

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 30. 08. 79  
(21) PV 5903-79

(51) Int. Cl. C 01 G 3/10

(40) Zveřejněno 31. 07. 80  
(45) Vydáno 01 07 83

(75)  
Autor vynálezu HORYNA JAROSLAV ing., PARDUBICE

(54) Způsob oxidace odpadní zelené skalice dusíkatými sloučeninami v amoniakálním prostředí spojený s produkcí technicky využitelných oxidů železa a síranu amonného případně aminosloučenin

1

Vynález se týká způsobu oxidace odpadní zelené skalice dusíkatými sloučeninami v amoniakálním prostředí spojeného s produkcí technicky využitelných oxidů železa a síranu amonného případně aminosloučenin.

Zužitkování odpadní zelené skalice, jež se vyskytuje v značných množstvích např. při výrobě kysličníku titaničitého nebo při moření železných a ocelových hutních materiálů nebylo dosud uspokojivě vyřešeno. Část produkce se používá k přípravě železitých oxidů nebo jako flokulační činidlo při čištění vody, při konzervování dřeva, k hubení plevele, k dezodoraci a dezinfekci odpadků, v textilním průmyslu, litografii, k barvení kůží, k naleptávání hliníku a jako redukční činidlo v chemické preparaci.

Nedostatky známého stavu techniky nemá způsob podle vynálezu jehož podstata spočívá v tom, že se odpadní zelená skalice oxiduje dusíkatými sloučeninami v amoniakálním prostředí se současnou produkcí technicky využitelných oxidů železa a síranu amonného případně aminosloučenin tak, že se v míchaném průtočném prostoru navzájem nepřetržitě působí sloučeninami obecného vzorce I



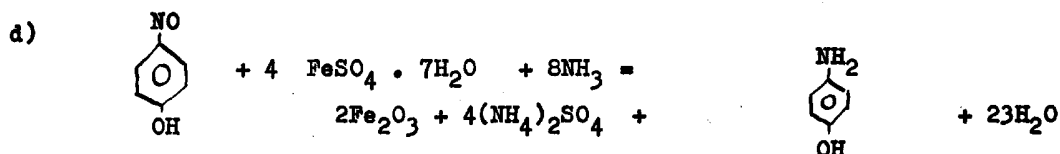
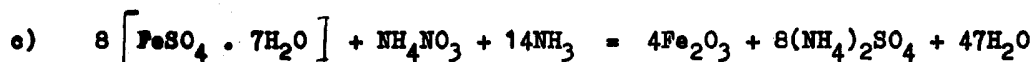
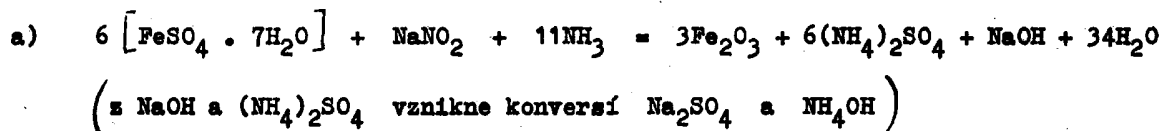
kde R značí H,  $NH_4^+$  nebo jiný kationt odvozený od alkalických kovů, alkalických zemin a solitvorných kovů anebo R značí zbytek organických alifatických či aromatických sloučenin obsahujících jeden až šestnáct atomů uhlíku případně i heteroatomy jako N, O, S, halogen,

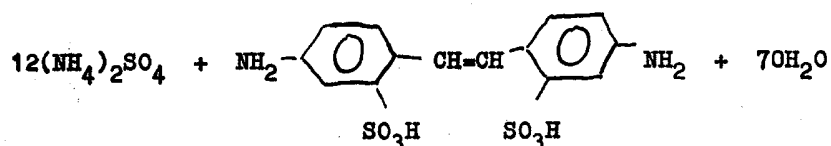
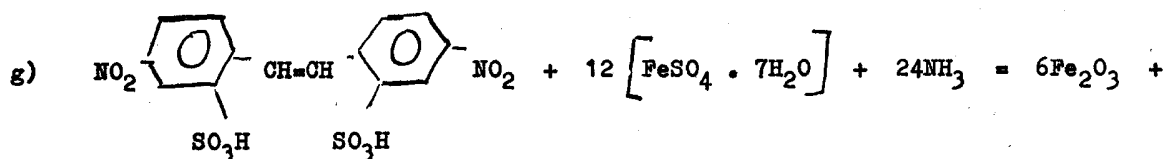
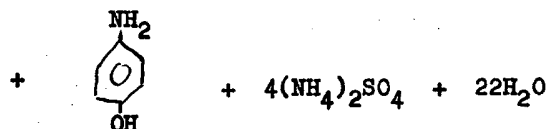
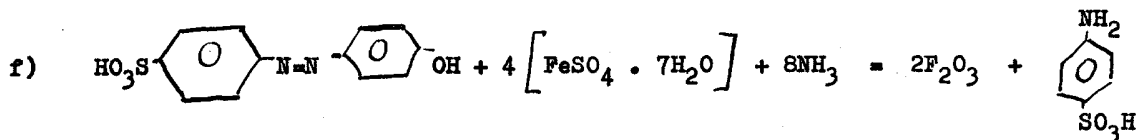
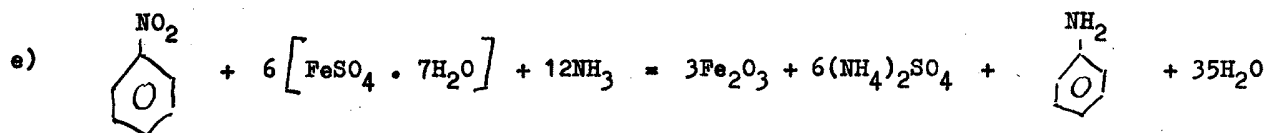
204 778

X značí 0 až 0<sub>3</sub> anebo seskupení -N-R' kde R' je benzenický či naftalenický zbytek, a=1 nebo 2, odpadní zelenou skalicí a čpavkem či čpavkovou vodou ve vodném prostředí tak, že se uvedené složky nepřetržitě směšují při teplotách 20 °C až bodem varu reakčních směsí při pH vyšším než 7,5 a vzniklé oxidy železa, síran amonný případně aminosloučeniny se oddělí některým ze známých postupů. Mícháný průtočný prostor se může zrealizovat např. reaktorem kotlového typu opatřeným nátokem a odpouštěcím přepadem nebo několika takovými reaktory propojenými za sebou, nebo horizontálním či vertikálním trubkovým reaktorem, zařízením žlabového charakteru či jiným známým zařízením používaným dosud pro jiné podobné způsoby nepřetržitých výrob. Při provádění oxidací za nižších teplot možno pracovat v beztlakových odvodušněných reaktorech (při oxidaci netěkavými sloučeninami) výhodnější se však jeví zařízení uzavřená případně konstruovaná pro tlaky do 0,2 až 0,5 MPa zamezující unikání těkavých složek do ovzduší. Zabudovaný míchací systém má homogenizovat reakční směs a umožňovat její odvádění z reakčního pásma.

Ze sloučenin definovaných obecným vzorcem I R(NX)<sub>a</sub> jsou vhodné např. dusitany, dusičnany, kyselina dusičná, dále nitrozo-, nitro- a azosloučeniny jako např. p-nitrozo-fenol, nitrometan, nitroetan, nitrobenzen, nitrotolueny, nitroxyleny, chlornitrobenzeny, dinitrochlorbenzeny, nitrofenoly, nitrokresoly, znitrované fenolétery, dinitrobenzen, dinitrotoluen, nitraniliny, nitrotoluidiny, nitronaftalen, dinitronaftaleny, 1-nitro-5,8-dichlor-naftalen, nitrozonaftoly, nitrobenzen a nitrotoluen sulfokyselin a jejich soli, nitrobenzoové kyseliny a jejich soli, dinitrobenzensulfokyselin (a soli) nitronaftalen-mono-, -di- či trisulfokyseliny a jejich soli p-nitrozo-N,N-dialkylaniliny 1 [4'-nitro-fenyl] -3-metylpyrazolon(5) a jeho nitroizomery, 1-fenyl-3-metyl-4-nitrozo-pyrazolon, nitrozoacetanilidy, 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfokyselina a její soli, dinitrodibenzylsulfoderiváty dále azobarviva připravená např. z fenolů, naftolů, arylaminů, aminoarylsulfonových a -karboxylových kyselin či jejich solí známými způsoby. Výčtem uvedených zástupců se naznačují možnosti využití nového postupu ale aplikace tím není omezena nebž lze zpracovávat všechny látky dosud redukované železem.

Komponenty se směšují v poměrech zvolených na základě stechiometrických poměrů charakterizovaných pro ilustraci několika reakčními schématy:





V případech, kde se oxidace zelené skalice zaměřuje na produkci oxidů železa a síranu amonného je výhodné použít mírného nadbytku oxidačních činidel jako např. dusitanů, dusičnanů, kyseliny dusičné apod. Je-li oxidace spojena současně s produkcí aminosloučenin je vhodné použít mírný nadbytek zelené skalice v reakční směsi. Žádané pH se dosahuje regulovaným dávkováním čpavku či čpavkové vody.

Při směšování komponent není rozhodující jakým způsobem se do reakčního pásma zavádějí neboť bezprostřední homogenizací mícháním se dosáhne koncentračního vyrovnání složek. Uvolněné reakční teplo se využívá k autotermnímu vedení procesu a nadbytek lze odvádět přičleněným chladičím systémem.

Produkty reakce se vzájemně oddělí některým ze známých způsobů dosud běžně aplikovaných při postupech redukcí dle Béchampa. Tak např. při oxidaci odpadní zelené skalice dusitany, dusičnany či kyselinou dusičnou se mechanickou separací snadno oddělí vzniklé pevné oxidy železa od vodného roztoku síranu amonného. Získaný roztok síranu amonného se bez další úpravy může použít jako tekuté hnojivo v zemědělství.

V případech, kdy se k oxidaci zelené skalice využijí vodorozpustné organické nitrolátky např. m-nitrobenzen-sulfokyselina resp. sulfonany nebo nitronaftalen sulfoderiváty potom se na konci chemických přeměn získá směs pevných oxidů železa a vodný roztok síranu amonného s rozpuštěným metanilátem či aminonaftalensulfosloučeninami. Mechanickou separací lze oddělit oxidy železa a z filtrátů se vykyselením získá - v pevné formě jako vnitřní sůl - příslušná aminosulfokyselina. Při kyselení lze použít jakoukoliv silnější minerální či organickou kyselinu ale v zájmu využití roztoku síranu amonného - např. jako tekuté

204 778

hnojivo - je výhodné použít ke kyselení  $H_2SO_4$ ,  $NH_3$  či  $H_3PO_4$ , tedy kyseliny, které nezanášejí do systému nežádoucí anionty ale naopak jsou pro vegetaci přínosem.

Postup podle vynálezu se opírá o některé dílčí poznatky získané dosud v oblasti preparativních násadových redukcí nitrolátek železnatými sloučeninami. Již v Ber. 12, 350, 1942 (1879) se referuje o možnostech redukce nitrosloučenin hydroxidem železnatým a v J. phys. Chem. 16, 131 (1912) je popsána redukce nitrobenzen na anilin ve vysokém výtěžku. V něm. pat. DRP 418 497 je uveden postup redukce nitrolátek, kde se nitrolátka rozemele, zhomogenizuje s alkalií a vnese do roztoku soli dvojmocného železa. Tak se připravovaly např. diaminoakridiny (J. Soc. Chem. Ind. 61, 159 T /1942/ anebo J. Chem Soc. 1945, 1008).

Citované pokusy reprezentovaly dosud spíše neobvyklé redukční postupy při preparaci aminosloučenin a neřešily komplexní technické zpracování problému jehož výsledkem by byla schůdná, spolehlivá a ekonomicky výhodná technologie oxidace zelené skalice produkující zplodiny reakce všechny potenciálně využitelné, tedy bezodpadová.

Vyšší účinek nového postupu zpracování odpadní zelené skalice lze charakterizovat následujícími výhodami:

1. Z odpadní zelené skalice se snadno vyrobí technicky využitelné oxidy železa, které neobsahují nečistoty, jež se běžně vyskytují v oxidech z redukci železem dle Béchampa, kde zdrojem nečistot byly jednak hutní příměsi v použitém železe ( $SiO_2$ , uhlík, karbidy, fosfidy apod.) jednak nerozpustný podíl vzniklý otěrem vyzdívky reduktoru během reakce, přičemž kontinuální vedení oxidace umožňuje získání stejnorodého produktu, což je při násadovém provedení těžko dosažitelné. Dalším významným produktem nové technologie je vodný roztok síranu amonného, který může nalézt uplatnění jednak jako tekuté hnojivo v zemědělství, ale poměrně čistý roztok lze zpracovávat i v oboru anorganických lučebnin anebo po konverzi se silnými basami jako např.  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Ca(OH)_2$  apod. lze regenerovat  $NH_3$  a využít příslušné sulfáty.
2. Oxidaci odpadní zelené skalice lze spojit s výrobou aminosloučenin kde kontinuální redukcí nitroso, nitro a azolátek lze - ve většině případů - nahradit klasický způsob jejich redukce železem dle Béchampa. Tím se dosáhne vyšší technické úrovně výroby, zvýší se produktivita práce a kapacita výrobního zařízení neboť nový postup umožňuje práci v reaktorech bez vyzdívky, které jsou navíc levnější.
3. V případě souběžné výroby aminosloučenin odpadají potíže se separací surových aminů, jako např. anilinu, toluidinů, xyloidinů, aminoindanů z dalších kapalných či nízkotajících aminů, které provázejí dosavadní výroby založené na redukci železem dle Béchampa. Zdrojem potíží je přítomnost emulgátorů a řezných olejů, případně i dalších obráběcích povrchově aktivních přísad, zanesených do reakčních směsí železem, a po redukci se jejich vlivem znesnadňovalo odsazování a oddělování vrstvy vzniklých surových aminů. To vedlo k prodlužování separačních operací a izolace aminů z nedokonale rozdělených reakčních směsí byla energeticky podstatně náročnější (přehánění vodní parou) vysoká spotřeba energií, nákladné výrobní zařízení.

4. Při kontinuální oxidaci odpadní zelené skalice je reakce podstatně rychlejší v porovnání s postupem dle Béchampa, kde je omezujícím faktorem rychlost rozpouštění kouskovitého železa.
5. Mírnější redukční potenciál systémů se zelenou skalicí - v porovnání s radikálnějším poměry u Béchampovy alternativy - umožňují selektivnější redukce dusíkatých seskupení u sloučenin s několika redukce schopnými centry jako např. kyseliny 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonové. Zatímco při redukci železem může žádanou 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonovou kyselinu znečišťovat patrnější podíl příslušné diaminodibenzylsulfonové kyseliny je při redukci zelenou skalicí stupeň znečištění nižší. Nový postup, prováděný v alkalickém prostředí, je vhodný i pro redukce dusíkatých sloučenin, které se v kyselém prostředí hydrolyzují či přesmykují.
6. Oxidace zelené skalice je dějem exotermním a její vedení při vyšších teplotách lze snadno převést na proces antotermní; přebytek reakčního tepla lze případně využít např. prostřednictvím výměníků tepla.
7. Ve spojení s výrobou sulfonovaných aminosloučenin lze - v řadě případů - dosáhnout významného zjednodušení v technologii neboť zbytkovou kyselinu sírovou ze sulfonace a nitrace lze zneutralizovat amoniakem a vzniklý síran amonný nechat projít redukcí kde se připojí k podílu síranu amonného uvolněného z oxidace zelené skalice. Tímto opatřením odpadne odstraňování  $H_2SO_4$  před redukcí (dosud zpravidla vápněním, odfiltrváním sádry s usilovným promýváním zadržovaných matečných louhů). Přínos je jednak ekonomický neboť se sníží náklady za energie, zvýší se produktivita práce, výlohy za použitý amoniak nebudou o mnoho vyšší než za vápno či vápenec a vznikající síran amonný může - jako vysolovací činidlo příznivě ovlivnit vylučování sulfonovaných aminosloučenin a jeho roztok z výroby lze nakonec použít buď jako hnojivo nebo v oblasti anorganického průmyslu.

#### Příklad 1

Do 5000 ml vody se přidá 4865 g zelené skalice a směs zahřeje na 50 °C; získá se roztok I.

Do 2500 ml vody se přidá 1480 g 56,3%ní železnaté soli kyseliny 2-nitronaftalen-4,8-disulfonové a směs se zahřeje na 50 °C; získá se roztok II.

Do reaktoru obsahu 250 ml s míchaldem, teploměrem, zpětným chladičem a čídlom pro měření pH, opatřeného přepadem pro kontinuální vedení reakce se uvádí roztok I rychlostí 500 ml/30 min a roztok II rychlostí 250 ml/30 min za současného přidávání čpavkové vody (26%ní), která se připouští takovou rychlostí, aby pH reakční směsi odpovídalo zřetelně alkalické reakci. Teplota v reaktoru se udržuje na 90 °C. Reakční směs obsahující 2-naftylamin-4,8-disulfoderivát ve výtěžku 97 % th na nasazenou nitrolátku odchází přepadem do zásobníku z něhož se odebírá a zpracovává některým ze známých způsobů.

204 778

## Příklad 2

Připraví se roztok zelené skalice jako u příkladu 1.

Vedle toho se do 1500 ml vody přidá 87,8 g pasty s obsahem 61,2 % 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonové kyseliny a zahřeje na 50 °C (roztok II).

Do reaktoru stejného typu jako u příkladu 1 se uvádí roztok zelené skalice rychlostí 500 ml/30 min a roztok II rychlostí 150 ml/30 min, přičemž pH reakční směsi a teplota udržují jako u příkladu 1.

Získá se reakční směs obsahující 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonan ve výtěžku 95,5 % th na nasazenou dinitrosloucheninu. Izolace se provede některým ze známých postupů např. po odfiltrování oxidů železa a vykyselení minerální kyselinou (jako HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) se vyloučí pevná vnitřní sůl 4,4'-diamino-2,2'-disulfonové kyseliny a po jejím mechanickým oddělením se - jako matečné louhy - získá vodný roztok síranu amonného.

## Příklad 3

Do 5000 ml vody se přidá 4865 g zelené skalice a směs zahřeje na 50 °C (roztok I).

Do 1500 ml se přidá 200 g dusitanu sodného a roztok zahřeje na 50 °C (roztok II).

Do reaktoru jako u příkladu 1 se uvádějí roztoky I resp. II rychlostmi 500 ml/30 min resp. 150 ml/30 min a čpavková voda tak, aby pH reakční směsi bylo kolem 10 a teplota 60 °C. Reakční směs odcházející přepadem, obsahuje oxidy železa a síran amonný vedle malého množství síranu sodného.

## P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob oxidace odpadní zelené skalice dusíkatými sloučeninami v amoniakálním prostředí spojený s produkcí technicky využitelných oxidů železa a síranu amonného případně aminoslouchenin vyznačený tím, že se v míchaném průtočném prostoru navzájem nepřetržitě působí sloučeninami obecného vzorce I



kde R značí H, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nebo jiný kationt odvozený od alkalických kovů, alkalických zemin a solitvorných kovů, anebo R značí zbytek organických alifatických či aromatických sloučenin obsahujících jeden až šestnáct atomů uhlíků případně i heteroatomy jako N, O, S, halogen, X značí O až O<sub>3</sub> anebo seskupení = N-R', kde R' je benzenický či naftalenický zbytek, a=1 nebo 2, odpadní zelenou skalicí a čpavkem či čpavkovou vodou ve vodném prostředí tak, že se uvedené složky nepřetržitě směšují při teplotách

20 °C až bodem varu reakčních směsí při pH vyšším než 7,5 a vzniklé oxidy železa, síran amonný případně aminosloučeniny se oddělí.

2. Způsob dle bodu 1, vyznačený tím, že se do reakce uvádějí sloučeniny obecného vzorce I obsahující jednu až čtyři solubilizační skupiny v molekule.
3. Způsob podle bodu 1 a 2 vyznačený tím, že se k oxidaci použijí organické dusíkaté sloučeniny obecného vzorce I, kde R představuje zbytek

