грануляционной камеры. При диаметре отверстия во фторопластовой втулке 1,7 мм получаются гранулы 2,4,6-тринитротолуола размером $3 \div 4$ мм. В свою очередь, при диаметре отверстия во фторопластовой втулке 3 мм, диаметре цилиндрической части стержня 2,5 мм, угле конусности конца стержня $10 \div 20^\circ$ и соосном расположении стержня относительно диаметра отверстия втулки, получаются гранулы однородного состава диаметром $1,5 \div 3$ мм.

Общий принцип работы аппарата для гранулирования расплавленных материалов. В колонну гранулятор через штуцер (11) подается холодная вода. Уровень воды в колонне гранулятора поддерживается переливом через штуцер устройства (12) для регулирования уровня. Расплав продукта, который необходимо гранулировать, подается на перфорированную решетку гранулятора. Через отверстие (10) во втулке расплав затекает в кольцевой зазор (7), далее за счет смачивания стекает по стержню. Стекающий по стержням расплав образует на заостренных концах стержней капли, увеличивающиеся до тех пор, пока сумма сил тяжести увеличивающейся в размерах капли и сил инерции вновь добавляемых частиц расплава не превосходит сил поверхностного натяжения капли на конце стержня. Таким образом, путем подбора угла конусности стержней можно получить различную степень грануляции перерабатываемого вещества. Стекающие с конца стержней капли расплава падают в слой холодной воды в колонне, где они отверждаются и превращаются в гранулы сферической формы. Гранулы из нижней части колонны выводятся вместе с водой, отделяются в водоотделителе и направляются на сушку.

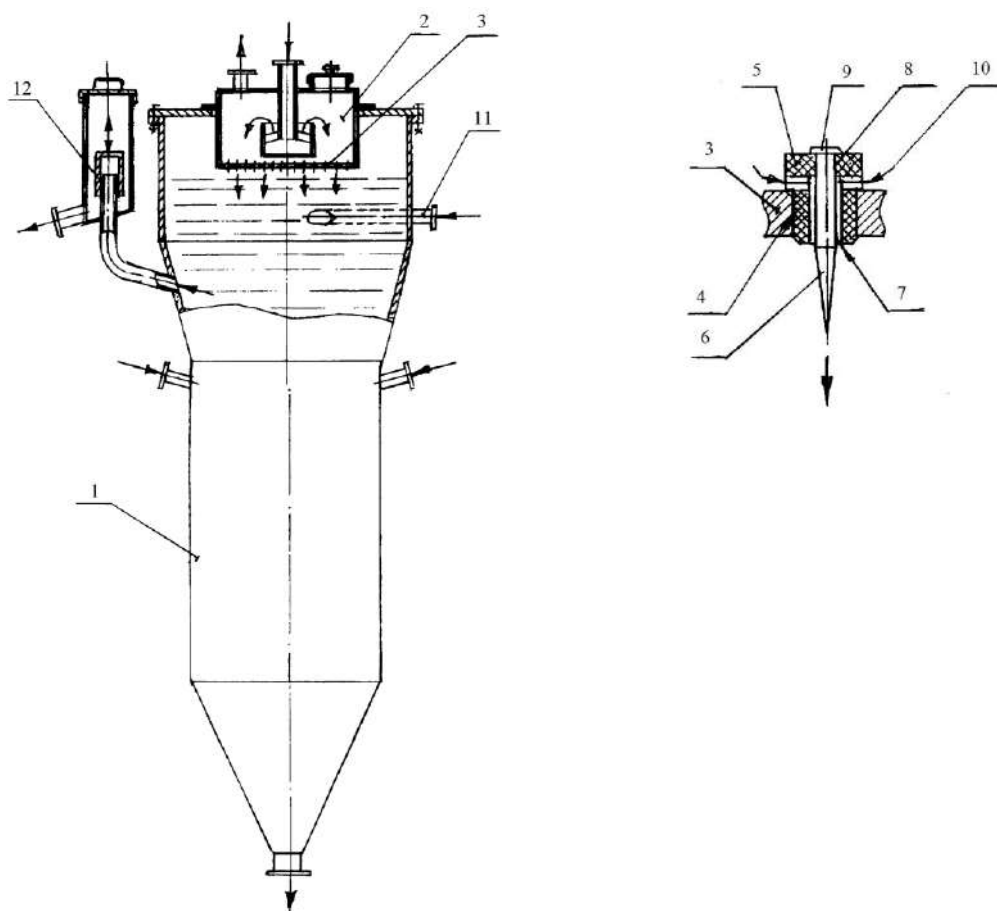


Рисунок 14 – Общий вид аппарата для гранулирования и узел каплеобразования

После колонны гранулятора, гранулы подаются на сушки в «кипящем» или во взвешенном слое.

Сушка в «кипящем» слое осуществляется в аппарате, представленном на рисунке 15. Аппарат изготавливается из стали 12Х18Н10Т. В верхнюю часть сушилки (штуцер Г) загружается влажный гранулированный 2,4,6-тринитротолуол, в нижнюю часть сушилки (штуцера Е и Ж) подается сухой, горячий воздух. В сушилке гранулы высушиваются и через штуцер В сухие гранулы поступают на стадию упаковывания. Не полностью высушенные гранулы подаются в следующую сушилку кипящего слоя. Для этого в аппарате предусмотрено дополнительное последовательное подключение других сушилок (через штуцера А или Б). Горячий воздух выходит из аппарата через штуцера Д и далее отправляется на дополнительную очистку.

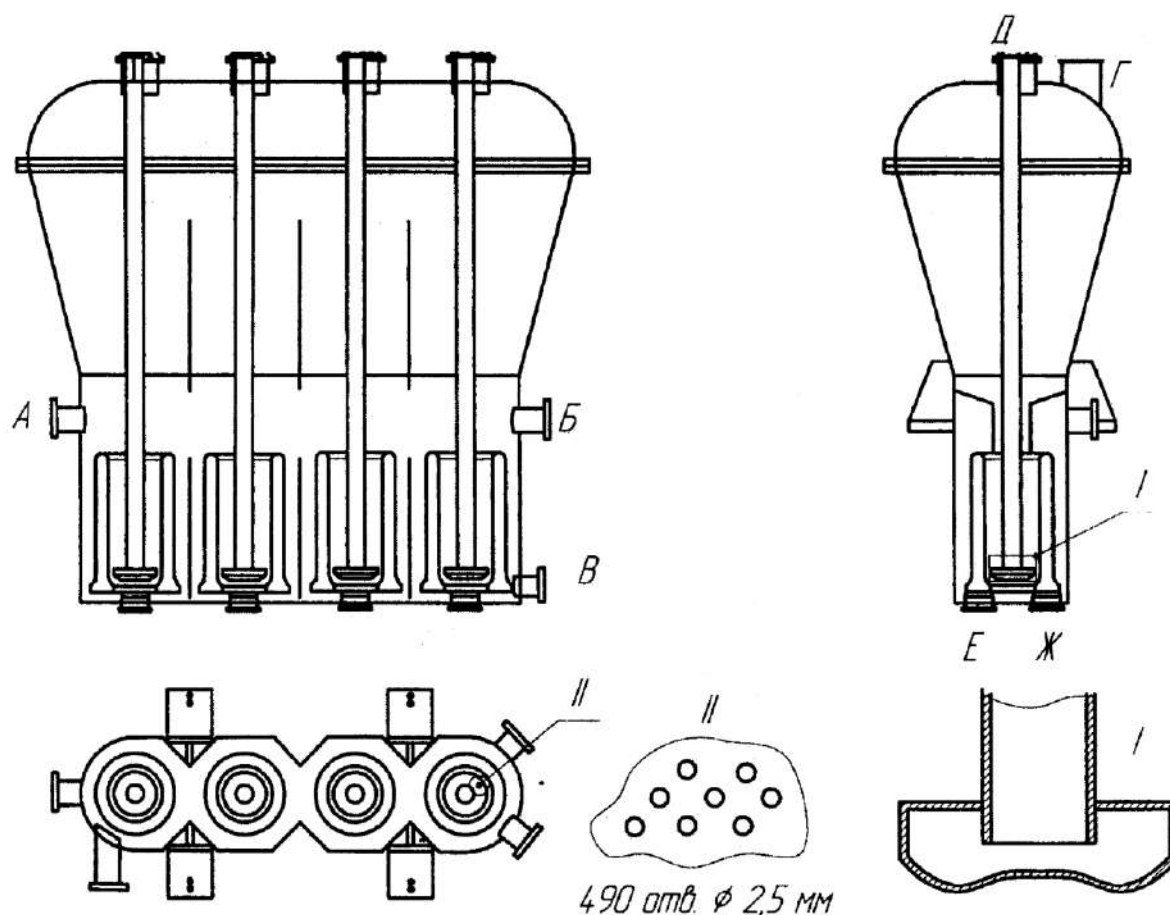


Рисунок 15 – Аппарат для сушки в кипящем слое с кольцевыми обогревателями

2.3 Контрольные вопросы

- Характеристика основного технологического оборудования используемого при получении 2,4,6-тринитротолуола;
- Реактора периодического действия, основные виды и характеристики;
- Реактора непрерывного действия без разделения полученных продуктов;
- Реактора непрерывного действия с разделением полученных продуктов;
- Сепараторы для разделения 2,4,6-тринитротолуола от отработанной кислоты;
- Сушка 2,4,6-тринитротолуола в расплаве;
- Чешуирование 2,4,6-тринитротолуола;
- Гранулирование 2,4,6-тринитротолуола;
- Устройство колонны гранулятора нитропродуктов;
- Сушка гранулированного 2,4,6-тринитротолуола.

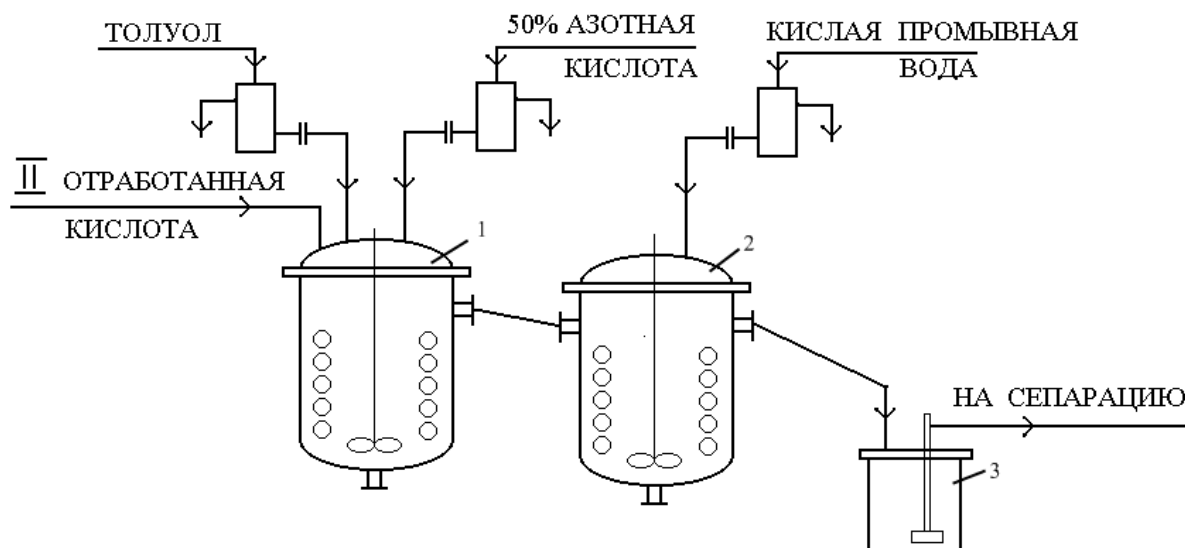
3 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ 2,4,6-ТРИНИТРОТОЛУОЛА

3.1 Технология получения мононитротолуола (МНТ)

Установка промышленного производства мононитротолуола состоит из нескольких (в зависимости от производительности) аппаратов (нитраторов), работающих параллельно. Нитраторы снабжены мощными мешалками типа гребного винта и несколькими секциями змеевиков. В каждый нитратор дозируются толуол, азотная кислота (концентрацией $45 \div 60 \%$) и по обогреваемому коллектору через распределительную коробку 2-я отработанная кислота (полученная на стадии нитрования мононитротолуола до динитротолуола) с температурой $55 \div 75^\circ\text{C}$. Фактор нитрующей активности Φ $69 \div 73 \%$. Избыток азотной кислоты $3 \div 5 \%$ сверх теоретически необходимого. Оптимальная температура нитрования $30 \div 40^\circ\text{C}$. Максимально возможная температура ведения процесса $50 \div 55^\circ\text{C}$. В случае повышения температуры до 100°C содержимое аппаратов перекачивается центробежными насосами в сепарационную колонну. Поскольку для приготовления кислотной смеси используется 2-ая отработанная кислота, то полученный мононитротолуол может содержать до 10-30% динитротолуола. Коэффициент распределения азотной кислоты между органической и кислотной фазами составляет около двух единиц.

Из нитраторов реакционная масса по общему коллектору самотеком поступает в аппарат – разбавитель, где разбавляется кислой промывной водой после промывки тринитротолуола (содержащей 10-30% серной кислоты) до концентрации по серной кислоте 66-70%. Разбавление преследует следующие цели:

1. Снизить растворимость мононитротолуола в отработанной кислоте;
2. Подготовить отработанную кислоту к денитрации (разрушение нитрозилсерной кислоты);
3. Утилизировать кислую промывную воду.



1-Нитратор, 2-Разбавитель, 3-Буферная емкость

Рисунок 16 – Принципиальная технологическая схема производства МНТ

Тепловой эффект реакции нитрования толуола до моонитротолуола достаточно высок и составляет около 38 ккал/моль (или 414 ккал/кг толуола). Вследствие большой скорости реакции нитрования толуола и, следовательно, значительного количества тепла, выделяющегося в единицу времени, производительность нитратора зависит от его теплотехнических характеристик. Производительность нитратора при этом пропорциональна количеству тепла, которое может быть отведено теплообменной поверхностью от реакционной массы в единицу времени. В этом случае желательно иметь нитраторы такой конструкции, чтобы они имели наибольшую поверхность охлаждения. Таким образом, производительность реакторов на стадии получения моонитротолуола определяется исключительно скоростью теплоотвода. Применение для проведения нитрования реакторов с трубчатыми теплообменниками (циркуляционные и кожухотрубчатый реакторы) позволяет значительно интенсифицировать процесс нитрования как за счет увеличения поверхности теплообмена, так и повышения интенсивности перемешивания (увеличения поверхности контакта двух фаз).

Как отмечалось выше, содержание примесей в готовом продукте определяется условиями получения моонитротолуола. Проведение процесса моонитрования толуола при $50 \div 55$ °С не является оптимальным, что приводит к увеличению содержания несимметричных изомеров в 2,4,6-тринитротолуоле до 4,5 - 5 %. Однако

снижение температуры при сохранении существующего аппаратного оформления возможно лишь при использовании более эффективного хладагента; этот путь усовершенствования процесса экономически невыгоден.

Из разбавителя, эмульсия моонитротолуола в отработанной кислоте, через буферную емкость насосом подается на стадию сепарации. Сепарация проводится в трех последовательно соединенных колонн-сепараторов. Схема процесса отделения моонитротолуолов от отработанной кислоты первой фазы нитрования представлена на рисунке 17.

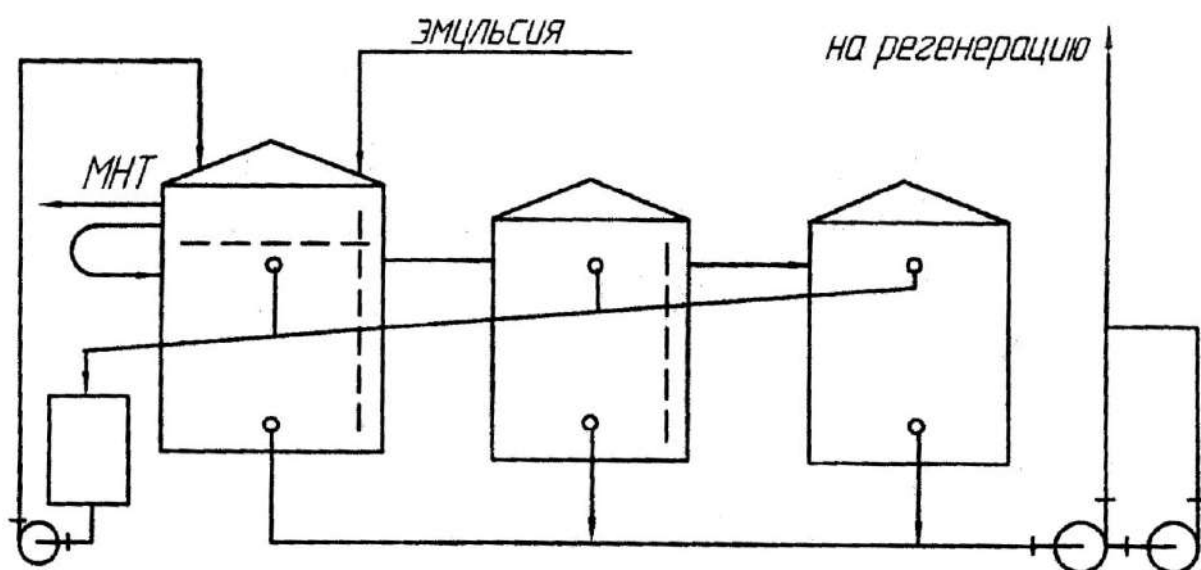


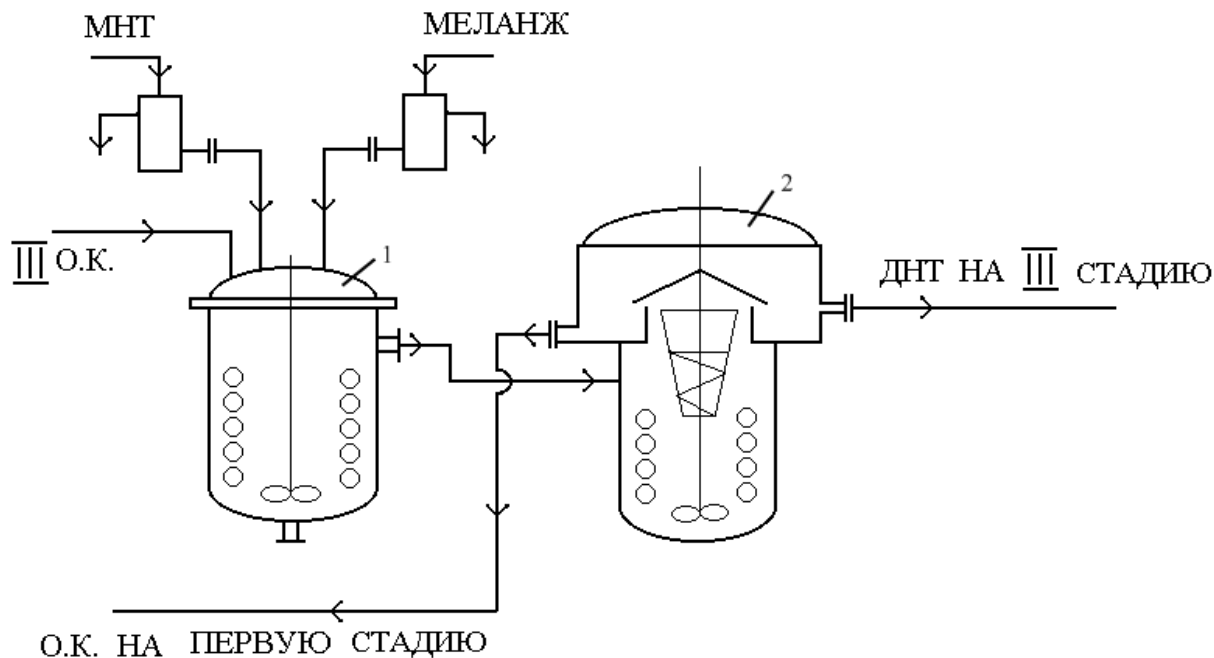
Рисунок 17 – Схема отделения технического МНТ
и отстоя 1-ой отработанной кислоты

Эмульсия моонитротолуола в отработанной кислоте поступает в верхнюю часть сепарационного отделения первой колонны, в которой закручивается по спирали и моонитротолуол отделяется от отработанной кислоты. Моонитротолуол, отделенный от отработанной кислоты, содержащий до $3,0 \div 3,5$ % толуола, отправляется на следующую стадию нитрования до динитротолуола, а отработанная кислота, содержащая не полностью отделенный моонитротолуол передается в последующие две сепарационные колонны. Для полноты отделения моонитротолуола от отработанной кислоты, моонитротолуол из второй и третьей колонны, частично используется для орошения первой колонны, для этого он собирается в специальный сборник, откуда центробежным насосом подается в верхнюю часть первой колонны-сепаратора. Отработанная кислота, отделенная от моонитротолуола центробежными насосами отправляется на последующие стадии денитрации и регенерации.

3.2 Технология получения динитротолуола (ДНТ)

Высокая скорость нитрования моонитротолуола позволяет организовать процесс получения динитротолуола как в режиме прямотока, так и в режиме противотока.

Прямоточная схема. Нитрование осуществляется в прямоточной системе, состоящей из одного или двух основных и одного буферного аппаратов, причем в качестве донитратора используется совмещенный аппарат со шнековым подъемником и спиральным сепаратором. В основные аппараты дозируются моонитротолуол, меланж и 3-я отработанная кислота (со стадии нитрования динитротолуола до тринитротолуола). Из основного реактора (1) реакционная масса самотеком поступает в реакционную часть буферного совмещенного аппарата (2), в сепараторе которого происходит отделение динитротолуола от отработанной кислоты. Отработанная кислота по обогреваемому коллектору поступает в аппараты первой фазы нитрования толуола, а динитротолуол самотеком идет в реакционное отделение первого аппарата третьей фазы.

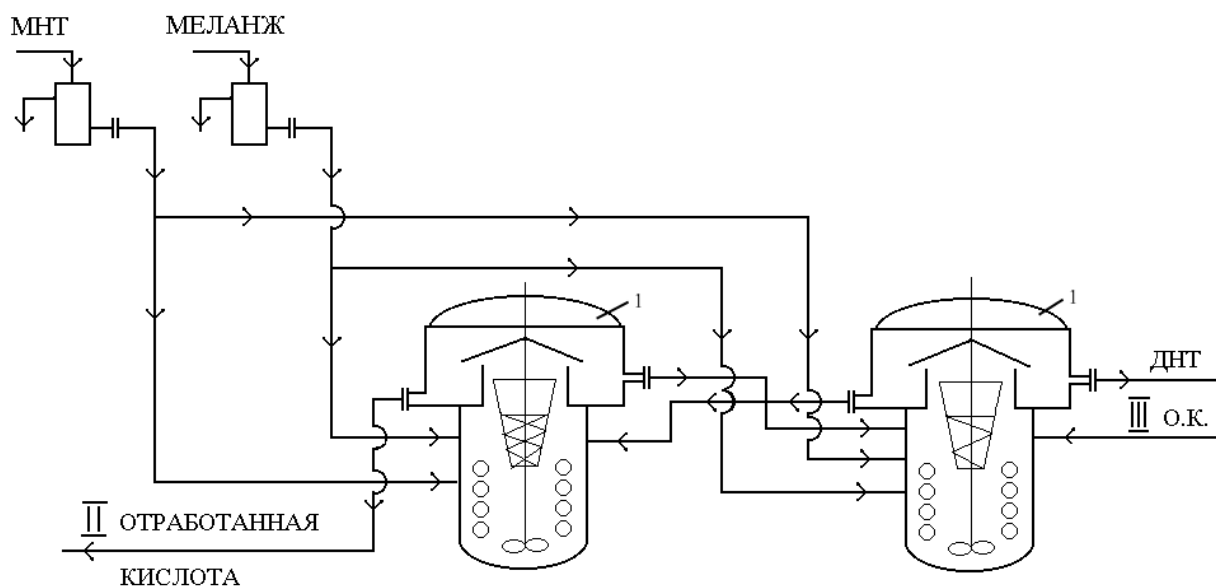


1- Нитратор, 2- Буферный аппарат, совмещенный с сепаратором.

Рисунок 18 – Технологическая схема (прямоточная) производства ДНТ

Противоточная схема. Процесс проводится в системе, состоящей из 2-3 нитраторов совмещенного типа, работающих параллельно по подаче

мононитротолуола и меланжа и последовательно (в режиме противотока) по подаче 3-й отработанной кислоты (со стадии нитрования динитротолуола до тринитротолуола). Мононитротолуол и меланж дозируются в каждый нитратор. Отработанная кислота из сепаратора первого нитратора третьей фазы с температурой $80 \div 90$ °С и фактором нитрующей активности Φ не ниже 92 % поступает в реакционное отделение последнего нитратора второй фазы и проходит последовательно все нитраторы. Реакционная масса из нитрационной зоны нитратора при помощи шнекового подъемника подается в сепарационное отделение, где реакционная масса расслаивается и динитротолуол отделяется от отработанной кислоты. Отделенный динитротолуол из сепаратора поступает в общий обогреваемый коллектор и оттуда на нитрование до тринитротолуола, а отработанная кислота самотеком идет в следующий по ходу кислотной смеси нитратор. Из сепаратора первого нитратора, отработанная кислота по обогреваемому коллектору поступает в нитраторы первой фазы (нитрование толуола до мононитротолуола).



1-Нитратор, совмещенный с сепаратором

Рисунок 19 – Технологическая схема (противоточная) производства ДНТ

3.3 Технология получения тринитротолуола (ТНТ)

Процесс нитрования динитротолуола в тринитротолуол может быть осуществлен как в режиме прямотока реагирующих компонентов, так и в режиме их противотока.

Прямоточная схема нитрования динитротолуола.

Особенность процесса нитрования в режиме прямотока динитротолуола и кислотной смеси состоит в том, что при движении реакционной массы по каскаду аппаратов концентрация нитруемого соединения падает. Одновременно нитрующая активность кислотной смеси также уменьшается вследствие разбавления реакционной массы водой, выделяющейся в процессе нитрования, «раскисления» (термического разложения) азотной кислоты и в результате протекания окислительных процессов, что в конечном итоге приводит к снижению скорости нитрования. Поэтому, для повышения скорости нитрования при проведении процесса в режиме прямотока динитротолуола и кислотной смеси необходимо:

- использовать кислотные смеси с высоким фактором нитрующей активности Φ (фактор нитрующей активности Φ более 96 %);

- очень большой (по-видимому, более 300 % от теоретически необходимого) избыток азотной кислоты;

- высокие (свыше 100 °C) температуры реакции.

Указанные условия приводят к протеканию интенсивных экзотермических окислительных процессов, что при наличии в реакционной массе продуктов, имеющих высокую степень нитрования, повышает опасность процесса. С целью снижения опасности процесс нитрования динитротолуола в тринитротолуол был разделен на две стадии:

- с получением на первой стадии в более мягких условиях нитрования сплава динитротолуола с тринитротолуолом (частичное нитрование динитротолуола)

- с последующим превращением не вступившего в реакцию динитротолуола в конечный продукт на второй стадии.

Первая стадия нитрования проводится в каскаде из 4 аппаратов (1 основной и 3 буферных). В основной аппарат одновременно дозируются динитротолуол, меланж и отработанная кислота со второй стадии (с фактором нитрующей активности Φ 96 ÷ 98 %). Фактор нитрующей активности образующейся кислотной смеси Φ составляет 87 ÷ 91 %. Избыток азотной кислоты около 150 ÷ 175 % от теоретически необходимого для нитрования половины (50 %) динитротолуол. Температура реакции постепенно повышается от 80 ÷ 85 °C в первом аппарате до 105 ÷ 110 °C в последнем. Время пребывания компонентов в данной нитрационной системе около 2 часов.

Из четвертого аппарата реакционная масса направляется в сепаратор.

Отделенный от отработанной кислоты динитротолуол (плав динитротолуола и тринитротолуола) поступает на последующее донитровывание, а отработанная кислота отправляется на стадию получения динитротолуола.

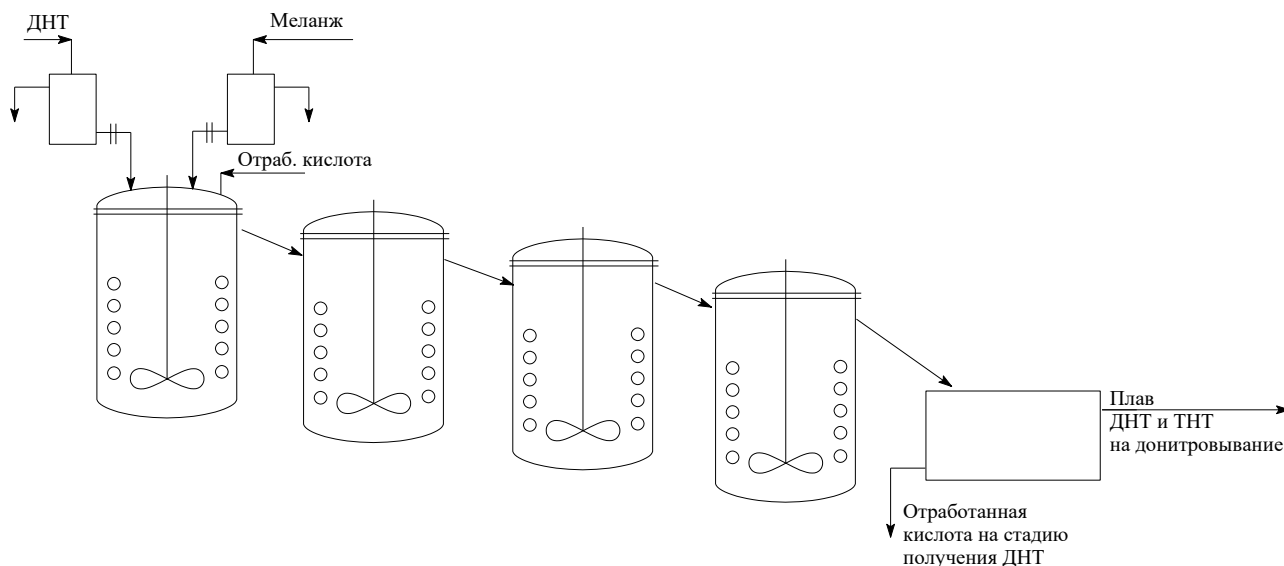


Рисунок 20 – Первая стадия проточной схемы нитрования ДНТ до ТНТ

Вторая стадия нитрования проводится в системе из 5 аппаратов (1 основной и 4 буферных), соединенных последовательно. В первый (основной) аппарат дозируются плава динитротолуола и тринитротолуола и кислотная смесь, состава 89 % серной кислоты и 14 % азотной кислоты (с фактором нитрующей активности Φ 99 %). Избыток азотной кислоты около 175 % для донитровывания оставшегося в количестве 50 % динитротолуола. Температура реакции постепенно повышается от 80 ÷ 85 °С в первом аппарате до 115 ÷ 120 °С в последнем. Время пребывания компонентов в реакционной системе около 3 ÷ 3,5 часов. Таким образом, общее время нитрования динитротолуола до тринитротолуола на двух стадиях составляет около 5 ÷ 5,5 часов. Из последнего нитратора второй стадии проточной схемы нитрования динитротолуола до тринитротолуола реакционная масса поступает в обогреваемый сепаратор, где тринитротолуол отделяется от отработанной кислоты. Отделенный тринитротолуол поступает далее на водную промывку и очистку, а отработанная кислота направляется на первую стадию нитрования динитротолуола (получение плава динитротолуола и тринитротолуолом).

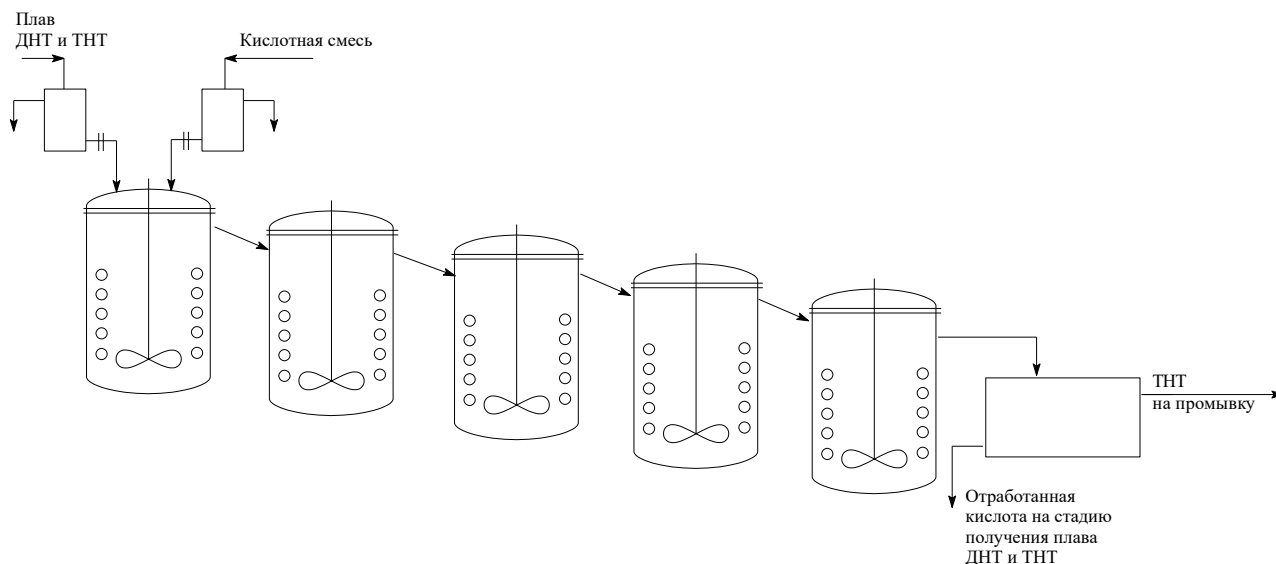


Рисунок 21 – Вторая стадия прямоточной схемы получения ТНТ

Степень конверсии динитротолуола при нитровании до тринитротолуола в данном аппаратном оформлении можно охарактеризовать в соответствии с графиком представленном на рисунке 22.

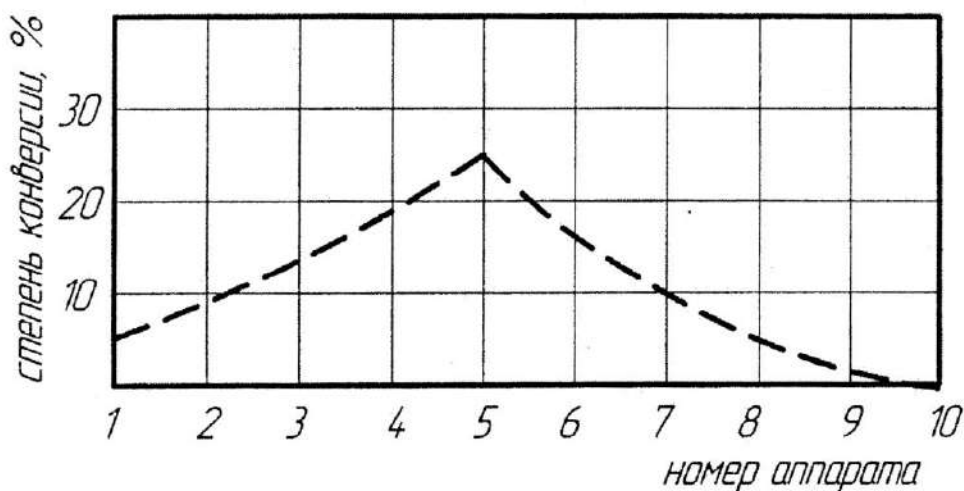
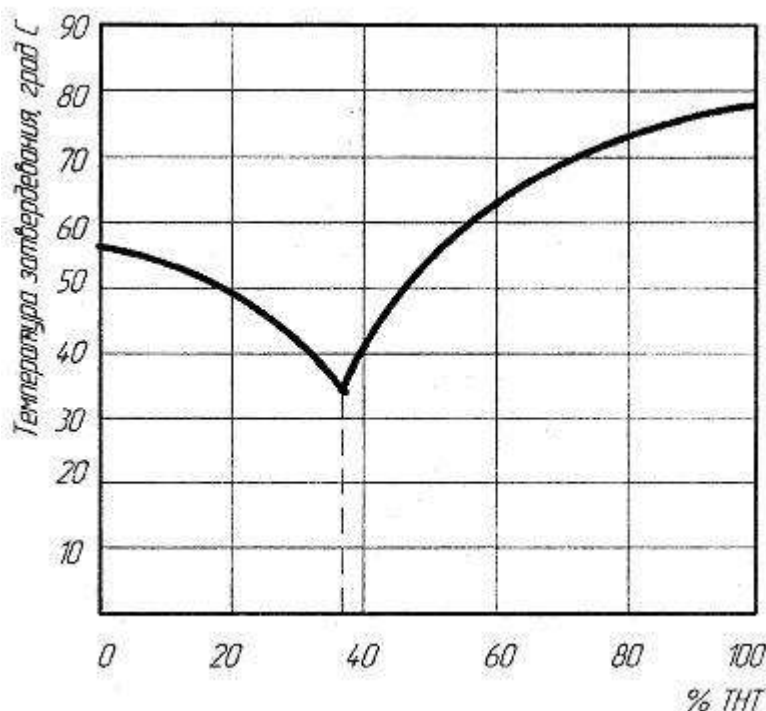


Рисунок 22 – Изменение степени конверсии динитротолуола по аппаратам третьей фазы нитрования

Как видно из графика (рисунок 22), конверсия динитротолуола увеличивается от аппарата 1 до аппарата 5 (образование плава тринитротолуола в динитротолуоле, причем преобладающим является динитротолуол) с максимальной конверсией около 25%. Затем при накоплении тринитротолуола в плаве происходит образование плава динитротолуола в тринитротолуоле и преобладающим продуктом в сплаве становится тринитротолуол. В результате чего происходит окончательное нитрование оставшегося динитротолуола до тринитротолуола.

Процесс нитрования ДНТ до ТНТ может контролироваться по температуре застывания продукта из реакционной массы. В зависимости от содержания тринитротолуола в динитротолуоле и температуры застывания сплава можно определить процентное содержание динитротолуола или тринитротолуола в плаве (рисунок 23)



% ТНТ	Темп. заст, °С
0	56
10,9	52
21,1	47
37,5	35
50,5	42
70,0	59
90,7	72
100,0	72

Рисунок 23 – Диаграмма плавкости системы технических ДНТ – ТНТ

Из представленной диаграммы видно, что в начальных аппаратах с образованием накопления тринитротолуола в сплаве динитротолуола происходит снижение температуры застывания, которая достигает своего минимального значения (35 °С) при содержании тринитротолуола в динитротолуоле 37,5 % (масс). Затем, при дальнейшем накоплении ТНТ происходит рост температуры застывания.

Противоточная система нитрования динитротолуола.

Анализ работы системы. Как уже отмечалось, вследствие низкой растворимости в кислотных смесях нитрование динитротолуола до тринитротолуола протекает в гетерофазной системе, состоящей из двух слоев – органического и минерального. Однако сама реакция нитрования из-за низкой реакционной способности динитротолуола протекает в объеме минерального слоя между азотной кислотой и растворенным в кислотной смеси динитротолуолом, и ее скорость определяется законами химической кинетики, т.е. зависит в первую очередь от концентрации реагирующих компонентов – динитротолуола и азотной кислоты.

Органический слой представляет собой сплав динитротолуола и тринитротолуола. Данные по растворимости динитротолуола и тринитротолуола в зависимости от температуры в среде 90 % серной кислоте приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Растворимость ДНТ и ТНТ в среде 90 % серной кислоте в зависимости от температуры.

Температура, °С	Растворимость в 90 % серной кислоте, % масс.	
	ДНТ	ТНТ
50	16,8	3,5
70	20,0	7,0
90	20,6	11,0

Как видно из таблицы 18, динитротолуол значительно лучше растворим в серной кислоте, чем тринитротолуол. Тем не менее, концентрация динитротолуола в кислотной смеси мала, о чем свидетельствует низкий коэффициент распределения динитротолуола между минеральной и органической фазами ($0,3 \div 0,4$).

Увеличение концентрации серной кислоты приводит к повышению растворимости динитротолуола и, соответственно, увеличению скорости нитрования, а повышение температуры – к некоторому снижению растворимости.

По мере течения реакции и накопления (увеличения содержания) в органическом слое тринитротолуола растворимость динитротолуола в кислотной смеси падает, что ведет к снижению скорости нитрования. В этом случае динитротолуол распределяется между органическим и минеральным слоями в соответствии с растворимостью в них. Тем не менее динитротолуол, как продукт, обладающий большей растворимостью в кислоте, в большем количестве переходит в минеральный слой, в отличие от тринитротолуола.

Таким образом, накопление тринитротолуола в органическом слое оказывает отрицательное влияние на процесс нитрования вследствие перехода динитротолуола в органический слой и снижения его концентрации в кислотном слое. Однако, отрицательное влияние тринитротолуола на скорость нитрования несколько снижается в конце процесса (при содержании тринитротолуола в органическом слое 90 и более %). По-видимому, при малой концентрации динитротолуола в органическом слое и большей растворимостью его (по сравнению с

тринитротолуолом) в кислотной смеси, последняя (кислотная смесь) становится ненасыщенной по отношению к динитротолуолу.

Наиболее благоприятные условия нитрования динитротолуола создаются в начале процесса, когда органический слой состоит только из самого динитротолуола. При этом скорость процесса нитрования максимальная.

Наименее благоприятные условия – в конце процесса, когда концентрация динитротолуола в минеральном слое мала. Чтобы увеличить скорость нитрования в конце процесса, необходимо применять более концентрированную кислотную смесь (с большим фактором нитрующей активности Φ) и проводить его при более высокой температуре. В то же время в начале процесса, благодаря значительной концентрации динитротолуола в кислотной смеси, можно применять более слабые кислотные смеси (с меньшим фактором нитрующей активности Φ) и проводить процесс при более низкой температуре. Таким образом, при организации процесса нитрования динитротолуола до тринитротолуола целесообразно использовать противоток между нитруемым соединением и нитрующей кислотной смесью.

При изучении процесса нитрования динитротолуола до тринитротолуола было установлено, что органический слой (сплав динитротолуола с тринитротолуолом) обладает высокой растворяющей способностью по отношению к азотной кислоте, что ведет к уменьшению концентрации азотной кислоты в минеральном слое и снижению скорости нитрования динитротолуола. Этим объясняется и кажущееся снижение скорости нитрования при переходе от гомогенного процесса к гетерогенному. Коэффициент распределения азотной кислоты между минеральным и органическим слоями близок к единице, что указывает на большую степень поглощения (экстракции) азотной кислоты органическим слоем. С увеличением избытка азотной кислоты скорость нитрования динитротолуола сначала увеличивается за счет повышения концентрации азотной кислоты в минеральном слое, а затем падает вследствие снижения степени превращения азотной кислоты в катион нитрония (уменьшение величины фактора нитрующей активности Φ).

При использовании в промышленных процессах в качестве серного компонента купоросного масла, тринитротолуол, поступающий на промывку, содержит значительное количество азотной кислоты из-за низкой степени ионизации ее в минеральной фазе в нитрующий агент. Напротив, в олеумных процессах значительно

большая часть азотной кислоты находится в ионизированном состоянии, что приводит к снижению ее содержания в органической фазе. В то же время применение для нитрования олеумных систем приводит к повышению растворимости в органической фазе серной кислоты.

Описание процесса нитрования ДНТ в противоточном режиме

Процесс осуществляется в противоточно-прямоточной системе, содержащей до 11 нитраторов (см. рис. 24). Нитраторы с 1 по 8 являются реакторами совмещенного типа со шнековыми подъемниками и спиральными сепараторами, нитрование в которых осуществляется в режиме противотока нитруемого динитротолуола и кислотной смеси. Последние аппараты работают в режиме прямотока. Нитрующий агент (меланж или концентрированная азотная кислота) дозируется во все аппараты с общим избытком $75 \div 80$ % сверх теоретически необходимого. Серный компонент (безводная серно-азотная смесь состава 95 % H_2SO_4 и 5 % HNO_3 , или 101,5 ÷ 102 % олеум) дозируются в конец противоточной системы и частично в ее середину для выравнивания фактора нитрующей активности Φ по аппаратам. Объемный модуль в нитраторах поддерживается не ниже $2,0 \div 2,5$ за счет рециркуляции отработанной кислоты. В реакционное отделение первого аппарата третьей фазы поступает динитротолуол (из сепаратора последнего аппарата второй фазы нитрования толуола), меланж (или концентрированная азотная кислота) и отработанная кислота (из сепаратора второго аппарата третьей фазы). Реакционная масса шнековым подъемником передается в сепарационное отделение, где расслаивается. Третья отработанная кислота, содержащая незначительное количество растворенных динитротолуола и тринитротолуола, поступает на вторую фазу нитрования толуола (стадию получения динитротолуола из мононитротолуола), а нитропродукт самотеком направляется в реакционное отделение второго аппарата. Таким образом, динитротолуол, постепенно нитруется, проходя всю противоточную часть системы до 8-го аппарата включительно.

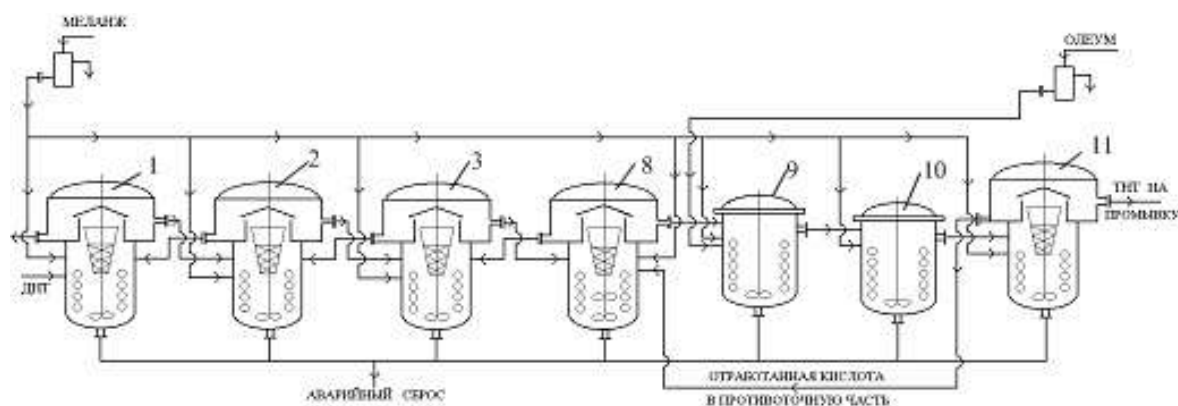
Вследствие того, что в каждом аппарате происходит разбавление реакционной массы водой, выделяющейся при нитровании динитротолуола, его окислении и «раскислении» (термическом разложении) азотной кислоты, фактор нитрующей активности кислотной смеси постепенно уменьшается от начала системы к ее концу (от $96 \div 98$ % (или $99 \div 100$ %) до около $89 \div 90$ % (или $90 \div 92$ %)). Поэтому, для

выравнивания фактора нитрующей активности по аппаратам, осуществляют дозировку серного компонента в середину системы. Поскольку по мере течения реакции концентрация динитротолуола в растворе падает, то для повышения скорости реакции температура реакционной массы постепенно повышается от $75 \div 85$ °С в первом аппарате до $90 \div 100$ °С в восьмом аппарате. С той же целью повышают и содержание азотной кислоты в аппаратах от $2,0 \div 4,0$ % в первом аппарате системы до $3,5 \div 5,0$ % в восьмом. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в отличие от прямоточного процесса, при нитровании динитротолуола в режиме противотока нитруемого соединения и кислотной смеси, по мере движения реакционной массы по системе аппаратов концентрация динитротолуола падает, но одновременно возрастает и нитрующая активность кислотной смеси. Это позволяет уменьшить избыток азотной кислоты, снизить температуру реакции по аппаратам, сократить время реакции и за счет уменьшения скорости побочных окислительных реакций, повысить выход целевого продукта.

Процесс нитрования динитротолуола до тринитротолуола завершается в прямоточной части системы. Из последнего, 8-го нитратора, противоточной части, вся реакционная масса по обогреваемому перетоку самотеком поступает в 9-ый и далее в 10-ый и 11-ый нитратор. Температура в нитраторах прямоточной части постепенно повышается до $110 \div 115$ °С. Одновременно происходит и увеличение концентрации азотной кислоты в реакционной массе до $6 \div 7$ %, что способствует максимальной конверсии динитротолуола в тринитротолуол. В сепараторе последнего совмещенного аппарата 11 отработанная кислота самотеком, по обогреваемому перетоку, направляется в последний 8-й нитратор противоточной части системы, а кислый тринитротолуол поступает в аппарат водной промывки. Среднее время реакции составляет около 2 часов.

При повышении температуры до 140 °С или загорании продукта содержимое аппаратов сбрасывается в аварийные емкости, заполненные водой.

Организация противотока в последних трех аппаратах третьей фазы нитрования толуола до тринитротолуола позволяет решить проблему борьбы с образованием «белого вещества».



На схеме нитраторы 4-7 не показаны, т.к. процесс аналогичен

1-8, 11 -Нитратор совмещенный с сепаратором,

9-11 – Нитраторы прямоточной системы

Рисунок 24 – Технологическая схема производства тринитротолуола (противоточная)

3.4 Водная промывка кислого 2,4,6-тринитротолуола

Отделенный от отработанной кислоты 2,4,6-тринитротолуол содержит значительное количество растворенной и эмульгированной кислоты и поэтому первоначально подвергается водной промывке в расплавленном состоянии (см. рис. 25). В процессе промывки в водный слой наряду с минеральными кислотами частично переходят и органические соединения, растворимые в воде. Образующаяся при промывке «кислая» вода, содержащая от 15 до 30 % серной кислоты, поступает на разбавление отработанной кислоты первой фазы нитрования толуола (нитрования толуола до моонитротолуола), что позволяет полностью исключить сброс «кислых» вод в производстве тринитротолуола. Технологическая схема промывки 2,4,6-тринитротолуола включает в себя не менее двух совмещенных с сепараторами аппаратами и осуществляется в режиме противотока. В реакционное отделение первого промывного аппарата подается отделенный от отработанной кислоты расплавленный 2,4,6-тринитротолуол со стадии нитрования а также кислая промывная вода из второго промывного аппарата. Затем эмульсия при помощи шнек-подъемника передается в сепарационное отделение, где эмульсия разделяется, «кислая» промывная вода направляется на стадию разбавление отработанной кислоты 1 стадии нитрования (см. рисунок 16), а расплав 2,4,6-тринитротолуола в реакционное отделение второго промывного аппарата, куда дозируется чистая горячая вода. Из сепаратора второго промывного аппарата промывная вода направляется в

реакционное отделение аппарата первой промывки, а промытый расплав 2,4,6-тринитротолуол на последующие стадии очистки (сульфитная или перекисная).

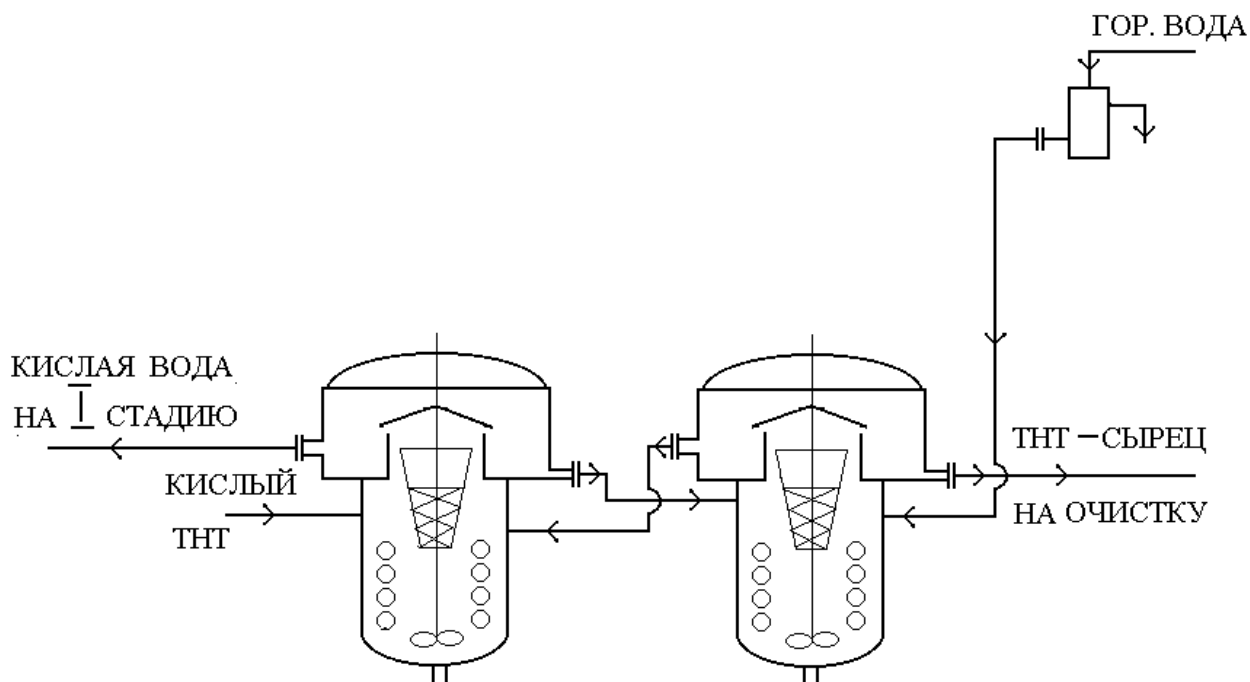


Рисунок 25 – Технологическая схема водной промывки расплавленного 2,4,6-тринитротолуола в режиме противотока

3.5 Контрольные вопросы

- Технология получения моонитротолуола;
- Сравнение типов реакторного оборудования при нитровании толуола до моонитротолуола;
- Разделение технического моонитротолуола от отработанной кислоты;
- Технология получения динитротолуола, сравнение прямоточной и противоточной схемы;
- Прямоточная схема нитрования моонитротолуола;
- Противоточная схема нитрования моонитротолуола;
- Технология получения тринитротолуола, сравнение прямоточной и противоточной схемы;
- Прямоточная схема нитрования динитротолуола до тринитротолуола (первая и вторая стадии);
- Конверсия динитротолуола при нитровании в прямоточной схеме и диаграмма плавокости ди- и тринитротолуола

- Нитрование динитротолуола до тринитротолуола в условиях противоточной схемы;
- Прямоточный режим в процессе нитрования динитротолуола до тринитротолуола в условиях противоточной схемы;
- Водная промывка 2,4,6-тринитротолуола.

4 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

4.1 Лабораторная работа 1. «Синтез технического мононитротолуола»

Цель работы - экспериментальная проработка реакции нитрования толуола до технического мононитротолуола, а также подробное ознакомление со свойствами как исходных, так и конечных продуктов.

Приборы и материалы

В качестве лабораторного оборудования используются

- Фарфоровый стакан (100 ÷ 150 мл) или.....1 шт.
- Колба круглодонная, трехгорлая (100 мл)1 шт.
- Термометр 0 ÷ 100°C1 шт.
- Мешалка одно- или двухлопастная1 шт.
- Цилиндр мерный (25 мл)2 шт.
- Баня водяная1 шт.
- Горелка газовая1 шт.

Свойства реактивов и продукта реакции

Толуол. C_7H_8 , М.М. 92,14.

Бесцветная жидкость, Т. пл. минус 95°C, Т. кип. 110,63°C. Плотность 867 кг/м³ (20°C), показатель преломления n_D^{20} 1,49693. Смешивается во всех отношениях с неполярными растворителями: углеводородами, скипидаром, эфирами. Давление паров 22,5 мм. рт. ст. (при 20°C). Растворимость в воде 0,049 масс. % (при 22°C). С водой дает азеотропную смесь. Является легковоспламеняющейся жидкостью. Т. всп. 4,4°C, Т. самовоспл. 552°C. Пределы взрываемости в смеси с воздухом (%): н.п. 1,28; в.п. 7,0.

Общий характер действия на организм: оказывает наркотическое действие. На нервную систему действует сильнее, чем бензол. При отравлении вызывает головную боль, тошноту, рвоту, расстройство равновесия, парестезии, бессонницу, потерю сознания. Обладает высокой проникающей способностью через кожу (скорость всасывания 14-23 мг/(см²*ч)).

Категорически запрещается работа с толуолом беременным женщинам.

ПДК 50 мг/м³ (в России).

При попадании на кожу - немедленно смыть большим количеством проточной воды. В случае вдыхания – выйти на свежий воздух.

Индивидуальные средства защиты противогаз с фильтрующей коробкой марки "Б" или "БКФ", защитные очки или маска из органического стекла (для защиты от брызг), резиновые перчатки.

Азотная кислота. HNO_3 , М.М. 63,02.

Подвижная жидкость желтоватого цвета, с характерным удушливым запахом, плотностью 1513 кг/м^3 (моногидрат) с Т. пл. минус 42°C , Т. кип. $83,4^\circ\text{C}$ (с разложением). Пары азотной кислоты в 2,2 раза тяжелее воздуха. Стандартная энтальпия образования минус $174,1 \text{ кДж/моль}$ (для жидкости), энтальпия плавления $10,47 \text{ кДж/моль}$, стандартная молярная теплоемкость (для жидкости, при 298K) $109,9 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$. С водой смешивается во всех отношениях с выделением тепла. Сильно дымит, на воздухе, образуя с влагой воздуха туман. Азотная кислота реагирует с органическими соединениями как нитрующий агент, а также как окислитель. Органические вещества, а иногда и одежда, облитые кислотой, воспламеняются.

Общий характер действия на организм: разбавленные растворы азотной кислоты могут вызывать экземы, а концентрированная кислота - вызывает тяжелые ожоги. При легком отравлении азотной кислотой наблюдается головная боль, шум в ушах, сонливость. При средней степени отравления присоединяются еще и небольшие явления отека легких. При тяжелых формах отравления наступает отек легких.

ПДК 5 мг/м^3 (США).

Первая помощь при ожогах: пораженное место обработать большим количеством проточной воды, затем 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия (NaHCO_3), при необходимости обращение, к врачу.

Индивидуальные защитные приспособления: противогаз с фильтрующей коробкой марки "Б" или "БКФ", защитные очки или маска из органического стекла (для защиты от брызг), резиновые перчатки, передник.

Серная кислота. H_2SO_4 , М.М. 98,07.

Маслянистая, бесцветная жидкость, Т. пл. $10,3^\circ\text{C}$, Т. кип. $296,2^\circ\text{C}$ (с разл.); Плотность (d_4^{20}) 1830 кг/м^3 (100%). Растворяется в воде, образует моно-, ди- и тетрагидраты, выделяя при этом большое количество тепла, при этом стандартная энтальпия

бесконечного разбавления составляет 92,11 кДж/моль. Обугливает многие органические соединения, отнимая у них воду. Сильная кислота. Растворяет SO_3 , образуя олеум, окисляет многие металлы и неметаллы. Стандартная энтальпия образования минус 813,99, кДж/моль (для жидкости), энтальпия плавления 10,73 кДж/моль, стандартная молярная теплоемкость (для жидкости, при 298К) 139,9 Дж/(моль*К), вязкость $24,740 \cdot 10^{-3}$ Па*с.

Общий характер действия на организм: раздражает слизистые оболочки, прижигает их, поражает легкие, при попадании на кожу вызывает тяжелые ожоги. При длительном воздействии на кожу - проникает вглубь тканей, образуя струп, который с течением времени темнеет. После отпадения струпа образуется язва, оставляющая плоские рубцы после заживления.

Первая помощь при ожогах: пораженное место обработать большим количеством проточной воды, затем 2%-ным раствором NaHCO_3 и прикладывать «Метилурациловую» мазь. В случае надобности обращаться к врачу. При попадании в глаза – обильно промыть их водой, закапать 2%-ный раствор новокаина и обратиться к врачу.

ПДК 1 мг/м³.

Индивидуальные меры защиты: противогаз с фильтрующей коробкой марки "Б" или "БКФ", защитные очки или маска из органического стекла (для защиты от брызг), резиновые перчатки, передник.

Технический мононитротолуол. $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$, М.М. 137.13

Технический мононитротолуол представляет собой смесь изомеров, содержащую 2-, 3- и 4-нитротолуолы, является жидкостью от светло-желтого до красно-коричневого цвета. Окраска объясняется наличием нитрокрезолов. Плотность технического мононитротолуола в зависимости от содержания изомеров меняется от 1120 до 1170 кг/м³. Если в мононитротолуоле содержатся продукты дальнейшего нитрования, а именно динитротолуолы, то плотность может возрасти, и при содержании 20% динитротолуолов (при 20°C) плотность составляет около 1210-1230 кг/м³. Является горючей жидкостью. Т. всп. $95 \div 118$ °C, Т. самовоспл. $335 \div 481$ °C. Температурные пределы воспламеняемости в смеси с воздухом: н.п. $84 \div 92$ °C; в.п. $138 \div 140$ °C.

Емкости, предназначенные для хранения мононитротолуола, должны быть удалены от источников тепла и открытого огня. Тушение горящего

мононитротолуола можно осуществлять водой, пеной, инертными газами. Технический мононитротолуол нерастворим в воде, смешивается со спиртом, эфиром, хлороформом и бензолом.

Общий характер действия на организм: действуют на центральную нервную систему человека и органы кровообращения. Попадает в организм при вдыхании паров и даже через неповрежденную кожу. При длительном соприкосновении с ним вызывает некоторую сонливость, может вызывать спазм сосудов головного мозга и сильную головную боль.

ПДК 3 мг/м³ (в России).

Индивидуальные меры защиты: противогаз с фильтрующей коробкой марки "Б" или "БКФ", защитные очки или маска из органического стекла (для защиты от брызг), резиновые перчатки, передник.

Описание содержания работы

В фарфоровом стакане или трехгорлой колбе емк. $100 \div 150$ мл, снабженной мешалкой и термометром (**следить**, чтобы мешалка не касалась стенок и дна колбы, а также не била по термометру), приготавливают кислотную смесь, содержащую 28% азотной кислоты, 58 % серной кислоты, 14 % воды. Количество кислотной смеси берут из расчета 10 % избытка азотной кислоты против теоретически необходимого для нитрования толуола. К полученной кислотной смеси при интенсивном перемешивании постепенно приливают по каплям 10,6 мл (9,2 г; 0,1 моля) толуола. При этом при дозировке толуола наблюдается резкое повышение температуры, поэтому скорость прилива толуола регулируют таким образом, чтобы температура реакционной массы находилась в пределах $30 \div 40$ °С. Охлаждение колбы в процессе дозировки толуола ведется холодной водяной баней. По окончании слива толуола делают выдержку при 50 °С в течение 30 мин. Затем реакционную массу охлаждают до 25 °С и переливают в делительную воронку для отделения изомеров мононитротолуола от отработанной кислоты. При этом нижний слой представляет собой отработанную кислоту, а верхний – смесь изомеров. Полученную смесь изомеров взвешивают и определяют при помощи мерного цилиндра ее объем, после чего рассчитывают ориентировочный удельный объем и выход изомеров в %.

4.2 Лабораторная работа 2. «Синтез технического динитротолуола»

Цель работы - экспериментальная проработка реакции нитрования технического мононитротолуола до технического динитротолуола, а также подробное ознакомление со свойствами как исходных, так и конечных продуктов.

Приборы и материалы

В качестве лабораторного оборудования используются

- Фарфоровый стакан (250 мл) или1 шт.
- Колба круглодонная, трехгорлая (250 мл)1 шт.
- Термометр 0-100°C1 шт.
- Мешалка одно- или двухлопастная1 шт.
- Цилиндр мерный (25 мл)2 шт.
- Баня водяная1 шт.
- Горелка газовая1 шт.
- Стекланный стакан (500 мл).....1 шт.
- Колба Бунзена.....1 шт.
- Воронка Бюхнера.....1 шт.

Свойства реактивов и продукта реакции

Технический мононитротолуол – см. раздел 4.1

Азотная кислота – см. раздел 4.1

Серная кислота – см. раздел 4.1

Технический динитротолуол. $C_7H_6N_2O_4$, М.М. 182.13

Технический динитротолуол - кристаллическое вещество желтого цвета с Т. затв. $50 \div 54$ °C и со значительными включениями маслянистых примесей. Плотность расплавленного технического динитротолуола составляет 1320 кг/м^3 (при 71°C). Растворяется в органических растворителях, особенно в бензоле, а также в серной кислоте. В воде почти нерастворим. Динитротолуол реагирует со щелочью, образуя производные стильбена.

Общий характер действия на организм: головные боли, головокружение, учащенное сердцебиение, бледность, посинение губ.

ПДК 1 мг/м^3 .

Индивидуальные меры защиты: противогаз с фильтрующей коробкой марки "Б" или "БКФ", или респиратор, защитные очки из органического стекла, резиновые перчатки, халат.

Описание содержания работы

В фарфоровом стакане емк. 250 мл, снабженном мешалкой и термометром (следить, чтобы мешалка не касалась стенок и дна стакана, а также не била по термометру), приготавливают кислотную смесь, содержащую 23 % азотной кислоты, 67 % серной кислоты, 10 % воды. Количество кислотной смеси берут из расчета 25 % избытка азотной кислоты против теоретически необходимого для нитрования мононитротолуола. Кислотную смесь нагревают на водяной бане до 50 °С и начинают дозировать по каплям смесь мононитротолуолов, полученную на предыдущей стадии. В процессе дозировки температура реакционной массы должна медленно подниматься и к концу слива достигнуть 80 °С. После окончания дозировки мононитротолуола температуру реакционной массы повышают до 90 ÷ 95 °С, с помощью водяной бани делают выдержку в течение 1 часа. По окончании выдержки реакционную массу охлаждают до 30 ÷ 40 °С и выливают в стеклянный стакан емкостью 250 мл, содержащий 100 ÷ 150 г льда. Выпавшую смесь изомеров фильтруют и взвешивают. Рассчитывают выход изомеров динитротолуола в %, считая на смесь мононитротолуолов и исходный толуол.

4.3 Лабораторная работа 3. «Синтез технического 2,4,6-тринитротолуола»

Цель работы - экспериментальная проработка реакции нитрования технического динитротолуола до технического 2,4,6-тринитротолуола, его водная промывка, а также подробное ознакомление со свойствами как исходных, так и конечных продуктов.

Приборы и материалы

В качестве лабораторного оборудования используются

- Фарфоровый стакан (250 мл).....1 шт.
- Термометр 0-150°С1 шт.
- Мешалка одно- или двухлопастная1 шт.
- Цилиндр мерный (25 мл)2 шт.
- Баня воздушная1 шт.
- Горелка газовая1 шт.
- Стекланный стакан (500 мл)1 шт.
- Колба Бунзена1 шт.
- Воронка Бюхнера1 шт.

Свойства реактивов и продукта реакции

Технический динитротолуол – см. раздел 4.2

Азотная кислота – см. раздел 4.1

Серная кислота – см. раздел 4.1

Технический 2,4,6-тринитротолуол. $C_7H_5N_3O_6$, М.М. 227,13.

Твердое кристаллическое вещество, имеющее окраску от светло-желтой до светло-коричневой, в зависимости от количества примесей, содержащихся в нем. Температура затвердевания технического 2,4,6-тринитротолуола перед очисткой составляет $77,5 \div 78,5$ °С. Технический 2,4,6-тринитротолуол не подлежит хранению, так как в нем может образовываться низкоплавкая эвтектическая смесь, обладающая высокой чувствительностью к механическим воздействиям.

Общий характер действия на организм: 2,4,6-тринитротолуол токсичен, отравление происходит через кожу и дыхательные пути вследствие летучести. Окрашивает кожу и волосы в желтый цвет, вызывает дерматиты. Вредно действует на нервную систему

и, главным образом, на кровь, нарушая снабжение организма кислородом. Характерными признаками отравления являются: головокружение, головная боль, могут наблюдаться сердечно-сосудистые расстройства и снижение содержания гемоглобина и эритроцитов в крови. Отравление происходит через кожу и дыхательные пути.

ПДК 1,0 мг/м³.

Относится ко II классу опасности – взрывоопасное вещество.

Индивидуальные меры защиты: противогаз с фильтрующей коробкой марки "Б" или "БКФ", защитные очки или маска из органического стекла, резиновые перчатки, передник.

Описание содержания работы

В фарфоровый стакан емкостью 250 мл, снабженный мешалкой и термометром (**следить**, чтобы мешалка не касалась стенок и дна стакана, а также не била по термометру), помещают полученную на предыдущей стадии смесь изомеров динитротолуола и 100 %-ную серную кислоту, взятую в соотношении на 1 масс. часть смеси изомеров 2 массовой части кислоты. Нагревают на водяной бане до $75 \div 85$ °С при включенной мешалке и медленно приливают кислотную смесь, содержащую 82 % серной кислоты и 20 % азотной кислоты. Количество кислотной смеси дозируется из расчета 150 %-ного избытка азотной кислоты сверх теоретически необходимого для нитрования динитротолуола (т.е. на 1 моль динитротолуола берётся 2,5 моль азотной кислоты !). По окончании прилива кислотной смеси с помощью горелки и водно-солевой бани температуру реакционной массы медленно, со скоростью около 2 °С в минуту, повышают до 105 °С и выдерживают в течение 1,5 часов при указанной температуре.

После выдержки реакционную массу охлаждают до 50 °С и выливают в фарфоровый стакан емк. 500 мл, содержащий 300 ÷ 350 г льда с водой при хорошем перемешивании фторопластовым шпателем. Полученный технический, кислый 2,4,6-тринитротолуол фильтруют от разбавленной отработанной кислоты. При этом в качестве фильтрующего материала применяют стеклоткань.

Для промывки кислого тринитротолуола его помещают в фарфоровый стакан емк. 250 мл, снабженный мешалкой и термометром (**следить**, чтобы мешалка не

касаясь стенок и дна стакана, а также не била по термометру), туда же вливают воду в соотношении на 1 массовую часть тринитротолуола на 4 массовой части воды. Стакан помещают в кипящую водяную баню и при $90 \div 95$ °С (по термометру в стакане) и работающей мешалке производят выдержку в течение 10 мин. После этого перемешивание выключают, содержимое стакана охлаждают, при этом тринитротолуол закристаллизовывается. Промывную воду сливают и операцию промывки повторяют еще 2 раза. На последней промывке, после нагревания до температуры 90 °С, эмульсию технического 2,4,6-тринитротолуола при интенсивном перемешивании охлаждают до 20 °С, а затем фильтруют от промывной воды. Полученный технический 2,4,6-тринитротолуол взвешивают и определяют выход в %, считая на динитротолуол и на толуол.

4.4 Лабораторная работа 4. «Сульфитная очистка технического 2,4,6-тринитротолуола»

Цель работы - экспериментальная проработка метода химической очистки технического 2,4,6-тринитротолуола.

Приборы и материалы

В качестве лабораторного оборудования используются

- Фарфоровый стакан (100-150 мл) или.....1 шт.
- Колба круглодонная, трехгорлая (100 мл)1 шт.
- Термометр 0-100°C1 шт.
- Мешалка одно- или двухлопастная1 шт.
- Цилиндр мерный (25 мл)2 шт.
- Баня водяная1 шт.
- Горелка газовая1 шт.
- Стекланный стакан (500 мл)1 шт.
- Колба Бунзена1 шт.
- Воронка Бюхнера1 шт.

Свойства реактивов и продукта реакции

Технический 2,4,6-тринитротолуол –см. раздел 4.3

Сульфит натрия (натрий сернистокислый). Na_2SO_3 , М.М. 126,04.

Бесцветное кристаллическое вещество с плавящееся с разложением. Плотность 2633 кг/м³. В связи с термической нестабильностью обладает аномальной температурной зависимостью растворимости. Растворимость в воде 30,7 г/100 г (25°C), 26,6 г/100 г (100°C), слабо растворим в спиртах. Разлагается минеральными кислотами.

Общий характер действия на организм: ядовит. В малых дозах вызывает головокружение, удушье, покалывание в груди и рвоту. Сильное отравление приводит к остановке дыхания. Попадание растворов сульфита натрия на руки приводит к цианозу, ожогам и отечности кистей рук, шелушению, трещинам, пузырьковым высыпаниям, ломкости ногтей.

ПДК 0,05 мг/м³.

Относится ко II классу опасности.

Индивидуальные меры защиты: Перчатки, защитные очки или маска из органического стекла, резиновый передник.

2,4,6-Тринитротолуол очищенный. $C_7H_5N_2O_6$, М.М. 227,13.

Белое кристаллическое вещество, желтеющее на свету. 2,4,6-Тринитротолуол имеет две полиморфные формы. Температура затвердевания $80,6 \div 80,85^\circ\text{C}$. Плотность кристаллического 2,4,6-тинитротолуола 1663 кг/м^3 , расплавленного 1467 кг/м^3 . Гигроскопичность около 0,05%. Хорошо растворяется в органических растворителях, таких как пиридин, ацетон, хлороформ, толуол. Плохо растворяется в этиловом эфире и сероуглероде.

Удельная теплоемкость при 20°C составляет $1,372 \text{ кДж/(грамм}^\circ\text{C)}$, Теплота кристаллизации $20,44 \text{ кДж/моль}$, теплота парообразования $92,18 \text{ кДж/моль}$, теплота сгорания 3446 кДж/моль .

Общий характер действия на организм: 2,4,6-тринитротолуол токсичен, отравление происходит через кожу и дыхательные пути вследствие летучести. Окрашивает кожу и волосы в желтый цвет, вызывает дерматиты. Он вредно действует на нервную систему и, главным образом, на кровь, нарушая снабжение организма кислородом. Характерными признаками отравления являются: головокружение, головная боль. Отравление происходит через кожу и дыхательные пути.

ПДК $1,0 \text{ мг/м}^3$.

Относится ко II классу опасности – взрывоопасное вещество.

Индивидуальные меры защиты: противогаз с фильтрующей коробкой марки "Б" или "БКФ", защитные очки или маска из органического стекла, резиновые перчатки, передник.

Описание содержания работы

В фарфоровый стакан или трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром (**следить**, чтобы мешалка не касалась стенок и дна колбы, а также не била по термометру), помещают технический 2,4,6-тринитротолуол, полученный на предыдущей стадии, и воду из расчета на 1 массовую часть тринитротолуола 1,5 массовой части воды. Содержимое нагревают до 80°C . После этого энергичным перемешиванием создается эмульсия тринитротолуола и к ней приливают 15 %-ный раствор сульфита натрия из расчета 6 г сульфита натрия на 100 г тринитротолуола.

Производят выдержку в течение $10 \div 15$ мин, после чего верхний маточный раствор сливают, а расплавленный тринитротолуол промывают 3-4 раза нагретой до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ чистой водой для удаления сульфитных щелоков из тринитротолуола. Последнюю промывку проводят водой, подкисленной серной кислотой ($2 \div 3$ капли концентрированной кислоты на 100 мл воды). Для грануляции тринитротолуола эмульсию последнего в воде охлаждают до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом мешалка должна быстро вращаться. Гранулы тринитротолуола отфильтровывают и сушат, затем определяют выход в %, считая на технический тринитротолуол и толуол.

4.5 Лабораторная работа 5. «Определение температуры затвердевания 2,4,6-тринитротолуола»

Цель работы - экспериментальная проработка метода определения температуры затвердевания 2,4,6-тринитротолуола.

Приборы и материалы

В качестве лабораторного оборудования используются

- Прибор для определения температуры затвердевания (см. рис 1а)....1 шт.
- Баня водяная1 шт.
- Горелка газовая1 шт.

Описание содержания работы

Навеску вещества (около 5 г) для определения температуры затвердевания взвешивают с точностью 0,1 г и переносят в пробирку (3), которую помещают в баню (1), наполненную глицерином и предварительно нагретую до температуры 100 °С (рисунок 1б). Выдерживают до полного расплавления вещества. При плавлении вещество перемешивают мешалкой (6).

Когда вещество расплавится, в пробирку вставляют термометр (9), и если при этом расплав остается прозрачным, пробирку в веществом помещают в прибор для определения температуры затвердевания (рисунок 1а), при этом прибор должен быть предварительно нагрет до температуры 85 °С.

При естественном охлаждении прибора наблюдают за понижением температуры расплавленного вещества, причем с момента падения температуры на $0,2 \div 0,3$ °С начинают производить энергичное перемешивание вещества мешалкой (6), опуская и поднимая ее два-три раза в секунду.

При перемешивании необходимо следить, чтобы термометр не касался стенок и дна пробирки, а мешалка при перемешивании не касалась бы термометра.

При остывании расплавленного вещества температура его постепенно падает, а затем начинает повышаться, достигнув максимума, и вновь начинает снижаться. С момента начала подъема температуры перемешивание прекращают, мешалку приподнимают, укрепляют в пробке пробирки и продолжают наблюдать за дальнейшим повышением температуры.

Температурой затвердевания вещества считают наивысшее показание термометра в момент подъема температуры с учетом поправки на термометр.

4.6 Оформление результатов работы

После завершения каждой лабораторной работы в рабочей тетради пишется отчет о проделанной работе по следующей схеме:

- дата проведения эксперимента;
- цель работы;
- наименование источника, из которого взят метод синтеза;
- наименование стадий синтеза, химическая схема процесса;
- расчет кислотной смеси для стадии нитрования;
- подробное описание стадии синтеза с указанием наблюдаемых параметров процесса (температура, время дозировки, продолжительность выдержки и т.д.) и особенностей, которые наблюдались в ходе выполнения работы;
- характеристика продуктов, получаемых на каждой стадии, и их выход, считая как на исходный компонент, так и на толуол;
- анализ причин отклонения выхода и качества полученного продукта от стандартных.

Содержание отчета не должно быть копией текста учебного пособия.

После завершения отчет сдается преподавателю.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ 2,4,6-ТРИНИТРОТОЛУОЛА

Прежде чем приступить к выполнению лабораторных работ по получению и очистке 2,4,6-тринитротолуола необходимо ознакомиться с инструкциями по ТБ:

- при работе с едкими веществами;
- при работе с ЛВЖ и ГЖ;
- при работе со стеклянной химической посудой;
- при работе на вакуум-установках;
- при работе на газовой горелке;
- с инструкцией по оказанию первой медицинской помощи;
- с инструкцией по противопожарным мероприятиям.

Выполнять работу необходимо в вытяжном шкафу со спущенными на 2/3 створками шкафа при включенной вентиляции.

***К а т е г о р и ч е с к и з а п р е щ а е т с я о с т а в л я т ь
р а б о ч е е м е с т о б е з п р и с м о т р а .***

4.7 Контрольные вопросы

- Нитрующая активность кислотных смесей?
- Приготовление кислотных смесей для каждой стадии нитрования?
- Техника безопасности при работе с кислотами?
- Химизм процесса и факторы, влияющие на процесс нитрования и качество 2,4,6-тринитротолуола?
- Основные физико-химические свойства 2,4,6-тринитротолуола?
- Свойства исходных и промежуточных продуктов в синтезе 2,4,6-тринитротолуола?
- Состав кислотных смесей, соотношение азотная кислота-нитруемое соединение, температура проведения процесса, интенсивность перемешивания, время дозировки и порядок слива компонентов для каждой стадии нитрования?
- Методы очистки 2,4,6-тринитротолуола?
- Химизм процессов, протекающих при сульфитной и перекисной очистке 2,4,6-тринитротолуола?
- Методика получения технического мононитротолуола?
- Методика получения технического динитротолуола?
- Методика получения технического 2,4,6-тринитротолуола?
- Методика очистки технического 2,4,6-тринитротолуола сульфитом натрия?
- Сравнительный анализ качества 2,4,6-тринитротолуола – определение температуры затвердевания и тонкослойная хроматография?
- Техника безопасности при проведении нитрования и сульфитной очистки?

ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Збарский В.Л., Жилин В.Ф. Толуол и его нитропроизводные. М.: Едиториал УРСС, 2000. – 272 с.
2. Жилин В.Ф., Збарский В.Л. Химия и технология ароматических нитросоединений. Учеб. Пособие. – М.: РХТУ, 2004. – 112 с.
3. Генералов М.Б., Силин В.С. Химические реакторы производств нитропродуктов: Учеб. пособие для вузов / Под ред. проф. М.Б. Генералова. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 392 с.: ил.
4. Злобин В.А. Оборудование и технологические схемы производств энергонасыщенных материалов: Учебно-наглядное пособие / В.А. Злобин, В.Ю. Авдеев. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2009. – 34 с.: ил.
5. Кукушкин И.К. Оборудование и схемы химической технологии: Учебно-наглядное пособие / И.К. Кукушкин, А.К. Тарасов, С.А. Ерзиков. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2008. – 53 с.: ил.
6. Осянин В.А., Климочкин Ю.Н. Нитрование. Практикум. – Самара.: Самар. гос. техн. ун-т., 2007. – 126 с.
7. Солдатенков А.Т., Ле Т.А., Чыонг Х.Х. Основы органической химии высокоэнергетических веществ и материалов. / Под ред. Т.А. Солдатенкова. – Ханой: Изд. Знания. 2013. – 214 с.
8. Лебедев Б.А. Получение тринитротолуола. Метод. Указания. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2002. – 23 с.

Дополнительная:

9. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия. 1973. – 678 с.
10. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982 – 216 с.
11. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. Справочник. – Л.: Химия, 1986 – 2007 с.
12. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. – 7-е изд. Т. 1-3. / под ред. Н.В. Лазарева, Э.Н. Левиной, И.Д. Гадаскиной. – Л.: Химия, 1976.

13. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 323 с.
14. Справочник химика. Справочник.– 2-е изд. перераб. и доп. В 6-ти томах, т. 2. «Основные свойства неорганических и органических соединений» – Л.: Химия, 1964. – 1168 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1 Общая характеристика процессов нитрования ароматических соединений	3
1.1 Механизм реакции нитрования ароматических соединений	9
1.2 Условия проведения нитрования.....	11
1.3 Получение моонитротолуола	12
1.4 Получение динитротолуола.....	17
1.5 Получение тринитротолуола	20
1.6 Методы очистки 2,4,6-тринитротолуола.....	27
1.7 Определение температуры затвердевания и изомерного состава 2,4,6- тринитротолуола	30
1.8 Контрольные вопросы.....	33
2 Технологическое оборудование, используемое в промышленном процессе нитрования толуола	35
2.1 Основное технологическое оборудование, используемое при производстве и очистки нитроароматических соединений	35
2.1.1 Реактора периодического действия.....	36
2.1.2 Реактора непрерывного действия без разделения продуктов реакции.....	38
2.1.3 Реактора непрерывного действия с разделением готовых продуктов.....	40
2.2 Вспомогательное технологическое оборудование производства нитроароматических соединений.....	44
2.2.1 Оборудование используемое для выделения нитроароматических соединений.....	44
2.2.2 Сушка 2,4,6-тринитротолуола	47
2.2.3 Чешуирование 2,4,6-тринитротолуола.....	48
2.2.4 Гранулирование и сушка в кипящем слое 2,4,6-тринитротолуола.....	49
2.3 Контрольные вопросы.....	52
3 Технология получения 2,4,6-тринитротолуола.....	53
3.1 Технология получения моонитротолуола (МНТ).....	53
3.2 Технология получения динитротолуола (ДНТ)	56
3.3 Технология получения тринитротолуола (ТНТ)	57
3.4 Водная промывка кислого 2,4,6-тринитротолуола.....	66

3.5 Контрольные вопросы.....	67
4 Методики проведения лабораторных работ	69
4.1 Лабораторная работа 1. «Синтез технического моонитротолуола»	69
4.2 Лабораторная работа 2. «Синтез технического динитротолуола»	73
4.3 Лабораторная работа 3. «Синтез технического 2,4,6-тринитротолуола».....	75
4.4 Лабораторная работа 4. «Сульфитная очистка технического 2,4,6- тринитротолуола»	78
4.5 Лабораторная работа 5. «Определение температуры затвердевания 2,4,6- тринитротолуола»	81
4.6 Оформление результатов работы	82
4.7 Контрольные вопросы.....	83
Литература.....	84

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»
Кафедра химии и технологии органических соединений азота

Илюшин Михаил Алексеевич
Путис Сергей Михайлович

НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Часть 1. Нитрование толуола

Учебное пособие

Формат 60х90 $\frac{1}{16}$. Усл. печ. л. 5,5.

Тираж 100 экз.