

Case 1424.-

Patente Española

MEMORIA

descriptiva sobre : " Un procedimiento de purificación del trinitrotolueno por medio de sulfitos alcalinos.-"

POR

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DE

Millbank,

LONDRES,

Inglaterra.-

CASO 1424.

=====



M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"Un procedimiento de purificación del trinitro-
"tolueno por medio de sulfitos alcalinos".

=====

Solicitantes: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
residentes en Imperial Chemical House,
Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

El presente invento se relaciona con ciertos perfeccionamientos introducidos en la purificación del trinitrotolueno por el método sulfítico.

Las impurezas principales que se hallan

5. en el T N T (trinitrotolueno) en estado crudo, es decir, tal como esta materia sale del aparato de nitración, pero separada del ácido de desecho, son los cuerpos de trinitrotolueno isoméricos resultantes de la trinitrificación del meta-nitrotoluel que se forma

10. en la mononitrificación del toluol. Estos cuerpos a los que en el curso de la presente memoria denominaremos los isómeros Beta y Gamma para distinguirlos del alfa TNT, que es el producto esencial de la fabricación, se encuentran en el TNT, impuro en la proporción hasta

15. de un 4%, siendo la eliminación de estos cuerpos isómeros



la misión principal del tratamiento de purificación necesario para poner el TNT en condiciones de poder ser puesto a la venta, como material de primera calidad, para ser empleado en la fabricación de explosivos, etc...

20. Sabido es que el sulfito de sodio en solución acuosa reacciona con estos isómeros beta y gamma para formar sales de ácidos nitrosulfónicos de composición bien definida. Estas sales, al ser solubles en agua, son eliminadas en la solución acuosa, y esta reacción
25. constituye la base del procedimiento sulfítico de uso tan generalizado para la purificación del TNT. Este procedimiento adolece del inconveniente de que las soluciones de sulfito de sodio, lo mismo atacan el
30. alfa TNT que el beta y gamma TNT, si bien con algo más de lentitud el primero, de lo cual resulta la pérdida de algo de TNT y la descoloración de la parte restante. Así, pues, en la práctica, se precisa, con el fin de evitar que se eche a perder la materia final, llevar a cabo la reacción en un régimen de trabajo
35. muy limitado, y esto aumenta tanto la dificultad como el coste de las operaciones, en medida muy considerable.

- Muy especialmente hasta ahora se ha venido considerando como esencial llevar a cabo la reacción sulfítica sobre el TNT en forma sólida. El TNT solo
40. se funde a una temperatura superior a 80° C, sobre poco más o menos, y a esta temperatura, el ataque al TNT en condiciones ordinarias, es por demás rápido para que permita la aplicación del procedimiento.
- Antes del tratamiento de purificación, el TNT en estado
45. crudo, se halla en forma líquida, por fusión, así es que necesita ser sometido a un procedimiento de solidificación antes de serle aplicado el tratamiento de sulfitación. Además, se ha considerado conveniente también que el TNT a tratar esté en forma de cristales de una
50. estructura especial, es decir, con las impurezas formando



una capa exterior que resguarda el núcleo interior de alfa TNT puro de la acción del sulfito. Para obtener el TNT en esta forma, el proceso de solidificación habrá de ser de una índole especial. Después del tratamiento de purificación los expresados cristales habrán de ser fundidos de nuevo para que puedan pasar por las operaciones de secado, filtrado y escamación usuales. Desde luego se comprenderá que en el terreno práctico, esta operación inicial de solidificar el TNT y, hasta cierto punto, la operación subsiguiente de volverlo a fundir, constituyen la parte más engorrosa y costosa del proceso de purificación por sulfitos.

Este inconveniente no existiría en ningún procedimiento en el que la reacción de sulfitación se llevase a cabo sobre el TNT, impuro líquido en estado primitivo, pero el desarrollo de semejante procedimiento se ha venido considerando hasta ahora que holgaba por completo por las razones anteriormente expuestas. Que nosotros sepamos no ha sido propuesto hasta ahora procedimiento alguno semejante que lleve aparejada la sulfitación del TNT en fusión. En vista de las indudables ventajas que ofrecería el desarrollo de semejante procedimiento, los recurrentes han vuelto a estudiar el problema a fondo, y como resultado de sus estudios han llegado al descubrimiento de medios por los cuales la eliminación de las antedichas impurezas que encierra el TNT en estado líquido, puede llevarse a cabo de una manera satisfactoria. Con tal objeto, se trata el TNT impuro, y mientras está todavía en estado líquido, con determinadas soluciones acuosas que contienen sulfito de sodio y caracterizadas como se verá más adelante. Cuando el TNT líquido es tratado con una solución que solo contenga sulfito de sodio, solución que es empleada en el proceso sulfítico ordinario, el ataque sobre el alfa TNT, así como sobre



el beta y gamma TNT, es perfectamente perceptible y apreciable, y se intensifica por el desarrollo de alcalinidad en la solución a medida que avanza la reacción, de suerte que mientras que ha avanzado un poco la reacción el alfa TNT, adquiere un color pardo oscuro que lo hace desmerecer para su venta como materia de superior calidad.

90.

Por otra parte, la presencia de cuerpos ácidos se ha visto que retarda la acción de la solución de sulfito, habiéndose comprobado, asimismo, que el efecto depende de la cantidad y de la naturaleza del ácido empleado. Asi, por ejemplo, con un ácido de gran fuerza tal como el ácido sulfúrico o el ácido sulfuroso, si solo se añade la suficiente cantidad para neutralizar cualquier alcalinidad de origen en el sulfito, el efecto en definitiva es negligible, por cuanto que la combinación vuelve a alcalinizarse en el curso de la reacción.

95.

100.

Empleando mayores cantidades de estos ácidos, el efecto de retardación, es mayor, no tan solo por lo que afecta al ataque del alfa TNT, sino tambien sobre el beta y gamma TNT, y si se añade ácido suficiente para evitar la descoloración de la materia final, casi se imposibilita del todo la eliminación de los isómeros.

105.

Los recurrentes han descubierto que el principio más acertado a emplear para controlar la reacción a fin de permitir la eliminación de los isómeros beta y gamma al paso que se impide todo ataque perceptible sobre el alfa TNT, es emplear en unión del sulfito de sodio en solución acuosa, una cantidad relativamente grande de una substancia o mezcla que tenga tan solo propiedades de acidificación, muy débiles. El empleo de semejante substancia o substancias en proporciones prudenciales, surte el efecto deseado de mantener el pH de la solución acuosa más o menos constante en el curso de la reacción, y a un valor lo bastante bajo, para evitar que el ataque

110.

115.

120.



de la solución de sulfito sobre el alfa TNT tenga lugar, pero no lo bastante bajo para reducir en grado o medida apreciable la reacción del sulfito con los isómeros beta y gamma. Se ha visto, sobre todo, que deberán hallarse

125. presentes en la solución de sulfito, la substancia o mezcla de substancias de débil acidez, en suficiente cantidad para producir una concentración inicial de solución sulfítica de iones de hidrógeno dentro de los límites pH 7.0 y 6.3 medidos por el método normal indicador colorimétrico.

He aquí ejemplos de aquellas materias que se ha visto responden de modo beneficioso para el caso.

(1) Una mezcla de acetato de sodio y de ácido acético.

135. (2) Una mezcla de fosfato de sodio monohidrogenado y de fosfato de sodio di-hidrogenado.

(3) Acido bórico solo, pero cuando el TNT impuro contenga un poquitito de ácido residuario para empezar, entonces se empleará ácido bórico mezclado con un poco de borato de sodio.

140. (4) El bicarbonato de amonio y el bicarbonato de sodio son también hasta cierto punto útiles para este fin, pero habrá de procurarse si es que se emplean estas determinadas substancias, no dejar el TNT purificado en contacto con la solución por un periodo de tiempo apreciable cualquiera en razón a que carecen de estabilidad a la temperatura de reacción y forman los carbonatos normales que son alcalinos y tienden a descolorar el TNT.

150. El presente invento consiste en la purificación del TNT, tratando esta substancia en estado líquido o de fusión, a una temperatura igual o escasamente superior a la temperatura de solidificación y en presencia de agua, con una solución acuosa de un sulfito alcalino,
155. en presencia de una substancia débilmente acídica o



mezcla de estas substancias en cantidad suficiente para mantener por lo menos una concentración en iones de hidrógeno perceptiblemente estable en el curso de la operación, estando la concentración inicial en iones de hidrógeno de la solución sulfítica amortiguada, dentro de los límites pH 7.0 y 8.3, medidos por el método colorimétrico indicador normal.

160.

El nuevo procedimiento puede ser llevado a cabo con suma facilidad, y constituye tan solo una ligera ampliación al tratamiento de lavado que habrá de emplearse para eliminar la acidez del nitro compuesto crudo o impuro. Cuando, por ejemplo, el TNT impuro y en fusión ha sido neutralizado o casi se ha eliminado de él el ácido en la forma usual, podrá recibir, con arreglo a una forma de ejecución del invento dos lavados a 80° C con la solución de sulfito, después de lo cual, se elimina la solución acuosa rojiza y se lava el TNT líquido en agua caliente, se seca dejando que forme escamas en la forma usual.

165.

170.

175.

Comparado el presente procedimiento con los ya conocidos, ofrece la gran ventaja de que puede prescindirse por completo de la necesidad de cristalizar el TNT después de eliminado o separado el ácido de desecho y antes de la sulfitación, así como el tener que fundir los cristales después de la sulfitación y antes del secado, etc., etc.. El nuevo procedimiento no requiere aparato alguno especial, siendo el coste de realización muy reducido. El producto obtenido presenta un color amarillo claro o crema muy bonito,

180.

está exento de TNT beta y gamma y de otros materiales solubles en sulfito de sodio, siendo la merma o pérdida de alfa TNT de un 3% solamente. Después se deja la mezcla en reposo y se sifona la solución acuosa reemplazándola por una nueva carga de solución acuosa

185.

190.

y caliente que podrá tener como la mitad del grado de



- concentración de la primera carga. Se prosigue la agitación por espacio de 20 minutos y se vuelve a restablecer la temperatura a 80º C próximamente, después de lo cual se deja separar las fases y se
195. elimina la fase acuosa. Por último, el TNT mientras está todavía líquido se lava con agua caliente hasta que el agua de lavado queda prácticamente incolora. Una vez realizado todo esto se seca el TNT purificado y se solidifica con arreglo a la práctica normal.
200. Se sobrentiende que variando la naturaleza química así como la composición del ácido débil o mezcla de ácidos débiles, que sirve de regulación serán convenientes diferentes cantidades óptimas de dichos ácidos calculados sobre el sulfito. La mayor
205. parte de los isómeros podrá ser eliminada en un solo tratamiento, pero la eliminación completa podrá ser efectuada mucho mejor en más de un tratamiento, siendo el número preciso cuestión de acierto o selección, y bastando por lo general dos tratamientos.
210. La eliminación de los isómeros es muy rápida, no siendo preciso prolongar la agitación de las dos fases juntas durante más de media hora sobre poco más o menos. No hay necesidad de emplear una temperatura mayor de la necesaria para mantener el
215. TNT en estado de fusión, o sea entre 78 y 80º C. Se podrán emplear temperaturas escasamente superiores, pero de emplearse una temperatura demasiado alta existe la tendencia de que el TNT se descolore ligeramente. En su consecuencia, consideramos que
220. lo más acertado es llevar a cabo la operación a una temperatura que no exceda de 83º C.
- Tampoco es preciso atenerse a ningún sistema o tipo especial de agitado, siempre y cuando que el que se elija sea eficaz para establecer contacto íntimo
225. entre el cuerpo nitroso en fusión y la solución del



sulfito. Nos hemos servido con buenos resultados, de agitación mecánica, empleando un agitador de paletas y tambien hemos logrado resultados sumamente satisfactorios realizando la mezcla de los dos elementos mediante inyección de aire comprimido.

230.

El procedimiento del presente invento podrá ser llevado a cabo por cargas o tandas sueltas, o como parte de un procedimiento continuo. Este último, se lleva a cabo por ejemplo, derramando TNT impuro y líquido y solución de sulfito de un modo continuo en un recipiente en el que estas dos substancias se agitan a un tiempo, con la descarga simultánea de una cantidad correspondiente de la mezcla en un recipiente en el que la separación de la mezcla en sus dos elementos componentes se lleva a cabo de un modo continuo.

235.

240.

N O T A.

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza de este invento, asi como la manera de llevarlo a la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que se altere el principio fundamental del invento y lo que constituye su esencia y por lo que se solicita patente de invención por veinte años en España es por: "Un procedimiento de purificación del trinitrotolueno por medio de sulfitos alcalinos" caracterizándose por lo siguiente:

245.

250.

1º.= Un procedimiento de purificación del trinitrotolueno que deja a éste completamente libre o punto menos que libre de ácidos minerales, procedimiento que comprende el tratamiento del trinitrotolueno en estado de fusión a una temperatura igual o escasamente superior a su temperatura de solidificación en presencia de agua, con una solución acuosa diluida de un sulfito alcalino en presencia de una substancia

255.

260.



- débilmente acídica o mezcla de estas substancias, en cantidad que sea por lo menos suficiente para mantener una concentración en iones de hidrógeno perceptiblemente estable durante todo el curso de la operación, oscilando la concentración inicial en iones de hidrógeno de la solución acuosa entre los límites pH 7.0 y 8.3 medidos por el método colorimétrico indicador normal, y separando el trinitrotolueno purificado y líquido de la solución acuosa.
- 265.
270. 2º.= Un procedimiento de purificación del trinitrotolueno con arreglo a la reivindicación 1ª, en el que el sulfito alcalino empleado es sulfito de sodio.
275. 3º.= Un procedimiento de purificación del trinitrotolueno con arreglo a las reivindicaciones 1ª y 2ª, en el que la temperatura a que es efectuada la purificación no excede de 83º C.
280. 4º.= Un procedimiento de purificación del trinitrotolueno con arreglo a las reivindicaciones 1ª, 2ª o 3ª, en el que la substancia o mezcla de substancias de débil acidez es (1) una mezcla de acetato de sodio y ácido acético, o (2) una mezcla de fosfato de sodio monohidrogenado y de fosfato de sodio di-hidrogenado, o (3), ácido bórico solo, o en el caso de contener el
285. trinitrotolueno algo de ácido residuario, ácido bórico mezclado con un poco de borato de sodio.
290. 5º.= Un procedimiento para la purificación del trinitrotolueno, tal y como queda substancialmente descrito y con referencia al ejemplo que se cita en la memoria.
- "Un procedimiento de purificación del trinitrotolueno por medio de sulfitos alcalinos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

