

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

**221031**  
(11) (B1)



URAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

(22) Prihlásené 28 12 81  
(21) (PV 9806-81)

(40) Zverejnené 15 09 82

(45) Vydané 15 03 86

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 76/04

(75)

Autor vynálezu

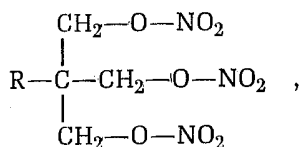
ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE, DIMUN MILAN ing.,  
PRIEVIDZA, ČERVENKA ZDENĚK ing., MICHALOVCE

## (54) Spôsob výroby nitrátov derivátov trimetylolmetánu

1

2

Vynález sa týka spôsobu výroby nitrátov derivátov trimetylolmetánu, všeobecného vzorca



v ktorom R je etyl, alebo zoskupenie  $\text{O}_2\text{N—O—CH}_2\text{—}$ , respektíve  $(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_3\text{C—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$ .

Podstatou vynálezu je uskutočnenie procesu esterifikácie v prítomnosti močoviny, čo sa prejaví na zvýšení výťažnosti a bezpečnosti procesu.

Vynález je možné využiť v priemyselných podnikoch so zameraním na výrobu výbušnín, raketových palív, resp. liečiv, ktoré vyrábajú horeuvedené substancie.

Výnález sa týka zlepšenia výroby nitrátov derivátov trimetylolmetánu so zameraním na výťažnosť a bezpečnosť procesu, ako aj kvalitu produktu.

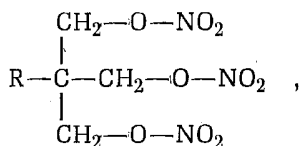
Najobvyklejšou a prevádzkovo najdostupnejšou metódou výroby nitrátov derivátov trimetylolmetánu je esterifikácia kyselinou dusičnou. Vedľajšou reakciou tohoto procesu je oxidácia východzej substancie, ale aj finálnych produktov, katalyzovaná oxidmi dusíka, respektíve kyselinou dusitou. Táto nežiadúca reakcia, znižujúca aj bezpečnosť procesu, môže byť do istej miery potlačená realizáciou esterifikácie kyselinou dusičnou s nízkym obsahom vody a veľmi nízkym obsahom oxidov dusíka (t. j. analytickej kyseliny dusitej), pri nízkej teplote (okolo 0 °C) s pomalým vnášaním východzieho polyolu požadovanej kvality do veľmi dobre miešanej reakčnej zmesi.

V technologickej praxi nie je nikdy k dispozícii kyselina dusičná bez oxidov dusíka a suchý polyol bez nežiadúcich prímiesí. Pomalé vnášanie východzieho polyolu do reakčného systému, rovnako aj vedenie reakcie pri nízkych teplotách, nie je ekonomicky príliš výhodné.

Pre esterifikáciu pentaerytritolu (tetrametylolmetánu) je popísané odstránenie nežiadúcich oxidov dusíka z východzej kyseliny dusičnej prídavkom k nej močoviny s nasledujúcim prebublávaním suchým vzduchom až do odfarbenia (príprava tzv. „bielej“ kyseliny dusičnej je popísaná v práci T. L. Davis: *The Chemistry of Powders and Explosives*. Wiley, New York, 1953, strana 279). Takáto úprava východzej kyseliny dusičnej však vyžaduje špeciálne zariadenie, čo komplikuje a ekonomicky nezvýhodňuje výrobu príslušného tetranitrátu.

V bibliografii E. Ju. Orlova: *Chimija i technologija brizantnych veščestv*. Izdat. Chimija, 1973, str. 643 sa uvádza, že proces výroby pentaerytrittetranitrátu sa ukazuje nebezpečný vo všetkých štádiách a doporučuje sa v začiatkoch rozkladu, t. j. pri objavení sa oxidov dusíka a náhlo zvrátení teploty rýchle spustenie nitromasy do havarijnej nádoby.

Uvedené nevýhody odstraňuje tento vynález, podľa ktorého spôsob výroby nitrátov derivátov trimetylolmetánu, všeobecného vzorca



v ktorom R je etyl, alebo zoskupenie  $\text{O}_2\text{N—O—CH}_2\text{—}$ , respektíve  $(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_3\text{C—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$ , pôsobením kyseliny dusičnej na príslušný derivát trimetylolmetánu uskutočňuje sa tak, že proces esterifikácie sa robí v prítomnosti močoviny do reakčného systému pridávanej v

množstve 0,05 až 2,50 % hmot., s výhodou v množstve 0,32 až 1,90 % hmot. na hmotnosť do reakcie branej kyseliny dusičnej.

Výhodou tohoto vynálezu je zvýšenie stálosti reakčného systému a z toho vyplývajúcej bezpečnosti procesu, ako aj výrazné ovplyvnenie výťažku nitrátov derivátov trimetylolmetánu.

Priaznivý vplyv je možné vysvetliť tým, že prítomná močovina prednostne reaguje s oxidmi dusíka, prítomnými jednak v východzej kyseline, jednak sa tvoriacimi v reakčnom systéme počas procesu, čo v konečnom dôsledku spôsobuje lepšie využitie východzieho polyolu a znižuje pravdepodobnosť hlavnej reakcie v spontánnu oxidáciu.

K parametrom, ktoré ovplyvňujú potrebné množstvo močoviny patrí kvalita surovín a podmienky esterifikácie (teplota, spôsob chladenia, miešanie a pod.). S prihliadnutím na uvedené skutočnosti sa pohybuje množstvo močoviny v hraniciach od 0,05 až do 2,5 % hmot., len výnimočne je nutné hornú hranicu prekročiť.

Aplikácia močoviny v procese esterifikácie 1,1,1-trimetylolpropánu (t. j. trimetylolethylmetánu), pentaerytritu a dipentaerytritu nebola v literatúre doposiaľ popísaná a je dokumentovaná nasledujúcimi príkladmi.

#### Príklad 1

Trimetylolpropán trinitrát (ETRYNIT) sa vyrába vnášaním 48 g trimetylolpropánu do 315 g kyseliny dusičnej 98,1 %-nej, obsahujúcej 0,2 % hmot. analytickej kyseliny dusitej. Teplota intenzívne miešanej reakčnej zmesi sa vonkajším chladením udržiava v rozmedzí 10 až 20 °C. Po skončení dávkovania trimetylolpropánu sa realizuje 25 minútové doreagovanie pri teplote 15 až 18 stupňov C. Potom sa reakčná zmes leje do 1000 ml ľadovej vody a rezultujúca zmes sa mieša až do stuhnutia vylúčeného oleja. Produkt sa izoluje filtráciou a na filtri premýva 2 %-ným vodným roztokom uhličitanu sodného (200 ml) a 3krát cca 100 ml vody. Suší sa pri teplote 22 až 24 °C 75 hod.

Hore uvedený postup sa niekoľkokrát zopakoval tak, že pred vlastným vnášaním trimetylolpropánu do kyseliny sa pridalo určité množstvo močoviny.

Kvalita surového produktu sa posudzuje vizuálne (na základe jeho sfarbenia po 75 hodinách sušenia), ďalej pomocou diferencnej termickej analýzy (DTA), pracujúcej s navážkami vzorky okolo 0,1 g a lineárnou rýchlosťou vzostupu teploty 5 °C . min<sup>-1</sup>, a pomocou mikrovýhrevného stolíka Boëtius, vybaveného špeciálnym mikroskopom sa špecifikuje teplota topenia.

Prehľad o dobách vnášania trimetylolpropánu do kyseliny dusičnej, obsahu močoviny v nej, korešpondujúcej výťažnosti procesu a kvalitatívnych charakteristikách surového produktu podáva tabuľka číslo 1,

Tabuľka 1

Množstvo močoviny pridanej k východzej kyseline dusičnej  
(% hmot. vzťahnuté na hmotnosť kyseliny)

Sledované veličiny	0 g = 0,00 %	1 g = 0,32 %	3 g = 0,95 %	6 g = 1,90 %
Dávkovanie trimetylolpro- pánu				
— doba (min.)	25	12	11	12
— teplota (°C)	10—16	14—19	14—18	16—20
Výťažky ETRYNITU				
— v gramoch	93,0	96,0	95,5	95,0
— v % oproti teórii	96,5	99,6	99,1	98,6
Výsledky DTA				
— počiatok endotermy (°C)	42,0	42,2	42,3	42,0
— pík endotermy (°C)	48,5	47,9	48,0	48,0
— počiatok exotermy (°C)	82,4	82,8	86,0	91,8
Teplota topenia (°C)	48,0—50,5	48,5—51,1	48,6—51,1	48,0—51,2
Sfarbenie produktu po 75 hod. sušenia pri 22 až 24 °C	zelenomodrý	slabo zelený	biely	biely

## Príklad 2

Pentaerytrittetranitrát (PENTRIT, kódové označenie PETN) sa vyrába vnášaním 60 g pentaerytritu do 360 g kyseliny dusičnej 98,1 %-nej, obsahujúcej 0,2 % hmot. analytickej kyseliny dusitej. Vnášanie do intenzívne miešanej kyseliny dusičnej sa realizuje 24 min. pri teplote 8 až 12 °C. Po 20 minútovom doreagovaní pri 12 až 13 °C sa reakčná zmes leje na 100 ml miešanej ľadovej vody. Vylúčený produkt sa izoluje filtráciou a na filtri premýva 500 ml 5 %-ného vodného roztoku uhlíčitanu amónneho, potom 2krát cca 100 ml vody a suší pri 22 až 24 °C po dobu 75 hodín. Rezultuje 112 g produktu, čo je 93,7 % oproti teórii. Produkt vykazuje teplotu topenia 137 až 138 °C a počiatok exotermického rozkladu pri 137,5 °C (stanovené ako v príklade 1).

## Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 2, ale s tým rozdielom, že pred vnášaním pentaerytritu do kyseliny dusičnej sa v nej rozpustí 3 g močoviny (t. j. 0,83 % hmot. na hmotnosť kyseliny dusičnej). Z reakcie rezultuje 115 g PETN, čo je 96,2 % oproti teórii. Produkt vykazuje teplotu topenia 137,5 až 138,4 °C a počiatok exotermického rozkladu pri 138,9 °C (stanovené ako v príklade 1).

## Príklad 4

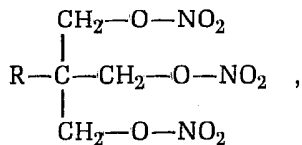
Dipentaerytrithexanitrát (DPEHN) sa vyrába vnášaním 40 g dipentaerytritu do 375 gramov kyseliny dusičnej rovnakej kvality, ako v príklade 1. Vnášanie do intenzívne miešanej kyseliny dusičnej sa realizuje 25 min. pri teplote 12 až 16 °C. Po 20minútovom doreagovaní pri teplote 14 až 15 °C sa zmes leje do 1000 ml miešanej ľadovej vody a rezultujúca emulzia sa mieša tak dlho, až olejovité podiely stuhnú. Potom sa produkt izoluje filtráciou. Izolovaný produkt sa prenáša do 700 ml acetónu a po rozpustení sa tenkým prúdom leje do 5000 ml ľadovej vody. Produkt sa znovu izoluje filtráciou a suší ako produkty v príklade 1. Rezultuje 76 g DPEHN, čo je 92,5 % oproti teórii. Teplota topenia produktu je 71 až 72 °C.

## Príklad 5

Postupuje sa ako v príklade 4, ale s tým rozdielom, že pred vnášaním dipentaerytritu do kyseliny sa v nej rozpúšťa 5 g močoviny (t. j. 1,33 % hmot. na hmotnosť kyseliny dusičnej). Rezultuje 77 g DPEHN, čo je 93,7 % oproti teórii. Teplota topenia produktu je 71,2 až 72,1 °C.

## PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby nitrátov derivátov trimetylolmetánu, všeobecného vzorca



v ktorom R je etyl, alebo zoskupenie  $\text{O}_2\text{N—O—CH}_2\text{—}$ , respektíve

$(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_3\text{C—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$ , pôsobením kyseliny dusičnej na príslušný derivát trimetylolmetánu, vyznačujúci sa tým, že proces esterifikácie sa uskutočňuje v prítomnosti močoviny, do reakčného systému pridanej v množstve 0,05 až 2,50 % hmot., s výhodou v množstve 0,32 až 1,90 % hmot. na hmotnosť do reakcie branej kyseliny dusičnej.