



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

227905

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 D 251/06

(22) Prihlášené 13 05 80
(21) (PV 3304-80)

(40) Zverejnené 30 06 81

(45) Vydané 15 05 86

(75)
Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE, DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA,
FEDÁK JÁN, NIŽNÝ HRABOVEC

(54) Spôsob výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu

Vynález sa týka spôsobu výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu. Účelom vynálezu je zvýšenie výťažnosti nitračného štiepenia a jeho bezpečnosti. Uvedeného účelu sa dosiahne jednoduchým prídáním 0,05 až 13,00 % hmot. produktov kyslíka alebo alkalicky katalyzovanej kondenzácie močoviny s formaldehydom zo skupiny polymetylénmočovín samostatne a/alebo v zmesi aspon v jednom reakčnom prúde. Vynález je možno využiť v technológiach výroby hexagénu používajúcich ako reakčné prostredie acetanhydrid.

Výnález sa týka nového spôsobu výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu nitríčným štiepením hexametyléntetramínu v prostredí acetahydridu, pričom reakčné podmienky sa volia tak, že v podstatnej miere ovplyvňujú výťažok a najmä bezpečnosť procesu.

Nitrolýza hexametyléntetramínu kyselinou dusičnou v prostredí acetahydridu a za prítomnosti dusičnanu amónneho v reakčnej zmesi (to je za tzv. Bachmannových podmienok) je z ekonomického hľadiska najvýhodnejším spôsobom výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu, známeho tiež pod názvom hexogén a označovaného bežne kódom RDX.

Podobne, ako nitračné štiepenie hexametyléntetramínu iba v prostredí kyseliny dusičnej (čs. autorské osvedčenie č. 227 903, E. Ju. Orlova: *Chimija i tehnologija brizantnych vzryvčatych veščestv*, Izdat. Chimija 1973), je i nitrolýza v prostredí acetahydridu súborom následných a vedľajších reakcií nitrolýzačných, hydrolytických, resp. acydylytických, oxidačných, esterifikačných a pod.

Názory na mechanizmus nitrolýzy hexametyléntetramínu v prostredí acetahydridu za Bachmannových podmienok, konkrétne na mechanizmus vplyvu amónnych iontov, nie sú jednotné. (E. Ju. Orlova a kol.: *Oktogen - termostojkoe vzryvčatoe veščestvo*, Izdat. Nedra, 1975). Najlogickejšími sa v tejto oblasti javia názory Wrighta a Bachmanna (E. Ju. Orlova a kol.: *Oktogen - termostojkoe vzryvčatoe veščestvo*; Izdat. Nedra, 1975), podľa ktorých dochádza k tvorbe cyklických a lineárnych nitramínov v reakčnej zmesi cestou postupných a selektívnych fragmentácií. Amóniové ióny potom môžu iontovým efektom a/alebo transaminačnými rovnovahami ovplyvňovať rekombináciu fragmentov v prospech vzniku cyklických nitramínov.

Výťažky cyklických nitramínov v procese nitrolýzy hexametyléntetramínu v prostredí acetahydridu sú tiež priaznivo ovplyvniteľné prídavkami aditív, obsahujúcich formaldehydové, resp. oxymetylénové stavebné jednotky, ako je napr. paraformaldehyd. Tu je možné predpokladať degradáciu paraformaldehydu na nižšie fragmenty, ktoré v priebehu nitrolýzy podporujú a/alebo sa priamo podieľajú na rekombinácii fragmentov v prospech vzniku cyklických nitramínov (E. Ju. Orlova: *Chimija i tehnologija brizantnych vzryvčatych veščestv*; Izdat. Chimija, 1973, alebo E. Ju. Orlova a kol.: *Oktogen - termostojkoe vzryvčatoe veščestvo*; Izdat. Nedra, 1975).

Podľa najnovších poznatkov z nitrolýzy hexametyléntetramínu je vznik cyklických nitramínov podporovaný prítomnosťou močoviny alebo močovinoformaldehydových kondenzátov v reakčnej zmesi. Močovina bola aplikovaná v príprave 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (USA pat. č. 3 926 953) a pri výrobe 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (čs. autorské osvedčenie č. 206 382) a močovinoformaldehydové kondenzáty pri nitrolýze hexametyléntetramínu kyselinou dusičnou (čs. autorské osvedčenie č. 227 903) a pri výrobe 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (čs. autorské osvedčenie č. 206 382).

Vplyv močoviny na mechanizmus nitrolýzy spočíva pravdepodobne v tom, že pôsobením formaldehydu, ktorý je produkován nitračným štiepením hexametyléntetramínu, vznikajú primárne močovino-formaldehydové kondenzáty. Vzhľadom na prítomnosť elektronegatívnych karbonylových skupín v molekulách týchto kondenzátov sú v danom prostredí generované karbamóniové ióny.

Karbamóniové ióny by sa potom mohli účastniť rovnováh v nitrolýzačnej zmesi, predchádzajúcich nežiaducim štiepeniam hexametyléntetramínu a/alebo kombinovať sa so štruktúrne vhodnými fragmentami hexametyléntetramínu na perhydro-1,3,5-triazínový, resp. 1,3,5,7-tetraazacyklooktánový skelet.

Ako vyplýva z publikovaných údajov (čs. pat. č. 97 100; čs. autorské osvedčenie číslo 227 903, prítomnosť močoviny a/alebo močovinoformaldehydových kondenzátov v nitrolýzačnej zmesi zvyšuje jej tepelnú stálosť a teda i bezpečnosť procesu.

Známa je príprava 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu v prostredí acetanhydridu za prítomnosti dusičnanu amónneho v reakčnej zmesi (W. E. Bachmann, J. C. Sheekan: J. Am. Chem. soc. 1949, 71, 1 842).

Zlepšenie tzv. Bachmannových podmienok sa dosahuje spôsobom podľa tohto vynálezu, podľa ktorého sa výroba 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu nitračným štiepením hexametylénu v prostredí acetanhydridu uskutočňuje tak, že do procesu nitrolýzy sa pridá 0,05 až 13,00 % hmot., s výhodou 1,21 až 10,71 % hmot., produktov kyslo alebo alkalicky katalyzovanej kondenzácie močoviny s formaldehydom zo skupiny polymetylol- a/alebo polymetylénmočovín, s výhodou trimetyléntetramočoviny až hexametylénheptamočoviny a/alebo alfa-keto-5-karboxamid-1,3,5-perhydrotriazín, samostatne a/alebo v zmesi aspoň v jednom reakčnom prúde.

Výhodou tohto vynálezu je zvýšenie výťažku nitrolyzačného procesu ľahko dostupným aditívom.

Veľmi vhodným sa ukazuje použitie močovino-formaldehydových kondenzátov typu pien (čs. autorské osvedčenie č. 227 901; USA pat. č. 3 981 845 a 4 081 741), ale tiež amóniovými soľami vytvrdených predkondenzátov močoviny s formaldehydom, bežne vyrábaných ako močovino-formaldehydové lepidlá.

Močovino-formaldehydové kondenzáty najmä typu pien figurujú súčasne ako veľmi účinné antispekavé aditíva hexametyléntetramínu (čs. autorské osvedčenie č. 227 902. Nový a vyšší účinok podľa tohto vynálezu nebol doposiaľ v literatúre popísaný a je dokumentovaný nasledujúcimi príkladmi prevedenia.

P r í k l a d 1

14 hmot. dielov hexametyléntetramínu (0,099 8 kmol) sa rozpustí v 23 objemových dieloch 98,9 %-nej kyseliny octovej (t. j. 0,397 3 kmol kyseliny octovej); ďalej sa pripraví roztok 25 hmot. dielov dusičnanu amónneho (0,312 3 kmol) v 18 objemových dieloch 99,19 %-nej kyseliny dusičnej (4 274 kmol), obsahujúcej 0,19 % hmot. analytickej kyseliny dusitej.

Do 60 objemových dielov acetanhydridu (0,635 9 kmol), predkožených a miešaných v nitračnom aparáte, sa proporcionálne a za chladenia na teplotu 50 až 55 °C, po dobu 10 až 12 minút dávajú roztoky hexametyléntetramínu a dusičnanu amónneho. Po dodávkovaní sa zmes opatrne vyhreje na 70 až 75 °C, na ktorých sa potom za miešania udržiava 30 minút.

Potom sa obsah nitrátoru spustí do rozkladného aparátu, v ktorom je predložených 250 objemových dielov vody 65 až 70 °C teplej. Rezultujúca suspenzia sa 30 minút reflexuje a po ochladení na 30 °C sfiltruje. Filtračný koláč sa dokonale premyje vodou, potom sa rozmieša v 100 objemových dieloch 5 %-nej roztoku amoniaku a rezultujúca suspenzia sa po 10 minútach miešania znovu sfiltruje. Po vymytí amoniaku z filtračného koláča vodou sa produkt suší pri 70 °C.

Rezultuje 20,4 hmot. dielov hexogénu s obsahom 8,8 % hmot. 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,8-tetraazacyklooktánu, majúceho teplotu topenia 191 až 204 °C. Množstvo získaného produktu predstavuje 46 %-ný výťažok oproti teórii, počítaný na metylénovú bázu hexametyléntetramínu.

P r í k l a d 2

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že posledných 15 minút doreagovania sa realizuje pri 85 až 90 °C. Rezultuje 25,8 hmot. dielov hexogénu s obsahom 5,2 % hmot. 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (októgenu), majúceho teplotu topenia 194,5 až 203,5 °C.

Množstvo získaného technického produktu reprezentuje 58,1 %-ný výťažok oproti teórii, počítaný na metylénovú bázu hexametyléntetramínu.

Pr í k l a d 3

Postupuje sa ako v príklade 1 s úpravou podľa príkladu 2, ale pred dávkovaním roztokov hexametyléntetramínu a dusičnanu amonneho sa k predloženému acetanhydridu pridá 0,5 hmot. diela močovinoformaldehydového kondenzátu penového typu (pripraveného podľa čs. autorského osvedčenia č. 227 901), obsahujúceho 38,9 % hmot. dusíka.

Nitrolýzou vznikne 30,9 hmot. dielov hexogénu o teplote topenia 190,5 až 202,5 °C s obsahom 10,7 % hmot. 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu. Výťažok technického produktu činí 69,7 % oproti teórii, počítané na metylénovú bázu hexametyléntetramínu.

Pr í k l a d 4

Postupuje sa ako v príklade 1 s úpravou podľa príkladu 2, ale s tým rozdielom, že pred dávkovaním roztokov hexametyléntetramínu a dusičnanu amonneho sa k predloženému acetanhydridu pridá 0,8 hmot. dielov močovinoformaldehydového kondenzátu typu peny (pripraveného podľa čs. autorského osvedčenia č. 227 901), obsahujúceho 38,9 % hmot. dusíka. Rezultuje 27,7 hmot. dielov hexogénu o t. t. 194 až 204 °C, obsahujúceho 6,1 % hmot. oktogénu. Výťažok technického produktu reprezentuje 62,45 % oproti teórii, počítané na metylénovú bázu hexametyléntetramínu.

Pr í k l a d 5

Postupuje sa ako v príklade 1 s úpravou podľa príkladu 2, ale s tým rozdielom, že do predloženého acetanhydridu sa pridá 1,5 hmot. dielov močovinoformaldehydového kondenzátu ako v príklade č. 4. Rezultuje 28,8 hmot. dielov hexogénu o t. t. 197 až 202 °C, obsahujúceho 5,1 % hmot. oktogénu. Výťažok technického produktu je 64,9 % oproti teórii, počítané na metylénovú bázu hexametyléntetramínu.

Pr í k l a d 6

Postupuje sa ako v príklade 1 s úpravou podľa príkladu 2, ale s tým rozdielom, že k roztoku hexametyléntetramínu sa pridá močovinoformaldehydový kondenzát, kvalitou totožný s kondenzátom v príklade 4, v množstve 0,2 hmot. dielov. Rezultuje 28 hmot. dielov hexogénu o t. t. 192,5 až 202,5 °C a o obsahu 7,8 % hmot. oktogénu. Výťažok technického produktu je 63,1 % oproti teórii, počítané na metylénovú bázu, hexametyléntetramínu.

Pr í k l a d 7

Postupuje sa ako v príklade 6, len s tým rozdielom, že k roztoku hexametyléntetramínu sa pridá 0,8 hmot. dielov močovinoformaldehydového kondenzátu, kvalitou totožného s kondenzátom z príkladu 4. Rezultuje 23,7 hmot. dielov produktu o t. t. 194 až 204 °C a s obsahom 5,7 % hmot. oktogénu. Výťažok technického hexogénu činí 53,4 % oproti teórii, počítané na metylénovú bázu hexametyléntetramínu.

P r í k l a d 8

Postupuje sa ako v príklade 1 s úpravou podľa príkladu 2, ale aplikovaný hexametylén-tetramín obsahuje 1,21 % hmot. močovino-formaldehydového kondenzátu, získaného vytvrdením pri 100 °C predkondenzátu z 2,2 molu formaldehydu a 1 molu močoviny. Rezultuje 30,8 hmot. dielov hexogénu o t. t. 188,5 až 198,0 °C, obsahujúceho 11,1 % hmot. októgenu. Výťažok technického produktu je 69,4 % oproti teórii, počítané na metylénovu bázu hexametylén-tetramínu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu nitračným štiepením hexametylén-tetramínu v prostredí acetanhydridu, vyznačujúci sa tým, že do procesu nitrolýzy sa pridá 0,05 až 13,00 % hmot., s výhodou 1,21 až 10,71 % hmot. produktov kyselého alebo alkalicky katalyzovanej kondenzácie močoviny s formaldehydom zo skupiny polymetylol a/alebo polymetylénmočovín, s výhodou trimetylén-tetramočoviny až hexametylén-heptamočoviny a/alebo alfa-keto-5-karboxamid-1,3,5-perhydrotriazín, samostatne a/alebo v zmesi aspoň v jednom reakčnom prúde.

2. Spôsob podľa bodu 1., vyznačujúci sa tým, že vo forme produktov kondenzácie močoviny s formaldehydom sa používajú polymetylolmočoviny vytvrdené amóniovými soľami.