



**В.С. ОРЕХОВ, Т.П. ДЬЯЧКОВА,
М.Ю. СУБОЧЕВА, М.А. КОЛМАКОВА**

**ТЕХНОЛОГИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ
ПОЛУПРОДУКТОВ**

◆ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ ◆

Министерство образования и науки Российской Федерации
ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

В.С. Орехов, Т.П. Дьячкова, М.Ю. Субочева, М.А. Колмакова

ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОДУКТОВ

Часть 1

*Утверждено Ученым советом ТГТУ
в качестве учебного пособия*



Тамбов
Издательство ТГТУ
2007

УДК 661(075)
ББК Л61я73
Т384

Рецензенты:

Кандидат химических наук,
доцент ТГУ им. Г.Р. Державина
Г.Г. Бердникова

Кандидат технических наук,
доцент ТГТУ
О.В. Зюзина

Т384 Технология органических полупродуктов : учеб. пособие /
В.С. Орехов, Т.П. Дьячкова, М.Ю. Субочева, М.А. Колмакова. –
Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 140 с. – 100 экз. – Ч. 1. –
ISBN 978-5-8265-0646-2.

Рассмотрены теоретические и практические аспекты сырьевой базы промышленности органических полупродуктов, процессов сульфирования, нитрования и галогенирования при реализации химико-технологических систем. Большое внимание уделено аппаратурному оформлению различных стадий производства.

Предназначено для студентов специальности 240401 всех форм обучения.

УДК 661(075)

ББК Л61я73

ISBN 978-5-8265-0646-2

© ГОУ ВПО «Тамбовский государственный
технический университет» (ТГТУ), 2007

Учебное издание

ОРЕХОВ Владимир Святославович,
ДЬЯЧКОВА Татьяна Петровна,
СУБОЧЕВА Мария Юрьевна,
КОЛМАКОВА Марина Анатольевна

ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОДУКТОВ

Часть 1

Учебное пособие

Редактор Т.М. Глинкина
Инженер по компьютерному макетированию Т.Ю. Зотова

Подписано в печать 19.11.2007
Формат 60 × 84 / 16. 8,14 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 746

Издательско-полиграфический центр ТГТУ
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

С давних пор для крашения тканей применяли естественные красящие вещества животного и растительного происхождения. Недостатками естественных красителей являются их дороговизна, ограниченное число цветов и оттенков; кроме того, почти все они приготавливались из растений или живых существ жаркого климатического пояса. Так, например, синий краситель *индиго* добывали из стеблей и листьев некоторых растений путем гидролиза содержащегося в них глюкозида индикана, алый краситель *кармин* добывали из высушенных тел самок кошенили – насекомых, обитающих в Мексике, Алжире и других странах. Источником Тирийского («античного») *пурпура* – красновато-фиолетового красителя – служили некоторые средиземноморские моллюски.

К середине XIX в. вследствие быстрого роста текстильной промышленности резко повысился спрос на красители, потребовалось расширение их ассортимента, снижение стоимости, упрощение и ускорение процессов крашения. Все это способствовало появлению интереса к получению синтетических красителей.

Основы современной анилинокрасочной промышленности были заложены Н.Н. Зининым, который в 1842 г. в Казанском университете открыл способ получения из ароматических нитросоединений чрезвычайно реакционноспособных ароматических аминов – важнейшей группы промежуточных продуктов, применяющихся в настоящее время как в синтезе органических красителей, так и в производстве ряда других химических продуктов. Зинин Н.Н. впервые синтезировал анилин, м-фенилендиамин, α -нафтиламин, 4,4'-диаминобифенил (бензидин). В настоящее время практически нет ни одного класса органических красителей, для производства которых не применялись бы ароматические амины.

В 1856 г. в Дерптском (ныне Тартусском) университете Я. Натансон, нагревая в запаянной трубке технический анилин с дихлорэтаном, получил ярко-красное вещество, которое впоследствии было названо *фуксином*. В том же году В. Перкин при окислении анилина бихроматом калия выделил краситель красновато-фиолетового цвета, который был назван *моветином*. Если Я. Натансон не придавал значения своему наблюдению, то В. Перкин уже через год, в 1857 г., организовал производство этого красителя. Этим было положено начало новой отрасли химического производства – анилинокрасочной промышленности. В 1859 г. Э. Верген во Франции организовал производство фуксина, впервые синтезированного Я. Натансоном. В 1858 г. немецкий химик П. Грисс открыл реакцию diaзотирования ароматических аминов. Это явилось основой для создания нового обширного класса органических красителей – азокрасителей.

Все эти открытия совершались чисто эмпирическим путем. Научной основы для целенаправленной работы по синтезу красителей с определенными заданными свойствами не существовало. Создание А.М. Бутлеровым в 1861 г. теории химического строения явилось теоретическим фундаментом для развития органической химии вообще и химии красителей в частности.

Первоначально производство красителей развивалось в странах Западной Европы, преимущественно в Англии и Франции. В 60-е гг. XIX в. производство красителей начало развиваться и в Германии, которая сумела в короткий срок опередить все прочие страны в производстве красителей. Такой быстрый рост производства красителей в Германии был обусловлен отсутствием возможности получения естественных красителей из колоний, развитием химических исследований.

Хотя Н.Н. Зинин заложил основы анилинокрасочной промышленности, а А.М. Бутлеров создал теорию химического строения, что имело большое значение для развития анилинокрасочной промышленности, отсталость царской России не позволила ей развивать производство органических красителей. Перед Первой мировой войной в России было несколько небольших заводов, принадлежавших немецким фирмам. В 1914 г. в царской России производилось около 8 тыс. т красителей, причем наиболее простых и дешевых (сернистых, азокрасителей) и с использованием импортного сырья. Создание самостоятельной анилинокрасочной промышленности началось после революции. К 1924–1925 гг. были достигнуты довоенные масштабы производства. При этом производились не только красители, но и промежуточные продукты. В 1932 г. был прекращен импорт промежуточных продуктов в нашу страну, а к 1940 г. производство красителей достигло 34,3 тыс. т.

Во время Великой Отечественной войны наша анилинокрасочная промышленность была практически полностью разрушена, было потеряно более 80 % довоенных мощностей. Но уже в ходе Великой Отечественной войны были организованы новые заводы по выпуску промежуточных продуктов и красителей и начато восстановление разрушенной анилинокрасочной промышленности. В 1945 г. было выпущено 15,14 тыс. т красителей. Восстановление и развитие нашей анилинокрасочной промышленности продолжалось и в послевоенный период.

За последнее время также произошли крупные качественные и количественные изменения в развитии производства промежуточных продуктов: созданы новые методы синтеза, новые технологические схемы производства промежуточных продуктов. Многие производства переведены на непрерывные методы, широкое распространение получили каталитические процессы. Большое внимание уделяется вопросам автоматического контроля технологического процесса, автоматизации отдельных стадий и процессов, механизации трудоемких процессов и улучшению условий труда.

Области применения органических красителей очень многочисленны и разнообразны. Их применяют для окрашивания пряжи и тканей самого различного вида, кожи, меха, бумаги, дерева, различных видов пластмасс, резины, пищевых продуктов и т.п. Органические красители применяются для изготовления лакокрасочных материалов, художественных красок, цветных карандашей, чернил и типографских красок. При этом нужно учесть, что для окрашивания разных материалов необходимы различные по химическим свойствам красители. В настоящее время известно более 10 000 синтетических красителей.

Роль анилинокрасочной промышленности не ограничивается изготовлением красителей. Промежуточные продукты применяются в различных отраслях народного хозяйства, из них крупнейшим потребителем является промышленность пластических масс, которая использует большую часть фталевого и малеинового ангидридов, а также многие другие продукты. Кроме того, промежуточные продукты широко используются в лакокрасочной промышленности, при производстве химико-фармацевтических препаратов, душистых веществ, витаминов, кинофотоматериалов, моющих средств и ядохимикатов для сельского хозяйства. На анилинокрасочных заводах производятся также ускорители вулканизации, противостарители и другие вспомогательные вещества для резинотехнической промышленности.

Анилинокрасочная промышленность является совокупностью большого числа производств, различающихся как по химическим реакциям технологических процессов, так и по аппаратурному оформлению и масштабам. Практически нет ни одного приема химической техники, ни одного аппарата, которые не применялись бы в анилинокрасочной промышленности. Тем не

менее, анилинокрасочная промышленность представляет собой единое целое, объединенное общностью сырья и методов производства.

1. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ СИНТЕЗА КРАСИТЕЛЕЙ

1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Синтез красителей может быть разделен на отдельные процессы химической переработки менее сложных веществ в более сложные. Синтез красителей, в общем виде, можно представить так: сначала происходит превращение органического сырья в более сложные соединения, не имеющие еще характера красителей, – такие соединения мы называем *полупродуктами* или *промежуточными продуктами*, – а затем превращение полупродуктов в красители. Первая стадия – получение из исходных материалов полупродуктов – является более сложной и трудной, чем вторая, – получение красителей из промежуточных продуктов. Поэтому крайне важно обратить особое внимание на эту первую стадию и подвергнуть ее специальному рассмотрению.

Сырье (исходные материалы) для этого синтеза поставляется главным образом промышленностью, перерабатывающей каменный уголь на кокс с улавливанием газообразных продуктов, т.е. коксохимической промышленностью, и в меньшей степени нефтеперерабатывающей промышленностью. Ряд интересных полициклических углеводородов обнаружен в отходах производства синтетического бензина, получаемого гидрогенизацией каменного угля.

Из многочисленных индивидуальных соединений, содержащихся в газообразных и жидких побочных продуктах коксования (в коксовом газе, каменноугольной смоле), лишь сравнительно небольшая часть представляет интерес для красочной промышленности и используется ею в качестве исходных или вспомогательных материалов для синтеза. Эти вещества принадлежат почти исключительно к соединениям ароматического ряда. Часть этих продуктов – более легко кипящие углеводороды («сырой бензол») – извлекается из коксового газа промывным маслом и затем отделяется от этого поглотителя перегонкой. Другие продукты содержатся в каменноугольной смоле; путем первичной разгонки смолы их собирают в отдельные фракции, а затем выделяют вторичной дистилляцией или фильтрованием, если они выпадают в твердом виде (нафталин, антрацен). Очистка полученных продуктов ведется химическим путем (промывка серной кислотой, раствором щелочи, растворителями) и повторными ректификациями.

Во второй половине XX в. потребность в ароматическом сырье резко возросла, ароматические углеводороды стали выделять из продуктов переработки нефти. Известно, что в нефти содержатся парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды (наряду с кислород-, азот- и серусодержащими соединениями). Однако содержание ароматических углеводородов крайне низкое. Так, во фракции с температурой кипения 28 – 200 °С содержание ароматических углеводородов составляет 3 – 22 %, а во фракции с температурой кипения 200 – 300 °С их содержание равно 12 – 28 %. Таким образом, ресурсы ароматических углеводородов, содержащихся в нефти, невелики.

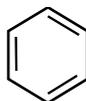
Большее, все увеличивающееся значение имеет получение ароматических углеводородов путем превращения в них других углеводородов, содержащихся в нефти в больших количествах.

Русский химик-технолог А.А. Летний (1848 – 1883 гг.), исследуя высокотемпературные превращения нефти, в 1877 г. впервые выделил из нефти ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и др.). Это открытие нашло затем практическое применение. По методу Летнего под его руководством был спроектирован и построен первый в мире завод по производству ароматических углеводородов из нефти.

Ароматические углеводороды образуются в процессе высокотемпературного крекинга в пирогенных установках (трубчатая печь и реакционная камера) при 650 – 750 °С и давлении, близком к атмосферному. Сырьем служат нефтепродукты и низкосортные тяжелые остатки нефтепереработки. При крекинге образуются газообразные продукты (до 50 % от массы сырья), содержащие до 30 % этилена, водород, предельные углеводороды, а также жидкие продукты – смола (40 – 60 %, а в некоторых случаях 80 – 90 % от массы сырья), содержащая бензол, толуол, ксилолы, нафталин и др., и небольшое количество кокса. Ректификацией смолы выделяли легкую фракцию, при перегонке которой получали бензол, толуол, ксилолы и сольвент. Недостатком этого способа являлся сравнительно малый выход ароматических углеводородов.

1.2. БЕНЗОЛ И ЕГО ГОМОЛОГИ

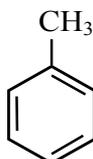
– **Бензол** C_6H_6 , структурная формула:



Жидкий при обычной температуре углеводород, является первым членом ароматического ряда; $t_{кип} = 80,07...80,11$ °С; $t_{пл} = 5,50...5,53$ °С; удельный вес (15/4°) 0,88420; (0/4°) 0,9000; (50/4°) 0,8466. Технический бензол содержит всегда некоторое количество посторонних веществ, что следует иметь в виду при его применении. Наиболее часто встречающиеся примеси: сероуглерод CS_2 , тиофен C_4H_4S и неароматические (несульфидирующиеся) углеводороды.

Бензол находит широкое применение в производстве промежуточных продуктов для получения нитросоединений, сульфокислот и хлоропродуктов.

– **Толуол** C_7H_8 или $(C_6H_5CH_3)$, структурная формула:



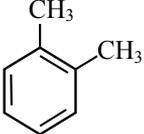
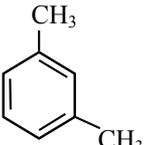
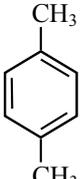
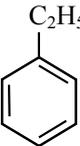
Ближайший гомолог бензола; $t_{кип} = 110,61...110,75$ °С; удельный вес (15/4°) 0,8716. Примесями в техническом толуоле могут быть так же, как в бензоле, сернистые соединения (тиотолон $CH_3C_4H_3S$) и жирные углеводороды.

Применяется толуол преимущественно для получения нитропродуктов, хлорпроизводных и в меньшей степени для получения сульфокислот.

– **Ксилолы**, диметилбензолы, $C_6H_4(CH_3)_2$, поставляются промышленностью в виде смеси трех изомеров – *орто*-, *мета*- и *пара*- с преобладанием *мета*-изомера (60 – 70 % от смеси). Такая смесь, содержащая немного этилбензола, применяется как технический ксилол.

Чистые изомеры обладают следующими свойствами:

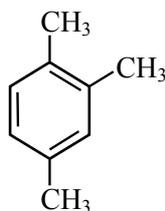
Таблица

		Удельный вес (15/4°)	$t_{кип}, ^\circ C$	$t_{пл}, ^\circ C$
<i>о</i> -Ксилол		0,88428	144,40...144,47	-25,18... -25,34
<i>м</i> -Ксилол		0,86835	139,09...139,3	-48,05
<i>п</i> -Ксилол		0,88535	138,350...138,4	13,2...13,4
Этилбензол		0,87130	136,1...136,25	-95,0

Технический ксилол в виде трех изомеров применяется для получения нитропродуктов.

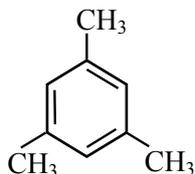
п-Ксилол и *м*-ксилол – исходный материал для получения хлорпроизводных, а также терефталевой и изофталевой кислот. *о*-Ксилол применяется в качестве сырья в производстве фталевого ангидрида.

– **Псевдокумол**, 1,2,4-триметилбензол, $C_6H_3(CH_3)_3$, структурная формула:



$t_{кип} = 169,18 ^\circ C$; удельный вес (20/4°) 0,87623. Выделяется из фракции сольвентнафты в виде 5-сульфо кислоты действием концентрированной серной кислоты. Псевдокумол-5-сульфо кислота перерабатывается в 5-окситримел-литовую (5-оксибензол-1,2,4-трикарбоновую) кислоту, используемую для синтеза хромирующихся трифенилметановых красителей.

– **Мезитилен**, 1,3,5-триметилбензол, $C_6H_3(CH_3)_3$, структурная формула:

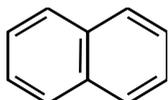


$t_{кип} = 164,8 ^\circ C$; удельный вес (20/4°) 0,8634. Выделяется из фракции сольвент-нафты гидролизом сульфокислоты, остающейся в фильтрате после выделения 5-сульфо кислоты псевдокумола. Применяется для получения соответствующего амина – мезидина, используемого в производстве кислотных антрахиноновых красителей.

Другие высшие гомологи бензола, содержащиеся в продуктах коксования, не находят применения в виде индивидуальных веществ. Смеси же таких соединений применяются в некоторых отраслях химической промышленности, в том числе коксохимической, в качестве растворителей (например, сольвент-нафта с $t_{кип} = 120...180^\circ$).

1.3. НАФТАЛИН И ДРУГИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

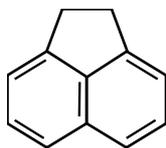
– **Нафталин** $C_{10}H_8$, структурная формула:



Твердый при обычных условиях углеводород с двумя конденсированными шестичленными кольцами в молекуле; $t_{пл} = 80,27$ °С; $t_{кип} = 218$ °С; удельный вес (15°) 1,1517; ($85/4^\circ$) 0,9752. Технический нафталин всегда содержит некоторые примеси, присутствие которых изменяет указанные константы.

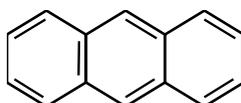
Кристаллический нафталин используется для синтеза моно- и полисульфокислот, нитрозамещенных и многочисленных продуктов их дальнейшей переработки, в производстве фталевого ангидрида.

– **Аценафтен** $C_{12}H_{10}$, структурная формула:



$t_{пл} = 95$ °С; $t_{кип} = 278$ °С, имеет в настоящее время значение для получения так называемого аценафтенхинона, нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и нафталевои кислоты.

– **Антрацен** $C_{14}H_{10}$, структурная формула:

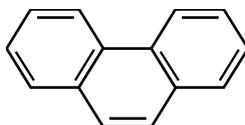


Трициклический углеводород со своеобразной повышенной реакционной способностью атомов водорода во втором (среднем) кольце; $t_{пл} = 217$ °С; $t_{кип} = 339,9$ °С; удельный вес 1,242.

Антрацен получается в технике из антраценовой фракции каменноугольной смолы фильтрованием, прессованием и различными промывками и химическими обработками (для удаления примесей).

Технический антрацен (с содержанием чистого вещества до 95 %) применяется почти исключительно для окисления в антрахинон. Примесями в техническом антрацене являются главным образом фенантрен, карбазол и метилантрацен наряду с другими углеводородами и азотсодержащими соединениями.

– **Фенантрен** $C_{14}H_{10}$, структурная формула:

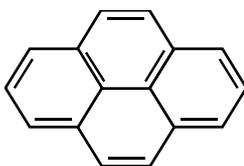


$t_{пл} = 100,5$ °С; $t_{кип} = 340$ °С; удельный вес 1,182, изомерный антрацену углеводород, являющийся его спутником в сыром антрацене; в отличие от антрацена не нашел применения в красочной промышленности.

Фенантренхинон может быть использован для получения бифенила, ценного как высокотемпературный теплоноситель и исходный материал для синтеза.

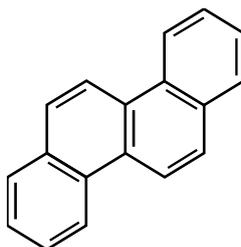
Возможно использование фенантрена для производства дифеновой кислоты, из которой получены интересные пластификаторы и смолы (типа алкидных).

– **Пирен** $C_{16}H_{10}$:



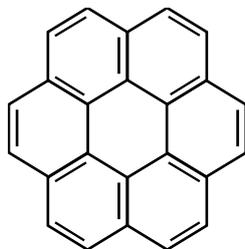
$t_{пл} = 150,4$ °С; $t_{кип} = 393$ °С; удельный вес 1,277. Используется для получения 3-нитропирена, тетрахлорпиренхинона и нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты.

– **Хризен** $C_{18}H_{12}$:



$t_{пл} = 255$ °С; $t_{кип} = 448,5$ °С. В чистом состоянии хризен образует бесцветные таблички. Хризен предложено получать из фракций каменноугольной смолы, кипящих выше 420 °С, кристаллизацией из α -метилнафталина.

Коронен C₂₁H₁₂:

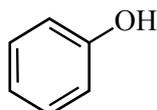


Светло-желтые иглы; $t_{пл} = 432\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 525\text{ }^{\circ}\text{C}$. Находится в значительных количествах в отгоне, получаемом нагреванием до $500\text{...}550\text{ }^{\circ}$ твердого остатка от гидрогенизации (при 700 ат) каменного угля.

1.4. КИСЛОРОД- И СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из кислородных соединений ароматического ряда, являющихся составными частями каменноугольной смолы, наиболее важны фенол и его ближайшие гомологи – крезолы, а также дифениленоксид.

– **Фенол C₆H₅OH:**



$t_{пл} = 40,7\text{ }^{\circ}\text{C}$; удельный вес (45/4°) 1,05446; $t_{кип} = 181,75\text{ }^{\circ}\text{C}$. В чистом состоянии бесцветен, при хранении краснеет, особенно на свету. При прибавлении небольших количеств воды растворяет ее, переходя из кристаллического в жидкое состояние. 100 г фенола растворяют при $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 37,4 г воды; 100 г воды при $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ растворяют 8,2 г фенола; при $65,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше фенол и вода смешиваются в любых соотношениях.

Фенол применяется в значительных количествах для производства фенолоформальдегидных смол, салициловой кислоты, медикаментов (аспирин, салол) и в синтезе красителей. Потребность в нем не может быть удовлетворена только за счет фенола, содержащегося в каменноугольной смоле, продукт получают также синтетически из бензола.

– **Крезолы C₆H₄(CH₃)OH.** Получаются в виде смеси трех изомеров в отношении (приблизительно) мета : орто : пара = 40 : 35 : 25.

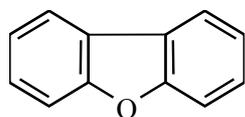
Таблица

		Удельный вес	$t_{пл},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t_{кип},\text{ }^{\circ}\text{C}$
<i>o</i> -Крезол		(41/4°) 1,02734	30,35; 30,94	190,95; 191,5
<i>m</i> -Крезол		(15/4°) 1,03803	11,5; 11,96	202,2; 202,7
<i>p</i> -Крезол		(41/4°) 1,01788	34,4; 34,8	201,7; 202,32

Разделение изомерных крезолов, если надо, ведут с помощью перегонки (отделение *o*-крезола) и химической переработки. *m*- и *p*-Крезол предложено разделять путем перевода их в кристаллические двойные соединения с пиридиновыми основаниями.

Крезолы находят применение в синтезе красителей (крезидин из *p*-крезола, крезотиновая кислота из *o*-крезола) и особенно в производстве искусственных смол.

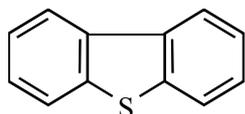
– **Дифениленоксид C₁₂H₈O:**



$t_{пл} = 86\text{...}87\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 288\text{ }^{\circ}\text{C}$, используется для изготовления ряда продуктов, применяемых в ледяном крашении (арилиты 3-оксидифениленоксид-2-карбоновой кислоты, 2-амино-3-метоксидифениленоксид).

Соединения эти могут быть приготовлены и из 3-оксидифенилен-оксида, получаемого синтетически из *o*-хлоранилина и бензохинона. По данным П.П. Карпущина, содержание дифениленоксида в каменноугольной смоле значительно (0,8 % от веса смолы) и, по-видимому, более чем достаточно для удовлетворения потребности в нем.

Из сернистых соединений представляет интерес аналог дифениленоксида – **дифенилсульфид** $C_{12}H_8S$:



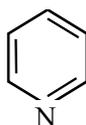
$t_{пл} = 97\text{ }^{\circ}C$, $t_{кип} = 333\text{ }^{\circ}C$.

Применяется для изготовления продуктов, используемых в ледяном крашении. Дифенилсульфид получается и синтетически из бифенила действием серы.

1.5. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из азотсодержащих соединений, получаемых из продуктов коксования угля, основными являются: пиридин, хинолин, их гомологи, изохинолин, индол, карбазол и акридин. Эти вещества принадлежат к классу гетероциклических соединений: наряду с атомами углерода составной частью их ядер является и атом азота.

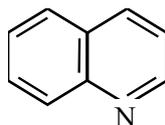
– **Пиридин** C_5H_5N :



$t_{кип} = 115,38\text{ }^{\circ}C$; удельный вес ($15/4^{\circ}$) 0,98783. Применяют в синтезе лекарственных веществ. Вместе со своими гомологами пиридин образует смесь – пиридиновые основания, применяемую как растворитель для очистки антрацена от примесей.

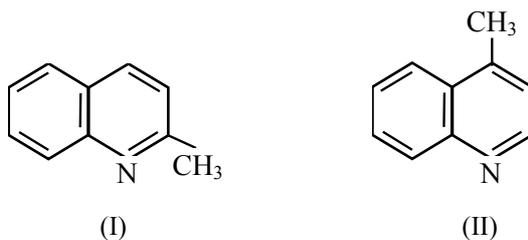
Как третичный амин пиридин приобрел большое значение в качестве одного из компонентов реакции введения остатка серной кислоты, например при получении сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей, так называемых кубозолей.

– **Хинолин**, α , β -бензопиридин C_9H_7N :



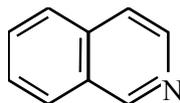
$t_{кип} = 237,45\text{ }^{\circ}C$; удельный вес (20°) 1,092. До сих пор не выделяется из каменноугольной смолы, а готовится синтетически. Ядро хинолина, образованное синтетически, входит в структуру некоторых ценных красителей антрахинонового ряда.

Один из гомологов хинолина – *хинальдин* $C_{10}H_9N$ (I) ($t_{кип} = 246...248\text{ }^{\circ}C$), получается также синтетически и является исходным веществом в синтезе хинолинового желтого. *Хинальдин* и изомерный ему *лепидин* (II)



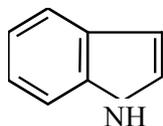
($t_{кип} = 258...260\text{ }^{\circ}C$) применяются в синтезе цианиновых красителей, весьма важных как сенсibilizаторы для фотографических эмульсий.

– **Изохинолин** β , γ -бензопиридин:



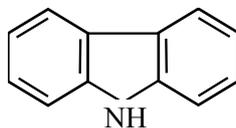
$t_{пл} = 26,48\text{ }^{\circ}C$, $t_{кип} = 243,25\text{ }^{\circ}C$. Выделяется из смеси оснований, содержащихся в каменноугольной смоле. Имеет некоторое применение в синтезе сенсibilizаторов.

– **Индол** C_8H_7N :



$t_{пл} = 52,5\text{ }^{\circ}C$, $t_{кип} = 253...254\text{ }^{\circ}C$. Индольное ядро лежит в основе индиго и индигоидных красителей, причем оно в этих случаях образуется путем синтеза. Некоторое применение индол находит в парфюмерии.

– **Карбазол** $C_{12}H_9N$:

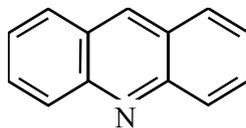


$t_{пл} = 246\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 354...355\text{ }^{\circ}\text{C}$. Является спутником антрацена в каменноугольной смоле. Количество карбазола в смоле, по крайней мере, в 2 раза превышает количество антрацена, вследствие чего при очистке сырого антрацена получают отходы, содержащие большие количества карбазола.

Применяют его в синтезе некоторых диоксазиновых и сернистых (прочных) красителей и продуктов для леяного крашения. Крупным потребителем карбазола может явиться производство инсектицидов (нитро- и хлорпроизводные карбазола).

Карбазол находит некоторое применение в производстве пластических масс (полимеры винилкарбазола).

– **Акридин** $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$:



$t_{пл} = 107\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 345...346\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выделяют в виде N-сульфокислоты гидроакридина путем обработки фракции, содержащей акридин, бисульфитом. Акридиновое ядро лежит в основе некоторых основных красителей.

Количественные соотношения, в каких получают вышеназванные продукты при коксовании угля, в достаточной мере постоянны для каждого сорта угля и системы коксования и меняются при изменении этих условий. В среднем выход каменноугольной смолы колеблется от 2,5 до 3,5 % и сырого бензола от 0,8 до 1,5 % от веса сухой шихты. Сырой бензол содержит от 44 до 76 % бензола и 12 – 28 % толуола. С повышением температуры коксования количество бензола увеличивается, а количество толуола уменьшается.

В каменноугольной смоле в наибольшем количестве содержатся соединения, представленные ниже в таблице.

Таким образом, бензола получается больше, чем толуола, нафталина больше, чем других углеводородов с конденсированными циклами.

Само собой понятно, что наличие этих постоянных соотношений играет весьма заметную роль в экономике промышленности.

Важной задачей является более глубокое и тщательное фракционирование каменноугольной смолы с выделением всех сколько-нибудь технически ценных индивидуальных веществ.

В каменноугольной смоле содержится в относительно значительных количествах еще много различных соединений циклического строения, которые могут служить исходными материалами для синтеза промежуточных продуктов и красителей. В последнее время проявляется большой интерес к их использованию.

Таблица

	Содержание в % к безводной смоле		
	от	до	среднее
Нафталин	4,5	10,0	7,0
Фенантрен	4,3	5,5	5,0
Карбазол	1,5	2,1	2,0
Флуорен	0,93	2,38	2,0
Дифениленоксид	–	–	1,8
Хризен	–	–	2,0
Пирен	–	–	1,5
Аценафтен	0,7	1,2	1,0
Антрацен	0,7	1,0	0,8
Фенолы (смесь фенола и крезолов)	0,7	2,5	1,5
Пиридиновые основания	0,7	1,5	1,0

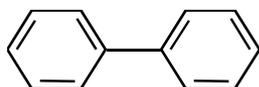
1.6. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА

В последнее время в красочной промышленности отмечается стремление применить в ряде случаев синтетические исходные материалы.

В качестве примера можно назвать синтез антрахинона. Этот продукт готовился до Первой мировой войны исключительно окислением антрацена. В настоящее время значительная часть используемого в красочной промышленности антрахинона получается уже не из антрацена, а синтетически из фталевого ангидрида и бензола.

Синтетическим исходным материалом является и бифенил, содержание которого в каменноугольной смоле невелико и выделение затруднительно. Также синтетически получают декациклен.

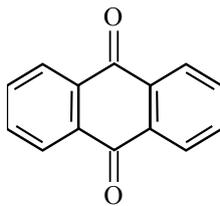
– **Бифенил** $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$:



$t_{пл} = 70,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 256,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Получается из бензола пиролизом его при $650...800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии катализаторов.

Кроме производства красителей, бифенил находит применение в лакокрасочной и электротехнической промышленности (хлорпроизводные).

– **Антрахинон** $C_{14}H_8O_2$:

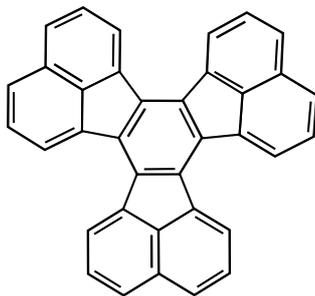


представляет собой светло-желтые ромбические кристаллы; $t_{пл} = 284,8\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 376,8\text{ }^\circ\text{C}$.

Антрахинон получается или окислением антрацена, или синтетически. Помимо синтеза с использованием фталевого ангидрида, применяемого для производства как самого антрахинона, так и его замещенных [2-метилантрахинона, 2-хлорантрахинона, 1,4-диоксидантрахинона (хинизарина) и др.], описан метод «диенового синтеза» антрахинона и его гомологов из хинона (или α -нафтохинона) и углеводов ряда бутадиена.

Антрахинон применяется как исходный материал для получения многих прочных красителей. Использование его в синтезе большей частью начинается со стадии получения его сульфопроизводных или бензантрона.

– **Декациклен** $C_{36}H_{18}$:

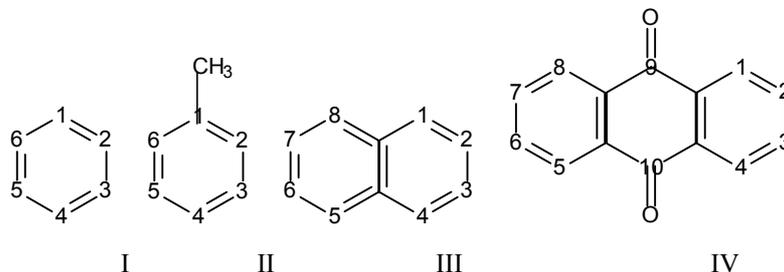


$t_{пл} = 389,5\text{ }^\circ\text{C}$. Получается из аценафтена действием серы при температуре выше $250\text{ }^\circ\text{C}$. Производные его нашли применение для получения прочных сернистых красителей. Новые химические методы, в частности применение гетерогенного катализа, позволяют также получать более простые вещества из более сложных, например, превращать полициклические углеводороды (нафталин) в гомологи бензола.

2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

2.1. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ВЫДЕЛЕННЫЕ ИЗ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Отходы коксового производства и синтетически полученные исходные вещества часто подвергаются весьма сложной химической переработке, чтобы превратиться непосредственно в промежуточные продукты. Чтобы легко ориентироваться в сущности химических превращений важнейших исходных веществ, приведем общепринятые обозначения, применяемые в соответствующих структурных формулах:



В молекуле *бензола* (I) все атомы водорода равноценны. Поэтому однозамещенные производные бензола изомеров не имеют. Двухзамещенные производные могут существовать в виде трех изомеров: *орто*-(*o*) – 1, 2 или 2, 3 или 3, 4 и т.д.; *мета*-(*m*) – 1, 3 или 2, 4 и т.д.; *пара*-(*p*) – 1, 4 или 2, 5 или 3, 6.

В молекуле *толуола* (II): заместители атомов водорода могут быть не только в ядре, но и в боковой цепи – в метильной группе. Такие производные называются по тому углеводородному радикалу, который остается за вычетом заместителя (например, C₆H₅CH₂ – бензил, C₆H₅CH – бензилиден); атом углерода метильной группы и связанные с ним заместители обозначаются греческой буквой ω (омега) или цифрой 1'.

Среди восьми атомов водорода, способных к замещению в молекуле *нафталина* (III), имеется по четыре равноценных между собой – это атомы 1,4,5,8 (α-атомы) и атомы 2,3,6,7 (β-атомы); α- и β-атомы между собой не равноценны. В соответствии с этим возможны изомеры уже у однозамещенных производных нафталина (α и β-изомеры). Изомерия у двухзамещенных нафталина более сложна, чем у производных бензола, вследствие возможности вхождения второго заместителя не только в то кольцо, где уже имеется первый заместитель, но и в другое. Двухзамещенных производных нафталина в том случае, когда оба заместителя одинаковы, возможно, 10 изомеров, когда же заместители различны – 14 изомеров. Двухзамещенные и полизамещенные нафталина обычно обозначаются по номерам C-атомов, у которых стоят заместители (например, 1,5-динитронафталин, 2,7-нафтолсульфокислота, 1,8-аминонафтол-3,6-дисульфокислота и т.д.). Для двухзамещенных нафталина имеются, как и в бензольном ряду, специальные обозначения: 1,2 обозначается *орто*, 1,3 – *мета*, 1,4 – *пара*, 1,5 – *ана*, 1,6 – *эти*.

Молекула *антрахинона* (IV) имеет 8 атомов водорода, способных к замещению. Как в нафталине, различают по две четверки равноценных между собой атомов: α (1,4,5,8) и β (2,3,6,7). Возможность изомерии и нумерация изомеров те же, что и в нафталиновых соединениях. Химические отношения замещенных антрахинона очень своеобразны, и многие заместители отличаются повышенной реакционной способностью сравнительно с их поведением при замещении бензольного ядра.

2.2. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ НАЧАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ В ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ

Все методы переработки исходных материалов в промежуточные продукты можно разделить на несколько основных групп и в каждой группе по несколько отдельных химических операций.

Первая группа методов имеет своей задачей введение новых заместителей (субституентов) в ароматические соединения вместо водородных атомов. Эти методы изменяют химическую природу исходных соединений (в большинстве случаев мало активных углеводородов), вводя в них новые реакционные группы, и дают возможность использования второй группы методов.

Вторая группа методов не вводит самостоятельно новых заместителей, исходным пунктом являются уже имеющиеся, т.е. введенные по первым путям реакционные группы, их подвергают превращениям в иные замещающие группы часто с повышенной или пониженной реакционной способностью сравнительно с первоначальным. Если методы первой группы мы назовем методами ввода замещающих групп, то методы второй будем называть методами превращения замещающих групп.

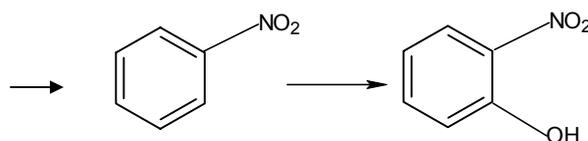
Третья группа методов изменяет главным образом углеродный скелет органического соединения. Нужно указать, что если в первой и второй группах можно выделить такие приемы, которые вполне подходят под определение задач методов, как они выше определены, то все же имеются и такие, которые одновременно со своей целью осуществляют и цель другой группы методов, например, одновременно с превращением имеющегося заместителя вводится новый.

Для осуществления переработки исходных веществ в полупродукты используются следующие процессы:

- 1) нитрование и нитрозирование;
- 2) сульфирование;
- 3) введение галоида, чаще всего хлорирование;
- 4) образование аминогруппы восстановлением;
- 5) щелочное плавление;
- 6) замена атома галоида;
- 7) взаимный обмен амино- и оксигрупп;

- 8) диазотирование;
- 9) алкилирование;
- 10) арилирование;
- 11) ацилирование;
- 12) восстановление не содержащих азота групп;
- 13) окисление;
- 14) реакции конденсации и перегруппировки.

Первые три процесса – *сульфирование, нитрование, хлорирование* – входят в группу методов введения новых заместителей, а процессы 4 – 12 (*образование аминогруппы восстановлением, щелочное плавление, замена атома галоида, взаимный обмен амино- и оксигрупп, диазотирование, алкилирование, арилирование, ацилирование, восстановление не содержащих азота групп*) – методы превращения уже имеющихся заместителей (хотя и могут быть случаи взаимодействий, относящихся как ко второй, так и к первой группам). Например, при восстановлении нитро- или нитрозогруппы сернистокислыми солями часто наблюдается одновременно с образованием аминогруппы и вхождение сульфогруппы в ядро (новое замещение); реакция диазотирования является методом превращения аминогруппы, но азосочетание есть уже одновременно способ образования нового заместителя в ядре амина или фенола, вступающего в реакцию с диазосоединением. Промежуточное положение занимает реакция окисления (13), которая может иметь применение в качестве метода превращения заместителя, например в переходе $C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CO_2H$, и в качестве метода введения новой группы в ядро, например:



Реакции окисления в некоторых случаях приводят к изменению углеродного скелета соединения (например, при окислении нафталина во фталевый ангидрид), и тогда они наряду с реакциями конденсации (14) могут быть отнесены к методам третьей группы.

Следует отметить еще одну особенность методов первой группы – взаимную связь каждого из них с одной из реакций второй группы. При нитровании и нитрозировании образуются продукты, используемые в реакциях восстановления для получения аминогруппы. Сульфирование дает исходные материалы для реакции сплавления со щелочью (образование оксигруппы). Хлорирование имеет задачей не только ввести хлор как таковой, но и путем последующего замещения его получить амино- или оксипроизводное. Таким образом, некоторые из реакций, принадлежащих к двум разным группам, находятся в тесной взаимной связи: без сульфогруппы нельзя образовать во многих случаях гидроксила, а аминогруппа может быть получена часто только через нитросоединение.

2.3. ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И ОРИЕНТАЦИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

2.3.1. Ориентация в монозамещенных бензола

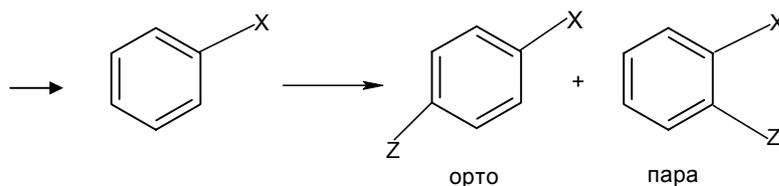
Было установлено, что при протекании реакций замещения новая замещающая группа *становится в ароматическом ядре в положение, определяемое не свойствами этой замещающей группы, а природой уже имеющихся в ядре заместителей*.

При реакциях замещения могут быть введены следующие заместители:

- при нитровании – нитрогруппа $-NO_2$;
- при нитрозировании – группа нитрозо $-NO$ или изонитрозо $=NOH$;
- при сульфировании – сульфогруппа $-SO_3H$;
- при хлорировании – атом хлора $-Cl$;
- азосочетание приводит к образованию азогруппы $-N=N-$.

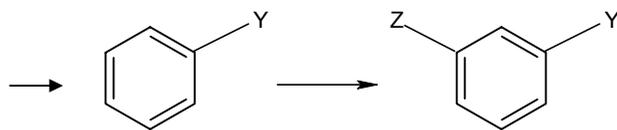
Существуют два главных типа замещения.

Первый тип: имеющийся в бензольном ядре заместитель X направляет (ориентирует) новую, входящую вместо H-атома группу или атом Z либо в *пара*-, либо в *орто*-положение по отношению к направляющей группе X (причем чаще получается смесь *пара*- и *орто*-изомеров)



Атомы или атомные группы, направляющие новый заместитель в орто- и пара-положения: F, Cl, Br, I, OH, OAlk, OAc, NH₂, NAlk, N(Alk)₂, NAr, NHAc, N = N, CH₃, CH₂Alk, CH(Alk)₂, C(Alk)₃, CH₂Cl, CH₂ONO₂, CH₂SO₃H, CH₂NH₂, CH₂CN, CH₂COOH, CH₂CH₂COOH, CH=CHCOOH, CH=CHNO₂, C≡CCOOH, C₆H₅. Назовем эти атомы или группы заместителями первого рода.

Второй тип: вступающая в ядро группа или атом Z направляется имеющимся заместителем Y в мета-положение



Примесь *para*- и *орто*-изомеров во втором случае, так же, как примесь *мета*-изомера в случае ориентации первого рода, незначительна.

Группы, направляющие новый заместитель в *мета*-положение: NO_2 , SO_3H , SO_2R (в сульфонах), CHO , $\text{CH}=\text{NO}_2\text{H}$ (в фенилнитрометане), COOH , CO_2Alk , CONH_2 , COAlk , COCOON , $=\text{COH}$ (в трифенилкарбиноле), CN , CCl_3 , CF_3 , NH_3X , $\text{NH}_2(\text{Alk})\text{X}$, $\text{NH}(\text{Alk})_2\text{X}$ – заместители второго рода.

Условия проведения процесса (например, температура) обычно не влияют на тип замещения, но изменяют количество побочно образующихся изомеров.

Замещение в *мета*-положении, т.е. в соединениях, содержащих *мета*-ориентирующую группу, проходит несколько более трудно, чем замещение в исходных (незамещенных) соединениях, требуя более высокой температуры, более высокой концентрации реагентов и т.п. Наоборот, замещение в соединениях, содержащих заместитель первого рода, как правило, идет легче, чем в исходном соединении. Однако, реакции замещения у галоидопроизводных проходят медленнее, чем у соединений, не содержащих галоида, например у углеводородов.

Ориентация заместителей связана с его полярностью и с полярностью реагента.

Предложенные эмпирические правила замещений основаны на том, что характер замещения определяется природой атома X, непосредственно связанного с бензольным кольцом, и атомов Y, непосредственно связанных с атомом X.

Согласно *первому правилу*, если в производном бензола $\text{C}_6\text{H}_5-\text{XY}_n$ (где $n = 0, 1, 2, 3$) Y является элементом более правой группы периодической системы Д.И. Менделеева, чем X, или если Y принадлежит к той же группе, но атомный вес у Y меньше, чем у X, тогда второй заместитель (атом или группа), входящий в ядро, **вступит в *мета*-положение к группе XY_n** . Во всех других случаях, включая и те, когда вместо сложной группы XY_n имеется лишь один атом, второй заместитель становится в *орто*- и *пара*-положения. *Мета*-ориентирующие группы CO_2H , CO , NO_2 , CN , CCl_3 описываются первой частью правила. В сульфогруппе X(S) и Y(O) являются атомами элементов одной и той же (VI) группы периодической системы, но разных атомных весов. Последняя часть правила охватывает такие группы, как CH_3 , NH_2 , OH , OCH_3 и т.п. В согласии с этим правилом группы SCN , SeCN ориентируют в *орто*- и *пара*-положения.

Приложение правила к случаю, когда X тождественно с Y (например, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{C}-$), также возможно: ближайший к ядру атом не принадлежит к более левой группе периодической системы, поэтому имеет место ориентация не в *мета*-, а в *орто*- и *пара*-положения.

В тех случаях, когда атомы Y различны, например, в группах CH_2Cl , CHCl_2 , CHO , приложение правила объясняет нечетливость ориентации. Из хлористого бензилидена получают как *орто*- и *пара*-замещенные (от ориентирующего влияния CH -группы), так и *мета*-замещенные (от влияния CCl_2).

Нитрозобензол при нитровании и бромировании в среде сероуглерода или четыреххлористого углерода дает *пара*замещенные. Это объясняется тем, что в этих растворителях нитрозобензол частично находится в бимолекулярной форме. При реакциях замещения нитрозобензола, растворенного в уксусной кислоте и находящегося в мономолекулярном состоянии, образуются *мета*-замещенные. Вышеприведенное правило иногда неприменимо вследствие изменения полярности элементов в заместителе XY_n , связанного с положением этих элементов в периодической системе. В частности, оно неприменимо, когда X и Y находятся в далеко отстоящих друг от друга периодах и в соседних группах периодической системы (практически это имеет значение лишь для группы I_2).

Второе правило гласит, что если в производном бензола $\text{C}_6\text{H}_5-\text{XY}_n$ атом X, связанный с ароматическим кольцом, обладает валентностью меньше 4, то группа XY_n ориентирует в *орто*- и *пара*-положения (например, NH_2- , OH -группы), а при валентности X больше 4 – в *мета*-положение (NO_2- , SO_3H -группы). При валентности X, равной 4, группа XY_n ориентирует в *мета*-положение, если Y так называемый «отрицательный» атом или атомы (элементы пятой и высших групп периодической системы, например галоиды, кислород, азот – в заместителях CN , CCl_3 , COOH) или если X несет положительный заряд ($-\text{SR}_2^+$).

Правила замещения обуславливаются соотношением скоростей замещения у отдельных атомов углерода ядра производного бензола. В незамещенном бензоле все 6 атомов водорода равноценны и при введении в бензол первого заместителя каждый из атомов водорода должен замещаться с равной скоростью – при замещении бензола должны протекать с равными скоростями 6 параллельных реакций.

При введении второго заместителя в однозамещенное производное бензола образуются три изомера (*орто*-, *мета*-, *пара*-) в результате пяти параллельных реакций ароматического соединения (по числу замещаемых атомов водорода) с реагентом замещения. Учитывая, что в молекуле однозамещенного ароматического соединения имеются по два равноценных *орто*- и *мета*-положения и одно *пара*-положение, вследствие чего и образуются лишь 3 изомера, соотношения количеств изомеров *орто*- (x_o), *мета*- (x_m) и *пара*- (x_p) могут быть представлены равенствами

$$\frac{x_o}{x_m} = \frac{k_o}{k_m}; \quad \frac{x_p}{x_m} = \frac{k_p}{2k_m}; \quad x_o : x_m : x_p = 2k_o : 2k_m : k_p,$$

где k_o , k_m , k_p – константы скорости реакций замещения у соответствующих атомов углерода.

Как известно, константа скорости реакции может быть представлена уравнением

$$k = \alpha e^{-\frac{E}{RT}},$$

где α – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры; e – основание натуральных логарифмов; E – энергия активации реакции; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура реакции.

Для бимолекулярных реакций

$$k = PZe^{-\frac{E}{RT}},$$

где P – стерический (вероятностный) фактор; Z – число столкновений реагирующих молекул.

Экспериментально установлено, что при реакции замещения в ароматическом ряду, как правило, разница в скоростях реакции образования отдельных изомеров обуславливается только различием энергий активации. Не зависящие от температуры факторы констант скоростей замещения в различных положениях к заместителю практически одинаковы.

Например, при нитровании толуола наибольшей является энергия активации замещения в *мета*-положении и наименьшей в *пара*-положении к метильной группе. Различия в энергиях активации в различных положениях ядра толуола определяются соотношениями:

$$E_m - E_o = 1490 \text{ кал}; \quad E_o - E_p = 135 \text{ кал}$$

(по другим данным эти разности составляют соответственно 917 и 186 кал). У хлорбензола энергия активации замещения в *орто*-положении на 825 кал больше, чем в *пара*-положении.

Необходимым следствием разницы в энергиях активации замещения в различных положениях (по отношению к уже стоящему в ядре заместителю) является изменение соотношения констант скоростей образования, а следовательно, и количеств различных изомеров при изменении температуры замещения. Тот изомер, скорость образования которого наименьшая, с повышением температуры будет образовываться в относительно большем количестве.

Для иллюстрации приводим соотношения изомеров нитротолуола и нитрохлорбензола, найденные при различных температурах нитрования:

Таблица

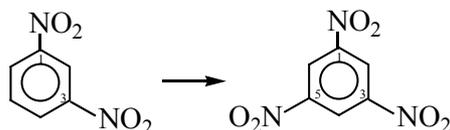
Содержание изомеров	Нитрование толуола при температуре				Нитрование хлорбензола при температуре	
	-30°	0°	30°	60°	-30°	0°
<i>Орто</i> -	57,2	58,0	58,8	59,6	26,9	26,0
<i>Мета</i> -	3,5	3,9	4,4	5,1	–	4,1
<i>Пара</i> -	39,3	38,1	36,8	35,3	73,1	69,9

2.3.2 Ориентация в двузамещенных бензола

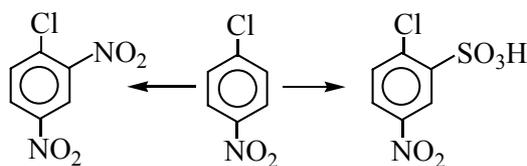
При наличии в бензольном ядре двух заместителей ориентирующее влияние обоих заместителей может быть совпадающим. Это имеет место у *мета*-двузамещенных, в которых оба заместителя принадлежат к одному роду (безразлично, первому или второму), и у *орто*- и *пара*-двузамещенных, содержащих заместители различных родов.

При этом *мета*-двузамещенные, в которых оба заместителя относятся ко второму роду, и *пара*-двузамещенные, содержащие заместители различного рода, дают при введении третьего заместителя **лишь один изомер**.

Так, *м*-динитробензол при дальнейшем нитровании дает 1,3,5-тринитробензол:

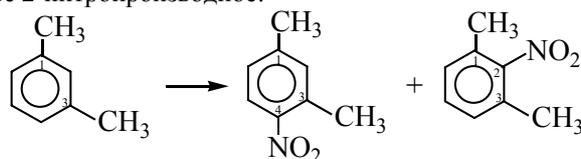


n-Нитрохлорбензол сульфурится и нитруется в *орто*-положение по отношению к атому хлора и в *мета*-положение по отношению к нитрогруппе; при этом образуется лишь один изомер:

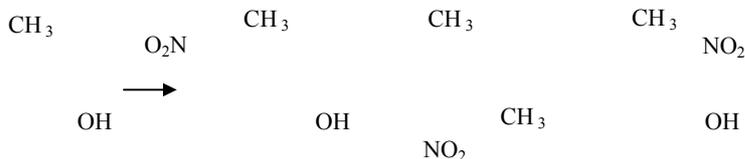


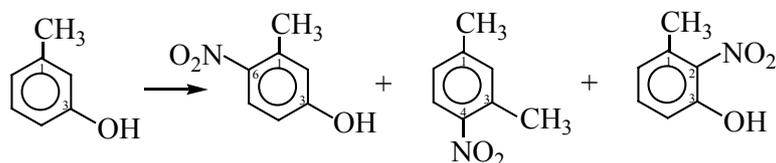
В отличие от этого *мета*-двузамещенные, содержащие заместители первого рода, могут дать до **трех изомеров** (если заместители в исходном соединении одинаковы, то 2 изомера)

При нитровании *м*-ксилола образуются два нитросоединения, это 4-нитроксиллол, в меньшем количестве 2-нитропроизводное:

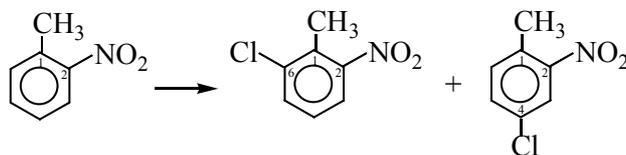


При нитровании *м*-крезола образуются 3 изомерных нитросоединения, 60 % 6-нитро-, в меньших количествах 4-нитро- и 2-нитропроизводное:



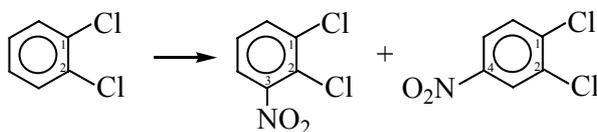


Орто-двузамещенные, содержащие заместители различных родов, дают **2 изомера**. Например, при хлорировании *о*-нитротолуола в качестве главного продукта образуется 6-хлор-2-нитротолуол и в меньшем количестве 4-хлор-2-нитротолуол:

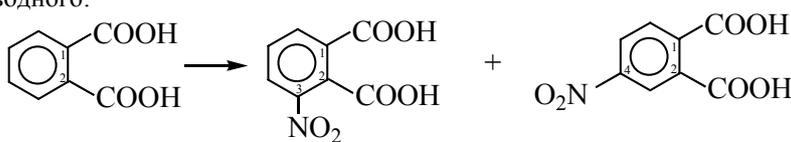


Имеются и такие двузамещенные бензола, в которых один из заместителей направляет новые группы в иные положения, чем второй заместитель. Эти соединения имеют **два заместителя одного рода, находящихся в орто- или пара-положении друг к другу**, или **два заместителя различных родов, расположенных в мета-положении**. В случаях несовпадающей ориентации ориентирующие влияния заместителей конкурируют между собой, и в результате получается иногда много различных изомеров.

Соединения с *орто*-расположенными одинаковыми заместителями образуют смесь двух изомеров. Например, при нитровании *о*-дихлорбензола получается как 3-нитро-, так и 4-нитрозамещенное:



Случаи *орто*-размещения заместителей второго рода также обуславливают несовпадающую ориентацию. Так, фталевая кислота вследствие ориентирующего влияния каждой из групп COOH дает при нитровании приблизительно одинаковые количества 3- и 4-нитропроизводного:



Соотношение изомеров, образующихся при замещении из соединений с несовпадающей ориентацией двух различных заместителей, показывает, что ориентирующее влияние отдельных заместителей различно.

Заместители по силе их ориентирующего влияния можно расположить в ряды:

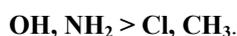
– для *орто*-, *пара*-ориентирующих



– для *мета*-ориентирующих (вообще более слабых, чем первые)

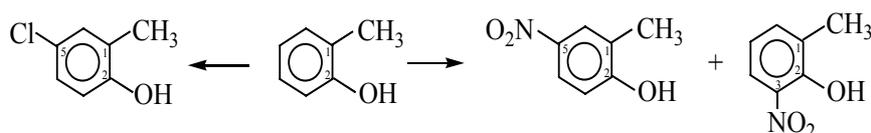


У наиболее важных практически заместителей первого рода (OH, NH₂, Cl, CH₃) различие в силе ориентирующего влияния между окси- и аминогруппой, а также между хлором и метильной группой невелико. Иногда результаты замещения даже указывают, что ориентирующее влияние аминогруппы сильнее, чем оксигруппы, а метильной группы сильнее, чем хлора. Разница между ориентирующим влиянием окси- и аминогруппы, с одной стороны, и хлора и метильной группы – с другой выражена очень резко. Поэтому правильнее изобразить соотношение ориентирующих влияний заместителей следующим образом:

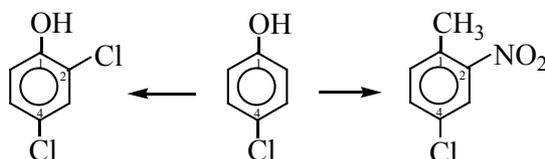


Различие в силе ориентирующего влияния между этими двумя парами заместителей столь велико, что при замещении в окси- или амино-производных толуола и хлорбензола образуются изомеры, отвечающие ориентирующему влиянию лишь окси-, соответственно аминогруппы.

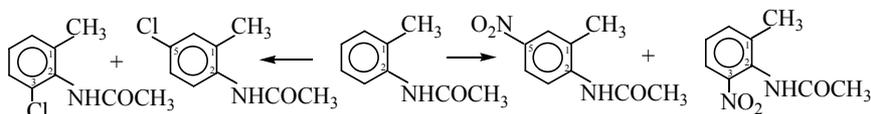
Так, из *о*-крезола при нитровании получают равные количества 5-нитро- и 3-нитропроизводных, при хлорировании – 5-хлорпроизводное:



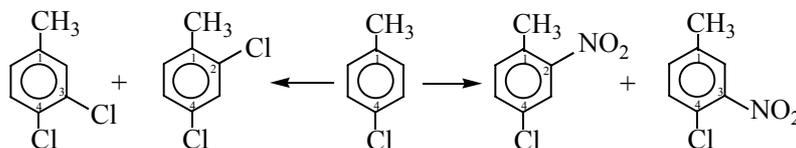
Из *п*-хлорфенола при хлорировании и нитровании получают лишь 2-замещенные:



Из ацето-*о*-толуида при нитровании и хлорировании образуются 5-замещенные с примесью 3-изомеров:

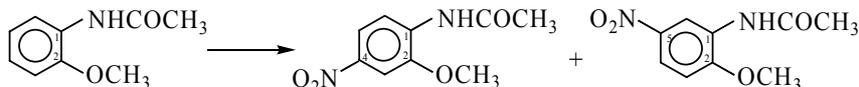


В то же время при хлорировании *n*-хлортолуола в качестве главного продукта образуется 2,4-дихлортолуол (со значительной примесью 3,4-дихлорпроизводного), а при нитровании – смесь, содержащая 65 % 2-нитро-4-хлортолуола и 35 % 3-нитро-4-хлортолуола:

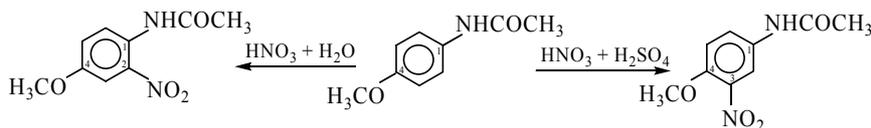


Таким образом, при замещении в *n*-хлортолуоле вопреки ряду Голлемана, преобладает ориентирующее влияние метильной группы.

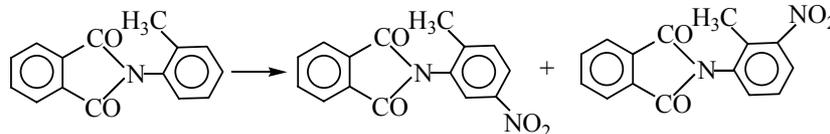
При нитровании нитрующей смесью *o*-ацетанизида образуется смесь 4-нитро- и 5-нитропроизводных (с преобладанием первого):



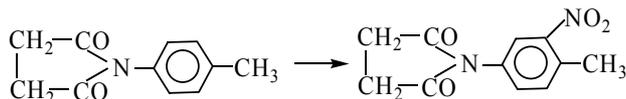
В этом случае ориентирующее влияние ацетаминогруппы сильнее, чем метоксигруппы. При нитровании же нитрующей смесью *n*-ацетанизида образуется 3-нитропроизводное (преобладает влияние метоксигруппы), а при нитровании водной азотной кислотой – 2-нитропроизводное (преобладает влияние ацетаминогруппы):



Диацилированная аминогруппа, например, в фталоильных и сукцинильных производных аминов, в отличие от моноацилированной аминогруппы, является уже более слабым заместителем первого рода, чем даже метильная группа. Так, например, *N*-*o*-толилфталимид дает 2 мононитропроизводных с нитрогруппой в *para*- и *ortho*-положении к метильной группе:



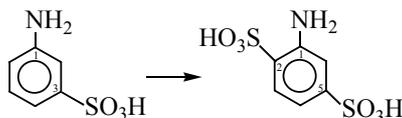
а *N*-*n*-толилсукцинимид при нитровании образует лишь *N*-(3-нитро-4-метилфенил)-сукцинимид:



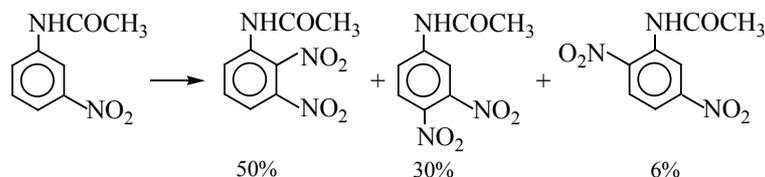
Свободная (не ацилированная) аминогруппа в кислой среде (например, в концентрированной серной кислоте) переходит в *meta*-ориентирующую аммониевую группировку. Такого рода зависимость ориентации от кислотности среды отмечена и для оксипроизводных. При нитровании *n*-крезола в отсутствие серной кислоты нитрогруппа вступает только в *ortho*-положение к гидроксилу. В среде концентрированной серной кислоты на 1 часть 2-нитро-4-метилфенола образуется 0,8 части

3-нитро-4-метилфенола. Например, у *n*-крезилкарбоната изменение ориентации при изменении кислотности среды выражено еще более резко.

При дальнейшем замещении в соединениях с *meta*-расположенными заместителями первого и второго рода сказывается ориентирующее влияние лишь заместителей первого рода (как указано выше, более сильных). Так, при сульфировании метаниловой кислоты образуется анилин-2,5-дисульфокислота:



Нитрование *m*-нитроацетанилида смесью серной и азотной кислот дает смесь трех изомеров, причем образование всех обусловлено преобладающим влиянием ацетаминогруппы:

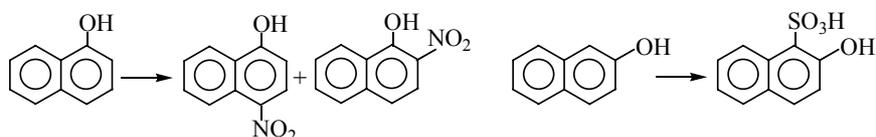


Изомера, отвечающего *мета*-ориентации нитрогруппы, нет.

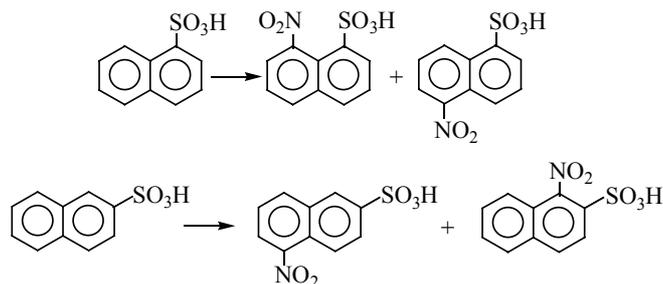
В большинстве случаев замещений атомы углерода, находящиеся в *пара*- и *орто*-положениях к заместителю, испытывают приблизительно одинаковое воздействие со стороны этого заместителя и совсем иное, чем атомы углерода, находящиеся в *мета*-положении.

2.3.3. Замещение в соединениях с конденсированными ароматическими ядрами

Для нафталина характерно преимущественное образование α -замещенных вместе с большей или меньшей примесью β -производного (5 – 15 %). При наличии в ядре нафталина заместителя первого рода новый заместитель становится в то же ядро, которое содержит направляющую группу, и при том, как и у бензола, в *орто*- и *пара*-положение к этой группе или преимущественно в одно из этих мест. При замещении у β -производных нафталина обычно образуются α , β -изомеры:



При наличии в ядре *мета*-ориентирующей группы новый заместитель чаще всего входит не в то ядро, с которым связана эта группа, а в другое, причем в этом другом ядре имеются свои наиболее благоприятные для замещений места. У нафталина это α -места. При вхождении второго заместителя в соединения с *мета*-ориентирующей группой мы получим:



Из приведенных схем видно, что в ряду двузамещенных нафталина изомерия значительно сложнее, чем в бензольном ряду, и что число возможных изомеров гораздо больше, а следовательно, и способы выделения и переработки делаются здесь более сложными.

Замещение в нафталеине в известной степени подчиняется закономерностям:

1. Заместители первого рода (*орто*-, *пара*-ориентирующие) направляют прежде всего в *хиногенные положения* ядра, несущего заместитель, т.е. в положения, отвечающие возможным нафтохинонам. Теоретически возможно существование трех одноядерных хинонов нафталинового ряда: 1,2-, 1,4- и 2,3- (в положение 2,3- замещение происходит очень редко).

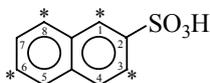
2. При вступлении не в то ядро, которое связано с имеющимся заместителем (когда все реакционные места в первом ядре уже замещены), новый заместитель становится в другом ядре предпочтительно также в *хиногенные положения* [двухядерных хинонов возможно три: 1,5-, 1,7- (или 2,8-) и 2,6-].

Характерная реакционность α -мест молекулы нафталина может привести к некоторым отклонениям от этих закономерностей.

При наличии заместителя второго рода (*мета*-ориентирующего), замедляющего дальнейшее замещение, большую реакционность проявляют нехиногенные положения, преимущественно в незамещенном ядре.

При этом сильно сказывается большая реакционность α -мест, которая приводит к замещению в положении, отвечающем хиногенной конфигурации заместителей. Число изомеров в этом случае больше, чем при вторичном замещении однозамещенного производного с заместителем первого рода.

Из формулы

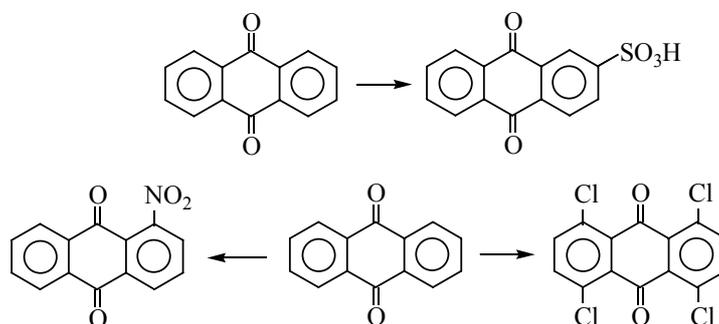


(Звездочкой * отмечены положения, отвечающие хиногенным конфигурациям с участием атома углерода 2,1,2-; 2,3-; 2,6-; 2,8-)

видно, что в 2-сульфокислоте нафталина положения 6 и 8 являются хиногенными. Тем не менее, при сульфировании 2-сульфокислоты нафталина, дисульфокислоты 2,8-(1,7-) и 2,6- образуются: первая как спутник нехиногенной 2,5-(1,6-) дисульфокислоты, вторая вместе с 2,7-дисульфо-кислотой.

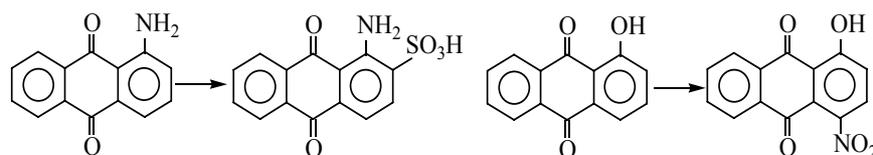
В сложных случаях замещения на результаты реакции влияет много факторов: природа первого заместителя и место, занимаемое им, конкуренция реакционности α -мест нафталина с ориентирующим влиянием заместителя, особенности самого реагента, могущего вызвать побочную реакцию, протекающую параллельно основной реакции и вслед за ней.

Для антрахинона каждый из крайних циклов напоминает бензольное кольцо с двумя *орто*-расположенными заместителями второго рода, т.е. *мета*-ориентирующими, что приводит к несопадающей ориентации. Поэтому при замещении следовало бы ожидать одновременного образования обоих изомеров (α - и β -). При сульфировании антрахинона олеумом **образуется только антрахинон- β -сульфокислота**, а при нитровании и хлорировании антрахинона отмечено преимущественное **образование α -замещенных**:



Замещение в одном из ядер не приводит к заметному уменьшению реакционности второго ядра. Поэтому получение монозамещенных антрахинона в достаточной степени затруднительно и всегда сопровождается образованием дизамещенных антрахинона в относительно больших количествах. Заместитель вступает во втором ядре в те же положения, что и в первом ядре. Поэтому при нитровании антрахинона вслед за α -мононитро-производным образуется смесь 1,5- и 1,8-динитроантрахинона. Из антрахинон- β -сульфокислоты при сульфировании образуется смесь 2,6-и 2,7-дисульфокислот антрахинона.

При наличии в ядре антрахинона заместителя первого рода новый заместитель становится в то ядро, которое содержит направляющую группу в *орто*- или *пара*-положение к ней. Так при сульфировании 1-аминоантрахинона образуется 1-аминоантрахинон-2-сульфокислота, при нитровании 1-оксиантрахинона – 1-окси-4-нитроантрахинон:



Из β -замещенных антрахинона при замещении получаются как 2,1-, так и 2,3-производные – в отличие от β -замещенных нафталина заместитель вступает в оба *орто*-положения.

3. СУЛЬФИРОВАНИЕ

3.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Сульфирование (иногда называемое также «сульфурацией») имеет назначением образование в исходном ароматическом соединении характерной группы SO_3H – сульфогруппы – путем замещения водорода в ядре.

Исходными продуктами при сульфировании служат главным образом ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол, нафталин, антрахинон), amino- и гидроксипроизводные ароматического ряда и сами красители.

В качестве сульфорирующих агентов обычно применяются концентрированная серная кислота (в технике чаще всего применяют купоросное масло с содержанием 92 – 93 % H_2SO_4 или моногидрат – 98 – 100 %-ную H_2SO_4), олеум (содержащий до 25 % SO_3 и высокопроцентный около 65 % SO_3). При необходимости применяют олеум промежуточных концентраций. Его готовят на месте в реакционном аппарате разбавлением крепкого олеума моногидратом или более слабым олеумом, хлорсульфоновая кислота (HSO_3Cl), серный ангидрид и некоторые вещества, выделяющие серный ангидрид при реакциях (например, пиридинсульфотриоксид $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{SO}_3$), реже сернистая кислота в виде солей (при одновременном воздействии окислителя, которым может быть и само сульфируемое вещество) и иногда кислые соли серной кислоты (полисульфаты).

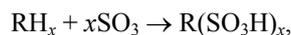
Сульфирование применяется в производстве промежуточных продуктов. Сульфированию подвергают как соединения, уже имеющие определенные реакционные группы, так и незамещенные углеводороды. Сульфогруппа может вводиться либо для придания соединению большей растворимости, либо для дальнейшей замены сульфогруппы на гидроксил, аминогруппу и т.п. Готовые красители, как правило, сульфорируют с целью увеличить растворимость красителя или сообщить ему кислотный характер.

Сульфокислоты – твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и обладающие ярко выраженным кислотным характером. По силе ароматические сульфокислоты близки к минеральным. В водных растворах они практически полностью диссоциированы. Тепловой эффект реакции нейтрализации ароматических сульфокислот такой же, как и тепловой эффект нейтрализации серной кислоты, он равен 58,1 кДж/моль:



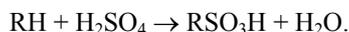
Как правило, в результате сульфирования получается не одна сульфокислота, а смесь сульфокислот, различающихся количеством сульфогрупп.

Реакции сульфирования углеводородов олеумом можно представить следующими уравнениями:



где RH_x – углеводород; x – число атомов водорода, замещенных сульфогруппами.

Для наиболее употребительного агента сульфирования – серной кислоты – процесс разбавления сульфорирующего агента выделяющейся при реакции водой, с учетом протекания обратной реакции гидролиза (десульфирования), выражается общим уравнением:



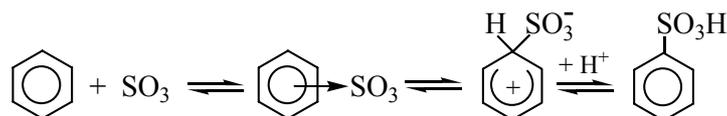
Течение реакции справа налево идет лишь при наличии в реакционной среде воды (как вводимой с сульфорирующим агентом, так и образовавшейся при реакции). При применении олеума такой концентрации, при которой разбавление реакционной водой не понижает крепости сульфорирующего агента ниже 100 % H_2SO_4 , процесс десульфирования уже не может идти.

Только при сульфировании бензола в результате реакции получается одна сульфокислота. Гораздо чаще, особенно при получении ди- и трисульфокислот (полисульфировании), сульфосмесь содержит несколько изомерных сульфокислот, сульфокислот с разным содержанием сульфогрупп.

Введение сульфогруппы в бензольное или нафталиновое ядро затрудняет их дальнейшее сульфирование. Моносульфокислоты сульфорируются труднее нессульфированных соединений, дисульфокислоты труднее моносульфокислот. Поэтому при получении сульфокислот бензола и нафталина удается проводить реакции с преимущественным образованием соединений с определенным числом сульфогрупп. Условия процесса выбираются так, чтобы обеспечить наибольший выход целевого продукта. Регулирование концентрации сульфорирующего агента, температуры и продолжительности реакции, а также применение катализатора позволяют добиться оптимальных результатов.

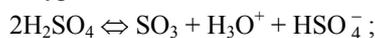
3.2. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Сульфирование ароматических соединений является реакцией электрофильного замещения и протекает через стадию образования промежуточных π - и σ -комплексов:

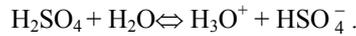


Существенным отличием этой реакции от других реакций электрофильного замещения является ее обратимость.

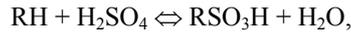
Установлено, что истинными сульфорирующими агентами являются серный ангидрид и сульфурилий-катион HSO_3^+ , образующиеся при диссоциации серной кислоты по уравнениям:



Разбавленная серная кислота не может сульфировать органические соединения, так как в присутствии воды она диссоциирует по кислотному механизму:



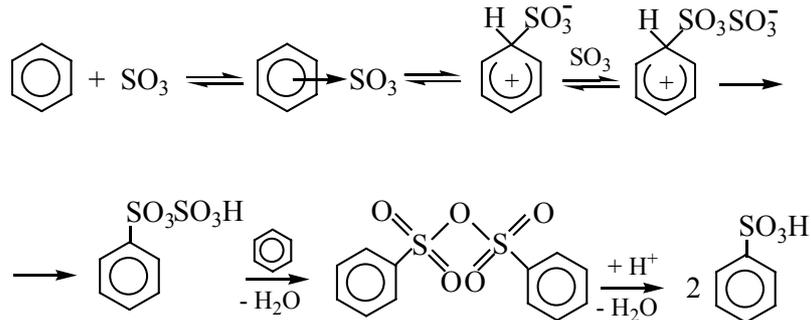
Так как при сульфировании серной кислотой выделяется вода:



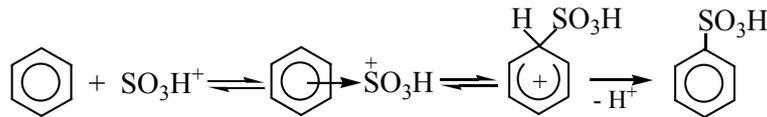
то способность серной кислоты диссоциировать с образованием сульфирующих агентов (SO_3 и HSO_3^+) по мере прохождения процесса уменьшается. Вследствие этого для сульфирования всегда берут избыток серной кислоты.

Как уже отмечалось выше, сульфирование является обратимым. Десульфирование – кислотно катализируемый процесс. Опытным путем установлено, что чем легче образуется сульфокислота, тем легче она десульфируется. Этим свойством сульфокислот пользуются для выделения и разделения продуктов реакции.

При сульфировании в неводной среде (например, раствором серного ангидрида в дихлорэтано) процесс практически необратим. Однако механизм процесса во многих случаях оказывается сложнее, чем описанный выше. Так, при сульфировании органических соединений растворами SO_3 в инертных неполярных растворителях (дихлорэтано, метилхлориде и др.) скорость сульфирования подчиняется кинетическому уравнению не второго, как обычно, а третьего порядка (т.е. пропорциональна произведению концентрации субстрата на квадрат концентрации серного ангидрида). Сульфирование в этом случае протекает через стадию образования арилпиросульфокислоты и ангидрида сульфокислоты:



Сульфирование хлорсульфоновой кислотой проходит, в основном, за счет катиона SO_3H^+ :



3.3. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА

Температура. Изменение температуры сказывается не только на скорости реакции, но и на характере образующихся продуктов. Так, сульфирование нафталина при 60°C приводит к образованию α -сульфокислоты, а при 160°C – к образованию β -сульфокислоты в качестве основного продукта. Сульфирование фенола серной кислотой при комнатной температуре дает преимущественно *o*-сульфокислоту, а при проведении процесса при 100°C – в основном *para*-изомер.

Температура, при которой ведутся процессы сульфирования, в зависимости от химических свойств исходных веществ и желательного направления реакции колеблется в пределах от -10 до 180°C . В связи с этим в некоторых случаях требуется подогрев реакционной массы, а в других – охлаждение.

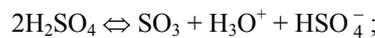
Сульфирование – экзотермическая реакция. Ее тепловой эффект различен в зависимости от метода сульфирования. Так, при сульфировании серным ангидридом тепловой эффект составляет $100 - 120$ кДж/моль, а при сульфировании серной кислотой – $15 - 20$ кДж/моль. Это связано с тем, что при сульфировании серной кислотой часть энергии расходуется на эндотермический процесс диссоциации серной кислоты с образованием сульфирующей частицы SO_3 .

Поскольку процесс сульфирования, как правило, может быть описан рядом последовательных и параллельных реакций, то для получения максимального выхода целевого продукта большое значение имеет не только температура, но и продолжительность ведения процесса.

Катализаторы в процессах сульфирования используются сравнительно редко, и роль их изучена недостаточно. Среди катализаторов наиболее интересны ртуть и ее соли, позволяющие изменить место вступления сульфогруппы при сульфировании олеумом соединений с *meta*-ориентирующими заместителями. Так, сульфирование антрахинона в отсутствие ртути приводит к образованию β -сульфокислоты, в то время как в присутствии ртути образуется α -сульфокислота.

Действие солей ртути основано на промежуточном образовании ртутьорганического соединения, а положение атома ртути в этом соединении определяет место вхождения сульфогруппы в ароматическое ядро.

В некоторых случаях сульфирование ведут в присутствии сульфатов щелочных металлов. Такие добавки снижают окислительное действие серной кислоты или серного ангидрида. Однако скорость сульфирования при этом уменьшается, так как при добавлении к реакционной массе бисульфат-ионов (HSO_4^-) равновесия



смещаются влево и концентрации сульфирующих реагентов уменьшаются.

Предельную, или критическую, концентрацию серной кислоты (выраженную в % SO_3), при которой она еще способна сульфировать соединение, обозначают как π -сульфирования. При снижении концентрации серной кислоты ниже величины π -сульфирования процесс останавливается. Практически в конце сульфирования концентрация SO_3 в отработанной серной

кислоте должна быть выше π -сульфирования, так как в противном случае скорость сульфирования будет настолько мала, что проведение процесса окажется невозможным. С другой стороны, большой избыток серной кислоты при сульфировании нежелателен, так как приводит к увеличению расхода сырья и удорожанию продукта. Таким образом, концентрация отработанной кислоты при сульфировании должна превышать величину π -сульфирования лишь настолько, чтобы обеспечить достаточную скорость в конце процесса.

Количество серной кислоты или олеума x (в кг), требующееся для моноссульфирования 1 кмоль органического вещества, может быть вычислено по формуле

$$x = \frac{80(100 - \pi)}{a - \pi},$$

где a – концентрация SO_3 в исходном сульфорирующем агенте. Из формулы видно, что чем выше концентрация SO_3 в исходном сульфорирующем агенте, тем меньше количество серной кислоты, которое требуется для сульфирования. Однако следует помнить, что при повышении концентрации SO_3 в исходной кислоте (или олеуме) возможно возникновение побочных реакций (образование полисульфоокислот, сульфонов и др.).

Для выбора концентрации сульфорирующего агента имеет значение также место вступления сульфогруппы в ароматическое ядро. Для получения α -нафталинсульфоокислоты следует применять более концентрированную кислоту, чтобы предотвратить ее гидролиз (десульфирование). При получении же β -нафталинсульфоокислоты надо брать серную кислоту меньшей концентрации, чтобы способствовать этим гидролизу побочного α -изомера (β -изомер в этих условиях не десульфировается).

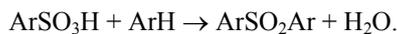
3.4. ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ СУЛЬФИРОВАНИИ

Чаще всего при сульфировании наблюдаются побочные реакции окисления и образования сульфонов.

Серный ангидрид и серная кислота при высокой температуре являются окислителями для многих органических веществ. Поэтому проведение сульфирования при высокой температуре (150 – 200 °С и выше) благоприятствует протеканию окисления. Установлено, что также благоприятно для этого участие некоторых катализаторов, например Hg, Se, As.

Окислительный эффект при сульфировании может проявляться как в возникновении в соединении оксигруппы (образованное оксипроизводное обычно в дальнейшем легко сульфируется), так и в полном окислении органического вещества. При сульфировании нитропроизводных гомологов бензола (например, нитротолуола) иногда образуются аминокарбоновые кислоты.

Второй тип осложняющих сульфирование реакций – образование сульфонов общей формулы ArSO_2Ar . Их образование происходит при взаимодействии сульфоокислоты и нессульфированного вещества с выделением воды:



Это происходит при высокой концентрации сульфорирующего агента (содержащего свободный SO_3) в смеси при наличии уже значительного количества сульфоокислоты и высокой температуре.

Возможно, что при сульфировании фенолов сульфоны получаются из промежуточно образующихся арильных эфиров сульфоокислот. Доказано, что эти эфиры при нагревании с хлористым алюминием перегруппировываются в сульфоны.

Образовавшиеся в сульфосмеси сульфоны могут подвергнуться сульфированию (если это позволяет концентрация сульфорирующего агента) и перейти в сульфоокислоты сульфонов.

3.5. ПРАКТИКА ПРОВЕДЕНИЯ СУЛЬФИРОВАНИЯ

3.5.1. Аппаратура, порядок смешения реагентов и условия проведения реакции

Выбор сульфорирующего агента не может быть произвольным, а должен быть для каждого отдельного случая обоснован с учетом получения максимального выхода желаемого продукта и минимального количества отработанной кислоты.

На практике реакция сульфирования выполняется в металлических – стальных или чаще всего чугунных – аппаратах, называемых сульфураторами (рис. 3.1 и 3.2)

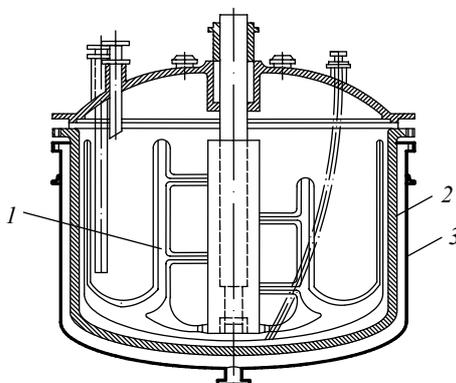


Рис. 3.1. Сульфуратор с рубашкой при вязких реакционных массах:
1 – чугунная стенка сульфуратора; 2 – стенка паровой рубашки; 3 – мешалка

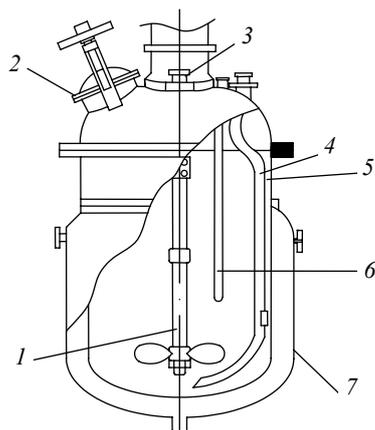


Рис. 3.2. Сульфуратор для сульфирования при невязких реакционных массах:

- 1 – пропеллерная мешалка с электроприводом; 2 – люк; 3 – штуцер для загрузки;
4 – труба для передавливания сульфомассы; 5 – корпус;
6 – гильза для термометра или термопары; 7 – рубашка

Сульфуратор снабжен мешалкой, паровой рубашкой или змеевиком для нагревания паром или охлаждения водой, гильзой для термометра, погруженной в реакционную массу.

В большинстве случаев сульфирования реакционная масса в течение некоторого времени бывает гетерогенной, а иногда и весьма вязкой, поэтому хорошее размешивание является чрезвычайно важным. Иногда возможно повысить выход сульфокислоты только за счет интенсификации размешивания. Для жидких масс (сульфирование бензола, толуола) применяются пропеллерные мешалки. Для масс средней вязкости (сульфирование нафталина на β -сульфокислоту) рекомендуются якорные мешалки и листовые мешалки, для вязких масс (сульфирование нафталина на α -сульфокислоту) – якорные мешалки с несколькими вертикальными лопастями, проходящими между неподвижными вертикальными лопастями, прикрепленными к крышке сульфуратора.

Свойства исходного материала и температурные условия играют наиболее важную роль при определении приемов введения составных частей смеси. Твердые исходные материалы, если они вводятся нерасплавленными, должны быть хорошо измельчены, чтобы реакция протекала с одинаковой скоростью с каждой порцией прибавляемого сульфорируемого вещества.

В тех случаях, когда сульфирование идет при повышенной температуре, серную кислоту прибавляют к жидкому (расплавленному) веществу.

При обычном сульфировании количество серной кислоты рассчитывают по входящему во взаимодействие SO_3 (или H_2SO_4) с учетом количества реагента, остающегося в отработанной кислоте. Общее количество серной кислоты, расходуемое на сульфирование, может значительно (в 2 – 5 раз) превышать теоретически требуемое.

Полисульфокислоты получают или обработкой исходного материала сразу всем потребным количеством серной кислоты, или, чаще, ступенчатым сульфированием. Последний метод характеризуется прибавлением сульфорирующего агента в несколько приемов, причем для каждой «ступени сульфирования» (введения новой сульфогруппы) выбирают надлежащую концентрацию сульфорирующего агента и температуру взаимодействия.

По окончании прибавления всего количества сульфорирующего агента реакционную массу выдерживают, не прекращая размешивания при определенной температуре, иногда изменяемой во времени.

За процессом сульфирования следят, отбирая пробы от смеси и испытывая растворимость их в воде или в растворе соды. Иногда определяется количество свободной серной кислоты в смеси.

Отбор средней пробы сульфомассы, особенно охлажденной, требует большого внимания ввиду возможной неоднородности массы.

3.5.2. Выделение сульфокислот

Выбор метода выделения продукта реакции сульфирования зависит главным образом от его свойств. В отдельных случаях свободные сульфокислоты, мало растворимые в водной серной кислоте, могут быть выделены из реакционной смеси разбавлением ее холодной водой или добавлением льда. Однако большей частью сульфокислоты выделяются из реакционной массы в виде их солей, чаще всего натриевых. Соли сульфокислот обычно хорошо растворимы в воде, но могут быть выделены в осадок (и отделены от сульфатов) высаливанием – добавлением избытка соли металла, образующего соль сульфокислоты.

В некоторых случаях образование и выделение натриевой соли сульфокислоты может быть осуществлено внесением реакционной массы в раствор поваренной соли или добавлением поваренной соли к разбавленной водой реакционной массе.

Реакция образования соли идет по уравнению



Иногда при высаливании поваренной солью полезна предварительная частичная нейтрализация кислого раствора или добавка сульфата натрия. Таков, например, один из методов выделения натриевой соли β -сульфокислоты нафталина.

Поваренная соль является наиболее дешевым соединением натрия, однако широкое применение ее для высаливания затрудняется значительным корродирующим действием реакционной массы (содержащей одновременно и соляную, и серную кислоты), а также выделением газообразного хлористого водорода. Этих недостатков лишено применяющееся в ряде случаев (например, при выделении натриевой соли 1,5-дисульфо-кислоты нафталина) высаливание посредством сульфата натрия.

Распространенным приемом получения натриевых солей сульфокислот является обработка сульфомассы сульфитом натрия, получающимся в качестве отхода при щелочном плавлении сульфокислот. Выделяющийся газообразный SO_2 применяется для подкисления получающегося при щелочном плавлении сульфокислот плава.

Так, например, большей частью получают натриевую соль β -нафта-линсульфокислоты:



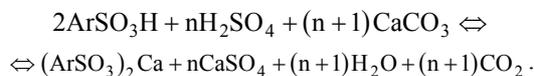
С использованием сульфита часто получают натриевую соль и бензолсульфокислоты.

В некоторых случаях солеобразование осуществляют, обрабатывая содой разбавленную водой реакционную массу. Иногда после полной нейтрализации реакционной массы содой раствор натриевой соли сульфокислоты концентрируют, причем сначала выпадает сульфат натрия, а затем натриевая соль сульфокислоты (пример – моноссульфокислота бензола).

Практикуется также высаливание хлористым калием, например при выделении α -антрахинонсульфокислоты, 2-нафтол-6,8-дисульфо-кислоты.

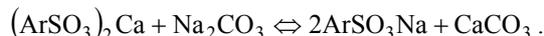
Некоторые сульфокислоты образуют характерные, мало растворимые в кислой жидкости соли с металлами II из высших групп периодической системы (Mg, Fe). Такие сульфокислоты выделяют в виде солей этих металлов.

В тех случаях сульфирования, когда ни одним из вышеуказанных приемов продукт не выделяется в практически заметных количествах (полисульфокислоты, особенно при наличии в них нитрогруппы), кислую жидкость нейтрализуют прибавлением избытка мела (или извести). Кальциевые соли большинства сульфокислот легко растворимы, между тем как серная кислота осаждается в виде гипса:



Мел необходимо добавлять в тонко измельченном состоянии (лучше всего осажденный, в виде взвеси в воде), причем практично вести нейтрализацию при температуре около 60°C с сохранением до конца слабокислой реакции. При этом получается наиболее легко фильтруемый и промываемый осадок гипса.

Отделив гипс (на нутче) и промыв его, получают прозрачный раствор кальциевых солей сульфокислот, из которых можно выделить упариванием кальциевые соли. Однако большей частью выделяют упариванием не кальциевые соли, а натриевые, полученные обработкой раствора кальциевых солей содой и отделением мела, образовавшегося по уравнению:



В заводских условиях, когда раствор кальциевых солей стремятся получать не чрезмерно разбавленным, утилизируют последние промывные воды для смешения с мелом или для разбавления сульфосмеси. Этим методом известкования, наиболее употребительным в технике получения полисульфокислот, удаляют отработанную кислоту в виде гипса, большие количества которого накапливаются поэтому на заводах.

3.5.3. Сульфирование серным ангидридом

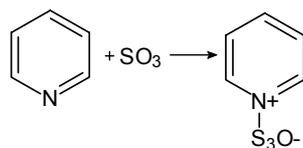
Одним из способов устранения недостатка процесса сульфирования (накопление в производстве значительных количеств отработанной кислоты) является применение для сульфирования не серной кислоты, а серного ангидрида как такового или в виде соединений, которые могут его выделять.

Реакция с серным ангидридом $\text{ArH} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{ArSO}_3\text{H}$ является реакцией присоединения; вода при этом не возникает, следовательно, не образуется и отработанная кислота.

Серный ангидрид может быть применен непосредственно только для сульфирования веществ, содержащих заместители второго рода.

Он очень энергично реагирует со многими органическими веществами, и сульфирование свободным SO_3 может привести к осложнениям реакции вследствие нежелательного повышения температуры, окисления, образования сульфонов и т.п. Поэтому более удобным способом представляется применение SO_3 в виде его соединений, особенно с пиридином и подобными ему основаниями.

Действующим веществом является здесь ангидро-N-сульфокислота пиридиния (его гомологи и аналоги), получаемая действием SO_3 на пиридин, если надо – в присутствии безводного растворителя (CCl_4):



Серный ангидрид применяют в виде растворов в таких веществах, с которыми он не реагирует при температуре реакции. Так, сульфирование ряда веществ (в большинстве углеводородов) серным ангидридом в хлороформном растворе для получения моноссульфокислот дало хорошие результаты.

3.5.4. Сульфирование серной кислотой с удалением образующейся воды

При применении серной кислоты в качестве сульфорирующего средства также можно освободиться от реакционной воды методом удаления воды с парами вещества, подвергающегося сульфированию. При нагревании до кипения серной кислоты (содержащей воду) и бензола пары последнего уносят воду, повышают концентрацию кислоты до начала сульфирования, уводя постепенно реакционную воду, что дает возможность использовать до конца серную кислоту.

Бензол после конденсации и отделения его от воды вводится обратно в реакционный сосуд.

Метод сульфирования бензола «в парах» (рис. 3.3 и 3.4) значительно более эффективен, чем метод сульфирования с избытком серной кислоты в автоклаве.

Наиболее удобны для данного процесса аппараты барботажного типа, так как в других аппаратах не удается создать достаточно развитую поверхность фазового контакта или достигнуть требуемой продолжительности соприкосновения ингредиентов.

Аппарат представляет собой чугунный котел, снабженный паровой рубашкой, барботером для ввода паров бензола и соответствующей арматурой и garniturой.

Наибольшей коррозии подвергаются верхняя часть и крышка сульфуратора, соприкасающиеся с паровой фазой. В связи с этим сульфураторы выполняют из двух царг, что дает возможность в случае необходимости заменять только верхнюю часть аппарата, а не демонтировать весь сульфуратор.

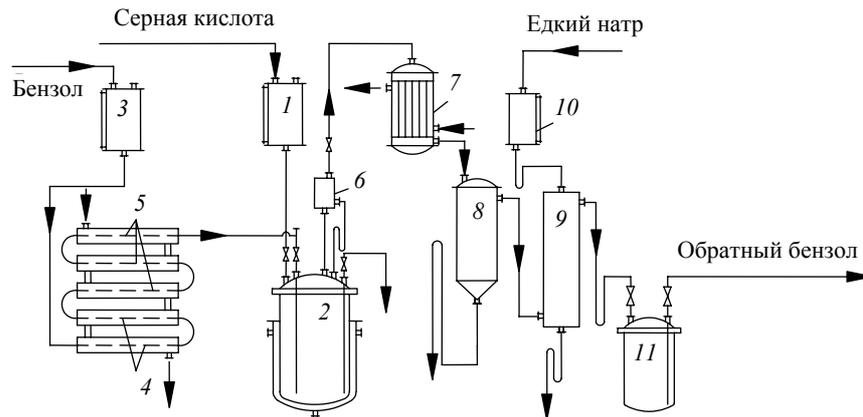


Рис. 3.3. Схема сульфирования бензола в «парах»:

1 – мерник для серной кислоты; 2 – сульфуратор; 3 – мерник для бензола;

4 – испаритель с паровой рубашкой; 5 – перегреватель для паров бензола

(160 – 170 °С); 6 – брызгоуловитель; 7 – трубчатый конденсатор; 8 – конический отстойник непрерывного действия (45 – 55 °С); 9 – ко-

лонна непрерывного действия для нейтрализации обратного бензола; 10 – мерник для раствора щелочи;

11 – сборник для нейтрального обратного бензола

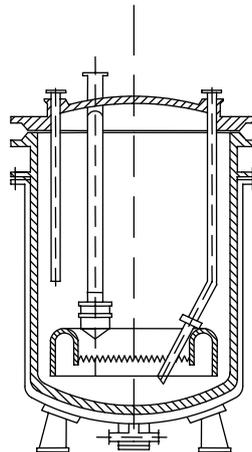


Рис. 3.4. Сульфуратор для сульфирования бензола «в парах»

Отношение высоты к диаметру в этом аппарате несколько больше, чем в типовых реакционных котлах, так как при большей высоте столба жидкости процесс протекает более активно и пары бензола в большей степени насыщаются парами воды. Барботер сульфуратора выполнен в виде колокола с зубчатыми краями, что способствует более равномерному распределению паров бензола в жидкости.

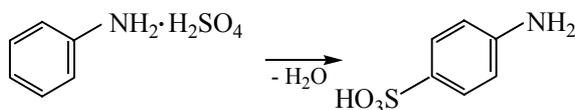
Бензол нагревают с избытком серной кислоты, после чего в реакционную массу, содержащую бензолсульфокислоту и водную серную кислоту, пропускают пары бензола. Устранение соприкосновения паров бензола с концентрированной серной кислотой позволяет повысить выход бензолсульфокислоты.

Непрерывный метод сульфирования позволяет снизить расход тепла на испарение бензола и резко увеличить производительность аппаратуры за счет некоторого увеличения побочного образования сульфонов.

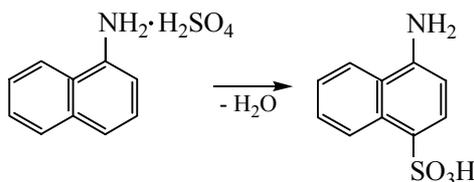
3.5.5. Сульфирование аминов запеканием

Для получения моносulьфокислот первичных аминов (*para*-ряда) используют метод с использованием только эквимолярного количества серной кислоты. Кислые сульфаты многих первичных аминов при нагревании до высокой температуры (около 180 °С) переходят в сульфокислоты аминов, главным образом *para*-ряда. Кислые сульфаты аминов готовят непосредственно перед применением, смешивая эквимолярные количества амина и серной кислоты.

Такой метод приготовления сульфокислот первичных аминов, впервые испытанный на получении сульфаниловой кислоты из сульфата анилина



и нафтионовой кислоты из сульфата нафтиламина



носит в технике название метода «запекания».

Процесс запекания проводят в две стадии.

Первая стадия получения кислого сульфата амина. Так как здесь может быть использована разбавленная серная кислота, аппарат, в котором проводят эту операцию, должен быть защищен от коррозии (футерован). При использовании концентрированной серной кислоты процесс можно проводить в обычных сульфураторах.

Вторая стадия процесса – запекание кристаллического бисульфата амина может проводиться на противнях в специальных печах, иногда под вакуумом (рис. 3.5). Возможно осуществление запекания и непрерывным методом в канальной печи, через которую проходят вагонетки с противнями.

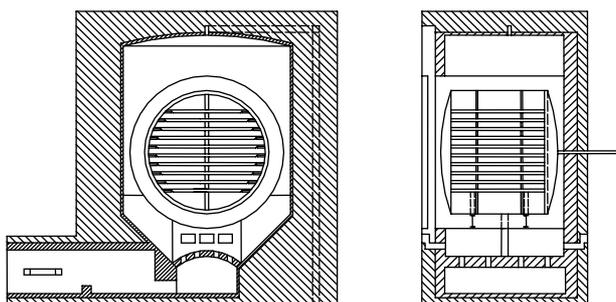


Рис. 3.5. Печь для сульфирования запеканием

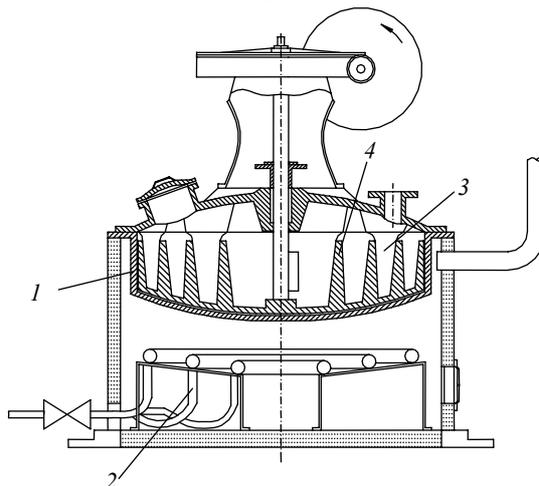


Рис. 3.6. Аппарат с мешалкой для запекания, обогреваемый топочными газами:

1 – котел; 2 – печь; 3 – вертикальные пластины; 4 – мешалка

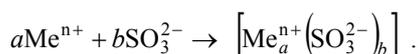
Применяются аппараты с мешалками. Аппарат (рис. 3.6) представляет собой котел 1 объемом 2000 л с мешалкой и обогревом топочными газами. Он установлен в печи 2, обогреваемой газом. Мощная мешалка 4 имеет зубья, которые проходят между вертикальными пластинами 3, укрепленными в крышке аппарата.

Благодаря наличию пластин сульфлируемый продукт истирается в тонкий порошок.

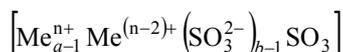
3.5.6. Сульфирование солями сернистой кислоты с участием окислителей

Принципиально отличен от описанных выше методов сульфирования способ получения сульфокислот действием на некоторые легко сульфируемые вещества солями сернистой кислоты и окислителями.

Процесс идет через образование молекулы SO_3 внутри комплексного иона, получающегося по схеме



Внутри комплексного иона серный ангидрид образуется в результате передачи двух электронов ионом SO_3^{2-} иону металла Me^{n+} , соответственно уменьшающему свой заряд. Получающийся новый комплексный ион

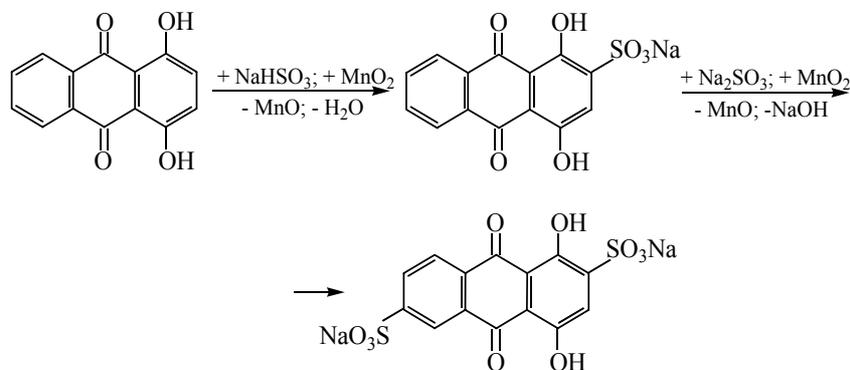


содержит ионы металла различной валентности, а также ион SO_3^{2-} и молекулу SO_3 . При сульфировании передача электронов ионом SO_3^{2-} облегчается за счет притяжения образующейся трехокисью серы электронов отрицательно заряженного углеродного атома оксипроизводного или амина

Так 2-нафтол-1-сульфокислота может быть получена из β -нафтола нагреванием с сульфитом натрия и перекисью марганца в водном растворе под небольшим давлением.

Обработка многих нитросоединений солями сернистой кислоты приводит к образованию сульфокислот продуктов восстановления.

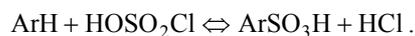
В технике окислительным сульфированием хинизарина посредством водных растворов солей сернистой кислоты и перекиси марганца получают 1,4-диоксиантрахинон-2-сульфокислоту и 1,4-диоксиантрахинон-2,6-дисульфокислоту.



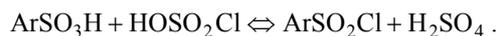
3.5.7. Сульфирование хлорсульфоновой кислотой. Получение сульфохлоридов

Применение хлорсульфоновой кислоты позволяет направлять реакцию двояко: в сторону образования или сульфокислоты, или ее хлорангирида.

При взаимодействии сульфируемого соединения с хлорсульфоновой кислотой в первую очередь образуется сульфокислота по уравнению



При применении эквимолярного количества хлорсульфоновой кислоты реакция на этом и останавливается. Однако при введении в реакцию массу избытка хлорсульфоновой кислоты в качестве главного продукта образуется хлорангидрид сульфокислоты. Объясняется это равновесной реакцией превращения первично образовавшейся сульфокислоты в ее хлорангидрид по схеме



Действие на ароматические соединения избытком хлорсульфоновой кислоты (обычно при температуре не выше 100°C) является основным методом получения сульфохлоридов, которые используются далее для получения ряда ценных производных сульфокислот (их амидов, анилидов, эфиров) и других важных содержащих серу соединений (ароматические меркаптаны, сульфоновые кислоты).

Сульфохлориды выделяются из реакционной массы выливанием ее на лед или в холодную воду (иногда определенной температуры) с последующим отделением жидкого слоя или фильтрованием осадка твердого сульфохлорида.

3.5.8. Сульфирование с добавлением растворителей и других веществ

В некоторых случаях сульфирование ведут с добавлением какого-либо растворителя, не изменяющегося в процессе реакции.

Примером такого ведения процесса может также служить сульфирование β -нафтола на 1-сульфо кислоту (оксикислоту Тобиаса), которое проводится обработкой олеумом или хлорсульфоновой кислотой β -нафтола в среде нитробензола или *o*-нитротолуола (раствор или суспензия) или действием серным ангидридом в тетрачлорэтано. В качестве растворителей предложены также CCl_4 , $CCl_2 = CCl_2$ и хлорпроизводные бензола.

3.6. Сульфирование важнейших ароматических соединений

3.6.1. Сульфирование бензола

При сульфировании бензола процесс ведут при высокой температуре с одновременным удалением образующейся в реакции воды («метод сульфирования в парах», рис. 3.7).

Бензол подают в испаритель 1, представляющий собой «трубу в трубе». По внутренней трубе подается бензол, по наружной – пар для нагрева. В испарителе бензол нагревается, испаряется и перегревается до 150 – 160 °С (давление при этом 0,15 – 0,18 МПа). Пары бензола, взятого в большом избытке (6 – 8-кратном), в сульфураторе 2 барботируют с помощью кольцевого барботера 3 через слой предварительно загруженного из мерника 5 купоросного масла. Сульфуратор обогревают через рубашку паром до 150 °С. Избыток бензола уносит из аппарата воду (как образовавшуюся при сульфировании, так и внесенную с купоросным маслом), поэтому концентрация серной кислоты не снижается до значения π -сульфирования. Теоретически можно использовать эквимольное количество серной кислоты, однако этому препятствует образование сульфонов. Чтобы их количество не превышало 1 %, сульфирование прекращают при содержании в реакционной массе 4 – 5 % непрореагировавшей серной кислоты. Избыток бензола с парами воды через брызгоуловитель 4 поступает в холодильник-конденсатор 6 и отстойник 7, где при 30 – 35 °С отделяется вода. Бензол после нейтрализации в колонне 8 возвращается на сульфирование.

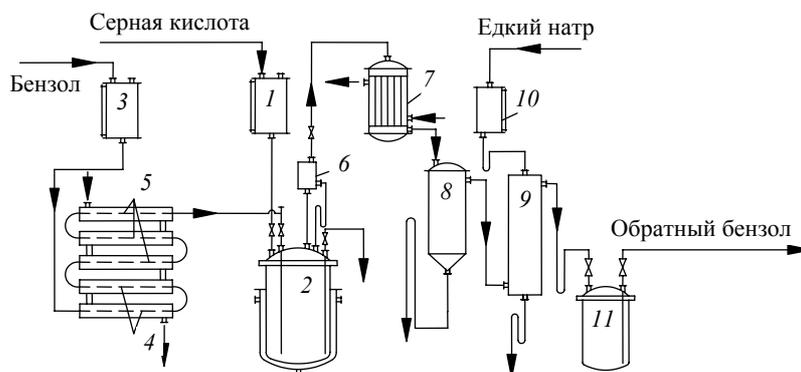


Рис. 3.7. Схема сульфирования бензола «в парах»:

1 – испаритель; 2 – сульфуратор; 3 – кольцевой барботер; 4 – брызгоуловитель;
5 – мерник для серной кислоты; 6 – холодильник-конденсатор;
7 – отстойник-сепаратор; 8 – колонна для нейтрализации

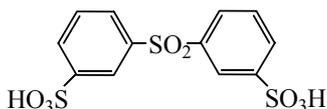
По окончании сульфирования оставшийся бензол удаляют из реакционной массы отдувкой воздухом, после чего сульфомасса, содержащая бензолсульфокислоту (88,5 – 91,5 %), бензол-1,3-дисульфокислоту (0,4 – 0,6 %), H_2SO_4 (3,0 – 3,5 %), дифенилсульфон (1,0 %) и бензол (0,2 %), поступает на нейтрализацию. Нейтрализация проводится суспензией сульфита натрия в воде непрерывным способом в стальном футерованном кислотоупорной плиткой аппарате, после чего реакционная масса поступает в колонну для удаления выделяющегося диоксида серы (который используют для выделения фенола). После нейтрализации и удаления диоксида серы получается водный раствор, содержащий бензолсульфонат натрия (~50 %), сульфат натрия (~4 %), сульфоны (0,7 %) и бензол-1,3-дисульфат натрия (0,5 %). Этот раствор может быть направлен для щелочного плавления и получения фенола.

При сульфировании бензола «в парах» расход серной кислоты снижается в 1,8 – 1,9 раза по сравнению с жидкофазным сульфированием. Недостатком сульфирования «в парах» является замедление сульфирования вследствие уменьшения содержания серной кислоты в реакционной массе.

Другие методы сульфирования бензола:

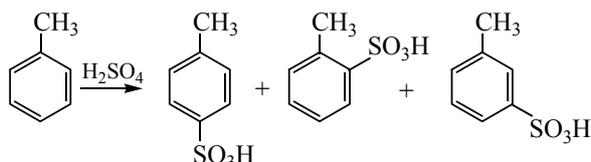
- непрерывный метод – жидкий бензол пропускают через серную кислоту (противотоком). Образующаяся бензолсульфокислота растворима в бензоле и вымывается затем из бензольного слоя водой;
- сульфирование бензола до бензолсульфокислоты слабым олеумом при 190 – 250 °С и давлении 1 – 3 МПа; образование сульфонов может быть подавлено добавлением бензолсульфоната натрия. В качестве сульфорирующего агента для получения бензолсульфокислоты используют также 100 %-ный триоксид серы;
- жидкофазное сульфирование бензола осуществляют действием двукратного количества моногидрата в периодически действующих сульфураторах при температуре ~60 °С в начале процесса и до 105 °С в конце процесса;
- сульфирование бензола с образованием бензол-1,3-дисульфокислоты, которую используют в основном для получения 1,3-дигидроксибензола (резорцина). Процесс можно вести в одну или в две стадии (при одностадийном сульфировании бензола до бензол-1,3-дисульфокислоты образуется значительное количество сульфонов). Сначала при 50 – 80 °С бензол сульфорируют

моногидратом, получая моносульфо-кислоту. Затем сульфированием 65 %-ным олеумом при 30 – 80 °С получают дисульфо-кислоту. Соли бензол-1,3-дисульфо-кислоты хорошо растворяются в воде, не высаливаются. Сульфомассу выливают в раствор сульфата натрия, нейтрализуют карбонатом кальция, выделившийся сульфат кальция отфильтровывают. В фильтрат загружают карбонат натрия и отделяют выпавший карбонат кальция. Раствор бензол-1,3-дисульфоната натрия упаривают до суха или до концентрации 60 – 70 %. В качестве побочного продукта при этом образуется 3,3'-дисульфо-дифенилсульфон:



3.6.2. Сульфирование толуола

Присутствие в молекуле толуола заместителя 1-го рода приводит к более легкому сульфированию толуола по сравнению с бензолом. Так, скорость сульфирования толуола 91 %-ной H₂SO₄ в 30 раз, а 79 %-ной H₂SO₄ в 110 раз выше скорости сульфирования бензола в соответствующих условиях.

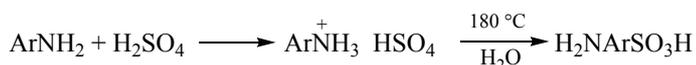


Изомерный состав образующихся толуолсульфо-кислот зависит от условий сульфирования. При сульфировании толуола 82,3 %-ной серной кислотой при 25 °С образуется 65,1 % *n*-толуолсульфо-кислоты, 32 % *o*-толуолсульфо-кислоты и 2,9 % *m*-толуолсульфо-кислоты. При повышении концентрации сульфировочного агента до 95,3 % увеличивается содержание *орто*-изомера (до 50 %), а при использовании для сульфирования вместо серной кислоты SO₃ в хлороформе содержание *пара*-изомера повышается (до 91 %). При высоких температурах преимущественно получается термодинамически более устойчивый *мета*-изомер. При сульфировании толуола 74 %-ной серной кислотой при 141 °С в образующейся равновесной смеси толуолсульфо-кислот содержится 59,6 % *мета*-изомера, 37,2 % *пара*-изомера и 3,2 % *орто*-изомера. Количество *пара*-изомера увеличивается до 85 %, если сульфирование вести «в парах» с одновременной отгонкой воды. Чистая *n*-толуолсульфо-кислота может быть получена при сульфировании толуола 98 %-ной серной кислотой в присутствии гидросульфата калия.

Сульфирование толуола олеумом приводит к толуол-2,4-дисульфо-кислоте, которую используют для получения 4-формилбензол-1,3-дисульфо-кислоты (бензальдегид-2,4-дисульфо-кислоты) и трифенилметановых красителей.

3.6.3. Сульфирование ароматических аминов

При сульфировании первичных ароматических аминов используют эквимольные количества серной кислоты. Образующуюся первоначально при взаимодействии ароматического амина с серной кислотой соль методом запекания (180 – 190 °С) переводят в аминсульфо-кислоту, главным образом *n*-аминоаренсульфо-кислоту:



Вторую стадию процесса (запекание сульфата амина) проводят с применением высококипящего растворителя – смеси полихлорбензолов ($t_{\text{кип}} > 170\text{ }^\circ\text{C}$).

На рис. 3.8 приведена схема сульфирования анилина. В аппарат 4 загружают из мерников 1, 2 соответственно полихлорбензолы и анилин. К раствору анилина в смеси полихлорбензолов постепенно приливают из мерника 3 купоросное масло и смесь нагревают до кипения. Первоначально при нагревании примерно до 130 °С начинает отгоняться азеотропная смесь полихлорбензолов и воды, внесенной с серной кислотой и образовавшейся при перегруппировке сульфата амина. Пары воды и полихлорбензолов поступают в холодильник-конденсатор 5 для охлаждения и конденсации. Затем в сепараторе-отстойнике 6 вода отделяется, а полихлорбензолы вновь поступают в реактор. Процесс ведут при 180 °С, при кипении полихлорбензолов, которые непрерывно возвращаются в сульфуратор. После окончания сульфирования полихлорбензолы отгоняют, реакцию массу в том же аппарате обрабатывают раствором NaOH и отгоняют с водяным паром остатки полихлорбензолов и анилина.

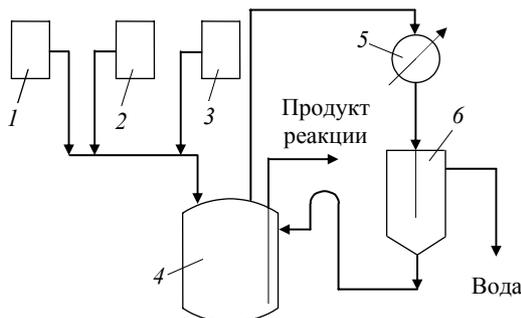
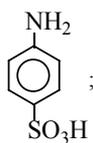


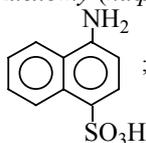
Рис. 3.8. Схема сульфирования анилина:

1, 2, 3 – мерники для полихлорбензолов, анилина и серной кислоты;
4 – сульфуратор; 5 – холодильник-конденсатор; 6 – отстойник-сепаратор

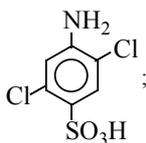
Так получают раствор натриевой соли 4-аминобензолсульфокислоты (сульфаниловой кислоты). При подкислении этого раствора можно выделить свободную *сульфаниловую кислоту*:



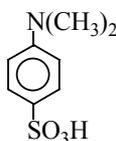
Аналогично получают *4-аминонафталин-1-сульфокислоту (нафтионовую кислоту)*:



4-амино-2,5-дихлорбензол-1-сульфокислоту:



4-диметиламинобензол-1-сульфокислоту:



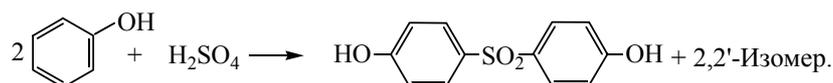
Осуществляется и непрерывное получение сульфаниловой кислоты. В этом случае анилин и серная кислота непрерывно поступают в два последовательно расположенных реактора. При сульфировании ароматических аминов действием 75 % -ной H_2SO_4 при $185\text{ }^\circ\text{C}$ происходит окисление аминов кислородом воздуха с последующим образованием бензидина (обладает канцерогенной активностью) или его замещенных.

3.6.4. Сульфирование фенола

Сульфирование фенола протекает в основном в *орто*- и *пара*-положениях к гидроксигруппе.

При сульфировании фенола купоросным маслом и моногидратом образуется смесь *о*- и *п*-фенолсульфокислот. Соотношение изомеров зависит от температуры сульфирования. При $0 - 5\text{ }^\circ\text{C}$ количество образующегося *орто*-изомера составляет 40 %, при повышении температуры сульфирования до $100\text{ }^\circ\text{C}$ количество *орто*-изомера уменьшается до 10 % от общего количества сульфокислот.

При обработке фенола, взятого в избытке, купоросным маслом или моногидратом при температуре не выше $180\text{ }^\circ\text{C}$ получают 4,4'-дигидрокси-фенилсульфон:

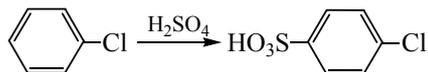


В процессе реакции избыточный фенол отгоняется с выделяющейся водой и водой, внесенной с серной кислотой. После окончания реакции остаток фенола отгоняют в вакууме. 4,4'-Дигидрокси-фенилсульфон используют в производстве синтетических дубителей и полимерных материалов.

Сульфирование фенола 20 %-ным олеумом приводит к 4-гидрокси-бензол-1,3-дисульфокислоте (фенол-2,4-дисульфокислоте), которую используют для получения 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты).

3.6.5. Сульфирование хлор- и нитробензолов

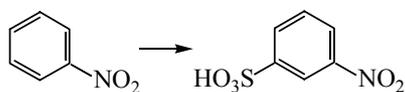
Сульфирование хлорбензола протекает с меньшей скоростью, чем в случае бензола. Сульфирование ведут моногидратом или олеумом при $80 - 100\text{ }^\circ\text{C}$. При этом образуется практически только *п*-хлорбензолсульфокислота:



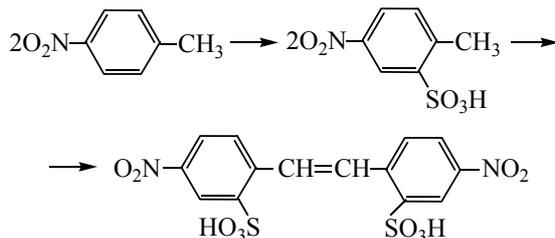
Нитробензол, а также другие нитрозамещенные (*п*-нитротолуол, *п*-нитрохлорбензол) сульфируются труднее, чем бензол (или соответственно толуол или хлорбензол). Для сульфирования нитрозамещенных используют олеум при температурах, не превышающих $100 - 110\text{ }^\circ\text{C}$, при непрерывном и эффективном перемешивании. При более высоких температурах возможны процессы окисления, протекающие с выделением большого количества тепла, что может привести к взрыву. Для уменьшения возможности накопления в реакционной массе непрореагировавшего и нерастворившегося в серной кислоте нитросоединения обязательным условием является загрузка нитросоединения в олеум, а не наоборот. Предусматривается возможность быстрого слива реакционной массы из сульфуратора, если температура в сульфураторе поднимается выше $130 - 150\text{ }^\circ\text{C}$.

При сульфировании нитробензола 65 %-ным олеумом при $80 - 105\text{ }^\circ\text{C}$ получают 3-нитробензолсульфокислоту.

Сульфомассу обрабатывают сульфатом натрия, нейтрализуют гидроксидом кальция и выделяют натриевую соль 3-нитробензолсульфокислоты. Ее применяют для получения метаниловой кислоты.

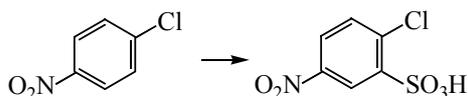


n-Нитротолуол сульфуют 25 %-ным олеумом при 60 °С. После окончания реакции сульфомассу выливают в воду, выделяется 4-нитротолуол-2-сульфокислота и образуется 40 %-ная серная кислота. 4-Нитро-толуол-2-сульфокислоту используют для получения 4,4'-динитро-стильбен-2,2'-дисульфокислоты по следующей схеме:



4-Нитротолуол-2-сульфокислота может быть получена также сульфированием 4-нитротолуола триоксидом серы. Сульфирование осуществляют барботированием газообразного SO₃ (из баллонов или полученного при нагревании 65 %-ного олеума) через раствор 4-нитротолуола в моногидрате или в слабом олеуме.

При сульфировании *n*-нитрохлорбензола образуется 5-нитро-2-хлорбензолсульфокислота:



Она широко применяется для получения различных замещенных дифениламина.

n-Нитрохлорбензол растворяют при 80 °С в 20 %-ном олеуме и затем сульфуют при 107 – 110 °С 65 %-ным олеумом. По окончании реакции сульфомассу выливают в воду, охлаждают, высаливают сульфокислоту сульфатом натрия.

3.6.6. Сульфирование нафталина

При сульфировании нафталина образуется как нафталин-1-сульфокислота (1), так и нафталин-2-сульфокислота (2). Для нафталина теоретически возможно существование десяти дисульфокислот. Однако при сульфировании нафталина размещение сульфогрупп в молекуле подчиняется правилу, согласно которому не образуются сульфокислоты, в которых сульфогруппы расположены в *орто*-, *пара*- и *пери*-положениях друг к другу. В соответствии с этим возможно образование шести изомерных нафталиндисульфокислот (1,3-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,6- и 2,7-) (4) – (7), трех нафталинтрисульфокислот (1,3,5-, 1,3,6- и 1,3,7-) (9) – (11) и 1,3,5,7-нафталинтетрасульфокислоты (12) (схема на рис. 3.9).

В α -положение нафталина сульфогруппа вводится обычно при сульфировании с применением более концентрированного сульфующего реагента при более низкой температуре и меньшей продолжительности реакции, чем при введении сульфогруппы в β -положение. В этих условиях α -сульфогруппа более устойчива к гидролизу.

Нафталин-1-сульфокислоту (1) получают сульфированием нафталина моногидратом при 60 °С. При этом образуется до 15 % 2-изомера (2).

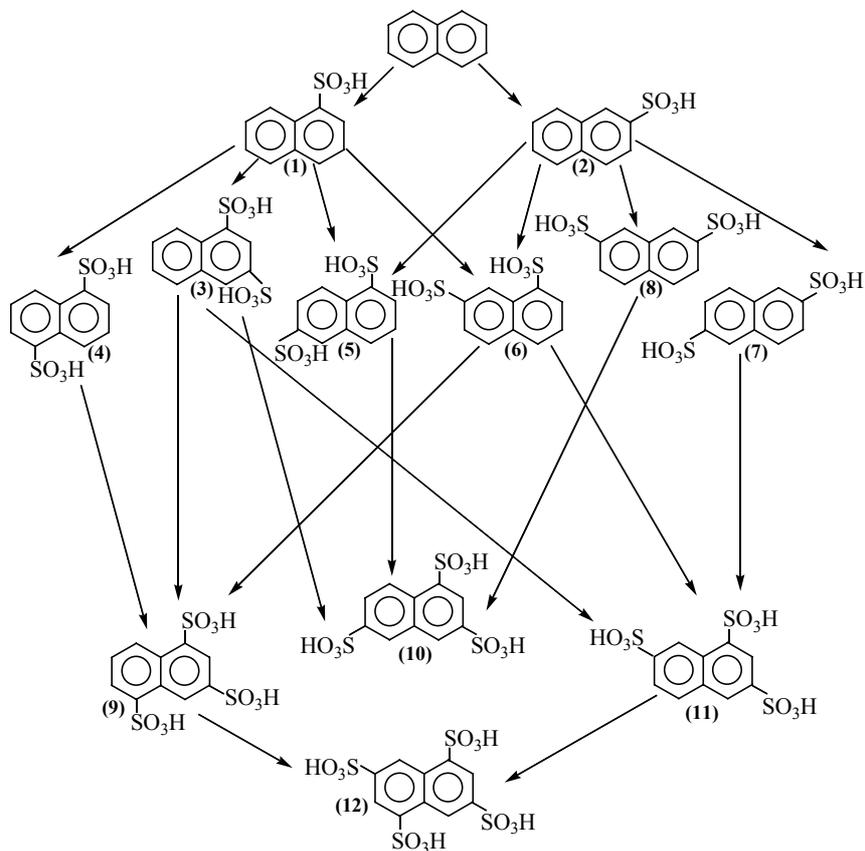


Рис. 3.9. Схема последовательных превращений при сульфировании нафталина

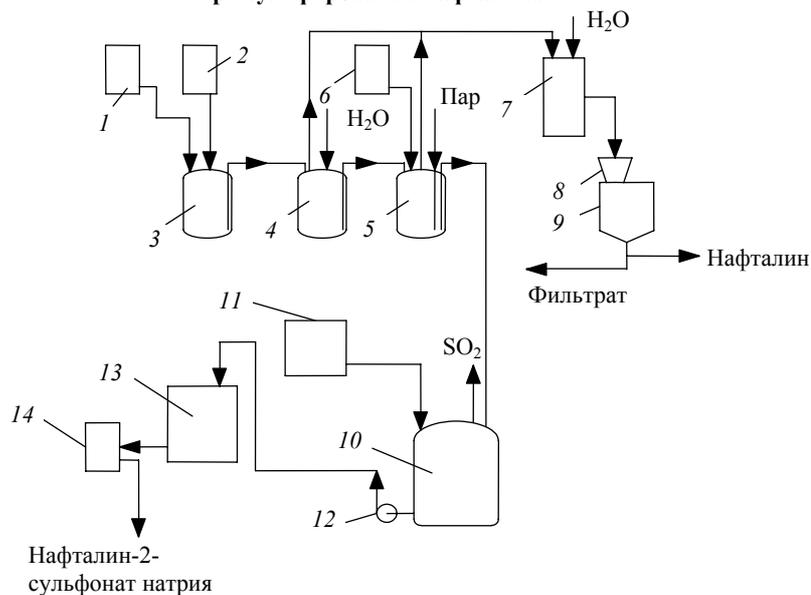


Рис. 3.10. Схема сульфирования нафталина:

1, 2 – мерники для серной кислоты и анилина; 3 – сульфуратор; 4 – аппарат для гидролиза; 5 – аппарат для удаления непрореагировавшего нафталина; 6 – мерник для сульфата натрия; 7 – конденсатор-отстойник; 8 – бункер; 9 – отстойник-плавитель; 10 – аппарат для нейтрализации; 11 – мерник для сульфита натрия; 12 – насос; 13 – кристаллизатор; 14 – фильтрующее устройство

Сульфирование нафталина до нафталин-2-сульфоокислоты имеет большое практическое значение, так как используется при получении одного из многотоннажных продуктов анилиноокрасочной промышленности – 2-гидрокси-нафталина (нафтола-2, β-нафтола). Сульфирование ведут при 160 – 165 °С с использованием купоросного масла по схеме, приведенной на рис. 3.10.

В чугунный сульфуратор 3 из обогреваемого мерника 2 загружают расплавленный нафталин, а затем из мерника 1 – 96 %-ную серную кислоту и нагревают до 160 – 165 °С. Затем давлением воздуха реакционную массу передают в аппарат 4, добавляют воду и перемешивают при 140 – 150 °С. При этом гидролизуется побочно образующаяся нафталин-1-сульфоокислота (~15 %). После этого сульфомасса, содержащая около 65 % нафталин-2-сульфоокислоты, 8,5 % серной кислоты, 2% нафталин-1-сульфоокислоты и около 9 % нафталина (непрореагировавшего и образовавшегося в результате гидролиза 1-изомера), поступает в аппарат 5, в который предварительно загружают из мерника 6 сульфат натрия и пропускают водяной пар. В этом аппарате заканчивается гидролиз нафталин-1-сульфоокислоты, а образовавшийся нафталин отгоняется с водяным паром. Смесь паров воды и нафталина из аппаратов 4 и 5 направляется в конденсаторы-отстойники 7, орошаемые водой, температура в которых поддерживается не выше 40 °С. Нафталин отделяется от воды и направляется через бункер 8 в отстойник-плавитель 9, а затем в сборник обратного нафталина. Сульфомасса, освобожденная от нафталина и нафталин-1-

сульфоокислоты, из аппарата 5 поступает в аппарат 10, где нейтрализуется 15 %-ным раствором сульфита натрия. Раствор сульфита натрия, нагретый до 90 °С, добавляют из мерника 11. (Выделяющийся диоксид серы используют в дальнейшем в процессе получения β-нафтола для подкисления раствора нафтолята.) По окончании нейтрализации массу передают в кристаллизатор 13, где при 30 °С кристаллизуется нафталин-2-сульфонат натрия («бета-соль»). Выделившийся сульфонат натрия отфильтровывают на барабанном вакуум-фильтре или на центрифуге 14 и направляют на щелочное плавление (влажность соли 15 – 20 %).

Образующаяся при сульфировании нафталин-2-сульфоокислота (2) может без гидролиза и выделения подвергаться дальнейшим превращениям (сульфированию с образованием ди- и трисульфоокислот, нитрованию).

Следует отметить, что скорость сульфирования в α- и β-положения изменяется в зависимости от концентрации серной кислоты и температуры реакции. Так, при 25 °С отношение констант скоростей сульфирования в α- и β-положения $k_1 : k_2$ меняется от 5,9 : 1 (в 75 %-ной H_2SO_4) до 4,1 : 1 (в 95 %-ной H_2SO_4). При повышении температуры это соотношение уменьшается. Так, при сульфировании в 95,2 %-ной серной кислоте при 0,5 °С $k_1 : k_2 = 5,2 : 1$, а при 70 °С оно равно 3,3:1.

При нагревании в серной кислоте нафталин-1-сульфоокислота изомеризуется в нафталин-2-сульфоокислоту.

Нафталиндисульфоокислоты могут быть получены одностадийным сульфированием нафталина. При сульфировании нафталина олеумом при 35 – 55 °С в основном образуется нафталин-1,5-дисульфоокислота (4) с примесью 1,6-изомера (5). Нафталин-1,5-дисульфоокислота может быть выделена в виде свободной кислоты при охлаждении сульфомассы до 10 °С и разбавлении водой. Ее выделяют в виде натриевой соли при действии сульфата натрия; при этом примесь нафталин-1,6-дисульфоокислоты остается в фильтрате.

Нафталин-1,5-дисульфоокислоту используют для получения 5-гидро-ксинафталин-1-сульфоокислоты (азуриновой кислоты) (13), 1,5-дигидрокси-нафталина (14). Нафталин-1,5-дисульфоокислота может быть также исходным продуктом для получения 4-амино-5-гидрокси-нафталин-1-сульфоокислоты (С-кислоты, Чикаго-С-кислоты) (15), 4-амино-5-гидрокси-нафталин-1,3-дисульфоокислоты (СС-кислоты, Чикаго-СС-кислоты) (16), 3-амино-нафталин-1,5-дисульфоокислоты (амино-Ц-кислоты) (17) (схема на рис. 3.11).

При сульфировании нафталина моногидратом при 170 – 180 °С получают в основном нафталин-2,7-дисульфоокислоту (8) с примесью 2,6-изомера (7). Образующиеся нафталиндисульфоокислоты выделяют в виде динатриевых солей, которые затем разделяют. Первоначально при 90 °С в растворе NaCl выпадает в осадок нафталин-2,6-дисульфонат натрия. В фильтрате остается 2,7-изомер, откуда его выделяют. Из нафталин-2,7-дисульфоокислоты может быть получена 4-аминонафталин-2,7-дисульфо-кислота (кислота Фрейнда) (18).

Нафталин-1,3,5-трисульфоокислоту (9) получают сульфированием нафталин-1,5-дисульфоокислоты олеумом при 90 °С. Нафталин-1,3,5-трисульфо-кислоту без выделения направляют на нитрование, последующее восстановление и щелочное плавление для получения 4-амино-5-гидрокси-нафталин-1,7-дисульфоокислоты (К-кислоты) (18) (см. схему на рис. 3.11).

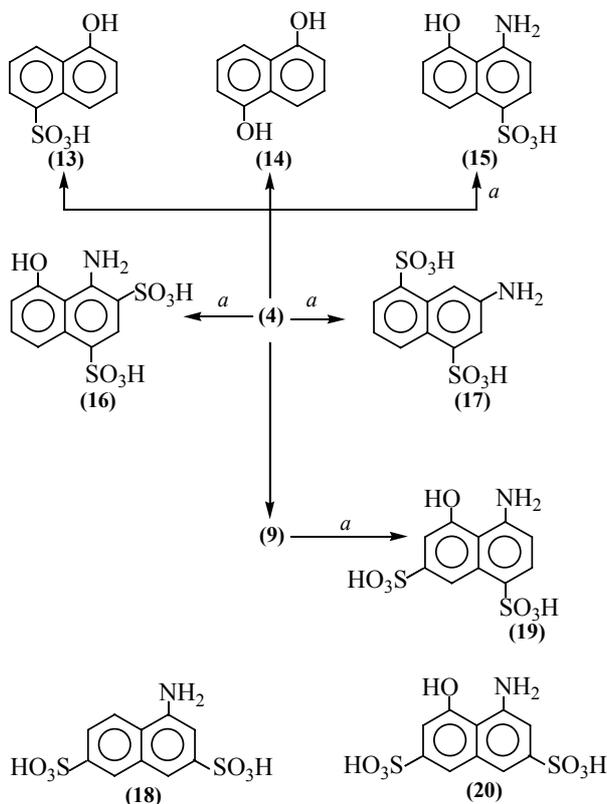


Рис. 3.11. Схема превращений нафталиндисульфоокислот:

a – превращения (4) → (15), (4) → (16), (4) → (17) и (9) → (19)

осуществляют в несколько стадий

Для получения нафталин-1,3,6-трисульфоокислоты (10) первоначально сульфировать нафталин моногидратом при 145 °С. Образовавшуюся нафталин-2-сульфоокислоту (2) при дальнейшем сульфировании олеумом сначала при 80 °С, затем при 160 °С превращают в нафталин-1,3,6-трисульфо-кислоту, которую не выделяют, а направляют так же, как и нафталин-1,3,5-трисульфоокислоту, на дальнейшее нитрование, восстановление и щелочное плавление. В результате получают 4-амино-5-гидрокси-нафталин-2,7-дисульфоокислоту (Аш-кислоту) (20) – важный промежуточный продукт в синтезе азокрасителей.

3.6.7. Сульфирование β-нафтола

При сульфировании β-нафтола получают как моно-, так и дисульфокислоты, широко применяемые в анилиноокрасочной промышленности.

Так получают 2-гидрокси-нафталин-1-сульфокислоту (гидроксикислоту Тобиаса) (21), 6-гидрокси-нафталин-2-сульфокислоту (кислоту Шеффера) (22), 7-гидрокси-нафталин-1-сульфокислоту (кроцеиновую кислоту) (23), 7-гидрокси-нафталин-1,3-дисульфокислоту (Г-кислоту) (24), 3-гидрокси-нафталин-2,7-дисульфокислоту (Р-кислоту) (25) и др. (схема на рис. 3.12).

При сульфировании β-нафтола с наибольшей скоростью образуется 2-гидрокси-нафталин-1-сульфокислота. Сульфогруппа в кислоте чрезвычайно подвижна и очень легко гидролизуется.

2-гидрокси-нафталин-1-сульфокислоту (21) получают сульфированием моногидрата при пониженной температуре (–10...+1 °С). Продукт реакции выделяют в виде натриевой соли, используя NaCl. В полученном продукте реакции должен отсутствовать исходный β-нафтол, так как примесь β-нафтола при последующем аминировании будет превращаться в канцерогенный 2-аминонафталин (β-нафтиламин). Реакции получения 2-гидрокси-нафталин-1-сульфокислоты (21), а затем 2-аминонафталин-1-сульфокислоты (26) являются стадиями в процессе синтеза 7-амино-4-гидрокси-нафталин-2-сульфокислоты (И-кислоты) (29) (рис. 3.12).

Сульфирование 2-аминонафталин-1-сульфокислоты (26) олеумом сначала при 20 – 30 °С, а затем при 100 °С приводит к 6-аминонафталин-1,3,5-трисульфокислоте (27). Охлажденную до 75 °С реакционную массу передают в аппарат, в который предварительно загружен раствор сульфата натрия. При нагревании реакционной массы сульфогруппа в положении 1 гидролизуется, а при охлаждении и кристаллизации выделяется моноватриевая соль 6-аминонафталин-1,3-дисульфокислоты (28). В процессе щелочного плавления соль превращается в 7-амино-4-гидрокси-нафталин-2-сульфокислоту.

При сульфировании β-нафтола при 90 – 100 °С купоросным маслом или моногидратом в основном образуется 6-гидрокси-нафталин-2-сульфо-кислота (22) и в качестве побочного продукта – 7-гидрокси-нафталин-1-сульфокислота (23). При 60 °С основным продуктом является 7-гидрокси-нафталин-1-сульфокислота. Для получения кислоты Шеффера (22) сульфирование β-нафтола ведут в более жестких условиях – при повышенной температуре (110 – 120 °С), способствующей почти полному гидролизу кроцеиновой кислоты. Образующаяся в этих условиях в качестве побочного продукта сульфирования 3-гидрокси-нафталин-2,7-дисульфокислота (25) отделяется легко.

Сульфирование β-нафтола слабым олеумом при 70 – 80 °С приводит к смеси 7-гидрокси-нафталин-1,3-дисульфокислоты (24) и 3-гидрокси-нафталин-2,7-дисульфокислоты (25). Для разделения этих кислот используют различную растворимость их калиевых и натриевых солей. Сульфомассу при 85 °С выливают в воду и добавляют сначала суспензию KCl в его насыщенном растворе. При охлаждении выкристаллизовывается дикалиевая соль Г-кислоты (Г-соль), которую отфильтровывают (выход 60 – 63 % от теоретического). Затем в фильтрат добавляют NaCl и выделяют динатриевую соль Р-кислоты (Р-соль) (выход 12 – 14 %, считая на исходный β-нафтол).

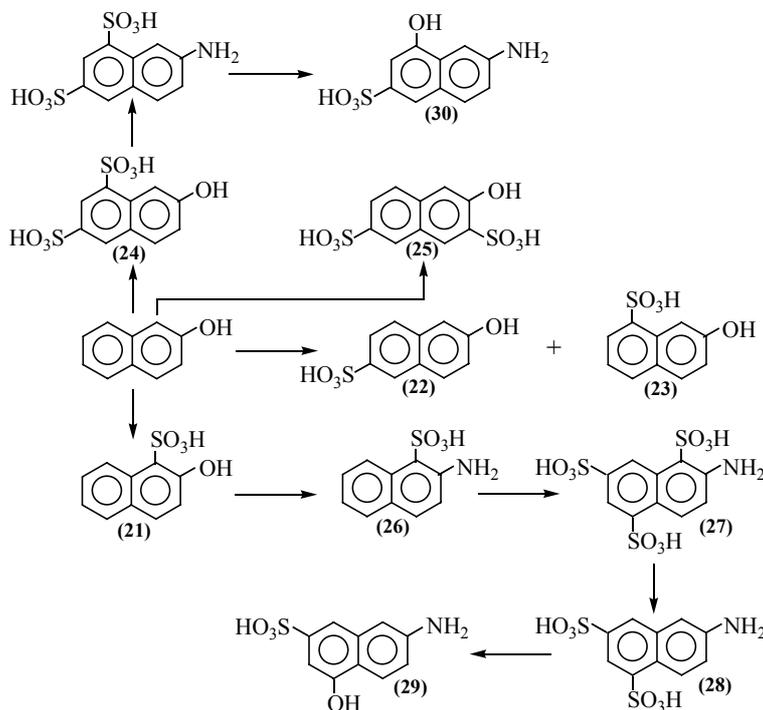


Рис. 3.12. Схема превращений β-нафтола и его сульфокислот

Если β-нафтол сульфировать моногидратом или 10 %-ным олеумом при 120 – 125 °С в присутствии сульфата натрия в течение длительного времени, то образуется только Р-кислота (25). Сульфомассу разбавляют и хлоридом натрия высаливают Р-соль (выход 84 – 85 %).

Из Г-соли при последующем аминировании и щелочном плавлении получают 6-амино-4-гидрокси-нафталин-2-сульфокислоту (Гамма-кислоту) (30) (см. схему на рис. 3.12), применяемую в синтезе красителей.

Из β-нафтола можно отдельно получать И- и Гамма-кислоты. 4-Амино-нафталин-1-сульфокислота при нагревании превращается в 1-амино-нафталин-2-сульфокислоту.

3.6.8. Сульфирование антрахинона

Сульфирование осуществляют при высокой температуре с использованием олеума. Введение сульфогруппы в одно из бензольных колец практически не влияет на реакционную способность другого бензольного кольца, сразу образуются дисульфокислоты.

При сульфировании антрахинона олеумом сульфогруппы вступают только в β -положение, нагревание антрахинона с олеумом с добавкой незначительных количеств ртути приводит к α -сульфокислотам.

Для введения только одной сульфогруппы в молекулу антрахинона сульфирование прекращают в тот момент, когда прореагировало около 50 % исходного антрахинона, и скорость образования дисульфокислот относительно невелика. После разбавления сульфомассы водой непрореагировавший антрахинон отфильтровывают и возвращают в процесс.

Для получения 1-антрахинонсульфокислоты антрахинон растворяют в 25 %-ном олеуме, затем сульфорируют 65 %-ным олеумом в присутствии оксида ртути (II) (~0,5 – 2 %) при 130 – 135 °С. Когда сульфирование прошло примерно наполовину, сульфомассу разбавляют водой, отфильтровывают не вступивший в реакцию антрахинон. Добавлением сульфата натрия к фильтрату и промывным водам выделяют натриевую соль антрахинон-1-сульфокислоты. Антрахинон-1-сульфокислоту выделяют в виде калиевой соли при добавлении хлорида калия. Образующиеся побочно 1,5- и 1,8-дисульфокислоты остаются в фильтрате.

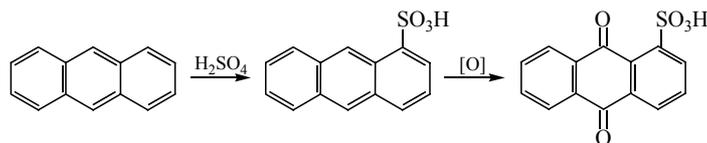
Для получения антрахинон-2-сульфокислоты антрахинон сульфорируют олеумом при 120 – 145 °С в отсутствие солей ртути, с добавлением NaCl. Антрахинон-2-сульфокислоту выделяют в виде натриевой соли («серебристой соли»).

При исчерпывающем сульфировании антрахинона 65 %-ным олеумом при 120 – 125 °С в присутствии ртути образуется смесь антрахинон-1,5- и -1,8-дисульфокислот. При разбавлении сульфомассы серной кислотой и охлаждении до 45 – 50 °С выделяется свободная антрахинон-1,5-дисульфо-кислота, которую отфильтровывают и переводят в динатриевую соль. Из фильтрата после разбавления его водой и добавления насыщенного раствора KCl выделяют дикалиевую соль антрахинон-1,8-дисульфокислоты. Если сульфирование антрахинона проводить сначала в отсутствие ртути, а затем с добавлением ртути (3–4 %), при 130 – 200 °С можно получить 1,3,5,7- и 1,3,6,8-антрахинонтетрасульфокислоты.

Сульфогруппа в молекуле антрахинона достаточно подвижна, что позволяет получать из антрахинонсульфокислот не только соответствующие гидроксизамещенные, но и amino-, и хлорантрахиноны.

3.6.9. Сульфирование антрацена

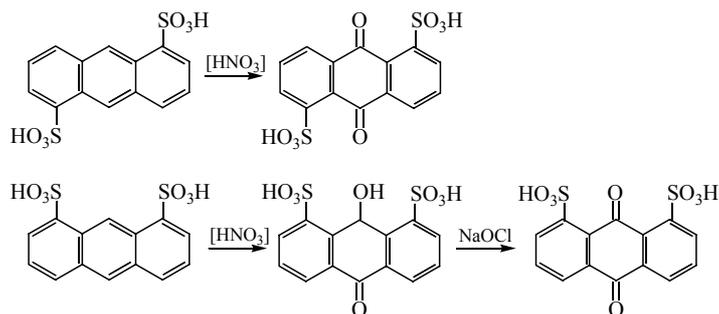
Антрахинон-1-сульфокислоту получают сульфированием антрацена и последующим окислением продукта сульфирования:



В молекуле антрацена наиболее активными положениями в реакциях электрофильного замещения являются мезо-положения (положения 9, 10). Для сульфирования антрацена характерно вступление сульфогруппы в положения 1 и 2.

Сульфирование антрацена проводят 100 %-ной серной кислотой или хлорсульфоновой кислотой в уксусной кислоте при 50 °С. При этом наряду с антрацен-1-сульфокислотой образуется антрацен-2-сульфокислота и незначительные количества дисульфокислот. Антрацен-1-сульфокислоту выделяют в виде натриевой соли или непосредственно без выделения окисляют в антрахинон-1-сульфокислоту. Для окисления антраценсульфокислот применяют азотную кислоту (70 – 100 %-ную) при нагревании или триоксохлорат натрия.

Аналогично могут быть получены антрахинон-1,5- и -1,8-ди-сульфокислоты. Следует отметить, что антрацен-1,5-дисульфокислота окисляется азотной кислотой до антрахинон-1,5-дисульфокислоты, антрацен-1,8-дисульфокислота в этих условиях окисляется только до 10-гидроксиантрон-4,5-дисульфокислоты, которая только после дополнительного окисления гипохлоритом (оксахлоратом) натрия в щелочной среде превращается в антрахинон-1,8-дисульфокислоту:



Разделение образующихся изомерных дисульфокислот возможно и на стадии антрацендисульфокислот. Антрацен-1,5-дисульфокислоту выделяют в виде магниевой соли и отфильтровывают. Из фильтрата окислением получают антрахинон-1,8-дисульфокислоту, которую выделяют в виде натриевой соли.

3.7. КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ И АНАЛИЗ СУЛЬФОКИСЛОТ

Контроль процесса сульфирования заключается в определении конца реакции, содержания образующихся сульфокислот и сульфонов, концентрации серной кислоты. Конец сульфирования в производстве определяют по полной растворимости сульфомассы в воде, по исчезновению специфического запаха сульфируемого соединения (нитробензола, *n*-нитротолуола, *n*-нитрохлорбензола), по концентрации свободной серной кислоты.

Общее содержание образовавшихся сульфокислот в реакционной смеси определяют по следующей схеме:

- 1) титрованием определяют общее содержание кислот (сульфокислот и серной кислоты);
- 2) осадив серную кислоту, определяют ее количество;

3) по разности между общим содержанием кислот и количеством серной кислоты определяют содержание сульфокислот.

В ряде случаев для определения состава смесей сульфокислот используют способность ароматических сульфокислот образовывать соли с аминами и различную растворимость этих солей.

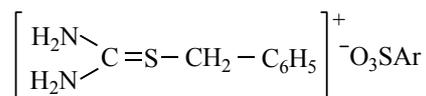
Например, при анализе смеси нафталин-1- и -2-сульфокислот нафталин-2-сульфокислоту осаждают в виде соли с фенилгидразином. Нафталин-1-сульфокислота (после удаления нафталин-2-сульфокислоты и примеси дисульфокислот) может быть осаждена в виде соли с *m*-нитроанилином.

Для идентификации и количественного определения амино- и гидроксизамещенных сульфокислот используют реакции diazотирования и азосочетания.

Для качественного и количественного определения ароматических сульфокислот широкое распространение получают различные физико-химические методы. Так, для качественного и количественного определения аминсульфокислот и гидроксисульфокислот используют различные методы хроматографии (бумажная, тонкослойная). Широкое распространение получил метод бумажной хроматографии. Уже по значению R_f для того или иного соединения можно судить о числе сульфогрупп: с увеличением числа сульфогрупп R_f уменьшается. Удобным методом идентификации и количественного определения сульфокислот являются методы УФ- и ИК-спектроскопии, иногда в сочетании с хроматографическими методами. Сульфокислоты и сульфоны могут быть определены с помощью полярографии. Методом потенциометрического титрования с использованием аминов и четвертичных аммониевых солей можно определить число сульфогрупп в соединении. Для анализа сульфокислот может быть использован метод спектроскопии ПМР.

Ароматические сульфокислоты могут выделять свободные кислоты из таких солей, как NaCl, Na₂SO₄ и др.

Для идентификации сульфокислот часто используют их соли с органическими основаниями (аминами), которые характеризуются четкими температурами плавления. Для идентификации очень удобны кристаллические соли *S*-бензилтиурония, которые получают взаимодействием ароматических сульфокислот с *S*-бензилтиуронийхлоридом:



Для идентификации ароматических сульфокислот могут быть использованы их производные – сульфонилхлориды и сульфонамиды.

4. НИТРОВАНИЕ И НИТРОЗИРОВАНИЕ

4.1. НИТРОВАНИЕ

Нитрование – это реакция замещения одного или нескольких атомов водорода в ароматическом ядре нитрогруппами с образованием нитросоединений. Реакция нитрования является реакцией электрофильного замещения в ароматическом ряду.

4.1.1. Реагенты. Условия нитрования

В общем виде реакцию нитрования можно описать уравнением (4.1). Реакция нитрования протекает через ряд стадий. Агентом нитрования является не сама азотная кислота, а продукты ее превращения. В отличие от сульфирования реакция нитрования необратима.



Наиболее употребительным реагентом нитрования является нитрующая смесь, которую готовят смешением азотной кислоты (60 – 65 % или 98 – 100 %) с концентрированной серной кислотой. Часто применяют так называемый меланж, который представляет собой концентрированную азотную кислоту, содержащую 7,5 – 9,0 % серной кислоты и до 4,5 % воды. Меланж удобен для транспортировки в цистернах, по трубопроводам, так как не является коррозионно-агрессивным. Для нитрования, как правило, используют, близкое к теоретическому, эквимольное количество азотной кислоты. Иногда применяют меньшее количество азотной кислоты (до 5 %), в ряде случаев – небольшой избыток (1 – 5 %). При нитровании нафталинполисульфокислот, получении полинитрозамещенных азотную кислоту берут с избытком 10 – 20 %. Количество серной кислоты для приготовления нитрующей смеси рассчитывают по концентрации так называемой отработанной кислоты, обычно равной 68 – 72 %, что соответствует примерно составу $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Концентрация серной кислоты для приготовления нитрующей смеси выбирается в зависимости от реакционной способности нитруемого соединения и от числа вводимых нитрогрупп; обычно применяют купоросное масло, моногидрат, олеум. На заводах при приготовлении нитрующих смесей часто используют отработанную серную кислоту от предыдущих операций нитрования, укрепляя ее более концентрированной серной кислотой.

В случае реакционноспособных ароматических соединений (некоторых ациламинов, простых эфиров, пирена, ализарина и др.) нитрование ведут в отсутствие серной кислоты, используя разбавленную (30 – 60 %-ную, даже 10 %-ную) азотную кислоту. При этом используют значительный избыток азотной кислоты (50 % и более). При нитровании разбавленной азотной кислотой необходимо присутствие оксидов азота.

Оригинальным методом нитрования ароматических соединений является нитрование стабильными солями нитрония в растворителе [эфир, сульфолан (тетраметилсульфон)] или без него. Применение тетрафторбората нитрония $\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^-$ в сульфолане позволило очень легко с выходами 80 – 95 % получить нитробензол, алкилнитробензолы, моно- и дигалогеннитробензолы. Успешно нитруются также замещенные бензола, содержащие электроноакцепторные заместители, хотя реакция протекает несколько медленнее и при более высокой температуре.

При нитровании изопропил- или *трет*-бутилбензолов наблюдается заместительное нитрование с отщеплением одной из алкильных групп – *ипсо*-замещение. Например, при нитровании 1,4-диизопропилбензола одна из изопропильных групп замещается нитрогруппой.

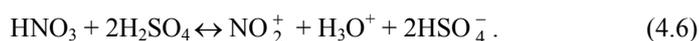
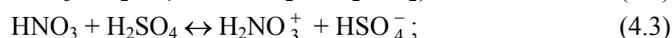
Для каждого процесса существует максимально допустимая температура. Уже небольшое превышение рекомендуемой температуры резко усиливает окисляющее действие азотной кислоты, что обычно проявляется по выделению оксидов азота. Практически нитрование ароматических соединений ведут при температурах от 0 до 100 °С. Реакция очень экзотермична, протекает с выделением большого количества тепла. При введении одной нитрогруппы количество выделяющегося тепла составляет около 154 кДж/моль. Тепло выделяется также при разбавлении серной кислоты водой, образующейся в ходе реакции. Поэтому при проведении нитрования для поддержания необходимой температуры осуществляют интенсивный отвод тепла и медленное прибавление реагентов. Нитрование часто идет в гетерогенной среде, поэтому очень важно постоянное и тщательное перемешивание реакционной массы.

Присутствие в исходном ароматическом соединении электроноакцепторной нитрогруппы резко снижает реакционную способность этого соединения в реакциях электрофильного замещения и уменьшает скорость введения второй нитрогруппы на 5 – 7 порядков. Поэтому при нитровании обычно высоки выходы моонитросоединений, а выходы динитрозамещенных невелики.

4.1.2. Нитрование нитрующей смесью

Этот метод нитрования ароматических соединений обычно применяется в промышленности.

В нитрующей смеси образуется «нитросерная кислота», которая и является агентом нитрования (уравнение 4.2). В смеси азотной и серной кислот происходит их взаимодействие. В присутствии более сильной серной кислоты азотная кислота выступает в роли основания, образуя нитраций-катион H_2NO_3^+ , который легко превращается в катион нитрония NO_2^+ , а выделяющаяся при этом вода взаимодействует с серной кислотой (уравнения 4.3 – 4.5). Суммарное взаимодействие азотной и серной кислот может быть представлено уравнением (4.6). Нитроний-катион NO_2^+ и является частицей, непосредственно реагирующей с ароматическим соединением.



Добавление воды к смеси азотной и серной кислот приводит к уменьшению концентрации нитроний-катиона. Это указывает на обратимость реакции взаимодействия азотной и серной кислот (уравнение 4.6). Добавление воды приводит к уве-

личению концентрации гидросульфат-иона (уравнение 4.7), что способствует сдвигу равновесия (4.6) влево и приводит к уменьшению концентрации NO_2^+ .



Таким образом, в зависимости от соотношения азотной, серной кислот и воды меняется концентрация образующегося нитроний-катиона NO_2^+ .

Реакция нитрования ароматических соединений нитрующей смесью необратима и скорость ее зависит от температуры. Реакция нитрования является бимолекулярной и имеет второй порядок, скорость реакции зависит от концентрации серной кислоты. При разбавлении 100 %-ной серной кислоты скорость нитрования заметно возрастает, достигая максимального значения при концентрации 90 – 95 %. При дальнейшем уменьшении концентрации серной кислоты, как и следовало ожидать в соответствии с уравнениями (4.6) и (4.7), скорость нитрования уменьшается (рис. 4.1).

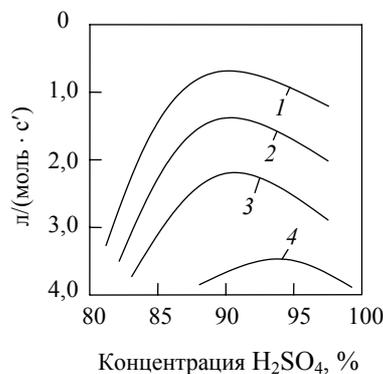


Рис. 4.1. Зависимость константы скорости нитрования от концентрации серной кислоты:

1 – *o*-нитрохлорбензол; 2 – хиолин; 3 – *p*-нитрохлорбензол; 4 – 2,4-динитротолуол

Увеличение скорости нитрования с уменьшением концентрации серной кислоты объясняют изменением степени ионизации нитруемого ароматического соединения в серной кислоте (4.8).



Многие ароматические соединения обладают достаточной основностью и способны протонироваться в концентрированной серной кислоте. При увеличении концентрации серной кислоты до 100 % увеличивается концентрация протонированной формы, которая в реакции электрофильного замещения менее реакционноспособна. При этом скорость нитрования будет уменьшаться в соответствии с уравнением (4.9).

$$\frac{d[\text{ArNO}_2]}{dt} = k_1[\text{ArH}][\text{NO}_2^+] + k_2[\text{ArH}_2^+][\text{NO}_2^+], \quad (4.9)$$

где $k_1 \gg k_2$.

Добавление воды к безводной смеси азотной и серной кислот вызывает увеличение скорости нитрования. При дальнейшем увеличении концентрации воды, в соответствии с равновесием (4.7), будет увеличиваться концентрация гидросульфат-иона HSO_4^- , что уменьшает концентрацию нитроний-катиона NO_2^+ (4.6), а следовательно, уменьшает скорость нитрования.

В последнее время влияние концентрации серной кислоты на скорость нитрования объяснено в соответствии с общей теорией влияния растворителей и зависимостью скорости реакции от диэлектрической проницаемости среды. Последняя максимальна для 100 %-ной серной кислоты и уменьшается при добавлении воды. Так как при присоединении нитроний-катиона к ароматическому соединению происходит делокализация положительного заряда, то с уменьшением диэлектрической проницаемости скорость нитрования должна увеличиваться. При этом влияние диэлектрической проницаемости на скорость реакции до определенного предела оказывает более значительный эффект, чем снижение концентрации нитроний-катиона при разбавлении серной кислоты водой.

Наблюдаемое изменение скорости нитрования от концентрации серной кислоты объясняют также изменением коэффициентов активности ароматических соединений в концентрированных растворах кислот. Согласно теории переходного состояния и с учетом коэффициентов активности, скорость нитрования может быть описана уравнением (4.10).

$$\frac{d[\text{ArNO}_2]}{dt} = k[\text{ArH}][\text{NO}_2^+] \frac{f(\text{NO}_2^+)f(\text{ArH})}{f^\ddagger}, \quad (4.10)$$

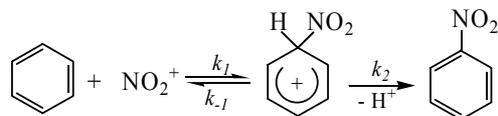
где f^\ddagger – коэффициент активности переходного состояния; $f(\text{NO}_2^+)$ и $f(\text{ArH})$ – коэффициенты активности катиона нитрония и нитруемого ароматического соединения, соответственно.

Природа растворителя (среда) также влияет на скорость нитрования. В производстве нитрование проводят, как правило, в гетерогенных условиях, т.е. при наличии двух слоев – органического и кислотного. Скорость гомогенного нитрования зависит от природы нитруемого органического соединения, температуры и состава нитрующей смеси (соотношение азотной, серной кислот, воды), а скорость гетерогенного нитрования зависит, кроме того, от состава органического и кислотного слоев, их относительного объема и площади поверхности раздела этих слоев.

Установлено, что для большинства ароматических соединений реакция нитрования практически протекает только в кислотном слое, в органическом слое скорость реакции крайне мала. Таким образом, скорость нитрования определяется составом кислотного слоя, температурой процесса и интенсивностью перемешивания.

В условиях гетерогенной двухфазной системы скорость реакции (при постоянной концентрации азотной кислоты) обратно пропорциональна концентрации серной кислоты.

Согласно результатам исследований кинетики нитрования и современным представлениям о природе нитрующих смесей, нитрование ароматических соединений проходит с участием нитроний-катиона NO_2^+ (4.11), обладающего значительной электрофильностью и являющегося координационно ненасыщенным.



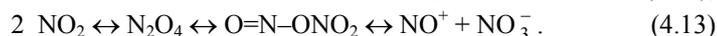
Первоначально нитроний-катион NO_2^+ , взаимодействуя с молекулой ароматического соединения, образует σ -комплекс. Образовавшийся σ -комплекс отдает свой протон, который связывается основанием.

Первая стадия протекает медленно и определяет скорость всей реакции нитрования, вторая стадия (отрыв протона) протекает быстро и не влияет на общую скорость реакции.

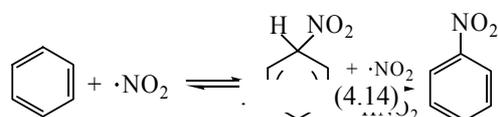
4.1.3. Нитрование разбавленной азотной кислотой

Для получения нитрозамещенных некоторых реакционноспособных ароматических соединений (гидрокси-, диметокси-, аминазамещенные и др.) применяют нитрование разбавленной азотной кислотой (30 – 60 %-ной, а иногда даже 10 %-ной). При разбавлении азотной кислоты концентрация нитроний-катиона быстро падает. Доказано присутствие нитроний-катиона в азотной кислоте с концентрацией до 75 %. Азотная кислота с концентрацией ниже 75 % обладает нитрующим действием только в присутствии оксидов азота, которые образуются в результате восстановления азотной кислоты нитруемым соединением или при добавлении солей азотистой кислоты. *Нитрование разбавленной азотной кислотой протекает по другому механизму, с участием других активных частиц, чем при нитровании нитрующей смеси.*

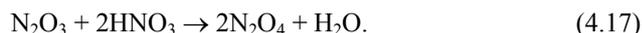
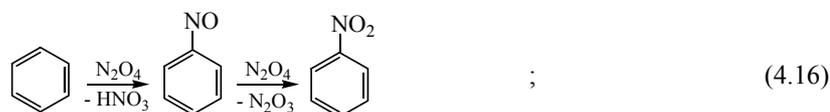
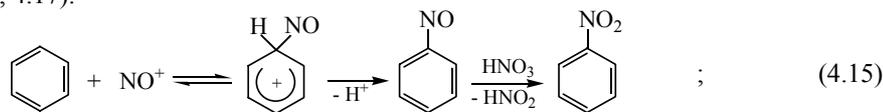
При взаимодействии азотной и азотистой кислот образуется тетраоксид азота, существующий в различных формах (уравнения 4.12, 4.13). В неполярной среде и при низких температурах более устойчива димерная форма. При повышении температуры и разбавлении водой димерная форма распадается на мономерный диоксид азота, т.е. равновесие (4.13) сдвигается влево.



При нитровании разбавленной азотной кислотой основным реагентом нитрования является мономерный диоксид азота NO_2 (уравнение 4.14), имеющий на один электрон больше, чем нитроний-катион.



Увеличение полярности среды, достаточно высокая концентрация кислоты способствуют сдвигу равновесия (4.13) вправо, в сторону образования нитрозоний-катиона и нитрат-аниона. В этих условиях агентом нитрования может быть нитрозоний-катион NO^+ (схема 4.15). Также в реакции нитрования в качестве активной частицы участвует и N_2O_4 (уравнения 4.16, 4.17).



Однако ряд закономерностей, наблюдающихся при нитровании разбавленной азотной кислотой, не объясняется схемами (4.15) и (4.16) с промежуточным образованием нитрозосоединения.

Таким образом, установлено, что при нитровании разбавленной азотной кислотой необходимо присутствие в реакционной массе оксидов азота; азотную кислоту берут с избытком до 50 %.

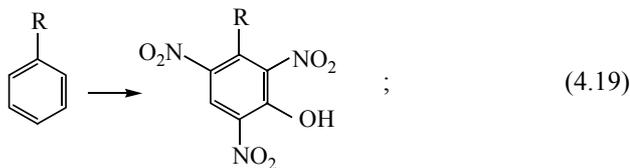
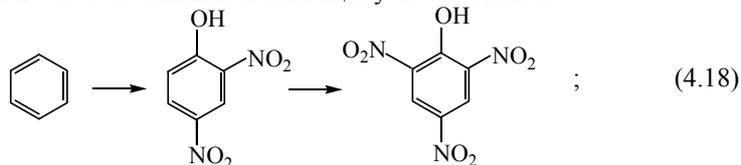
Так как скорость нитрования разбавленной азотной кислотой обычно невелика, то смешение реагентов производят относительно быстро, а реакцию ведут при продолжительном нагревании при 40 °С и выше. Обычно нитрование ведут в аппаратах из нержавеющей стали или в эмалированных, так как железо сильно корродирует в разбавленной азотной кислоте.

4.1.4. Нитрование в присутствии ртути

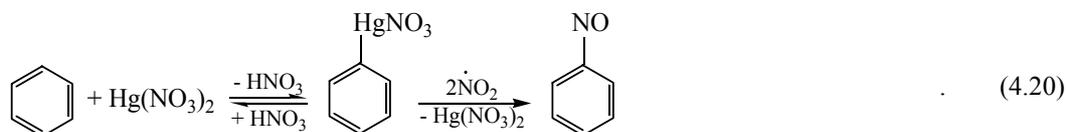
Нитрование азотной кислотой в присутствии ртути приводит к гидросинитросоединениям, т.е. в молекулу ароматического соединения одновременно вступают нитро- и гидроксигруппы (окислительное нитрование).

Нитрование бензола в присутствии ртути при 50°С приводит к 2,4-динитрофенолу (выход до 85 %). При более высокой температуре в основном получается 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) (схема 4.18). В присутствии ртути осуществ-

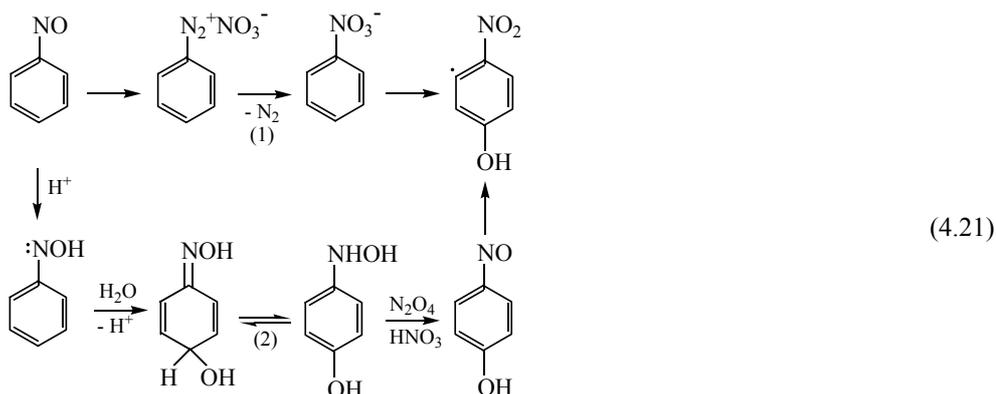
лено нитрование бензойной кислоты, толуола, хлорбензола (уравнение 4.19). Следует отметить, что при нитровании в присутствии ртути гидроксигруппа входит в *meta*-положение к имеющемуся заместителю.



При окислительном нитровании нитрат ртути, получающийся в реакционной массе, реагирует с ароматическим соединением с образованием ртутьорганического соединения. При наличии в ароматическом соединении заместителя меркурирование идет в *ortho*-положение к нему. Подобные соединения выделены и идентифицированы. В отсутствие оксидов азота ртутьорганическое соединение под действием азотной кислоты переходит в исходный углеводород. Однако в присутствии оксидов азота, содержащихся в азотной кислоте, ртутьорганическое соединение превращается в нитрозосоединение (схема 4.20).



Образовавшееся нитрозосоединение в этих условиях превращается в гидрокси-нитрозосоединение (4.21).



При действии оксидов азота нитрозосоединения гладко превращаются в нитраты диазония, которые в водной среде и при повышении температуры разлагаются с образованием фенолов, легко нитрующихся разбавленной азотной кислотой первоначально до *n*-нитрофенола, а затем до 2,4-динитро- и 2,4,6-тринитрофенолов. Таким путем образуется только около 10 % общего количества нитрофенолов.

Основное направление образования нитрофенолов – через производное фенилгидроксиламина. Первоначально в кислой среде к нитрозобензолу присоединяется протон. Затем в *para*-положение бензольного кольца, где создается пониженная электронная плотность, присоединяется гидроксид-ион. При этом образуется таутомерная форма *n*-гидроксифенилгидроксиламина. Под действием разбавленной азотной кислоты гидроксиламиногруппа окисляется последовательно до нитрозо- и нитрогруппы с образованием *n*-нитрофенола, который в зависимости от условий может нитроваться далее до ди- и тринитрофенолов. При превращении нитрозосоединения через диазосоединение гидроксигруппа образуется у того же атома углерода, у которого находилась нитрозогруппа.

Как отмечалось выше, в процессе нитрования в присутствии ртути при наличии заместителя в бензольном кольце группировка HgNO_3 , а следовательно, и нитрозогруппа вступают в *ortho*-положение к этому заместителю, а группа OH – в *para*-положение к нитрозогруппе, т.е. в *meta*-положение к заместителю.

4.1.5. Технология процесса нитрования

В промышленности нитрование осуществляют, как правило, с использованием нитрующих смесей периодическим или непрерывным способом при 0 – 100 °С. Превышение оптимальной температуры процесса приводит к усилению окислительного действия азотной кислоты, что снижает выход и ухудшает качество продукта.

Нитрование проводят в стальных или чугунных аппаратах – нитраторах (рис. 4.2). Он представляет собой чугунный котел со сферическим днищем и крышкой, снабженный пароводяной рубашкой и пропеллерной мешалкой. Для более интенсивного охлаждения внутри аппарата установлен змеевик. Повышение интенсивности перемешивания достигается установкой внутри аппарата диффузора, иногда в виде двустенного цилиндра, между стенками которого циркулирует хладагент.

Благодаря наличию диффузора увеличивается охлаждающая поверхность и, следовательно, повышается производительность аппарата.

При получении взрывчатых веществ шестерни привода аппарата должны быть выполнены из разных материалов, при трении которых друг о друга не возникает искр (например, чугун-бронза, чугун-пластмасса и т.д.).

Реакция нитрования сильно экзотермична; для поддержания определенного теплового режима нитратор должен иметь большую поверхность теплообмена для отвода выделяющегося тепла, поэтому нитраторы снабжаются рубашками и змеевиками для охлаждения.

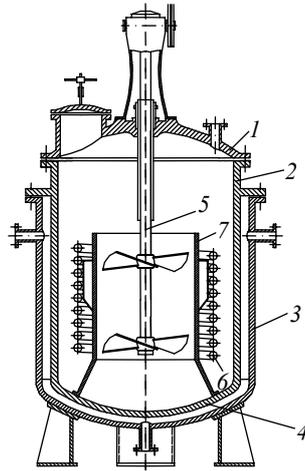


Рис. 4.2. Нитратор с рубашкой и охлаждающим змеевиком:
1 – крышка; 2 – корпус котла; 3 – рубашка; 4 – днище; 5 – мешалка;
6 – змеевик; 7 – диффузор

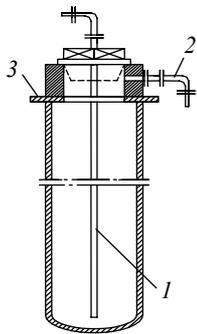


Рис. 4.3. Гильза для охлаждения:

1 – трубка для ввода охлаждающей жидкости;
2 – трубка для вывода охлаждающей жидкости;
3 – фланец

Для увеличения поверхности охлаждения в нитраторах устанавливают также специальные охлаждающие элементы в виде гильз (рис. 4.3). Гильза снабжена трубкой 1, расположенной по вертикальной оси и доходящей почти до дна гильзы. Через эту трубку в гильзу вводится охлаждающая жидкость, которая удаляется из гильзы через трубку 2. Благодаря циркуляции охлаждающей жидкости в гильзах улучшаются условия теплообмена и повышается степень использования поверхности охлаждения. Для эффективного перемешивания реакционной массы нитраторы оборудуются пропеллерными и турбинными мешалками с большим числом оборотов.

Поддержание оптимальной температуры процесса может быть достигнуто постепенным добавлением одного реагента к другому; обычно к нитруемому соединению добавляют нитрующую смесь. Скорость добавления нитрующей смеси определяется интенсивностью охлаждения реакционной массы.

В конце процесса с целью доведения реакции до конца (при малой концентрации азотной кислоты) повышают температуру в реакторе и выдерживают реакционную массу при повышенной температуре.

Чрезвычайно опасна остановка мешалки при нитровании, так как без размешивания практически прекращается нитрование и в аппарате накапливается нитрующий агент. При последующем пуске мешалки в работу реакция пойдет с большой скоростью, с большим выделением тепла, что может привести к выбросу реакционной массы и взрыву. Во избежание этого на аппаратах устанавливают специальные устройства, контролирующие работу мешалки, ее исправность, блокирующие устройства, которые прекращают загрузку нитрующей смеси при остановившейся мешалке или при достижении определенной температуры.

В настоящее время наиболее крупнотоннажные процессы (нитрование бензола, толуола, хлорбензола) ведут преимущественно непрерывным способом. Высокой производительностью обладают нитраторы непрерывного действия. Нитратор (рис. 4.4) представляет собой цилиндрический сосуд 1, внутри которого размещены трубчатка 2 и пропеллерная мешалка 3. Нитрующий агент поступает снизу через кран 4 и отверстие 5.

Исходный углеводород подается через трубу 8 в середину верхней части аппарата и пропеллерными лопастями мешалки направляется вниз. В нижней части нитратора происходит смешение углеводорода с нитрующим агентом. Образовавшаяся смесь поднимается вверх по трубчатке 2. Для отвода тепла реакции в межтрубное пространство нитратора через штуцер 6 вводится хладагент, выходящий далее из штуцера 9. Нитропродукт и отработанная кислота в виде эмульсии удаляются из нитратора через штуцер 7.

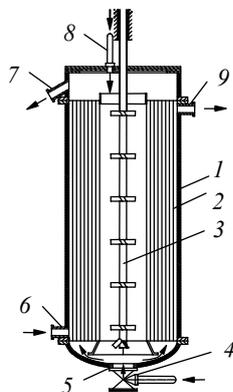


Рис. 4.4. Нитратор непрерывного действия, снабженный трубчаткой:

1 – цилиндрический сосуд; 2 – трубчатка; 3 – пропеллерная мешалка; 4 – кран;
5 – отверстие для ввода нитрующего агента; 6, 9 – штуцеры для ввода и вывода хладоагента; 7 – штуцер для вывода нитропродукта и отработавшей кислоты; 8 – труба для подачи исходного углеводорода

Необходимо обращать особое внимание на тщательность закрепления концов труб в трубных решетках нитратора, так как малейшее нарушение герметичности может явиться причиной проникания хладоагента (подаваемого под давлением) в реакционное пространство, что совершенно недопустимо. К недостаткам данного нитратора следует отнести наличие в днище отверстия, нежелательного в аппаратах, заполненных кислотой и подвергающихся даже небольшой коррозии.

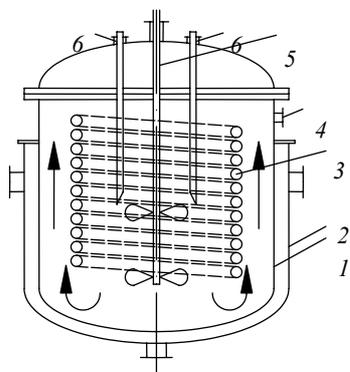


Рис. 4.5. Нитратор непрерывного действия:

1 – котел; 2 – рубашка; 3 – змеевик, уложенный в виде «стакана»;
4 – штуцер для вывода реакционной массы; 5 – штуцеры с патрубками наполнения; 6 – мешалка

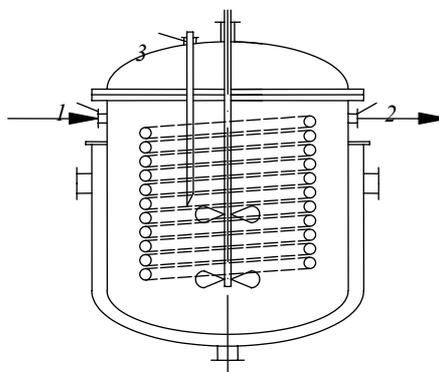


Рис. 4.6. Аппарат непрерывного действия, установленный последовательно в качестве второго нитратора:

1 – штуцер для ввода реакционной массы; 2 – штуцер для вывода реакционной массы; 3 – патрубок наполнения

Значительно проще по конструкции успешно применяемый в промышленности нитратор непрерывного действия, показанный на рис. 4.5. В этом аппарате охлаждение реакционной массы происходит как через поверхность змеевиков, так и через стенку котла. Нитратор представляет собой стальной или чугунный котел 1 с рубашкой 2 и с одним или несколькими охлаждающими змеевиками 3. Витки змеевиков в большинстве случаев укладывают с малым шагом, благодаря чему они образуют внутри нитратора «стакан», играющий роль диффузора.

На крышке аппарата имеются штуцеры 6 с патрубками наполнения для ввода нитрующего агента и исходного углеводорода. Установленная внутри нитратора пропеллерная мешалка 5, делающая 250 – 290 об./мин, направляет поток реагентов вниз. По выходе из «стакана» реакционная масса движется кверху и удаляется из нитратора через штуцер 4.

В производстве некоторых нитропродуктов процесс нитрования осуществляется в двух и более аппаратах, установленных последовательно. Реакционная масса вводится во второй нитратор (рис. 4.6) через штуцер 1 и удаляется через штуцер 2. В случае необходимости дополнительное количество нитрующего агента поступает через патрубок 3. При наличии второго аппарата процесс нитрования можно заканчивать при температуре, отличающейся от температуры, поддерживаемой в первом нитраторе.

4.2. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ВЫДЕЛЕНИЯ НИТРОПРОДУКТОВ

Процесс выделения нитропродуктов из реакционной массы складывается из следующих стадий:

- 1) отстаивание продукта;
- 2) нейтрализация, промывка;
- 3) кристаллизация, дистилляция или гранулирование.

Отработанную кислоту подвергают денитрации и концентрированию с целью дальнейшего использования в производстве.

Отстаивание реакционной массы применяется для отделения нитропродукта от отработанной кислоты. Если нитропродукт в обычных условиях является жидкостью, то отстаивание проводится при температуре производственного помещения, а если твердым веществом, то при повышенной температуре, чтобы продукт находился в расплаве. При этом реакционную массу иногда предварительно разбавляют водой.

Процесс можно проводить в отстойниках как периодического, так и непрерывного действия. Типовой отстойник периодического действия изображен на рис. 4.7. Это обычный стальной котел с коническим днищем и смотровым фонарем. Благодаря наличию смотрового фонаря легко установить конец истечения тяжелой жидкости и переключением кранов направить легкую жидкость в сборники или хранилища. При отделении застывающих нитропродуктов отстойники снабжают рубашками или змеевиками для обогрева. В некоторых случаях для предохранения от коррозии отстойники футеруют кислотоупорной плиткой или оцинцовывают.

При непрерывном ведении процесса нитрования используют отстойники непрерывного действия, которые иногда называют «флорентийскими сосудами» (рис. 4.8).

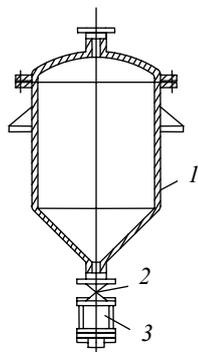


Рис. 4.7. Отстойник периодического действия:

1 – стальной футерованный корпус;
2 – кран; 3 – смотровой фонарь

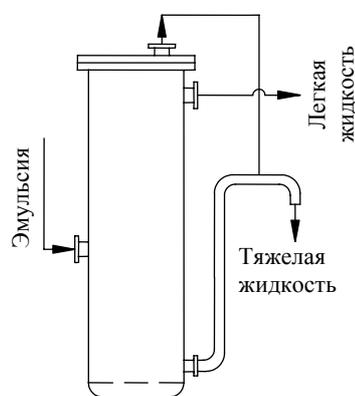


Рис. 4.8. Отстойник непрерывного действия

Эмульсию вводят в аппарат через штуцер, расположенный в средней его части. Высоту расположения входного штуцера рассчитывают в зависимости от соотношения объемов легкой и тяжелой фаз таким образом, чтобы линия ввода эмульсии находилась на уровне границы фаз. Под действием разницы удельных весов происходит расслаивание жидкостей. Легкая жидкость поднимается вверх и выводится из аппарата через верхний штуцер. Тяжелая жидкость направляется вниз и выходит из аппарата через нижний штуцер. Высота «утки» для вывода тяжелой жидкости рассчитывается в зависимости от соотношения удельных весов расслаиваемых фаз. Общая высота отстойника зависит от времени расслаивания и заданной производительности аппарата. Для более четкого расслаивания фаз отстойник непрерывного действия заполняют насадкой из колец Рашига или стеклянной.

Поскольку производительность отстойника непрерывного действия пропорциональна площади его сечения S , в некоторых случаях используют отстойники конструкции, представленной на рис. 4.9. Такой отстойник представляет собой стальную прямоугольную коробку размерами $1,5 \times 3,0 \times 1,0$ м, снабженную перегородками для увеличения пути, проходимого реакционной массой.

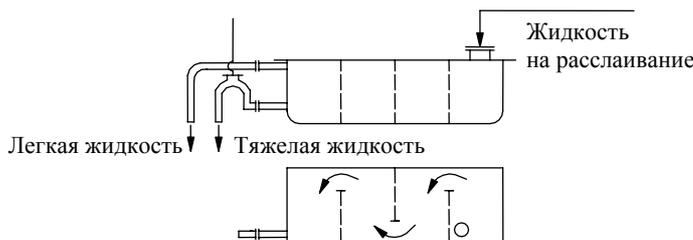


Рис. 4.9. Отстойник непрерывного действия коробчатого типа

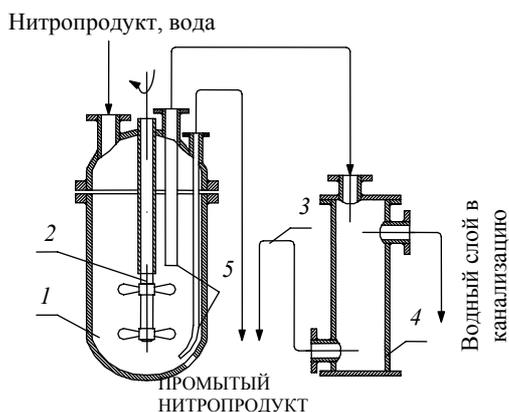


Рис. 4.10. Установка периодического действия для промывки нитропродуктов:

1 – аппарат для промывки; 2 – мешалка; 3 гидравлический затвор; 4 – ловушка; 5 трубы для перекачивания

Нейтрализация и промывка нитропродуктов необходимы для их отделения от небольшого количества захваченных или растворенных кислот.

Нейтрализацию ведут обычно 1–2 %-ным раствором соды или 5 %-ным раствором аммиака в воде, а дальнейшую промывку – водой. Для нейтрализации и промывки нитропродуктов используют однотипные аппараты. Агрегат для периодической промывки изображен на рис. 4.10. Он состоит из стального футерованного аппарата с мешалкой и двумя трубами для перекачивания и отстойника. В аппарат загружают нитропродукт и воду (или раствор соды), перемешивают до получения однородной эмульсии, затем отстаивают при выключенной мешалке до полного расслаивания массы. По короткой трубе водный слой перекачивают в отстойник-ловушку, где происходит дополнительное расслаивание захваченного нитропродукта. Нитропродукт перекачивают по длинной трубе в сборник или загружают в аппарат воду и проводят повторную промывку.

Непрерывный процесс нейтрализации и промывки проводят либо в системе, состоящей из реактора полного перемешивания и отстойника непрерывного действия, либо в аппарате колонного типа (рис. 4.11). В верхнюю часть аппарата вводят кислый продукт (жидкость большей плотности), в нижнюю – воду (жидкость меньшей плотности). В среднюю часть подают раствор соды, имеющей плотность меньше, чем у нитропродукта, но больше, чем у воды. Нитропродукт, движущийся через аппарат сверху вниз, встречается сначала с раствором соды, а затем отмывается от продуктов нейтрализации водой и выводится через нижний штуцер. Промывные воды удаляют через верхний штуцер.

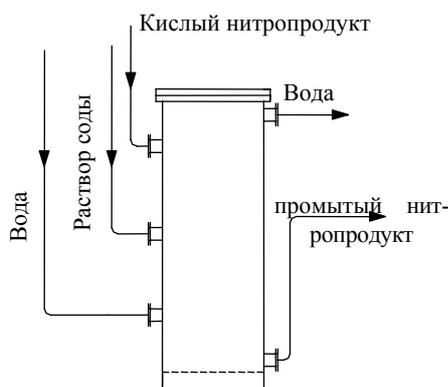


Рис. 4.11. Аппарат непрерывного действия для нейтрализации и промывки нитропродуктов

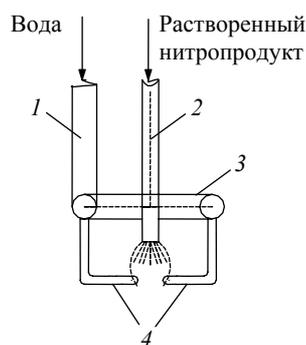


Рис. 4.12. Приспособление для гранулирования нитропродуктов:

1 – труба для подвода холодной воды; 2 – сопло для подвода расплавленного нитропродукта; 3 – кольцеобразный коллектор с соплами; 4 – сопла для холодной воды

Нейтрализованные и промытые жидкие нитропродукты очищают при необходимости перегонкой. Легко застывающие нитропродукты подвергают кристаллизации, гранулированию и сушке.

Гранулирование происходит при интенсивном перемешивании расплавленного нитропродукта в холодной воде. Гранулирование часто проводят в обычных аппаратах с пропеллерными мешалками. В этом случае в аппарат, в котором находится большое количество холодной воды, при работающей мешалке подают тонкой струей расплавленный нитропродукт. Образовавшиеся гранулы отфильтровывают на нутч-фильтре.

Более эффективно гранулирование с помощью приспособления, показанного на рис. 4.12. Приспособление состоит из трубы, согнутой в виде кольца и снабженной соплами, куда подается холодная вода. В месте пересечения струй воды тонкой струей подается расплавленный нитропродукт. В зоне, обозначенной на рисунке пунктиром, происходит интенсивное смешение нитропродукта с водой и образование гранул. Гранулированный продукт легко отфильтровывается затем от воды.

Экстракция нитропродукта из отработанной кислоты снижает потери целевого продукта и облегчает утилизацию отработанной кислоты. Экстракцию проводят обычно исходным нитруемым веществом на установках непрерывного действия. Схема такой установки изображена на рис. 4.13. Отработанную кислоту и экстрагент непрерывно подают в экстрактор, снабженный быстрой мешалкой и змеевиком для охлаждения. Нитропродукт, содержащийся в кислом слое, переходит в органический слой вследствие большей в нем растворимости. Если отработанная смесь содержит азотную кислоту, то параллельно происходит частичное нитрование экстрагента.

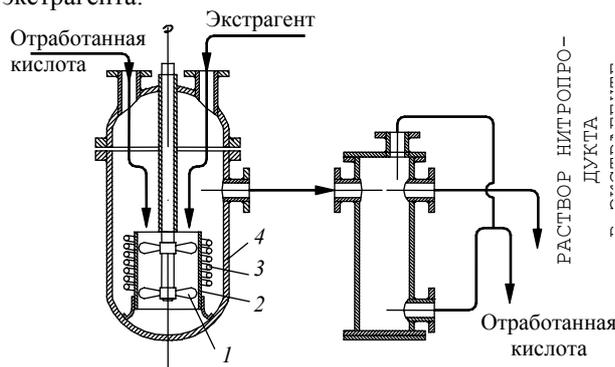


Рис. 4.13. Установка для экстракции нитропродукта из отработанной кислоты:

1 – пропеллерная мешалка; 2 – диффузор; 3 – охлаждающий змеевик; 4 – корпус экстрактора; 5 – отражающая перегородка; 6 – отстойник

После разделения в отстойнике непрерывного действия отработанную кислоту направляют на денитрацию и концентрирование, а раствор нитропродукта в нитруемом веществе загружается в нитратор.

Отработанная кислота содержит небольшое количество органических примесей, следы азотной кислоты и окислы азота преимущественно в виде нитрозилсерной кислоты. Кроме того, отработанная кислота разбавлена водой, выделившейся при реакции нитрования.

Денитрацию и концентрирование отработанной кислоты проводят на установке, схема которой представлена на рис. 4.14. Отработанную кислоту, содержащую обычно 68 – 75 % H_2SO_4 , непрерывно подают в верхнюю часть скруббера. Стекая вниз по керамической или кварцевой насадке, она нагревается горячими парами и газами, поступающими из реторты.

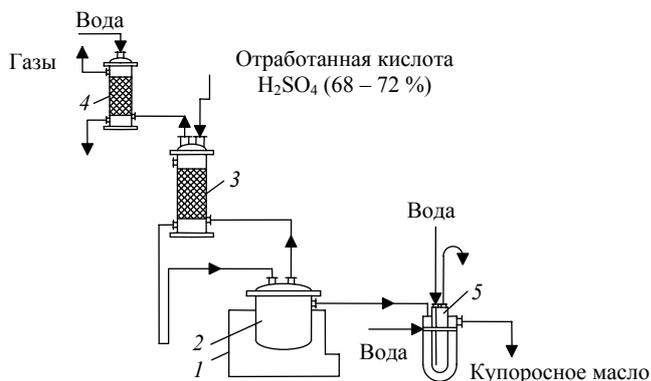


Рис. 4.14. Схема денитрации и концентрирования отработанной серной кислоты:

1 – печь; 2 – реторта; 3 – скруббер; 4 – промывная колонна; 5 – холодильник

Скруббер для нагревания отработанной кислоты представляет собой стальную футерованную диабазовой плиткой колонну, заполненную кварцевой насадкой. Кислота стекает в нижнюю часть скруббера, а оттуда поступает в реторту, где нагревается до 270 – 280 °С. При этом происходит окисление органических примесей, десорбция окислов азота и упаривание воды, содержащейся в кислоте.

Реторта представляет собой литой сосуд из легированного чугуна. Она обогревается топочными газами. Крышка реторты защищена от коррозии слоем диабазовой замазки. Больше всего подвержена коррозии та часть аппарата, которая расположена на границе жидкой и газовой фаз. Ее футеруют ферросилидовыми плитками. В крышке реторты имеется два штуцера. Через один из них поступает подогретая в скруббере кислота, а через другой – уходят в скруббер горячие газы и пары.

Сконцентрированная и освободившаяся от примесей серная кислота непрерывно через штуцер в боковой стенке поступает в холодильник, изготовленный из легированного чугуна, где не только охлаждается, но и освобождается от шлама, выпадающего при охлаждении кислоты. Средний срок службы реторт, скрубберов и холодильников составляет всего около одного года, так как они работают в очень жестких условиях.

Газы и пары, прошедшие через скруббер, поступают в промывную колонну, орошаемую водой. Промытые газы удаляются в атмосферу, а промывная вода – в канализацию кислых стоков.

4.3. ПРИМЕРЫ НИТРОВАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

4.3.1. Нитрование бензола

Нитрованием бензола получают нитробензол и *m*-динитробензол. Для получения нитробензола бензол нитруют нитрующей смесью, содержащей 0,97 – 1,01 моль азотной кислоты на 1 моль бензола; непрореагировавший бензол (если используют недостаток азотной кислоты) отгоняют с водяным паром.

Схема непрерывного нитрования бензола приведена на рис. 4.15. Нитратор представляет собой стальной аппарат с рубашкой и двумя охлаждающими змеевиками. Змеевик меньшего диаметра имеет почти сомкнутые витки и работает как охлаждаемый диффузор. Нитратор снабжен двумя мешалками – турбинной и пропеллерной, посаженными на один вал. Верхняя мешалка (турбинная) служит для интенсивного смешения подаваемых на нее из мерников бензола, нитросмеси и отработанной кислоты. Нижняя мешалка (пропеллерная) работает как осевой насос. Подача бензола и нитросмеси автоматически регулируется по заданному соотношению, а количество отработанной кислоты – по температуре в реакторе, которая поддерживается на уровне 65 – 68 °С. Реактор работает в режиме полного смешения. При установившемся процессе концентрация нитробензола в смеси постоянна и равна ~5 %.

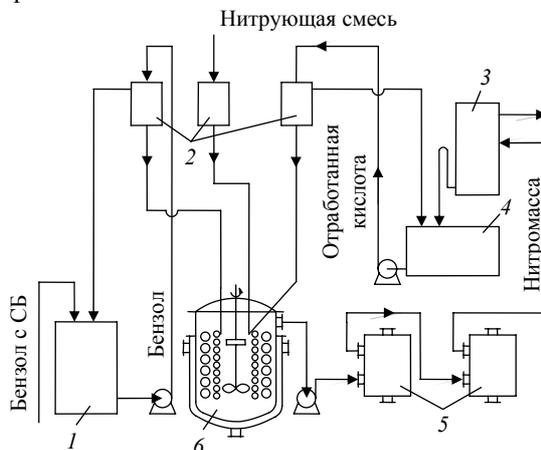


Рис. 4.15. Схема непрерывного нитрования бензола:

1 – емкость для нитробензола; 2 – напорные бачки; 3 – отстойник непрерывного действия; 4 – сборник отработанной кислоты; 5 – спиральные холодильники; 6 – нитратор непрерывного действия

Из нитратора реакционная масса подается в спиральные теплообменники. Первый из них служит своего рода «дозревателем». В нем реакция доходит практически до конца. В нитраторе расходуется около 90 % азотной кислоты, введенной с нитросмесью, а в спиральном холодильнике 9 – 9,5 %. Таким образом, 99 – 99,5 % всей загруженной азотной кислоты вступает в реакцию. Во втором холодильнике реакционная масса охлаждается до 30 °С.

Из холодильника реакционная масса поступает в отстойник непрерывного действия, где происходит разделение нитробензола и отработанной кислоты. Так как разность плотностей нитробензола и отработанной кислоты велика, расслаивание происходит быстро (время пребывания реакционной массы в отстойнике 5 – 10 мин). Наиболее эффективны горизонтальные отстойники, конструкция которых уже рассматривалась (см. рис. 4.9).

С каждой тонной товарного нитробензола из производственного цикла выводится 900 – 1000 кг 70 – 73 %-ной отработанной серной кислоты, содержащей 1,5 – 2,2 % нитробензола и 0,25 – 0,5 % азотной кислоты. Перед утилизацией этой кислоты из нее экстрагируют нитробензол. Экстракцию ведут бензолом, который частично нитруется азотной кислотой, содержащейся в отработанной серной кислоте. После экстракции и разделения слоев содержание нитробензола в отработанной кислоте падает до 0,1 – 0,15 %, а азотной кислоты – до 0,01 – 0,03 %. Бензол со следами нитробензола подается в хранилище, а из него – в нитратор. Сырой нитробензол промывают слабой аммиачной водой и чистой водой.

Очевидно, что получение нитробензола по непрерывному методу при высокой производительности системы и высоком качестве продукта возможно лишь при надежной автоматизации всего процесса. Для регулирования соотношения подаваемых бензола и нитросмеси используются автоматические регуляторы расхода жидкости в сочетании с регулирующими клапанами. Подача отработанной серной кислоты регулируется автоматически по температуре в нитраторе. Подача воды в рубашку и змеевики нитратора регулируется по температуре охлаждающей воды на выходе, а подача воды в спиральные холодильники – по температуре реакционной массы в них. При неисправности мешалки в нитраторе или прекращении подачи воды в охлаждающие элементы прекращается подача бензола и нитросмеси, а затем отработанной кислоты, и весь агрегат останавливается.

Контроль водной промывки осуществляется по электропроводности промывной воды.

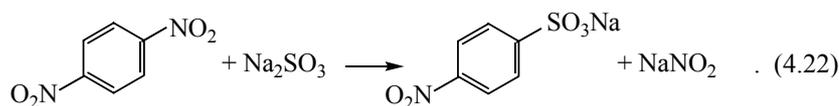
Основная арматура, элементы теплообмена, мешалки и насосы в производстве нитробензола выполнены из стали 1Х18Н9Т. Остальная аппаратура изготовлена из обычной углеродистой стали, защищенной в тех местах, где возможна коррозия, кислотоупорными плитками на диабазовой замазке.

Введение второй нитрогруппы в бензольное кольцо происходит со скоростью в 105 – 107 раз меньшей, чем скорость введения первой нитрогруппы, и проходит в более жестких условиях. *m*-Динитробензол обычно получают нитрованием нитробензола или нитрованием бензола концентрированной нитрующей смесью (содержащей, например, 33 % азотной кислоты и 67 % серной кислоты), отработанная серная кислота при этом имеет концентрацию 86 – 88 %. Азотную кислоту берут с небольшим избытком (до 10 %). Нитрование начинают при 10 – 30 °С, а заканчивают при 80 – 90 °С. При этой же температуре производят отстаивание реакционной массы и отделение отработанной кислоты. Отработанную кислоту обрабатывают нитробензолом, идущим на нитрование, для улавливания динитробензола.

Иногда динитробензол получают непосредственно из бензола. В этом случае процесс проводят в две стадии. Сначала бензол нитруют смесью, приготовленной из отработанной кислоты второго нитрования и меланжа. Вначале процесс ведут при 25 – 40 °С, а затем дают выдержку при 60 °С. После этого реакционную массу отстаивают, отделяют отработанную кислоту (она идет на приготовление нитрующей смеси для нитрования новой порции бензола), а сырой нитробензол нитруют свежей нитросмесью, состоящей из 33 % HNO₃ и 67 % H₂SO₄, при 25 – 40 °С с выдержкой при 90 °С.

Особенность процесса получения динитробензола состоит в том, что отработанная кислота содержит значительное количество окислов азота. Это приводит к необходимости денитрации отработанной кислоты, а также улавливания окислов азота, выделяющихся на второй ступени процесса.

Полученный при реализации одной из технологических схем динитробензол промывают горячей водой, разбавленным раствором гидроксида натрия до нейтральной реакции и выделяют гранулированием в холодной воде. В полученном продукте содержится около 90 % *meta*-изомера, 8 – 9 % *ortho*-изомера и 1 – 2 % *para*-изомера. Для выделения *m*-динитробензола было предложено несколько способов. Лучшим оказался метод, разработанный О.М. Голосенко. Нитропродукт при 65 – 70 °С обрабатывают раствором сульфата натрия. При этом *ortho*- и *para*-изомеры превращаются в соли соответствующих нитробензолсульфоокислот и переходят в раствор (уравнение 4.22). *m*-Динитробензол в этих условиях не взаимодействует с сульфитом натрия.



m-Динитробензол можно выделить с использованием кристаллизации. После отделения *meta*-изомера образовавшуюся эвтектическую смесь обрабатывают серной кислотой, при последующем охлаждении из нее можно выделить также *o*-динитробензол.

m-Динитробензол используют для получения *m*-нитроанилина, *m*-фенилендиамина, а также *m*-дихлорбензола.

4.3.2. Нитрование толуола

Наличие в молекуле толуола электронодонорной группы CH₃, обладающей положительным индуктивным эффектом и вызывающей повышение электронной плотности в бензольном кольце, особенно в *ortho*- и *para*-положениях, приводит к более легкому нитрованию толуола по сравнению с бензолом. Хотя количество азотной кислоты используется такое же, как и в случае нитрования бензола, однако применяется менее концентрированная нитрующая смесь. Концентрация отработанной кислоты составляет 69 – 70 %. Нитрование толуола начинают при 25 °С, повышая затем температуру до 35 – 40 °С. Как

правило, нитрование толуола осуществляют непрерывным методом. При этом образуется смесь нитротолуолов, содержащая 57 – 58 % *орто*-изомера, 38 – 39 % *пара*-изомера и 4 – 5 % *мета*-изомера. Смесь нитротолуолов отделяют от отработанной кислоты, промывают холодной водой, затем раствором гидроксида натрия для удаления примесей нитрокрезолов и снова водой до нейтральной реакции. Полученную смесь разделяют на индивидуальные изомеры с помощью методов ректификации и кристаллизации (рис. 4.16), так как они имеют разные температуры кипения и плавления (табл. 4.1).

4.1. Температуры кипения и плавления нитротолуолов (I) и нитрохлорбензолов (II)

I	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	II	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
<i>o</i> -	222	-9,5 ... -4	<i>o</i> -	244,5	33
<i>м</i> -	231	16	<i>м</i> -	235,6	44,6
<i>п</i> -	238	52	<i>п</i> -	239,0	83

Разделение смеси начинают с ректификации в вакууме, отбирая фракцию, содержащую *o*-нитротолуол. Контроль за процессом осуществляют по температурам застывания погона и кубового остатка. Фракцию *o*-нитротолуола собирают при температуре застывания выше $-10\text{ }^\circ\text{C}$.

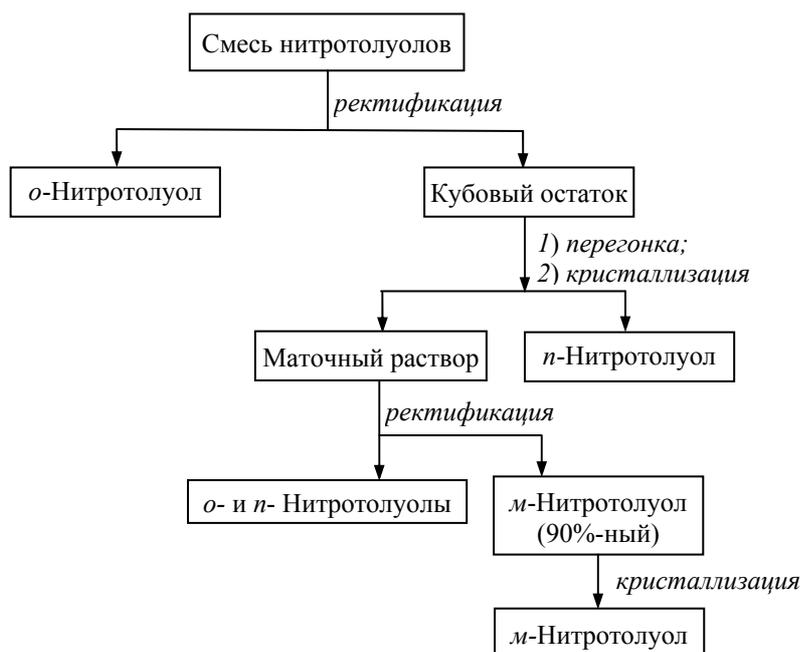
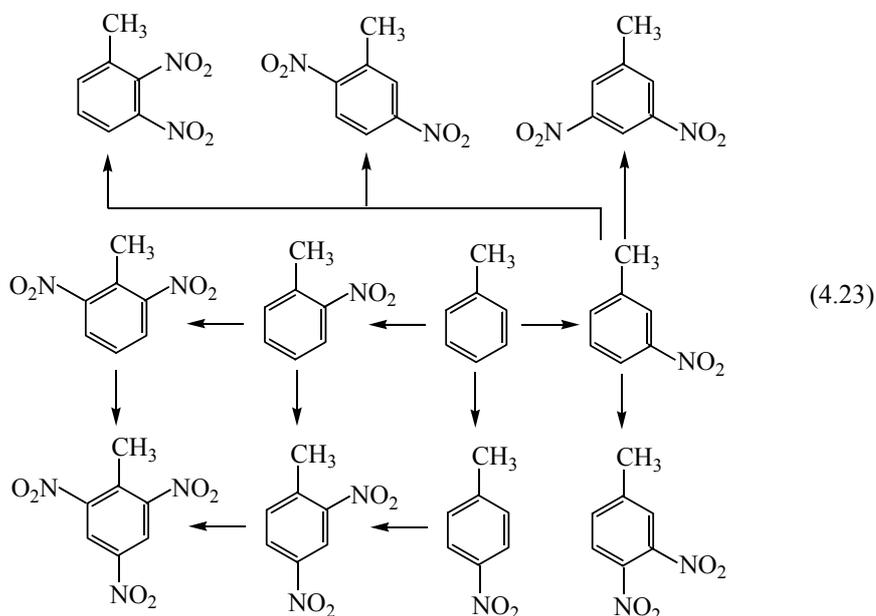


Рис. 4.16. Схема выделения *м*-нитротолуола из смеси изомерных нитротолуолов

Отгонку прекращают, когда температура застывания кубового остатка достигает $+40\text{ }^\circ\text{C}$. Затем кубовый остаток, содержащий в основном *пара*- и *мета*-изомеры (и незначительное количество *орто*-изомера), перегоняют без ректификационной колонны, после чего кристаллизуют в кристаллизаторах трубчатого типа сначала при $39 - 40\text{ }^\circ\text{C}$, а затем при $18\text{ }^\circ\text{C}$. При этом отделяется жидкая эвтектическая смесь. Затем температуру в кристаллизаторе повышают до $50\text{ }^\circ\text{C}$ и удаляют дополнительно жидкую часть. Когда температура застывания стекающей жидкой части достигнет $49\text{ }^\circ\text{C}$, оставшийся в трубках чистый *м*-нитротолуол выплавляют, нагревая аппарат выше температуры застывания продукта. Таким образом выделяют *м*-нитротолуол.

Маточный раствор после кристаллизации *п*-нитротолуола подвергают двукратной ректификации. В результате получают некоторое количество *о*- и *п*-нитротолуолов и фракцию, содержащую 90 % *м*-нитротолуола. Эту фракцию кристаллизуют сначала при $10 - 12\text{ }^\circ\text{C}$, а затем при $-5\text{ }^\circ\text{C}$. Нагревая полученный продукт до $14\text{ }^\circ\text{C}$, отделяют оставшуюся жидкость, а затем выплавляют из кристаллизатора *п*-нитротолуол.

При нитровании технического нитротолуола, представляющего собой смесь трех изомеров, нитрующей смесью при $75 - 80\text{ }^\circ\text{C}$ получают технический динитротолуол, содержащий в основном 2,4- и 2,6-динитротолуолы (75,6 и 19,7 %, соответственно), а также еще четыре изомера ($\sim 4,7\%$) (4.23).

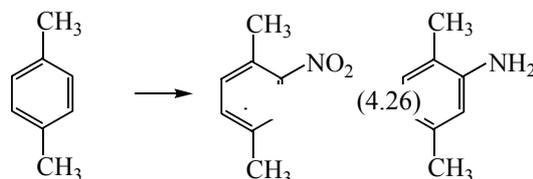
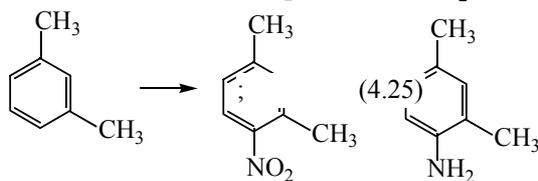
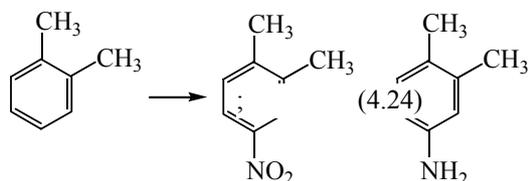


Из технической смеси динитротолуолов кристаллизацией при 30 °С с последующим повышением температуры до 67 °С выделяют 2,4-динитротолуол (температура застывания 68–69 °С). 2,4-Динитротолуол может быть получен также нитрованием индивидуального *m*-нитротолуола. Нитрование технического динитротолуола приводит к 2,4,6-тринитротолуолу (тротил, тол).

Нитротолуолы используют для получения соответствующих аминотолуолов (толуидинов). *n*-Нитротолуол является исходным продуктом для получения *n*-нитробензойной кислоты, 4,4-динитростильбен-2,2'-дисульфо-кислоты, *n*-нитробензальдегида и ряда других продуктов. Динитротолуолы при последующем восстановлении нитрогруппы превращаются в толуилендиамины. 2,4-Толуилендиамин, получаемый из 2,4-динитротолуола, применяют в синтезе красителей. Восстановлением смеси 2,4- и 2,6-динитро-толуолов получают смесь толуилендиаминов, которые затем превращают в толуилендиизоцианаты, применяемые в производстве полимерных материалов (поропластов).

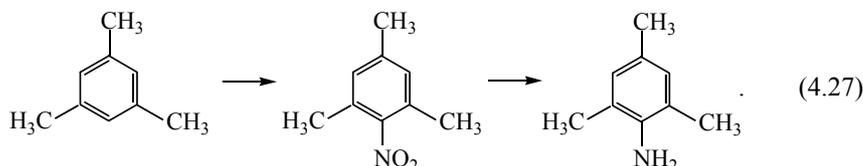
Смесь динитротолуолов, из которой получают толуилендиамины, а затем толуилендиизоцианаты, должна иметь определенный состав: $65 \pm 2\%$ 2,4-изомера и $35 \pm 2\%$ 2,6-изомера. Смесь указанного состава может быть получена при нитровании достаточно чистого *o*-нитротолуола. В качестве нитрующей смеси при этом используют смесь, содержащую 23 % азотной кислоты, 67 % серной кислоты и 10 % воды. Количество азотной кислоты берут с избытком, примерно 10 % от теоретически требуемого. Нитрование проводят при 80 °С, заканчивая его при 105 °С. Затем отделяют готовый продукт от отработанной кислоты, промывают его горячей водой, горячим раствором карбоната натрия и снова горячей водой.

При нитровании *o*-, *m*- и *p*-ксилолов образуются соответственно 4-нитро-*o*- и -*m*-ксилолы, 2-нитро-*p*-ксилол, которые при последующем восстановлении превращаются в соответствующие аминоксилолы (ксилидины) (4.24 – 4.26).



При нитровании *o*-ксилола в более жестких условиях образуется 3,5-динитро-*o*-ксилол, используемый в синтезе кинофотоматериалов.

При нитровании мезитилена (1,3,5-триметилбензола) однозначно образуется нитромезитилен, восстановлением которого получают мезидин (2-амино-1,3,5-триметилбензол) (4.27), применяемый в производстве антрахиновых красителей.



4.3.3. Нитрование хлорбензола

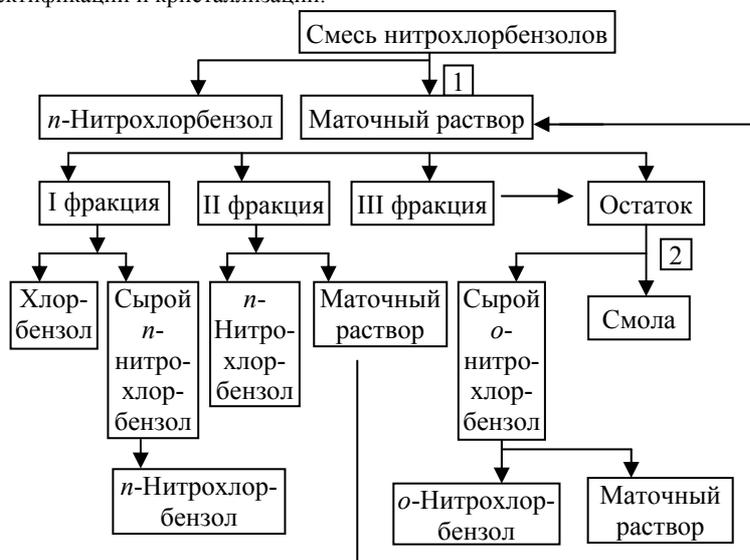
Введение в молекулу бензола атома хлора приводит к появлению отрицательного индуктивного и положительного мезомерного эффектов. Значительный $-I$ -эффект атома хлора приводит к тому, что нитрование хлорбензола происходит в 7-8 раз медленнее, чем нитрование бензола, а нитрогруппа вступает преимущественно в *орто*- и *пара*-положения к атому хлора.

Нитрование хлорбензола осуществляют непрерывным способом, используя нитрующую смесь следующего состава: 35,5 % HNO_3 (эквимольное количество), 52,5 % H_2SO_4 и 12 % H_2O . Нитрование начинают при 20 – 50 °С, а заканчивают при 80 °С. После отстаивания реакционной массы отделяют отработанную кислоту, концентрация которой равна примерно 70 %. Из отработанной кислоты хлорбензолом при 60 – 65 °С экстрагируют растворенные в ней нитрохлорбензолы. Хлорбензольный экстракт направляют на нитрование, а отработанную кислоту – на регенерацию. Смесь нитрохлорбензолов промывают при 60 – 70 °С водой до нейтральной реакции, затем раствором соды или NaOH, снова водой до нейтральной реакции и сушат в вакууме при 90 – 100 °С.

Получаемая смесь нитрохлорбензолов содержит около 70 % *n*-нитрохлорбензола и около 30 % *о*-нитрохлорбензола. В некоторых случаях образуется до 1,5 % *n*-нитрохлорбензола. На соотношение образующихся изомеров влияют температура нитрования и концентрация серной кислоты в нитрующей смеси. Наибольший интерес представляет *n*-нитрохлорбензол, который является исходным продуктом для получения *n*-нитро-анилина, *n*-нитрофенола, *n*-фенетидина (*n*-этоксанилина), *n*-анизидина

(*n*-метоксианилина), ряда замещенных дифениламинов и многих других продуктов. *о*-Нитрохлорбензол имеет ограниченное применение. Для уменьшения выхода *о*-нитрохлорбензола нитрование хлорбензола ведут в две стадии: при 55 – 60 °С (на первой стадии) и 70 – 75 °С (на второй стадии).

Высушенную смесь нитрохлорбензолов направляют на разделение (рис. 4.17) для выделения индивидуальных изомеров (см. табл. 4.1) с помощью методов ректификации и кристаллизации.



(4.29)

Рис. 4.17. Схема выделения индивидуальных изомеров из смеси нитрохлорбензолов:

1 – кристаллизация; 2 – ректификация в вакууме

Смесь нитрохлорбензолов подвергают кристаллизации в трубчатых кристаллизаторах при 13–14 °С. После удаления жидкой эвтектической смеси массу в аппарате нагревают до 80 – 82 °С. При этом отделяется еще некоторое количество жидкой части. В трубках кристаллизатора остается *n*-нитрохлорбензол, который иногда промывают хлорбензолом или спиртом. Затем *n*-нитрохлорбензол выплавляют и получают товарный продукт с температурой плавления 82 – 82,5 °С. Отделенная жидкая часть (маточный раствор) содержит около 65 % *орто*- и 35 % *пара*-изомера. Ее подвергают ректификации в вакууме и собирают три фракции.

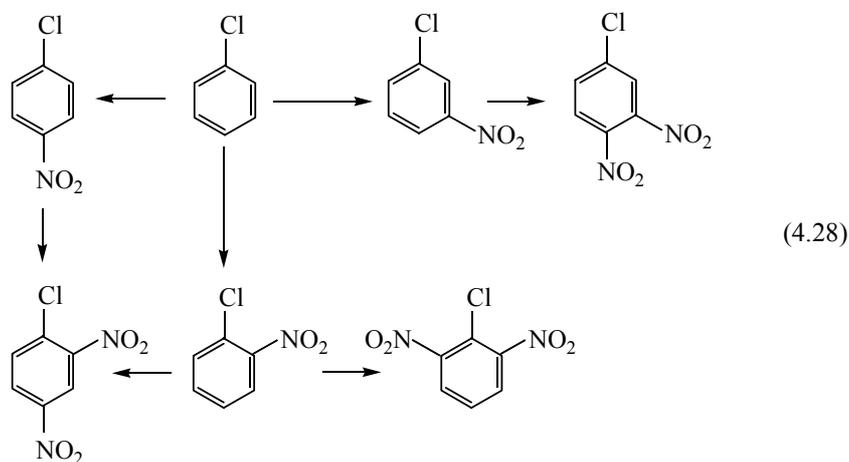
Из первой фракции (4–5 % от общего количества), содержащей в основном хлорбензол (если осуществляли промывку *n*-нитрохлорбензола в кристаллизаторе), выделяют хлорбензол и небольшое количество *n*-нитро-хлорбензола.

Из второй фракции (43 % от общего количества; температура плавления 50 – 54°С) кристаллизацией можно выделить дополнительное количество *n*-нитрохлорбензола. Образующийся при этом маточный раствор присоединяют к маточному раствору от первой кристаллизации *n*-нитро-хлорбензола.

Третью фракцию (3 % от общего количества) объединяют с остатком от перегонки (50–51 % от общего количества). Остаток после перегонки, застывающий при 26 °С, вновь ректифицируют в вакууме и получают фракцию сырого *о*-нитрохлорбензола (температура плавления 27–28 °С) и смолу. Фракцию сырого *о*-нитрохлорбензола кристаллизуют при охлаждении до 14–15 °С. При последующем повышении температуры до 32 °С выплавляется товарный *о*-нитрохлорбензол, застывающий при 31,5 – 32°С.

При использовании кристаллизации для разделения изомеров нитрохлорбензола весьма велик объем маточных растворов. Например, из 1 т мононитрохлорбензолов при кристаллизации за один цикл получают всего 200 кг *n*-нитрохлорбензола (содержание его в смеси 600 – 630 кг). Упростить схему производства и сделать его более экономичным могла бы полная или частичная замена кристаллизации ректификацией. Смесь *о*- и *n*-нитрохлорбензолов может быть разделена в колонне с разделительной способностью в 75 теоретических тарелок при флегмовом числе 20.

Нитрованием смеси нитрохлорбензолов нитрующей смесью, содержащей 35 % HNO_3 и 65 % H_2SO_4 , получают в основном 1,3-динитро-4-хлорбензол с заметным содержанием 1,3-динитро-2-хлорбензола и незначительной примесью 1,2-динитро-4-хлор-бензола (4.28).



Наибольшее значение имеет 1,3-динитро-4-хлорбензол, используемый для получения красителя Сернистого черного. Обычно 1,3-динитро-4-хлорбензол получают нитрованием хлорбензола непрерывным способом в каскаде нитраторов (рис. 4.18).

Из напорных баков 1, 2, 3 через дозаторы в нитратор 4 непрерывно подают хлорбензол, отработанную кислоту со второй стадии нитрования и азотную кислоту. При 50 °С нитрование ведется до моонитрохлорбензола. Затем нитромасса перетекает в сепаратор 5, моонитрохлорбензол отделяется от отработанной кислоты и поступает в основной нитратор второй стадии 9. Отработанная кислота из сепаратора 5 поступает в насос-смеситель 6, где она обрабатывается хлорбензолом, направляемым на нитрование. Хлорбензол извлекает из отработанной серной кислоты нитропродукт, отделяется от кислоты в сепараторе 7 и поступает в напорный бак 1.

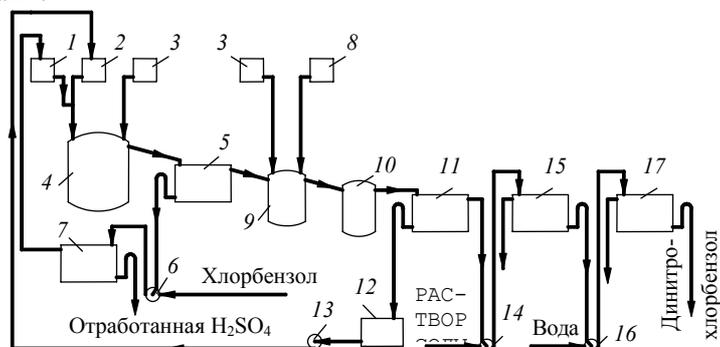


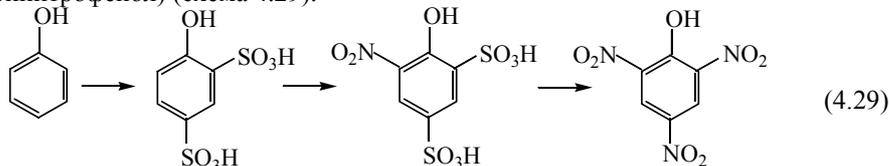
Рис. 4.18. Схема непрерывного нитрования хлорбензола:
 1, 2, 3, 8 – напорные баки для хлорбензола, отработанной кислоты второй стадии нитрования, концентрированной азотной кислоты и концентрированной серной кислоты; 4, 9, 10 – нитраторы; 5, 7, 11, 15, 17 – сепараторы; 6, 14, 16 – насосы-смесители; 12 – сборник отработанной кислоты; 13 – насос

В нитратор второй стадии 9 (температура 65 °С) из напорных баков 3 и 8 подают концентрированную серную кислоту и азотную кислоту. Затем нитромасса перетекает в нитратор 10 (температура 105 °С), а затем в сепаратор 11. Отработанная серная кислота из сепаратора 11 перетекает в сборник 12, а оттуда насосом 13 подается в напорный бак 2 для использования на первой стадии нитрования. Динитрохлорбензол с помощью насосов-смесителей 14, 16 последовательно промывается раствором соды и водой, отделяется в сепараторах 15 и 17 от водных слоев и передается на сушку.

Нитрованием 1,4-дихлорбензола и 1,2,4-трихлорбензола получают соответственно 1-нитро-2,5-дихлорбензол и 1-нитро-2,4,5-трихлорбензолы.

4.3.4. Нитрование гидроксисоединений

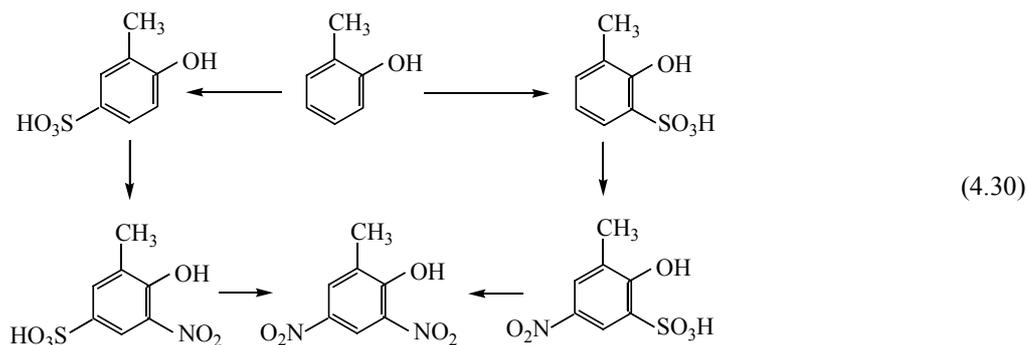
Наличие в молекуле фенола гидроксильной группы сильно активирует ароматическое кольцо вследствие большого +М-эффекта. Поэтому нитрование самого фенола можно осуществить разбавленными кислотами. Для предотвращения процессов окисления и осмоления при использовании концентрированных кислот фенол предварительно сульфатируют, получая 4-гидроксibenзол-1,3-дисульфокислоту. При дальнейшем действии азотной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты образуется 4-гидрокси-5-нитробензол-1,3-дисульфокислота, а затем при действии азотной кислоты в присутствии разбавленной серной кислоты происходит замещение сульфогрупп нитрогруппами. Таким образом может быть получена пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол) (схема 4.29).



В настоящее время этот метод получения пикриновой кислоты теряет свое значение.

Определенный практический интерес представляет нитрование *o*-крезола с целью получения 2-метил-4,6-динитрофенола (динитро-*o*-крезола, ДНОК). Однако нитруют не сам *o*-крезол, а предварительно полученную моносulfо-кислоту. При нитровании первая нитрогруппа вступает в *meta*-положение к сульфогруппе, а затем вторая нитрогруппа вы-

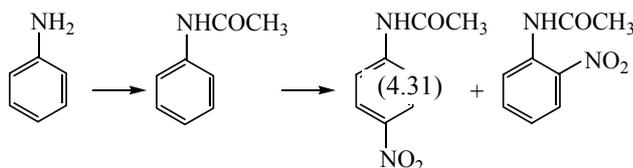
тесняет сульфогруппу. При сульфировании *o*-крезола 96 – 97 %-ной H₂SO₄ при 90 – 100 °С образуется смесь 2- и 4-гидрокси-3-метилбензол-1-сульфо-кислот, при нитровании которой сначала 40 – 41 %-ной HNO₃ при 30 – 40 °С образуются 2- и 4-гидрокси-3-метил-5-нитробензол-1-сульфо-кислоты. При дальнейшем нитровании 60 %-ной HNO₃ при 65 – 70 °С образуется 2-метил-4,6-динитрофенол (4.30). Для его выделения реакционную массу разбавляют водой до определенной концентрации H₂SO₄ (около 15 %), отфильтровывают продукт и промывают. При нагревании его с аммиачной водой при 90 °С получают аммониевую соль динитро-*o*-крезола, применяемую для борьбы с вредителями плодовых деревьев и виноградников.



4.3.5. Нитрование ароматических аминов

Аминогруппа в ароматических аминосоединениях, являясь сильным электронодонорным заместителем, облегчает протекание реакции нитрования. Одновременно идут побочные реакции окисления. Кроме того, в условиях проведения нитрования, т.е. в сильноокислой среде, аминогруппа переходит в аммониевую группу, что приводит к изменению ориентации при замещении. Поэтому перед нитрованием аминосоединения ацилируют и нитруют уже N-ацильные производные аминов. Для предварительного ацилирования обычно используют муравьиную или уксусную кислоты.

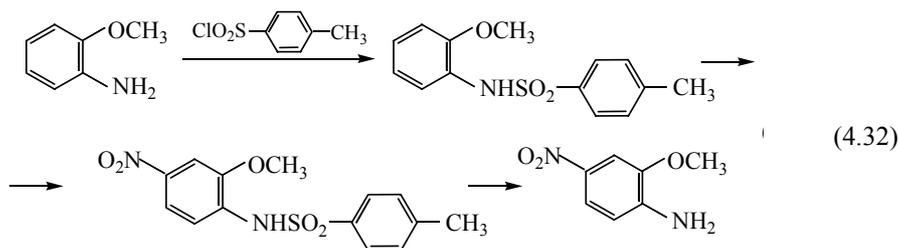
Нитрование N-аминаминов ведут нитрующей смесью в среде серной кислоты при низкой температуре (около 0 °С). Так, в случае N-ацетил-анилина (ацетанилида) его растворяют в концентрированной H₂SO₄ и при охлаждении (до 0 °С и ниже) добавляют HNO₃. При этом в основном образуется *n*-нитроацетанилид с примесью до 10 % *орто*-изомера (схема 4.31).



Разбавлением реакционной массы выделяют нитропродукт; при последующей очистке отделяют примесь *o*-нитроацетанилида. В полученном *n*-нитроацетанилиде ацильную группу можно удалить нагреванием с разбавленной кислотой или щелочью. Ранее этим способом получали *n*-нитроанилин. В настоящее время этот метод утратил свое значение, поскольку *n*-нитроанилин производят более экономичным путем из *n*-нитрохлорбензола.

Аналогично осуществляют нитрование других ароматических аминов. Нитрованием ацетильного производного *n*- или *o*-толуидина и последующим гидролизом ацетильной группы в серной кислоте получают 4-амино-3-нитротолуол и 2-амино-5-нитротолуол, соответственно.

В некоторых случаях используют более сложный ацильный остаток. Так, например, *o*-акизидин (*o*-метоксианилин) нитруют после предварительного ацилирования аминогруппы *n*-толуол-сульфонилхлоридом (тозилхлоридом) (4.32).



4.3.6. Нитрование нафталина и нафталинсульфокислот

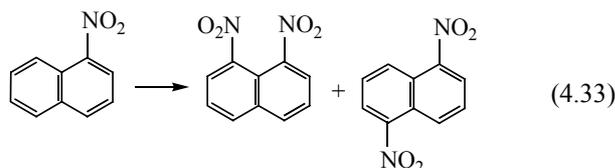
Нитрование нафталина проводят периодическим способом в нитраторе из хромоникелевой стали, снабженном рубашкой и змеевиком для охлаждения. Предварительно в аппарат загружают 61 – 65 %-ную серную кислоту, а затем при работающей мешалке нафталин (50 – 30 % от веса загруженной кислоты) и размешивают содержимое нитратора при 30 – 40 °С до получения однородной суспензии. Далее в нитратор постепенно добавляют нитрующую смесь (30 – 40 % HNO₃, 45 – 55 % H₂SO₄ и 15–16 % H₂O). Избыток азотной кислоты не должен превышать 1 – 3 %. Температура нитрования 52 – 62 °С. При более низкой температуре возможны застывание и комкование 1-нитронафталина.

После отделения расплавленный нитронафталин неоднократно промывают горячей водой и раствором соды, а затем кристаллизуют из лигроина или сольвент-нафты. Выкристаллизовавшийся 1-нитронафталин отжимают от маточника на центрифуге.

Этим методом можно получить продукт с температурой плавления 54,2 – 55 °С. Химически чистый 1-нитронафталин имеет температуру плавления 61 °С. Однако в производстве продукт с температурой плавления > 55 °С получить не удастся. Снижение температуры застывания продукта обусловлено небольшой примесью 2-изомера. 2-нитронафталин при дальнейшем восстановлении дает канцерогенный 2-аминонафталин (β-нафтиламин). До сих пор не удалось разработать метод нитрования нафталина, при котором не образовывалась бы примесь 2-нитронафталина, и промышленный метод очистки 1-нитронафталина от примеси 2-изомера. Практически ограничиваются промывкой 1-нитро-нафталина горячей водой и рас-

твором Na_2CO_3 (или NaOH), как указано выше. Одним из возможных способов снижения содержания 2-нитро-нафталина в готовом продукте может быть медленная кристаллизация технического продукта после выделения и промывки. Незначительное повышение выхода 1-нитронафталина и некоторое улучшение его качества достигается при проведении нитрования при пониженной температуре (но не ниже 52°C) и попеременной загрузке нафталина и нитрующей смеси.

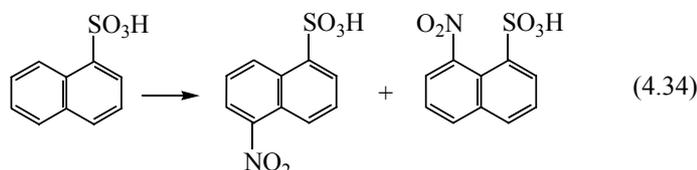
При дальнейшем нитровании 1-нитронафталина образуется смесь 1,8- и 1,5-динитронафталинов (2 : 1) (4.33), которую используют для производства красителя Сернистый коричневый.



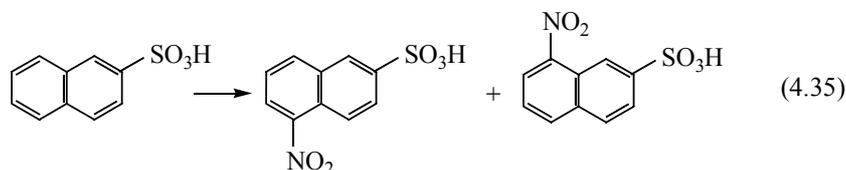
Динитронафталины могут быть разделены, хотя это довольно сложно. Для этой цели проводят перекристаллизацию из растворителей (дихлор-этан, пиридин), так как 1,5-динитронафталин в большинстве растворителей растворим хуже, чем 1,8-изомер. Очищенный 1,5-динитронафталин может быть получен при обработке смеси динитронафталинов раствором сульфита натрия. При этом 1,5-изомер не взаимодействует, а 1,8-изомер образует растворимые сульфокислоты. Очищенный 1,5-динитронафталин может быть использован для получения коричневого сернистого красителя, а также 1,5-нафтилендиамин (и затем 1,5-нафтилендиизоцианата). Однако эти продукты находят лишь ограниченное применение.

Большее практическое значение имеют многочисленные нитронафталинсульфонокислоты, которые обычно получают нитрованием нафталинсульфонокислот, а не сульфированием нитронафталина. При этом используют смесь HNO_3 и отработанной кислоты, оставшуюся в сульфомассе при сульфировании нафталина. При нитровании нафталинсульфонокислот концентрация отработанной кислоты зависит от числа присутствующих сульфогрупп; она равна 70 % при нитровании моносульфонокислот, 78 % при нитровании дисульфокислот и 82 % при нитровании трисульфокислот. Введение нескольких сульфогрупп затрудняет нитрование. Поэтому если при нитровании нафталинмоносульфонокислоты избыток HNO_3 не допускается, то при нитровании нафталиндисульфокислот HNO_3 берется с избытком около 10 %, а при нитровании нафталинтрисульфокислот – с избытком 15 – 20 %. Для удаления избытка HNO_3 и образующихся оксидов азота проводят денитрацию. Для этого реакционную массу разбавляют водой и нагревают до полного удаления оксидов азота. Затем избыток H_2SO_4 обычно нейтрализуют CaCO_3 (с отделением CaSO_4) или водным аммиаком. Раствор нитронафталин-сульфонокислот (иногда с примесью неорганических солей) направляют на дальнейшее восстановление.

При нитровании нафталин-1-сульфонокислоты нитрогруппа вступает в α -положение другого кольца с образованием 5-нитро- и 8-нитронафталин-1-сульфонокислот в соотношении примерно 1 : 2 (4.34). Разделение образующихся изомеров обычно производится после восстановления. При восстановлении этой смеси изомерных нитронафталинсульфонокислот получают 8-аминонафталин-1-сульфонокислоту (аминоперикислоту) и 5-аминонафталин-1-сульфонокислоту, для разделения которых используют различную растворимость их натриевых солей. Наибольшее значение в синтезе красителей имеет 8-аминонафталин-1-сульфонокислота.



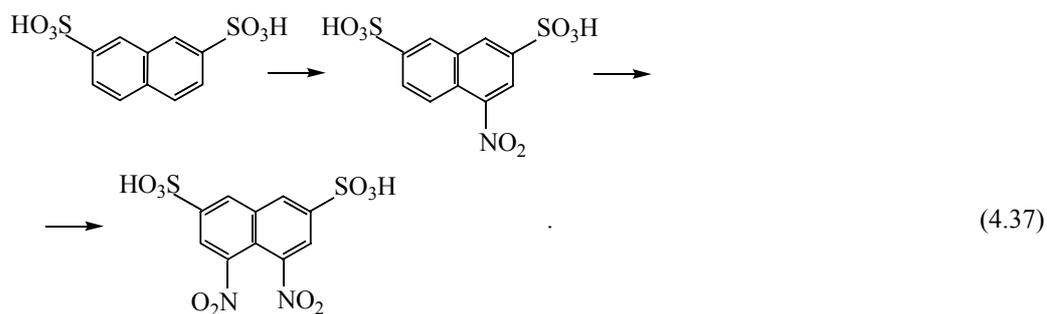
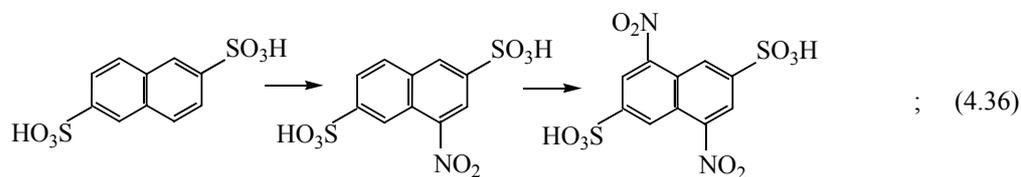
Нитрование нафталин-2-сульфонокислоты приводит к образованию примерно в равных количествах 5-нитро- и 8-нитронафталин-2-сульфонокислот (4.35). Полученные нитронафталинсульфонокислоты в виде магниевых солей передают на восстановление. Образующиеся 5-амино- и 8-аминонафталин-2-сульфонокислоты (кислоты Клеве) без разделения могут быть использованы для синтеза азокрасителей. Эти изомеры могут быть разделены за счет различной растворимости их солей.



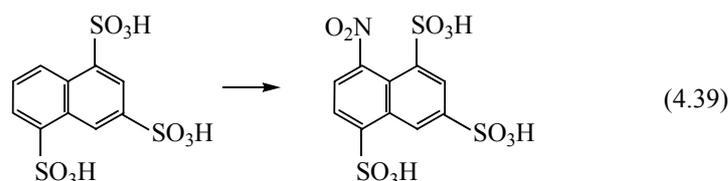
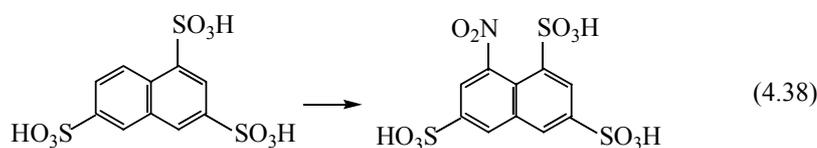
Основным продуктом нитрования нафталин-1,5-дисульфокислоты является 4-нитронафталин-1,5-дисульфокислота. Побочно образуется 3-нитронафталин-1,5-дисульфокислота (так называемая нитро-Ц-кислота), выход которой увеличивается с ростом концентрации H_2SO_4 , используемой при нитровании. При нитровании в олеуме образуется только этот изомер. 4-Нитро- и 3-нитронафталин-1,5-дисульфокислоты можно разделить в виде их магниевых солей.

Нитро-Ц-кислота образует труднорастворимую магниевую соль. Разделение указанных изомеров может быть проведено и после восстановления, на стадии аминонафталиндисульфокислот.

Нитрование нафталин-2,6- и -2,7-дисульфокислот происходит достаточно однозначно с образованием сначала моонитро-, а затем и динитрозамещенных (4.36, 4.37).

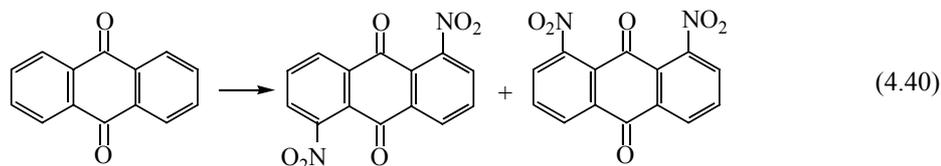


Большой интерес представляет нитрование нафталин-1,3,6- и -1,3,7-трисульфокислот (4.38, 4.39), используемое в процессе получения 4-амино-5-гидроксиафталин-2,7-дисульфокислоты (Аш-кислоты) и 4-амино-5-гидроксиафталин-1,7-дисульфокислоты (К-кислоты). Нитрование нафталинтрисульфокислот ведется при 35 – 40 °С прибавлением к раствору нафталинтрисульфокислоты в H₂SO₄ азотной кислоты, взятой с избытком до 20 %.



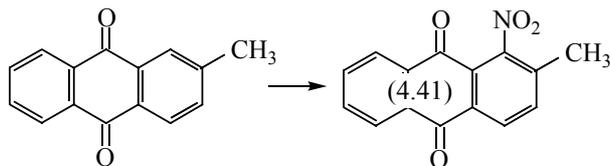
4.3.7. Нитрование антрахинона и его замещенных

Оба бензольных кольца антрахинона обладают практически одинаковой реакционной способностью, что затрудняет получение мононит-розамещенного. Обработка антрахинона, растворенного в H₂SO₄, нитрующей смесью, содержание HNO₃ в которой составляет 2 моль на 1 моль антрахинона, приводит к смеси 1,5- и 1,8-динитроантрахинонов (4.40).

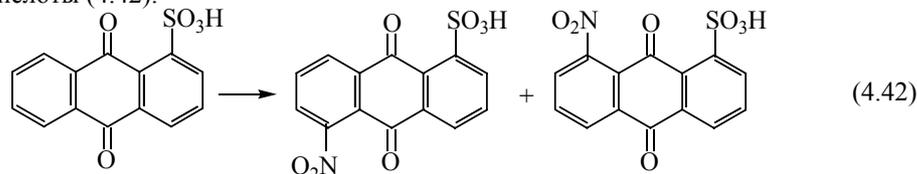


Большой интерес представляет получение 1-нитроантрахинона, который затем превращают в чрезвычайно важный для синтеза красителей 1-аминоантрахинон. В настоящее время 1-аминоантрахинон получают из антрахинон-1-сульфокислоты, при синтезе которой необходимо использование ртути, что крайне нежелательно. Поэтому усиленно ведутся поиски удобного метода получения 1-нитроантрахинона нитрованием антрахинона. Известно, что при длительном нагревании (около 100 ч) антрахинона с концентрированной (90 – 100 %-ной) HNO₃ при 20 – 25 °С образуется 1-нитроантрахинон с незначительной примесью динитроантрахинонов. При нитровании антрахинона дымящей HNO₃, взятой в большом избытке, удается получить 1-нитроантрахинон с выходом до 90 %.

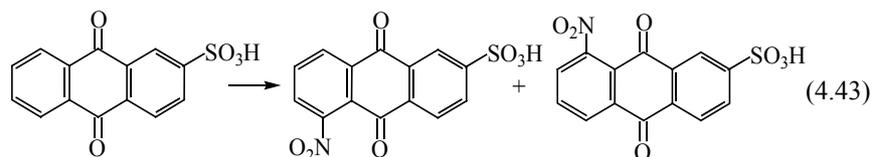
Нитрованием 2-метилантрахинона в олеуме с хорошим выходом (электронодонорное влияние метальной группы) получают 2-метил-1-нитроантрахинон (4.41), используемый в синтезе красителей.



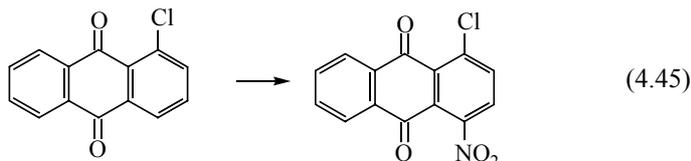
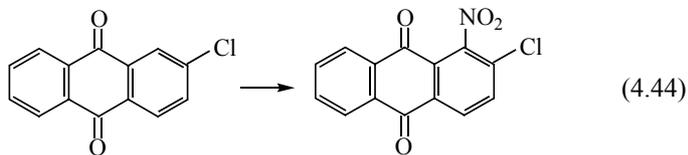
Нитрование антрахинонсульфокислот может быть осуществлено в среде H₂SO₄ при 80 – 90 °С. При этом нитрогруппа становится в α-положение незамещенного бензольного кольца. Так, из антрахинон-1-сульфокислоты получают 5-нитро- и 8-нитроантрахинон-1-сульфокислоты (4.42).



а из антрахинон-2-сульфокислоты – соответственно 5-нитро- и 8-нитро-антрахинон-2-сульфокислоты (4.43).



При нитровании 1- и 2-хлорантрахинонов, несмотря на то, что атом хлора обладает значительным –I-эффектом и замедляет электрофильное замещение в ряду бензола, нитрогруппа вступает в α -положение того же кольца, где имеется атом хлора, т.е. образуются 1-нитро-4-хлор- и 1-нитро-2-хлорантрахиноны (4.44, 4.45).



Нитрованием 1,5-дигидроксиантрахинон-2,6-дисульфокислоты, образующейся при сульфировании 1,5-дигидроксиантрахинона получают 1,5-дигидрокси-4,8-динитроантрахинон-2,6-дисульфокислоту, используемую в синтезе антрахиновых красителей.

4.4. КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА И ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ

Конец реакции нитрования определяют химическим анализом содержания нитропродуктов в реакционной массе. В некоторых случаях (например, при нитровании бензола, нафталина) косвенным указанием на окончание реакции может служить исчезновение специфического запаха исходного продукта. Кроме того, для определения конца реакции измеряют плотность нитросоединения (при нитровании бензола, толуола, хлорбензола), температуру застывания (производство динитробензола, динитрохлорбензола, 1-нитронафталина), содержание HNO_3 в отработанной кислоте.

Для количественного определения содержания нитросоединений в продукте обычно восстанавливают нитрогруппу в уксуснокислом растворе цинком или в солянокислом растворе хлоридом олова (II) с последующим количественным определением аминогруппы диазотированием.

Хорошим методом количественного определения нитрогруппы является титрование хлоридом титана. Реакция протекает по уравнению:



Титр хлорида титана предварительно устанавливают по раствору соли железа (III), обычно железоаммонийных квасцов, индикатором служит роданид калия.

Чистоту полученных нитросоединений контролируют также по точке плавления (застывания).

Сумму азотной и азотистой кислот определяют нитрометром Лунге, а азотистую кислоту отдельно – титрованием перманганатом калия. В отработанной кислоте титрованием раствором щелочи определяют общее содержание кислот.

5. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

При галогенировании происходит замещение атома водорода при одном или нескольких атомах углерода атомом галогена (хлора, брома, йода, фтора).

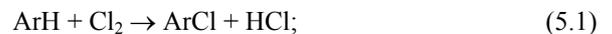
Галогенирование, в основном хлорирование, широко применяется в промышленности. Бромирование имеет меньшее значение, это в первую очередь связано со значительно более высокой стоимостью брома и его дефицитом. Реакция йодирования в производстве красителей практически не используется.

Определенное значение приобрели фторароматические соединения, но их применяют в основном не для производства органических красителей. Прямое фторирование ароматических соединений из-за слишком большой активности фтора (тепловой эффект реакции 428 кДж/моль) трудно осуществимо, поэтому фторзамещенные обычно получают нуклеофильным замещением атома хлора или замещением diaзониевой группы.

5.1. Хлорирование

Наиболее распространенным агентом хлорирования является газообразный хлор. Иногда применяют соединения (или смеси соединений), выделяющие хлор во время реакции, например гипохлорит натрия NaClO , хлороводородную кислоту в присутствии окислителя (кислород воздуха, хлорат натрия и т.д.), диоксид-дихлорид серы (сульфурилхлорид) SO_2Cl_2 .

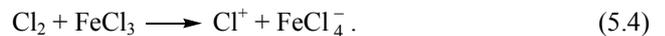
Элементарный хлор на холоде в темноте в отсутствие катализатора не реагирует с бензолом, его гомологами и другими ароматическими соединениями. Под действием света в отсутствие катализатора бензол взаимодействует с хлором; при этом происходит присоединение хлора, а не замещение атома водорода (хлороводород не выделяется). В присутствии катализатора идет замещение атома водорода в ароматическом кольце с выделением хлороводорода (5.1). При действии хлора на гомологи бензола, например толуол, возможно замещение атома водорода как в ароматическом кольце, так и в боковой цепи (схема 5.2).



Как было установлено Ф.Ф. Бейльштейном, эти два направления вступления атома хлора в молекулы гомологов бензола требуют существенно различных условий. Замещение атома водорода в ароматическом ядре идет в присутствии катализатора, в отсутствие катализатора при соответствующих условиях (более высокая температура, освещение светом, наличие инициаторов) замещение протекает в боковую цепь.

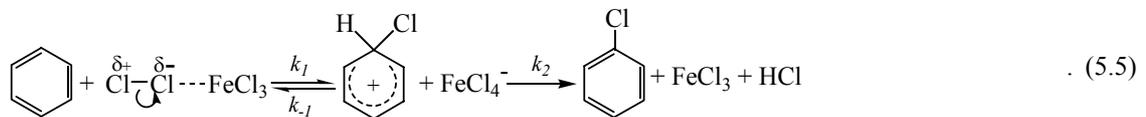
Катализаторами хлорирования могут служить FeCl_3 , I_2 , AlCl_3 , Al_2O_3 , SbCl_5 , TiCl_4 , TiCl_3 , H_2SO_4 и др. Наиболее широкое практическое применение нашел хлорид железа (III). Обычно в реактор вводят металлическое железо в виде стружки или обрезков черной жести, в ходе реакции при взаимодействии с Cl_2 оно переходит в FeCl_3 , растворимый в хлорируемом соединении (например, в бензоле).

Работами Н.Н. Ворожцова ст. и И.С. Травкина в 30-е гг. XX в. было показано, что хлорирование бензола с использованием FeCl_3 является гомогенно-каталитическим процессом. Действие катализатора сводится к поляризации молекулы хлора (5.3). В предельном случае может образоваться хлор-катион Cl^+ (5.4). Однако прямых доказательств его образования нет.



Поляризацию молекулы хлора могут вызвать и растворители с большой диэлектрической проницаемостью (например, нитробензол, нитрометан, ацетонитрил, уксусная кислота и др.). При использовании в качестве катализатора йода первоначально образуется хлорид йода, который далее взаимодействует с молекулой хлора, поляризуя ее.

Поляризованная молекула хлора атакует молекулу ароматического углеводорода по общей схеме электрофильного ароматического замещения с промежуточным образованием σ -комплекса (5.5). Более быстрой стадией является отрыв протона из промежуточно образующегося σ -комплекса ($k_2 > k_1$). О таком соотношении скоростей свидетельствует отсутствие кинетического изотопного эффекта.



Указанный механизм реакции хлорирования подтвержден изучением кинетики хлорирования в ароматическое ядро, которое показало, что реакция подчиняется кинетическому уравнению (5.6):

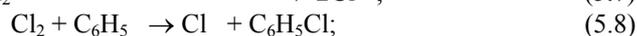
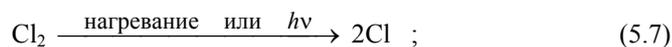
$$-\frac{d[\text{ArH}]}{dt} = k[\text{ArH}][\text{Cl}_2][\text{Катализатор}]. \quad (5.6)$$

В качестве агентов хлорирования могут быть использованы менее активные реагенты – гипогалогениты, N-хлорамины RNHCl , N-хлорсульфо-намиды RSO_2NHCl . Хлорирование с помощью этих реагентов протекает по механизму ароматического электрофильного замещения. Мягким хлорирующим агентом является сульфурилхлорид SO_2Cl_2 .

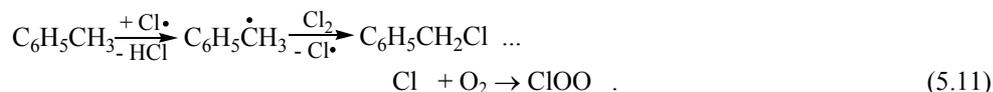
Как уже отмечалось, хлорирование гомологов бензола в боковую цепь протекает при полном отсутствии в реакционной массе катализатора, при более высокой, чем при хлорировании в ядро, температуре реакции. Скорость этой реакции увеличивается при освещении реакционной массы и добавлении в нее небольших количеств (~ 0,1 %) инициаторов – веществ, распадающихся с образованием свободных радикалов. К ним относятся органические пероксиды [например, бензоилпероксид $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$], а также азосоединения (например, динитрил азодиизомаляной кислоты – азобисдиизобутиронитрил).

Закономерности, наблюдаемые при хлорировании гомологов бензола в боковую цепь, свидетельствуют о том, что эта реакция является радикальным цепным процессом, а реагирующей частицей служит галоген-радикал. Галоген-радикал может образоваться (5.7 – 5.9) при повышенной температуре за счет термической диссоциации молекулы хлора; при освеще-

нии, когда молекула хлора диссоциирует в результате поглощения кванта энергии; при взаимодействии с радикалами, образующимися из инициаторов; в результате столкновения с какой-нибудь молекулой (M^*), богатой энергией.



Образовавшийся тем или иным способом радикал хлора взаимодействует с гомологом бензола, вызывая цепную радикальную реакцию (5.10). Наличие в реакционной массе кислорода, который может быть примесью к газообразному хлору, замедляет реакцию за счет обрыва цепи (5.11).



Следует иметь в виду, что хлор-радикал может присоединяться и к ароматическому ядру. Например, бензол в отсутствии катализатора при освещении или в присутствии инициатора реагирует с хлором с образованием гексахлорциклогексана. Наиболее трудно протекает первая стадия, связанная с разрушением устойчивой ароматической системы. Продолжение цепи происходит за счет радикального присоединения по π -связям ароматического кольца. Получаемый 1,2,3,4,5,6-гекса-хлорциклогексан (гексахлоран) является одним из широко распространенных инсектицидов.

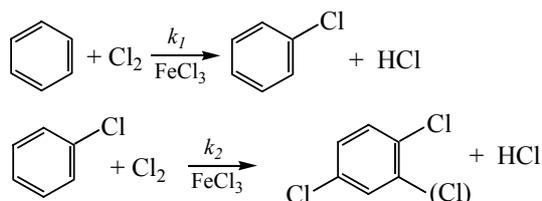
Аналогично толуол при низкой температуре может присоединять хлор к ядру с образованием различных метилхлорциклогексанов. Для получения с хорошим выходом продуктов замещения в боковой цепи толуол хлорируют при повышенной температуре (90 – 150 °С). В этих условиях скорость замещения в боковую цепь значительно выше, чем скорость присоединения к ядру.

Необходимо учитывать, что в присутствии катализатора скорость хлорирования в ядро значительно выше скорости хлорирования в боковую цепь (поляризованная молекула хлора имеет более электрофильный центр, чем атомарный хлор Cl). Поэтому при хлорировании гомологов бензола в боковую цепь необходимо полное отсутствие даже следов катализатора.

5.1.1. Хлорирование бензола

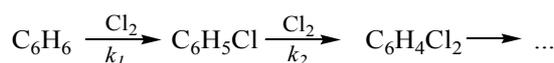
Хлорирование бензола – это промышленный процесс, имеющий большое значение. Наиболее важным и ценным продуктом хлорирования бензола является хлорбензол; ди-, три-, тетра- и гексахлорбензолы находят ограниченное применение.

Кинетика хлорирования. При хлорировании бензола образуется хлорбензол, который также способен хлорироваться с образованием дихлорбензола (5.12, 5.13).



Исходя из общих закономерностей ароматического электрофильного замещения, атом хлора дезактивирует ароматическое кольцо и замещение атома водорода атомом хлора в молекуле хлорбензола должно протекать с меньшей скоростью, т.е. $k_2 < k_1$.

В отличие от реакций сульфирования и нитрования, при которых скорость введения второй сульфогруппы или нитрогруппы на 3 – 7 порядков ниже скорости введения первой группы, в случае хлорирования бензола $k_2 : k_1 = 0,10 \dots 0,12$ (при 15 – 30 °С). Это означает, что образование дихлорбензола происходит в 8 – 10 раз медленнее, чем образование хлорбензола. Таким образом, протекает типичная последовательно-параллельная реакция (5.14):



Кинетические кривые этой реакции можно представить в координатах концентрация – время (рис. 5.1).

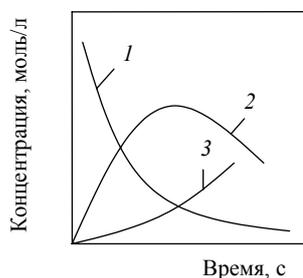


Рис. 5.1. Кинетические кривые реакции хлорирования бензола:

1 – бензол; 2 – хлорбензол; 3 – дихлорбензолы

Для хлорбензола, образующегося при хлорировании бензола и далее превращающегося в дихлорбензол, с учетом необратимости процесса имеем кинетическое уравнение (5.15):

$$\frac{dM_{x6}}{Vdt} = v_{x6} - v_{dx6} = k_1[\text{C}_6\text{H}_6][\text{Cl}_2] - k_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}][\text{Cl}_2], \quad (5.15)$$

где M_{x6} – содержание хлорбензола в смеси, моль; V – реакционный объем, л; v_{x6} и v_{dx6} – скорости образования хлорбензола и дихлорбензола, соответственно.

Как следует из уравнения (5.15), соотношение скоростей образования хлорбензола и дихлорбензола будет меняться. При уменьшении концентрации бензола $[\text{C}_6\text{H}_6]$ скорость хлорирования бензола уменьшается. Скорость второй реакции – хлорирования хлорбензола – увеличивается по мере увеличения концентрации хлорбензола $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}]$. При содержании в реакционной массе около 74 % хлорбензола скорости хлорирования бензола и хлорбензола становятся равными (уравнение

5.16), что соответствует максимуму на кинетической кривой для хлорбензола. После этого концентрация хлорбензола начинает снижаться. При дальнейшем хлорировании количества бензола и хлорбензола будут уменьшаться вследствие преимущественного образования дихлорбензола.

$$k_1[C_6H_6][Cl_2] = k_2[C_6H_5Cl][Cl_2]. \quad (5.16)$$

Так, при изучении кинетики хлорирования бензола было установлено, что при содержании в смеси 1 % хлорбензола количество бензола, превращающегося в хлорбензол при 25 °С, в 842 раза больше количества хлорбензола, превращающегося в дихлорбензол. При равных концентрациях бензола и хлорбензола это соотношение будет равно 8,5. Соотношение констант скоростей хлорирования $k_2/k_1 = K$ зависит от температуры; оно составляет 0,107 при 18 °С; 0,118 при 25 °С и 0,123 при 35 °С.

На основании полученных кинетических данных по хлорированию бензола были выведены уравнения для определения состава продуктов реакционной массы и селективности образования хлорбензола $\Phi_{x\delta}$ (уравнения 5.17 – 5.20). Для расчета максимально возможного содержания хлорбензола в смеси используют уравнение (5.21).

Таким образом было определено, что максимально возможное содержание хлорбензола при 25 °С составит 0,75 моль (74,6 %). При этом в реакционной массе останется 0,09 моль (5,8 %) исходного бензола и образуется 0,16 моль (19,6 %) дихлорбензола.

Можно было ожидать, что увеличение различия в константах k_1 и k_2 , т.е. уменьшение соотношения $k_2 : k_1$ будет наблюдаться при использовании для хлорирования менее активного катализатора, например алюмосиликатного катализатора. Уменьшение этого соотношения приводит к уменьшению количества образующегося дихлорбензола и, соответственно, к увеличению количества хлорбензола. Природа катализатора влияет также на соотношение *o*- и *n*-дихлорбензолов.

$$M_{\delta} / M_{\delta(0)} = 1 - X_{\delta}; \quad (5.17)$$

$$M_{x\delta} / M_{\delta(0)} = \left[(1 - X_{\delta}) - (1 - X_{\delta})^K \right] / (K - 1); \quad (5.18)$$

$$M_{dx\delta} = 1 - M_{\delta} - M_{x\delta}; \quad (5.19)$$

$$\Phi_{x\delta} = \left[(1 - X_{\delta}) - (1 - X_{\delta})^K \right] / (K - 2) X_{\delta}; \quad (5.20)$$

$$M_{\text{макс}} = M_{\delta(0)} K^{K/(1-K)}, \quad (5.21)$$

где M_{δ} и $M_{dx\delta}$ – содержание бензола и дихлорбензола в смеси, соответственно, моль; X_{δ} – степень конверсии бензола, равная $1 - K^{1/(1-K)}$.

Технология процесса. Основным фактором, влияющим на соотношение образующихся хлорбензола и дихлорбензолов («полихлоридов»), является степень конверсии («глубина хлорирования»). Хлорирование бензола обычно ведут при малой степени конверсии, т.е. в таких условиях, когда значительное количество бензола (20 – 80 %) остается непрореагировавшим.

При получении хлорбензола по периодическому способу пропускали (барботировали) газообразный хлор через слой бензола в хлораторе, который был заполнен обрезками жести, катализатором служил образующийся $FeCl_3$. Контроль за ходом хлорирования осуществляли по плотности реакционной массы, которая определяется ее составом (табл. 5.1). Периодический способ хлорирования бензола обладает существенным недостатком: применяемая аппаратура имеет низкую производительность. Кроме того, в периодически действующих хлораторах трудно поддерживать заданную температуру во всей реакционной массе, так как процесс хлорирования экзотермичен, протекает с выделением большого количества тепла (117 – 135 кДж/моль при введении одного атома хлора), которое отводят наружным охлаждением аппарата.

5.1. Зависимость плотности реакционной массы при хлорировании бензола при 20 – 30 °С от ее состава

Плотность, кг/м ³	Состав реакционной массы, %		
	бензол	хлорбензол	дихлорбензол
1037	31	63	6
1075	23	59	18
1116	8	56	36
1240	1	30	69

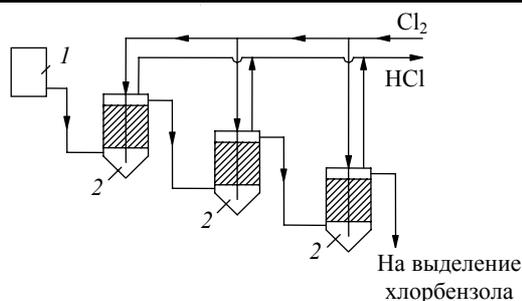


Рис. 5.2. Схема «многократного» хлорирования бензола:
1 – напорный бак для бензола; 2 – хлораторы

Стремление осуществить более производительный процесс получения хлорбензола привело к тому, что еще в 30-е гг. был разработан непрерывный, так называемый метод «многократного хлорирования» бензола (Н.Н. Ворожцов), который был более производительным, позволял получать меньше полихлорбензолов. Этот метод был внедрен в промышленность (рис. 5.2). Но и в этом процессе производительность аппаратов лимитировалась необходимостью отвода тепла.

Задача увеличения производительности аппарата была успешно решена Б.Е. Беркманом, который предложил вести хлорирование при температуре кипения реакционной массы, а выделяющееся тепло отводить за счет испарения избытка бензола. При этом производительность реактора возросла в 8 – 10 раз по сравнению с лучшими реакторами старого образца и в 100 раз по сравнению с хлораторами периодического действия.

В настоящее время в промышленности хлорбензол получают непрерывным методом в присутствии катализатора при температуре кипения реакционной массы (рис. 5.3). Процесс хлорирования начинают с подготовки сырья. Большое значение имеет чистота применяемого бензола. Наиболее вредное влияние оказывают примеси таких соединений, как тиофен и сероуглерод.

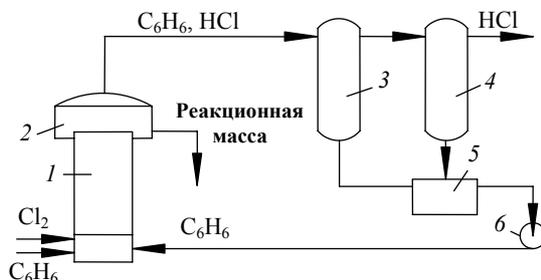


Рис. 5.3. Схема непрерывного хлорирования бензола:

1 – хлоратор; 2 – сепарационный объем; 3, 4 – холодильники; 5 – сборник бензола; 6 – насос

Тиофен реагирует с хлоридом железа (III) и бензолом, образуя «черные осадки», нерастворимые в бензоле. Кроме того, тиофен в этих условиях хлорируется; плотность образующихся хлортиофенов близка к плотности полихлорбензолов, что затрудняет контроль хода хлорирования. При дистилляции хлорбензола-сырца хлортиофены выделяют хлороводород («кислая струя»), вызывающий коррозию аппаратуры. Наличие в бензоле влаги приводит к растворению FeCl_3 и выводу его из сферы реакции. Кроме того выделяющийся при хлорировании хлороводород растворяется в воде, что также приводит к коррозии аппаратуры. Осушку бензола осуществляют обычно путем азеотропной отгонки бензола с водой.

Хлорирование производится в хлораторе 1 (см. рис. 5.3), представляющем собой трубу, заполненную перемешанными стальными и керамическими кольцами; в верхней части хлоратора имеется сепарационный объем 2, не заполненный насадкой. Бензол и хлор прямоютоком подают снизу в реактор, где протекают следующие процессы: образование хлорида железа (III), образование хлорбензола, дихлор- и полихлорбензолов, нагревание реакционной массы до температуры кипения и испарение бензола (и частично хлорбензола) за счет выделяющегося тепла реакции. Для нормального режима работы в хлораторе должен поддерживаться такой гидродинамический режим, при котором продукты реакции не могли бы возвращаться в зону реакции. В зависимости от требуемого состава реакционной массы в производственных реакторах поддерживают температуру 75 – 95 °С. Общее давление паров бензола, хлорбензола и хлороводорода над кипящей реакционной массой равно сумме их парциальных давлений. Так, реакционная масса, содержащая 65 % бензола, 33,6 % хлорбензола, 1,3 % полихлорбензолов и 0,1 % хлороводорода, кипит при 76 – 78 °С. При установившемся режиме хлорирования из реактора непрерывно вытекает реакционная масса, содержащая бензол, хлорбензол, полихлорбензолы, хлорид железа (III), растворенный хлороводород. Для уменьшения количества образующихся полихлорбензолов (по отношению к хлорбензолу) хлорирование ведут при 76 – 83 °С, количество непрореагировавшего бензола в реакционной массе должно составлять 50 – 68 %.

Весь испарившийся и уходящий из хлоратора бензол необходимо улавливать и вновь возвращать в процесс. Для этого смесь паров и газов из хлоратора поступает в двухступенчатый холодильный аппарат. В холодильнике первой ступени при охлаждении до 30 °С конденсируется около 90 % бензола, а в холодильнике второй ступени 4 при охлаждении до –2 °С конденсируется еще около 9 % бензола. Сконденсировавшийся бензол собирается в сборнике 5, откуда подается на хлорирование. Реакционная масса, полученная при оптимальном режиме при 75 – 80 °С, содержит 65 – 68 % хлорбензола, 1 – 1,5 % полихлорбензолов (в том числе 0,45 – 0,68 % *n*-дихлорбензола), 0,010 – 0,015 % FeCl_3 , 0,01 % хлороводорода.

Далее реакционную массу разделяют на бензол, хлорбензол и полихлорбензолы путем непрерывной двухступенчатой дистилляции. Сначала отделяют бензол от смеси хлорбензола и полихлорбензолов, а затем хлорбензол от смеси полихлорбензолов; FeCl_3 при этом остается в смеси полихлорбензолов. Для выделения чистого *n*-дихлорбензола смесь полихлорбензолов перегоняют с водяным паром и из погона вымораживают *n*-дихлорбензол. В фильтрате остается в основном *o*-дихлорбензол, который можно очистить ректификацией в вакууме.

В ряде случаев для удаления хлороводорода и FeCl_3 реакционную массу нейтрализовали раствором щелочи, иногда с предварительной промывкой водой. Однако введение этих операций увеличивает потери бензола и расход электроэнергии, требует затраты гидроксида натрия и труда. Все это может быть оправдано, если эти затраты будут меньше затрат, связанных с коррозией оборудования при дистилляции кислой реакционной массы. Однако было показано, что расходы на текущий ремонт и содержание оборудования в цехе, где не проводилась нейтрализация, на 25 – 30 % ниже, чем в цехе, где была введена нейтрализация реакционной массы.

Для получения хлорбензола в промышленности используют также метод так называемого окислительного хлорирования бензола, которое проводят в паровой фазе над катализатором с применением в качестве хлорирующего агента хлороводорода и кислорода воздуха. При этом идут две последовательные реакции – окисление хлороводорода (5.22) и хлорирование (5.12).



Метод окислительного хлорирования начал применяться как одна из стадий производства фенола омылением хлорбензола парами воды. Образующуюся при омылении хлорбензола хлороводородную кислоту (14 – 18 %-ную) (а также хлороводород, получающийся при обычном хлорировании бензола) использовали в качестве реагента окислительного хлорирования.

Процесс окислительного хлорирования бензола состоит из четырех стадий:

- 1) приготовление исходной смеси паров бензола, хлороводорода и воздуха;
- 2) пропускание полученной смеси паров над катализатором;
- 3) охлаждение, конденсация и выделение продуктов реакции;
- 4) извлечение бензола из отходящих газов.

Окислительное хлорирование бензола осуществляют по схеме, приведенной на рис. 5.4. Очищенный и нагретый до 80 – 100 °С воздух, смесь бензол – вода – воздух и смесь паров бензола и хлороводорода подают в подогреватель 1, где подогреваются до 220 °С, и затем поступают в контактный аппарат 2; трубки этого аппарата заполнены катализатором, в состав которого входят соли меди, алюминия, железа; температура в контактном аппарате 220 – 270 °С.

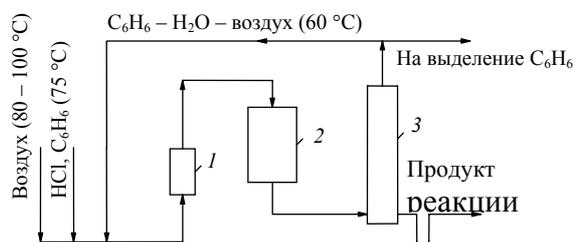


Рис. 5.4. Схема окислительного хлорирования бензола:
1 – подогреватель; 2 – контактный аппарат; 3 – конденсатор

Контактные газы поступают в конденсатор 3. Смесь несконденсировавшихся паров бензола и воды с воздухом частично возвращается снова в процесс, а частично выводится на установку для выделения бензола. Из нижней части конденсатора вытекает конденсат, содержащий хлорбензол, бензол, полихлорбензолы и хлороводородную кислоту. После отделения водного слоя от органического получается смесь, содержащая 20 – 40 % бензола, которая после нейтрализации и сушки поступает на дистилляцию для получения товарного хлорбензола. Оптимальная степень конверсии бензола за один проход составляет ~10 %. Увеличение степени конверсии приводит к увеличению количества полихлорбензолов.

В отличие от процесса прямого хлорирования бензола при окислительном хлорировании в газовой фазе и в жидком конденсате присутствует хлороводородная кислота. Вследствие этого в качестве материалов для аппаратуры широко применяют импрегнированный графит и фарфор, в испарителях хлороводородной кислоты теплообменные элементы изготавливают из тантала.

Процесс окислительного хлорирования может быть введен в схему производства хлорбензола прямым хлорированием бензола хлором, при этом используется выделяющийся при прямом хлорировании хлороводород. Основным преимуществом такой схемы является возможность увеличения мощности цеха без расширения производства хлора, так как при производстве хлорбензола прямым хлорированием бензола образуется довольно большое количество хлороводорода (330 кг на 1 т хлорбензола, что может дать дополнительно около 900 кг хлорбензола). Важнейшим недостатком является повышенный расход бензола, а также тепла и электроэнергии. Экономический анализ факторов, влияющих на себестоимость хлорбензола, не дал однозначного ответа на целесообразность применения стадии окислительного хлорирования в производстве хлорбензола прямым хлорированием бензола. Поэтому для каждого конкретного производства детальным технико-экономическим расчетом должна быть доказана целесообразность переработки отходящих газов, содержащих хлороводород.

5.1.2. Хлорирование толуола

Хлорирование толуола можно вести как в присутствии, так и в отсутствии катализатора. В присутствии катализатора образуются *о*- и *п*-хлортолуолы, соотношение которых зависит от природы катализатора. В присутствии хлорида железа (III) обычно образуется около 58 % *орто*-изомера и около 42 % *пара*-изомера; при использовании хлорида сурьмы (III) содержание *п*-хлортолуола повышается до 52 % (увеличивается и общий выход продуктов хлорирования), а при применении хлорида титана (IV) увеличивается содержание *орто*-изомера (до ~76 %). Смесь *о*- и *п*-хлортолуолов разделяют дробной ректификацией на колоннах с высокой разделяющей способностью и последующей кристаллизацией *п*-хлортолуола. Если смесь *о*- и *п*-хлортолуолов, не разделяя, хлорировать дальше в присутствии хлорида железа (III), то получается смесь 2,4-дихлортолуола (основной продукт) и 3,4-дихлортолуола (до 25 %). 2,4-Дихлортолуол выделяют перегонкой в вакууме.

В отсутствие катализатора (даже следов) хлорирование толуола идет в боковую цепь, при этом могут быть получены бензилхлорид, бензилиденхлорид (бензальхлорид) и трихлорметилбензол (бензотрихлорид). В производственной практике хлорирование в боковую цепь ведут в освинцованных, эмалированных или стеклянных аппаратах. Свинец, применяемый для защиты аппаратуры, должен быть свободен от таких примесей, как сурьма, железо, олово, мышьяк, медь, которые способны быть катализаторами хлорирования в ядро. Необходима тщательная очистка (осушка, перегонка) исходных веществ. Хлорирование в боковую цепь ведут обычно при повышенной температуре с добавлением инициаторов, например азобисдиизобутиронитрила (динитрила азодиизомаляной кислоты), и при освещении, для чего реактор снабжают ртутными лампами. Иногда в реакционную массу (обычно при получении бензотрихлорида) добавляют небольшие количества PCl_3 (для связывания следов воды).

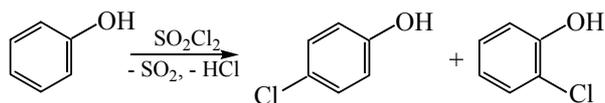
Практический интерес представляет фотохимическое хлорирование толуола с целью получения бензилхлорида. Хлорирование осуществляют по непрерывной схеме в колонне, заполненной кольцами Рашига. В нижнюю часть колонны подают толуол и хлор, из верхней части отбирают при 130 – 145 °С реакционную массу, содержащую около 50 % бензилхлорида. Реакционную массу без промывки и нейтрализаций направляют на ректификацию. Меняя условия хлорирования, можно получить бензилиденхлорид, а затем и бензотрихлорид.

Аналогично осуществляют хлорирование *п*- и *м*-ксилолов образованием соответственно *п*-ксилилендихлорида, гексахлор-*п*-ксилола и гексахлор-*м*-ксилола.

5.1.3. Хлорирование замещенных бензола

Фенол под влиянием электронодонорной гидроксигруппы легко хлорируется. Монохлорфенол и его гомологи получают действием мягкого сульфурющего агента – сульфурилхлорида SO_2Cl_2 . При медленном прибавлении к фенолу при 40 °С

сульфурилхлорида с последующим нагреванием при 85 °С получают смесь *o*- и *p*-хлорфенолов (с преобладанием *para*-изомера) (5.23), которую разделяют перегонкой в вакууме. Изомерные крезолы и другие гидроксисоединения также гладко хлорируются сульфурхлоридом.

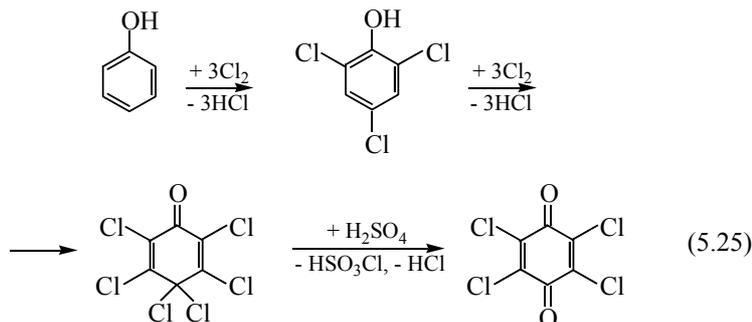


Монохлорзамещенные гидроксисоединения бензольного, нафталинового и антрахинонового рядов могут получены действием на эти соединения гипохлорита в водно-щелочном растворе (уравнение 5.24):



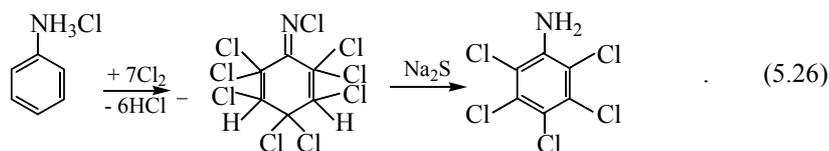
При хлорировании фенола хлором при 45 – 50 °С образуется 2,4-дихлорфенол, который используют для синтеза 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

При более длительной обработке фенола хлором при 50 – 65 °С первоначально легко образуется 2,4,6-трихлорфенол который при дальнейшем хлорировании в растворе моногидрата и хлорсульфоновой кислоты превращается в 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинон («хлоранил») (5.25). Хлоранил является ценным промежуточным продуктом для синтеза красителей.

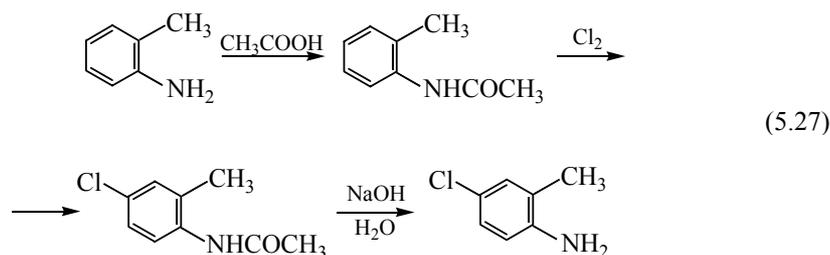


Анилин взаимодействует с хлором так же легко, как фенол. Действие хлора на анилин в неводном растворителе приводит к 2,4,6-трихлоранилину. При проведении реакции в водном растворе кроме 2,4,6-трихлоранилина образуются окрашенные продукты окисления.

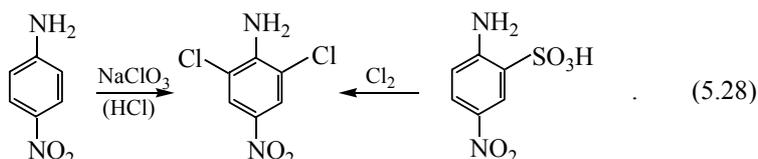
Хлорирование гидрохлоридов первичных ароматических аминов в растворе или суспензии индифферентного растворителя при полном отсутствии влаги приводит к образованию полихлорированных азотсодержащих соединений, восстановление которых, например сульфидом натрия в спирте, дает полихлорзамещенные ароматические амины (5.26):



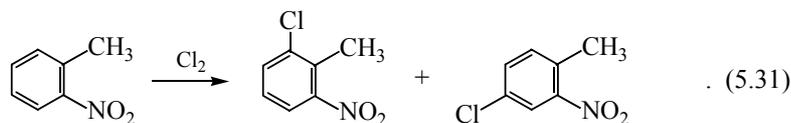
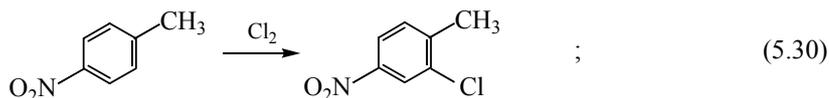
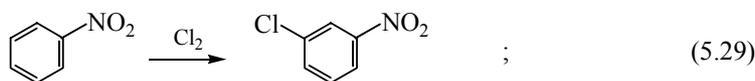
Для получения монохлорариламинов ариламины первоначально переводят в *N*-ацильные производные (обычно в *N*-ацетильные или *N*-формильные), которые затем хлорируют хлором в среде органического растворителя (хлорбензол, нитробензол, диметилформамид). Так, из *o*-толуидина получают 2-амино-5-хлортолуол (5.27). По-видимому, первоначально образуются *N*-ацил-*N*-галогенамины, которые затем в результате перегруппировки превращаются в *C*-галогензамещенные.



Нитрозамещенные ароматические амины гладко хлорируются в кислой среде без предварительного ацилирования. Так, при добавлении к суспензии *p*-нитроанилина в хлороводородной кислоте раствора хлората натрия образуется 4-нитро-2,6-дихлоранилин (5.28). Это соединение можно получать действием хлора на 2-амино-5-нитробензол-1-сульфо-кислоту; при этом сульфогруппа замещается атомом хлора.

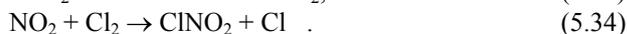
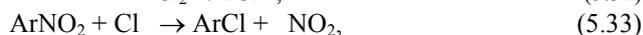


Некоторый интерес представляет хлорирование нитросоединений с целью получения в дальнейшем соответствующих хлорзамещенных аминов. Так, при хлорировании нитробензола хлором при 35 – 40 °С в присутствии хлорида железа (III) образуется *m*-нитрохлорбензол (5.29), который выделяют фракционной перегонкой и последующей кристаллизацией. В качестве побочных продуктов образуются 2,5-дихлорнитробензол и в незначительных количествах *o*- и *p*-нитрохлорбензолы. Аналогично осуществляют хлорирование *p*- и *o*-нитротолуолов. В первом случае образуется 4-нитро-2-хлортолуол, а во втором – смесь 2-нитро-6-хлор- и 2-нитро-4-хлортолуолов (5.30 и 5.31). Для разделения изомеров используют фракционную перегонку и кристаллизацию.



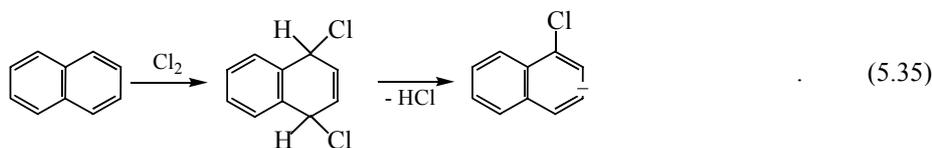
При хлорировании ароматических нитросоединений было обнаружено, что побочно происходит замещение нитрогруппы атомом хлора. В определенных условиях это может быть основным процессом. Эта реакция приобрела практическое значение для получения некоторых труднодоступных хлорзамещенных. Так, в промышленных условиях, пропуская через расплавленный *m*-динитробензол хлор при 220 °С в отсутствие воды и следов железа, получают *m*-дихлорбензол, который по мере образования отгоняется через ректификационную колонну (в отгоне содержится некоторое количество *m*-нитрохлорбензола).

При высоких температурах замещение нитрогруппы атомом хлора протекает, очевидно, по радикально-цепному механизму (5.32 – 5.34):



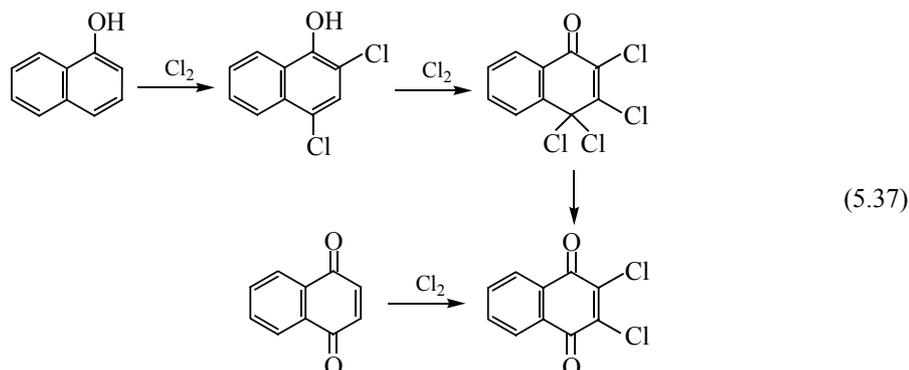
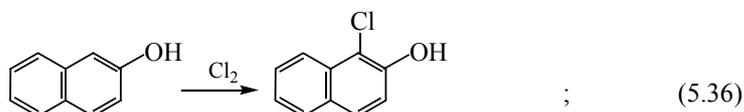
5.1.4. Хлорирование нафталина и его замещенных

Нафталин хлорируется легче, чем бензол, но тем не менее хлорирование нафталина применяется сравнительно редко. Нафталин можно хлорировать или в расплавленном состоянии или в растворителе (хлорбензол, полихлорбензолы). В качестве катализатора используют хлорид железа (III), йод. Главным продуктом монохлорирования нафталина является 1-хлорнафталин; наряду с ним образуется около 10 % 2-хлорнафталина, отделение которого от 1-хлорнафталина является трудной задачей. В отсутствие катализатора при взаимодействии нафталина с хлором при обычной или слегка повышенной температуре первоначально образуются продукты присоединения, которые при нагревании с отщеплением хлороводорода переходят в монохлорнафталин (5.35):



При повышении температуры до 160 °С очень легко идет более глубокое хлорирование нафталина, и образуется смесь полихлорнафталинов, которую в виде воскообразной массы (галовакс) применяют как диэлектрик в электротехнической промышленности. Хлорирование нафталина в присутствии катализатора при температуре до 160 °С в основном дает тетра-хлорнафталин. При повышении температуры до 200 °С получается октахлорнафталин.

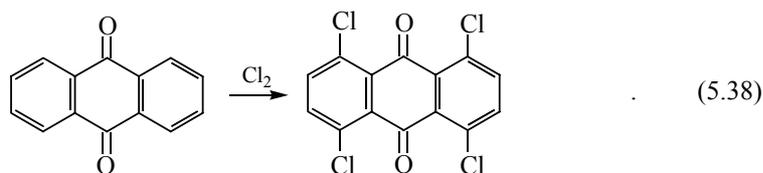
β -Нафтол под действием гипохлорита в водно-щелочной среде или при действии сульфурилхлорида в органических растворителях легко хлорируется в положение 1 (5.36). α -Нафтол в аналогичных условиях образует 1-гидрокси-2,4-дихлорнафталин, который при дальнейшем хлорировании и гидролизе превращается в важный промежуточный продукт – 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон; последний получают также хлорированием 1,4-нафтохинона при 75 – 80 °С в органическом растворителе (5.37).



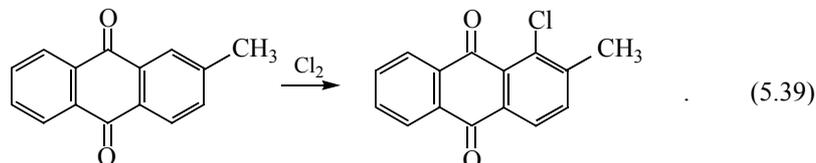
5.1.5. Хлорирование антрахинона и его замещенных

Прямое хлорирование антрахинона и его замещенных чаще всего осуществляют хлором в серной кислоте, олеуме, хлорсульфоновой кислоте.

Хлорирование антрахинона газообразным хлором в серной кислоте или олеуме в присутствии йода приводит к 1,4,5,8-тетрахлорантрахинону (5.38). Это объясняется тем, что бензольные кольца в молекуле антрахинона ведут себя практически независимо, а также тем, что введение одного атома хлора в каждое кольцо облегчает вступление следующего атома хлора.

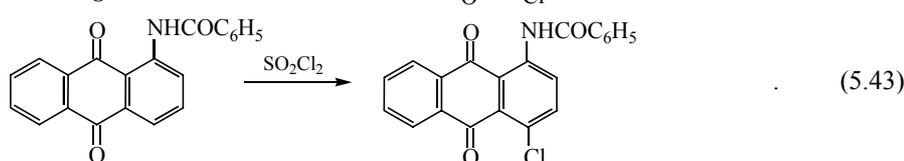
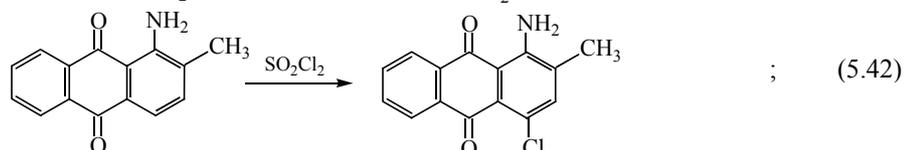
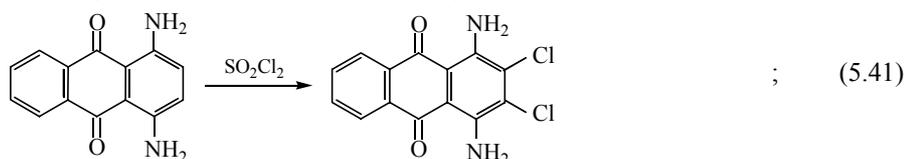
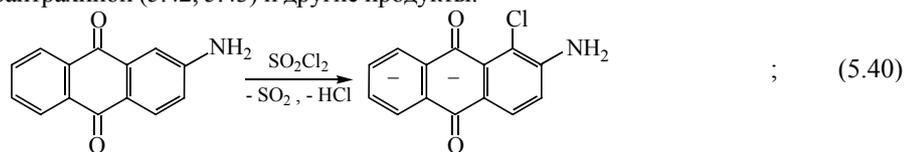


Наличие в молекуле метилантрахинона метильной группы активирует кольцо, в котором она находится, что позволяет получать монохлорзамещенное. Ценный промежуточный продукт – 2-метил-1-хлорантрахинон получают хлорированием 2-метилантрахинона хлором в растворе серной кислоты или олеума в присутствии йода (5.39). Процесс ведут в закрытом аппарате, а окончание реакции определяют по уменьшению давления хлора.



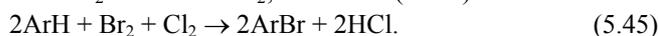
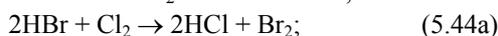
Гидроксид- и аминогруппы также активируют кольцо, в котором они находятся, направляя атом хлора в *орто*- или *пара*-положение. При хлорировании амино- и гидроксидантрахинонов в качестве хлорирующего агента используют сульфурилхлорид в органических растворителях (обычно в нитробензоле).

При хлорировании 1-гидроксиантрахинона сульфурилхлоридом в нитробензоле в отсутствие катализатора получают 1-гидрокси-4-хлорантрахинон, при хлорировании в присутствии йода – 1-гидрокси-2,4-дихлорантрахинон. При действии сульфурилхлорида на 2-аминоантрахинон в нитробензоле при 15 – 30 °С получают 2-амино-1-хлорантрахинон (5.40), а из 1,4-диаминоантрахинона образуется 1,4-диамино-2,3-дихлорантрахинон (5.41). Аналогично получают 1-амино-2-метил-4-хлорантрахинон, 1-бензоиламино-4-хлорантрахинон (5.42, 5.43) и другие продукты.

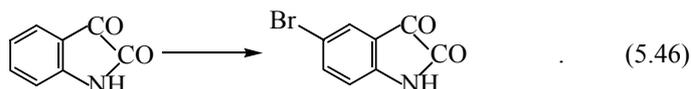


5.2. БРОМИРОВАНИЕ

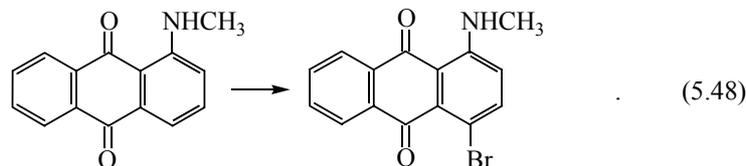
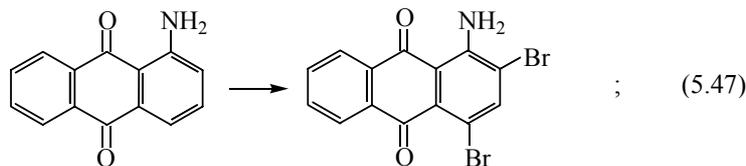
Бромирование осуществляют в значительно меньших масштабах, чем хлорирование. Из-за высокой стоимости брома (бром примерно в 15 раз дороже хлора) процесс стараются вести так, чтобы более полно использовать бром. С этой целью в реакционную массу вводят окислитель (хлор, гипохлорит натрия) для превращения выделяющегося бромоводорода в бром (5.44, 5.44a). Суммарное уравнение бромирования имеет вид (5.45).



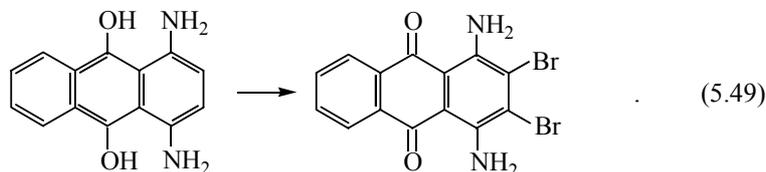
В промышленности бромированием изатина получают 5-бромизатин (5.46), который является промежуточным продуктом для синтеза тиоиндигоидных красителей. С этой целью к суспензии изатина в разбавленной хлороводородной кислоте приливают раствор брома в хлороводородной кислоте, а затем через реакционную массу пропускают хлор.



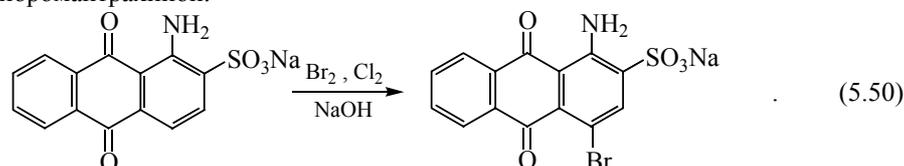
Реакция бромирования применяется для введения атома брома в молекулу антрахинона, содержащего электронодонорные заместители (амино-, алкиламино-, гидроксигруппы). При бромировании 1-аминоантрахинона бромом в водной серной кислоте или в инертном растворителе с последующим пропуском через реакционную массу хлора или добавлением гипохлорита получают 1-амино-2,4-дибромантрахинон (5.47). В отличие от 1-аминоантрахинона, его N-метилзамещенное бромируется только в положение 4 (5.48), по-видимому, из-за стерических препятствий. Бромирование 1-метиламиноантрахинона ведут в 60 – 65 %-ной H₂SO₄ при температуре не выше 40 °С. 1-Ациламиноантрахиноны легко бромируются в суспензии в разбавленной H₂SO₄ или в растворителе также с образованием 4-бромзамещенных.



Несколько необычно протекает бромирование лейкосоединения 1,4-диаминоантрахинона бромом в концентрированной серной кислоте в присутствии йода. При этом наряду с бромированием происходит и окисление лейкосоединения, в результате чего образуется 1,4-диамино-2,3-дигбро-мантрахинон (5.49).



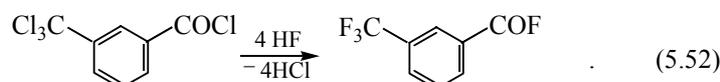
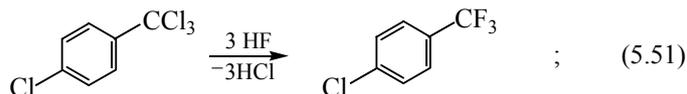
Бромированием 1-аминоантрахинон-2-сульфо кислоты получают технически важный продукт – 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфо кислоту (бромаминовую кислоту) (5.50). Для этого к водному раствору 1-амино-антрахинон-2-сульфоната натрия прибавляют щелочной раствор брома при одновременном пропуске хлора. Основным побочным продуктом является 1-амино-2,4-дибромантрахинон.



Бромированию подвергают не только промежуточные продукты, но и некоторые красители, особенно кубовые. Это связано с тем, что введение атомов брома в молекулу красителя углубляет его цвет и во многих случаях увеличивает сродство красителя к волокну и повышает устойчивость окраски к мокрым обработкам и трению. Бромирование обычно ведут в серной кислоте, которая выполняет и роль окислителя, окисляя выделяющийся бромоводород до брома.

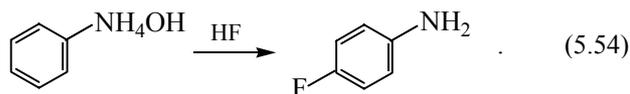
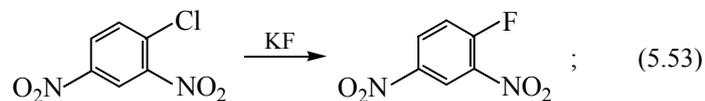
5.3. ФТОРИРОВАНИЕ

Как уже отмечалось, фторирование ароматических соединений действием фтора не осуществляется. Для получения ароматических соединений, содержащих атом фтора в боковой цепи, используют замещение атома хлора атомом фтора. Так, под действием 98 %-ной фтороводородной кислоты 4-хлорбензотрихлорид при нагревании при 100 – 110 °С в автоклаве превращается в 4-хлорбензотрифторид (5.51). Аналогично можно получить фторангидрид 3-трифторметилбензойной кислоты (5.52). Для замещения атома хлора атомом фтора используют также SbF₃.



В настоящее время разработаны удобные препаративные методы синтеза ароматических соединений, содержащих различные перфторалкильные группы [CF₃O, CF₃S, CF₃SO₂, N(CF₃)₂].

В ароматическое ядро атом фтора может быть введен действием KF на соответствующие хлорпроизводные (5.53). Известен метод введения атома фтора в бензольное кольцо действием безводной фтороводородной кислоты (А.И. Титов). Таким путем из фенилгидроксиламина с выходом около 50 % был получен *n*-фторанилин (5.54).



5.4. КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ И АНАЛИЗ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ

В процессе хлорирования необходим тщательный контроль за составом реакционной массы. При этом важно определять не только отсутствие исходного вещества, но и присутствие различных продуктов реакции. Контроль в ходе хлорирования ведут или по плотности реакционной массы, или хроматографически, применяя газожидкостную или тонкослойную хроматографию.

Для идентификации галогенсодержащих ароматических соединений, выделенных после галогенирования, определяют их плотности, температуры кипения и плавления (или застывания).

Присутствие атома галогена в галогенсодержащих соединениях можно определить пробой Бейльштейна. Для этого пробу вещества на предварительно прокаленной медной проволочке вносят в пламя горелки. Сначала коптящим пламенем сгорает органическое вещество, затем, если присутствуют атомы хлора или брома, пламя окрашивается парами галогенида меди в зеленый или зелено-голубой цвет. По интенсивности окрашивания можно примерно оценить количество галогена в соединении.

Для проведения количественного определения атома галогена в галогенсодержащем соединении анализируемое вещество или окисляют бихроматом калия в присутствии серной кислоты, или сжигают в атмосфере кислорода, или сплавляют с пероксидом натрия, или нагревают с концентрированной серной кислотой. Галоген, находящийся в боковой цепи алкилароматических соединений (например, в бензилхлориде), а также в галогенангиридах органических кислот (например, в бензоилхлориде), легко отщепляется под действием гидроксида натрия, нитрата серебра, влажного гидроксида серебра. Перечисленные методы позволяют перевести в ионное состояние галоген, содержащийся в молекуле анализируемого соединения, независимо от того, находится ли он в ароматическом ядре или в боковой цепи. Образовавшийся хлорид- или бромид-ион определяют затем аргентометрическим или меркурометрическим титрованием или другими методами.

В последнее время для анализа галогенароматических соединений широко используют метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). С помощью этого метода можно определить состав галогенсодержащих соединений, наличие в них тех или иных примесей. С целью идентификации и доказательства строения галогенароматических соединений используют метод ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. В ряде случаев с помощью ИК-спектроскопии можно проводить количественный анализ.

Количественный анализ ароматических хлор(бром)аминов проводят методом, принятым для определения ароматических аминов, используя реакцию диазотирования. Для анализа ароматических хлор(бром)нитросоединений последние предварительно восстанавливают, после чего их также диазотируют.

5.5. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССОВ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

Исходные вещества, подвергаемые хлорированию, бромированию (бензол, толуол и др.), токсичны, пожаро- и взрывоопасны. Особую опасность представляет хлор. При обычных условиях это желто-зеленый газ, обладающий резким специфическим запахом и сильно действующий на слизистые оболочки дыхательных путей. Вдыхание воздуха, содержащего 0,1 – 0,2 мг/л хлора, в течение 30 – 60 мин опасно для жизни. Содержание хлора в атмосфере производственных помещений не должно превышать 0,001 мг/л. При хлорировании должны быть устранены все неплотности в трубопроводах, арматуре, аппаратуре. Если для хлорирования используют хлор из баллонов, должны соблюдаться все правила работы с баллонами. Помещения, в которых производится работа с хлором, оборудуются специальной приточно-вытяжной вентиляцией с повышенной кратностью обмена воздуха. На рабочих местах необходимо наличие средств индивидуальной защиты (противогазы, очки, перчатки). Следует строго следить за возможной утечкой хлора, а также за присутствием последнего в газах, выделяющихся в атмосферу, что может быть вызвано нарушениями технологического режима производства. Недопустимо использовать для поглощения избыточного хлора водный аммиак (аммиачную воду), так как при этом возможно образование чрезвычайно взрывоопасного соединения – трихлорида азота NCl_3 .

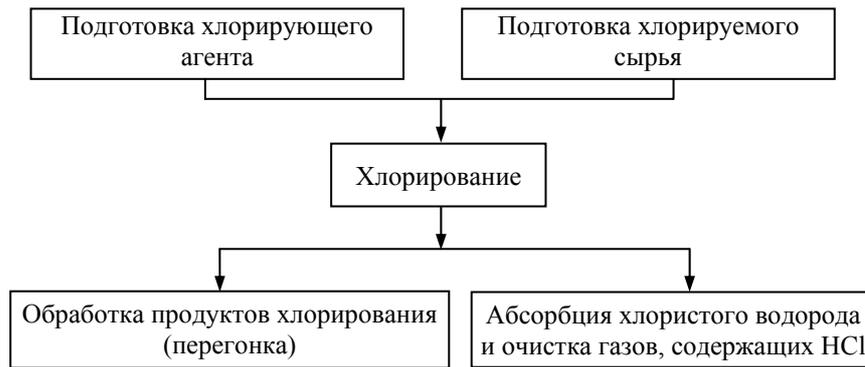
Ароматические соединения с атомом хлора в ядре токсичны, взрыво- и пожароопасны. Соединения, содержащие атомы хлора или брома в боковой цепи (например, бензилхлорид, бензилиденхлорид, бензилбромид), являются сильными лакриматорами – соединениями, действующими на слизистые оболочки глаз, носоглотки, дыхательных путей. Некоторые галогенсодержащие соединения вызывают экземы и другие кожные заболевания. Полихлорнафталины (галовакс) вызывают кожные заболевания и заболевания печени.

Бром – это тяжелая, очень ядовитая жидкость. Загружают его в аппараты через специальные вытяжные шкафы (боксы). Серьезные поражения может вызвать попадание брома на кожу человека. Бром вызывает раздражение слизистых оболочек глаз, дыхательных путей, головокружение. Допустимая концентрация паров брома в воздухе 0,002 мг/л. При работе с бромом также должны строго соблюдаться все правила и меры предосторожности: рабочее помещение должно быть снабжено эффективной приточно-вытяжной вентиляцией, на рабочих местах должны находиться индивидуальные защитные средства (противогазы, перчатки, очки).

Безаварийному ведению процессов галогенирования способствует высокая трудовая и технологическая дисциплина.

5.6. Аппаратура для предварительной обработки исходных веществ

Специфичными для процессов хлорирования операциями являются подготовка хлорирующих агентов и хлорируемого сырья, а также абсорбция газов, содержащих хлористый водород.



Испарители хлора. Наиболее дешевым хлорирующим агентом является газообразный хлор, получаемый при электролизе растворов поваренной соли. Однако он может быть непосредственно использован для хлорирования лишь в тех случаях, когда цехи хлорирования и электролиза находятся относительно близко друг к другу, т.е. когда хлор можно транспортировать к месту потребления по трубопроводу. Если же в цехе хлорирования расходуется небольшое количество хлора, которое к тому же значительно меняется во времени, непосредственная связь цеха электролиза и цеха хлорирования нецелесообразна. В этом случае удобнее использовать сжиженный хлор, транспортируемый к месту потребления в цистернах, бочках или баллонах.

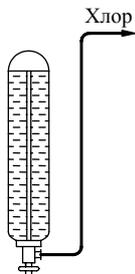


Рис. 5.5. Испарение хлора

Процессу хлорирования предшествуют испарение хлора и его осушка, необходимая даже при весьма незначительном содержании влаги в газе. Устройство аппаратов для испарения хлора зависит главным образом от его расхода. Для испарения небольшого количества хлора может быть использован тот же баллон, в котором находится газ. При этом баллон устанавливают вентилем вниз (рис. 5.5), так чтобы открытый конец сифонной трубки баллона оказался соединенным с газовым пространством, и выпускают из баллона только газообразный хлор. Необходимо следить, чтобы скорость выхода хлора не превышала скорости его испарения за счет теплообмена с окружающей средой. Этот способ испарения, не требующий никакой специальной аппаратуры, весьма прост и удобен, но область его применения ограничена.

Если в процессе хлорирования потребляются большие количества хлора, необходимы специальные аппараты-испарители. Простейшим испарителем жидкого хлора может служить полый стальной цилиндр, помещенный в водяную баню, которая обогревается острым водяным паром (рис. 5.6). С цилиндром 2 соединен хлорный баллон 1 и при открывании вентиля жидкий хлор, находящийся в баллоне, передвигается в цилиндр 2, где происходит его испарение вследствие передачи тепла от стенок цилиндра, обогреваемых горячей водой. Полученный при испарении газообразный хлор направляется на осушку или непосредственно на хлорирование.

Количество израсходованного хлора контролируется измерительными приборами (реометры, ротаметры и т.д.) или путем взвешивания баллона, из которого отбирается хлор.

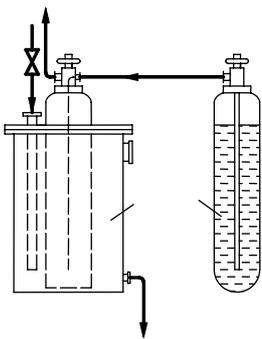


Рис. 5.6. Испарение хлора при помощи водяной бани:
1 – баллон;
2 – полый стальной цилиндр

Для этого хлорные баллоны устанавливают на весы, по показаниям которых можно достаточно точно определять расход хлора и таким образом контролировать процесс хлорирования. В соответствии с правилами техники безопасности хлорные баллоны и испарители следует устанавливать в вытяжных шкафах.

Для испарения больших количеств жидкого хлора целесообразнее применять испарители в виде стальной трубы с паровой рубашкой (рис. 5.7). Несколько хлорных баллонов устанавливают на весах в вытяжном шкафу (рис. 5.8) и соединяют через коллектор с испарителем, также помещенным в вытяжном шкафу.

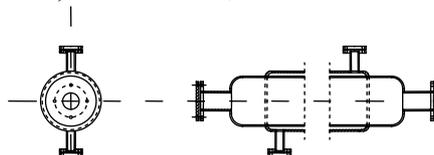


Рис. 5.7. Испаритель хлора

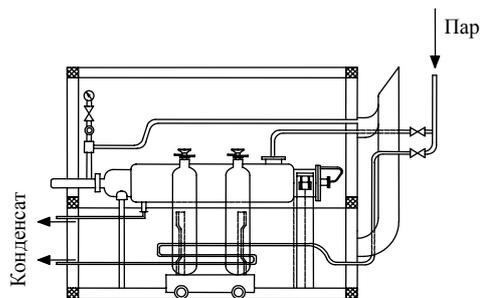


Рис. 5.8. Схема установки испарителей хлора в вытяжном шкафу

Жидкий хлор, выходящий из баллонов, направляется через коллектор в испаритель, где испаряется за счет тепла греющего пара, и в газообразном состоянии передается на осушку.

Испарительную аппаратуру рекомендуется устанавливать в изолированном помещении (испарительная станция). На рис. 5.9 показана схема крупной испарительной станции для испарения жидкого хлора, поступающего одновременно из нескольких баллонов или из бочки железнодорожной цистерны.

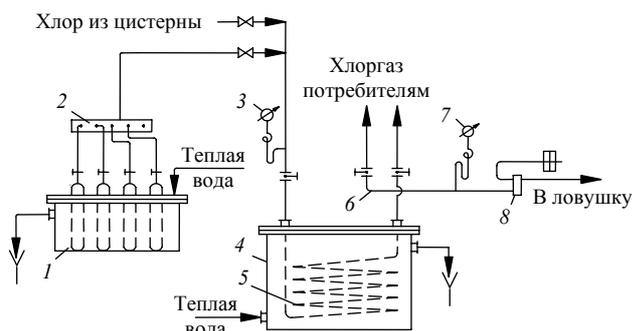


Рис. 5.9. Схема испарительной станции:

- 1 – водяная баня; 2 – панель; 3, 7 – манометры; 4 – водяная баня;
5 – змеевик-испаритель; 6 – распределительная панель газообразного хлора;
8 – предохранительный клапан

Такая испарительная станция состоит из водяной бани 1, панели 2, к которой подключены трубопроводы для подачи жидкого хлора, водяной бани 4 со змеевиком-испарителем 5 и панели 6 для распределения газообразного хлора. Распределительная панель снабжена контрольными манометрами 3 и 7 и предохранительным клапаном 8.

5.6.1. Аппаратура для осушки хлора

Осушку газообразного хлора осуществляют путем абсорбции содержащегося в газе небольшого количества водяных паров. В качестве абсорбента пользуются преимущественно серной кислотой. Подлежащий осушке влажный газообразный хлор направляется из испарителя в керамическую абсорбционную колонну 1 (рис. 5.10), заполненную насадкой, которая сверху орошается серной кислотой.

Пройдя через абсорбер, высушенный хлор поступает в брызгоуловитель 4, представляющий собой стальной цилиндр с плоской перегородкой, не доходящей до дна. Здесь хлор освобождается от увлеченных им капелек серной кислоты и далее поступает в цех хлорирования. Серная кислота вытекает из нижней части колонны в сборник 2, откуда вновь перекачивается насосом 3 на орошение абсорбера. Серная кислота циркулирует в системе колонна – сборник – насос до тех пор, пока концентрация ее не понизится до установленного предела. Отработанную серную кислоту перекачивают из сборника 2, сборник заполняют концентрированной кислотой из мерника 5.

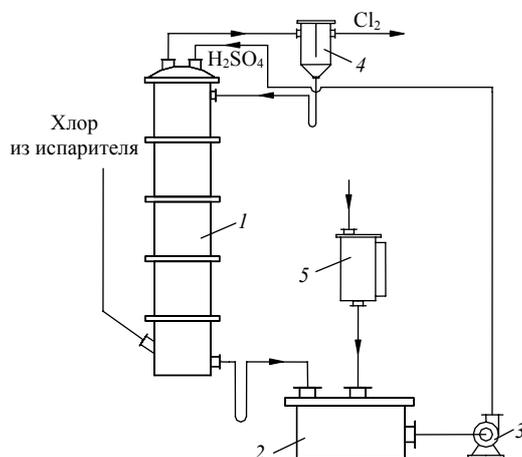


Рис. 5.10. Установки для осушки газообразного хлора:

- 1 – абсорбционная колонна; 2 – сборник; 3 – центробежный насос;
4 – брызгоуловитель; 5 – мерник концентрированной серной кислоты

Осушка в такой установке целесообразна только при относительно большом количестве газообразного хлора. При небольшом количестве хлора используют более простые и компактные установки. Простейшая установка для осушки небольших количеств газообразного хлора, представленная на рис. 5.11, состоит всего из трех аппаратов, аналогичных по устройству мерникам с коническими днищами.

Осушаемый хлор проходит через последовательно соединенные аппараты в направлении, указанном стрелками. Первый и третий по ходу газа аппараты в процессе осушки пусты, второй заполнен серной кислотой, через которую барботирует осушаемый хлор.

Третий аппарат является брызгоуловителем, в котором улавливаются капельки серной кислоты, увлекаемые газовым потоком. Первый аппарат служит буферной емкостью, в которую может быть собрана серная кислота из второго аппарата, в тех случаях, когда по каким-либо причинам в хлораторе создается давление и серная кислота начинает перемещаться из второго осушительного аппарата в направлении, обратном потоку хлора.

При понижении концентрации серной кислоты в аппарате 2 ее сливают через нижний штуцер в специальную емкость и заполняют аппарат 2 новой порцией концентрированной кислоты.

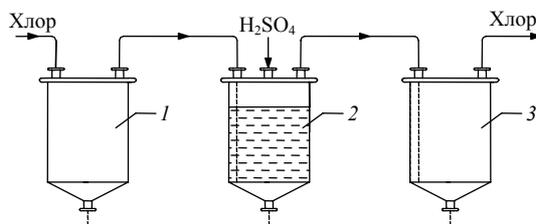


Рис. 5.11. Установка для осушки небольших количеств хлора:
1 – буферная емкость; 2 – аппарат, заполненный серной кислотой; 3 – брызгоуловитель

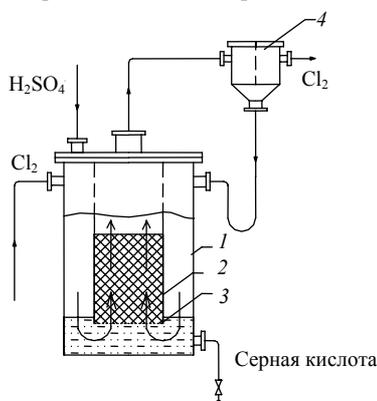


Рис. 5.12. Осушитель хлора:
1 – полый стальной цилиндр; 2 – второй цилиндр с насадкой; 3 – сетчатое днище;
4 – брызгоуловитель

Более компактная установка для осушки хлора показана на рис. 5.12. Аппарат для осушки представляет собой полый стальной цилиндр, внутри которого концентрически вставлен цилиндр 2 меньшего диаметра и меньшей высоты с сетчатым днищем 3. Второй цилиндр снабжен насадкой (стеклянный бой).

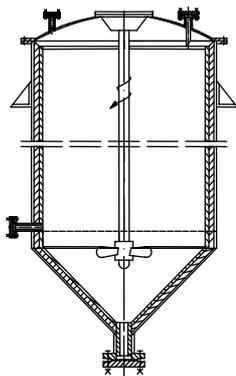
В процессе сушки в аппарате находится серная кислота, уровень которой должен быть несколько выше днища цилиндра 3. Хлор поступает в аппарат через верхний боковой штуцер и направляется вниз через кольцевое пространство между внешним и внутренним цилиндрами. В нижней части цилиндра 1 хлор барботирует через серную кислоту, затем поступает во внутренний цилиндр 2 и проходит через насадку вверх. Сухой, освобожденный от большей части капелек серной кислоты, хлор удаляется из аппарата через верхний штуцер. Серная кислота по мере снижения ее концентрации выводится через нижний штуцер. Для полного улавливания капелек серной кислоты, увлеченных газообразным хлором, за аппаратом 1 устанавливают брызгоуловитель 4.

5.6.2. Аппаратура для осушки хлорируемых углеводородов

Перед хлорированием жидкие углеводороды подвергаются осушке. При хлорировании боковой цепи влага отрицательно влияет на ход процесса не только потому, что способствует увеличению коррозии металлических частей аппаратуры, но и вследствие ее гидролизующего действия. В результате гидролиза хлорпроизводные превращаются в оксипроизводные, загрязняющие получаемый продукт.

Для обезвоживания жидкого хлорируемого сырья применяются сорбционные методы сушки, основанные на дегидратирующем (водоотнимающем) действии некоторых неорганических соединений. Одним из наиболее распространенных осушителей является гранулированный или плавящийся хлористый кальций, благодаря дешевизне и доступности широко применяемый для осушки жидкого хлорируемого сырья. Кроме хлористого кальция, заслуживают внимания плавящийся едкий натр, плавящийся едкий калий, оксид кальция, оксид магния и др. Плавящийся едкий натр применяют преимущественно в тех случаях, когда отработанный осушитель может быть далее использован в производстве в качестве химического сырья.

Рис. 5.13. Осушитель жидкого сырья с мешалкой



На рис. 5.13 изображен осушитель периодического действия, в котором циркуляция обрабатываемой жидкости происходит при размешивании ее мешалкой. Аппарат представляет собой стальной цилиндрический котел с коническим днищем, снабженный пропеллерной мешалкой. Чтобы жидкость не со-

прикасалась с железом, присутствие которого при хлорировании боковой цепи не допускается, котел изнутри футерован кислотоупорной плиткой, внутренняя поверхность крышки освинцована. В аппарат загружается хлористый кальций и обезвоживаемая жидкость, затем содержимое аппарата перемешивается в течение 1 – 2 ч. После отстаивания обезвоженная жидкость выводится из аппарата через боковой штуцер, расположенный внизу цилиндрической части котла, отработанный хлористый кальций выгружается из аппарата через нижний штуцер в конической части.

Расход хлористого кальция на обезвоживание определяется влагосодержанием осушаемой жидкости. Хлористый кальций может поглощать влагу в количестве, соответствующем образованию шестиводного гидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (т.е. около 100 % от веса). В промышленных условиях чаще всего ориентируются на поглощение хлористым кальцием 30 – 50 % влаги, считая на вес загруженного в аппарат поглотителя. Осушительный аппарат простой конструкции представлен на рис. 5.14. Он предназначен для обезвоживания жидких веществ кусковым едким натром без побудительной циркуляции жидкости. Аппарат представляет собой стальную колонну 2 с плоской крышкой 1, коническим дном 5 и решеткой 4, на которую загружают осушающий агент 3. Процесс высушивания в таком аппарате весьма несложен. Едкий натр и осушаемую жидкость выдерживают некоторое время в колонне, затем жидкость сливают через нижний штуцер цилиндрической части аппарата, отработанный едкий натр выводят через нижний штуцер конической части. Описанный аппарат дешев и прост в эксплуатации, но высушивание происходит в нем медленно.

На рис. 5.15 показана установка с насосом для циркуляции осушаемой жидкости. Колонна 2, заполненная хлористым кальцием, сообщается с отстойником 3, который в свою очередь через насос 1 сообщается с колонной. Процесс осушки происходит при непрерывной циркуляции жидкости через колонну и отстойник, осуществляемой при помощи насоса, причем в отстойнике непрерывно осаждаются увлекаемые жидкостью мелкие частицы хлористого кальция. Примерно 5 – 10-кратная циркуляция жидкости через колонну приводит практически к исчерпывающему обезвоживанию. По окончании осушки краны переключают и всю жидкость направляют в отстойник 3, где она окончательно отстаивается от взвешенных частиц хлористого кальция, а затем перекачивается на хлорирование. Осевшие в отстойнике мелкие частицы хлористого кальция взбалтывают с водой, и взвесь сливают из аппарата через контрольный бачок 4.

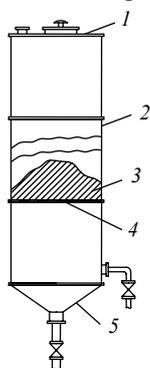


Рис. 5.14. Осушитель с твердым поглотителем (NaOH):
1 – крышка; 2 – стальная колонна;
3 – осушающий агент;
4 – решетка; 5 – днище

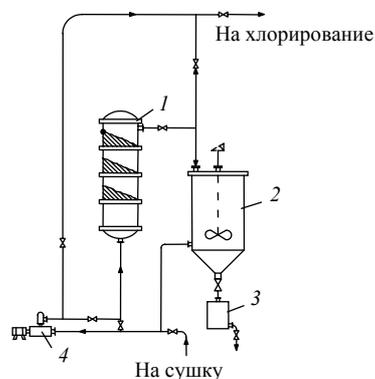


Рис. 5.15. Установка для осушки с циркуляционным насосом:
1 – насос; 2 – колонна, заполненная хлористым кальцием;
3 – отстойник; 4 – контрольный бачок

Жидкое сырье, подлежащее хлорированию в ядро, также подвергается тщательной осушке, так как влага вызывает коррозию оборудования и отрицательно влияет на катализатор процесса (железо). Осушка может производиться в аппаратуре одного из описанных видов.

На рис. 5.16 приведена схема агрегата осушки бензола, применяемого в производстве хлорбензола. Сырой бензол, после частичного отстаивания на складе, подается в цеховое хранилище 1, откуда перекачивается центробежным насосом 2 через подогреватель 3 в напорный бачок 5. Отсюда через клапан 6, регулирующий расход жидкости в зависимости от температуры паров наверху колонны 7, сырой бензол подается на орошение этой колонны, снабженной кипятильником 8. Из колонны отгоняется азеотропная смесь бензола и воды, вместе с некоторым избытком паров бензола эта смесь поступает в конденсатор-холодильник 10. Конденсат стекает в отстойник 9 непрерывного действия, отсюда сырой бензол возвращается в хранилище 1, вода удаляется в канализацию.

Осушенный бензол стекает из кипятильника 8 через подогреватель 3 в контрольный осушитель 4, заполненный хлористым кальцием. Содержание влаги в бензоле после осушки снижается до 0,005 – 0,01 %. Сухой бензол направляется на хлорирование, раствор хлористого кальция сливается в канализацию. Агрегат для осушки бензола оборудован приборами дистанционного контроля и автоматическими регуляторами, регулятором температуры в кипятильнике 8, клапаном 6, регулирующим расход сырого бензола на орошение ректификационной колонны 7, регулятором расхода воды на конденсацию и охлаждение азеотропной смеси в холодильнике 10.

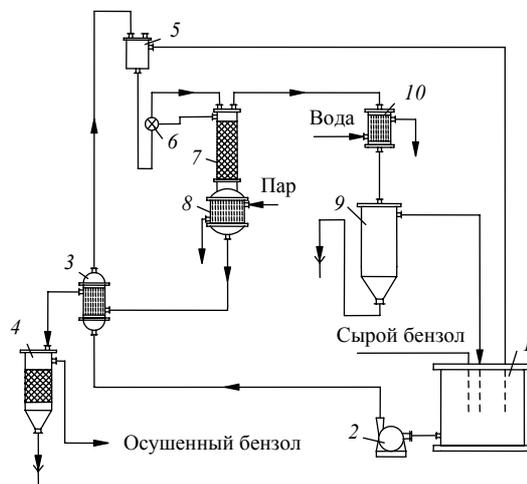


Рис. 5.16. Схема агрегата для осушки бензола:

- 1 – хранилище сырого бензола; 2 – центробежный насос; 3 – подогреватель;
 4 – контрольный осушитель; 5 – напорный бачок; 6 – клапан, регулирующий
 расход сырого бензола; 7 – ректификационная колонна; 8 – кипятильник;
 9 – отстойник; 10 – конденсатор-холодильник

Описанная схема применяется в производствах большой мощности при необходимости очень высокой степени осушки жидкого хлорируемого сырья.

5.7. ХЛОРАТОРЫ

5.7.1. Хлоратор в производстве хлорбензола

Применяемый в промышленности хлоратор непрерывного действия показан на рис. 5.17. Он представляет собой стальную колонну с расширенной верхней частью 1. Изнутри аппарат футерован диабазовой плиткой, в нижней его части расположена чугунная решетка 5, на которой находится насадка 3 (смесь керамических и стальных колец размером 25 × 25 или 50 × 50 мм). Стальные кольца служат источником образования хлорного железа, являющегося катализатором процесса хлорирования. Под решеткой размещены штуцеры для ввода хлора и бензола и штуцер 6 для чистки аппарата при ремонте и осмотре. В описанном аппарате хлорирование происходит в потоке жидкости и газа, поднимающихся по колонне 2 снизу вверх. Проходя через насадку 3, хлор и бензол хорошо перемешиваются, однако благодаря высокой скорости материальных потоков перемешивание в продольном направлении сводится к минимуму. Следовательно, хлораторы такого типа приближаются к аппаратам идеального вытеснения.

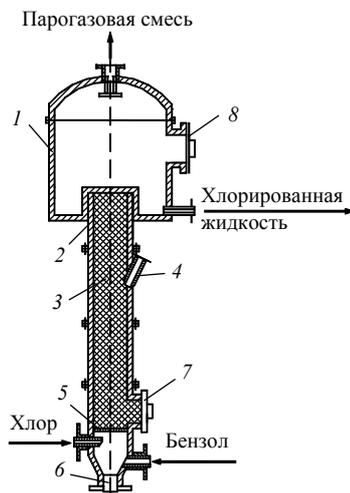


Рис. 5.17. Хлоратор непрерывного действия в производстве хлорбензола:

- 1 – верхняя расширенная часть хлоратора; 2 – стальная колонна;
 3 – насадка (смесь керамических и стальных колец); 4 – гильза для термометра;
 5 – чугунная решетка; 6 – штуцер для чистки аппарата;
 7 – люк для выгрузки колец; 8 – люк для загрузки колец

Тепло реакции отводится за счет кипения реакционной массы и частичного испарения ее. Хлорированная жидкость выходит из аппарата через боковой штуцер, расположенный в его верхней части. Парогазовая смесь, содержащая хлористый водород, пары хлорбензола, бензола, воды и другие примеси, удаляется через штуцер в крышке хлоратора. Непрореагировавший бензол выделяют из отходящих газов и возвращают в цикл.

В условиях промышленного процесса, проводимого в описанных аппаратах, достигается соотношение количества хлорбензола к количеству полихлоридов, равное 25...30 : 1, что не уступает соответствующим показателям периодического метода хлорирования.

5.7.2. Хлоратор для хлорирования боковой цепи ароматических соединений

Условия хлорирования боковой цепи ароматических соединений отличаются от условий хлорирования в ядро тем, что процесс хлорирования боковой цепи проводится при полном отсутствии железа, являющегося источником образования хлоридов железа – катализаторов процесса хлорирования ядра.

Процесс протекает при кипении реакционной массы, поэтому выделяющееся тепло может быть отведено за счет испарения хлорируемой жидкости и передано хладагенту не в хлораторе, а в обратном холодильнике. Материалом для изготовления рассматриваемых хлораторов может служить гомогенно освинцованная сталь (свинец не является катализатором хлорирования ядра), эмалированный чугун и ряд кислотостойких неметаллических материалов.

Хлоратор периодического действия для хлорирования боковой цепи показан на рис. 5.18. Этот аппарат представляет собой стальной сварной котел, гомогенно освинцованный изнутри. Хлоратор снабжен стальной сварной рубашкой, кольцеобразным барботером (хлор поступает в него по вертикальной трубе, выведенной через крышку аппарата), трубой для перекачивания и патрубком для загрузки хлорируемой жидкости.

Хлоратор непрерывного действия. Хлоратором в данном процессе может служить колонна, изготовленная из соответствующего материала (освинцованная сталь, керамика и т.д.) и заполненная насадкой.

Процесс хлорирования в хлораторе колонного типа (рис. 5.19) протекает следующим образом. Хлорируемая жидкость проходит из напорного бачка 1 через обогреваемый дозирующий бачок 2 и, нагретая, поступает в хлоратор 3. В хлораторе она стекает по насадке вниз противотоком газообразному хлору, вводимому в нижнюю часть колонны.

Из нижней части колонны удаляется хлорированная жидкость, из верхней – хлористый водород и пары хлорируемой жидкости, поступающие в обратный холодильник 4. Здесь из парогазовой смеси конденсируются пары жидкости, конденсат стекает обратно в колонну. Хлористый водород, освобожденный от паров хлорируемой жидкости, направляется из верхней части обратного холодильника на абсорбцию.

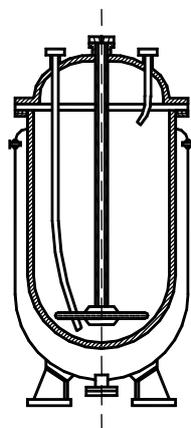


Рис. 5.18. Хлоратор периодического действия для хлорирования боковой цепи ароматических углеводородов

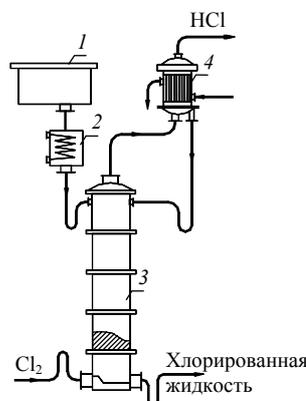


Рис. 5.19. Хлоратор непрерывного действия для хлорирования боковой цепи ароматических углеводородов:

1 – напорный бачок; 2 – дозирующий бачок; 3 – колонный хлоратор; 4 – обратный холодильник

5.7.3. Хлораторы для хлорирования твердых веществ в среде инертных растворителей или разбавителей

Процессы хлорирования полупродуктов и красителей проводятся, как правило, с применением растворителей или разбавителей, из которых чаще всего используют серную кислоту, хлорбензол, полихлориды и т.д.

Хлорирование происходит в большинстве случаев без катализаторов при температурах порядка 50 – 150 °С, не требует охлаждения и удовлетворительно протекает при применении пара низкого давления в качестве теплоносителя. В общем, условия рассматриваемых процессов аналогичны условиям хлорирования боковой цепи жидких ароматических углеводородов, отличие заключается лишь в более вязкой консистенции реакционной массы. Температура этой реакции не должна превышать точки кипения применяемых растворителей. В качестве материалов для изготовления аппаратуры могут быть использованы чугун и сталь. На рис. 5.20 показан хлоратор для хлорирования твердых веществ, например индантрона (кубового синего О), в производстве красителя кубового голубого К. Чугунный хлоратор 1 снабжен стальной рубашкой 2 для нагревания и охлаждения, пропеллерной мешалкой 3, барботером 4 для ввода хлора и трубой для перекачивания (на рисунке не показана). Хлорирование проводят в среде 92 %-ной серной кислоты. Необходимость применения пропеллерной мешалки обусловлена вязкостью реакционной массы и присутствием в ней суспензированных частиц. Стенки аппарата для защиты от коррозии покрывают асбовинилом (смесь молотого асбеста и лака этиноль). Вал и барботер обмазывают диабазовой замазкой и обматывают стеклотканью.

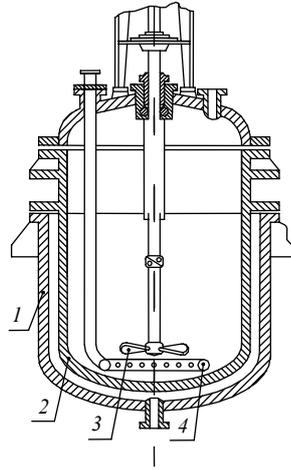


Рис. 5.20. Хлоратор для хлорирования твердых веществ в среде растворителей или разбавителей:
1 – чугунный хлоратор; 2 – рубашка; 3 – пропеллерная мешалка;
4 – барботер для ввода хлора

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бесков, В.С. Общая химическая технология / В.С. Бесков. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2006. – 452 с.
2. Ворожцов, Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей / Н.Н. Ворожцов. – М. : Гос. науч.-техн. изд-во, 1955. – 840 с.
3. Общая химическая технология органических веществ / Д.Д. Зыков, В.А. Деревицкая, Е.Б. Простянская и др. – М. : Химия, 1966. – 608 с.
4. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. – М. : Химия, 1981. – 608 с.
5. Лисицын, В.Н. Химия и технология промежуточных продуктов / В.Н. Лисицын. – М. : Химия, 1987. – 368 с.
6. Новые процессы органического синтеза / Б.Р. Серебряков, Р.М. Масагутов, В.Г. Правдин и др. ; под ред. С.П. Черных. – М. : Химия, 1989. – 400 с.
7. Смирдович, Е.В. Технология переработки нефти и газа / Е.В. Смирдович. – М. : Химия, 1980. – 328 с.
8. Степанов, Б.И. Введение в химию органических красителей / Б.И. Степанов. – М. : Химия, 1971. – 448 с.
9. Фирц-Давид, Г.Э. Основные процессы синтеза красителей / Г.Э. Фирц-Давид, Л. Бланже. – М. : Изд-во иностр. литературы, 1957. – 383 с.

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ СИНТЕЗА КРАСИТЕЛЕЙ	6
1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ	6
1.2. БЕНЗОЛ И ЕГО ГОМОЛОГИ	7
1.3. НАФТАЛИН И ДРУГИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	9
1.4. КИСЛОРОД- И СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ...	12
1.5. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ	13
1.6. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА	17
2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ	19
2.1. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ВЫДЕЛЕННЫЕ ИЗ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ	19
2.2. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ НАЧАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ В ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ	20
2.3. ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И ОРИЕНТАЦИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ	22
2.3.1. Ориентация в монозамещенных бензола	22
2.3.2. Ориентация в двузамещенных бензола	26
2.3.3. Замещение в соединениях с конденсированными ароматическими ядрами	31
3. СУЛЬФИРОВАНИЕ	34
3.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ	34
3.2. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ	35
3.3. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА	37
3.4. ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ СУЛЬФИРОВАНИИ	39
3.5. ПРАКТИКА ПРОВЕДЕНИЯ СУЛЬФИРОВАНИЯ	39
3.5.1. Аппаратура, порядок смешения реагентов и условия проведения реакции	39
3.5.2. Выделение сульфокислот	41
3.5.3. Сульфирование серным ангидридом	43
3.5.4. Сульфирование серной кислотой с удалением образующейся воды	44
3.5.5. Сульфирование аминов запеканием	46
3.5.6. Сульфирование солями сернистой кислоты с участием окислителей	48
3.5.7. Сульфирование хлорсульфоновой кислотой. Получение сульфохлоридов	49
3.5.8. Сульфирование с добавлением растворителей и других веществ	49
3.6. СУЛЬФИРОВАНИЕ ВАЖНЕЙШИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	50

3.6.1. Сульфирование бензола	50
3.6.2. Сульфирование толуола	52
3.6.3. Сульфирование ароматических аминов	53
3.6.4. Сульфирование фенола	54
3.6.5. Сульфирование хлор- и нитробензолов	55
3.6.6. Сульфирование нафталина	56
3.6.7. Сульфирование β-нафтола	61
3.6.8. Сульфирование антрахинона	63
3.6.9. Сульфирование антрацена	64
3.7. КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ И АНАЛИЗ СУЛЬФОКИСЛОТ	65
4. НИТРОВАНИЕ И НИТРОЗИРОВАНИЕ	67
4.1. НИТРОВАНИЕ	67
4.1.1. Реагенты. Условия нитрования	67
4.1.2. Нитрование нитрующей смесью	68
4.1.3. Нитрование разбавленной азотной кислотой	71
4.1.4. Нитрование в присутствии ртути	73
4.1.5. Технология процесса нитрования	75
4.2. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ВЫДЕЛЕНИЯ НИТРОПРОДУКТОВ	78
4.3. ПРИМЕРЫ НИТРОВАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ	83
4.3.1. Нитрование бензола	83
4.3.2. Нитрование толуола	86
4.3.3. Нитрование хлорбензола	90
4.3.4. Нитрование гидроксисоединений	93
4.3.5. Нитрование ароматических аминов	94
4.3.6. Нитрование нафталина и нафталинсульфокислот ...	95
4.3.7. Нитрование антрахинона и его замещенных	99
4.4. КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА И ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ	100
5. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ	102
5.1. ХЛОРИРОВАНИЕ	102
5.1.1. Хлорирование бензола	105
5.1.2. Хлорирование толуола	112
5.1.3. Хлорирование замещенных бензола	113
5.1.4. Хлорирование нафталина и его замещенных	115
5.1.5. Хлорирование антрахинона и его замещенных	117
5.2. БРОМИРОВАНИЕ	118
5.3. ФТОРИРОВАНИЕ	120
5.4. КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ И АНАЛИЗ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ	121
5.5. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ	122

ПРОЦЕССОВ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ	
5.6. АППАРАТУРА ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ	123
5.6.1. Аппаратура для осушки хлора	126
5.6.2. Аппаратура для осушки хлорируемых углеводородов	128
5.7. ХЛОРАТОРЫ	131
5.7.1. Хлоратор в производстве хлорбензола	131
5.7.2. Хлоратор для хлорирования боковой цепи ароматических соединений	132
5.7.3. Хлораторы для хлорирования твердых веществ в среде инертных растворителей или разбавителей	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	135