

Oponentský posudek diplomové práce Bc. Petra Valhy

Příprava 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokanu (HMX)

Oponent: Mgr. Radovan Skácel, Ph.D.
Explosia, a.s.
Výzkumný ústav průmyslové chemie
Semtín 107
530 50 Pardubice

Diplomová práce přehledně shrnuje ve své teoretické části možné průmyslové syntézy 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokanu (HMX) – dále oktogenu, který je trhavinou se vzrůstajícím významem, vzhledem k jeho nízké citlivosti k mechanickým impulsům a vysokým výkonnostním parametrům.

Správně byla vyhodnocena jako ekonomicky přijatelnější Bachmannova jednostupňová syntéza s následnou izolací oktogenu. Význam oktogenu vzrůstá nejen díky zmiňovaným parametrům, jako je vysoký detonační tlak a detonační rychlost, ale také díky přibývajícím informacím o toxicitě a karcinogenitě hexogenu. Výroba oktogenu bude tedy v zemích EU pravděpodobně nabývat na významu, protože jak je uvedeno na stranách 1-3, ostatní cyklické nitraminy typu CI-20 a bicyklo-HMX jsou podstatně citlivější k mechanickým podnětům a jsou tedy obtížně použitelné v nízkozranitelné munici, a jiné analogy nitraminů jsou zase málo chemicky stabilní vůči hydrolyze vodou. Dále je znatelná snaha zavést oktogen také do výroby nitrocelulózových propelentů a málo kouřivých heterogenních propelentů (např. rakety Trident II, kde nahrazuje oktogen většinu původního chloristanu amonného). Oktogen je výhodný v oblasti propelentů z pohledu nízké citlivosti k rázové vlně. Cena oktogenu vůči CI-20 je také podstatně nižší, jak je uvedeno na straně 1.

Lze tedy obecně říci, že předložená diplomová práce se zabývá důležitou problematikou oblasti výbušin, která bude mít pravděpodobně vzrůstající tendenci z hlediska zvyšování bezpečnosti a snižování zdravotních rizik, dále pak v oblasti snížení výrobních nákladů pro výrobu moderních propelentů a munice.

Větší část teoretické části je věnována syntéze oktogenu přes meziprodukt DADN (1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazokan). První krok acetylce hexamethylentetraminu je poměrně snadný, díky čemuž se může tato cesta zdát být poměrně slibná. Ale jak se dále uvádí, druhý krok nitrace (nitrolýzy) na DADN je krok probíhající v husté suspenzi, což může dle dřívějších sledování vést ke vzniku nekontrolovatelné reakce. Nejobtížnější je třetí krok, který zejména přispívá díky vysoké spotřebě dehydratačního činidla a kyseliny dusičné k nízké finanční rentabilitě tohoto procesu. Zajímavé je pozdější finanční porovnání vstupních látek do uvedeného procesu, jako je kyselina polyfosforečná nebo oxid fosforečný. Tabulka na straně 13 přehledně shrnuje spotřeby surovin na 1 kg produktu, což je nezbytný předpoklad pro zavádění procesu v praxi.

Druhá část teorie se zabývá Bachmannovým procesem výroby oktogenu, kdy nejprve jsou rozebrány postupy s izolací meziproduktů a nakonec je popsána i přímá metoda bez izolace meziproduktů s jejími úskalími a možnostmi zvýšení výtěžků pomocí formaldehydu, močoviny, trioxanu nebo jiných sloučenin. I tato část je popsána přiměřeně stručně, přehledně a výstižně.

Z pohledu technika poloprovozu bych zde uvítal více informací z provozní praxe a faktických poznatků vedení reakce ve větším měřítku. Je ovšem běžné, že tyto informace jsou velmi obtížně dostupné.

Celkově hodnotím teoretickou část práce vzhledem k výběru podstatných faktů a přehlednému zpracování jako výbornou. Diplomant zde prokázal schopnost získávat a třídit informace a dále vyzdvihnout hodnotné postupy pro provozní praxi.

V praktické části je po shrnutí a charakteristice použitých analytických metod a chemikálií popsáno provedení řady experimentů, nejprve součásti DADN procesu a následně Bachmannova postupu.

Tyto experimenty jsou pak kriticky zhodnoceny v poměrně obsáhlé diskusi.

K diskusi a závěru mám následující připomínky:

- 1) Při konverzi DAPT na DADN nebyl autorem zaznamenán žádný exotermický nárůst teploty během reakce, ovšem reakce je podle názoru oponenta provedena v příliš malém množství, při němž je často reakční teplo snadno odvedeno. Experiment by měl být podle názoru oponenta zopakován ve větší aparatuře, aby mohl být dílčí závěr autora potvrzen nebo vyvrácen.
- 2) Na straně 33 (třetí řádek odspodu) se nachází pravopisná chyba. Na straně 30 na konci textu má být tečka namísto čárky.
- 3) Také závěry na str. 33 ohledně vlivu obsahu kyseliny octové a acetanhydridu v reakční směsi na výtěžek by bylo dle názoru oponenta třeba ověřit reakcí provedenou ve větším měřítku. Totéž platí pro závěr na str. 38 ohledně nitrolýzy DADN směsí kyseliny dusičné a oxidu fosforečného, kde objem reakční směsi byl cca pod 10 ml.
- 4) U Bachmannova procesu se jedná o poměrně složitý systém souprůdného dávkování surovin, zde by mohlo být pro zlepšení představy čtenáře uvedeno detailnější schéma nebo i fotografie aparatury. Schéma ze str. 17 je ale z pohledu rozsahu práce dostačující.

V diskusi je správně vyhodnocen příznivý vliv močoviny při nitrolýze DAPT a také při výrobě HMX Bachmannovým postupem. Obecně přidávkem močoviny lze zlepšit výtěžnost a bezpečnost řady původních postupů. Velmi dobré je také podrobné zkoumání úprav Bachmannova procesu, kdy některé úpravy zvyšují výtěžnost a bezpečnost uvedeného procesu.

K obhajobě diplomové práce považuji za vhodné položit diplomantovi tyto otázky:

- 1) Na straně 23 autor uvádí, že použil při přípravě DADN 4x menší navážku, než autoři původní práce. Domnívá se autor, že i proto nemuselo dojít nikdy při jeho pozorování chování dané reakce k nekontrolovatelné reakci a vypěnění směsi, vzhledem ke snazšímu odvodu tepla?
- 2) Jaký vliv připisuje autor promíchávání směsi magnetickým míchadlem oproti mechanickým míchadlům s hřídelí orientovanou shora? V laboratorní praxi je někdy pozorováno lepší promíchání díky drcení krystalků a shluků magnetickým míchadlem, které se pohybuje po dně nádoby, které ve větším objemu s jiným typem míchadla nelze zopakovat.
- 3) Jakým způsobem doporučuje autor regenerovat kyselinu octovou, odpadající při výrobě oktogenu Bachmannovým procesem? Je podle názoru autora vhodnější pro malé výrobce oktogenu vzhledem k investičním nákladům ketenový proces, nebo pouze destilace kyseliny octové za určitých podmínek, případně existuje nějaké řešení bez regenerace kyselin?

Závěrem lze konstatovat, že předložená práce má velmi vysokou kvalitu. Jedinou obecnou připomínkou může být nutnost ověření řady reakcí ve větších množstvích. Zásadním problémem převodu do poloprovozu a provozu je horší odvod tepla, zejména u kotvových míchadel, kdy může nastat nekontrolovatelná reakce u hřídele vlivem nahromadění nezreagované směsi na hladině ve spodní části víru míchané směsi. Celkový nárůst teploty také často ovlivní i kinetiku reakční směsi. Z tohoto důvodu bych doporučoval věnovat se dále i úpravě Bachmannova procesu ve větších aparaturách.

Autor prokázal schopnost orientovat se v problematice organických syntéz i oblasti energetických materiálů. Z výsledků literární rešerše správně stanovil směry svého dalšího zkoumání a provedl značné množství experimentů, kterými posunul současný stav poznatků o výrobě oktogenu. Závěry této práce a případně následných jsou velmi cenné pro praxi a budoucí projekty.

Doporučuji předloženou diplomovou práci přijmout k obhajobě a hodnotím ji jako **výbornou**.

V Pardubicích 28.5.2011

Mgr. Radovan Skácel, Ph.D.