



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

198 312

(11) (B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 18 07 78

(21) PV 4778-78

(51) Int. Cl.³ C 07 C 111/00

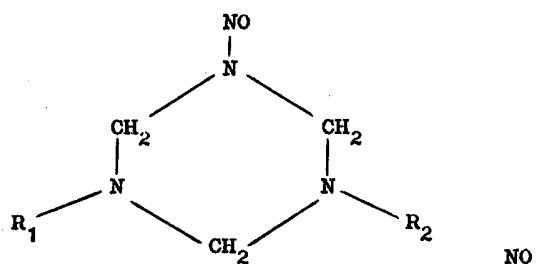
(40) Zverejnené 31 08 79

(45) Vydané 01 7 82

(75) Autor vynálezu DIMUN MILAN ing., HUMENNÉ a ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob výroby cyklických nitrózoamínov

Vynález sa týka spôsobu výroby cyklických nitrózoamínov obecného vzorca



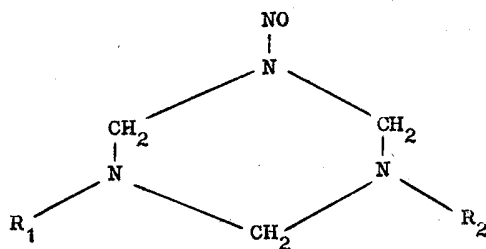
kde R_1 , R_2 sú reprezentované $-\text{CH}_2 - \text{N}(\text{NO}) - \text{CH}_2 -$ alebo $-\text{NO}$ skupinami. Podstatou vynálezu je nitrozolýza hexametyléntetramínu pôsobením dusitanov alebo nitrozných plynov v kyslom vodnom prostredí pri pH 1 až 6 a pri teplote -10 až 35°C tak, že ako dusitanu je použité dusitanu amónneho alebo jeho zmesi s dusitanmi alkalických kovov a/alebo alkalických zemín.

Vynález rieši spôsob výroby cyklických nitrozoamínov, pričom podmienky sú volené tak, že v podstatnej miere ovplyvňujú selektivitu procesu, výtťažok a kvalitu produktu bez ovplyvnenia ekonomiky.

Je známy celý rad spôsobov výroby cyklických nitrozoamínov nitrozolýzou hexametylén-tetramínu vedenej k 1,5 - endometylén - 3,7 - dinitrózo - 1,3,5,7 - tetraazaacyklooktánu a/alebo 1,3,5 - trinitrózo - 1,3,5 - triazaacyklohexánu. Avšak doterajšie postupy sú zamerané na použitie alkalických dusitanov alebo nitrozných plynov ako sturoviny pre vznik kyseliny dusitej v "in situ" / (Mayer F., Ber. 21 2883 (1888); Bachman W. E., Deno N. C., J. Am. Chem. Soc., 73 2777 (1951); Ficherville M., Kovach A., Mém. poudres, 33, 241 (1951); Aubrtein P., Mém. poudres, 33, 227 (1951); Bourjol G., Mém. poudres, 34, 7 - 12 (1952); indický patent 67 677; japonský patent 21 533; USA patent 3 721 669 a ďalšie)/.

Nedostatkom uvedených spôsobov je nízka trvanlivosť uvoľnenej kyseliny dusitej, nižšia selektivita a pomerné straty hexametyléntetramínu v nitrozačnom štiepení.

Tieto a ďalšie nedostatky doterajších postupov rieši spôsob výroby cyklických nitrozoamínov obecného vzorca



kde R_1, R_2 sú reprezentované $-\text{CH}_2 - \overset{\text{NO}}{\underset{|}{\text{N}}} - \text{CH}_2 -$

alebo - NO skupinami

nitrozolýzou hexametyléntetramínu pôsobením dusitanov alebo nitrozných plynov v kyslom vodnom prostredí pri pH 1 až 6 a pri teplote -10 až 35°C podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že reakcia sa uskutočňuje za prítomnosti dusitanu amónneho, s výhodou pripraveného pôsobením nitrozných plynov na reaktívne amónne zlúčeniny, alebo jeho zmes s dusitanmi alkalických kovov a/alebo alkalických zemín.

Dusitan amónny sa môže použiť v rôznych koncentráciách, pričom dobrých výsledkov sa dosahuje pri použití dusitanu amónneho o koncentrácii 20 až 35 % roztoku, v ktorom na závädu nie je aj prítomnosť dusičnanu amónneho, ktorý je obvykle prítomný v roztoku, v množstve 0,1 až 10 % hmotn. Výhodné je použitie zmesi dusitanu amónneho s dusitanmi alkalických kovov a/alebo alkalických zemín, s výhodou dusitanu sodného, draselného a/alebo vápenatého • rovnakej koncentrácii ako v prípade samotného dusitanu amónneho. Z hľadiska technického účinku je možné využitie technických zmesí pripravených z reaktívnych amónnych zlúčenín, napr. hydroxidu amónneho, amoniaku, uhličitánu amónneho, hydrouhličitánu amónneho a pod., prípadne v kombinácii so zlúčeninami alkalických kovov a/alebo alkalických zemín, napr. hydroxidom sodným, uhličitánom sodným, hydrouhličitánom sodným, hydroxidom vápenatým a pod. a/alebo organickými zlúčeninami zo skupiny alkoholov,

aldehydov, amínov s výhodou produktov Mannichovej kondenzácie pôsobením nitrozných plynov.

Kyslé prostredie v rozmedzí pH 1 až 6 je vhodné pre nitrozolýzu a uvoľnenie príslušného cyklického nitrozoderivátu. Je možné vytvoriť pôsobením kyseliny sírovej, ohľorovodíkovej, dusičnej trihydrofosforečnej, mravčej, octovej, acetanhydridu kyseliny octovej a/alebo kyslých plynov napr. chlorovodíka, kysličníka sírového, siričitého, dusnatého, dusičitého alebo ich kombinácie. Získaný produkt po nitrozolýze sa zbaví kyslosti pôsobením alkaličky reagujúcich zlúčenín, napr. hydroxidom sodným, uhličitantom sodným, hydrouhličitantom sodným, amoniakom, hydroxidom amónnym, uhličitantom amónnym, hydrouhličitantom amónnym, kysličníkom horečnatým, kysličníkom vápenatým, hydroxidom vápenatým a pod., pričom pH prostredie sa upraví v rozmedzí 7 až 9. Po premytí vodou s prípadným obsahom saponátu sa spracuje známym spôsobom. Prítomnosť dusitanu amónneho vedľa terciálneho amínu a/alebo jeho derivátov v reakčnom prostredí má vplyv na stabilitu nitrozolýzačného prostredia, pričom sa eliminuje rozklad dusitanu amónneho na dusík a vodu.

Uskutočnenie nitrozolýzy hexametyléntetramínu podľa vynálezu neovplyvňuje v žiadnom smere reakčnú dobu, neznižuje kvalitu žiadaného cyklického nitrozoderivátu a tiež ako z uvedeného vidieť, úprava postupu nevyžaduje zásadnú zmenu ani technologického procesu a v podstate neovplyvňuje ani zariadenie a preto je aplikovateľné na bežne používaných zariadeniach.

Medzi výhody postupu podľa vynálezu je potrebné predovšetkým zaradiť tú skutočnosť, že aplikáciou technicky a ekonomicky ľahko dostupnej látky alebo odpadných technických zmesí získaných pri odstraňovaní nitrozných plynov z odplynov sa zvýši výťažnosť procesu a tým aj ekonomika výroby. Okrem zvýšenia výroby v dôsledku zvýšenej selektivity nitrozolýzy a lepšieho využitia surovín zvýši sa čistota a kvalita žiadaného produktu.

Týmto spôsobom sa zníži a využije množstvo exhalátov, ktoré znečisťujú ovzdušie a priemyselné vody. Pričom vhodné zloženie odpadných vôd odchádzajúcich z procesu po malej úprave, je možné spracovať spaľovaním v horáku, katalytickou alebo elektrolytickou redukciou, s výhodou na hydroxylamín, alebo do priemyselných kombinovaných hnojív.

Príklad 1

Do reaktora objemu $0,05 \text{ m}^3$, opatreného vrtulovým miešadlom a chladením pomocou chladiaceho hada a chladiaceho plášt'a sa predloží $0,694 \text{ kmol}$ ($12,5 \text{ kg}$) vody s obsahom $0,0148 \text{ kmol}$ ($2,07 \text{ kg}$) hexametyléntetramínu a $0,0404 \text{ kmol}$ ($2,59 \text{ kg}$) dusitanu amónneho. Po ochladení sústavy na 0°C sa pridáva v priebehu 30 minút $0,0312 \text{ kmol}$ kyseliny dusičnej vo forme jej cca 20 % vodného roztoku ($11,7 \text{ kg}$ 20 % vodného roztoku HNO_3) a teplota sa udržiava v rozmedzí 0 až 3°C a pH reakčnej sústavy 3 až 4. Po skončení dávkovania HNO_3 sa nechá reakčná sústava doreagovať 15 minút. Potom sa vzniklá suspenzia spúšťa do neutralizačného zariadenia opatreného miešaním a chladením, v ktorom je predložené $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ hydroxidu sodného vo forme 44 % vodného roztoku, pričom sa ďalej pH upraví na 7 až 9. Výťažok po filtrácii a trojnásobnom premytí vodou a vysušení pri 50°C , činil

2,32 kg 1,5 - endometylén - 3,7 - dinitrózo - 1,3,5,7 - tetraazacyklooktánu.

Príklad 2

Do reaktoru objemu 0,05 m³ ako v príklade 1, sa pridala zmes dusitanu amónneho a dusitanu sodného v molárnom pomere 1 : 1 a previedla nitrozolýza. Výťažok po neutralizácii NaOH, filtrácii a premytí vodou a vysušení po neutralizácii robí 2,31 kg 1,5 - endometylénu - 3,7 - dinitrózo - 1,3,5,7 - tetraazacyklooktánu.

Príklad 3

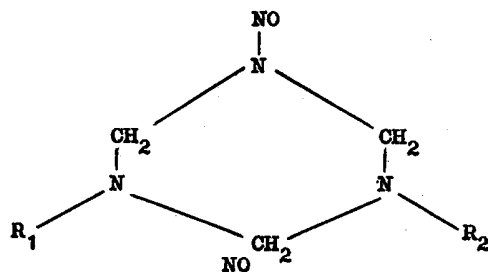
Do reaktoru objemu 0,05 m³ ako v príklade 1, sa pridala zmes dusitanu amónneho s dusitanom vápenatým v molárnom pomere 2 : 1 a previedla nitrozolýza. Výťažok po neutralizácii NaOH, filtrácii, premytí vodou a vysušení robí 2,31 kg 1,5 - endometylénu - 3,7 - dinitrózo - 1,3,5,7 - tetraazacyklooktánu.

Príklad 4

Do reaktoru objemu 0,05 m³ ako v príklade 1, sa použilo dusitanu amónneho s obsahom 3 % hmotn. dusičnanu amónneho vo forme 30 % vodného roztoku získaného absorpciou nitrozných plynov v uhličitanu amónnom. Výťažok po neutralizácii NaOH, filtrácii, premytí a vysušení robí 2,32 kg 1,5 - endometylénu - 3,7 - dinitrózo - 1,3,5,7 - tetraazacyklooktánu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby cyklických nitrózoamínov obecného vzorca



kde R₁, R₂ sú reprezentované - CH₂ - N - CH₂ -, alebo - NO skupinami

nitrozolýzou hexametyltetramínu pôsobením dusitanov alebo nitrozných plynov v kyslom vodnom prostredí pri pH 1 až 6 a pri teplote -10 až 35 °C, vyznačujúci sa tým, že reakcia sa uskutočňuje za prítomnosti dusitanu amónneho, s výhodou pripraveného pôsobením nitrozných plynov na reaktívne amónne zlúčeniny, alebo jeho zmes s dusitanmi alkalických kovov a/alebo alkalických zemín.

198 312

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že reakcia sa uskutočňuje aspoň za čiastočného prídavku roztoku vzniknutého pôsobením nitroznych plynov na reaktívne amónne zlúčeniny vo vodnom prostredí.