

В настоящий период в мире производится свыше 7,3 млн. тонн фенола и свыше 4,5 млн. тонн ацетона. В

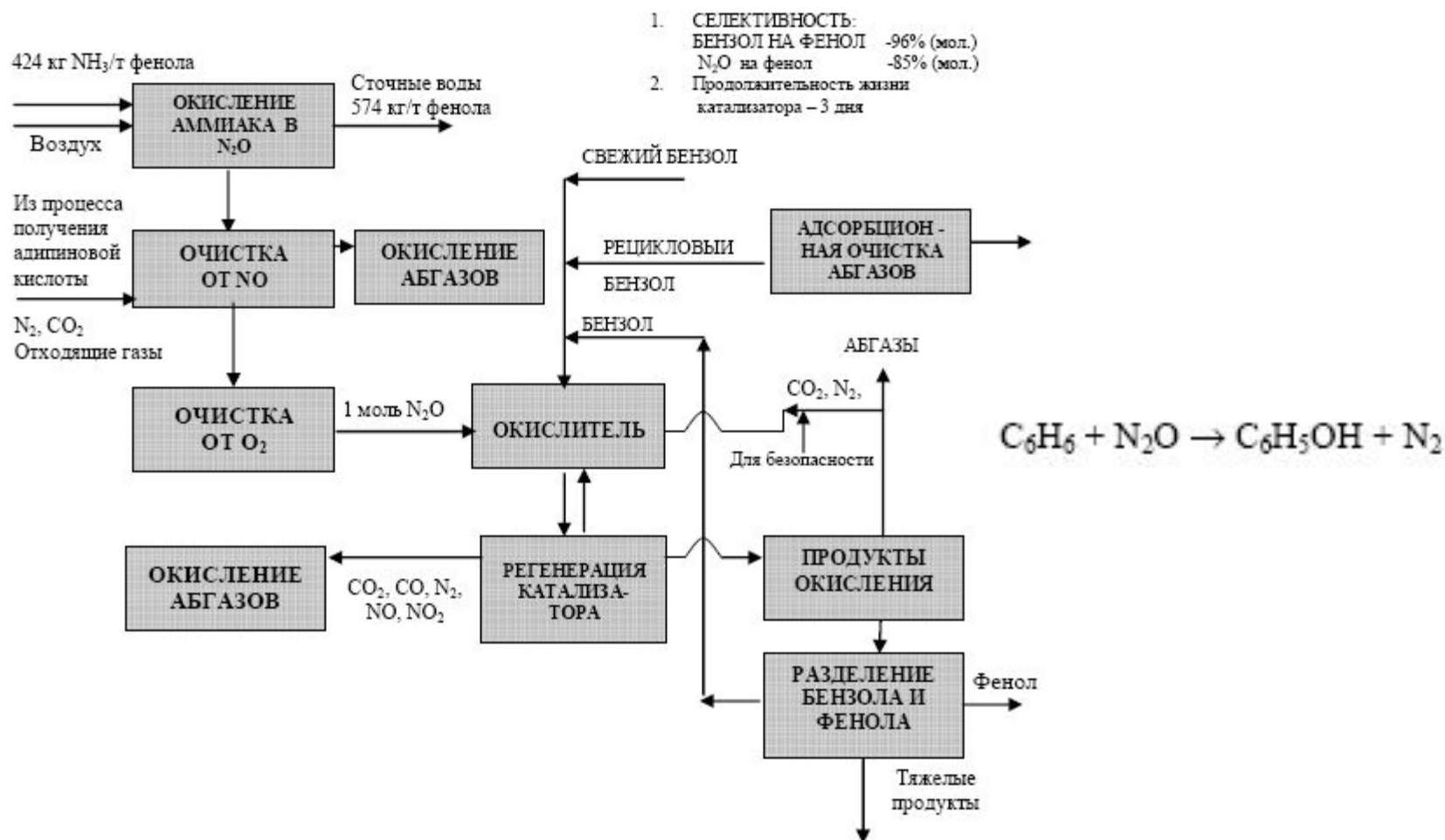


Рис. 1. Упрощенная схема AlphOx/VTOP-процесса

Упрощённый химизм AlphOx (без учёта побочных реакций)	Селективность, %
а) $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	93
б) $2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O$	80 (по NH ₃) / 88 (по O ₂)
в) $C_6H_6 + N_2O \rightarrow C_6H_5OH + N_2$	95 (по бензолу) / 70 — 80 (по N ₂ O)

N₂* – азот, загрязнённый оксидами азота, оксидами углерода и др.

Процесс	VTOP	AlphOx	Кумольный процесс
Химическое отличие	Неутилизуемый N ₂ O	N ₂ O из NH ₃	
Стоимость фенола, долл/т	486	605	502

Совместное получение фенола и метилэтилкетона на основе втор-бутилбензола

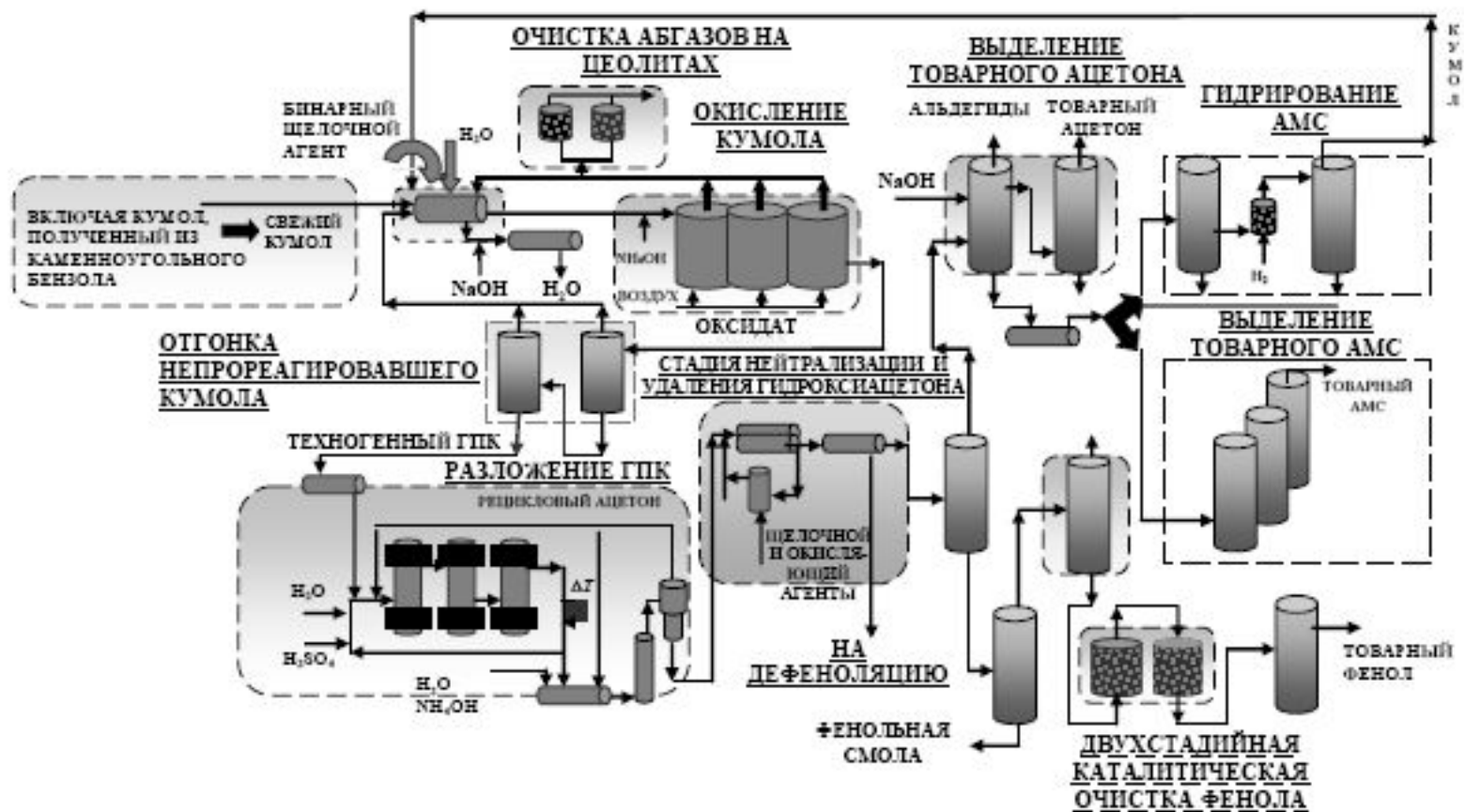
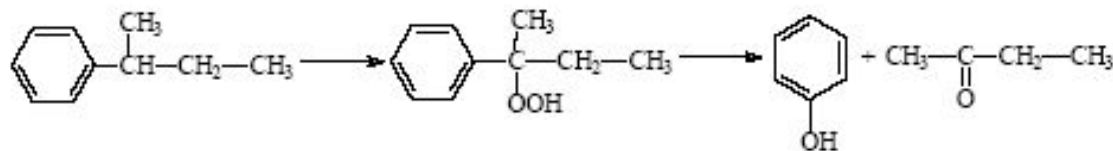


Рис. 6. Упрощённая схема фенольного процесса

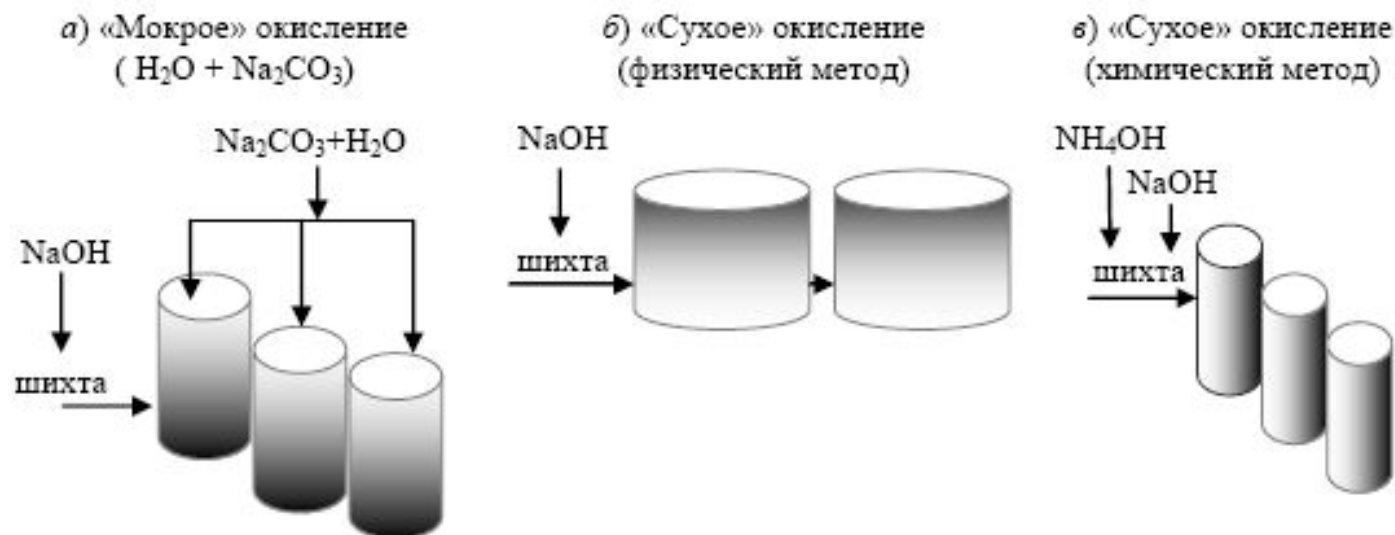


Рис. 7. Три метода достижения высокой селективности окисления кумола:

а — «мокрое» окисление ($\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$), 108—95 °С*, отн. объем* 1,4 м³, давление 4—5 ати, селективность 94% (мол.);
 б — «сухое» окисление (физический метод), 95—90 °С*, отн. объем* 3 м³, давление 1 ати, селективность ~95% (мол.);
 в — «сухое» окисление (химический метод), 108—95 °С*, отн. объем* 1 м³, давление 4—5 ати, селективность 94,5% (мол.).
 (Звездочкой отмечены результаты на основе патентных данных и расчётов по экспериментальным данным и кинетической модели Илла)

Основные характеристики и показатели процесса разложения ГПК

Параметр	«Кипящий» метод (Келлогг, Мицуи, Шелл, Sunoco/ЮОП)	Гомогенный процесс (Sunoco/UOP)	Гомогенный процесс (Илла)
Концентрация H_2SO_4 , ppm			
1 стадия	450—700	100—200	150—180
2 стадия	450—700	100—200	10—30
Реакционная среда			
ацеон/ фенол	1,05:1	1:1	1,3:1
Компьютерный пуск процесса	Принципиально невозможен	Отсутствует	Реализован на всех установках
Компьютерное управление	Принципиально не реализуемо	Отсутствует, затруднено*	Реализовано на всех установках**
Число уровней защиты процесса	1	1	1
Теоретически возможный выход АМС*, % (мол.)	74	80	93
Выход АМС факт. *, % (мол.)	~65	67—74**	89—92,5**
Выход фенольной смолы*, кг/т фенола	90	70	45
Гидроксиацетон, ppm	1800—2000	1500—1700	1300
Оксид мезитила, ppm	500	300—200	<50

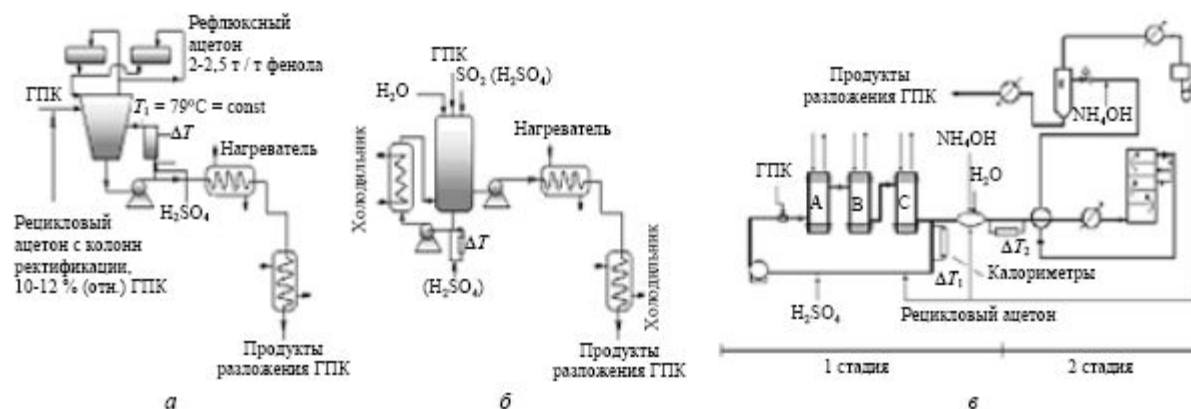
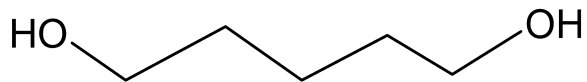


Рис. 9 Упрощённые схемы процесса разложения ГПК:

a — «кипящий» метод (Келлогг, Мицуи, Шелл, Sunoco/ЮОП); *б* — гомогенный процесс (Sunoco/ ЮОП); *в* — гомогенный процесс (Илла)



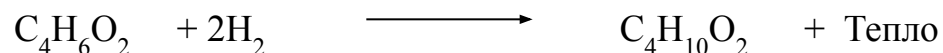
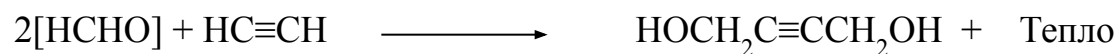
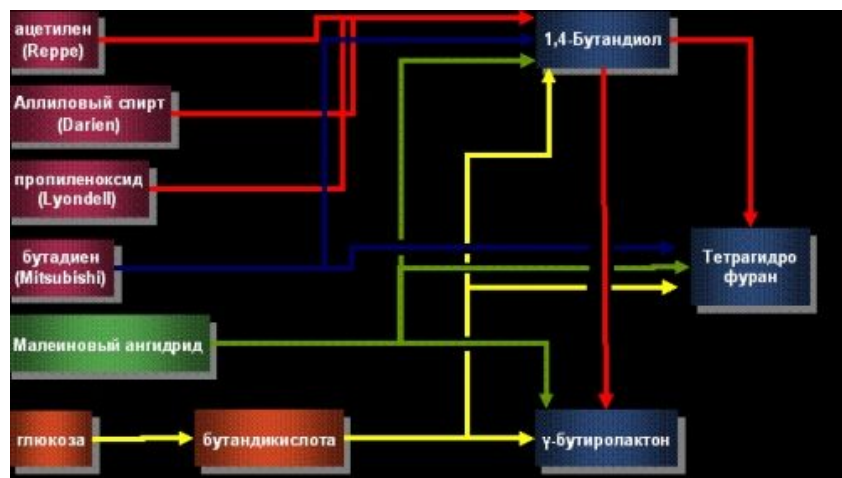
1,4-Бутандиол (бутан-1,4-диол; 1,4-бутилен гликоль; 1,4-дигидроксибутан; тетраметилен 1,4-диол; 1,4-тетраметилен гликоль). Химическая формула $C_4H_{10}O_2$. Молекулярный вес 90,12.

Бесцветная вязкая жидкость, смешивается с водой, растворяется в этиловом спирте и эфире.

Температура кипения 230С. Температура плавления 20,1С. Плотность по воде 1,0171. Применяется для производства полибутилентерефталата, тетрагидрофурана, полиэфирных тканей типа Спандекса (Эластана), полиуретанов, γ -бутиролактона и др.

По данным компании "Global Formaldehyde & Resin Technologies" (Брисбен, Австралия), в настоящее время в мире различными способами производится порядка 1 миллиона тонн 1,4-бутандиола в год.

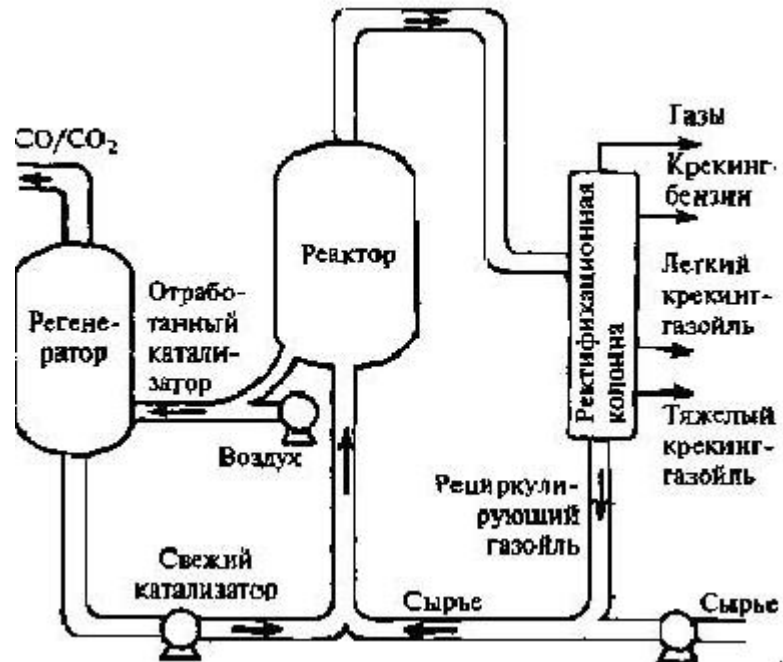
По данным компании "Персторп Спешиэлти Кемикэлз АБ" (Швеция), на производство 1,4-бутандиола по методу Реппе в год расходовалось 1252 тысячи тонн формальдегида в расчете на 37%-ный водный раствор формальдегида, что составляло 13,1% от всего расходовавшегося формальдегида на производство химических продуктов при общем расходе формальдегида на производство химической продукции в 47,5% от общего объема производства формальдегида в мире (по оценкам на начало 2004 года)





Для производства одного и того же количества олефинов печи крекинга газойля должны перерабатывать в пять раз больше сырья, чем печи крекинга газа.

До 1960-х гг. применяли печи с горизонтальным расположением змеевиков в радиантной секции с производительностью по этилену до 20 тыс. т/год. В современных печах применяют вертикальное расположение змеевиков радиантной секции, а конвекционную помещают в верхней части печи. Такие печи пиролиза характеризуются высокой поверхностной плотностью теплового потока (до 185 кВт/м²), высоким тепловым КПД (до 94%) и производительностью (до 113 тыс. т/год), имеют змеевик небольшой длины (25-35 м). На современных крупнотоннажных производствах обычно используют параллельно работающие установки для пиролиза нефтяной фракции и этана (на 8-9 установок для нефтяной фракции 1-2 установки для этана).



Условия и результаты пиролиза	Сырье					
	этан	пропан	бутан	фракции нефти		
				Бензи- ны	газойли	
					атмосферные	вакуумные
Содержание основного в- ва, % по массе	95	98	97	-	-	-
Пределы выкипания, °С	-	-	-	40-180	180-330	300-540
Содержание аром. углеводородов, % по массе	-	-	-	5-12	20-30	25-40
Подача водяного пара, % по массе от сырья	20-40	20-40	25-50	25-60	50-80	60-100
Выход, % по массе:						
водород	4	1,3	1	1	0,8	0,6
метан	7	23	26	15	10	9
этан	-	6	5	4	3	3
ацетилен	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3
этилен	50	33	31	25-32	22-28	18-22
пропилен	1	20	16	13-17	окт.14	окт.13
бутены	0,5	2	3	5	5	5
бензол	-	-	-	5-6	5-6	3-4
фракция C5 (т. кип. 204С)	2	5	9	17-22	18-20	17-20
фракция с т. кип. >204°С	0,2	0,4	1	7	19	22-35
Кол-во сырья для произ-ва 300 тыс. т. этилена, млн. т**	0,39	0,71	0,89	1,11	1,17	1,5

- **Дегидрирование пропана**
- Процесс дегидрирования ранее осуществлялся преимущественно для получения изобутилена из изобутана. Дегидрирование пропана как промышленный способ получения пропилена используется с 1990 года. В процессе дегидрирования практически отсутствуют побочные продукты. В соответствии с данной технологией пропан (и небольшое количество водорода для снижения коксообразования) подают в реактор с неподвижным либо движущимся слоем катализатора при температуре 510-700 °С при атмосферном давлении. Катализатором служит платина, нанесенная на активированный оксид алюминия, содержащий 20% хрома.
- **Метатезис олефинов**
- Еще одним способом получения пропилена как целевого продукта является метатезис – химическая реакция, в которую вступают два вещества, при этом происходит замещение групп с образованием двух новых соединений. В данном случае этилен и смесь изомерных бутенов реагируют с образованием пропилена и бутена-1. Согласно технологии, смесь изомерных бутенов и этилена подают в нижнюю часть реактора. В верхнюю часть реактора вводят катализатор метатезиса в виде суспензии и катализатор изомеризации бутена-1 в бутен-2. Поднимаясь вверх по реактору, этилен и бутен-2 взаимодействуют с образованием пропена. По мере расходования бутена-2 его количество постоянно пополняется за счет изомеризации бутена-1.

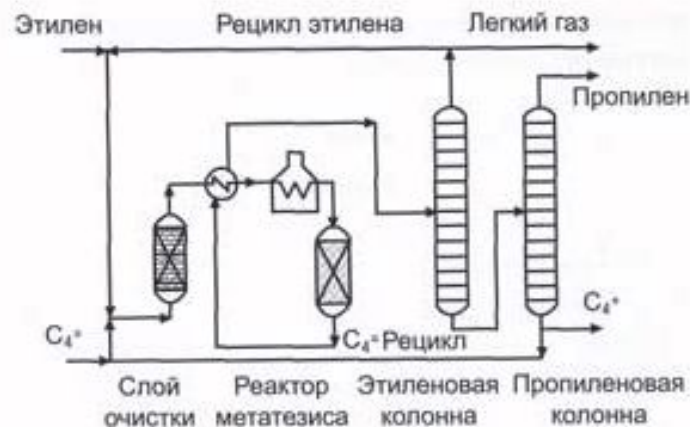
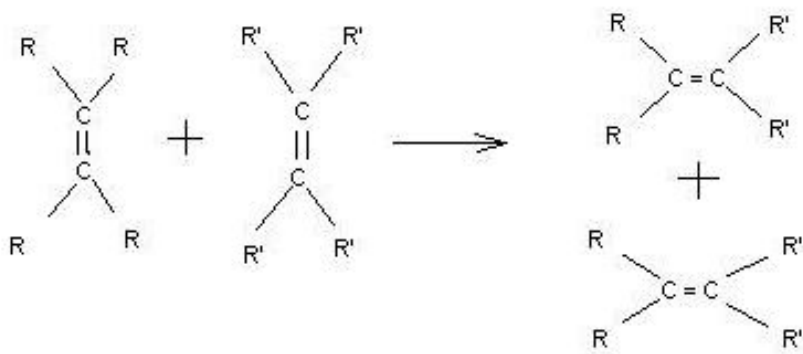


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема процесса ОСТ

- Гетерогенные промышленные катализаторы, применяемые или предложенные к применению в процессе метатезиса, разделяются на два основных класса:
 - на основе оксида вольфрама, действующие при относительно высоких температурах (330-400°C);
 - на основе оксида рения, действующие при низких температурах (30-60°C).
 Помимо этого существуют катализаторы на основе оксида молибдена, но они отличаются высокой чувствительностью к каталитическим ядам.
 Ниже приведены сравнительные характеристики катализаторов метатезиса.
- Характеристики промышленных катализаторов метатезиса

Параметры	Катализаторы		
	На основе оксида рения, Re_2O_7	На основе оксида молибдена, MoO_3	На основе оксида вольфрама, WO_3
Температура проведения реакции, °С	30-60	100-200	330-400
Давления, атм.	25-35	10-30	1-10
Конверсия сырья (для эквимольной смеси этана и 2-бутена)	63%	59%	55%
Разница температур проведения реакции и регенерации катализатора	Большая	Большая	Средняя
Разница температур проведения реакции и фракционирования продуктов	Низкая	Большая	Большая
Время жизни катализатора	Среднее	Короткое	Короткое
Чувствительность к каталитическим ядам	Средняя	Высокая	Низкая
Стоимость катализатора	Высокая	Низкая	Низкая

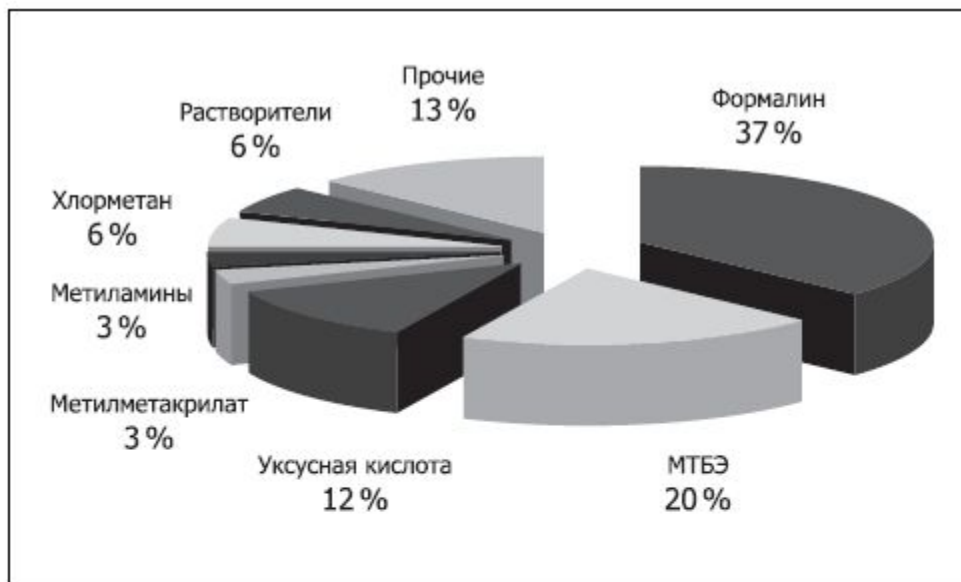


Диаграмма 1. Мировой спрос на метанол по производным соединениям в 2005 г.

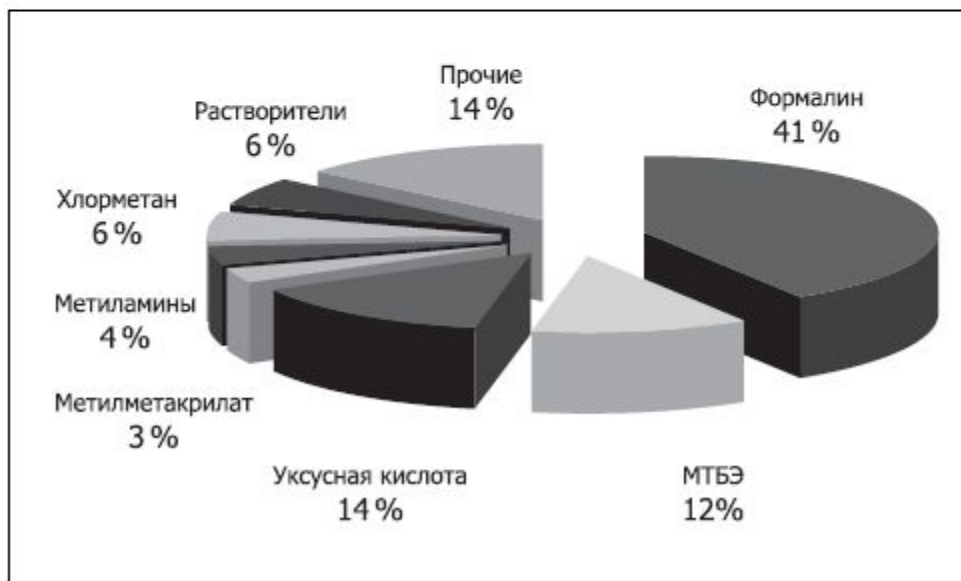


Диаграмма 2. Прогноз мирового спроса на метанол по производным соединениям в 2010 г.

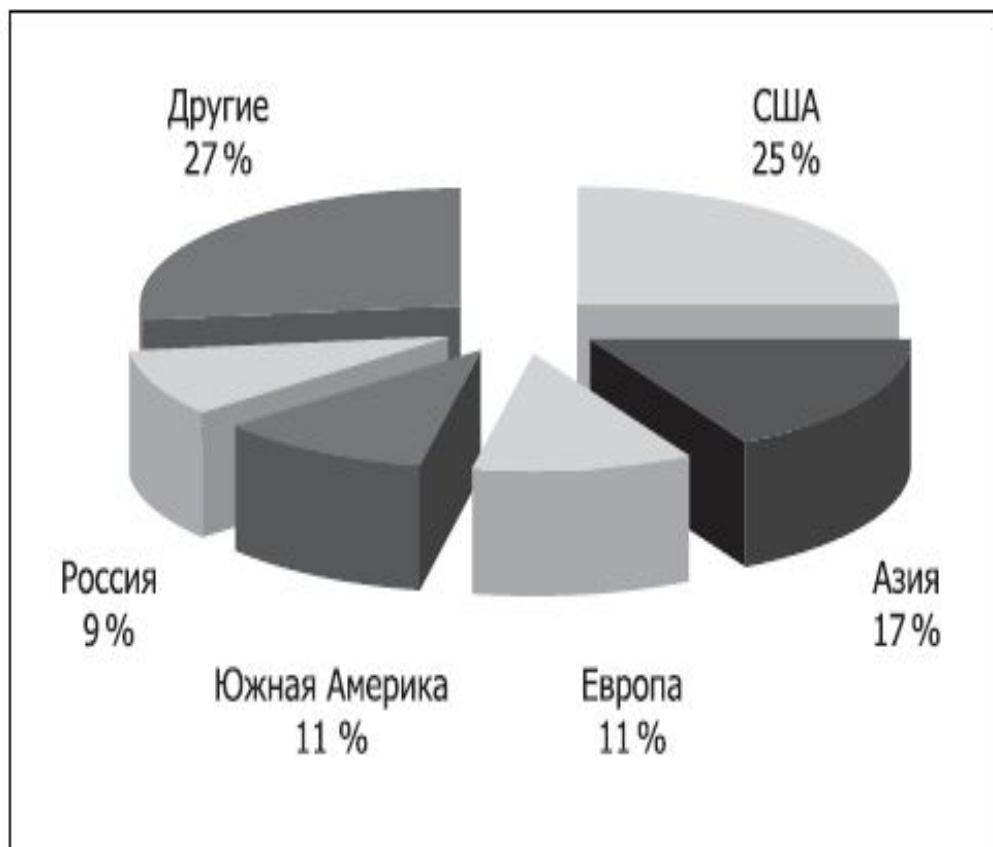
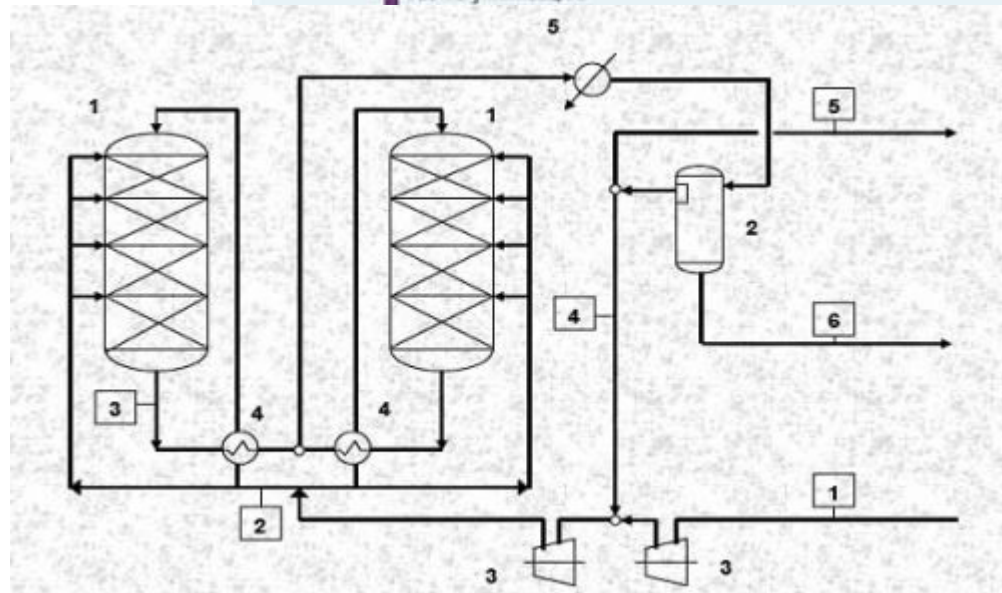
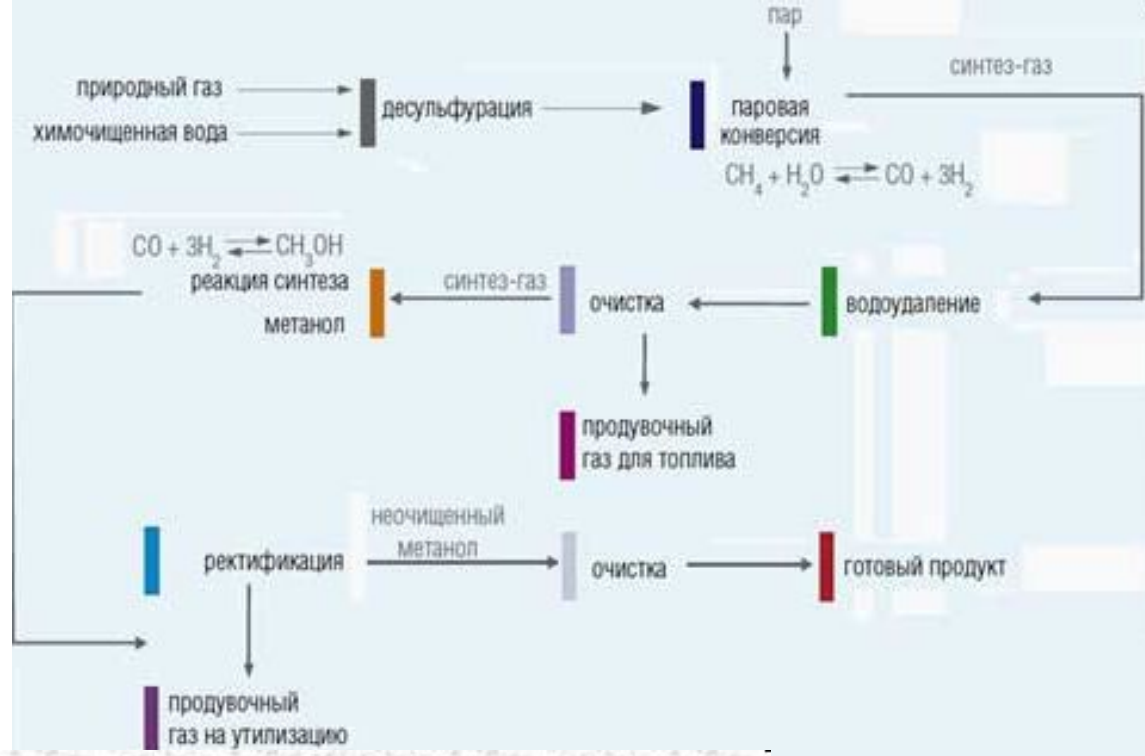


Диаграмма 3. Структура мирового рынка метанола по регионам-производителям

- Получение метанола из синтез-газа в промышленности впервые было осуществлено в Германии в 1923 году. Тогда процесс проводился под давлением 10–35 МПа на оксидных цинк-хромовых катализаторах в интервале температур 320–400°C. Мощность первой промышленной установки не превышала 20 тонн в сутки, что не давало возможность говорить о каких либо серьезных промышленных объемах метанола.
- До 60-х годов прошлого столетия метанол синтезировали только на цинк-хромовых катализаторах. Впоследствии были разработаны более активные катализаторы на основе оксидов цинка и меди, которые позволили смягчить условия синтеза: снизить давление до 4–15 МПа, а температуру – до 250°C, что упростило аппаратное оформление стадии синтеза, улучшило качество метанола-сырца и экономические показатели процесса.
- История развития отечественного промышленного синтеза метанола началась в 1934 г. на двух небольших агрегатах Новомосковского химического комбината совокупной мощностью около 30 тонн в сутки при давлении 25 МПа на Zn-Cr катализаторе.
- Каталитический синтез метанола из оксида углерода и водорода является единственным промышленно значимым способом получения метанола. В качестве сырья в настоящее время во всех (или почти во всех) случаях выступает природный газ, однако, могли бы использоваться и другие виды водородосодержащего сырья – это коксующийся уголь, отходы нефтепереработки, газы производства ацетилена пиролизом природного газа и др.
- ***Сам процесс производства метанола можно разделить на три этапа.***
- 1. На первом этапе проводится очистка газа от серы. Этот процесс называют гидродесульфурризацией. За ним следует поглощение выделившегося при гидродесульфурризации сероводорода цинковыми поглотителями.
- 2. На втором этапе осуществляется конверсия природного газа в синтез-газ (в основном паровая или пароглекислотная)..
- 3. На третьем этапе осуществляется каталитический синтез метанола. Газ на выходе из реактора содержит 3-5% CH_3OH , затем газ охлаждают и конденсируют продукты реакции, а оставшийся газ смешивают с исходным газом и направляют снова в реактор.
- 4. Если метанол-сырец не является товарным продуктом, то его подвергают ректификации, на первом этапе отделяя легколетучие фракции, на втором – от воды и высококипящих элементов. Обычно содержание воды в товарном метаноле не превышает 0,08%.



1 – реактора синтеза метанола, 2 – сепаратор метанола-сырца, 3 – компрессора, 4- рекуперационные теплообменники, 5 – конденсатор метанола-сырца.
Технологическая схема реакторного блока синтеза метанола М-750

Метанол

предприятие	мощности на конец 2007 года, тыс. тонн	тип установки	Марка или фирма изготовитель используемых катализаторов		
			синтеза	сероочистки	риформинга
Метафракс, Губаха	1000	М-750-У ¹	Katalco-51-8	Katalco	Katalco
Метанол, Томск	750	М-700-У	Katalco-51-8	Katalco	Katalco
Тольяттиазот	1000	М-450М-550	1. Katalco-51-7	1. Алвиго	1. Katalco
Щекиноазот	380	М-100 М-300	СНМ-У ² СМС	Алвиго	-
Новомосковский Азот	450	М-300М-150 М-100 (законсерв.)	СМС-4	Алвиго	-
Новочеркасский ЗСП	160	М-300	СМС ³ -4		
Акрон, Новгород	100	М-100	СНМ-У ⁴	Алвиго	Алвиго
Невинномысский Азот	130	М-100	Casale	Алвиго	Алвиго
Ангарская НХК	60	Установка орг. на оборудовании блоков высокого давления, ряд деталей собств. сборки 50-гг	СМС-4	Алвиго	-
Новатэк, ЯНАО	12,5	Опытно-промышленная установка			
ПО "Азот", Гродно	55,4	установка ВГИПа	-	н.д.	н.д.
ЗАО "СО Азот", Украина	100 (реально до 200 тыс. тонн)	М-100-У	СНМ-У	н.д.	н.д.
ОАО "NavoiyAzot", Узбекистан	40	сборки 50-х годов, "Аммиак"	СНМ-1	н.д.	н.д.

Механизм неполного окисления метана при атмосферном давлении

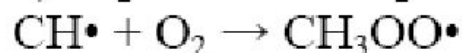
Реакция протекает по цепному механизму.

Основная цепная реакция протекает по схеме:

1) распад молекулы метана (зарождение цепи)



2) образование перекисного радикала



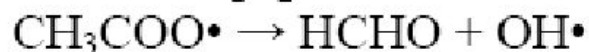
3) образование гидроперекиси метила



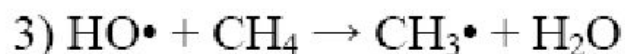
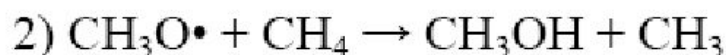
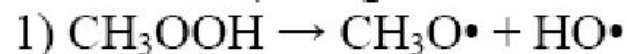
4) разложение гидроперекиси метила



При низком давлении перекисный радикал может распадаться с образованием формалина:



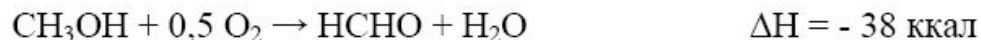
Побочные цепи (разветвление цепи):



Синтез альдегидов (формальдегида) методом окислительного дегидрирования спиртов (метилового)

Формальдегид (альдегид муравьиной кислоты) выпускается в виде 40%-ного водного раствора. Обладает высокой токсичностью, относится к протоплазматическим ядам. Вдыхание паров формальдегида высокой концентрации может привести к гнойному воспалению легких. ПДК паров в воздухе рабочей зоны $1,0 \text{ мг / м}^3$. Биологическая активность проявляется при свертывании белков. 40%-ный раствор формалина используют при консервировании анатомических и биологических препаратов для придания тканям упругих свойств, а также как дезинфицирующее средство при протравливании семян (убивает споры головни). Кроме этого, формальдегид используется как исходное сырье (предшественник) для получения пластмасс (наилон, капрон), взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов.

Механизм каталитического окисления



Одновременно могут протекать реакции дегидрирования метанола и окисления водорода кислородом:



В качестве катализатора используют чистые металлы (Cu или Ag), изготовленные в виде металлической сетки или осажденные на пористом носителе (пемзе). Температура в процессе окисления поддерживается $600\text{--}650^\circ\text{C}$. Выход формалина составляет 82-92%. В нем содержится 10% метанола.

При использовании окисных катализаторов (железномолибденовые с присадками окислов Mg, Mn, Cd. Температура процесса – $300\text{--}400^\circ\text{C}$. Выход формальдегида – 90%. Содержание метанола – 1,0%.

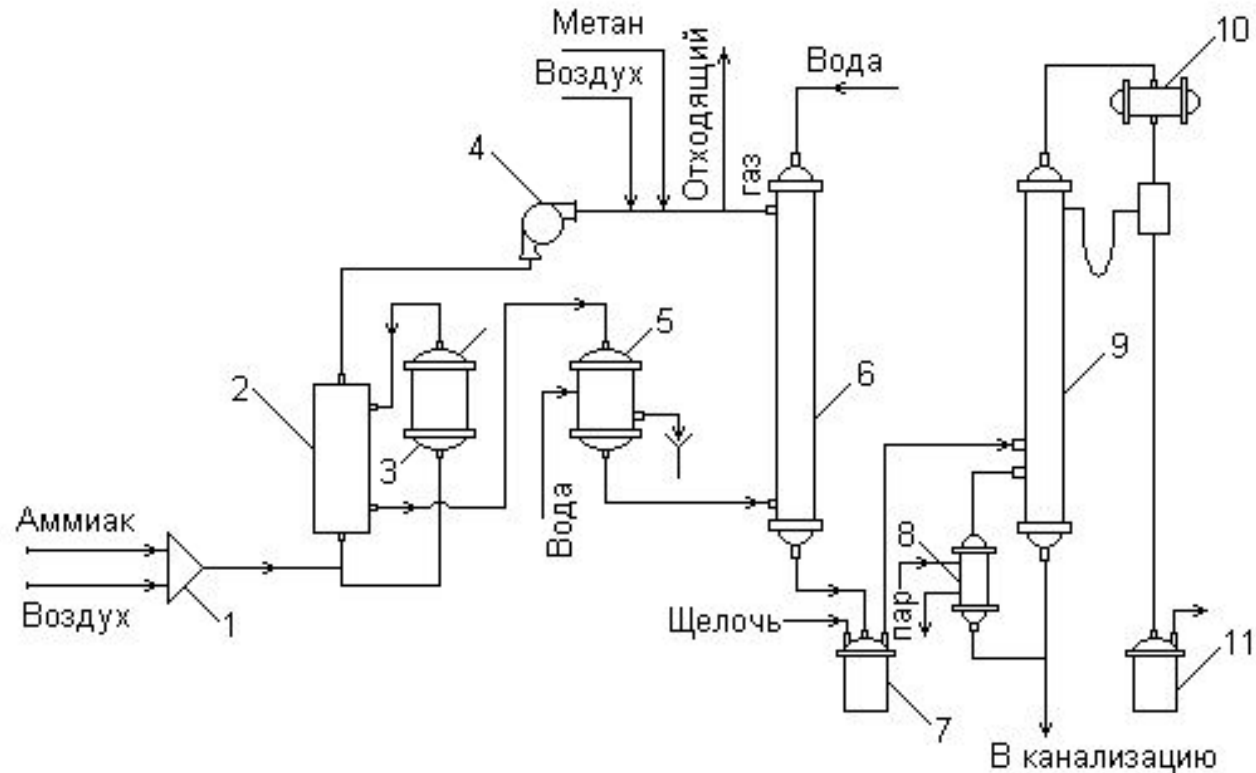


Рис.5. Технологическая схема производства формальдегида окислением метана кислородом воздуха в присутствии гомогенных катализаторов (окислов азота): 1 – горелка; 2 – теплообменник; 3 – реактор; 4 – газодувка; 5 – водяной холодильник; 6 – водяной скруббер; 7 – емкость для нейтрализации раствора формальдегида; 8 – выносной кипятыльник; 9 – ректификационная колонна; 10 – дефлегматор; 11 – сборник формалина

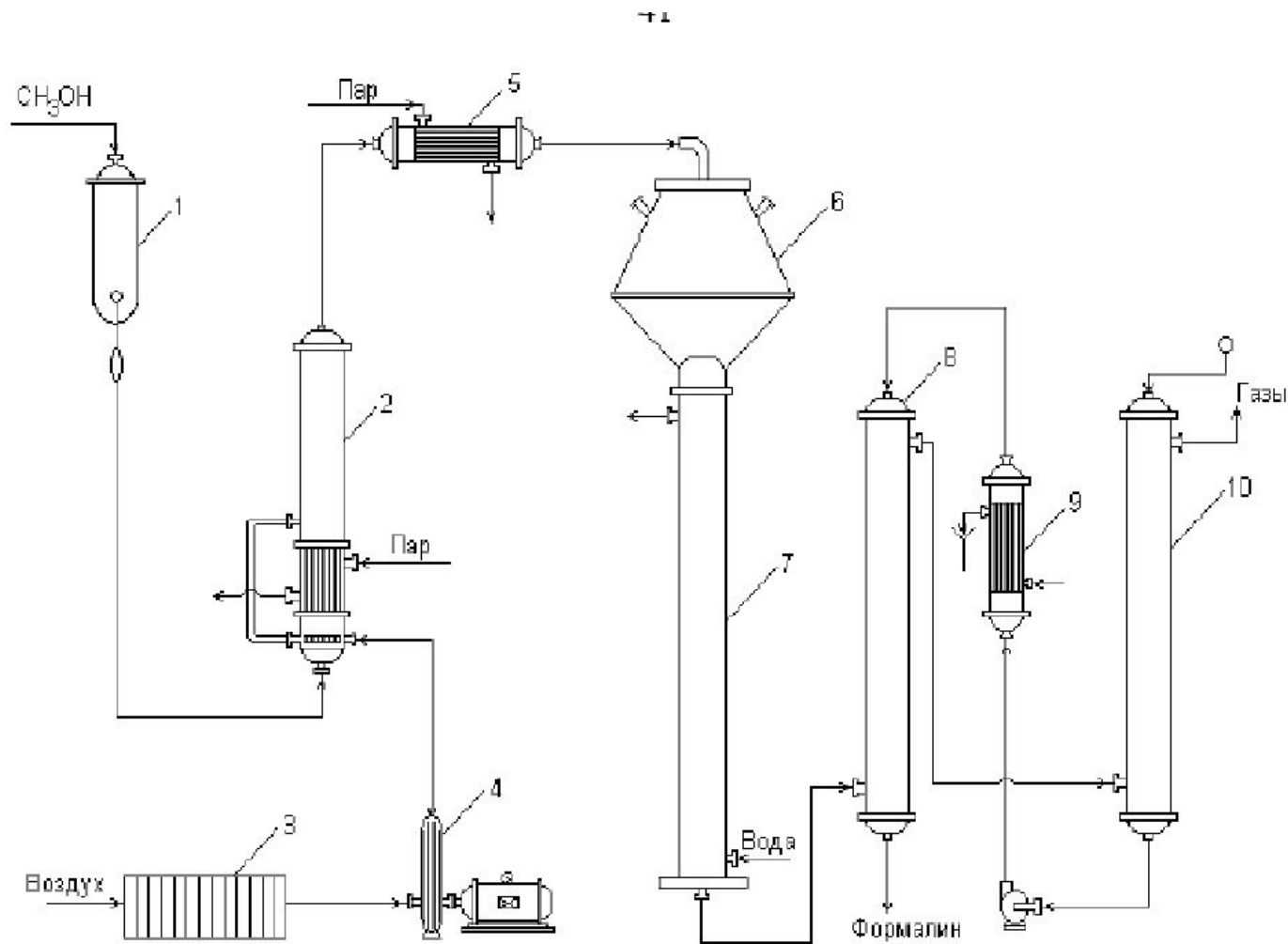


Рис.6. Схема производства формалина окислением метилового спирта:
1 – мерник; 2 – испаритель; 3 – фильтр; 4 – воздуходувка; 5 – подогреватель;
6 – контактный аппарат; 7 – холодильник; 8,10 – абсорберы; 9 – промежуточный
холодильник

Метиловый спирт через мерник подают в испаритель обогреваемый глужим паром (110°C) или горячей водой. Одновременно через испаритель подают очищенный воздух, нагнетаемый воздуходувкой при $45\text{-}50^{\circ}\text{C}$. На этом этапе важно поддерживать *постоянный состав паровоздушной смеси* ($0,5$ г метилового спирта в 1 л паровоздушной смеси).

При повышенном содержании паров спирта протекают более интенсивно побочные реакции.

При пониженном содержании спирта образуется взрывоопасная смесь.

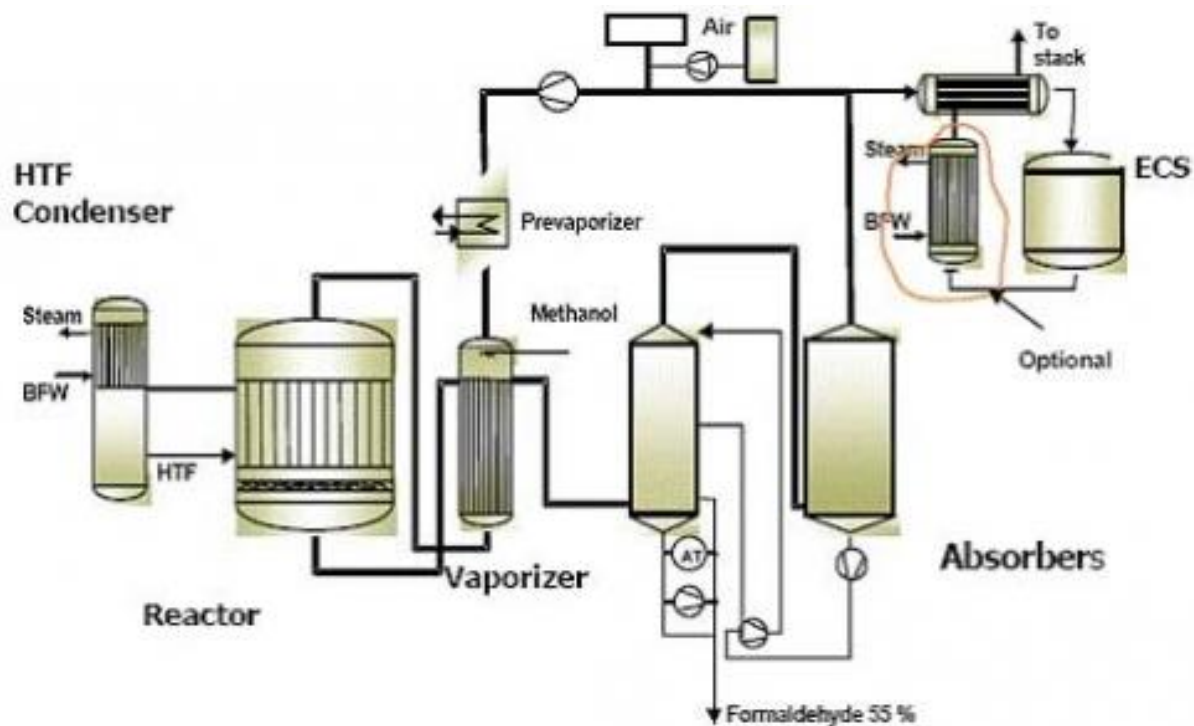
После испарителя смесь поступает в подогреватель для избежания конденсации паров спирта из паро-воздушной смеси, а затем подается в контактный аппарат. Для иницирования реакции на входе газа в слой катализатора производят "запал" (резкий скачек температуры).

Продукты реакции, выходящие из контактного аппарата, охлаждают в холодильнике до $100\text{-}130^{\circ}\text{C}$. При более низких температурах охлаждения может идти полимеризация формальдегида.

Далее контактный газ пропускают через два последовательно соединенных абсорбера: 10 –орошаемый водой; 8 –орошаемый разбавленным раствором формальдегида, поступающего из абсорбера 10 .



Концентрация	37 - 55%
Содержание метанола	0,3 - 0,8% (на 37% вес/вес)
Кислотность (в расчете на муравьиную)	в области 0,020 - 0,040% вес/вес на границе установки (на 37% вес/вес)
Металлы (в расчете на железо)	0,3 ppm
Зольность	50 ppm



Технология

Формалин и 25%-ный раствор аммиака перемешивают при температуре 50°C . Полученный слабощелочной раствор уротропина осуществляют активированным углем, фильтруют и выпаривают в вакууме до кашицеобразного состояния.

После кристаллизации при охлаждении уротропин отделяют центрифугированием и сушат при $30-35^{\circ}\text{C}$. Дополнительную очистку проводят перекристаллизацией из спирта.

Наиболее чистый высокого качества гексаметиленetetрамин получают *газофазным методом*. Для этого газофазную смесь формальдегида, аммиака, азота пропускают через горячий реактор. Образующаяся вода в виде пара вместе с азотом уносится из реактора, а уротропин оседает на дно реактора.

При нагревании уротропин может легко возгоняться с частичным разложением.

- **Производство пентаэритрита в России и странах СНГ**

- Впервые в Советском Союзе технология промышленного производства пентаэритрита была реализована в 1942 г. на Новосибирском химическом заводе.
До 1991 г. на территории Советского Союза находилось в эксплуатации шесть производств пентаэритрита общей мощностью около 30 тыс. т/год:
 - три производства были основаны по так называемой "гипсовой технологии" (два – мощностью по 1,5 тыс. т/год в Новосибирске и Ярославле и одно – мощностью 3 тыс. т/год в Нижнем Тагиле);
 - одно производство работало на смешанном Na/Ca-катализаторе конденсации альдегидов и обладало мощностью 3 тыс. т/год (Рубежное, Украина);
 - два производства мощностью по 10 тыс. т/год каждое (в Губахе и Черкесске) первоначально были построены по так называемой "содовой" технологии, но при пуске эта технология оказалась неработоспособной и была переделана на "формиатную". В это же время на "формиатную" технологию перевели и производство, работавшее на смешанном катализаторе.

"Формиатная" технология

В настоящее время на территории СНГ находятся в эксплуатации три производства пентаэритрита, в том числе два – в России и одно – на Украине. Технология, оборудование и сырье – отечественное.

В производственной практике реализован «формиатный» процесс. В процессе синтеза пентаэритрита осуществляют порядка 10 стадий:

собственно сам синтез пентаэритрита, удаление избыточного формальдегида из реакционного раствора, упаривание реакционного раствора, двойная перекристаллизация для получения товарного пентаэритрита, его сушка, переработка технического маточника.

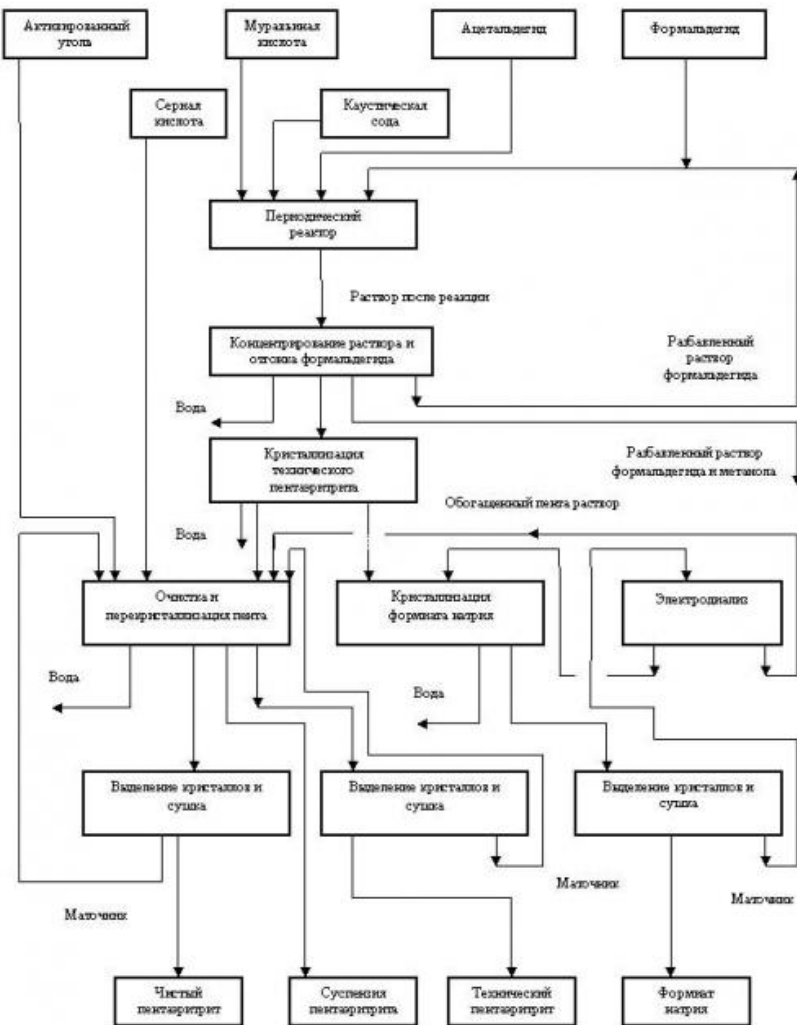
В основе стадии синтеза пентаэритрита лежит реакция конденсации ацетальдегида с формальдегидом в присутствии гидроксида натрия с последующей реакцией Канниццаро между формальдегидом и образовавшейся на предыдущей стадии пентаэритрозой.

Продукция, произведенная «формиатным» методом соответствует по качеству известным мировым аналогам.

Из технического маточника, полученного в результате фильтрации технического продукта, после выделения остаточной органической массы, которая подвергается переработке и возвращению в процесс, образуется формиат натрия.

В автоматически контролируемом периодическом реакторе разбавленный раствор пентаэритрита производится посредством программируемого дозирования реагентов при строгом контроле температуры и pH среды.

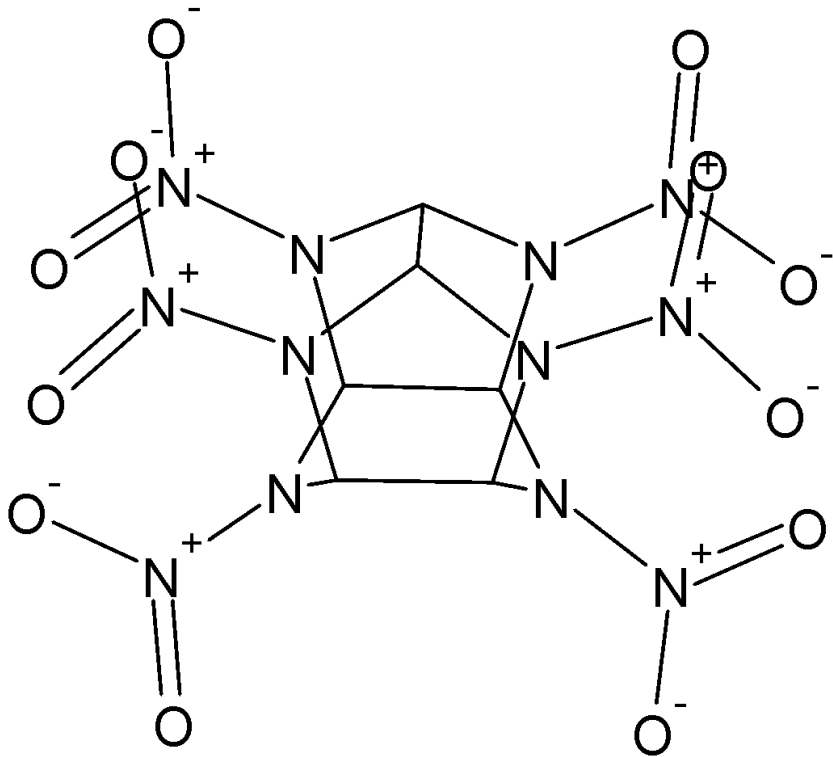
После полного удаления путем испарения непрореагировавшего избытка формальдегида пентаэритрит кристаллизуется и отделяется от маточной жидкости.



Сырые кристаллы очищаются перекристаллизацией, разделяясь на чистый пентаэритрит, технический пентаэритрит и суспензию пентаэритрита, последняя отправляется в хранилище, тогда как первые 2 продукта направляются на фасовку; Из маточной жидкости после отделения кристаллов пентаэритрита фракционной кристаллизацией получают формиат натрия, который отправляется на склад и упаковку.

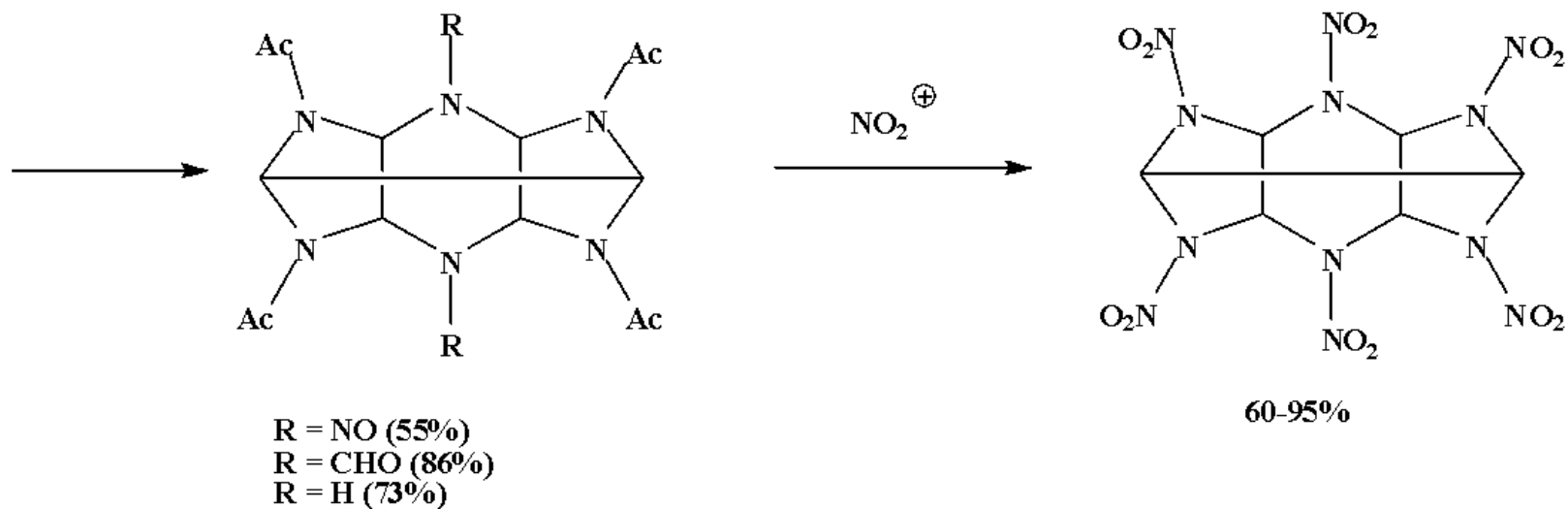
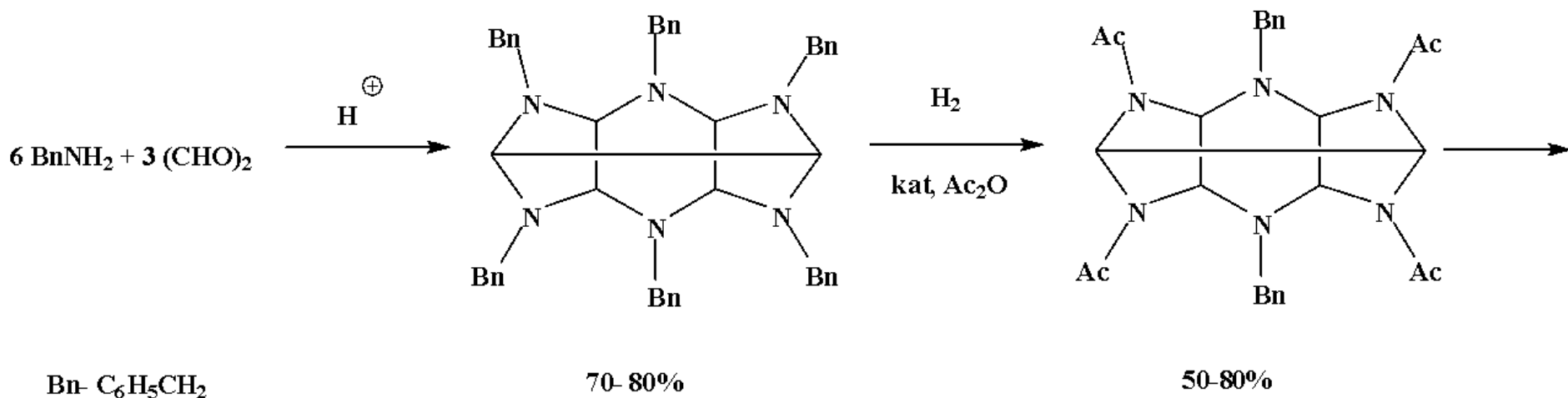
Маточная жидкость после выделения формиата натрия далее разделяется на различные растворы, которые возвращаются в технологический процесс, но небольшое количество дополнительно очищается и уничтожается (обычно сжиганием).

Гексанитрогексаазаизовюрцитан (HNIW, CL-20)

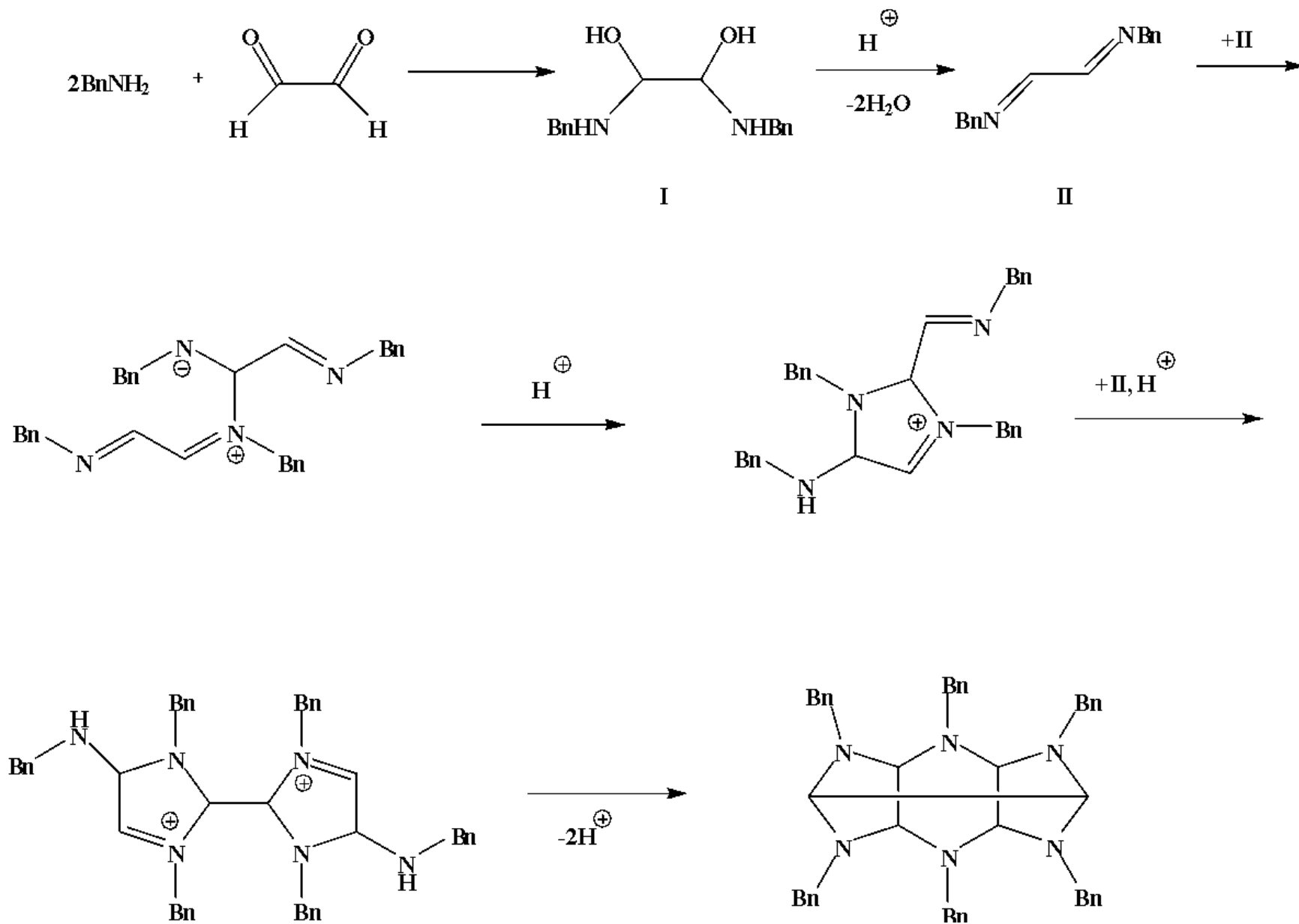


- Брутто-формула - $C_6H_6N_{12}O_{12}$
- MW=438,18 г/моль
- КБ=-10,95%
- $d=2,044$ г/см³ (ε-форма)
- Tпл=207°C (ДТА)
- Тразл=250-260°C
- $\Delta H_f=88,9-96,4$ ккал/моль
- $D=9460$ м/с*
- $Q_v=1400$ ккал/кг*

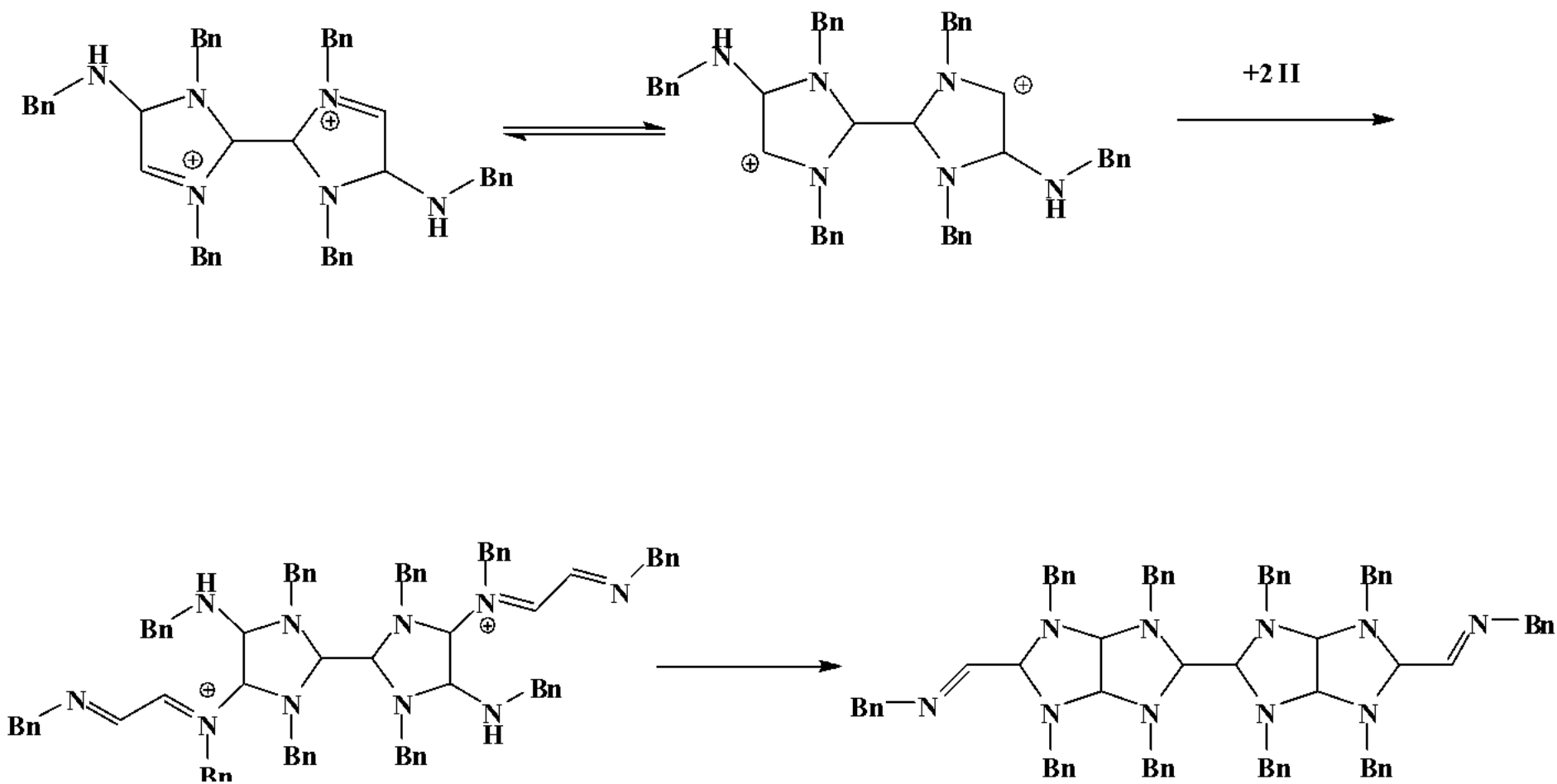
Общая схема синтеза CL-20



Механизм образования гексабензилгексаазаизовюрцитана (НВІW)



Механизм образования побочных продуктов



Влияние строения бензиламина на выход НВІW

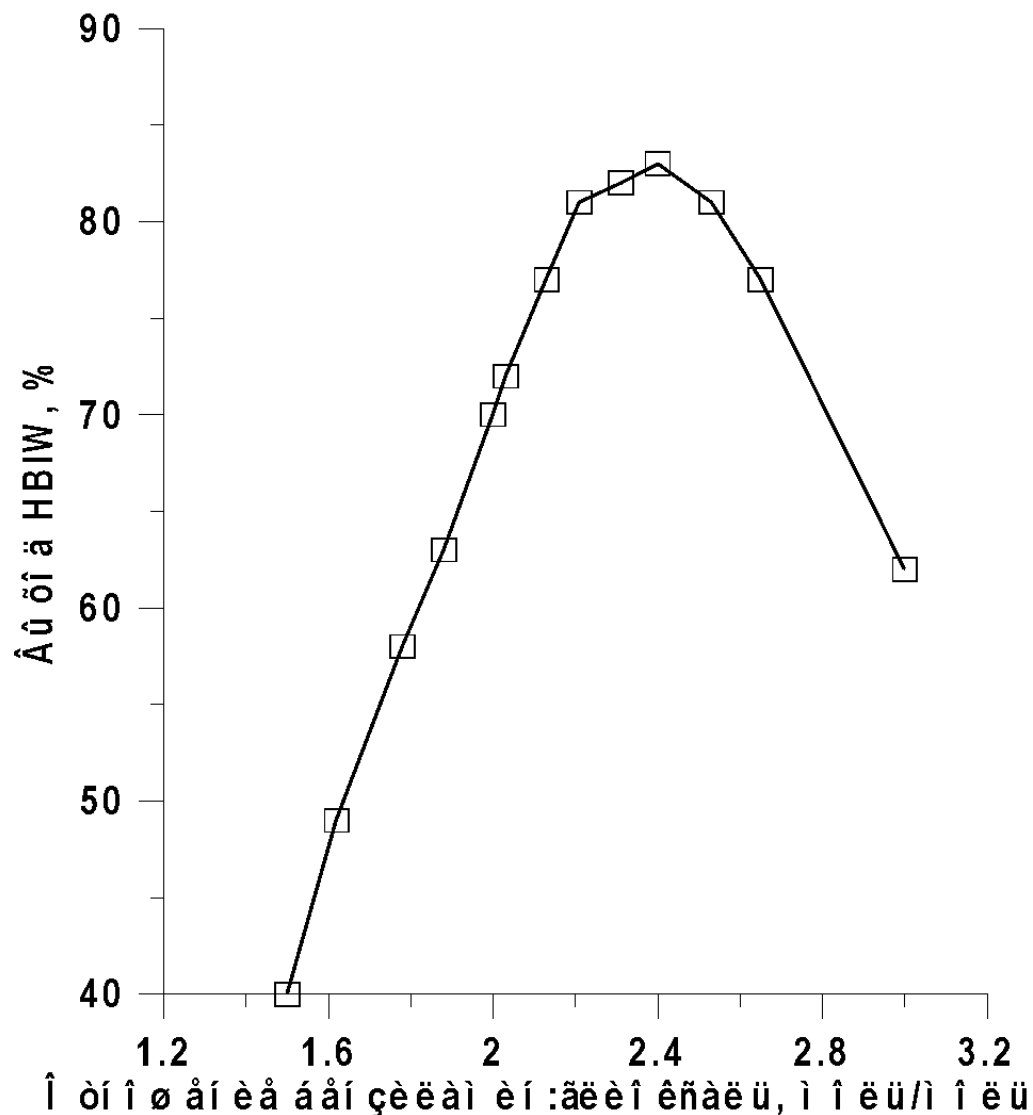
Ar-R	Брутто-формула	Температура плавления, °C	Выход, %
H	$C_{48}H_{48}N_6$	153-157	80
		153	67
Me-p	$C_{54}H_{60}N_6$	172-174	68
		174	66
Me-o	$C_{54}H_{60}N_6$	203	45
OMe-p	$C_{54}H_{60}N_6O_6$	148-150	60
OMe-o	$C_{54}H_{60}N_6O_6$	148-150	60
		136	28
(OMe) ₂ -3,4	$C_{60}H_{72}N_6O_{12}$	160-161	50
iPr-p	$C_{66}H_{84}N_6$	144-145	24
Cl-p	$C_{48}H_{42}Cl_6N_6$	212-214	46
		191	20
Cl-o	$C_{48}H_{42}Cl_6N_6$	208-211	68
		182	15
F-o	$C_{48}H_{42}FN_6$	126	33
Br-o	$C_{48}H_{42}BrN_6$	210	22

Влияние природы катализатора на выход НВІW

№	Кислота	Выход, %	Ссылка
1	НСООН	61-63	Пат.5723604 (США)
		75-80	А.Т.Nielsen
2	НСІ	60-64	Пат. 5723604 (США)
3	H_2SO_4	50	Пат. 5723604 (США)
4	HNO_3	65-67	Пат. 5723604 (США)
5	$HClO_4$	65-71	Пат. 5723604 (США)

Оптимальные условия синтеза НВІW (Черникова Ю.Т.)

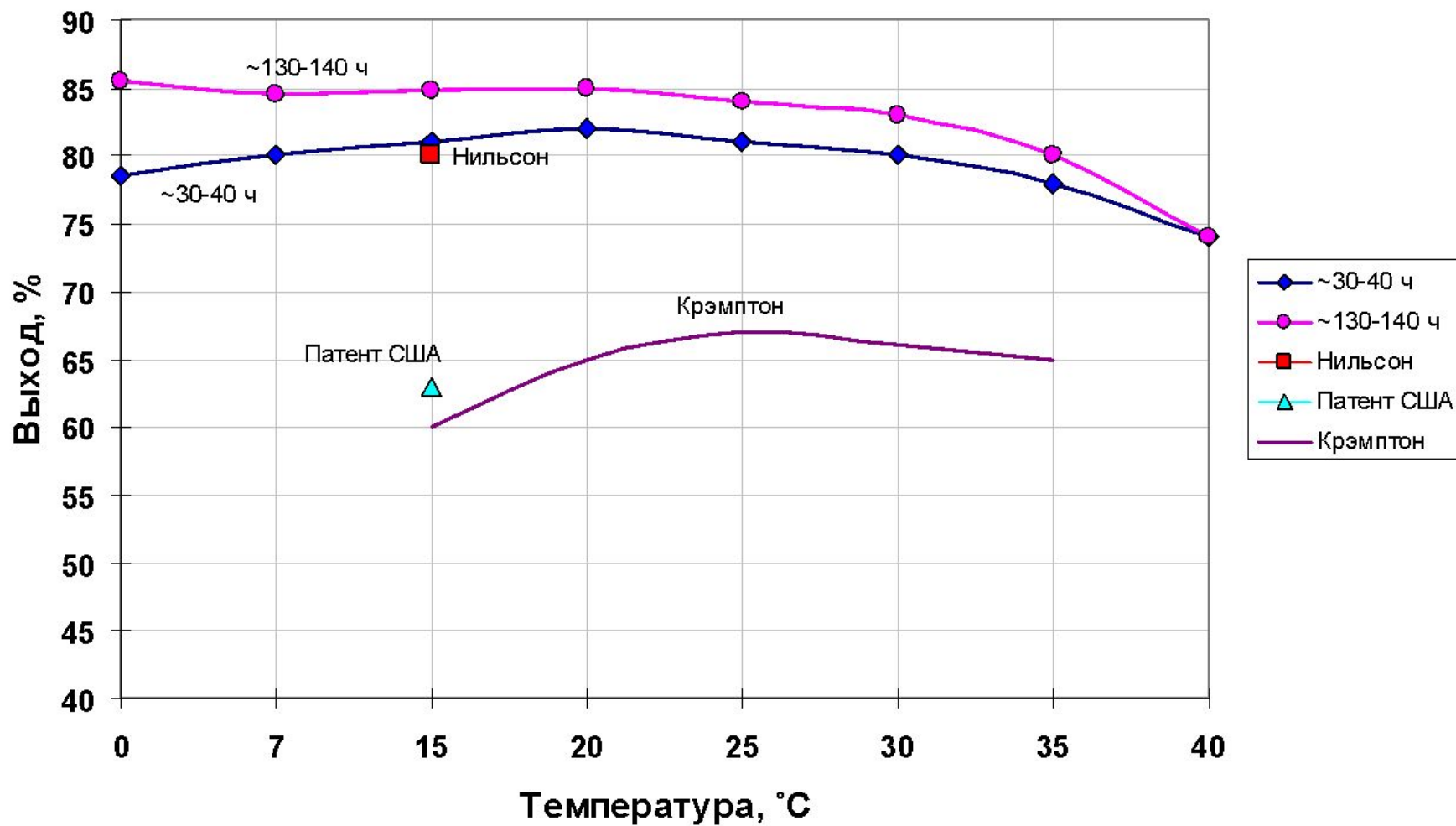
- Соотношение бензиламин: глиоксаль моль/моль 2,2-2,4:1
- Исходная концентрация воды 10-13%
- Соотношение НСООН: бензиламин моль/моль 0,14-0,18:1
- Расход ацетонитрила 30 мл на 1 г глиоксаля
- Продолжительность дозировки глиоксаля не менее 2 часов
- Температура проведения конденсации 20-25°C
- Продолжительность конденсации 24-28 часов



Влияние растворителя на выход и скорость образования HBIW

Растворитель	Кислота	Время	Выход	Ссылка
MeCN	HCOOH	16-18 ч	75-80	A.T.Nielsen
		18 часов	63	патент
	HClO ₄	2 дня	80	чехи
MeOH	HCOOH	11 дней	64	A.T.Nielsen
	HNO ₃	1 день	67	Крэмpton
	HClO ₄	2 дня	48	чехи

Зависимость выхода НВІW от температуры



Основные свойства НТО

5-нитро-1.4-дигидро-3Н-1.2.4-триазол-3-он

(НТО,

оксинитротриазол, НТО, ОНТА) - белое кристаллическое вещество с температурой плавления выше 270°C (с разложением), плотностью 1,911 г/см³ (α-форма, 20°C), 1.878 г/см³ (β-форма)

Теоретическая скорость детонации: 8590 м/с

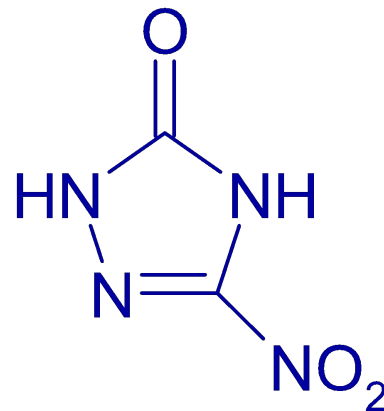
Экспериментальная скорость детонации: 8200 м/с (1.853 г/см³)

Расчетное давление детонации для монокристалла 34,9 ГПа

- экспериментальное - 30,7 ГПа при ρ=1,781 г/см³ и Ø=41,3 мм
- 28,4 ГПа при ρ=1,781 г/см³ и Ø =25,4 мм

Q детонации - 900 Ккал/кг

Энтальпия образования - 31,0 ккал/моль



Зависимость скорости детонации НТО от диаметра заряда.

Ø, мм	ρ, г/см ³	D м/с
14,5	1,810	отказ
16,0	1,800	7650
20,0	1,810	7800
30,0	1,800	7860

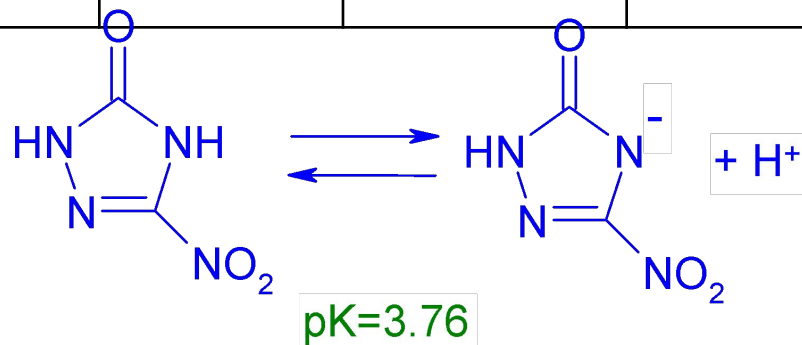


Чувствительность НТО к различным видам воздействия

Характеристика ВВ	Метод испытания	НТО	ТАТНБ	Гексоген	ТНТ
D км/с (при плотности г/см ³)		8,2 (1,85)	7,7 (1,88)	8,6 (1,7)	6,94 (1,64)
Температура вспышки, °C		280	350	220	290
Чувствительность к удару Н50, см	Тип 12	292	>320	24-28	148
Чувствительность к трению, кг	ВАМ UN test 3(b)(i)	>36	>36	12	~36
Чувствительность ударной волне	Gap Test	260	190	380	320

Растворимость НТО

Растворитель	Растворимость в г/100 мл р-ля при 19°C
Вода	1.28
Ацетон	1,68
Этилацетат	0,28
Дихлормета	<0,02



В воде хорошо растворяется соль Li, слабо соли Na, K, Ba, Hg, Ag

Применение НТО во взрывчатых составах

Сравнение литьевых составов на основе НТО с составами ТНТ-гексоген

Взрывчатый состав	ρ , кг/м ³	D, м/с	Q, кДж/кг	$h_{100\%}$, см
30%ТНТ-70%RDX	1674	7830	5126	9
30%ТНТ-40%RDX-30%НТО	1717	7850	4911	25
30%ТНТ-20%RDX-50%НТО	1738	7730	4700	30

Сравнение составов на основе НТО/i-RDX (84%+16% НТВР)

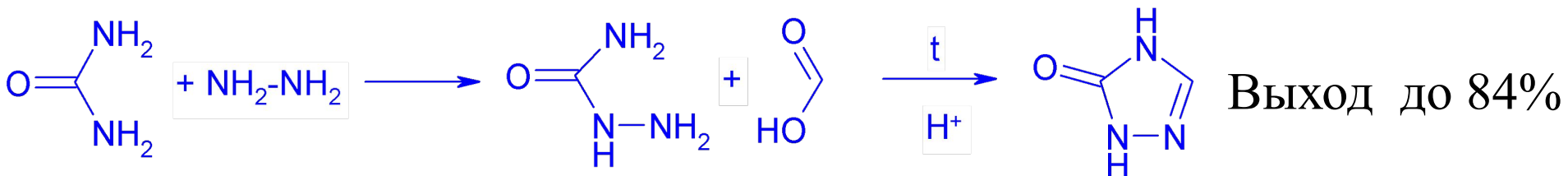
EURENCO 120 мм и 155 мм боеприпасы

НТО %	i-RDX	Число карт	d кр, мм	Связующее
44	40	100	19\emptyset<math><25</math>	16% НТВР
49	35	90	25\emptyset<math><30</math>	16% НТВР
54	30	80	30\emptyset<math><35</math>	16% НТВР
64	20	40	<math>\emptyset>50< math><="" td=""> <td>16% НТВР</td> </math>\emptyset>50<>	16% НТВР
51	35	125	13\emptyset<math><19</math>	14% НТВР
62	24	100	25\emptyset<math><30</math>	14% НТВР
64	22	95	30\emptyset<math><36</math>	14% НТВР

$D=7570$ м/с (при 50 мм), $\rho=1.670$ г/см³

Процесс получения НТО.

1.4-дигидро-3Н-1.2.4-триазол-5-он (ТО).

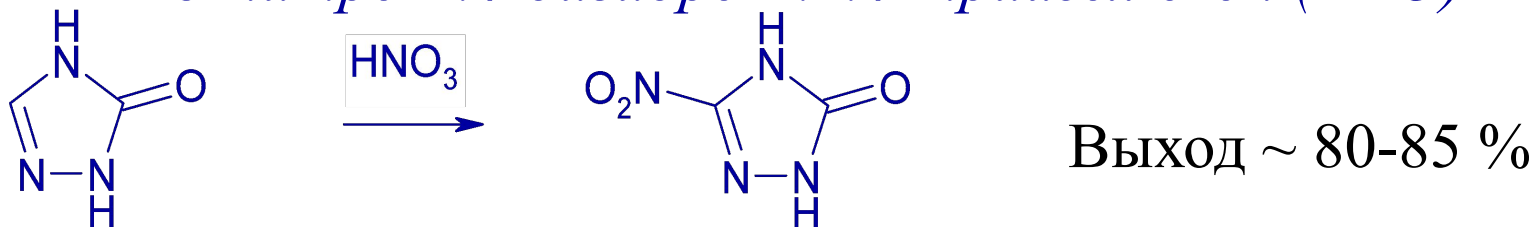


Выделение в виде солянокислой соли или семикарбазона ацетона («Кристалл»)

или $\text{CH}(\text{OEt})_3$

HCl , H_2SO_4

3-нитро-1.4-дигидро-1.2.4-триазол-5-он (НТО)



- ~ 70% HNO_3 , $\text{TO} : \text{HNO}_3 = 1 : 4-8$, $t = 55-70^\circ\text{C}$, время от 4 ч,
- ~ 98% HNO_3 , $\text{TO} : \text{HNO}_3 = 1 : 5-20$, $t = 5-40^\circ\text{C}$, время от 1 до 24 ч, степень разбавления - от 0,5 до 4 объемов воды на 1 объем реакционной смеси.
- Серно-азотные смеси

