



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **86219** (13) **U**  
(51) МПК  
**C07C 205/06** (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2013 04789</b>	(72) Винахідник(и): <b>Бондаренко Микола Панасович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>15.04.2013</b>	(73) Власник(и): <b>ДОНБАСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ,</b>
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.12.2013</b>	пр. Леніна, 16, м. Алчевськ, Луганська обл., 94204 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.12.2013, Бюл.№ 24</b>	

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ МЕТА-ДИНІТРОБЕНЗОЛУ

### (57) Реферат:

Спосіб отримання мета-динітробензолу включає окислювальне декарбоксилювання суміші ізомерів 2,4- і 2,6-динітротолуолів при температурі в реакторі підвищеного тиску.

UA 86219 U



Корисна модель належить до області органічного синтезу, а саме стосується нового способу одержання мета-динітробензолу окислювальним декарбоксилюванням, "відщепленням" метальної групи в суміші ізомерів 2,4- і 2,6-динітротолуолів. Технологія корисної моделі відповідає методам отримання ароматичних нітроскладових, які є вихідною сировиною багатьох органічних синтезів. Одержаний мета-динітробензол - проміжний продукт у виробництві вибухових і пахучих речовин, фарбників, фармацевтичних препаратів, також мета-нітроаніліну й мета-фенілдіаміну (сировина для полімерного волокна).

Відпрацьованих і запропонованих аналогів отримання мета-динітробензолу дуже багато і всі вони різні [Пат. Росії 2451008, С07С 205/06, опубл. 20.05.12., пат. Росії 2095342, С07С 205/06, опубл. 10.П.97., пат. Росії 2473536, С07С 205/06, опубл. 27.01.13., АС 380639 ССРС, С07С 79/10, опубл. 15.05.73., Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: ГНТИХЛ, 1955, с. 119-178]. Технології за відомими патентами змінюються дуже різноманітно, наприклад, різний склад нітруючої суміші або масове співвідношення вихідних компонентів і середовища, або технологічні параметри, періодичність чи неперервність процесу, або каталізатори чи їх носії і так інше. Але загальна технологічна схема всіх методик одержання цільового продукту в деякому наближенні однакова, це обов'язково процес нітрування, очистка продукту - відділення мета-динітробензолу і його похідних, велика технологічна схема переробки і підготовки нітруючої суміші, утилізація відходів.

За суттю одержаних результатів є відомий і реалізований в промисловості спосіб, де мета-динітробензол отримують з нітробензолу або безпосередньо з бензолу нітруванням кислотним меланжем [Рг.Е.Рошк1ег, I.Masson, Chemisches Zentralblatt, 1935, I, 3913]. Конверсія вихідної органічної складової сягає високих значень і присутність її в кінцевому продукті можлива хіба що на рівні сліду. Після процесу нітрування суспензію реакційної маси фільтрують, кислотний осад продукту промивають до нейтральної реакції водою. Виділений за реакцією нітрування технічний динітробензол в основному являє собою суміш трьох ізомерів: біля 90% мета-, 8-9% орто- й 1-2% пара-динітробензолу.

Технічний (містить домішки інших ізомерів) мета-динітробензол піддають очищенню, використовуючи відмінності фізико-хімічних властивостей основної речовини і домішок. Наприклад, обробка при кипінні суспензії забрудненого ізомерами мета-динітробензолу розчином сульфату натрію дозволяє отримати вже відносно чистий цільовий продукт. У фільтрат відходять перетворені в розчинні солі нітробензол-сульфо кислоти побічних орто- і пара-ізомерів [Ефрос Л.С., Горелик М.В. Химия и технология промежуточных продуктов. - М.: Химия, 1980. - С. 143].

Відомі способи мають низку недоліків. На початку, це виконання екзотермічного (виділяється значна кількість тепла) процесу нітрування бензолу чи його нітропохідних з використанням кислотного меланжу - суміш концентрованих нітратної і сульфатної (каталізатор і середовище процесу нітрування) кислот. На закінчення процесу виділяють дуже кислий осад технічного мета-динітробензолу і промивають його до нейтральної реакції. У наслідок цієї технології накопичується розбавлений кислотний фільтрат - відпрацьована нітруюча суміш, яка складається з надлишку нітратної кислоти, сульфатної кислоти, органічних домішок і води.

Кислоти з фільтрату повинні бути розділені, очищені, доведені до стану нітруючої суміші й повернуті в технологічний цикл. Але така обробка зазвичай супроводжується накопиченням промислових відходів. Крім того, виконання «кислотозвороту» вимагає ще й додаткового апаратурного устаткування, а також вирішення суттєвих енергетичних, економічних й екологічних проблем.

Має вади й заключна обробка технічного мета-динітробензолу - нейтральний водний осад продукту піддають очистці. Для очистки такого продукту необхідні або розчинники, або спеціальні хімічні реагенти, які в свою чергу вимагають вирішення додаткової низки вже згадуваних проблем.

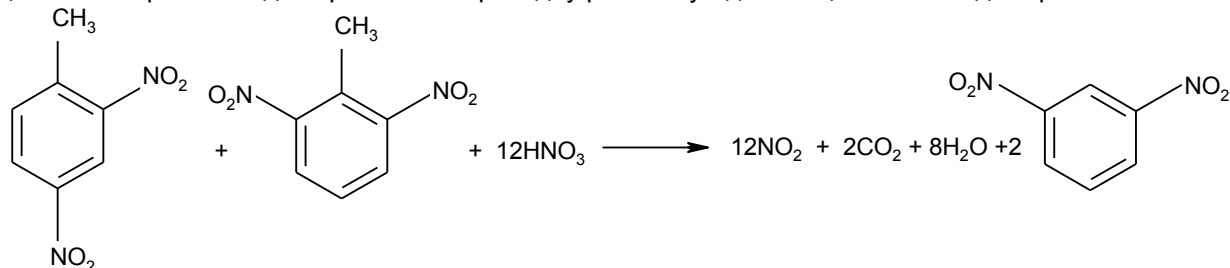
В основу корисної моделі поставлена задача за рахунок окислювального декарбоксилювання суміші 2,4- і 2,6-динітротолуолів одержати якісний мета-динітробензол з високою хімічною стабільністю і чистотою. В отриманому цільовому продукті виключена навіть можливість присутності ізомерів нітрування - орто- і пара-динітробензолів, що надзвичайно актуально. З цим зникає проблема відділення дуже близьких за властивостями побічних ізомерів і тим самим виключається необхідність в додаткових затратах на хімічні реагенти, додатковому устаткуванні, втратах основної речовини, накопиченні токсичних відходів.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі отримання мета-динітробензолу продукт одержують окислювальним декарбоксилюванням накопиченої у виробництві як побічних продуктів суміші 2,4- і 2,6-динітротолуолів впродовж 5-90 (переважно 15-20) хвилин за

температури 165-210 °С (переважно 190-195 °С) в ректорі підвищеного тиску. Як окисник процесу використовують 5-30 % (переважно 15-20 %) розчин нітратної кислоти.

Суть корисної моделі полягає в отриманні мета-динітробензолу новим способом, а саме окисненням суміші 2,4- і 2,6-динітротолуолів розбавленим розчином нітратної кислоти.

- 5 У відпрацьованій технології шляхом окислювального руйнування С-С зв'язків змінюється карбонний скелет вихідних сполук. За умовами наведених прикладів, хімічний процес окиснення дозволяє отримати з двох різних ізомерів одну речовину - досить цінний мета-динітробензол.



- 10 Вихід продукту реакції окиснення залежить від умов проведення процесу, які й спричиняють глибину перетворення вихідних продуктів. Тобто, дані повноти конверсії 2,4- і 2,6-динітротолуолів та вихід мета-динітробензолу - продукту реакції, адекватно змінюється під впливом температурних, часових і сировинних факторів процесу.

- 15 Наприклад, зменшення тривалості процесу чи зниження його температури проведення, навіть при значному надлишку нітратної кислоти, не забезпечує повноти окиснення початкового продукту. Отриманий мета-динітробензол містить домішки, в більшості це проміжний продукт процесу декарбосилування - відповідний динітроізомер бензойної кислоти.

- 20 Жорсткіші умови процесу (температура 200 °С й більше, тривалість 15 хв. і довше) досягають повноти окиснення метильної групи 2,4- і 2,6-динітротолуолів, виявляючи екстремальний характер динаміки накопичення цільового продукту. Після досягнення визначеного максимуму кількість виділеного продукту різко знижується. А це свідчить про те, що при більш високій температурі та тривалості процесу одночасно починають протікати конкуруючі реакції, реакція декарбосилування залишків суміші динітротолуолів та реакція деструктивного руйнування вже утвореного м-динітробензолу. Відносна швидкість цих реакцій
- 25 природно й визначає кінцеву кількість продукту та ступінь екстремальності в динаміці процесу (див. таблицю 1).

Таблиця 1

Залежність виходу (%) м-динітробензолу від температури та тривалості процесу окиснення 2,4- і 2,6-динітротолуолів.

№ з/п	Температура, °С	Тривалість процесу, хвилин			
		5	15	30	90
1	180±3	70*	77*	82*	83
2	190±3	83*	89	88	81
3	200±3	87*	89	87	65
4	210±3	88	86	78	52

\*- продукт містить значну кількість 2,4- і 2,6-динітробензойних кислот

30

Тобто, завищена температура, а з цим значно енергійніші параметри окиснення вихідної суміші ізомерів або затягнута тривалість процесу дозволяють здійснити вичерпне «згоряння» метильної групи нітротолуолів, але також помітно зменшують вихід цільового продукту. Вадою високої енергійності і терміну процесу є вірогідність перебігу побічних, в даних умовах, деструктивних реакцій.

35

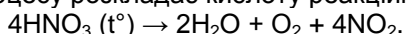
Наступною важливою складовою в процесі окиснення ізомерів нітротолуолів є концентрація нітратної кислоти в масі, а в деяких випадках ще й співвідношення її до цих ізомерів. Виявлено, що вплив концентрації окисника подібний впливу температури на процес - "що більше, то швидше". "Швидше" - з тими ж негараздами, оскільки з цим збільшується енергійність процесу,

40 із частковою деструкцією й навіть з можливим нітруванням органічних речовин в реакційному

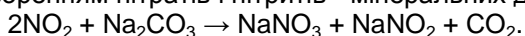
середовищі. Концентрація нітратної кислоти була встановлена на рівні 15-20%. Лише при цій концентрації забезпечуються достатні умови окиснення вихідних ізомерів з малою їх втратою.

Таким чином, оптимальними умовами здійснення процесу окиснення суміші 2,4- і 2,6-динітротолуолів є 15-20%-ва нітратна кислота з її ваговим співвідношенням до органічних речовин, як 8-10 до 1, температури завершального процесу 190-200°C протягом відповідно 20-15 хвилин. За цими умовами в реакторі в повній мірі досягається 98-99,5% конверсія вихідних нітротолуолів. Незначні залишки в реакційній масі продуктів неповного декарбоксілювання (зазвичай кислотного характеру) подальшою содовою обробкою маси легко відокремлюють від цільового мета-динітробензолу. Виділені з розчину ізомери 2,4- і 2,6-динітробензойної кислоти, збільшуючи загальний вихід з процесу, можуть бути повернуті для повторного, додаткового окиснення в технологічний цикл.

Малосуттєвими є відходи запропонованого способу. Розрахунковий надлишок нітратної кислоти, що витрачається на процес окиснення, складає лише 5-7%. Висока температура процесу розкладає кислоту реакційної маси за рівнянням:



Виділений оксид нітрогену (IV) добре поглинається в системі абсорбції розчином соди з утворенням нітратів і нітритів - мінеральних добрив:



Промивні води малозабруднені, без проблем регенеруються на станції біохімічного очищення.

Отже, методом автоклавного окиснення метильної групи в суміші 2,4- та 2,6-динітротолуолів розбавленим розчином нітратної кислоти вперше одержаний досить цінний мета-динітробензол. Виконана робота з декарбоксілювання вихідної суміші динітротолуолів, за суттю органічних відходів, що накопичуються в промисловості, дала можливість отримати (з виходом 89-90, а якщо повертати в цикл частину відходів - 92-93%) цільовий мета-динітробензол, що містить 98-99,5% основної речовини.

Надаємо приклади з можливими умовами одержання мета-динітробензолу:

Приклад 1.

Всі досліді проводили за єдиною методикою в реакторі підвищеного тиску із нержавіючої сталі й лабораторного об'єму – 350 мл. Реактор, обладнаний приладами контролю температури й тиску, має пристрої для інтенсивного обертання й ефективного зовнішнього електричного нагріву. Передбачена можливість переміщення сталого реактора в ділянку швидкого охолодження, навіть у воду з льодом.

На 18,4 г суміші 2,4- і 2,6-динітротолуолів (18,2 г – 100 %, 0,1 моль) додають 270 мл розчину 15%-ї нітратної кислоти ( $d=1,12$ ), [20% надлишок  $\text{HNO}_3$ ]. Реактор герметизують та розмішуючи розігрівують 30 хв. до 160-165°C і відключають обігрів. Реакційна маса, далі самочинно, продовжує розігріватись сягаючи 190-195 °C. Після цього, підтримуючи додатковим зовнішнім нагріванням дану температуру проводять витримку 15-20 хв. і реактор охолоджують. Процес завершений.

Отриманий мета-динітробензол виділяється у вигляді блідо-жовтої аморфної маси. Суспензію фільтрують, осад розбавляють 100 мл води і гріють до кипіння, з цим мета-динітробензол повністю плавиться. Масу охолоджують, продукт кристалізується й зліплюється, фільтрат видаляють декантацією. Необхідну повторну промивку мета-динітробензолу проводять в слаболужному гарячому розчині соди, далі масу знову охолоджують, аморфний осад фільтрують, промивають водою й сушать на повітрі. Отримують біля 15,3 г мета-динітробензолу (див. таблицю 2, приклад 1).

Лужний фільтрат підкислюють до pH 5-2, з цим виділяється продукт неповного декарбоксілювання - ізомери динітробензойної кислоти придатні для повернення в технологічний цикл.

Перекристалізований зі спирту мета-динітробензол (м-ДНБ) утворює безбарвні голчасті кристали. Вихід біля 90 %;

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CHCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 9$  (s, 2H), 8,58 (m, 2H), 7,85 (t, 1H).

Депресії температури плавлення із сумішшю з мета-динітробензолом, отриманим за відомими технологіями, немає.

У наведеній таблиці 2 надані оптимальні й межові умови проведення процесу декарбоксілювання, показані отримані результати.

Таблиця 2

№ прикладу	Умови проведення процесу				Отримані результати		
	Маса г, (моль) вихідної. Суміші ДНТ	Об'єм 15%-ї HNO <sub>3</sub> , мл	Темпе-ра витримки, °C	Термін витримки, хвилин	Маса г, м-ДНБ	Вихід %, м- ДНБ	Вміст %, м- ДНБ
1	18,2,(0,1)	270	190-195	15	15,3	90,0	98,5
2	18,2,(0,1)	270	180-185	15	8,1	48	99,5
3	18,2,(0,1)	270	210-215	15	16,3	79	81,1
4	18,2,(0,1)	270	190-195	5	13,8	82	99,9
5	18,2,(0,1)	270	190-195	30	17,4	86	83,0
6	18,2,(0,1)	270	190-195	15	15,0	89	99,5

- Запропонований на основі корисної моделі спосіб отримання мета-динітробензолу дозволяє не тільки вперше отримати за новою технологією важливий проміжний продукт, а й утилізувати накопичувані в промисловості органічні відходи - суміш 2,4- і 2,6-динітротолуолів. Звичайно, методика корисної моделі не може бути провідною в отриманні мета-динітробензолу промисловими об'ємами, тому що базується не на природній сировині, але все ж з користю вирішує важливу екологічну проблему.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- Спосіб отримання мета-динітробензолу, який **відрізняється** тим, що для отримання більш якісного мета-динітробензолу процес його одержання здійснюють окислювальним декарбоксилюванням суміші ізомерів 2,4- і 2,6-динітротолуолів впродовж 5-90 (переважно 15-20) хвилин за температури 165-210 °C (переважно 190-195 °C) в реакторі підвищеного тиску.
- Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як окисник процесу використовують 5-30 % (переважно 15-20 %-вий) розчин нітратної кислоти.

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

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