

トルエン硝化に関する考察 第II報

原料仕込み方法に関する実験的考察

山末 健*・吉田 忠雄**・岩井 行人*

I. 緒 言

トルエンの工業的ニトロ化反応は反応工学的には純粋な回分式反応ではなく、準回分式(semi-batch)¹⁾反応で大部分が反応する場合が多い。すなわち、一方の原料を予め反応器に仕込んでおき、他方を連続的に仕込み、仕込み期間中に反応の大部分が進行する。このような場合には仕込みの順序、速さなどが製品品質、作業能率および作業の安全性に大きな影響を与えることが考えられる。

当報告では反応原料の仕込み順序が実際にどのような効果を示すかについて実験的に検討した結果を記す。

トルエンのニトロ化に関して従来行なわれてきた仕込方法として回分法では次のようなものがある。

1. 混酸を被ニトロ化物中に仕込む acid to oil 方式
2. 被ニトロ化物を混酸中に仕込む oil to acid 方式
3. 硝酸または混酸を、予め硫酸に溶解させた被ニトロ化物中に仕込む硫酸溶解法
4. その他の方式. 廃酸上にトルエンを浮かして、二相が互に混じらないような攪拌下に混酸を仕込む方式²⁾ など

この他に全体としては回分式であるが、前硝化器(prenitrator)を用いて主要な反応を連続的に前硝化器で行ない、後反応を主硝化器中で準回分的に行なう半連続法³⁾がある。また前硝化器を用いなくて酸と被ニトロ化物を同時に回分式反応器に仕込む同時仕込み方式なども考えられる。

準回分式反応器中での物質収支は仕込操作中のみに限れば一般に次のように表わされる。

$$F_1 z_1 - r V_B = \frac{M_A d(V_B C_2)}{d\theta} \quad (\text{g/sec}) \quad (1)$$

F_1 : 仕込物流量 (g/sec)

z_1 : 仕込物中の原料 A の重量分率 (g/g)

r : A の反応速度 (g/l·sec)

V_B : 有効反応容積 (l)

M_A : A の分子量 (g/mole)

C_2 : 反応混合物中の原料 A のモル濃度 (mole/l)

θ : 反応を開始してから経過した時間 (sec)

しかしながら、この基礎式(1)は0次および1次の均一反応以外は解析的に解くことはできない。一方工業的なトルエンのニトロ化反応は異相反応であり、反応次数も一般的には整数で表わすことができず、これに加えて二次的な反応による高次硝化物の生成状態を理論的に表示することは更に困難である。したがって、ここでは解析の第一段階として実験的な結果のみについて論ずる。

II. 実 験

II-1. 実験装置. 実装置に似せて全内容積 15l の反応器を使用し、推進翼攪拌機の廻転速度 500r. p. m. で反応を行なった。この程度の攪拌では化学反応律速とはならないが、実装置と類似の結果を得るためにこの程度の攪拌とした。装置の大略は Fig. 1 に示した。

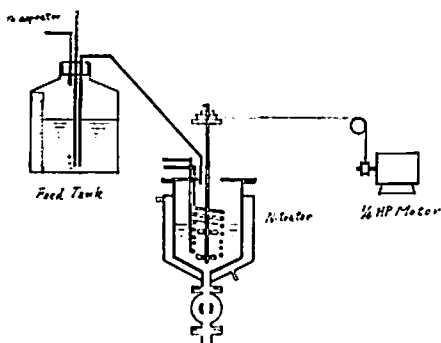


Fig. 1 Schematic diagram of the nitration apparatus

Total inner volume	15 l.
Cooling area of the coil	20.3 dm ²
Cooling area of the jacket	2.8 dm ²
Speed of the propeller	500r. p. m.

II-2. モノニトロ化物の分析. 反応混合物の油相と酸相とを分離し、油相を水洗後水蒸気蒸留してトルエン

昭和38年11月26日受理
*日本化学専攻作業所 山口県山陽町
**東京大学工学部燃料工学科 東京都文京区

ンを完全に留出させた。残分の 25°C における比重から Fig. 2 を用いて DNT 含量を決定した。留出したトルエン-ニトロトルエン混合物は重量および窒素量から油状反応混合物の未反応トルエン量を算出した。

Fig. 2 および Fig. 3 の作成に用いた標準品は、トルエンは硝化用トルエン、モノニトロトルエンは C. P. grade の *o*-ニトロトルエン 60% と *p*-ニトロトルエン 40% との混合物である。またジニトロトルエンは工業製品を加熱融解後冷却して約半量品出したとき分離した結晶 DNT を用いた。Fig. 3 は結果をチェックするのに用いた。

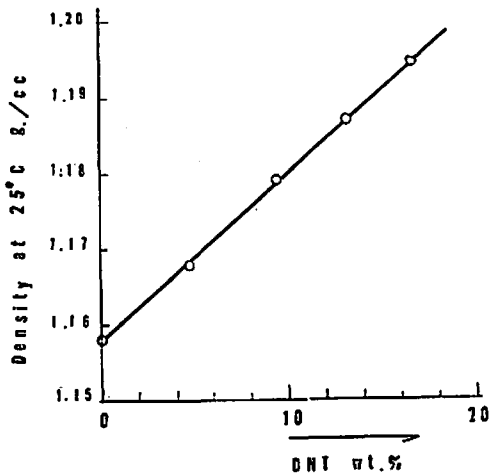


Fig. 2 System; MNT-DNT. Density at 25°C

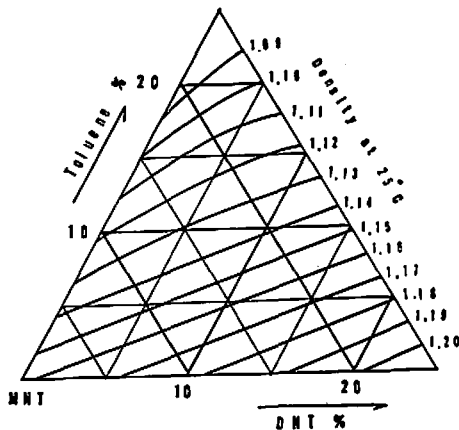


Fig. 3 System; Toluene-MNT-DNT. Density at 25°C

II-3. ジニトロ化物の分析. ジニトロ化の場合は結果の解析を容易とするために原料として *p*-ニトロトルエンを用いた。したがって、*p*-ニトロトルエン、

2,4-ジニトロトルエンおよび2,4,6-トリニトロトルエン三成分系の 90°C における比重および凝固点の三角図表を作り (Fig. 4), これから反応生成物の組成を決定した。

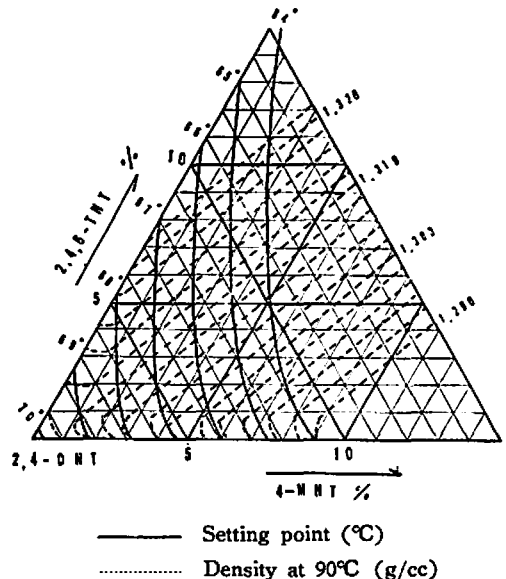


Fig. 4 System: 4-MNT-2,4-DNT-2,4,6-TNT

II-4. トリニトロ化物の分析, 原料として 2,4-DNT を用いたので, トリニトロ化生成物の分析は凝固点と 90°C における比重とから行なった。2,4-DNT-2,4,6-TNT 系の比重と凝固点とは Fig. 5 に示した。この二方法を用いて得られた結果を比較すると,

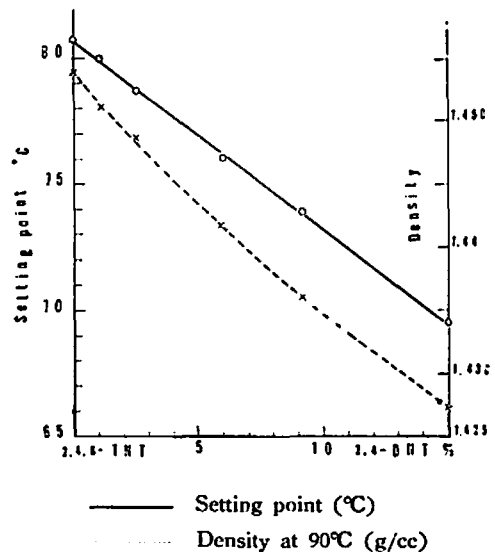


Fig. 5 System; 2,4-DNT-2,4,6-TNT

比重法による方が転化率が大きくでる。これは TNT 以外に他の副生物が生成して凝固点が低い値を示すためと考えられる。反応生成物は十分な湯洗後 2% 亜硫酸ソーダ水溶液で洗い、再湯洗を繰返してから 120°C で 1hr 乾燥した。

III. 結果と考察

III-1. モノニトロ化、トルエンをモノニトロ化してモノニトロトルエンを製造する場合、必ず未反応トルエン、反応の進みすぎたジニトロトルエンまたはその両者を伴なう。酸化マグネシウムを吸着剤としたクロマトグラフ³⁾を用いて分離すると、どの実験でも DNT の生成を認めた。

モノニトロ化実験の結果は Table 1. に示した。これらの実験条件は主として文献によつたが、反応時間は適当に選らんだ。また実験 (8) (9) は Kobe らの連続ニトロ化実験⁹⁾と同じ混酸を用いて oil to acid 方式および同時仕込方式で実験を行ない比較したものである。勿論これらの方式による最適条件でははく単に比較用のデータである。参照データ A. B および C は連続ニトロ化および半連続ニトロ化の文献値である。これらの値からモノニトロ化においては原料の仕込順序が製品純度に大きく影響することがわかる。モノニトロトルエンのみを純粋に取出すことを目的とし

た反応の場合は acid to oil 方式、連続法(槽型反応器)、半連続法が優れていることがわかる。回分式反応では D. V. S. が高すぎたり、硝酸比が小さすぎたりすると変色 (stripping) を起す。たとえば実験 (1) はかなり良好な反応結果を与えているが、酸の仕込み終了後に反応混合物が赤く着色した。この直接的な原因としては廃酸中の硝酸濃度が 0.10% でこのような稀薄な硝酸濃度の下で D. V. S. 2.64, 反応温度 30°C という条件が重なつた為にトルエンのスルホン化が起つた為と考えられる。しかしこの程度の変色は少量の稀硝酸の添加によつて消すことができる。実験 (6) は仕込中に反応混合物が真黒になつてしまつたが、この原因には D. V. S. 8.60 が最も大きく影響している。実験 (4) は廃酸中の総酸分が 70% に達せず、製品は白濁して分離が悪く、装置保全の面からも採用できない。

回分法における oil to acid 方式あるいは同時仕込方式はトルエンのモノニトロ化の場合、モノニトロトルエンを純粋に製造する目的には適さない。類似の条件下での比較は実験 (8) (9) および参照データ (A) から行なうことができる。すなわち理論量に近い硝酸を用いたニトロ化では oil to acid 方式が最悪の成績を示し、連続法が最良の結果を示す。回分法での同時

Table 1 Mononitrations of Toluene with the Nitric-Sulfuric Mixed Acid;

Run		H ₂ SO ₄ (wt. %)	HNO ₃ (wt. %)	HNO ₂ (wt. %)	H ₂ O (wt. %)	Nitric Acid Ratio	Dehydrat- ing Value of Sulfuric Acid	Feeding	
								Temp. (°C)	Time (hr. min)
1	Mixed Acid	60.45	22.99	0.23	16.33	1.003	2.64	30	4.00
	Waste Acid	72.45	0.10	0.74	26.71				
2	Mixed Acid	60.65	23.52	0.23	15.60	1.045	2.70	30	4.00
	Waste Acid	72.01	0.13	0.69	27.17				
3	Mixed Acid ⁷⁾	57.84	28.27	0.53	13.36	1.030	2.72	25	4.00
	Waste Acid	72.12	0.32	0.52	27.02				
4	Mixed Acid ⁸⁾	54.02	29.66	0.47	15.85	1.000	2.22	30	4.00
	Waste Acid	68.15	0.22	0.76	30.87				
6	Mixed Acid ⁹⁾	76.05	23.43	0.16	0.36	1.320	8.60	50~55	1.00
	Waste Acid	60.06	0.02	0.75	39.17				
7	Mixed Acid ¹⁰⁾	62.20	15.67	0.17	21.96	1.41	2.48	47~57	0.04
	Waste Acid	65.43	0.44	0.42	33.71				
8	Mixed Acid ⁹⁾	60.69	25.85	0.22	13.24	1.02	3.04	35	1.00
	Waste Acid	73.36	0.27	0.85	25.52				
9	Mixed Acid ⁹⁾	61.74	25.71	0.16	12.39	1.023	3.25	35	1.00
	Waste Acid	74.28	0.13	0.46	25.13				
References									
A ⁶⁾	Mixed Acid	60.2	25.7		14.1	1.02	2.83	35	0.45
B ⁶⁾	Mixed Acid	62.9	22.4		12.7	1.122	3.32	35	
C ¹¹⁾	Mixed Acid	56.0	28.0		16.0	1.010	2.34	35	0.30

仕込法は中間的な結果を示す。

acid to oil 方式と連続法または半連続法とは類似の結果を示している。理論的には acid to oil 方式の方が良好な結果を示すべきなのに実際にはそうならないのは良好な攪拌が連続法の場合有利に働いているためと考えられる。純粋なモノニトロトルエン製造を目的とする場合は回分法では acid to oil 方式を採用すべきで、精製の難易まで考慮するなら理論量の硝酸を採用して、仕込み終了後短時間で分離し、水洗、アルカリ洗浄、水洗後蒸留すべきである。この場合仕込み中に変色のおそれがあるので仕込時間は慎重に決める必要がある。なおこれらの反応条件下(反応温度30°C)では側鎖メチル基の反応生成物は全く認められない。しかしながら、ニトロクレゾール類生成の可能性¹²⁾はあるのでアルカリ洗浄は有用であろう。

高次ニトロ化合物への中間体としてのモノニトロトルエン製造には oil to acid 方式の採用が短時間でニトロ化を終えることができるので有利である。この場合実験(7)および(8)の比較からわかるようにならず相当量の DNT を副生するので理論量よりかなり過剰の硝酸を用いること、およびできるだけ仕込み時間を短くすることが反応成績を上げるために必要である。仕込時間は反応器の冷却能力に関係してくる

ので、この制約を受ける。この点から acid to oil 方式と oil to acid 方式とは硝化器の冷却能力に関して異なった取扱いをしなければならない。

TNT 製造の場合のモノニトロ化は高次ニトロ化段階で生成した廃酸処理という目的をもっており、廃酸中の溶解ニトロ化合物を吸収し、硝酸もできるだけ完全に使いきることが望ましい。しかし硝酸濃度が一定以下になると変色して製品がだめになる。特に限られた冷却能力の硝化器では oil to acid 方式は夏季の操業で問題になり、仕込み時間がのびて変色の機会が多くなる。このような場合に同時仕込法の採用は有効である。

たとえば実際のモノニトロ化工程でジニトロ化廃酸を稀硝酸(66%)および濃硫酸(98%)で補強して硝酸比 1.286 で oil to acid 方式でニトロ化していたが、夏季には冷却能力不足でこの条件でしばしば変色を起した。これは同時仕込法で解決した。この関係を示したのが Fig. 6 である。補強用の硫酸および硝酸を廃酸に予め混合してこれにトルエンを仕込んだのが実線で示した(1)(2)および(3)で、いづれも変色しそれぞれ 50, 20 および 10% の稀硝酸を追加して変色の進行を抑えた。これに対して点破線(4)(5)は補強硫酸のみを廃酸に予め混合し、これに硝酸比が 1.286

Effect of Process Variables on the Composition of the Reaction Products.

Temp. Rising		Cooking		Total Reaction Time (hr. min)	Feeding Method	Products		
Temp. (°C)	Time (hr. min)	Temp. (°C)	Time (hr. min)			Toluene (%)	MNT (%)	DNT (%)
30~45	0.30	45	1.00	5.30	acid to oil	0.2	97.3	2.5
30	0.30	45	0.30	5.30	"	0.2	93.9	5.9
30~45	0.30	45	0.30	5.30	"	1.2	95.4	3.4
25~45	1.00	45	0.30	5.30	"	2.3	95.7	2.0
		30	1.30	5.30	"	2.3	95.7	2.0
		55	0.10	1.10	acid to oil on waste	1.9	80.6	17.5
		57	0.10	0.30	oil to acid	1.9	80.6	17.5
		35	1.00	2.00	"	17.0	50.0	33.0
		35	1.00	2.00	simultaneous feed	6.0	78.4	15.6
				0.45	continuous	3.66	95.8	0.6
					"	0.775	97.6	1.7
				3.00	semi-continuous	1.0	98.0	6.0

になるような稀硝酸とトルエンと同時に仕込んだものである。仕込時間は同程度を要するが変色は起らず追加硝酸仕込みの必要がなく、したがって廃酸中の水分の増加による装置の腐食は少ない。

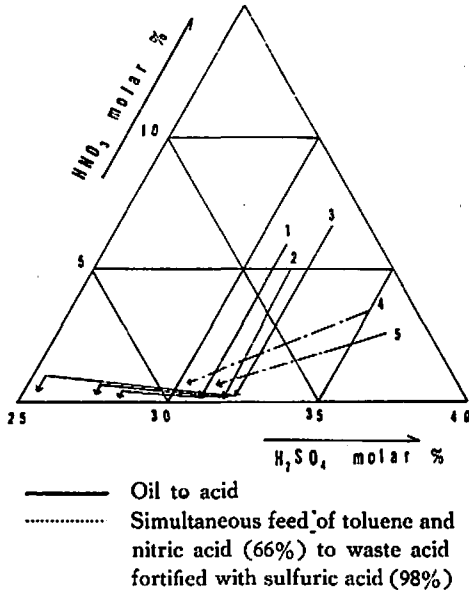


Fig. 6 Nitration of toluene; Effect of the feeding method

モノニトロ化の場合、回分法では冷却能力の制限による反応混合物の反応器中における長時間の滞留が反応成績に影響し、一方では作用状態におけるトルエン、モノニトロトルエン、硝酸の総括的濃度が反応成績に大きく影響することがわかる。acid to oil 法、同時仕込法はこの冷却能力の不足をカバーできる。

III-2. ジニトロ化. 反応の結果は Table 2 に示した。ジニトロ化はあらゆる点でモノニトロ化、トリニトロ化より容易で反応成績も比較的よい結果が得られる。これはジニトロ化に必要な酸組成は容易に取扱うことができ、この組成は反応器材質に対して腐食作用が少なく、ジニトロ化とトリニトロ化との反応速度の開きが大きいからである。

高純度の DNT を得るためには回分法では acid to oil 方式が有利である。TNT 製造の中間工程としてのジニトロ化では時間短縮という点で oil to acid 方式が有利である。しかし oil to acid 方式では反応時間は短くてすむが、高次硝化物 (TNT) の生成割合は増加する。しかしその程度はモノニトロ化における程ではない。個々の仕込み法の中では硝酸比, D. V. S. 等の影響がかなり現れてきている。実験 (19) は混酸に結晶 *p*-ニトロトルエンを仕込んだものであり、(20) は混酸に溶解ニトロトルエンを仕込んだものである。後者の方が高次硝化物が多く、成績が悪い。

Table 2 Dinitration of Toluene with the Mixed Acid; Effect of the

Run		H ₂ SO ₄ (wt. %)	HNO ₃ (wt. %)	HNO ₂ (wt. %)	H ₂ O (wt. %)	N. R.	D. V. S.	Feeding	
								Temp. (°C)	Time (hr. min)
10	Mixed Acid Waste Acid	68.97 85.49	28.90 0.03	0.17 1.03	1.96 13.45	1.07	7.14	55	3.00
11	Mixed Acid ¹²⁾ Waste Acid	66.02 79.62	25.43 0.00	0.43 0.57	8.12 19.81	1.00	4.29	65	3.00
12	Mixed Acid ¹³⁾ Waste Acid	70.33 79.92	20.53 0.02	0.26 0.49	8.88 19.57	1.00	4.76	65	3.00
13	Mixed Acid ⁷⁾ Waste Acid	58.59 76.16	34.03 0.01	0.73 0.82	6.68 23.01	1.00	3.57	55~30 30~70	0.30 2.30
14	Mixed Acid ⁸⁾ Waste Acid	65.27 80.54	30.33 2.95	0.66 1.13	3.74 15.38	1.43	6.66	65	3.00
15	Mixed Acid ¹⁴⁾ Waste Acid	77.11 82.15	12.25 0.09	0.13 0.70	10.51 17.06	1.27	5.91	45~70	0.20
16	Mixed Acid ¹⁰⁾ Waste Acid	69.44	17.34	0.12	13.10	2.30	4.55	77~85 85	0.03 0.17
17	Mixed Acid Waste Acid	66.32 80.30	25.66 0.00	0.38 0.64	7.64 19.06	1.00	4.43	65	1.00
18	Mixed Acid Waste Acid	66.32 28.49	25.66 0.00	0.38 0.74	7.64 20.77	1.00	4.43	65	1.00
19	Mixed Acid	66.42	25.11	0.60	7.87	1.05	4.50	65	0.10
20	Mixed Acid	66.42	25.11	0.60	7.87	1.05	4.50	65	0.10
21	Mixed Acid	66.42	25.11	0.60	7.87	1.05	4.50	65	0.15
22	Mixed Acid	66.42	25.11	0.60	7.87	1.00	4.44	65	0.15

ジニトロ化も総反応時間 30min 程度で実質的に反応を終らせることができるが、実際にはかなりの時間を要して行なわれている。これは硝化器の冷却能力不足と攪拌能力の不足に帰することができよう。oil to acid 方式で仕込中に攪拌を止めると温度が下り、攪拌を注意しながら再開すると温度が上昇する。実装置の場合は攪拌が停止することのないよう留意すべきである。

Ⅲ-3. トリニトロ化. トリニトロ化の反応結果は Tabl 3 に示した。トリニトロ化については前二段のニトロ化とは趣きが異なる。次の段階のテトラニトロ化は非常に困難で高次硝化物生成の可能性は先づ存在しない。しかし反応条件が厳しいのでベンゼン核の開裂によるテトラニトロメタンの生成¹⁵⁾、メチル基の酸化によるトリニトロ安息香酸の生成、その後の脱炭酸によるトリニトロベンゼンの生成が共に起るといわれている。

当実験では設備の関係から *p*-MNT のニトロ化で得られた結晶 DNT を結晶状態で仕込んだ。反応混合物から油相を分離採取して精製後、凝固点と 90°C における比重の測定により分析を行なった。これら二方法を比較すると、凝固点法による方が小さな転化率を示す。これは副生物による融点降下による結果と考えられる。

トリニトロ化の仕込順序の分類は前二段のニトロ化のように見掛けの仕込方法のみでは判断できない。たとえば実験 (23), (24), (25) は三種の異なる仕込方法を採用しているが、仕込中は殆んど反応が進行せず、昇温中に主な反応が起り、本質的には似た状態で反応が行なわれる。

(26), (27), (28) および (29) が本質的に異った仕込み方法で反応を行なった実験である。これらの実験では仕込方法の差は製品の品質には表われていない。むしろ混酸濃度の影響が顕著である。

比較的稀薄な混酸を使用した場合は、高温で後反応を行なわせた方がより高い転化率を示す (実験(27))。

トリニトロ化の場合はニトロ化中にかなりの副反応が起り、昇温中の発泡、反応の暴走による温度の急激な上昇などの現象がみられる。これらは更に実装置について検討しないと危険であるが、この実験結果からできるだけ強い酸 (遊離 SO₃ 含量の多い混酸) を用いて oil to acid 方式を採用するのが作業上は安全と考えられる。

仕込方法について一般的にいえることは仕込みの難易がある。工業的回分式硝化器における仕込速度は冷却速度と発熱速度がバランスするように保たれる。実施した実験の中で acid to oil 方式は当初は殆んど発熱がみられず、しばらく仕込みを続けてから発熱が増

Process Variables on the Composition of the Reaction Products.

Temp. Rising		Cooking		Totale Reaction Time (hr. main)	Feeding Method	Settling Point (°C)	Products		
Temp. (°C)	Time (hr. min)	Temp. (°C)	Time (hr. min)				<i>p</i> -NT (%)	2,4-DNT (%)	TNT (%)
55	0.20	85	1.40	4.30	acid to oil	70.25	0.1	99.8	0.1
55~85	0.20								
65	0.20	85	1.40	4.30	"	69.85	0.6	99.3	0.1
65~85	0.20								
65	0.20	85	1.40	4.30	"	69.65	0.5	98.9	0.6
65~85	0.20								
70~90	1.00	90	0.30	4.30	"	69.95	0.3	99.4	0.3
65	0.20	90	1.40	4.30	"	68.85	1.8	96.2	2.0
65~90	0.20								
		70	0.30	0.50	"	69.55	0.3	98.7	1.0
		85	0.20	0.30	<i>p</i> -NT to acid	66.65	0.8	91.4	7.6
65~85	0.20	85	0.40	2.00	"	65.15	6.5	92.5	1.0
65~85	0.20	85	0.40	2.00	simultaneous feed	65.85	5.9	93.6	0.5
		65	0.20	0.30	<i>p</i> -NT to acid	66.9	4.2	94.9	0.9
		65	0.20	0.30	oil to acid	63.2	9.0	89.8	1.2
		65	0.20	0.35	simultaneous	70.2	0.2	99.6	0.2
		65	0.20	0.35	acid to oil	69.4	1.4	98.5	0.1

Table 3 Trinitration of Toluene with the Mixed Acid; Effect of

Run	Mixed acid				Acid Ratio (kg/kg)	N. R.	D. V. S.	Feeding	
	H ₂ SO ₄ (wt. %)	HNO ₃ (wt. %)	HNO ₂ (wt. %)	H ₂ O (wt. %)				Temp. (°C)	Time (hr. min)
23 ¹⁶⁾	81.52	17.16	0.36	0.93	3.67	1.82	22.5	35~65	0.30
24 ⁸⁾	81.04	19.67	0.70	-0.71	3.00	1.70	84.2	75	0.30
25 ¹⁷⁾	76.43	24.71	0.28	-1.42	2.70 1.02*	1.93	68.5	40	0.15
26 ⁷⁾	82.57	25.16	0.45	-8.52	2.50	1.74		85	1.30
27 ¹⁸⁾	56.77	43.06	0.05	0.12	1.50 1.82*	1.99	28.0	85	2.00
28 ¹⁰⁾	83.63	22.73	0.27	-6.3	2.69	1.92		80~90 90	0.10 0.40
29	83.63	22.73	0.27	-6.3	2.69	1.92		80~90 90	0.10 0.40

してくる。この発熱は酸の仕込みを中止してもかなり進行し、慣れる迄は仕込速度と温度の調節が難かしい。oil to acid 方式は仕込みと同時に発熱し、仕込みを止めると比較的速やかに温度が下り始める。温度の調節は比較的容易であり、仕込みすぎて温度の急激な上昇を見ることはない。しかしこの方法のこの傾向も仕込初期において著しく、仕込後期においては acid to oil 方式に似てくる。同時仕込み方式では大体において終始一貫した発熱を示しこの点では一番操作し易い。

IV. 結 言

トルエンのニトロ化における原料の仕込み順序の効果について実験的に検討した。

仕込方法の製品純度に及ぼす影響はモノニトロ化の場合最も著しく、トリニトロ化の場合はあまり関係しない。いづれの場合も混酸組成の影響は大きく、モノニトロ化の場合は変色、高次硝化物副生に大きく影響する。トリニトロ化の場合は転化率に大きく影響する。ジニトロ化は比較的容易に純度の高いジニトロトルエンを与えるが、これはトルエンの環に順次ニトロ基が導入されていくと反応速度減少の割合が増々大きくなっていくことを示している。

モノあるいはジニトロトルエンを高純度で得るためには回分法では被ニトロ化物中に混酸を仕込む acid to oil 方式がよく、TNT 製造の中間段階としてモノあるいはジニトロトルエンを製造する場合は十分な冷却能力を備えた反応器を用いれば oil to acid 方式がよい。反応器の冷却能力が不十分な場合は特にモノニトロ化の場合に、硫酸を補強した廃酸中にトルエンと硝酸を同時に仕込む方式がよい。

トリニトロ化の場合はすべての点で oil to acid 方式が優れているが、一定以上の凝固点の TNT を高

収率、高能率で得るためにはある程度以上の強い混酸を用いる必要がある。

(昭和33年4月 工業火薬協会研究発表会で発表)

文 献

- 1) J. M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics" p. 186, McGraw-Hill, New York, 1956
- 2) J. B. Castner, U.S.P., 2,385,128 (1945)
- 3) M. Meyer, "The Science of Explosives", p. 285~9, T. Y. Crowell Co., New York, 1943
- 4) PB 925; PB 22,930; PB 77,729
- 5) Chi-Shan Ling, J. Chinese Chem. Soc. 18, 135~6 (1951); CA 46, 2965 (1952)
- 6) A. J. Barduhnd and K. A. Kobe, Ind. Eng. Chem., 48, 1298 (1956)
- 7) PB 23,386
- 8) F. Ullmann, "Enzyklopädie der technischen Chemie" B. 5, S. 770~1, Urban und Schwarzenberg, Berlin, 1929
- 9) War Department U.S.A., "Military Explosives" Technical Manual 2900, p. 45
- 10) W. H. Rinkenbach, "Encyclopedia of Chemical Technology" (Edited by Kirk and Othmer) Vol. 6, p. 45~6, The Interscience Encyclopedia Inc., New York, 1950
- 11) PB 22,930
- 12) G. M. Bennet and P. V. Youle, J. Chem. Soc. 1938, 1816~8
- 13) K. A. Kobe, C. G. Skinner and H. B. Plindle, Ind. Eng. Chem., 47, 784 (1955)
- 14) W. H. Gibson, D. Duckham and R. Fairbairn, J. Chem. Soc., 121, 270 (1922)

the Process Variables on the Composition of Reaction Products.

Temp. Rising		Cooking		Feeding Methode	Nitration Products			
Temp. (°C)	Time (hr. min)	Temp. (°C)	Time (hr. min)		Density at 90°C	Setting Point (°C)	2,4-DNT (%)	TNT (%)
65~104	2.00	104	1.30	DNT to acid	1.451	79.9	1.2	98.8
75~100	1.00	100	3.00	acid to oil	1.450	79.8	1.7	98.3
40~103	0.20	103	2.00	MA to oil in SA	1.450	79.2	2.0	98.0
85~95	0.30	95	2.00	DNT to acid	1.454	80.5	0	100
85~130	2.00	130	2.00	MA to oil in SA	1.452	80.2	0.8	99.2
90~110	0.10	110	0.50	oil to acid	1.453	80.4	0.3	99.7
90~110	0.10	110	0.50	acid to oil	1.453	80.4	0.3	99.7

- 15) F. S. Holahan, T. C. Castorina, Castorina, J. R. Auter and S. Helf, J. Am. Chem. Soc., 84, 756~9 (1962)
- 16) Ministry of Minutions, "Technical Record of Explosives Supply" (Compiled by W. Macnab), His Majesty's Stationary Office, London, 1920
- 17) A. Stettbacher, "Schuess-und Spreng-Stoffe" S. 259~75, Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1933
- 18) 日本陸軍 (宇治), 茶褐葉操作要領

Consideration on Toluene Nitration (II)

The Effect of the Feeding Methods of Raw Materials on the Nitration Products

by

Ken Yamasue¹⁾, Tadao Yoshida²⁾ and Yukihito Iwai¹⁾

An experimental study has been made of the raw material feeding methods on the reaction products in the toluene nitrations.

In the experiments of mononitration, the mixture of toluene, mononitrotoluenes and dinitrotoluenes were analyzed by determining the specific gravity at 25°C and the nitrogen content. In the dinitration, the mixture of 4-nitrotoluene, 2,4-dinitrotoluene and 2,4,6-trinitrotoluene were analyzed by determining the specific gravity at 90°C and the setting point of the reaction products. In the trinitration, the analysis for the mixture of 2,4-dinitrotoluene and 2,4,6-trinitrotoluene were made by determining the specific gravity at 90°C and the setting point.

The feeding methods affected the products

composition most markedly in the mononitration and least in the trinitration. In order to obtain pure mono-and dinitrotoluenes, the acid to oil method with which the mixed acid was feeded into toluene or mononitrotoluenes gave the best results, and in the mono-and dinitration stages as intermediate stages of the manufacture of TNT, the oil to acid method was favorable if the reactor had a sufficient cooling and stirring-ability. If the reactor without the sufficient cooler was used, especially in the mononitration, the simultaneous feed of toluene and nitric acid into the waste acid fortified with sulfuric acid was useful. In the trinitration, the oil to acid method was the best from all points of view. But in this case, it is necessary to use the strong mixed acid containing free SO₃ in order to obtain the TNT of high setting point effectively with high yield.

¹⁾ Asa Factory, Nippon Kayaku Co. Ltd.

²⁾ Faculty of Engineering, Tokyo University