

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 034199

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.01.16

(51) Int. Cl. C01B 21/36 (2006.01)

(21) Номер заявки
201800182

(22) Дата подачи заявки
2018.04.02

(54) УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА(IV)

(43) 2019.10.31

(96) 2018000040 (RU) 2018.04.02

(71)(72)(73) Заявитель, изобретатель и патентовладелец:
РУДАКОВ ДМИТРИЙ
АЛЕКСАНДРОВИЧ (RU)

(56) JP-B2-H062980

ОРЛОВА Е.Ю. Химия и технология
бризантных взрывчатых веществ. - Ленинград:
Химия, 1981, с. 22-28
US-A-5120508

(57) Изобретение относится к усовершенствованному способу синтеза оксида азота(IV) NO₂ и может быть использовано в неорганической и органической химии, а также при реализации в генераторе окислителя ракетного топлива марки НТО. При получении оксида азота(IV) NO₂ осуществляют реакцию между азотной кислотой и уксусным ангидридом или смесью уксусной кислоты и уксусного ангидрида с объемной долей уксусного ангидрида 4.76-100%.

034199 B1

034199 B1

034199

B1

Изобретение относится к области неорганической и органической химии, а также к области ракетостроения, т.е. к технологиям двойного назначения. Оксид азота(IV) NO_2 применяется при синтезе органических нитросоединений (нитроалканов, нитроалкенов, нитроэфиров крахмала и др.) [1-5], нитрозосоединений [1], нитрозилсерной кислоты, перхлорат нигрозина, получении безводных нитратов металлов, аттрактанта насекомых [6], а также в качестве агента для ускоренных коррозионных испытаний металлов, диссоциирующего теплоносителя или растворителя.

Изобретение описывает усовершенствованный способ получения оксида азота(IV) NO_2 и предназначено для реализации в усовершенствованном генераторе окислителя ракетного топлива марки НТО для работы в России (Сибирь) или в США (Аляска), т.е. при температуре ниже 16.75°C и до температуры замерзания азеотропа азотной кислоты (около -40°C).

В литературе описан метод Клейнера [7, 8] и обратный метод Клейнера [9], которые можно рассматривать в качестве аналогов заявляемого изобретения. В основу метода Клейнера положена реакция разложения солей азотистой кислоты, а обратный метод Клейнера основывается на окислительно-восстановительной реакции нитрита кальция с аскорбиновой кислотой. В обоих случаях образуется еще и газ NO , который необходимо окислять кислородом (кислородом воздуха). Метод Клейнера и обратный метод Клейнера дают большое количество жидких отходов, что не позволяет рассматривать их в качестве перспективных для промышленной реализации.

Известен также способ получения высококачественного безводного оксида азота(IV) NO_2 кипячением раствора серной и азотной кислот с использованием в качестве восстановителя уксусной кислоты [10] при оптимальном соотношении объемов кислот 80:40:6. Способ позволяет получать целевой продукт с высоким выходом и 100% конверсией азотной кислоты. Этот способ выбран в качестве прототипа заявляемого изобретения.

Недостаток способа - высокая температура замерзания уксусной кислоты ($T_{\text{кр}}=16.75^\circ\text{C}$), что создает трудности в реализации данной технологии в условиях сурового климата, например Сибири или Аляски, где температура окружающей среды в зимний период может достигать -40°C . Замерзшая в трубопроводе уксусная кислота не только не позволяет работать генератору в штатном режиме и осуществлять процесс в условиях автоматизации, но и выведет его из строя до момента размораживания линии уксусной кислоты в емкость смешения реагентов.

Задачей настоящего изобретения является создание модифицированного и усовершенствованного способа синтеза оксида азота(IV) NO_2 , позволяющего работать генератору окислителя ракетного топлива марки НТО при низких температурах в условиях сурового климата России и других стран при сохранении всех остальных характеристик исходного прототипа (высокого выхода продукта, наличии регенерации отработанного раствора).

Техническим результатом изобретения является отказ от подогрева трубопровода подачи восстанавливающего реагента в емкость смешения реагентов в генераторе окислителя ракетного топлива при наработке оксида азота(IV) в условиях температур окружающей среды ниже температуры замерзания чистой уксусной кислоты, а при определенном соотношении реагентов и при температурах ниже 0°C при использовании смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида.

Данная задача решается за счет того, что в качестве восстановителя используют смесь уксусной кислоты и уксусного ангидрида с объемной долей уксусного ангидрида 4.76-100%. Окислительно-восстановительную реакцию с уксусной кислотой можно описать уравнением:



а в случае уксусного ангидрида реакция формально будет иметь вид



Все характеристики заявляемого усовершенствованного способа получения оксида азота(IV) (окислителя ракетного топлива) практически идентичны заявляемому способу [10].

Способы получения оксида азота(IV) NO_2 приведены в примерах. Все работы необходимо проводить в лабораторном шкафу с вытяжкой и соблюдением всех мер предосторожности при работе с угарным газом!

Пример 1.

Берут 80 мл раствора H_2SO_4 ($\omega=94\%$), 40 мл раствора HNO_3 ($\omega=59\%$) и 6 мл раствора, содержащего смесь ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида в соотношении 1.0:0.05. Смесь перемешивают в колбе объемом 250 мл, нагревают и кипятят до окончания процесса образования NO_2 . Отработанный раствор подвергают перегонке до 80 мл и используют в реакции повторно. Суммарный выход жидкого и газообразного оксида азота(IV) NO_2 составляет 99-100%.

Пример 2.

Берут 80 мл раствора H_2SO_4 ($\omega=94\%$), 40 мл раствора HNO_3 ($\omega=59\%$) и 6 мл уксусного ангидрида. Смесь перемешивают в колбе объемом 250 мл, нагревают и кипятят до окончания процесса образования NO_2 . Отработанный раствор подвергают перегонке до 80 мл и используют в реакции повторно. Суммарный выход жидкого и газообразного оксида азота(IV) NO_2 составляет 99-100%.

Источники информации:

1. Shiri M., Zolfigol M.A., Kruger H.G., Tanbakouchian Z. Tetrahedron, 2010, Vol. 66, № 47, p. 9077-9106.
2. Патент BY 8456. Бутрим С.М., Юркштович Т.Л., Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Сидоренко Г.И., Недорезов В.Л., Арвига И.И. МКИ³ C08B 31/18, 31/06, A61P 9/00, дата публикации 30. 06.2005.
3. Borodkin, G.I.; Shubin, V.G. Russ. Chem. Rev., 2001, vol. 70, № 3, p. 211-230.
4. Shiri, M. Dinitrogen Tetroxide: N₂O₄, Synlett., 2006, № 11, p. 1789-1790.
5. Fisher, J.W. The Chemistry of Dinitrogen Pentoxide in Nitro Compounds; VCH: New York, NY, 1990.
6. Патент US 20060042155. Nolen J. МКИ A01M 1/22, A01M 1/02, A01M 1/06. Дата публикации: 2.03.2006.
7. Inorganic laboratory preparations by G.G. Schlessinger, 12, 1962.
8. Патент US 20040028596. Kleiner B. Int. Cl⁷. C01B 21/20, Priority date: 12.08.2002.
9. Патент US 7288664. Kleiner B. Int. Cl⁷. C07D 307/62, Priority date: 30.03.2004.
10. Евразийская заявка № 201700017. Рудаков Д.А. МПК⁷ C01B 21/36, Евразийский бюллетень № 4, 2018. Дата публикации: 30.04.2018.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ синтеза оксида азота(IV), включающий кипячение раствора серной и азотной кислот с органическим восстановителем, отличающийся тем, что в качестве восстановителя используют смесь уксусной кислоты и уксусного ангидрида с объемной долей уксусного ангидрида 4.76-100%.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
