

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

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ТРИНИТРОБЕНЗОЛА

Ключевые слова: триаминобензол, тринитробензол, каталитическое гидрирование.

Исследованы зависимости скорости каталитического гидрирования тринитробензола от количества палладиевого катализатора. Изучена возможность возврата в процесс отработанного катализатора.

Key words: triaminobenzene, trinitrobenzene, hydrogenation.

The paper describes the investigation of trinitrobenzene catalytic hydrogenation rate dependent on the quantity of palladic catalyst. There was studied the possibility to return used catalyst in the process.

Триаминобензол (ТАБ) является известным многоцелевым химическим продуктом. Он используется в качестве исходного компонента для получения красителей, медицинских препаратов, синтетических смол, а также для синтеза высокоэнергетических веществ.

Основным способом получения ТАБ является восстановление тринитробензола (ТНБ). Известно несколько способов восстановления ТНБ: металлическим оловом [1] или железом [2] в минеральных кислотах, восстановление гидразин-гидратом [3], а также каталитическое гидрирование ТНБ в присутствии катализаторов никеля Ренея или металлов платиновой группы [4, 5].

При восстановлении ТНБ оловом или порошком железа [1, 2] в соляной кислоте можно выделить такие недостатки, как:

- бурное течение реакции, что затрудняет контроль температуры;
- большое количество отходов;
- низкий выход и качество продукта при выделении хлоргидрата ТАБ из водных растворов;
- ограничена область применения конечного продукта: водные растворы хлоргидрата ТАБ используют только для получения флороглюцина.

Согласно источнику [3] восстановление ТНБ гидразин-гидратом проводят в метиловом спирте при катализе активированным углем и хлорным железом в токе азота при температуре 68 °С в течение 12 ч. Хлоргидрат ТАБ, полученный таким способом, имеет примесь солянокислой соли гидразин-гидрата. Таким образом, к недостаткам этого способа можно отнести:

- низкое качество получаемого продукта;
- необходимость очистки ТАБ;
- длительность процесса.

Большой интерес представляет собой способ получения ТАБ восстановлением ацетонового раствора ТНБ в присутствии катализатора гидрирования никеля Ренея или металлов платиновой группы под давлением свыше 3 атм. [4, 5]. Существенным недостатком этого метода является использование специализированного оборудования, работающего под давлением.

Проведенный анализ способов восстановления ТНБ до ТАБ показал, что

практический интерес может иметь способ получения ТАБ (разработанный нами ранее) каталитическим гидрированием ТНБ при атмосферном давлении с использованием катализатора палладия на угле [6]. Этот метод, по сравнению с описанными выше, имеет ряд преимуществ:

- высокий выход и качество получаемого продукта;
- простота аппаратного оформления за счёт проведения процесса при атмосферном давлении;
- высокая скорость реакции;
- отсутствие отходов, не подлежащих регенерации.

Основным недостатком этого метода, ограничивающим его применение, является высокая стоимость катализатора палладия на угле.

Поэтому основной задачей настоящей работы было исследование каталитического гидрирования тринитробензола с целью снижения расхода палладиевого катализатора.

Гидрирование тринитробензола проводили при атмосферном давлении в среде метилового спирта. Об окончании реакции судили по прекращению поглощения водорода и снижению температуры реакции. Полученный ТАБ выделяли в виде сернокислой или солянокислой соли. Количество основного вещества в продукте определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Результаты экспериментальных данных представлены в табл. 1 и 2.

Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что с увеличением количества катализатора с 2 до 6,67 % (от ТНБ) время протекания реакции уменьшается с 175 до 110 мин, а выход сернокислой соли ТАБ при этом практически не меняется и составляет 83,4-85,4 % от теории. Причем при использовании катализатора свыше 5 % скорость восстановления остается постоянной: время гидрирования составило 110÷112 мин.

При уменьшении количества катализатора до 1,67 % скорость гидрирования значительно снизилась и восстановление не закончилось даже через 7 ч.

Таблица 1 - Результаты исследования зависимости скорости гидрирования ТНБ от количества катализатора и выхода сернокислой соли от количества серной кислоты

№ оп.	Количество катализатора,		Время реакции, мин	Количество серной кислоты, моль/моль ТНБ	Выход сернокислой соли ТАБ	
	г	% от ТНБ			г	%
1	0,5	1,67	восстановление идет очень медленно, добавили 0,4 г катализатора			
2	0,6	2,00	175	3,5	41,45	83,40
3	0,7	2,33	155	3,5	41,84	84,20
4	0,8	2,67	144	3,5	42,23	84,97
5	0,9	3,00	136	3,5	42,00	84,50
6	1,0	3,33	130	3,5	42,01	84,50
7	1,2	4,00	120	2,0	37,40	75,20
8	1,2	4,00	120	4,5	41,90	84,30
9	1,2	4,00	120	3,5	42,46	85,43
10	1,5	5,00	112	2,0	37,14	74,70
11	1,7	5,67	110	3,5	42,48	85,47
12	2,0	6,67	110	2,0	36,80	74,10

Таблица 2 - Результаты исследования реакции гидрирования ТНБ с использованием возвратного катализатора

№ оп.	№ цикла	Количество катализатора		Время реакции, мин	Количество кислоты, моль/моль ТНБ	Выход соли ТАБ	
		г	% от ТНБ			г	%
1	0	0,9	3,0	136	3,5¹	41,84	84,19
2	1	0,2	0,67	175	3,5 ¹	38,66	77,79
3	2	0,2+0,05	0,83	195	3,5 ¹	37,88	76,22
4	0	1,0	3,33	130	3,5¹	41,70	83,90
5	1	0,2	0,67	175	3,5 ¹	37,65	75,75
6	0	1,2	4,0	130	3,5¹	41,90	84,31
7	1	0,1	0,33	150	3,5 ¹	40,00	80,48
8	2	0,1	0,33	200	3,5 ¹	38,21	76,88
9	0	1,2	4,0	130	5²	29,95	91,48
10	1	0,2	0,67	135	5 ²	28,03	85,61
11	2	0,2	0,67	140	5 ²	28,58	87,29
12	3	0,2	0,67	140	5 ²	26,82	81,92
13	4	0,2	0,67	135	5 ²	27,05	82,62
14	5	0,2	0,67	135	5 ²	27,59	84,27
15	6	0,2	0,67	140	5 ²	27,84	85,03
16	7	0,2	0,67	140	5 ²	27,96	85,40
17	0	1,2	4,0	130	5²	29,04	88,70
18	1	0,4	1,33	135	5 ²	29,18	89,13
19	2	0,4	1,33	140	5 ²	29,35	89,65
20	3	0,4	1,33	140	5 ²	29,01	88,61
21	4	0,4	1,33	130	5 ²	29,50	90,10
22	5	0,4	1,33	130	5 ²	29,70	90,72
23	6	0,4	1,33	130	5 ²	28,91	88,30
24	10	0,4	1,33	140	5 ²	29,00	88,58

Примечания: 1 - серная кислота; 2 - соляная кислота.

Таким образом, исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что оптимальным количеством катализатора для проведения восстановления ТНБ до ТАБ следует считать 3÷5 % на исходный ТНБ.

Изучение зависимости выхода солей ТАБ от количества кислоты показало, что в приведенных ниже условиях максимальный выход сернокислой соли ТАБ (85,4 %) достигается при использовании 3,5 молей серной кислоты на моль ТНБ.

С целью снижения расхода катализатора была проверена возможность использования отработанного катализатора для восстановления ТНБ. Было определено, что с каждым последующим возвратом скорость гидрирования значительно снижается и катализатор полностью теряет свою активность после третьего зацикливания, поэтому следующие эксперименты проводили с добавлением к возвратному катализатору расчетного количества "свежего".

В табл. 2 представлены результаты исследования реакции гидрирования ТНБ с использованием возвратного катализатора. Из таблицы следует, что использование в нулевом цикле 3 % (оп. 1) и 3,33 % (оп. 4) катализатора и добавление в последующих опытах "свежего" катализатора в количестве 0,67 % (оп. 2 и 5) от исходной массы ТНБ приводит к значительному увеличению времени реакции, снижению выхода соли, ухудшению качества продукта; соль с каждым последующим циклом получалась темнее предыдущего и с меньшим содержанием основного вещества.

Увеличение первоначального количества катализатора для гидрирования до 4 % в нулевом цикле (оп. 6) и добавление в следующих опытах к возвратному катализатору "свежего" в количестве 0,33 % на исходный ТНБ также не привело к положительным результатам - время реакции гидрирования увеличивается и снижается выход солей ТАБ (оп. 7, 8).

В следующей серии опытов увеличение количества "свежего" катализатора до 0,67 % (оп. 9-16) позволило получать соли ТАБ с массовой долей основного вещества 97÷98 % при незначительном снижении выхода до 81,92÷85,61 %.

Дальнейшее увеличение количества "свежего" катализатора до 1,33 % от массы ТНБ (опыты 17-24) позволило получать солянокислые соли ТАБ со стабильным практически не изменяющимся выходом 88,61÷90,72 % с массовой долей основного вещества более 98 %.

Следовательно, положительные результаты достигаются при использовании в нулевом цикле 4 % с добавлением "свежего" катализатора в количестве более 0,67 %. При этом происходит незначительное изменение выхода и качества продукта при 7-10-кратном повторном использовании возвратного катализатора.

Таким образом, использование возвратного катализатора при условии добавления "свежего" в количествах 0,67÷1,33 % от ТНБ позволяет снизить расход катализатора более чем в 3-6 раз при сохранении выхода солей ТАБ.

Из табл. 2 видно, что выход солянокислой соли ТАБ выше на 5 %, чем сернокислой соли, однако соляная кислота требует применения оборудования из коррозионностойких материалов, что ограничивает ее использование в промышленности.

Результаты исследования были учтены при разработке "Исходных данных для проектирования опытно-промышленной установки получения солей ТАБ" на ФКП "БОЗ" с дальнейшим использованием для производства флороглуцина.

Экспериментальная часть

Исследования реакции восстановления ТНБ проводили в среде метилового спирта при температуре 57÷59 °С по следующей методике.

В реактор, 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 с помощью термостата с проточной водяной баней (температура бани 58 °С) до температуры 57 °С. По мере нагревания часть ТНБ переходила в раствор. Затем в токе водорода загружали в реактор катализатор (5 % Pd на угле). Для этого к расчетному количеству катализатора добавляли 2,5 мл дистиллированной воды до полного смачивания поверхности и приливали 20 мл метилового спирта. 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 реакционной массы объединяли и использовали для получения солей ТАБ с неорганическими кислотами.

Катализатор дополнительно промывали дистиллированной водой и хранили под слоем воды для повторного использования.

Для получения сернокислой соли ТАБ объединенные фильтраты, содержащие раствор триаминобензола, из приемника заливали в реактор, предварительно продутый азотом, и при перемешивании и охлаждении при температуре не выше 15 °С дозировали ~ 2÷4 моля серной кислоты (от 16 до 32 мл, 96 % H₂SO₄) на 1 моль ТНБ.

Для получения солянокислой соли ТАБ в реактор, 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 раствор ТАБ.

Полученные 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.

Выводы

1. Исследования зависимости скорости каталитического гидрирования 1,3,5-тринитробензола в среде метилового спирта от количества катализатора показали, что оптимальным количеством для восстановления является 3÷5 % палладиевого катализатора от массы исходного ТНБ.

2. Установлено, что катализатор можно повторно использовать для восстановления при

условии добавления "свежего" от 0,33 до 0,67 %; при этом расход катализатора сокращается более чем в 3-6 раза при сохранении выхода и качества получаемого продукта.

3. Определено, что оптимальным количеством для выделения серноокислой соли ТАБ является 3,5 моль серной кислоты на 1 моль ТНБ. При этом можно получать продукт с процентным содержанием основного вещества более 98 % и высоким выходом: 83,4÷85,4 %.

Литература

1. Пат. US 2461498 (1949). Preparation of symmetrical triaminobenzene compounds / John Krueger; заявитель и патентообладатель Edwal Lab Inc.
2. Пат. GB 1022733 (1966). Triaminobenzene / Vero E., Vickers J. N; заявитель Whiffen & Sons Ltd.

3. А. Х. Шахнес, С. С. Воробьев, С. А. Шевелев, *Известия академии наук. Серия химическая*, **5**, 904-905 (2006).
4. Пат. GB 1106088 (A) (1968) Process for the preparation of phloroglucinol / Vero E., Vickers J. N; заявитель Fisons Ind Chemicals Ltd.
5. Пат. Франция 1289647 (1962). Procédé de préparation de triaminobenzene / G. Desseigne.
6. Г.Х. Хисамутдинов, В.А. Кашаев, И.З. Кондюков, С.И. Валешный, В.П. Ильин, Е.В. Колганов, Синтез энергетических соединений и гражданских продуктов на основе 1.3.5-тринитробензола. В сб. Труды Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 75-летию основания Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева «Успехи в специальной химии и химической технологии», 10-11 июня 2010 года. М., 2010. С. 174-178.

© **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"; **Т. С. Дроздова** – инж., Госуд. ГНИИ "Кристалл"; **А. П. Баврина** – канд. техн. наук, 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"; **T. S. Drozdova** - the engineer, State scientific research institute "Crystal"; **A. P. Bavrina** - Candidate of technical sciences, State scientific research institute "Crystal"; **G. Kh. Khisamutdinov** - Candidate of chemical sciences, State scientific research institute "Crystal".