



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

213 509

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené

(21)

11 09 80

(PV 6163-80)

(51) Int. Cl. C 07 D 251/06

(40) Zverejnené

(45) Vydané

29 05 81

01 03 84

(75)

Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE

DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob výroby zmesi cyklických nitramínov s prevládajúcim obsahom

1, 3, 5, 7 - tetranitro - 1, 3, 5, 7 - tetraazacyklooktánu

Vynález sa týka spôsobu výroby zmesi cyklických nitramínov s prevládajúcim obsahom 1, 3, 5, 7 - tetranitro- 1, 3, 5, 7 - tetraazacyklooktánu nitrolýzou hexametyléntetramínu v prostredí kyseliny octovej a acetanhydridu za prítomnosti močoviny. Táto zmes je v technickej praxi žiadaným zdrojom oktogénu označovaného kódom HMX, resp. je uplatniteľná pre zvláštne účely.

Vynález rieši spôsob výroby zmesi cyklických nitramínov s prevládajúcim obsahom 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, nitračným štiepením hexametylentetramínu v prostredí, vytvorenom kyselinou octovou a acetanhydridom, pričom podmienky reakcie sú volené tak, že pozitívne ovplyvňujú výťažok reakcie.

Na vznik cyklických nitramínov pri nitrolýze hexametylentetramínu priaznivo vplýva prítomnosť niektorých zlúčenín v reakčnej zmesi. Známe je pozitívne pôsobenie formaldehydu, paraformaldehydu a/alebo dusičnanu amónneho, to je realizácia nitračného štiepenia hexametylentetramínu za tzv. Beckmannových podmienok. Podľa najnovších poznatkov tvorbu cyklických nitramínov v nitrolýzačnej zmesi priaznivo ovplyvňuje aj prítomnosť močoviny a/alebo močovinoformaldehydových kondenzátov, resp. aj iných amidov kyselín a ich derivátov (čs. autorské osvedčenie č. ... = PV 7398-79, č. ... = PV 8034-79, č. ... = PV 3304-80, č. ... = PV3632-80 a č. ... = PV 5905-80). Mechanizmus pôsobenia týchto aditív v procese nitračného štiepenia hexametylentetramínu bol formou hypotézy naznačený v dvoch prácach (čs. autorské osvedčenie č. ... = PV 7398-79 a č. ... = PV 3304-80)

V citovaných prácach bola močovina a/alebo močovinoformaldehydové kondenzáty, resp. ich amidy kyselín a ich deriváty, aplikované pri syntéze technicky čistých cyklických nitramínov, konkrétne 1,3,5,-trinitro-1,3,5,-triazacyklohexánu, nazývaného tiež hexogen, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, nazývaného tiež oktogen, a/alebo 1,5-endo-metylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, označovaného kódom DPT.

Tento vynález pojednáva o spôsobe výroby zmesi cyklických nitramínov s prevládajúcim obsahom 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitračným štiepením hexametylentetramínu v prostredí, vytvorenom kyselinou octovou a acetanhydridom, pričom proces nitrolýzy sa uskutočňuje v prítomnosti močoviny, pridávanej do reakčného systému naraz alebo postupne, v množstve 0,05 až 12,00 % hmot., s výhodou v množstve 0,49 až 9,90 % hmot., na hmotnosť do reakcie braného hexametylentetramínu.

Výhodou postupu podľa tohto vynálezu je zvýšenie výťažnosti procesu, teda zvýšenie využitia metylénovej bázy východiskového hexametylentetramínu. V prípade výroby zmesi nitramínov titulného typu, ktorá je v technickej praxi najvýhodnejším zdrojom oktogénu, nebol tento vyšší účinok v literatúre opísaný a je dokumentovaný nasledujúcimi príkladmi prevedenia.

Príklad 1

Ako nitrátor je aplikovaný valcový reaktor o vnútornom priemere 71 mm, celkovej výške 172 mm a s dnom o výške guľovej výseče 29 mm. Reaktor je opatrený vrtuľovým miešadlom, teplomerom, tromi byretami a plášťovým chladením, resp. vyhrievaním.

Do predložených 75 ml kyseliny octovej 97,9 %-nej, 1,5 ml acetanhydridu 96,8 %-ného a 1,7 g paraformaldehydu o teplote topenia 178 a 181 °C je za miešania pri teplote 44 až 46 °C, po dobu 14 minút, súprudne (proporcionálne) z troch byriet dávkované: roztok 10,1 g hexametylentetramínu (obsah vlhkosti 0,217 % hmot.) v kyseline octovej, roztok 8,7 g dusičnanu amónneho (obsah vlhkosti 0,31 % hmot.) v 99,15 %-nej kyseline dusičnej a 24 ml acetanhydridu. Po dodávkovaní sa k reakčnej zmesi jednorázovo pridá 6 ml acetan-

213 508

hydridu a realizuje sa 15 minútové doreagovanie pri teplote 45 - až 47 °C. Po tejto operácii je z dvoch byriet proporcionálne po dobu 13 minút, pri teplote 44 až 47 °C nadávkované: 44 ml acetanhydridu a roztok 13,2 g dusičnanu amónneho v 9,5 ml kyseliny dusičnej. Po dodávkovaní a 60 minútovom doreagovaní pri teplote 45 až 47 °C sa k reakčnej zmesi pridá 35 ml vody 82 °C teplej. Reakčná zmes takto zriedená sa 30 minút reflehuje, zriedi sa 100 ml vody a ochladí sa na 18 °C. Produkt izolovaný filtráciou sa premyje 50 ml vody, potom zas 50 ml cca 5 %nej čpavkovej vody a nakoniec dvakrát 50 ml vody 70 až 80 °C teplej. Rezultuje 13,96 g zmesi nitramínov, obsahujúcej 73,06 % oktogénu, výťažok činí 47,87 % oktogénu a 23,54 % hexogénu oproti teórii, čo predstavuje 43,68 %-né využitie metylénovej bázy hexametyléntetramínu.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že roztok hexametyléntetramínu v kyseline octovej obsahuje 0,05 g močoviny a prvé i druhé dávkovanie roztokov do nitrolyzačnej zmesi trvá 15 minút. Rezultuje 15,34 g zmesi nitramínov, obsahujúcej 80,22 % hmot. oktogénu. Výťažok činí 57,75 % oktogénu a 18,99 % hexogénu oproti teórii, čo predstavuje 47,99 %-né využitie metylénovej bázy.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že je aplikovaná kyselina octová ľadová, destilovaný acetanhydrid (frakcia o teplote varu 137,5 až 139,0 °C), prvé dávkovanie roztokov trvá 14 a druhé 10 minút, pri teplote 43 až 46 °C. Z realizácie nitrolýzy bez prítomnosti močoviny rezultuje 14,52 g zmesi nitramínov s obsahom 81,18 % hmot. oktogénu. Výťažok činí 55,33 % oktogénu a 17,09 % hexogénu, čo predstavuje 45,43 %-né využitie metylénovej bázy hexametyléntetramínu.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 1, s kvalitou kyseliny octovej a acetanhydridu ako v príklade 3, s prvým dávkovaním roztokov do nitrolyzačnej zmesi po dobu 11 minút pri teplote 43 až 45 °C s druhým dávkovaním po dobu 10 minút pri teplote 44 až 46 °C. Pred druhým dávkovaním roztokov sa k reakčnej zmesi jednorázovo pridá 0,05 g močoviny. Rezultuje 15,86 g zmesi nitramínov s obsahom 85,21 % hmot. oktogénu. Výťažok činí 63,42 % oktogénu a 14,68 % hexogénu oproti teórii, čo predstavuje 49,62 %-né využitie metylénovej bázy hexametyléntetramínu.

Príklad 5

Postupuje sa ako v príklade 1, ale je vynechané dávkovanie 24 ml acetanhydridu (prvé dávkovanie roztokov). Kvalita surovín je ako v príklade 1, len aplikovaná kyselina octová má koncentráciu 99,1 % hmot. Z nitrolýzy bez prítomnosti močoviny rezultuje 10,5 g zmesi nitramínov s obsahom 75,62 % hmot. oktogénu. Výťažok činí 37,28 % oktogénu a 16,02 % hexogénu oproti teórii, čo predstavuje 32,85 %-né využitie metylénovej bázy hexametyléntetramínu.

Příklad 6

Postupuje se ako v príklade 5 a v príklade 1, len s tým rozdielom, že paraformaldehyd je nahradený 1,0 g močoviny. Rezultuje 12,3 g zmesi nitramínov s obsahom 70,14 % hmot. oktogénu a 1,32 % hmot. 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu. Výťažok čini 40,49 % oktogénu, 22,01 % hexogénu a 1,03 % DPT oproti teórii, čo predstavuje 38,86 %-né využitie metylénovej bázy hexametyléntetramínu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby zmesi cyklických nitramínov s prevládajúcim obsahom 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitračným štiepením hexamatyléntetramínu v prostredí, vytvoreném kyselinou octovou a acetanhydridom, vyznačujúci sa tým, že proces nitrolýzy sa uskutočňuje v prítomnosti močoviny, pridávanej do reakčného systému naraz alebo postupne, v množstve 0,05 až 12,00 % hmot., s výhodou v množstve 0,49 až 9,90 % hmot., na hmotnosť do reakcie braného hexametyléntetramínu.