

T. URBĄŃSKI, J. HACKEL, S. MORTKA,
K. SZYC-LEWIŃSKA, T. ŚLEBODZIŃSKI
i W. WITEK

O MOŻLIWOŚCI UDOSKONALENIA PRODUKCJI TROTYLU

STRESZCZENIE

Opisano próbę udoskonalenia metody otrzymywania trotylu, polegającą na tym, że naprzód toluen nitruje się mieszaniną kwasu azotowego i bezwodnika octowego, a następnie tak otrzymany nitrotoluen, nie zawierający wcale lub zawierający tylko ślady izomeru meta nitruje się dalej znanymi metodami do dwu-, a następnie trój-nitrotoluenu.

W ten sposób otrzymany trotyl surowy odznacza się czystością znacznie większą niż trotyl otrzymany sposobami dotychczas stosowanymi, tak że do pewnych celów nie będzie wymagał dodatkowego oczyszczania.

* * *

Zwykła metoda nitrowania toluenu do trójnitrotoluenu, polegająca na stosowaniu mieszanin nitrujących, w skład których wchodzi stężony kwas azotowy i siarkowy, prowadzi do utworzenia 4—5% niesymetrycznych izomerów, towarzyszących głównemu produktowi — 2,4,6-trójnitrotoluenowi.

Wiadomo, że do oczyszczania trotylu, celem podniesienia jego jakości, konieczne jest usunięcie większej części niesymetrycznych izomerów. Stosowane dawniej metody krystalizacji nie mają obecnie zastosowania ze względu na koszty instalacji i prowadzenia samego procesu oraz niebezpieczeństwo manipulowania dużymi ilościami lotnych i łatwopalnych rozpuszczalników (alkohol, aceton).

Ostatnio ukazały się patenty proponujące oczyszczanie surowego trotylu przez krystalizację z 55—68% kwasu azotowego [1], względnie z odpadkowego kwasu azotowego [2].

Nie wydaje się, aby obydwie te metody były lepsze od stosowanej obecnie metody oczyszczania TNT przez działanie roztworem siarczynu sodu (metody „siarczynowania”).

Metoda siarczynowania mimo swych zalet ma również wady, występujące w dużej skali szczególnie przy produkcji TNT. Wadą taką jest nagromadzenie się dużej ilości ścieków, z których nie można usunąć łatwo rozpuszczalnych soli sodowych kwasów nitrotoluenosulfonowych.

Ścieki te są toksyczne szczególnie dla planktonu i ryb. Usunięcie toksycznych składników w ściekach napotyka na duże trudności. O tym jak trudne jest to zadanie świadczy pogląd, wypowiedziany przez fachowców niemieckich [3], że jedynym sposobem unieszkodliwienia ścieków siarczynowych jest odparowanie wody i niszczenie stałej pozostałości. Oczywiście sposób taki pociągałby za sobą duże koszty inwestycyjne z jednoczesnym zwiększeniem kosztów produkcji.

Toteż zrozumiałe jest, że w ostatnich czasach wylania się problem otrzymywania trotylu metodami, gwarantującymi z jednej strony wysoką jakość produktu, a z drugiej wykluczającymi trudności, związane z toksycznością ścieków.

Jak wiadomo, źródłem tworzenia się niesymetrycznych izomerów trójnitrotoluenu jest *m*-nitrotoluen. Oczywiście niepożądany izomer meta można by usunąć z surowego nitrotoluenu metodami fizycznymi — przez frakcjonowaną destylację lub wymrażanie, jednak metody takie są zbyt kosztowne.

Trudności techniczne i ekonomiczne widoczne są już z samego porównania temperatur krzepnięcia i wrzenia trzech izomerycznych nitrotoluenów:

	temp. krzepn.	temp. wrzenia
orto	—10,5 i —4,1 °	222 °
meta	+ 16	230 °
para	+ 52	238 °

Metoda rozdzielania izomerów metodami fizycznymi może się opłacić tylko wówczas, gdy głównym jej celem będzie wyodrębnienie *m*-nitrotoluenu, substancji wyjściowej do otrzymania *m*-toluidyny. Zapotrzebowanie jednak na *m*-toluidynę jest nieznaczne i można uzasadnić celowość tylko niewielkiej instalacji do wydzielenia *m*-nitro, o wiele mniejszej niż byłaby potrzebna do produkcji trotylu. Z tych względów autorzy pracy niniejszej postanowili przeprowadzić próby nad możliwością otrzymywania trotylu metodą wykluczającą tworzenie się *m*-nitrotoluenu w pierwszym stadium nitrowania. Do tego celu wykorzystali spostrzeżenie zanotowane przez Picteta i Khotinskiego [4], dotyczące się nitrowania toluenu mieszaniną kwasu azotowego i bezwodnika octowego.

Według tych autorów produkt nitrowania składa się z 88% *o*-nitrotoluenu i 12% *p*-nitrotoluenu, a więc jest wolny od *m*-nitrotoluenu. Pictet i Khotinsky nie podają jednak szczegółów eksperymentalnych nitrowania, sposobu analizowania produktu itp.

Dlatego też autorzy pracy niniejszej uważali za konieczne powtórzenie wspomnianej pracy, ustalenie parametrów nitrowania i określenie składu produktu.

W dalszym ciągu surowy nitrotoluen otrzymany metodą Picteta i Khotinskiego był poddany nitrowaniu zwykłymi metodami do trójnitrotoluenu, a dla porównania nitrowano w ten sam sposób surowy nitrotoluen, otrzymany zwykłą metodą z toluenu działaniem mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego.

Część doświadczalna

Nitrowanie toluenu na nitrotoluen. Substancje wyjściowe

Toluen. Toluen techniczny czysty (marka „do nitrowania”) oczyszczano dodatkowo przez wytrząsanie ze stężonym kwasem siarkowym, przemycie wodą, 5% roztworem węgla wodorosodowego, znów wodą, po czym poddano destylacji. Zebrano środkową frakcję destylującą w 110 °C.

Bezwodnik octowy. Czysty bezwodnik poddano destylacji zbierając frakcję wrzącą w 139 °C.

Kwas azotowy. Zastosowano kwas azotowy, c. wł. 1.52, o stężeniu 99,8%, który destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (ok. 15 mm Hg) znad kw. siarkowego.

Mieszanina nitrująca (kw. azotowego z bezwodnikiem octowym)

Energicznie mieszając i chłodząc z zewnątrz lodem z wodą wkraplano kwas azotowy do bezwodnika octowego. Utrzymywano temperaturę w granicach 4—10 °C. Stosunek kwasu azotowego do bezwodnika octowego był zmienny i wynosił od $\frac{30}{70}$ do $\frac{38,5}{61,5}$.

Ogólna metoda nitrowania

Nitrowano próbki 10-gramowe toluenu.

Mieszaninę nitrującą wkraplano powoli w ciągu $\frac{1}{2}$ godz. do toluenu, mieszając i chłodząc intensywnie. Stosunek mieszaniny nitrującej do toluenu był rozmaity: od stechiometrycznego do 40% nadmiaru HNO_3 .

Początkowo reakcja nitrowania zachodziła bardzo gwałtownie z wydzielaniem dużych ilości ciepła.

Po wkropleniu około $\frac{2}{3}$ mieszaniny nitrującej, przy uregulowanej szybkości jej wkraplania, reakcja przebiegała spokojnie. Po skończonym wkraplaniu mieszano całość jeszcze przez 30 min.

Wpływ składu mieszaniny nitrującej

Wzrost zawartości bezwodnika octowego w mieszaninach z kwasem azotowym, jak wykazują próby, zwiększa wydajność nitrotoluenu aż do osiągnięcia maksymalnej wydajności przy składzie: 68—70% bezwodnika octowego i 32—30% kwasu azotowego. Dalsze zwiększenie zawartości bezwodnika w mieszaninie nitrującej nie wpływa na zmianę wydajności nitrotoluenu.

Wyniki doświadczeń podaje tabela 1.

Wpływ temperatury nitrowania

Reakcję nitrowania prowadzono w granicach temperatur od 0° do 40°C, przy zachowaniu stałych parametrów: składu mieszaniny i czasu nitrowania.

Stosując różną temperaturę nitrowania stwierdzono jej wpływ na wydajność produktu. Największą wydajność nitrotoluenu otrzymano przy nitrowaniu w temperaturze 0—10°C.

Po przekroczeniu 30°C w czasie nitrowania wydzielają się obfite ilości tlenków azotu.

Tabela 2 podaje otrzymane wyniki:

Tabela 1

Lp.	Skład mieszaniny nitrującej		Temp. nitrowania °C	Czas nitrowania godz.	Wydajność nitrotoluenu % wydajności teoretycznej	Uwagi:
	Stosunek molowy bezw. octowy: HNO ₃ : toluen.	Stosunek procent. bezw. octowy: HNO ₃				
1	1 : 1 : 1	61,5 : 38,5	0°—10°	1	88,2	Produkt zawiera ślady DNT
2	1,25 : 1 : 1	66,7 : 33,3	"	"	86,5	
3	1,50 : 1 : 1	70,0 : 30,0	"	"	86,5	
4	1,25 : 1,1 : 1	64,5 : 35,5	"	"	88,2	
5	1,50 : 1,1 : 1	68,3 : 31,7	"	"	91,2	
6	1,75 : 1,1 : 1	71,6 : 28,4	"	"	95,0	
7	1,25 : 1,2 : 1	62,5 : 37,5	"	"	88,2	
8	1,50 : 1,2 : 1	66,4 : 33,6	"	"	93,2	
9	1,75 : 1,2 : 1	70,0 : 30,0	"	"	95,0	
10	2,0 : 1,2 : 1	72,6 : 27,4	"	"	95,0	
11	1,25 : 1,3 : 1	60,6 : 39,4	"	"	90,0	
12	1,50 : 1,4 : 1	64,6 : 35,4	"	"	93,2	
13	1,75 : 1,3 : 1	68,1 : 31,9	"	"	98,2	
14	1,25 : 1,4 : 1	58,8 : 41,2	"	"	93,2	
15	1,50 : 1,4 : 1	63,0 : 37,0	"	"	95,0	
16	1,75 : 1,4 : 1	66,5 : 33,5	"	"	96,5	
17	2 : 1,4 : 1	70,0 : 30,0	"	"	98,2	

Tabela 2

Lp.	Temp. nitrow. °C	Skład. mieszaniny nitrującej, stosunek molowy bezw. octow.: HNO ₃ : toluen	Wydajność nitrotoluenu %	Czas nitrowania, godz.	U w a g i :
1	—10 — 0	1 : 1 : 1	86,5	1	Wydzielają się tlenki azotu. Obfite wydzielanie tlenków azotu.
2	0 — 10	"	88,2	"	
3	10 — 20	"	85,0	"	
4	20 — 30	"	85,0	"	
5	30 — 40	"	85,0	"	
6	40	"	85,0	"	

Wpływ czasu nitrowania

Przy zachowaniu stałych parametrów — składu mieszaniny nitrującej oraz temperatury, stwierdziliśmy, że czas nitrowania nie wpływa w sposób widoczny na wydajność. Czas nitrowania utrzymywano

w granicach od $\frac{1}{2}$ do 3 godz. Optymalny czas nitrowania razem z wkraplaniem wynosił ok. 2 godz. w warunkach podanych w tabeli 3.

Tabela 3

Lp.	Czas nitrowania, godz.	Temp. nitrowania °C	Skład miesz. st. molowy b. oct. : HNO_3	Wydajność NT %
1	$\frac{1}{2}$ *	0 — 10	1 : 1	86,5
2	1	"	"	88,2
3	$1\frac{1}{2}$	"	"	89,2
4	2	"	"	90,0
5	$2\frac{1}{2}$	"	"	89,8
6	3	"	"	89,8

* Reakcję ukończono bezpośrednio po wkraplaniu.

Optymalne warunki nitrowania toluenu na nitrotoluen

W wyniku badań opisanych poprzednio ustalono następujące warunki nitrowania toluenu na nitrotoluen mieszaniną kwasu azotowego z bezwodnikiem octowym w warunkach laboratoryjnych:

1. Skład mieszaniny nitrującej: 68 % bezwodnika octowego,
32 % kwasu azotowego
2. Nadmiar mieszaniny nitrującej (w obliczeniu na HNO_3) 10 %.
3. Temperatura nitrowania ok. 10°C.
4. Czas nitrowania ok. 2 godz.

Analiza produktów nitrowania

Określenie zawartości m-nitrotoluen

Zastosowano tu metodę proponowaną przez Ditzę [5] do oznaczania m-krezolu w mieszaninie z o- i p-krezolami, a następnie przez Hilla i Francisa [6] do oznaczania m-nitroizomerów w mieszaninie z izomerami o- p-. Metoda opiera się na spostrzeżeniu, że wszystkie m-aminowe lub m-fenolowe związki bromuje się do trójbromowych pochodnych w pozycji 2,4,6, podczas gdy ich pochodne o- i p- tylko do dwubromowych pochodnych: 2,6 lub 4,6.

W przypadku nitrozwiązków metoda ta wymaga wstępnej redukcji nitrozwiązku do aminozwiązku za pomocą amalgamatu cynku [7]. Otrzymaną aminę bromuje się, działając na kwaśny roztwór bromkiem i bromianem potasu.

Wykonanie analiz było następujące: do grubościennego lejka rozdzielnego wprowadzono 20 ml 2% amalgamatu cynku, około 1 g ściśle odważonej mieszaniny nitrozwiązków i 40 ml 4 n kwasu solnego. Całość energicznie wstrząsano przez 15—20 min.

Koniec redukcji poznawano po wyklarowaniu się roztworu nad rtęcią.

Roztwór powstałych chlorowodorów toluidyn przenoszono do kolby miarowej pojemności 250 ml.

Pobierano próbki 25 ml, do których dodawano ok. 2 g bromku potasu i 10 ml. stęż. kw. solnego. Tak otrzymany roztwór bromowano 0,1*n* bromianem potasu, ustalając koniec miareczkowania papierkiem jodaskrobiowym.

Ilość izomeru meta oblicza się z równań:

$$x + y = n \quad (1)$$

$$0,003428x + 0,002285y = m \quad (2)$$

gdzie:

x — ilość ml. 0,1 n KBrO_3 użyta na zbromowanie *o*- i *p*- tyloidyny zawartej w 25 ml roztworu,

y — ilość ml. 0,1 n KBrO_3 zużyta na zbromowanie *m*-toluidyny, zawartej w 25 ml roztworu,

n — ogólna ilość 0,1 n KBrO_3 zużyta na miareczkowanie

m — odważka nitrowiązków, wzięta do analizy.

Znając x i y , oblicza się sumaryczną ilość *o*- i *p*-nitrotoluenu (a) oraz *m*-nitrotoluenu (b) z równań:

$$a = 0,003428x \cdot 10 \quad (3)$$

$$b = 0,002255y \cdot 10 \quad (4)$$

Metodę tę sprawdzaliśmy na czystych próbkach *o*- i *p*- nitrotoluenów oraz *m*-nitrotoluenu. Uzyskaliśmy wyniki:

dla *o*- i *p*- izomerów niższe o 0,01 — 0,05 %

dla *m*- izomeru wyższe o 0,06 — 0,2 %.

W żadnej z próbek nitrotoluenu, otrzymanych przez nitrowanie opisaną wyżej metodą mieszaniny kwasu azotowego i bezwodnika octowego nie stwierdziliśmy uchwytynych ilości izomeru meta.

Nitrowanie nitrotoluenu do trójnitrotoluenu

Nitrowanie nitrotoluenu do trójnitrotoluenu dokonane było mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego (a przy trójnitracji oleum metodą dwustopniową — na dwu-, a następnie na trójnitrotoluen).

Zastosowano zwykłą metodę, opisaną w literaturze [8]. Nitrowaniu na trójnitrotoluen poddano nitrotoluen otrzymany metodą „nową” (mieszaniną kwasu azotowego z bezwodnikiem octowym) oraz nitrotoluen otrzymany metodą „zwykłą”, stosowaną dotychczas.

Warunki nitrowania obu rodzajów nitrotoluenu były jednakowe. Zasadnicze dane (skład mieszanin nitrujących, temperatura, czas nitrowania) podaje tabela 4.

Tabela 4

NITROWANIE NITROTOLUENU DO DWU- I TRÓJNITROTOLUENU

Rodzaj nitrowania	Skład mieszaniny nitrującej			Temperatura nitrowania °C	Czas nitrowania godz.
	HNO_3 %	H_2SO_4 %	H_2O %		
NT → DNT	18,5	75,0	6,5	90-100	2½
DNT → TNT	23,0	77,0	—	100-115	3½

Oczyszczanie trotylu

Trójnitololuen otrzymany tą drogą oczyszczano różnymi sposobami: krystalizacją i przez siarczynowanie.

Krystalizacja. Trójnitololuen krystalizowano z alkoholu, do którego dodawano 10% benzenu. Ilość rozpuszczalnika dobierano tak, by roztwór był nasycony w temperaturze wrzenia. Następnie roztwór ziębiono do 15°. Określono wydajność produktu krystalizowanego oraz przez odparowanie rozpuszczalnika — ilość substancji, która przeszła do roztworu i jej temperaturę topnienia. Wyniki podaje tabela 5.

Tabela 5

	TNT otrzymany metodą	
	zwykłą	nową
Wydajność produktu krystalizowanego temp. topn.	86,1 - 87,8 % 79,64	88,6—89,9 % 80,15°
Frakcja pozostała w roztworze Temp. topn. frakcji rozpuszczonej	13,9—12,2 % 30—70°	11,4—10,1 % 68—78°

Wyniki te wskazują na znacznie wyższą czystość produktu otrzymanego w zwykły sposób.

Siarczynowanie. Sproszkowany trotyl mieszano z 4% roztworem siarczynu sodu w 30—40° przez 1 godzinę. Następnie wymyto ciepłą i zimną wodą, suszono w 40—50° przez 10 godz.

Wydajność produktu oczyszczonego podaje tabela 6.

Tabela 6

	TNT otrzymany metodą	
	zwykłą	nową
Wydajność po siarczynowaniu	91,7—92,1 %	95,8—96,1 %
Temp. topnienia	79,9°	80,2°
Straty	8,3—7,9 %	4,2—3,9 %

Porównanie własności trotylu

otrzymanego metodą zwykłą i nową

Zbadano temperaturę krzepnięcia trotylu surowego i oczyszczanego oraz „wypacanie” cylindrycznych kostek trotylu umieszczonych na bibule w temp. 40—41° przez 4 godz. Stopień wypocenia określono według skali:

1 — bardzo silne, 2 — silne, 3 — słabe, 4 — bardzo słabe.

	TNT otrzymany metodą	
	zwykłą temp. topn. wypacanie	nową temp. topn. wypacanie
TNT surowy	77,64 ° 1	79,64 ° 3
TNT oczyszczony przez krystalizację	79,64 nie badano	80,15 nie badano
TNT oczyszczony siarczynowaniem	79,94 nie badano	80,24 nie badano

Surowy trotyl otrzymany nową metodą charakteryzuje się względnie wysoką temp. krzepnięcia i stopniem wypacania znacznie niższym niż trotyl surowy otrzymany metodą zwykłą. Dzięki wysokiej czystości trotyl otrzymany metodą nową daje się z większą łatwością oczyścić do produktu o bardzo wysokiej temperaturze krzepnięcia.

Zakończenie

Podjęta przez autorów próba udoskonalenia metody otrzymywania trotylu dała w skali laboratoryjnej pozytywne wyniki. Mianowicie można opisaną metodą otrzymać trotyl, który w stanie surowym odznacza się znacznie wyższą czystością niż surowy trotyl otrzymany zwykle stosowanymi metodami, polegającymi na nitrowaniu mieszaninami kwasu azotowego i siarkowego.

Dzięki temu trotyl otrzymany nową metodą może znaleźć zastosowanie do pewnych celów już w stanie surowym, bez siarczynowania.

Jeżeli oczyszczenie trotylu otrzymanego nową metodą jest potrzebne, to wymagać będzie użycia mniejszych ilości siarczynu sodu niż w zwykłej metodzie produkcji trotylu, a stąd ilość kłopotliwych ścieków siarczynowych będzie znacznie mniejsza.

Pominięcie czynności siarczynowania przyczynić się może do obniżenia kosztów inwestycyjnych lub eksploatacyjnych produkcji trotylu.

O możliwości przemysłowego zastosowania naszej metody decydować będą względy ekonomiczne, a przede wszystkim cena bezwodnika octowego. Ważną rolę w kształtowaniu się ceny trotylu produkowanego tą metodą odgrywa także możliwość regenerowania wartościowych składników z kwasów ponitracyjnych w pierwszym stadium nitrowania, tj. przy przejściu od toluenu do nitrotoluenu.

Opisana metoda otrzymywania trotylu została zgłoszona do patentu.

LITERATURA

- [1] Norell, A. B. Bofors — Pat. Szwedzki 152620 (1956).
- [2] Poudreries Reunis de Belgique S. A. — Pat. Belgijski 529982 (1956).
- [3] B. Kratz — *Vom Wasser*, 17, 83 (1949).
- [4] A. Pictet, E. Khotinsky — *Comp. rend.* **144**, 210 (1907); *Ber.* **40**, 1163 (1907).
- [5] Ditz — *Angew. Chem.*, **37**, 873 (1899); **38**, 897 (1899); **42**, 1050 (1900).
- [6] W. A. Francis, J. Hill — *J. Chem. Soc.* **46**, 2498 (1924).
- [7] N. Lobunetz — *Z. analyt. Chem.* **128**, 179 (1948).
- [8] T. Urbański — *Chemia i technologia materiałów wybuchowych*. Wydawnictwo MON, I. 149 i nast. (1954).

Краткое содержание

В статье описана попытка усовершенствования метода получения тротила. Сущность ее состоит в том, что сначала толуол нитруется смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида, а затем, полученный таким образом нитротолуол, не содержащий (или почти не содержащий) мета-изомеров подвергается дальнейшему нитрованию обычными методами до получения ди- и тринитротолуола.

Тротил полученный этим способом значительно чище тротила получаемого обычными методами, что в некоторых случаях позволяет полностью обойтись без дополнительной очистки.

Summary

A more perfect method of obtaining trotyl is described; it is based on the fact that the toluene is at first nitrated with a mixture of the nitric acid and the anhydride acetic acid and then so obtained nitro-toluene, which does not contain any meta isomere at all or contains only traces of it, is nitrated farther by means of known methods to di- and finally to trinitritoluene.

The crude trotyl, obtained on that way, is of much greater purity, than that, obtained on the ways used until now, thus it will not be necessary to purify it any more.