

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11	12	13
			48 17 10
FORMA DE PRESENTACION			
pre-20 JUNIO 1979			

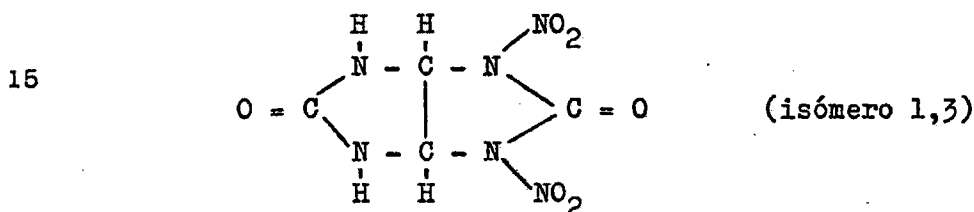
Concedido el Registro de Patentes de Invención con las descripciones y con el contenido de la Memoria adjunta.

## PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
78.18785	23 Junio 1978	FRANCIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02D 487 / 04 // C06B 25 / 39	
64 TITULO DE LA INVENCION		
" PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE DINITROGLICOLURILO POR NITRACION DE GLICOLURILO MEDIANTE ACIDO NITRICO ABSOLUTO "		
71 SOLICITANTE (S)		
SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, S.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
12, quai Henri IV - 75181 PARIS CEDEX 04 (Francia).		
72 INVENTOR (ES)		
Jean-Marie, Louis EMEURY y Hubert, Henri, Marie GIRARDON.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

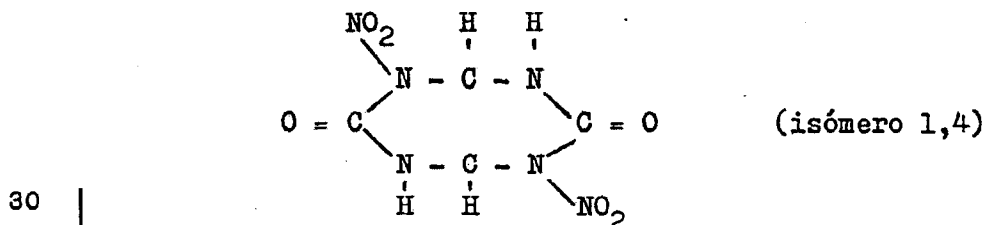
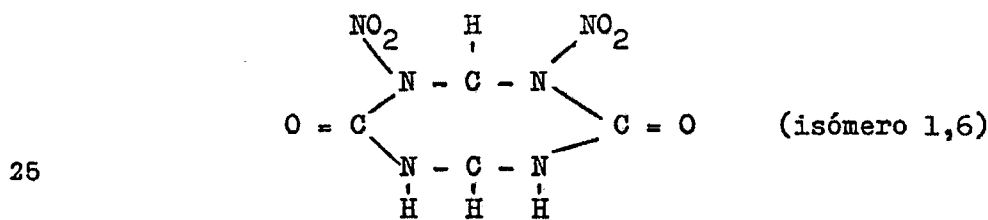
La presente invención tiene por objeto el proporcionar un procedimiento de preparación continua de dinitroglicolurilo.

El dinitroglicolurilo fue sintetizado por primera vez por FRANCHIMONT y KLOBBIE (Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas, Vol. 7, pág. 18), en el año 1888. Estos autores atribuyeron en un principio una fórmula evidentemente errónea al producto que habían obtenido por disolución de una parte en peso de glicolurilo en cinco partes en peso de ácido nítrico absoluto, posteriormente emitieron la hipótesis (obra citada páginas 246-247) que el dinitroglicolurilo resultante de dicha operación debía tener por fórmula:



Debido a la naturaleza de los productos de descomposición del compuesto realizada en agua hirviendo.

Por otra parte, es evidente que se pueden formar otros dos isómeros que tienen por fórmulas:



Mucho tiempo después que el dinitroglicdurilo y sus isómeros hubieran caído en el olvido, el solicitante demuestra en su Patente francesa núm. 2.238.703 el interés que tiene este compuesto como explosivo secundario y, posteriormente, en su Patente francesa núm. 2.379.498 como aditivo energético que mejora considerablemente las características de los hexólitos o composiciones "B".

Hay por tanto una necesidad importante de un procedimiento de producción masiva de dinitroglicdurilo (o DINGU) utilizable como explosivo. Tal procedimiento deberá ser continuo, preferentemente.

Si se aplica el procedimiento descrito por FRANCHIMONT y KLOBBIE (ver obra citada), se obtiene una proporción importante de isómero 1,3 de DINGU, que puede descomponerse mediante agua hirviendo.

Ahora bien, este isómero es netamente menos estable que los otros dos isómeros (1,4 y 1,6), aunque para determinadas aplicaciones es necesario someter al producto bruto de reacción a un tratamiento con agua hirviendo, con el fin de no recuperar más que los isómeros estables del DINGU. Resulta por tanto una disminución muy sensible del rendimiento global de la nitración.

En compensación, la presencia de esta fase homogénea parece favorecer sumamente la cinética de la reacción de nitración del glicdurilo, sin distinción entre los isómeros.

Habiendo realizado estas observaciones inéditas y sorprendentes, la solicitante ha encontrado ahora un procedimiento de fabricación de DINGU que funciona de modo continuo, y que favorece la formación de los isómeros más

estables del DINGU.

El procedimiento según la invención consiste en realizar la síntesis del dinitroglicolurilo por nitración del glicolurilo mediante el uso de ácido nítrico absoluto, y tiene la particularidad de efectuarse la nitración en continuo y en cascada, obteniéndose una fase líquida homogénea por introducción simultánea y continua del glicolurilo y del ácido nítrico absoluto en un primer reactor agitado, y posteriormente una fase heterogénea en un segundo reactor agitado.

El éxito del procedimiento va ligado esencialmente a que se respeten las condiciones características que acaban de enunciarse. Asimismo, el solicitante ha encontrado también que existen condiciones de marcha más restrictivas, que dan lugar a un funcionamiento especialmente ventajoso. Dos factores de gran importancia son la relación inicial de nitración y la temperatura que reine en las dos etapas de la cascada.

Según la primera variante preferida de realización del procedimiento según la invención, se utiliza una relación de nitración inicial comprendida entre 4 y 8, preferiblemente entre 5 y 7. Se entiende por relación de nitración inicial, la relación de masas de ácido nítrico absoluto y de glicolurilo que se introducen en el primer reactor por unidad de tiempo. El ácido nítrico utilizado dentro del ámbito del procedimiento de la invención debe ser absoluto, es decir que debe contener del 95 al 100% en peso de  $\text{HNO}_3$ .

Según una segunda variante del procedimiento objeto de la invención, se establece en el primer reactor

Una temperatura comprendida entre 25 y 50°C, preferente-  
mente comprendida entre 30 y 40°C. En el segundo reactor  
establece una temperatura comprendida entre 45 y 50°C,  
preferentemente comprendida entre 50 y 55°C. Por encima  
5 de 70°C, la reacción de nitración sigue siendo posible,  
pero va acompañada de fenómenos de oxidación. Por debajo  
de 45°C, la reacción de nitración en fase heterogénea es  
relativamente lenta, lo que alarga inutilmente el tiempo  
de estancia en el reactor, y las dimensiones del mismo,  
10 lo cual no es deseable por razones de seguridad y renta-  
bilidad.

Según una tercera variante del procedimiento, se  
añade a los dos primeros reactores en cascada citados, por  
lo menos un tercer reactor agitado, en el cual la tempera-  
15 tura de la mezcla en reacción se lleva a las proximidades  
de la temperatura ordinaria, en la cual se logra neces-  
ariamente la nitración. De acuerdo con la presente variante,  
la mezcla de reacción se filtra finalmente, y la masa cris-  
talina obtenida se lava hasta neutralizar, eventualmente  
20 se aclara y se seca. El lavado hasta neutralizar se puede  
realizar con agua fría, hasta lograr un pH5; el aclarado  
eventual sirviéndose de metanol o de etanol; y el secado  
se realiza a unos 65°C. Si no se utiliza la mezcla de reac-  
ción no se vierte en cascada en el tercer reactor, sino  
25 sobre un filtro en caliente, donde el producto filtrado sufre  
el tratamiento que acaba de describirse, preferiblemente  
después del enfriamiento.

Aunque el procedimiento según la invención permite  
reducir considerablemente la obtención de productos poco  
30 estables (probablemente isómero 1,3 de DINGU) en la mezcla

de reacción final, si se desea se puede someter al producto filtrado, lavado y eventualmente aclarado o simplemente filtrado, a un lavado con agua hirviendo.

Por último, se ha precisado anteriormente que los dos o tres reactores dispuestos en cascada según el procedimiento de la invención son de tipo agitado. En el primer reactor la agitación debe ser suficiente para permitir una disolución rápida del glicolurilo en el ácido nítrico que se introduce simultáneamente, o en la mezcla de reacción ya contenida en el reactor. En el segundo reactor la agitación debe ser la suficiente para mantener en movimiento la suspensión cristalina de DINGU en la mezcla de reacción líquida: si se elige una reacción de relación de nitración inferior a 5 generalmente se necesitará una agitación potente para lograr el régimen citado. Por último, en el tercer reactor, facultativo, se utilizará ventajosamente una agitación similar a la que existe en el segundo que permita eventualmente entre otras cosas el vaciado por rebose de dicho reactor, a medida que se vaya rellenando.

El arranque o parada de una instalación que incorpore en el procedimiento objeto de la invención, no ofrece dificultades especiales.

Durante el arranque, se podrá, por ejemplo, llenar totalmente el primer reactor, haciéndolo a medias con el segundo, con ayuda de ácido nítrico absoluto. Durante la parada de la instalación, bastará interrumpir la alimentación de reactivos nuevos, llevar los dos primeros reactores a la temperatura requerida en el segundo en marcha normal, dejar madurar los contenidos de ambos reac-

tores, vaciando finalmente estos últimos sobre filtro.

Los tiempos de permanencia en los dos primeros reactores, vienen determinados según la invención de manera que en el primer reactor esté presente una fase homogénea y en el segundo reactor una fase heterogénea.

Debe advertirse que el presente procedimiento podría utilizar oleum nítrico, es decir ácido nítrico al 100%, adicionado de  $N_2O_5$ . Sin embargo, no se obtendrá ventaja alguna al proceder de dicha manera, sino que al contrario existiría el riesgo de que se formase SORGUYL (trinitroclicodurilo) el cual sería finalmente hidrolizado en el curso del lavado acuoso o del tratamiento final con agua hirviendo.

El rendimiento del procedimiento según la invención está comprendido entre el 75 y el 95%, siendo comparable como mínimo al rendimiento del procedimiento clásico discontinuo en fase homogénea. En cambio, el producto bruto de reacción filtrado, lavado con agua fría, aclarado con alcohol y secado posteriormente, generalmente presenta un título superior al 12% de nitrógeno, y contiene menos del 5% en peso de derivados inestables hidrolizables en agua caliente, mientras que procediendo únicamente en fases homogéneas (tanto en discontinuo como en continuo), se obtienen por lo menos un 10% de derivados inestables, que son causa de inseguridad; en efecto, si el producto obtenido por el procedimiento objeto de la invención tiene una estabilidad excelente en vacío (menos de  $2 \text{ cm}^3$  de gas desprendidos por gramo de DINGU al cabo de 100 horas a  $130^\circ\text{C}$ ), no ocurre lo mismo con el producto obtenido en fase homogénea (más de  $15 \text{ cm}^3/\text{g}$  en 24 horas a  $130^\circ\text{C}$ ).

Los ejemplos siguientes se dan a título de ilustración no limitativa del procedimiento objeto de la invención; en ellos se incluye además una comparación entre el procedimiento clásico en fase homogénea, hecho continuo de forma inédita, y el procedimiento según la invención.

EJEMPLO 1 : Procedimiento según la invención

Se utilizaron tres reactores con volúmenes útiles respectivos de 170, 500 y 330 ml dispuestos en cascada. Dichos reactores estaban equipados con un tubo concéntrico que permitía a la vez el paso del brazo del agitador, y la introducción, bien de reactivos (en el caso del primer reactor), o bien de mezcla de reacción que se vierte procedente del reactor precedente (caso de los reactores segundo y tercero). De esta forma, la mezcla de reacción se introdujo en el centro del reactor, y después de realizar la agitación, remontó a lo largo de las paredes del reactor hasta un orificio de vertido, bien en el reactor siguiente (caso de los reactores primero y segundo), o bien en un filtro (caso del tercer reactor).

Mediante un distribuidor de sólidos, constituido por una tolva troncocónica provista en su base de un orificio que desembocaba sobre un eje de alvéolos accionado mediante un motor eléctrico, fue posible asegurar un caudal de 200 g/h de glicóurilo. El ácido nítrico absoluto (al 98%) se introdujo a razón de 1200 g/h, es decir que la relación de nitración era igual a 6.

La agitación, fijada en todos los reactores en 500 rpm, era la conveniente para asegurar la obtención rápida de una mezcla homogénea en el primer reactor. Para mantener en movimiento la suspensión de cristales de DINGU

en el segundo y tercer reactor, fue necesario aumentar la agitación progresivamente desde 500 rpm hasta 850-900 rpm (velocidad estacionaria).

La temperatura reinante en el primer reactor fluctuaba entre 30 y 40°C. Las temperaturas reinantes en los reactores segundo y tercero se fijaron respectivamente en 65 y 25°C.

Los tiempos de permanencia en los tres reactores fueron respectivamente de 10, 30 y 20 minutos.

La instalación permaneció en funcionamiento durante varias horas al final de las cuales el rendimiento medio de DINGU bruto era igual al 90%.

Una vez filtrado el producto de reacción, lavado con agua fría hasta obtener unas aguas de lavado con un pH5, posteriormente aclarado con metanol y por último secado a 65°C, tenía una pureza del 95,5%. Su estabilidad al vacío era de 1,4 cm<sup>3</sup> de gas desprendidos por gramo en 100 horas a 130°C, y la proporción de nitrógeno era del 11,99%. Este DINGU tratado con agua hirviendo, sólo perdió un 4% de su peso, y no mejoró sensiblemente su estabilidad al vacío.

#### EJEMPLO 2 : Procedimiento clásico aplicado en continuo

El procedimiento de FRANCHIMONT y KLOBBIE se aplicó en continuo de forma inédita. En un reactor con un volumen útil de 1,4 litros, en principio análogo a uno de los del ejemplo 1, es decir que permitía la introducción continua de reactivos, la agitación de su mezcla, y el vertido continuo del producto de reacción por un rebo-sadero, se introdujeron 200 g/h de glicdurilo y 2000 g/h

de ácido nítrico al 98,9%. El tiempo de permanencia fue de 60 minutos, y la agitación se fijó en 500 rpm, obteniéndose una mezcla de reacción de salida homogénea. La temperatura en el reactor se mantuvo a 55°C. La mezcla de reacción vertida, se recibió en el agua helada de un cristallizador. El precipitado, de formación bastante lenta, se recogió sobre filtro, se lavo posteriormente con agua hasta alcanzar un pH5, se aclaró con metanol y se secó a 65°C.

Se obtuvo DINGU bruto con un rendimiento del 83,6%. Este DINGU tenía una proporción de nitrógeno del 11,8%, y una estabilidad al vacío de 15 cm<sup>3</sup>/g en 24 horas a 130°C.

Tratando el DINGU obtenido por este procedimiento con agua hirviendo se pierde un 20% en peso; en cambio el producto resultante posee una estabilidad al vacío de 2,5 cm<sup>3</sup>/g en 100 horas a 130°C.

Se aprecia por tanto, que el procedimiento de la invención permite obtener DINGU estable con un rendimiento superior al del procedimiento conocido en la técnica anterior, permitiendo al propio tiempo economizar una operación de hidrólisis en caliente.

EJEMPLO 3 : Procedimiento según la invención realizado a escala semi-industrial

Se utilizaron tres nitruradores en cascada con un volumen nominal respectivo de 60 litros y un volumen útil de 50 litros, introduciéndose 15 kg/h de glicolurilo sirviéndose de un dosificador de tornillo "DOSAPRO". Se introdujo el ácido nítrico (98,8% HNO<sub>3</sub>) a razón de 90 kg/h, siendo la relación de nitración sensiblemente igual a 6.

Las temperaturas reinantes en los reactores fueron respectivamente de 30-40°C (variable), 66 ± 1°C y 20 ± 2°C.

Estas temperaturas se mantuvieron con facilidad, haciendo circular agua a 30°C y 76°C respectivamente por el interior de la doble pared del primer y segundo nitrurador y salmuera a -10°C, en la doble pared del tercer reactor.

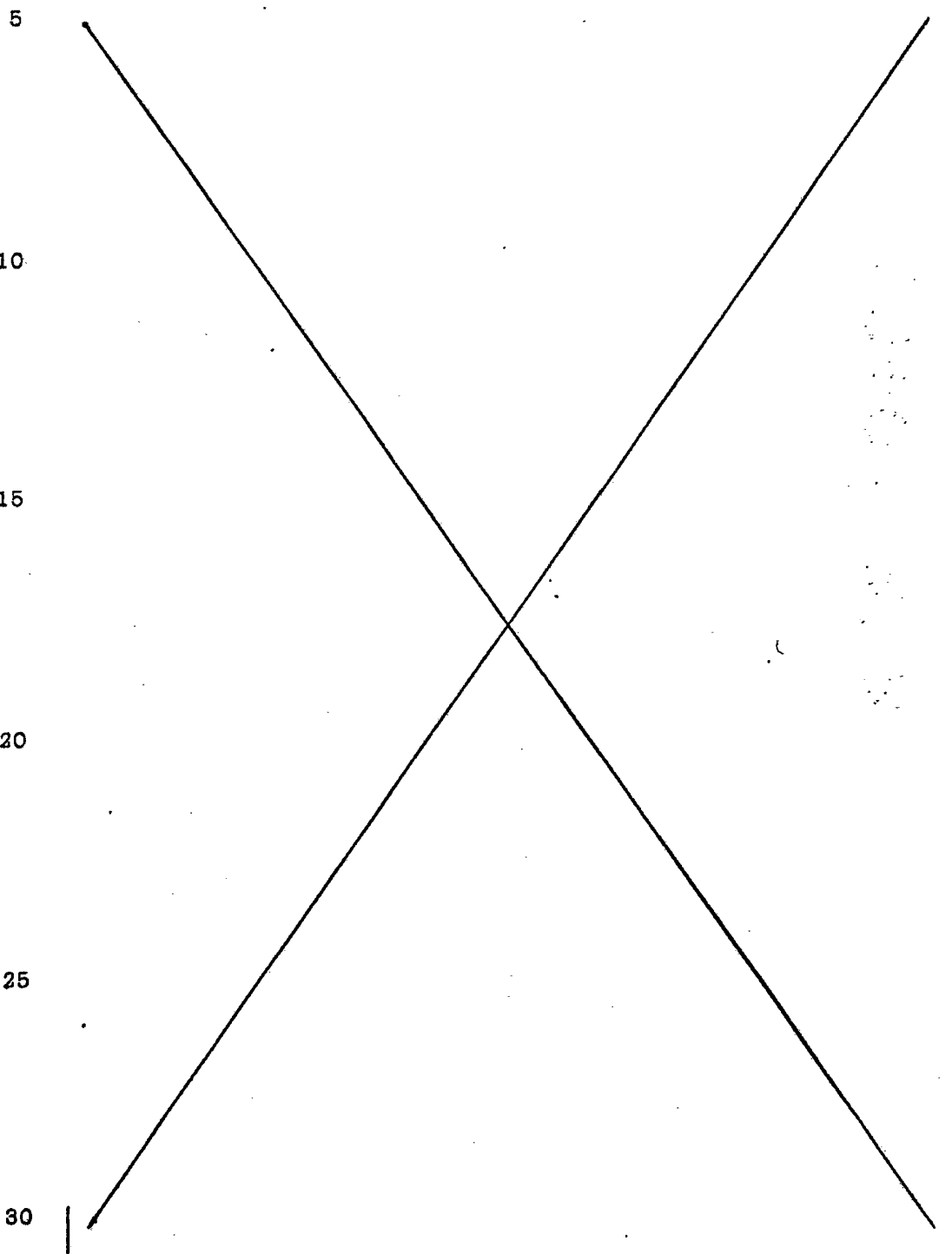
5 La duración total de la operación fue de 10 horas. Al principio se llenó totalmente el primer reactor y la mitad del segundo con ácido nítrico al 98,8%. Al final de la operación, el primer nitrurador se llevó a  $66 \pm 1$ °C durante una hora, igual que el segundo nitrurador; por último se vació el contenido de los tres reactores sobre filtro.

10 El DINGU bruto de síntesis se lavó hasta obtener un pH6 en las aguas de lavado. Finalmente se recogió un total de 313 kg de DINGU con un 28,7% de humedad, es decir 223 kg de DINGU seco. El rendimiento de la nitración fue por tanto del 91%.

15 Una muestra de 500 g de este DINGU se sometió a un lavado con agua hirviendo, finalmente se recogieron 477,5 g de DINGU presentando una estabilidad excelente al vacío de  $0,89 \text{ cm}^3/\text{g}$  en 130 horas a 100°C. La proporción de nitrógeno de este producto fue de 12,11% (teóricamente: 20 12,06%). Se deduce que el DINGU bruto de reacción contiene menos del 5% en peso de productos inestables de nitración del glicolurilo hidrolizables en agua caliente.

25 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las 30 particularidades características.

- [ La solicitante se reserva el derecho de obtención  
de los oportunos Certificados de Adición complementarios  
por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo  
pudiera aconsejar la práctica. ]



REIVINDICACIONES

- 1).- Procedimiento de fabricación de dinitroglicolurilo por nitración de glicolurilo mediante ácido nítrico absoluto, caracterizado por efectuarse la nitración en forma continua y en cascada, realizándose, en un primer reactor agitado, una fase líquida homogénea por introducción simultánea y continua de glicolurilo y ácido nítrico absoluto y realizarse posteriormente una fase heterogénea en un segundo reactor agitado.
- 2).- Procedimiento de fabricación de dinitroglicolurilo por nitración de glicolurilo mediante ácido nítrico absoluto, según reivindicación 1), caracterizado por utilizarse una relación de nitración inicial comprendida entre 4 y 8, preferentemente entre 5 y 7.
- 3).- Procedimiento de fabricación de dinitroglicolurilo por nitración de glicolurilo mediante ácido nítrico absoluto, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por fijarse una temperatura en el primer reactor comprendida entre 25 y 50°C, preferentemente entre 30 y 40°C, y en el segundo una temperatura comprendida entre 45 y 70°C, preferentemente entre 50 y 65°C.
- 4).- Procedimiento de fabricación de dinitroglicolurilo por nitración de glicolurilo mediante ácido nítrico absoluto, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por añadirse a continuación de los dos primeros reactores en cascada por lo menos un tercer reactor agitado en el cual se lleva la temperatura de mezcla de reacción a un punto cercano a la temperatura ordinaria.
- 5).- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE DINITROGLICO

- [ LURILO POR NITRACION DE GLICOLURILO MEDIANTE ACIDO NITRICO  
ABSOLUTO". ]

5 Todo ello según queda expuesto en la presente  
Memoria que consta de trece hojas foliadas y mecanografía-  
das por una sola cara.

MADRID, 20 de Junio de 1979.

P. A.

*Modesto P. A.*  
P. A.

10

15

20

25

30

