

Флороглуцин является известным многоцелевым химическим сырьем. Он используется в качестве исходного компонента для синтеза эпоксидных смол, для получения защитных покрытий, терморезистивных 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 флороглуцина (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 сернокислрой и солянокислой солей ТАБ и разработка технологического процесса получения флороглуцина. 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, сернокислрой - 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 флороглуцина 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 ТАТ 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 кислота, г Время выдержки, ч Выход ФГ Содержание основного вещества, % соль ТАБ, г вода мл об. ч. на 1 мас.ч. соли г

%	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
	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 выдержки, ч
Выход ФГ Содержание основного вещества, г соль ТАБ, г вода (NH₄)₂SO₄, 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 сернокислрой 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 % H_2SO_4). Для получения солянокислой соли ТАБ в реактор ($V = 1$ л), снабженный мешалкой, термометром и дозирочной 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 рН реакционной массы. При необходимости добавляли соляную кислоту до рН 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 рН реакционной массы и при необходимости прикапывали соляную кислоту до рН 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 сернокислрой соли ТАБ В реактор, снабженный мешалкой с затвором, обратным холодильником, соединенным с камерой, заполненной азотом и термометром, загружали расчетное количество сернокислрой 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 $99 \div 100$ % 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.