



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196707
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 257/00

[22] Přihlášeno 01 04 77
[21] (PV 2168—77)

[40] Zveřejněno 31 07 79

[45] Vydáno 15 03 82

(75)

Autor vynálezu

LIČHVAR MILAN ing., Michalovce, FEDÁK JÁN, Nižný Hrabovec, ŠIMKANINOVÁ MÁRIA, Strážske, FRIDRICH FRANTIŠEK ing., RŮŽIČKA JOSEF ing., a ZEMAN SVATOPLUK ing., Michalovce

(54) Způsob dopravy matečných louhů z výroby 1,5-endomethylen-3,7-dinitrozo-1, 3, 5, 7-tetraazacyklooktanu

1

2

Vynález se týká úpravy matečných louhů z výroby 1,5-endomethylen-3, 7-dinitrozo-1, 3, 5, 7-tetraazacyklooktanu tak, aby potom jednoduchou chemicko-inženýrskou operací poskytl anorganickou sůl. Za tím účelem se na tyto odpady nejdříve působí minerální kyselinou a potom je pomocí methylalkoholu volný formaldehyd převeden na dimethylformal a v této formě z matečných louhů vydestilován.

1, 5-Endomethylen-3, 7-dinitrozo-1, 3, 5 7-tetraazacyklooktan, známý také pod názvem N, N-dinitrozopentamethylentetramin (DNPT), je možné připravit N-Mannichovou kondenzací formaldehydu, amoniaku a dusitanu amonného [získaného konverzí z amonné soli minerální kyseliny a dusitanu alkalického kovu], nebo nitrozačním štěpením hexamethylentetraminu. Z technicko-ekonomického hlediska je pro průmyslovou produkci nejvýhodnější nitrozolýza hexamethylentetraminu, při čemž jako zdroj nitrozačního činidla je téměř výhradně aplikována kombinace minerální kyseliny a dusitanů alkalických kovů nebo dusitanu vápenatého.

Vedlejšími produkty syntézy N, N-dinitrozopentamethylentetraminu N-Mannichovou kondenzací je především anorganická sůl, hexamethylentetramin a v reakční směsi dále zůstává nezreagovaný dusitan a volný formaldehyd.

Vedlejšími produkty nitrozačního štěpení hexamethylentetraminu je sůl anorganické kyseliny, formaldehyd, amoniové ionty a stopová množství kyseliny mravenčí. V reakční směsi po izolaci produktu (to je v matečných louhách) zůstává i jistý přebytek dusitanu, bráný do reakce jako pufrující a nitrozolýzu katalyzující přísada. Je-li nitrozační štěpení zakončováno neutralizací celé reakční směsi alkalickým hydroxidem DE. patent 1 004 618), potom matečné louhy obsahují i hexamethylentetramin, polyoly a jiné produkty formozačních a N-Mannichových kondenzací. Polyoly a cukrům korespondující N-Mannichovy báze jsou reakční směsí amoniakalizace formaldehydu namísto krystalického hexamethylentetraminu.

Doposud nebyl popsán způsob využití alespoň některé ze složek odpadů typu matečných louhů z výroby N, N-dinitrozopentamethylentetraminu. Tento vynález je zacílen na přípravu roztoku vedlejšího anorganického produktu reakce, jenž by potom jednoduchou chemicko-inženýrskou operací poskytl příslušnou anorganickou sůl v krystalické formě. Za tím účelem je pro odstranění přítomného dusitanu využito nestability dusitanu amonného v kyselém prostředí (Monatsh. Chem. 1953, **84**, 829, Japan. Kokai 74 110, 148), nebo reakce kyseliny dusité, resp. kyslíčků dusíku, se zředěným roztokem hexamethylentetraminu (J. Am.

Chem. Soc. 1960, **82**, 255) a formaldehydem (Z. Anal. Chem. 1913, **52**, 21). V matečných louhách přítomný hexamethylentetramin, jak již bylo předesláno při odstraňování dusitanu, je acidolýzován na formaldehyd a amoniové ionty (J. Am. Chem. Soc. 1960, **82**, 255). Po odstranění dusitanu a hexamethylentetraminu obsahuje takto rezultující roztok vedlejšího anorganického produktu ještě volný formaldehyd, minerální kyselinu a může být přítomno i malé množství polyolů, aldóz a jiných produktů formozačních reakcí. Formaldehyd je kyselé katalyzovanou reakcí s methanolem (DE. patent 1 244 144), který je do reakce brán v přebytku oproti teorii, převeden z velké většiny na dimethylformal (methylal), který je při 40 až 98 °C za atmosférického tlaku ze směsi vydestilován, spolu s přebytkem methylalkoholem.

Odstraňování dusitanu, hexamethylentetraminu a volného formaldehydu z matečných louhů z výroby N, N'-dinitrozopentamethylentetraminu ve smyslu tohoto vynálezu je energeticky málo náročné. Úprava matečných louhů z výroby N, N'-dinitrozopentamethylentetraminu dle tohoto vynálezu výrazně usnadňuje využití uvedených odpadů. Sekundárním účinkem tohoto vynálezu je tedy řešení problematiky životního prostředí, souvisejícího s průmyslovou produkcí 1,5-endomethylen-3,7-dinitrozo-1, 3, 5, 7-tetraazacyklooktanu.

Příklad 1:

K úpravě byly použity matečné louhy z výroby 1,5-endomethylen-3, 7-dinitrozo-1, 3, 5, 7-tetraazacyklooktanu nitrozačním štěpením hexamethylentetraminu za použití kyseliny dusičné a dusitanu sodného jako zdroje nitrozačního činidla a zahuštěné směsi po amoniakalizaci vodného formaldehydu jako zdroje hexamethylentetraminu. 1000 ml těchto louhů mělo složení:

hexamethylenteramin	=	2,08 g
formaldehyd	=	12,45 g
dusitan sodný	=	9,60 g
solnost	=	161,50 g
pH	=	12
chemická spotřeba kyslíku = 32 198,4 mg kyslíku na 1000 ml.		

500 ml louhů uvedeného složení (to je 0,0074 mol hexamethylentetraminu, 0,0696 mol dusitanu sodného a 0,2517 mol celkového formaldehydu) bylo předloženo do kulaté baňky obsahu 1000 ml, bylo k nim přidáno 7 ml 94% kyseliny dusičné (to je 0,1558 mol) a tato směs byla 10 minut vařena pod zpětným chladičem. Po ochlazení na 50 °C bylo pH reakční směsi přidávkem 94% kyseliny dusičné upraveno na hodnotu 1 až 0 a potom bylo jednorázově nadávkováno 50 ml methylalkoholu (to je 1,2357 mol). Přes rektifikační kolonu bylo potom započato s pomalým vydestilováním methylalu: po 120 minutách destilace bylo získáno 46 ml

frakce o teplotě varu 38,5 až 71,0 °C a po dalších 45 minutách 30 ml frakce o teplotě varu 71 až 98 °C. Destilační zbytek vykazoval v přepočtu na 1000 ml analyticky zjištěné hodnoty: chemická spotřeba kyslíku = 5549,6 mg kyslíku, 12,4 g kyseliny dusičné, 3,1 kyseliny mravenčí, 0,75 g formaldehydu a cukrům korespondující substance, kterých v přepočtu na glukózu bylo 0,65 g.

Příklad 2:

K úpravě byly použity matečné louhy z výroby 1,5-endomethylen-3,7-dinitrozo-1,3,5, 7-tetraazacyklooktanu za použití kyseliny chlorovodíkové a dusitanu draselného (obsahující dusičnan draselný) jako zdroje nitrozačního činidla a krystalického hexamethylentetraminu. Tyto louhy obsahovaly 13,7 % chloridu draselného, 2,0 % dusitanu draselného, 4,5 % dusičnanu draselného, 1,9 % formaldehydu a jejich pH bylo 4.

Na zpracování bylo bráno 500 g matečných louhů uvedeného složení (to je 0,3164 mol formaldehydu a 0,1175 mol dusitanu draselného), jednorázově okyselených 14,7 ml 35% kyseliny chlorovodíkové (to je 0,1676 mol). Dále bylo postupováno podle příkladu 1 jen s tím rozdílem, že bylo použito 15 ml methylalkoholu (to je 1,8536 mol): za prvních 105 minut destilace rezultovalo 71 ml frakce o teplotě varu 38,5 až 70,0 °C a za dalších 25 minut 28 ml frakce o teplotě varu 70 až 98 °C. Destilační zbytek v přepočtu na 1000 ml obsahoval: 0,78 g formaldehydu, 0,53 g kyseliny mravenčí, 3,97 g kyseliny chlorovodíkové a nebyly dokázány příměsi typu polyolů, resp. cukrů; chemická spotřeba kyslíku činila 3964 mg kyslíku na 1000 ml.

Příklad 3:

K úpravě byly použity matečné louhy z výroby 1,5-endomethylen-3, 7-dinitrozo-1,3,5, 7-tetraazacyklooktanu za použití kyseliny sírové a dusitanu sodného jako zdroje nitrozačního činidla a krystalického hexamethylentetraminu. Tyto louhy na 1000 ml vykazovaly složení:

hexamethylenteramin	=	5,92 g
formaldehyd	=	20,35 g
dusitan sodný	=	15,56 g
hydroxid sodný	=	0,72 g
solnost	=	106,60 g
chemická spotřeba kyslíku = 38 267 mg kyslíku na 1000 ml.		

1200 ml matečných louhů uvedeného složení (to je 0,0507 mol hexamethylenteraminu, 0,2706 mol dusitanu sodného a 1,1246 mol celkového formaldehydu) bylo předloženo do kulaté baňky obsahu 2000 ml. Po okyselení na pH 1 až 0 (to je po přidání 0,2850 mol kyseliny sírové ve formě jejího 94,1% roztoku) byla směs 30 minut refluxována pod zpětným chladičem teplota ve vařáku 102 až 108 °C. Po ochlazení na

30 °C bylo k ní jednorázově nadávkováno 200 ml methylalkoholu (to je 4,9471 mol). Přes rektifikační kolonu bylo započato s vydestilováváním methylalu: frakce o teplotě varu 45 až 65 °C, reprezentující technický methylal, bylo získáno 57 ml, frakce o teplotě varu 65 až 84 °C rezultovalo 126 ml a 80 ml bylo frakce o teplotě varu 84 až 98 °C. Destilační zbytek v 1000 ml obsahoval 7,88 g kyseliny sírové a 6,18 g formaldehydu a jeho chemická spotřeba kyslíku byla 6 601 mg. Celkové množství destilačního zbytku bylo 1137 ml a ochlazením na 12 °C z něj vypadávaly krystalky Glauberovy soli.

Příklad 4:

K úpravě byly použity matečné louhy z výroby 1,5-endomethylen-3, 7-dinitrozo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu za použití kyseliny dusičné a dusitanu sodného jako nitrozačního činidla a zahuštěné reakční směsi po amoniakalizaci vodného formaldehydu jako zdroje hexamethylentetraminu. 1000 ml louhů obsahovalo:

hexamethylentetramin	=	2,20 g
formaldehyd	=	13,79 g
dusitan sodný	=	11,54 g
solnost	=	202,70 g
pH	=	12
chemická spotřeba kyslíku = 38 540 mg kyslíku na 1000 ml.		

K 3000 ml matečných louhů uvedeného složení (to je 0,0471 mol hexamethylentetraminu, 0,5017 mol dusitanu sodného a 1,6602 mol celkového formaldehydu), předložených v kulaté baňce obsahu 4000 ml, bylo po úpravě jejich pH pomocí kyseliny dusičné na hodnotu 6,5 až 5,0 přidáno 55 g dusičnanu amonného (to je 0,6875 mol) a směs byla 30 minut zahřívána na 90 až 98 °C. Po ochlazení na 50 až 45 °C bylo k ní přidáno 60 ml 94,1% kyseliny dusičné (to je 1,3355 mol) a potom 300 ml methylalkoholu (to je 7,4142 mol). Přes rektifikační kolonu s deflegmátorem byl potom vydestilován methylal: rezultovalo 270 ml frakce o teplotě varu 36 až 72 °C a 120 ml frakce o teplotě varu 72 až 98 °C. Destilační zbytek vykazoval na 1000 ml chemickou spotřebu kyslíku = 4757 mg, obsah formaldehydu max. 2,8 g, obsah kyseliny mravenčí max. 3,1 g, obsah kyseliny dusičné 14,1 g a obsah polyolů, počítaný jako glukóza, max. 0,49 g.

Příklad 5:

K úpravě byly použity matečné louhy z výroby 1,5-endomethylen-3, 7-dinitrozo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu za použití kyseliny dusičné a dusitanu sodného jako nitrozačního činidla a zahuštěné reakční směsi po amoniakalizaci vodného formaldehydu jako zdroje hexamethylentetraminu. Matečné louhy byly částečně nareďené prvními promývacími vodami surového produktu na filtru. 1000 ml těchto odpadů mělo složení:

hexamethylenteramin	=	0,98 g
formaldehyd	=	7,84 g
dusitan sodný	=	7,10 g
solnost	=	65,68 g
pH	=	12
chemická spotřeba kyslíku = 18 183 mg kyslíku na 1000 ml.		

V kulaté baňce obsahu 1000 ml bylo předloženo 700 ml matečných louhů (to je 0,0049 mol hexamethylentetraminu, 0,0720 mol dusitanu sodného a 0,2122 mol celkového formaldehydu, jejichž pH bylo 65% kyselinou dusičnou upraveno na 6,5. Potom bylo vneseno 12,8 g dusičnanu amonného (to je 0,1600 mol) a směs byla 10 minut vyhřívána na 90 °C. Po ochlazení na 40 °C byla reakční směs okyselená 23,5 ml 65% kyseliny dusičné (to je 0,3375 mol) a po přidání 105 ml methylalkoholu (to je 2,5950 mol) bylo započato s vydestilováním methylalu (přes rektifikační kolonu). Rezultovalo 75 ml frakce o teplotě varu 41,5 až 73 °C a 35 ml frakce o teplotě varu 73 až 96 °C. Destilační zbytek vykazoval na 1000 ml chemickou spotřebu kyslíku 2412 mg, solnost 82,42 g, maximálně 2,1 g formaldehydu, 13,6 g kyseliny dusičné a maximálně 1,4 g kyseliny mravenčí. Polyoly a jim korespondující substance nebylo možné stanovit.

Příklad 6:

K úpravě byly použity matečné louhy stejného původu a složení jako v příkladě 5.

V kulaté baňce obsahu 1000 ml bylo předloženo 700 ml matečných louhů, jejich pH bylo přidavkem 8 ml 65% kyseliny dusičné (to je 0,1149 mol) upraveno na pH 1 až 2. Směs potom byla 10 minut refluxována pod zpětným chladičem a po ochlazení na 40 °C byla okyselená 16,8 65% kyseliny dusičné (to je 0,2413 mol). Po přidání 105 ml methylalkoholu (to je 2,5950 mol) bylo započato s vydestilováváním methylalu přes rektifikační kolonu. Rezultovalo 75 ml frakce o teplotě varu 43 až 80 °C a 45 ml frakce o teplotě varu 80 až 97,5 °C. Destilační zbytek na 1000 ml vykazoval chemickou spotřebu kyslíku 3864 mg, obsah formaldehydu max. 2,9 g, obsah kyseliny mravenčí max. 2,8 g, solnost 65,82 g a obsah kyseliny dusičné 12,7 g.

Příklad 7:

K úpravě byly použity matečné louhy z výroby 1,5-endomethylen-3, 7-dinitrozo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu za použití kyseliny dusičné a dusitanu vápenatého jako zdroje introzačního činidla a krystalického hexamethylentetraminu. Tyto louhy obsahovaly 12,37 % dusičnanu vápenatého, 1,29 % dusitanu vápenatého a 2,42 % formaldehydu; pH = 3,5.

Na zpracování bylo bráno 500 g matečných louhů (to je 0,0244 mol dusitanu vápenatého, 0,2015 mol formaldehydu), okyselených 5 ml 94% kyseliny dusičné (to je 0,1113 mol). Dále bylo postupováno jako v příkladě 1 s tím, že

na převedení formaldehydu na methylal bylo použito 100 ml methylalkoholu. Za prvních 110 minut destilace rezultovalo 86 ml frakce o teplotě varu 41 až 70 °C a za dalších 30 minut 34 ml frakce o teplotě varu 70 až 97 °C. Desti-

lační zbytek vykazoval na 1000 ml chemickou spotřebu kyslíku = 3653 mg, maximálně 3,1 g formaldehydu, 15,89 g kyseliny dusičné a maximálně 3,3 kyseliny mravenčí.

Předmět vynálezu

1. Způsob úpravy matečných louhů z výroby 1,5-endomethylen-3, 7-dinitrozo-1, 3, 5, 7-tetraazacyklooktanu nitrozačním štěpením hexamethylentetraminu nebo N-Mannichovou kondenzací, vyznačující se tím, že se na matečné louhy při teplotě 30 až 110 °C, s výhodou 90 až 108 °C, po dobu 10 až 120 minut, s výhodou 10 a ž30 minut, působí minerální kyselinou v množství 1 až 5 mol jednosytné kyseliny na 1 mol přítomného dusitanu a v množství 4 až

70 mol, s výhodou 6 až 65 mol jednosytné kyseliny na 1 mol přítomného hexamethylentetraminu, s následným ochlazením rezultující směsi na 60 až 0 °C, s výhodou na 50 až 30 °C, a působením methylalkoholu na formaldehyd v množství 2 až 15 mol methylalkoholu, s výhodou 4,4 až 12,2 mol methylalkoholu, na 1 mol celkového formaldehydu ve výchozích matečných louzích, při čemž vznikající dimethylformal se ze směsi vydestiluje.

O P R A V A

popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 196 707

(51) Int. Cl.³ — C 07 D 257/00

V popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 196 707
je správný název:

„Způsob úpravy matečných louhů z výroby
1,5-endomethylen-3,7-dinitrozo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu“

ÚRAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY
