



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

208818

(11)

B1

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 30 06 78

(21) PV 4326-78

(51) Int. Cl.³
C 05 C 1/00
C 05 C 9/00

(40) Zverejnené 31 12 80

(45) Vydané 18 05 83

(75)

Autor vynálezu JUROVČÁK ONDREJ ing., NIŽNÝ HRUŠOV

ZEMAN SVĚTOPLUK ing. MICHALOVCE

(54) spôsob výroby kvapalných hnojív na báze močoviny a dusičnanu amonného

Tento vynález rieši výrobu kvapalných hnojív na báze močoviny a dusičnanu amonného s využitím upravených matečných luhov, odpadajúcich z výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu, ako rozpúšťadla komponent.

Pre priemyselnú produkciu 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktanu, známeho tiež pod názvom N,N'-dinitrózopentametylen-tetramín (DNPT), je z technicko-ekonomického hľadiska najvýhodnejšie nitrozačné štiepenie hexametyléntetramínu. Ako zdroj nitrozačného činidla sa takmer výhradne používa kombinácia minerálnej kyseliny a dusitanov alkalických kovov, alebo dusitanu vápenatého.

Z hľadiska kvality, výťažnosti a problematiky izolácie N,N'-dinitrózopentametyléntetramínu je pri nitrozačnom štiepení najoptimálnejšia aplikácia kombinácie kyseliny dusičnej a dusitanov alkalických kovov (Gries P., Harrov G.: Ber 1888, 21, 2737; Duden P., Scharff M.: Ann. 1895, 288, 218; Antoš K., Forman Z., Kristián P.: Chem. zvesti 1956, 10, 162; ČSSR autor. osvedč. č. 182 625; ČSSR autor. osvedč. č. 189 980 (alebo dusitanu vápenatého ČSSR autor. osvedč. č. 188 471).

Vedľajšími produktami reakcie (to je matečnými lúhmi) sú v tomto prípade vodné roztoky anorganického dusičnanu, formaldehydu a amoniových iónov a zostáva tu určité množstvo východzieho dusitanu, braného do reakcie ako pufrojuce a nitrozolýzu kataly-

zujúce činidlo.

V odpadajúcich metečných lúhov je možné amoniakalizáciou formaldehyd previesť na hexametyléntetramín a takto získaný roztok použiť ako rozpúšťadlo hexametyléntetramínu a dusitanu, braných do nitrozolýzy (čs. autor. osvedč. č. 191379).

Z ekonomického hľadiska je však výhodné do reakcie brať hexametyléntetramín vo forme čiastočne zahustených reakčných zmesí po amoniakalizácii vodného roztoku formaldehydu (Bourjol G.: Mem. poudre 1952, 34, 7) a podobne roztoky dusitanov, získané pôsobením oxidov dusíka na vodné roztoky príslušných hydroxidov. Tu potom už nie je možné využitie odpadajúceho formaldehydu a dusitanu vo vlastnej nitrozolýze hexametyléntetramínu.

Podobne, ako vynález čs. autor. osvedč. č. 199088, rieši tento vynález spracovanie metečných lúhov z výroby N,N-dinitrózopentametyléntetramínu na kvapalné hnojivo. Nežiaduci dusitan je pri tom odstránený pôsobením kyseliny dusičnej a spolupôsobením formaldehydu (Z. Anal. Chem. 1913, 52, 21) a amóniových iónov (Monatsch. Chem. 1953, 84, 829; Japan Kokai 74 110, 148) pri zvýšenej teplote. Po amoniakalizácii takto získanej reakčnej zmesi môže byť upravený obsah dusičnanov a vzniknutého hexametyléntetramínu odparením časti vody a rezultujúci roztok sa potom použije ako rozpúšťadlo komponent kvapalného hnojiva na báze močovino-amóniumnitratového komplexu. Spracovanie metečných lúhov z výroby N,N-dinitrózopentametyléntetramínu podľa tohoto vynálezu nebolo doposiaľ v literatúre popísané.

Výhody postupu podľa tohoto vynálezu oproti postupu popísaním v popise vynálezu k čs. autor. osvedč. č. 199 088 spočívajú v tom, že nie je nutné formaldehyd viazať pred zahusťovaním pomerne veľkým prebytkom močoviny, na ktorej potom ďalším tepelným namáhaním roztoku vznikajú straty rozkladom, a ďalej že zahustený roztok anorganického dusičnanu a hexametyléntetramínu má pri danej teplote podstatne vyššiu fyzikálnu stabilitu než na ten istý stupeň zahustený roztok anorganického dusičnanu a močoviny a močovino-formaldehdydovým kondenzátom.

Spracovanie metečných lúhov z výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu v zmysle tohoto vynálezu likviduje toxicitu metečných lúhov a vedie ku zhodnoteniu odpadajúceho anorganického dusičnanu z výroby pre výživu rastlín. Sekundárnym účinkom je riešenie problematiky životného prostredia, ktorá súvisí s výrobou 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.

Příklad 1

K dispozícii boli metečné lúhy z výroby N,N-dinitrózopentametyléntetramínu nitrozačným štiepením hexametyléntetramínu (vo forme zahustených reakčných zmesí po amoniakalizácii vodného formaldehydu) pomocou kyseliny dusičnej a technického dusitanu sodného (získaného z vodného roztoku hydroxidu sodného a oxidov dusíka) nitrozolýza bola ukončovaná neutralizáciou celej reakčnej zmesi 20 %-ným hydroxidom sodným. 1000 ml

týchto lúhov obsahovalo

- 2,10 g hydroxidu sodného
- 13,85 g dusitanu sodného
- 13,30 g formaldehydu
- 3,16 g hexametyléntetramínu
- 148,41 g pevných podielov (to je soľnosť)

Chemická spotreba kyslíka bola 27 648 mg na 1000 ml. Hustota lúhov pri 20 °C bola 1,097 g.cm⁻³.

Po okyselení 54,1%-nou kyselinou dusičnou na pH 2 až 1 boli matečné lúhy 40 minút vyhrievané na 95 až 98 °C. Po ochladení na teplotu 62 až 58 °C bolo pH reakčnej zmesi plynným amoniakom upravené na hodnotu 8 až 8,5. Zahustením na 41,0 % pôvodnej (výcho-
dzej) hmotnosti matečných lúhov bol získaný destilát s obsahom 2,5 g amoniaku na 1000 g destilátu. Destilačný zbytok žltohnedej farby obsahoval 2,48 % hmotnostných hexametyléntetramínu, 1,36 % hmotnostných dusičnanu amonného a 33,80 % hmotnostných dusičnanu sodného. Hustota tohoto roztoku pri 20 °C bola 1,275 g.cm⁻³.

Priklad 2

Matečné lúhy z výroby ako v príklade 1, ktoré v 1000 ml obsahovali

- 1,2 g hydroxidu sodného
- 15,1 g dusitanu sodného
- 15,5 g formaldehydu
- 4,1 g hexametyléntetramínu
- 168,1 g pevných podielov (to je soľnosť)

Chemická spotreba kyslíka bola 32 864 mg na 1000 ml. Hustota pri 20 °C bola 1,101 g.cm⁻³.

Tieto matečné lúhy po okyselení 20,6%-nou kyselinou dusičnou na pH 1 až 0 boli 10 minút zohrievané na teplotu 92 až 96 °C. Po ochladení na teplotu 75 až 72 °C bolo pH reakčnej zmesi čpavkovou vodou 23,6%-nou (pripravenou z destilátu v príklade 1 je-
ho sytením plynným amoniakom) upravené na hodnotu 8,5 až 9. Po zahustení na 68,4 % pô-
vodnej hmotnosti obsahoval destilát 3,9 g amoniaku v 1000 g destilátu. Slabo nažltlý destilačný zbytok obsahoval 1,76 % hmotnostných hexametyléntetramínu 2,0 % hmotnost-
ných dusičnanu amonného a 21,36 % hmotnostných dusičnanu sodného.

Priklad 3

Z upravených a zahustených matečných lúhov príkladu 1 a močoviny bol pri 104 až 107 °C pripravený 75%-ný roztok močoviny. Tento roztok o teplote 105 °C bol zmiešaný s 80 °C teplým 75%-ným roztokom dusičnanu amonného v hmotnostnom pomere 1:1. Bolo zís-
kané kvapalné hnojivo s obsahom 15,29 % dusíka amoniunitrátového a 17,67 % dusíka or-
ganického, teda s obsahom 32,96 % dusíka celkového. Teplota vysolovania bola -19 °C.

Příklad 4

Z upravených a zahustených matečných lúhov podľa príkladu 1 a močoviny bol pri teplote 80 až 84 °C pripravený 75%-ný roztok močoviny, ktorý bol zmiešaný s 80%-ným roztokom dusičnanu amonného o teplote 115 °C v hmotnostnom pomere 1:1. Bolo tak získané kvapalné hnojivo o obsahu 16,28 % dusíka amonijnitrátového a 17,32 % dusíka organického, teda s obsahom 33,60 % dusíka celkového. Teplota vysolovania bola -20 °C.

Příklad 5

Z upravených a zahustených matečných lúhov podľa príkladu 1 a močoviny bol pri teplote 70 až 76 °C pripravený 70%-ný roztok močoviny, ktorý bol zmiešaný so 75%-ným roztokom dusičnanu amonného 115 °C teplým v hmotnostnom pomere 1:1. Bolo tak získané kvapalné hnojivo o obsahu 15,22 % dusíka amonijnitrátového a 16,72 % dusíka organického, teda o obsahu 31,94 % dusíka celkového. Teplota vysolovania bola -21 °C.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby kvapalných hnojív na báze močoviny a dusičnanu amonného s použitím matečných lúhov, odpadajúcich z výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitrozačným štiepením hexametyléntetramínu pomocou kyseliny dusičnej a anorganického dusitanu, vyznačujúci sa tým, že matečné lúhy, odpadajúce z výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, sa okyselia kyselinou dusičnou na pH 0 až 2, potom sú po dobu 10 až 60 minút, s výhodou po dobu 10 až 40 minút, vyhrievané na teplotu 90 až 103 °C, s výhodou na teplotu 92 až 98 °C, a po úprave pH pomocou amoniaku na hodnotu 7 až 9, s výhodou na hodnotu pH 8 až 9, je realizované ich zahustenie na maximálne 30 % východzej hmotnosti matečných lúhov, s nadväzujúcim prídavkom močoviny v takom množstve, aby vznikol 60 až 80%-ný roztok močoviny, s výhodou 70 až 75%-ný roztok močoviny, ktorý sa potom zmieša s 75 až 80%-ným vodným roztokom dusičnanu amonného v hmotnostnom pomere 1:1.