

В. А. Кашаев, Ю. Г. Печенев, А. П. Баврина,
Ю. С. Суконкина, Т. С. Дроздова, Г. Х. Хисамутдинов

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ФЛОРОГЛЮЦИНА ГИДРОЛИЗОМ СОЛЕЙ ТРИАМИНОБЕНЗОЛА

Ключевые слова: тринитробензол, гидрирование, гидролиз, триаминобензол, флороглюцин.

Проведено исследование гидролиза сернокислой и солянокислой солей 1,3,5-триаминобензола при температуре 101–104 °С. Установлено, что выход флороглюцина зависит от времени выдержки и от количества используемой для гидролиза воды.

Key words: trinitrobenzene, hydrogenation, hydrolysis, triaminobenzene, phloroglucinol.

The paper describes the investigation of the hydrolysis of sulfuric and muriatic salts of 1,3,5-triaminobenzene at 101–104 °C. It is determined that the yield of phloroglucinol depends on waiting time and water quantity used for hydrolysis.

Флороглюцин является известным многоцелевым химическим сырьем. Он используется в качестве исходного компонента для синтеза эпоксидных смол, для получения защитных покрытий, термореактивных смол, полупродукта в синтезе красителей, для синтеза малочувствительного взрывчатого вещества 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола и др.

Одним из самых распространенных способов получения флороглюцина (ФГ) является гидролиз солей 1,3,5-триаминобензола (ТАБ) при повышенных температурах [1-5]. При этом ТАБ получают восстановлением симметричного тринитробензола (ТНБ) или 1-нитро-3,5-фенилендиамина.

Целью настоящей работы являлось исследование гидролиза сернокислой и солянокислой солей ТАБ и разработка технологического процесса получения флороглюцина. ТАБ получали каталитическим гидрированием ТНБ в среде метилового спирта с использованием в качестве катализатора 5 % палладия на угле.

При исследованиях определяли количество воды и время выдержки, необходимые для гидролиза соли ТАБ. Анализ продукта на содержание основного вещества проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Результаты исследований гидролиза солянокислой соли ТАБ приведены в табл. 1, сернокислой – в табл. 2.

С целью определения оптимального времени выдержки при гидролизе солянокислой соли ТАБ были проведены опыты, в которых время выдержки изменяли от 13 до 18 ч. Из результатов, представленных в табл. 1, видно, что при уменьшении времени выдержки реакционной массы до 13 ч (оп. 3, 5), а также при увеличении до 18 (оп. 1), выход флороглюцина снижается на 2–3 % и остается практически постоянным при выдержке в течение 15–17 ч.

Увеличение модуля по воде с 6,3–6,4 (оп. 1-4) до 8,6 (оп. 5-8) об. ч. воды на 1 мас. ч. солянокислой соли ТАБ также приводит к положительным результатам. Однако дальнейшее увеличение модуля (оп. 9-11) приводит к незначительному снижению выхода продукта.

Таким образом, экспериментально установлено, что выход ФГ при гидролизе солянокислой соли ТАБ зависит от двух параметров проведения процесса: от количества взятой на гидролиз воды и от времени выдержки. Оптимальными параметрами получения ФГ гидролизом солянокислой соли ТАБ являются:

- количество воды для гидролиза: 8,6 об. ч. на 1 мас. ч. соли;
- время выдержки: 15–17 ч.

Таблица 1 - Зависимость выхода ФГ от условий проведения гидролиза солянокислой соли ТАБ

№ п/п	Загрузка на опыт			Соляная ки- слота, г	Время вы- держки, ч	Выход ФГ		Содержание основного вещества, %
	соль ТАБ, г	вода				г	%	
		мл	об. ч. на 1 мас.ч. соли					
1	28,8	180	6,3	1,33	18,0	11,43	73,3	98
2	29,7	190	6,4	1,54	17,0	12,05	74,9	99
3	32,1	202	6,3	3,86	15,0	13,06	75,1	99
4	30,3	191	6,3	2,54	13,0	12,11	73,7	99
5	30,3	260	8,6	4,57	13,0	12,58	76,6	98
6	30,3	260	8,6	4,32	15,0	13,16	80,1	99
7	30,1	258	8,6	2,01	16,5	12,58	77,1	99
8	30,3	260	8,6	5,42	17,0	13,08	79,7	99
9	35,0	330	9,4	3,68	15,0	14,93	78,7	99
10	32,1	303	9,4	3,27	15,0	13,54	77,8	99
11	30,3	290	9,56	2,67	15,0	12,72	77,4	99

Таблица 2 - Зависимость выхода ФГ от условий проведения гидролиза сернокислой соли ТАБ

№ п/п	Загрузка на опыт				Время вы- держки, ч	Выход ФГ		Содержание ос- новного веществ- ва, г
	соль ТАБ, г	вода		(NH ₄) ₂ SO ₄ , г		г	%	
		мл	об.ч.					
1	42,46	100	2,4	6,0	13	11,10	73,7	98,5
2	43,40	150	3,5	6,0	13	11,76	78,0	99,0
3	влажная соль	148	3,5	6,0	13	12,08	~ 80,0	99,0
4	42,69	148	3,5	-	13	11,46	75,5	99,0
5	42,00	150	3,6	-	13	11,57	77,6	99,0
6	30,00	145	4,8	-	9	8,73	82,0	~ 100
7	28,00	135	4,8	-	11	8,46	85,1	~ 100
8	42,36	200	4,7	-	13	12,27	81,6	99,0
9	42,17	200	4,7	-	13	12,50	83,2	99,0
10	41,79	200	4,8	-	13	12,53	84,5	99,0
11	28,00	135	4,8	-	13	8,01	80,6	~ 100
12	28,00	135	4,8	-	15	7,97	80,2	99,0
13	30,00	160	5,3	-	11	9,12	85,7	~ 100

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что выход флороглюцина, полученного из сернокислой соли ТАБ, также зависит от времени выдержки и от количества используемой для гидролиза воды. Исследование зависимости выхода продукта от времени выдержки (оп. 6-12) показали, что оптимальное время выдержки, при модуле по воде 4,7÷4,8 об. ч. на 1 мас.ч. сернокислой соли ТАБ, составляет 11 ч. При этом выход ФГ превышает 85 %. Увеличение времени выдержки до 13 и более часов приводит к снижению выхода ФГ.

При исследованиях зависимости выхода от количества воды установлено, что увеличение модуля по воде (относительно патентным данным [2]) положительно влияет на выход и качество ФГ. Так, при модуле по воде, равном 2,36 об. ч. на 1 мас.ч. соли ТАБ, выход ФГ при содержании основного вещества 98,5 % составил всего 73,7 % (оп. 1), при модуле 3,5÷3,6 – 77,8 % в среднем (оп. 2-5), а при модуле 4,7÷4,8 об. ч. – 82,5 % в среднем. Причем при увеличении модуля по воде увеличивается содержание основного вещества в продукте до 99÷100 %.

Использование для гидролиза влажной сернокислой соли ТАБ в количестве ~ 43 г в пересчете на сухой продукт (оп. 3) не влияет на выход и на качество ФГ.

В отличие от литературных данных [2], в ходе экспериментов (оп.1-3) было определено, что сульфат аммония практически не влияет на выход и качество ФГ, следовательно, оптимальные параметры гидролиза сернокислой соли ТАБ следующие:

- количество воды для гидролиза соли: 4,8 об. ч. на 1 мас. ч. соли;
- время выдержки: 11-13 ч.

Для упрощения процесса получения ФГ, возможно исключение стадий: выделения соли ТАБ, ее промывки и сушки. При дальнейших исследованиях необходимо проверить возможность получения ФГ гидролизом солей без выделения их из реакционной массы после восстановления ТНБ.

Экспериментальная часть

1. Получение солей ТАБ

В реактор (V=1 л), снабженный мешалкой, термометром и затвором, для создания давления в реакторе до 300 мм. вод. ст. загружали 30 г ТНБ и 150 мл метилового спирта, включали перемешивание и для вытеснения кислорода воздуха реактор многократно продували водородом. Содержимое реактора нагревали до температуры 57 °С. Затем в токе водорода в реактор загружали 1,2 г катализатора (5 % Pd на угле), суспендированного в водном метиловом спирте. После загрузки катализатора реактор вновь продували водородом 2-3 раза и включали интенсивное перемешивание. По ходу процесса гидрирования контролировали температуру реакции и скорость поглощения водорода. О завершении реакции судили по отсутствию поглощения водорода и снижению температуры в реакторе до 57 °С.

По окончании реакции восстановления реакционной массе давали выдержку 15÷20 мин, охлаждали до температуры 5÷7 °С и фильтровали от катализатора. Катализатор промывали на воронке 20 мл метанола. Промывной метанол и фильтрат объединяли и использовали для получения солей ТАБ с неорганическими кислотами.

Для получения сернокислой соли ТАБ объединенные фильтраты из приемника заливали в реактор (V = 1 л), предварительно продутый азотом, и при перемешивании и охлаждении при температуре не выше 15 °С дозировали 4 моля концентрированной серной кислоты на 1 моль ТНБ (32 мл, 96 % H₂SO₄).

Для получения солянокислой соли ТАБ в реактор (V = 1 л), снабженный мешалкой, термометром и дозировочной воронкой, заливали 80 мл метанола и при охлаждении дозировали 5 молей 36 % -ной соляной кислоты на 1 моль ТНБ (60,5 мл). Затем реактор продували азотом и при температуре не выше 15 °С в реактор дозировали объединенные фильтраты, содержащие ТАБ.

Соли ТАБ отфильтровывали, промывали метанолом до отсутствия окраски в промывном спирте и сушили до постоянной массы при температуре 80÷100 °С. После сушки продукт упаковывали в герметичные банки, хранили в защищенном от света месте и использовали для получения ФГ.

2. Получение ФГ гидролизом солянокислой соли ТАБ

В реактор, снабженный мешалкой с затвором, обратным холодильником, соединенным с камерой, заполненной азотом и термометром, загружали расчетное количество солянокислой соли ТАБ и воды, включали перемешивание, продували реактор азотом, подогревали до 90 °С и проверяли значение pH реакционной массы. При необходимости добавляли соляную кислоту до pH среды 1,0÷1,5, подогревали содержимое до кипения (101÷103 °С) и выдерживали при данной температуре в атмосфере азота расчетное количество времени. Во время выдержки через каждые 20÷30 мин. проводили замер pH реакционной массы и при необходимости прикармливали соляную кислоту до pH среды 1,0÷1,5. По окончании выдержки реакционную массу охлаждали до 90 °С, добавляли активированный уголь (БАУ измельченный) в количестве ~ 0,15 мас.ч. на 1 мас.ч. солянокислой соли ТАБ и кипятили 20÷30 мин. По окончании выдержки проводили горячее фильтрование реакционной массы от угля. Уголь на фильтре промывали горячей водой. Объединенные фильтраты охлаждали до 0÷5 °С. Выпавший ФГ отфильтровывали, промывали охлажденной водой и сушили при температуре 100÷110 °С.

3. Получение ФГ гидролизом сернокислой соли ТАБ

В реактор, снабженный мешалкой с затвором, обратным холодильником, соединенным с камерой, заполненной азотом и термометром, загру-

жали расчетное количество сернокислой соли ТАБ и воды, в ряде опытов (см. табл. 2) загружали расчетное количество сульфата аммония. Включали перемешивание, продували реактор азотом, подогревали содержимое до кипения (102÷104 °С) и выдерживали при данной температуре расчетное количество времени. Очистку, выделение и сушку ФГ проводили так же, как при гидролизе солянокислой соли ТАБ.

Выводы

1. В результате исследований гидролиза солянокислой и сернокислой солей ТАБ разработаны технологические способы получения флороглюцина. Выход продукта с содержанием основного вещества 99÷100 % составил: из солянокислой соли ~ 80 %, из сернокислой соли ~ 84 %.

2. Установлено, что выход флороглюцина зависит от времени выдержки и от количества используемой для гидролиза воды.

3. Разработанные методы могут быть реализованы в промышленном масштабе.

Литература

1. Пат. DE 102358 (1965). Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Trihydroxybenzolen Cassella / PIETZSCH DR SIEGFRIED, Заявитель: KALLE AG.
2. Пат. РФ 2389716 (2010). Способ получения 1,3,5-тригидроксibenзола / В.А. Кашаев, Н. В. Седова, и др. Патентообладатель: ФГУП «ГосНИИ Кристалл».
3. Пат. GB 1106088 (A) (1968). Process for the preparation of phloroglucinol / VERO ERIC; VICKERS JAMES NORMAN, Заявители: FISON'S IND CHEMICALS LTD.
4. Пат. GB 1022733(A) (1966). Triaminobenzene / VERO ERIC; VICKERS JAMES NORMAN. Заявитель: WHIFFEN & SONSLTD.
5. Авт. свид. СССР 1030354 (1983). Способ получения 1,3,5-триоксибензола / Б.В. Салов, В.И. Гудзенко, К.А. Боченкова, А.Н. Мельникова.

© **В. А. Кашаев** – канд. хим. наук, нач. отдела синтеза Госуд. ГНИИ "Кристалл"; **Ю. Г. Печенев** – канд. техн. наук, первый зам. ген. дир. дир. по науке, Госуд. ГНИИ "Кристалл"; **А. П. Баврина** – канд. техн. наук, Госуд. ГНИИ "Кристалл"; **Ю. С. Суконкина** – инж. Госуд. ГНИИ "Кристалл"; **Т. С. Дроздова** – инж. Госуд. ГНИИ "Кристалл"; **Г. Х. Хисамутдинов** – вед. науч. сотр., Госуд. ГНИИ "Кристалл", kristall@niikristall.ru.

© **V. A. Kashaev** - Candidate of chemical sciences, State scientific research institute "Crystal"; **Yu. G. Pechenev** - Candidate of technical sciences, State scientific research institute "Crystal"; **A. P. Bavrina** - Candidate of technical sciences, State scientific research institute "Crystal"; **Yu. S. Sukonkina** - the engineer, State scientific research institute "Crystal"; **T. S. Drozdova** - the engineer, State scientific research institute "Crystal"; **G. Kh. Khisamutdinov** - Candidate of chemical sciences, State scientific research institute "Crystal".