



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

227911

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 D 251/06
C 07 D 257/02
C 07 C 111/00

(22) Prihlášené 29 08 80
(21) (PV 5905-80)

(40) Zverejnené 15 09 81

(45) Vydané 15 05 86

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Spôsob výroby zmesi monocyklických nitramínov

Vynález sa týka výroby zmesi monocyklických nitramínov s prevládajúcim obsahom 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitrolýzou hexametylétetramínu v prostredí kyseliny octovej a acetanhydridu za prítomnosti močovinoformaldéhydového kondenzátu. Táto zmes je v technickej praxi žiadaným zdrojom okto génu označovaného kódom HMX, resp. je uplatniteľná pre zvláštne účely.

Vynález sa týka výroby zmesi monocyklických nitramínov s prevládajúcim obsahom 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitračným štiepením hexametyléntetramínu v prostredí kyseliny octovej a acetahydridu, pričom podmienky reakcie sú volené tak, že pozitívne ovplyvňujú výťažok procesu.

Nitračné štiepenie hexametyléntetramínu v závislosti na podmienkach reakcie poskytne binárnu zmes monocyklických nitramínov, v ktorej alebo vysoko prevláda 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexán, známy tiež pod názvom hexogén a označovaný kódom RDX, alebo v nej prevláda 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktán, nazývaný oktogén a označovaný kódom HMX. Zmes druhého typu je v technickej praxi žiadaným zdrojom HMX.

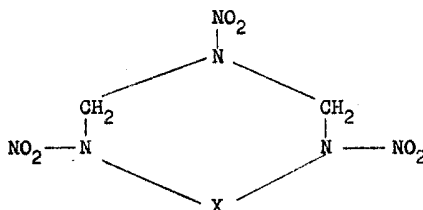
Ako je známe (E. Ju. Orlova a kol.: Oktogen - termostojkoje vzryvčatoje veščestvo, Izdat. Nedra, 1978), syntéza 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu z hexametyléntetramínu prebieha cez 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktán ako medzi-produkt. Z hľadiska zabezpečenia maximálneho výťažku oktogénu je vhodné nitrolýzu hexametyléntetramínu realizovať tak, že najprv sa syntetizuje 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktán a ten sa v ďalšom stupni nitrolýzuje na HMX.

Tento dvojstupňový proces môže prebiehať s izoláciou medziproduktu, ale v technickej praxi je realizovaný bez izolácie 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu z reakčnej zmesi. Z prvej uvedenej varianty rezultuje takmer čistý 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktán, z druhej potom zmes HMX a RDX, v ktorej HMX prevláda.

Podľa najnovších poznatkov na vznik cyklických nitramínov pri nitrolýze hexametyléntetramínu priaznivo vplýva prítomnosť močoviny a/alebo močovinoformaldehydových kondenzátov, resp. aj iných amidov kyselín a ich derivátov (čs. autorské osvedčenie č. 227 903, č. 206 382, č. 227 905 a č. 227 906). Močovina bola aplikovaná pri nitrolýze 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu v prostredí kyseliny sírovej na 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktán (USA pat. č. 3 926 953), pri výrobe 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (čs. autorské osvedčenie č. 206 382) a pri výrobe 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu (čs. autorské osvedčenie č. 227 905), iné amidy kyselín, resp. ich deriváty, boli aplikované pri výrobe 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu (čs. autorské osvedčenie č. 227 906) nitrolýzou hexametyléntetramínu.

Močovinoformaldehydové kondenzáty zvyšujú výťažnosť hexametyléntetramínu na 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexán (čs. autorské osvedčenie č. 227 903 a č. 227 905). Mechanizmus pôsobenia týchto aditív v procese nitračného štiepenia bol formou hypotézy naznačený v dvoch prácach (čs. autorské osvedčenie č. 227 903 a č. 227 905). Ako vyplýva z publikovaných údajov (čs. pat. č. 97 100 a čs. autorské osvedčenie č. 227 903) prítomnosť močoviny a/alebo močovinoformaldehydových kondenzátov v nitrolýzačnej zmesi zvyšuje ich stálosť, a teda aj bezpečnosť práce.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby zmesi monocyklických nitramínov obecného vzorca



kde

X reprezentuje - CH₂ - alebo - CH₂ - N(NO₂) - CH₂ - s prevládajúcim obsahom 1,3,5,7-tetra-nitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitračným štiepením hexametyléntetramínu v prostredí vytvorenom kyselinou octovou a acetanhydridom uskutočňuje tak, že proces nitrolýzy prebieha za prítomnosti močovinoformaldehýdového kondenzátu, s výhodou typu peny, ako sú trimetyléntetra až hexametylénhepta-močoviny a/alebo 2-keto-5-karboxamid-1,3,5-perhydro-triazín a/alebo látky typu uronov, pridaného do reakčného systému v množstve 0,01 až 15,00 % hmot., s výhodou 0,1 až 10,00 % hmot., na hmotnosť do reakcie vstupujúceho hexametyléntetramínu.

Výhodou tohto vynálezu je okrem možnosti aplikácie hexametyléntetramínu s antispekavou úpravou (čs. autorské osvedčenie č. 227 902) zvýšenie výťažnosti procesu, teda zvýšenie využitia metylénovej bázy východiskového hexametyléntetramínu. V prípade výroby zmesi nitramínov titulného typu nebol tento vyšší účinok v literatúre popísaný a v nasledujúcom je dokumentovaný v závislosti na kvalite aplikovaných surovín a do určitej miery i v závislosti na variabilite reakčných podmienok.

Čiastočne je demonštrovaný aj vplyv makrokinetických faktorov (konkrétne veľkosť a tvar, resp. zaplnenie reaktora). Vplyv makrokinetických faktorov sa tu javí analógiou už popísaného vplyvu týchto faktorov v prípade nitrozačného štiepenia hexametyléntetramínu na 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán (čs. autorské osvedčenie č. 182 625). Ako vyplýva z ďalej uvedenej príkladovej časti prihlášky vynálezu, je pri nitrolýze v prostredí vytvorenom ľadovou kyselinou octovou a acetaldehydom, z hľadiska maximálnej výťažnosti oktogénu, najvýhodnejšia aplikácia hexametyléntetramínu s obsahom približne 0,2 až 0,6 % hmot., vo vode nerozpustného močovinoformaldehýdového kondenzátu. Toto aditívum v uvedenom množstve figuruje ako veľmi účinná antispekavá prísada hexametyléntetramínu (čs. autorské osvedčenie č. 227 902).

P r í k l a d 1

K nitračnému štiepeniu je použitá trojhrdlá sulfonačná banka s obsahom 750 ml, opatrená vrtuľovým miešadlom, teplomerom, dvoma byretami a plášťovým chladením, resp. vyhrievaním.

Použitá suroviny sú nasledujúcej kvality: kyselina octová 97,9 %-ná, acetanhydrid 96,8 %-ný, dusičnan amónny s obsahom 0,31 % vlhkosti, kyselina dusičná 99,15 %-ná s obsahom 0,19 % hmot. analytickej kyseliny dusitej, hexametyléntetramín technický s obsahom 0,217 % hmot. vlhkosti, hexametyléntetramín nespekavý (pripravený podľa čs. autor. osvedč. č. 227 902 s prídavkom močovinoformaldehýdového kondenzátu) s obsahom 0,201 % hmot. vlhkosti a určitým obsahom (tabuľkový prehľad) močovinoformaldehýdového kondenzátu s obsahom 36,7 % hmot. dusíka (príprava napr. čs. autor. osvedč. č. 227 901) a paraformaldehyd s teplotou topenia 178 až 183 °C.

Postupuje sa tak, že do banky sa predloží 75 ml kyseliny octovej, 1,5 ml acetanhydridu a 1,7 g paraformaldehýdu. Pri teplote v rozmedzí 41 až 44 °C v priebehu 15 až 17 min sa z byriet súpradne dávkujú dva roztoky, a to roztok 10,1 g hexametyléntetramínu technického, alebo hexametyléntetramínu upraveného močovinoformaldehýdovým kondenzátom v 16 ml kyseliny octovej a roztok 8,7 g dusičnanu amónneho v 6,3 ml kyseliny dusičnej.

Po dodávkovaní uvedených roztokov je do reakčnej zmesi jednorázovo pridané 6 ml acetanhydridu za nasledujúceho 15-minútového doreagovania pri teplote 45 až 47 °C. Do resultujúcej reakčnej zmesi sa potom v priebehu 15 až 17 min pri teplote 45 až 47 °C s byriet súpradne dávkuje 44,5 ml acetanhydridu a roztok 13,2 g dusičnanu amónneho v 9,5 ml kyseliny dusičnej. Po dodávkovaní a 60 min doreagovaní pri teplote 45 až 47 °C sa do miešanej reakčnej zmesi pridá 35 ml vody 75 až 85 °C teplej. Potom sa reakčná zmes 30 min reflexuje a po ochladení na 18 až 22 °C riedi 100 ml studenej vody.

Produkt reakcie sa izoluje filtráciou a premýva vodou, potom 50 ml cca 5 %-nej žpavkovej vody a nakoniec dvakrát 50 ml vody 75 až 85 °C teplej. Premytý produkt sa suší pri 80 °C.

Výsledky z aplikácie troch druhov hexametyléntetramínu ukazuje tabuľka 1. Výťažky uvádzané v tejto tabuľke sa vzťahujú na prípad, keď z jednej molekuly hexametyléntetramínu vzniká 1 molekula 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu a/alebo 1 molekula 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu, v tomto zmysle je pre 100 %-nú výťažnosť oktogénu využitie metylénovej bázy hexametyléntetramínu 66,66 %.

P r í k l a d 2

K nitračnému štiepeniu je použitý valcový reaktor s vnútorným priemerom 71 mm, výškou 172 mm a s dnom o výške guľovej výseče 29 mm. Miešanie, chladenie, resp. vyhrievanie a spôsob dávkovania roztokov sa prevádza ako v príklade 1.

Suroviny sú tej istej kvality ako v príklade 1. Rovnako aj samotná nitrolýza je vedená ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že prvé dávkovanie roztokov trvá 10 min pri teplote 41 až 45 °C a druhé 8 až 14 min pri teplote 45 až 48 °C.

Výsledky z aplikácie rovnakých troch druhov hexametyléntetramínu ako v príklade 1, sú ukázané v tabuľke 2. V tejto tabuľke sú výťažky počítané rovnakým spôsobom ako v príklade 1.

P r í k l a d 3

Nitrolýza hexametyléntetramínu obsahujúceho 1,23 % hmot. močovinoformaldehydového kondenzátu, získaného vytvrdením pri 100 °C predkondenzátu z 2,2 molu formaldehydu a 1 molu močoviny, je vedená ako v príklade 2. Z navážky 10,1 g upraveného hexametyléntetramínu rezultuje 10,4 g produktu s obsahom 67,52 % hmot. oktogénu, výťažok predstavuje 32,94 % hmot. oktogénu a 21,15 % hmot. hexogénu oproti teórii, teda využitie metylénovej bázy hexametyléntetramínu je 32,53 %. Oproti nitrolýze hexametyléntetramínu technického je tu badateľne vyšší výťažok oktogénu.

P r í k l a d 4

Nitrolýza technického hexametyléntetramínu je vedená ako v príklade 2, ale s tým rozdielom, že namiesto 1,7 g paraformaldehydu je s kyselinou octovou a acetanhydridom predložený 1 g močovinoformaldehydového kondenzátu s obsahom 38,9 % hmot. dusíka (pripravený podľa čs. autor. osvedč. č. 227 901). Resultuje 16,6 g produktu s obsahom 63,14 % hmot. oktogénu, výťažok predstavuje 49,18 % hmot. oktogénu a 38,30 % hmot. hexogénu oproti teórii, teda využitie metylénovej bázy hexametyléntetramínu je 51,93 %. Tu je výrazne zvýšený výťažok oktogénu i hexogénu oproti nitrolýze technického hexametyléntetramínu za prítomnosti iba paraformaldehydu v reakčnej zmesi.

P r í k l a d 5

Nitrolýza technického hexametyléntetramínu a hexametyléntetramínu nespekavého (pripraveného podľa čs. autor. osv. č. 227 902) sa realizuje ako v príklade 2, len aplikovaná kyselina octová má koncentráciu 99,1 % hmot., a acetanhydrid je 97,6 %-ný. Prvé dávkovanie roztokov trvá 10 až 12 minút pri teplote 44 až 46 °C, druhé potom 14 až 16 minút pri teplote 43 až 46 °C.

Výsledky z aplikácie štyroch druhov hexametyléntetramínu sú ukázané v tabuľke 3. Výťažky uvádzané v tejto tabuľke sú počítané rovnakým spôsobom ako v príklade 1.

Pr í k l a d 6

Nitrolýza technického hexametyléntetramínu sa realizuje ako v príklade 5, len s tým rozdielom, že namiesto 1,7 g paraformaldehydu je s kyselinou octovou predložených len 0,6 g tejto suroviny a ďalej je predložené 0,5 g močovinoformaldehydového kondenzátu, pôvodom a kvalitou totožného s močovinoformaldehydovým kondenzátom v príklade 4. Rezultuje 17,4 g produktu s obsahom 68,70 % hmot. oktogénu. Výťažok predstavuje 56,08 % hmot. oktogénu a 34,11 % hmot. hexogénu oproti teórii. Využitie metylénovej bázy hexametyléntetramínu je teda 54,44 %.

Pr í k l a d 7

Postupuje sa podľa príkladu 2 so surovinami rovnakej kvality ako v príklade 2. Rozdiel je v tom, že spolu s prvým dávkovaním roztokov hexametyléntetramínu a dusičnanu amónneho je z tretej byrety dávkovaný acetanhydrid v množstve 24 ml. Prvé dávkovanie je realizované 7 až 10 minút pri teplote 44 až 47 °C a druhé 13 až 14 minút pri teplote 44 až 48 °C. Výsledky z aplikácie piatich druhov hexametyléntetramínu sú ukázané v tabuľke 4. Výťažky v tejto tabuľke sú počítané ako v príklade 1.

Pr í k l a d 8

Nitrolýza hexametyléntetramínu s obsahom 0,38 % hmot. močovinoformaldehydového aditíva je realizovaná ako v príklade 7, len namiesto 1,7 g paraformaldehydu je s kyselinou octovou a acetanhydridom predložený močovinoformaldehydový kondenzát, pôvodom a kvalitou totožný s močovinoformaldehydovým kondenzátom v príklade 4, v množstve 0,8 g. Rezultuje 17,1 g produktu s obsahom 81,95 % hmot. oktogénu. Výťažok predstavuje 65,75 % hmot. oktogénu a 19,34 % hmot. hexogénu oproti teórii, využitie metylénovej bázy je teda 53,50 %.

Pr í k l a d 9

Nitrolýza hexametyléntetramínu je realizovaná v reaktore ako v príklade 2. Použité druhy hexametyléntetramínu, kyseliny dusičnej a dusičnanu amónneho sú rovnakej kvality, ako v príklade 1. Prostredie pri nitrolýze je vytvorené kyselinou octovou a destilovaným acetanhydridom (frakcia o teplote varu 137,5 až 139,0 °C). Aplikovaný paraformaldehyd má teplotu topenia 171 až 175 °C.

Do predložených 75 ml ľadovej kyseliny octovej, 1,5 ml acetanhydridu a 1,7 g paraformaldehydu sa za miešania pri teplote 43 až 46 °C, v priebehu 13 až 15 minút súprudne (proporcionálne) z troch byriet dávkuje: roztok 10,1 g hexametyléntetramínu v 16 ml ľadovej kyseliny octovej, roztok 8,7 g dusičnanu amónneho v 6,5 ml kyseliny dusičnej a 24 ml acetanhydridu. Po dodávkovaní týchto roztokov sa k reakčnej zmesi jednorázovo pridáva 6 ml acetanhydridu a potom sa nechá 15 minút doreagovať pri teplote 44 až 47 °C.

Ďalej sa z dvoch byriet proporcionálne v priebehu 8 až 11 minút pri teplote 44 až 48 °C dávkuje: 44 ml acetanhydridu a roztok 13,2 g dusičnanu amónneho v 9,5 ml kyseliny dusičnej. Po nadávkovaní a 60-minutovom doreagovaní pri 44 až 47 °C sa k reakčnej zmesi pridá 35 ml vody 75 až 85 °C teplej. Zmes sa ďalej 30 min refluxuje pod spätným chladičom. Potom sa riedi 100 ml vody a za neustáleho miešania sa chladí na teplotu 15 až 20 °C. Vzniklá suspenzia sa filtruje a produkt na filtri je spracovaný ako v príklade 1. Výsledky jednotlivých pokusov s rôznymi druhmi hexametyléntetramínu sú ukázané v tabuľke 5.

Pr í k l a d 10

Postupuje sa ako v príklade 9. Používa sa hexametylén-tetramín technický. Po nadávkovaní prvých roztokov a acetanhydridu a po 15-minútovom doreagovaní sa do reakčnej zmesi pridá 0,05 g močovinoformaldehydového kondenzátu s obsahom dusíka 38,9 % hmot. Ďalej sa nitrolyza vedie ako v príklade 9. Vzniká 15,54 g zmesi nitramínov s obsahom 87,12 % hmot. oktogénu. Výťažok predstavuje 63,55 % oktogénu a 12,52 % hexogénu, oproti teórii to znamená využitie metylénovej bázy na 48,63 %.

Pr í k l a d 11

Postupuje sa ako v príklade 9 s tým rozdielom, že paraformaldehyd je nahradený 0,75 g močovinoformaldehydového kondenzátu s obsahom 38,9 % hmot. dusíka. Aplikovaný je hexametylén-tetramín technický. Vzniká 15,73 g zmesi nitramínov, ktorá obsahuje 3,11 % hmot. 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 76,28 % hmot. oktogénu a 20,61 % hmot. hexogénu. Výťažok predstavuje 56,32 % oktogénu a 20,28 % hexogénu oproti teórii. Využitie metylénovej bázy hexametylén-tetramínu je 50,30 %.

T a b u l k a 1

Obsah aditíva v HMT (% hmot.)	Obsah HMX v produkte (% hmot.)	Výťažok v g			Výťažok oproti teórii v % na čistý HMT		Využitie me- tylénovej bázy HMT (%)
		zmes	HMX	RDX	HMX	RDX	
0,00	71,90	7,2	5,18	2,02	24,31	12,64	22,53
0,38	72,38	7,6	5,50	2,10	25,91	13,19	23,87
1,06	75,04	8,2	6,15	2,05	29,17	12,97	25,93

Pozn.: aditívum = močovinoformaldehydový kondenzát
HMT = hexametylén-tetramín

T a b u l k a 2

Obsah aditíva v HMT (% hmot.)	Obsah HMX v produkte (% hmot.)	Výťažok v g			Výťažok oproti teórii v % na čistý HMT		Využitie me- tylénovej bázy HMT (%)
		zmes	HMX	RDX	HMX	RDX	
0,00	64,66	10,8	6,98	3,82	32,76	23,91	33,79
0,38	64,95	12,6	8,18	4,42	38,53	27,76	39,56
1,06	66,19	14,1	9,33	4,77	44,25	30,17	44,60

Pozn.: aditívum = močovinoformaldehydový kondenzát
HMX = hexametylén-tetramín

T a b u l k a 3

Obsah aditíva v HMT (% hmot.)	Obsah HMX v produkte (% hmot.)	Výťažok v g			Výťažok oproti teórii v % na čistý HMT		Využitie me- tylénovej bázy HMT (%)
		zmes	HMX	RDX	HMX	RDX	
0,00	75,62	10,5	7,94	2,56	37,26	16,02	32,85
0,10	69,71	10,7	7,46	3,24	35,04	20,29	33,50
0,38	68,95	11,6	8,00	3,60	37,68	22,61	36,42
1,06	67,04	15,1	10,12	4,97	47,99	31,43	47,71

Pozn.: aditívum = močovinoformaldehydový kondenzát
HMT = hexametylén-tetramín

T a b u l k a 4

Obsah aditíva v HMT (% hmot.)	Obsah HMX v produkte (% hmot.)	Výťažky v g			Výťažky oproti teórii v % na čistý HMT		Využitie me- tylénovej bázy HMT (%)
		zmes	HMX	RDX	HMX	RDX	
0,00	80,30	17,10	13,33	3,37	64,44	21,44	53,50
0,10	80,08	17,15	13,73	3,42	64,49	21,42	53,70
0,38	79,31	17,20	13,64	3,56	64,25	22,36	54,01
0,50	79,20	17,30	13,70	3,60	64,61	22,64	54,39
1,06	78,76	17,60	13,86	3,74	65,73	23,65	55,64

Pozn.: aditívum = močovinoformaldehydový kondenzát
HMT = hexametylén-tetramín

T a b u l k a 5

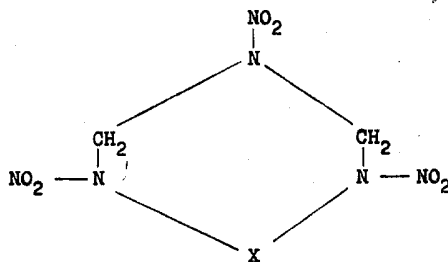
Obsah aditíva v HMT (% hmot.)	Obsah HMX v produkte (% hmot.)	Výťažok v g			Výťažky oproti teórii v % na čistý HMT		Využitie me- tylénovej bázy HMT (%)
		zmes	HMX	RDx	HMX	RDx	
0,00	81,18	14,52	11,79	2,73	55,33	17,09	45,43
0,05	81,40	14,81	12,05	2,76	56,57	17,28	46,35
0,10	83,60	15,70	13,12	2,58	61,62	16,16	49,16
0,38	85,80	15,80	13,55	2,25	63,82	14,13	49,61
0,50	86,24	15,75	13,58	2,17	64,04	13,65	49,52
1,06	89,10	15,00	13,36	1,64	63,36	10,37	47,42

Pozn.: aditívum = močovinoformaldehydový kondenzát

HMT = hexametylétetramín

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby zmesi monocyklických nitramínov obecného vzorca



kde

X reprezentuje $-\text{CH}_2-$ alebo $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{NO}_2)-\text{CH}_2-$ s prevládajúcim obsahom 1,3,5,7-tetra-nitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitračným štiepením hexametylétetramínu v prostredí vytvorenom kyselinou octovou a acetanhydridom, vyznačujúci sa tým, že proces nitrolýzy sa uskutočňuje v prítomnosti močovinoformaldehydového kondenzátu, s výhodou typu peny, ako sú trimetylétetra až hexametylénhepta - močoviny a/alebo 2-keto-5-karboxamid-1,3,5-perhydrotriazín a/alebo látky typu uronov, pridaného do reakčného systému v množstve 0,01 až 15,00 % hmot., s výhodou 0,1 až 10,00 % hmot., na hmotnosť do reakcie vstupujúceho hexametylétetramínu.