



GRAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

226535  
(11) (B1)

[22] Prihlásené 03 06 81  
[21] (PV 4094-81)

[40] Zverejnené 26 08 83

[45] Vydané 15 05 86

[51] Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 D 487/08  
C 07 D 251/06

[75]  
Autor vynálezu

DIMUN MILAN ing., PAULOVICH MILAN ing., PRIEVIDZA, ZEMAN  
SVATOPLUK ing., RŮŽIČKA JOZEF ing., MICHALOVCE, ŠIMKANINOVÁ  
MÁRIA, STRÁŽSKE, ŠVANCAROVÁ MÁRIA, STRÁŽSKE

## (54) Spôsob výroby cyklických nitrózoamínov

1

Vynález sa týka spôsobu výroby cyklických nitrózoamínov, pričom podmienky sú volené tak, že vhodným výberom tenzidu sa v podstatnej miere ovplyvňuje výťažok a kvalita produktu bez ovplyvnenia ekonomiky.

Nitrozačné štiepenie hexametyléntetramínu (HMT) v kyslom prostredí, najmä za pomoci dusitanov alkalických kovov a/alebo alkalických zemín je priemyslovo najschodnejší spôsob výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu známeho tiež pod názvom N,N'-dinitrózopentametyléntetramín (DNPT) ako aj 1,3,5-trinitrózo-1,3,5-triazacyklohexánu, nazývaného tiež R-soľou.

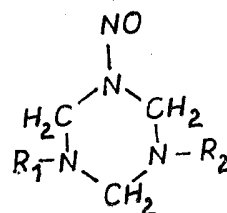
Z celého radu spôsobov výroby cyklických nitrózoamínov, popísaných v dostupnej literatúre, len vo francúzskom patente č. 1 580 636 sa venuje väčšia pozornosť použitiu tenzidov, ktorého podstata spočíva v nitrozácii hexametyléntetramínu vo vodnom roztoku za prítomnosti malých množstiev tenzidov ako sú alkylsulfonát sodný, dimetyl-palmitylamín, alkylester trietanolamínu a/alebo polyglykoléter nonyl-fenolu. Potrebné je uviesť, že ide o penivé a biologicky neodbúrateľné tenzidy. Nedostatkou uvedeného vynálezu je tá skutočnosť, že sa nevenuje dostatočná pozornosť výberu tenzidov z hľa-

2

diska penivosti a biologickej odbúrateľnosti. Týmto výberom sa dá dosiahnuť vyšší účinok, najmä v smere zníženia chemických rizík pri použití roztokov hexametyléntetramínu s obsahom produktov typu polyolov C<sub>5</sub> až C<sub>7</sub>, respektive cukrom C<sub>5</sub> až C<sub>7</sub> korešpondujúcim N-Manichovým bázam, ktorých prítomnosť evidentne vplýva na zníženie výťažnosti procesu. Ďalej je to zamedzenie úniku reakčnej masy zo zariadenia, ako aj zníženie trvalého znečistenia vodných zdrojov apod.

Tieto a ďalšie nedostatky uvedeného postupu rieši tento vynález.

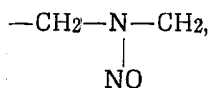
Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby cyklických nitrózoamínov všeobecného vzorca



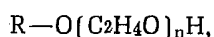
kde

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> reprezentujú —NO

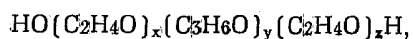
alebo spoluzoskupenie



nitrolýzou hexametyléntetramínu, aplikovaného vo forme vodného roztoku a/alebo matečných lúhov z výroby hexametyléntetramínu, v kyslom prostredí pri pH 1 až 6, spojenou so separáciou, stabilizáciou a/alebo úpravou produktu praním, uskutočnený v prítomnosti tensidov, pričom sa používajú biologicky odbúrateľné a/alebo nepenivé tensidy, najmä zo skupiny oxyetylovaných mastných alkoholov všeobecného vzorca



kde R je alkyl s počtom uhlíkových atómov C<sub>10</sub> až C<sub>16</sub> a počet mólov n je 3 až 16, samostatne alebo v zmesi s oxyetylovanými diglyceridmi mastných kyselín a/alebo s kopolymérmi na báze propylénoxidu a etylénoxidu všeobecného vzorca



kde počet mólov etylénoxidu x+z je v rozmedzí 2 až 50 a počet mólov propylénoxidu y je 15 až 40, s výhodou 31,0, v množstve 0,005 až 2,5 % hmot., vzťahnuté na izolovaný produkt.

Medzi výhody postupu podľa vynálezu je potrebné predovšetkým zaradiť tú skutočnosť, že aplikáciou technicky a ekonomicky ľahko dostupných neionových biologicky odbúrateľných a/alebo nepenivých tensidov sa zvýši výťažnosť procesu, a tým aj ekonomika výroby. Okrem zvýšenia selektivity nitrózolýzy sa lepšie využijú suroviny a zvýši sa čistota a kvalita žiadaného produktu. Ďalej sa znížia nároky na kvalitu vstupujúceho hexametyléntetramínu, čo umožňuje využitie odpadajúcich matečných lúhov z výroby hexametyléntetramínu amoniakolizáciou formaldehydu. Použitím nepenivých tensidov sa zamedzí stratám spôsobeným únikom reakčnej masy v podobe flotovaného produktu.

Veľkou prednosťou je zamedzenie trvalého znečistenia vodných zdrojov používaním biologicky odbúrateľných tensidov, čo prispieje k zníženiu rizika negatívneho vplyvu na zdravie ľudí, život vodného vtáctva, na vodnú faunu a flóru, na bakterie a ryby, na technologický proces biologického a/alebo

chemického čistenia odpadných vôd. apod.

Tenzidy, ktoré sa môžu použiť ako biologicky odbúrateľné a/alebo nepenivé sú látky na báze oxyetylovaných mastných alkoholov s prídavným obsahom derivátov mastných kyselín, najmä ich diglyceridov a/alebo kopolymérov na báze propylénoxidu a etylénoxidu, pričom sa uprednostňuje také zloženie, ktoré zaisťuje malú penivosť a ľahkú odbúrateľnosť.

Uvedené tensidy je možné aplikovať buď jednotlivé alebo v zmesiach. Ich aplikácia sa realizuje pridaním naraz alebo postupne počas nitrozačného štiepenia a/alebo pridaním do premývacej vody.

K parametrom, ktoré ovplyvňujú potrebné množstvá pridávaného prostriedku, patrí predovšetkým obsah aktívnych zložiek tensidu, spôsob aplikácie, zloženie aplikovaného roztoku hexametyléntetramínu. S prihliadnutím na uvedené skutočnosti pohybuje sa množstvo aplikovaného tensidu obvykle v hraniciach 0,005 až 2,5 % hmot., vzťahnuté na izolovaný produkt a len výnimočne je potrebné pridávať väčšie množstvo.

Nasledujúce príklady ukazujú niektoré typické príklady použitia biologicky odbúrateľných a/alebo nepenivých tensidov.

#### Príklad 1

Do nitrózátoru s plochým dnom je predložený roztok pripravený rozpustením 50,5 g hexametyléntetramínu v 59 ml vody. K tomuto roztoku je pridaný roztok obsahujúci 67,3 g dusitanu sodného v 150 ml vody. Za chladenia a miešania je pod hladinu roztokov (do priestoru miešadla) postupne dávkované 206,5 ml 22,1 %-nej kyseliny dusičnej tak, aby teplota reakčnej zmesi neprestúpila 12 °C. Miešanie je takej intenzity, že vylučujúci sa 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán počas reakcie je vo vznose. Po nadávkovaní kyseliny sa realizuje 15-minútové doreagovanie pri 12 až 15 °C. Potom je reakčná zmes zneutralizovaná cca 20 %-ným roztokom hydroxidu sodného na pH 8 až 9. Produkt sa izoluje filtráciou a suší v tenkej vrstve 20 hodín pri 50 až 55 stupňov Celsia.

Nitrózolýza je ešte 3-krát opakovaná s tým rozdielom, že pred dávkovaním kyseliny dusičnej je k predloženým roztokom hexametyléntetramínu a dusitanu sodného pridané určité množstvo glukózy.

Získané výsledky reprezentuje tabuľka 1.

Tabuľka 1

| Množstvo glukózy v reakčnej zmesi<br>(g) | % hmotnosti na<br>hmotnosť roztoku HMT | (g)  | Výťažky DNPT<br>% hmot. oproti teórii |
|------------------------------------------|----------------------------------------|------|---------------------------------------|
| 0                                        | 0                                      | 54,8 | 78,63                                 |
| 0,5                                      | 0,45                                   | 54,5 | 78,20                                 |
| 1,0                                      | 0,87                                   | 54,2 | 77,77                                 |
| 3,0                                      | 2,66                                   | 53,6 | 76,91                                 |

## Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1, s prídavkom N-metylesteru 3,7 g v 4,5 mol. etylénoxidu, ktorá obsahuje 80 % hmot. mastných alkoholov C<sub>10</sub> až C<sub>16</sub> s 13 mol. etylénoxidu, 20 % hmot. mastných alkoholov C<sub>10</sub> až C<sub>16</sub> s 4,5 mol. etylénoxidu, v podobe vodného roztoku — obsah vody 15 % hmot.) k roztoku hexametyléntetramínu a dusitanu sodného. Vzniká 56,1 g produktu DNPT, čo predstavuje 80,5 % oproti teórii.

## Príklad 3

Postupom podľa príkladu 1 je realizovaná nitrozolýza za použitia modelových roztokov hexametyléntetramínu a dusitanu sodného. Roztok hexametyléntetramínu obsahuje vždy určité množstvo glukózy. Roztok dusitanu pozostáva z 67,3 g dusitanu sodného, 27 g dusičnanu sodného a 130 g vody. Zakončenie nitrozolýzy je realizované filtráciou kyslej reakčnej zmesi s nasledujúcim premytím kyslého filtračného koláča DNTP roztokom 20 ml konc. amoniaku v 150 ml vody.

Získané výsledky reprezentuje tabuľka č. 2

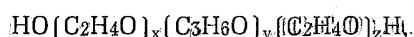
Tabuľka 2

| Množstvo glukózy v reakčnej zmesi<br>(g) | % hmotnosti na<br>hmotnosť roztoku HMT | (g)  | Výťažky DNPT<br>% hmot. oproti teórii |
|------------------------------------------|----------------------------------------|------|---------------------------------------|
| 0,0                                      | 0,00                                   | 55,4 | 79,49                                 |
| 0,5                                      | 0,45                                   | 55,2 | 79,20                                 |
| 1,0                                      | 0,87                                   | 52,9 | 75,90                                 |
| 3,0                                      | 2,66                                   | 52,0 | 74,61                                 |

## Príklad 4

Postupom podľa príkladu 1 a 3 sa realizuje nitrozolýza s modelovými roztokmi hexametyléntetramínu a dusitanu sodného s prídavkom 3 g glukózy. V jednotlivých nitrozolýzach sú k roztoku hexametyléntetramínu pridané tenzidy Slovapon G-60 (zmes oxyetylovaných mastných alkoholov a diglyceridov mastných kyselín, ktorá obsahuje 75 % hmot. mastných alkoholov C<sub>10</sub> až C<sub>16</sub> so 4,5 mol. etylénoxidu, 25 % hmot. diglyceridov mastných kyselín (kyseliny palmitovej 24 až 37 % hmot., kyseliny stearovej 55 až 75 % hmot., kyselina olejová 1 až 3 % hmot., kyselina myristová 2 až 8 % hmot.), s 20 mol. etylénoxidu, v podobe vodného roztoku — obsah vody 40 % hmot., Slovapon N

(zmes oxyetylovaných mastných alkoholov, ktorá obsahuje 80 % hmot. mastných alkoholov C<sub>10</sub> až C<sub>16</sub> s 13 mol. etylénoxidu, 20 % hmot. mastných alkoholov C<sub>10</sub> až C<sub>16</sub> s 4,5 mol. etylénoxidu, v podobe vodného roztoku — obsah vody 15 % hmot.) a Slovapon NP-70 (zmes, ktorá obsahuje 90 % hmot. kopolyméru etylénoxidu s propylénoxidom vzorca



kde x+z je 5 a y je 31, 10 % hmot. oleylal-koholu s 20 mol. etylénoxidu, v podobe vodného roztoku — obsah vody 30 % hmot.). Izolácia sa robí podľa príkladu 3.

Výsledky reprezentuje nasledujúca tabuľka 3:

Tabuľka 3

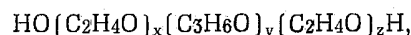
| Množstvo a druh použitého tenzidu |     | Výťažky DNPT          |       |
|-----------------------------------|-----|-----------------------|-------|
| (g)                               | (g) | % hmot. oproti teórii |       |
| Slovapon G-60                     | 0,4 | 52,8                  | 75,76 |
| Slovapon N                        | 0,2 | 54,2                  | 77,77 |
| Slovanik NT-70                    | 0,2 | 54,0                  | 77,48 |

## Príklad 5

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že modelovo pripravený roztok hexametyléntetramínu je nahradený 99 ml matečných lúhov z výroby hexametyléntetramínu amoniakalizáciou formaldehydu. Tieto matečné lúhy obsahujú 1,65 % hmot. polyolov C<sub>5</sub> až C<sub>7</sub>, vyjadrených ako glukóza a 518,2 g sušiny v 1000 ml (s obsahom maximálne 96 % hmot. hexametyléntetramínu) t. j. návážka hexametyléntetramínu robí 49,3 gramu.

V jednotlivých nitrozolýzách je k matečným

lúhom pred reakciou pridané určité množstvo Slovaniku NT-70 [zmes ktorá obsahuje 90 % hmot. kopolyméru etylénoxidu s propylénoxidom vzorca



kde  $x+z$  je 5 a  $y$  je 31, 10 % hmot. olejalkoholu s 20 mol. etylénoxidu, v podobe vodného roztoku — obsah vody 30 % hmot.]. Je sledované množstvo matečných lúhov z nitrozačného štiepenia a u DNPT aktivačná energia vzbuchu, stanovená podľa Novotného. Výsledky reprezentuje tabuľka č. 4.

Tabuľka 4

| Množstvo<br>Slovaniku NT-70<br>pridané do reakčnej<br>zmesi | Výťažky DNPT |                          | Aktivačné<br>energie vzbuchu<br>DNPT | Matečné lúhy<br>z nitrozácie |
|-------------------------------------------------------------|--------------|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
|                                                             | (g)          | % hmot.<br>oproti teórii | (KJ/mol)                             | (ml)                         |
| 0,00                                                        | 51,0         | 74,96                    | 64,08                                | 435                          |
| 0,05                                                        | 51,6         | 75,84                    | 60,51                                | 430                          |
| 0,10                                                        | 53,1         | 78,05                    | 58,70                                | 435                          |
| 0,20                                                        | 53,1         | 78,05                    | 59,95                                | 445                          |
| 0,50                                                        | 52,8         | 77,61                    | 64,01                                | 440                          |
| 1,00                                                        | 52,0         | 76,43                    | 65,74                                | 448                          |
| 1,20                                                        | 51,0         | 74,96                    | 67,20                                | 445                          |

## Príklad 6

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že množstvo hexametyléntetramínu je do reakcie brané vo forme roztoku obsahujúceho 430,3 g čistej substancie v 1000 ml. Vzniká 55,4 g DNPT, čo je 79,49 % hmot. oproti teórii.

## Príklad 7

Postupuje sa ako v príklade 6, len s tým rozdielom, že hexametyléntetramín je do reakcie braný vo forme zmesi roztoku a matečných lúhov z výroby menovanej substancie amoniakalizáciou vodného formaldehydu. Táto zmes obsahuje 430,3 g  $\cdot 10^{-1}$  hexametyléntetramínu, 6,2 g  $\cdot 10^{-1}$  aminov počítaných ako metylamín minimálne 1,1 g  $\cdot 10^{-1}$  amoniaku a 0,86 % hmot. polyolov C<sub>5</sub> až C<sub>7</sub>, počítaných ako glukóza. Z nitrozačného štiepenia hexametyléntetramínu v tejto podobe rezultuje 44,02 g DNPT, čo je 63,17 % oproti teórii. Po pridaní k zmesi hore uvedeného zloženia Slovasolu O (oleyl-cetylalkohol s 20 až 25 mólami etylénoxidu) v množstve

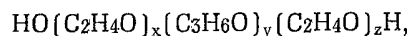
0,193 g  $\cdot 10^{-1}$  (t. j. 0,045 % hmot. na návážok hexametyléntetramínu) poskytuje nitrozolýza 52,19 g DNPT, čo je 74,89 % oproti teórii.

## Príklad 8

Pre nitrozačné štiepenie sú použité matečné lúhy z výroby hexametyléntetramínu, rovnakého zloženia ako v príklade 5. 10,5 ml týchto lúhov (5,22 g HMT) je v nitrolyzátore zriedené 65 ml vody a po vychladení na teplote 0 °C je za dobrého miešania a ďalšieho chladenia započaté s dávkovaním 85 ml kyseliny dusičnej (22,1 %-nej) a roztoku 15 g dusitanu sodného v 50 ml vody. Pri dávkovaní je teplota udržiavaná v rozmedzí -5 až 0 °C. Doreagovanie je 15 minútové pri teplote -5 až 0 °C.

Potom je R-soľ izolovaná filtráciou a po premytí do neutrálnej reakcie filtrátu je vákuovo sušená pri 60 °C. Reakcia je realizovaná i v prítomnosti tenzidov Slovaponu N (zmes oxyetylovaných mastných alkoholov, ktorá obsahuje 80 % hmot. mastných alkoholov C<sub>10</sub> až C<sub>16</sub> s 13 mol. etylénoxidu, 20 %

hmot. mastných alkoholov  $C_{10}$  až  $C_{16}$  s 4,5 mol. etylénoxidu, v podobe vodného roztoku — obsah vody 15 % hmot.) a Slovaniku NT-70 [zmes, ktorá obsahuje 90 % hmot. kopolyméru etylénoxidu s propylénoxidom vzorce



kde  $x+z$  je 5 a  $y$  je 31, 10 % hmot. oleyl-alkoholu s 20 mol. etylénoxidu, v podobe vodného roztoku — obsah vody 30 % hmot.] v aplikovaných matečných lúhoch. Výsledky reprezentuje tabuľka č. 5.

Tabuľka 5

| Druh a množstvo použitého tenzidu (g) |        | Výťažky R-Soli (g) % hmot. oproti teórii |       |
|---------------------------------------|--------|------------------------------------------|-------|
| Slovapon N                            | 0,1    | 2,5                                      | 38,54 |
| Slovanik NT-70                        | 0,0063 | 3,0                                      | 46,25 |
| bez tenzidu                           | —      | 2,4                                      | 37,00 |

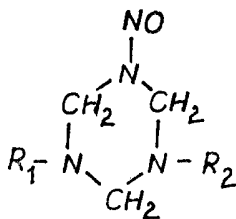
## Príklad 9

Postupuje sa ako v príklade 6, len s tým rozdielom, že rezultujúca suspenzia z nitrozačného štiepenia sa odfiltruje za nasledujúceho premytia filtračného koláča vodou

v množstve trojnásobnom na hmotnosť rezultujúceho DNPT. Táto premývací voda obsahuje tenzidy rovnakého druhu ako v príklade č. 4 v množstve 2,5 g na 1 kg suchého produktu. Vlhkosti koláča produktu sa pohybujú od 6 do 11 % hmot.

## PREDMET VYNÁLEZU

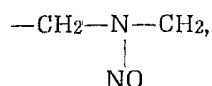
Spôsob výroby cyklických nitrózoamínov všeobecného vzorca



kde

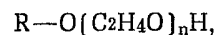
$R_1, R_2$  reprezentujú —NO

alebo spolu zoskupenie

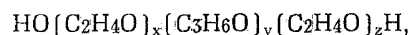


nitrolýzou hexametyléntetramínu, aplikovaného vo forme vodného roztoku a/alebo matečných lúhov z výroby hexametyléntetramínu, v

kyslom prostredí pri pH 1 až 6, spojenou so separáciou, stabilizáciou a/alebo úpravou produktu práním, uskutočnený v prítomnosti tenzidov, vyznačujúci sa tým, že sa používajú biologicky odbúrateľné a/alebo nepenlivé tenzidy, najmä zo skupiny oxyetylovaných mastných alkoholov všeobecného vzorca



kde R je alkyl s počtom uhlíkových atómov  $C_{10}$  až  $C_{16}$  a počet mólov  $n$  je 3 až 16, samostatne alebo v zmesi s oxyetylovanými diglyceridmi mastných kyselín a/alebo s kopolymérmi na báze propylénoxidu a etylénoxidu všeobecného vzorca



kde počet mólov etylénoxidu  $x+z$  je rozmedzí 2 až 50 a počet mólov propylénoxidu  $y$  je 15 až 40, s výhodou 31,0 v množstve 0,005 až 2,5 % hmot., vzťahnuté na izolovaný produkt.