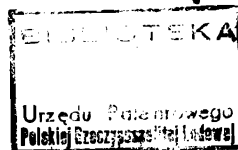


URZĄD PATENTOWY



6076 79/14



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20690.

Kl. 12 o, 3/01.

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób oczyszczania trójnitrotoluenu.

Zgłoszono 26 lipca 1932 r.

Udzielono 7 listopada 1934 r.

Pierwszeństwo: 27 lipca 1931 r. dla zastrz. 1, 3, 4; 27 kwietnia 1932 r. dla zastrz. 2 (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu oczyszczania trójnitrotoluenu metodą siarczynową.

Głównymi zanieczyszczeniami trójnitrotoluenu surowego, to jest takiego, który po opuszczeniu nitratora nie jest jeszcze oddzielony od pozostałego kwasu, są izomeryczne związki trójnitrotoluenowe, powstałe przy trójnitrowaniu metanitrotoluenu, utworzonego podczas mononitrowania toluenu. Zawartość związków tych, oznaczonych tu nadal jako izomery β i γ w odróżnieniu od α -trójnitrotoluenu, który jest zasadniczym wytworem fabrykacji, wynosi w nieoczyszczonym trójnitrotoluenie około

4%. Wydalenie tych izomerów jest właśnie głównym zadaniem przy oczyszczaniu trójnitrotoluenu.

Wiadomo, że siarczyn sodowy w roztworze wodnym działa na wzmiankowane izomery β i γ w ten sposób, że tworzy sole kwasów nitrosulfonowych o dokładnie określonym składzie. Sole te, jako rozpuszczalne w wodzie, usuwa się w roztworze wodnym. Reakcja ta jest podstawą ogólnie stosowanego sposobu oczyszczania trójnitrotoluenu. Wada powyższego sposobu polega na tem, że siarczyn sodowy działa zarówno na α -trójnitrotoluen, jak na β i γ -trójnitrotoluen, choć nieco słabiej, wskutek czego

następuje strata pewnej ilości trójnitrotoluenu i zabarwienie pozostałości. Dla uniknięcia tej wady należy przeprowadzać reakcję w warunkach ściśle ograniczonych, co w znacznym stopniu zwiększa trudność i koszt przeprowadzenia sposobu. W szczególności uważa się dotychczas za konieczne, żeby trójnitrotoluen przy przeprowadzaniu reakcji siarczynowej był w stanie stałym. Trójnitrotoluen topi się dopiero powyżej temperatury mniej więcej 80°C , a w tej temperaturze działanie na trójnitrotoluen w zwykłych warunkach jest zbyt szybkie. Przed oczyszczaniem surowy trójnitrotoluen znajduje się w postaci stopionego płynu, tak że, zanim się przystąpi do zastosowania metody siarczynowej, należy go poddać procesowi zestalania. Następnie uważa się za pożądane traktować trójnitrotoluen tak, aby otrzymać kryształy trójnitrotoluenu o specjalnej budowie, a mianowicie takiej, żeby zanieczyszczenia tworzyły zewnętrzną warstwę, chroniącą wewnętrzny rdzeń czystego α -trójnitrotoluenu przed działaniem siarczyny. Ażeby zaś otrzymać trójnitrotoluen w tej postaci, proces zestalania musi mieć specjalny przebieg. Po oczyszczeniu kryształy należy znów stopić w celu poddania ich zwykłemu zabiegom suszenia, przesączania i skupiania w płatki. Jest rzeczą oczywistą, że w praktyce początkowe zestalanie trójnitrotoluenu i w pewnej mierze następne ponowne topienie go stanowią najbardziej uciążliwe i kosztowne zabiegi metody siarczynowej.

Trudność ta nie istniałaby przy sposobie, w którym reakcję siarczynową przeprowadzamy z pierwotnie stopionym, surowym trójnitrotoluenem, lecz z powodów, podanych powyżej, uważano dotychczas zastosowanie takiego sposobu za niemożliwe. Dotąd nie stosowano sposobu, polegającego na działaniu siarczyny na stopiony trójnitrotoluen. Ze względu na niewątpliwą korzyść, jakie można osiągnąć przez zastosowanie takiego sposobu, badania wy-

nalazcy doprowadziły do opracowania sposobu, dzięki któremu można wydalić z płynnego trójnitrotoluenu wzmiankowane powyżej zanieczyszczenia. W tym celu działa się na surowy trójnitrotoluen, gdy jest on jeszcze w stanie płynnym, pewnymi roztworami wodnymi, zawierającymi siarczyn sodowy, których charakter będzie w dalszym ciągu bliżej określony.

Jeżeli na stopiony trójnitrotoluen działa roztwór, zawierający jedynie siarczyn sodowy, którego to roztworu używa się przy zwykłej metodzie siarczynowej, działanie na α -trójnitrotoluen, jak również na β i γ -trójnitrotoluen jest wyraźne i zyskuje na intensywności przy wzroście alkaliczności roztworu w miarę postępowania reakcji tak, iż po krótkim czasie trwania reakcji α -trójnitrotoluen nabiera ciemnobrunatnego koloru, co sprawia, że nie jest uważany w handlu za materiał wysokiej jakości.

Z drugiej strony stwierdzono, że obecność związków kwasowych opóźnia działanie roztworu siarczynowego i że skutek reakcji zależy od ilości i rodzaju użytego kwasu. I tak: przy użyciu silnego kwasu, np. kwasu siarkowego lub siarkawego, jeżeli doda się go tylko tyle, żeby zneutralizować pierwotną alkaliczność roztworu siarczyny, to ostateczny wynik jest żaden, gdyż układ taki w ciągu reakcji staje się znów alkalicznym. Przy dodaniu zaś większych ilości takich kwasów skutek opóźniający jest większy, lecz nietylko w stosunku do α -trójnitrotoluenu, lecz również do β i γ -trójnitrotoluenu, przyczem, jeżeli się doda kwasu w dostatecznej ilości, żeby zapobiec zabarwieniu końcowego wytworu, równocześnie niemożliwe staje się usunięcie izomerów.

Według wynalazku, właściwą zasadą, na której należy oprzeć przeprowadzenie reakcji tak, aby można było usunąć izomery β i γ , a równocześnie uniknąć znacznieszego działania na α -trójnitrotoluen, stanowi ta okoliczność, że wraz z wodnym roztwo-

tem siarczynu sodowego używa się stosunkowo znacznej ilości substancji względnie mieszaniny substancji, które posiadają jedynie bardzo słabe właściwości kwasowe. Użycie takiej, czy takich substancji w odpowiedniej ilości wywołuje pożądany skutek, a mianowicie utrzymanie w ciągu całego czasu trwania reakcji współczynnika p_H wodnego roztworu mniej więcej stałe na poziomie dość niskim, aby nie dopuścić do działania roztworu siarczynowego na α -trójnitrotoluen, lecz nie tak niskim, żeby wydatnie zmniejszyć reakcję siarczynu z izomerami β i γ . W szczególności stwierdzono, że roztwór siarczynu powinien zawierać słabokwaśną substancję lub mieszaninę takich substancji w dostatecznej ilości, aby wytworzył się początkowy roztwór siarczynowy o koncentracji jonów wodorowych, pozostającej w granicach p_H 7,0 — 8,3, wyznaczanych zapomocą normalnej metody kolorymetrycznej, przy użyciu wskaźnika.

Poniżej podaje się dla przykładu materiały, których zastosowanie przy tym sposobie okazało się korzystne.

1. Mieszanina octanu sodowego i kwasu octowego.

2. Mieszanina jednowodorowego fosforanu sodowego i dwuwodorowego fosforanu sodowego.

3. Kwas borowy sam lub też, jeżeli surowy trójnitrotoluen zawiera nieco resztkowego kwasu przed reakcją, kwas borowy, zmieszany z niewielką ilością boranu sodowego.

4. W pewnej mierze użytecznymi są też dwuwęglan amonowy i dwuwęglan sodowy, lecz należy uważać przy użyciu tych właśnie substancji, żeby nie dopuścić do zetknięcia się na czas dłuższy oczyszczonego trójnitrotolenu z ich roztworem, mając na względzie, że w temperaturze reakcji są one niestabe i tworzą zwykle węglany, które są alkaliczne i działają zabarwiająco na trójnitrotoluen.

Wynalazek niniejszy polega na oczyszczaniu trójnitrotolenu przez działanie na trójnitrotoluen, stopiony w temperaturze równej lub nieco wyższej od temperatury krzepnięcia w obecności wody, wodnym roztworem siarczynu alkalicznego z dodatkiem słabokwaśnej substancji lub mieszaniny substancji w ilości co najmniej dostatecznej do utrzymania wyraźnie stałej koncentracji jonów wodorowych przez cały czas oczyszczania, przy czem początkowa koncentracja jonów wodorowych roztworu siarczynowego powinna się znajdować w granicach $p_H = 7,0 - 8,3$, oznaczanych zapomocą normalnej metody kolorymetrycznej, przy użyciu wskaźnika.

Sposób według wynalazku daje się bardzo łatwo przeprowadzać i stanowi jedynie niewielką dodatkową czynność przy płokaniu, jakie trzeba przeprowadzić w celu usunięcia kwasowości surowego związku nitrowego. Jeżeli np. stopiony trójnitrotoluen surowy został zubożony lub prawie uwolniony od kwasu w zwykły sposób, można według jednej odmiany przeprowadzenia sposobu zastosować dwa zabiegi płokania w temperaturze 80°C roztworem siarczynu, poczem usuwa się czerwony przesącz wodny, a stopiony trójnitrotoluen przemycza się gorącą wodą, suszy i skupia w płatki w zwykły sposób. W porównaniu ze znanymi sposobami, stosowanie sposobu według wynalazku daje tę wielką korzyść, że niepotrzebne jest zupełnie wykrystalizowanie trójnitrotolenu po usunięciu pozostałego kwasu przed siarczynowaniem, jak również topienie tych kryształów po siarczynowaniu, a przed suszeniem i t. d. Sposób według wynalazku nie wymaga zastosowania specjalnych przyrządów, a koszt przeprowadzania zabiegów jest bardzo niski. Otrzymany produkt ma dobry jasnokremowy lub żółty kolor, jest wolny od β i γ -trójnitrotolenu i innych substancji, rozpuszczalnych w siarczynie sodowym, podczas gdy strata α -trójnitrotolenu wynosi

tylko około 3%. Surowy trójnitrotoluen, który należy oczyścić, może być obojętny lub może zawierać nieznaczne ilości nieusuniętego kwasu siarkowego, np. 0,1%. W tym ostatnim przypadku najlepsze wyniki osiąga się, dobierając odpowiednio skład słabokwaśnej mieszaniny tak, aby zobojętnić kwasowość trójnitrotolenu.

Sposób, stanowiący przedmiot wynalazku, objaśnia następujący przykład, w którym podane części są częściami wagowymi.

Przykład. 1000 części surowego trójnitrotolenu przemywa się wodą o temperaturze 90° dopóty, aż praktycznie uwolni się go od kwasu mineralnego, poczem dodaje się 1000 części wodnego roztworu, zawierającego 40 części siarczynu sodowego (Na_2SO_3), 30 części fosforanu dwusodowego (Na_2HPO_4) i 15 części fosforanu jednosodowego (NaH_2PO_4), przyczem temperaturę roztworu reguluje się początkowo w ten sposób, aby przy mieszaniu trójnitrotolenu z roztworem wodnym mieszanina wykazywała temperaturę 80°C. Mieszaninę miesza się zapomocą mieszadła śmigłowego w ciągu 20 minut, utrzymując temperaturę w przybliżeniu około 80°C. Następnie mieszaninę pozwala się odstać i odprowadza lewarem ciecz wodną, którą zastępuje się następną porcją gorącego roztworu wodnego o stężeniu, wynoszącym mniej więcej połowę stężenia poprzedniej porcji. Przez 20 minut miesza się, przyczem temperaturę utrzymuje się znów na wysokości około 80°C, następnie pozwala się na rozdzielenie się płynów i roztwór wodny usuwa się. Wreszcie płóczy się gorącą wodą trójnitrotoluen, będący jeszcze w stanie stopionym, dopóty, aż woda służąca do płókania, praktycznie biorąc, stanie się bezbarwną. Oczyszczony trójnitrotoluen zostaje następnie osuszony i zestalony w zwykły sposób.

Jest rzeczą zrozumiałą, że przy zmianie natury chemicznej i zmianie składu użyte-

go słabego kwasu lub słabokwaśnej mieszaniny mogą okazać się pożądanymi różne najkorzystniejsze (optimum) ich ilości, obliczone w stosunku do siarczynu. Podczas jednego zabiegu można wydalić większą ilość izomerów, lecz zupełne ich usunięcie da się najlepiej uskutecznić zapomocą większej liczby zabiegów. Liczba ich zresztą jest w znacznym stopniu rzeczą wolnego wyboru, naogół dwa zabiegi zupełnie wystarczają. Usuwanie izomerów odbywa się w bardzo szybkim tempie i niema potrzeby przedłużać mieszania dwóch faz ponad mniej więcej pół godziny. Niema też potrzeby stosowania temperatury wyższej ponad 78 — 80°C, to znaczy temperatury, w której trójnitrotoluen utrzymuje się w stanie stopionym. Można też użyć temperatury nieco wyższej, lecz jeśli temperatura jest zbyt wysoka, to zjawia się pewna dążność trójnitrotolenu do tracenia barwy. Najlepiej więc przeprowadzać zabiegi w temperaturze, nie przenoszącej 83°C.

Nie jest konieczne ograniczanie się do jednego, specjalnego sposobu mieszania, byle tylko sposób wybrany sprowadzał w skuteczny sposób zetknięcie stopionych ciał nitrowych z roztworem siarczynu. Można zastosować z dobrym skutkiem mieszanie mechaniczne, np. przy pomocy mieszadła kratowego lub wiatraczkowego, można również otrzymać zupełnie zadowalające rezultaty przy mieszaniu dwóch faz zapomocą wtłaczanego powietrza.

Sposób, będący przedmiotem niniejszego wynalazku, można wykonywać albo jako szereg oddzielnych zabiegów, albo jako część procesu ciągłego. Ten ostatni uskutecznia się np. tak, że wlewa się stopiony surowy trójnitrotoluen i roztwór siarczynu w sposób ciągły do naczynia, w którym te dwie fazy zostają ze sobą zmieszane, odprowadzając równocześnie odpowiednią ilość mieszaniny do naczynia, w którym odbywa się w sposób ciągły rozdział mieszaniny na jej dwa składniki.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oczyszczania trójnitrotoluen, całkowicie lub prawie całkowicie wolnego od kwasów mineralnych, znamienny tem, że na trójnitrotoluen w stanie stopionym, w obecności wody, w temperaturze równej lub nieco wyższej od temperatury jego krzepnięcia, działa się rozcieńczonym wodnym roztworem siarczynu alkalicznego w obecności substancji słabokwaśnej lub mieszaniny takich substancyj, znajdującej się w ilości przynajmniej dostatecznej do utrzymania przez cały czas postępowania koncentracji jonów wodorowych na wyraźnie stałym poziomie, poczem stopiony, oczyszczony trójnitrotoluen oddziela się od przesączu wodnego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że początkową koncentrację jonów wodorowych utrzymuje się w granicach $p_H = 7,0 - 8,3$, oznaczanych zapomocą

normalnej metody kolorymetrycznej przy użyciu wskaźnika.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że oczyszczanie przeprowadza się w temperaturze, nieprzekraczającej 83°C .

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że jako słabokwaśnej substancji lub mieszanin takich substancyj używa się mieszaniny octanu sodowego i kwasu octowego lub mieszaniny jednowodorowego fosforanu sodowego i dwuwodorowego fosforanu sodowego lub kwasu bornego samego lub w razie, gdyby trójnitrotoluen zawierał nieco resztkowego kwasu, kwasu bornego, zmieszanego z niewielką ilością boranu sodowego.

Imperial Chemical Industries
Limited.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.