

Корисна модель відноситься до галузі хімічних технологій та являє собою спосіб комплексної утилізації некондиційних азотнокислотних окислювачів рідинного ракетного палива (РРП) на основі гідразину та його метилпохідних з одночасним отриманням деяких полінітропохідних ароматичної будови, нітруванням вуглеводневих олив та отриманням деяких солей гідразину та його похідних. Корисна модель може бути задіяна для знешкодження високотоксичних речовин з використанням отриманих хімічних продуктів у виробництві промислових вибухових речовин (ВР), у тому числі водовмісних, а також поліфункціональних присадних матеріалів до олив, палив тощо (зокрема, як інгібіторів корозії, а також протизносних присадок).

Відомий спосіб нітрування мінеральних олив, причому в якості нітруючого агента використовують азотну кислоту різних концентрацій [Шехтер Ю.Н., Калашников В.П., Горячева В.И. Нитрование минеральных масел. / Химия и технология топлив и масел. 1962. - №11. - С.40-45], також нітруючи суміші на основі H_2SO_4 та HNO_3 [А.Л. Дольберг. Определение азота в нитрованных нефтепродуктах. / Химия и технология топлив и масел. - 1966. - №7. - С.47-50] або аналогічні суміші - H_2SO_4 та NaNO_3 або навіть суміші H_2SO_4 та NaNO_2 , сумішами HNO_3 та оцтового ангідриду або HNO_3 та оцтової кислоти. [Бурмистров В.И. / Нефтепереработка и нефтехимия. - 1963. - №2. - С.44; 1964. - №9. С.38].

Отримані т.зв. "нітровані оливи" в якості діючої основи містять суміш нітровуглеводнів (нітроаренів та нітронафтенів), а також вищі жирні кислоти різної будови (продукти окислення вуглеводнів HNO_3). Обидва класи цих сполук є ПАВ і надають вуглеводневим системам властивості інгібіторів корозії чорних та деяких кольорових металів у різних середовищах.

Недоліками вищевказаної групи способів є значні витрати HNO_3 на одиницю маси отриманого "нітрованого олива" (помітна кількість HNO_3 не витрачається на нітрування, а залишається у нижньому, водному, шарі після розділення емульсійної реакційної суміші).

З другого боку, відомі способи використання несиметричного диметилгідразину (НДМГ) як оливорозчинного інгібітора корозії, який перевершує в 2-3 рази аналогічні інгібітори на основі ароматичних амінів, зокрема $\text{N,N'$ -діалкіл- p -фенілендіамін при захисті сталі або чавуну [Рожков И.В., Чуршук Е.С., Энглин Б.А., Саблина З.А. / Химия и технология топлив и масел, - 1962. - №2. С.60; Ингибированные масла и топлива / Под ред. Крейна С.Э. - ЦНИИТЭНефтехим. - 1964]. Недоліком способу є висока токсичність такої вуглеводневої системи.

Відомий також факт, що при сполученні амінів з нітрованими оливами та деякими солями Zn отримують присадки до олив та палив, які захищають не тільки чорні метали, але й мідь, свинець та деякі сплави від електрохімічної корозії, [Шехтер Ю.Н. и др. / Химия и технология топлив и масел. - 1964. - №12. - С.47; Шехтер Ю.Н., Евстратова Н.И., Чуршук Е.С., Крейн С.Э. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, - 1969. - №4. - С.24].

Найближчим за технічною суттю та результатом, що досягається, до заявленої корисної моделі є спосіб переробки некондиційних розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, які містять фтороводень та ортофосфорну кислоту, й який полягає в їх регенерації методом ректифікації (без видалення або з попереднім видаленням H_3PO_4 та HF) з отриманням водного розчину азотної кислоти чи з домішками ортофосфорної та кондиційного нітроолеуму або ж 90-95% HNO_3 з подальшим використанням одержаних продуктів в виробництвах мінеральних добрив та концентрованої азотної кислоти (прототип) [Созонтов В.Г. Технологічні схеми переробки некондиційних розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, які містять фтороводень та ортофосфорну кислоту. - Хімічна промисловість України. - 1999. - №3. - С.10-13].

Недоліком способу є те, що отримані в процесі ректифікації нітроолеум або 90-95% HNO_3 використовують для одержання малоцінних продуктів - мінеральних добрив, а також значна тривалість (до 8 годин) процесу видалення H_3PO_4 та HF через гетерогенність взаємодії меланжів з твердими $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ або $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Завдання корисної моделі - комплексна утилізація некондиційних токсичних азотнокислотних окислювачів РРП ("меланжів" та "амілу") та високотоксичних гідразиновмісних РРП таким чином, щоб отримати корисні хімічні продукти (енергоємні речовини або ж поліфункціональні присадні матеріали) та мінімізувати кількість токсичних відходів запропонованого технологічного рішення.

Поставлене завдання вирішується тим, що в відомому способі переробки некондиційних меланжів - окислювачів РРП, який включає ректифікацію окислювачів (без видалення або з попереднім видаленням з них H_3PO_4 та HF) з отриманням водного розчину азотної кислоти з домішками ортофосфорної кислоти та дистилляту - "нітроолеуму" або 90-95% HNO_3 , відповідно корисній моделі, відрізняється тим, що переробці підлягають також йодовмісні меланжі, отриманий нітроолеум розділяють повторною ректифікацією на зріджені оксиди азоту (IV) та 95-99,5% HNO_3 , яку використовують для нітрації деяких ароматичних сполук з отриманням полінітропохідних, та нітрації вуглеводневих олив та мастил з подальшим отриманням на їх основі поліфункціональних присадних матеріалів до мастил та олив, причому отримання полінітропохідних ароматичних сполук ведуть в одну або

кілька стадій при $t=20-130^\circ\text{C}$ протягом 30-400хв. при масовому співвідношенні $\frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{субстрат}_1)} = 0,2 - 10,0$, де

субстрат₁ - вихідна речовина при нітрації, або дією нітруючої суміші (НС) при $t=20-130^\circ\text{C}$ протягом 30-400хв. з фактором нітруючої активності (ФНА) НС, рівним 60-98, при коефіцієнті надлишку HNO_3 відносно теоретично необхідного, рівному 1,5-2,0, а нітрацію вуглеводневих мастил та/або олив проводять в одну або кілька стадій при

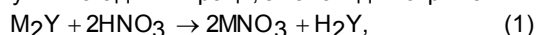
$t=10-80^\circ\text{C}$ протягом 0,2-7,0год. при масовому співвідношенні $\frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{субстрат}_2)} = 0,1 - 0,7$, або дією нітруючої суміші

при $t=0-80^\circ\text{C}$ протягом 0,2-6,0год. з ФНА НС, який дорівнює 50-95, при масовому співвідношенні $\frac{m(\text{НС})}{m(\text{субстрат}_2)} = 0,1 - 1,0$, або дією суміші H_2SO_4 та MNO_3 при тих же умовах, або дією суміші HNO_3 з оцтовим

ангідридом чи з оцтовою кислотою при $t=20-100^\circ\text{C}$ протягом 0,5-10,0год. при $\frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{субстрат}_2)} = 0,1 - 1,0$, (де

субстрат₂ - олива чи мастило, що підлягає нітрації), продукти нітрації після промивання водою нейтралізують гідразиновмісними компонентами РРП, відпрацьовану кислоту після кожної стадії нітрації використовують на

наступних стадіях нітрації, а також для отримання солей MNO_3 за схемою (1):



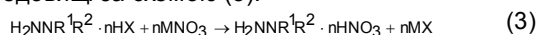
де $\text{M} = \frac{1}{2}\text{Mg}^{++}, \frac{1}{2}\text{Ca}^{++}, \frac{1}{2}\text{Sr}^{++}, \frac{1}{2}\text{Ba}^{++}, \frac{1}{2}\text{Pb}^{++}, \frac{1}{2}\text{Hg}^{++}, \text{Ag}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{Y} = \text{O}^{2-}, (\text{OH})^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$;

Гідразиновмісні компоненти РПП обробляють кислотами HX за схемою (2):



де $\text{HX} = \text{HF}, \text{HCl}, \text{HBr}, \frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{H}_3\text{PO}_4), \text{H}(\text{H}_2\text{PO}_4), \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}(\text{HSO}_4), \frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}(\text{HC}_2\text{O}_4)$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{n} = 1, 0-2, 0$;

з наступною обробкою солей $\text{H}_2\text{NNR}^1\text{R}^2 \cdot \text{nHX}$ солями MNO_3 у водному, спиртово-водному або спиртовому середовищі за схемою (3):



з отриманням солей $\text{H}_2\text{NNR}^1\text{R}^2 \cdot \text{nHNO}_3$ у вигляді концентрованих розчинів та/або у твердому стані після випарювання, до того ж в якості кислот HX можливо використання попередньо розведеної водою відпрацьованої нітруючої суміші після проведення нітрації.

Причому до гідразиновмісних компонентів РПП відносяться гідразин (можливо в суміші з гідразин-гідратом), монометилгідразин (ММГ), несиметричний диметилгідразин (НДМГ), "аерозин-50" (суміш НДМГ та гідразину в рівних масових частках).

Оксиди азоту, які отримані при ректифікації нітроолеуму та/або "амілу", використовують для отримання 80-85% HNO_3 методом "прямого синтезу", яку, за необхідності, ректифікують з отриманням 90-99% HNO_3 та 68-72% HNO_3 та використовують для отримання полінітропохідних ароматичних сполук та/або нітрації вуглеводневих масил та олив, або об'єднують, за необхідності, з відпрацьованою HNO_3 .

Кубовий залишок після ректифікації меланжів використовують для нейтралізації гідразиновмісних компонентів РПП та/або об'єднують з відпрацьованою HNO_3 .

А відпрацьовану HNO_3 та/або нітросуміш після останньої стадії нітрації ароматичних сполук за необхідністю використовують для нітрації олив та масил.

При цьому полінітропохідні ароматичних сполук відносяться до ряду: 1,3-динітробензол, 2,4-динітротолуол, 2,6-динітро-м-ксилол, 2,6-динітротолуол, 2,4,6-тринітротолуол, 2,4,6-тринітро-м-ксилол, 1,5-динітронафталін, 1,8-динітронафталін, 1,3,8-тринітронафталін, 1,5,8-тринітронафталін, 2,4,2',4'-тетранітродифеніламін, 2,4,6,2',4',6'-гексанітродифеніламін, 2,4,6-тринітроанілін, N,2,4,6-тетранітроанілін.

До того ж воду, яку відганяють при випарюванні розчинів солей складу $\text{H}_2\text{NNR}^1\text{R}^2 \cdot \text{nHX}$ та/або $\text{H}_2\text{NNR}^1\text{R}^2 \cdot \text{nHNO}_3$, використовують для промивання осаду полінітропохідних деяких ароматичних сполук, та/або "нітрованих олив чи масил", та/або розведення реакційної маси після проведення нітрації.

Суттєвими відмінностями корисної моделі, що заявляється, у порівнянні з прототипом є:

- можливість використання якості окислювачів, що утилізуються, - високої концентрації діючої речовини (HNO_3) - для отримання полінітроаренів - енергоємних речовин;

- можливість використання відпрацьованої HNO_3 після отримання полінітропродуктів (першої стадії) для проведення нітрування олив (другої стадії), що зменшує питомі вигради HNO_3 , то утилізується, на одиницю маси отриманих речовин;

- можливість проведення утилізації також гідразиновмісних РПП, тобто проведення сумісної утилізації окислювачів та паливних компонентів РП;

- можливість утилізації, окрім "фторвмісних" та "фосфорвмісних" меланжів, також "йодвмісних" меланжів.

Наводимо приклади виконання корисної моделі.

Приклад 1

Утилізація "амілу" та "гептилу" з отриманням технічного "ксилілу", технічного динітроксилолу, нейтралізованої нітрованої оливи та азотнокислого N,N-диметилгідразину.

Утилізації підлягає 330,0г "амілу". Дією мл води та повітря під тиском 0,8МПа отримують 513г 88% HNO_3 , яку розділяють на чотири порції - 394г, 54,5г, 13,6г та 50,5г.

54,5г 88% HNO_3 заливають у реактор, який устаткований механічною мішалкою, термометром, краплинною лією, розташований у бані з теплоносієм, потім додають при перемішуванні 161г 18%-вого олеуму та 70мл 98% H_2SO_4 (ФНА суміші 94,8 та послідовно додають евтектичну суміш 92,4г технічних динітроксилолів протягом 1,8год. так, щоб температура коливалась в інтервалі від 65°C напочатку до 95°C наприкінці. Потім реакційну суміш нагрівають до 100-105°C та втримують ще 1год., після чого охолоджують. Осад технічного тринітроксилолу ("ксилілу") відфільтровують, віджимають, відпрацьовану нітруючу суміш (НС) відокремлюють. Потім "ксиліл" ретельно промивають водою, висушують на повітрі. Вихід 112г (96,8%).

Відпрацьовану НС заливають в реактор (див. вище), додають 13,6г 88% HNO_3 . До утворенної НС (ФНА=93) при перемішуванні додають з краплинної лійки при охолодженні 24,0мл м-ксилолу протягом 2,5год. таким чином, щоб температура наприкінці процесу не перевищувала ~70°C. Потім охолоджують НС, відділяють верхній шар суміші технічних динітроксилолів, промивають водою, висушують. Вихід 35г (96%).

Відпрацьовану нітросуміш об'єднують із 50,5г 88% HNO_3 , отримують НС з ФНА ~87,0, яку заливають у краплинну лією, а у реактор завантажують 150г оливи АС-9,5. При перемішуванні та кімнатній температурі додають НС, потім витримують при 35-40°C 4год. при перемішуванні, охолоджують, відстоюють, відокремлюють верхній шар 158г "нітрованої" оливи АС-9,5, визначають її кислотне число.

Утилізації підлягає 444,4мл 97% НДМГ, який розділяють на дві порції 440мл та 4,4мл. Другу порцію додають до "нітрованої оливи" при перемішуванні. Отримують нейтралізовану "нітровану оливу" з присадними речовинами в розчині.

Відпрацьовану НС розводять водою (400мл). Першу порцію утилізованого НДМГ також розводять 300мл води

при перемішуванні та охолодженні, потім до цього розчину доливають при перемішуванні та охолодженні до $t=0-5^{\circ}\text{C}$ протягом 1,5 год. розчин відпрацьованої НС, отримують розчин нітрату та сульфату НДМГ.

394 г 88% HNO_3 нейтралізують при перемішуванні 545 г BaCO_3 , нерозчинний залишок фільтрують. Фільтрат додають до розчину солей НДМГ. Осад BaSO_4 , що утворився, через певний час фільтрують, промивають водою ($4 \times 100\text{мл}$). Об'єднані фільтрати впарюють на роторному вакуумному випарювачеві до маси кубового залишку 887 г, який містить 75% $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ (вихід 95%).

Приклад 2

Утилізація некондиційного меланжу, "гептилу" та ММГ з отриманням 2,4,6,2',4',6'-гексанітродифеніламіну ("гексила") і нейтралізованої нітрованої оливи ДС-11 та нітрату N-метилгідазонію.

Утилізації підлягає 196,9 г некондиційного меланжу наступного складу, мас. %: HNO_3 - 70; N_2O_4 - 25,6; H_3PO_4 - 0,7; HF - 0,5; вода - решта. Ректифікацією цього меланжу отримують дистилят (176,4 г), який містить (мас. %) 69,4 HNO_3 , 28,6 N_2O_4 , 1,4 води та ~0,6 HF, та кубовий залишок (~20,5 г), який складається із 74,7% HNO_3 , 6,7% H_3PO_4 , та 18,6% води. Повторна ректифікація дистиляту дає змогу відділити N_2O_4 та HF, в кубі отримують 82,8 мл 98% HNO_3 .

Отриману 98% HNO_3 заливають у реактор, устаткований термометром, механічною мішалкою, який розташований у бані з теплоносієм. Потім її нагрівають до $40-45^{\circ}\text{C}$ та протягом ~40 хв. при перемішуванні додають 23,3 г технічного 2,4,2',4'-тетранітродифеніламіну так, щоб температура у реакційній масі наприкінці

процесу дорівнювала $-85-90^{\circ}\text{C}$ $\left(\frac{m(\text{HNO}_3)}{m[(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{JNH}]} = 5,26 \right)$. Потім реакційну масу витримують при цій

температурі ще 15-20 хв., охолоджують до кімнатної температури, витримують ~20 хв. Осад гексила, що утворився, відфільтровують, віджимають, відпрацьовану кислоту відділяють. Потім осад гексила промивають водою, висушують на повітрі. Вихід 25,4 г (87%).

Дією води та повітря на попередньо виділений N_2O_4 під тиском 8,0 атм. отримують 85% кислоту, яку об'єднують із відпрацьованою HNO_3 . Отриманий розчин кислоти заливають у краплинну лійку, а 600 г оливи ДС-11 заливають в реактор. При перемішуванні та охолодженні водою додають із краплинної лійки HNO_3 , потім витримують при $t=40-50^{\circ}\text{C}$ протягом 2,5 год. Реакційну масу відстоюють ~1 год.

Верхній шар - 650 г "нітрованої оливи" - відділяють, багаторазово промивають водою, визначають його кислотне число та нейтралізують 20,6 мл 97% НДМГ, отримуючи оливу, що містить розчинені полі функціональні домішки, зокрема, солі N,N-диметилгідазинію з відповідними кислотами в розчині.

Нижній шар містить 68 мл 60% HNO_3 , яку об'єднують із кубовим залишком ректифікації меланжу. Отриманий розчин розводять 50 мл води та нейтралізують при перемішуванні 63,3 г безводного Na_2CO_3 перемішують до припинення газоутворення.

Утилізації підлягає 54,0 г 95% ММГ, який завантажують у реактор (див. вище), при перемішуванні з краплинної лійки так, щоб температура не перевищувала 20°C , прикапують 103 мл 34%-вого розчину HCl. Отриманий розчин солянокислого N-метилгідазину додають при перемішуванні до розчину NaNO_3 . Реакційну масу впарюють на роторному вварювачеві під вакуумом, залишок охолоджують. Осад, що утворився, відфільтровують, віджимають, промивають етанолом ($3 \times 5\text{мл}$).

Об'єднані фільтрати, за необхідності, впарюють ще раз до маси залишку 155,5 г, що містить 75% $\text{CH}_3\text{NHNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ (вихід 96%).

Наведенні вище приклади виконання корисної моделі свідчать про можливість сумісної утилізації азотнокислотних окислювачів РРП та гідазиновмісних компонентів РРП з одночасним отриманням полінітропохідних ароматичних сполук, а також солей гідазиновмісних РРП з азотною кислотою та деякими компонентами "нітрованих" олив та/або мастил. Полінітропохідні можуть бути використані як індивідуальні ВР так і компоненти промислових ВР ("амоналів", "амонітів", водовмісних ВР тощо), а солі гідазину та його похідні - як компоненти водовмісних та сумішевих ВР, деяких пропелантів та як поліфункціональні присадні матеріали для олив та/або мастил (як інгібітори корозії у водних або вуглеводневих середовищах, як протизносні добавки тощо).