

potassium chlorate, potassium perchlorate, potassium nitrate etc.) and combustibles (shellac, rosin, pine root pitch etc. for low temperature class and metal magnesium powder for high temperature class).

In case of low temperature class NaD lines (5890 and 5896Å, caused by impurity contained mainly in oxidizers), continuous spectra (caused by carbon particles and K atoms) and K lines (5802, 5783, 5832, 5813, 5340, 5324, 5360, 5343, 5090, 5084, 5113, 5080, 4044, 4048Å) are observed. In case of high temperature class NaD lines are also observed, and in addition to above, MgO bands and continuous spectra (the latter are caused by solid metal oxide particles and K atoms) are found.

Main spectra of disturbance are NaD lines and continuous spectra. Purification of in-

gredients is very important to remove NaD lines and to obtain fine coloured flames. In case of high temperature class addition of ingredients of chlorine compound such as vinylchloride, ammonium chloride etc. to a composition is effective to decrease intensity of continuous spectra, and it is supposed that the metal oxide of solid phase is converted into metal chloride of vapour phase in presence of chlorine or hydrochloric acid in the flame, but this should be ascertained by further experiments of higher accuracy. Addition of shellac is also effective to weaken the intensity of the continuous spectra, decreasing the temperature of the flame.

The permeability coefficients and black body temperatures of flames of fundamental compositions are measured for reference. (Hosoya Fireworks Co. Ltd.)

## トルエン硝化に関する考察(第一報)

(従来のトルエン硝化の考察)

(昭和33年11月6日受理)

山 末 健, 吉 田 忠 雄

(日本化薬株式会社厚狭作業所)

従来のトルエン硝化法に関して考察を行つた硝化条件を区別するために, D.V.S. 硝酸比, 混酸倍数, 反応温度, 原料仕込法, 及び攪拌効果を反応変数として選り, その硝化反応及び製品純度に及ぼす影響に就いて考察した。従来実際に行われてきた方法, または文献に現れた方法から各硝化段階の反応変数を列記した。これから硝酸比, D.V.S. 等を Groggins の方法に従つて算出し, この結果をヒストグラムで表わし, これと同時に硝酸化線を描いて, 各硝化段階の反応変数の比較, 検討を行つた。次いで反応変数の変遷と個々の硝化法の特徴等について論じた。

### I. 概 論

1863年, Wilbrand によつて初めて調製された T

NT は, 1902年, 独乙陸軍によつて標準爆薬として採用され, Dynamit A. G. Schleich 工場にて工業的生産を開始されてから50有余年を経た<sup>1)2)</sup>。この間にトルエン硝化に関しては, 理論的な数多くの研究が主として反応機構に関してなされ<sup>3)</sup>, 又, 2回にわたる大戦中には, 収率, 生産量, 品質向上及び安全操業のための研究<sup>4)5)6)</sup>が行われ, 夫々相当の成果を挙げている。

しかしながら現在までの硝化反応機構の理論も, 硝化反応速度式も<sup>7)8)9)10)</sup>, 攪拌効率及び硝化酸組成が反応の初めと終りて著しく変化する工業的バッチ硝化反応では, プラント設計にそのまま使用できない。一方実験室規模で得られた文献の最適条件<sup>11)</sup>も, 攪拌, 冷却能力等の問題からそのまま scale up することは



難しい。個々のトルエン硝化法については、その採用された理由、その方法の特徴等は記載された例が少ないので、ここでは従来のトルエン硝化法に関して反応条件を列挙して将来の検討に資することとした。

硝化の主要な反応条件因子として、Groggins<sup>11)12)13)</sup>は次の3つを推している。即ち

1. 反応温度
2. D.V.S.(Dehydrating Value of Sulfuric Acid)
3. 硝酸比 (Nitric Ratio; N. R.)

D.V.S. は硫酸硝酸混酸を用いて任意の硝化を行う場合目的の反応が完結したと仮定した廃酸中の硫酸と水の重量比である。硝酸比 (N. R.) は、Groggins によれば、硝酸と被硝化物との重量比と定義されている。しかし本報告では比較を容易とするためにモル比を硝酸比として使用した。米国における工業的トルエン硝化では、コスト計算に便利なように、硝化段階を問わず、トルエン・ベースでの混酸中に存在する硝酸量を硝酸比とし、同様な理由でトルエン・ベースでの硫酸比 (Sulfuric Ratio) を用いている (勿論、反応変数 Process Valuable として D.V.S. も使用している)。

これらの反応変数は古くから考えられており、W. Macnab<sup>14)</sup>は「トルエンのトリニトロ化段階における収率と凝固点に影響を与える最も重要な因子は、反応温度、反応時間、混酸組成であり、混酸組成については硝化が完了した廃酸中の硫酸分と水分の比及び硝酸濃度が最も重要である」と述べている。

これに対し、1939年以来、種々のベンゼン誘導体ニトロ化の研究を I.E.C. 誌上に発表している。

Kobe 一派<sup>15)16)17)18)19)20)21)22)23)24)</sup>は最初 Groggins 流の反応変数を採り、その収率に及ぼす影響を調べて来たが、1951年に行つたクメンのモノニトロ化の実験<sup>17)</sup>で同一の D.V.S. の硝化酸を使用しても、被硝化物に対する硫酸の割合が変化すると、これに応じて収率が変化することを認めて、次のごときものを反応変数として採るようになった。

- 1' 被硝化物に対する硫酸量
- 2' 混酸中の硫酸濃度 (硝酸フリー・ベースの硫酸パーセント)
- 3' 反応温度
- 4' 硫酸濃度と反応温度の相互作用
- 5' 被硝化物に対する硝酸量
- 6' 混酸の添加時間
- 7' 反応器に予め入れておく硫酸の割合

この2種の反応変数を比較すると、1と3'及び3と

5'は共通である。また Groggins の D.V.S. に混酸倍数 (Mixed Acid Ratio) を加えると、Kobe の 1', 2' と同じ内容を表わすことができる。従つて Groggins の変数にない Kobe のそれは 4', 6', 7' となる。これらは次のような実験結果に基づいている。即ち、フラスコ中で一定時間硝化を行つた場合、最高収率に対して混酸中の硫酸濃度と反応温度の間には相関がある。(4')。15分~85分の間に混酸の仕込時間を変えて、仕込終了後、反応生成物を直ちに水中に注いで反応を停止させ、収率を調べると一定仕込時間のところで最高となる(6')。反応器中に予め硫酸を入れておき、この割合を増していくと、50%以上のところから収率は減少し始める (使用する全硫酸量は一変に保つてある(7'))。

しかしながら、過去の資料を比較しようとするときその数が少なく、実際問題として Kobe の変数、4', 7' は検討出来ないもので取り上げず、Groggins 流の因子に就いて比較を行つた。この外 Groggins は第2版 (1936) では被硝化物の混酸中での溶解度を、第4版 (1952) では攪拌効果を加えているが、此處では攪拌効果を論じた文献についても触れ、この外工業的硝化では、原料仕込法、同時間、後反応時間等も重要な因子と考えられるので、これらも記載する。

## II. 各硝化段階における反応条件の検討

トルエンを硝化して TNT を製造する場合、現在三段硝化が一般的であり、有利であるといわれている。此處では、モノニトロ化、ジニトロ化、トリニトロ化の各硝化段階における反応条件の比較検討を行う。

### 硝化温度

一般論としては、過硝化物の生成、酸化生成物の増大、危険性の増大等の問題が解決されれば、冷却効率向上、反応時間短縮に対して高温硝化が有利である。しかし従来行われてきたバッチ法では冷却能力、攪拌能力に制限があり、硝化温度を上げて、反応速度を増しても、これに伴う局部反応 (acid to oil 方式の場合)、仕込を一定時間以内におさえることができないための過硝化物の生成 (oil to acid 方式) 及び後述する変色等の不利な条件が起つてくる。一方各段階を通じて反応速度は温度が 10°C 下ると約 1/2 に減少するので<sup>25)26)27)</sup>下方の硝化温度にも限界がある。しかしモノニトロ化に就ては、反応速度よりも冷却効率が問題となる。

文献に現われた硝化反応温度をヒストグラムで示すと図1の如き分布を示す。主要な反応の行われる時期



を考慮して、モノニトロ化及びジニトロ化では仕込温度、トリニトロ化では後反応 (Cooking) 温度を採った。

尚トリニトロ化については、主要反応が仕込中に行われる方法が近年多くなつてきている。

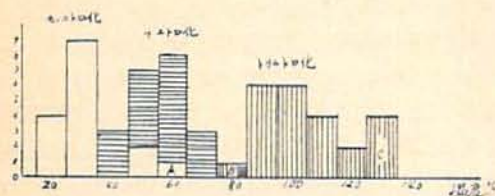


図1 各硝化段階に於ける硝化温度の分布

この図から従来行われてきた最も一般的な硝化温度は、モノニトロ化で 30~40°C、ジニトロ化で 50~60°C、トリニトロ化で 100~110°C、であることがわかる。これらの硝化温度が用いられてきた理由として次のごとく考えられる。モノニトロ化の普通使用されている混酸中での硝化反応速度は非常に速く、従来工業的に用いられてきた反応時間を採れば、更に弱い酸でバッチ硝化が可能なることは Mckinley-White の資料<sup>2)</sup>から計算できるが、硝化器に使用される材質の耐蝕性の問題から廃酸濃度に制限があり、一方では過硝化物生成の問題、変色 (stripping) の問題があるので、品質を問題とする薬料中間体製造のバッチ式モノニトロ化では低温が望ましい。ここに冷却効率の問題からある程度以下の低温硝化は工業的に著しく不利となるので、30~45°C という温度が採られてきたものと思われる。ジニトロ化の場合、反応速度がモノニトロ化のそれに比べて遅く、均質なジニトロトルエンを得るためには TNT の生成しない条件を選ばよいが、モノニトロ化と異り、廃酸中でも DNT 工業製品は 50 数°C の凝固点を有し、反応の殆んど完了するときには反応温度は下方の制限を受ける。トリニトロ化では軍用爆薬として TNT がある程度以上の凝固点を必要とし、これを得るためには現在のセライト精製法を用いる限り、未硝化 DNT の残らないことが必要であり、また反応速度が最も遅いから高温が望ましい。一方では温度の上昇と共に酸化反応は更に著しくなり、収率の減少をもたらしたり、危険も増大する。

別の段階に要する硝化温度で重なり合っているものがあるが、硝化の目的によつて未硝化物、過硝化物が混じってもさしつかえない場合、及び N.R., D.V.S. 原料仕込法、反応時間、その他の条件との兼合によるものであろう。例えば、A は第Ⅱ次大戦以来米国で採

用されている、TNT 製造用モノニトロ化温度<sup>1)26)27)</sup>で、20数パーセントの過硝化物 (DNT) を生成する。B は 1910 年頃の方法で Schultz の特許によるものであり<sup>28)</sup>、C は日本陸海軍及び 1912 年の Langenscheitt の方法で独特のものである。

D. V. S.

図2は D.V.S. の分布をヒストグラムで示したものである。但し分布を見易くするために横軸には対数目盛を用いてある。

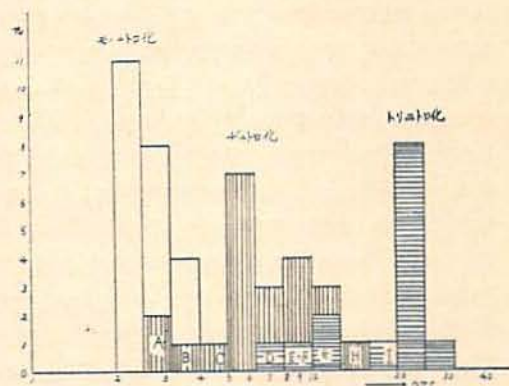


図2 各硝化段階に於ける D.V.S. の分布

トリニトロ化の D.V.S. については、廃酸の濃度が著しく濃い場合、及び全酸分が 100 パーセント以上の場合には、その意義が失われるので、ここでは比較のために D.V.S. > 40 のものだけを記載した。従つてここに挙げたトリニトロ化の D.V.S. のヒストグラムは文献に現れた D.V.S. の完全な分布を示しているわけではない。

各硝化段階の D.V.S. は硝化温度の分布より更に重なり合いの度が著しくなつてきている。これらの理由としては、先づモノニトロ化の D.V.S. が硝化器の耐蝕性に関して下方に限界があること<sup>9)</sup>、濃い混酸の使用が制限を受けた時代のトリニトロ化の D.V.S. がジニトロ化の D.V.S. の領域に喰込んでいること<sup>28)29)</sup> (多くの場合、硝酸比を大きくとつて硫酸濃度低下による反応条件の不利を補っている)<sup>28)29)30)31)</sup>、反応温度に較べて D.V.S. は硝酸比との兼合でいじる余地のあることなどが挙げられる。この図から従来使用されてきた最も一般的 D.V.S. は、モノニトロ化で 2~3、ジニトロ化で 5~10、廃酸の全酸分が 100 パーセント以下のトリニトロ化で 20~25、であることがわかる。全酸分 100 パーセント附近の混酸を使用すると D.V.S. はこの程度の値となり、100 パーセント附近の混酸を使用した例の多いことをこの分布が示している。



各段階の一般的な分布から外れた特異な例は次のごとくである。モノ硝化については、

C. Davis の実験室的調製法 (TNT 製造用)<sup>22)</sup>

F. 1940 年頃行われていたと思われる。米国防省編 "Technical Manual" 記載の方法で、特殊な仕込法を採用して高 D.V.S. に附随して起る問題を克服している<sup>23)24)</sup>。

I. F の方法の実験室的方法<sup>25)</sup>

ジニトロ化については、

A. I. Gibson の異性体測定用実験室的調製法<sup>26)</sup>

2. 1940 年頃の米国における方法<sup>27)</sup>、硝酸比及び反応温度が高い。

B. 独乙 Griessheim 工場 (I. G. Farben 染料中間体) における *p*-ニトロトルオール硝化法<sup>28)</sup>

H. 独乙 Schlebush 工場の連続式パイロットプラント<sup>29)</sup>

トリニトロ化については、

D. 1911 年、長谷川大尉の実験<sup>40)</sup>、硝酸として 70 パーセント HNO<sub>3</sub> を使用。

E. 1891 年 Haüssermann による<sup>23)</sup>、硝酸として 90~92 パーセント HNO<sub>3</sub> を使用。

G. 美川一雄 "爆薬学" による<sup>23)</sup>。

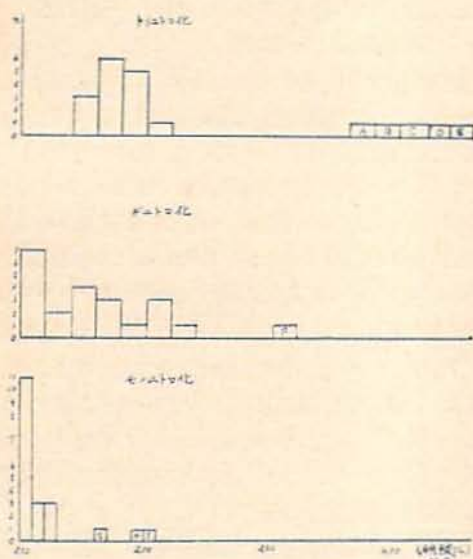


図3 硝酸比の分布

硝酸比は、硝化温度、D.V.S. と異り、隣りの段階の間にそれ程はつきりした差異はない。モノ硝化では、大部分 1.10 以下であるが、更に詳しくみると、*acid to oil* 方式及び二槽式連続硝化方式では近年 1.02~1.05 が一般的である。(表1)

ジニトロ化では相当広い分布の幅をもっているが、*oil to acid* 方式を除いては、新しい文献に現れた工業的方法においては、1.10 以下が多くなっている。旧い方法ではモノ硝化、ジニトロ化、トリニトロ化の順に硝酸比が増しているが、トルエンのニトロ化を可逆反応と考えた点と関連して興味深い<sup>41)42)</sup>。

トリニトロ化では、反応を速く完結点にもつていくためと、酸化反応及び高温による気化で多量の硝酸が失われるために、大部分の方法が 1.4~2.2 の範囲内にある。特異な A, B, C, D, E 等はいつも強い酸を用い得なかつた時代のもので現在工業的には用いられていない。F, H, I. は実験室的調製法、G は *oil to acid* 方式である。

#### 反応時間

反応時間を正確に記述した例は少なく、一般的な比較はできない。しかしトリニトロ化を除いては、化学反応速度は相当速く、モノ硝化で 24 分、ジニトロ化で 18 分で反応を事実上完結させている例があり、文献の硝化時間はその他の因子によつて支配された値である。多くの場合、攪拌効率、気温とこれに伴う水温、冷却水量、反応温度、冷却能力等によつて変わるので、仕込時間は記載されていない。TNT 製造の場合には、モノ硝化、ジニトロ化の時間はトリニトロ化の cycle time に合わせて設計されている。染料製造のためのモノ硝化、ジニトロ化ではできるだけ均質なニトロ化合物を得るために比較的温和な条件下に長時間を要して硝化を行つている<sup>28)42)</sup>。

#### 原料仕込法

硝化反応速度は大きく混酸組成の影響を受け、主要な反応は酸相中で行われるという事実から、混酸組成と腐酸組成の著しく異なる工業的バッチ硝化では原料仕込法が反応期間を通じて平均硝化速度に影響を与えることが容易に想像される。

Hougen-Watson<sup>43)</sup> は Lewis-Suen<sup>44)</sup> の実験結果を基に、これに攪拌効果を加えた次の式を芳香族硝化に対して、反応速度式として提出している。

$$\bar{r}_a = \frac{k a_{Na} a_{Tn}}{1 + \frac{k}{k_{aT}} \cdot a_{Na}}$$

$\bar{r}_a$  : 酸相中の硝化速度

$k$  : 反応速度定数

$a_{Na}$  : 酸相中の硝酸アクティビティー

$a_{Tn}$  : 有機相中のトルエンのアクティビティー  
( $\approx$  濃度)<sup>45)46)</sup>

$k_{aT}$  :  $k$  と同じ次元 (dimension) の物質移動係数



工業的トルニエン硝化反応では、仕込中に反応が進行して、しかもその仕込法によつて反応中の  $\alpha_{Na}$ ,  $\alpha_{T}$  の変化の割合が異なり、 $\gamma_a$  は当然仕込法の影響を受ける。一方上式から過硝化物の生成に対してある程度知見が得られる。異性体の生成速度に関しては次のごとき知識が文献から得られる。

$$k_{o-MNT} : k_{m-MNT} : k_{p-MNT} \\ \approx 62 : 4 : 34 \quad (2)$$

$$k_{o-DNT} : k_{m-DNT} : k_{p-DNT} \\ = 7.5 : 3.2 : 3.9 \quad (3)$$

これに対して

$$k_{MNT}/k_{DNT} \approx 800 \sim 5,000 \quad (4)$$

$$k_{DNT}/k_{TNT} = 10^7 \quad (5)$$

となり、異性体の生成反応速度の差は、モノー、ジトリートロ化反応速度に対して無視できるから、トルニエンのモノトロ化における DNT の生成速度比率 ( $\gamma_{DNT}/\gamma_{MNT}$ ) は

$$\frac{\gamma_{DNT}}{\gamma_{MNT}} = \frac{k_{DNT} \alpha_{T} \alpha_{HNT} (1 + k_{MNT} \cdot \alpha_N / k_{d-MNT})}{k_{MNT} \alpha_{T} (1 + k_{DNT} \cdot \alpha_N / k_{d-DNT})} \quad (6)$$

で表わすことができる。但し硝化反応機構が異なればモノトロ化とジトロ化で  $\alpha_N$  の値が異なり上式は成立しない。一方

$$k_{MNT}/k_{d-MNT} \gg k_{DNT}/k_{d-DNT} \quad (7)$$

と考えられるから、攪拌が不足すると過硝化物の生成を増し、一定の場合には、その比率は  $\alpha_N$  の大きい程大きいことがわかる。以上の解析によつて、原料仕込法が過硝化物生成比に対しても影響することが期待されるが実験的にも確かめられている。

従来行われてきたトルニエン硝化の仕込方式は大体次の5種に分けることができる。即ち

1. 混酸を被硝化物中に仕込む。acid to oil 方式
2. 被硝化物を混酸中に仕込む oil to acid 方式
3. 連続硝化における被硝化物と混酸との同時仕込方式
4. 硝酸または混酸を、硫酸に溶解させた被硝化物中に仕込む方式
5. 被硝化物を硫酸に浮かして、これに混酸を仕込

## む方式

モノトロ化及びジトロ化では acid to oil 方式が、従来一番多く用いられてくる(表1, 2)。しかも Kobe 等のジトロ化の最適条件を得るための実験以外は相当長い時間をかけている。この長時間仕込について考察すると、仕込まれた混酸は、先に仕込まれて反応した酸中に分散し、廃酸組成に近い組成で反応に関与する。(6)式における  $\alpha_N$  は小さく、また反応を通じての平均  $\alpha_{T}$  は大きいので、過硝化物の生成割合は理論硝酸量 ( $N.R.=1$ ) を用いることによつて最低値におきえることができる。第Ⅱ次大戦中の I. G. 社 Griessheim 工場における、*p*-ニトロトルニエンの硝化法<sup>19)</sup>はその代表的な例である。また反応が廃酸に近い酸中で酸の仕込速度と平衡を保つて進行するので、廃酸の硫酸と水の比で定義された D.V.S. はかなりの意義をもつてくる。しかし一番弱い状態で酸を使用するので、必然的に長時間を要するが、この他にも二、三の問題がある。モノトロ化では、変色を起すのであまり高い D.V.S. の酸を使用すると、 $N.R.=1$  とすることに問題があり、また反応は仕込酸の影響を直接受けないで、仕込まれた酸は一度廃酸中に稀釈されて反応に与るから、仕込による温度調節が難しく、往々仕込み過ぎの危険が生ずる。この場合、冷却能力に余裕がないと温度が上り過ぎる。

被硝化物を予め硫酸または廃酸と共に硝化器に入れておき、これに混酸または硝酸を仕込む方式は、従来急激な反応を妨げるという理由で推奨されてきた。そしてトリトロ化はこの方法が多く採用されてきた(表3)。この方法の仕込中の状態は acid to oil 方式と似たものと想像されるが、Kobe 等によれば収率が普通の acid to oil 方式に較べて稍落ちる<sup>16)19)21)22)</sup>。

第Ⅱ次大戦中、特に米軍において TNT の大量需求に応じてトリトロ化の反応時間を短縮するために、oil to acid 方式が採られるようになった<sup>9)</sup>。独乙でも oil to acid 方式に切替えられたことが報告されている<sup>20)</sup>。Wright は、この方法がより有効に混酸を利用し、芳香族硝化理論に適合している、としている<sup>21)</sup>。

この方法は高硝酸濃度、高硫酸濃度の混酸中に比較的高温で被硝化物が仕込まれていくので、仕込んだところから硝化が進行し、混酸中の未反応被硝化物の量は常に少ない。従つて反応の管理が容易であるという利点を有し、米軍の Plum Blook 工場ではこの方法を採用することによつて、従来熟練者にしかできなかった TNT 製造作業を戦時中の青年の不足を補つて老人や婦人にまで解放した。さらにこの oil to acid 方



式は、従来必要とされてきた、廃酸に硝酸を加えて混酸とする混酸製造器 (Spent Acid Fortifier) を不要とした。これに関し Papazoni は次のごとき特許をとっている<sup>(5)</sup>。即ち、モノニトロ化、ジニトロ化の酸は混酸製造器を使用せず、硝化器中に廃酸を受けて、これに硝酸を加えて製造する。この結果、混酸製造器及び圧搾空気による送液器は不要となり、TNT 製造上の危険は著しく減少する。何故なら、過去における TNT 製造中の事故の原因は、多く圧搾空気送液器 (Blow Case) からきていたからである。このためにモノニトロ化、及びジニトロ化では oil to acid 方式を採用している。

一方 oil to acid 方式は、モノー及びジニトロ化においては、仕込初期において、硫酸濃度及び硝酸濃度

が高く、 $a_N$  は大きく、また  $a_{MNT}/a_T$  が大きいので、(6) 式からわかるように過硝化物生成の可能性が大きく、全仕込期間を通じて acid to oil 方式と比較すれば、過硝化物生成量の多いことは明らかであり、 $k_{MNT}/k_{DNT}$  の比較的小さいモノニトロ化において著しい。

acid to oil 方式と oil to acid 方式の一般論的比較を行つたが、仕込速度を増していき、その極限に達すると両法の別はなくなる。温度、攪拌一定で操作する場合、平均総括反応速度は瞬間的に仕込んだ場合が一番大きい。この例については Hougén-Watson<sup>(6)</sup> がベンゼンのモノニトロ化について 99.5% 転化率を得るための所要時間の計算例を示しているが、工業的トルエン硝化では、普通の硝化温度でこのような方式を

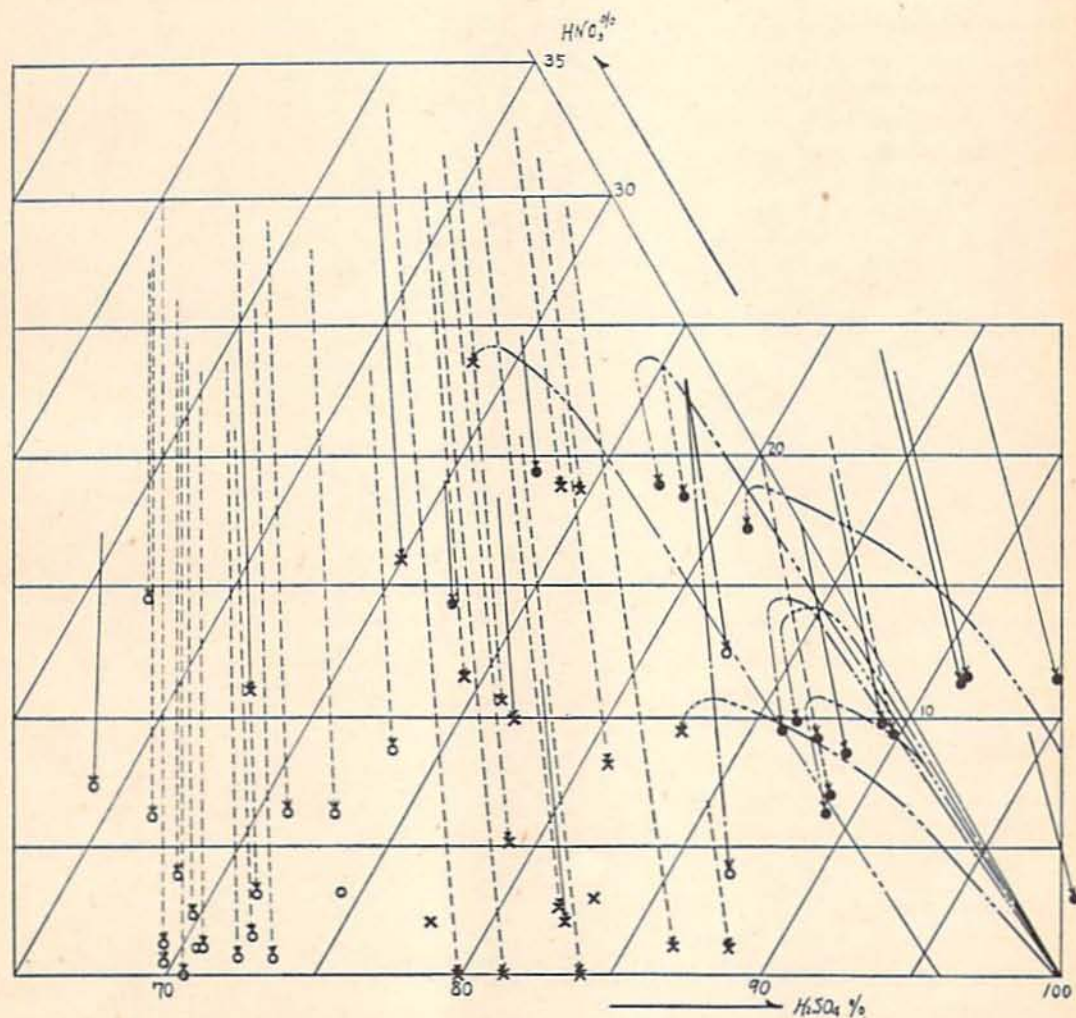


図4 各硝化段階に於ける硝化線



表1 モノニトロ化

トルエン	混 酸		混 酸 組 成						仕 込		後 反 応		総反応 時間	
	量	量	倍数	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N.R.	D,V,S.	温度	時間	温度		時間
-	-	2.49	57.6	30.0	-	12.4	1.09	2.84	-	-	-	-	-	-
61kg	183kg	3.00	55.8	28.0	-	16.2	1.23	2.45	40°C	-	40→80°C	hr min	1.00	-
50kg	150kg	3.00	61.0	28.3	-	10.7	1.24	3.64	30~45	-	60	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	<30	-	<30	-	-	-
350kg	1,050kg	3.00	61.0	28.3	-	10.7	1.24	3.64	-	hr min	80	-	-	-
200kg	575kg	2.88	59	29	-	12	1.22	3.14	-	8.00	60	2.00	-	-
トルエンベ トロール* 1,270kg	2,600kg	-	62	20.9	0.2	16.9	1.05	2.74	35	6.00~ 8.00	35	0.80	6.30~ 8.30	-
-	-	-	67.5	16.5	-	16	-	-	-	-	50~60	-	-	-
35gr	100gr	2.86	58.7	23.8	-	17.5	1.00	2.41	40	-	-	-	-	-
-	-	2.30	55	30	-	15	1.01	2.34	30	-	30	-	-	-
100gr	441gr	4.41	65.3	23.3	-	11.4	1.50	4.11	30~40	1.00~ 1.30	40	0.30	2.00	-
500gr	1,378gr	2.75	56.0	27.2	-	16.8	1.95	2.70	20	5.00	40	0.40	5.40	-
750kg	4,250kg	5.68	-	-	-	-	-	-	35	-	20→40	0.40	5.40	-
200gr	600gr	3.00	60.4	23.4	-	16.2	1.02	2.66	30	-	40	-	-	-
-	-	3.00	57.4	26.1	-	16.5	1.14	2.49	30	-	50	-	-	-
590kg	-	-	{76 87	{23 4	-	1 9	1.32	8.60	50→55	-	80	-	-	-
10gr	50gr	6.0	{76 76	{23 23	-	1 1	2.01	1.78	50→55	-	55	0.10	-	-
MNT 5,000kg	-	2.50	56.0	28.0	-	16.0	1.02	2.34	45~40	-	55	0.10	-	-
1,000/hr	-	2.50	56.0	28.0	-	16.0	1.01	2.34	35~40	-	35~40	-	5~6	-
3,000/hr	-	-	52~56	28~32	-	20~12	1.02	1.87~ 2.67	25	8.00	35~40	-	-	-
-	-	-	♯	♯	-	♯	♯	♯	-	-	35~40	2.00	10.00	-
-	-	-	62	18.0	3.0	17.0	1.05	2.84	20~30	-	-	-	-	-
-	-	6.87	-	-	-	-	-	-	<60	-	-	-	-	-
-	-	-	48	18	8 <sup>1)</sup>	12	-	-	-	-	60	-	0.25	-
1,600lb	-	7.80	48	14	14 <sup>2)</sup> 2 <sup>1)</sup>	19	1.63	2.85	55	0.16	-	-	-	-
450kg	1,355 kg	3.01	58.5	24.6	17 <sup>2)</sup>	16.9	1.08	2.50	25~30	-	55	0.08	0.24	-
-	-	2.93	59.0	24.0	-	17.0	1.03	2.49	35	-	30	-	-	-
550kg	-	3.00	58.9	23.4	-	17.7	-	-	35	8.00~ 10.00	-	-	-	-
-	-	-	62.0	20.0	-	18.0	2.83	-	-	-	-	-	10.00	-
{2,603 gr/hr	{7,905 gr/hr	3.04	62.9	24.4	-	12.7	1.133	3.34	35	-	-	-	-	-
{877 gr/hr	{2,380 gr/hr	2.71	60.2	25.7	-	14.1	1.020	2.83	35	-	-	-	-	-
{865 gr/hr	{2,725 gr/hr	3.15	62.9	24.4	-	12.7	1.122	3.32	35	-	-	-	-	-
{600 kg	{1,825 kg	3.04	59.6	23.3	-	17.1	1.036	2.41	30~35	8~10	30→45 45	1.00	9~10	-
-	-	-	-	14.5	-	-	-	-	<20	-	-	-	-	-
1,600lb	11,000lb	6.88	50.5	-	1 <sup>1)</sup> 2.5 2 <sup>2)</sup> 2.5	20.0	1.46	2.21	55	-	55	0.03~ 0.04	-	-
-	-	-	58	19	-	23	-	-	-	-	-	-	-	-



(トルエン → MNT)

仕込法	操作法	収率	規模	国籍	年代	文献	備考
acid to oil	batch	-	-	和	1908	(63)	
〃	〃	100%*	中規模実験	日	1911	(40)	{ acid to oil 方式が有利であると結論している。* 相当量の DNT が生成しているようである。
〃	〃	〃	〃	〃	〃	(29)	
〃	〃	-	工場	独	〃	(2)	Schlebsch 工場 混酸は圧搾空気でトルエン中に吹込まれる。
〃	〃	-	〃	仏	〃	(64)	
〃	〃	-	〃	日	1914	(65)	Cycle time: 24hr
〃	〃	94%	〃	独	1915	(66)	{ 腐酸は変色して暗色を呈する。Cycle time: 24hr
〃	〃	-	〃	英	1920	(5)	{ * トルエンペトロール (toluene-petrol) のトルエン含有量は 55~60%
〃	〃	-	〃	独	1921	(67)	
〃	〃	-	フラスコ	英	1922	(36)	
〃	〃	殆んど 100%	工場	独	1929	(41)	
〃	〃	-	フラスコ	米	1941	(32)	
〃	〃	95%	〃	日	1940~45	(68)	
〃	〃	-	工場	〃	〃	(30)	
〃	〃	-	フラスコ	〃	〃	(69)	
〃	〃	-	工場	〃	1914	(31)	
M. A. to oil on W. A.	〃	-	〃	米	1942	(33)	{ 特殊仕込法: 腐酸上にトルエンを浮かし二相間の界面を乱さないようにゆるい攪拌を行いながら混酸を散布器から仕込む
〃	〃	-	フラスコ	〃	1943	(35)	{ Krümmel 工場 Prenitrator 2 基 $\tau=0.80$ min Postnitrator 1 基 $\tau=2.00$ hr/min
Simultaneous	Semi-Continuous	94~98	工場	独	1945	(50)	{ Allendorf 工場未硝化トルエン及び過硝化 DNT は各 1%
〃	〃	-	〃	〃	〃	(39)	
acid to oil	batch	-	〃	〃	〃	(38)	Griessheim 工場
Simultaneous	Semi-Continuous	-	〃	〃	〃	(38)	
〃	Continuous	-	〃	和	1948	(71)	
oil to acid	bach	-	〃	米	1945	(6)	
M. A. to oil in W. A.	〃	-	〃	〃	1948	(72)	{ 1) nitrobody
oil to under acid	〃	-	〃	〃	1950	(27)	{ 2) nitrosyl Sulfuric acid Cycle time: 40min
acid to oil	〃	-	〃	日	1951	(42)	{ モノニトロ化腐酸中にトルエンを仕込みこれに左記組成の混酸を仕込む
Simultaneous	Continuous	-	〃	独	1955	(49)	
acid to oil	batch	-	〃	日	〃	(42)	
〃	〃	-	〃	米	1956	(9)	
Simultaneous	Continuous	100%	フラスコ	〃	〃	(10)	
〃	〃	98%	〃	〃	〃	(10)	トルエン MNT DNT 槽: 1 基の連続式
〃	〃	100%	〃	〃	〃	(10)	1.34 97.3 1.4
acid to oil	batch	-	工場	日	1957	(42)	3.66 95.8 0.6
〃	〃	-	〃	ベルギー	1933	(73)	0.775 97.6 1.7
oil to acid	〃	-	〃	米	1958	(13)	
〃	〃	-	〃	〃	〃	(13)	



とると、最初の反応が著しく速く、反応熱を除去し得ないので実際に行われていない。トリニトロ化では、見掛上の仕込は、acid to oil, oil to acid, 硫酸溶解の方式をとつても、実際は仕込中には殆んど反応が起らず、仕込終了後、温度を上げて反応させる方式が旧く用いられてきた。図4は、これらの仕込法によつて分類して仕込中の酸組成の変化を考慮した、従来行われてきたトルエン硝化の硝化線である<sup>21)</sup>。

○×●は夫々、モノー、ゼー、トリニトロ化の計算された廃酸組成を表わし、線は仕込法によつて分類してある。

-----→acid to oil  
 -----→oil to acid 及び昇温中に反応させる方法  
 -----→mixed acid to oil on waste acid  
 -----→acid to oil dissolved in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

連続法は廃酸組成が硝化組成なので硝化線は示してない。

実際の硝化反応については、硝酸の損失があり、硝化線は計算値より伸びるのが普通であるが、トリニトロ化ではこの外、硝酸が相当酸化反応に消費され、硝化線は左方につれる。acid to oil 方式では廃酸組成附近で、oil to acid 方式では硝化線の全領域で反応が行われることを理解すれば、従来の工業的硝化法がいつも比較的合理的な組成の領域で反応を行つていくことがわかる。

#### 攪拌効果

トルエン硝化の攪拌効果の定量的な取扱いは、モノニトロ化について、Kobe 等<sup>10)</sup>によつてなされたのみである。彼等は攪拌効果に関する特性値を算出しているが、基礎となる理論式(1)は次のごとく導かれたものである<sup>10)</sup>。

硫酸混酸による二相硝化反応において、主反応は酸相中で起り、一方酸相中での反応は活性硝化剤(NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, または NO<sub>2</sub><sup>+</sup> carrier) とトルエンとの二分子反応と考えてよい。化学反応速度  $\gamma$  は

$$\gamma = \gamma_a = k_a a_{Na} a_{Ta} \quad (8)$$

ここに

$\gamma_a$  : 酸相中の反応速度  
 $a_{Na}$  : 酸相中の活性硝化剤アクティビティー  
 $a_{Ta}$  : 酸相中のトルエンのアクティビティー  
 $k_a$  : 反応速度常数で硫酸濃度及び温度によつて変化する。

一方物質移動の速度式から

$$a_{Ta} = K_T a_{To} - \frac{\gamma_a V_a}{k_a a_o} \quad (9)$$

ここに

$K_T$  : 有機相、酸相間のトルエンの分配係数  
 $a_{To}$  : 有機相中のトルエンのアクティビティー  
 $k_a$  : トルエンの物質移動係数  
 $a_o$  : 単位体積当りの接触面積  
 $V_a$  : 酸相の容積分率

が導かれ、これを(8)に代入すると、

$$\gamma_a = \frac{k_a K_T a_{Na} a_{To}}{1 + \frac{V_a k_a}{k_a a_o} \cdot a_{Na}} \quad (10)$$

となり、

$$k_o K \rightarrow k, \quad \frac{a_o k_a}{V_a} \rightarrow k_{aT}$$

の置換を行うと、

$$\gamma_a = \frac{k a_{Na} a_{To}}{1 + k a_{Na} / k_{aT}} \quad (1)$$

が得られる。この式は  $k = k_o K$ , 及び  $k_{aT}$  が硝酸濃度の変化によつて変化することも考えられ、完全な適用は疑問であるが、近似的、または定性的な適用は有力な方法と思われる。

### III. 各 論

#### モノニトロ化

モノニトロ化の反応条件は表1の如くである。これを概観すると、初期において用いられた硝酸比の1.22~1.24 という値は第I次世界大戦を経て減少し、acid to oil 方式の工業的バッチ法では1.02~1.05 が普通となつている。モノニトロ化の硝酸比と D.V.S. について散布図を描くと図5の如くなり、この二つ条件の間には正相関がみられる。

この傾向は、バッチ法については、吾々がトルエンのモノ硝化に当つて、時々経験する変色 (Stripping) の現象と密接に関係するものと思われる。トルエンモノニトロ化における変色は、硝酸の不足した場合 D. V. S. の高すぎる場合、仕込時間の異常に高すぎる場合、仕込温度の高すぎる場合等に起る。この変色は、主としてトルエンのスルホン化によるものと考えられ







表2 ギニトロ化

MNT	混 酸		混 酸 組 成						仕 込		後 反 応		総反応
	量	量 倍数	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N.R.	D,V,S.	温 度	時 間	温 度	時 間	
P-NT	-	2.25	63.5	30.5	-	6.0	1.49	5.35	60~65	-	80	0.30	-
75kg	22.5kg	3.00	65.4	32.7	-	1.9	2.05	10.10	60~70	-	80	1.00	-
トルエン 20	85.2	3.00	62.0	30.3	-	7.7	1.88	5.05	50	-	90	2.00	-
520	15.60	3.00	66.7	31.4	-	1.6	2.15	11.54	60~65	8	90	2.00	10.00
280	9.00	3.21	72.7	21.6	-	5.7	1.51	6.74	-	-	80	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	40~45	-	80	-	-
50gr	240gr	4.80	77.0	11.3	-	11.7	1.20	3.11	60~65	-	70	0.30	-
-	-	2.20	65.0	30.0	-	5.0	1.44	5.93	-	-	90	2~3	-
-	-	1.68	63.7	31.4	-	4.9	1.15	5.05	60~65	-	80~90	-	-
トルエン 50gr	218gr	3.36	73.6	24.4	-	2.0	1.55	11.30	50 95	1.00	90~100	2.00	-
-	-	3.00	60.0	25.0	-	15.0	1.63	3.10	57	1.30	90	1.00	-
-	-	3.54	76.0	23.0	-	1.0	1.32	8.60	45 80	-	80	0.30	-
トルエン 10gr	50gr	3.33	76.0	23.0	-	1.0	1.12	11.0	45 83	-	83	0.30	-
300gr	-	-	61.4	26.7	-	11.9	-	-	50	-	100	-	-
5,000	-	-	-	-	-	-	-	-	30→60	-	70	-	-
P-NT 4,000	5,500	1.38	60.7	33.5	-	5.8	1.00	3.95	55→70	4.00	70→90 90	1.00 2.00	7.00
55lb/hr	-	-	硫酸 (63)	(3)	-	(6.0)	-	13.83	75	-	-	-	-
50gr	230	4.60	93.7	31.8	-	4.5	3.20	8.57	-	-	-	-	-
-	-	-	硫酸 (78)	(2)	-	(1.5)	-	5.20	40←50	-	-	-	-
-	-	-	50	20	12 <sup>1)</sup> 12 <sup>2)</sup>	6	-	-	-	-	-	-	-
トルエン 1,600lb	12,500lb	5.24	54.0	13.0	8 <sup>1)</sup> 17 <sup>2)</sup>	8	2.20	7.30	82~85	0.10	85	0.8	0.18
670	1,025	1.53	64.6	32.0	-	3.4	1.07	5.40	50	-	80~90	-	-
-	-	4.10	85.0	6.6	-	8.4	1.20	8.65	55	-	-	-	-
O-NT 200gr	342	1.71	65.8	26.9	-	7.3	1.00	4.41	50	0.15	50	0.20	0.35
P-NT 200gr	442	2.21	71.3	20.8	-	7.9	1.00	5.55	65	0.15	65	0.20	0.35
500	1,190	1.60	68.7	29.7	-	1.6	1.03	6.99	50~55	5~6	85	3.00	8~9



## (MNT→DNT)

仕込法	操作法	収率	規模	国籍	年代	文献	備考
acid to oil	batch	-	フラスコ	独	1981	(28)	
♪	♪	-	中型実験	日	1911	(40)	
oil to acid	♪	86%	♪	♪	1911	(29)	
acid to oil	♪	-	工場	♪	1914	(65)	
♪	♪	90~93	♪	独	1915	(66)	
-	♪	-	♪	♪	1921	(67)	
oil to acid	♪	91	フラスコ	英	1922	(36)	
acid to oil	♪	100	工場	独	1929	(41)	
♪	♪	♪	♪	♪	-	(58)	
M.A. to oil in S.A.	♪	♪	フラスコ	米	1941	(32)	
acid to oil	♪	♪	工場	♪	-	(37)	
♪	♪	♪	♪	♪	1942	(33)	
♪	♪	♪	フラスコ	♪	1943	(35)	此处で使用するMNTはDNTを相当含むものと思われるので実際のN.R. はずつと大きいものと思われる。
♪	♪	♪	♪	日	-	(69)	
N.A. to oil in Tri W.A.	♪	♪	工場	独	1945	(50) (70)	Krümmel 工場
acid to oil	♪	♪	♪	♪	♪	(38)	Griesheim 工場
simultaneous	continuous	♪	中型実験	♪	♪	(39)	Schlebusch
N. A. to oil in S. A.	batch	high	フラスコ	米	♪	(74)	
simultaneous	continuous	-	工場	和	1948	(71)	
-	batch	-	♪	米	♪	(72)	1) Nitrobody 2) nitrosilsulfuric acid
oil to acid	♪	-	♪	♪	1950	(37)	cycle time: 40min
acid to oil	♪	-	♪	日	1951	(42)	
♪	♪	90%	♪	仏	♪	(57)	
♪	♪	100%	フラスコ	米	1955	(22)	
♪	♪	98%	♪	♪	♪	(22)	
♪	♪	-	工場	日	1957	(42)	



表3 トリニトロ化

DNT	硫酸 量	混 量	酸			酸 特 性 値				仕 込		後 反 応		
			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	混酸 倍数	N.R.	D.V.S.	硫酸 濃度	温 度	時 間	温 度	時 間	
2.4-NDT 1.0	95~96% 4.0	15	-	90~92	8~10	5.50	3.94	9.23	9.10	-	-	90~95	4~5*	
トルエン 20kg	66°Be' 186.3kg	69.87 kg	-	70.0	30.0	6.40	3.68	7.70	88.5	-	-	90~95	3~5	
2.4-DNT 100kg 液体DNT 500	-	500	94.0	9.8	3.8	5.00	1.44	∞	100.2	40~45 °C	-	90	-	
	-	1,430	82.1	20.9	3.0	2.86	1.73	2.38	99.6	70→90	-	130	1	
	-	69.2	415.2	75.0	23.5	1.5	6.00	4.07	21.3	95.5	-	3	180	3
	-	-	11,400	78.4	17.0	4.6	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	78.4	17.25	4.25	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	79.5	17.8	2.7	-	-	-	-	45→66	0.50	66→110	3.30
	-	-	-	81.0	1.70	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-
1,000	-	3,329	82.6	19.6	2.2	3.37	1.90	11.0	99.3	-	-	-	-	
500	-	1,500	80	20	0	3.00	1.74	24.3	96	95	-	95~100	-	
980	1,000	2,650	76	24	0	3.72	1.88	20.8	95.4	70~75	0.15	100~110	2.00~ 2.30	
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40~30	1.30~ 2.00	100~115	2.00	
トルエン 300	-	1,500	80	20	0	2.50	1.46	20.4	95.3	100~115	-	120	1.30	
1.0	1.5	1.2	56	42	2	2.70	1.46	20.1	95.2	90~100	-	130	-	
1,000	1,930	1,600	55.8	42	1.7	3.53	1.94	21.7	95.6	90	-	130	-	
1,200	2,200	3,700	57.0	40	3.0	4.91	3.56	10.1	91.0	90	-	120	-	
2,000	3,640	3,000	56.0	43	1.0	3.32	1.94	21.7	95.6	80~100	2	130	6	
トルエン 1,300lb	20% oleum 3,500lb	3,500	43	57	0	27.0	2.25	54.1	98.3	80~95	-	104	-	
180P	800P	3,00P	-	98	2	5.65	4.52	10.65	91.4	85~100	-	90→130	-	
TNT 4,000	-	-	-	24	6	2.5~ 2.6	1.75	∞	102.4	80	3.30	96	2.30	
	-	-	82	24	9	-	-	∞	106.7	74~78	3.00	98	2.00	
	-	-	85	24	9	2.5	1.75	∞	106.7	83	2.00	95	95	
	-	11.00	85	24	9	2.5	1.75	∞	106.7	83	2.00	95	95	
MNT 255lb/hr	-	187lb/ hr	82	22	4	-	-	21.0	95.4	82	-	-	-	
(200)	-	693lb/ hr	82	22	4	3.44	2.19	∞	101.4	90	-	-	-	
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95	-	-	-	
	-	-	硫酸 (81)	(6)	(3)	-	-	27.0	96.5	55~85	-	-	-	
	-	-	40	60	0	-	-	-	-	-	-	-	-	
トルエン 1,600lb	30~40% oleum	-	82.7	23.3	6.2	2.69	1.81	∞	102.8	85~90	0.30	110	0.35	
	-	-	78	21.7	0.3	-	1.74	19.4	-	95.3	-	-	-	



(DNT→TNT)

総反応時間	仕込法	操作法	硝化回数	収率	凝固点	規模	国籍	年代	文献	備考
-	M.A. to oil in S.A.	batch	3	Di→Tri 84	79°	フラスコ	独	1891	(28)	* ガスの発生がなくなる迄時々攪拌する。
-	〃	〃	〃	トルエン →TNT 67(精)	80.5~ 81.5	中型実験	日	1911	(40)	
-	acid to oil	〃	〃	-	-	〃	独	〃	(64)	
-	〃	〃	〃	-	-	工場	〃	1912	(75)	
-	〃	〃	〃	トルエン →TNT 58(精)	-	〃	日	1914	(65)	
-	oil to M.A.	〃	〃	-	-	〃	英	1915 以前	(5)	
4.50	〃	〃	〃	-	-	〃	〃	1915	(5)	
4.20	〃	〃	〃	-	80.1	〃	〃	1918	(5)	
-	〃	〃	〃	-	-	〃	〃	1918	(5)	
-	oil(80°C) to acid	〃	〃	Di→Tri 38	77~79	〃	米	1927	(76)	
-	acid to oil	〃	〃	-	-	〃	独	1929	(41)	
2.30	M.A. to oil in S.A.	〃	〃	Di→Tri 87(粗)	-	〃	〃	1933	(38)	
3.30	M.A. to oil in W.A.	〃	〃	-	-	フラスコ	米	1941	(32)	
-	M.A. to oil	〃	〃	89	-	工場	〃	-	(37)	
-	M.A. to oil in S.A.	〃	2	-	-	〃	日	-	(59)	
-	〃	〃	〃	-	-	〃	〃	-	(60)	
-	〃	〃	〃	-	-	〃	〃	-	(30)	
8	〃	〃	〃	-	-	〃	〃	-	(61)	
-	〃	〃	3	-	72(粗) 80.2(精)	〃	米	-	(33)	
-	N.A. to oil in S.A.	〃	〃	-	-	フラスコ	日	1914	(31)	
6	M.A. to oil (旧) oil to acid (新)	〃	〃	トルエン →TNT 81	80~80.5	工場	独	1945	(50)	Krümmel 工場
6	M.A. to oil	〃	〃	81	80.4~ 80.5	〃	〃	〃	(39)	Allendorfus 工場
6	oil to acid	〃	〃	81	80.4~ 80.5	〃	〃	〃	(38)	Schlebusch 工場
-	simultaneous	continuous	4	85	80.3	中型実験	〃	〃	(77)	二槽式連続硝化
4.20*	M.A. to oil in S.A.	batch	3	-	80.2	工場	米	1945	(6)	Plum Brook 工場 *Cycle time
1.20*	oil to M.A. simultaneous	continuous	〃	-	-	〃	和	1948	(71)	
-	M.A. to oil in S.A.	batch	〃	-	-	〃	米	1849	(72)	
1.05	oil to acid	〃	〃	-	80.3	〃	〃	1950	(37)	
-	-	〃	〃	-	-	〃	〃	1956	(9)	



## 5. 連続洗浄及び乾燥のための方法と装置

なお未硝化物、過硝化物の割合は、夫々1%以内であるとしている (Meisser の装置は併流二段式である)

Kobe<sup>21)</sup> 等もトルニンの連続モノニトロ化装置を試作して、反応速度の測定を行っているが、このデータから一段連続硝化の最適条件が推定されて興味深い表1に挙げたのがこのデータである。

## ジニトロ化

ジニトロ化の反応条件は表2のごとくである。この表から、反応温度、D.V.S., N.R. をとつて散布図で表わしたのが、図6である。ここで反応温度は棒の長さで示してある。

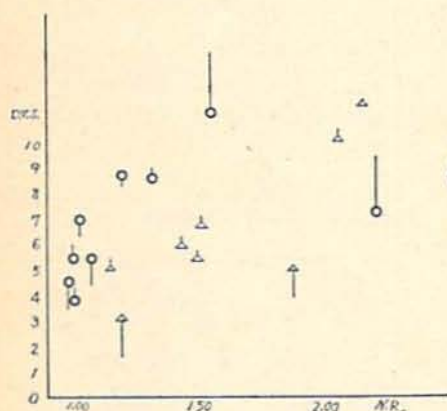


図6 ジニトロ化の反応条件

この反応条件は相当幅広く分布しているが、特殊のものを除いては近年になる程一般に小さな N.R. をとるようになっていく。ジニトロ化はその前後に較べて最も検討の遅れた領域である。これを稍詳しく検討を行ったものには Kobe<sup>21)</sup> の研究があるのみである。Kobe は彼の提唱する反応変数を変えて、収率の変化を調べたが、ここに挙げたのは、硝酸比1, 仕込時間 (acid to oil) 15 分、後反応時間 20 分と指定した場合の *o*-及び *p*-ニトロトルニンのニトロ化の最適条件である。Watkin<sup>27)</sup> は、結晶 DNT の製造法として、できるだけ純粋な DNT を得ることを目的とした方法を発展させているが、これは第一段でトルニンを約半分 DNT を含む MNT にまで硝化し、廃酸を除いた後、これにジ混酸を注加する方法である。

トリニトロ化の反応条件については、これを詳細に取扱った文献が最も多く、今日殆んどその反応条件は確立されているごとくである。硝酸比と硫酸濃度との関係を見ると、一般的には低硫酸濃度に高硝酸比が対

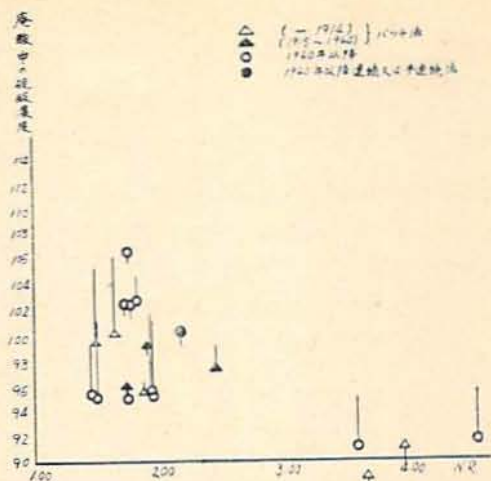


図7 トリニトロ化に於ける反応温度硫酸濃度硝酸比

反応温度は 100°C を中心とした棒の長さで表わす。D.V.S. の代りに反応が完了したと仮定した場合の廃酸濃度(硝酸フリー・ベース)を使用した。

応している。実際に工業的に行われていたと思われる方法は、N.R.=1.7~2.0, 廃酸の硫酸濃度 95~107% の範囲内に含まれている。即ち

- A. 1929 年の Ullmann, "Encyclopedie der technischen Chemie" の方法<sup>41)</sup>。
- B. 1939 年 Stettbacher "Schiess-und Sprengstoffe" の方法。
- C. 旧日本陸海軍の方法<sup>29)40)41)</sup>。
- D. 1945 年頃の独乙, Krümmel, Allendorf, Schlebassch 各工場の方法<sup>28)29)50)</sup>。
- E. 第Ⅱ次大戦以来、米国の一般的製造法となつていく方法<sup>1)37)12)</sup>。
- F. 1918 年頃の英国, Queens Ferry 工場における方法<sup>9)</sup> 等であり、これらの方法を検討することによって従来の代表的トリニトロ化法を知ることができる。

TNT が主として軍用爆薬に用いられるということから当然といえるが、その製造法の進歩の著るしかつたのは、第Ⅰ次、第Ⅱ次の大戦中であつた。1915~1918 年の製造法の実際改善の分野では、英国軍需省編 "Technical Records of Explosives Supply"<sup>34)</sup> に詳しいが、硝化酸の濃度を増すことによつて品質の向上と、30 分の反応時間短縮を行い、これを凝固点の上昇速度で示している。この方法は DNT を混酸中に仕込む、oil to acid 方法であるが、米国で発展した方法と異り、DNT を 45°C という低温で仕込み始



め、65°Cで仕込を終え、実際の硝化反応は、大部分後反応の昇温期間中に起る。この点で所謂“直接硝化 (Direct Nitration) 法”と異なる。

Ullmanの方法は混酸をDNTオイル中に70~75°Cで仕込み、90~100°Cで反応させる。100%の混酸で、この程度の条件では反応の完結は望めないが、この場合、溶剤精製を行って未硝化DNTを除去し、高凝固点TNTを得ている。

Stettbacher, 旧日本陸海軍の茶褐葉及び九四式爆薬製造法は、DNTを硫酸溶解して、これに混酸を仕込む方法である。しかしStettbacherのそれは40~30°Cで混酸を仕込み、昇温期間中に反応を行い、これに対して、旧日本陸海軍の方法は、85~100°Cで混酸を仕込み、仕込中も反応が起るようになっていいる。更にこの方法は後反応温度として120~130°Cという高温を用い、この程度の濃度の混酸でも硝化が完了するようにしてある。高温の後反応はDNTをTNTに転化するには有効であり、またNO<sub>2</sub>またはNOガスを追出すが、酸化反応も激しく、収率の減少が予想される。

第二次大戦中の独乙各工場の方法は大体同じであるが、Krümmel工場を例にとれば、旧工場はacid to oil方式を採り、新工場はoil to acid方式を採っている。

同じ時期の米国におけるTNT製造法の進歩はPlum Blook工場の技師、Reifsniderの綜説に詳しいが<sup>9)</sup>TNTの製造時間短縮のために、硝化手をdu Pont社の工場に実習させて養成し、2時間10分のcycle timeを1時間30分にまで減らし、次いで直接硝化法、即ちoil to acid方式を採用して、最低40分にまで短縮した(トル硝化器は一系列二基あり、一基については1時間20分である)。

トリニトロ化の反応温度については、仕込中に大部分が反応するといわれる直接硝化法と、後反応で主反応が行われる、間接硝化法では反応温度をいづれにとるかで疑問があるが、この処では一応後反応温度を採った。反応温度は各国で夫々個々の伝統があり、吾国で発展した方法は120~130°C、独乙では100°C前後、米国では110°C前後となつている。

稍詳しい文献<sup>10)11)</sup>のある独乙及び米国の1945年のTNT製造法に関する実例について比較すると次のごとくである。

独乙ではモノニトロ化と、次のチー、トリニトロ化を分離して、モノニトロ化で生成したMNTを一度精製してから、次の段階の硝化に使用している。特に

	独	乙	米	国
バッチの大きさ	4t		1.5t	
収率	200%		207~8% (トルエン・ベース)	
凝固点	80.5°C		80.2°C	
反応時間	5~6時間		60~70分	
混酸倍数	2.5		2.69	
N.R.	1.75		1.81	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	85%		82.7%	
HNO <sub>3</sub>	24%		23.3%	
H <sub>2</sub> O	-9%		-6.2%	

MNTの精製中に簡単な水蒸気蒸溜を含み、未硝化物や不純パラフィン類を除き、製品TNTに高い凝固点を与えているが、収率は米国のそれに較べて稍落ちる。

現在の独乙ではSchlebusch工場その他でMeissner式の連続硝化器が広く好成绩で使われている。吉川氏<sup>12)</sup>によれば、短時間に硝化するために、混酸等の原料を予め加熱したものを連続的に仕込むことを特徴としている。従来の硝化においては冷却するのが一段概念となつているが、Meissner式連続硝化装置では、材料を加熱して、攪拌を迅速に行い、反応を短時間に完結し、しかも発生した反応熱は廃酸中に分散して、作業を安全に遂行している。

#### IV. 結 言

以上より、トルエン硝化に関する従来の方式について考察したところを述べた。将来は連続法が一般的方式となるものと思われるが、既存のバッチ式設備を有効に利用するものもまた有意義である。以上の考察に基づき最も合理的と思われる硝化方式による実験の結果その他については第二報以下に報告する。

#### 文 献

- 1) Department of the Army Technical Manual, "Military Explosives". TM9-1910, p. 142~154 (1955).
- 2) 加舎, 鈴木文庫 1 (1911).
- 3) 例えば一般的綜説では Gillespie and Millen, Quart. Rev., 2, 277 (1948). C. K. Ingold, "Structure and Mechaniam in Organic Chemistry p. 269~288, Cornel University Press New York, 1953. 最近の進歩については,



小方, 化学の領域, 9, 510, (1955).

4) Humphrey, J. Ind. Eng. Chem., 8, 998(1916).

5) Ministry of Munitions, "Technical Records of Explosives Supply" (Compiled by W. Macnab), His Majesty's Stationary Office, London 1920.

6) P. J. Raifsnider, Chem. Ind. 1054~1056 (1945).

7) G. M. Bennett, J.C.D. Brand, D. M. James, T. G. Saunders and G. Williams, J. Chem. Soc., 1947, 474 ~492 (1947).

8) C. McKinley and R.R. White, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 40, 142~75 (1944).

9) H. M. Brennecke and K. A. Kobe, Ind. Eng. Chem., 48, 1298 (1956).

10) A. J. Barduhnd and K. A. Kobe, *ibid.*, 48, 1305 (1956).

11) P. H. Groggins, "Unit Process in Organic Synthesis" 2nd Edn. p. 22~6, McGraw-Hill, New York, 1938.

12) P. H. Groggins, *ibid.*, 4th Edn., p. 34~37 (1952).

13) P. H. Groggins, *ibid.*, 5th Edn., p. 104~107 (1958).

14) *loc. cit.*, p. 69.

15) Mononitration of *p*-Cymene: K. A. Kobe and T. E. Dowmani; Ind. Eng. Chem., 31, 257 (1939).

16) Mononitration of *p*-Xylene: K. A. Kobe and H. Levin, *ibid.*, 42, 352 (1950).

17) Nitration of nitro-*p*-Xylene: K. A. Kobe and T. B. Hudson, *ibid.*, 42, 352 (1950).

18) Mononitration of Cumene: J. W. Haun and K. A. Kobe, *ibid.*, 43, 2355 (1951).

19) Mononitration of *o*-Xylene: K. A. Kobe and P. W. Pritchett, *ibid.*, 44, 1938 (1952).

20) Mononitration of Benzene: K. A. Kobe and J. J. Mills, *ibid.*, 45, 287 (1953).

21) Mononitration of *m*-Xylene: K. A. Kobe and Kobe and H. M. Brennecke, *ibid.*, 46, 728 (1954).

22) Mononitration of *o*- and *p*-Nitrotoluene: K. A. Kobe, C. G. Skinner and H. B. Plindle, *ibid.*, 47, 785 (1955).

23) Mixed Acid Nitration of Toluene: 文献(9)

24) Toluene Nitration Kinetics: 文献(10).

25) H. S. Kharasch and F. H. Westheimer, PB., 31101, PB. 18955. (1941).

26) P.H. Groggins "Unit Process in Organic Synthesis", 5th Edn. p. 120~121, (1958).

27) W. H. Rinkenbach, "Encyclopedia of Chemical Technology" (Edited by Kirk and Othmer) Vol. 6, p. 45~6, The Interscience Encyclopedia Inc., New York, 1950.

28) C. Haüssermann, Ztschr. of angew. Chemie, 1891, 661 (1891).

29) 陸軍技研, 鈴木文庫 I (1911).

30) 美川一雄, "爆薬学"

31) 西松唯一, "火薬学" p. 135~141, 丸善, 東京 (1914).

32) T. L. Davis, "Chemistry of Powder and Explosives" Vol. 1, p. 148 (1941).

33) War Department, "Military Explosives" Technical Manual 2900, p. 45.

34) C. F. Papazoni, U. S. Pat., 2,402, 180 (1946).

35) M. Meyer, "The Science of Explosives," p. 258~259, p. 258~259, Thomas Y. Crowell Co., New York 1943.

36) W. H. Gibson, R. Duckham, and R. Fairbairn, J. Chem. Soc., 121, 270, (1922).

37) G. C. Smith, (岩田 "火薬, 爆薬火工品" より)

38) P. B. 23386.

39) P. B. 22930.

40) 長谷川, 鈴木文庫, 1, (1911).

41) F. Ullmann, "Encyclopedie der technischen Chemie" B. 5, S. 770~771, Urban und Schwarzenberg, Berlin, 1929.

42) 某工場,

43) W. K. Lewis and T. J. Suen, Ind. Eng. Chem., 32, 1095 (1940).

45) O. A. Hougen and K. M. Watson, "Chemical Process Principles," p. 1054~63, Wiley, New York, 1947.

46) de Beule, Bull. Soc. Chim Beig., 42, 27

47) W. W. Jones and M. Rusell, J. Chem. Soc., 1947, 921.

48) F. H. Westheimer and M. S. Kharasch, J. Am. Chem. Soc., 68, 1871 (1946).

49) F. Meissner, G. Wanschabband and D.



- F. Othmer, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 718 (1955).  
 50) P. B. 925.  
 51) G. F. Wright, "Organic Chemistry, Advanced Treatise" (Edited by H. G. Gilman), Vol. IV p. 974 (1953).  
 52) C. F. Papazoni, U. S. Pat., 2,402,180 (1946).  
 53) 難波桂芳, 工火協 **7**, 14 (1947) 参照。  
 54) F. J. Stubbs, C. D. Williams and C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1065.  
 55) J. B. Castner, U. S. Pat., 2,385,128 (1945).  
 56) M. Meyer, "The Science of Explosives," p. 258~9, Thomas Y. Crowell Co., New York, 1943.  
 57) C. Watkin, *Mem. Poudres.*, **33**, 21 (1951).  
 58) A. Stettbacher, "Die Schiess- und Sprengstoffe," S. 259~95, Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1933.  
 59) 岩田貞夫, "火薬, 爆薬, 火工品" p. 311~2.  
 60) 日本海軍, 九一式爆薬製造法。  
 61) 日本陸軍 (宇治) 茶褐薬操作要領。  
 62) 吉川英吉, 歌州視察談。  
 63) Holleman, *Proc. Acad. Sci., Amsterdam*, **11**, 248 (1908).  
 64) F. M. Vásquez, *Z. f. Schiess- u. Sprw.*, **6**, 301 (1911).  
 65) 朽木, 鈴木文庫, **4**, (1914).  
 66) R. Escales, "Nitrosprengstoffe" S. 140~51, Verlag von Veit and Comp. Leipzig, 1915.  
 67) H. Kast, "Spreng- und Zündstoffe" 251~74 (1921).  
 68) 渡辺卓郎 (岩田, "火薬, 爆薬, 火工品" より)  
 69) 上野繁蔵 "芳香族 = トロ化合物" (旧海軍報告)  
 70) P. B. 77729.  
 71) Hoeck, Dutch Pat., 60,480 (1948).  
 72) E. R. Riegel, "Industrial Chemistry," 5th Edn., p. 713, Reinhold, New York, 1949.  
 73) De Beule, *Bull. soc. Chim., Berg.*, **42**, 27 (1933); through Venkataraman's "The Chemistry of Synthetic Dyes" Vol. 1, p. 72, (1952).  
 74) C. Weigand, "Organic Preparations" p. 261, Interscience, New York, 1945.  
 75) Langenscheidt, *Z. f. Schiess- u. Sprw.*, **7**, 426 (1912).  
 76) Thomas, U. S. Pat., 1,814, 980 (1927).  
 77) P. B. 89275.

### Consideration on Toluene Nitration (1)

#### Discussion of Previous Toluene Nitration

by Ken Yamasue and Tadao Yoshida

(Asa Factory, Nippon Kayaku Co. Ltd.)

#### Summary

Previous methods of toluene nitration were considered. In order to clarify various conditions of the methods, such factors as D.V.S., nitric acid ratio, mixed acid ratio, reaction temperature, feeding method of raw materials, and agitation effect were selected as process variables. The effect of these factors on both nitration reaction and purity of the products was discussed in general terms. The process variables of each nitration stage were taken from those which were actually used in nitration though not found in literature,

and those found in previous literature. In order to make the discussion more specific, nitric acid ratio, D.V.S., and so forth were calculated according to Groggins' method, and then the results were shown in histograms, and, at the same time, the nitration lines were drawn. The consideration on each nitration stage was done by using these process variables. Finally, the historical changes of the above mentioned variables and the characteristics of particular nitration methods were discussed.