

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

244312
(11) (B1)

[22] Prihlášené 26 07 84
[21] (PV 5751-84)

[40] Zverejnené 22 08 85

[45] Vydané 15 11 87

[51] Int. Cl.⁴
C 07 C 107/02
//C 08 J 9/10

[75]

Autor vynálezu

BALÁK JIŘÍ ing. CSc., PRIEVIDZA; UHLÁR LADISLAV ing.,
DIVIACKA NOVÁ VES; POLJEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA

[54] Spôsob výroby 1,1'-azobisformamidu

1

2

Vynález rieši spôsob výroby 1,1'-azobisformamidu oxidáciou hydrazodikarbonamidu peroxidom vodíka za prítomnosti silnej kyseliny a zlúčeniny brómu alebo jódu. Oxidácia sa uskutočňuje za prítomnosti 0,1 až 10 % hmot. katalyzátora, počítané na hydrazodikarbonamid, zo skupiny zahrnujúcej síran, chlorid, dusičnan alebo kyslík obsahujúcu zlúčeninu medi alebo železa. Oxidácia prebieha pri teplote 25 až 90 °C, s výhodou 45 až 70 °C.

Vynález rieši spôsob výroby 1,1'-azobisformamidu [synonymá: azodikarbonamid, diamid azodikarboxylovej kyseliny, azodikarboxamid, azoplastón], ktorý sa používa ako aditívum do plastov. Najčastejšie sa používa ako nadúvadlo pre plasty a kaučuky, pretože pri zohrievaní uvoľňuje dusík. Produkty jeho rozkladu nie sú toxické látky.

Priemyslová výroba azoplastónu vychádza najčastejšie z 1,1'-hydrazobisformamidu (hydrazokarbonamidu, hydrazokarboxamidu).

Tento sa oxiduje dvojchromanom sodným alebo chlórrom. Postup oxidácie dvojchromanmi má nevýhodu v nutnosti spracovania chromitých kalov, nakoľko tieto obsahujú okrem iónov Cr^{3+} i ióny Cr^{6+} a prímiesy organických látok. Spracovanie týchto kalov je prácne, ich prevedenie na oxid chromitý je energeticky náročné. Práca s dvojchromanmi je náročná nielen z ekologického hľadiska. Tieto zlúčeniny spôsobujú často vznik ekzémov a kontaktom so zlúčeninami chlóru môže dôjsť k prejavom alergie i ďalším zdravotným problémom. Na príslušných pracoviskách sa vo zvýšenej miere vyskytujú choroby z povolania.

Oxidácia 1,1'-hydrazobisformamidu chlórrom je náročná najmä pre podniky, ktoré nemajú zavedené chlórové hospodárstvo a zdroj chlóru.

Medzi výhodné oxidovadlá 1,1'-hydrazobisformamidu patrí 30 až 60 %-ný roztok peroxidu vo vode. Samotná oxidácia sa môže uskutočňovať vo vodnej suspenzii a za prítomnosti zlúčenín brómu alebo jódu, silných anorganických alebo organických kyselín ako i popríklad oxidov kovových prvkov.

V literatúre sa popisuje vplyv zlúčenín kovov (Cr, Mn, Zn, Co, Ni, W, Al, Sn) na zníženie teploty rozkladu azoplastónu (NSR pat. 2 341 928). Oxidácia sa uskutočňuje v prítomnosti zlúčenín týchto kovov. Ako katalyzátor oxidácie peroxidom vodíka (35 % hmot. H_2O_2) sa používa oxid vanadičitý alebo teluritý (Japan Kokai 77 133 924), tiež oxid selenitý (Japan Kokai 73 32 830), taktiež v kombinácii so zlúčeninami brómu alebo jódu.

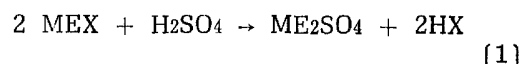
Podstatou tohto vynálezu je spôsob výroby 1,1'-azobisformamidu oxidáciou hydrazodikarboxamidu peroxidom vodíka za prítomnosti silnej kyseliny a zlúčeniny brómu alebo jódu, ktorý sa uskutočňuje oxidáciou hydrazodikarboxamidu za prítomnosti 0,1 až 10 % hmot. katalyzátora zo skupiny zahrnujúcej síran, chlorid, dusičnan alebo kyslík obsahujúcu zlúčeninu medi alebo železa, počítané na hydrazodikarboxamid, pričom s výhodou sa odpadné vody recirkulujú.

1,1'-azobisformamid sa pripravuje vo vysokom výťažku oxidáciou 1,1'-hydrazobisformamidu vo vodnej suspenzii vodným roztokom peroxidu vodíka za prítomnosti zlúčenín brómu alebo jódu v prostredí silnej,

najčastejšie anorganickej kyseliny za katalytického účinku zlúčenín medi alebo železa, ktoré ako prechodné kovy slúžia ako prenášače kyslíka. Kovy sa môžu používať vo forme chloridov, síranov, dusičnanov alebo kyslík obsahujúcej zlúčeniny, s výhodou chlorid meďnatý, chlorid železnatý a/alebo síran meďnatý.

Koncentrácia zlúčeniny kovu sa pohybuje v rozmedzí 0,1 až 10 % hmot. na oxidovaný hydrazoderivát, s výhodou 0,5 až 5 % hmot.

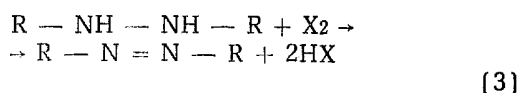
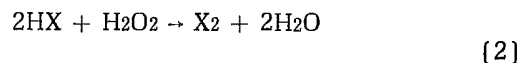
K reakčnej zmesi sa pridávajú zlúčeniny brómu alebo jódu, príp. čistý jód, ktoré sú rozpustné v reakčnom systéme. Výhodnejšie sú zlúčeniny brómu, pretože bróm ako vlastné činidlo je v systéme uvoľňovaný pomalejšie ako jód. V prípade brómu nedochádza tak ľahko k jeho nežiadúcim výkonom pri uvoľnení z reakčnej zmesi. Jód sa ľahšie uvoľňuje oxidáciou jodovodíka s peroxidom vodíka, pričom je menej reaktívny k hydrazoderivátu, čo vedie k jeho sublimácii z reakčnej zmesi.



kde

ME je Na, K

X je Br, J



kde

R je $\text{NH}_2 - \text{CO} -$

Veľkou výhodou pri použití zlúčenín brómu je použitie zlúčenín medi alebo železa oproti veľmi účinným katalyzátorom ako sú zlúčeniny molybdénu alebo volfrámu. Tieto mimoriadne rýchlo uvoľňujú bróm (reakcia 2) a tento nestačí zreagovať s hydrazoderivátom (reakcia 3). Pretože reakcia (2) je rýchlejšia pri použití zlúčenín Mo a W ako reakcia (3), dochádza k uvoľneniu brómu a jódu z reakčnej zmesi. Pri použití zlúčenín medi a železa je reakcia (2) pomalšia a v prípade použitia zlúčenín brómu k jeho uvoľneniu z reakčnej zmesi nedochádza.

Zo zlúčenín obsahujúcich bróm prípadne jód sa môžu použiť bromid sodný, draselný, lítový, amónny, ďalšie vodorozpustné bromidy, prípadne kvartérne soli. Je možné použiť i rovnaké soli jódu, kyselinu jodovo-

dkovou alebo čistý jód. Tieto soli sa aplikujú v množstve 0,1 až 5 % hmot.

Ďalšou výhodou postupu podľa tohto vynálezu je skutočnosť, že odpadné vody z oxidácie sa s výhodou vracajú späť do ďalšej oxidácie, v ktorej sa zníži množstvo použitej silnej kyseliny, zlúčeniny obsahujúcej bróm alebo jód a taktiež zlúčenín medi alebo železa na 40 % pôvodného množstva.

Oxidačné činidlo, peroxid vodíka, sa používa o koncentrácii 30 až 60 % hmot. a v mólovom pomere k hydrazodikarboxamidu 1,05 až 1,5 : 1.

Odpadné vody z oxidácie je možno vracieť späť do reakcie, pretože oxidáciou dochádza len k zriedovaniu reakčnej zmesi na úkor vody, ktorá sa uvoľňuje rozpadom peroxidu vodíka.

Oxidácia sa uskutočňuje v kyslom prostredí (pH = 0 až 0,1) za prítomnosti silných anorganických kyselín, ako je najmä kyselina chlorovodíková, bromovodíková, sírová ale i dusičná, fosforečná, poprípade organických kyselín, napr. kyseliny mravčej, octovej. Koncentrácia uvedených kyselín v reakčnej zmesi sa pohybuje v rozsahu 5 až 15 % hmot. u HCl, HBr, H₃PO₄ a HNO₃, 10 až 40 % hmot. u H₂SO₄ a u organických kyselín 5 až 20 % hmot. V prípade použitia kyseliny bromovodíkovej nie je potrebný prídavok zlúčeniny brómu.

Optimálna koncentrácia hydrazodikarbonamidu v oxidačnej zmesi je 15 až 30 % hmot. Vhodná reakčná teplota je 25 až 90 °C, s výhodou 45 až 70 °C. Reakčná doba je priamo závislá na teplote a pohybuje sa od 0,3 do 4 hodín po nadávkovaní peroxidu vodíka.

Príklad 1

Do oxidačnej aparatury, ktorá sa skladá z trojhrdlej banky vybavenej miešadlom, teplomerom, spätným chladičom a deliacim lievikom sa nasadí 250 ml 8 %-nej HCl, 2,5 g 97 %-nej HBr, 2 g CuCl₂ a rozmieša sa 118 g (1 mól) hydrazodikarbonamidu. Potom sa pri teplote 50 až 55 °C nadávkuje 125 g (1,1 mólu) 30 %-ného roztoku peroxidu vodíka. Reakčná zmes sa vyhreje na 10 °C a mieša sa 2 h. Potom sa ochladí na 30 až 35 °C, odsaje sa a premyje sa vodou do neutrálnej reakcie (pracej vody). Po vysušení sa získa 109 g 1,1'-azobisformamidu (94,0 %-ný výťažok na teóriu). Čistota je lepšia ako 98 % hmot., teplota rozkladu je 200 až 205 °C, množstvo uvoľneného plynu je 220 ml/g.

Príklad 2

Do oxidačnej aparatury podľa príkladu 1 sa nasadí násada rovnaká ako v príklade 1, namiesto 2,5 g 97 %-nej HBr sa použije 5 g NaBr. Pri teplote 50 až 55 °C sa dávkuje 125 g (1,1 mólu) 30 až 35 %-ného H₂O₂. Po

izolácii produktu podľa príkladu 1 sa získa 110 g 1,1-azobisformamidu (94,5 %-ný výťažok na teóriu) čistoty lepšej ako 98 % hmot., o teplote rozkladu 190 až 205 °C, množstvo uvoľneného plynu 215 ml/g.

Príklad 3

Oxidácia sa robí v aparátúre podľa príkladu 1 a s násadou a pracovným postupom podľa príkladu 1. Ako katalyzátor sa použije 2 g FeCl₃ spolu s 5 g NaBr. Po izolácii produktu podľa príkladu 1 sa získa 109 g 1,1-azobisformamidu (94 % na teóriu) o čistote lepšej ako 96 % hmot., teplota rozkladu 190 až 205 °C, množstvo uvoľneného plynu 220 ml/g.

Príklad 4

Oxidácia sa robí v aparátúre podľa príkladu 1 s násadou a pracovným postupom podľa príkladu 1. Ako oxidačný katalyzátor sa použije 2 g FeCl₂, ďalej 5 g NaBr a potom sa dávkuje pri 50 až 55 °C 125 g (1,1 mólu) 30 až 35 %-ného H₂O₂. Ďalší postup je zhodný s príkladom 1. Získa sa 106 g (91,4 % na teóriu) 1,1'-azobisformamidu čistoty lepšej ako 96 % hmot., o teplote rozkladu 195 až 205 °C, množstvo uvoľneného plynu 215 ml/g.

Príklad 5

Oxidácia sa robí v oxidačnej aparátúre s násadou a pracovným postupom popísaným v príklade 1. Ako oxidačný katalyzátor sa použije 2 g CuSO₄, ďalej NaBr a potom sa dávkuje pri 50 až 55 °C 125 g (1,1 mólu) 30 až 35 %-ný H₂O₂. Reakčná zmes sa mieša 2 h pri 70 °C. Izolácia sa robí ako v príklade 1. Získa sa 109 g (94 % na teóriu) 1,1'-azobisformamidu o čistote 98 % hmot., teplote rozkladu 195 až 205 °C, množstve uvoľneného plynu 220 ml/g.

Príklad 6

Oxidácia sa robí postupom podľa príkladu 1. Ako katalyzátor sa použije 2 g FeCl₂, ďalej 7 g KI. Potom sa dávkuje (1,1 mólu) 30 až 35 %-ného H₂O₂ pri 70 °C. Po nadávkovaní všetkého peroxidu vodíka sa zmes mieša 2 h pri teplote 70 °C. Produkt sa izoluje ako v príklade 1. Získa sa 106 g (91,4 percenta na teóriu) 1,1'-azobisformamidu o teplote rozkladu 195 až 205 °C, čistoty lepšej ako 98,5 % hmot., množstvo uvoľneného plynu 225 ml/g.

Príklad 7

Odpadné vody z pokusu uvedeného v príklade 2 (cca 320 až 340 ml) sa rozdelia tak, že cca 80 % pôvodného množstva (250 ml) sa vráti do oxidácie a zvyšok sa odloží na

ďalšie oxidácie, pridá sa 20 g koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej, 0,5 g CuCl_2 , 2 g NaBr a oxidácia sa uskutoční ako v príklade 2. Izolácia produktu sa urobí ako v príklade 1. Získa sa 111 g (95,7 % na teóriu) 1,1'-azobisformamidu, čistoty lepšej ako 98 percent hmot., teploty rozkladu 195–205 °C, množstvo uvoľneného plynu 225 ml/g.

Príklad 8

Odpadné vody z pokusu uvedeného v príklade 5 sa rozdelia ako v príklade 7. Pridá sa 20 g koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej (36 %-nej HCl), 0,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2 g NaBr a dávkuje sa peroxid vodíka 125 g (1,1 mólu) 30 až 35 %-ný, ako v príklade 2. Po izolácii sa získa 112 g (96,6 % na teóriu) 1,1'-azobisformamidu o čistote lepšej ako 98 % hmot., teploty rozkladu 195 až 205 °C, množstvo uvoľneného plynu 220 ml/g.

Príklad 9

Do oxidátora o obsahu 3 m³ vybaveného chladiacim plášťom, meraním teploty a miešadlom sa nadávkuje 430 až 435 l 8 %-nej HCl, 200 až 220 kg hydrazodikarbonamidu, ďalej sa pridá 7,8 kg NaBr a 1,5 kg CuCl_2 .

Potom sa za chladenia dávkuje počas 3 h 180 až 200 kg (podľa koncentrácie) 30 až 35 %-ného H_2O_2 , tak aby teplota nevystúpila nad 55 °C. Po nadávkovaní H_2O_2 sa zmes mieša ešte 1 h pri 70 °C. Ďalej sa ochladí na 30 °C a vypustí na odstredivku. Matečné lúhy sa vypustia do osobitnej nádoby a znovu sa použijú na ďalšiu oxidáciu. Produkt na odstredivke sa vymýva vodou do neutrálnej reakcie a vysuší na teplovzdušnej sušiarňi. Získa sa 195 až 205 kg 1,1'-azobisformamidu o čistote lepšej ako 98 % hmot., teploty rozkladu 195 až 205 °C, množstvo uvoľneného plynu 220 ml/g.

Príklad 10

Do oxidačnej aparatury popísanej v príklade 1 sa nasadí 250 ml vody, 118 g (1 mól) hydrazodikarbonamidu, 20 g koncentrovanej H_2SO_4 , 5 g NaBr, 5 g CuCl_2 . Reakčná zmes sa vyhreje na 50 až 55 °C a dávkuje sa 125 g (1,1 mólu) 30 %-ného H_2H_2 . Potom sa zmes vyhreje na 70 °C a nechá miešať 2 h. Po izolácii produktu podľa príkladu 1 sa získa 105 g (90,5 % na teóriu) 1,1'-azobisformamidu o čistote 96 až 98 % hmot., o teploty rozkladu 200 až 205 °C, množstvo uvoľneného plynu 220 ml/g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby 1,1'-azobisformamidu oxidáciou hydrazodikarbonamidu peroxidom vodíka za prítomnosti silnej kyseliny a zlúčeniny brómu alebo jódu, vyznačujúci sa tým, že oxidácia hydrazodikarbonamidu sa uskutočňuje za prítomnosti 0,1 až 10 % hmot. katalyzátora zo skupiny zahrnujúcej síran, chlorid, dusičnan alebo kyslík obsahu-

júcu zlúčeninu medi alebo železa, počítané na hydrazodikarbonamid, pričom odpadné vody sa s výhodou recirkulujú.

2. Spôsob výroby 1,1'-azobisformamidu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že oxidácia hydrazodikarbonamidu prebieha pri teplote 25 až 90 °C, s výhodou 45 až 70 °C.