



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

200 396

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 08 06 78

(21) PV 3740 - 78

(51) Int. Cl.³ C 07 C 111/00

(40) Zverejnené 31 12 79

(45) Vydané 15 01 83

(75)

Autor vynálezu

DIMUN MILAN ing., HUMENNÉ

(54)

Spôsob výroby cyklických nitrozoamínov nitrozolýzou hexametyléntetramínu

Vynález sa týka spôsobu výroby cyklických nitrozoamínov hexametyléntetramínu. Podstatou vynálezu je nitrozolýza pôsobením dusitanov v kyslom prostredí, ktoré je vytvorené dávkovaním kyslého plynu alebo kyslej zmesi plynov alebo látok vytvárajúcich kyslé prostredie v "in situ", pričom podmienky sú volené tak, že prípadný prebytok kyslej zložky sa v ďalšom odstráni prefúkaním plynom a/alebo odsatím za zníženého tlaku.

Vynález sa týka spôsobu výroby cyklických nitrozoamínov, pričom podmienky sú volené tak, že v podstatnej miere ovplyvňujú výťažok a kvalitu produktu bez ovplyvnenia ekonomiky.

Doterajšie postupy, zamerané na výrobu cyklických nitrozoamínov nitrozolýzou hexametyléntetramínu vedenej k 1,5-endemetylén-3,7-dinitróze-1,3,5,7-tetraazacykloheptámu a/alebo 1,3,5-trinitróze 1,3,5-triazacyklohexánu sú zamerané na použitie zriedených kyselín, napr. Mayer F., Ber. 21 2883 (1883) uvádza, že dinitrózopentametyléntetramín vzniká pri pôsobení dusitanu sodného na urotropín v prítomnosti nevelkého množstva kyseliny dusičnej pri nízkej teplote ($\sim 8^{\circ}\text{C}$), pričom reakčná masa musí mať pH v rozmedzí 3 až 6. Výťažok produktu činí 65 až 70 % [Bachman W. E., Dene N. C. Am. Chem. Soc., 73, 2777 (1951)] ukazuje vplyv pH na výťažok nitrozozlúštenín pri pridaní kyseliny chlór-voďíkovej a roztoku dusitanu sodného do roztoku urotropínu pri 2 až 5 $^{\circ}\text{C}$ a uvádza maximálny výťažok pri pH 3. Ďalej uvádza nitrozovanie dusitanom sodným v prostredí kyseliny octovej, vedúce k dinitrózozlúštenine. Maximálny výťažok (76 %) dinitrózozlúšteniny dosahuje sa pri pH = 3 až 4 a uvádza, že poradie zmiešavania komponentov pre tento proces nemá vplyv. Pri získaní nitrózozlúšteniny s použitím kyseliny chlór-voďíkovej Bachman za účelom udržania hodnoty pH prostredia v rozmedzí 3 až 4 ako pufer pridával ftalát draselný. Auberstein P., Mém. poudres, 33, 227 (1951) a taktiež Bourjol G., Mém. poudres, 34, 712 (1952) pri získaní dinitrózozlúšteniny použili kyselinu sírovú. Autori uvádzajú, že vo veľmi kyslom prostredí vzniká zmes di- a tri- nitrózozlúštenín. Použitie kyseliny sírovej uvádza indický patent 67, 677, ako aj japonský patent 21 533, využívajúcí kyselinu sírovú v dvoch stupňoch v kombinácii s hydroxidom amónnym.

Nedostatky uvedených procesov sú najmä práce s väčšími objemami, príprava zriedených kyselín, vyššia spotreba neutralizačných činidiel, vysoký obsah solí v odpadných vodách a podobne. Všetky tieto a ďalšie nedostatky doterajších postupov rieši tento vynález.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob výroby cyklických nitrozoamínov nitrozolýzou hexametyléntetramínu pôsobením dusitanov v kyslom prostredí pri pH 1 až 6 a teplote -5 až 35°C podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že kyslé prostredie je vytvorené dávkovaním kyslého plynu a/alebo kyslej zmesi plynov a/alebo látok vytvárajúcich kyslé prostredie "in situ", pretržite, polopretržite a/alebo kontinuálne do reakčnej masy, s výhodou do jej spodnej časti, ktorých prípadný prebytok sa v ďalšom odstráni, s výhodou prefúkaním plynom a/alebo odsatím za zníženého tlaku a získané nitrózoderiváty sa izolujú.

Ako kyslého plynu a/alebo kyslej zmesi plynov a/alebo látok vytvárajúcich kyslé prostredie "in situ" je možné použiť chlór, chlór-voďík, kysličník siričitý alebo zmesné kysličníky síry alebo dusíka. Vynikajúcich výsledkov sa dosiahlo použitím zriedených plynov s menej kyslým alebo inertným plynom, napr. vzduchom, dusíkom a podobne. Dobré

výsledky boli dosiahnuté použitím látok vytvárajúcich kyslé prostredie v "in situ" napr. tionylchloridu, sulfurylohloridu, anhydridu kyseliny octovej a podobne. Dobrých výsledkov sme dosiahli pri recyklácii kyslých odpadov.

Okrem nitrozolýzy terciálneho amínu, hexametyléntetramínu je možné prevádzkať týmto spôsobom ďalšie N-nitrozačné reakcie, napr. nitrozácie sekundárnych alifatických alebo aromatických amínov.

Spôsob nitrozolýzy je doležený nasledujúcimi príkladmi.

Príklad 1

Do reaktoru o objeme 50 l, opatreného miešaním a ochladením, sa predložilo 12,5 l vody s obsahom 2,07 kg hexametyléntetramínu a 2,79 kg dusitanu sedného. Po ochladení sústavy na 0 °C sa privádzal do spodnej časti reaktora v priebehu 30 minút chlór vodík, pričom jeho spotreba činila 1,3 kg. Teplota v priebehu procesu sa udržiavala v rozmedzí 0 až 5 °C a pH reakčnej sústavy v rozmedzí 3 až 4. Po 10 minútovom doreagovaní sa suspenzia prečúkala vzduchom a zneutralizovala 0,20 l 27 % hydroxidu amónneho. Výťažek po filtrácii, premytí vodou a vysušení robil 2,60 kg.

Príklad 2

V reaktore ako v príklade 1 sa previedla nitrozácia hexametyléntetramínu, pričom ako kyslá zložka sa použil anhydrid kyseliny octovej v množstve 1,9 kg. Získaný produkt po neutralizácii a vysušení činil 2,57 kg.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby cyklických nitrozeamínov nitrozolýzou hexametyléntetramínu pôsobením dusitanov v kyslom prostredí pri pH 1 až 6 a teplote -5 až 35 °C, vyznačujúci sa tým, že kyslé prostredie je vytvorené dávkovaním kyslého plynu a/alebo kyslej zmesi plynov a/alebo látok vytvárajúcich kyslé prostredie "in situ", pretržite, alebo pretržite a/alebo kontinuálne do reakčnej masy, s výhodou do jej spodnej časti, ktorých prípadný prebytok sa v ďalšom odstráni, s výhodou prečúkaním plynom a/alebo odsatím za zníženého tlaku a získané nitrozoderiváty sa izolujú.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako kyslého plynu sa používa s výhodou kyslíčnik sírový, kyslíčnik siričitý, chlór, chlór vodík a/alebo kyslé látky vytvorené "in situ", s výhodou rozkladom anhydridu kyseliny octovej, tionylchloridu a sulfurylohloridu.

3. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že kyslé plyny sa riedia a/alebo odstraňujú z reakčnej masy, s výhodou vzduchom, dusíkom alebo kyslíčnikom uhličitým.