



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

233242

(11)

(B1)

(22) Prihlásené 07 10 83
(21) (PV 7353-83)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 121/82,
C 08 K 5/23

(40) Zverejnené 14 05 84

(45) Vydané 17 04 87

(75)
Autor vynálezu

BALÁK JIŘÍ ing. CSc., POLIEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA,
LETZ ŠTEFAN ing., BLAHO MILAN ing., ŽILINA

(54) Spôsob výroby 2,2'-hydrazobisisobutyronitrilu

Vynález rieši výrobu 2,2'-hydrazobisisobutyronitrilu z acetonkyanhydrínu a hydrazínsulfátu, hydrazínhydrátu prípadne z voľného hydrazínu. Pri tejto výrobe sa ako východisková surovina použije okrem koncentrovaného acetonkyanhydrínu odpadný nízkokonzentrováný acetonkyanhydrín a/alebo vodou zriedený o koncentracii acetonkyanhydrínu vo vode 1 až 97 % hmot., pričom celkový molový pomer koncentrovaného a odpadného nízkokonzentrovaneho a/alebo vodou zriedeného acetonkyanhydrínu k hydrazínsulfátu prípadne hydrazínhydrátu alebo voľnému hydrazínu je 2:1.

Vynález sa týka spôsobu výroby 2,2'-hydrazobisisobutyronitrilu, medziproduktu pre výrobu 2,2'-azobisisobutyronitrilu, z odpadného a/alebo nízkokonzentrovaného acetónkyanhydrínu.

V súčasnej dobe sa 2,2'-hydrazobisisobutyronitril pripravuje z koncentrovaného acetónkyanhydrínu a hydrazínu, hydrazínsulfátu alebo hydrazínhydrátu. 2,2'-hydrazobisisobutyronitril sa pripravuje buď tak, že sa pripravuje hydrazín v reakčnej zmesi bez izolácie z NaOH, chlórú a močoviny. Na hydrazín (obsahuje ešte nezreagovanú močovinu, NaOH, NaOCl, NaCl) sa pôsobí acetónkyanhydrínom o koncentrácii 97 % hmot. a vyššej. (čs. pat. 122 204).

Bežným spôsobom prípravy je kondenzácia hydrazínu, hydrazínhydrátu alebo hydrazínsulfátu s acetónkyanhydrínom, pričom čistota použitého acetónkyanhydrínu je lepšia ako 97 % hmot. /Minatoyo K.: Bull. Res. Inst. Japan, No 1, 7-12 (1945); Overberger G. G., Berenbaum M. B.: J. Amer. Chem. Soc. 73, 2 618-2 625 (1951)/.

Pri tomto spôsobe sa používa acetónkyanhydrín o koncentrácii lepšej ako 97 % hmot., čo vylučuje možnosť využitia odpadného nízkokonzentrovaného acetónkyanhydrínu, ktorý je hlavnou surovinou najmä pri výrobe metylmetakrylátu. Pri výrobe metylmetakrylátu je acetónkyanhydrín o koncentrácii nižšej ako 97 % hmot. ťažko použiteľný, nakoľko technológia výroby metylmetakrylátu potrebuje acetónkyanhydrín bezvodý, príp. s obsahom pod 0,5 % hmot.

Pri výrobe acetónkyanhydrínu, ako i pri jeho manipulácii u výrobcu metylmetakrylátu je často k dispozícii acetónkyanhydrín zriedený vodou a tým nepoužiteľný pre výrobu metylmetakrylátu. Acetónkyanhydrín je prudký jed, a preto je potrebné odpadný i nízkokonzentrovaný acetónkyanhydrín buď ekonomicky využiť alebo zlikvidovať. Jeho likvidácia je však obtiažna a náročná z ekologického hľadiska. Likviduje sa napr. vodným roztokom chlórnanu sodného, pritom je nevýhodné, že sa ničia suroviny, ktoré by mohli priniesť ekonomický efekt.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby 2,2'-hydrazobisisobutyronitrilu z acetónkyanhydrínu a hydrazínsulfátu, hydrazínhydrátu prípadne z voľného hydrazínu uskutočňuje tak, že ako východisková surovina sa okrem koncentrovaného acetónkyanhydrínu použije odpadný nízkokonzentrovaný acetónkyanhydrín a/alebo vodou zriedený o koncentrácii acetónkyanhydrínu vo vode 1 až 97 % hmot., pričom celkový mólový pomer koncentrovaného a odpadného nízkokonzentrovaného a/alebo vodou zriedeného acetónkyanhydrínu k hydrazínsulfátu prípadne hydrazínhydrátu alebo voľnému hydrazínu je 2:1.

Výhodou navrhovaného spôsobu výroby je využitie odpadných vodných roztokov acetónkyanhydrínu pre syntézu 2,2'-hydrazobisisobutyronitrilu, ktorý je medziproduktom pre výrobu 2,2'-azobisisobutyronitrilu, veľmi žiadaného iniciátora prípadne nadúvadla pre plastické látky. Taktiež je výhodné, že po nahromadení určitého množstva inak nepoužiteľného acetónkyanhydrínu nie je ho potrebné komplikovane likvidovať, ale sa výhodne ekonomicky spracuje. Ďalšou výhodou je skutočnosť, že pre výrobu 2,2'-hydrazobisisobutyronitrilu nie sú potrebné špeciálne zariadenia, nakoľko postup je možné uskutočniť v bežnom zariadení používanom napr. na výrobu 1,1'-azobisformamidu.

Podstata vynálezu je v spracovaní odpadného nízkokonzentrovaného acetónkyanhydrínu s hydrazínsulfátom, prípadne hydrazínhydrátom alebo voľným hydrazínom. V prípade síranu hydrazínu sa tento uvoľňuje do roztoku pomocou sódy tak, aby roztok nedosiahol alkalické oblasti. Pridávanie sódy k zmesi odpadného acetónkyanhydrínu sa ukončí pri pH = 6 až 7. Potom sa nadávkuje toľko čistého acetónkyanhydrínu, koľko treba z mólového pomeru na nasadený hydrazín. Reakčná zmes sa refluxuje 20 h, odsaje, premyje a použije sa na oxidáciu produktu, ktorým je 2,2'-azobisisobutyronitril.

P r í k l a d 1

Do 2,5 l baňky vybavenej miešadlom, teplomerom, deliacim lievikom a spätným chladičom sa nasadí 1 000 ml 5 %-ného roztoku acetónkyanhydrínu (čo predstavuje 50 g, 0,59 mólu acetónkyanhydrínu v roztoku). Ďalej sa pridá 200 g (1,53 mólu) síranu hydrazínu a po jeho rozpustení sa pomaly pridáva 237,1 g (2,38 mólu) bezvodého Na_2CO_3 tak, aby teplota zmesi nevystúpila nad 30 °C. Potom sa zmes vyhreje na 30 °C a pridá sa 212,4 g (2,5 mólu) koncentrovaného 97 %-ného acetónkyanhydrínu.

Dávkuje sa 2 h pri 30 °C. Reakčná zmes sa pri tejto teplote mieša 20 h. Po odfiltrovaní sa surový produkt premyje 2 x 200 ml studenej vody. Surový produkt sa suší vo vákuovej sušiarňi pri 40 °C. Získa sa 215 g (86 % na teóriu) 2,2'-hydrazobisisobutyronitrilu o t. t. 90 až 93 °C (prekryštalizovaním z éteru sa získa produkt o t. t. 93,5 až 94,5 °C). Surový produkt sa oxiduje 30 %-ným roztokom H_2O_2 na 2,2'-azobisisobutyronitrilu-Genitron AZDN.

P r í k l a d 2

Do kondenzačnej aparatury podľa príkladu 1 sa nasadí 524,8 g 50 %-ného roztoku acetónkyanhydrínu (obsahuje 262,4 g acetónkyanhydrínu - 3,08 mólu) a 738 g vody. Potom sa pridá 200 g (1,53 mólu) síranu hydrazínu tak, aby teplota nevystúpila nad 30 °C. Po jeho rozpustení sa pomaly pridáva 237,1 g bezvodého Na_2CO_3 tak, aby teplota nevystúpila nad 30 °C. Potom sa reakčná zmes mieša pri tejto teplote 20 h.

Po odfiltrovaní surového produktu a po jeho sušení (ako v príklade 1) sa získa 219 g (88,4 % na teóriu) 2,2'-hydrazobisisobutyronitrilu o t. t. 90 až 92 °C. Tento surový produkt sa ďalej oxiduje vo vodnej suspenzii 30 %-ným roztokom H_2O_2 na 2,2'-azobisisobutyronitril.

P r í k l a d 3

Do kondenzačnej aparatury podľa príkladu 1 sa nasadí 1 000 g vody a 200 g síranu hydrazínu (1,53 mólu). Potom sa pridá 237,1 g bezvodého Na_2CO_3 tak, aby teplota nevystúpila nad 30 °C. Ďalej sa pridá pomaly 271 g (97 %-ného acetónkyanhydrínu - 3,09 mólu) a zmes sa mieša 20 h pri 30 °C. Ďalšie spracovanie produktu je zhodné s príkladom 1. Získa sa 220 g (89 % na teóriu) produktu o t. t. 90 až 92 °C. Produkt sa použije na oxidáciu k výrobe 2,2'-azobisisobutyronitrilu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby 2,2'-hydrazobisisobutyronitrilu z acetónkyanhydrínu a hydrazínsulfátu, hydrazínhydrátu prípadne z voľného hydrazínu, vyznačujúci sa tým, že ako východisková surovina sa použije ekrem koncentrovaného acetónkyanhydrínu odpadný nízkokonzentrovaný acetónkyanhydrín a/alebo vodou zriedený o koncentracii acetónkyanhydrínu vo vode 1 až 97 % hmot., pričom celkový mólový pomer koncentrovaného a odpadného nízkokonzentrovaného a/alebo vodou zriedeného acetónkyanhydrínu k hydrazínsulfátu prípadne hydrazínhydrátu a/alebo voľnému hydrazínu je 2:1.