



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

235560
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁵
C 07 D 251/06

(22) Prihlášené 09 06 83
(21) [PV 4168-83]

(40) Zverejnené 17 09 84

(45) Vydané 15 02 87

(75)
Autor vynálezu

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

(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 dikyandiamid v množstve 0,01 až 15 % hmot. na hmotnosť navážku hexametyléntetramínu. Postup podľa vynálezu zvyšuje ekonomiku a bezpečnosť výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu.

Vynález sa týka spôsobu výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu nitrolýzou hexametyléntetramínu v prostredí kyseliny dusičnej za prítomnosti dikyandiamidu 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, amínoguanidínsulfátu alebo tetrahydroimidazo[4,5-d]imidazol-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 dymavou kyselinou dusičnou za prítomnosti 0,01 až 15 % hmot. dikyandiamidu, s výhodou za prítomnosti 0,2 až 14,1 % hmot. dikyandiamidu v reakčnej zmesi, počítané na hmotnosť navážku hexametyléntetramínu, pričom dikyandiamid je do reakčného systému pridávaný postupne alebo naraz.

Výhodou tohto vynálezu je predovšetkým zvýšenie výťažnosti procesu nitrolýzy, pričom toto umožňuje aditívum je technicky dostupné. Menej výrazným vyšším účinkom vynálezu je zvýšenie stability nitrolyzačných zmesí, čomu korešponduje zvýšenie bezpečnosti procesu výroby.

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

Príklad 1

Do 710 objem. dielov kyseliny dusičnej 96,1% o obsahu 0,3 % hmot. analytickej kyseliny dusitej, ochladenej na teplotu 9 až 12 stupňov Celsia, je za dobrého miešania a chladenia vnášaných 100 hmot. dielov hexametyléntetramínu tak, aby teplota reakčnej zmesi pri tejto operácii bola 14 až 17 °C. Po 25 minútovom doreagovaní pri teplote 17 až 19 °C je nitrolyzačná zmes tenkým prúdom naliatá do 3000 objem. dielov 55 až 60 °C teplej vody, rezultujúca suzpenzia je po 30 minútovom miešaní filtrovaná a koláč na filtri premytý 4X po 100 objem. dielami vody. Surový 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexán je potom sušený 3 hod. pri 90 °C.

Postup je opakovaný s použitím hexametyléntetramínu, ktorý obsahuje dikyandiamid; rezultujúce výsledky sú shrnuté do tabuľky č. 1.

Pomocou neizotermickej diferenčnej termickej analýzy (DTA) pracujúcej s lineárnou rýchlosťou vzostupu teploty 5 K . min⁻¹, meriacím rozsahom 1 mV na škálu stupnice a navážkami 80 až 90 mg vzorky je stanovený počiatok endotermy topenia a píkova teplota endotermy topenia (to je počiatok exotermického rozkladu) nitrolýzami získaného surového 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu. Výsledky sú tiež shrnuté do tabuľky č. 1.

Na báze princípu izotermickej diferenčnej termickej analýzy sú pre nitrolyzačné zmesi s nulovým obsahom a s obsahom 0,7 perc. hmot. dikyandiamidu na hmotnosť navážku hexametyléntetramínu špecifikované indukčné periody rozkladu pri teplote 51,2 ± 0,6 °C: pri reakčnej zmesi bez aditíva začína exotermická dekompozícia po 2011 s, pri nitrolyzačnej zmesi s aditívom po 2106 sekundách.

Tabuľka 1

Prehľad výsledkov z príkladu 1

Množstvo dávkovaného dikyandiamidu		Výťažky 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu		Výsledky DTA	
hmot. diely	% hmot. na návažok HMT	hmot. diely	% oproti teórii	počiatok endotermy topenia (°C)	pík endotermy topenia (°C)
0,0	0,0	111,5	70,33	187,7	193,1
0,2	0,2	113,5	71,59	188,2	193,2
0,7	0,7	115,4	72,54	189,2	193,6
1,0	1,0	115,5	72,79	189,9	193,7
3,0	3,0	111,5	70,33	191,7	193,9

Poznámka: HMT = hexametyléntetramín

Príklad 2

Je postupované ako v príklade 1, len kyselina dusičná je do reakcie braná v množstve 1500 objem. dielov, a reakčná zmes je naliatá do 6400 objem. dielov vody. Z tohto postupu rezultuje 109,4 hmot. dielov 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu, čo je 69,0 percentný výťažok oproti teórii.

Postup je opakovaný s tým, že pred vlastným dávkovaním hexametyléntetramínu je v kyseline dusičnej za teploty 8 až 10 °C

rozpustených 14,1 hmot. dielov dikyandi-amidu. Rezultuje 114,9 hmot. dielov 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu, čo je 72,2 percentný výťažok oproti teórii.

Pomocou DTA ako v príklade 1 je u produktu z nitrolýzy bez aditíva nájdený počiatok endotermy topenia 186,6 °C a jeho pík pri 191,9 °C. Rovnakým spôsobom je u produktu z reakcie za prítomnosti dikyandiamidu nájdený počiatok endotermy topenia pri 189,7 °C a jeho pík pri 193,6 °C.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu nitrolýzou hexametyléntetramínu v kyseline dusičnej, vyznačujúci sa tým, že sa v procese výroby pridá do reakč-

ného systému postupne alebo naraz dikyandiamid v množstve 0,01 až 15 % hmot., s výhodou v množstve 0,2 až 14,1 % hmot. na hmotnosť navážku hexametyléntetramínu.