



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **98492** (13) **C2**  
(51) МПК (2012.01)  
**C07C 201/00**  
**C07C 205/08** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки:	<b>а 2009 13580</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и):	<b>Орен Джекоб (IL), Яссін Насіф (IL), Фрім Рон (IL)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки:	<b>26.05.2008</b>	<b>(73)</b> Власник(и):	<b>БРОМАЙН КОМПАУНДС ЛТД., P.O. Box 180, 84101 Beer-Sheva, Israel (IL)</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>25.05.2012</b>	<b>(74)</b> Представник:	<b>Новікова Лідія Аркадіївна, реєстр. №36</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>183445</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	<b>WO 2007023496 A, 01.03.2007 WO 9401391 A, 20.01.1994 Juby P. F. et al. The origin of carbon atoms 2, 3, and 7 of ricinine // Can. J. Chem. - 1963. - Vol. 41. - P. 117-122</b>
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>27.05.2007</b>		
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>IL</b>		
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку:	<b>10.03.2010, Бюл.№ 5</b>		
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>25.05.2012, Бюл.№ 10</b>		
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>PCT/IL2008/000712, 26.05.2008</b>		

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ БРОМОПІКРИНУ****(57) Реферат:**

Розкритий безперервний спосіб одержання бромопікрину. Спосіб здійснюється шляхом подачі безперервного потоку першої суміші та безперервного потоку другої суміші в перший реактор, де перша суміш містить нітрометан та бром і друга суміш містить водний розчин лужної речовини, з утворенням при цьому реакційної суміші, яка містить бромопікрин, у зазначеному першому реакторі; та відбирання бромопікрину з реакційної суміші.

**UA 98492 C2**



Даний винахід стосується області хімічного синтезу та виробництва, і більш конкретно, безперервного способу одержання бромопікрину, та високочистого бромопікрину, вироблюваного цим способом.

Бромопікрин (CAS Registry No. 464-10-8), синонімічно відомий як 1,1,1-трибромнітрометан (метан, трибромнітро-), нітротрибромметан (метан, нітротрибром-) та нітробромформ, має хімічну формулу  $\text{CBr}_3\text{NO}_2$ , молекулярну вагу 297,728 грам/моль, точку плавлення  $10^\circ\text{C}$ , точку кипіння  $89-90^\circ\text{C}$  (при 20 мм рт.ст.), питому вагу 2,79, розчинність у воді приблизно 1,5 грам на літр води (при  $20^\circ\text{C}$ ) та має вигляд призматичних кристалів у твердій фазі або маслянистої безбарвної рідини.

Бромопікрин належить до великого хімічного сімейства галоїднітроалканів (або, еквівалентно, нітрогалоїдалканів), яке включає, наприклад, моно-, ди- та трибромнітроалкани і моно-, ди- та трихлорнітроалкани, такі як моно-, ди- та трибромнітрометани та моно-, ди- та трихлорнітрометани, відповідно.

Вибрані приклади бромнітрометанів, таких як бромопікрин, та їх використання розкриті у патенті СІЛА № 5866511, на ім'я Dallmier et al.; патенті США № 5591759, на ім'я Ito et al., патентах США №№ 5411990 та 5397804, усі на ім'я Tsuji et al.; патенті США № 5013762, на ім'я Smith et al.; та патентах США №№ 4039731; 4020249; 4017666; та 3968096, усі на ім'я Freedman et al.

WO 2006/061842, що належить правонаступнику даної заявки, описує нові пестицидні композиції бромопікрину та способи їх використання у дезінфекційних речовинах, продуктах або конструкціях і, зокрема, для боротьби зі шкідниками рослин.

Слід відзначити, що в жодному з цих документів немає жодних згадок про чистоту або джерело бромнітрометану, зокрема, бромопікрину, не говорячи вже про повідомлення про синтез чи виробництво бромнітрометану.

Вибрані приклади бромопікрину, використовуваного як витратний реагент або інгредієнт у способах одержання інших композицій або рецептур, наведені в описах патентів США №№ 5219938, 5128416, 5015692 та 4957976, але жоден з цих документів не описує ані способу одержання бромопікрину, ані його рівня чистоти. У патенті США № 4922030 інший бромнітрометан, монобромнітрометан, синтезують спеціально для наступного одержання монобромнітроспирту.

Загалом, способи або процеси синтезу та/або виробництва галоїднітроалканів є добре відомими та описані, наприклад, у Tscherniak, Ann. 180, 128-130 (1876); патенті США № 2309806, на ім'я Tindall; патенті США № 2633776, на ім'я Slagh; патенті США № 4922030, на ім'я Nocito et al.; патенті США № 5043489, на ім'я Nocito et al.; та патенті США № 5180859, на ім'я Timberlake et al.

Оскільки бромопікрин є галоїднітроалканом, можна очікувати, що ці процеси будуть застосовними у виробництві бромопікрину. Однак, виявилося, що бромопікрин та дибромнітрометан описані тут лише в контексті небажаних полігалогенованих побічних продуктів одержання нітрометану з низьким виходом або домішок до бажаного монобромнітрометанового продукту. Отже, в жодному з вищевказаних документів немає опису способу одержання чистого бромопікрину як цільового продукту з високим виходом.

Одержання бромопікрину шляхом дистиляції водної суміші пікринової кислоти, гідроксиду кальцію та бромоводню було уперше розкрито Stenhouse, в Annalen 91, 307 (1854). Також відомо, що бромопікрин може бути одержаний в результаті реакції пікринової кислоти з гіпобромітом неблагородного металу, де бромопікриновий продукт виділяють з високим виходом шляхом дистиляції.

Ці процеси мають кілька значних недоліків та обмежень, таких як:

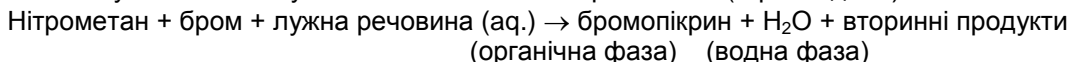
а) пікринова кислота є потенційно вибухонебезпечною навіть в м'яких умовах, і тому використання пікринової кислоти як реагенту пов'язане з роботою в потенційно небезпечних умовах.

б) бромопікрин є високоенергоємною сполукою, яка має відносно високу екзотермічну теплоту розкладу (HOD), вивільняючи при своєму розкладі приблизно 1700 джоулей/грам. Таким чином, бромопікрин є потенційно небезпечним в певних умовах, наприклад, при його виділенні та очищенні з реакційної суміші шляхом дистиляції.

с) навіть при використанні екстракції розчинником замість дистиляції для виділення та очищення бромопікрину з продукту реакції, процедура екстракції має бути включена до загального способу, із внесенням органічного розчинника в спосіб, який інакше не використовує органічного розчинника, що спричинює додаткові витрати, шкідливі умови роботи та включення утилізації відходів органічного розчинника у загальний спосіб.

d) цей процес є незастосовним як великомасштабний промисловий процес через високу вартість масштабування стадій виділення та очищення бромопікрину.

WO 2007/023496, що належить правонаступнику даної заявки, поданий 22 серпня 2006 р., уперше розкриває новий періодичний процес одержання бромопікрину, який не використовує пікринову кислоту як вихідний матеріал, тим самим усуваючи вищевказані недоліки. Процес, описаний у WO 2007/023496, оснований на реакції бром, нітрометану (NM) та лужної речовини, яка описується таким "узагальненим" хімічним рівнянням (aq. = водний):



У типовому кращому варіанті втілення цього способу, лужна речовина є основою лужного металу, такою як гідроксид натрію або гідроксид калію.

Як описано у WO 2007/023496, процес здійснюється шляхом одержання спочатку суміші нітрометану та бром, краще, у присутності води та без додавання будь-якого органічного розчинника. Потім, лужна речовина додається порціями до суміші і швидко та селективно реагує з бромом, присутнім в нітрометановій суміші, з утворенням однієї чи декількох бромвмісної хімічної проміжної сполуки (сполук), яка, у свою чергу, селективно реагує (реагують) із вже присутнім нітрометаном, тим самим селективно утворюючи бажаний високочистий бромопікриновий продукт з високим виходом. Після завершення реакції, більш важку (нижню) органічну фазу, що містить бромопікрин, відокремлюють від більш легкої (верхньої) водної фази і, таким чином, відбирають бромопікрин з реакційної суміші.

Відповідно до опису WO 2007/023496, були визначені такі рекомендовані умови реакції одержання бромопікрину:

Температура у реакторі: 40 °C (± 5)  
 Молярне співвідношення  
 Br<sub>2</sub>/нітрометан: 3,25 (± 0,03)  
 Концентрація водного NaOH: 35 % мас. (± 1)

Час реакції (час додавання основи): 4-6 годин

В таких умовах, селективність реакції складає більше 96 %, навіть, більше 99 %, і вихід є високим: наприклад, від 92 % до 94,5 % (за нітрометаном). Селективність та вихід процесу залежать від температури реакції (T<sub>R</sub>), молярного співвідношення між бромом та нітрометаном і періоду часу, протягом якого додають основу. При цьому, було знайдено, що утворенню домішок можна запобігти шляхом використання достатньо високого початкового молярного співвідношення Br<sub>2</sub>:нітрометан (наприклад, приблизно 3,25).

Таким чином, процес, розкритий у WO 2007/023496, долає недоліки відомих раніше способів одержання бромопікрину з пікринової кислоти, з одержанням високого виходу та високої якості бромопікринового продукту.

Як відомо у проектуванні промислових хімічних процесів, реактори для проведення процесів ділять на періодичні або безперервні, в залежності від того, у який спосіб здійснюється обробка зразків або продукту. Реактори періодичної дії використовують найпростіший режим роботи реактора. В цьому режимі, реактор для проведення процесу завантажують середовищем і створюють умови для протікання реакції. Після завершення реакції, його вміст вивантажують для подальшої обробки. Реактор потім очищають, знов заповнюють, знов вносять затравку і реакція повторюється спочатку.

В реакторах безперервного способу безперервно додається свіже середовище і текуче середовище реактора (яке містить як відходи, так і бажані продукти) безперервно видаляється. У такий спосіб, реактор може працювати протягом більш тривалих періодів часу без зупинки. Реактори безперервного способу можуть бути у багато разів більш продуктивними, ніж реактори періодичної дії, і є загалом кращим режимом проведення промислових процесів, як такі, що забезпечують кращу ефективність використання робочого часу та рентабельність.

Досі не був описаний безперервний спосіб одержання бромопікрину з нітрометану та бром у присутності основи.

Автори даного винаходу розробили та успішно здійснили новий спосіб одержання бромопікрину. Завдяки роботі у безперервному режимі, цей спосіб є промислово застосовним, відтворюваним, безпечним, екологічно нешкідливим та економічно рентабельним, і тому може бути зручно використаний для виробництва великої кількості високочистого бромопікрину.

Відповідно до одного аспекту даного винаходу пропонується спосіб одержання бромопікрину, який включає:

подачу безперервного потоку першої суміші та безперервного потоку другої суміші в перший реактор, причому перша суміш містить нітрометан та бром і друга суміш містить водний розчин лужної речовини, з одержанням при цьому реакційної суміші, що містить бромопікрин, у першому реакторі; і

5 відбирання бромопікрину з реакційної суміші, з одержанням при цьому бромопікрину.

Відповідно до деяких варіантів втілення винаходу, описаних нижче, першу суміш та другу суміш одночасно подають, за допомогою зазначеного безперервного потоку, в перший реактор.

Відповідно до деяких варіантів втілення процес здійснюють у такий спосіб, щоб реакційна суміш по суті не містила органічного розчинника.

10 Відповідно до деяких варіантів втілення, першу суміш готують шляхом змішування нітрометану та броду при температурі в інтервалі значень від приблизно 10 °C до приблизно 50 °C. Краще, температура становить від приблизно 20 °C до приблизно 25 °C.

Відповідно до деяких варіантів втілення, молярне співвідношення броду та нітрометану у першій суміші складає від приблизно 3 до приблизно 4.

15 Відповідно до деяких варіантів втілення, співвідношення складає від приблизно 3 до приблизно 3,1.

Відповідно до деяких варіантів втілення, лужну речовину вибирають з групи, що складається з гідроксидів лужних металів, гідроксидів лужноземельних металів та їх комбінацій.

20 Відповідно до деяких варіантів втілення, гідроксид лужного металу вибирають з групи, що складається з гідроксиду літію, гідроксиду натрію, гідроксиду калію та їх комбінацій.

Відповідно до деяких варіантів втілення, гідроксид лужного металу вибирають з групи, що складається з гідроксиду натрію, гідроксиду калію та їх комбінацій.

Відповідно до деяких варіантів втілення, лужна речовина є гідроксидом натрію.

25 Відповідно до деяких варіантів втілення, концентрація лужної речовини у водному розчині другої суміші складає від приблизно 5 % мас. до приблизно 40 % мас. від загальної ваги водного розчину.

Відповідно до деяких варіантів втілення, концентрація лужної речовини у водному розчині другої суміші складає від приблизно 20 % мас. до приблизно 35 % мас. від загальної ваги водного розчину.

30 Відповідно до деяких варіантів втілення, концентрація складає від приблизно 26 % мас. до приблизно 27 % мас. від загальної ваги водного розчину.

Відповідно до деяких варіантів втілення, час перебування реакційної суміші у першому реакторі складає від приблизно 0,3 години до приблизно 6 годин, краще, від приблизно 0,5 години до приблизно 4 годин.

35 Відповідно до деяких варіантів втілення, перший реактор підтримують при температурі в інтервалі значень від приблизно 30 °C до приблизно 100 °C, краще, від приблизно 40 °C до приблизно 80 °C.

Відповідно до деяких варіантів втілення, описаний тут процес додатково включає, перед відбиранням бромопікрину, переміщення реакційної суміші з першого реактора в другий реактор.

40 Відповідно до деяких варіантів втілення, другий реактор підтримують при температурі в інтервалі значень від приблизно 15 °C до приблизно 30 °C, краще, від приблизно 20 °C до приблизно 25 °C.

45 Відповідно до деяких варіантів втілення, описаний вище процес додатково включає, перед відбиранням бромопікрину, охолодження реакційної суміші.

Відповідно до деяких варіантів втілення описаний вище процес додатково включає, після відбирання бромопікрину, видалення водної фази з реакційної суміші.

50 Відповідно до деяких варіантів втілення, описаний вище процес додатково включає хімічну обробку зазначеної водної фази, з одержанням при цьому обробленої форми водної фази. В деяких варіантах втілення, хімічна обробка водної фази включає регенерацію броду та/або броміду натрію.

Відповідно до деяких варіантів втілення бромопікрин одержують з хімічним виходом, який є рівним чи більшим за 90 % мас, краще, є рівним чи більшим за 95 % мас, ще краще, є рівним чи більшим за 98 % мас, усе в перерахунку на нітрометан.

55 Відповідно до деяких варіантів втілення, бромопікрин має чистоту, що є рівною чи більшою за 99 % мас

Відповідно до іншого аспекту даного винаходу, пропонується бромопікрин, одержаний будь-яким з описаних вище способів.

60 Відповідно до деяких варіантів втілення винаходу, описаних нижче, бромопікрин має чистоту, що є рівною чи більшою за 99 % мас.

Якщо не визначено інше, усі технічні та наукові терміни, використовувані тут, мають значення, що є загальновідомими для пересічних фахівців в області техніки, до якої належить цей винахід. Хоча способи та матеріали, аналогічні або еквівалентні описаним тут, можуть бути використані у практиці або при випробуваннях даного винаходу, придатні способи та матеріали

описані нижче. У випадку суперечностей слід дотримуватися опису винаходу, включаючи визначення. На додаток, матеріали, способи та приклади є лише ілюстративними і не повинні вважатися обмежувальними.

В тому значенні, що використовується тут, термін "включає" означає, що можуть бути додані інші стадії та інгредієнти, які не впливають на кінцевий результат. Цей термін охоплює терміни "складається з" та "по суті складається з".

Фраза "по суті складається з" означає, що композиція або спосіб можуть включати додаткові інгредієнти та/або стадії, але тільки якщо додаткові інгредієнти та/або стадії істотно не змінюватимуть основні та нові характеристики композиції або способу, що заявляються.

Термін "спосіб" або "процес" стосуються шляхів, засобів, методик та процедур здійснення певної задачі, включаючи, без обмежень, шляхи, засоби, методики та процедури, які є відомими або можуть бути легко розроблені на основі відомих шляхів, засобів, методик та процедур спеціалістами-практиками в області хімії, фармакології, біології, біохімії та медицини.

В тому значенні, що використовується тут, форми однини (з використанням артиклів "a", "an" та "the") включають посилання на форми множини, якщо з контексту чітко не випливає інше. Наприклад, терміни "сполука" або "щонайменше одна сполука" можуть включати множину сполук, включаючи їх суміші.

В даному описі, різні аспекти даного винаходу можуть бути представлені у формі діапазонів значень. Слід розуміти, що опис у форматі діапазонів значень наводиться просто для зручності та стислості і не повинен тлумачитися як негнучке обмеження обсягу винаходу. Відповідно, опис діапазону значень повинен вважатися таким, що конкретно розкриває усі можливі піддіапазони, а також індивідуальні числові значення в цьому діапазоні значень. Наприклад, опис діапазону значень, такого як від 1 до 6, має вважатися таким, що конкретно розкриває такі піддіапазони, як від 1 до 3, від 1 до 4, від 1 до 5, від 2 до 4, від 2 до 6, від 3 до 6 і т.д., а також індивідуальні числа, що входять до цього діапазону значень, наприклад, 1, 2, 3, 4, 5 та 6. Цей підхід є застосовним незалежно від величини діапазону.

Якщо тут вказується діапазон числових значень, то передбачається, що він включає усі названі числові величини (дробові чи цілі) в зазначеному діапазоні значень. Фрази "в інтервалі між" першим зазначеним числом та другим зазначеним числом та "в інтервалі значень від" першого зазначеного числа "до" другого зазначеного числа використовуються тут взаємозамінно і повинні включати перше та друге зазначені числа та усі дробові і цілі числові значення між ними.

В тому значенні, що використовується тут, термін "приблизно" означає  $\pm 10\%$ .

Даний винахід описаний тут, лише для прикладу, з посиланнями на супровідні креслення. Зазначимо, з конкретним посиланням на детальні креслення, що подробиці наведені тільки для прикладу та в цілях ілюстративного опису кращих варіантів втілення даного винаходу і представлені з метою забезпечення, як вважається, найбільш корисного та легко зрозумілого опису принципів та концептуальних аспектів даного винаходу. В цьому відношенні, не робиться жодної спроби показати конструктивні подробиці даного винаходу більш детально, ніж це є необхідним для фундаментального розуміння винаходу, і опис у поєднанні з кресленнями дає змогу кваліфікованим фахівцям в цій області техніки зрозуміти, як можуть бути здійснені на практиці декілька варіантів винаходу. На кресленнях:

Фіг. 1 є блок-схемою загальної процедури здійснення варіантів втілення даного винаходу з використанням реакторів, що працюють в безперервному режимі, для виробництва бромопікрину;

Фіг. 2 є блок-схемою конкретної схеми та процедур ілюстративного прикладу здійснення деяких варіантів втілення даного винаходу в лабораторному масштабі з використанням хімічного реактора безперервної дії, у якому температура реакції становить  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  і час перебування у реакторі складає приблизно 68 хвилин (загальний час проведеного процесу дорівнює 6 годинам);

Фіг. 3 є блок-схемою конкретної схеми та процедур інших ілюстративних прикладів здійснення деяких варіантів втілення даного винаходу в лабораторному масштабі з використанням хімічного реактора безперервної дії, у якому температура реакції становить  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  або  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  і час перебування у реакторі складає приблизно 83 хвилини (загальний час здійсненого процесу 7,25 годин); і

Фіг. 4 є блок-схемою конкретної схеми та процедур іншого ілюстративного прикладу здійснення деяких варіантів втілення даного винаходу в лабораторному масштабі, з використанням хімічного реактора безперервної дії, у якому температура реакції становить 60 °C і час перебування у реакторі складає приблизно 135 хвилин (загальний час проведеного процесу 30 годин).

Даний винахід стосується нового способу одержання бромопікрину та високочистого бромопікрину, вироблюваного цим способом. Конкретніше, даний винахід, в деяких варіантах його втілення, стосується безперервного способу одержання бромопікрину, який оснований на подачі безперервного потоку водного розчину лужної речовини, наприклад, основи лужного металу, такої як гідроксид натрію, та безперервного потоку суміші нітрометану та бромиду, краще, без органічних розчинників, в реактор, і після цього, відбирання безпосередньо органічної фази, що містить бромопікрин, зокрема, під дією сили тяжіння, з реакційної суміші, без проведення дистиляції або екстракції органічної фази. Даний винахід, в деяких варіантах його втілення, далі стосується бромопікрину, що має чистоту, яка дорівнює або є більшою 99 процентів, та вихід вище 95 процентів і навіть вище 98 процентів (за нітрометаном), одержуваного цим способом.

Принципи та хід процесу відповідно до варіантів втілення даного винаходу можна краще зрозуміти з посиланням на креслення та супровідний опис.

Перед детальним поясненням щонайменше одного варіанта втілення винаходу, слід зазначити, що винахід не обмежений в його втіленні деталями конструкції та компонуванням компонентів, викладеними в наведеному далі описі або проілюстрованими на кресленнях. Винахід передбачає інші варіанти втілення або реалізацію чи здійснення різними шляхами. Також, слід розуміти, що фразеологія та термінологія, використовувані тут, призначені для опису і не повинні вважатися обмежувальними.

Як детально описано вище, бромопікрин є галоїднітроалканом, який є відомим як екологічно безпечний та ефективний сільськогосподарський агент, і був запропонований на заміну екологічно проблемних антимікробних, біоцидних та антисептичних агентів, таких як метилбромід, 1,3-дихлорпропен, метилізотіоціанати, метилйодид (йодметан) та пропаргілбромід.

Хоча способи одержання галоїднітроалканів є добре відомими та описані, вони здебільшого є незастосовними для одержання бромопікрину. Доступні способи одержання бромопікрину з високим виходом передбачали, донедавна, дистиляцію водної суміші пікринової кислоти, гідроксиду кальцію та бромиду (Stenhouse (1854), *supra*) або реакцію пікринової кислоти з гіпобромітом неблагородного металу, з наступною дистиляцією. Цей процес є незручним через вибухонебезпечний характер пікринової кислоти і небезпечну поведінку бромопікрину під час дистиляції. Крім того, введення органічних розчинників може бути необхідним для уникнення дистиляції, що спричинює необхідність додаткових витрат, небезпеку для здоров'я та організацію утилізації органічного розчинника способом в цілому. Усе це ще більше ускладнюється, якщо необхідне масштабування для виробництва більших кількостей бромопікрину.

Як було детальніше описано вище, новий періодичний процес одержання бромопікрину на основі реакції бромиду, нітрометану (NM) та лужної речовини був нещодавно розкритий у WO 2007/023496, що належить правонаступнику даної заявки (*supra*). Цей спосіб є процесом періодичного типу і оснований на періодичному додаванні лужної речовини, здійснюваному у такий спосіб, щоб у реакційній суміші не було надлишку лужної речовини.

При проведенні додаткових досліджень способу одержання бромопікрину, автори даного винаходу розробили та успішно здійснили безперервний спосіб одержання бромопікрину, оснований на подачі безперервного потоку суміші нітрометан/бром та водного розчину лужної речовини в реактор, як показано, наприклад, на Фігурі 1.

Таким чином, як продемонстровано в наведеному нижче розділі прикладів, при використанні дуже зручного, економічно ефективного та довготривалого безперервного способу, бромопікрин одержують з високою чистотою (більше 99 %), високим виходом (вище 95 % і навіть 98 %, за нітрометаном) та з надзвичайно високою продуктивністю (від 220 до 1000 грам/годину/літр реактора), що робить цей процес добре застосовним для промислового виробництва великої кількості бромопікрину.

Цей безперервний спосіб далі краще характеризується тим, що проводиться в таких умовах, які дозволяють запобігнути утворенню небажаних продуктів, тим самим уникаючи необхідності контролювати такі параметри, як температура та pH.

Термін "чистота" визначається як ваговий процент бажаної сполуки, від загальної ваги продукту.

Термін "вихід" позначає співвідношення між практичною витратою та теоретичною витратою нітрометану.

Таким чином, відповідно до деяких варіантів втілення даного винаходу, пропонується спосіб одержання бромопікрину. Спосіб здійснюється шляхом подачі безперервного потоку першої суміші, що містить нітрометан та бром, і безперервного потоку другої суміші, що містить водний розчин лужної речовини, в перший реактор, для одержання в ньому реакційної суміші, яка містить бромопікрин; та відбирання бромопікрину з реакційної суміші.

Термін "потік", в тому значенні, що використовується тут та у техніці, стосується безперервного переміщення або течії рідкого чи газоподібного матеріалу.

10 Термін "безперервний потік" або "безперервний спосіб", в тому значенні, що використовується тут, стосуються процесу, який здійснюється без необхідності періодичного зупинення або уповільнення.

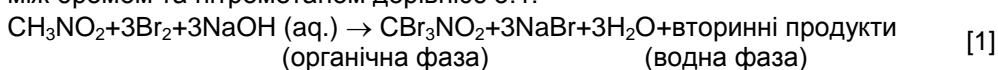
15 Термін "переміщення", в тому значенні, що використовується тут, стосується подачі реагентів та/або реакційної суміші з однієї посудини та/або реактора в іншу, яка може здійснюватися вручну або механічно, наприклад, по трубах або за допомогою каліброваних чи некаліброваних pomp (наприклад, перистальтичних pomp). Термін "переміщення" також позначає тут та у техніці "подачу", по відношенню до посудини та/або реактора, до яких переміщуються реагенти та/або реакційна суміш.

Перша суміш є сумішшю нітрометану та бромом, яку, краще, готують в окремому реакторі простим змішуванням бромом та нітрометаном.

Змішування бром та нітродметану в цьому окремому реакторі, краще, здійснюється шляхом перемішування, наприклад, за допомогою автоматично керованої механічної або електромеханічної мішалки.

Хоча (початкова) температура суміші нітрметану та бромів може змінюватися, загалом (початкова) температура суміші нітрметану та бромів знаходиться в діапазоні значень, краще, від приблизно 10 °C до приблизно 50 °C, ще краще, від приблизно 20 °C до приблизно 25 °C (що відповідає кімнатній температурі).

Загалом спосіб одержання бромопікрину відповідно до даного винаходу описується наведеним нижче рівнянням [1]. Відповідно до цього рівняння, стехіометричне співвідношення між бромом та нітрометаном дорівнює 3:1.



На практиці, як описано у WO 2007/023496, *supra*, для одержання бажаного виходу та чистоти часто потрібне співвідношення вище стехіометричного. Таким чином, співвідношення брому та нітрометану може бути будь-яким співвідношенням вище 3:1,3 типовими значеннями 3,3:1 та 3,25:1.

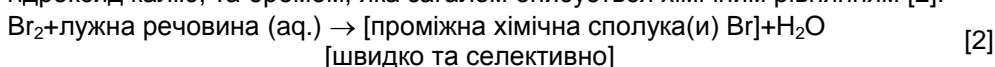
35 Нами несподівано було знайдено, що безперервний спосіб, описаний тут, може бути здійсненим з високим виходом та чистотою навіть при співвідношенні бром:нітродетан усього лише 3,1:1 або навіть 3:1, у середньому, приблизно 3,07:1 (див. Таблицю 1 нижче). Використання менших кількостей броду, при майже стехіометричних співвідношеннях, очевидно, створює значні переваги з погляду витрат, безпеки, екологічних міркувань і т.д.

40 Суміш нітродетану та бром, краще, готують без додавання до суміші будь-якого органічного розчинника, так щоб вона по суті не містила органічних розчинників. Цей аспект, очевидно, створює переваги з погляду уникнення додаткових витрат, небезпечних умов праці та утилізації відходів органічного розчинника.

Друга суміш є водним розчином лужної речовини.

45 Термін "водний розчин" використовується як такий, що включає воду або водну суміш води та органічного розчинника, причому додавання останнього є необов'язковим. Краще, водний розчин включає воду та не містить органічного розчинника, як зазначено вище.

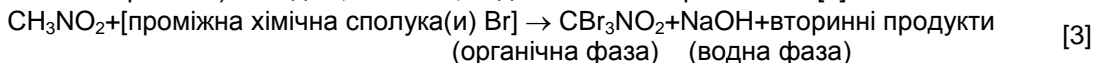
Лужна речовина по суті є будь-яким типом лужного матеріалу, що є здатним швидко та селективно реагувати з бромом (у присутності води та нітродетану), з утворенням однієї чи декількох бромвмісної хімічної проміжної сполуки (сполук), наприклад, гіпоброміту металу, що утворюється в результаті реакції між гідроксидом лужного металу, таким як гідроксид натрію або гідроксид калію, та бромом, яка загалом описується хімічним рівнянням [2]:



Наприклад, два еквіваленти гідроксиду натрію ( $\text{NaOH}$ ) реагують з бромом ( $\text{Br}_2$ ) з утворенням гіпоброміту натрію ( $\text{NaOBr}$ , 1 еквівалент), броміду натрію ( $\text{NaBr}$ , 1 еквівалент) та води ( $\text{H}_2\text{O}$ , 1 еквівалент).



У свою чергу, одна чи декілька бромвмісна проміжна сполука (сполук) у присутності води селективно реагує (реагують) із вже присутнім нітрометаном, для селективного утворення бажаного високочистого бромопікринового продукту з високим (по суті, теоретичним стехіометричним) виходом, загалом, згідно з хімічним рівнянням [3]:



5 Без прив'язки до будь-якого конкретного механізму, вважається, що гіпоброміт реагує з нітрометаном з утворенням бромнітрометану та гідроксиду натрію. Бромнітрометан потім реагує з постійно утворюваним гіпобромітом, утворюючи при цьому дибромнітрометан, який потім аналогічно реагує з утворенням трибромнітрометану (бромопікрину).

10 Наприклад, лужну речовину вибирають з групи, що складається з гідроксидів лужних металів, гідроксидів лужноземельних металів та їх комбінацій. Прикладами гідроксидів лужних металів є гідроксид літію [LiOH], гідроксид натрію [NaOH] та гідроксид калію [KOH]. Прикладами гідроксидів лужноземельних металів є гідроксид магнію [Mg(OH)<sub>2</sub>], гідроксид кальцію [Ca(OH)<sub>2</sub>], гідроксид стронцію [Sr(OH)<sub>2</sub>] та гідроксид барію [Ba(OH)<sub>2</sub>].

15 Для здійснення цієї процедури, краще, лужна речовина є гідроксидом лужного металу, вибраним з групи, що складається з гідроксиду літію [LiOH], гідроксиду натрію [NaOH], гідроксиду калію [KOH] та їх комбінацій. В деяких варіантах втілення, лужна речовина є гідроксидом лужного металу, вибраним з групи, що складається з гідроксиду натрію [NaOH], гідроксиду калію [KOH] та їх комбінацій. В деяких варіантах втілення, лужна речовина є гідроксидом натрію [NaOH].

20 Гідроксид натрію є кращим, ніж гідроксид калію, для проведення цієї процедури, переважно через економіку хімічного процесу. При порівнянні якості (чистоти) та концентрації, вартість гідроксиду натрію є меншою за гідроксид калію.

25 Як можна побачити з розділу прикладів, який наведений нижче, гідроксид натрію використовувався для одержання зразків, як описано нижче, забезпечуючи високий вихід, високу чистоту та високу продуктивність за бромопікрином.

Таким чином, відповідно до варіанта втілення даного винаходу, лужна речовина є гідроксидом натрію.

30 Концентрація лужної речовини у водному розчині може бути виражена в таких одиницях, як, наприклад, проценти (вагові/вагові) або (мас/мас), що відповідають вираженій у процентах ваговій частці лужної речовини у водному розчині.

Загалом, концентрація лужної речовини у водному розчині лужної речовини може змінюватися, але вона часто використовується у концентрації, що складає від приблизно 5 % мас. до приблизно 40 % мас. від загальної ваги водного розчину.

35 Як можна побачити у розділі прикладів нижче, в усіх досліджених зразках (Таблиця 1), концентрація лужної речовини у водному розчині становила менше 35 % мас., звичайно, в діапазоні значень від приблизно 26 % мас. до приблизно 27 % мас.

Таким чином, відповідно до деяких варіантів втілення даного винаходу, концентрація лужної речовини у водному розчині другої суміші складає від приблизно 20 % мас. до приблизно 35 % мас. від загальної ваги водного розчину, ще краще, становить приблизно 26 або 27 % мас.

40 Перша суміш та друга суміші, описані тут, краще, готують та використовують у хімічних реакторах періодичного типу, але вони також можуть готуватися та використовуватися в хімічному реакторі безперервного типу.

45 Загалом, по суті будь-який хімічний реактор періодичної дії може бути використаний як хімічний реактор для одержання суміші нітрометану та броду або водного розчину лужної речовини. В деяких варіантах втілення, хімічний реактор функціонально сконструйований або обладнаний устаткуванням, наприклад, оболонкою хімічного реактора з контролем температури, для забезпечення ручного, напівавтоматичного або повністю автоматичного контролю температури вмісту хімічного реактора, в межах попередньо визначених діапазонів температури, наприклад, придатним для встановлення температури усередині хімічного реактора в загальному інтервалі значень від приблизно 10 °C до 50 °C. В такому варіанті втілення, краще, обладнання з контрольованою температурою є функціонально з'єднаним з ручним, напівавтоматичним або повністю автоматичним, відповідно, регулятором температури, наприклад, пристроєм автоматичного регулювання температури у хімічному реакторі Lauda, що працює зі змінними заданими значеннями температури у хімічному реакторі, який, у свою чергу, функціонально з'єднаний з відповідним джерелом живлення. Додатково, краще, хімічний реактор є функціонально сконструйованим або обладнаним устаткуванням, наприклад, механічною або електромеханічною мішалкою, для забезпечення ручного, напівавтоматичного або повністю автоматичного керування змішуванням або перемішуванням вмісту хімічного

реактора, в попередньо визначених діапазонах скоростей змішування або перемішування та з попередньо визначеними режимами або схемами змішування або перемішування. В такому варіанті втілення, краще, обладнання для керування змішуванням або перемішуванням є функціонально з'єднаним з ручним, напівавтоматичним або повністю автоматичним, відповідно, регулятором змішування або перемішування, який, у свою чергу, є функціонально з'єднаним з відповідним джерелом живлення.

В деяких варіантах втілення даного винаходу, безперервний потік першої суміші та безперервний потік другої суміші подаються в перший реактор одночасно.

Як вказується у WO 2007/023496 (supra), який описує періодичний процес одержання бромопікрину, відсутність надлишку лужної речовини (наприклад, NaOH) у реакційній суміші, що містить бромопікрин, є істотним для запобігання будь-яким можливим небажаним реакціям між надлишком лужної речовини та бромопікрином.

Таким чином, у процесі періодичного типу, концентрація лужної речовини в реакційній суміші визначається шляхом додавання цієї речовини порціями таким чином, щоб уникнути утворенню її надлишку.

У безперервному способі, швидкості додавання першої та другої сумішей, описаних тут, визначають співвідношення між лужною речовиною та бромом в будь-який даний момент часу в ході реакції та дозволяють проводити реакції таким чином, щоб забезпечити відсутність будь-якого надлишку лужної речовини (яка може небажано реагувати з нітрометаном), і тому лужна речовина реагує по суті тільки з бромом. Таким чином, швидкості додавання першої та другої сумішей, описаних тут, визначають селективність реакції. Тому ці швидкості додавання, краще, не повинні перевищувати швидкості реакції.

Таким чином, швидкість додавання другої суміші (наприклад, водного розчину NaOH), краще, відповідає швидкості додавання першої суміші бром/нітрометан і вони обидві, краще, дорівнюють або є меншими, ніж швидкість реакції.

Ще далі, швидкість додавання першої та/або другої сумішей, без винятков, впливає на теплоту, утворювану під час реакції, і тому, краще, вибирається таким чином, щоб одержувати прийнятну кількість тепла. "Прийнятна кількість тепла" означає, що температура екзотермічної реакції може легко контролюватися звичайними методами.

Час перебування одержаної реакційної суміші є відносно коротким і може становити, наприклад, від приблизно 0,3 до 6 годин. В деяких варіантах втілення, час перебування складає від приблизно 0,5 години до приблизно 4 годин. Наприклад, час перебування в усіх експериментах, представлених у Таблиці 1 в розділі прикладів нижче, був менше 2,5 годин. В одному варіанті втілення, час перебування складає приблизно 2 години.

Термін "час перебування" стосуються середнього часу перебування реагентів у реакторі та використовується як міра швидкості роботи проточних реакторів. Час перебування можна оцінити шляхом ділення об'єму камери або зони на об'ємну витрату через неї. Таким чином: Час перебування = Об'єм реактора / Витрата, де витрата є сумою витрат першої та другої сумішей.

Як описано далі у розділі прикладів, описаний тут процес практикували, змінюючи загальний час процесу. Таким чином, використовували загальні часи процесу від 6 до 30 годин, що, як було знайдено, істотно не впливало на вихід або чистоту бромопікрину, демонструючи відтворюваність процесу.

Загалом, по суті будь-який хімічний реактор безперервного типу може бути використаний як хімічний реактор для змішування нітрометану із сумішшю бром з розчином лужної речовини, і має з боків щонайменше два вхідні/вихідні отвори. Краще, хімічний реактор є функціонально сконструйованим або обладнаним устаткуванням, наприклад, оболонкою хімічного реактора з регульованою температурою, для забезпечення ручного, напівавтоматичного або повністю автоматичного контролю температури вмісту хімічного реактора, в попередньо визначених діапазонах температури, наприклад, з можливістю встановлення температури усередині хімічного реактора в загальному діапазоні від приблизно 10 °C до 50 °C. В такому варіанті втілення, краще, обладнання для контролю температури є функціонально з'єднаним з ручним, напівавтоматичним або повністю автоматичним, відповідно, регулятором температури, наприклад, пристроєм автоматичного регулювання температури хімічного реактора Lauda, який працює з хімічним реактором із заданою температурою, і який, у свою чергу, є функціонально з'єднаним з відповідним джерелом живлення. Додатково, краще, хімічний реактор є функціонально сконструйованим або обладнаним устаткуванням, наприклад, механічною або електромеханічною мішалкою, для забезпечення ручного, напівавтоматичного або повністю автоматичного керування змішуванням або перемішуванням вмісту хімічного реактора, в попередньо визначених діапазонах швидкостей змішування або перемішування та з попередньо визначеними режимами або схемами змішування або перемішування. В такому

варіанті втілення, краще, обладнання для керування змішуванням або перемішуванням є функціонально з'єднаним з ручним, напівавтоматичним або повністю автоматичним, відповідно, регулятором змішування або перемішування, який, у свою чергу, є функціонально з'єднаним з відповідним джерелом живлення.

Змішування реакційної суміші у хімічному реакторі максимізує контакт і, таким чином, посилює реакцію між лужною речовиною (наприклад, вільним гідроксидом натрію) і сумішшю нітрометану та бромом. Таке змішування реакційної суміші у хімічному реакторі також допомагає забезпечити, щоб у хімічному реакторі не утворювалося локалізованих зон або точкових ділянок зосередження лужної речовини, тим самим, забезпечуючи відсутність надлишку лужної речовини у реакційній суміші, що містить бромопікрин, і зменшуючи кількість домішок. Таке змішування реакційної суміші у хімічному реакторі також допомагає забезпечити рівномірний розподіл тепла в об'ємі хімічного реактора.

Як продемонстровано нижче у розділі прикладів, реакція починається негайно після подачі цих двох потоків в реактор, є швидкою і забезпечує утворення бромопікрину з високим виходом (вище 98 %, за нітрометаном) та з високою чистотою (> 99 %).

Для проведення цього процесу підтримуються величини фактичної температури реакції (температура реакції ( $T_R$ )) та діапазон її значень, які залежать від декількох факторів. По-перше, температура залежить від величини та швидкості вивільнення екзотермічного тепла під час реакції між лужною речовиною та сумішшю нітрометану і бромом, яка загалом описується наведеними вище хімічними рівняннями [2] та [3]. Крім цього, температура також залежить від величини та швидкості розсіювання, теплопередачі та/або контролю за цим екзотермічним теплом.

Температура реакції також може бути обмежена фізичними властивостями реагентів та/або проміжних сполук, що утворюються під час реакції. Таким чином, наприклад, оскільки точка кипіння бромом дорівнює 56 °C, може бути бажаним підтримувати температуру реакції нижче цієї температури.

Ця вимога, однак, усувається шляхом проведення безперервного способу, як описано тут, оскільки бром, що надходить до реактора, негайно реагує з лужною речовиною (яка супутно надходить до реактора з другою сумішшю), з утворенням менш летких проміжних сполук. Це дозволяє проводити реакцію при більш високих температурах, які можуть забезпечувати вищі швидкості реакції та вищий вихід, а також усувати необхідність підтримувати температуру реакції на низькому рівні за допомогою значного зовнішнього охолодження (через її екзотермічний характер).

Таким чином, відповідно до деяких варіантів втілення даного винаходу, температуру реактора підтримують в діапазоні значень від приблизно 30 °C до приблизно 100 °C, краще, від приблизно 40 °C до приблизно 80 °C.

Більш великий діапазон температур реакції при безперервному способі забезпечує можливість більш швидкого протікання реакції, сприяючи продуктивності та високому виходу реакції, та потребує менше енергії на охолодження реакції. Отже, проведення реакції при вищих температурах є зручним при одержанні бромопікрину, особливо, при його виробництві у великих кількостях.

На практиці, відповідно до цих міркувань, температура реакції та діапазон її значень контролюються та підтримуються на рівні попередньо визначених величин шляхом установлення пристрою автоматичного регулювання температури хімічного реактора на попередньо визначене задане значення (позначене на Фігурах 2-4 як "s.p").

При змішуванні першої та другої сумішей у першому реакторі, реакційна суміш може, необов'язково та краще, безперервно перемішуватися з першого реактора до другого реактора. Як описано у наведеному нижче розділі прикладів, це переміщення дозволяє реагентам у реакційній суміші завершити реакцію між собою. Було продемонстровано, що, за певних умов, таке переміщення значно поліпшує вихід процесу.

В цьому випадку, реакційна суміш, яка містить бромопікрин і, необов'язково, непрореаговані реагенти та/або проміжні сполуки, як зазначено вище, перетікає до другого реактора, після майже повного завершення тривалості реакції (часу реакції). Таким чином, реакційна суміш додатково перемішується в другому хімічному реакторі, причому температура реакційної суміші, що містить бромопікрин, краще, підтримується при кімнатній температурі (від приблизно 20 °C до приблизно 25 °C).

Краще, час перебування в другому реакторі типово залежить від співвідношення між розмірами першого та другого реакторів. Таким чином, наприклад, якщо взяти співвідношення розміру першого реактора та розміру другого реактора, яке дорівнює 3:1, і час перебування у першому реакторі в інтервалі значень від 0,3 години до 6 годин, кращий час перебування в

другому реакторі складатиме від приблизно 6 хвилин до приблизно 120 хвилин, краще, від приблизно 15 хвилин до приблизно 80 хвилин.

Температура в другому реакторі, краще, становить від приблизно 15 °C до приблизно 30 °C, ще краще, від приблизно 20 °C до приблизно 25 °C (по суті дорівнює кімнатній температурі).

5 Було продемонстровано, що рН в другому реакторі, краще, складає від приблизно 9 до приблизно 12,5, ще краще, від приблизно 10 до приблизно 12.

Після першого та, необов'язково, другого часу перебування реакційної суміші, що містить бромопікрин, цю реакційну суміш, що містить бромопікрин, тобто, містить суміш первинних продуктів: бромопікрин  $[\text{CBr}_3\text{NO}_2]$  та воду, і вторинні продукти: неорганічну сіль (солі), неорганічний окисник(и) та слідові кількості органічних та/або неорганічних матеріалів, піддають розділенню фаз. Первинний продукт бромопікрин, який має розчинність у воді приблизно 1,5 грам на літр води при 20 °C та питому вагу 2,79, мігрує в та утворює більш важку (нижню) органічну фазу, у той час як вода первинного продукту та вторинні продукти мігрують в та утворюють більш легку (верхню) водну фазу реакційної суміші. У типовому прикладі, водна фаза, утворювана при використанні як лужної речовини NaOH, має питому вагу приблизно 1,5.

15 Більш важка (нижня) органічна фаза, що містить бромопікрин, селективно відбирається з придонної зони або вихідного отвору вертикально встановленого хімічного реактора, спочатку залишаючи у хімічному реакторі більш легку (верхню) водну фазу (яка містить воду та вторинні продукти). Одночасно, може проводитися контроль та вимірювання щонайменше однієї властивості, наприклад, кольору, провідності та/або густини, зібраної рідини, яка є точною та відтворюваною характеристикою зібраної рідини, тобто, більш важкої (нижньої) органічної фази, що містить бромопікрин, доти, поки не з'являться ознаки або сигнали того, що в придонній зоні хімічного реактора не залишилося органічної фази. Це відповідає часу безпосередньо перед появою перших ознак чи сигналів потрапляння водної фази в придонну зону або вихідний отвір хімічного реактора, коли припиняється зливання або відкачування більш важкої (нижньої) органічної фази, що містить бромопікрин, з хімічного реактора.

Після цього видаляють з хімічного реактора більш легку (верхню) водну фазу (яка містить воду та вторинні продукти), яка спочатку залишається у хімічному реакторі, і, необов'язково, проводять визначення хімічної композиції та складу водної фази.

30 В деяких варіантах втілення, розділення фаз здійснюють безперервно, використовуючи будь-які відповідні відомі методики (наприклад, за допомогою безперервного фазового розділювача).

Зібрана більш важка (нижня) органічна фаза (яка містить бромопікрин) реакційної суміші може бути піддана вищеписаній процедурі газохроматографічного хімічного аналізу, для визначення чистоти бромопікрину та його складу. Зібрана більш легка (верхня) водна фаза (яка містить воду та вторинні продукти) реакційної суміші може бути піддана стандартним аналітичним процедурам мокрої хімії.

40 Зібрана водна фаза може бути піддана хімічній обробці, наприклад, для виділення неорганічних солей, утворених як побічні продукти реакції (наприклад, NaBr), та/або для регенерації бромоводню.

Органічну фазу, що містить бромопікрин, відбирають безпосередньо з реакційної суміші, не піддаючи органічну фазу дистиляції або екстракції, з одержанням майже кількісного (теоретичного стехіометричного) виходу бромопікрину, що має чистоту, яка дорівнює або є більшою 99 % мас. Цей аспект даного винаходу зручно забезпечує усунення необхідності використання процедури дистиляції чи екстракції, разом з відносно дорогим обладнанням для проведення дистиляції чи екстракції, а також витрат, пов'язаних його експлуатацією та технічним обслуговуванням. Цей аспект також забезпечує усунення необхідності виконувати операції та рахуватися з проблемами, пов'язаними, зокрема, із захистом здоров'я та безпекою, під час дистиляції чи екстракції потенційно небезпечного (високоенергоємного) бромопікринового продукту, а також з розчинником для екстракції, який є потенційно небезпечним та утворює відходи.

Зібрана органічна фаза, що містить бромопікрин, тому, краще, використовується "як є", зберігається "як є" у збірній або приймальній посудині чи контейнері або переміщується до більш придатного резервуара чи контейнера для зберігання і потім зберігається у відповідних умовах зберігання хімікатів. Придатні умови зберігання бромопікрину передбачають контейнер з низьким світлопропусканням (наприклад, пляшка з непрозорого коричневого скла), краще, в недоступному для сонячного світла місці, при кімнатній температурі (тобто, від приблизно 20 °C до приблизно 25 °C) та в умовах, що виключають вплив потенційно вогнебезпечних або вибухонебезпечних факторів. В таких умовах зберігання, бромопікрин є відносно стабільним та залишається високочистим на протязі щонайменше декількох місяців і навіть 1 року.

Бромопікрин, одержаний за допомогою описаного тут процесу, має чистоту, що є рівною чи більшою за 99 % мас.

Крім цього, бромопікрин, одержуваний за допомогою описаного процесу, одержують з виходом вище 90 % мас, вище 95 % мас, і навіть вище 98 % мас.

5 Як продемонстровано у наведеному нижче розділі прикладів, аналіз водної фази показав відносно низькі рівні домішок, утворюваних при використанні описаного тут безперервного способу, що додатково вказує на ефективність цього способу за показниками виходу та чистоти. Наприклад, було визначено, що рівень окисників при безперервному способі складає усього лише 0,4 % - 2,1 %, і у більшості випадків знаходиться в інтервалі значень 0,3 % - 1,7 %. Крім

10 того, величини загального органічного вуглецю (ТОС) (які відображають присутність різних органічних домішок) також були більш низькими: 22-106 ppm (див. Таблицю 2 нижче).

Описаний тут процес, таким чином, є промислово застосовним, відтворюваним, безпечним, екологічно нешкідливим та економічно рентабельним.

15 Слід розуміти, що даний винахід не обмежений в його застосуванні деталями, що стосуються порядку чи послідовності та числа, процедур, стадій і субстадій, технологічного чи робочого процесу, або деталями, що стосуються обладнання, реагентів та матеріалів, використовуваних для здійснення процесу, наведеними далі в ілюстративному описі, на супровідних кресленнях та у прикладах, якщо це не буде конкретно зазначено тут. Даний винахід передбачає інші варіанти втілення та можливість реалізації або здійснення різними

20 шляхами. Хоча процедури, стадії, субстадії, обладнання, реагенти та матеріали, аналогічні або еквівалентні ілюстративно описаним тут, можуть бути використані для реалізації або випробувань даного винаходу, придатні процедури, стадії, субстадії, обладнання, реагенти та матеріали є ілюстративно описаними тут.

Також слід розуміти, що усі технічні та наукові вирази, терміни та/або фрази, використовувані в даному описі, мають значення, ідентичні чи аналогічні тим, що є загальновідомими пересічним фахівцям в області техніки, до якої належить даний винахід, якщо інші їх значення не будуть конкретно визначені або вказані тут. Фразеологія, термінологія та умовні позначення, використовувані в даному описі, призначені для опису і не повинні вважатися обмежувальними. Крім того, усі технічні та наукові вирази, терміни та/або фрази,

30 включені, визначені, описані та/або наведені для прикладу, в розділі Відомий рівень техніки, вище, наприклад, такі, що стосуються синонімів бромопікрину, є в рівному ступені або аналогічно застосовними до ілюстративного опису кращих варіантів втілення, прикладів та прикладеної формули даного винаходу.

В тому значенні, що використовується тут, термін "приблизно" позначає  $\pm 10$  процентів від асоційованого з ним значення величини. Додатково, в тому значенні, що використовується тут,

35 фраза "кімнатна температура" стосується температури в діапазоні значень від приблизно 20 °C до приблизно 25 °C.

Процедури, стадії, субстадії, обладнання, реагенти та матеріали, і втілення типових кращих варіантів втілення, альтернативних кращих варіантів втілення, конкретні конфігурації, та

40 додаткові і необов'язкові аспекти, характеристики або ознаки способу одержання бромопікрину та високочистого бромопікрину, одержуваного у спосіб за даним винаходом, будуть краще зрозумілими з посиланням на наведений нижче ілюстративний опис та супровідні креслення. В наведеному нижче ілюстративному описі та на супровідних кресленнях, однакові цифрові позиції та/або літери стосуються одних і тих самих компонентів.

45 Наведений нижче ілюстративний опис процесу даного винаходу включає головні або принципові процедури, стадії, субстадії, обладнання, реагенти та матеріали, необхідні для достатнього розуміння належного "правильного" використання та реалізації розкритого процесу. Відповідно, опис різних можливих необхідних та/або необов'язкових підготовчих, проміжних, несуттєвих процедур, стадій, субстадій, обладнання, реагентів та/або матеріалів, що мають

50 другорядне значення для забезпечення реалізації винаходу, які є добре відомими рядовим фахівцям в цій області техніки, та/або відомими з рівня техніки та технічної літератури, що стосується хімічного синтезу та виробництва, в більшості випадків тільки коротко згадуються тут.

Додаткові цілі, переваги та нові ознаки даного винаходу будуть зрозумілі пересічному фахівцю в цій області техніки при вивченні наступних прикладів, які не повинні вважатися обмежувальними. Додатково, кожен з різних варіантів втілення та аспектів даного винаходу, описаних вище та заявлених у формулі винаходу нижче, знаходить експериментальну підтримку у наступних прикладах.

#### ПРИКЛАДИ

Цим робиться посилання на наступні приклади, які разом з вищенаведеним описом ілюструють винахід, не обмежуючи його.

#### МАТЕРІАЛИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ СПОСОБИ

##### Хімічні реагенти

5 Нітрометан [ $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ], у рідкій фазі, був одержаний від фірми Aldrich (за результатами хімічного аналізу, щонайменше 96 % мас).

Гідроксид натрію [ $\text{NaOH}$ ], водний розчин (48 %), був одержаний від фірми F&C, Israel.

Бром [ $\text{Br}_2$ ], у рідкій фазі, щонайменше 99 % мас. за результатами хімічного аналізу, був одержаний від фірми Dead Sea Бром (DSB), Israel.

10 Установлення обладнання

Суміш нітрометану та бром, а також водний розчин  $\text{NaOH}$  готують в мірних циліндрах на 2 або 10 літрів зі скляними шліфами, які служать реакторами періодичної дії для приготування сировини.

15 Калібрована перистальтична помпа використовувалась для подачі як суміші нітрометану/ $\text{Br}_2$ , так і водного розчину  $\text{NaOH}$ . Оскільки відомо, що матеріал Viton® є нестійким до нітрометану, шланг для подачі нітрометану/ $\text{Br}_2$  був виготовлений з тефлону (Teflon®), за винятком маленької ділянки між помповими колесами, яка була виготовлена з Viton®. Шланг подачі  $\text{NaOH}$  був виготовлений з Viton®.

20 Два типи вертикально розташованих хімічних реакторів були використані для конструювання системи, яка працює в безперервному режимі:

(i) лабораторний хімічний реактор на 1080 мл, з оболонкою та функціонально обладнаний механічною мішалкою (встановленою на приблизно 400 об./хв. (RPM)), холодильником та термopарою; Реагенти подаються в реактор по шлангах через два окремих отвори. Реактор має бічний вихідний отвір.

25 (ii) чотиригорла круглодонна колба на 120 мл з бічним вихідним отвором, обладнана механічною мішалкою, холодильником, рН-метром та термopарою. Необов'язково, реакційна суміш проходить з реактора (i) в цю колбу шляхом перетікання та завершує реакцію в цій колбі, охолоджуючись при цьому до кімнатної температури.

Додатково, дві ділильні лійки на 1 літр, які служать фазовими розділювачами, приєднані до хімічного реактора (першого хімічного реактора або, краще, другого хімічного реактора, якщо він використовується). Одна лійка приєднана до вихідного отвору круглодонної колби і безперервно приймає реакційну суміш, у той час як у другій лійці відбувається розділення фаз. Після видалення продукту та водної фази з другої ділильної лійки, перша лійка від'єднується від вихідного отвору круглодонної колби і друга лійка приєднується, таким чином, що перша лійка 35 буде знов очікувати розділення фаз. Продукт (органічну фазу) збирають до пляшки з коричневого скла для зважування та аналізу, у той час як водний розчин збирають в поліетиленову колбу для зважування, аналізу та подальшої обробки.

40 З кожним реактором (i) та (ii) був з'єднаний пристрій автоматичного регулювання температури хімічного реактора Lauda, що працює зі змінними заданими значеннями температури хімічного реактора (s.p.), який, у свою чергу, був функціонально з'єднаним з відповідним джерелом живлення.

##### Аналітичні процедури

45 Газова хроматографія (ГХ): ГХ аналізи проводили на газовому хроматографі HP 5890, обладнаному капілярною колонкою RTx-1, 15 м x 0,25 мм x 0,25 мкм, зі 100 % диметилполісілоксановою набивкою, в таких умовах:

Температурна програма (спосіб ВРК): Початкова температура 30 °C, 2 хвилини; від 30 °C до 220 °C при 10 °C/хвилину; 220 °C, 5 хвилин.

Інжектор: 170 °C.

Детектор: 325 °C.

50 Відношення скидання: 1:100.

Кількості, що вводяться: 0,2-0,5 мкм (нерозведений матеріал).

Час утримання компонентів у колонці був таким: нітрометан: 2,8 хвилин; монобромнітрометан: 4,5 хвилин; дибромнітрометан: 6,3 хвилин; бромопікрин: 12,3 хвилин; і тетрабромдинітроетан: 14,6 хвилин.

55 Для більш легкої (верхньої) водної фази (яка містить воду та вторинні продукти) реакційної суміші, зібраної під час проведення процесу, виконувалися стандартні аналітичні процедури мокрої хімії.

##### ОДЕРЖАННЯ БРОМОПІКРИНУ

##### Загальна процедура

Суміш нітрометану (NM) та бром у готують при кімнатній температурі (RT) у першому реакторі періодичної дії. Ця суміш є стабільною при кімнатній температурі протягом щонайменше 7 днів. В другому реакторі періодичної дії готують водний розчин лужної основи (наприклад, гідроксиду натрію). Потік суміші NM/бром та потік водної лужної основи потім

5 одночасно надходять до реактора безперервного типу за допомогою каліброваних перистальтичних pomp, з утворенням жовто-зеленої реакційної суміші. Величину pH реакційної суміші підтримують на рівні приблизно 10-12 і температура змінюється від 40 °C до 80 °C. Реакція є швидкою та екзотермічною і вихід є майже кількісним.

Необов'язково та краще, реакційна суміш або її частина потім надходить до вторинного реактора, де реакція закінчується, у той час як суміш охолоджується до кімнатної температури. Потім, реакційна суміш надходить до ділильної лійки або ділильної системи, що складається з однієї чи двох ділильних лійок, де фази розділюються шляхом відбирання нижньої органічної фази, яка містить бромопікрин ( $d$  від приблизно 2,75 грам/см<sup>3</sup> до приблизно 2,78 грам/см<sup>3</sup>). Також збирають верхню водну фазу ( $d$  приблизно 1,5 грам/см<sup>3</sup>), яка містить бромід натрію, окисники та слідові кількості органічного матеріалу.

15

Фігура 1 зображує узагальнену блок-схему безперервного способу, описаного тут.

Ілюстративні приклади експериментів

В ілюстративному прикладі експеримента (дослід 38745-44), суміш NM/Br<sub>2</sub> та 27 % водний розчин NaOH одночасно подаються до реактора на 1 л зі швидкістю від приблизно 6 мл/хвилину до приблизно 10 мл/хвилину, відповідно, і механічна мішалка працює при 400 об./хв. (rpm). Задане значення температури охолоджувального розчину в регуляторі Lauda було встановлене на 23 °C - 27 °C. Реакція була швидкою і колір бром зникав негайно. Температура у реакторі підвищувалася до 40 °C і залишалася на рівні 40±2 °C. Величину pH реакційної суміші час від часу перевіряли, і вона знаходилася в діапазоні значень 10-12. Після приблизно однієї години подачі реакційна суміш починає перетікати до вторинної круглодонної колби, обладнаної мішалкою, і звідти, через приблизно 8 хвилин, до ділильної лійки. Температура у вторинній колбі підтримується на рівні приблизно 20 °C за допомогою зовнішнього охолодження, і pH дорівнює приблизно 11.

20

25

Слід відзначити, що pH у першому хімічному реакторі є контрольованою і може бути відрегульована шляхом маніпулювання швидкістю додавання водного розчину лужної речовини (NaOH).

30

Задане значення температури охолоджувального розчину також може регулюватися і, в деяких експериментах, було встановлене, наприклад, рівним 55-56 °C. Загалом, задане значення температури охолоджувального розчину визначається в залежності від часу перебування та/або бажаної температури у реакторі. Процес проводиться безперервно протягом приблизно 6 годин, за які здійснювали подачу 5520 грам нітрометану у суміші з Br<sub>2</sub> (600 грам нітрометану у 4920 грам бром) та 4626 грам 27 % водного розчину NaOH. Після збирання усіх розчинів з ділильної лійки, реактора та круглодонної колби, було одержано 2845 грам BP та 7284 грам водного розчину.

35

40

Фігура 2 зображує блок-схему безперервного способу, описаного тут (для зразка 38745-44).

Два додаткові приклади експериментів наведені у вигляді блок-схем на Фігурах 3 та 4, відповідно.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Таблиця 1 нижче наводить умови реакції та результати аналізу продуктів для декількох ілюстративних прикладів процесів, що відповідають загальній процедурі, описаній вище.

45

Як показано у Таблиці 1, в усіх процесах, чистота сирового бромопікрину, зібраного у вигляді органічної фази, була вище 99 % мас, за результатами визначення методом кількісної ГХ, і вихід процесу досягав 96-98 % за нітрометаном. Реакція є екзотермічною та дуже швидкою і майже завершується у першому реакторі, до якого надходять реагенти.

50

Молярне співвідношення між бромом та нітрометаном, використовуваними як вихідні матеріали, було майже стехіометричним (від 3,0:1 до 3,1:1), причому надлишок бром майже не використовувався. Було продемонстровано, що при молярному співвідношенні бром:нітрометан, яке дорівнює 3,05 (еквівалентно ваговому співвідношенню бром:нітрометан 8,0), селективність реакції є вищою за 99 %.

55

В усіх процесах використовували 26-27 % розчин NaOH і молярне співвідношення між гідроксидом натрію та нітрометаном складало від 3,0:1 до 3,2:1.

Крім цього, було продемонстровано відтворюваність безперервного способу одержання BP в лабораторних умовах. Таким чином, наприклад, експеримент, зображений на Фігурі 4 (дослід № 38846-7), проводився безперервно протягом 30 годин, при підтриманні високого виходу та чистоти продукту, що демонструє відтворюваність процесу.

60

Температура у першому реакторі змінювалася від 38 °C до 80 °C.

Час перебування у головному реакторі ( $t_1$ ) змінювався від 30 хвилин до 4 годин, що свідчить про те, що навіть при дуже короткому часі перебування, кінцевий вихід був дуже високим (> 98 %).

5 Як можна побачити у Таблиці 1 (див. зразки 41, 42, 44, 46, 47 та 50), бромопікрин одержували з продуктивністю від 300 грам/година·літр до 1000 грам/година·літр, що відповідає, наприклад, продуктивності за ВР реактора на 8 м<sup>3</sup> (8000 літрів) при безперервному способі від приблизно 2,4 тонн/годину для процесу з двогодинним часом перебування і навіть до 8 тонн/годину за умов ефективного контролю виділення тепла.

10

Таблиця 1

Зразок №	Br <sub>2</sub> , грам	NM, грам	Молярне співвідношення Br <sub>2</sub> /NM	NaOH		Молярне співвідношення NaOH/NM	Час додавання, годин	T <sub>R</sub> , °C	t <sub>1</sub> , годин	Tr(2), °C	pH(2)	t <sub>2</sub> , хв.	Продуктивність за ВР			Вихід ВР, %
				грам	% мас.								грам	грам/год.	грам/год./л*	
41	1640	200	3,13	1548	26,5	3,13	2,3	38±2	0,6	25±5	9,0-9,2	8,8	938	408	850	96,1
42	3280	400	3,13	3152	27,0	3,24	4	38±2	0,5	25±5	9,6-9,9	7,5	1919	480	1000	98,2
44	4920	600	3,13	4626	27,0	3,18	6	40±2	1,1	20±5	9,4-11,9	7,6	2845	474	439	97,1
46	4920	610,5	3,07	4756	26,7	3,17	8,3	40±2	1,5	20±5	9,7-10,3	10,2	2892	348	322	97,0
47	4800	610,4	3,00	4536	26,7	3,03	9	40±2	1,7	22±7	9,9-10,4	11,4	2908	323	299	97,6
50	4893	610,4	3,06	4575	27,3	3,12	7,25	60±2-80±2	1,4	24±5	9,6-10,3	9,2	2883	398	369	96,7
7	12,384	1548	3,05	11,598	27,2	3,11	30	60±2	2,3	30±5	10,5-11,5	15,0	7398	247	228	97,9

NM = нітрометан, ВР = бромопікрин, Грами розчину вказують вагу водного розчину NaOH в грамах; % мас. NaOH вказує вагову концентрацію NaOH у потоці водного розчину, час додавання вказує час, протягом якого обидва потоки реагентів (водний розчин NaOH, NM у бромі) надходять до першого реактора, T<sub>R</sub> = температура в першому реакторі реакції, t<sub>1</sub> вказує час перебування у першому реакторі, Tr(2) = температура у другому реакторі реакції, pH(2) = pH в другому реакторі реакції, t<sub>2</sub> позначає час перебування в другому реакторі.

Вихід вказаний по відношенню до NM.

\* Об'єм реактора для зразків №№ 41 та 42 дорівнював 0,48 літра і для зразків №№ 44, 46, 37, 50 та 7 - 1,08 літра.

Аналіз складу зібраної легкої (верхньої) водної фази (яка містить воду та вторинні продукти) деяких зразків реакційної суміші, до та після хімічної обробки, наведений у Таблиці 2 нижче.

Таблиця 2

Зразок №	Вага водної фази, грам	Окисники (як BrO <sup>-</sup> ), % мас.	NaBr, % мас.	ТОС, ppm	pH
41	2442	1,7	45,2	25	9,0
42	4906	1,6	45,0	28	9,5
44	7284	1,7	45,1	32	11,6
46	7301	1,2	45,0	106	12,6
47	6956	0,3	45,5	30	12,5
50	7124	1,0	45,2	22	11,9
7	17946	0,8	44,3	40	11,7

25 ТОС = загальний органічний вуглець, ppm = частин на мільйон

Як можна побачити з Таблиці 2, водна фаза типово містить приблизно 45 % NaBr, від 0,4 до 2,1 % окисників (як NaBrO) та слідову кількість органічних матеріалів. Загальний органічний вуглець (ТОС) змінювався від 22 ppm до приблизно 106 ppm.

30 Концентрація водного NaOH впливає на концентрацію як NaBr, так і NaBrO солей у водній фазі. Було продемонстровано, що використання водного NaOH з концентрацією приблизно 27 % приводить до утворення водного розчину, який містить приблизно 45 % солі, що не утворює осаду у водній фазі при кімнатній температурі (RT).



Середня витрата основних сирових матеріалів при одержанні сирового бромопікрину безперервним способом наведена у Таблиці 3 нижче.

Таблиця 3

Сировий матеріал	Мол. вага (MW)	Витрата, кг/кг		Вихід ВР, %, в перерахунку на:
		Теоретична	Практична	
Нітрометан	61	0,205	0,209	97,9
Бром*	160	1,611	1,674	96,2
NaOH (100%)	40	0,403	0,426	94,6
Бромопікрин	298			

5 \* без проведення регенерації бром

Передбачається, що певні аспекти та характеристики винаходу, які, для ясності, описані в контексті окремих варіантів втілення, можуть також бути виконані у комбінації в одному варіанті втілення. Навпаки, різні аспекти та характеристики винаходу, які, для стислості, описані в контексті одного варіанту втілення, можуть також бути виконані окремо або в будь-яких придатних субкомбінаціях.

Усі публікації, патенти та патентні заявки, згадані в цьому описі, цілком включені за посиланням до даного опису, в такому саме ступені, яким кожна індивідуальна публікація, патент або патентна заявка була конкретно та індивідуально визначена як включена сюди за посиланням. Крім цього, згадування або ідентифікація будь-якого посилання в даній заявці не повинно тлумачитися як припущення того, що таке посилання є відомим рівнем техніки по відношенню до даного винаходу.

Хоча винахід був описаний у зв'язку з конкретними варіантами втілення та їх прикладами, зрозуміло, що багато альтернатив, модифікацій та варіантів будуть очевидними кваліфікованим фахівцям в цій області техніки. Відповідно, передбачається, що він охоплює усі такі альтернативи, модифікації та варіанти, що не виходять за межі суті та обсягу, в широкому розумінні, прикладеної формули винаходу.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання бромопікрину, що включає стадії, на яких:

подають безперервний потік першої суміші та безперервний потік другої суміші в перший реактор, причому перша суміш містить нітрометан та бром і друга суміш містить водний розчин лужної речовини, у якому перший реактор підтримують при температурі в інтервалі значень від 40 °C до 80 °C, з одержанням при цьому реакційної суміші, що містить бромопікрин, у зазначеному першому реакторі; і

відбирають бромопікрин із зазначеної реакційної суміші з одержанням при цьому бромопікрину.

2. Спосіб за п. 1, у якому одночасно подають зазначену першу суміш та зазначену другу суміш у зазначеному безперервному потоці до зазначеного першого реактора.

3. Спосіб за п. 1, у якому здійснюють зазначений спосіб так, щоб зазначена реакційна суміш по суті не містила органічного розчинника.

4. Спосіб за п. 1, у якому готують зазначену першу суміш шляхом змішування нітрометану та бром у при температурі в інтервалі значень від 10 °C до 50 °C.

5. Спосіб за п. 4, у якому зазначена температура становить від 20 °C до 25 °C.

6. Спосіб за п. 1, у якому молярне співвідношення зазначеного бром та зазначеного нітрометану у зазначеній першій суміші складає від 3 до 4.

7. Спосіб за п. 6, у якому зазначене співвідношення складає від 3 до 3,1.

8. Спосіб за п. 1, у якому вибирають зазначену лужну речовину з групи, що складається з гідроксидів лужних металів, гідроксидів лужноземельних металів та їх комбінацій.

9. Спосіб за п. 8, у якому вибирають зазначений гідроксид лужного металу з групи, що складається з гідроксиду літію, гідроксиду натрію, гідроксиду калію та їх комбінацій.

10. Спосіб за п. 8, у якому вибирають зазначений гідроксид лужного металу з групи, що складається з гідроксиду натрію, гідроксиду калію та їх комбінацій.

11. Спосіб за п. 8, у якому зазначена лужна речовина є гідроксидом натрію.

12. Спосіб за п. 1, у якому концентрація зазначеної лужної речовини у зазначеному водному розчині зазначеної другої суміші складає від 5 % мас. до 40 % мас. від загальної маси зазначеного водного розчину.

13. Спосіб за п. 12, у якому концентрація зазначеної лужної речовини у зазначеному водному розчині зазначеної другої суміші складає від 20 % мас. до 35 % мас. від загальної маси зазначеного водного розчину.

14. Спосіб за п. 13, у якому зазначена концентрація складає від 26 % мас. до 27 % мас. від загальної маси зазначеного водного розчину.

15. Спосіб за п. 1, у якому час перебування зазначеної реакційної суміші у зазначеному першому реакторі складає від 0,3 години до 6 годин.

16. Спосіб за п. 15, у якому зазначений час перебування складає від 0,5 години до 4 годин.

17. Спосіб за п. 1, який додатково включає стадію перед відбиранням зазначеного бромопікрину, на якій переміщують зазначену реакційну суміш із зазначеного першого реактора до другого реактора.

18. Спосіб за п. 17, у якому підтримують зазначений другий реактор при температурі в інтервалі значень від 15 °C до 30 °C.

19. Спосіб за п. 18, у якому зазначена температура становить від 20 °C до 25 °C.

20. Спосіб за п. 1, який додатково включає стадію перед зазначеним відбиранням бромопікрину, на якій охолоджують зазначену реакційну суміш.

21. Спосіб за п. 1, який додатково включає стадію після відбирання зазначеного бромопікрину, на якій збирають водну фазу зазначеної реакційної суміші.

22. Спосіб за п. 21, який додатково включає стадію, на якій здійснюють хімічну обробку зазначеної водної фази з утворенням при цьому обробленої форми зазначеної водної фази.

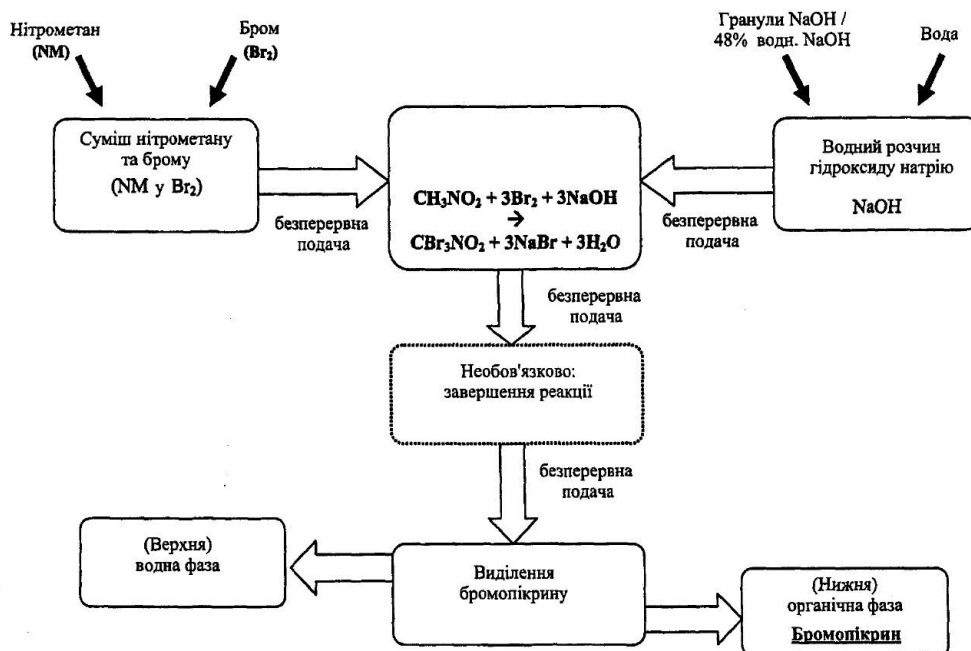
23. Спосіб за п. 22, у якому зазначена хімічна обробка зазначеної водної фази включає регенерацію бромиду натрію та/або бромиду натрію.

24. Спосіб за будь-яким з пп. 1-22, у якому одержують бромопікрин з хімічним виходом, що є рівним чи більшим за 90 % мас., по відношенню до нітрометану.

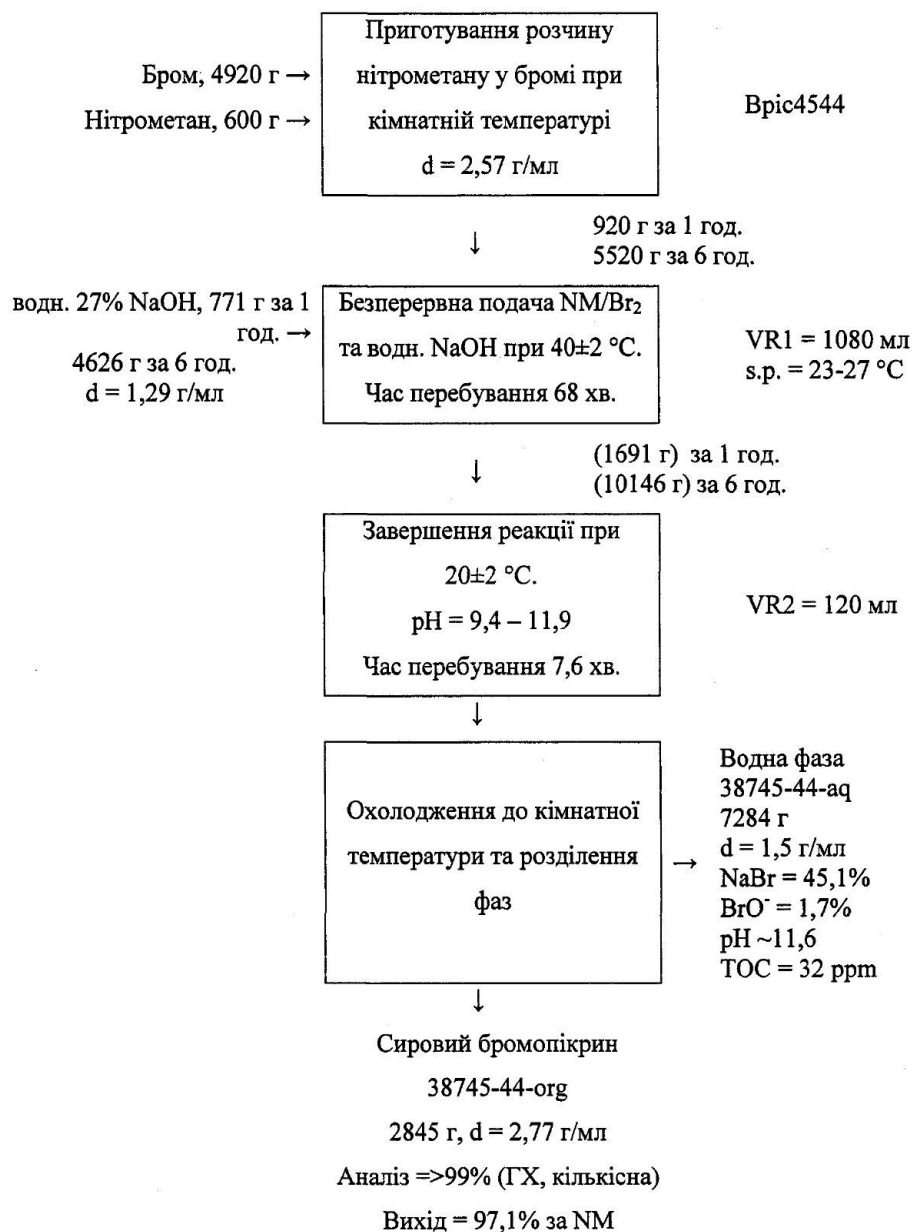
25. Спосіб за п. 24, у якому одержують бромопікрин з хімічним виходом, що є рівним чи більшим за 95 % мас., по відношенню до нітрометану.

26. Спосіб за п. 24, у якому одержують бромопікрин з хімічним виходом, що є рівним чи більшим за 98 % мас., по відношенню до нітрометану.

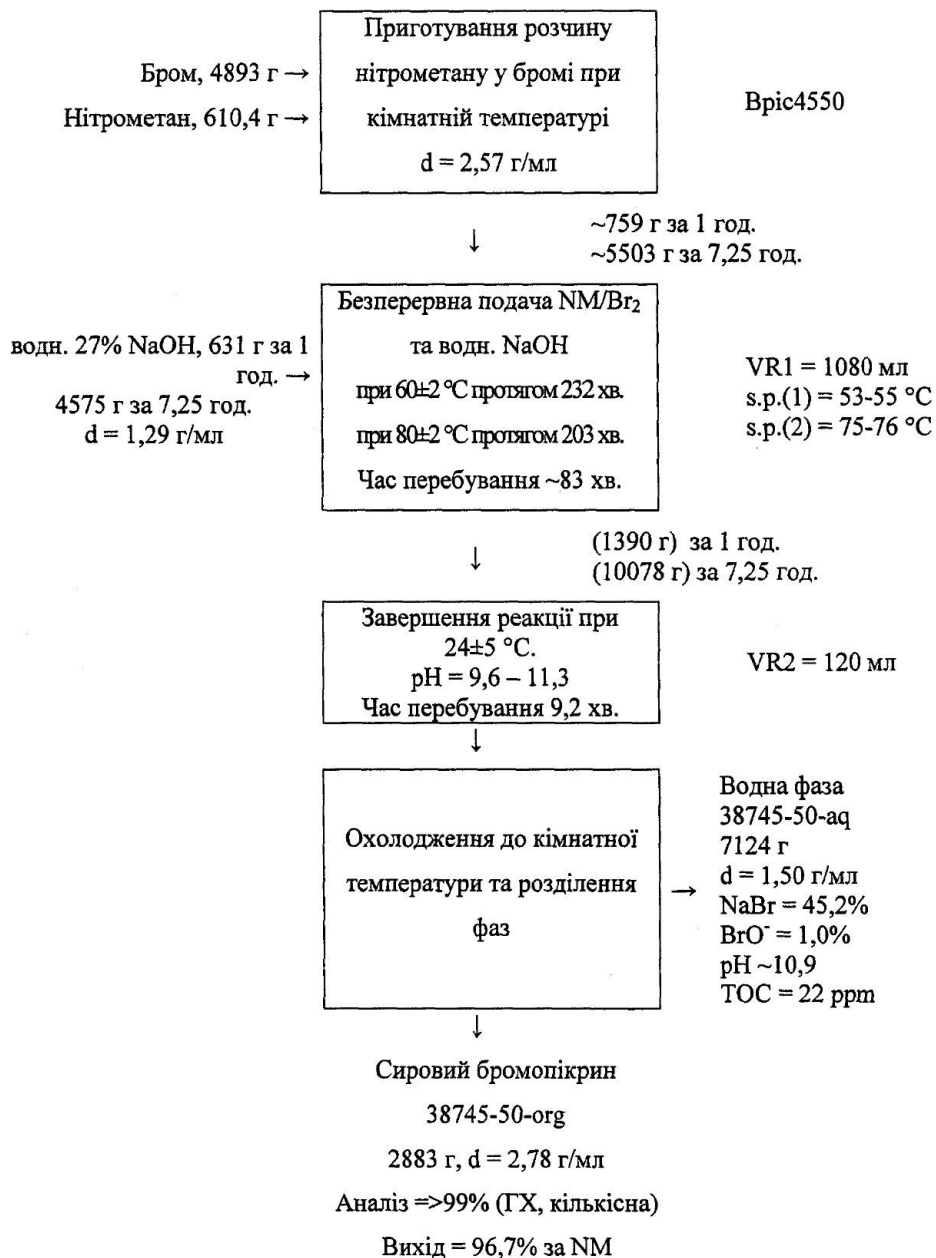
27. Спосіб за будь-яким з пп. 1-23, у якому бромопікрин має чистоту, що є рівною чи більшою за 99 % мас.



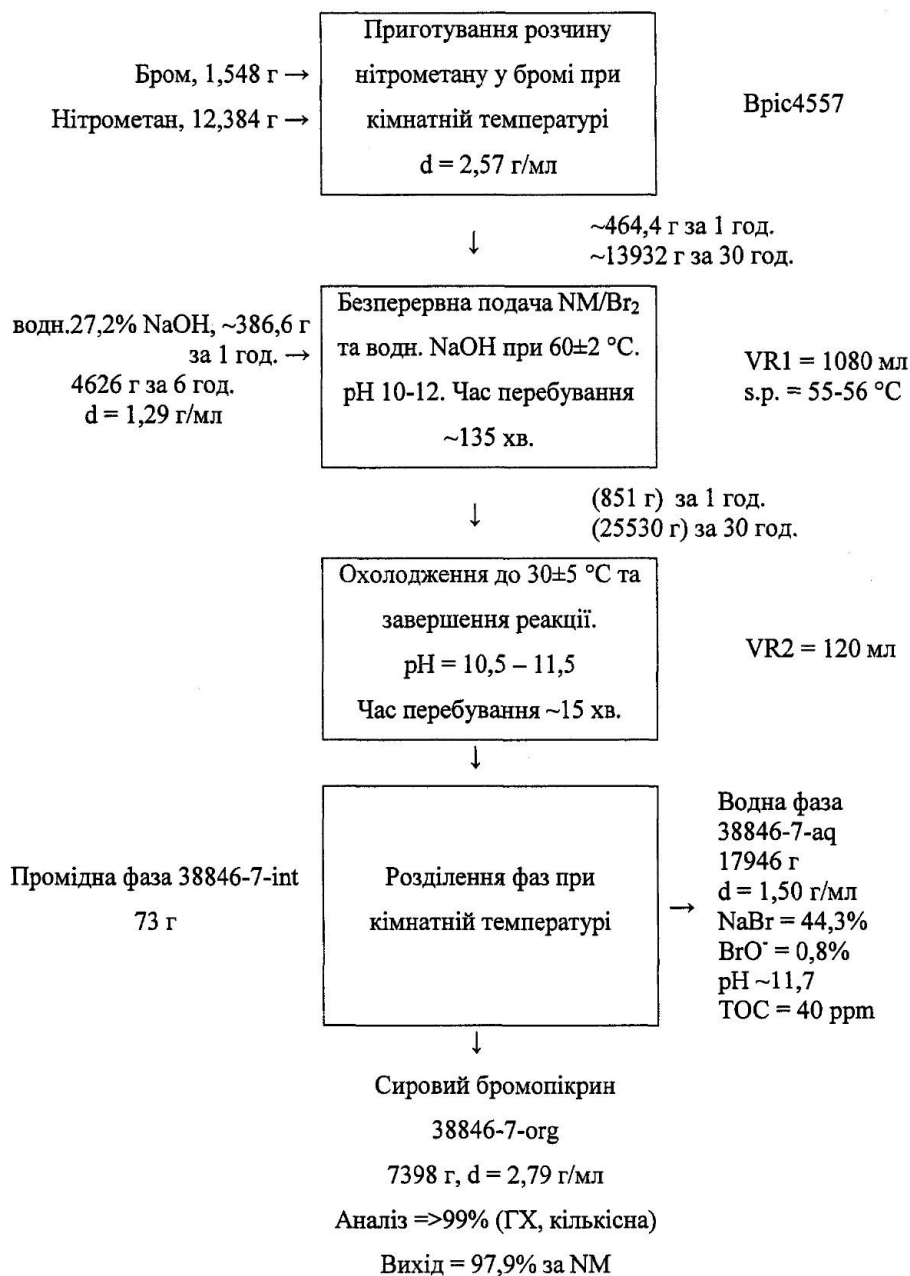
ФІГ. 1



ФП. 2



ФІГ. 3



ФІГ. 4

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601