



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(22) Prihlášené 30 03 81
(21) (PV 2302-81)

(40) Zverejnené 28 10 83

(45) Vydané 15 10 86

230306
(11) (B1)

(51) Int Cl³
C 07 D 487/18

(75)

Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., LIPKA RADISLAV, MICHALOVCE,
KELLNER MICHAL ing., HUMENNÉ, DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA,
FERENČÍK JÁN ing., STRÁŽSKE, ZEMANOVÁ EVA ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob spracovania matečných lúhov z výroby hexametyléntetramínu

1

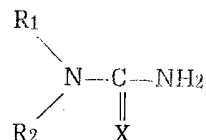
Vynález sa týka jednoduchého spôsobu spracovania matečných lúhov z výroby hexametyléntetramínu, získaného amoniakalizáciou vodných roztokov formaldehydu, na polykondenzačné živice a amónne soli.

Z patentovej literatúry sú známe postupy (ZSSR autorského osvedčenia číslo 487 930, 501 678; V. Británia patent číslo 1 390 370 a ďalšie), ktoré používajú hexametyléntetramín pri výrobe polykondenzačných živíc, hlavne na báze močoviny a formaldehydu, ako modifikačnú prísadu, za účelom získania živíc k špeciálnym aplikáciám. Avšak nie je známy postup, ktorý by používal pri výrobe polykondenzačných živíc samotný hexametyléntetramín ako zdroj formaldehydu, čo je možné vysvetliť ekonomickou nevýhodnosťou uvažovaného spôsobu. Uvedenú nevýhodnosť je možné odstrániť využitím matečných lúhov z výroby hexametyléntetramínu, ktoré sú nežiadúcim odpadom. Doposiaľ nie je z dostupných literárnych zdrojov známe zodpovedajúce využitie matečných lúhov z výroby hexametyléntetramínu v chemickej syntéze. V súčasnosti používaným spôsobom likvidácie odpadných roztokov hexametyléntetramínu je ich spaľovanie. Ak prihliadame na objektívne stanovené podmienky v získavaní surovín a vzhľadom na ochranu a tvorbu životného

2

prostredia je tento stav nedostatočný. Uvedené problémy rieši tento vynález.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob spracovania matečných lúhov z výroby hexametyléntetramínu, získaného amoniakalizáciou vodných roztokov formaldehydu, na polykondenzačné živice a/alebo amónne soli, uskutočňuje tak, že na matečné lúhy z výroby hexametyléntetramínu vo vodnom reakčnom prostredí aspoň s jednou zlúčeninou s pohyblivým atómom vodíka všeobecného vzorca



kde

X je kyslík alebo NH,

R₁ je vodík a

R₂ znamená vodík, NH₂ alebo CN

alebo tiež X spolu s R₁ a R₂ je zvyšok amínosubstituovaného triazínového prstenca, s výhodou močoviny alebo solí guanidínu, v množstve 4 až 8 kmol, s výhodou 4,6 až 5,7 kmol na 1 kmol prítomného hexametyléntetramínu, sa pôsobí minerálnou kyselinou v množstve 1,5 až 4,5 kmol, s výhodou v množstve 1,8 až 3,7 kmol na 1 kmol prítom-

ného hexametyléntetramínu pri teplote 4 až 103 °C po dobu 5 až 80 minút, s výhodou 23 až 40 minút, za vzniku roztoku alebo suspenzie.

Medzi výhody postupu podľa vynálezu možno zaradiť predovšetkým tú skutočnosť, že aplikáciou matečných lúhov z výroby hexametyléntetramínu sa spája záujem priemyslu (likvidácia výrobného odpadu) so šetrením nedostatkového formaldehydu, resp. amoniaku. Týmto riešením sa súčasne zamedzí prípadnému vzniku škôd kontamináciou ovzdušia, resp. znečistením vodných zdrojov. V neposlednom rade vhodným výberom minerálnej kyseliny sa môžu zároveň vyrábať aj technicky a ekonomicky hodnotné produkty s možnosťou širokého uplatnenia.

Pojem matečné lúhy z výroby hexametyléntetramínu označuje vodné roztoky hexametyléntetramínu obyčajne nasýtené, znečistené polyolmi (C₅ až C₇) alebo cukrom C₅ až C₇ korešpondujúcim N-Mannichovými bázami.

Vynikajúce výsledky tvorby polykondenzačných živíc s vysokým výťažkom sa dosahujú vhodným zriedením matečných lúhov vodou a/alebo použitím ďalších „reaktans“ zodpovedajúcej koncentrácie. Vzhľadom k reakčnej rýchlosti je možné pracovať v širokom rozmedzí teploty, ktorá obvykle nepresahuje 105 °C. K vytvoreniu reakčného prostredia sa hodí celý rad kyslo reagujúcich substancií, ako je napríklad kyslíčnik sírový, sulfurylchlorid, kyselina sírová, kyselina chlorovodíková, hlavne však kyselina trihydrofosforečná a dusičná.

Z možnosti použitia k základnému polykondenzačnému viazaniu uvoľneného formaldehydu „in situ“ z matečných lúhov sa hodí celý rad zlúčenín aspoň s jedným pohyblivým atómom vodíka, ako je napríklad močovina, tiomočovina, melamín, guanidín, dikyanamid, aminoguananidín, aka aj aromatické zlúčeniny, napríklad fenol, krezol a pod. Vzhľadom na širokú technickú dostupnosť je však najvýhodnejšia veľkotonážne vyrábaná močovina, či už v pevnom stave alebo v roztoku.

Získaný nerozpustný reakčný produkt sa prípadne odsolí a/alebo spracováva niektorou z bežných techník sušenia.

(Pozn.: suspenzie s obsahom dusičnanov sú z bezpečnostného hľadiska nevhodné pre sušenie v rozprašovacích sušiarňach).

Produkty získané podľa tohto vynálezu sú vhodné pre aplikáciu vo výrobe kombinovaných hnojív; vo forme práškovej sú aplikovateľné pre antispekavú úpravu hnojív. Ďalej sú použiteľné ako komponenty hnojív vo forme suspenzie, či roztoku, alebo ako samotné hnojivo s pomaly pôsobiacim dusíkom. Použitie vhodnej kyseliny a techniky spracovania rezultujúcej reakčnej zmesi rozširujú možnosti použitia získaných produktov.

Príklad 1

K dispozícii sú matečné lúhy po kryštalizácii hexametyléntetramínu, ktoré obsahujú 501,2 g hexametyléntetramínu v 1000 ml a ďalšie prímеси, hlavne polyoly, respektive cukrom C₅ až C₇ korešpondujúcej zlúčeniny, ktorých obsah vyjadrený ako obsah glukózy je 1,65 % hmot.; stanovený odparok 1000 ml uvedeného matečného lúhu je 518,2 gramov.

Do aparátu s turbínovým miešadlom sa nadväkuje 2,5 m³ matečných lúhov uvedeného zloženia (t. j. 8,94 kmol hexametyléntetramínu a 81,5 kmol vody), ktoré sa zriedi 3 m³ vody (t. j. 166,67 kmol vody). Ďalej do tohto roztoku sa pridá 2880 kg močoviny (t. j. 48 kmol močoviny). Po rozpustení močoviny sa pri teplote 4 °C za intenzívneho miešania dávkuje kyselina sírová 94,1 %-ná v množstve 910 litrov (t. j. 15,99 kmol kyseliny sírovej a 5,46 kmol vody) v priebehu 10 minút. V priebehu dávkovania teplota reakčnej zmesi stúpa a na konci dosiahne teplotu varu (t. j. 98 až 101 °C). 20 minút po skončení dávkovania kyseliny sírovej vzniknutá suspenzia s pH 5 až 6 sa nastrekuje do rozprašovacej sušiarne (teplota na vstupe 176 °C a na výstupe 90 ± 5 °C). Získa sa práškový produkt s obsahom 24,38 % hmot. organicky viazaného dusíka, 9,47 % hmot. amoniakálneho dusíka a 61,1 % hmot. vodonerozpustného močovinoformaldehydového kondenzátu. Pri cca 5 % úlete sa získa 5450 kg produktu.

Príklad 2

Do 1 m³ matečných lúhov po kryštalizácii hexametyléntetramínu, rovnakého zloženia ako v príklade 1, (t. j. 3,58 kmol hexametyléntetramínu a 32,6 kmol vody) sa pridá 1180 kg močoviny (t. j. 19,67 kmol močoviny) a 1,95 m³ kyseliny fosforečnej 37,6 %-nej (t. j. 7,97 kmol kyseliny fosforečnej a 72 kmol vody). Zmes sa za stáleho miešania vyhreje na teplotu 96 až 98 °C a v tomto teplotnom rozmedzí sa udržiava 30 minút. Získa sa pomerne hustá suspenzia s pH 6 až 6,5, ktorá obsahuje 22,05 % hmot. vodonerozpustných močovinoformaldehydových kondenzátov, 3,8 % hmot. amoniakálneho dusíka a 5,66 % hmot. fosfátového fosforu.

Vysušením suspenzie ako v príklade 1 sa získa práškový produkt, obsahujúci 6,78 % hmot. amoniakálneho dusíka, 23,52 % hmot. organicky viazaného dusíka a 9,95 % hmot. fosfátového fosforu. Pri cca 5 %-ných úletoch sa získa 2360 kg sušiny.

Príklad 3

K dispozícii sú matečné lúhy po kryštalizácii hexametyléntetramínu, ktoré obsahujú 506,8 g substancie v 1000 ml. Obsah vedľaj-

ších produktov syntézy hexametyléntetramínu (t. j. polyolov, resp. cukrov C₅ až C₇) v týchto lúhoch je 1,29 % hmot. vyjadrených ako glukóza a stanovený odparok 1000 ml uvedeného matečného lúhu je 522,2 g.

Do 1 m³ matečných lúhov uvedenej kvality (t. j. 3,62 kmol hexametyléntetramínu a 32,38 kmol vody) sa pridá 1000 kg močoviny (t. j. 16,67 kmol). Táto zmes sa za miešania vyhreje na 60 °C. Pri tejto teplote sa nadávkou je 2,4 m³ kyseliny dusičnej 22,18 %-nej (t. j. 9,53 kmol kyseliny dusičnej a 117,01 kmol vody). Zmes sa vyhreje na teplotu 99 až 103 °C a v tomto teplotnom rozmedzí sa udržiava 40 minút. Po vychladnutí na teplotu okolia sa získa zakalený roztok (pH = 6,5 až 7) s obsahom 3,40 % hmot. dusíka amoniakálneho, 12,48 % dusíka nitrátového a 11,14 % hmot. dusíka organického (pozn.: z roztoku je mierne cítiť amoniak).

Príklad 4

Do 1 m³ matečných lúhov po kryštalizácii hexametyléntetramínu, kvalitou totožných s lúhmi použitými v príklade 3 (t. j. 3,62 kmol hexametyléntetramínu a 32,38 kmol vody), sa pridá 1240 kg močoviny (t. j. 20,67 kmol) a za nestáleho miešania sa rýchlo nadávkou je 1,5 m³ kyseliny dusičnej 44,21 %-nej (t. j. 13,35 kmol kyseliny dusičnej a 58,97 kmol vody). Reakčná zmes sa vyhreje

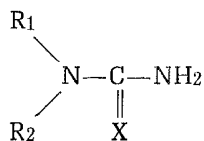
na teplotu varu (98 až 101 °C) a táto sa udržiava samovoľne exotermickou reakciou po dobu 8 minút. Po 15 minútovom doreagovaní pri teplote 96 až 98 °C sa získa veľmi hustá suspenzia, pH ktorej je 6 až 6,5. Suspenzia obsahuje 5,33 % hmot. amoniakálneho dusíka, 19,8 % hmot. nitrátového dusíka a 13,9 % hmot. organicky viazaného dusíka, pričom obsah vodonerozpustných močovinoformaldehydových kondenzátov je 31,6 % hmot.

Príklad 5

Do 1 m³ matečných lúhov po kryštalizácii hexametyléntetramínu, kvalitou totožných s lúhmi použitými v príklade 3 (t. j. 3,62 kmol hexametyléntetramínu a 32,38 kmol vody) sa pridá 1,1 m³ vody (t. j. 61,11 kmol vody) a 565 kg guanidínnitrátu (t. j. 4,62 kmol guanidínnitrátu). Reakčná zmes sa vyhreje na teplotu varu (t. j. 98 až 101 °C), ktorá sa potom 6 minút samovoľne udržiava exotermickou reakciou. Po 30 minútach doreagovania pri 95 až 98 °C sa získa suspenzia, obsahujúca 7,65 % hmot. amoniakálneho dusíka, 2,44 % hmot. nitrátového dusíka, 7,32 % hmot. organicky viazaného dusíka, pričom obsah vodonerozpustných guanidínformaldehydových kondenzátov je 29,8 percenta hmot.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob spracovania matečných lúhov z výroby hexametyléntetramínu, získaného amoniakalizáciou vodných roztokov formaldehydu, na polykondenzačné živice a/alebo amónne soli, vyznačujúci sa tým, že na matečné lúhy z výroby hexametyléntetramínu vo vodnom reakčnom prostredí aspoň s jednou zlúčeninou s pohyblivým atómom vodíka všeobecného vzorca



kde

X je kyslík alebo NH,

R₁ je vodík a

R₂ znamená vodík, NH₂ alebo CN

alebo tiež X spolu s R₁ a R₂ je zvyšok aminosubstituovaného triazínového prstenca, s výhodou močoviny alebo solí guanidínu, v množstve 4 až 8 kmol, s výhodou 4,6 až 5,7 kmol na 1 kmol prítomného hexametyléntetramínu, sa pôsobí minerálnou kyselinou v množstve 1,5 až 4,5 kmol, s výhodou v množstve 1,8 až 3,7 kmol na 1 kmol prítomného hexametyléntetramínu pri teplote 4 až 103 °C po dobu 5 až 80 minút, s výhodou 23 až 40 minút, za vzniku roztoku alebo suspenzie.

2. Spôsob spracovania podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že vodné reakčné prostredie je tvorené 24 až 50 kmol, s výhodou v množstve 25,2 až 41,3 kmol vody na 1 mól prítomného hexametyléntetramínu.