

УДК 547.565.3, 547.553.3, 547.546

DOI: 10.15372/ChUR2021315

Разработка технологии получения флороглюцина

И. А. ЩУРОВА, Н. А. АЛЕКСЕЕВА, В. В. МАЛЫХИН, С. В. СЫСОЛЯТИН

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
Бийск (Россия)**E-mail: shchurova_irina@mail.ru*

(Поступила 17.02.21; после доработки 05.04.21)

Аннотация

Представлены результаты работ по созданию технологии получения флороглюцина – известного многоцелевого органического реагента, находящего широкое и разноплановое применение, в том числе и как исходное соединение для получения 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола. Проведен обзор известных методов синтеза флороглюцина. Изучен наиболее перспективный с точки зрения промышленной реализации способ, основанный на восстановлении нитроароматических предшественников – 2,4,6-тринитробензойной кислоты и 1,3,5-тринитробензола – до 1,3,5-триаминобензола с его последующим гидролизом. Предложены альтернативные подходы к получению 2,4,6-тринитробензойной кислоты из 2,4,6-тринитротолуола. Подробно исследован процесс каталитического гидрирования 2,4,6-тринитробензойной кислоты и 1,3,5-тринитробензола в присутствии палладийсодержащих катализаторов, определено влияние различных параметров процесса на выход продукта реакции – 1,3,5-триаминобензола. Рассмотрен гидролиз триаминобензола с получением флороглюцина.

Ключевые слова: флороглюцин, 2,4,6-тринитротолуол, 1,3,5-тринитробензол, 2,4,6-тринитробензойная кислота

ВВЕДЕНИЕ

Флороглюцин (ФГ, 1,3,5-тригидроксибензол) имеет широкий спектр применения в различных областях химической промышленности: в качестве исходного компонента для синтеза эпоксидных смол, для получения защитных покрытий, термореактивных смол, полупродуктов в синтезе красителей, антиокислительных присадок для топлива, а также лекарственных препаратов против гепатита С, ВИЧ и т. д. Кроме того, ФГ является исходным соединением для получения 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола (ТАТБ) – химически стабильного малочувствительного взрывчатого вещества. Соединение обладает мощными энергетическими характеристиками и одновременно устойчиво к температурным и ударно-волновым воздействиям. Основная область применения ТАТБ – взрывчатое вещество для боеприпасов пониженного риска.

В настоящее время в Российской Федерации отсутствует производство ФГ, а его единствен-

ным источником является продукт импортного происхождения. В связи с перспективой промышленного выпуска ТАТБ остро встает вопрос разработки отечественной технологии получения ФГ и создания его производства соответствующей мощности.

В данной работе представлен критический обзор лабораторных и промышленных способов синтеза ФГ, а также результаты экспериментальных исследований по разработке рациональной технологии его получения.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЛОРОГЛЮЦИНА

Известные лабораторные методы получения флороглюцина

Анализ литературных данных показывает, что существует несколько подходов к получению ФГ. Так, например, известен способ получения ФГ щелочным плавлением натриевой соли

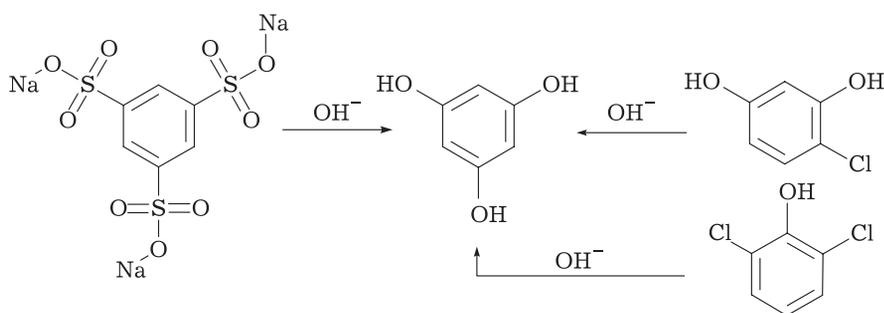


Схема 1.

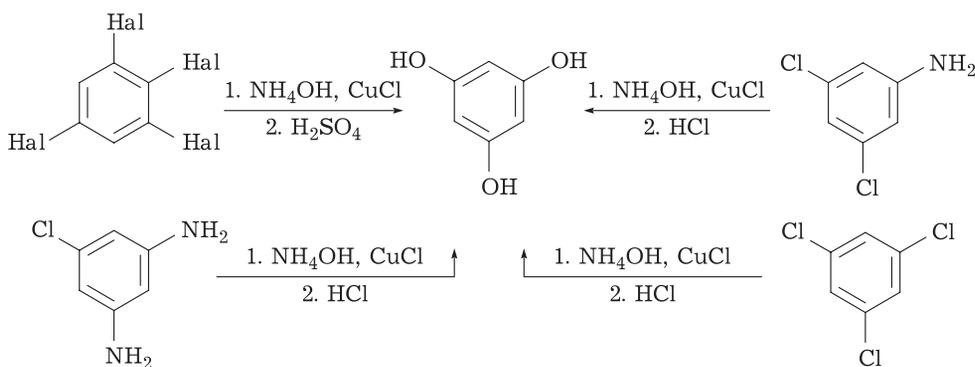


Схема 2.

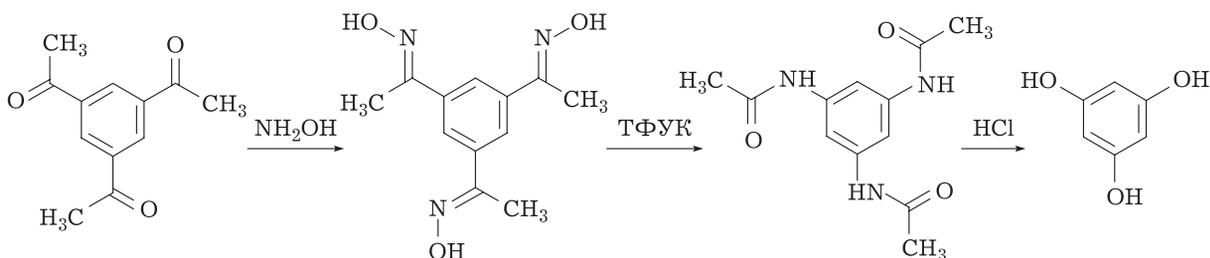


Схема 3.

бензолтрисульфокислоты (выход ФГ 42.4 %) [1], 4-хлор-1,3-дигидроксибензола (выход ФГ 60–66 %), а также 2,6-дихлорфенола (выход ФГ 49 %) [2] (схема 1). Проведение реакции в среде псевдокумола при температуре кипения несколько повышает выход ФГ (67 % при использовании 4-хлор-1,3-дигидроксибензола и 55 % для 2,6-дихлорфенола) [3]. Флороглюцин выделяют экстракцией этилацетатом или метилэтилкетонем.

Указанные способы характеризуются общими недостатками: низким выходом целевого соединения, высокими температурами синтеза и сложностью выделения ФГ.

Другой метод получения ФГ связан с аммонолизом 1,2,3,5-тетрагалогенбензолов водным

аммиаком в присутствии каталитических количеств солей меди(I). Процесс ведут в автоклаве при температуре 200–240 °С, затем проводят гидролиз в кислой среде [4]. Аналогичным образом получают ФГ на основе 3,5-диаминохлорбензола [5] (выход ФГ 58.5 %), трихлорбензола (выход ФГ 40 %) и 3,5-дихлоранилина (выход ФГ 60 %) (схема 2) [6, 7].

Наряду с невысоким выходом и необходимостью экстракции, в ряде случаев для гидролиза применяется соляная кислота, что ужесточает требования к коррозионной стойкости оборудования.

Описан способ получения ФГ на основе триацетилбензола [8–10] (схема 3). Сначала действием гидросиламина в этиленгликоле переводят

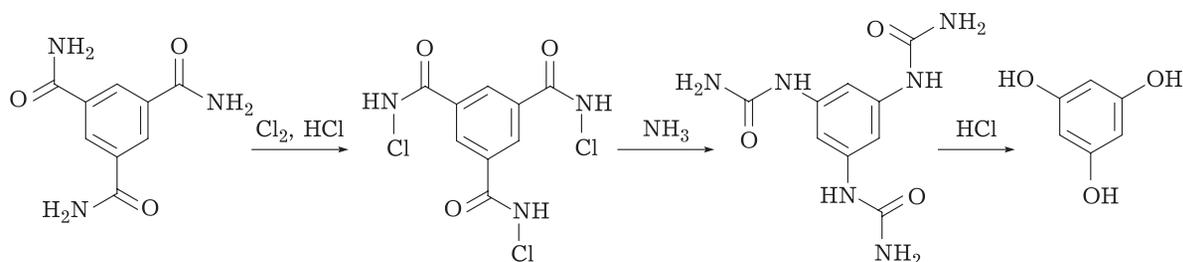


Схема 4.

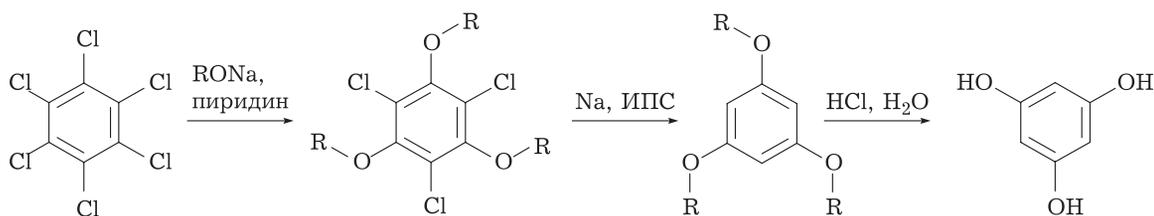


Схема 5.

триацетилбензол в бензол-1,3,5-трисацетоксим (выход 91 %). Далее длительным нагревом в трифторуксусной кислоте (ТФУК) последний перегруппируется в 1,3,5-триацетамидобензол, который затем гидролизуют кипячением в соляной кислоте в стеклянном автоклаве до ФГ (выход до 87 %).

Данный метод имеет ряд существенных недостатков: использование токсичного этиленгликоля, дорогостоящей трифторуксусной кислоты, коррозионно-активной соляной кислоты, а также сложностью выделения промежуточных веществ и ФГ.

Известен способ получения ФГ гидролизом 1,3,5-триуреидобензола кипячением в растворах минеральных кислот в автоклаве в диапазоне температур 140–200 °С. 1,3,5-Триуреидобензол, в свою очередь, синтезируют хлорированием газообразным хлором 1,3,5-триамида бензолтрикарбоновой кислоты с последующим аминированием 1,3,5-три-N-хлорамида бензолтрикарбоновой кислоты (схема 4) [11, 12].

Несмотря на высокие выходы на всех стадиях процесса, данный метод имеет следующие недостатки: использование газообразного хлора, соляной кислоты и сложность выделения ФГ (экстракция и препаративная хроматография).

Предложен также трехстадийный способ получения ФГ на основе гексахлорбензола (схема 5) [13]. Однако данный метод предусматривает использование металлического натрия

на двух стадиях, экстракцию всех промежуточных продуктов и ФГ и не представляет промышленного интереса.

Промышленный способ получения флороглуцина из продуктов переработки тротила

Фактически единственным методом получения ФГ, нашедшим промышленное применение, является восстановление 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) или 2,4,6-тринитробензойной кислоты (ТНБК) до 1,3,5-триаминобензола (ТАБ) и гидролиз последнего с образованием ФГ (схема 6). Выход целевого соединения составляет 75–85 % [14–16]. ТНБК, в свою очередь, получают окислением тротила бихроматами натрия [17–20] или калия в серной кислоте [21]. Выход составляет от 14 до 57 %.

Данная схема оправданно является наиболее перспективной, поскольку сырье – тринитротолуол (ТНТ) – накоплено во всем мире в огромном количестве, в связи с чем актуальна задача переработки устаревших боеприпасов в ценные и востребованные продукты органического синтеза. Кроме того, метод характеризуется наименьшим числом стадий и простотой аппаратного оформления. Однако, вместе с тем, существенными недостатками являются большое количество токсичных отходов хрома и железа и низкая производительность процесса. Решение перечисленных технологических проблем – интересная и перспективная задача.

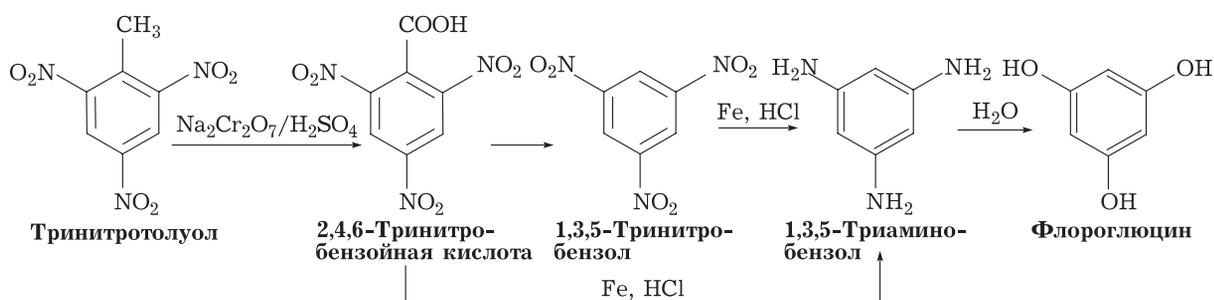


Схема 6.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЛОРОГЛЮЦИНА

Поиск рационального способа получения 2,4,6-тринитробензойной кислоты и 1,3,5-тринитробензола

Из литературных источников известны альтернативные способы окисления ТНТ до ТНБК, однако они не имеют перспективы промышленного внедрения. Так, использование азотной кислоты (как разбавленной, так и концентрированной) [22–24] при высоких температурах осложнено ее высокой коррозионной активностью; электролитический способ характеризуется низким выходом целевого соединения (12 %) [25]; использование хлоратов и перхлоратов [26–32] сопряжено со взрывоопасностью самих окислителей. Окисление воздухом требует применения катализатора – N,N',N''-тригидроксиизоциануровой кислоты, синтез которой является четырехстадийным [33]. Применение же в качестве катализатора более доступных солей кобальта не позволяет достичь приемлемого выхода ТНБК [34].

Нами изучалась возможность применения в качестве окислителя перманганата калия в щелочной, нейтральной и кислой средах. Поскольку ТНТ практически не растворим в воде, окисление при температуре ниже температуры его плавления не происходит, поэтому реакцию проводили в условиях полного расплавления

ТНТ, т. е. при $\sim 90^\circ\text{C}$. Показано, что в нейтральной и щелочной средах происходит декарбоксилирование образовавшейся ТНБК. В результате основным продуктом реакции является ТНБ, но выход его невысок (28 и 45 % соответственно). Результативность окисления перманганатом калия в серной кислоте зависит от ее концентрации; приемлемый выход ТНБК (61–65 %) наблюдается только при концентрации от 65 % и выше. Несмотря на то, что используется минимальный избыток окислителя, данный метод имеет скорее лабораторное значение [35].

В рамках трехстороннего взаимодействия Госкорпорации «Росатом», Бийского олеумного завода и Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН (ИПХЭТ СО РАН) разработана оригинальная технология получения ТНБК и ТНБ из ТНТ. По этому методу ТНТ гидроксиметилируют действием формальдегида, после чего образовавшийся 2,4,6-тринитрофенилэтанол подвергают деструктивному окислению разбавленной азотной кислотой. Далее ТНБК при нагревании в воде в присутствии каталитических количеств щелочи легко декарбоксилируется с образованием ТНБ с выходом более 95 %. Тринитробензол, полученный по данному методу, характеризуется высокой степенью чистоты (содержание примесей не более 1 %) (схема 7).

На базе производства Бийского олеумного завода проведена отработка метода с наработкой укрупненных опытных партий ТНБ.

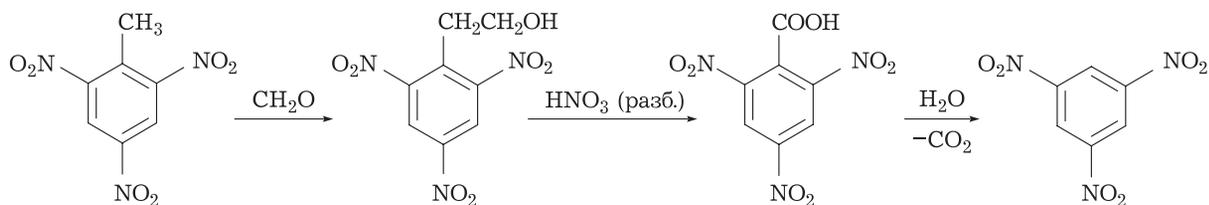


Схема 7.

**Разработка способа получения
1,3,5-триаминобензола
каталитическим гидрированием
тринитропроизводных бензола**

Развитие каталитических методов гидрирования с использованием палладийсодержащих катализаторов позволяет отказаться от химического восстановления нитрогрупп, характеризующегося большим количеством железосодержащих отходов, в пользу более современного и экологичного подхода – гетерогенного катализа.

Исследовательская работа проводилась по двум направлениям: гидрирование ТНБК и ТНБ с целью выбора лучшего способа получения ФГ.

Гидрирование ТНБК. Гидрирование ТНБК представляется более привлекательным, поскольку в этом случае отсутствует необходимость проведения декарбоксилирования. Однако до недавнего времени в литературе имелось мало сведений относительно данного процесса. Известно, что ТНБК гидрировали на 5 %-м Pd/C в воде с добавлением бикарбоната натрия (90–100 % от стехиометрического количества) при 70 °С и давлении 0.6 МПа. Загрузка катализатора составляла от 6 до 20 мас. % в зависимости от варианта процесса, поглощение водорода наблюдалось количественное [36, 37].

Совместно с Центром новых химических технологий ИК СО РАН (ЦНХТ ИК СО РАН, Омск) была проведена большая комплексная работа по созданию оптимального метода получения палладиевого катализатора аквафазного гидрирования ТНБК; предложен механизм процесса, и отработаны технологические режимы.

Показано, что полное восстановление всех нитрогрупп ТНБК происходит только в водном растворе, в то время как в органических растворителях (ацетон, этилацетат, 96 %-й этанол, изопропанол) наблюдаются резкое уменьшение скорости гидрирования в ходе процесса и образование большого количества побочных продуктов. Для селективного получения ТАБ в процессе гидрирования ТНБК целесообразно минимизировать электронное влияние карбоксильной группы, например, путем ее превращения в солевую форму взаимодействием водного раствора ТНБК с NaHCO_3 (90 % от стехиометрического количества, необходимого для образования тринитробензоата натрия) [37–39].

Подробно изучено влияние условий приготовления катализатора на его активность и селективность в реакции гидрирования ТНБК [40]. В качестве подложки использовали сибунит со

следующими характеристиками: удельная поверхность по Брунауэру–Эммету–Теллеру (БЭТ) 422 м²/г, адсорбционный объем пор 0.62 см³/г, средний диаметр пор 5.9 нм. Для сравнительной оценки эффективности условий нанесения палладия во всех случаях получали катализаторы с содержанием металла 5 мас. %.

Для осуществления гидролиза H_2PdCl_4 при формировании полигидроксикомплексов (ПГК) были использованы водные растворы соединений-осадителей, содержащих один из катионов: K^+ , Na^+ , Li^+ , и один из анионов: CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- . Согласно данным хемосорбции, при увеличении размера катиона, независимо от природы аниона, дисперсность частиц палладия увеличивается. В то же время, формированию более дисперсных частиц палладия способствует использование карбонат- и гидрокарбонат-анионов, в присутствии которых, по мнению авторов, медленнее меняется pH раствора и снижается скорость гидролиза H_2PdCl_4 . Исследование показало, что дисперсность частиц палладия также зависит от pH раствора при гидролизе H_2PdCl_4 . Вне зависимости от природы осадителя формирование ПГК происходит в диапазоне pH 4–6. В то же время, чем ниже pH, тем более дисперсные частицы образуются. Таким образом, лучший результат достигнут при pH 4.43 и использовании KHCO_3 в качестве осадителя. Наряду с высоким поглощением водорода (0.85 экв.) в реакции гидрирования, наблюдается и наиболее высокая селективность по ТАБ (72 %) [40].

Исследование реакционных масс методом ЯМР-спектроскопии позволило установить состав большинства промежуточных продуктов гидрирования и предложить схему возможных путей гидрирования ТНБК (схема 8) [41–43].

Схема отражает восстановление ТНБК до смеси изомеров амингидроксиламинонитробензойных кислот, которые затем трансформируются двумя возможными путями. Данные ЯМР-спектров свидетельствуют, что в условиях гидрирования преобладает Путь 1 через образование тригидроксиламинобензойной кислоты и ее декарбоксилирование. Образовавшийся *сим*-тригидроксиламинобензол (ТГАБ) может обратимо изомеризоваться, давая смесь триоксимов 1,3,5-циклогексантриона (ТЦГТ), которая, в зависимости от свойств катализатора, может быть основным продуктом восстановления или минорными примесями ТАБ [40, 44]. В случае, если используется катализатор с более дисперсными частицами палладия, смесь ТЦГТ вовлекается в дальнейшее восстановление

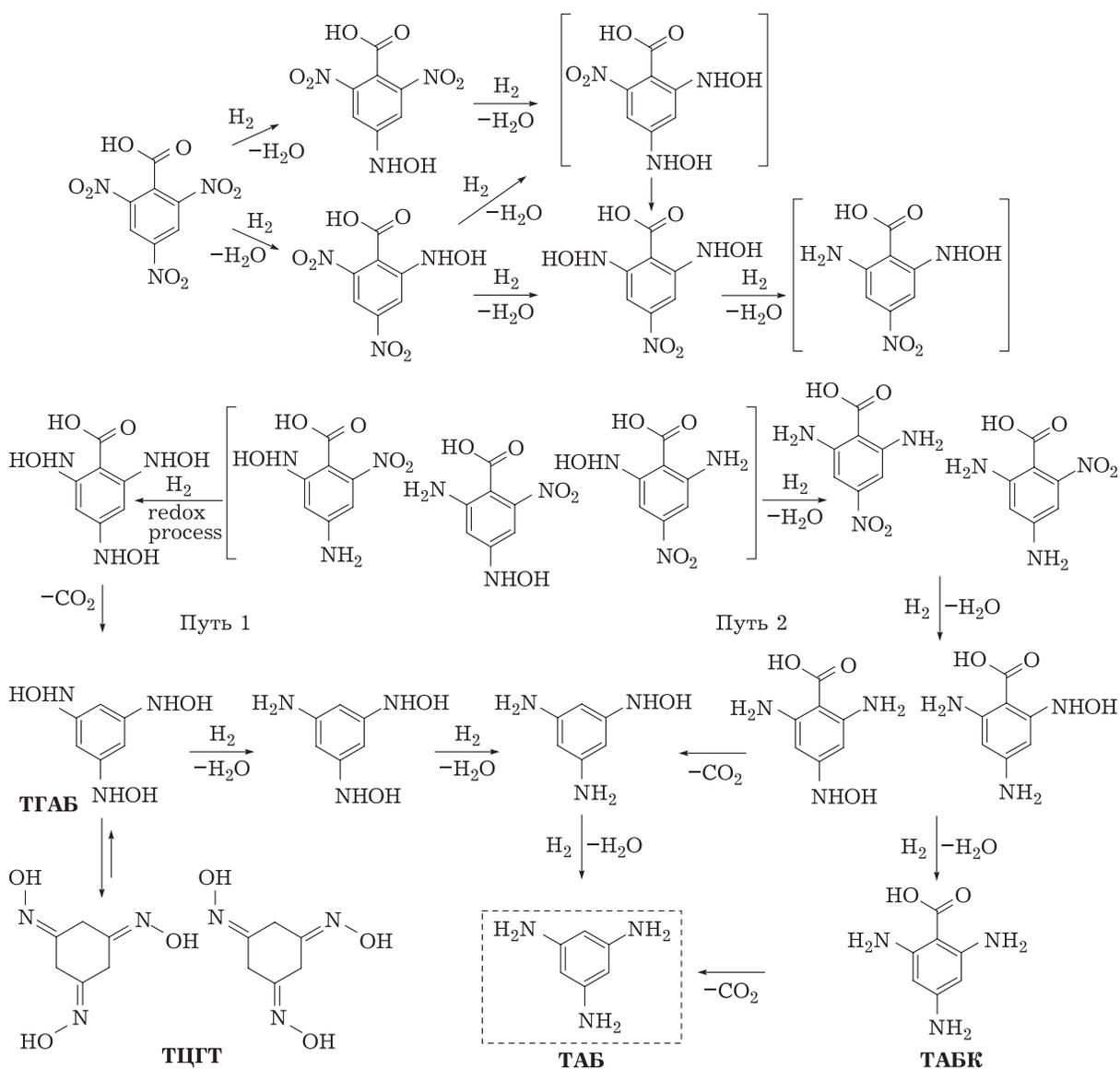


Схема 8.

до ТАБ, содержание которого достигает 85 %; около 1–2 % ТЦГТ остается в виде примесей и еще 12–15 % примесей обусловлены побочными продуктами конденсации ТАБ и его гидролизом. В случае, если катализатор содержит более крупные частицы палладия, взаимодействие ТЦГТ с поверхностью катализатора ослабевает, смесь оксимов десорбируется, поэтому именно она является основным продуктом синтеза (около 44 %), а выход ТАБ составляет лишь 23 % [43].

Отдельно экспериментами с дезактивированным катализатором показано, что восстановление смеси изомеров амингидроксиламинитробензойных кислот может идти по Пути 2 (см. схему 8), когда декарбоксилирование происходит на завершающей стадии. Кроме того, в

этих условиях детектируется образование азоксибензола (схема 9). Детальное обсуждение механизма гидрирования и интерпретация ЯМР-спектров промежуточных и побочных продуктов рассмотрены в работах [42, 43].

Большое влияние на скорость и селективность реакции гидрирования, кроме свойств катализатора, оказывают его количество по отношению к субстрату, а также температура процесса и давление водорода [41, 45].

На примере использования 5 %-го катализатора в табл. 1 показано, что наибольшая скорость гидрирования и максимальное поглощение водорода достигаются при добавлении 10 % катализатора к субстрату; тогда как снижение доли катализатора приводит к увеличению времени реакции, снижению полноты гидрирова-

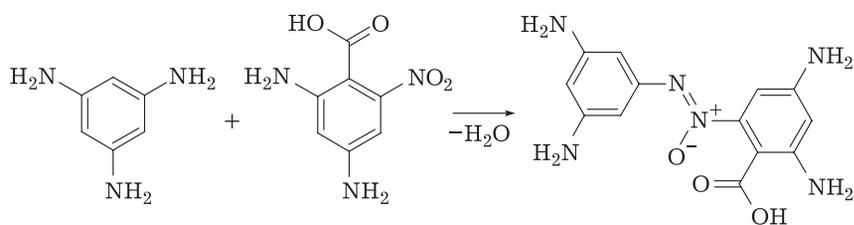


Схема 9.

ния и образованию побочных продуктов. Повышение температуры с 50 до 90 °С положительно влияет на поглощение водорода и, соответственно, на скорость гидрирования ТНБК; одновременно уменьшается доля побочных продуктов. Увеличение же давления с 0.5 до 0.8 МПа позволяет повысить лишь начальную скорость реакции; впоследствии поглощение водорода резко замедляется, и реакция прекращается, не достигнув степени превращения, наблюдаемого при давлении 0.5 МПа. При этом возрастает доля побочных продуктов, имеющих в своем составе алифатические фрагменты.

При исследовании возможности многоцикло-вой работы катализатора оценивались 5 %- , 2 %- и 1 %-й Pd/сибунит (табл. 2). Установлено, что при прочих равных условиях (10 %-й рас-твор ТНБК, температура 70 °С, давление 0.5 МПа) наиболее стабильным является 1 %-й Pd/сибунит, сохраняющий активность не менее чем в четырех циклах. В то же время для 5 %-го Pd/сибунит полное и селективное восстано-вление наблюдалось только в первом цикле, а при использовании 2 %-го катализатора – в первых двух, после чего гидрирование замедлялось, а в реакционной смеси регистрировалось присут-ствие побочных продуктов.

Выделение ТАБ из водных растворов неце-лесообразно ввиду его высокой склонности к окислению. По этой причине водные растворы ТАБ подкисляют и гидролизуют длительным кипячением до ФГ.

Перспективным представляется гидрирова-ние ТНБК в присутствии минеральных кислот. Это позволяет получать ТАБ сразу в виде со-лей, которые более устойчивы к окислению, чем основание, что облегчает технологические ма-нипуляции. Нами было исследовано влияние различных факторов на выход целевого ТАБ, а именно: состав кислоты и ее количества, темпе-ратуры и давления (табл. 3). В качестве катали-затора использовали 5 %-й Pd/С в количестве 10 % к массе субстрата [35].

Определено, что максимальный выход ТАБ не превышает 80 % при полной конверсии суб-страта, что свидетельствует о недостаточно селе-ктивной работе катализатора в кислой среде.

Таким образом, аквафазное гидрирование ТНБК, наряду с преимуществами (проведение процесса в воде, прямое гидрирование без не-обходимости декарбокислирования), имеет и не-которые недостатки: катализатор сохраняет ак-тивность только на протяжении четырех циклов, гидрогенизаты должны сразу гидролизываться,

ТАБЛИЦА 1

Влияние параметров гидрирования на конверсию ТНБК

Концентрация ТНБК, %	Загрузка катализатора, % к ТНБК	T, °С	P, МПа	Время поглощения, мин	Поглощение водорода, %*
10	10	50	0.5	55	88
10	4	50	0.5	105	82
10	2	50	0.5	175	73
10	1	50	0.5	320	60
2.5	4	50	0.5	105	80
2.5	4	70	0.5	75	84
2.5	4	90	0.5	65	88
2.5	4	50	0.8	75	78

* От стехиометрического.

ТАБЛИЦА 2

Стабильность работы катализаторов при многоцикловом использовании

Цикл	Содержание Pd в катализаторе, %	Загрузка катализатора, % к ТНБК	Время поглощения, мин	Поглощение водорода, %*
1	5	5.0	100	95
2	5	–	160	86
3	5	–	170	70
1	2	12.5	100	92
2	2	–	115	92
3	2	–	130	91
4	2	–	220	85
1	1	25.0	90	95
2	1	–	100	95
3	1	–	120	95
4	1	–	180	92
5	1	–	220	80

* От стехиометрического.

ТАБЛИЦА 3

Результаты гидрирования ТНБК в кислой среде

Кислота	Молярное соотношение кислота/ТНБК	T, °C	P, МПа	Выход ТАБ, %
HCl	3.0	80	0.1	15.2
H ₃ PO ₄	2.0	50	1.0	26.4
H ₃ PO ₄	2.0	50	0.5	32.2
H ₂ SO ₄	1.5	70	1.0	60.8
H ₂ SO ₄	1.5	70	0.7	73.8
H ₂ SO ₄	1.5	70	0.5	77.2
H ₂ SO ₄	2.0	50	1.0	56.5
H ₂ SO ₄	2.0	70	1.0	64.5
H ₂ SO ₄	2.0	70	0.5	79.5
H ₂ SO ₄	2.0	70	0.1	64.0
H ₂ SO ₄	2.0	80	1.0	56.6
H ₂ SO ₄	2.0	80	0.5	62.5

Примечание. Выход ТАБ определяли количественно методом ВЭЖХ, используя в качестве стандарта охарактеризованный образец ТАБ тригидрохлорида.

поскольку ТАБ легко окисляется, и хранить его нежелательно.

Гидрирование ТНБ. Гидрирование ТНБ может проводиться с использованием в качестве катализатора NiRe [46, 47], а также 5–6 %-го палладия на сибуните (либо угле) [38, 48–52]. Восстановление на никелевых катализаторах ведут в этилацетате или ацетоне при повышенном давлении водорода; реакция продолжительна (до 12 ч) и недостаточно селективна, в результате чего велика вероятность образования побочных продуктов взаимодействия ТАБ с полупродуктами.

Гидрирование ТНБ на палладиевых катализаторах подробно было изучено группой ученых во главе с В. А. Кашаевым [48]. При этом были подобраны условия многоциклового работы катализатора. Триаминобензол выделяли в виде устойчивых солей с серной, фосфорной и соляной кислотами. Авторами было показано, что реакция гидрирования в среде органических растворителей селективна и позволяет в случае необходимости с высокими выходами получать и выделять промежуточные продукты синтеза. Так, описан способ получения 1-гидроксиламино-3,5-динитробензола в среде метанола и его смеси с толуолом в присутствии 5 %-го Pd/C (2.3 % к массе субстрата). Реакцию проводят при температуре 20–30 °C до поглощения 1.9–2.1 моль водорода/моль ТНБ. Выход 1-гидроксиламино-3,5-динитробензола достигает 95 % [49]. В случае, если гидрирование останавливают после поглощения 6–6.05 моль водорода/моль ТНБ, селективно образуется 1,3-диамино-5-нитробензол (выход 87–88 %) [50].

Однако основной целью гидрирования ТНБ является его максимально полная трансформация в ТАБ. Процесс ведут как при атмосферном [48], так и при повышенном давлении водорода [38, 51, 52] при температуре 50–60 °C до поглощения стехиометрического количества водорода. Большое влияние на протекание процесса оказывает применяемый растворитель (табл. 4).

Сводные данные табл. 4 демонстрируют, что лучшим растворителем является метанол, в среде которого достигаются максимальные выходы ТАБ. Кроме того, сопоставление экспери-

ТАБЛИЦА 4

Влияние природы растворителя и параметров гидрирования на выход ТАБ

№ п/п	Катализатор	Количество катализатора, % от ТНБ	Растворитель (мл/г ТНБ)	P, МПа	T, °С	Выход ТАБ, %	Ссылка
1	6 %-й Pd/сибунит	10.0	H ₂ O (20)	0.5	55–60	–	[52]
2	5 %-й Pd/C	4.7	EtOAc (24)	1.0	55–60	74.0 (гидрат)	[51]
3	6 %-й Pd/сибунит	10.0	EtOAc (10)	0.5	55–60	70.1 (гидрат)	[52]
4	6 %-й Pd/сибунит	10.0	EtOH (10)	0.5	55–60	18.7 (ТАБ ДС)	[52]
5	6 %-й Pd/сибунит	10.0	i-PrOH (10)	0.5	55–60	–	[52]
6	6 %-й Pd/сибунит	10.0	i-PrOH/H ₂ O 9/1 (10)	0.5	55–60	77.7 (ТАБ ДС)	[52]
7	5 %-й Pd/C	4.7	MeOH (24)	1.0	55–60	75.0 (ТАБ ТГХ)	[51]
8	6 %-й Pd/сибунит	10.0	MeOH (5)	0.5	55–60	85.0 (ТАБ ДС)	[52]
9	5 %-й Pd/C	2.0	MeOH (5)	0.1	57–59	83.4 (ТАБ ДС)	[48]
10	5 %-й Pd/C	3.0	MeOH (5)	0.1	57–59	84.5 (ТАБ ДС)	[48]
11	5 %-й Pd/C	4.0	MeOH (5)	0.1	57–59	84.3 (ТАБ ДС)	[48]
12	5 %-й Pd/C	5.0	MeOH (5)	0.1	57–59	85.5 (ТАБ ДС)	[48]
13	5 %-й Pd/C	5.7	MeOH (5)	0.1	57–59	85.5 (ТАБ ДС)	[48]
14	5 %-й Pd/C	4.0	MeOH (5)	0.1	57–59	91.5 (ТАБ ТГХ)	[48]

Примечание. Выделение солей ТАБ из спиртовых растворов проводили подкислением гидрогенизата соответствующей кислотой. Выделение ТАБ в виде гидрата из этилацетата проводили охлаждением гидрогенизата до 0 °С.

ментов показывает, что давление не критично: реакция идет стабильно как при атмосферном, так и при повышенном давлении водорода. В. А. Кашаев и соотр. показали, что для максимально полного восстановления ТНБ в ТАБ достаточно добавлять 3–5 мас. % катализатора; кроме того, при прочих равных условиях выход ТАБ тригидрохлорида (ТАБ ТГХ) в среднем выше на 5 %, чем ТАБ дисульфата (ТАБ ДС). Вместе с тем, учитывая коррозионную активность солей соляной кислоты, более технологично использовать именно серноокислую соль.

Важной задачей при исследовании реакций Pd-катализируемого гидрирования является поиск условий, в которых отработанный катализатор может быть использован повторно без потери активности. Это снижает средний расход драгоценного металла, а также стоимость готовой продукции, что особенно актуально, если речь идет о промышленных масштабах производства.

Нами было показано, что ввиду адсорбции носителем катализатора побочных продуктов гидрирования и осмоления ТАБ, активность отработанного катализатора существенно снижается при повторном использовании. По этой причине, во-первых, было решено вводить в качестве адсорбента активированный уголь (1.25 % к массе ТНБ в каждом цикле), а во-вторых, применять добавку свежего катализатора (1 % к массе ТНБ), начиная со второго цикла. В итоге при загрузке в первом цикле

10 % к массе ТНБ 5 %-го Pd/сибунит катализатор отработал 10 циклов со средним выходом ТАБ ДС, равным 82.5 %; средний расход катализатора составил 1.9 % [52].

Аналогичное исследование описано в работе [48], где первоначальная загрузка катализатора (5 %-й Pd/C) составила 4 %, добавка свежего – 1.33 %. Средний выход ТАБ ТГХ составил 88–90 %, а средний расход катализатора – 1.6 %.

Возможный способ дальнейшего снижения среднего расхода катализатора – уменьшение его начальной загрузки при сохранении добавки свежего, начиная со второго цикла; либо обеспечение условий, в которых катализатор сохраняет работоспособность без добавления свежей порции. В обоих случаях необходима регенерация катализатора, предназначенная восстановить его активность за счет десорбции примесей.

С учетом основной природы примесей ТАБ нами рассматривались различные варианты регенерации катализатора (табл. 5). Во всех случаях использовался 6 %-й палладиевый катализатор, нанесенный на сибунит со следующими характеристиками: удельная поверхность по БЭТ – 360 м²/г, суммарный объем пор – 0.48 см³/г. Гидрирование ТНБ проводили в метаноле (соотношение метанол/ТНБ = 5) при температуре 55–60 °С и давлении 0.5 МПа, загружая катализатор в количестве 10 мас. %. После гидрирования катализатор отделяли, про-

ТАБЛИЦА 5

Сравнение эффективности способов регенерации катализатора

Способ регенерации	Выход ТАБ ДС, %	
	1-й цикл	2-й цикл
Без регенерации	83.4	76.3
Пропаривание водяным паром	82.4	38.0
Промывка метанолом	82.3	77.2
Промывка ацетоном	82.5	76.8
Промывка ледяной CH_3COOH	82.5	81.9
Промывка 8 %-й H_2SO_4	82.6	77.6
Промывка 5 %-й H_3PO_4	83.7	83.1
Промывка 10 %-й H_3PO_4	82.9	82.5

мывали метанолом и регенерировали выбранным способом, затем проводили повторное гидрирование.

При прочих равных условиях среди органических растворителей только уксусная кислота обеспечивает наиболее полную десорбцию примесей с поверхности каталитической смеси, однако ее применение дорогостоящее, а регенерация затруднена из-за высокой температуры кипения. Пропаривание водяным паром, по всей вероятности, приводит к блокированию активных центров катализатора примесями и резкому снижению выхода ТАБ ДС в следующем цикле. Среди неорганических кислот рассматривались варианты с наименьшей коррозионной активностью – 8 %-й раствор серной кислоты, 5 %- и 10 %-й растворы ортофосфорной кислоты. Эксперименты показали, что во всех случаях катализатор хорошо отмывался от примесей, однако в случае с серной кислотой выход ТАБ ДС во втором цикле снижался (вероятно, из-за отравления катализатора сернистыми примесями), в то время как в ортофосфорной он сохранялся на том же уровне.

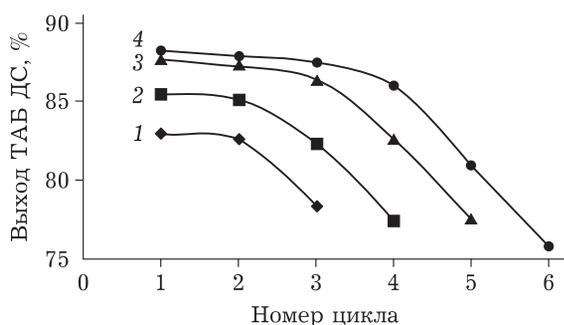


Рис. 1. Зависимость выхода ТАБ ДС от соотношения метанол/ТНБ (М) и цикла гидрирования при использовании возвратного катализатора. М = 5 (1), 6 (2), 7 (3), 10 (4).

Также для уменьшения нагрузки на катализатор было увеличено соотношение метанол/ТНБ, поскольку в этом случае повышается растворимость примесей в реакционной среде и снижается их адсорбция носителем катализатора. Прочие условия реакции остались неизменными, катализатор между циклами регенерировали раствором ортофосфорной кислоты.

Было показано, что с увеличением соотношения метанол/ТНБ возрастает число возможных циклов гидрирования, которые могут быть проведены при использовании возвратного катализатора. Кроме того, примерно на 5 % повышается выход ТАБ ДС, вероятно, за счет снижения его растворимости в массе при выделении серной кислотой (см. рис. 1). Так, при соотношении метанол/ТНБ = 5 снижение выхода ТАБ ДС ниже 80 % наблюдается уже в третьем цикле, а при соотношении метанол/ТНБ = 10 – только в шестом. Учитывая компромисс между положительным эффектом от увеличения количества метанола и производительностью процесса, в дальнейших исследованиях использовали соотношение метанол/ТНБ = 7.

С учетом полученных результатов проведены три серии гидрирования (см. рис. 2). В первой из серий была снижена начальная загрузка катализатора до 5 % с добавкой свежего в количестве 1 % к массе ТНБ, начиная со второго цикла. Добавка сибунита составила 5 % в первом цикле и 0.5 % в каждом последующем.

Во второй и третьей сериях увеличили первоначальную загрузку сибунита до 25 % и 40 % соответственно, катализатора – до 10 %, добавок не применяли. После каждого цикла катализатор регенерировали обработкой 10 %-й ортофосфорной кислотой.

В первой серии (см. рис. 2, а) с добавлением свежих порций катализатор отработал 10 циклов со средним выходом ТАБ ДС около 85 %, при этом продолжительность процесса, обусловленная активностью катализатора, изменялась незначительно. За счет уменьшения начальной загрузки катализатора удалось снизить средний расход до 1.4 % в расчете на 10 циклов работы.

В сериях с увеличенным количеством сибунита (см. рис. 2, б, в), но без добавок свежего катализатора видно, что активность поглощения постепенно снижается вследствие накопления примесей, и для обеспечения 10 циклов работы требуется добавление не менее 40 % сибунита к массе ТНБ. При этом средний выход ТАБ ДС составляет около 84 %, а средний рас-

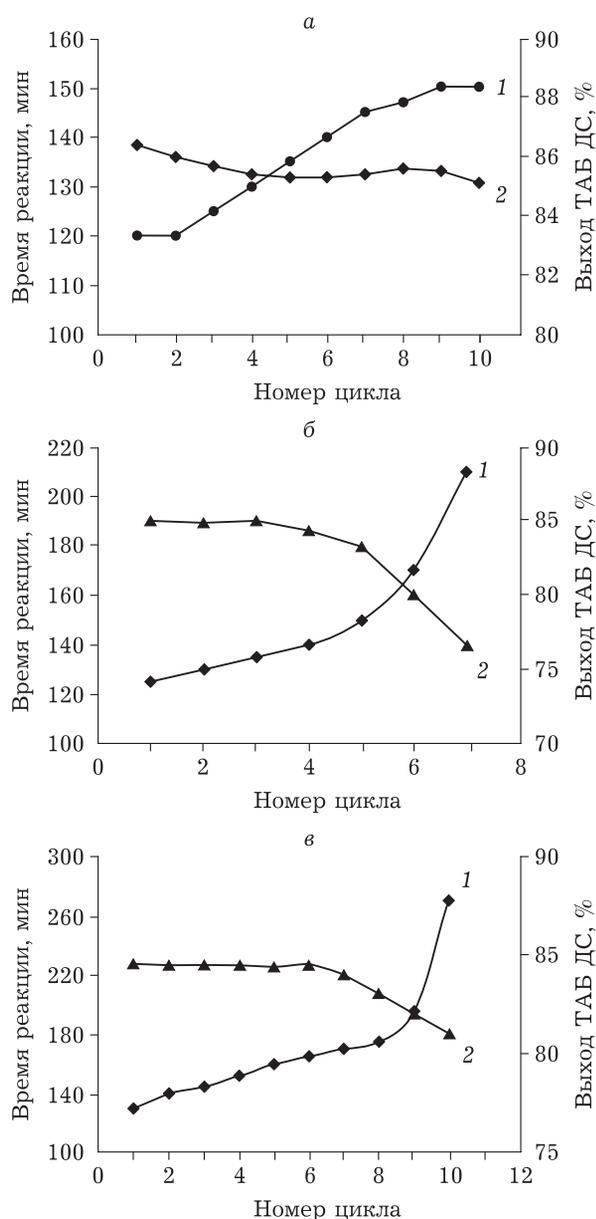


Рис. 2. Зависимость выхода ТАБ ДС и продолжительности гидрирования ТНБ от загрузки катализатора и сибунита: серия 1 (а), серия 2 (б), серия 3 (в). 1 – время реакции; 2 – выход ТАБ ДС.

ход катализатора – всего 1 %, что является преимуществом данного подхода.

Таким образом, за счет небольшого увеличения соотношения метанол/ТНБ, введения сибунита в качестве адсорбента примесей и регенерации катализатора раствором ортофосфорной кислоты удалось снизить средний расход катализатора примерно в 1.5 раза в сравнении с другими описанными в литературе методами [48, 52].

В итоге при разработке способов получения ТАБ были тщательно изучены два подхода: аквафазное гидрирование ТНБК и восстановление

ТНБ в среде метанола. В табл. 6 приведены сравнительные параметры обоих процессов в их оптимальном варианте с учетом многоциклового использования катализатора.

Гидролиз солей ТАБ

Выделение ТАБ из спиртовых растворов осуществляется обработкой неорганическими кислотами: соляной (ТАБ ТГХ), серной (ТАБ ДС), ортофосфорной (ТАБ дифосфата (ДФ)). Образующиеся соли достаточно устойчивы при хранении. Гидролиз солей до ФГ проводится длительным кипячением в воде. В зависимости от аниона меняются время, необходимое для полной конверсии, и выход ФГ. Кроме того, на выход ФГ влияет соотношение вода/соль ТАБ. В литературе подробно изучен гидролиз солей ТАБ [53–55]. Видно (табл. 7), что максимальные выходы ФГ получены при гидролизе ТАБ ДС, а минимальные – при гидролизе ТАБ ДФ. Учитывая, что выход ТАБ ДС в среднем на 5 % ниже, чем ТАБ ТГХ, суммарный выход ФГ в случае хлорида и сульфата примерно одинаков. Однако ввиду меньшей коррозионной активности соль ТАБ ДС более предпочтительна. Установлено, что за счет использования маточного раствора в качестве среды при проведении гидролиза ТАБ ДС средний выход ФГ может быть увеличен до 90 % [55].

В работе [56] предложен способ получения ФГ без промежуточного выделения солей ТАБ ТГХ и ТАБ ДС. Этот подход характеризуется сниженным расходом кислоты и более технологичен за счет исключения операции фильтрации солей и регенерации метанола. С другой стороны, данный способ требует немедленной переработки водно-метанольной суспензии солей ТАБ, что нужно учитывать при проектировании производственной установки. Выход ФГ в пересчете на ТНБ составляет около 70 % для обеих солей, что незначительно ниже суммарного выхода, получаемого при разделении стадий.

Таким образом, при сопоставлении параметров гидрирования нитропроизводных бензола, с учетом доступности сырья и специфики гидролиза ТАБ, нами был выбран способ получения ФГ путем гидрирования ТНБ с последующим выделением ТАБ ДС и его гидролизом. Данный способ реализован на базе производственной площадки ИПХЭТ СО РАН, где были отработаны и скорректированы режимы технологических стадий и наработаны опытные партии флороглуцина дигидрата.

ТАБЛИЦА 6

Сравнительные параметры гидрирования ТНБК и ТНБ

Параметр	Значение	
	ТНБК	ТНБ
Субстрат	ТНБК	ТНБ
Растворитель:	H ₂ O	MeOH
мл/г	10	7
Температура, °С	70	55–60
Давление, МПа	0.5	0.5
Катализатор:		
содержание Pd, %	1	6
количество, % к субстрату	25	10
Сибунит, % к субстрату	–	40
Количество циклов работы катализатора без снижения выхода и качества ТАБ	4	10
Средний расход Pd, мг/г субстрата	0.63	0.60
Средний выход ТАБ, %	81	84

ТАБЛИЦА 7

Гидролиз солей 1,3,5-триаминобензола (ТАБ)

Соль	Объем воды, мл/г соли	Время реакции, ч	Выход ФГ, %	Ссылка
ТАБ ДС	1.75	12–15	79.9	[53]
ТАБ ДФ	1.75	12–15	64.1	[53]
ТАБ ТГХ	8.6	15	80.1	[54]
ТАБ ТГХ	6.3	15	75.1	[54]
ТАБ ДС	5.3	11	85.7	[54]
ТАБ ДС	4.8	11	85.1	[54]
ТАБ ДС	3.5	13	80.0	[54]
ТАБ ДС	2.4	13	73.7	[54]
ТАБ ДС	2	12–14	78.2	[55]
ТАБ ДС	3	12–14	77.4	[55]
ТАБ ДС	5	12–14	87.1*	[55]

Примечание. Соли ТАБ: ДС – дисульфат; ДФ – дифосфат; ТГХ – тригидрохлорид.

* Частичное упаривание реакционной массы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате совместной работы ИПХЭТ СО РАН, ЦНХТ ИК СО РАН, ФГУП “РФЯЦ-ВНИИТФ им. акад. Е. И. Забабахина” и Бийского олеумного завода – филиала ФКП “Завод им. Я. М. Свердлова”, был разработан комплексный подход к переработке 2,4,6-тринитротолуола в востребованный реагент химического синтеза – флороглуцин. Предложен оригинальный способ окисления 2,4,6-тринитротолуола с получением 2,4,6-тринитробензойной кислоты и 1,3,5-тринитробензола. Подробно изучены методы гидрирования тринитропроизводных бензола до 1,3,5-триаминобензола с использованием палладиевых катализаторов; определены режимы эф-

фективного многоциклового использования отработанных катализаторов, что, несомненно, важно с экономической точки зрения. Полученные результаты прошли успешную апробацию на производственных установках Бийского олеумного завода и ИПХЭТ СО РАН.

Работа выполнена в рамках проекта № 0308-2021-0003 при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, Бийск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Pat. US 2773908 A, 1956.
- 2 Pat. US 3904695 A, 1975.
- 3 Pat. US 3959388 A, 1976.
- 4 Pat. US 3230266 A, 1966.
- 5 Pat. US 4380670 A, 1983.
- 6 Pat. FR 2840608 B1, 2005.
- 7 Pat. US 7217840 B2, 2007.
- 8 Pat. FR 2351076 A1, 1977.
- 9 Pat. US 4071555, 1978.
- 10 Pat. US 4115451 A, 1978.
- 11 Pat. US 4057588 A, 1977.
- 12 Пат. СССР 617004 А3, 1978.
- 13 Pat. US 4296260 A, 1981.
- 14 Pat. US 614126 A, 1952.
- 15 Pat. GB 693752 A, 1953.
- 16 Pat GB 1022733 A, 1966.
- 17 Machacek V., Lycka A., Kavalek J. ¹⁷O NMR spectra of some Meisenheimer adducts // Magn. Reson. Chem. 2000. Vol. 38, No. 12. P. 1001–1004.
- 18 He J., Jin B., Peng R., Chu S., Dong H. Synthesis of 1,1-dinitro-2,2-di(2,4,6-trinitrobenzoylamino)ethylene // Youji Huaxue. 2011. Vol. 31, No. 10. P. 1643–1647.
- 19 Huang T., Jin B., Peng R.-F., Chu S.-J. Synthesis and characterization of a new energetic plasticizer: Acyl-terminated GAP // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2014. Vol. 19, No. 6. P. 522–531.
- 20 Clarke H. T., Hartman W. W. 2,4,6-Trinitrobenzoic acid // Organic Syntheses. 1922. Vol. II. P. 95–97.
- 21 Kastens M. L., Kaplan J. F. TNT into phloroglucinol // Ind. Eng. Chem. 1950. Vol. 42. P. 402–413.
- 22 Tiemann F., Judson W. E. Ueber di- und trinitrirte Benzoesäuren // Chem. Ber. 1870. Vol. 3. P. 223–225.
- 23 Pat. DE 77559, 1893.
- 24 Montagne P. J. L'action de l'acide azotique réel sur les amides aromatiques di-orthosubstituées // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1902. Vol. 21. P. 376–398.
- 25 Sachs F., Kempf R. Ueber den 2,4-Dinitrobenzalehyd (II. Mittheilung) // Chem. Ber. 1902. Vol. 35. P. 2704–2717.
- 26 Klapötke T. M., Witkowski T. G. 5,5'-Bis(2,4,6-trinitrophenyl)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) (TKX-55): Thermally stable explosive with outstanding properties // ChemPlus-Chem. 2016. Vol. 81, No 4. P. 357–360.
- 27 Brown J. B. Improved preparation of 2,4,6-trinitrobenzoic acid // J. Soc. Chem. Ind. 1947. Vol. 66. P. 168.
- 28 Pat. KR 20110123223 A, 2011.
- 29 Pat. KR 20110123222 A, 2011.
- 30 Yao Zh., Wahg R., Hongli L. Synthesis and characterization of phloroglucinol // Yingyong Huagong. 2009. Vol. 38, No. 8. P. 1153–1155.
- 31 Xie G., Cao D., Wang J. Synthesis of 2,4,6-trinitrobenzoic acid // Yingyong Huagong. 2005. Vol. 34, No. 6. P. 357–359.

- 32 Pat. CN 101982454, 2011.
- 33 Wang K., Zhou Z., Song J., Bi L., Shen N., Wu Y., Chen F., Wen H. A metal-free aerobic oxidation of nitrotoluenes catalyzed by N,N',N''-trihydroxyisocyanuric acid (THICA) and a novel approach to the catalyst // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 184, No. 1–3. P. 400–405.
- 34 Zarei M. A., Tahermansouri N., Bayat Y. The oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene with an ozone-oxygen mixture: A simple method for preparation of 1,3,5-trinitrobenzene // *J. Chem.* 2013. Article ID 958286. 5 p.
- 35 Щурова И. А., Сысолятин С. В., Малыхин В. В., Арбагозова А. А. Способ переработки 2,4,6-тринитротолуола: получение флороглюцина // *Южно-Сиб. науч. вестн.* 2019. Т. 28, № 4. С. 214–220.
- 36 Pat. US 3678114 A, 1972.
- 37 Кузьмина В. А., Лапина Ю. Т., Сысолятин С. В. Каталитическое гидрирование 2,4,6-тринитробензойной кислоты // *Ползунов. вестн.* 2008. № 3. С. 129–131.
- 38 Belskaya O. B., Mironenko R. M., Talsi V. P., Rodionov V. A., Sysolyatin S. V., Likhobolov V. A. A study of Pd/C catalysts in the liquid-phase hydrogenation of 1,3,5-trinitrobenzene and 2,4,6-trinitrobenzoic acid. Selection of hydrogenation conditions for selective production of 1,3,5-triaminobenzene // *Procedia Ing.* 2016. Vol. 152. P. 110–115.
- 39 Pat. GB 1274551, 1972.
- 40 Belskaya O. B., Mironenko R. M., Talsi V. P., Rodionov V. A., Gulyaeva T. I., Sysolyatin S. V., Likhobolov V. A. The effect of preparation conditions of Pd/C catalyst on its activity and selectivity in the aqueous-phase hydrogenation of 2,4,6-trinitrobenzoic acid // *Catal. Today.* 2018. Vol. 301. P. 258–265.
- 41 Belskaya O. B., Mironenko R. M., Rodionov V. A., Talsi V. P., Sysolyatin S. V., Likhobolov V. A. Hydrogenation of 2,4,6-trinitrobenzoic acid on Pd/sibunit catalysts // 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI, Kazan, Aug. 30–Sept. 4, 2015.
- 42 Belskaya O. B., Mironenko R. M., Talsi V. P., Rodionov V. A., Sysolyatin S. V., Likhobolov V. A. Transformation pathways of 2,4,6-trinitrobenzoic acid in the aqueous-phase hydrogenation over Pd/C catalyst // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. Vol. 420. P. 190–199.
- 43 Talsi V. P., Belskaya O. B., Yurpalov V. L. The composition of transformation products of 2,4,6-trinitrobenzoic acid in the aqueous-phase hydrogenation over Pd/C catalysts // *Magn. Reson. Chem.* 2019. P. 1–13.
- 44 Mironenko R. M., Belskaya O. B., Talsi V. P., Rodionov V. A., Sysolyatin S. V., Likhobolov V. A. An unusual route of 2,4,6-trinitrobenzoic acid under conditions of aqueous-phase hydrogenation over Pd/sibunit catalyst // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2016. Vol. 65. P. 1535–1540.
- 45 Belskaya O. B., Mironenko R. M., Gulyaeva T. I., Trenikhin M. Y., Likhobolov V. A. Effect of the reduction conditions of the supported palladium precursor on the activity of Pd/C catalysts in hydrogenation of sodium 2,4,6-trinitrobenzoate // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2018. Vol. 67. P. 71–78.
- 46 Temme O., Dickner T., Laschat S., Fröhlich R., Kotila S., Bergander K. Synthesis of azapolycyclic systems based on the indolizino[3,4-b]quinoline skeleton – a diastereoselective entry to potential oligodentate artificial receptors // *Eur. J. Org. Chem.* 1998. P. 651–659.
- 47 Pat. GB 1106088, 1968.
- 48 Кашаев В. А., Печенев Ю. Г., Дроздова Т. С., Баврина А. П., Хисамутдинов Г. Х. Исследование каталитического гидрирования тринитробензола // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2014. Т. 17, № 13. С. 82–85.
- 49 Пат. РФ 2337092, 2008.
- 50 Пат. РФ 2396245, 2010.
- 51 Pat. FR 1289647A, 1962.
- 52 Щурова И. А., Арбагозова А. А., Алексеева Н. А., Малыхин В. В. Каталитическое гидрирование 1,3,5-тринитробензола // *Южно-Сиб. научн. вестн.* 2019. Т. 28, № 4. С. 166–169.
- 53 Пат. РФ 2389716С2, 2009.
- 54 Кашаев В. А., Печенев Ю. Г., Баврина А. П., Суконкина Ю. С., Дроздова Т. С., Хисамутдинов Г. Х. Разработка метода получения флороглюцина гидролизом солей триаминобензола // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2014. Т. 17, № 13. С. 88–90.
- 55 Щурова И. А., Алексеева Н. А., Арбагозова А. А. Исследование метода получения флороглюцина гидролизом дисульфата 1,3,5-триаминобензола // *Южно-Сиб. научн. вестн.* 2019. Т. 28, № 4. С. 104–106.
- 56 Кашаев В. А., Хайрутдинов Ф. Г., Межеричкий С. Э., Баврина А. П., Доронкина Ю. С., Иштрякова Т. С., Ахтямова З. Г. Оптимизация способа получения флороглюцина // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2017. Т. 17, № 20. С. 36–38.