

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 076

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 09 81
(21) PV 6792-81

(51) Int. Cl.³ C 07 C 79/10
C 06 B 25/08

(40) Zveřejněno 28 05 82
(45) Vydáno 01 10 84

(75)

Autor vynálezu KONEČNÝ LUBOŠ ing., PARDUBICE
PILNÝ STANISLAV, PARDUBICE
RYBYŠÁK RUDOLF, TŘEBŘICHY

(54) Způsob výroby dinitrotoluenu

Vynález se týká způsobu výroby dinitrotoluenu pro průmyslové trhaviny.

Dosud známý dinitrotoluen pro průmyslové trhaviny je směsí izomerů dinitrotoluenu o bodu tuhnutí 38°C až 58°C . Dosud známým způsobem výroby dinitrotoluenu pro průmyslové trhaviny je nitrace směsi izomerů mononitrotoluenu, představujících odpad z výroby p-nitrotoluenu, nitrační směsí. Z hlediska výbušinářských charakteristik jsou izomery dinitrotoluenu pro aplikaci do průmyslových trhavin vzájemně rovnocenné. Z hlediska zpracovatelnosti a ekonomiky je nejvýhodnější dinitrotoluen o co nejnižším bodu tuhnutí. Zahraničními odběrateli je požadován dinitrotoluen pro průmyslové trhaviny o bodu tuhnutí nižším než 40°C . Snížení bodu tuhnutí dinitrotoluenu lze dosáhnout snížením podílu o-nitrotoluenu ve výchozí směsi, neboť o-nitrotoluen nitrací poskytuje směs 2,4-dinitrotoluenu a 2,6-dinitrotoluenu o vysokém bodu tuhnutí. To je nevýhodné, neboť při výrobě p-nitrotoluenu odpadá právě nejvíce ortoizomeru, který je obtížně zužitkovatelný. Obtížně zužitkovatelný je rovněž o-nitroetylbenzen, odpadající při výrobě p-nitroetylbenzenu.

Dosud známým způsobem využití o-nitroetylbenzenu je jeho zpracování k výrobě 4-halogen-3-ethylfenolu redukcí v kyselém prostředí a následnou Sandmayerovou redukcí, k výrobě 3,3'-dinitro-4,4'-dietyldifenylmetanu a 3-nitro-4-ethylbenzylchloridu reakcí s metylchlormetyléterem nebo s bischlormetyléterem v prostředí 100%ní kyseliny sírové nebo olea, k výrobě p-nitroetylbenzenu redukcí na amin, nitrací na síran p-nitro-o-aminoetylbenzenu, diazotací na o-aminoazoderivát a dezaminací v přítomnosti etylalkoholu a katalyzátorů mědi, k výrobě 3,5-diamino-4-ethylbenzensulfonové kyseliny nitrací, sulfonací a následnou redukcí a k výrobě

kumaronu z o-etylfenolu získaného z o-nitroetylbenzenu.

Dosud známým způsobem využití o-nitroetylbenzenu ve výbušnářské technice je flegmatizace hexogenu dinitroetylbenzenem, získaným nitrací nitroetylbenzenu a zpracování dinitroetylbenzenu k výrobě plastického detonátoru o složení 19 hmotnostních % polyvinylacetátu, 25 hmotnostních % dinitroetylbenzenu, 50 hmotnostních % dinitrotoluenu a 6 hmotnostních % trinitrotoluenu.

Protože zmíněné způsoby zpracování o-nitroethylbenzenu, respektive dinitroetylbenzenu často nenacházejí průmyslovou aplikaci, je odpadní o-nitroetylbenzen některými výrobci likvidován spalováním.

Způsob využití o-nitroetylbenzenu pro výrobu průmyslových trhavin po jeho směsné nitraci s mononitrotoluenem na směs dinitrotoluenu a dinitrobenzenu dosud znám není. Rovněž dosud není známo využití směsi dinitrotoluenu a dinitroetylbenzenu pro průmyslové trhavy, získané směsnou nitrací etylbenzenu a mononitrotoluenu.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby dinitrotoluenu pro průmyslové trhavy, který je předmětem vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se k mononitrotoluenem nebo ke směsi mononitrotoluenu a mononitroetylbenzenu o složení 99,5 % až 50 hmotnostních % mononitrotoluenu a 0,5 % až 50 hmotnostních % mononitroethylbenzenu v prostředí kyselinové směsi o složení 70 až 80 hmotnostních % kyseliny sírové, 0 až 7 hmotnostních % kyseliny dusičné a 13 až 30 hmotnostních % vody přidává při teplotě 15 °C až 85 °C kyselina sírová o koncentraci 92 až 100 hmotnostních % a kyselina dusičná o koncentraci 92 až 100 hmotnostních % a popřípadě etylbenzen a/nebo toluen, reakční směs se ponechává při teplotě 50 °C až 90 °C

224 076

a při teplotě 50°C až 90°C se oddělí organická vrstva, která se vypere vodou a vodným roztokem uhličitanu sodného.

Dinitrotoluen pro průmyslové trhaviny připravený způsobem podle vynálezu je nízkotuhnoucí směsí izomerů dinitrotoluenu a dinitroetylbenzenu, obsahující 0,5 % hmotnostních až 50 % hmotnostních dinitroetylbenzenu.

Způsobem podle vynálezu se postupuje tak, že do předložené směsi mononitrotoluenu a odpadní kyseliny se za míchání rovnoměrně nadávkuje kyselina dusičná, kyselina sírová a etylbenzen při rovnoměrném vzrůstu teploty od 30°C až 35°C na 65°C na konci dávkování. Pak se reakční směs vyhřeje na 80°C až 90°C a za míchání se ponechá doreagovat. Po ochlazení na 70°C se oddělí organická vrstva od odpadní kyseliny. Směs dinitrotoluenu a dinitroetylbenzenu se převrství vodou a při teplotě 70°C se ponechá míchat vzduchem. Po separaci se ze směsi dinitrotoluenu a dinitroetylbenzenu odstraní rozpuštěné a emulgované kyseliny a vedlejší reakční produkty praním vodou a vodným roztokem uhličitanu sodného známým způsobem.

Dále se způsobem podle vynálezu může postupovat tak, že výchozí surovinou nitrace je kromě mononitrotoluenu a etylbenzenu také nitroetylbenzen. V tomto případě nitroetylbenzen tvoří předlohu reakční směsi společně s mononitrotoluenem a odpadní kyselinou.

Dále se způsobem podle vynálezu může postupovat tak, že výchozími surovinami nitrace jsou jen nitrotoluen a nitroetylbenzen. V tomto případě obě tyto základní suroviny tvoří předlohu reakční směsi společně s odpadní kyselinou.

Přítomností izomerů dinitroetylbenzenu v dinitrotoluen pro průmyslové trhaviny podle vynálezu je dosaženo nízké

kého bodu tuhnutí s důsledkem zjednodušení manipulace, snížení energetických nákladů na jeho roztavení a snížení rizika intoxikace parami dinitrotoluen, který je krevním jedem. Riziko intoxikace je rovněž snížení důsledkem přítomnosti dinitroetylbenzenu, který je méně toxický než dinitrotoluen. Zvýšení kvality dinitrotoluen pro průmyslové trhavy ny podle vynálezu zvyšuje odbytové, zejména exportní možnosti výroby a umožňuje zavedení nového výrobku.

Přítomnost dinitroetylbenzenu v dinitrotoluen pro průmyslové trhavy ny podle vynálezu umožňuje větší využití o-nitrotoluen, který představuje obtížně zužitkovatelný odpad z výroby p-nitrotoluen, a tím umožňuje současně vzrůst výroby p-nitrotoluen, pokud je tato omezena odbytovými možnostmi o-nitrotoluen.

Zpracováním o-nitroetylbenzenu na dinitrotoluen pro průmyslové trhavy ny směsnou nitrací podle vynálezu je umožněno jeho ekonomické využití; o-nitroetylbenzen je obtížně zužitkovatelným odpadem z výroby p-nitroetylbenzenu a často je likvidován spalováním.

Směsná nitrace mononitrotoluen a etylbenzenu a/nebo nitroetylbenzenu podle vynálezu je jednostupňovou technologickou operací, poskytující dokonale homogenizovanou směs dinitrotoluen a dinitroetylbenzenu o nízkém bodu tuhnutí bez nutnosti následné ekonomicky nákladné homogenizace komponent respektive manipulace s výšetuhnoucím dinitrotoluenem.

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

224 076

P ř í k l a d 1

Do 6000 ml Kellerovy baňky opatřené míchadlem, teplo-
měrem, zpětným chladičem, boční a spodní výpustí a temperač-
ním systémem bylo předloženo 1930 g o-nitrotoluenu technic-
kého a 1850 g odpadní kyseliny o složení 75 % hmotnostních
kyseliny sírové, 0,9 % hmotnostních kyseliny dusičné a 24,1 %
hmotnostních vody. Předložené suroviny byly za míchání vytem-
perovány na teplotu 30°C. Při této teplotě bylo započato s
dávkováním 1420 g kyseliny sírové o koncentraci 98 % hmot-
nostních, 1200 g kyseliny dusičné o koncentraci 98 % hmot-
nostních a 174 g etylbenzenu. Dávkování surovin bylo rovno-
měrné a trvalo 1 hodinu v případě etylbenzenu a 3 hodiny
v případě kyselin. Teplota reakční směsi byla regulována
chlazením tak, aby její vzestup byl během celé tříhodinové
doby dávkování rovnoměrný v rozmezí od 30°C do 65°C na kon-
ci dávkování. Pak byla reakční směs během 0,5 hodiny vyhřá-
ta na 80°C a za míchání ponechána doreagovat při teplotě
80°C po dobu 0,5 hodiny. Pak byla reakční směs ochlazena
na 70°C a při zastaveném chodu míchadla byla oddělena vrst-
va odpadní kyseliny vypuštěním spodní výpustí. Do organické
směsi dinitrotoluenu a dinitroethylbenzenu v baňce bylo na-
dávkováno 200 g vody teplé 70°C. Po odstranění zpětného
chladiče byl ke dnu baňky zaveden přívod vzduchu a obsah
baňky byl pak probubláván vzduchem po dobu 2 hodin při te-
plotě 70°C. Pak byl zastaven přívod vzduchu do baňky, vod-
ná vrstva byla po separaci odpuštěna boční výpustí baňky a
směs dinitrotoluenu a dinitroethylbenzenu byla vyprána čtyř-
mi pracími vodami při teplotě 85°C. Pro každé dílčí praní

bylo použito 1450 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 10 minut a odpuštění prací vody boční výpustí. Při prvním praní byla směs dinitrotoluenu a dinitroethylbenzenu po odpuštění prací vody navíc ještě míchána vzduchem a vodní parou po dobu 2 hodin. Odpuštěním čtvrté prací vody boční výpustí byl oddělen dinitrotoluen pro průmyslové trhaviny.

Bylo získáno 2747 g dinitrotoluenu pro průmyslové trhaviny, obsahujícího 88,9 % hmotnostních dinitrotoluenu, 10,6 % hmotnostních dinitroethylbenzenu a 0,5 % hmotnostních mononitroderivátů toluenu a ethylbenzenu, o bodu tuhnutí $39,0^{\circ}\text{C}$ a vykazujícího hodnotu chemické stálosti podle Abela (při teplotě 82°C) vyšší než 60 minut.

P ř í k l a d 2

Do 6000 ml Kellerovy baňky opatřené míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem, boční a spodní výpustí a temperačním systémem bylo předloženo 1930 g o-nitrotoluenu technického, 240 g o-nitroethylbenzenu technického a 1850 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 30°C . Při této teplotě bylo započato s dávkováním 1290 g kyseliny sírové o koncentraci 98 % hmotnostních a 1090 g kyseliny dusičné o koncentraci 98 % hmotnostních. Dávkování kyselin bylo rovnoměrné po dobu 3 hodin. Teplota reakční směsi byla re-

gulována chlazením tak, aby její vzestup byl během dávkování kyselin rovnoměrný v rozmezí od 30°C do 65°C na konci dávkování. Pak byla reakční směs během 0,5 hodiny vyhřáta na 80°C a za míchání byla ponechána doreagovat při 80°C po dobu 0,5 hodiny. Pak byla reakční směs ochlazená na 70°C a při zastaveném chodu míchadla byla oddělena vrstva odpadní kyseliny vypuštěním spodní výpustí. Do organické směsi dinitrotoluen a dinitroetylbenzenu v baňce bylo nadávkováno 200 g vody teplé 70°C. Po odstranění zpětného chladiče byl ke dnu baňky zaveden přívod vzduchu a obsah baňky byl pak probubláván vzduchem po dobu 2 hodin při teplotě 70°C. Pak byl zastaven přívod vzduchu do baňky, vodná vrstva byla po separaci odpuštěna boční výpustí baňky a směs dinitrotoluen a dinitroetylbenzenu byla vyprána čtyřmi pracími vodami při teplotě 85°C. Pro každé dílčí praní bylo použito 1450 g vody. Do druhé práce 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 10 minut a odpuštění prací vody boční výpustí. Odpuštěním čtvrté prací vody boční výpustí byl oddělen dinitrotoluen pro průmyslové trhaviny.

Bylo získáno 2749 g dinitrotoluen pro průmyslové trhaviny, obsahujícího 88,9 % hmotnostních dinitrotoluen, 10,8 % hmotnostních dinitroetylbenzenu a 0,3 % hmotnostních mononitroderivátů toluenu a etylbenzenu, o bodu tuhnutí 39,5°C a vykazujícího hodnotu chemické stability podle Abela (při teplotě 82°C) vyšší než 60 minut.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

224 076

Způsob výroby dinitrotoluenu pro průmyslové trhavinu, vyznačený tím, že se k mononitrotoluenu nebo ke směsi mononitrotoluenu a mononitroethylbenzenu o složení 99,5 % až 50 hmotnostních % mononitrotoluenu a 0,5 % až 50 hmotnostních % mononitroethylbenzenu v prostředí kyselinové směsi o složení 70 % až 80 hmotnostních % kyseliny sírové, 0 % až 7 hmotnostních % kyseliny dusičné a 13 % až 30 hmotnostních % vody přidává při teplotě 15 °C až 85 °C kyselina sírová o koncentraci 92 % až 100 hmotnostních % a kyselina dusičná o koncentraci 92 % až 100 hmotnostních % a popřípadě ethylbenzen a/nebo toluen, reakční směs se ponechává reagovat při teplotě 50 °C až 90 °C a při teplotě 50 °C až 90 °C se oddělí organická vrstva, která se vypere vodou a vodným roztokem uhličitanu sodného.