



УКРАЇНА

(19) UA (11) 10609 (13) U

(51) 7 C01B21/40

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ**(54) СПОСІБ СУМІСНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ АЗОТНОКИСЛИХ ОКИСЛЮВАЧІВ РІДИННОГО РАКЕТНОГО ПАЛИВА (РРП) ТА ГІДРАЗИНОВІСНИХ РРП З ОТРИМАННЯМ ДЕЯКИХ АРОМАТИЧНИХ ПОЛІНІТРОПОХІДНИХ ТА ДЕЯКИХ СОЛЕЙ НА ОСНОВІ НІТРОВАНИХ ОЛІЙ**

1

2

(21) u200504990

(22) 26 05 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 рідинного ракетного палива (РРП) та гідразиновісних РРП з отриманням деяких ароматичних полінітропохідних та деяких солей на основі нітрованих олив, 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 , 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 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 $t = 20 - 130^\circ C$ протягом 30-400 хв при масовому

співвідношенні $\frac{m(HNO_3)}{m(субстрат_1)} = 0,2 - 1,0$, де суб-

страт₁ - вихідна речовина при нітрації, або дією нітруючої суміші (НС) при $t = 20 - 130^\circ C$ протягом 30-400 хв з фактором нітруючої активності (ФНА) НС, що дорівнює 60 - 98, при коефіцієнті надлишку HNO_3 відносно теоретично необхідного, що дорівнює 1,5 - 2,0, а 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 масо-

вому співвідношенні $\frac{m(HNO_3)}{m(субстрат_2)} = 0,1 - 0,7$, або

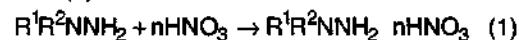
дією нітруючої суміші при $t = 0 - 80^\circ C$ протягом 0,2 - 6,0 год з ФНА НС, який дорівнює 50 - 95, при

масовому співвідношенні $\frac{m(HNO_3)}{m(субстрат_2)} = 0,1 - 1,0$,

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 $t = 20 - 100^\circ C$ протягом 0,5 -

10,0 год, при $\frac{m(HNO_3)}{m(субстрат_2)} = 0,1 - 1,0$ (де субстрат₂

- олива чи мастило, що підлягає нітрації), продукти нітрації після промивання водою нейтралізують амінами гетероциклічної будови, відпрацьовану кислоту після кожної стадії нітрації використовують на наступних стадіях нітрації, а також для нейтралізації гідразиновісних компонентів РРП за схемою (1)



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 гідразингідратом), монометилгідразин (ММГ), несиметричний диметилгідразин (НДМГ), аерозин -50 (суміш НДМГ та гідразину в рівних масових частках)

3 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що до амінів гетероциклічної будови відносяться піридин, 2-, 3-, 4-піколини, хінолін, 2-, 4-метилхіноліни, похідні імідазоліну, похідні імідазолідину, піперидин

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 отримання полінітропохідних ароматичних сполук та/або 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

(13) U

(11) 10609

(19) UA

компонентів РРП та/або об'єднують з відпрацьованою HNO_3 .

6. Спосіб за пп.1, 4, 5, який відрізняється тим, що відпрацьовану HNO_3 та/або нітросуміш після останньої стадії нітрації ароматичних сполук за необхідності використовують для нітрації олиив та мастил.

7. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що 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.

8. Спосіб за пп.1, 4, 7, який відрізняється тим, що воду, яку відганяють при випарюванні розчинів солей складу $\text{H}_2\text{NNR}^1\text{R}^2 \cdot n\text{HNO}_3$, використовують для промивання осаду полінітропохідних деяких ароматичних сполук та/або нітрованих олиив чи мастил, та/або розведення реакційної маси після проведення нітрації.

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 олиив 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 олиив, палив тощо (зокрема, як інгібіторів корозії, а також протизноєсних присадок).

Відомий спосіб нітрування мінеральних олиив, 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 олиив" 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 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 олиив" (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 диметилгід-разину (НДМГ) як

оливорозчинного інгібітора корозії, який перевершує в 2-3 рази аналогічні інгібітори на основі ароматичних амінів, зокрема N,N'-диалкіл-п-фенілендіамін при захисті сталі або чавуну [Рожков И. В., Чуршуков Е. С., Энг-лин Б. А., Саблина З. А. / Химия и технология топлив и масел. - 1962. - №2. - С. 60; Ингибированные масла и топлива / Под ред. Крейна С.Э. - ЦНИИТЭНефте-ХИМ.-1964]. Недоліком способу є висока токсичність такої вуглеводневої системи.

Відомий також факт, що при сполученні амінів з нітрованими олиивами та деякими солями Zn отримують присадки до олиив 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 корисної моделі, що заявляється 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. 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 висо-

котоксичних гідразинівмісних 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 дистиляту - "нітроолеуму" або 90-95% HNO_3 , відповідно корисній моделі, відрізняється тим, що переробці підлягають також йодвмісні меланжі, отриманий нітроолеум розділяють повторною ректифікацією на зріжені оксиди азоту (IV) та 95-99,5% HNO_3 , яку використовують для нітрації деяких ароматичних сполук з отриманням полінітропохідних та нітрації вуглеводневих олиф та мастил з подальшим отриманням на їх основі поліфункціональних присадних матеріалів до мастил та олиф, причому отримання полінітропохідних ароматичних сполук ведуть в одну або кілька стадій при $t=20-130^\circ C$ протягом 30-400хв. при масовому співвідношенні

$$\frac{m(HNO_3)}{m(\text{субстрат}_1)} = 0,2 - 11,0, \text{ де субстрат}_1 - \text{вихідна}$$

речовина при нітрації, або дією нітруючої суміші (НС) при $t=20-130^\circ C$ 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 олиф проводять в одну або кілька стадій при $t=10-80^\circ C$ протягом 0,2-7,0 год. при масовому співвідношенні

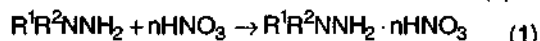
$$\frac{m(HNO_3)}{m(\text{субстрат}_2)} = 0,1 - 0,7, \text{ або дією нітруючої суміші}$$

міші при $t=0-80^\circ C$ протягом 0,2-6,0 год. з ФНА НС, який дорівнює 50-95, при масовому співвідношенні $\frac{m(HNO_3)}{m(\text{субстрат}_2)} = 0,1 - 1,0$, 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 $t=20-100^\circ C$ протягом 0,5-10,0 год.

$$\text{при } \frac{m(HNO_3)}{m(\text{субстрат}_2)} = 0,1 - 1,7, \text{ (де субстрат}_2 - \text{олива}$$

чи мастило, що підлягає нітрації), продукти нітрації після промивання водою нейтралізують амінами гетероциклічної будови, відпрацьовану кислоту після кожної стадії нітрації використовують на наступних стадіях нітрації, а також для нейтралізації гідразинівмісних компонентів РРП за схемою (1):



де $R^1, R^2=H, CH_3$; $n=1,0-2,0$,

яку проводять при $t=-10-25^\circ C$ 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 впаровання.

До гідразинівмісних компонентів РРП відносяться гідразин (можливо в суміші з гідразингідратом), монометилгідразин (ММГ), несиметрич-

ний диметилгі-дразин (НДМГ), "аерозин-50" (суміш НДМГ та гідразину в рівних масових частках).

До амінів гетероциклічної будови відносяться піридин, 2-, 3-, 4-піколіни, хінолін, 2-, 4-метилхіноліни, похідні імідазоліну, похідні імідазолідину, піперідин.

Крім того оксиди азоту, які отримані при ректифікації нітроолеуму та/або "аміп", 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 мастил та олиф, або об'єднують, за необхідності, з відпрацьованою HNO_3 .

А кубовий залишок після ректифікації меланжів використовують для нейтралізації гідразинівмісних компонентів РРП та/або об'єднують з відпрацьованою HNO_3 .

До того ж відпрацьовану HNO_3 та/або нітросуміш після останньої стадії нітрації ароматичних сполук за необхідністю використовують для нітрації олиф та мастил.

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.

Воду, яку відганяють при випарюванні розчинів солей складу $H_2NNR^1R^2 \cdot nHNO_3$, використовують для промивання осаду полінітропохідних деяких ароматичних сполук, та/або "нітрованих олиф чи мастил", та/або розведення реакційної маси після проведення нітрації.

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

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

можливість використання відпрацьованої HNO_3 після отримання полінітро-продуктів (першої стадії) для проведення нітрування олиф (другої стадії), що зменшує питомі витрати HNO_3 , що утилізується, на одиницю маси отриманих речовин;

можливість проведення утилізації також гідразинівмісних РРП, тобто проведення сумісної утилізації окислювачів та паливних компонентів РРП;

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

Приклад 1. Утилізація некондиційного меланжу та гептилу з отриманням 2,4,6,2',4',6'-гексанітродифеніламіну ("гексилу") та нейтралізованої нітрованої оливи ДС-11 та азотнокислого монометилгідразину.

Утилізації підлягає 196,9г 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 (176,4г), який містить (мас. %) 69,4 HNO_3 , 28,6 N_2O_4 , 1,4 води та -0,6 HF , та кубовий залишок (~20,5г), 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 82,8мл 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°C та протягом ~40хв при перемішуванні додають 23,3г технічного 2,4,2',4'-тетранітродифеніламіну так, щоб температура у реакційній масі наприкінці процесу дорівнювала

$$\sim 85-90^\circ\text{C} \left(\frac{m(\text{HNO}_3)}{m((\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{NH}} = 5,26 \right) \text{ Потім реа-}$$

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

Дією води та повітря на попередньо виділений N_2O_4 під тиском 8,0 атм отримують 85%-ву кислоту, яку об'єднують із відпрацьованою HNO_3 . Отриманий розчин кислоти заливають у краплинну лійку, 600г оливи ДС-11 заливають у реактор (див вище). При перемішуванні та охолодженні водою додають розчин HNO_3 та витримують при $t=40-50^\circ\text{C}$, протягом 2,5год. Потім реакційну масу відстоюють ~1год. Верхній шар - 650г "нітрованої оливи" - відділяють, багаторазово промивають водою, визначають його кислотне число та нейтралізують 24,8г піколіну, отримують оливу, що містить деякі присадки, в тому числі розчинні солі 2-метилпіридинію з відповідними кислотами.

Нижній шар містить 93г 60% HNO_3 , яку об'єднують із кубовим залишком ректифікації меланжу. Отриману кислоту заливають у краплинну лійку, в реактор - 53,4г 96% ММГ, який підлягає утилізації. При перемішуванні додають 40мл 98% етанолу, потім при зовнішньому охолодженні до $t < 20^\circ\text{C}$ (в розчині) прикапують розчин HNO_3 . Отриманий розчин впарюють на роторному вакуумному впарювачі, відганяючи водний етанол, отримують 148,2г 82% розчину $\text{CH}_3\text{NHNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$.

Приклад 2. Утилізація некондиційного амілу, гептилу та пдразину з отриманням 2,4,6,2',4',6'-гексанітродифеніламіну ("гексилу"), нейтралізованої нітрованої оливи ДС-11 та нітрату N,N-диметилпдразонію.

Утилізації підлягає 40,5мл амілу, який розділяють на дві частини - 25,8мл та 14,7мл. Першу частину дією кисню та води під тиском 5МПа переводять в 35,5мл 98,5% HNO_3 . Отриману кислоту заливають у реактор, устаткований термометром та механічною мішалкою, який розташований у

бані з теплоносієм. Потім її нагрівають до 40–46°C та протягом ~35хв при перемішуванні додають 10,0г технічного 2,4,2',4'-тетранітродифеніламіну так, щоб температура у реакційній масі наприкінці процесу дорівнювала ~85–95°C

$$\left(\frac{m(\text{HNO}_3)}{m((\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{NH}} = 5,26 \right) \text{ Потім реакційну}$$

масу витримують при цій температурі ще 20-25хв, охолоджують до кімнатної температури, витримують ~15хв. Осад "гексилу", що утворився, відфільтровують, віджимають, відпрацьовану кислоту відділяють. Потім осад "гексилу" промивають водою, висушують на повітрі. Вихід 10,3г (82%).

Дією води та повітря на другу частину амілу (N_2O_4) під тиском 7,5атм синтезують 84% кислоту, яку об'єднують із відпрацьованою HNO_3 . Отриманий розчин кислоти заливають у краплинну лійку, 255г оливи ДС-11 заливають у реактор. При перемішуванні та охолодженні водою додають із краплинної лійки HNO_3 , потім витримують при перемішуванні та $t=40-45^\circ\text{C}$ протягом 2,67год. Реакційну масу відстоюють ~1,3год. Верхній шар - 280г "нітрованої оливи" - відділяють, багаторазово промивають водою, визначають його кислотне число та нейтралізують 14,8г піколіну, отримуючи оливу, що містить, в тому числі, розчинні солі піколінію з відповідними кислотами.

Нижній шар містить 40г 60% HNO_3 , яку заливають у краплинну лійку. Утилізації підлягає 27,1мл 96,0% НДМГ, який завантажують у реактор, розводять його 10мл води, охолоджують до -5°C . При перемішуванні та охолодженні прикапують HNO_3 так, щоб температура не перевищувала 13°C . Отримують 71,7г (вихід $\approx 100\%$) 62,5% - 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 пдразино-місних компонентів РРП з одночасним отриманням полінітропохідних ароматичних сполук, а також солей пдразино-місних РРП з азотною кислотою та деякими компонентами "нітрованих" оли- в та/або мастил. Полінітропохідні можуть бути використані як індивідуальні ВР та і компоненти промислових ВР ("амоналів", "амонітів", водовмісних ВР тощо), а солі пдразину та його похідні - як компоненти водовмісних та сумішевих ВР, деяких пропелантів та як поліфункціональні присадні матеріали для оли- в та/або мастил (як інгібітори корозії у водних або вуглеводневих середовищах, як протизносні добавки тощо).