



УКРАЇНА

(19) UA (11) 4723 (13) U

(51) 7 C01B21/16, C01B21/20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ УТИЛІЗАЦІЇ ГІДРАЗИНВІСНИХ КОМПОНЕНТІВ РІДИННОГО РАКЕТНОГО ПАЛИВА З ОТРИМАННЯМ ЕНЕРГОЄМНИХ СОЛЕЙ ПОЛІАМІНОГУАНІДИНІВ

1

2

(21) 2004010040

(22) 08 01 2004

(24) 15 02 2005

(46) 15 02 2005, Бюл №2, 2005р

(72) Панасюк Олександр Григорович, Заведенко Євген Олександрович, Шестозуб Анатолій Борисович

(73) Панасюк Олександр Григорович, Заведенко Євген Олександрович, Шестозуб Анатолій Борисович

(57) 1 Спосіб утилізації гідразинвісних компонентів рідинного ракетного палива (РРП) з отриманням енергоємних солей поліаміногуанідинів, який включає спосіб утилізації високотоксичного РРП - несиметричного диметилгідразину, шляхом його хімічної модифікації - взаємодії з реагентом в середовищі розчинника, який відрізняється тим, що хімічну модифікацію здійснюють в три стадії, утилізують також гідразин, моноалкілгідразин, N,N-діалкілгідразини та аерозин-50 (суміш рівних масових частин НДМГ та N₂H₄), на першій стадії РРП, що утилізуються, обробляють послідовно реагентом RG та, за необхідності, PbO або Pb(OH)₂, та, нарешті, реагентом AlkX, отримують при цьому сполуки А загальної формули

[RR¹NNC(NRNR¹)SAIk]Y або RR¹NNC(NNR¹), де R, R¹ = H, CH₃, C₂H₅, Alk = алкіл C₁-C₄, X = Hal, 1/2SO₄, OSO₃Alk, OSO₂Ar, a = 0, 1, 2,

на другій стадії сполуки А обробляють гідразинвісними РРП або аміном AlkNH₂ чи NH₃ із одержанням сполук Б загальної формули

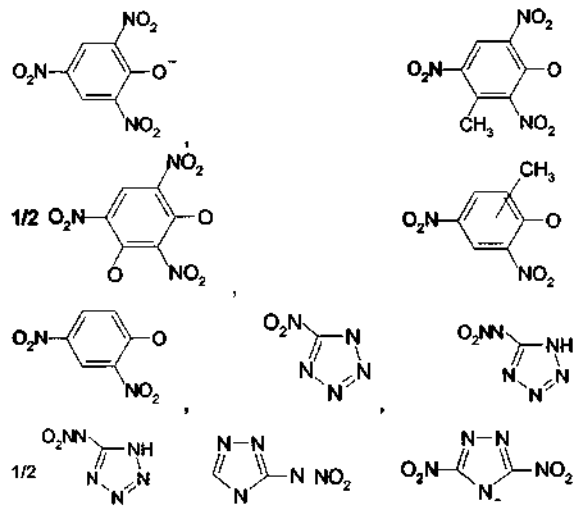
R²NC(NRNR¹)₂ (HY)_a=Base (HY)_a

де R² = H, Alk, NR¹,

причому реагент RG взятий із ряду CS₂, CSCI₂, AlkNCS, H₂NCN, H₂NC(NH)NHCN, HalCN, HSCN або M'SCN, (H₂N)₂C=NH, Hal = Cl, Br, I, M' = Na⁺, Li⁺, K⁺, 1/2Ca²⁺, 1/2Mg²⁺, 1/2Ba²⁺, 1/2Sr²⁺, Alk = алкіл C₁-C₄, X = Hal, 1/2SO₄, OSO₃Alk, OSO₂Ar,

на третій стадії взаємодією сполук Б з солями MAn або кислотами HAn у водному, водно-органічному чи органічному розчиннику при температурі 15-100°C, протягом 0 1-2,0 год отримують кінцеві солі похідних поліаміногуанідинів загальної формули (Base)_d (Han¹)_c,

Al¹ = NO₃, ClO₄, C(NO₂)₃, C(CN)₃, N(NO₂)₂, N₃, (NO₂)₂CH, 1/2[C(NO₂)₂]₂,



1/2(CH₂N NO₂)₂, 1/2CH₂(N NO₂)₂,

R¹N NO₂, c = 1, 2, d = 1, 2,

де M' = Na, K, NH₄, 1/2Ca, 1/2Ba, 1/2Mg, 1/2Pb, 1/2Hg, Ag,

де d = 1, 2, c = 1-2

причому сполуки отримують у вигляді концентрованих розчинів та/або в твердому стані після упарювання розчинів

2 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що як органічний розчинник використовують нижчі спирти AlkOH, диметилформамід, диметилсульфоксид, ацетонітрил та/або їх суміші, діетиловий ефір

3 Спосіб за п п 1, 2, який відрізняється тим, що воду та/або органічні розчинники, які відганяють при концентруванні розчинів речовин А, Б та кінцевих солей похідних поліаміногуанідинів, застосовують на наступній стадії синтезу солей

4 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що гази, які утворюються при отриманні речовин А та/або Б, промивають розчинами кислот HY, де Y = NO₃, ClO₄, C(NO₂)₃, ОРк, 1/2 2,4,6-(O₂N)₃C₆HO₂ з отриманням відповідних солей

(13) U

(11) 4723

(19) UA

ну технічного перхлорату N^1, N^1 -диметил- N^1 -аміно- N^2, N^3 -діаміногуанідінію

Приклад 4 Утилізація гідразину з отриманням N^1, N^2, N^3 -триаміногуанідінію тринітрометанату

Утилізації підлягає 13,6мл 90% гідразину (решта - гідразину-гідрат)

У реактор, устаткований зворотнім холодильником, механічною мішалкою, краплинною лійкою та термометром, заливали 30мл води, потім при перемішуванні додавали 13,6мл 90% N_2H_4 . При зовнішньому охолодженні та постійному перемішуванні прикопували 10,6мл 36% HCl протягом 15хв, після чого порціями додавали 8,4г диціандіаміду, краплинну лійку замінили трубкою для відводу газів. Реакційну масу нагрівали до 80-95°C та витримали при періодичному перемішуванні 1год, без перемішування ~2год. Газ, який утворювався при цьому, поглинали 30% розчином HNO_3 ,

при цьому утворений розчин впарили та отримали 94% NH_4NO_3 . Реакційну масу охолоджували до кімнатної температури, осад солі, що утворився, відфільтрували, віджимали. Отриману сіль (10г) додавали до розчину 13,5г $KC(NO_2)_3$, охолоджували до 5-10°C, витримували 30хв. Вихід тринітрометанату триаміногуанідінію 14,1г.

Наведені вище приклади виконання корисної моделі наочно свідчать про можливість утилізації некондиційних рідинних ракетних палив на основі гідразину та його N -алкіл та N, N -діалкілпохідних з отриманням менш токсичних енергоємних солей деяких поліаміногуанідинів. Останні можуть бути застосовані як компоненти промислових ВР (в т ч водовмісних та емульсійних ВР) та компоненти полімолекулярних РП, газогенеруючих сумішей тощо.

Корисна модель відноситься до галузі хімічних технологій та являє собою спосіб утилізації високотоксичних некондиційних компонентів рідинних ракетних палив (РРП) на основі гідразину та його N-алкіл- та N,N-діалкілпохідних з отриманням енергоємних солей поліаміногуанідинів, які можуть використовуватись у виробництві промислових вибухових речовин (ВР), твердих та полімолекулярних унітарних ракетних палив (РП), а також полупродуктів в органічному синтезі.

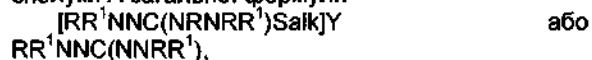
Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, до запропонованої корисної моделі є спосіб утилізації НДМГ [Патент України №18128А МКВ⁶ С01В21/16 Спосіб утилізації НДМГ. / Капкан Л.М., Червинський О.Ю., Вдовиченко О.М., Савоський М.В., та ін.; №95041594, заявл. 10.04.95, опубл. 01.07.97. Бюл. №5 від 31.10.97] обробкою 20-25% розчину НДМГ щавлевою кислотою у середовищі ізопропілового або етилового спиртів при мольному співвідношенні кислоти до НДМГ від 1,00 до 1,05 (прототип).

Однак, даний спосіб не передбачає сумісної утилізації компонентів РРП та їх окислювачів. Крім того, недоліками способу є те, що завдяки слабким кислотним властивостям щавлевої кислоти $H_2C_2O_4$ утворена сіль може розкладатися з виділенням НДМГ у навколишнє середовище, до того ж, автори обмежили вибір розчинників та отримують також розведені розчини $(CH_3)_2NNH_2 \cdot H_2C_2O_4$, що потребує їх додаткової переробки.

Завдання корисної моделі - утилізація високотоксичних гідразинвмісних компонентів РРП таким чином, щоб шляхом хімічної модифікації отримати енергоємні, менш токсичні солі поліаміногуанідинів з мінімальною кількістю шкідливих відходів.

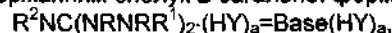
Поставлене завдання вирішується тим, що в відомому способі утилізації високотоксичного РРП

- несиметричного диметилгідразину, що включає його хімічну взаємодію з реагентом в середовищі розчинника, відповідно корисної моделі, що хімічну модифікацію здійснюють в три стадії; утилізують також гідразин, моноалкілгідразин, НМ-діалкілгідразини та аерозин-50 (суміш рівних масових частин НДМГ та N_2H_4); на першій стадії РРП, що утилізуються, обробляють послідовно реагентом RG та, за необхідності, PbO або $Pb(OH)_2$, та, нарешті, реагентом $AlkX$, отримують при цьому сполуки А загальної формули



де $R, R^1 = H, CH_3, C_2H_5$; $Alk = \text{алкіл } C_1-C_4$; $X = Hal, 1/2SO_4, OSO_3Alk, OSO_2Ar$; $a = 0, 1, 2$.

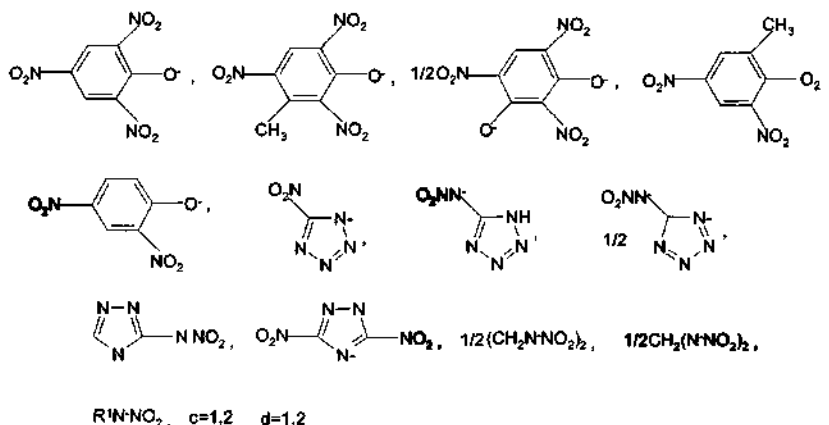
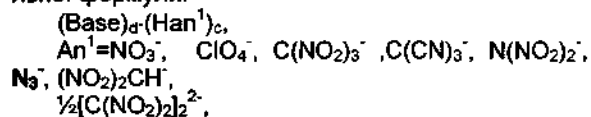
На другій стадії сполуки А обробляють гідразинвмісними РРП або аміном $AlkNH_2$ чи NH_3 із одержанням сполук Б загальної формули



де $R^2 = H, Alk, NRR^1$;

Причому реагент RG взятий із ряду: $CS_2, CSCl_2, AlkNCS, H_2NCN, H_2NC(NH)NHCN, HalCN, HSCN$ або $M^+SCN, (H_2N)_2C=NH$; $Hal = Cl, Br, I$; $M^+ = Na^+, Li^+, K^+, Ca^{2+}, \frac{1}{2}Mg^{2+}, \frac{1}{2}Ba^{2+}, \frac{1}{2}Sr^{2+}$; $Alk = \text{алкіл } C_1-C_4$; $X = Hal, \frac{1}{2}SO_4, OSO_3Alk, OSO_2Ar$.

На третій стадії взаємодією сполук Б з солями MA_n або кислотами HA_n у водному, водно-органічному чи органічному розчиннику при температурі $15-100^\circ C$, протягом $0,1-2,0$ год. отримують кінцеві солі похідних поліаміногуанідинів загальної формули:



де $M^+ = Na, K, NH_4, \frac{1}{2}Ca, \frac{1}{2}Ba, \frac{1}{2}Mg, \frac{1}{2}Pb, \frac{1}{2}Hg, Ag$;

де $d=1,2; c=1+2$.

Причому, сполуки отримують у вигляді концентрованих розчинів та/або в твердому стані після впарювання розчинів, а в якості органічного

розчинника використовують нижчі спирти $AlkOH$, диметилформамід, диметилсульфоксид, ацетонітрил та/або їх суміші, діетиловий ефір.

Воду та/або органічні розчинники, які відганяють при концентруванні розчинів речовин А, Б та

кінцевих солей похідних поліаміногуанідинів, застосовують на наступній стадії синтезу солей.

Гази, які утворюються при отриманні речовин А та/або Б, промивають розчинами кислот H_2Y , де $\text{Y}=\text{NO}_3$, ClO_4 , $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, OPK , $\frac{1}{2}\text{2,4,6-(O}_2\text{N)}_3\text{C}_6\text{HO}_2$ з отриманням відповідних солей.

Суттєвою відмінністю корисної моделі, що залягає в порівнянні з прототипом є:

- можливість утилізації, крім НДМГ, також монометилгідазину (ММГ), монометилгідазину, N,N-діетилгідазину та аерозину-50;

- можливість отримання на основі гідазинмісних РРП, що утилізуються, стабільних, менш летких та токсичних солей похідних поліаміногуанідинів, які є енергоємними речовинами;

- розширення можливостей способу за рахунок: а) використання різноманітних енергоємних кислот та кислот-окислювачів; б) отримання солей шляхом проведення реакції іонного обміну; в) збільшення переліку розчинників для проведення реакції солеутворення; г) отримання більш концентрованих розчинів солей.

Наводимо приклади конкретного виконання корисної моделі.

Приклад 1. Утилізація гідазину та монометилгідазину.

До розчину 6,6г гідазину (домішки - гідазингідрат) в 20мл етанолу додавали при перемішуванні краплями при зовнішньому охолодженні з краплинної лійки розчин 14,6г метилізотіоціанату у 30мл етанолу. Реакційну масу частково впарювали (відганяли 10-20мл спирту), залишок охолоджували. Осад 4-метилтіосемікарбазиду, що утворився, відфільтровували, висушували на повітрі. Вихід 19,3г (93%). $T_{\text{пл}}=135-138^\circ\text{C}$.

Отриману речовину додали до розчину 29 етилйодиду в 100г абсолютного етанолу та кип'ятили із зворотнім холодильником до повного розчинення твердого залишку, потім додали 8,6-97% монометилгідазину (ММГ). Реакційну масу витримували при кипінні із зворотнім холодильником до припинення виділення етилмеркаптану. При охолодженні реакційної маси до $t=-5\pm5^\circ$ випав осад 1,2-діаміно-1,3-диметилгуанідинію йодиду, який відфільтровували, промивали пропанолом-2, висушували на повітрі. Вихід 36,3г (81%), $T_{\text{пл}}=86\pm88^\circ\text{C}$.

Отриману сіль розчинили у 100мл гарячої води та додали при перемішуванні розчин пікрату літію, приготований з 68г пікринової кислоти, 11г Li_2CO_3 та 200мл води. Реакційну масу охолодили до кімнатної температури. Осад дигідрату дилікрату 1,2-діаміно-1,3-диметилгуанідинію відфільтровували, промивали льодяною водою, висушували на повітрі. Вихід 52,4г (58%). $T_{\text{пл}}=110-112^\circ\text{C}$.

Приклад 2. Утилізація метилгідазину з отриманням 1,2-диметил-1,2-діаміногуанідинію нітрату.

Утилізації підлягає 25г 95% ММГ.

До розчину 26мл 36% HCl у 50мл води додавали при зовнішньому охолодженні 14,5г ММГ. Потім до утвореного розчину додали 30г KSCN . Отриманий розчин нагрівали при слабкому кипінні 3-4 год., після чого отриманий сироп впарювали насухо та нагрівали при температурі $120-140^\circ\text{C}$ 2 год. Реакційну масу охолоджували, додавали мл

льодяної води. Осад 2-метилтіосемікарбазиду відфільтровували, віджимали, висушували на повітрі. Вихід 22,1г (70%) $T_{\text{пл}}=165-166^\circ\text{C}$ (з води).

Отриману речовину додавали до розчину 34г CH_3I в 70мл абсолютного етанолу. Реакційну масу кип'ятили із зворотнім холодильником протягом 3-4 год., впарювали під вакуумом на роторному вакуумному впарювачеві. Залишок являє собою густий насичений розчин 2,8-диметилізотіосемікарбазидію йодиду.

Цей розчин додавали до 120мл води, потім при перемішуванні додавали 10,5г 95% розчину ММГ, після чого реакційну масу нагрівали на водяній бані із зворотнім холодильником до припинення утворення метилмеркаптану, потім охолоджували отриманий розчин 1,2-диметил-1,2-діаміногуанідинію йодиду до $30-40^\circ\text{C}$.

Розчин 34,7г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ у мінімально необхідній кількості гарячої води доливали до розчину отриманого йодиду (див. вище). Реакційну масу охолоджували до кімнатної температури, витримували 30хв., осад PbI_2 , що утворився, відфільтровували, промивали льодяною водою. Об'єднані фільтрати концентрували впарюванням під вакуумом на роторному впарювачеві, залишок охолоджували. При необхідності сіль висушували в ексикаторі над NaOH або під вакуумом. Вихід ~37г (близький до кількісного), $t_{\text{пл}}=81-83^\circ\text{C}$ (з CH_3CN).

Приклад 3. Утилізація гідазину та НДМГ з отриманням N'-(диметил)-N-аміно, N^2N^3 -діаміногуанідинію перхлорату.

До розчину 13мл 97% N_2H_4 в 50мл води при зовнішньому охолодженні додавали 12мл CS_2 протягом 20-30хв. Осад дітіокарбазинату гідазину, що утворився, відфільтровували, розчиняли у мінімально необхідній кількості гарячої ($\sim 60-70^\circ\text{C}$) води та за інтенсивного перемішування додавали суспензію 52г $\text{Pb}(\text{OH})_2$ в 100мл води, після чого нагрівали та перемішували реакційну масу ще 30хв. Осад сульфідів свинцю (II), що утворився, відфільтровували, промивали гарячою водою, об'єднані фільтрати охолоджували до кімнатної температури. Осад тіокарбогідазиду (ТКГ), що утворився, відфільтровували, промивали льодяною водою, висушували на повітрі. Вихід 16,5г (78%). $t_{\text{пл}}=167-168^\circ\text{C}$ (з розкладанням).

Отриманий ТКГ додавали до розчину 10мл CH_3I в 40мл абсолютного етанолу, утворену суміш кип'ятили із зворотнім холодильником до закінчення метилювання (проба реакційної маси повністю розчиняється у воді), потім охолоджували до $5-10^\circ\text{C}$, витримували кілька годин. Осад S-метилізотіокарбогідазидію йодиду, що утворився, відфільтровували, віджимали, сушили. Вихід 32г (%). Продукт розчиняли у 100мл води при нагріванні, додавали 10мл 97% НДМГ та витримували при нагріванні із зворотнім холодильником до припинення утворення метилмеркаптану.

До розчину утвореної солі додавали при перемішуванні розчин 30г $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ в 50мл води. Реакційну масу витримували 10хв., осад PbI_2 , що утворився, відфільтровували, промивали холодною водою, об'єднані фільтрати концентрували, впарювали на водяній бані. Отримали 36г 80% розчи-

ну технічного перхлорату N^1, N^1 -диметил- N^1 -аміно- N^2, N^3 -діаміногуанідинію

Приклад 4 Утилізація гідразину з отриманням N^1, N^2, N^3 -триаміногуанідинію тринітрометанату

Утилізації підлягає 13,6мл 90% гідразину (решта - гідразину-гидрат)

У реактор, устаткований зворотнім холодильником, механічною мішалкою, краплинною лійкою та термометром, заливали 30мл води, потім при перемішуванні додавали 13,6мл 90% N_2H_4 . При зовнішньому охолодженні та постійному перемішуванні прикопували 10,6мл 36% HCl протягом 15хв, після чого порціями додавали 8,4г диціандіаміду, краплинну лійку замінили трубкою для відводу газів. Реакційну масу нагрівали до 80-95°C та витримали при періодичному перемішуванні 1год, без перемішування ~2год. Гази, які утворилися при цьому, поглинали 30% розчином HNO_3 ,

при цьому утворений розчин впарили та отримали 94% NH_4NO_3 . Реакційну масу охолоджували до кімнатної температури, осад солі, що утворився, відфільтрували, віджимали. Отриману сіль (10г) додавали до розчину 13,5г $KC(NO_2)_3$, охолоджували до 5-10°C, витримували 30хв. Вихід тринітрометанату триаміногуанідинію 14,1г

Наведені вище приклади виконання корисної моделі наочно свідчать про можливість утилізації некондиційних рідинних ракетних палив на основі гідразину та його N -алкіл та N, N -діалкілпохідних з отриманням менш токсичних енергоємних солей деяких поліаміногуанідинів. Останні можуть бути застосовані як компоненти промислових ВР (в т ч водовмісних та емульсійних ВР) та компоненти полімолекулярних РП, газогенеруючих сумішей тощо