



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 199 090

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 10 77
(21) PV 6460-77

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 07 D 257/02
C 02 C 5/02

(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 30 09 82

(75)	ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE	ŠIMKANINOVÁ MÁRIA, STRÁŽSKÉ
Autor vynálezu	LIČVÁR MILAN ing., MICHALOVCE	FRIDRICH FRANTIŠEK ing., MICHALOVCE
	FEDÁK JÁN, NIŽNÝ HRABOVEC	RUŽIČKA JOZEF ing., MICHALOVCE
	PROCHÁZKA BOHUMIL ing., MICHALOVCE	

(54) Způsob úpravy matečných louhů z výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu

Vynález se týká úpravy matečných louhů z výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu tak, aby po odstranění přítomného dusitanu byl volný formaldehyd obsažený v těchto odpadech převeden na netěkavou organickou substanci.

Pro průmyslovou produkci 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu, známého také pod názvem N,N-dinitrózopentametyléntetramín, je z technicko-ekonomického hlediska nejvýhodnější nitrozační štěpení hexametyléntetramínu. Jako zdroje nitrozačního činidla se při tom téměř vyhradně používá kombinace minerální kyseliny a dusitanů alkalických kovů nebo dusitanu vápenatého.

Vedlejšími produkty, zůstávajícími v reakční směsi po izolaci produktu (to jest v matečných louhích), je především sůl anorganické kyseliny, formaldehyd, amoniové ionty, a zůstává zde i jistý přebytek dusitanu, bráný do reakce jako pufrující a katalyzující přísada. Je-li nitrozační štěpení hexametyléntetramínu zakončováno neutralizací celé reakční směsi alkalickým hydroxidem, potom matečné louhy obsahují i hexametyléntetramín, menší množství polyolů a jiné produkty formozačních a N-Mannichových kondenzací. Polyoly a cukrům korespondující N-Mannichovy báze jsou v malé míře do reakční směsi zahrnuty i v případě aplikace zahuštěných reakčních směsí amoniakalizace vodného formaldehydu namísto krystalického hexametyléntetramínu.

Odborná literatura dosud postrádá údaje o využití směsí typu matečných louhů z výroby N,N-dinitrózopentametyléntetramínu. V oblasti literatury patentové byl již popsán způsob oxidace organických podílů těchto matečných louhů za účelem získání roztoku čisté anorganické soli (PV 831-76), dále byl popsán způsob odstranění na formaldehyd acidolyzovatelných podílů a velké většiny volného formaldehydu jeho převedením na dimetylformal (PV 2168-77), a využití upravených matečných louhů, obsahujících jako anorganický produkt reakce dusičnany, jako rozpuštědla močoviny pro výrobu hnojiv na bázi komplexu močoviny s dusičnanem amonným (PV 6275-77).

Z hlediska kvality, výtěžnosti a problematiky izolace N,N-dinitrózopentametyléntetramínu je při nitrozačním štěpení hexametyléntetramínu nejvýhodnější aplikace kyseliny dusičné a dusitanů alkalických kovů nebo dusitanu vápenatého jako zdroje nitrozačního činidla. Tu potom vedlejšími produkty nitrozolýzy jsou příslušné anorganické nitráty a určitá část výchozího dusitanu. Po odstranění dusitanu pomocí kyseliny dusičné rezultuje směs obsahující dusičnan alkalického kovu nebo dusičnan vápenatý a formaldehyd, a může být přítomno i malé množství substancí typu polyolů nebo cukrů, resp. z nich odvozených karbonových kyselin.

Dusitan je z matečných louhů odstraňován jejich okyselením na pH 2 až 0 a následující tepelnou expozicí. Při tom dojde i k acidolýze přítomného hexametyléntetramínu na formaldehyd a amoniové ionty; část amoniových iontů přechází reakcí s dusitanovými anionty, resp. kyselinou dusitou, na dusík a vodu (Monatsh. Chem. 1953, 84, 820; Japan. Kokai 74 110,148).

Volný formaldehyd v takto upravených matečných louhách je možné potom převést buď na hexametyléntetramín, nebo na polyoly a cukrům korespondující substance. Převod formaldehydu na hexametyléntetramín lze v technické praxi s výhodou realizovat amoniakalizací upravených matečných louhů buď plynným čpavkem, nebo jeho vodným roztokem, nebo vytěsněním amoniaku z dusičnanu amonného silnějším hydroxidem. Převod formaldehydu na polyoly a cukrům korespondující substance, to jest formozační reakce formaldehydu, je nejsnazší při teplotách nad 70 °C za katalýzy kysličníku vápenatého, resp. jeho monohydrátu. Při formozační reakci, vedené při pH 7,5 až 12, dochází k jejímu konci (kdy vymizí formaldehyd ze směsi) i k tvorbě dehydrocukrů, což je provázáno hnědnutím reakční směsi. Z toho důvodu je dobré na konci reakce upravit pH na 7 až 3. Okyselení směsi po formozační reakci má i tu výhodu, že i popřípadě vzniknuvší malé množství hexametyléntetramínu, resp. jiných N-Mannichovýchází bází během této reakce, je možné acidolyzovat na korespondující aldehyd a amoniové ionty.

Takto zpracované organické podíly matečných louhů již nejsou těkavé (až na stopy formaldehydu rezultujícího z rozkladu hexametyléntetramínu po formozační reakci), takže matečné louhy lze zahustit na potřebnou koncentraci dusičnanu, aniž rezultuje toxický destilát. Při destilaci vodného podílu matečných louhů je k nim vhodné přidat něco odpěňovače, avšak při aplikaci filmové odparky odpěňovač není nutný.

Vzhledem k biologické nezávadnosti polyolů lze zahuštěné matečné louhy, obsahující jako anorganickou složku dusičnany, využít např. jako hnojivo.

Úprava matečných louhů podle tohoto vynálezu nebyla dosud popsána ani v odborné, ani v patentové literatuře. Řeší problém životního prostředí ve vztahu k výrobě N,N-dinitrózopentametyléntetramínu tím, že zpracováním matečných louhů ve smyslu tohoto vynálezu rezultuje směs prostá toxického formaldehydu a toxického dusitanu, která je např. potenciálním hnojivem.

Příklad 1

Byla použita směs matečných louhů z výroby N,N-dinitrózopentametyléntetramínu jednak za pomoci kyseliny dusičné a dusitanu vápenatého, jednak za pomoci kyseliny dusičné a dusitanu sodného. 1000 ml této směsi obsahovalo:

0,43 g hydroxidu vápenatého,
71,60 g dusičnanu vápenatého,
68,52 g dusičnanu sodného,
4,21 g dusitanu vápenatého,
4,74 g dusitanu sodného,
12,40 g hexametyléntetramínu,
18,48 g formaldehydu.

Chemická spotřeba kyslíku byla 46 901 mg kyslíku na 1000 ml. K 660 litrům těchto louhů bylo přidáno 50 kg dusičnanu amonného, po jehož rozpuštění bylo pH směsi upraveno 20,6% kyselinou dusičnou na hodnotu 1. Potom byla směs vyhřata na 95 °C, na níž byla udržována 30 minut. Po této době, kdy únik plyných zplodin z reakční směsi téměř ustal, byl roztok ochlazen na 75 °C a po přidání 75 ml odpěňovače na bázi polykondenzátu etylénoxidu (TPD-10-271-66, výrobce n.p. CHZWP Nováky) bylo pevným monohydrátem kyslíčnicku vápenatého upraveno pH směsi na 10. Potom bylo provedeno vakuové zahuštění (při vakuu $5,9 \cdot 10^4$ až $6,7 \cdot 10^4$ Pa) takto upravených matečných louhů na 43% původního objemu. Destilát vykazoval pH = 9 a chemickou spotřebu kyslíku = 0 mg kyslíku na 1000 ml.

1000 gramů zahuštěných matečných louhů, majících bez předchozí úpravy pH = 6,7 a hustotu při 20 °C = $1,330 \text{ g.cm}^{-3}$, mělo složení:

11,35 % dusičnanu sodného,
16,66 % dusičnanu vápenatého,
4,86 % dusičnanu amonného,
2,75 % hexametyléntetramínu,
0,80 % polyolů,
63,58 % vody.

Chemická spotřeba kyslíku, vztažená na 1000 g, činila 39,2 g kyslíku.

Příklad 2

Byly použity matečné louhy z výroby N,N-dinitrózopentametyléntetramínu za pomoci kyseliny dusičné a dusitanu sodného, obsahující v 1000 ml:

1,76 g hydroxidu sodného,
21,66 g dusitanu sodného,
3,52 g hexametyléntetramínu,
15,44 g formaldehydu,
176,08 g solí.

Chemická spotřeba kyslíku = 25 250 mg kyslíku na 1000 ml.

K 500 l těchto louhů bylo přidáno 12 kg dusičnanu amonného a pH směsi bylo upraveno 54,1% kyselinou dusičnou na hodnotu 0. Po třicetiminutovém zahřívání na 95 až 102 °C obsahovalo 1000 ml takto upravených matečných louhů 164,09 g dusičnanu sodného a chemická spotřeba kyslíku činila 20 841 mg na 1000 ml.

Po ochlazení na 80 °C bylo pH těchto matečných louhů pevným monohydrátem kysličníku vápenatého upraveno na 8,5 a po přidání 75 ml odpěňovače na bázi polykondenzátu etylénoxidu (TPD-10-271-66) a deseti minutách míchání při 80 až 85 °C bylo 65% kyselinou dusičnou pH směsi upraveno na 7,3. Potom byla směs za vakua $5,5 \cdot 10^4$ až $6,0 \cdot 10^4$ Pa zahuštěna na objem 200 l. Destilát vykazoval pH = 6,4 a chemickou spotřebu kyslíku = 0 mg kyslíku na 1000 ml.

Takto zpracované matečné louhy měly pH = 6,9 a hustotu při 20 °C = $1,280 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Jejich složení v hmotnostních procentech bylo:

23,86 % dusičnanu sodného,
5,09 % dusičnanu vápenatého,
0,25 % dusičnanu amonného,
2,15 % polyolu,
68,65 % vody.

Chemická spotřeba kyslíku, vztažená na 1000 g, činila 25,05 g kyslíku.

Příklad 3

Zahuštěné matečné louhy podle příkladu 2 byly za vakua $5,0 \cdot 10^4$ až $5,2 \cdot 10^4$ Pa zahuštěny ve filmové rotační odparce na 62,67 % původní hmotnosti. Destilát vykazoval pH = 6,3 a nulovou chemickou spotřebu kyslíku. Složení takto upravených matečných louhů v hmotnostních procentech bylo:

38,07 % dusičnanu sodného,
8,12 % dusičnanu vápenatého,
0,40 % dusičnanu amonného,
3,43 % polyolu,
49,98 % vody.

Chemická spotřeba kyslíku, vztažená na 1000 g, činila 40 g kyslíku. Takto zahuštěná směs

za normální teploty představovala suspenzi dusičnanu sodného.

Příklad 4

Byly použity matečné louhy z výroby N,N-dinitrózopentametyléntetramínu za pomoci kyseliny dusičné a dusitanu sodného, částečně zředěné promývacími vodami z této výroby, jejichž 1000 ml obsahovalo:

- 1,24 g hydroxidu sodného,
- 7,55 g dusitanu sodného,
- 2,72 g hexametyléntetramínu,
- 11,73 g formaldehydu,
- 111,23 g solí.

Chemická spotřeba kyslíku = 26 453 mg kyslíku na 1000 ml.

16000 ml louhů uvedeného složení bylo okyseleno ca 65% kyselinou dusičnou na pH = 2 a potom bylo 10 minut vyhříváno na 90 až 95 °C. Po ochlazení na 72 °C bylo bezvodým kysličníkem vápenatým upraveno pH směsi na 12. Po dvacetipětiminutovém míchání reakční směsí při 73 až 76 °C z ní vymizel volný formaldehyd a pH směsi bylo ca 65% kyselinou dusičnou upraveno na 4,8 až 5,2. Reakční směs potom byla za vakua $6,7 \cdot 10^4$ Pa zahuštěna na objem 4000 ml. Destilát vykazoval pH = 5,5 a jeho chemická spotřeba kyslíku činila 1611 mg kyslíku na 1000 ml.

Destilační zbytek měl pH = 5,5, chemickou spotřebu kyslíku = 56 112 mg kyslíku na 1000 ml, obsah celkového dusíku = $68,19 \text{ g.l}^{-1}$, obsah amoniakálního dusíku = $1,37 \text{ g.l}^{-1}$ a 0,155 mol dusičnanu vápenatého v 1000 ml. Hustota zahuštěných matečných louhů při 20 °C činila $1,29 \text{ g.cm}^{-3}$.

Příklad 5

Matečné louhy, zpracované podle příkladu 4, byly za vakua $4,8 \cdot 10^4$ až $5,0 \cdot 10^4$ Pa zahuštěny na filmové rotační odparce na 65,41% původní hmotnosti. Destilát vykazoval pH = 6,1 a nulovou chemickou spotřebu kyslíku. Složení zbytku, který byl při 85 °C nasyceným roztokem dusičnanů sodného a vápenatého, vyjádřené v hmotnostních procentech, bylo:

- 43,92 % dusičnanu sodného,
- 3,12 % dusičnanu vápenatého,
- 0,93 % dusičnanu amonného,
- 1,02 % polyolu,
- 50,83 % vody.

Chemická spotřeba kyslíku, vztažená na 1000 g, činila 67 g kyslíku. Hustota louhů při 20 °C (suspenze) = $1,58 \text{ g.cm}^{-3}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob úpravy matečných louhů, odpadajících z výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu nitrozačním štěpením hexametyléntetramínu za pomoci kyseliny dusičné a dusitanů alkalických kovů nebo dusitanu vápenatého, vyznačující se tím, že matečné louhy, obsahující anorganické dusičnany, anorganické dusitany, formaldehyd a po případě i hexametyléntetramín, jsou působením kyseliny dusičné okyseleny na pH 2 až 0 a s výhodou za přítomnosti dusičnanu amonného v množství do 75,7 g tohoto dusičnanu na 1 litr louhů převedeny při teplotě 50 až 110 °C, s výhodou 90 až 102 °C, a při reakční době 10 až 30 minut na vodný roztok dusičnanu a formaldehydu, jehož pH je působením kysličníku vápenatého nebo jeho hydrátu upraveno na hodnotu 7 až 12, s výhodou 8,5 až 12, a následující formozační reakce je vedena při 20 až 100 °C, s výhodou při 72 až 85 °C, po jejímž ukončení je roztok okyselen kyselinou dusičnou na pH až 3, s výhodou 7,3 až 4,8, s navazujícím zahuštěním, s výhodou vakuovou destilací za vakua $4,8 \cdot 10^4$ až $6,7 \cdot 10^4$ Pa, minimálně na 43% původního objemu.