



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

239407

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 107/02

(22) Prihlášené 17 10 83
(21) (PV 7603-83)

(40) Zverejnené 13 06 85

(45) Vydané 16 04 87

(75)
Autor vynálezu

BALÁK JIŘÍ ing. CSc.; POLIEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA;
LETZ ŠTEFAN ing.; BLÁHOVSKÝ LADISLAV, ŽILINA

(54) Spôsob výroby 1,1'-azobisformamidu

Vynález rieši spôsob výroby 1,1'-azobisformamidu oxidáciou hydrazodikarbonamidu peroxidom vodíka v prítomnosti silnej anorganickej alebo organickej kyseliny a jódu a/alebo jeho zlúčenín. Oxidácia hydrazodikarbonamidu sa uskutočňuje za prítomnosti jódu a/alebo kyseliny jodovodíkovej a/alebo jej alkalických solí v množstve 0,3 až 6 % hmot. a zlúčenín molybdénu a/alebo wolfrámu v množstve 0,06 až 5 % hmot. kov na oxidovaný hydrazodikarbonamid pri pH 0 až 0,1.

Vynález rieši spôsob výroby 1,1'-azobisformamidu (azoplastón), ktorý sa používa ako aditívum do plastov. Najčastejšie sa používa ako nadúvadlo pre plastické látky a kaučuky. Rozkladom uvoľňuje dusík, produkty jeho rozkladu nie sú toxické látky.

Priemyslovo sa vyrába najčastejšie z 1,1'-hydrazobisformamidu, ktorého výroba je dobre známa (NSR pat. 645 235, NSR pat. 2 057 979, NSR pat. 2 210 317). Tento sa oxiduje dvojchromanom sodným alebo chlóróm. Postup oxidácie dvojchromanmi má nevýhodu v tom, že treba spracovať odpadné chemické kaly. Vznikajú aj ďalšie problémy s únikom Cr^{6+} do odpadných vôd. Dvojchromany taktiež spôsobujú kožné ekzémy a ďalšie choroby z povolania.

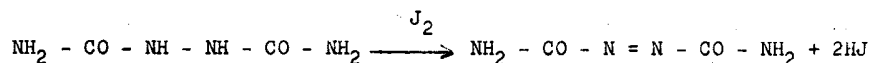
Oxidácia 1,1'-hydrazobisformamidu chlóróm je taktiež pomerne náročná operácia, najmä ak v podniku nie je k dispozícii chlór.

Medzi výhodné oxidovadlá 1,1'-hydrazobisformamidu patrí 30 až 60 %-ný roztok peroxidu vodíka vo vode. Samotná oxidácia sa môže uskutočňovať vo vodnej suspenzii a za prítomnosti zlúčenín brómu, anorganických kyselín, poprípade ich kovových prvkov. V literatúre sa popisuje vplyv kovov na znížené teploty rozkladu azoplastónu (NSR pat. 2 341 928). Oxidácia sa potom uskutočňuje za prítomnosti anorganických solí chrómu, mangánu, kobaltu, niklu, volfrámu, hliníku a cínu. Ako katalyzátor oxidácie peroxidom vodíka (30 % hmot. H_2O_2) sa používa oxid vanadičný, alebo teluricitý (Japan Kokai 77 133 924), tiež oxid selenicitý (Japan Kokai 73 32 830), tiež v kombinácii so zlúčeninami brómu alebo jódu (NSR pat. 2 548 592), oxidácia však neprebíha reprodukovateľne a čistota výsledného produktu je nižšia, čo je nevýhodné pre jeho ďalšie spracovanie.

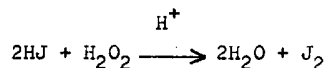
Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby 1,1'-azobisformamidu oxidáciou hydrazodikarbónamidu peroxidom vodíka v prítomnosti silnej anorganickej alebo organickej kyseliny a jódu a/alebo jeho zlúčenín uskutočňuje tak, že oxidácia hydrazodikarbónamidu prebieha za prítomnosti jódu a/alebo kyseliny jódovodíkovej a/alebo jej alkalických solí v množstve 0,3 až 6 % hmot., s výhodou 0,3 až 3 % hmot. a zlúčenín molybdénu a/alebo wolfrámu v množstve 0,05 až 5 % hmot. kovu na oxidovaný hydrazodikarbónamid pri pH 0 až 0,1.

Koncentrácia zlúčenín obsahujúcich jód v oxidačnej zmesi sa pohybuje v rozmedzí 0,3 až 6 % hmot. jódu na oxidovaný hydrazoderivát. K reakčnej zmesi sa pridáva jód, kyselina jódovodíková, ale najmä vodorozpustné soli (alkalických kovov, napr. jodid sodný, jodid draselný, ako aj ďalšie látky, ktoré pôsobením peroxidu vodíka v kyslom prostredí uvoľnia jód).

Výhoda zlúčenín jódu pred zlúčeninami brómu spočíva v nižšej tenzii jódu, a tým menšej možnosti jeho úniku na výrobnú, v prípade úniku týchto látok z oxidačnej zmesi. Jód je menej reaktívny s hydrazoderivátom ako bróm, čo má za následok nutnosť vyšších oxidačných teplôt (50 až 95 °C).



Na druhej strane jód sa podstatne ľahšie uvoľňuje zo svojich zlúčenín, ako bróm, ale technologickú istotu oxidácie možno zabezpečiť len katalýzou oxidácie zlúčeninami Mo alebo W.



Tieto skutočnosti nútia robiť oxidáciu za vyšších teplôt 50 až 95 °C, s výhodou 60 až 75 °C.

Spôľahlivosť oxidácie, ako i zvýšenie reakčnej rýchlosti sa dosiahne prídavkom zlúčenín molybdénu (síranov, chloridov, dusičnanov a kyslík obsahujúcich zlúčenín molybdénu), ďalej wolfrámu a jeho komplexov s dusíkatými organickými bázami. Tieto látky sa aplikujú v množstve 0,05 až 5 % hmot. na nasadený hydrazoderivát podľa potreby urýchlenia reakcie a ovplyvnenia teploty rozkladu. Oxidačné činidlo peroxid vodíka sa používa o koncentrácii 30 až 60 % hmot. a v mólovom pomere k hydrazodikarbónamidu 1,0 až 1,5:1.

Výhodou použitia tejto oxidačnej sústavy je skutočnosť, že oxidáciou nevznikajú žiadne vedľajšie produkty, ktoré treba nákladne regenerovať alebo odstraňovať a taktiež čistota finálneho produktu je vyššia. Z peroxidu vodíka sa využije pre oxidáciu jeden atóm kyslíka a vzniká voda, ktorou dochádza k zriedovaniu vodného roztoku (v suspenzii), v ktorom prebieha oxidácia. Odpadné vody (matečné lúhy) sa dajú vracat späť do oxidácie.

Oxidácia hydrazodikarbonamidu sa podľa tohto spôsobu uskutočňuje v kyslom prostredí, za prítomnosti kyselín, ako je kyselina soľná, sírová, jódovodíková, z organických mravčia, octová, propionová. Množstvo kyseliny sa reguluje tak, aby sa pH reakčnej zmesi pohybovalo v rozmedzí hodnôt 0 až 0,1. V prípade použitia kyseliny jódovodíkovej nie je treba pridávať zlúčeniny jódu.

Pri oxidácii je v systéme vhodná koncentrácia hydrazodikarbónamidu 15 až 30 % hmot. Reakčná doba je závislá na teplote a na použití katalyzátora 0,5 až 8 h. Nekatalyzovaná reakcia beží 3 až 6 h; katalyzovaná 1,5 až 3 h.

P r í k l a d 1

Do oxidačnej aparatury, ktorá sa skladá z trojhrdlej banky vybavenej miešadlom, teplomerom a spätným chladičom a deliacim lievikom sa nasadí 250 ml vody, 118 g (1 mól) hydrazodikarbónamidu, 6,8 g (0,04 móly) KJ, čo predstavuje 1,36 % hmot. KJ na oxidačnú zmes a 1 % hmot. J na oxidačnú zmes.

Potom sa pH oxidačnej zmesi upraví na pH = 1 až 2 prídavkom 0,2 ml konc. H_2SO_4 . Zmes sa vyhreje na 50 °C a pomaly sa dávkuje 125 g (1,1 mól) 30 %-ného H_2O_2 tak, aby teplota neprevýšila 70 °C. Po ukončení dávkovania sa zmes vyhrieva ďalšie 3 h. Po odfiltrovaní a premytí 3-krát vodou sa získa 113 g 1,1'-azobisformamidu, čo predstavuje 97,4 % na teóriu. Čistota produktu je však nižšia ako 90 % hmot. teplota rozkladu 210 až 215 °C, množstvo uvoľneného plynu 200 ml/g.

P r í k l a d 2

Matečné lúhy z pokusu č. 1 sa zachytia a 250 ml týchto vôd sa nasadí do oxidačnej aparatury podľa príkladu 1. Ďalej sa pridá 118 g (1 mól) hydrazodikarbónamidu, 1,36 g KJ (0,008 mólu) a 1,0 g MoO_3 , zmes sa upraví skonc. H_2SO_4 na pH = 0 až 0,1 a vyhreje na 50 °C. Dávkuje sa 125 g (1,1 mól) 30 %-ného H_2O_2 tak, aby teplota nevystúpila nad 70 °C. Potom sa mieša ešte 4 h. Po ochladení, odfiltrovaní a premytí sa získa 110 g 1,1'-azobisformamidu (94,8 % na teóriu a hydrazodikarbónamid). Čistota je vyššia ako 99 % hmot., teplota rozkladu 208 až 212 °C, množstvo uvoľneného plynu 225 ml/g.

P r í k l a d 3

Do oxidátora o obsahu 3 m^3 vybaveného chladiacim plášťom, meraním teploty, miešadlom, odplynom cez sifón naplnený 5 %-ným roztokom NaOH, sa nadáva reakčná zmes z kondenzácie (200 až 230 kg hydrazodikarbonskeho amidu, ktorý sa získava kondenzáciou 346 kg močoviny a 250 kg síranu hydrazínu v 430 l vody známym postupom). Pridá sa 7,5 kg (0,06 mól) KJ a 1,6 kg WO_3 a reakčná zmes sa upraví pomocou konc. H_2SO_4 na $\text{pH} = 0$ až 0,1. Potom sa dávkuje 215,4 kg (1,1 mól) 30 %-ného H_2O_2 tak, aby sa teplota udržala v rozmedzí 50 až 70 °C. Po ukončení pridávania peroxidu sa zmes mieša ďalšie 2 h pri 70 °C. Po ukončení oxidácie sa reakčná zmes ochladí, odstredí na odstredivke a vymýva sa do neutrálnej reakcie vodou. Po vysušení sa získava 190 až 200 kg produktu o teplote rozkladu 210 až 215 °C a množstvo uvoľneného plynu sa pohybuje v rozmedzí 220 až 230 ml/g.

P r í k l a d 4

Do oxidátora popísaného v príklade 3 sa nasadí násada podľa príkladu 3, pH oxidačnej zmesi sa upraví 335 kg (186 l) 92 %-nej H_2SO_4 na hodnotu $\text{pH} = 0$ až 0,1. Miesto WO_3 sa ako oxidačný katalyzátor použije 2 kg $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$. Vlastný postup zostáva zachovaný. V prípade vylučovania jódu sa produkt na odstredivke premyje 50 až 100 l 5 %-ného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ a ďalej cca 600 l vody. Získava sa 185 až 195 kg azoplastónu o čistote 98 až 99 % hmot., teplote rozkladu 205 až 210 °C. Množstvo uvoľneného plynu je 225 ml/g.

P r í k l a d 5

Do oxidátora popísaného v príklade 3 sa nasadí 432 l odpadných vôd z predchádzajúceho pokusu popísaného v príklade 4, ďalej 280 až 300 kg vlhkého (200 až 230 kg suchého) hydrazodikarbonskeho amidu, ďalej 3,8 kg (0,03 mól) KJ a 0,8 kg $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ pri oxidačnej zmesi sa upraví s 92 %-nej H_2SO_4 na hodnotu $\text{pH} = 0$ až 0,1. Zmes sa vyhreje na 50 °C a dávkuje sa 215,4 kg (1,1 mól) 30 %-ného H_2O_2 tak, aby sa teplota v oxidátore pohybovala v rozsahu 50 až 70 °C. Potom sa reakčná zmes mieša pri 70 °C ďalšie 4 h. Po ochladení a odfiltrácii produktu sa odpadné vody zachytia. 435 l sa použije pre ďalšiu várku a zvyšok sa kanalizuje. Produkt sa premyje vodou do neutrálnej reakcie a vysuší. Získava sa 190 až 200 kg produktu o čistote 97 až 99 % hmot., teplote rozkladu 210 až 215 °C. Množstvo uvoľneného plynu je 225 ml/g.

P r í k l a d 6

Do oxidátora popísaného v príklade 3 sa nasadí násada ako v príklade 5 pri zachovaní pracovného postupu popísaného v príklade 5. Kyslosť reakčnej zmesi sa upraví s 17,3 kg (9,5 l) 92 %-nej H_2SO_4 na hodnotu $\text{pH} = 0$ až 0,1.

Reakcia je oxotermickejšia než v príklade 5 a môže z reakčnej zmesi sublimovať jód. Tento sa buď vracia do reakcie alebo sa likviduje v odplyne realizovanom ocelovou rúrou chladenou okolím. Jód sa vymyje 5 %-ným roztokom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ po demontáži rúry, v ktorej je jód nasublimovaný. Taktiež odstredený produkt sa premyje 50 až 100 l 5 %-ného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ a potom 600 l vody. Získava sa 190 až 195 kg azoplastónu (1,1-azobisformamidu), o čistote 98 až 99 % hmot., teplote rozkladu 205 až 210 °C a množstve uvoľneného plynu 220 až 225 ml/g. Odpadné vody (matečné lúhy) sa použijú na ďalšiu oxidáciu.

Pr í k l a d 7

Do oxidačnej aparatúry podľa príkladu 1 sa nasadí násada popísaná v príklade 1. Miesto 6,8 g KJ sa použije 5,1 g jódu, ako oxidačný katalyzátor sa použije 1,0 kg molybdénu amónneho a pH reakčnej zmesi sa upraví na hodnotu 0 až 0,1. Pri dodržaní pracovného postupu oxidácie a izolácie z príkladu 1 sa získa 112 g (96,6 % na teóriu a hydrazoderivát) s teplotou rozkladu 205 až 210 °C, čistoty 98 až 99 % hmot. a množstvo uvoľneného plynu je 225 ml/g.

Pr í k l a d 8

Do oxidačnej aparatúry podľa príkladu 1 sa nasadí násada ako v príklade 1. Miesto 6,8 g KJ sa použije 10 g 50 %-nej kyseliny jódvodíkovej. Po úprave pH na hodnotu 0 až 0,1 sa ako oxidačný katalyzátor použije 1 g molybdénanu amónneho. Získa sa 111 g 1,1'-azobisformamidu (95,6 % na teóriu a nasadený hydrazoderivát) o čistote 99,5 % hmot., teplote rozkladu 205 až 210 °C. Množstvo uvoľneného plynu je 225 ml/g.

Pr í k l a d 9

Do oxidačnej aparatúry popísanej v príklade 3 sa nasadí reakčná zmes z kondenzácie močoviny a hydrazínsulfátu (346 kg močoviny, 250 kg hydrazínsulfátu v 430 l vody), ďalej 7,5 kg (0,06 mólu) KJ a 1,73 kg MoO_3 . Reakčná zmes sa upraví 334 kg (186 l) 92 %-nej H_2SO_4 , vyhreje sa na 50 °C a počas 3 h sa dávkuje 215,4 kg (1,1 mólu) 30 %-ného H_2O_2 tak, aby teplota nevystúpila vyššie ako 70 °C. Po ukončení dávkovania sa reakčná zmes ochladí, odfiltruje na odstredivke, kde sa vymyje s cca 600 l vody do neutrálnej reakcie. Získa sa 195 až 200 kg azoplastónu o teplote rozkladu 195 až 200 °C a čistote 98 až 99 % hmot. Množstvo uvoľneného plynu je 220 ml/g.

Pr í k l a d 10

Do oxidačného aparátu popísaného v príklade 3 sa nasadí 432 l odpadných vôd (matečné lúhy) z predchádzajúcej oxidácie, ďalej sa nasadí 280 až 300 kg vlhkého hydrazodikarbonamidu (200 až 230 kg suchého medziproduktu), ďalej 17,3 kg (9,5 l) 92 %-nej H_2SO_4 , 0,87 kg MoO_3 , 3,8 kg KJ. Zmes sa vyhreje na 50 °C a dávkuje sa 215,4 kg (1,1 mól) 30 %-ného H_2O_2 tak, aby sa teplota pohybovala v rozmedzí 50 až 70 °C. Potom sa zmes mieša ďalšie 2 h pri 70 °C. Oxidačná zmes sa ochladí a matečné lúhy (odpadné vody) sa odstredia na odstredivke. 432 l sa uchová na ďalšiu oxidáciu a zvyšok sa odvádza do odpadu. Surový produkt sa vymyje na odstredivke vodou do neutrálnej reakcie. V prípade, že sú v produkte zvyšky jódu, vymyje sa produkt 50 až 100 l 5 %-ného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ a ďalej opäť vodou. Po vysušení sa získa 195 až 200 kg azoplastónu o čistote 99 % hmot., teplote rozkladu 195 až 200 °C. Množstvo uvoľneného plynu je 220 ml/g.

Pr í k l a d 11

Do oxidačného aparátu popísaného v príklade 3 sa nasadí násada popísaná v príklade 9. Pri pracovnom postupe popísanom v príklade 9 sa oxid molybdénový nahradí 1,73 kg molybdénanu amónneho $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Získa sa 195 až 200 kg azoplastónu v 99 %-nej čistote, o teplote rozkladu 190 až 200 °C. Množstvo uvoľneného plynu je 220 ml/g.

P r í k l a d 12

Do oxidačného aparátu popísaného v príklade 3 sa nasadí násada popísaná v príklade 10, pri zachovaní pracovného postupu popísaného v príklade 10. Ako katalyzátor sa použije 0,35 kg molybdénanu amónneho zloženia $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Pri zachovaní technologického postupu sa získa 195 až 200 kg azoplastónu o čistote 99 % hmot., teplote rozkladu 195 až 200 °C. Množstvo uvoľneného plynu je 220 ml/g.

P r í k l a d 13

Do oxidačnej aparatury popísanej v príklade 1 sa nasadí 250 ml vody, 118 g (1 mól) hydrazodikarbonamidu, 20 g konc. H_2SO_4 (pH = 0 až 0,1), 6,8 g (0,04 mólu) KJ a 1,05 g volfrámového komplexu, ktorý sa vytvorí v reakčnej zmesi "in situ" z 0,5 g WO_3 a 0,55 g trietanolamínu. Potom sa pri 50 °C pridáva 125 g (1,1 mól) 30 %-ného H_2O_2 tak, aby teplota neprestúpila 70 °C. Po ukončení pridávania sa mieša zmes ešte 2 h pri 70 °C. Po odfiltrovaní surového produktu sa 250 ml matečných lúhov (odpadné vody) odloží na ďalšiu oxidáciu. Surový produkt sa vymyje vodou do neutrálnej reakcie a vysuší. Získa sa 113 g (97,4 % na teóriu a hydrazoderivát) azoplastónu o teplote rozkladu 195 až 205 °C a čistote 99,8 % hmot. Množstvo uvoľneného plynu je 220 ml/g.

P r í k l a d 14

Do oxidačného aparátu popísaného v príklade 3 sa nasadí násada popísaná v príklade 9. Pri pracovnom postupe popísanom v príklade 9 sa oxid molybdénu nahradí zmesou oxidu molybdénového a volfrámového v množstve 2,0 kg (a hmotnostnom pomere oxidov $\text{MoO}_3:\text{WO}_3 = 1:1$). Získa sa 195 kg 1,1'-azobisformamidu v minimálnej 97 %-nej čistote, o teplote rozkladu 195 °C. Množstvo uvoľneného plynu je 218 ml/g.

P r í k l a d 15

Do oxidačného aparátu popísaného v príklade 3 sa nasadí násada popísaná v príklade 9. Pri dodržaní pracovného postupu popísaného v príklade 9 sa oxid molybdénový nahradí zmesným katalyzátorom obsahujúcim 1,2 kg molybdénanu amónneho $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 0,8 kg wolframanu amónneho $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$. Získa sa 200 kg 1,1'-azobisformamidu v 99 %-nej čistote, teplote rozkladu 190 až 200 °C. Množstvo uvoľneného plynu je 225 ml/g.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby 1,1'-azobisformamidu oxidáciou hydrazodikarbonamidu peroxidom vodíka v prítomnosti silnej anorganickkej alebo organickej kyseliny a jódu a/alebo jeho zlúčenín, vyznačujúci sa tým, že oxidácia hydrazodikarbonamidu sa uskutočňuje za prítomnosti jódu a/alebo kyseliny jodovodíkovej a/alebo jej alkalických solí v množstve 0,3 až 6 % hmot., s výhodou 0,3 až 3 % hmot. a zlúčenín molybdénu a/alebo wolfrámu v množstve 0,05 až 5 % hmot. kovu na oxidovaný hydrazodikarbonamid pri pH 0 až 0,1.

2. Spôsob výroby 1,1'-azobisformamidu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že zlúčeniny molybdénu a/alebo wolfrámu sa pridávajú do oxidačnej zmesi vo forme kyslík a/alebo dusík obsahujúcich zlúčenín, ako sú kysličníky, molybdénany, wolfrámny a ich komplexné zlúčeniny s dusíkom obsahujúcimi organickými zlúčeninami.