

Badania nad zastąpieniem toluenu o-nitrotoluenem w przemysłowej metodzie otrzymywania trotylu

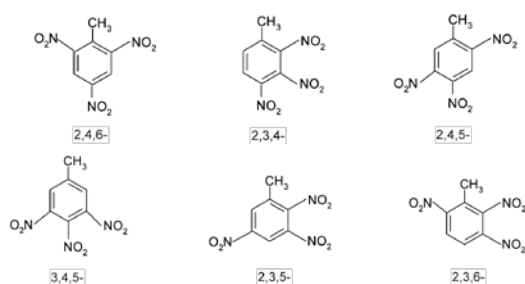
Zygmunt MATYS, Dorota POWAŁA, Andrzej ORZECZOWSKI* - Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 3, 158–160

Wstęp

Stosowana aktualnie na skalę przemysłową metoda produkcji trotylu (TNT) składa się z dwóch etapów. Pierwszy etap polega na nitrowaniu toluenu do trinitrotolenu za pomocą mieszaniny kwasu azotowego i kwasu siarkowego. Surowy produkt, oprócz głównego składnika – izomeru 2,4,6-TNT, zawiera jeszcze: niesymetryczne izomery TNT – 4–4,5%; tetranitrometan – 0,1–0,5%; produkty utlenienia – 0,05–0,1%; dinitrotoluen – 0,05–0,5%.

Na Rysunku 1 przedstawiono strukturę wszystkich izomerów trinitrotolenu.



Rys. 1. Izomery trinitrotolenu

Zarówno w polskich jak i światowych dokumentach normatywnych podstawowym kryterium jakościowym oceny trotylu jest jego temperatura krzepnięcia, będąca funkcją zawartości zanieczyszczeń. Wymagane jest, aby temperatura ta była nie mniejsza niż 80,2°C. Temperatura krzepnięcia surowego trotylu otrzymanego poprzez nitrowanie toluenu wynosi 77–78°C. Dla zapewnienia odpowiedniego poziomu czystości produktu, surowy TNT poddaje się drugiemu etapowi – oczyszczaniu, podczas którego z surowego produktu usuwane są wymienione zanieczyszczenia.

Przegląd literatury

Trotyl o wysokiej zawartości izomeru 2,4,6- można otrzymać następującymi metodami:

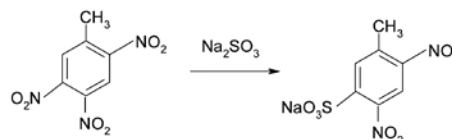
1. nitrując toluen, a następnie oczyszczając surowy produkt nitrowania, który zawiera ok. 4–4,5% izomerów niesymetrycznych
2. nitrując o-nitrotoluen [1÷4] lub też nitrując surową mieszaninę dinitrotoluenów, z której usunięto izomery będące pochodnymi m-nitrotolenu [5]. Tak otrzymany produkt zawiera ok. 1% izomerów niesymetrycznych i dlatego proces jego oczyszczania jest prostszy i mniej kosztowny.

Zdecydowana większość istniejących technologii przemysłowych otrzymywania tego związku oparta jest na pierwszej z wymienionych metod. Natomiast metody oczyszczania surowego trotylu dzielą się na chemiczne oraz oparte na procesach krystalizacji.

Oczyszczanie surowego trotylu metodami chemicznymi. Rozdzielanie 2,4,6-trinitrotolenu od izomerów niesymetrycznych można przeprowadzić poprzez działanie związków o charakterze alkalicznym w roztworach wodnych lub alkoholowych. Niektóre grupy nitrowe w izomerach niesymetrycznych trinitrotolenu w kontakcie z takimi związkami ulegają zamianie, tworząc rozpuszczalne w wodzie sole od-

powiednich pochodnych sulfonowych. Symetryczny izomer trinitrotolenu z tymi związkami także reaguje, ale ze zdecydowanie mniejszą szybkością. W reakcjach takich można wykorzystywać: wodny roztwór węglańku sodu [6]; wodny roztwór wodorotlenku sodu lub potasu [6]; alkoholowy roztwór wodorotlenku sodu lub potasu [6]; alkoholowy roztwór etanolanu sodu lub potasu [6]; wodny roztwór siarczanu(IV) sodu [6]; wodny roztwór siarczanu(IV) amonu [7]; wodny roztwór siarczanu(IV) amonu i siarczanu(IV) magnezu [7].

Obecnie oczyszczanie surowego trotylu prowadzi się w praktyce przemysłowej prawie wyłącznie przez działanie wodnym roztworem siarczanu(IV) sodu zwanego potocznie siarczynem sodu. Jest to tzw. proces siarczynowania surowego trotylu, najprostsza, najtańsza i powszechnie stosowana metoda oczyszczania surowego trotylu. Polega ona na tym, że na surowy trotyl działa się wodnym roztworem siarczanu(IV) sodu. Wszystkie zanieczyszczenia surowego trotylu, z wyjątkiem dinitrotolenu, reagują z tym związkiem tworząc rozpuszczalne w wodzie sole, i w ten sposób są usuwane. Na Rysunku 2 przedstawiono na przykładzie izomeru 2,4,5- reakcję trinitrotolenu z siarczynem(IV) sodu.



Rys. 2. Reakcja 2,4,5-trinitrotolenu z siarczynem(IV) sodu

Z siarczynem(IV) sodu przereagowuje również pewna ilość izomeru 2,4,6-trinitrotolenu. Odbywa się to znacznie wolniej niż w przypadku izomerów niesymetrycznych, ale mimo to powoduje pewne straty produktu. W procesie siarczynowania surowego trotylu powstają znaczne ilości ścieków, zwanych potocznie „czerwonymi wodami”. Ścieki te zawierają sole sodowe odpowiednich kwasów dinitrotoluenosulfonowych, powstałych w wyniku reakcji niesymetrycznych izomerów trinitrotolenu oraz pewnych ilości izomeru 2,4,6- z siarczynem(IV) sodu. Inne zanieczyszczenia surowego trotylu (tetranitrometan i trinitrobenzen) również reagują z tym związkiem dając rozpuszczalne w wodzie produkty organiczne.

Istotnym zanieczyszczeniem trotylu jest tetranitrometan. Powstaje on głównie w ostatniej fazie trinitrowania. Związek ten zwiększa wrażliwość trotylu na bodźce mechaniczne. Należy go więc usunąć z produktu końcowego. Zgodnie z normami, żaden z produkowanych gatunków trotylu nie może zawierać tetranitrometanu. Związek ten jest bardzo reaktywny i bardzo łatwo reaguje z NH_4OH , NaOH , KOH , Na_2CO_3 czy Na_2SO_3 , a więc z substancjami o charakterze zasadowym, tworząc odpowiednie sole nitroformu, bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie. Tetranitrometan usuwany jest z surowego trotylu także w trakcie procesu siarczynowania.

Wszystkie powstałe podczas tego procesu związki są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie, przez co ich usunięcie ze ścieków jest trudne i kosztowne. Z uwagi na to, że są to związki aromatyczne, ich rozkład również jest skomplikowany, a w związku z tym ścieki po oczyszczaniu trotylu stanowią odpad. Praktycznie możliwe jest jedynie zastosowanie skomplikowanych, a przez to drogich, metod biologicznych [8] oczyszczania takich ścieków. Inne metody zagospo-

Autor do korespondencji:

Andrzej ORZECZOWSKI, e-mail: orzechowski@ipo.waw.pl

darowania tego typu ścieków, to np. ekstrakcja kwasów dinitrosulfonowych i ich desulfonacja z utworzeniem dinitrotoluenu [9], nie znalazły zastosowania praktycznego.

Oczyszczanie surowego trotylu przez krystalizację. Próby wykorzystywania w przemyśle metod oczyszczania surowego trotylu przez krystalizację zostały zaniechane, gdyż używano do nich rozpuszczalników palnych i wysoce toksycznych (etanol [6], toluen [10], benzen [11], ksylen [6], fenol [12]), co skutkowało w praktyce przemysłowej dużymi problemami (pożary, wybuchy instalacji). W literaturze przedmiotu opisywane są także badania krystalizacji surowego trotylu z takich substancji jak: o-nitrotoluen [13], tetrachlorometan [12], dichloroetylen [12], trichloroetylen [13], kwasy ponitracyjne z syntezy TNT, kwasu azotowego [14], kwasu siarkowego [6], mieszanin tych kwasów [6]. Metody te, z wyjątkiem krystalizacji z kwasu azotowego, również nie znalazły zastosowania w przemyśle. Znane są metody oczyszczania surowego trotylu poprzez krystalizację z emulsji wodnej [15] oraz na drodze tzw. krystalizacji frakcjonowanej [16]. Opisany jest także sposób usuwania tetranitrometanu z surowego trotylu polegający na oddestylowaniu z parą wodną lub usunięciu przez przedmuchiwanie gorącym powietrzem [17].

Wszystkie zacytowane metody dotyczą oczyszczania surowego trotylu otrzymywanego z toluenu. W literaturze przedmiotu nie znaleziono opisów oczyszczania takimi metodami trotylu powstałego poprzez nitrowanie o-nitrotoluenu, a więc zawierające znacznie mniej zanieczyszczeń. Znana jest tylko metoda oczyszczania takiego surowego trotylu polegająca na jego siarczynowaniu w stanie stopionym [18].

Część doświadczalna

W Instytucie Przemysłu Organicznego podjęto badania nad opracowaniem metody otrzymywania trotylu ze znaczącym ograniczeniem powstających ścieków, a więc metody bardziej przyjaznej dla środowiska. Założono, że metoda taka będzie polegała na nitrowaniu o-nitrotoluenu, a powstały w wyniku takiego procesu surowy trotyl będzie oczyszczany. Metoda oczyszczania będzie polegała na klasycznej krystalizacji z wytypowanych rozpuszczalników lub odmywaniu zanieczyszczeń z odpowiednio przygotowanego surowego trotylu w sposób zapewniający ich gromadzenie na powierzchni kryształów.

Nitrowanie o-nitrotoluenu. Do tych badań użyto dwóch różnych rodzajów dostępnego w skali technicznej o-nitrotoluenu, oznaczonych jako Surowiec „A” i Surowiec „B”. Różniły się one między sobą zawartością zanieczyszczeń. Ich skład przedstawiono w Tabelcy 1.

Tabelca 1

Skład próbek o-nitrotoluenów użytych do nitrowania

Składnik	Surowiec „A”	Surowiec „B”
o-Nitrotoluen	98,98%	99,58%
m-Nitrotoluen	0,48%	0,27%
p-Nitrotoluen	0,21%	0,09%
Toluen	0,33%	0,06%

Tabelca 2

Zestawienie wyników dla badanych próbek o-nitrotoluenu

Składniki surowego trotylu otrzymanego z:	Surowca „A”	Surowca „B”
Skład oznaczony metodą GC		
DNT	0,01%	0,02%
2,4,6-TNT	99,29%	99,67%
2,4,5-TNT	0,38%	0,19%
2,3,4-TNT	0,28%	0,09%
TNB	0,04%	0,03%
Temperatura krzepnięcia	79,9°C	80,3°C

Powyższe próbki nitrowano w warunkach analogicznych do panujących w przemysłowej instalacji otrzymywania trotylu. Przeprowa-

dzono dwie serie reakcji nitrowania, po jednej dla każdego ze stosowanych surowców. Składy i temperatury krzepnięcia otrzymanych produktów przedstawiono w Tabelcy 2.

Stwierdzono również, że produkty otrzymane z obu surowców zawierają tetranitrometan. Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że zastosowanie badanych surowców (o-nitrotoluenu) w procesie otrzymywania trotylu pozwala otrzymać surowy produkt o znacznie mniejszej, niż w przypadku nitrowania toluenu, zawartości izomerów niesymetrycznych. Zastosowanie o-nitrotoluenu o wyższym stopniu czystości (Surowiec „B”) pozwoliło na otrzymanie produktu, którego oczyszczanie sprowadza się tylko do usunięcia tetranitrometanu.

Usuwanie tetranitrometanu z otrzymanego surowego trotylu.

Stwierdzono, że w obu otrzymanych surowych produktach występuje tetranitrometan. W celu jego usunięcia nie wykorzystano metod chemicznych, ponieważ tworzą się wtedy znaczące ilości ścieków. Uznano, że korzystniejsza będzie metoda przedstawiona w części literaturowej, polegająca na oddestylowaniu tego związku z parą wodną z surowych produktów. Po przeprowadzeniu destylacji nie stwierdzono obecności tego związku w obu badanych próbkach (trotyl otrzymany z Surowca „A” i trotyl otrzymany z Surowca „B”).

W przypadku trotylu otrzymanego z o-nitrotoluenu (Surowiec „A”), po usunięciu tetranitrometanu produkt spełnia także wszystkie wymagania jakościowe, tj. ma odpowiednią temperaturę krzepnięcia oraz nie zawiera powyższego zanieczyszczenia. Natomiast trotyl otrzymany z o-nitrotoluenu (Surowiec „B”) wymaga dalszego oczyszczania.

Oczyszczanie trotylu na drodze krystalizacji. Istotnym elementem, mającym wpływ na efekt oczyszczania poprzez krystalizację, ma dobór zastosowanych rozpuszczalników. Ważne jest, aby rozpuszczalniki te wykazywały się dużym tzw. gradientem temperaturowym, tj. dużą rozpuszczalnością krystalizowanego związku w wysokiej temperaturze oraz stosunkowo niewielką w temperaturze pokojowej. Ponadto zastosowany rozpuszczalnik powinien być niepalny, a jego temperatura wrzenia nie może być zbyt niska. W związku z potencjalnym zastosowaniem w skali przemysłowej, powinien być stosunkowo tani, nietoksyczny oraz łatwy do regeneracji. Biorąc pod uwagę te przesłanki, dane literaturowe oraz wykonane w przeszłości w IPO badania, za najlepszy rozpuszczalnik do oczyszczania surowego trotylu na drodze krystalizacji uznano trichloroeten. Rozpuszczalnik ten ma tylko jedną wadę. W związku ze swoją niesymetryczną budową, w podwyższonej temperaturze w niewielkim stopniu następuje jego rozkład z wydzieleniem chlorowodoru powodującego korozję wżerową aparatury. Pod tym względem lepszymi do tego celu rozpuszczalnikami są dwa symetryczne rozpuszczalniki o podobnej budowie – tetrachloroeten i tetrachloroetan.

Tabelca 3

Krystalizacja surowego trotylu (Surowiec „A”)

Lp.	Zastosowany rozpuszczalnik	Zawartość zanieczyszczeń w trotylu po krystalizacji, %			Temp. krzepn. trotylu po krystalizacji °C	Wydajność krystalizacji %
		Σ DNT	2,4,5-TNT	2,3,4-TNT		
1	Trichloroeten	śląd	0,15	0,09	80,3	95,6
2	Tetrachloroeten	–	0,11	0,06	80,4	93,8
3	Tetrachloroeten	–	0,09	0,05	80,4	87,3

Z prowadzonych w IPO w latach poprzednich badań nad krystalizacją z trichloroetenu trotylu otrzymanego toluenu zawierający ok. 4,5% zanieczyszczeń wynika iż otrzymywano dobrą jakość produktu, względnie wysoką wydajność (ok. 86%) a konsystencja masy pokryształacyjnej pozwalała na stosunkowo proste filtrowanie. W związku z tym przeprowadzono badania polegające na krystalizacji surowego trotylu otrzymanego z o-nitrotoluenu – Surowiec „A” z wymienionych powyżej trzech rozpuszczalników. Wyniki tych badań przedstawiono w Tabelcy 3.

Jak widać z powyższych danych, badane rozpuszczalniki zapewniają otrzymanie produktu o wymaganej jakości. Wydajność krystalizacji z trichloroetenu jest wyraźnie najwyższa. Niższe wydajności krystalizacji z dwóch pozostałych rozpuszczalników związane są z większą rozpuszczalnością w nich trotylu (w temperaturze pokojowej).

Oczyszczanie trotylu na drodze odmywania zanieczyszczeń z powierzchni kryształów. Znanе jest zjawisko gromadzenia się zanieczyszczeń na powierzchni kryształów. Efekt ten jest tym wyraźniejszy, im proces krystalizacji jest wolniejszy. Ponieważ w trotylu otrzymywanym z o-nitrotoluenu zanieczyszczeń tych jest znacznie mniej niż w produkcie otrzymywanym z toluenu, można oczekiwać, że przemycie wcześniej rozpuszczalnikiem odpowiednio wolno chłodzonych kryształów tego związku pozwoli na otrzymanie produktu o pożądanej czystości. Bardzo ważne przy takiej metodzie oczyszczania jest odpowiednie przygotowanie kryształów surowego trotylu. Do tego cyklu badań stosowano trotyl przygotowany w sposób następujący: Surowy trotyl stapiano i wlewano do reaktora zawierającego odpowiednią ilość wody podgrzanej do temp. ok. 80°C. Po ustabilizowaniu się temperatury w reaktorze, przy stałym mieszaniiu rozpoczynano powolne, równomierne ochładzanie zawartości reaktora do temperatury kilka stopni niższej. Po osiągnięciu tej temperatury utrzymywano ją przez odpowiedni czas i następnie rozpoczynano kolejny etap chłodzenia układu o kolejne kilka stopni. Po przeprowadzeniu kilku takich cykli i osiągnięciu temp. ok. 50°C, zawiesinę wylewano z reaktora, filtrowano i suszono. Wydajność tego procesu wynosiła ok. 99,5%, a zawartość głównego składnika w surowym trotylu zwiększała się o ok. 0,05%.

Do badań nad oczyszczaniem trotylu metodą odmywania wytypowano następujące rozpuszczalniki: wodny roztwór acetonu; trichloroeten; tetrachloroeten; kwas siarkowy(VI).

Przy wyborze tych rozpuszczalników kierowano się rozpuszczalnością w nich trotylu oraz ich właściwościami, ze szczególnym uwzględnieniem aspektu bezpieczeństwa. Wyniki przeprowadzonych prób przedstawiono w Tabelicy 4.

Jak widać z przedstawionych danych, przemycając badanymi rozpuszczalnikami surowy trotyl otrzymany z o-nitrotoluenu (Surowiec „A”), uzyskuje się w każdym przypadku końcowy produkt spełniający stawiane mu wymagania, a wydajności takiego procesu są zadowalające.

Tabelica 4

Odmywanie surowego trotylu (Surowiec „A”)

Lp	Użyty rozpuszczalnik	Zawartość zanieczyszczeń w produkcie po odmyciu, %			Temperatura krzepnięcia odmytego produktu, °C	Wydajność odmytego produktu %
		Σ DNT	2,4,5-TNT	2,3,4-TNT		
1	Wodny roztwór acetonu	–	0,15	0,07	80,3	90,9
2	Trichloroeten	0,01	0,18	0,08	80,3	95,7
3	Tetrachloroeten	–	0,15	0,06	80,3	94,0
4	Kwas siarkowy(VI)	0,04	0,28	0,12	80,2	94,6

Podsumowanie

Przeprowadzono próby modelowe nitrowania o-nitrotoluenu w warunkach odpowiadających warunkom panującym w przemysłowej instalacji otrzymywania trotylu. W badaniach tych użyto dwóch rodzajów o-nitrotoluenu, różniących się między sobą stopniem czystości, oznaczonych jak o Surowiec „A” i Surowiec „B”. Skład ich był następujący:

Surowiec „A”: o-nitrotoluen – 98,98%; m-nitrotoluen – 0,48%; p-nitrotoluen – 0,21%; toluen – 0,21%.

Surowiec „B”: o-nitrotoluen – 99,58%; m-nitrotoluen – 0,27%; p-nitrotoluen – 0,09%; toluen – 0,06%.

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano surowe produkty różniące się składem: surowy trotyl otrzymany z bardziej zanieczyszczonego Surowca „A” miał temperaturę krzepnięcia 79,9°C i następujący skład: DNT < 0,01%; 2,4,6-TNT – 99,29%; 2,4,5-TNT – 0,38%; 2,3,4-TNT – 0,28%; TNB – 0,04%.

Surowy trotyl otrzymany z mniej zanieczyszczonego Surowca „B” miał temperaturę krzepnięcia 80,3°C i następujący skład: DNT – 0,02%; 2,4,6-TNT – 99,67%; 2,4,5-TNT – 0,19%; 2,3,4-TNT – 0,09%; TNB – 0,03%.

Wydajności w obu przypadkach były bardzo zbliżone. Stwierdzono, że produkty otrzymane z obu stosowanych surowców zawierają tetranitrometan. Zanieczyszczenie to całkowicie zostało z nich usunięte za pomocą destylacji z parą wodną.

Tak oczyszczony produkt nitrowania o-nitrotoluenu (Surowiec „B”) spełnia główne wymagania jakościowe stawiane przez normę TNT (gatunek I). Produkt nitrowania o-nitrotoluenu (Surowiec „A”), po usunięciu z niego tetranitrometanu oczyszczany był następującymi metodami: krystalizacja z trichloroetenu; krystalizacja z tetrachloroetenu; krystalizacja z tetrachloroetanu; odmywanie wodnym roztworem acetonu; odmywanie trichloroetenem; odmywanie tetrachloroetenem; odmywanie kwasem siarkowym.

Przeprowadzone prace wykazały, że trotyl otrzymany z o-nitrotoluenu (Surowiec „A”) po takim oczyszczeniu spełnia główne wymagania jakościowe stawiane przez normę – temperaturę krzepnięcia nie niższą niż 80,2°C. Tak więc jest możliwe otrzymanie trotylu spełniającego wszystkie stawiane mu wymagania bez konieczności prowadzenia procesu siarczynowania, a co za tym idzie, wyeliminowanie z procesu produkcji tego związku dużych ilości uciążliwych ścieków.

Literatura

1. Meissner F.: Ind. Eng. Chem. 1954, 46, 718.
2. Patent US 3 087 971 (1963).
3. Patent CSSR 1182 44 (1966).
4. Ziółko M., Dębowski A.: Prace IPO tjn. I, 1977, 29.
5. Patent CSSR 1182 45, 1182 49 (1966).
6. Urbański T.: Chemistry and Technology of Explosives, Pergamon Press, New York, 1983.
7. Gilbert E., Siele V.I.: Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 6, 7, 150–154, 1982.
8. Zhongyou Wang at all: Process Biochemistry 2010, 45, 993–1001.
9. Gilbert E.: Propellants, Explosives, Pyrotechnics 1977, 2, 6, 118–125.
10. Patent angielski 341 718 (1932).
11. Patent niemiecki 299 015 (1920).
12. Patent US 1 936 607 (1934).
13. Ziółko M., Głanowska E.: Prace IPO tjn. I, 1977, 1.
14. Patent USA 2 874 196 (1956).
15. Musicki D.: Hemijiska Industria 1972, 26, 11, 441.
16. Ziółko M., Matys Z.: Prace IPO tjn. I, 1987, 80–99.
17. Patent polski 293 455 (1992).
18. Praca niepublikowana. Sprawozdanie z badań w IPO, 1979.

Inż. Zygmunt MATYS jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Jest autorem 21 artykułów, 7 patentów. Uczestniczył w wielu krajowych i zagranicznych konferencjach i sympozjach. Jest wieloletnim pracownikiem Instytutu Przemysłu Organicznego w Warszawie, gdzie zajmuje się głównie syntezą i technologią materiałów wybuchowych.

Dr inż. Dorota POWAŁA jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (2001). Doktorat w Głównym Instytucie Górnictwa (2010). Obecnie pracuje w Instytucie Przemysłu Organicznego w Zakładzie Materiałów Wysokoenergetycznych. Zainteresowania naukowe: technologia i badania materiałów wybuchowych. Jest współautorką 61 publikacji, 30 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Dr inż. Andrzej ORZECHOWSKI jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (1993). Doktorat w Głównym Instytucie Górnictwa (2005). Obecnie pracuje w Instytucie Przemysłu Organicznego w Zakładzie Materiałów Wysokoenergetycznych. Zainteresowania naukowe: technologia i badania materiałów wybuchowych. Jest współautorem 51 publikacji, 29 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.
e-mail: orzechowski@ipo.waw.pl