



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

226626

(11)

(83)

(61) Autorské osvedčenie je závislé na autorskom
osvedčení číslu 202 623

(22) Prihlásené 11 08 81

(21) (PV 6021-81)

(51) Int. Cl.³

C 07 D 487/08

(40) Zverejnené 29 07 83

(45) Vydané 15 02 86

(75)

Autor vynálezu

DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA, BARŇÁK ŠTEFAN ing., HUMENNÉ,
GAŠKO PAVOL ing., FRIDRICH FRANTIŠEK ing., KUDELÁS BORIS ing.,
MICHALOVCE, KALÁFA LADISLAV ing., VRANOV nad Topľou,
ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob výroby N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu

1

Vynález rieši spôsob výroby N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu z hexametyléntetramínu s reguláciou reakčných podmienok v podstatnej miere ovplyvňujúcich výťažok a kvalitu produktu a bezpečnosť procesu.

Je známy celý rad spôsobov výroby N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu, označovaného kódom DNPT a novšie špecifikovaného ako 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklo-octán. Tieto spôsoby výroby spočívajú hlavne v nitrozačnom štiepení hexametyléntetramínu, v menšej miere v ekonomicky nevýhodných N-Mannichových kondenzáciach súčich komponent.

Nitrozačným činidlom pri nitrozolýze hexametyléntetramínu je oxid dusitý, ktorého zdrojom je najčastejšie kombinácia dusitanu sodného a kyseliny (Gries P., Harrow G.: Ber. 1888, 21, 2 737 až 2 739; Mayer F.: Ber. 1888, 21, 2 883 až 2 889; Cambier R. Borchet A.: Compt. Rend. 1895, 120, 105; Duden P., Scharff M.: Ann. 1895, 288, 218; Derbergnes: Chem. et Industrie 1932, 28, 1 038 až 1 044; Bourjol G.: Mém. poudres 1952, 34, 7 až 12; Bachmann W. E., Deno N. C.: J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 2 777; Downing D. C.: Can. J. Chem. 1952, 30, 165 až 166; Antoš K., Forman Z., Kristián P.: Chem. Zvesti 1956, 10, 162 až 169; Ger. patent 1 004 618; Indický patent 67 677; Japonský patent 21 533 '64; Stanev S., Kamedulski V., Toščev V.: Chim. Ind. -Sofia-1963, 35, 220 až 222; Japonský patent 20 068 '67; ZSSR patent 207 235; Franc. patent 1 580 636 a ďalšie).

Charakteristickým znakom všetkých citovaných spôsobov nitrozolýzy hexametyléntetramínu na N,N'-dinitrózopentametyléntetramín, pracujúcich s kombináciou "dusitan-kyselina" ako zdrojom oxidu dusitého je, že výhradné použitie má dusitan sodný. Aplikáciou iného dusitanu sa zaoberajú práce po roku 1975, a to konkrétne použitím dusitanu draselného čs. autorské osvedčenie č. 189 980, dusitanu vápenatého čs. autorské osvedčenie č. 188 471 a dusita-

nu amónneho čs. autorské osvedčenie č. 198 312. Popísané bolo i použitie oxidu dusitého v prostredí kyseliny octovej (Harbenkug: J. Prakt. Chem. 1892, 46, 1) ako aj zmesi oxidu dusnatého s oxidom dusičitým v molárnom pomere rovnajúcom sa 9 (Ger. patent 2 046 714).

Reakčné teploty sa väčšinou pohybujú v rozmedzí -5 až $+10$ °C; teploty nižšie sú výnimočné (Ger. patent 1 004 618). Prípád adiabatckej nitrozácie hexametyléntetramínu pre teplotné rozmedzie od 0 do -20 °C je chránený čs. autorským osvedčením č. 176 693. Reakčná teplota, presahujúca $+15$ °C, je tiež výnimočná vzhľadom na nevýhodnosť z hľadiska spotreby surovín, nakoľko korešponduje so zvýraznenými vedľajšími oxidačnými pochodmi pri nitrozolyze.

Na základe súčasných poznatkov nie je ľahké jednoznačne špecifikovať reakčnú dobu nitrozolyzy, nakoľko každý autor ju volí individuálne; pre reakčné zmesi s optimálnym množstvom vody však nepresahuje 40 minút.

Problematická je aj situácia v oblasti voľby východziech molárnych pomerov. Už Staney S. a kol. v citovanej už práci uvádzajú, že otázka voľby východzieho molárneho pomeru, ako aj kyselín k uvoľneniu oxidu dusitého, je nejasná. Celý rad citovaných už postupov pracuje s množstvom dusitanu a kyseliny blízkeho stechiometrii, čo má za následok nízke výťažky. Rovnako i postupy, pracujúce síce s prebytkom dusitanu a kyseliny, ale v stechiometrickom pomere oboch, dávajú nízke výťažky N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu. Podľa už spomínanej práce Bourjola G. je nevhodný i vysoký prebytok dusitanu oproti kyseline, kombinovaný zároveň pomerne veľkým zriedením reakčnej zmesi.

Obsah vody v reakčnej zmesi je treba voliť obozretne, pretože podmieňuje rýchlosť vzniku oxidu dusitého "dehydratáciou" z dusitanu vytesnenej kyseliny dusitej a zároveň stabilitu hexametyléntetramínu v reakčnej zmesi (viď na pr. čs. autorské osvedčenie číslo 209 304). Napr. pre nitrozolyzu za použitia 20 %-nej kyseliny dusičnej optimálne množstvo vody, predkladené vo forme roztoku hexametyléntetramínu a dusitanu sodného, činí 41 až 43 mólov na 1 mól navážky hexametyléntetramínu a cca 35 mólov vody dávkovanej vo forme vodného roztoku kyseliny dusičnej.

Nežiadúce hydrolytické, resp. acidolytické štiepenie hexametyléntetramínu, ktoré vždy sprevádza nitrozolyzu, je okrem voľby optimálneho množstva vody v reakčnej zmesi (čs. autorské osvedčenie č. 209 304) možné do istej miery potlačiť zanesením do reakčného systému určitého množstva voľného formaldehydu (čs. autorské osvedčenie č. 191 380), amoniaku (čs. autorské osvedčenie č. 191 380) alebo amóniových iónov (čs. autorské osvedčenie č. 198 312).

Z hľadiska voľby kyselín, na základe literárnych údajov, bolo najlepších výťažností dosiahnuté pri aplikácii kombinácie dusitanu sodného a kyseliny sírovej (čs. autorské osvedčenie č. 189 214). Aplikácia postupov s organickými jednosýtnymi kyselinami (napr. Bachmann W. E. a Deno N. C.: J. Am. Chem. Soc. 73, 2 777; Aubertein P.: Mém. podres 1951, 33, 227), konkrétne s kyselinou octovou, nemajú praktický význam. Dobrých výsledkov bolo dosiahnuté realizáciou nitrozolyzy hexametyléntetramínu v alifatickej kyseline, ovšem za prítomnosti malého množstva minerálnej kyseliny, vnesením kryštalického dusitanu sodného (jap. pat. 70 13745).

Poznatky, predložené v čs. autorskom osvedčení č. 182 625 dokazujú, že na výťažnosť procesu nitrozačného štiepenia hexametyléntetramínu v slabokyslom prostredí majú významný vplyv i konštrukčné parametre nitrozátoru, najmä jeho veľkosť a tvar ako aj intenzita miešania. Tento vplyv sa do výťažnosti N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu premieta prostredníctvom nukleácie produktu v reakčnej zmesi a menej už pôsobením reakčného prostredia na jeho kryštál (stabilizujúci vplyv kryštalickej mreže - viď Zeman S., Dimun M.: Thermochim. Acta 51, 325 /1981/). S kinetikou nukleácie N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu v nitrozolyzačnej zmesi súvisí aplikácia rôznych tenzidov vo vlastnej reakcii (franc. pat. číslo

1 580 636), ktoré môžu značne pozitívne ovplyvniť výťažnosť procesu, kvalitu produktu a vedú k drobnejším kryštálom produktu.

Sumárny podiel vedľajších reakcií na celkovej spotrebe hexametyléntetramínu v procese jeho nitrozolýzy je možné potlačiť vedením procesu dvojstupňovo vzhľadom na navázok hexametyléntetramínu (jap. pat. 67 20068); takto sa dosiahne výrazného zvýšenia výťažkov N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu.

Doteraz prezentované postupy sú zamerané na výber reakčných komponent, ich množstvo, koncentráciu, pH a teplotu reakcie, avšak nedostatočne špecifikujú spôsob zvládnutia reakčných podmienok odstránením degradačného vplyvu lavínovitých štádií na vzniklý a vznikajúci N,N'-dinitrózopentametyléntetramín, ktoré sa prejavujú zmenou obsahu oxidov dusíka v atmosfére nad reakčnou zmesou. Tento nedostatok odstraňuje vynález podľa čs. autorského osvedčenia č. 202 623. Širšiu variabilitu zvládnutia reakčných podmienok s vyšším účinkom sa dosahuje podľa predloženého závislého vynálezu.

Podľa tohto vynálezu spôsob výroby N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu nitrozačným štiepením hexametyléntetramínu, závislý na čs. autorskom osvedčení č. 202 623 prebieha tak, že indikovaný zvýšený obsah kyseliny dusitej a/alebo oxidov dusíka v reakčnej zmesi a/alebo nad ňou, charakterizovaný zelenomodrým sfarbením reakčnej zmesi a/alebo žltohnedým sfarbením oxidom dusičitým priestoru nad hladinou tejto zmesi, sa eliminuje aplikáciou hexametyléntetramínu v celkovom množstve 10 až 500 % hmot., s výhodou 27,3 až 460 % hmot., jeho predloženého množstva samostatne alebo v zmesi aspoň s jednou alkalicky reagujúcou zlúčeninou zo skupiny zahrňujúcej uhličitany alebo hydroxidy amonné, alkalických kovov, kovov alkalických žieravých zemín, s výhodou amoniaku, aplikovaných v množstve 1 až 10 % hmot., s výhodou 1,37 až 4,30 % hmot., na do reakcie braný hexametyléntetramín.

Výhodou navrhovaného postupu je tá skutočnosť, že lavínovitý priebeh nitrozolýzy môže byť zaregistrovaný vizuálne sledovaním povrchu reakčnej masy, resp. môže byť indikovaný automaticky na bázi čidla, registrujúceho obsah kyseliny dusitej v nitrozolyzačnej zmesi a/alebo oxidov dusíka nad ňou. Okrem toho môže byť sledované sfarbenie reakčnej zmesi - tu nástup lavínovitého priebehu signalizuje zmena zo žltej do zelenomodrej farby. Použitie hexametyléntetramínu v chránenom rozmedzí poukazuje na širšiu variabilitu zvládnutia reakčných podmienok bez rizika, hroziaceho únikom reakčnej zmesi v podobe flotovaného produktu - napr. pri aplikácii penivých druhov tenzidov alebo nezvládnutím nitrozačného procesu a pod.

Sledovanie lavínovitého uvoľnenia kyseliny dusitej a/alebo oxidov dusíka, popri vizuálnom pozorovaní prejavov na povrchu a vnútri reakčnej zmesi, je možné samozrejme realizovať pomocou merných elektród, reagujúcich na dusitanové anióny, pomocou tlakových čidiel, fotoelektrických čidiel a pod.

Z hľadiska bezpečnosti procesov, v spojitosti so zabezpečením prípustnej koncentrácie odsávaných oxidov dusíka (procesy realizované väčšinou v nehermetizovaných zariadeniach), je žiaduce kontrolovať obsah týchto oxidov vhodne situovaným čidlom nad reakčnou masou; obsah menovaných oxidov je signalizovaný pri určenej koncentrácii, obyčajne nepresahujúcej hodnotu $5 \cdot 10^{-5}$ kg.m⁻³ oxidu dusičitého.

Postup podľa tohto vynálezu tým, že umožňuje eliminovať vplyv nežiadúcich lavínovitých štádií na nitrozolýzu hexametyléntetramínu, zvyšuje ekonomiku procesu výroby N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu. Tento efekt je zrejmy najmä pri aplikácii hexametyléntetramínu a/alebo amoniaku v zmysle tohto vynálezu, čo dokumentujú nasledujúce príklady, navyše však všetky možnosti postupu podľa tohto vynálezu.

P r í k l a d 1

Roztok 50 hmot. dielov hexametyléntetramínu a 67,5 hmot. dielov dusitanu sodného v 250 objemových dieloch vody bol vychladený na 4 °C. Za miešania bolo 12 minút do priestoru miešadla (pod hladinu roztoku) dávkovaných 228 objemových dielov 20,1 %-nej kyseliny dusičnej. Chladením bola teplota reakčnej zmesi udržiavaná na 6 až 9 °C. Potom bolo realizované desaťminútové doreagovanie pri teplote 9 až 10 °C. Produkt bol izolovaný filtráciou, na filtrí premytý 5 %-nou čpavkovou vodou a potom vodou. Po vysušení rezultovalo 53,2 hmot. dielov N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu, čo je 80,5 % oproti teórii.

P r í k l a d 2

Roztok 30 hmot. dielov hexametyléntetramínu a 67,5 hmot. dielov dusitanu sodného v 200 objem. dielov vody bol vychladený na 4 °C. Za miešania bola pod jeho hladinu (do priestoru miešadla) dávkovaná 20,1 %-ná kyselina dusičná pri teplote 6 až 9 °C, a to tak dlho, až bola nad hladinou zmesi fotoelektrickým židlom detegovaná koncentrácia $5 \cdot 10^{-5}$ kg. $\cdot$ m⁻³ oxidu dusičitého (reakčná zmes mala vtedy zreteľné zelenomodré zfarbenie). Bez zastavenia nátok kyseliny bolo v uvedený moment jednorázovo do reakčnej zmesi pridaných 20 hmot. dielov kryštalického hexametyléntetramínu, to je bolo vnesených 66,6 % hmot. predloženého množstva hexametyléntetramínu. Po dodávkovaní celkového množstva kyseliny dusičnej (pri teplote 10 až 11 °C) bolo postupované ako v príklade 1. Rezultovalo 60,6 hmot. dielov N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu, čo je 91,8 % oproti teórii.

P r í k l a d 3

K roztoku 67,5 hmot. dielov dusitanu sodného v 150 objem. dieloch vody bolo pridaných 60 objem. dielov zahustenej reakčnej zmesi po amoniakalizácii vodného formaldehydu, obsahujúcej 357,1 hmot. diela hexametyléntetramínu v 1 000 objem. dieloch roztoku. Po vychladení tejto zmesi na 4 °C bolo za miešania a chladenia započaté s nátokom 20,1 %-nej kyseliny dusičnej tak, ako v príkladoch 1 a 2. Keď sfarbenie reakčnej zmesi prešlo zo žltej na zreteľne zelenomodrú, bolo nad hladinou reakčnej zmesi rozprašených 80 objem. dielov zahustenej reakčnej zmesi po amoniakalizácii vodného formaldehydu rovnakého obsahu hexametyléntetramínu, ako mal roztok tejto substancie predložený (to je bolo vnesených 133,3 % hmot. predloženého hexametyléntetramínu); rozprašený roztok hexametyléntetramínu obsahoval 0,685 hmot. dielov amoniaku, čo je 1,37 % hmot. na všetok hexametyléntetramín, vnesený do reakčného systému. Rozprašovaný roztok hexametyléntetramínu mal teplotu 3 °C. Po dodávkovaní kyseliny dusičnej (sumárne 228 objem. dielov) bolo postupované ako v príklade 1. Rezultovalo 58,8 hmot. dielov produktu, čo je 89,1 % oproti teórii.

P r í k l a d 4

Bolo postupované, ako v príklade 3, avšak roztoku hexametyléntetramínu (rovnakého, ako v príklade 3) bolo s roztokom dusitanu sodného predložených 110 objemových dielov. Keď pri dávkovaní kyseliny dusičnej bola nad reakčnou zmesou zaznamenaná koncentrácia $5 \cdot 10^{-5}$ kg. $\cdot$ m⁻³ oxidu dusičného a farba nitrozolyzačnej zmesi prešla v zreteľne zelenomodrú, bol nátok kyseliny zastavený a k reakčnej zmesi bolo pridaných 9,9 objem. dielov 25,3 percentného vodného amoniaku (to je 4,5 % hmot. amoniaku na návažok hexametyléntetramínu). Po desiatich minútach miešania pri 9 až 10 °C bolo pridaných 30 objem. dielov roztoku hexametyléntetramínu rovnakého obsahu substancie, ako mal roztok predložený (to je 27,3 % hmot. hexametyléntetramínu na predloženú substanciu) a bola dodávkovaná kyselina dusičná (celkovo 228 objem. dielov). Ďalej bolo postupované ako v príklade 1. Rezultovalo 60,1 hmot. dielov N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu, čo je 91 % oproti teórii.

P r í k l a d 5

K roztoku 80,1 hmot. diela dusitanu draselného v 185 objem. dieloch vody bolo pridaných 140 objem. dielov roztoku hexametyléntetramínu, rovnakého pôvodu a obsahu substancie, ako v príklade 3. Do miešanej a na 2 °C vychladenej zmesi roztokov bola za chladenie a po dobu 11 minút do priestoru miešadla (pod hladinu roztokov) pri teplote 6 až 9 °C dávkaná kyselina chlorovodíková, získaná zmiešaním 70 objem. dielov 36,8 %-nej kyseliny chlorovodíkovej s 18 objem. dielami vody. Po dodávkovaní kyseliny bolo postupované, ako v príklade 1. Rezultovalo 52,6 hmot. dielov N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu, čo je 79,7 % oproti teórii.

P r í k l a d 6

Bolo postupované, ako v príklade 5, len s roztokom dusitanu draselného bolo predložených 25 objem. dielov roztoku hexametyléntetramínu, rovnakého obsahu substancie a pôvodu, ako roztok z príkladu 3. Keď pri dávkaní kyseliny chlorovodíkovej nadobudla reakčná zmes zreteľne zelenomodrého sfarbenia, bolo súprudne s dávkaním kyseliny chlorovodíkovej započaté s nátokom roztoku hexametyléntetramínu (115 objemových dielov - to je 460 % hmot. hexametyléntetramínu predloženého), majúceho teplotu 4 °C, a to tak, aby reakčná zmes bola žltá a obsah oxidu dusičitého nad reakčnou zmesou neprekročil $5 \cdot 10^{-5}$ kg.m⁻³. Teplota reakčnej zmesi bola chladením udržiavaná na 9 až 11 °C. Po dodávkovaní kyseliny chlorovodíkovej i roztoku hexametyléntetramínu bolo postupované ako v príklade 1. Rezultovalo 61 hmot. dielov N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu, čo je 92,4 % oproti teórii.

P r í k l a d 7

Bolo postupované ako v príklade 4, avšak roztoku hexametyléntetramínu (rovnakého ako v príklade 4) bolo s roztokom dusitanu sodného predložených 110 objemových dielov. Keď pri dávkaní kyseliny dusičnej bola nad reakčnou zmesou zaznamenaná koncentrácia $5 \cdot 10^{-5}$ kg.m⁻³ oxidu dusičného a farba nitrozolyzačnej zmesi prešla v zreteľne zelenomodrú, bol nátok kyseliny zastavený a k reakčným zmesiam boli pridané namiesto vodného amoniaku vodné roztoky uhličitanu sodného, hydroxidu bárnateho a uhličitanu amónneho. Po desiatich minútach miešania pri 9 až 90 °C bolo pridaných 30 objem. dielov roztoku hexametyléntetramínu rovnakého obsahu substancie ako bol predložený roztok (to je 27,3 % hmot. hexametyléntetramínu na predloženú substanciu) a bola dodávkovaná kyselina dusičná (celkovo 228 objemových dielov). Ďalej bolo postupované ako v príklade 1. Rezultovalo 58,5 hmot. dielov produktu pri použití uhličitanu sodného, 59,3 hmot. dielov produktu pri použití hydroxidu bárnateho a 61,1 hmot. dielov produktu pri použití uhličitanu amónneho.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu nitrozačným štiepením hexametyléntetramínu, podľa čs. autorského osvedčenia č. 202 623, vyznačujúci sa tým, že indikovaný zvýšený obsah kyseliny dusitej a/alebo oxidov dusíka v reakčnej zmesi a/alebo nad ňou, charakterizovaný zelenomodrým sfarbením reakčnej zmesi a/alebo žltohnedým sfarbením oxidom dusičitým priestoru nad hladinou tejto zmesi, sa eliminuje aplikáciou hexametyléntetramínu v celkovom množstve 10 až 500 % hmot., s výhodou 27,3 až 460 % hmot., jeho predloženého množstva samostatne alebo v zmesi aspoň s jednou alkalicky reagujúcou zlúčeninou zo skupiny zahrňujúcej uhličitanu alebo hydroxidy amonné, alkalických kovov, kovov alkalických žieravých zemín, s výhodou amoniaku, aplikovaných v množstve 1 až 10 % hmot., s výhodou 1,37 až 4,30 % hmot., na do reakcie brány hexametyléntetramín.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že hexametyléntetramín sa používa v kryštalickom stave a/alebo v podobe vodného roztoku, s výhodou vo forme zahustených reakčných zmesí po amoniakalizácii vodného formaldehydu a/alebo roztokov po izolácii kryštalického hexametyléntetramínu z týchto zmesí.