



УКРАЇНА

(19) UA (11) 10231 (13) U

(51) 7 C01B21/16, C01B21/20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) СПОСІБ СУМІСНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ АЗОТНОКИСЛОТНИХ ОКИСЛЮВАЧІВ ТА ГІДРАЗИНОВІСНИХ КОМПОНЕНТІВ РІДИННОГО РАКЕТНОГО ПАЛИВА З ОТРИМАННЯМ ДЕЯКИХ СОЛЕЙ НА ОСНОВІ НІТРОВАНИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ МАТЕРІАЛІВ**

1

2

(21) u200502672

(22) 24 03 2005

(24) 15 11.2005

(46) 15 11 2005, Бюл № 11, 2005 р

(72) Панасюк Олександр Григорович, Шестозуб
Анатолій Борисович(73) Панасюк Олександр Григорович, Шестозуб
Анатолій Борисович

(57) 1 Спосіб сумісної утилізації азотнокислотних окислювачів та гідразиновісних компонентів рідинного ракетного палива (РРП) з отриманням деяких солей на основі нітрованих вуглеводневих матеріалів, 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 який 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 вуглеводневих олиव та мастил з подальшим отриманням на їх основі поліфункціональних присадних матеріалів до мастил та олив, причому нітрацію вуглеводневих мастил та/або олив проводять в одну або кілька стадій при $t = 10-80^\circ C$ протягом 0,2-7,0 год при масовому

співвідношенні $\frac{m(HNO_3)}{m(\text{субстрат})} = 0,1-0,7$, або дією

нітруючої суміші (НС) при $t = 0-80^\circ C$ протягом 0,2-6,0 год з фактором нітруючої активності (ФНА) НС, який дорівнює 50-95, при масовому співвід-

ношенні $\frac{m(HNO_3)}{m(\text{субстрат})} = 0,1-1,0$, 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 $t = 20-100^\circ C$ протягом 0,5-10,0 год при

$\frac{m(HNO_3)}{m(\text{субстрат})} = 0,1-1,0$, (де субстрат - олива чи

мастило, що підлягає нітрації), продукти нітрації після промивання водою нейтралізують деякими кисневмісними органічними основами, відпрацьовану кислоту після кожної стадії нітрації викорис-

товують на наступних стадіях нітрації, а також для нейтралізації гідразиновісних компонентів РРП за схемою (I)

де $R^1, R^2 = H, CH_3, n = 1, 0-2, 0$,

яку проводять при $t = -10-25^\circ C$ протягом 10-100 хв у водному, спиртово-водному або спиртовому середовищах, а отримані солі або їх суміші використовуються у вигляді концентрованих розчинів та/або у твердому стані після випарювання

2 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що до гідразиновісних компонентів РРП відносяться гідразин (можливо в суміші з гідразин-гідратом), монометилгідразин (ММГ), несиметричний диметилгідразин (НДМГ), "аерозин-50" (суміш НДМГ та гідразину в рівних масових частках)

3 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що кисневмісні органічні основи відносяться до ряду сечовина, діалкілсечовини складу $Alk^1_2NCONH_2$, монометилосечовина, N,N-диметилосечовина, моноетаноламін, диетаноламін, триетаноламін, N,N-діалкілетаноламін, N-алкілдіетаноламін ($Alk^1 = CH_3 - C_4H_9$), морфолін, N-алкілморфолін складу $Alk^2N(CH_2CH_2)_2O$ ($Alk^2 = CH_3 - C_{10}H_{21}$)

4 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що оксиди азоту, які отримані при ректифікації нітроолеуму та/або "аміл", 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 нітрації вуглеводневих мастил та олив, або об'єднують, за необхідності, з відпрацьованою HNO_3

5 Спосіб за пп 1, 4, який відрізняється тим, що кубовий залишок після ректифікації меланжів використовують для нейтралізації гідразиновісних компонентів РРП та/або об'єднують з відпрацьованою HNO_3

6 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що воду, яку відганяють при випарюванні розчинів солей складу $H_2NNR^1R^2nHNO_3$, використовують для промивання "нітрованих" олив чи мастил, та/або розведення реакційної маси після проведення нітрації

(13) U

(11) 10231

(19) UA

Корисна модель відноситься до галузі хімічних технологій та являє собою спосіб сумісної утилізації некондиційних азотнокислотних окислювачів рідинного ракетного палива (РРП) на основі гідрозину та його метилпохідних з одночасним отриманням деяких нітрованих вуглеводневих матеріалів і солей гідрозину та його похідних. Корисна модель може бути задіяний 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 оливи, палив тощо (зокрема, як інгібіторів корозії, а також протизноєвих присадок).

Відомий спосіб нітрування мінеральних оливи, 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 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 так звані "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 поверхнево-активними речовинами (ПАР) 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 оливи" (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 диметилгідрозину (НДМГ) як оливорозчинного інгібітора корозії, який перевершує в 2-3 рази аналогічні інгібітори на основі ароматичних амінів, зокрема N,N'-діалкіл-p-фенілендіамін при захисті сталі або чавуну [Рожков И. В., Чуршуков 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. - ЦНИИТЭ Нефтехим - 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 оливи 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., Чуршуков 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 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. Технологичная схема переработки некондиционных растворов азотной кислоты и оксидов азота, которые содержат фтороводень и ортофосфорную кислоту - Химическая промышленность Украины - 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 $Ca(NO_3)_2$ або $Al(NO_3)_3$.

Завдання корисної моделі - комплексна утилізація некондиційних токсичних азотнокислотних окислювачів РРП ("меланжів" та "амілу") та високотоксичних гідрозиновмісних РРП шляхом використання утилізуємих окислювачів для багатостадійного нітрування оливи з наступною нейтралізацією відпрацьованих кислих сумішей гідрозиновмісними РРП, що дозволить отримати корисні хімічні продукти з мінімальними кількостями токсичних відходів.

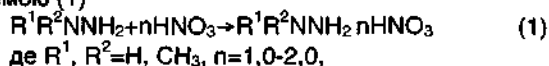
Поставлене завдання вирішується тим, що в відомому способі переробки некондиційних меланжів - окислювачів РРП, який включає ректифікацію окислювачів (без видалення або з попереднім видаленням з них H_3PO_4 та HF) з отриманням водного розчину азотної кислоти з домішками ортофосфорної кислоти та дистилату - "нітроолеуму" або 90-95% HNO_3 , відповідно корисної моделі, відрізняється тим, що переробці підлягають також йодвмісні меланжі, отриманий нітроолеум розділяють повторною ректифікацією на зріджені оксиди азоту (IV) та 95-99,5% HNO_3 , яку використовують для нітрації вуглеводневих оливи та мастил з подальшим отриманням на їх основі поліфункціональних присадних матеріалів до мастил та оливи, причому нітрацію вуглеводневих мастил та/або оливи проводять в одну або кілька стадій при $t=10-80^\circ C$ протягом 0,2-7,0 год при масовому співвідношенні - $\frac{m(HNO_3)}{m(\text{субстрат})} = 0,1-0,7$, або дією нітруючої

суміші (НС) при $t=0-80^\circ C$ протягом 0,2-6,0 год з фактором нітруючої активності (ФНА) НС, який дорівнює 50-95, при масовому співвідношенні $\frac{m(НС)}{m(\text{субстрат})} = 0,1-0,1$, 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 0,5-10,0 год при $\frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{субстрат})} = 0,1-0,1$, (де субстрат - олива чи

мастило, що підлягає нітрації), продукти нітрації після промивання водою нейтралізують деякими кисеньовмісними органічними основами, відпрацьовану кислоту після кожної стадії нітрації використовують на наступних стадіях нітрації, а також для нейтралізації гідразиновмісних компонентів РРП за схемою (1)



яку проводять при $t=-10-25^{\circ}\text{C}$ протягом 10-100хв у водному, спиртово-водному або спиртовому середовищах, а отримані солі або їх суміші використовуються у вигляді концентрованих розчинів та/або у твердому стані після впарювання

До гідразинвмісних компонентів РРП відносяться гідразин (можливо в суміші з гідразингідратом), монометилгідразин (ММГ), несиметричний ди-метилгідразин (НДМГ), "аерозин -50" (суміш НДМГ та гідразину в рівних масових частках)

А кисеньовмісні органічні основи відносяться до ряду сечовина, диалкілсечовини складу $\text{Alk}_2\text{NCONH}_2$, монометилполсечовина, N,N-диметилполсечовина, моноетаноламін, диетаноламін, триетаноламін, N,N-диалкілетаноламін, N-алкілдиетаноламін ($\text{Alk}^1=\text{CH}_3-\text{C}_4\text{H}_9$), морфолін, N-алкілморфолін складу $\text{Alk}^1_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ($\text{Alk}^2=\text{CH}_3-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$)

При цьому, 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 нітрації вуглеводневих масил та олів, або об'єднують, за необхідності, з відпрацьованою HNO_3

До того ж кубовий залишок після ректифікації меланжів використовують для нейтралізації гідразиновмісних компонентів РРП та/або об'єднують з відпрацьованою HNO_3

Крім того, воду, яку відганяють при впарюванні розчинів солей складу $\text{H}_2\text{NNR}^1\text{R}^2\text{nHNO}_3$, використовують для промивання "нітрованих" олів чи масил, та/або розведення реакційної маси після проведення нітрації

Суттєвими відмінностями винаходу, що заявляється, у порівнянні з прототипом є

- можливість використання якості окислювачів, що утилізуються, - високої концентрації діючої речовини (HNO_3) - для нітрації вуглеводневих олів,

- можливість проведення утилізації також гідразиновмісних РРП, тобто проведення сумісної утилізації окислювачів та паливних компонентів РРП,

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

Наводимо приклади виконання корисної моделі

Приклад 1 Утилізація "амілу" та ММГ з отриманням нейтралізованої нітрованої оливи "ДС-11" та азотнокислого N-метилгідразину

Утилізації підлягає 46,0г "амілу", який під тиском 1МПа переводять методом "прямого синтезу" в 71,6г 88% HNO_3

В реактор, устаткований краплинною лійкою, термометром, механічною мішалкою, завантажують 200г оливи "ДС-11" При перемішуванні прикапують з краплинної лійки 88% HNO_3 , витримують реакційну масу при $t=50-55^{\circ}\text{C}$ та перемішуванні протягом 2год 10хв Реакційну масу відстоюють протягом 1год Верхній шар ~215г "нітрованої" оливи - відстоюють, багаторазово промивають водою, визначають її кислотне число та нейтралізують 10г 94% диетаноламіну, отримують оливу "ДС-11" з розчиненими речовинами-присадками, в тому числі солями деяких кислот з диетаноламіном

Нижній шар містить 31,6г 57% HNO_3 , яку заливають в краплинну лійку Утилізації підлягає 13,8г 95% монометилгідразину, який завантажують в реактор, розводять 15 мл води, потім при перемішуванні та $t<15^{\circ}\text{C}$ прикапують розчин HNO_3 Отриманий розчин впарюють на роторному вакуумному впарювачеві, отримуючи 41,6г 75% - розчину монометилгідразину азотнокислого

Приклад 2 Утилізація "амілу" та НДМГ з отриманням нейтралізованої нітрованої оливи "ДС-11" та азотнокислого N,N-диметилгідразину

Утилізації підлягає 46,0г "амілу", який під тиском 1МПа переводять методом "прямого синтезу" в 71,6г 88% HNO_3

В реактор, устаткований краплинною лійкою, термометром, механічною мішалкою, завантажують 200г оливи "ДС-11" При перемішуванні прикапують з краплинної лійки 88% HNO_3 , витримують реакційну масу при $t=50-55^{\circ}\text{C}$ та перемішуванні протягом 2год 10хв Реакційну масу відстоюють протягом 1год Верхній шар ~215г "нітрованої" оливи - відстоюють, багаторазово промивають водою, визначають її кислотне число та нейтралізують 17,8г N-(н-октил)морфоліну, отримують оливу "ДС-11" з розчиненими речовинами-присадками, в тому числі солями деяких кислот з N-(н-октил)морфоліном

Нижній шар містить 31,6г 57% HNO_3 , яку заливають в краплинну лійку Утилізації підлягає 16,7г 92% N,N-диметилгідразину, який завантажують в реактор, розводять 15мл води, потім при перемішуванні та $t<10^{\circ}\text{C}$ прикапують розчин HNO_3 Отримують 63,3г 52,8% - розчину солі умовної формули $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot 1,1\text{HNO}_3$

Наведені вище приклади виконання корисної моделі свідчать про можливість сумісної утилізації азотнокислотних окислювачів РРП та гідразиновмісних компонентів РРП з одночасним отриманням солей гідразиновмісних РРП з азотною кислотою та деякими компонентами "нітрованих" олів та/або масил Солі гідразину та його похідних можуть бути використані як компоненти водовмісних та сумішевих ВР, деяких пропелантів та як поліфункціональні присадні матеріали для олів та/або масил (як інгібітори корозії у водних або вуглеводневих середовищах, як протизносні добавки тощо)

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Підписне

Тираж 26 прим

Міністерство освіти і науки України

Державний департамент інтелектуальної власності, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601