



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

202 623

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 29 06 79

(21) PV 4560-79

(51) Int. Cl. ³ C 07 C 111/00

(40) Zverejnené 30 04 80

(45) Vydané 01 06 83

(75)

Autor vynálezu DIMUN MILAN ing., HUMENNÉ, ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE,
MIKEŠTÍK ANTONÍN ing., TÝN NAD BEČVOU a OSWALD ANTON ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby N, N'-dinitrozopentametyléntetramínu

1

Vynález sa týka spôsobu výroby N, N'-dinitrozopentametyléntetramínu z hexametylén-tetramínu s reguláciou reakčných podmienok v podstatnej miere ovplyvňujúcich výťažok, kvalitu produktu a bezpečnosť procesu.

Je známy celý rad spôsobov výroby N, N'-dinitrozopentametyléntetramínu. Doterajšie postupy sú však zamerané na výber reakčných komponentov, ich množstva, koncentráciu, pH a teplotu prostredia. Napr. Mayer F., Ber., 21 2883 (1888) uvádza, že dinitrozopentametyléntetramín vzniká pôsobením dusitanu sodného na hexametyléntetramín (HMT) v prítomnosti nevelikého množstva kyseliny dusičnej pri teplote okolo 8 °C. Pritom reakčná masa musí mať pH v rozmedzí 3 až 6. Výťažok produktu je 65 až 70 % hmotn.

Bachman W. E., Deno N.C., J.Am. Chem.Soc., 73 2777 (1951) poukazuje na vplyv pH na výťažok pridaním kyseliny chlorovodíkovej a roztoku dusitanu sodného do roztoku HMT pri 2 až 5 °C a uvádza sa maximálny výťažok pri pH 3. Ďalej uvádza nitrózovanie HMT dusitanom sódnym v prostredí kyseliny octovej vedúce k dinitrózozlúčenine. Maximálny výťažok okolo 76 % hmotn. dinitrózozlúčeniny dosahuje pri hodnote pH 3 až 4 a uvádza, že poradie zmiešavania reakčných komponentov pre tento proces nemá vplyv. Pri získaní nitrózozlúčeniny a použitím kyseliny chlorovodíkovej Bachman za účelom udržania hodnoty pH prostredia v rozmedzí 3 až 4 ako pufor pridával ftalát draselný.

202 023

Aubertein P., Mém. poudres, 33, 227 (1951) a taktiež Bourjol G., Mém. poudres, 34, 7-12 (1952) pri získaní dinitrozozlúčeniny použili kyselinu sírovú optimálnej koncentrácie 1,6 % a uvádzajú, že vo veľmi kyslom prostredí vzniká zmes cyklických di- a trinitrozoamínov. Na základe svojej práce Aubertein navrhuje pre získanie dinitrozopentametyléntetramínu kyselinu octovú a približne 17 % hmotn. prebytku teoretického množstva dusitanu sodného.

Ďalšie známe spôsoby využívajú modifikované vyššie uvedené podmienky. Doterajšie spôsoby sú nedostatočne zamerané na zvládnutie reakčných podmienok odstránením degradačného vplyvu nitróznych plynov na vzniklý a vznikajúci reakčný produkt.

Tento a ďalšie nedostatky doterajších postupov odstraňuje spôsob výroby N, N'-dinitrozopentametyléntetramínu nitrozáciou hexametyléntetramínu pri teplote -5 až 35 °C v kyslom prostredí pri pH 1 až 6 podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že zvýšenie obsahu kyseliny dusitej a/alebo nitróznych plynov v reakčnej masе a/alebo nad ňou je indikované chemickým, fyzikálnym alebo fyzikálno-chemickým čidlom, s výhodou fotometrickou buňkou a pri koncentrácii neprevyšujúcej $5 \cdot 10^{-5}$ kg/m³ kyslíčnika dusičitého sa preruší prívod kyslého komponentu vytvárajúceho nitrozoniové ióny, s výhodou kyseliny dusičnej, a/alebo sa pridá stabilizátor vo forme alkalicky reagujúcej zlúčeniny, ako sú kyslíčniky a hydroxidy alkalických kovov a žieravých zemín, čpavok, močovina, amíny s 1 až 6 uhlíkovými atómami a 1 až 4 dusíkovými atómami a/alebo ich deriváty, s výhodou hydroxyderiváty.

Sledovanie uvoľnenia koncentrácie kyseliny dusitej a/alebo nitróznych plynov je možné uskutočňovať pomocou merných elektród reagujúcich na dusitanové anióny, tlakových čidiel, ako aj sledovaním koncentrácie fotoelektricky. Pri koncentrácii $5 \cdot 10^{-5}$ kg/m³ kyslíčnika dusičitého je žiadúce prerušenie prídavku kyslého komponentu, a tým zastavenie vytvárania nadbytočných nitróznych plynov. Po prerušení prívodu kyslého komponentu je výhodné koncentráciu nitróznych plynov znížiť prídavkom stabilizátora, pričom ako stabilizátor je vhodné použiť alkalicky reagujúce zlúčeniny, napr. kyslíčniky a hydroxidy alkalických kovov a žieravých zemín, čpavok, alkalicky reagujúce soli. Dobré výsledky stabilizácie vodnej suspenzie sa dosiahli prídavkom amínu s 1 až 6 uhlíkovými atómami a 1 až 4 dusíkovými atómami a/alebo ich derivátmi, s výhodou metylolovanými. Veľmi výhodným sa javí použitie hexametyléntetramínu z dôvodu, že v priebehu stabilizácie nitrozačnej suspenzie nevznikajú žiadne látky, ktoré by znečisťovali reakčný produkt. Ďalej je možné použiť kyselinu aminosulfonovú, močovinu a/alebo jej deriváty, apod.

Výhodou navrhovaného spôsobu je, že priebeh nitrozácie môže byť prevádzaný automaticky na základe impulzov z čidla registrujúceho obsah kyseliny dusitej v reakčnej masе a/alebo kyslíčnikov dusíka nad ňou. Lavínovitý priebeh reakcie môže byť ľahko a spoľahlivejšie usmernený ako pri osobnej kontrole, ktorá je prakticky obmedzená na registráciu teploty a sledovanie pH. Pri sledovaní týchto parametrov je rozklad indikovaný až v pokročilom štádiu expozičného rozkladu. Spôsob ďalej zaisťuje lepšie využitie surovín za vylúčenia možnosti uniknutia reakčnej masы zo zariadenia.

Príklad 1

Do baňky o objeme 750 ml, opatrenej vrtuľovým miešadlom, chladením a teplomerom, bolo vložené 0,2 mól HMT vo forme 30 % hmotn. vodného roztoku a 0,545 mól dusitanu sodného vo forme 30 % hmotn. vodného roztoku. Zmes bola vybáňovaná na 5 °C a za miešania sa dávkovalo 0,470 mól kyseliny dusičnej vo forme 20,16 % hmotn. vodného roztoku. Pritom dávkovanie sa vykonávalo automaticky pomocou merania koncentrácie obsahu nitróznych plynov nad reakčnou masou. Uvoľnené nitrózne plyny sú vedené do mernej kyvety, na ktorej jednom konci je svetelný zdroj a na druhom konci fotoelektrický článok. Pri koncentrácii $5 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^3$ kyslíčnika dusičitého bol automaticky uzavretý prívod kyseliny dusičnej. Výťažok činil 82 % hmotn. z celkového množstva HMT.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1, s tým rozdielom, že dávkovanie bolo vykonávané za vizuálneho sledovania teploty. Výťažok činil 69 % hmotn. z celkového množstva HMT.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1, s tým rozdielom, že v prípade dosiahnutia koncentrácie kyslíčnika dusičitého $5 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^3$ bol prerušený prívod kyseliny dusičnej a pridal sa 1 ml HMT vo forme 10 % hmotn. vodného roztoku. Výťažok po skončení, počítané na celkové množstvo hexametyléntetramínu, je 84 % hmotn.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 1, s tým rozdielom, že v prípade dosiahnutia koncentrácie kyslíčnika dusičitého $5 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^3$ bol prerušený prívod kyseliny chlorovodíkovej a bolo pridané 1 ml stabilizátoru. Účinky stabilizátorov sú zhrnuté v tabuľke 1.

Tabuľka 1

stabilizátor	množstvo roztoku	Výťažok reakcie v % hmotn.
-	bez prídavku	82
hydroxid sodný	1 ml 10 % roztoku v H_2O	82,5
hydroxid vápenatý	- " -	83
uhličitan sodný	- " -	83
čpavok	- " -	83,5
hydroxylamín	- " -	83,5
hexametyléntetramín	- " -	84

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby N,N'-dinitrozopentametyléntetramínu nitrozáciou hexametyléntetramínu pri teplote -5 až 35 °C v kyslom prostredí pri pH 1 až 6 vyznačujúci sa tým, že zvýšenie obsahu kyseliny dusitej a/alebo nitrozných plynov v reakčnej masе a/alebo nad ňou je indikované chemickým, fyzikálnym alebo fyzikálno-chemickým čidlom, a pri koncentrácii neprevyšujúcej $5 \cdot 10^{-5}$ kg/m³ kyslíčnika dusičitého sa preruší prívod kyslého komponentu vytvárajúceho nitrozoniové ióny, s výhodou kyseliny dusičnej, a/alebo sa pridá stabilizátor vo forme alkalicky reagujúcej zlúčeniny, ako sú kyslíčniky a hydroxidy alkalických kovov a žieravých zemín, čpavok, močovina, amíny s 1 až 6 uhlíkovými atómami a 1 až 4 dusíkovými atómami a/alebo ich deriváty, s výhodou hydroxyderiváty.
2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako stabilizátor sa použije hexametyléntetramín.