



MEMORIA DESCRIPTIVA
=====

DE
=====

PATENTE DE INVENCIÓN
=====

EN
=====

ESPAÑA
=====

por veinte años,
a favor de Union Española de Explosivos S.A.
con domicilio en Madrid, Villanueva 11 ,
por "MEJORAS EN Y RELACIONADAS CON LA PURIFICACIÓN DEL
TRINITROTOLUENO".

.....



Este invento se refiere a mejoras en el metodo del sulfito para la purificacion del trinitrotolueno (TNT).

Las principales impurezas que se encuentran en el TNT crudo ,es decir, en la materia tal y como sale del nitrador pero separada del exceso de acido, son los cuerpos del TNT isomericos que resultan de la nitración del TNT metaformado en la mononitración del tolueno. Estos cuerpos, llamados a continuación los isomeros meta y gama, para distinguirlos del TNT que es el producto esencial de la fabricación, se manifiestan en el TNT crudo en una proporción aproximada de 4% ,siendo la separación de estos isomeros la función principal del tratamiento de purificación necesario para hacer el TNT apropiado para la venta en calidad tan elevada como exige su empleo en explosivos, etc.

Es bien sabido que el sulfito de sodio en su solución acuosa reacciona con estos isomeros, meta y gama, para formar sales de acidos nitrosulfonicos de composición bien definida. Estas sales, que son solubles en agua, se quitan de la solución acuosa, y esta reacción forma la base del procedimiento del sulfito empleado generalmente para la purificación del TNT. Estos procedimientos tienen la desventaja de que las soluciones de sulfito de sodio atacan al TNT, asi como a los meta y gama del TNT, aunque mas despacio, de lo que resulta una perdida de alguna cantidad de TNT y la decoloración del resto. Por lo tanto, es necesario en la practica, con objeto de evitar el malgastar el material final, efectuar la reacción bajo un margen de condiciones extrictamente limitados, lo que aumenta la dificultad y gasto de la operación, considerable-



mente. Hasta aquí, se ha considerado particularmente esencial el efectuar la reacción del sulfito en el TNT en forma sólida. El TNT se funde solamente por encima de los 80° centígrados aproximadamente, y a esta temperatura el ataque en el TNT bajo las condiciones ordinarias es demasiado rápido para permitir la aplicación de procedimientos. Antes del tratamiento de purificación, el TNT crudo se presenta en forma de un líquido fundido, de modo que requiere ser sometido a un procedimiento de solidificación antes de aplicar el tratamiento sulfitante. Además, se ha encontrado que es recomendable para el TNT que ha de tratarse, que se encuentra en forma de cristales con una estructura particular, como con las impurezas que forman una capa exterior protectora del núcleo interior del TNT alfa puro contra la acción del sulfito. Para obtener el TNT en esta forma, el procedimiento de solidificación debe ser de un carácter especial. Después del tratamiento de purificación, estos cristales deberán de refundirse para ser sometidos al desecado usual, y a las operaciones de filtrado y agrumado. Como se comprenderá, en la práctica, esta operación inicial de solidificar el TNT y, hasta cierto punto, la subsiguiente de volver a fundirle, constituye la parte más molesta y costosa del procedimiento de purificación al sulfito.

Esta desventaja no existiría en ningún procedimiento en que la reacción sulfitante tuviera lugar en el TNT crudo fundido original, pero el desarrollo de tal procedimiento ha sido considerado hasta aquí, completamente ajeno a la cuestión por las razones anteriormente indicadas. Que nosotros sepamos nunca se ha propuesto tal



procedimiento de sulfitar el TNT fundido. En vista de las
indudables ventajas que el desarrollo de tal procedimiento
supondria, hemos vuelto a investigar todo el problema en
conjunto, y, como resultado de nuestros estudios, hemos descu-
65 bierto medios por los cuales la separacion de las impure-
zas referidas del TNT molido puede realizarse satisfactoria-
mente. Para eso tratamos el TNT crudo cuando se encuentra
todavia en condicion fundida con ciertas soluciones acu-
sas que contienen sulfito de sodio caracterizado segun se
70 indica mas adelante.

Quando el TNT fundido se trata con una solucion que
contiene solamente sulfito de sodio, solucion que es em-
pleada en el procedimiento de sulfito ordinario, el ataque
sobre el TNT, asi como sobre el TNT beta y gama, es perfec-
75 tamente apreciable, y queda intensificado por el desarrollo
de la alcalinidad en la solucion a medida que avanza la
reaccion, de forma que despues de que la reaccion se ha pro-
ducido durante un corto tiempo, el TNT alfa adquiere un co-
lor marrón oscuro que hace que no sea apropiado para la
80 venta como material de alta calidad.

La presencia de cuerpos ácidos, por otra parte, retarda,
como se ha comprobado, la accion de la solucion de sulfito,
habiendo nosotros comprobado ademas, que el efecto depende
de la cantidad y clase del ácido empleado. Por lo tanto, es
85 despreciable el efecto, cuando se añade ácido fuerte tal
como ácido sulfúrico o sulfuroso, siempre que solo sea en
la cantidad necesaria para neutralizar cualquier alcalini-
dad original del sulfito, ya que el sistema se hace alcalino
nuevamente durante el curso de la reaccion. Con mayores
90 cantidades de tales ácidos el efecto retardador es mayor



no solamente por el ataque del TNT alfa, sino tambien sobre
los TNT beta y gama, y si se añade ácido suficiente para
impedir la decoloracion de la materia final, se consigue
a la vez impedir la desaparicion ó separacion de los isó-
95 meros casi completamente.

Hemos descubierto que el principio que procede emplear
para controlar la reaccion que ha de permitir la separación
de los isómeros beta y gama impidiendo al mismo tiempo
cuálquⁿier ataque apreciable sobre el TNT alfa, es emplear
100 con el sulfito sódico acuoso, una cantidad proporcional-
mente grande de una substancia o mezcla de substancias
que tenga solo propiedades muy débilmente acidificantes.
El empleo de tal substancia o substancias en proporciones
adecuadas tiene el efecto deseable de mantener el pH de
105 la solucion acuosa mas o menos constante durante la reac-
cion a una cifra lo suficientemente baja para impedir el
ataque de la solucion de sulfito al TNT alfa, pero no lo
suficientemente baja para reducir en xualquier extension
apreciable la reaccion del sulfito con los isómeros beta
110 y gama. Mas especialmente hemos observado que la substan-
cia debilmente ácida o mezcla deberia estar presente en
la solucion de sulfito en cantidad suficiente para producir
una solucion inicial de sulfito de iones de hidrógeno con-
centrado dentro de los limites pH 7,0 y 5,3 medido por el
115 indicador colorimétrico normal.

Ejemplos de las materias que hemos visto que son bene-
ficiosas en este sentido.

- 1) Una mezcla de acetato de sodio y de acido acetico.
- 2) Una mezcla de fosfato monohidrogeno de sodio y de fos-
120 fato bi-hidrogeno de sodio.
- 3) Acido bórico solo o cuando el TNT crudo contiene un



pequeño residuo de ácido para empezar, ácido bórico mez-
clado con un poco de borato de sodio.

125 4) Bicarbonato amónico y bicarbonato sódico que en cierta
medida son también útiles para este objeto, aunque debe
tenerse cuidado con estas sustancias de no dejar el TNT
purificado en contacto con la solución durante un perio-
do apreciablemente largo de tiempo, debido al hecho de que
son inestables a las temperaturas de reacción y que forman
130 carbonatos normales que son alcalinos y tienden a decolo-
rar el TNT.

Nuestro invento consiste en la purificación del
TNT por el tratamiento en el estado fundido, a una tempe-
ratura de o ligeramente superior a la temperatura de so-
135 lidificación en presencia del agua, con una solución acuo-
sa de un sulfito alcali en presencia de una sustancia
debilmente ácida ó mezcla de sustancias en cantidad, a lo
menos, suficiente para mantener una concentración de iones de
hidrógeno apreciablemente consistente durante la
140 purificación, permaneciendo la concentración de iones de
hidrógeno inicial de la solución compresada del sulfito
entre los límites pH 7,0 y 8,43 medido por el método
colorimétrico indicador normal.

El nuevo procedimiento puede efectuarse muy fa-
145 cilmente y forma sencillamente una ligera adición al
tratamiento del lavado que ha de emplearse para quitar
la acidez del nitro compuesto crudo. Cuando, por ejemplo,
el TNT crudo fundido se ha neutralizado o ha quedado
casi libre del ácido en el modo usual, puede, en una de
150 las formas del invento, lavarsele dos veces a 80° C. ,
con la solución de sulfito, según la cual el líquido



acuoso rojo desaparece y se lava el TNT fundido con agua caliente, se le seca y ,finalmente, se le agruma en la forma corriente. Comparado con los procedimientos conocidos, este
155 tiene la gran ventaja de que queda completamente eliminada la necesidad de cristalizar el TNT despues de separar el acido sobrante y antes del sulfitado, y la de fundir estos critales despues del sulfitado y antes del secado etc. El nuevo procedimiento no requiere aparatos especiales y
160 el coste de la operación es muy reducido. El producto que se obtiene es de buen color crema claro o amarillo, excento de TNT beta y gama y otros materiales solubles en sulfito de sodio, mientras que la perdida de TNT alfa es solamente de alrededor de 3%. El TNT crudo que hay que purificar
165 puede ser neutro, pero tambien puede contener una pequeña cantidad por ejemplo de 0,1 % de acido sulfurico no desaparecido. En este último caso los mejores resultados se obtienen ajustado de manera apropiada la composicion de la mezcla de acido debil de comprobación con objeto de
170 compensar la acidez del TNT.

Un metodo de poner en practica el invento es el del siguiente ejemplo, en el que las partes estan dadas en peso.

EJEMPLO. Lavense 1.000 partes de TNT crudo con agua a 90° C
175 hasta que quede practicamente libre del acido mineral y a la materia fundida cuando esta en reposo se añaden 1.000 partes de una solución acuosa que contenga 40 partes de sulfito de sodio (Na_2SO_3), 30 partes de fosfato mono-hidrogeno de sodio (Na_2HPO_4) y 10 partes de fosfato bi-hidrogeno de sodio (NaH_2PO_4), despues de haber ajustado la
180 temperatura de la solución al punto en que mezclando el TNT



185 y la fase acuosa, la mezcla resulte a 80º centígrados. La
mezcla se agita con un agitador de propulsión durante
20 minutos, manteniendo la temperatura aproximadamente
190 a 80º C. Se deja entonces reposar la mezcla y se saca el
licor acuoso por medio de un sifon, reemplazandolo por una
nueva cantidad de solución acuosa corriente que puede tener
aproximadamente la mitad de la concentración de la
solución anterior. Se continua agitando durante otros
20 minutos, volviendo a mantener la temperatura aproxima-
damente a 80º C., y a continuación se deja que las fases
se separen y se quita la fase acuosa. Finalmente el TNT
se lava con agua caliente mientras se encuentra todavia
fundido, hasta que al agua del lavado queda practicamente
195 incolora. Entonces se seca el TNT purificado y se solidi-
tifica según las practicas normales.

Queda sobre entendido que modificando la natura-
leza quimica y variando la composición del acido debil de-
comprobación o de la mezcla de acido debil, serán conve-
nientes diferentes cantidades calculadas sobre el sulfito.
200 La mayor proporción de los isomeros puede quitarse en un
solo tratamiento, pero la separación completa puede efectuar
se mejor en mas de un tratamiento cuyo número exacto es
cuestion de gusto, no obstante ser en general suficiente
205 con dos. La separación de los isomeros es muy rapida y
no es necesario prolongar el agitado en las dos fases
mas alla de una hora. No hay necesidad de emplear una can-
tidad mayor que la precisa para mantener el TNT en estado
fundido, es decir, a 78-80º C., pudiendo emplearse tempera-
210 turas ligeramente mas elevadas, aunque sin la temperatura
es demasiado alta existe una tendencia para que el TNT



pierda ligeramente de color .Por lo tanto nosotros prefe-
rimos efectuar la operación a la temperatura no superior
de 83°C.

215 No es preciso obtinarse en ningun tipo especial
de removido con tal que el tipo elegido sea eficaz para
poner en intimo contacto el nitro cuerpo fundido con la
solución de sulfito .Nosotros hemos empleado en removido
mecanico, por ejemplo, con un agitador propulsor o de com-
220 puerta, con buenos resultados, y tambien hemos obtenido re-
sultados completamente satisfactorios mezclando las dos
fases mediante inyección de aire.

 El procedimiento del presente invento puede efec-
tuarse en recipientes separados o realizarse como parte
225 de un procedimiento continuo. El último puede efectuarse
por ejemplo, removiendo el TNT crudo fundido y la solu-
ción de sulfito continuamente en una vasija en que estas
dos fases se remuevan juntas con la descarga simpultanea
de una cantidad correspondiente de la mezcla en una vasija
230 en la que la separación de la mezcla en sus dos componen-
tes se vaya efectuando simultaneamente .

 Una vez descrita en detalle y fijada la natura-
leza de este invento y la manera como debe efectuarse de-
claremos que lo que se reivindica en ella se especifica en
235 la siguiente

NOTA

Se reivindican como propios y nuevos para que sean
objeto de patente de invención en España por veinte años
los puntos siguientes.

240 1.-Un procedimiento para purificar trinitrotolueno
completamente o casi completamente exento de acidos mine -



rales que comprende el tratamiento en estado fundido, a una temperatura a o ligeramente superior a su temperatura de solidificación en presencia del agua, con una solución acuosa diluida de un sulfito álcali en presencia
245 de una sustancia acidificada debilmente, o mezcla de sustancias, en cantidad, al menos, suficiente para mantener una concentración de iones de hidrogeno sensiblemente fuerte durante toda la operación, debiendo permanecer la
250 concentración de iones de hidrogeno inicial de la solución acuosa entre los limites de pH 7,0 y 8,3 medido por el inidcador normal del metodo colorimetrico, separando el trinitrotolueno purificado fundido del licor acusso.

2.- Un procedimiento, según la reivindicación 1,
255 en que el sulfito de alcali empleado sea el sulfito sodico.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en que la temperatura a la cual debe efectuarse la purificación no exceda de 83°C.

260 4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3 en el que la sustancia debilmente acidificada o mezcla de sustancias sea: cualquiera de las siguientes:
a) Una mezcla de acetato sodico y acido acetico, ó
b) Una mezcla de fosfato monohidrogeno sodico y fosfato
265 bi-hidrogeno sodico, ó
c) Acido borico solamente, ó en el caso en que el trinitrotolueno contenga una pequeña cantidad de acido residual, acido borico mezclado con un poco de borato sodico.

270 5.- Procedimiento para la purificación del trinitrotolueno esencialmente como queda descrito con referencia al ejemplo citado.



6.- Trinitrotolueno purificado por elproce-
dimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

275 7.- MEJORAS EN Y RELACIONADAS CON LA PURIFICA-
CION DEL TRINITROTOLUENO".

Todo conforme se describe en la memoria que
antecede y se reivindica en su NOTA.

Esta memoria consta de once hojas escritas á
maquina por una sola cara.

Madrid 26 Julio 1932.

UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A.

P. A.

TAVIRA Y BOTELLA

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Enric Botella', written over a horizontal line.