

ливають водою, віджимаючи. Об'єднані випарюють під вакуумом, отримують речовину $\text{CO}(\text{NHNH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (вихід ~94%).

3. Утилізація "амілу" з отриманням азотнокислого ацетилгідрозину.

Дію підлягає 74мл. "амілу". Дією 50мл. під тиском МПа, його переводять у HNO_3 , яку піддають ректифікації. При цьому дистиллят - 53мл 98,8% HNO_3 та вишок - 70мл 72% HNO_3 . Дистиллят завантажують у реактор, устаткований механічною перемішувальною системою, який поміщений у баню з льодом. При інтенсивному перемішуванні температура у реакційній суміші становить 40-50°C. Після чого суміш витримують ще 30хв, додають 50г HNO_3 та перемішують. Осад 1,3,5-трисубститованого бензолу, температура у реакційній суміші становить 40-50°C. Після чого суміш витримують ще 30хв, додають 50г HNO_3 та перемішують. Осад 1,3,5-трисубститованого бензолу відфільтровують, відпрацьовану водну HNO_3 Потім осад ретельно промивають водою, висушують на повітрі. Вихід - 39,2г (90%).

Відпрацьовану кислоту об'єднують із кубовим залишком ректифікації (див. вище). Отримують суміш HNO_3 , яку заливають у реактор (див. вище). При інтенсивному перемішуванні порціями додають 21,4г HNO_3 та витримують ще 30хв, щоб температура у реакційній суміші дорівнювала 40-60°C. Після чого суміш витримують ще 30хв. при $t=60-70^\circ\text{C}$. Дією 2,4,6-тринітро-N-метиланіліну, що відфільтровують, промивають водою, висушують на повітрі. Вихід - 34,4г

Відпрацьовані кислоти фільтрати додають при інтенсивному перемішуванні до насиченого водного розчину 100г ацетилгідрозину. Отриманий осад витримують під вакуумом при $t=50-60^\circ\text{C}$ до остаточного залишку, який важить 235 г та становить ~ 80% розчин технічного $\text{H}_2\text{NNH}-\text{C}(\text{X})_a\text{Y}$, а також містить домішки продуктів - похідних N-метилариламінів.

Важко сказати, чи вище приклади 1-3 свідчать про можливість утилізації некондиційних азотнокислотних речовин РРП, яка дає змогу одночасно отримати цінні сполуки - полінітропохідні деяких ароматичних амінів, а також азотнокислі солі гідрозинів. Отримані полінітропохідні відомі як промислових ВР, зокрема, деяких азотних добрив ініціювання, а азотнокислі солі гідрозинів можуть бути використані у складі ВР або, зокрема, як компоненти ВР різного призначення.

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

1

2

(21) 2004010048

(22) 08.01.2004

(24) 15.08.2005

(46) 15.08.2005, Бюл. № 8, 2005 р.

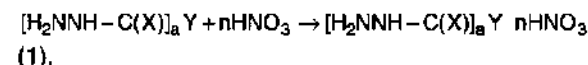
(72) Панасюк Олександр Григорович, Шестозуб
Анатолій Борисович

(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 гідрозину, який включає ректифікацію розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, які 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 підлягають також йодовмісні меланжі та аміл, при ректифікації одержують 90-99,5 % HNO_3 , яку використовують для синтезу полінітросполук класу А із сполук A^1 при $t = -10...+100^\circ\text{C}$ протягом 10-10000 хв, при масовому співвідношенні $\frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{A}^1)} = 3,0 - 10,0$, де A^1 - вихідна речовина в

процесі отримання даної полінітросполуки, та/або полінітросполук класу Б із сполук B^1 при $t = 0-100^\circ\text{C}$ протягом 5-200 хв. при масовому співвідношенні $\frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{B}^1)} = 3,0 - 10,0$, де B^1 - вихідна речовина в процесі отримання даної полінітросполуки, або ж дією нітруючої суміші на речовину B^1 за таких же умов, а відпрацьовану азотну кислоту використовують для отримання енергоємних азотнокислих солей деяких гідрозинопохідних загальної формули

$[\text{H}_2\text{NNH}-\text{C}(\text{X})_a]_n\text{Y} \cdot n\text{HNO}_3$,
де $\text{X}=\text{NH}$, O , NNH_2 ; $a = 1, 2$; $\text{Y}=\text{NH}_2$, NNH_2 , CN ,
 $\text{C}_6\text{H}_{2b+1}$, C_6H_{2b} ($b=0, 1, 2, 3, 4$); $n = 1, 2, 3$ за схемою



(1),
отримання солей гідрозинопохідних проводять при $t = -5...+50^\circ\text{C}$ протягом 5-30 хв у водному, водно-органічному або органічному розчиннику, причому як органічний розчинник використовують нижчі аліфатичні спирти загальної формули ROH ($\text{R} =$ 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 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, за необхідності, для отримання полінітросполук класу Б та/або для отримання солей загальної формули $[\text{H}_2\text{NN}-\text{C}(\text{X})_a]_n\text{Y} \cdot n\text{HNO}_3$.

3. Спосіб за пп. 1, 2, який відрізняється тим, що відпрацьована HNO_3 після отримання полінітросполук класу А використовується для отримання полінітросполук класу Б безпосередньо або після отримання на її основі нітруючої суміші (з 92-98 % H_2SO_4) з фактором нітруючої активності (ФНА) = 60-96, а масова частка сірчаної кислоти становить 50-85 %, а азотної - 20-45 %.

4. Спосіб за пп. 1, 2, який відрізняється тим, що як полінітросполуки класу А отримують речовину, взятую з ряду: N,2,4,6-тетранітроанілін, 2,3,4,6-тетранітро-N-нітро-N-метиланілін, 2,4,6,2',4', 6'-гексанітродифеніламін, N,2,4,6-тетранітро-N-метиланілін, N¹, N²-динітро-N¹, N²-етилепоксамід, N¹, N²-динітроетилепоксечовина, N¹, N²-біс-карбетокси-N¹, N²-динітроетилендіамін.

5. Спосіб за пп. 1, 2, 3, який відрізняється тим, що як полінітросполуки класу Б отримують речовину, взятую з ряду: 2,4,2',4'-тетранітродифеніламін, 2,4,6-тринітромонометиланілін, 2,4-динітро-N,N-



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 8355

(13) U

(51) 7 C06B31/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається 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) 2004010048

(22) 08 01 2004

(24) 15 08 2005

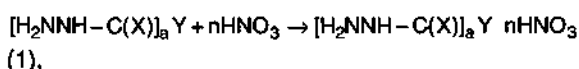
(46) 15 08 2005, Бюл. № 8, 2005 р.

(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 гідрозину, який включає ректифікацію розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, які містять фтороводень та ортофосфору кислоту (без видалення або з попереднім видаленням H_3PO_4 та HF) з отриманням водного розчину азотної кислоти з домішками ортофосфору та кондиційного нітроолеуму або ж 90-95 % HNO_3 , який відрізняється тим, що переробці підлягають також йодовмісні меланжі та ампл, при ректифікації одержують 90-99,5 % HNO_3 , яку використовують для синтезу полінітросполук класу А із сполук A^1 при $t = -10 \dots +100^\circ C$ протягом 10-10000 хв, при масовому співвідношенні $\frac{m(HNO_3)}{m(R^1)} = 3,0-10,0$, де A^1 - вихідна речовина в

процесі отримання даної полінітросполук, та/або полінітросполук класу Б із сполук B^1 при $t = 0-100^\circ C$ протягом 5-200 хв при масовому співвідношенні $\frac{m(HNO_3)}{m(R^2)} = 3,0-10,0$, де B^1 - вихідна речовина в процесі отримання даної полінітросполук, або ж дією нітруючої суміші на речовину B^1 за таких же умов, а відпрацьовану азотну кислоту використовують для отримання енергоємних азотнокислих солей деяких гідрозинопохідних загальної формули

$[H_2NNH-C(X)-]_aY nHNO_3$,
де $X=NH, O, NNH_2$, $a = 1, 2$, $Y=NH_2, NNNH_2, CN$,
 C_6H_{2b+1} , C_6H_{2b} ($b=0, 1, 2, 3, 4$), $n = 1, 2, 3$ за схемою (1)



отримання солей гідрозинопохідних проводять при $t = -5 \dots +50^\circ C$ протягом 5-30 хв у водному, водно-органічному або органічному розчиннику, причому як органічний розчинник використовують нижчі аліфатичні спирти загальної формули RON ($R =$ 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 оксиди азоту, отримані при ректифікації меланжу та/або ампл, 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 реплікації меланжу та використовують, за необхідності, для отримання полінітросполук класу Б та/або для отримання солей загальної формули $[H_2NN-C(X)]_aY nHNO_3$

3 Спосіб за пп 1, 2, який відрізняється тим, що відпрацьована HNO_3 після отримання полінітросполук класу А використовується для отримання полінітросполук класу Б безпосередньо або після отримання на її основі нітруючої суміші (з 92-98 % H_2SO_4) з фактором нітруючої активності (ФНА) = 60-96, а масова частка сірчаної кислоти становить 50-85 %, а азотної - 20-45 %

4 Спосіб за пп 1, 2, який відрізняється тим, що як полінітросполук класу А отримують речовину, взятую з ряду N,2,4,6-тетранітроанілін, 2,3,4,6-тетранітро-N-нітро-N-метиланілін, 2,4,6,2',4', 6'-гексанітродифеніламін, N,2,4,6-тетранітро-N-метиланілін, N¹, N²-динітро-N¹, N²-етиленоксамід, N¹, N²-динітроетиленосечовина, N¹, N²-біс-карбетокси-N¹, N²-динітроетилендіамін

5 Спосіб за пп 1, 2, 3, який відрізняється тим, що як полінітросполук класу Б отримують речовину, взятую з ряду 2,4,2',4'-тетранітродифеніламін, 2,4,6-тринітромонометиланілін, 2,4-динітро-N,N-диметиланілін, 2,4-динітро-N-метиланілін

(19) U

(11) 8355

(19) UA

Виділений раніше N_2O_4 методом прямого синтезу переводять у розчин HNO_3 , який об'єднують із кубовими залишками ректифікації меланжу. Розчин нейтралізують надлишком $CaCO_3$, нерозчинний залишок, який містить $Ca_3(PO_4)_2$, відфільтровують. Фільтрат об'єднують із додатковою кількістю (~201г) $Ca(NO_3)_2$ у вигляді водного розчину. Отриманий розчин $Ca(NO_3)_2$ додають до розчину солей аміногуандинію (див вище), перемішують. Осад, що утворився, через деякий час відфільтровують, віджимають, промивають теплою водою (3х100мл). Об'єднані водні розчини випарюють під вакуумом, отримують ~610 г нітрату аміногуандинію (~90,5%).

Приклад 2 Утилізація меланжу з отриманням "гексилу", та азотнокислого карбогідрозиду

Утилізації підлягає 104г некондиційного меланжу наступного складу, мас % HNO_3 -68,3, N_2O_4 -28,4, HF -0,5, H_3PO_4 -0,6, H_2O -1,9, HIO_3 0,3. Даний меланж взаємодіє з твердим $Ca(NO_3)_2$ дозозначення 4-5 год. Після того меланж профільтровують (на фільтрі залишається маса, яка містить ~0,3г $Ca(IO_3)_2$, ~0,9г $Ca_3(PO_4)_2$ та ~0,9г CaF_2), фільтрат піддають ректифікації. Дистилат - N_2O_4 . Кубовий залишок - 47мл 97,2% HNO_3 , яку заливляють у реактор, устаткований мішалкою, краплинною лійкою, термометром, який поміщений у баню з холодоагентом. При перемішуванні та зовнішньому охолодженні додають 25,5мл 98% H_2SO_4 . Потім холодоагент замінюють на теплоносій, до нітруючої суміші при перемішуванні додають 35г технічного тетрагідродифеніламіну протягом 40хв так, щоб температура у реакційній суміші дорівнювала 65-80°C. Після чого суміш витримують ще 20хв при 80-85°C. Осад "гексилу", що утворився, відфільтровують, віджимають. Відпрацьовану нітросуміш відділяють. Потім осад ретельно промивають водою, висушують на повітрі. Вихід - 35,0г (80%).

Виділену відпрацьовану нітросуміш заливляють в реактор (див вище), нагрівають до - 70°C та при перемішуванні додають 31,5г технічного 2,4-дінітродифеніламіну протягом 40-60хв ($t=70-80^\circ C$). Потім реакційну суміш витримують при $t=80-85^\circ C$ ще ~20хв, охолоджують до кімнатної температури. Осад тетрагідродифеніламіну, що утворився, відфільтровують, промивають водою, (4х20мл), висушують на повітрі. Вихід - 35г (82%) (отриманий продукт повністю використаний на першій стадії).

Зріджений N_2O_4 , який отримали раніше, методом прямого синтезу переводять у розчин HNO_3 , який містить - 40г HNO_3 . Цей розчин нейтралізують надлишком технічного кальциту, нерозчинний залишок відфільтровують. Фільтрат додають до додаткової кількості (13г) $Ca(NO_3)_2$ (водний розчин).

Відпрацьовану розведену кислотну суміш додають до розчину 119г $CO(NH_2)_2$ у 200мл води при зовнішньому охолодженні та перемішуванні.

До отриманого розчину сульфату та нітрату карбогідрозиду додають розчин $Ca(NO_3)_2$ (див вище). Реакційну масу витримують 1-2 год, осад $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, що утворився, відфільтровують, ретельно промивають водою, віджимають. Об'єднані фільтрати випарюють під вакуумом, отримують 224г 85% розчину $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ (вихід ~94%).

Приклад 3 Утилізація "амілу" з отриманням "трететриту", та азотнокислого ацетилгідрозину

Утилізації підлягає 74мл "амілу". Дією 50мл води та кисню під тиском МПа, його переводять у 180,3г 84% HNO_3 , яку піддають ректифікації. При цьому отримують дистилат - 53мл 98,8% HNO_3 та кубовий залишок - 70мл 72% HNO_3 . Дистилат 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°C. Після чого суміш витримують при перемішуванні ще - 30хв, 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 заливляють у реактор (див вище). При перемішуванні порціями додають 21,4г N-метиланіліну протягом 30-40хв так, щоб температура у реакційній суміші дорівнювала 40-60°C. Після чого суміш витримують ще 30хв при $t=60-65^\circ C$. Осад 2,4,6-тринітро-N-метиланіліну, що утворився, відфільтровують, промивають водою, (3х20мл), висушують на повітрі. Вихід - 34,4г (71%).

Відпрацьовані кислі фільтрати додають при охолодженні та перемішуванні до насиченого водного розчину 100г ацетилгідрозину. Отриманий розчин випарюють під вакуумом при $t=50-60^\circ C$ до утворення густого залишку, який важить 235 г та являє собою ~ 80% розчин технічного $CH_3CONHNH_2 \cdot HNO_3$, а також містить домішки полінітропродуктів - похідних N-метиларіламінів.

Наведені вище приклади 1-3 свідчать про можливість утилізації некондиційних азотнокислотних окислювачів РРП, яка дає змогу одночасно отримати енергоємні сполуки - полінітропохідні деяких амідів та амінів, а також азотнокислі солі гідразінопохідних. 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.



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 8355

(13) U

(51) 7 C06B31/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається 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) 2004010048

(22) 08.01.2004

(24) 15.08.2005

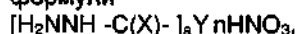
(46) 15.08.2005, Бюл. № 8, 2005 р.

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

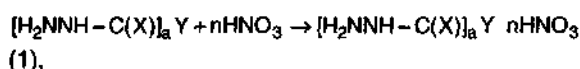
(57) 1. Спосіб комплексної утилізації азотнокислотних окислювачів рідинного ракетного палива (РРП) з одночасним отриманням полінітросполук та деяких азотнокислих солей похідних гідрозину, який включає ректифікацію розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, які містять фтороводень та ортофосфору кислоту (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 підлягають також йодовмісні меланжі та аміл, при ректифікації одержують 90-99,5 % HNO_3 , яку використовують для синтезу полінітросполук класу А із сполук A^1 при $t = -10...+100^\circ C$ протягом 10-10000 хв, при масовому співвідношенні $\frac{m(HNO_3)}{m(R^1)} = 3,0-10,0$, де A^1 - вихідна речовина в

процесі отримання даної полінітросполуки, та/або полінітросполук класу Б із сполук B^1 при $t = 0-100^\circ C$ протягом 5-200 хв. при масовому співвідношенні $\frac{m(HNO_3)}{m(R^2)} = 3,0-10,0$, де B^1 - вихідна речо-

вина в процесі отримання даної полінітросполуки, або ж дією нітруючої суміші на речовину B^1 за таких же умов, а відпрацьовану азотну кислоту використовують для отримання енергоємних азотнокислих солей деяких гідрозинопохідних загальної формули



де $X=NH, O, NNNH_2$; $a = 1, 2$; $Y=NH_2, NNNH_2, CN, C_6H_{2b+1}, C_6H_{2b}$ ($b=0, 1, 2, 3, 4$); $n = 1, 2, 3$ за схемою (1):



(1),

отримання солей гідрозинопохідних проводять при $t = -5...+50^\circ C$ протягом 5-30 хв у водному, водно-органічному або органічному розчиннику, причому як органічний розчинник використовують нижчі аліфатичні спирти загальної формули RON ($R =$ 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 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 реплікації меланжу та використовують, за необхідності, для отримання полінітросполук класу Б та/або для отримання солей загальної формули $[H_2NN-C(X)]_a Y nHNO_3$.

3. Спосіб за пп. 1, 2, який відрізняється тим, що відпрацьована HNO_3 після отримання полінітросполук класу А використовується для отримання полінітросполук класу Б безпосередньо або після отримання на її основі нітруючої суміші (з 92-98 % H_2SO_4) з фактором нітруючої активності (ФНА) = 60-96, а масова частка сірчаної кислоти становить 50-85 %, а азотної - 20-45 %.

4. Спосіб за пп. 1, 2, який відрізняється тим, що як полінітросполуки класу А отримують речовину, взятую з ряду: N,2,4,6-тетранітроанілін, 2,3,4,6-тетранітро-N-нітро-N-метиланілін, 2,4,6,2',4', 6'-гексанітродифеніламін, N,2,4,6-тетранітро-N-метиланілін, N^1, N^2 -динітро- N^1, N^2 -етиленоксамід, N^1, N^2 -динітроетиленсечовина, N^1, N^2 -біс-карбестоки- N^1, N^2 -динітроетилендіамін.

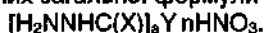
5. Спосіб за пп. 1, 2, 3, який відрізняється тим, що як полінітросполуки класу Б отримують речовину, взятую з ряду: 2,4,2',4'-тетранітродифеніламін, 2,4,6-тринітромонометиланілін, 2,4-динітро-N, N-диметиланілін, 2,4-динітро-N-метиланілін.

(13) U

(11) 8355

(19) UA

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



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

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 37ваг.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 розчиненому стані у відпрацьованій нітросуміші. [P. Romburgh / Recueil. Trav. Chim. - 1889 - 215, N8. - P.274].

Недоліками способу є, по-перше, великі питомі витрати сірчаної та азотної кислот на одиницю ваги отриманого продукту, по-друге, те, що автор не запропонував методику виділення побічного полінітропродукту - тетрилу.

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 $Al(NO_3)_3$.

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 вибухових речовин (ВР), в тому числі компоненти вторинних ініціюючих ВР, водовмісних ВР та компоненти полімолекулярних ракетних палив

(РП) таким чином, щоб мінімізувати кількість відходів виробництва, які містять азотну кислоту та оксиди азоту.

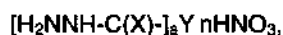
Поставлене завдання вирішується тим, що в відомому способі переробки розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, які містять фтороводень та ортофосфорну кислоту, й який полягає в їх регенерації методом ректифікації (без видалення або з попереднім видаленням H_3PO_4 та HF) з отриманням водного розчину азотної кислоти з домішками ортофосфорної та кондиційного нітроолеуму або ж 90-95% HNO_3 , згідно корисної моделі, переробці підлягають також йодвмісні меланжі та аміл, при ректифікації одержують 90-99,5% HNO_3 , яку використовують для синтезу полінітросполук класу А із сполук A^1 при $t=-10-100^\circ C$ протягом 10-10000хв, при масовому співвідношенні

$$\frac{m(HNO_3)}{m(R^1)} = 3,0 - 10,0, \text{ де } A^1 - \text{вихідна речовина в}$$

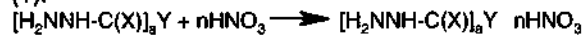
процесі отримання даної полінітросполуки, та/або полінітросполук класу Б із сполук B^1 при $t=0-100^\circ C$ протягом 5-200хв при масовому співвідношенні

$$\frac{m(HNO_3)}{m(R^2)} = 3,0 - 10,0, \text{ де } B^1 - \text{вихідна речовина в}$$

процесі отримання даної полінітросполуки, або ж дією нітруючої суміші на речовину B^1 при тих же умовах, а відпрацьовану азотну кислоту використовують для отримання енергоємних азотнокислих солей деяких гідразінопохідних загальної формули



де $X=NH, O, NNH_2$; $a=1, 2$; $Y=NH_2, NNNH_2, CN, C_6H_{2b+1}, C_6H_{2b}$ ($b=0, 1, 2, 3, 4$); $n=1, 2, 3$ за схемою (1):



(1).

отримання солей гідразінопохідних проводять при $t=-5-50^\circ C$ протягом 5-30хв 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), ацетонітріл, ДМФА або ДМСО та/або їх суміші, а отримані солі або їх суміші використовують у твердому стані та/або у вигляді концентрованих розчинів.

При цьому 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, за необхідності, для отримання полінітросполук класу Б та/або для отримання солей загальної формули $[H_2NNH-C(X)]_aYnHNO_3$.

А відпрацьована HNO_3 після отримання полінітросполук класу А використовується для отримання полінітросполук класу Б безпосередньо або після отримання на її основі нітруючої суміші (з 92-98% H_2SO_4) з фактором нітруючої активності (Ф.Н.А.)=60-96, а масова частка сірчаної кислоти становить 50-85%, а азотної - 20-45%.

В якості полінітросполук класу А отримують речовину, взяту з ряду: N,2,4,6-тетранітроанілін, 2,3,4,6-тетранітро-N-нітро-N-метиланілін, 2,4,6,2',4',6'-гексанітродифеніламін, N,2,4,6-тетраттро-N-метиланілін, N¹,N²-динітро-N¹,N²-етиленоксамід, N¹,N²-динітроетиленсечовина, N¹,N²-біс-карбетокси-N¹,N²-динітроетилендиамін, а в якості полінітросполук класу Б отримують речовину, взяту з ряду: 2,4,2',4'-тетранітродифеніламін, 2,4,6-тринітромонометиланілін, 2,4-динітро-N,N-диметиланілін, 2,4-динітро- N-метиланілін.

З метою підвищення безпеки процесу (за необхідності) розчини відпрацьованої HNO₃ обробляють оксидами, гідроксидами або карбонатами металів та амонію за схемою(2):



до того ж в якості кислот HAn можливе використання попередньо розведеної водою відпрацьованої нітруючої суміші після отримання нітросполук класу Б.

Воду, яку відганяють при випарюванні розчинів солей $[H_2NNH-C(X)]_aY \cdot nHAn$ або $[H_2NNH-C(X)]_aY \cdot nHNO_3$, використовують для промивки полінітросполук та синтезу HNO₃ із попередньо виділених оксидів.

Відпрацьована нітруюча суміш після отримання полінітросполук класу Б може корегуватися 90-99,5% HNO₃ з наступним повторним використанням її для нітрування.

Суттєвою відмінністю корисної моделі в порівнянні з прототипом є:

- можливість проведення комплексної утилізації азотокислотних окислювачів РРП, що дозволяє отримати полінітросполуки - промислові індивідуальні ВР та компоненти вторинних засобів ініціювання;

- можливість використання відпрацьованої азотної кислоти після першої стадії утилізації для проведення нітрування на другій стадії, що зменшує питомі витрати HNO₃ при отриманні полінітросполук;

- можливість використання частки ректифікованих меланжів або відпрацьованої HNO₃ для отримання нітратів деяких органічних основ, які також можуть бути використані як компоненти промислових ВР, в тому числі ВВР, а також унітарних РП;

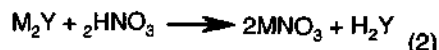
- можливість отримання нітратів органічних основ реакцією іонного обміну;

- можливість видалення із меланжів, крім H₃PO₄ та HF, сполук йоду.

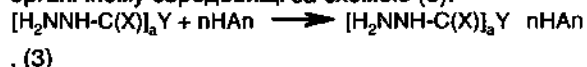
Наводимо конкретні приклади виконання даної корисної моделі.

Приклад 1. Утилізація меланжу з отриманням тетрилу, "м-нітротетрилу" та аміногуанідинію азотнокислого.

Утилізації підлягає 184,6г некондиційного меланжу наступного складу, мас. %: HNO₃-67,9; N₂O₄-28,2; HF-0,5; H₃PO₄-0,7; H₂O-2,7. Ректифікацією цього меланжу отримують 161,1г дистиляту наступного складу, мас. %: HNO₃-66,4; N₂O₄-32,3; HF-0,6; вода - решта та 23,5г кубового залишку, який складається із 77,9% HNO₃, 5,5% H₃PO₄ та 16,6%



де $M = \frac{1}{2}Mg^{2+}, \frac{1}{2}Ca^{2+}, \frac{1}{2}Ba^{2+}, Na^+, K^+, NH_4^+$; $Y = O^{2-}, (OH)_2^{2-}, CO_3^{2-}$, гіdraзинопохідні обробляють кислотами HAn в водному, водно-органічному або органічному середовищі за схемою (3):



де HAn=HF, HCl, HBr, $\frac{1}{3} H_3PO_4, \frac{1}{2} H_2SO_4, \frac{1}{2} H_2C_2O_4$,

з наступною обробкою розчинів солей $[H_2NNH-C(X)]_aY \cdot nHAn$ солями MnO₃ за схемою (4):

H₂O. Повторною ректифікацією дистиляту видалені HF та дистилят - N₂O₄, у кубі залишилось 71,5мл 99% HNO₃.

Цей кубовий залишок розділяють на дві порції - 4мл та 67,5мл.

У реактор, устаткований механічною мішалкою, краплинною лійкою та термометром та поміщений у баню з охолоджуючою сумішшю, заливають 97мл 96% H₂SO₄, потім при зовнішньому охолодженні приполюють 5,2мл N,N-диметиланіліну так, щоб t: 20°C у реакційній суміші. Потім розчин сульфату диметиланіліну переливають в краплинну лійку. У реактор заливають 4 мл HNO₃ (99%), потім при охолодженні додають 17 мл H₂SO₄ (96%). Температуру у нітросуміші доводять до -2÷-3°C та при даній t додають краплями розчин солі. Реакційну масу витримують при охолодженні певний час, після чого її переливають у краплинну лійку. В реактор заливають 67,5мл 99% HNO₃, потім при перемішуванні додають реакційну суміш (див. вище) на протязі 40-50хв. при охолодженні так, щоб температура не перевищувала 10-15°C. Реакційну суміш витримують при кімнатній температурі 7 діб. Осад "м-нітротетрилу", що утворився, фільтрують, віджимають, відпрацьовану кислотну суміш відділяють. Далі осад промивають послідовно - 30% розчином H₂SO₄, потім водою багаторазово, висушують на повітрі. Вихід - 8,2г (60%).

Відпрацьовану кислотну суміш заливають у реактор (див. вище). При перемішуванні додають 100г 2,4,6-тринітро-N-метиланіліну протягом 30 хв., причому температуру в суміші підтримують у діапазоні 40-50°C. потім реакційну суміш витримують при перемішуванні ще 20-30хв., додають 200г льоду. Осад тетрилу, що утворився, відфільтровують, віджимають, розчин кислот відокремлюють. Осад ретельно промивають водою (3х30мл), висушують на повітрі. При необхідності речовину перекристалізують з бензолу. Загальний вихід технічного продукту - 110г (89%) (враховуючи першу стадію).

Водний розчин відпрацьованої кислотної суміші нейтралізують 670г карбонату аміногуанідинію. Реакційну масу витримують до припинення утворення газів.

Виділений раніше N_2O_4 методом прямого синтезу переводять у розчин HNO_3 , який об'єднують із кубовими залишками ректифікації меланжу. Розчин нейтралізують надлишком $CaCO_3$, нерозчинний залишок, який містить $Ca_3(PO_4)_2$, відфільтровують. Фільтрат об'єднують із додатковою кількістю (~ 201 г) $Ca(NO_3)_2$ у вигляді водного розчину. Отриманий розчин $Ca(NO_3)_2$ додають до розчину солей аміногуандинію (див вище), перемішують. Осад, що утворився, через деякий час відфільтровують, віджимають, промивають теплою водою (3×100 мл). Об'єднанні водні розчини випарюють під вакуумом, отримують ~ 610 г нітрату аміногуандинію ($\sim 90,5\%$).

Приклад 2 Утилізація меланжу з отриманням "гексилу", та азотнокислого карбондразиду

Утилізації підлягає 104г некондиційного меланжу наступного складу, мас % HNO_3 -68,3, N_2O_4 -28,4, HF -0,5, H_3PO_4 -0,6, H_2O -1,9, HIO_3 0,3. Даний меланж взаємодіє з твердим $Ca(NO_3)_2$ протягом 4-5 год. Після того меланж профільтровують (на фільтрі залишається маса, яка містить $\sim 0,3$ г $Ca(IO_3)_2$, $\sim 0,9$ г $Ca_3(PO_4)_2$ та $\sim 0,9$ г CaF_2), фільтрат піддають ректифікації. Дистилат - N_2O_4 . Кубовий залишок - 47мл 97,2% HNO_3 , яку заливають у реактор, устаткований мішалкою, краплинною лійкою, термометром, який поміщений у баню з холодоагентом. При перемішуванні та зовнішньому охолодженні додають 25,5мл 98% H_2SO_4 . Потім холодоагент замінюють на теплоносій, до нітруючої суміші при перемішуванні додають 35г технічного тетранітродифеніламіну протягом 40хв так, щоб температура у реакційній суміші дорівнювала 65-80°C. Після чого суміш витримують ще 20хв при 80-85°C. Осад "гексилу", що утворився, відфільтровують, віджимають. Відпрацьовану нітросуміш відділяють. Потім осад ретельно промивають водою, висушують на повітрі. Вихід - 35,0г (80%).

Виділену відпрацьовану нітросуміш заливають в реактор (див вище), нагрівають до $-70^\circ C$ та при перемішуванні додають 31,5г технічного 2,4-динітродифеніламіну протягом 40-60хв ($t=70-80^\circ C$). Потім реакційну суміш витримують при $t=80-85^\circ C$ ще ~ 20 хв, охолоджують до кімнатної температури. Осад тетранітродифеніламіну, що утворився, відфільтровують, промивають водою, (4×20 мл), висушують на повітрі. Вихід - 35г (82%) (отриманий продукт повністю використаний на першій стадії).

Зріджений N_2O_4 , який отримали раніше, методом прямого синтезу переводять у розчин HNO_3 , який містить - 40г HNO_3 . Цей розчин нейтралізують надлишком технічного кальциту, нерозчинний залишок відфільтровують. Фільтрат додають до додаткової кількості (13г) $Ca(NO_3)_2$ (водний розчин).

Відпрацьовану розведену кислотну суміш додають до розчину 119г $CO(NHNH_2)_2$ у 200мл води при зовнішньому охолодженні та перемішуванні.

До отриманого розчину сульфату та нітрату карбондразиду додають розчин $Ca(NO_3)_2$ (див вище). Реакційну масу витримують 1-2 год, осад $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, що утворився, відфільтровують, ретельно промивають водою, віджимають. Об'єднані фільтрати випарюють під вакуумом, отримують 224г 85% розчину $CO(NHNH_2)_2 \cdot HNO_3$ (вихід $\sim 94\%$).

Приклад 3 Утилізація "амілу" з отриманням "трететрилу", та азотнокислого ацетилгразину

Утилізації підлягає 74мл "амілу". Дією 50мл води та кисню під тиском МПа, його переводять у 180,3г 84% HNO_3 , яку піддають ректифікації. При цьому отримують дистилат - 53мл 98,8% HNO_3 та кубовий залишок - 70мл 72% HNO_3 . Дистилат 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°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°C. Після чого суміш витримують ще 30хв при $t=60-65^\circ C$. Осад 2,4,6-тринітро-N-метиланіліну, що утворився, відфільтровують, промивають водою, (3×20 мл), висушують на повітрі. Вихід - 34,4г (71%).

Відпрацьовані кисл. фільтрати додають при охолодженні та перемішуванні до насиченого водного розчину 100г ацетилгразину. Отриманий розчин випарюють під вакуумом при $t=50-60^\circ C$ до утворення густого залишку, який важить 235 г та являє собою $\sim 80\%$ розчин технічного $CH_3CONHNH_2 \cdot HNO_3$, а також містить домішки полінітропродуктів - похідних N-метиларіламінів.

Наведені вище приклади 1-3 свідчать про можливість утилізації некондиційних азотнокислотних окислювачів РРП, яка дає змогу одночасно отримати енергоємні сполуки - полінітропохідні деяких амідів та амінів, а також азотнокислі солі гідразинопохідних. Отримані полінітропохідні відомі як компоненти промислових ВР, зокрема, деяких штатних засобів ініціювання, а азотнокислі солі гідразинопохідних можуть бути використані у складі водовмісних ВР або, зокрема, як компоненти сумішевих РП різного призначення.