



FEDERÁLNÍ
ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

264478

(11) (B1)

[13]

(51) Int. Cl.⁴

C 06 B 31/16

C 06 B 31/14

(22) Přihlášeno 23 11 87

(21) PV 8416-87.C

(40) Zveřejněno 17 10 88

(45) Vydáno 15 11 89

(75)

Autor vynálezu

KONEČNÝ LUBOŠ ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy směsi dinitrotoluenu a dinitrokumenu

(57) Podstata řešení spočívá v tom, že se na směs mononitrotoluenu a mononitrokumenu o složení 97 až 53 hmotnostních % mononitrotoluenu a 3 až 47 hmotnostních % mononitrokumenu působí v prostředí kyselinové směsi o složení 70 až 83 hmotnostních % kyseliny sírové, 0,001 až 8,5 hmotnostních % kyseliny dusičné a 8,5 až 29,999 hmotnostních % vody při teplotě 10 až 75 °C kyselinou sírovou o koncentraci 95 až 100 hmotnostních % kyselinou dusičnou o koncentraci 96 až 99 hmotnostních % a popřípadě kumenem a/nebo toluenem, poté reakční směs deraaguje při teplotě 65 až 95 °C, při které se oddělí organická vrstva, která se vypere vodou a vodným roztokem uhličitanu sodného.

CS 264 478 B1

Vynález se týká způsobu přípravy směsi dinitrotoluenů a dinitrokumenu pro průmyslové trhaviny.

Dosud známý dinitrotoluen pro průmyslové trhaviny je směsí izomerů dinitrotoluenů o teplotě krystalizace 38 °C až 58 °C. Dalším dosud známým dinitrotoluenem pro průmyslové trhaviny je směs izomerů dinitrotoluenů, obsahující nejvýše 30 % hmotnostních izomerních dinitroetylbenzenů.

Dosud známým způsobem výroby dinitrotoluenů pro průmyslové trhaviny je nitrace směsi izomerů mononitrotoluenů, představujících odpad z výroby 4-nitrotoluenů, nitrační směsí. Dalším dosud známým způsobem výroby dinitrotoluenů pro průmyslové trhaviny je nitrace směsi nitrotoluenů a nitroetylbenzenů a/nebo etylbenzenů nitrační směsí.

Dosud známým způsobem využití 2-nitrokumenu je jeho zpracování na 2,4-dinitrokumen a použití 2,4-dinitrokumenu jako složky plastické trhaviny obsahující dinitroterciární butylbenzen, dinitrosekundární butylbenzen a pentaerytrittetranitrát nebo hexanitromannit a cyklotrimetyléntrinitramin.

Nevýhodou zmíněného způsobu výroby dinitrotoluenů pro průmyslové trhaviny nitrací odpadní směsi izomerů mononitrotoluenů nitrační směsí je vysoká hodnota teploty krystalizace produktu, složeného především ze směsi 2,4-dinitrotoluenů a 2,6-dinitrotoluenů vznikající nitrací 2-nitrokumenu. Ačkoliv z hlediska výbušných charakteristik jsou izomery dinitrotoluenů pro aplikaci do průmyslových trhavin vzájemně rovnocenné, z hlediska zpracovatelnosti a ekonomiky je nejvýhodnější dinitrotoluen o co nejnižší teplotě krystalizace; zahraničními odběrateli je požadován dinitrotoluen pro průmyslové trhaviny o teplotě krystalizace nižší než 40 °C. Nevýhodou zmíněného způsobu výroby dinitrotoluenů pro průmyslové trhaviny nitrací směsi nitrotoluenů a nitroetylbenzenů a/nebo etylbenzenů nitrační směsí je nedostupnost odpadního technického 2-nitroetylbenzenů.

Protože známé způsoby zpracování 2-nitrokumenu respektive dinitrokumenu často nenacházejí průmyslových aplikací, je odpadní 2-nitrokumen některými výrobci likvidován spalováním.

Způsob využití 2-nitrokumenu pro výrobu průmyslových trhavin po jeho směsné nitraci s mononitrotoluenem na směs dinitrotoluenů a dinitrokumenu dosud znám není. Rovněž dosud není známo využití směsi dinitrotoluenů a dinitrokumenu, získané směsnou nitrací kumenu a mononitrotoluenů, pro průmyslové trhaviny.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy směsi dinitrotoluenů a dinitrokumenu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se na směs mononitrokumenu a mononitrotoluenů o složení 97 až 53 hmotnostních % mononitrotoluenů a 3 až 47 hmotnostních % mononitrokumenu působí v prostředí kyselinové směsi o složení 70 až 83 hmotnostních % kyseliny sírové, 0,001 až 8,5 hmotnostních % kyseliny dusičné a 8,5 až 29,999 hmotnostních % vody při teplotě 10 až 75 °C kyselinou sírovou o koncentraci 95 až 100 hmotnostních %, kyselinou dusičnou o koncentraci 96 až 99 hmotnostních % a popřípadě kumenem a/nebo toluenem, poté se reakční směs deraгуje při teplotě 65 až 95 °C, při které se oddělí organická vrstva, která se vypere vodou a vodným roztokem uhličitanu sodného.

Směs připravená postupem podle vynálezu je nízkotuhnoucí směsí izomerů dinitrotoluenů a dinitrokumenu, obsahující 3 až 47 hmotnostních % dinitrokumenu.

Způsobem podle vynálezu se postupuje tak, že do předložené směsi mononitrotoluenů, 2-nitrokumenu a odpadní kyseliny se za míchání rovnoměrně dává kyselina dusičná a kyselina sírová při rovnoměrném vzrůstu teploty od 10 °C až 35 °C na počátku reakce do 65 až 75 °C na konci dávkování. Pak se reakční směs vyhřeje na teplotu 65 až 95 °C a za míchání doreaguje. Pak se při teplotě 65 °C až 95 °C oddělí organická vrstva od odpadní kyseliny. Směs dinitrotoluenů a dinitrokumenu se převrství vodou a při teplotě 65 °C až

85 °C se míchá vzduchem. Po separaci se ze směsi dinitrotoluenů a dinitrokumenu odstraní rozpuštěné a emulgované kyseliny a vedlejší produkty praním vodou a vodným roztokem uhličitanu sodného.

Dále se způsobem podle vynálezu může postupovat tak, že výchozí surovinou nitrace je kromě mononitrotoluenů a mononitrokumenu také kumen a/nebo toluen. V tomto případě kumen a/nebo toluen jsou rovnoměrně dávkovány do předlohy reakční směsi současně s kyselinou dusičnou a kyselinou sírovou.

Dále se způsobem podle vynálezu může postupovat tak, že výchozími surovinami nitrace jsou jen mononitrotoluen a kumen. V tomto případě mononitrotoluen tvoří předlohu reakční směsi společně s odpadní kyselinou a kumen je rovnoměrně dávkován do předlohy reakční směsi současně s kyselinou dusičnou a kyselinou sírovou.

Přítomností dinitrokumenu v dinitrotoluenů pro průmyslové trhaviny podle vynálezu je dosažen nízký bod tuhnutí s důsledkem zjednodušení manipulace, snížení energetických nákladů na jeho roztavení a snížení rizika intoxikace parami dinitrotoluenů, který je krevním jedem. Riziko intoxikace je rovněž sníženo důsledkem přítomnosti dinitrokumenu, který je méně toxický než dinitrotoluen a dinitroetylbenzen. Zvýšení kvality směsi dinitrotoluenů a dinitrokumenu pro průmyslové trhaviny zvyšuje odbytové, zejména exportní množství výroby a umožňuje zavedení nového výrobku.

Přítomností dinitrokumenu v dinitrotoluenů pro průmyslové trhaviny umožňuje větší využití 2-nitrotoluenů, který představuje obtížně využitelný odpad z výroby 4-nitrotoluenů, a tím umožňuje současně vzrůst výroby 4-nitrotoluenů, pokud je tato omezena odbytovými možnostmi 2-nitrotoluenů.

Zpracováním technického 2-nitrokumenu směsnou nitrací podle vynálezu je umožněno jeho ekonomické využití; 2-nitrokumen je obtížně využitelným odpadem z výroby 4-kumidinu a často je likvidován spalováním.

Směsná nitrace mononitrotoluenů a kumenu a/nebo nitrokumenu podle vynálezu je jednodušnou technologickou operací, poskytující dokonale homogenizovanou směs dinitrotoluenů a dinitrokumenu o nízkém bodu tuhnutí bez nutnosti následné ekonomicky nákladné homogenizace komponent resp. manipulace s vyšetuhnoucím dinitrotoluenem.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou uvedeny příklady provedení, jimiž však není předmět vynálezu vyčerpán ani omezen.

P ř í k l a d 1

Do Kellerovy baňky objemu 6 000 ml, opatřené míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem, boční a spodní výpustí a temperačním systémem bylo předloženo 1 720 g 2-nitrotoluenů technického, 430 g 2-nitrokumenu technického a 1 833 g odpadní kyseliny o složení 75 hmotnostních % kyseliny sírové, 0,9 hmotnostních % kyseliny dusičné a 24,1 hmotnostních % vody. Předložené suroviny byly za míchání vytemperovány na teplotu 25 °C. Při této teplotě bylo započato s dávkováním 1 278 g kyseliny sírové o koncentraci 98 hmotnostních % a 1 080 g kyseliny dusičné o koncentraci 98 hmotnostních %. Dávkování kyseliny bylo rovnoměrné po dobu 4 hodin. Teplota reakční směsi byla regulována chlazením tak, aby její vzestup byl během dávkování kyselin rovnoměrný v rozmezí od 25 °C na počátku do 70 °C na konci dávkování. Pak byla reakční směs během 1 hodiny vyhřáta na teplotu 83 °C a za míchání byla ponechána doreagovat při teplotě 83 °C po dobu 0,5 hodiny. Pak byla reakční směs ochlazena na teplotu 75 °C a při zastaveném chodu míchadla byla oddělena vrstva odpadní kyseliny vypuštěním spodní výpustí. Do organické směsi dinitrotoluenů a dinitrokumenu v baňce bylo nadávkováno 200 ml vody teplé 75 °C. Po odstranění zpětného chladiče byl ke dnu baňky zaveden přívod vzduchu a obsah baňky byl pak probubláván vzduchem po dobu 3 hodin při teplotě 75 °C. Pak byl zastaven přívod vzduchu do baňky, vodná vrstva

byla po separaci odpuštěna spodní výpustí baňky a směs dinitrotoluenu a dinitrokumenu byla vyprána pěti pracími vodami při teplotě 90 °C. Pro každé dílčí praní bylo použito 1 440 g vody. Do druhé prací vody bylo navíc přidáno 20 g uhličitanu sodného. Proces praní probíhal následovně. Po nadávkování vody byl spuštěn chod míchadla. Po 10 minutách míchání následovala separace po dobu 30 minut a odpuštění prací vody boční výpustí. Do organické směsi dinitrotoluenu a dinitrokumenu v baňce bylo nadávkováno 200 ml vody teplé 75 °C. Po odstranění zpětného chladiče byl ke dnu baňky zaveden přívod vzduchu a obsah baňky byl pak probubláván vzduchem po dobu 3 hodin při teplotě 75 °C. Pak byl zastaven přívod vzduchu do baňky, vodná vrstva byla po separaci odpuštěna spodní výpustí baňky a směs dinitrotoluenu a dinitrokumenu byla vyprána pěti pracími vodami při teplotě 90 °C. Pro každé dílčí praní bylo použito 1 440 g vody. Do druhé prací vody bylo navíc přidáno 20 g uhličitanu sodného. Proces praní probíhal následovně. Po nadávkování vody byl spuštěn chod míchadla. Po 10 minutách míchání následovala separace po dobu 30 minut a odpuštění prací vody boční výpustí. Odpuštěním páté prací vody boční výpustí byl oddělen dinitrotoluen pro průmyslové trhaviny.

Bylo získáno 2 718 g dinitrotoluenu pro průmyslové trhaviny, obsahujícího 80,7 hmotnostních % dinitrotoluenu, 18,9 hmotnostních % dinitrokumenu a 0,4 hmotnostních % mononitroderivátů toluenu a kumenu a vykazujícího hodnotu chemické stálosti podle Abela vyšší než 60 minut.

P ř í k l a d 2

Do Kellerovy baňky objemu 6 000 ml, opatřené míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem, boční a spodní výpustí a temperačním systémem, bylo předloženo 1 930 g 2-nitrotoluenu technického a 1 850 g odpadní kyseliny o složení 75 hmotnostních % kyseliny sírové, 0,9 hmotnostních % kyseliny dusičné a 24,1 hmotnostních % vody. Předložené suroviny byly za míchání vytvářeny na teplotu 20 °C. Při této teplotě bylo započato s dávkováním 1 420 g kyseliny sírové o koncentraci 98 hmotnostních %, 1 200 g kyseliny dusičné o koncentraci 98 hmotnostních % a 190 g kumenu. Dávkování surovin bylo rovnoměrné a trvalo 2 hodiny v případě kumenu a 4 hodiny v případě kyselin. Teplota reakční směsi byla regulována chlazením tak, aby její vzestup byl během celé čtyřhodinové doby dávkování rovnoměrný v rozmezí od 20 °C na počátku do 70 °C na konci dávkování. Pak byla reakční směs během 1 hodiny vyhřáta na teplotu 85 °C a za míchání ponechána doreagovat při teplotě 85 °C po dobu 1 hodiny. Pak byla reakční směs ochlazená na teplotu 75 °C a při zastaveném chodu míchadla byla oddělena vrstva odpadní kyseliny vypuštěním spodní výpustí. Do organické směsi dinitrotoluenu a dinitrokumenu v baňce bylo nadávkováno 200 g vody teplé 75 °C. Po odstranění zpětného chladiče byl ke dnu baňky zaveden přívod vzduchu a obsah baňky byl pak probubláván vzduchem po dobu 2,5 hodiny při teplotě 75 °C. Pak byl zastaven přívod vzduchu do baňky, vodná vrstva byla po separaci odpuštěna boční výpustí baňky a směs dinitrotoluenu a dinitrokumenu byla vyprána pěti pracími vodami při teplotě 90 °C. Pro každé dílčí praní bylo použito 1 500 g vody. Do druhé prací vody bylo navíc přidáno 20 g uhličitanu sodného. Proces praní probíhal následovně. Po nadávkování vody byl spuštěn chod míchadla. Po 10 minutách míchání následovala separace po dobu 30 minut a odpuštění prací vody boční výpustí. Při prvním praní byla směs dinitrotoluenu a dinitrokumenu po odpuštění prací vody navíc ještě míchána vzduchem a vodní parou po dobu 3 hodin. Odpuštěním páté prací vody boční výpustí byl oddělen dinitrotoluen pro průmyslové trhaviny.

Bylo získáno 2 760 g dinitrotoluenu pro průmyslové trhaviny, obsahujícího 89,2 hmotnostních % dinitrotoluenu, 10,1 hmotnostních % dinitrokumenu a 0,7 hmotnostních % mononitroderivátu toluenu a kumenu a vykazujícího hodnotu chemické stálosti podle Abela vyšší než 60 minut.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy směsi dinitrotoluenu a dinitrokumenu vyznačený tím, že se na směs mononitrotoluenu a mononitrokumenu o složení 97 až 53 hmotnostních % mononitrotoluenu a 3 až 47 hmotnostních % mononitrokumenu působí v prostředí kyselinové směsi o složení 70 až 83 hmotnostních % kyseliny sírové, 0,001 až 8,5 hmotnostních % kyseliny dusičné a 8,5 až 29,999 hmotnostních % vody při teplotě 10 až 75 °C kyselinou sírovou o koncentraci 95 až 100 hmotnostních %, kyselinou dusičnou o koncentraci 96 až 99 hmotnostních % a popřípadě kumenem a/nebo toluenem, poté reakční směs doreaguje při teplotě 65 až 95 °C, při které se oddělí organická vrstva, která se vypere vodou a vodným roztokem uhličitanu sodného.