

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

251537
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 471/08

(22) Prihlášené 31 07 85
(21) (PV 5598-85)

(40) Zverejnené 13 11 88

(45) Vydané 15 08 88

(75)

Autor vynálezu

DIMUN MILAN ing. CSc., OSWALD ANTON ing., PRIEVIDZA,
ZEMAN SVATOPLUK ing., RŮŽIČKA JOZEF ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob výroby 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu

1

2

Podstatou je, že na suspenziu po nitro-
začnom štiepení sa pôsobí uhličitanom al-
kalického kovu do pH 6,5 až 12.

Vynález sa týka spôsobu výroby 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, pričom podmienky sú volené tak, že v podstatnej miere ovplyvňujú výťažok a kvalitu produktu bez ovplyvnenia ekonomiky.

Nitrozačné štiepenie hexametyléntetramínu v slabo kyslom prostredí za pomoci dusitanov alkalických kovov, alkalických zemín alebo dusitanu amónneho je priemyselne najschodnejším spôsobom výroby 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, známeho tiež pod názvom N,N'-dinitrozopentametyléntetramín (DNPT).

Vedľajšou prímiesou, ktorá zostáva v 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktáne, je 1,3,5-trinitrózo-1,3,5-triazacyklohexán, nazývaný tiež R-sol.

Pri doterajšej výrobe 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu sa jeho vodná suspenzia po nitrozácii spracovávala koncentrovaným roztokom hydroxidu sodného alebo hydroxidu draselného (Ger. pat. č. 1 004 618). Zalkalizovanie suspenzie silnými zásadami je doprevádzané búrlivým uvoľnením plynov, s následujúcou flotáciou produktu k povrchu reakčnej masy, a tvorbou udržiavajúcej sa ťažko premiešateľnej peny. Zvýšenie teploty pri neutralizácii podporuje expozičné rozloženie nitrozozlúčeniny na formaldehyd a nitrozne plyny, ktoré katalyzujú ďalší rozklad. V prípade odsatia matečných lúhov a následným pôsobením silných zásad môže dôjsť k samovznieteniu produktov a vzniku požiaru, respektíve výbuchu.

Z patentovej literatúry je známe, že okrem neutralizácie reakčnej zmesi alkalickým hydroxidom je možné v posledných fázach procesu výroby 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu k neutralizácii a stabilizácii použiť amoniak (Japan. č. 21 533; Japan. Kokai č. 76 80 898; ČSSR AO č. 206 619) alebo zásadite reagujúcich zlúčenín prvkov alkalických zemín a amónnych zlúčenín (ČSSR AO č. 193 221). Pri použití amónnych zlúčenín hrozí za určitých podmienok zníženie tepelnej stability produktu.

Uvedené nedostatky rieši tento vynález, podľa ktorého spôsob výroby 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitrozačným štiepením hexametyléntetramínu pôsobením dusitanu, v kyslom prostredí pri teplote 0 až 40 °C, spojený so separáciou produktu, sa uskutočňuje tak, že na suspenziu po nitrozačnom štiepení, s výhodou aspoň po čiastočnom odsatí matečných lúhov, sa pôsobí uhličitanom alkalického kovu do pH 6,5 až 12.

Medzi výhody postupu podľa vynálezu je potrebné predovšetkým zaradiť tú skutočnosť, že aplikáciou technicky a ekonomicky ľahko dostupných látok sa zvýši výťažok procesu a tým aj ekonomika výroby. Okrem zvýšenia výroby v dôsledku lepšieho využitia surovín zvýši sa čistota a kvalita žiadaného produktu. Zvýši sa bezpečnosť práce

tým, že nedochádza k poleptaniu obsluhy. Eliminuje sa vznietenie produktov v uzli kyslej filtrácie spojené s možnosťou požiaru, respektíve výbuchu. Týmto spôsobom sa ďalej potlačí emisia nitrozných plynov do ovzdušia, čím sa dosiahne zlepšenie pracovného a životného prostredia. Zníži sa agresivita a toxicita odpadných vôd bez straty významu ich ďalšieho efektívneho priemyselného využitia.

Zefektívnenie je možné doceliť využitím alkalických uhličitanov, ktoré svojou kvalitou nie sú vhodné pre iné aplikácie a sú priemyselnou príťažou. Napr. výhodné je využitie roztokov uhličitanu sodného, s koncentráciou 19 až 22 % hmot. a obsahom prímiesi bikarbonátu sodného nepresahujúcej 5 % hmot., z výroby cyklohexanonu, čím sa ušetrí čas, energia a materiál potrebný k izolácii čistej suroviny.

Vyšší účinok podľa tohto vynálezu nebol doposiaľ v literatúre popísaný a je dokumentovaný nasledujúcimi príkladmi.

Príklad 1

Do sklenenej banky s obsahom 750 ml, opatrenej miešadlom, ortuťovým teplomerom a plášťovým chladením, sa predloží 28 gramov hexametyléntetramínu (0,2 móla) vo forme 37,5 % vodného roztoku a 38 g dusitanu sodného (0,55 móla) vo forme 30 % vodného roztoku. Po vychladení tejto zmesi na 0 °C sa dávkuje 132 ml 20,16 % kyseliny dusičnej (0,47 móla) tak, aby nátok trval 10 minút a teplota reakčnej zmesi nepresiahla 10 °C. Po desaťminútovom doreagovaní pri 10 až 15 °C sa reakčná zmes filtruje a následne na kyslý produkt pôsobí 20 % vodným roztokom uhličitanu draselného do dosiahnutia pH 12. Po 5 minútovom miešaní tejto zmesi pri 15 °C sa produkt odfiltruje a dvakrát premyje a 20 ml vody a suší pri 60 °C. Rezultuje 29,0 g 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, čo je 78,6 percent oproti teórii.

Príklad 2

Nitrozačné štiepenie hexametyléntetramínu sa robí v prevádzkovom nitrozátore, opatrenom chladiacimi hadmi, miešaním, prívodom kyseliny dusičnej pod hladinu reakčnej zmesi (do priestoru miešadla). Intenzita miešania je taká, že vylučujúci produkt je držaný vo vznose pri hladine reakčnej zmesi.

Do nitrozátoru sa predloží 553 litrov hexametyléntetramínu s obsahom 375 g látky v litri (celkom 1,5 kilomóla) a 774 litrov technického roztoku dusitanu sodného s obsahom 360 g látky v litri (celkom 4,0 kilomóla) a ďalej obsahujúceho 120 g dusičnanu sodného v litri. Predložené roztoky sú vychladené na 5 °C a pri tejto teplote, miešaní a chladení solankou sa začne s ná- (3,5 kilomóla) tak, aby teplota reakčnej zme-

(3,5 kilomóla) tak, aby teplota reakčnej zmesi nepresiahla 10 °C; doba nátočku kyseliny je 25 minút.

Po vnesení celého množstva kyseliny dusičnej prebieha 10 minútové doreagovanie. Potom je reakčná zmes v neutralizátore po odsatí cca 1/2 matečných lúhov zneutralizovaná 22 %-ným roztokom uhličitanu sodného, s obsahom 5 % hmot. bikarbonátu, z výroby cyklohexanonu na hodnotu pH 6,5. Po 15 minútovom miešaní je obsah nitrózátora prečerpaný na tlakový filter, kde je izolovaný produkt premytý čpavkovou vodou (3 % hmot. NH₃) a nakoniec vodou s obsahom 1 % hmot. Slovaponu N (tenzid na báze zmesi oxyetylovaných mastných alkoholov). Výťažnosť je 78,9 % oproti teórii.

Príklad 3

Do banky, ako v príklade 1, sa predloží 213 ml vody, 41 g hexametyléntetramínu (0,29 móla hexametyléntetramínu) a 55 g dusitanu sodného (0,8 móla dusitanu). Po podchladení zmesi na -15 °C za intenzívneho miešania a chladenia sa k nej jedno-

rázovo nadávkuje 165 ml 23 %-nej kyseliny dusičnej (0,69 móla kyseliny dusičnej). Pri chladzovaní je teplota zmesi až do opadnutia exotermickej reakcie udržiavaná na 5 až 10 °C. Po 15 minútovom doreagovaní pri teplote 10 až 15 °C sa reakčná zmes zneutralizuje neutralizačným činidlom (viď tabuľka č. 1) na hodnotu pH 7,6 až 9 (v závislosti od alkality činidla) a po 10 minútovom miešaní pri teplote 15 až 18 °C sa produkt izoluje filtráciou a následne premyje 30 ml vody. Izolovaný 1,5-metano-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán (DNPT) sa suší 30 hod v tenkej vrstve pri 22 až 24 stupňoch C.

Pomocou diferenčnej termickej analýzy (DTA), pracujúcej s lineárnou rýchlosťou vzostupu teploty 5 °C/min, meracím rozsahom 1 mV na škálu stupnice a navážkami vzoriek okolo 50 mg je špecifikovaná stálosť vyrobeného produktu.

Nasledujúca tabuľka č. 1 podáva prehľad v aplikovaných neutralizačných činidlách, korešpondujúcich výťažnostiach a tepelných stabilitách DNPT.

Tabuľka 1

Chemická podstata	Neutralizačné činidlo		Hodnota pH reakčnej zmesi po neutralizácii	Výťažok DNPT		Výsledky DTA	
	Aplikované množstvo (g) vlastnej substance	Aplikované vo forme		[g]	[(%) oproti teórii]	Počiatok exo-rozkladu (°C)	Prvý pík exo-rozkladu (°C)
Hydroxid sodný	1,8	40,6 %-ný vodný roztok	8,98	44,4	81,7	126,1 ± 1,3	169,3 ± 0,9
Amoniak	6,0*)	26,4 %-ný vodný roztok	8,51	45,3	83,4	129,8 ± 0,8	170,1 ± 0,8
Hydrouhličitan sodný	4,3	práškový	7,65	46,3	85,2	132,7 ± 1,1	170,6 ± 0,9
Uhličitan sodný	2,3	18,3 %-ný vodný roztok	8,23	45,9	84,5	130,1 ± 1,4	169,9 ± 1,1
Hydroxid vápenatý	1,9	práškový	8,20	44,9	82,7	129,2 ± 1,3	169,1 ± 0,8
Hydrouhličitan draselný	5,0	práškový	7,60	46,4	85,4	132,3 ± 1,2	170,7 ± 0,8

Poznámka:

*) neutralizácia a súčasne prevedenie prítomného formaldehydu na hexametyléntetramín — po 60-minútovom státi a filtrátu po izolácii DNPT z reakčnej zmesi jeho hodnota pH klesne na 6,7.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby 1,5-metano-3,7-dinitró-zo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitrozačným štiepením hexametyléntetramínu pôsobením dusitanu, v kyslom prostredí pri teplote 0 až 40 °C, spojený so separáciou produktu, vyznačujúci sa tým, že na suspenziu po nitrozačnom štiepení, s výhodou aspoň po čiastočnom odsatí matečných lúhov, sa pô-

sobí uhlíčitanom alkalického kovu do pH 6,5 až 12.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že k neutralizácii sú použité roztoky uhlíčitanu sodného, o koncentrácii 19 až 22 % hmot. s obsahom prímеси bikarbonátu nepresahujúcej 5 % hmot., z výroby cyklohexanonu.