

Warszawa, 5 lutego 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



6086 18/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 25817.

Kl. ~~78 c~~ 14.

„Nitrokémia” Ipartelepék Részvénytársaság
(Budapeszt, Węgry).

396¹ 19/04

Sposób nitrowania skrobi.

Zgłoszono 10 czerwca 1936 r.

Udzielono 25 listopada 1937 r.

Pierwszeństwo: 22 maja 1936 r. (Węgry).

Nitrowanie skrobi przeprowadza się różnymi sposobami stosując do nitrowania stężony kwas azotowy lub mieszaninę kwasu azotowego i siarkowego. Nitrowanie prowadzi się w temperaturach — 10°C — 25°C, a czasami w temperaturach wyższych. Jako środka nitrującego używa się mieszaniny kwasu azotowego i kwasu siarkowego w stosunku 1 : 1 lub 1 : 2, przy czym w tym przypadku stosuje się temperatury niższe. Znałe są również sposoby, według których stosuje się mieszaninę kwasów, zawierającą więcej niż 50% kwasu azotowego, przy czym stosuje się temperaturę 10 — 20°C.

Stosunek skrobi do kwasu użytego do nitrowania wynosi 1 : 10, 1 : 15, 1 : 20 i t. d.

Zasadniczym warunkiem otrzymywania dobrych wyników przy nitrowaniu skrobi jest równomierność nitrowania, aby każda z cząstek skrobi zawierała mniej więcej jednakową ilość azotu, przy czym skrobia nitrowana winna być łatwa do stabilizowania, gdyż tylko z tego rodzaju skrobi nitrowanej można wytwarzać jednorodny, stabilizowany materiał wybuchowy o niezawodnym działaniu.

Według wynalazku niniejszego do nitrowania skrobi stosuje się mieszaninę kwa-

sów, zawierającą 70 — 90% HNO_3 , i nitrowanie przeprowadza się w temperaturze poniżej 5°C . Otrzymuje się dobre wyniki, stosując mieszaninę, zawierającą 75 — 85% HNO_3 i 25 — 15% H_2SO_4 , i przeprowadzając nitrowanie w temperaturze mniej więcej -5°C ; drobna domieszka wody w kwasie nie wpływa na wynik.

Otrzymuje się skrobię nitrowaną, dającą się dobrze odsączać, jeśli na 1 część wagową skrobi suchej stosuje się 4 — 6 części wagowych mieszaniny nitrującej. Z mieszaniny reakcyjnej można łatwo wydzielić kwas odpadkowy.

Nitruje się najlepiej sproszkowaną, wysuszoną skrobię, a przy wprowadzaniu skrobi do mieszaniny kwasu i podczas nitrowania stosuje się energiczne mieszanie.

Doniosłe znaczenie posiada zapobieganie tworzeniu się grudek, które pogarszają jakość otrzymywanego produktu.

Znany jest sposób, według którego nitruje się skrobię powyżej podaną mieszaniną kwasów, zasobną w kwas azotowy, w temperaturze 10 — 15°C lub w temperaturze wyższej. W tych warunkach jednak skrobia częściowo rozpuszcza się, wydajność jest gorsza, a produkt odsącza się źle posiadając skłonność do nabierania kleistości, wskutek czego nie można go dobrze stabilizować.

Znane jest również nitrowanie skrobi za pomocą mieszaniny kwasów, zawierającej więcej niż 50% kwasu siarkowego, przy czym również stosuje się temperaturę wyższą. Sposób ten również posiada przytoczone powyżej wady. Wobec tego proponowano nitrować skrobię w temperaturze niższej, np. mniej więcej w 0°C . Okazało się jednak, że produkt, otrzymany przy użyciu tego rodzaju mieszaniny kwasów bogatej w kwas siarkowy, jest trudny do stabilizowania, chociaż nie jest on klejowaty, a skrobia się nie rozpuszcza przy nitrowaniu. Otrzymuje się produkt sproszkowany, który jednak bardzo trudno się przesącza i któ-

rego dalsza przeróbka jest związana ze znacznymi trudnościami.

Jeżeli stosunek ilościowy między skrobią a mieszaniną nitrującą wynosi 1 : 4 — 6, najlepiej 1 : 4 — 5, to otrzymuje się rzadką masę, z której łatwo jest wydzielić mieszaninę nitrującą. Mieszanina tego rodzaju może mianowicie przesączać się sama. Jeżeli masa jest rzadsza, wówczas drobne cząstki skrobi oddzielając się od grubszych zatykają sączek; wymywanie skrobi i oddzielanie mieszaniny nitrującej jest kłopotliwsze, przy czym otrzymuje się bardzo rozcieńczony kwas odpadkowy. Z tego względu zachowanie powyżej podanych stosunków ilościowych posiada szczególne znaczenie.

Energiczne mieszanie podczas nitrowania ma na celu zapobieżenie tworzeniu się grudek. Nitrowanie skrobi posiadającej grudki zachodzi w warunkach niekorzystnych, ponieważ mieszanina nitrująca działa nierównomiernie na masę skrobi. Stężenie kwasu w poszczególnych grudkach zmienia się wskutek nierównomiernego zużycia kwasu azotowego, dzięki czemu skrobia może ulegać w pewnych miejscach przegrzewaniu, co powoduje zamiast nitrowania jej częściowy rozkład, wskutek tego otrzymuje się produkt w różnych miejscach różnie nitrowany i trudny do stabilizowania, a wskutek małej zdolności do przesączania pogarsza się wydajność i otrzymuje się zbyt rozcieńczony kwas odpadkowy, którego regenerowanie jest kosztowne.

Według wynalazku nitrowanie prowadzi się w sposób ciągły, przy czym skrobię i mieszaninę kwasów miesza się energicznie ze sobą przy ciągłym ich przepływie zachowując stale temperaturę niską, a wytworzoną nitroskrobię odprowadza się z komory reakcyjnej nieprzerwanie.

Ilość doprowadzanej skrobi i mieszaniny kwasowej oraz odprowadzanie nitroskrobi można ściśle regulować, wskutek czego można pozwolić działać na skrobię

przez czas określony mieszanie kwasów w określonych ilościach odpowiednio do wielkości komory reakcyjnej. Doprowadzana stężona mieszanina kwasów zmienia się jednakowo, tworzący się kwas odpadowy ma również jednakowy skład i stężenie, wskutek czego cała ilość doprowadzanej skrobi styka się podczas nitrowania przez cały czas przebywania w komorze reakcyjnej z kwasem o składzie praktycznie biorąc stałym. Nitrowanie zatem jest równomierne i wszystkie cząstki otrzymanej nitrowanej skrobi zawierają mniej więcej jednakową ilość azotu.

Nitrowanie ciągle w porównaniu z nitrowaniem przerywanym wykazuje duże zalety.

Przy nitrowaniu z przerwami skład kwasu zmienia się stale podczas nitrowania. Skrobia dodana na początku do mieszaniny nitrującej styka się z kwasem najbardziej stężonym i powstaje produkt silnie nitrowany. Podczas reakcji część kwasu azotowego zostaje zużyta i tworzy się woda, która stale rozcieńcza kwas, który posiada co raz to inny skład i daje produkt o co raz mniejszej zawartości azotu.

Produkt nitrowany stanowi więc mieszaninę cząstek skrobi o rozmaitym stopniu nitrowania. Okoliczność ta jest jednak w odniesieniu do produktu ostatecznego nadzwyczaj niepożądana.

W celu ograniczenia zmian stężenia kwasu nitrującego do granic możliwie nieznacznych przy nitrowaniu z przerwami stosuje się duży nadmiar kwasu. Stosowanie jednak znacznego nadmiaru kwasu jest nieekonomiczne i powoduje złe odsączenie się wytworzonego produktu.

Przy nitrowaniu w zabiegu ciągłym według wynalazku unika się wspomnianych niedogodności, przy czym przy użyciu stosunkowo mniejszej ilości kwasu można wytwarzać oszczędnie bardzo równomiernie nitrowany produkt.

Do przeprowadzania sposobu według

wynalazku można stosować urządzenie, przedstawione dla przykładu na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia urządzenie do nitrowania w przekroju wzdłuż linii I — I na fig. 2, a fig. 2 — przekrój wzdłuż linii II — II na fig. 1.

W zbiorniku 10 z materiału odpornego na działanie kwasów znajdują się dwie równoległe względem siebie płyty poprzeczne 11 i 12, które ograniczają wraz ze ścianą zbiornika 10 i płaszczem walcowym przestrzeń cylindryczną, w której znajduje się ciecz chłodząca, doprowadzana rurą 14 i odprowadzana rurą 15. W środku walca 13 umieszczony jest wał 17 napędzany silnikiem 18 i zaopatrzony na części, znajdujące się w przestrzeni walcowej 16, w łopatki 19. Do przestrzeni 22 urządzenia doprowadza się stale ochłodzoną mieszaninę kwasów ze zbiornika 24 rurą 26, a ze zbiornika 25 sproszkowaną skrobią rurą 27, przy czym kwasy i skrobię miesza się stale przez obracanie wału z łopatkami. Tymczasem mieszanina, pędzona wałem z łopatkami, płynie z komory dolnej 20 z powrotem rurami 21, umocowanymi w płytach 11 i 12 do komory 22 i ochładza się energicznie, stykając się w tych rurach z dużymi powierzchniami chłodzącymi. Masę nitrowaną usuwa się przez króciec 23.

Wał z łopatkami napędza się (najlepiej) z dużą liczbą obrotów, np. 1 000 — 1 500 obrotów na minutę. W ten sposób osiąga się dokładne zmieszanie się skrobi z kwasem, tak iż w urządzeniu wytwarza się równomierna masa o postaci gęstej papki. Dzięki dużej liczbie obrotów łopatek masa porusza się wzdłuż powierzchni chłodzących z dostateczną szybkością. Dzięki temu osiąga się szybkie i równomierne mieszanie kwasu i skrobi, a ochładzanie masy zapewnia nitrowanie bez rozkładu materiału.

Przykład. Zwykłą, znajdującą się w sprzedaży skrobię pszenną rozdrabnia się na miałki proszek, suszy i w stanie suchym nitruje. Ze zbiornika 24 płynie do urządze-

nia nitrującego mieszanina kwasów, zawierająca 80% HNO_3 i 20% H_2SO_4 . Mieszaninę kwasów utrzymuje się w zbiorniku w ciągłym obiegu, wskutek czego skrobia wpadająca do mieszaniny miesza się z nią całkowicie. Temperatura mieszaniny kwasów, doprowadzanej do urządzenia, wynosi około $-5^{\circ}C$, a skrobię i mieszaninę doprowadza się do urządzenia tak, aby ich stosunek ilościowy wynosił 1 : 4,5. Ciepło, wydzielane w zbiorniku wskutek reakcji, odprowadza się za pomocą środka chłodzącego, który dopływa do pierścieniowej przestrzeni cylindrycznej, tak iż temperatura podczas nitrowania wynosi około $-5^{\circ}C$. Ze zbiornika mieszanina reakcyjna odpływa odpowiednio do ilości doprowadzanej do zbiornika skrobi i mieszaniny kwasów.

Ilości skrobi i mieszaniny kwasów doprowadzanej do komory reakcyjnej urządzenia są tak dobrane do wymiarów tej komory, że cała ilość mieszaniny reakcyjnej, znajdująca się w urządzeniu, ulega odnowieniu w ciągu mniej więcej pół godziny. Czas ten wystarcza do całkowitego przeprowadzenia zabiegu nitrowania. Ponieważ dopływ i odpływ odbywa się w sposób ciągły, może się zdarzyć, iż poszczególne cząstki skrobi zostaną usunięte z urządzenia nitracyjnego przed upływem tego czasu. Wobec tego, w celu zapewnienia równomiernego i całkowitego nitrowania mieszaniny reakcyjnej, którą usuwa się przez króciec 23, nitruje się ją jeszcze raz dodatkowo. To nitrowanie dodatkowe uskutecznia się w urządzeniu, utworzonym, podobnie jak i opisane powyżej, z naczynia zaopatrzonego w mieszadło i chłodnicę, przy czym temperaturę masy reakcyjnej utrzymuje się również w pobliżu $-5^{\circ}C$, a produkt reakcji miesza się energicznie.

Z urządzenia, w którym uskutecznia się nitrowanie dodatkowe, mieszaninę reakcyjną usuwa się również za pomocą przelewu. Odpływającą mieszaninę oddziela się od

kwasu w sposób znany, przemycza, stabilizuje i przerabia na proch strzelniczy lub materiał wybuchowy.

Sposobem według przytoczonego przykładu otrzymuje się skrobię nitrowaną o zawartości 12,8% azotu, a wydajność, obliczona w stosunku do suchej skrobi wynosi 168%.

Higroskopijność wytworzonej tym sposobem skrobi nitrowanej jest co najmniej równa higroskopijności nitrocelulozy o takiejże zawartości azotu.

Skrobia nitrowana, wytworzona sposobem według wynalazku, posiada bardzo równomierną zawartość azotu, a stabilizacja wytworzonego z niej prochu strzelniczego lub materiału wybuchowego jest równa stabilizacji produktu nitrocelulozowego o odpowiedniej zawartości azotu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób nitrowania skrobi, znamieny tym, że skrobię nitruje się mieszaniną nitrującą, zawierającą 70 — 90% kwasu azotowego (HNO_3), utrzymując temperaturę mieszaniny podczas nitrowania stałe poniżej $5^{\circ}C$.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że na 4 — 6 części wagowych skrobi stosuje się 1 część wagową mieszaniny kwasów.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że nitruje się wysuszoną, sproszkowaną skrobię, a mieszaninę reakcyjną podczas nitrowania miesza energicznie, aby zapobiec tworzeniu się grudek.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że do nitrowania stosuje się mieszaninę kwasów, zawierającą 75 — 85% kwasu azotowego (HNO_3) i 25 — 15% kwasu siarkowego (H_2SO_4).

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że skrobię i mieszaninę kwasów miesza się ze sobą przez stałe wpuszczanie ich do komory reakcyjnej, a masę

reakcyjną odprowadza się z komory reakcyjnej strumieniem ciągłym.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że mieszaninę reakcyjną, odprowadzoną z komory reakcyjnej, nitruje się dodatkowo w ochłodzonej komorze, mieszając ją przy tym i utrzymując jej temperaturę poniżej 5°C, po czym z komory, w której uskutecznia się nitrowanie dodatko-

we, mieszaninę reakcyjną odprowadza się (najlepiej) strumieniem ciągłym.

„Nitrokémia”

I p a r t e l e p e k

R é s z v é n y t á r s a s á g.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.



