



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 8356

(13) U

(51) 7 C07C241/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

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 АРОМАТИЧНИХ ПОЛІНІТРОПОХІДНИХ ТА ДЕЯКИХ СОЛЕЙ НА ОСНОВІ НІТРОВАНИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ МАТЕРІАЛІВ**

1

2

(21) 2004010055

(22) 08.01.2004

(24) 15.08.2005

(46) 15.08.2005, Бюл. № 8, 2005 р.

(72) Шестозуб Анатолій Борисович, Панасюк Олександр Григорович

(73) Шестозуб Анатолій Борисович, Панасюк Олександр Григорович

(57) 1. Спосіб сумісної утилізації азотнокислотних окислювачів та гідразиновісних компонентів рідинного ракетного палива з отриманням деяких ароматичних полінітропохідних та 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 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 масил з подальшим отриманням на їх основі поліфункціональних присадних матеріалів до масил 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

$$\frac{m(HNO_3)}{m(\text{субстрат}_1)} = 0,2 - 1,0,$$

де субстрат<sub>1</sub> - 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 масил та/або олив проводять в одну або кілька стадій при  $t = 10 - 80^\circ C$  протягом 0,2 - 7,0 год. при масовому співвідношенні

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

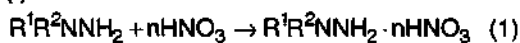
або дією нітруючої суміші при  $t = 0 - 80^\circ C$  протягом 0,2 - 6,0 год. з ФНА НС, який дорівнює 50 - 95, при масовому співвідношенні

$$\frac{m(HNO_3)}{m(\text{субстрат}_2)} = 0,1 - 1,0, \text{ або дією суміші } H_2SO_4 \text{ та } m(\text{субстрат}_2)$$

$MNO_3$  за тих же умов, 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

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

мастило, що підлягає нітрації), продукти нітрації після промивання водою нейтралізують гідразиновісними компонентами РРП, відпрацьовану кислоту після кожної стадії нітрації використовують 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 упарювання.

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 оксиди азоту, які отримані при ректифікації нітроолеуму, та/або амід, 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  $HNO_3$ .

4. Спосіб за пп. 1, 3, який відрізняється тим, що кубовий залишок після ректифікації меланжів використовують для нейтралізації гідразиновісних компонентів РРП та/або об'єднують з відпрацьованою  $HNO_3$ .

5. Спосіб за пп. 1, 3, 4, який відрізняється тим, що відпрацьовану  $HNO_3$  та/або нітросуміш після

(13) U

(11) 8356

(19) UA

останньої стадії нітрації ароматичних сполук за необхідності, використовують для нітрації олиив та мастил.

6. 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.

7. Спосіб за пп. 1, 3, 6, який відрізняється тим, що 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 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 вуглеводневих олиив та отриманням деяких солей гідразину 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 олиив, палив тощо (зокрема, як інгібіторів корозії, а також протизносних 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 олииви" 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 олиива" (помітна кількість  $HNO_3$  не витрачається на нітрування, а залишається у нижчому, 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 N,N'-диалкіл-п-фенілєндіамін

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 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., 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 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) [Созонов 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  $Al(NO_3)_3$ .

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

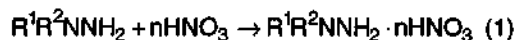
відомому способі переробки некондиційних меланжів - окислювачів РРП, який включає ректифікацію окислювачів (без видалення або з попереднім видаленням з них  $H_3PO_4$  та  $HF$ ) з отриманням водного розчину азотної кислоти з домішками ортофосфорної кислоти та дистилату - "нітроолеуму" або 90-95%  $HNO_3$ , відповідно винаходу, 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  $\frac{m(HNO_3)}{m(субстрат_1)} = 0,2-1,0$ , де суб-

страт<sub>1</sub> - 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  $\frac{m(HNO_3)}{m(субстрат_2)} = 0,1-0,7$ , 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  $HNO_3$  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 субстрат<sub>2</sub> - олива чи

мастило, що підлягає нітрації), продукти нітрації після промивання водою нейтралізують гідразиномісними компонентами РРП, відпрацьовану кислоту після кожної стадії нітрації використовують на наступних стадіях нітрації, а також для нейтралізації гідразиномісних 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 10-100хв 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 гідразиномісних компонентів РРП відносяться гідразин (можливо в суміші з гідразингідратом), монометилгідразин (ММГ), несиметричний диметилгідразин (НДМГ), "аерозин-50" (суміш НДМГ та гідразину в рівних масових частках).

Крім того 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 олиф, або об'єднують, за необхідності, з відпрацьованою  $HNO_3$ .

А кубовий залишок після ректифікації меланжів використовують для нейтралізації гідразиномісних 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 винаходу, 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 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 гідразиномісних 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"), нейтралізованої нітрової оливи ДС-11 та азотнокислого N,N-диметилгідразинію.

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 дистилат (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 дистилату 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 та механічною мішалкою, який розташований у бані з теплоносієм. Потім її нагрівають до  $40-45^\circ C$  та протягом ~40хв при перемішуванні додають 23,3г технічного 2,4,2',4'-

тетранітродифеніламіну так, щоб температура у реакційній масі наприкінці процесу дорівнювала  $-85-90^{\circ}\text{C}$  ( $\frac{m(\text{HNO}_3)}{m(((\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{NH})} = 5,26$ ). 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  $\text{N}_2\text{O}_4$  під тиском 8,0атм отримують 85% кислоту, яку об'єднують із відпрацьованою  $\text{HNO}_3$ . Отриманий розчин кислоти заливають у краплинну лійку, 600г оливи ДС-11 заливають в реактор. При перемішуванні та охолодженні водою додають із краплинної лійки  $\text{HNO}_3$ , потім витримують при  $t=40-50^{\circ}\text{C}$  протягом 2,5 год. Реакційну масу відстоюють - 1 год. Верхній шар - 650г "нітрової оливи" - відділяють, багаторазово промивають водою, визначають його кислотне число та нейтралізують 20,6мл 97% НДМГ, отримуючи оливу, що містить солі НДМГ з відповідними кислотами в розчині.

Нижній шар містить ~93г 60%  $\text{HNO}_3$ , яку об'єднують із кубовим залишком ректифікації меланжу. Отриману кислоту заливають у краплинну лійку, а у реактор - розчин 69г 97% НДМГ в 30мл води. При перемішуванні та охолодженні  $\text{HNO}_3$  доливають так, щоб температура не перевищувала  $12^{\circ}\text{C}$ . Отримують 211г ~66% розчину азотнокислого N,N-диметилгідразинію.

Приклад 2. Утилізація некондиційного амілу, гептилу та гідразину з отриманням 2,4,6,2',4',6'-гексанітродифеніламіну ("гексилу"), нейтралізованої нітрової оливи ДС-11 та динітрату гідразонію.

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%  $\text{HNO}_3$ . Отриману кислоту заливають у реактор, устаткований термометром та механічною мішалкою, який розташований у бані з теплоносієм. Потім її нагрівають до  $40-46^{\circ}\text{C}$  та протягом ~35хв при перемішуванні додають 10,0г технічного 2,4,2',4'-тетранітродифеніламіну так, щоб температура у реакційній масі наприкінці процесу дорівнювала  $-85-95^{\circ}\text{C}$

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

су 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 ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) під тиском 7,5атм синтезують 84% кислоту, яку об'єднують із відпрацьованою  $\text{HNO}_3$ . Отриманий розчин кислоти заливають у краплинну лійку, 255г оливи ДС-11 заливають в реактор. При перемішуванні та охолодженні водою додають із краплинної лійки  $\text{HNO}_3$ , потім витримують при перемішуванні та  $t=40-45^{\circ}\text{C}$  протягом 2,67 год. Реакційну масу відстоюють ~1,3 год. Верхній шар - 280г "нітрової оливи" - відділяють, багаторазово промивають водою, визначають його кислотне число та нейтралізують 8,9мл 97% НДМГ, отримуючи оливу, що містить, в тому числі, розчинні солі НДМГ з відповідними кислотами.

Нижній шар містить 40г 60%  $\text{HNO}_3$ , яку заливають у краплинну лійку. Утилізації підлягає 6,8мл 70,6% гідразину (решта - гідразин-гідрат), який завантажують у реактор, розводять його 50мл метанолу (99%), охолоджують до  $-10^{\circ}\text{C}$ . При перемішуванні та охолодженні прикапують  $\text{HNO}_3$  так, щоб температура не перевищувала  $15^{\circ}\text{C}$ . Після чого розчин впарюють за необхідності на роторному вакуумному вварювачеві при  $t \leq 30^{\circ}\text{C}$ , залишок охолоджують до  $0^{\circ}\text{C}$ . Осад відфільтровують, отримують 26,5г (вихід 88%) динітрату гідразонію (після висушування в ексікаторі).

Наведенні вище приклади виконання корисної моделі свідчать про можливість сумісної утилізації азотнокислотних окислювачів РРП та гідразиновмісних компонентів РРП з одночасним отриманням полінітропохідних ароматичних сполук, а також солей гідразиновмісних 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 гідразину 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).