



УКРАЇНА

(19) UA (11) 15441 (13) U
(51) МПК (2006)
C06B 31/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ КОМПЛЕКСНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ АЗОТНОКИСЛОТНИХ ОКИСЛЮВАЧІВ РІДИННОГО РАКЕТНОГО ПАЛИВА (РРП) З ОДНОЧАСНИМ ОТРИМАННЯМ ПОЛІНІТРОСПОЛУК ТА ДЕЯКИХ АЗОТНОКИСЛИХ СОЛЕЙ ПОХІДНИХ ГІДРАЗИНУ

1

2

(21) u200501618

(22) 30.12.2004

(24) 17.07.2006

(62) 2004010048, 08.01.2004

(46) 17.07.2006, Бюл. №7, 2006р.

(72) Панасюк Олександр Григорович, Шестозуб
Анатолій Борисович

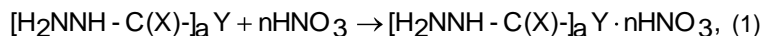
(73) Панасюк Олександр Григорович, Шестозуб
Анатолій Борисович

(57) 1. Спосіб комплексної утилізації азотнокислотних окислювачів рідинного ракетного палива (РРП) з одночасним отриманням полінітросполук та деяких азотнокислих солей похідних гідразину, який включає ректифікацію розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, що містять фтороводень та ортофосфорну кислоту (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 , який **відрізняється** тим, що переробці піддають також водовмісні меланжі та аміл,

при ректифікації одержують 90-99,5% HNO_3 , яку використовують для синтезу полінітросполук А із сполук A^1 при $t=-10-100^\circ C$ протягом 10-10000хв., краще 20-200хв., при масовому співвідношенні $\frac{m(HNO_3)}{m(A^1)} = 3,0 - 10,0$, та/або полінітросполук Б із

сполук B^1 при $t=0-100^\circ C$ протягом 5-200хв. при масовому співвідношенні $\frac{m(HNO_3)}{m(B^1)} = 3,0 - 10,0$,

або ж дією нітруючої суміші на сполуку B^1 за тих же умов, а відпрацьовану азотну кислоту використовують для отримання енергоємних азотнокислих солей деяких гідразінопохідних загальної формули $[H_2NNH-C(X)-]_a Y \cdot nHNO_3$, де $X = NH, O, NNH_2$; $a=1, 2$; $Y=NH_2, NHHH_2, CN, C_6H_{2b+1} C_6H_{2b}$ ($b=0, 1, 2, 3, 4$); $n=1, 2, 3$ за схемою (1):



отримання солей гідразінопохідних проводять при $t = -5 \div 50^\circ C$ протягом 5-30 хв. у водному, водно-органічному або органічному розчиннику, причому в якості органічного розчинника використовують нижчі аліфатичні спирти загальної формули ROH (R =алкіл C_1-C_4), ацетонітрил, ДМФА або ДМСО та/або їх суміші, а отримані солі або їх суміші використовують у твердому стані та/або у вигляді концентрованих розчинів.

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що як органічний розчинник використовують нижчі аліфатичні спирти загальної формули ROH (R =алкіл C_1-C_4), ацетонітрил, ДМФА або ДМСО та/або їх суміші, а отримані солі або їх суміші використовують у твердому стані та/або у стані концентрованих розчинів.

3. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що оксиди азоту, отримані при ректифікації меланжу та/або амилу, використовують для синтезу 80-85% HNO_3 , яку використовують для нітрування безпосередньо або після ректифікації з одержанням 90-

99,5% HNO_3 та 68-72% HNO_3 , яку об'єднують із кубовим залишком ректифікації меланжу та використовують для отримання полінітросполук Б та/або для отримання солей загальної формули MNO_3 .

4. Спосіб за пп.1, 3, який **відрізняється** тим, що відпрацьовану HNO_3 після отримання полінітросполук А використовують для отримання полінітросполук Б безпосередньо або після отримання на її основі нітруючої суміші (з 92-98% H_2SO_4) з фактором нітруючої активності (ФНА)=60-90, масова частка сірчаної кислоти становить 50-85%, а азотної - 20-45%.

5. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що отримані полінітросполук А відносяться до ряду: 2,3,4,6-тетранітро-N-нітро-N-метиланілін, 2,4,6,2',4',6'-гексанітродифеніламін, N,2,4,6-тетранітро-N-метиланілін, N,2,4,6-тетранітро-N-етиланілін, 1,3-біс-метилнітроаміно-2,4,6-тринітробензол, 1,3-біс-етилнітроаміно-2,4,6-тринітробензол, 2,4,6-тринітро-1,3,5-трис-

(13) U

(11) 15441

(19) UA

метилнітроамінобензол, 2,4,6-тринітро-1,3,5-трис-етилнітроамінобензол, N^1, N^2 -динітро- N^1, N^2 -етиленоксамід, N^1, N^2 -динітроетиленсечовина, N^1, N^2 -біс-карбетокси- N^1, N^2 -динітроетилендіамін.

6. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що отримані полінітросполуки Б відносяться до ряду: 2,4,2',4'-тетранітродифеніламін, 2,4,6-тринітро-N-метиланілін, 2,4,6-тринітро-N-етиланілін, 2,4-динітро-N,N-диметиланілін, 2,4-динітро-N,N-діетиланілін.

7. Спосіб за пп.1, 2, який **відрізняється** тим, що воду, яку відганяють при концентруванні розчинів солей $[H_2NNH-C(X)]_aY \cdot nHAn$ або $[H_2NNH-C(X)]_aY \cdot nHNO_3$, використовують для промивки полінітросполук та синтезу HNO_3 із попередньо виділених оксидів.

8. Спосіб за пп.1, 4, який **відрізняється** тим, що відпрацьована нітруюча суміш після отримання полінітросполук класу Б може корегуватися 90-99,5% HNO_3 з наступним повторним використанням її для нітрування.

Корисна модель відноситься до галузі хімічних технологій та являє собою спосіб утилізації азотнокислотних окислювачів РРП з одночасним отриманням деяких полінітросполук - похідних ариламінів, аліфатичних амідів та амінів, а також деяких енергоємних нітратів - солей гідразінопохідних загальної формули $[H_2NNHC(X)]_aY \cdot nHNO_3$.

Корисна модель може бути задіяний для знешкодження високотоксичних речовин та використання отриманих продуктів в якості компонентів промислових вибухових речовин (ВР), в тому числі компонентів вторинних ініціюючих ВР, водовмісних та емульсійних ВР, а також компонентів полімолекулярних ракетних палив (РП).

Відомий спосіб утилізації азотнокислотних окислювачів РРП, який включає виділення сполук фтору, фосфору, йоду та використання очищеного розчину оксидів азоту в азотній кислоті для виробництва концентрованої азотної кислоти [Казаків В.В., Созонтов В.И., Бондарев В.Н. Переработка фторсодержащих меланжей на основе азотной кислоты в полезные продукты/ Мат. Всеукраїн. науково-методичної конф. "Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи утворення екологічно чистих технологій".- Дніпродзержинськ.- 1996.- С.63-64]. Недоліком вказаного способу є те, що розчини, отримані в результаті утилізації, мають обмежене застосування та невелику цінність.

Відомий спосіб отримання гексанітродифеніламіну ("гексилу") дією надлишку нітруючої суміші на технічний 2,4,2',4'-тетранітродифеніламін (ТНДФА) при $t=70-90^\circ C$ та самого ТНДФА з 2,4-динітродифеніламіну дією надлишку нітруючої суміші в аналогічних умовах [Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. М.: Химия, 1960г. - 396с.]. Недоліками способу є великі питомі витрати нітруючої суміші при нітрації (приблизно 4-кратний надлишок (мас.)), пов'язана з цим необхідність переробки великої кількості відпрацьованих сірчано-азотних розчинів.

Відомий спосіб отримання 2,3,4,6-тетранітро-N-нітро-N-метиланіліну (м-нітротетрилу) у дві стадії, причому на першій стадії 1ваг.ч. N,N-диметиланіліну розчиняють у 37 ваг. ч. H_2SO_4 з подальшим нітруванням нітросумішшю з 1,2ваг.ч. 89,6% HNO_3 та 6ваг.ч. H_2SO_4 при $-2^\circ C$, на другій стадії отриманий інтермедіат донітровують дією 22,5ваг.ч. 89,6% HNO_3 на протязі 7 діб. м-нітротетрил, який утворюється, випадає з розчину, а утворений одночасно тетрил залишається в роз-

чиненому стані у відпрацьованій нітросуміші. [P. Romburgh / Recueil. Trav. Chim. - 1889. - N 8, 215. - P.274].

Недоліками способу є, по-перше, великі питомі витрати сірчаної та азотної кислот, по-друге, те, що автор не запропонував методику виділення побічного полінітропродукту - тетрилу, по-третє, невивчена можливість використання окислювачів на основі азотної кислоти для нітрування N,N-диметиланіліну.

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. 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 $Ca(NO_3)_2$ або $Al(NO_3)_3$.

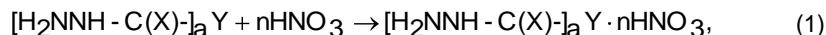
Завданням корисної моделі є комплексна утилізація азотнокислотних окислювачів РРП - ("амілу" та "меланжів" усіх модифікацій), яка дає можливість знешкодити високотоксичні речовини й отримати полінітросполуки - компоненти промислових ВР, ракетних палив (РП) таким чином, щоб мінімізувати кількість відходів виробництва, які містять азотну кислоту та оксиди азоту.

Поставлене завдання вирішується тим, що в відомому способі переробки некондиційних розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, які містять фтороводень та ортофосфорну кислоту, й який включає ректифікацію розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, що містять фтороводень та ортофосфорну кислоту (без видалення або з попереднім видаленням H_3PO_4 та HF) з отриманням водного

розчину азотної кислоти з домішками ортофосфornoї та кондиційного нітроолеуму або ж 90-95% HNO_3 , відрізняється тим, що переробці піддають також водовмісні меланжі та аміл, при ректифікації одержують 90-99,5% HNO_3 , яку використовують для синтезу полінітросполук А із сполук A^1 при $t=10-100^\circ\text{C}$ протягом 10-10000хв., краще 20-200хв., при масовому співвідношенні $\frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{A}^1)} = 3,0 - 10,0$, та/або полінітросполук Б із сполук B^1 при $t=0-100^\circ\text{C}$ протягом 5-200хв. при

масовому співвідношенні $\frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{B}^1)} = 3,0 - 10,0$,

або ж дією нітруючої суміші на сполук B^1 за тих же умов, а відпрацьовану азотну кислоту використовують для отримання енергоємних азотнокислих солей деяких гідразінопохідних загальної формули $[\text{H}_2\text{NNH}-\text{C}(\text{X})-\text{I}]_a\text{Y}\cdot n\text{HNO}_3$, де $\text{X}=\text{NH}$, O , NNH_2 ; $a=1, 2$; $\text{Y}=\text{NH}_2$, NHNH_2 , CN , $\text{C}_b\text{H}_{2b+1}$, C_bH_{2b} ($b=0, 1, 2, 3, 4$); $n=1, 2, 3$ за схемою (1):



отримання солей гідразінопохідних проводять при $t=-5 \div 50^\circ\text{C}$ протягом 5-30хв. у водному, водно-органічному або органічному розчиннику, причому в якості органічного розчинника використовують нижчі аліфатичні спирти загальної формули ROH ($\text{R}=\text{алкіл } \text{C}_1-\text{C}_4$), ацетонітрил, ДМФА або ДМСО та/або їх суміші, а отримані солі або їх суміші використовують у твердому стані та/або у вигляді концентрованих розчинів після упарювання.

Оксиди азоту, отримані при ректифікації меланжу та/або аміл, використовують для синтезу 80-85% HNO_3 , яку використовують для нітрування безпосередньо або після ректифікації з одержанням 90-99,5% HNO_3 та 68-72% HNO_3 , яку об'єднують із кубовим залишком ректифікації меланжу та використовують для отримання полінітросполук Б та/або для отримання солей загальної формули $[\text{H}_2\text{NNH}-\text{C}(\text{X})-\text{I}]_a\text{Y}\cdot n\text{HNO}_3$.

До того ж відпрацьовану HNO_3 після отримання полінітросполук А використовують для отримання полінітросполук Б безпосередньо або після отримання на її основі нітруючої суміші (з 92-98% H_2SO_4) з фактором нітруючої активності (Ф.Н.А.) = 60-90, масова частка сірчаної кислоти становить 50-85%, а азотної - 20-45%.

Отримані полінітросполук А відносяться до ряду: 2,3,4,6-тетранітро-N-нітро-N-метиланілін, 2,4,6,2',4,6'-гексанітродифеніламін, N,2,4,6-тетранітро-N-метиланілін, N,2,4,6-тетранітро-N-етиланілін, 1,3-біс-метилнітроаміно-2,4,6-тринітробензол, 1,3-біс-етилнітроаміно-2,4,6-тринітробензол, 2,4,6-тринітро-1,3,5-трис-метилнітроамінобензол, 2,4,6-тринітро-1,3,5-трис-етилнітроамінобензол, N^1, N^2 -динітро- N^1, N^2 -етиленоксамід, N^1, N^2 -динітроетиленсечовина, N^1, N^2 -біс-карбетокси- N^1, N^2 -динітроетилендіамін, а отримані полінітросполук Б відносяться до ряду: 2,4,2',4'-тетранітродифеніламін, 2,4,6-тринітро-N-метиланілін, 2,4,6-тринітро-N-етиланілін, 2,4-динітро-N,N-диметиланілін, 2,4-динітро-N,N-діетиланілін.

Крім того, воду, яку відганяють при концентруванні розчинів солей $[\text{H}_2\text{NNH}-\text{C}(\text{X})]_a\text{Y}\cdot n\text{HAn}$ або $[\text{H}_2\text{NNH}-\text{C}(\text{X})]_a\text{Y}\cdot n\text{HNO}_3$, використовують для промивки полінітросполук та синтезу HNO_3 із попередньо виділених оксидів. Відпрацьована нітруюча суміш після отримання полінітросполук класу Б може корегуватися 90-99,5% HNO_3 з наступним повторним використанням її для нітрування.

Суттєвою відмінністю корисної моделі в порівнянні з прототипом є:

- проведення комплексної утилізації азотнокислотних окислювачів РРП;
- отримання полінітросполук;
- можливість використання відпрацьованої азотної кислоти після першої стадії утилізації для проведення нітрування на другій стадії, що зменшує питомі витрати HNO_3 при отриманні полінітросполук;
- можливість використання частки ректифікованих меланжів або відпрацьованої HNO_3 для отримання нітратів деяких органічних основ - енергоємних речовин;
- можливість видалення із меланжів, крім H_3PO_4 та HF , сполук йоду.

Наводимо конкретні приклади виконання даної корисної моделі.

Приклад 1. Утилізація "амілу" з отриманням "третирілу" та азотнокислого ацетилгідрозину.

Утилізації підлягає 110,6г "амілу". Дією 50мл води та кисню під тиском 0,75МПа, його переводять у 180,3г 84% HNO_3 , яку піддають ректифікації. При цьому отримують дистиллят - 53мл 98,8% HNO_3 та кубовий залишок - 70мл 72% HNO_3 . Дистиллят завантажують у реактор, устаткований механічною мішалкою, термометром, який поміщений у баню з теплоносієм. При інтенсивному перемішуванні додають за 20-30хв. 30г 1,3,5-трис-(метиламіно)-2,4,6-тринітробензолу, температура у реакційній суміші дорівнює $40-50^\circ\text{C}$. Після чого суміш витримують при перемішуванні ще ~ 30 хв., додають 50г льоду, перемішують. Осад 1,3,5-трис-(метилнітроаміно)-2,4,6-тринітробензолу відфільтровують, віджимають, відпрацьовану водну HNO_3 відділяють. Потім осад ретельно промивають водою, розчином NaHCO_3 , знову водою, висушують на повітрі. Вихід - 39,2г (90%).

Відпрацьовану кислоту об'єднують із кубовим залишком ректифікації (див. вище). Отримують 149мл 62% HNO_3 , яку заливають у реактор (див. вище). При перемішуванні порціями додають 21,4г N-метиланіліну протягом 30-40хв. так, щоб температура у реакційній суміші дорівнювала $40-60^\circ\text{C}$. Після чого суміш витримують ще 30хв. при $t=60-65^\circ\text{C}$. Осад 2,4,6-тринітро-N-метилариламінів, що утворився, відфільтровують, промивають водою, (3 \times 20 мл), висушують на повітрі. Вихід - 34,4г (71%).

Відпрацьовані кислі фільтрати додають при охолодженні та перемішуванні до насиченого вод-

ного розчину 100г ацетилгідразину. Отриманий розчин впарюють під вакуумом при $t=50-60^{\circ}\text{C}$ до утворення густого залишку, який важить 235г та являє собою ~80% розчин технічного $\text{CH}_3\text{CONHNH}_2\cdot\text{HNO}_3$, а також містить домішки полінітропродуктів - похідних N-метиланілінів.

Приклад 2. Утилізація "амілу" з отриманням N,2,4,6-тетранітро-N-метиланіліну, 2,4,6-тринітро-N-метиланіліну та триаміногуанідинію азотнокислого.

Утилізації підлягає 61,8мл "амілу". Дією 20,6мл води та кисню під тиском 5Мпа його переводять у 85,2мл 98% HNO_3 , яку завантажують в реактор, устаткований механічною мішалкою, термометром, який поміщений у баню з теплоносієм. При інтенсивному перемішуванні додають 12,6мл N,N-диметиланіліну так, щоб температура у реакційній суміші не перевищувала $0\pm 5^{\circ}\text{C}$ (льодяна баня). Після чого суміш витримують при перемішуванні та температурі не вище 5°C ще 20-30хв., додають 15г льоду, перемішують, осад технічного тетрилу, що утворився, відфільтровують, віджимають, відпрацьовану HNO_3 відділяють. Потім осад ретельно промивають водою, стабілізують відомими способами. Вихід - 23,2г (81%).

Відпрацьовану 73% HNO_3 (80,0мл) заливають у реактор (див. вище), додають при перемішуванні 12,6мл N,N-диметиланіліну при зовнішньому охолодженні з такою швидкістю, щоб температура в реакційній масі не перевищувала $3-5^{\circ}\text{C}$, після чого витримують ще близько 20хв. Осад 2,4,6-тринітрометилааніліну відфільтровують, промивають водою, (4x20мл), висушують. Вихід - 20,3г (84%).

Об'єднані кислі фільтрати розводять 30-40мл води, за необхідності, фільтрують від нерозчинних домішок, нейтралізують розчином 80,0г триаміногуанідину в 200мл води. Реакційну масу впарюють на роторному вакуумному вварювачеві до залишкової маси близько 200г, охолоджують до $0-10^{\circ}\text{C}$. Осад триаміногуанідинію азотнокислого $[\text{C}(\text{NHNH}_2)_3]^+\text{NO}_3^-$ через певний час відфільтровують, віджимають, промивають льодяною водою (20мл), висушують. Вихід 115,7г (90%).

Наведені вище приклади 1, 2 свідчать про можливість утилізації некондиційних азотнокислотних окислювачів РРП, яка дає змогу одночасно отримати енергоємні сполуки - полінітропохідні деяких амідів та амінів та азотнокислі солі деяких похідних гідразину. Отримані полінітропохідні відомі як компоненти промислових ВР, зокрема, деяких штатних засобів ініціювання, а азотнокислі солі гідразінопохідних можуть бути використані у складі водовмісних ВР або, зокрема, як компоненти сумішевих РП різного призначення.

Комп'ютерна верстка М. Ломалова Підписне Тираж 26 прим.