



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41964

78c, 9/100
Kl. 78c, 14

Skarb Państwa
(Ministerstwo Obrony Narodowej *)

Warszawa, Polska

78c, 9/100

Sposób otrzymania tetrylu i innych podobnych nitroamin aromatycznych

Patent trwa od dnia 11 grudnia 1957 r.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania tetrylu i podobnych materiałów wybuchowych, należących do grupy nitroamin z pierścieniem aromatycznym.

Dotychczas znana i stosowana metoda otrzymywania tetrylu polega na tym, że dwumetyloanilinę rozpuszcza się w kwasie siarkowym i wprowadza do mieszaniny nitrującej sporządzonej z kwasu azotowego i siarkowego, uprzednio ogrzanej do temperatury około 68°C. W czasie reakcji nitrowania utrzymuje się temperaturę 68 — 72°C. Po zakończeniu nitrowania, całość oziębia się. Następuje przy tym krystalizacja tetrylu z kwasu odpadowego. Odsączony tetryl przekształca się dalej z rozpuszczalników organicznych, jak benzen, aceton z wodą itp.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Antoni Semeńczuk i Tadeusz Urbański.

Metoda ta, szeroko stosowana w praktyce, posiada jednak szereg wad.

Jedną z wad tej metody jest niezbyt wysoki stopień bezpieczeństwa, który zmusza do stosowania nitratorów o małej pojemności oraz do prowadzenia procesu systemem ciągłym.

Poza tym otrzymuje się produkt o niezbyt wysokim stopniu czystości, ze względu na obecność w mieszaninie nitrującej kwasu siarkowego. W związku z tym konieczne jest dalsze oczyszczenie tetrylu przez krystalizację. Ponadto, w czasie ogrzewania tetrylu z mieszaniną kwasów, zawierającą kwas siarkowy następuje jego częściowa denitracja polegająca na odrywaniu się grupy N-nitrowej.

Wprowadzić nitrowanie dwumetyloaniliny można prowadzić samym kwasem azotowym i otrzymuje się wówczas produkt wysokiej czystości, jednakże trzeba zwracać przy tym szczególną uwagę na czynnik bezpieczeństwa i prowadzić nitrowanie w sposób stopniowany,

zwiększając etapami stężenie kwasu i temperaturę reakcji.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie tetrylu przy zachowaniu bezpiecznych warunków pracy. Polega on na tym, że nitrowanie dwumetyloaniliny prowadzi się samym kwasem azotowym w rozpuszczalniku nie reagującym w temperaturze do 80°C z kwasem azotowym, takim jak dwuchlorometan, chloroform, czterochlorek węgla, czterochloroetan, węglowodory alifatyczne.

Według wynalazku roztwór dwumetyloaniliny w rozpuszczalniku np. chloroformie lub czterochlorku węgla wprowadza się do stężonego kwasu azotowego rozcieńczonego tym samym rozpuszczalnikiem, po czym całość ogrzewa się stopniowo aż reakcja ustanie. Należy stosować duży nadmiar kwasu azotowego: ponad 10 części wagowych kwasu azotowego ($d = 1,51$) na 1 część wagową dwumetyloaniliny.

Jeżeli proces prowadzi się w obecności rozpuszczalnika łatwo lotnego, wówczas rozpuszczalnik ten oddestylowuje w czasie reakcji, a tetryl wytrąca się przez rozcieńczenie wodą roztworu poreakcyjnego. W przypadku zastosowania rozpuszczalnika trudno lotnego, który nie rozpuszcza tetrylu po zakończeniu reakcji następuje rozwarstwienie, przy czym warstwę rozpuszczalnika oddziela się, a z warstwy zawierającej kwas azotowy i rozpuszczony w nim tetryl wytrąca się tetryl przez dodanie wody i ochłodzenie. W obydwu przypadkach odzyskany rozpuszczalnik poddaje się regeneracji.

Sposób według wynalazku gwarantuje duże bezpieczeństwo pracy, poza tym pozwala na otrzymanie z wysoką wydajnością produktu czystego, nie wymagającego rekrystalizacji.

Przykład I. Sporządza się 8%-owy roztwór dwumetyloaniliny w chloroformie oraz 50%-owy roztwór kwasu azotowego ($d = 1,51$) w chloroformie.

Do roztworu kwasu azotowego w chloroformie wprowadza się w temperaturze poniżej temperatury pokojowej, przy ciągłym mieszaniu, roztwór dwumetyloaniliny w chloroformie w takiej ilości, aby na 1 część wagową dwumetyloaniliny przypadało 12 części wagowych kwasu azotowego. Następnie całość ostrożnie podgrzewa się do temperatury powyżej 30°C. W warunkach tych wydzielają się intensywnie tlenki azotu. Z chwilą kiedy reakcja zaczyna przebiegać spokojnie, całość ogrzewa się do temperatury powyżej 60°C. W tym czasie za-

chodzi całkowite donitrowanie produktu do tetrylu oraz oddestylowanie chloroformu. Pozostaje roztwór tetrylu w kwasie azotowym.

Rozcieńczenie roztworu 5 częściami wody, a następnie oziębienie jego powoduje krystalizację tetrylu o wysokiej czystości (temperatura topnienia 129 — 130°C) z wydajnością 98% teoretycznej.

Przykład II. Sporządza się 8%-owy roztwór dwumetyloaniliny w czterochlorku węgla oraz 50%-owy roztwór kwasu azotowego ($d = 1,51$) w czterochlorku węgla.

Do roztworu kwasu azotowego w czterochlorku węgla wprowadza się przy ciągłym mieszaniu w temperaturze poniżej temperatury pokojowej roztwór dwumetyloaniliny w czterochlorku węgla w takiej ilości, aby na 1 część wagową dwumetyloaniliny przypadało 15 części wagowych kwasu azotowego. Następnie całość podgrzewa się ostrożnie do temperatury powyżej 30°C. W tych warunkach zachodzi dość energiczna reakcja, w czasie której wydzielają się tlenki azotu. Z chwilą kiedy reakcja zaczyna przebiegać spokojnie, tworzą się trzy warstwy: dolna z czterochlorku węgla, środkowa z produktów reakcji dwumetyloaniliny z kwasem azotowym i górna z kwasu azotowego. Warstwę górną i środkową dekantuje się i ogrzewa przez około 2 godziny do temperatury powyżej 60°C. Następnie roztwór rozcieńcza się 5 częściami wody i następnie oziębia, dzięki czemu następuje krystalizacja tetrylu (o temperaturze topnienia 129 — 130°C).

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania tetrylu i innych podobnych nitroamin aromatycznych, znamienny tym, że dwumetyloanilinę nitruje się kwasem azotowym w obecności rozpuszczalnika organicznego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się rozpuszczalniki organiczne, które nie reagują z kwasem azotowym w temperaturze do 80°C.
3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się dwuchlorometan, chloroform, czterochlorek węgla, czterochloroetan, węglowodory alifatyczne.

Skarb Państwa

(Ministerstwo Obrony Narodowej)