



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

227906

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 111/00

(22) Prihlášené 23 05 80
(21) (PV. 3632-80)

(40) Zverejnené 31 12 82

(45) Vydané 15 05 86

(75)

Autor vynálezu

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

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

Vynález sa týka výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu kódovým označením RDX z hexametyléntetramínu. Účelom vynálezu je vytvorenie podmienok pri nitrolýze prítomnosťou látok zo skupiny amidov látok a/alebo ich derivátov v množstve 0,001 až 1,000 mol hexametyléntetramínu, čím sa dosahuje zvýšenie výťažnosti a bezpečnosti procesu. Uvedeného účelu sa dosiahne jednoduchým pridaním horeuvedených látok do nitračného systému. Vynález je možné využiť v oblasti technológií výroby výbušnín.

Vynález sa týka spôsobu výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu nitrolýzou hexametyléntetramínu v kyseline dusičnej alebo v prostredí acetanhydridu za prítomnosti prídavkov, ktoré v podstatnej miere ovplyvňujú výťažok a najmä bezpečnosť procesu.

Najvhodnejším spôsobom syntézy 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu, známeho tiež pod názvom hexogén a bežne označovaného kódom RDX, je nitračné štiepenie hexametyléntetramínu kyselinou dusičnou, alebo výhodnejšie kyselinou dusičnou v prostredí kyseliny octovej a acetanhydridu, alebo v prostredí samotného acetanhydridu (Orlova E. Ju.: Chimija i tehnologija brizantnych vzryvčatych veščestv; Izdat. Chimija, 1973; Orlova E. Ju. a kol.: Oktogen-termostojkoje vzryvčatoje veščestvo; Izdat. Nedra, 1975).

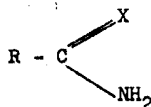
Priaznivý vplyv na tvorbu cyklických nitroamínov v procese nitrolýzy hexametyléntetramínu vykazujú amóniové ióny, a to tak pri nitrolýze v samotnej kyseline dusičnej (USA pat. spis č. 2 395 773 a č. 3 049 543 alebo E. Ju. Orlova: Chimija i tehnologija brizantnych vzryvčatych veščestv, Izdat. Chimija, 1973), a najmä pri nitrolýze v prostredí kyseliny octovej a acetanhydridu, alebo v samotnom acetanhydride, tzv. nitrolýze za Bachmannových podmienok (Orlova E. Ju.: Oktogen-termostojkoje vzryvčatoje veščestvo, Izdat. Nedra, 1975).

Názory na mechanizmus vplyvu amóniových iónov v nitrolýzačných zmesiach na vznik cyklických nitroamínov nie sú jednotné, boli prezentované v niekoľkých prácach (Orlova E. Ju.: Oktogen-termostojkoje vzryvčatoje veščestvo, Izdat. Nedra 1975; čs. autorské osvedčenie č. 227903 a č. 206382).

Podľa najnovších poznatkov vznik cyklických nitramínov pri nitrolýze hexametyléntetramínu podporuje aj prítomnosť močoviny alebo močovinoformaldehydových kondenzátov v reakčnej zmesi: močovina bola aplikovaná pri nitrolýze 1,5-diacetyl-3,7-endometylén-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu v prostredí kyseliny sírovej na 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktán (USA pat. 3 926 953) a pri výrobe 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitrolýzou hexametyléntetramínu v acetanhydride (čs. autorské osvedčenie č. 206382); močovinoformaldehydové kondenzáty boli aplikované v nitrolýze hexametyléntetramínu na 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexán, a to tak v prostredí samotnej kyseliny dusičnej (čs. autorské osvedčenie č. 227903), ako i v prostredí acetanhydridu (čs. autorské osvedčenie č. 227905). Mechanizmus pôsobenia týchto aditív v procese nitračného štiepenia hexametyléntetramínu bol formou hypotézy prezentovaný v týchto dvoch prácach (čs. autorské osvedčenie č. 227903 a č. 227905).

Ako vyplýva z publikovaných údajov (čs. pat. spis č. 97 100, čs. autorské osvedčenie č. 227903), prítomnosť močoviny a/alebo močovinoformaldehydových kondenzátov v nitrolýzačnej zmesi zvyšuje jej tepelnú stálosť a teda i bezpečnosť procesu.

Podľa tohto vynálezu spôsob výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu nitrolýzou hexametyléntetramínu, pričom nitrolýza sa uskutočňuje za prítomnosti amidu a/alebo jeho derivátu obecného vzorca



kde

R je H , NH_2 , NH-NH_2 , alkyl s 1 až 3 atómami uhlíka, $\text{NH-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{NH-NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$, $\text{NH-NH}_2 \cdot \text{HCOOH}$, $\text{NH-NH}_2 \cdot \text{HCl}$, $\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ a

X je $=\text{O}$ alebo $=\text{NH}$,

s výhodou močoviny, amidu kyseliny octovej, amidu kyseliny mravčej, síranu aminoguanidínu, alebo ich zmesí, v množstve 0,001 až 1,000 mól, s výhodou 0,007 až 0,500 mól, vztiahnuté na 1 mól do reakcie vzatého hexametylén-tetramínu.

Výhodou tohto vynálezu je zvýšenie výťažnosti procesu dostupným a bezpečnosť nitrolýzy zvyšujúcim aditívom. Tento vyšší účinok v procese výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu nitrolýzou hexametylén-tetramínu, dosiahnutý v zmysle tohto vynálezu, nebol v literatúre doposiaľ popísaný a dokumentujú ho nasledovné príklady.

Pr í k l a d 1

14 hmot. dielov hexametylén-tetramínu (0,099 8 kmol) sa rozpustí v 23 obj. dieloch 98,9 %-nej kyseliny octovej (0,397 3 kmol), ďalej sa pripraví roztok 25 hmot. dielov dusičnanu amónneho (0,312 3 kmol) v 18 obj. dieloch kyseliny dusičnej 99,19 %-nej (0,427 4 kmol), obsahujúcej 0,19 % hmot. analytickej kyseliny dusitej.

Do 60 obj. dielov acetanhydridu (0,635 9 kmol), predložených a miešaných v nitračnom aparáte, sa proporcionálne a za chladenia na teplotu 50 až 55 °C po dobu 10 až 12 min, dávkujú roztoky hexametylén-tetramínu a NH_4NO_3 . Po dodávkovaní sa zmes vyhreje na 70 až 75 °C, na ktorých potom sa za miešania udržiava 30 min. Potom sa obsah nitrátoru spustí do rozkladného aparátu, v ktorom je predložených 250 obj. dielov vody 65 až 70 °C teplej. Rezultujúca suspenzia sa 30 min refluxuje a po ochladení na 30 °C sfiltruje.

Filtračný koláč sa dokonale premyje vodou, potom sa rozmiešava v 100 obj. dieloch cca 5 %-ného vodného amoniaku a rezultujúca suspenzia sa po 10 min miešania znovu sfiltráva. 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-1,3,5,7-tetraazacyklo-oktánu najúčejšieho teplotu topenia 191 až 204 °C. Množstvo získaného technického produktu reprezentuje 46 %-ný výťažok oproti teórii, počítané na metylénovú bázu hexametylén-tetramínu.

Pr í k l a d 2

Postupuje sa podľa príkladu 1 len s tým rozdielom, že pred započítím dávkovania roztokov sa do predloženého acetanhydridu pridáva močovina v množstve 0,5 hmot. dielov (0,008 3 kmol). Rezultuje 25,2 hmot. dielov hexogénu s obsahom 7,2 % hmot. 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklo-oktánu a o teplote topenia 191 až 201 °C. Výťažok technického produktu predstavuje 56,8 % oproti teórii, počítané na metylénovú bázu hexametylén-tetramínu.

Pr í k l a d 3

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že k predloženému acetanhydridu sa pridáva močovina v množstve 1,0 hmot. dielu (0,016 6 kmol). Rezultuje 26,4 hmot. dielov produktu s obsahom 10,2 % hmot. 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklo-oktánu a o teplote topenia 189 až 199 °C. Výťažok technického hexogénu činí 59,5 % oproti teórii, počítané na metylénovú bázu hexametylén-tetramínu.

P r í k l a d 4

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že k predloženému acetanhydridu sa pridáva 1,5 hmot. dielu močoviny (0,024 9 kmol). Rezultuje 20,8 hmot. dielov hexogénu s obsahom 11,4 % hmot. 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu a o teplote topenia 188 až 201 °C. Výťažok technického produktu je 46,9 % oproti teórii, počítané na metylénovú bázu hexametyléntetramínu.

P r í k l a d 5

Postupuje sa ako v príklade 1 len s tým rozdielom, že k roztoku hexametyléntetramínu sa pridáva 0,1 hmot. dielu močoviny (0,001 6 kmol). Rezultuje 21,1 hmot. dielu hexogénu s obsahom 7,9 % 1,3,5,7-tetranitrotetraazacyklooktánu a o teplote topenia 194 až 204 °C. Výťažok technického produktu predstavuje 47,5 % oproti teórii, počítané na metylénovú bázu hexametyléntetramínu.

P r í k l a d 6

Postupuje sa podľa príkladu 1, avšak množstvo dusičnanu amónneho sa zníži na 10 hmot. dielov (0,117 5 kmol) a do predloženého acetanhydridu sa pridáva močovina v množstve 3 hmot. diely (0,049 9 kmol). Rezultuje 21,3 hmot. dielov hexogénu s obsahom 10,2 % hmot. 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu a o teplote topenia 190 až 203 °C. Výťažok technického produktu činí 48 % oproti teórii, počítané na metylénovú bázu hexametyléntetramínu.

P r í k l a d 7

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že posledných 15 min 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 a o teplote topenia 194,5 až 203,5 °C. Výťažok technického produktu činí 58,1 % oproti teórii, počítané na metylénovú bázu hexametyléntetramínu.

P r í k l a d 8

Postupuje sa ako v príklade 7 len s tým rozdielom, že k roztoku hexametyléntetramínu sa pridáva amid kyseliny octovej v množstve 0,2 hmot. dielov (0,003 4 kmol). Rezultuje 30,1 hmot. dielov hexogénu s obsahom 7,9 % hmot. 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu a o teplote topenia 189 až 201,5 °C. Výťažok technického produktu činí 67,9 % oproti teórii, počítané na metylénovú bázu hexametyléntetramínu.

P r í k l a d 9

Postupuje sa ako v príklade 7 len s tým rozdielom, že k roztoku hexametyléntetramínu sa pridáva amid kyseliny octovej v množstve 0,5 hmot. dielov (0,008 6 kmol). Rezultuje 27,7 hmot. dielov hexogénu s obsahom 10,3 % hmot. 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu a o teplote topenia 190 až 199,5 °C. Výťažok technického produktu činí 62,4 % oproti teórii, počítané na metylénovú bázu hexametyléntetramínu.

Pr í k l a d 10

K 100 obj. dielom 99,19 %-nej kyseliny dusičnej (2,374 4 kmol), obsahujúcej 0,19 % hmot. analytickej kyseliny dusitej a predloženej v miešanom a chladenom nitrátore, sa za silného vonkajšieho chladenia po dobu 3 min vnáša 15 hmot. dielov hexametyléntetramínu (0,107 kmol). Chladenie reakčnej zmesi je tak výdatné, že jej teplota neprekročí 25 °C. Po dodávkovaní sa realizuje doreagovanie pri 25 až 30 °C po dobu 30 min a potom sa nitrolýzačná zmes naleje do 400 obj. dielov vody 60 až 65 °C teplej. Prihrievaním rezultujúcej suspenzie (za výdatného miešania) na teplotu 80 až 90 °C je realizovaný exotermický rozklad vedľajších produktov nitrolýzy a po vychladení zmesi na 30 °C sa hexogén izoluje filtráciou.

Filtračný koláč sa 10 min mieša v 100 obj. dieloch cca 5 %-ného vodného amoniaku, suspenzia sa sfiltruje a hexogén na filtri premyje vodou až do vymiznutia zápachu čpavku v odchádzajúcom filtráte. Potom sa produkt suší pri 70 °C.

Rezultuje 17,8 hmot. dielov hexogénu o teplote topenia 204 až 205,5 °C; výťažok činí 74,9 % oproti teórii, počítané na hexametyléntetramín.

Pr í k l a d 11

Postupuje sa ako v príklade 10 len s tým rozdielom, že predložená kyselina dusičná sa predchladí na -5 °C a pridá sa k nej 1,6 obj. dielov amídu kyseliny mravčej (0,040 4 kmol). Až potom sa započne s nitrolýzou v zmysle príkladu 10. Rezultuje 17,9 hmot. dielov hexogénu o teplote topenia 204,5 až 206 °C; výťažok činí 75,3 % oproti teórii, počítané na hexametyléntetramín.

Pr í k l a d 12

Postupuje sa ako v príklade 10 len s tým rozdielom, že predložená kyselina dusičná sa vychladí na -10 °C, pridáva sa k nej 0,2 hmot. dielov síranu aminoguanidínu (0,000 75 kmol) a potom ihneď sa započne s dávkovaním hexametyléntetramínu v zmysle príkladu 10. Rezultuje 19,1 hmot. dielov hexogénu o teplote topenia 199,5 až 204 °C s obsahom 3,6 % hmot. 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu; výťažok technického produktu činí 80,4 % oproti teórii, počítané na hexametyléntetramín.

Pr í k l a d 13

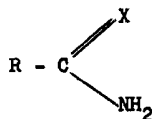
Postupuje sa ako v príklade 10 len s tým rozdielom, že predložená kyselina dusičná sa vychladí na -10 °C, pridáva sa k nej 0,2 hmot. dielov dusičnanu aminoguanidínu. Potom sa hneď začne s dávkovaním hexametyléntetramínu podľa príkladu 10. Rezultuje 19,1 hmot. dielov hexogénu o teplote topenia 199,5 až 204 °C s obsahom 3,9 % hmot. oktogénu. Výťažok technického produktu činí 80,6 % oproti teórii, počítané na hexametyléntetramín.

Pr í k l a d 14

Postupuje sa ako v príklade 10 len s tým rozdielom, že predložená kyselina dusičná sa vychladí na -10 °C. K nej sa pridáva 0,2 hmot. dielov síranu guanidínu a začne sa s dávkovaním hexametyléntetramínu v zmysle príkladu 10. Rezultuje 19,1 hmot. dielov hexogénu o teplote topenia 199,5 až 204 °C s obsahom 3,4 % hmot. oktogénu. Výťažok technického produktu činí 80,2 % oproti teórii, počítané na hexametyléntetramín.

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 hexametyléntetramínu, vyznačujúci sa tým, že nitrolýza sa uskutočňuje za prítomnosti amidu a/alebo jeho derivátu obecného vzorca



kde:

R je -H, -NH₂, -NH-NH₂, alkyl s 1 až 3 atómami uhlíka, -NH-NH₂.H₂SO₄, -NH-NH₂.HNO₃,
-NH-NH₂.HCl, -NH-NH₂.HCOOH, -NH₂.H₂SO₄, -NH₂.HNO₃ a

X je =O alebo =NH,

s výhodou močoviny, amidu kyseliny octovej, amidu kyseliny mravčej, síranu aminoguanidínu alebo ich zmesi, v množstve 0,001 až 1,000 mól, s výhodou 0,007 až 0,500 mól, vztiahnuté na 1 mól do reakcie vzatého hexametyléntetramínu.