

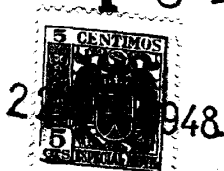
P - 6.406.-

Nº-167-S.-

181465

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

181465



22ENE.1948

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

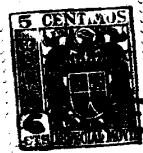
a nombre de DE DIRECTIE VAN DE STAATSMIJNEN IN LIMBURG,
(actuando para y en nombre del Estado de Holanda), enti-
dad holandesa, establecida en 2 van der Maesenstraat,
Heerlen, Holanda, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA NITRAR TOLUENO ".-

Ya en el comienzo de este siglo, se empezó a
realizar la fabricación de trinitrotolueno partiéndose
tolueno en una operación continua, especialmente con
miras a la relativa seguridad que ofrecía el procedi-
miento continuo en comparación con el discontinuo.

Pero a pesar de todos los esfuerzos, el proble-

181465



1948

ma no se llegó a resolver satisfactoriamente. La nitración industrial del tolueno para obtener trinitrotolueno se realiza aún por operaciones separadas.

5 En la solicitud de Patente alemana 201.623 se propone un procedimiento en el cual una corriente de hidrocarburo y una corriente de ácido mixto avanzan en la misma dirección por una serie de recipientes de reacción. Pero las desventajas de este método son evidentes. El rendimiento en cuanto al ácido mixto es bajo, por
10 cuanto se obtiene un ácido agotado más bien altamente concentrado. Además, el hidrocarburo se pone directamente en contacto con ácido mixto fresco en el primer recipiente de reacción, lo cual hace el procedimiento muy dañoso.

15 Kubierschky (pat.a. 237.799) propuso un complicado aparato que trabajaba en contracorriente para la fabricación de mononitrotolueno y otros mononitroshidrocarburos. Pero el aparato se limita a la introducción de un grupo nitro solo en la molécula de hidrocarburo.

20 La Patente norteamericana 1.297.170 describe un procedimiento continuo para nitrar mononitrotolueno y obtener trinitrotolueno en un número de operaciones muy grandes comprendiendo cada aparato de cada operación un agitador y un separador. Este procedimiento trabaja
25 también en contracorriente; en cada operación inferior se usa ácido agotado de la siguiente operación más alta. La desventaja de este procedimiento es su difícil mante-



E. 1948

181465

nimiento y control por el gran número de operaciones. El partir de Tolueno, que significaría tener que añadir otro grupo nitro, daría mucha mas fuerza a esta objeción.

5 El presente invento ofrece una solución que elimina las objeciones mencionadas. Según el mismo, el procedimiento de nitrar tolueno para obtener trinitrotolueno se efectúa continuamente por medio de un ácido mixto que contiene SO_3 libre, en solo unas pocas, 10 pero mas de dos operaciones, al paso que al extremo de cada operación el producto nitro obtenido en esta operación se separa del ácido mixto, para ser tratado por un ácido mas fuerte en la operación siguiente, y se emplea ácido mixto fresco en la operación mas alta y 15 ácido agotado de una o mas operaciones mas altas, al que se suministra ácido nítrico se usa en cada operación mas baja, avanzando el hidrocarburo y el ácido en flujo paralelo en cada operación separada. La contracorriente completa habría sido ideal en cuanto al 20 consumo económico de ingredientes químicos y energía. Como esto no podrá realizarse completamente en el procedimiento de nitración de tolueno para formar trinitrotolueno, el designio ideal se ha alcanzado y por fin muy cerca según el invento, por una acertada combinación de flujo contrario y flujo paralelo. Las des- 25 ventajas de un sistema de flujo paralelo completo se evitan por una ejecución del procedimiento en distintas

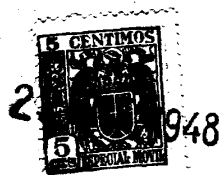


NE. 1948 181465

operaciones. Otra ventaja obtenida por esta división en operaciones es la posibilidad de elegir en cada una de ellas las condiciones, especialmente de temperatura, que sean mas ventajosas para una operación particular.

5 X El número de operaciones es pequeño según el invento. Conservando la ventaja de la división en operaciones en general, se evitan así los defectos de complicación y funcionamiento y **contról dificultados** inherentes al sistema de la Patente americana 1.297.170. La
10 publicación por Lecorché y Jovinet (Memorial des Poudres 24, 255-64) (1.930/31) debe mencionarse también en relación con el presente estado tecnológico. En dicha publicación se propone un procedimiento discontinuo en el cual la nitración del tolueno se realiza en dos opera-
15 ciones, y el ácido agotado en la operación mas alta se usa para la primera operación de la nitración después de haberlo provisto de ácido nítrico concentrado.

Según el procedimiento de dicha publicación francesa, la separación de trinitrotolueno simétrico y
20 asimétrico se realiza en un procedimiento en el cual la mezcla de ácidos al final de la segunda operación contiene una pequeña cantidad de ácido nítrico y como un 2% de agua. En estas condiciones, el trinitrotolueno asimétrico es mucho mas soluble que el simétrico que cristaliza al enfriarse. Disponiendo medios para dejar salir
25 cierta parte de dicha mezcla de ácidos, la cantidad de trinitrotolueno asimétrico en la mezcla de reacción y en



181465

el producto final se limita dentro de cierto campo. Para obtener una mezcla ácida de la fuerza indicada al final de la segunda operación es necesario partir en esta de una considerable cantidad de SO_3 libre.

5 El producto de la primera operación que es una mezcla de mononitrotolueno y dinitrotolueno se separa de la mezcla de reacción añadiendo agua.

10 El procedimiento del presente invento y el de Lecorché y Jovinet tienen de común los siguientes el funcionamiento por operaciones separadas, el método de separar trinitrotolueno asimétrico, y el uso de ácido mixto fuerte que contiene SO_3 . La principal diferencia entre los dos métodos es, sin embargo, el funciona-
15 miento continuo en mas de dos operaciones según el invento.

Muchas reacciones no pueden realizarse en un procedimiento continuo, debido a su baja velocidad de reacción. Porque en una operación continua el orden de magnitud de la velocidad de reacción es igual al de la
20 velocidad al final del procedimiento discontinuo. Ahora bien: el solicitante ha observado que el ácido mixto que contiene una gran cantidad de SO_3 da una velocidad de reacción mucho mayor que otros ácidos mixtos, y
25 ampliamente suficiente para hacer industrialmente deseable el funcionamiento continuo de la operación mas alta. Esta idea, que en modo alguno puede derivarse de los datos dados por Lecorché y Jovinet, añadida a una



181465

1948

subdivisión de la operación mas baja de estos, hizo posible realizar continuamente el procedimiento de este invento.

5 La división en operaciones según el invento hace además posible suministrar el ácido agotado de una operación mas alta, ácido nítrico solo moderadamente concentrado (por ejemplo, 60%) antes de usarlo en una operación mas baja.

10 En este caso, el procedimiento puede dirigirse de tal manera que no se necesita suministrar agua en ninguna de las operaciones. Así el procedimiento se realiza mas racional y económicamente que según Lecorché y Jovinet, que suministraba ácido nítrico concentrado en la primera operación y al final de la misma diluían con agua la mezcla de reacción.

15 Según el invento, la separación de trinitrotolueno simétrico y asimétrico ha resultado además ser eficaz cuando el ácido mixto agotado de la operación mas alta contiene por lo menos unos pocos % de SO_3 libre, o bién a lo sumo 8% de agua. La masa cristalina que se separa de este acido al enfriarse se centrifuga, luego se lava sucesivamente con ácido sulfúrico concentrado y agua y finalmente sufre un simple tratamiento con sulfito, dando así un producto que se funde a

20 25 80,62 C.

Los ácidos mixtos con 30% por lo menos de SO_3 libre y por lo menos 30% de HO_3 , que se usan con



181465

preferencia como material de partida, no pueden en su máxima parte prepararse de ácido nítrico y ácido oleico, sino solo haciendo uso de trióxido sulfúrico (Pat. Holandesa 49.773). Como el trióxido sulfúrico tiene una capacidad para combinar agua mucho mayor que el ácido sulfúrico, el contenido de ácido nítrico de estos ácidos, puede ser mucho mayor que en el caso de ácidos sulfúricos que actúa como agente combinador de agua. Es notable que la acción oxidante de estos ácidos mixtos tenga lugar a pesar de su contenido no grande de ácido nítrico alto. Una importante ventaja es además la evolución de calor relativamente ligera durante la nitración con estos ácidos, lo cual facilita la regulación de la temperatura.

En una realización preferida del invento, que conduce a los mejores resultados, el sistema se compone de tres operaciones, que comprenden la formación de MNT en la primera operación, la formación de una mezcla de MNT y DNT en la formación de TNT en la tercera. Las temperaturas siguientes son las mas favorablemente adaptadas a esta división. Unos 20-30° C en la primera operación, unos 40-50° C en la segunda y unos 55-65° C en la tercera. La composición del ácido agotado puede ser, al final de la primera operación 71% H₂SO₄, 25% H₂O, 1% HNO₃ y 3% HNO₂; al extremo de la segunda operación 78% H₂SO₄, 15% H₂O, 2% HNO₃, 2% HNO₂ y 3% productos nitrosos y finalmente, al final de la tercera operación: 81% H₂SO₄, 3% H₂O, 6% HNO₃, 3% HNO₂ y 7% trinitrotolueno disuelto. Estos porcentajes



181465

E. 1948

solo serán por vía de ejemplo.

No es deseable que quede nada de tolueno sin convertir en la primera operación porque este tolueno no convertido, ante todo impide la separación de mono-
5 nitrotolueno y luego entra en la segunda operación donde la temperatura es mas alta, de manera que tiene lugar una cierta oxidación de tolueno. Tampoco es deseable, por otra parte, provocar una conversión parcial en di-
10 mñtrotolueno ya en la primera operación. Por tanto se necesitaría un ácido mas fuerte para poder obtener un ácido agotado relativamente concentrado.

En la segunda operación no se completa la nitración hasta dinitrotolueno. El fuerte ácido mixto de la tercera operación puede fácilmente convertir un pro-
15 ducto nitrado mas bajo en trinitrotolueno. Además el punto de función del producto en la segunda operación aumenta al disminuir la cantidad de dinitrotolueno. En cualquier caso, el producto de la segunda operación debe permanecer en estado líquido para poder separarlo y
20 transportarlo mas fácilmente. Ahora un alto punto de fusión del producto requeriría también una temperatura mas alta y esto implicaría una velocidad mayor de oxidación. El procedimiento se dirige con preferencia de manera que al final de la segunda operación, el prome-
25 dio 1,4 a 1,6 grupos nitro se han introducido en una molécula de tolueno.

En las condiciones descritas, en la segunda



181465

1948

se introducen en el tolueno menos grupos nitro que en la primera. Por tanto, en la segunda operación entrará en reacción menos ácido nítrico que en la primera. Por tanto, es recomendable mantener la cantidad

5 total de ácido mixto en la segunda operación menor que en la primera. Esto puede realizarse dirigiendo el ácido agotado de la tercera operación en parte a la segunda, y en parte directamente a la primera. Así en la primera operación se obtiene ácido agotado de la

10 segunda lo mismo que de la tercera. En la tercera operación puede ser ventajoso aumentar la temperatura al avanzar la nitración, por ejemplo dirigiendo la mezcla de reacción a través de un número de espacios con temperaturas de 55° C, 75° C, y 85° C respectivamente.

15 Luego la conversión de mononitrotolueno en dinitrotolueno ocurre principalmente a 55° C, el grueso de la formación de trinitrotolueno a 75° C y el completo de la reacción a 85° C.

También es posible, dentro de la finalidad

20 de este invento, nitrar en cuatro o cinco operaciones, subdividiendo la primera, la tercera o ambas del sistema que se acaba de describir, pero estas variaciones no son preferibles.

En el sistema descrito se extrae ácido agotado en dos lugares, o sea, parte de él, al final de

25 la operación mas alta y el resto al final de la primera operación.



181465

E. 1948

X En la mas alta, que comprende la separación de trinitrotolueno asimétrico, la cantidad de ácido separado pueda, por ejemplo, ascender a un tercio de la cantidad total de ácido presente. Este ácido separado se diluye con agua para separar las combinaciones de nitro disueltas.

Después de separar estas combinaciones el ácido diluido junto con el ácido agotado de la primera operación que contiene solo vestigios de mononitrotolueno, puede conducirse a la torre de Glover de una instalación de ácido sulfúrico.

El curso del procedimiento en conjunto se indica a grandes rasgos en el fibujo anexo.

1 y 2 son recipientes de nitración, en los cuales tiene lugar la formación de mononitrotolueno. La mezcla de reacción, después de pasar por 1 y 2 entra en el separador 3, del cual fluye mononitrotolueno al recipiente de nitración 4 de la segunda operación. La mezcla de reacción aquí formada se separa luego en el separador 5. La capa superior, que es una mezcla de mono- y dinitrotolueno se conduce al recipiente de nitración 6 de la tercera operación. En esta se introduce ácido mixto fresco. La mezcla de reacción pasa por los recipientes de nitración 6, 7, y 8 para enfriarse luego en los cristalizadores 9 y 10. La separación del producto cristalizado tiene lugar en la centrífuga 11, volviéndose el ácido restante a operaciones mas bajas por el conducto,



131463

salvo la parte que se extrae en 13. Pero esto se conduce en parte por 14 a 4, y en parte por 15 a 1. En 4, la mezcla de ácido nitrante se forma por el ácido agotado suministrado de la tercera operación por 14 y
5 ácido nítrico del conducto 17. El ácido agotado de la segunda operación fluye del separador 5 por el conducto 16 a 1, mezclándose al mismo tiempo con la parte del ácido agotado de la tercera operación suministrado por 15 y con ácido nítrico del conducto 17. El ácido
10 agotado de la tercera operación se extrae en 15 y se diluye en agua en el agitador 13 para separar las combinaciones nitro disueltas. Después de haberse separado estas en 19 el ácido diluido restante se añade al ácido agotado de la primera operación separado por el
15 conducto 20. No se han indicado los agitadores en el recipiente de nitración y cristalizadores, depósitos de neutralización en los conductos de ácido y derivaciones por las cuales partes del ácido agotado obtenido en una operación puede devolverse a la mezcla de reac-
20 ción de la misma operación.

El servicio del sistema es sencillo, y además muy adecuado para funcionar automáticamente. Por ejemplo, la salida de los separadores puede regularse por medio de un mecanismo dirigido por un flotador en la
25 cara intermedia del separador.



181465

1948

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda con fecha 12 de Junio de 1.945, bajo el número 120.371, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y a los derivados de los Decretos de Moratoria del 7 de Febrero y 4 de Julio de 1.947.

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente Patente de Invención por VEINTE años en España, son los siguientes:

- 10 1.- Un procedimiento para nitrar tolueno y obtener trinitrotolueno, que comprende una nitración completamente continua por medio del ácido mixto que contiene SO_3 libre, en únicamente unas pocas operaciones, pero mas de dos, separándose el producto nitro
- 15 obtenido en cada operación del ácido mixto para ser tratado con un ácido mas fuerte en la operación siguiente, empleándose ácido mixto fresco en la operación mas alta y ácido agotado de una o mas operaciones mas
- 20 baja, abastecido de ácido nítrico, en cada operación mas
- 20 bajo, con lo cual en cada operación separada el procedimiento funciona en curso paralelo.



1948 181465

2.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, que comprende el suministro de ácido nítrico moderadamente concentrado al ácido agotado de una operación mas alta, para hacerlo adecuado para una operación mas baja.

3.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 ó 2, que comprende una realización del invento en la cual el ácido agotado de la operación mas alta contiene solo unos pocos por ciento de SO_3 libre, o bien a lo sumo 8% de agua.

4.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3 que comprende el uso en la operación mas alta de un ácido mixto que contiene por lo menos 30% de SO_3 libre y por lo menos 30% de ácido nítrico.

5.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4, que comprende la ejecución de la nitración en tres operaciones, en la primera de las cuales se forma mononitrotolueno, en la segunda una mezcla de mono- y dinitrotolueno y en la tercera trinitrotolueno.

6.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 5, que comprende introducir parte del ácido agotado de la tercera operación en la segunda, y otra parte directamente en la primera.

7.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 6 que comprende una reali-



1948 181465

zación del invento en la cual el ácido extraído de la primera operación, el extraído de la tercera o uno y otro, este último se diluir y separar las combinaciones nitro se conduce, juntos o separados a la torre de Glover de una instalación de ácido sulfúrico.

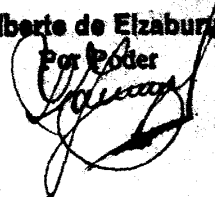
8.- Un procedimiento para nitrar tolueno.

El y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid. 22ENE.1948

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder


181465

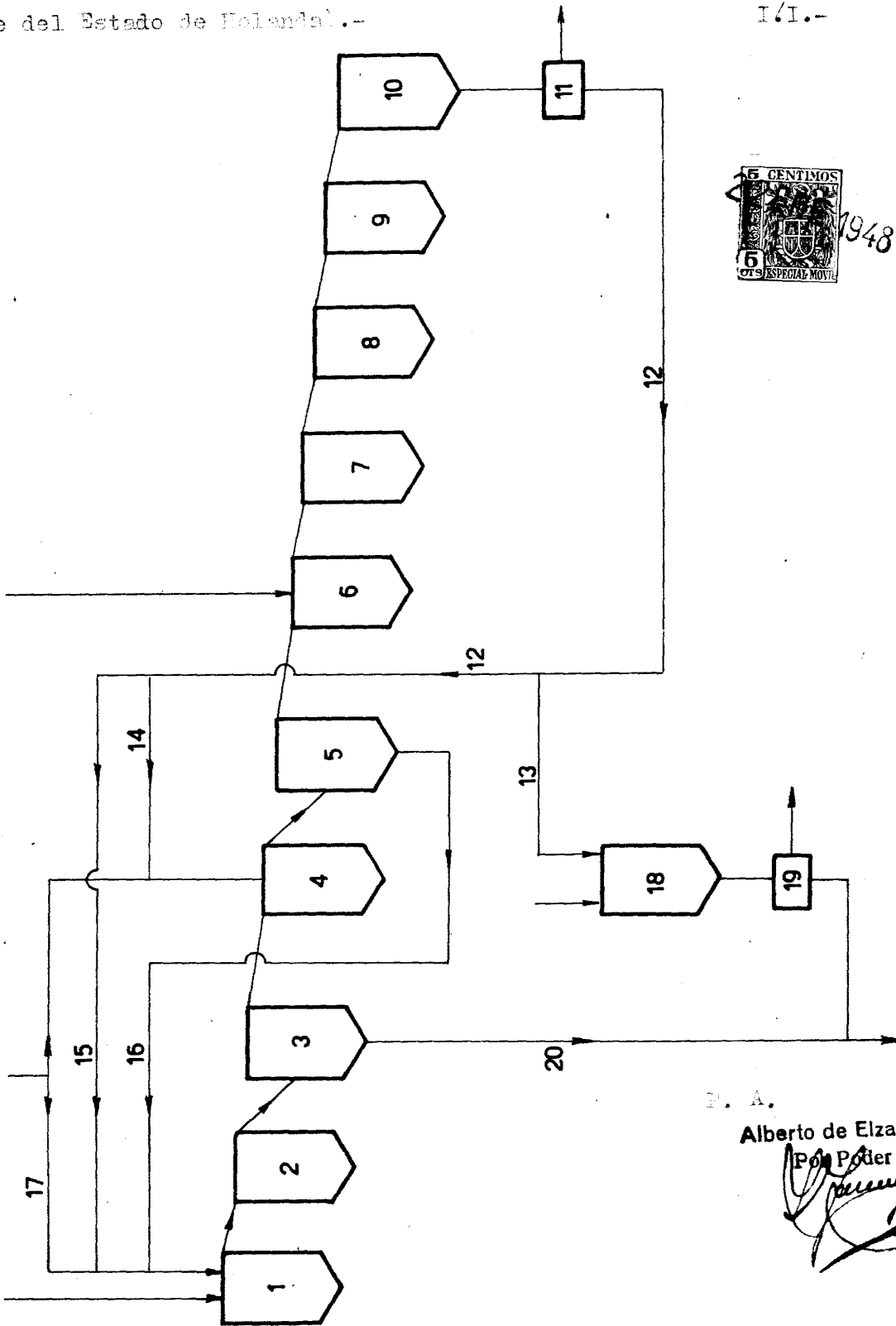
181465

PC406

5691

ESCALA VARIABLE.-

DE DIRECTIE VAN DE STAATSWIJZEN IN LIMBURG (actando para y en nombre del Estado de Holanda).- I.I.-



P. A.
 Alberto de Elzaburu
 For Poder
[Signature]