

POPIS VYNÁLEZU
K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

227915

(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Prihlášené 10 08 81
(21) (PV 6007-81)

(40) Zverejnené 28 05 82

(45) Vydané 15 05 86

(51) Int. Cl.³

C 07 D 251/06

(75)

Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE, DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA

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

Vynález sa týka spôsobu výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu nitrolýzou hexametylétetramínu v koncentrovanej kyseline dusičnej,

Podstatou vynálezu je uskutočňovanie nitrolyzačného procesu v prítomnosti 0,01 až 8,2 % hmot. tetrahydroimidazo[4,5-d/-imidazol-2,5(1H,3H)-dionu sa dosiahnutia zvýšenia bezpečnosti procesu a výťažnosti.

Vynález sa týka spôsobu výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu nitrolýzou hexametyléntetramínu v koncentrovanej kyseline dusičnej za prítomnosti aditíva, ktoré v podstatnej miere ovplyvňuje výťažok a najmä bezpečnosť procesu.

Nitrolýza hexametyléntetramínu koncentrovanou kyselinou dusičnou je jedným z najrozšírenejších spôsobov priemyselnej produkcie 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu, známeho tiež pod názvom hexogén a bežne označovaného kódom RDX. Toto nitračné štiepenie je z chemického hľadiska komplikovaným súborom následných a vedľajších reakcií nitrolýzačných, hydrolytických, neutralizačných a oxidačných. Relatívne zastúpenie vymenovaných pochodov je dané reakčnými podmienkami.

Nitrolýzačné reakcie produkujú z hexametyléntetramínu nielen 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexán a v malej miere jeho cyklický homológ 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyklooktán a cyklický éter 3,5-dinitro-1-oxo-3,5-diazacyklohexán, ale i lineárne nitramíny, konkrétne nitroestery 1,7-dihydroxy-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazahaptán a 1,9-dihydroxy-2,4,6,8-tetranitro-2,4,6,8-tetraazanonán, ďalej trimetylolamín a formaldehyd.

Zastúpenie týchto produktov v reakčnej zmesi závisí najmä na východiskovom molárnom pomere kyseliny dusičnej ku hexametyléntetramínu, na koncentrácii aplikovanej kyseliny dusičnej a na teplote reakcie. V novej literatúre (napríklad E. Ju. Orlova: *Chimija i technologija brizantnych vzryvčatych veščestv.*, Izdat. Chimija, 1973) sa o východiskovom molárnom pomere kyseliny dusičnej ku hexametyléntetramínu uvádza, že s jeho rastúcou hodnotou výťažok 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu stúpa.

Ako je naznačené už v primárnych prácach z tejto oblasti (Chute J. W. a kol.: *Canad. J. Res.* 1949, 27B, 218; Dunning W. a kol.: *J. Chem. Soc.* 1952, 1 264) nie je to celkom tak: existuje určité, optimálne rozpätie tohto molárneho pomeru, závislé na koncentrácii aplikovanej kyseliny dusičnej a na obsahu kyseliny dusitej v nej. Pre kyselinu dusičnú cca 96 %-nú a koncentrovanejšiu je z hľadiska výťažnosti najvýhodnejší molárny pomer kyseliny dusičnej ku hexametyléntetramínu 21 až 24. Pod tento rozsah molárneho pomeru je pokles výťažku produktu spôsobený poklesom koncentrácie nitróniových iónov v reakčnej zmesi. Nad uvedený rozsah optimálneho molárneho pomeru, pravdepodobne stúpa podiel štiepenia hexametyléntetramínu na lineárne nitramíny v dôsledku vyššej koncentrácie nitróniových, resp. nitroxóniových iónov v zmesi, a teda výťažnosť procesu klesá.

Pokiaľ sa týka koncentrácie kyseliny dusičnej, treba uviesť, že nitrolýzačné schopnosti má minimálne 80 %-ná kyselina dusičná. Pod túto hodnotu koncentrácie dominujú v štiepení hexametyléntetramínu procesy hydrolytické. Pre priebeh procesov hydrolytických je priaznivá aj prítomnosť vody v aplikovanom hexametyléntetramíne.

Reakcie neutralizačné produkujú v reakčnej zmesi amóniové ióny a je možné medzi ne zahrnúť aj vznik nitroesterov z fragmentov hexametyléntetramínu, obsahujúcich metylol-skupiny, poprípade i vznik metyléndinitrátu z formaldehydu. Optimálne teploty nitrolýzy hexametyléntetramínu kyselinou dusičnou sú v rozmedzí 15 až 25 °C. Vedenie procesu pri teplotách veľmi nízkych vedie ku vzniku nitrátu 1,3-dinitro-1,3,5-triazapentánu, nitrátu 3,5-dinitro-1,3,5-triazacyklohexánu a metylénbis-1-(3,5-dinitro-1,3,5-triazacyklohexánu) ako finálnych produktov (Dunning K. W. a Dunning W. J.: *J. Chem. Soc.* 1950, 2 920; Vroom A. H. a Winkler C. A.: *Canad. J. Res.* 1950, 28B, 701; Chute W. J. a kol.: *Canad. J. Res.* 1948, 27B, 503). Vedenie procesu pri teplotách nad 30 °C prehĺbuje podiel hydrolyticko-oxidačných reakcií na spotrebe hexametyléntetramínu, znižujúce tak výťažky 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu a znižujúce aj bezpečnosť procesu.

Pre priebeh reakcií oxidačných je priaznivá prítomnosť kyseliny dusitej, resp. kyslíčnikov dusíka, v reakčnej zmesi. Reakcie hydrolyticko-oxidačné sú príčinou nestability reakčnej zmesi po ukončenej nitrolýze i počas nej. K ich potlačeniu, to je stabilizácii nitrolýzačnej zmesi, bola už v literatúre venovaná pozornosť: (V. Kadeřábek a J. Denkstein:

Coll. Czech. Chem. Commun. 1960, 25, 1 070; čs. pat. č. 97 100) podľa publikovaných údajov klesá stabilita týchto zmesí s rastúcou teplotou ich prechovávaní, s rastúcim východiskovým molárnym pomerom kyseliny dusičnej ku hexametyléntetramínu, s rastúcou koncentráciou aplikovanej kyseliny dusičnej a s rastúcim obsahom kyseliny dusitej v aplikovanej kyseline dusičnej.

Vzhľadom nato, že kyselina dusitá, resp. kysličníky dusíka, figurujú ako účinné oxidačné činidlo a zároveň ako katalyzátor oxidačných reakcií kyseliny dusičnej s organickými zlúčeninami, má prítomnosť týchto substancií v použitej kyseline dusičnej podstatný negatívny vplyv na stálosť korešpondujúcich reakčných zmesí. Látky ľahko reagujúce s kyselinou dusitou, resp. s nitrozóniovým iónom teda stálosť nitrolýzačných zmesí zvyšujú. V tomto zmysle bolo navrhnuté pre potlačenie oxidačných reakcií v zmesiach uvedeného typu pridávať k nim po prebehnutnej nitrolýze hexametyléntetramín a/alebo dusičnan amónny (V. Kadeřábek a J. Denkstein: Coll. Czech. Chem. Commun. 1960, 25, 1 070; čs. pat. 97 100).

Podľa najnovších poznatkov je pri nitračnom štiepení hexametyléntetramínu tvorba 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu priaznivo ovplyvnená prítomnosťou v reakčnej zmesi prídatkov kondenzácie močoviny s formaldehydom (čs. autorské osv. 227 903) alebo amidov kyselín a/alebo ich derivátov (čs. autorské osv. 227 906).

Podľa tohto vynálezu spôsob výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu nitrolýzou hexametyléntetramínu v koncentrovanej kyseline dusičnej a nasledujúcej izolácie produktu sa uskutočňuje tak, že v procese nitrolýzy sa pridá do reakčného systému samostatne a/alebo v zmesi s hexametyléntetramínom 0,01 až 8,20 % hmot., s výhodou 0,8 až 1,8 % hmot. tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-2,5(1H,3H)-diónu.

Výhodou tohto vynálezu je zvýšenie stálosti nitrolýzačných zmesí a z tohto vyplývajúcej bezpečnosti procesu, ako aj výrazné ovplyvnenie výťažku 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu.

S prihliadnutím k publikovaným údajom o mechanizme nitračného štiepenia hexametyléntetramínu (G. F. Wright, publikované v H. Fouer - editor: The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups. Part 1. John Wiley, 1969, str. 653 až 654. čs. autorské osv. 227 903) by mohol byť priaznivý vplyv tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-2,5(1H,3H)-diónu na výťažnosť 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu interpretovaný nasledovne: vzhľadom na prítomnosť elektronegatívnych karbonylových skupín v molekule generuje časť tetrahydroimidazo/4,5-d/-imidazol-2,5(1H, 3H)-diónu v danom reakčnom prostredí karbónium-ióny, ktoré sa pravdepodobne účastnia rovnováh, ktoré predchádzajú najmä štiepeniu hexametyléntetramínu na nežiaduce produkty a/alebo kombinujú sa so štruktúrne príhodnými fragmentami hexametyléntetramínu na perhydro-1,3,5-triazínový cyklus a časť tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-2,5(1H,3H)-diónu prechádza na 1,4-dinitroderivát. Tento nitroderivát, ktorý v procese môže vzniknúť, nie je na závädu ako prímies 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu, naopak je žiadanou komponentou, čoho dokladom je príprava zmesí typu hexatolov (belgický pat. 863 738).

Vyšší účinok, dosahovaný podľa tohto vynálezu, nebol doposiaľ v literatúre popísaný a dokumentujú ho nasledujúce príklady prevedenia.

P r í k l a d 1

Do 71 ml kyseliny dusičnej 97,15 %-nej, s obsahom 0,2 % hmot. analytickej kyseliny dusitej, sa za neustáleho miešania vnáša 10 g hexametyléntetramínu tak, že teplota reakčnej zmesi pri dávkovaní je 18 až 20 °C. Po dodávkovaní je realizované 30-minútové doreagovanie pri teplote 22 až 24 °C. Potom sa reakčná zmes naleje do 300 ml horúcej vody a po samovolnom rozklade vedľajších produktov je rezultujúca suspenzia filtrovaná. Produkt sa na filtri premyje vodou a suší pri 80 °C.

Nitrolýza sa opakuje v prítomnosti rôznych množstiev tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-2,5(1H,3H)-diónu. Výsledky reprezentuje tabuľka 1.

T a b u ľ k a 1

Obsah glykolurilu vo výchoďom hexametylén- tetramíne	Výťažky			
	RDX	1,4-DINGU		
(g)	(% hmot.) oproti te- orii na čistý HMT	(g)	(% hmot.) oproti teorii	
0,0	11,5	72,56	-	
0,47	11,8	74,80	stopy	
1,03	11,9	75,16	max. 0,02	
4,85	11,6	73,55	0,06	
8,00	11,4	72,59	0,08	
20,00	8,8	69,80	0,95	

Grafické vynesenie výťažnosti procesu, počítanej na čistý hexametylén-tetramín oproti obsahu tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-(1H,3H)-diónu v hexametylén-tetramíne ukazuje, že najoptimálnejší obsah tohto aditíva v hexametylén-tetramíne je 0,8 až 1,8 % hmot., a že výťažnosť bez aditíva v hexametylén-tetramíne korešponduje výťažnosť s obsahom 8,2 % hmot. tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-2,5(1H,3H)-diónu.

P r í k l a d 2

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že sa predloží 75 ml 97,15 %-nej kyseliny dusičnej s obsahom 0,2 % hmot. analytickej kyseliny dusitej. Do predloženej kyseliny sa dávkuje 10 g hexametylén-tetramínu s obsahom 30 % hmot. tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-2,5(1H,3H)-diónu. Rezultuje 8,6 g zmesi cyklických nitramínov, obsahujúcej 8,4 g 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu (t. j. 75,60 % oproti teórii) a 0,2 g 1,4-dinitro-tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-2,5(1H,3H)-diónu (t. j. 4,1 % oproti teórii).

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu nitrolýzou hexametylén-tetramínu v koncentrovanej kyseline dusičnej s nasledujúcou izoláciou produktu, vyznačujúci sa tým, že v procese nitrolýzy sa pridá do reakčného systému samostatne a/alebo v zmesi s hexametylén-tetramínom 0,01 až 8,20 % hmot., s výhodou 0,8 až 1,8 % hmot. tetrahydroimidazo/4,5-d/imidazol-2,5(1H,3H)-diónu.