



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

235559
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 251/06

(22) Prihlášené 09 06 83

(21) (PV 4167-83)

(40) Zverejnené 17 09 84

(45) Vydané 15 02 87

(75)

Autor vynálezu

DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA, TRUCHLIK ŠTEFAN RNDr.,
KABÁTOVÁ VIERA ing., ŽILINA, ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE

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

1

2

Vynález pojednáva o výrobe 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu nitrolýzou hexametyléntetramínu v dýmavej kyseline dusičnej, pri čom je v procese výroby do reakčného systému pridaný postupne alebo naraz dusičnan močoviny v množstve 0,01 až 25 % hmot. na hmotnosť navážku hexametyléntetramínu. Postup podľa vynálezu zvyšuje ekonomiku a bezpečnosť výroby titúlnej substancie.

Vynález sa týka spôsobu výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu nitrolýzou hexametyléntetramínu v prostredí kyseliny dusičnanu močoviny v reakčnej zmesi.

Podľa najnovších poznatkov je výťažnosť a bezpečnosť procesu nitračného štiepenia a/alebo nitrácie amínov, respektíve amidov, na cyklické nitramíny priaznivo ovplyvnená prítomnosťou močoviny, močovinoformaldehydových kondenzátov, aminoguanidínsulfátu alebo tetrahydroimidazo[4,5-d]imidazól-2,5(1H,3H)diónu v príslušnej reakčnej zmesi (viď na pr. čs. autorské osvedčenia č. 206 382, 213 509, 214 311 a ďalšie). Pravdepodobný mechanizmus pôsobenia niektorých z uvedených aditív bol diskutovaný v niekoľkých prácach, na pr. v čs. autorskom osvedčení č. 206 382; jedná sa v podstate o katalyzátory tretej generácie.

Podľa tohto vynálezu spočíva spôsob výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu v nitrolýze hexametyléntetramínu dýmavou kyselinou dusičnou za prítomnosti 0,01 až 25 % hmot. dusičnanu močoviny, s výhodou za prítomnosti 0,2 až 20 % hmot. dusičnanu močoviny v reakčnej zmesi, počítané na hmotnosť navážku hexametyléntetramínu, pri čom dusičnan močoviny je do reakčného systému pridávaný postupne alebo naraz.

Výhodou tohto vynálezu je predovšetkým zvýšenie výťažnosti procesu nitrolýzy a zvýšenie stability reakčnej zmesi, teda zvýšenie bezpečnosti procesu. Pri nitrolýze hexametyléntetramínu v zmysle tohto vynálezu je vedľa 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu ako hlavného produktu reakcie prídavkom dusičnanu močoviny výraznejšie podporovaný vznik 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu; táto skutočnosť môže byť výhodou v niektorých aplikáciách produktu nitrolýzy a môže slúžiť ako jeden z východiskových poznatkov pri hľadaní optimálnych spôsobov syntézy N-nitroderivátov 1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.

Vyšší účinok dosahovaný v zmysle tohto vynálezu, nebol doposiaľ v literatúre opísaný; je dokumentovaný nasledujúcimi príkladmi, ktoré však v žiadnom prípade nevyklúčujú možnú variabilitu spôsobu výroby podľa tohto vynálezu.

Príklad 1

Do 710 objem. dielov kyseliny dusičnej 96,1% s obsahom 0,3 % hmot. analytickej kyseliny dusitej, ochladenej na teplotu 9 až 12 °C, je za dobrého miešania a chladenia vnášaných 100 hmot. dielov hexametyléntetramínu tak, aby teplota reakčnej zmesi

pri tejto operácii bola 15 až 17 °C. Po 20 minútovom doreagovaní pri teplote 18 až 19 °C je reakčná zmes tenkým prúdom naliatá do miešaných 3000 objem. dielov vody 55 až 60 °C teplej; rezultujúca suспенzia je po 30 minútovom miešaní filtrovaná. Koláč na filtri je premytý 4X po 100 objem. dielami vody a potom je sušený 3 hod. pri 90 °C.

Postup je opakovaný s použitím hexametyléntetramínu, ku ktorému je pridané a dokonale zamiešané vždy určité množstvo dusičnanu močoviny. Rezultujúce výsledky sú sústredené do tabuľky č. 1.

Pomocou neizotermickej diferenčnej termickej analýzy (DTA), pracujúcej s rýchlosťou vzostupu teploty 5 °C . min⁻¹, meriacím rozsahom 1 mV na škálu stupnice a navážkami 80—90 mg vzorku, je stanovený počiatok endotermy topenia a píkova teplota endotermy topenia (to je počiatok exotermického rozkladu) nitrolýzami získaného 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu; výsledky týchto meraní obsahuje tabuľka č. 1.

Na báze princípu izotermickej diferenčnej termickej analýzy sú pre nitrolýzačné zmesi s nulovým obsahom a obsahom 1 % hmot. dusičnanu močoviny na návažok hexametyléntetramínu nájdené indukčné periody rozkladu pri teplote 51,2 ± 0,6 °C: pri reakčnej zmesi bez aditíva začína exotermický rozklad po 2019 s a pri nitrolýzačnej zmesi s uvedeným množstvom aditíva po 2397 s.

Príklad 2

Je postupované ako v príklade 1, len kyselina dusičná je do reakcie braná v množstve 1500 objem. dielov a reakčná zmes je po ukončenej nitrolýze naliatá do 6500 objemových dielov vody. Z tohto postupu rezultuje 109,2 hmot. dielov 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu, čo je 68,9% výťažok oproti teórii.

Postup je opakovaný s tým, že pred vlastným dávkovaním hexametyléntetramínu je v kyseline dusičnej za teploty 10 až 11 °C rozpustených 20 hmot. dielov dusičnanu močoviny. Rezultuje 110,1 hmot. dielov 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu, čo je 69,4% výťažok oproti teórii.

Pomocou DTA ako v príklade 1 je u produktov nitrolýzy nájdené: produkt z reakcie bez aditíva má počiatok endotermy topenia pri 189,2 °C a jej pík pri 193,1 °C a produkt z reakcie s aditívom má počiatok endotermy topenia pri 187,5 °C a jej pík pri 192,9 °C.

Tabuľka 1

Prehľad výsledkov z príkladu 1

Množstvo dávkovaného dusičnanu močoviny		Výťažky 1,3,5-trinitro-1,3,5- -triazacyklohexánu		Výsledky DTA	
hmot. diely	% hmot. na návažok HMT	hmot. diely	% oproti teórii	počiatok endotermie topenia [°C]	pík endotermie topenia [°C]
0,0	0,0	111,3	70,20	187,6	193,3
0,2	0,2	115,0	72,54	187,6	193,1
0,7	0,7	117,7	74,24	187,4	192,8
1,0	1,0	118,6	74,81	187,3	192,7
3,0	3,0	116,9	73,74	186,4	191,8
5,0	5,0	112,0	70,64	185,3	191,1

Poznámka: HMT = hexametyléntetramín;
trend v hodnotách výsledkov DTA súvisí s proporionalitou medzi množstvom aditíva
v reakčnej zmesi a obsahom 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu v rezultujú-
com 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexáne.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triaza-
cyklohexánu nitrolýzou hexametyléntetra-
mínu v kyseline dusičnej, vyznačujúci sa
tým, že sa v procese výroby pridá do re-
akčného systému postupne alebo naraz du-

sičnan močoviny v množstve 0,01 až 25 %
hmot., s výhodou v množstve 0,2 až 20 %
hmot. na hmotnosť navážku hexametylén-
tetramínu.