



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 206 619

(11) (B 1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Přihlášeno - 03 01 78
(21) PV 66-78

(51) Int. Cl.³ C 07 D 487/08

(40) Zveřejněno 15 09 80
(45) Vydáno 15 12 83

(75)

Autor vynálezu ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE
DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA
RŮŽIČKA JOZEF ing., MICHALOVCE
CHALOUPKA FRANTIŠEK ing., MICHALOVCE

(54) Způsob stabilizace 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu

1

Vynález pojednává o stabilizaci 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu, realizované působením amoniaku na kyselou substanci, rezultující z nitrozačního štěpení hexametyléntetraminu za pomoci vodných roztoků dusitanů alkalických kovů nebo dusitanu vápenatého a zředěných vodných roztoků minerálních kyselin.

Nitrozační štěpení hexametyléntetraminu v slabě kyselém prostředí za pomoci dusitanů alkalických kovů nebo dusitanu vápenatého je průmyslově nejschůdnějším způsobem produkce 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu, známého také pod názvem N,N-dinitrózopentametyléntetramin (kódové označení DNPT). Vedlejším produktem této reakce, který zůstává v N,N-dinitrózopentametyléntetraminu, je 1,3,5-trinitrózo-1,3,5-triazacyklohexan, zvaný také R-sůl. Vedlejšími produkty, zůstávajícími v matečných loužích po izolaci finálního produktu, je především anorganická sůl, formaldehyd a jistý přebytek výchozího dusitanu, který je do reakce brán i jako pufrující a katalyzující přísada.

V případě, že je nitrózolýza zastavována neutralizací celé reakční směsi alkalickým hydroxidem (Ger. patent č. 1 004 618) nebo amoniakem (Japonský patent č. 21,533; Japan. Kokai 76 80,898; ČSSR autorská osvědčení č. 191 379 a č. 193 221, jsou v mateč-

ných loužích, vedle přebytku neutralizačního činidla a výše již vzpomenutých substancí, přítomny i produkty N-Mannichovy kondenzace a produkty formozačních reakcí. Množství a složení produktů vedlejších reakcí nitrozolýzy hexametyléntetraminu značně ovlivňuje tepelnou stálost finálního výrobku prostřednictvím jejich adsorpce v defektních místech krystalu 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu. V uvedeném smyslu jsou výraznými destabilizátory hydroxidy alkalických kovů a formaldehyd.

Při aplikaci alkalických hydroxidů na neutralizaci celé nitrozolyzační směsi dochází k lokálním zvýšením teploty, a tedy k tepelné destrukci 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu.

Z hlediska dokonalého odstranění okludovaného a adsorbovaného formaldehydu z 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu, tedy z hlediska zvýšení stability produktu a zlepšení pracovního prostředí při jeho izolaci a sušení, je velice výhodná aplikace amoniaku jako neutralizačního činidla. Amoniakalizace celé nitrozolyzační směsi má však význam pouze tehdy, jsou-li rezultující matečné louhy dále použity jako rozpouštědlo surovin pro výrobu N,N-dinitrózopentametyléntetraminu (ČSSR autorské osvědčení č. 191 379; Japan. Kokai 76 80,898) nebo pro výrobu hnojív, zejména na bázi močovino-amoniumnitrátového komplexu.

Při záměru získat z matečných louhů výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu čistou anorganickou sůl a vodný roztok formaldehydu (viz např. ČSSR autorské osvědčení č. 185 888) je jednou z nejdůležitějších podmínek potlačení vzniku netěkavých organických sloučenin v těchto loužích. Minimalizace obsahu netěkavých organických podílů je dosažitelná i úpravou způsobu zakončování nitrozolýzy, zejména izolací produktu z kyselé reakční směsi; tu potom vyvstává problém spolehlivé, ekonomicky a ekologicky efektivní neutralizace kyselého produktu.

Podle tohoto vynálezu je stabilizace 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu, rezultujícího z kyselého filtrace nitrozolyzační směsi, realizovaná ve vodné suzpenzi, obsahující 150 až 350 litrů vody, s výhodou 150 až 190 litrů vody na 1 kilomol do reakce braného hexametyléntetraminu, při teplotě 0 až 30 °C, s výhodou 10 až 15 °C, po dobu 10 až 60 minut, s výhodou 10 až 30 minut, působením amoniaku v množství 0,06 až 0,60 kilomol, s výhodou 0,07 až 0,10 kilomol na 1 kilomol do reakce braného hexametyléntetraminu. Poněvadž amoniak snadno reaguje s adsorbovaným a okludovaným volným formaldehydem v krystalech produktu na hexametyléntetramin, rezultuje z této operace produkt prostý zápachem po formaldehydu; důsledkem je jednak zvýšení tepelné stálosti finálního výrobku, jednak zlepšení pracovního prostředí při izolaci a sušení 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu.

Aplikace tohoto vynálezu v provozní praxi je důležitým výchozím bodem zpracování matečných louhů na čistou anorganickou sůl a vodný roztok formaldehydu: tím, že podle tohoto vynálezu rezultují kyselá matečná louha, dojde při jejich dalším zpracování v uve-

deném smyslu k úspoře minerální kyseliny, nutné pro rozklad přítomného dusitanu a hexametyléntetraminu, a dále k minimalizaci vzniku netěkavých produktů formozačních reakcí.

Neutralizace celé nitrózolyzační směsi je nejpohodlnější realizovatelná přímo v nitrozátoru. Provedením neutralizace produktu ve smyslu tohoto vynálezu, tedy mimo nitrozátor, je možné zvýšit kapacitu vlastní nitrozace.

Z výše uvedeného vyplývá, že tento vynález má za následek nejen úsporu pomocných surovin a popřípadě zvýšení kapacity nitrozačního štěpení hexametyléntetraminu, ale jeho sekundárním účinkem je zvýšení stability 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu a ochrana pracovního a životního prostředí ve vztahu k výrobě jmenované substance.

Příklad 1

Do sulfonační baňky obsahu 750 ml, opatřené míchadlem, rtuťovým teploměrem a plášťovým chlazením, bylo předloženo 28 g hexametyléntetraminu (0,200 mol) ve formě jeho 37,5 % vodného roztoku a 38 g dusitanu sodného (0,550 mol) ve formě jeho 30 % vodného roztoku. Po vychlazení této směsi na 5 °C bylo započato s dávkováním 132 ml 20,16 % kyseliny dusičné (0,4722 mol) tak, aby její nátok trval minimálně 9 a maximálně 12 minut a teplota reakční směsi nepřestoupila 10 °C. Po desetiminutovém doreagování při 10 až 14 °C byla provedena filtrace reakční směsi a kyselý produkt byl vnesen do sulfonační baňky, ve které byl předložen roztok 1 ml 26,4 % vodného amoniaku (0,014 mol) v 30 ml vody. Po desetiminutovém intenzivním míchání této směsi při 15 až 20 °C byla provedena filtrace, produkt na filtru byl promyt dvakrát á 20 ml vody a sušen při 60 až 70 °C. Rezultovalo 29,1 g N,N-dinitrosopentametyléntetraminu, což činí 78,92 % oproti teorii.

Pomocí diferenční termální analýzy (DTA), pracující s navážkami vzorku 0,1 g a rychlostí lineárního vzestupu teploty 5 °C za minutu, bylo nalezeno, že počátek exotermického rozkladu produktu je 129,7 °C a obsah R-soli činí 0,31 % hmot.

Z nitrózolyzy rezultovalo 297 ml matečných louhů a z amoniakalizace kyselého produktu 29 ml prvního podílu amoniakálních (pracích) vod.

Příklad 2

Nitrózolyza hexametyléntetraminu byla vedena jako v příkladu 1, avšak byl aplikován 31 % vodný roztok hexametyléntetraminu. K amoniakalizaci kyselého produktu, realizované jako v příkladu 1, bylo použito prvního podílu promývacích amoniakálních vod z příkladu 1, k nimž bylo přidáno 5 ml vody a 1,5 ml 26,4 % vodného roztoku amoniaku (0,021 mol amoniaku).

Z reakce rezultovalo 29,2 g produktu, což je 79,01 % oproti teorii. Pomocí DTA jako v příkladu 1 byl nalezen počátek exotermického rozkladu produktu při 127,8 °C a obsah R-soli 0,30 % hmot.

Z nitrózolýzy odpadlo 312 ml matečných louhů a 34 ml prvního podílu promývacích amoniakálních vod.

Příklad 3

Nitrózolýza hexametyléntetraminu byla vedena jako v příkladu 1, ale s použitím 26,47 % vodného roztoku hexametyléntetraminu. K amoniakalizaci kyselého produktu, realizované jako v příkladu 1, bylo použito prvního podílu amoniakálních promývacích vod z příkladu 2, k nimž bylo přidáno 5 ml vody a 1,5 ml 26,4 % vodného roztoku amoniaku (0,021 mol) a vlastní amoniakalizace trvala 30 minut.

Z reakce rezultovalo 28,9 g produktu, což je 78,17 % oproti teorii. Pomocí DTA jako v příkladu 1 byl nalezen počátek exotermického rozkladu produktu při 127,3 °C a obsah R-soli 0,85 % hmot.

Z nitrózolýzy odpadlo 328 ml matečných louhů a 38 ml prvního podílu promývacích amoniakálních vod.

Příklad 4

Matečné louhy z příkladu 1, 2 a 3 byly spojeny s prvním podílem promývacích amoniakálních vod z příkladu 3. Rezultovalo tak 975 ml odpadů, které po 30 hodinách stání za teploty 20 až 22 °C v přepočtu na 1000 ml vykazovaly složení: 29,9 g formaldehydu, 16,0 g dusitanu sodného a 119,7 g dusičnanu sodného a jejich pH bylo 6,0. Po rozkladu dusitanu sodného kyselinou dusičnou byla tato směs použita jako rozpouštědlo pro přípravu roztoku močoviny, z něhož potom bylo připraveno kapalné hnojivo na bázi močovino-amóniumnitratového komplexu.

Příklad 5

Roztok 28 g hexametyléntetraminu (0,199 mol) a 42,5 g dusitanu draselného (0,499 mol) v 140 ml vody byl umístěn do nitrozátoru jako v příkladu 1; plášťové chlazení bylo realizováno směsí metanolu a pevného kysličníku uhličitého. Po vychlazení obsahu nitrozátoru na teplotu -10 °C byl k němu za intenzivního míchání přidán roztok 41 ml 35,2 % kyseliny chlorovodíkové (0,465 mol chlorovodíku) v 88 ml vody tak, aby nátok kyseliny nepřesáhl 3 sekundy. Po dodávkování kyseliny byla reakční směs přichlazována tak, aby její teplota nepřesáhla +10 °C. Po opadnutí rychlého vzestupu teploty bylo realizováno desetiminutové doreagování při teplotě maximálně +10 °C. Kyselá reakční směs byla potom zfiltrována, kyselý filtrační koláč byl přenesen do nitrozátoru, v němž byl rozmíchán v roztoku 1,6 ml 20,1 % vodného amoniaku (0,02 mol) v 30 ml vody. Po tři-

cetiminutovém míchání při teplotě 10 až 15 °C byla provedena filtrace, produkt na filtru byl promyt třikrát á 40 ml vody a sušen 36 hodin při teplotě 35 až 45 °C.

Bylo získáno 24,1 g produktu, což je 65,2 % oproti teorii. Pomocí DTA jako v příkladu 1 byl nalezen počátek exotermického rozkladu produktu při 124,1 až 125,8 °C a obsah R-soli maximálně 3,0 % hmot.

Příklad 6

Nitrozolýza hexametyléntetramínu byla vedena jako v příkladu 5 a v nitrozátoru podle příkladu 1, jen dusitan draselný byl nahrazen 32,3 g dusitanu vápenatého (0,244 mol). Izolace a amoniakalizace kyselého produktu se dělá podle příkladu 5, stejně tak i promývání vodou a navazující sušení produktu. Rezultovalo 25,1 g N, N-dinitrözopentametyléntetramínu, což je 67,9 % oproti teorii. Pomocí DTA jako v příkladu 1 byl nalezen počátek exotermického rozkladu produktu při 122,1 až 124,8 °C a obsah R-soli max. 2,0 % hmot.

Příklad 7

Nitrozační štěpení hexametyléntetramínu bylo vedeno v provozním nitrozátoru, opatřeném chladicími hady, mícháním, přívodem kyseliny dusičné pod hladinu reakční směsi (do prostoru míchačla), který měl kónické dno s výpustí. Intenzita míchání reakční směsi byla taková, aby vylučující se produkt byl unikajícími plynnými zplodinami držěn při hladině reakční směsi.

Do nitrozátoru bylo předloženo 553 litrů roztoku hexametyléntetramínu o obsahu 375 g substance v litru (celkem 1,496 kilomol) a 774 litrů technického roztoku dusitanu sodného s obsahem 360 g substance v litru (celkem 4,037 kilomol) a dále obsahujícího 120 g dusičnanu sodného v litru. Předložené roztoky byly vychlazeny na 8 až 5 °C a při této teplotě, za míchání a chlazení solankou, bylo započato s nátokem 910 litrů 21,6 % kyseliny dusičné (3,509 kilomol) tak, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 12 °C; doba nátku kyseliny byla 24 minut. Po vnesení veškerého množství kyseliny dusičné bylo provedeno desetiminutové doreagování při teplotě 12 až 9 °C.

Potom byla reakční směs zneutralizována ca 20 % vodným roztokem hydroxidu sodného na hodnotu pH 8 až 9. Po patnáctiminutovém míchání byl obsah nitrozátoru přečerpán na tlakový filtr, kde byl izolován produkt, který byl po promytí vodou, v množství trojnásobném na hmotnost sušiny N, N-dinitrözopentametyléntetramínu, fluidně sušen.

Ve smyslu tohoto postupu bylo realizováno pět pokusů a u rezultujících produktů byla pomocí DTA jako v příkladu 1 specifikována kvalita; přehled výsledků podává následující tabulka:

Pokus číslo	Počátek exotermického rozkladu (°C)	Obsah 1,3,5-trinitró- zo-1,3,5-triazacyklo- hexanu (% hmot.)
1	127,5±0,5	2,9
2	128,0±0,0	2,8
3	127,0±1,0	2,2
4	123,5±2,0	2,6
5	133,5±0,5	3,2

Produkty ze všech pěti pokusů byly i po vysušení zřetelně cítit po formaldehydu - produkt z pokusu č. 4 nejvíce.

Příklad 8

Nitrózolýza hexametylentetraminu byla vedena jako v příkladu 7. Po desetiminutovém doreagování při teplotě 10 až 7 °C byla však nitrózolyzační směs o teplotě 5 až 10 °C zfiltrována na nuči tvaru svislého válce, opatřené míchadlem. Po odsátí kyselých matečných louhů byl filtrační koláč rozmíchán v 277 litrech vody a k vzniklé suspenzi bylo přidáno 13,8 litrů 20,01 % vodného amoniaku (0,149 kilomol). Po dvacetiminutovém míchání při teplotě 10 až 15 °C byla suspenze přečerpána na takový filtr a dále spracována podle příkladu č. 7. Bylo realizováno pět pokusů a u rezultujících produktů byla pomocí DTA jako v příkladu 1 specifikována kvalita; získané výsledky prezentuje tabulka:

Pokus číslo	Počátek exotermického rozkladu (°C)	Obsah 1,3,5-trinitró- zo-1,3,5-triazacyklo- hexanu (% hmot.)
1	128,1±0,2	1,8
2	130,5±1,5	2,7
3	133,0±1,2	1,7
4	127,5±1,5	1,5
5	134,0±3,4	1,3

Produkty ze všech pěti pokusů byly prakticky bez zápachu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob stabilizace 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu, resultujícího z nitrozačního štěpení hexametyléntetramínu ve formě jeho 26,5 až 37,5 % vodného roztoku pomocí 27,4 až 36,3 % vodných roztoků dusitanů alkalických kovů nebo dusitanu vápenatého a zředěných vodných roztoků minerální kyseliny, vyznačující se tím, že se na 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktan, získaný filtrací reakční směsí, při teplotě 0 až 30 °C, s výhodou při teplotě 10 až 15 °C, po dobu 10 až 60 minut, s výhodou po dobu 10 až 30 minut, ve vodné suspenzi, obsahující 150 až 350 litrů vody, s výhodou obsahující 150 až 190 litrů vody na 1 kilomol do nitrózolýzy braného hexametyléntetramínu, působí amoniakem v množství 0,06 až 0,60 kilomol, s výhodou v množství 0,07 až 0,10 kilomol amoniaku na 1 kilomol do nitrózolýzy braného hexametyléntetramínu.