



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **320319**

(13) **B1**

(51) Int Cl⁷

C 01 C 1/18, C 06 B 31/28, C 05 C 1/02

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19970280	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	1997.01.22	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	1997.01.22	(30)	Prioritet	1996.01.24, FR, 9600778
(41)	Alm.tilgj	1997.07.25			
(45)	Meddelt	2005.11.21			
(73)	Innehaver	SNPE Matériaux Energétiques, 12, Quai Henri IV, F75004 PARIS, FR			
(72)	Oppfinner	Jean-Claude Mondet, Vert le Grand, FR Gérard Berteau, Ris Orangis, FR			
(74)	Fullmektig	J.K. Thorsens Patentbureau AS, Postboks 9276 Grønland, 0134 Oslo, NO			

(54)	Benevnelse	Stabilisert ammoniumnitrat og fremgangsmåte for å eliminere dets omvandlingspunkt
(56)	Anførte publikasjoner	US 3018164
(57)	Sammendrag	

Oppfinnelsen vedrører stabilisert ammoniumnitrat som ikke lenger fremviser et omvandlingspunkt ved 32°C. Oppfinnelsen vedrører også en ny fremgangsmåte for stabilisering av ammoniumnitrat og det således oppnådde nye stabiliserte ammoniumnitrat. Det stabiliserte ammoniumnitrat i samsvar med oppfinnelsen omfatter mellom 1 og 7 vekt% kaliumnitrat og mellom 0,1 og 1 vekt% av et organisk fargestoff inneholdende minst en arysulfonatgruppe valgt fra klassen bestående av benzensulfonatgrupper og naftalensulfonatgrupper. Stabiliseringen av ammoniumnitrat er nødvendig særlig for dets anvendelse i drivmidler.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører stabilisert ammoniumnitrat samt en fremgangsmåte for å eliminere dets omvandlingspunkt. Den omhandler spesielt det pyrotekniske området, og mere spesielt drivmidler.

5

Ammoniumnitrat som er en billig forbindelse og forholdsvis ufølsomt overfor ytre påvirkninger, har i lang tid vært anvendt som et sprengstoff eller oksyderende ladning i pyrotekniske blandinger.

10

Det kan imidlertid ikke anvendes som det er i drivmiddelblandinger eller sprengstoffblandinger på grunn av forekomsten av et omvandlingspunkt ved 32°C med endringer i krystallinsk form fulgt av en volumendring som fører til tap av kohesjon når sammensatte materialblandinger utsettes for

15

cykliske temperaturvariasjoner. De metalloksyder som vanlig anbefales for å overvinne denne ulempe, f.eks. ZnO, NiO eller CuO, tillater ikke en tilfredsstillende løsning på problemet på grunn av at deres nærvær medfører andre ulemper, som giftighet, begrenset brukstid eller forverret hygroskopisitet.

20

Det er også for den fagkyndige på området vel kjent at nærværet av kaliumnitrat, som en fast oppløsning med ammoniumnitratet, tillater eliminering av det ovennevnte omvandlingspunkt, men det blir først effektivt fra en mengdeandel på minst omtrent 10% og dette reduserer i betraktelig grad yteevnen for det virksomme material.

25

US patent 3.018.164 foreslår en metode som gjør det mulig å stabilisere ammoniumnitrat, dvs. å eliminere det ovennevnte omvandlingspunkt ved 32°C, ved å anvende nærvær av kaliumnitrat i innhold som er lavere enn 8%, foretrukket mellom 3,3 og 5%.

30

Denne metode omfatter imidlertid flere trinn hvorav noen er kompliserte. Den er tidkrevende, dyr og vanskelig å ekstrapolere til en industriell skala.

Den fagkyndige på området har derfor stadig søkt etter en fullt ut tilfredsstillende løsning for stabilisering av ammoniumnitrat, dvs. særlig en løsning som ikke innfører andre ulemper, som f.eks. dem som er nevnt i det foregående
5 og som er like uheldige som dem som er blitt overvunnet.

Den foreliggende oppfinnelse foreslår en slik løsning.

Det er meget overraskende funnet at nærværet av en meget
10 liten mengde, f.eks. 0,2% av visse organiske fargestoffer anvendt i kombinasjon med kaliumnitrat tillater at omvandlingspunktet for ammoniumnitrat ved 32°C kan elimineres med bare noen få prosent, f.eks. 2% eller 3%, kaliumnitrat, mens dette resultat vanligvis bare kan oppnås med en kaliumnitrat-
15 mengde på 10% til 15%.

Fordelen ved oppfinnelsen er innlysende:

- Mengden 3% KNO_3 er den samme som mengden av de vanlig anbefalte metalloksydtilsetningsmidler (ZnO , NiO , CuO ,
20 etc.), men uten de ovennevnte ulemper forbundet med nærværet av disse oksyder.
- Et innhold av et fåtall tusendedeler av organisk tilsetningsmiddel gjør det mulig å forbli under den terskel hvorover ammoniumnitrat betraktes å fremby en risiko (0,2%
25 karbon).
- Stabiliseringsmetoden er meget enkel, billig og kan lett ekstrapoleres til en industriell skala. Det er tilstrekkelig å tilsette fargestoffet under fremstillingen, i oppløsning eller i smelte, av $KNO_3-NH_4NO_3$ blandingen.

30 Det er like overraskende ytterligere funnet at ammoniumnitrat stabilisert på denne måte mister sitt restvann lettere og at et pulverformet syntetisk råprodukt oppnås direkte som er tilstrekkelig tørt (vanninnhold lavere enn 0,04%) til ikke å
35 agglomerere under lagring.

Det er vel kjent for en fagkyndig person på området at man til ammoniumnitrat tilsetter facies-modifiserende midler av fargestofftypen inneholdende en sulfonert aromatisk gruppe.

For eksempel beskriver fransk tilleggspatentskrift 59432 til fransk patentskrift 1.004.894 en slik anvendelse.

Selv om facies-modifiserende midler har en virkning på formen
5 av krystallene oppnådd ved rekrySTALLISASJON ved at de blir absorbert på noen krystallflater, som stopper veksten, og anvendes, spesielt i ammoniumnitrat, som antiklumpe-midler, er en mulig innvirkning av slike forbindelser, alene eller i kombinasjon med andre, på 32°C omvandlingspunktet av
10 ammoniumnitrat ikke på noen måte beskrevet eller foreslått.

Formålet med den foreliggende oppfinnelse er derfor først og fremst et nytt ammoniumnitrat stabilisert med kaliumnitrat, kjennetegnet ved at det omfatter mellom 1 og 7 vekt% kalium-
15 nitrat og mellom 0,1 og 1 vekt% av et organisk fargestoff inneholdende minst en arylsulfonatgruppe valgt fra klassen bestående av benzensulfonatgrupper og naftalensulfonatgrupper.

20 Generelt er organiske fargestoffer organiske kjemiske forbindelser som ulikt absorberer de forskjellige bølgelengder i det synlige spektrum. De er vel kjent for den fagkyndige på området, særlig diazoderivatene og arylsulfonderivatene, som sur magenta.

25 Med mindre annet er angitt skal de prosentandeler som er anført heri forstås å vedrøre stabilisert ammoniumnitrat, dvs. blandingen av ammoniumnitrat-kaliumnitrat-fargestoff.

30 I betraktning av den meget lille mengde fargestoff og den lille mengde KNO_3 vil det som en første tilnærming være mulig også å anse de samme prosentmengder som henført til blandingen $KNO_3-NH_4NO_3$ og, som en annen tilnærming, også å anse de samme prosentmengder henført til NH_4NO_3 alene.

35 KNO_3 innholdet er foretrukket mellom 2 og 5 vekt%, ennå bedre mellom 2,5 og 3,5 vekt%, f.eks. omtrent 3 vekt%.

Innholdet av det organiske fargestoff er også foretrukket mellom 0,15 og 0,5 vekt%, f.eks. omtrent 0,2 vekt%.

I henhold til en foretrukket alternativ form omfatter det organiske fargestoff et antall, foretrukket 2 eller 3, arylsulfonatgrupper.

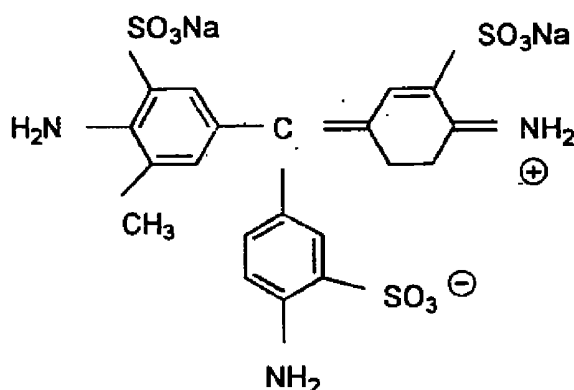
Selv om det kan være mulig for det samme fargestoff å inneholde en eller flere benzensulfonatgrupper og en eller flere naftalensulfonatgrupper, anvendes vanlig et fargestoff som inneholder bare arylsulfonatgrupper av den samme type, enten benzensulfonatgrupper eller naftalensulfonatgrupper.

I henhold til en ytterligere foretrukket alternativ form er benzensulfonatgruppene benzenmonosulfonatgrupper og naftalensulfonatgruppene er naftalenmonosulfonat- eller naftalendisulfonatgrupper. Disse grupper kan også inkludere andre grupper, som hydroksyl, amin, ammonium og alkyl, f.eks. metyl- eller etylgrupper.

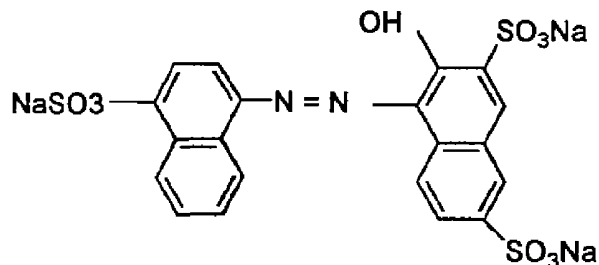
Sulfonatgruppen eller -gruppene kan foreligge i en hvilken som helst posisjon på den aromatiske ring.

I henhold til en ytterligere foretrukket alternativ form er arylsulfonatgruppen en ammoniumarylsulfonatgruppe eller ennå bedre en natriumarylsulfonatgruppe.

Innenfor rammen av den foreliggende oppfinnelse er de særlig foretrukne organiske fargestoffer sur magenta, også benevnt rubin S, som er et trisulfonert fuksinderivat, med strukturformel:



og amarant med strukturformel:



10 For å oppnå det stabiliserte ammoniumnitrat i samsvar med oppfinnelsen er det f.eks. mulig å innlemme kaliumnitratet og det organiske fargestoff i ammoniumnitratet enten ved innblanding i det smeltede ammoniumnitrat eller ved å omdanne bestanddelene til en vandig oppløsning, etterfulgt av av-

15 damping av vannet.

Innenfor spillerommet for konvensjonell fordampning, eller ved metoden som anvender smelting, må det oppnådde faste produkt deretter males for å oppnå den ønskede partikkel-

20 størrelse.

Det er også mulig, idet dette foretrekkes, å forstøve den vandige oppløsning som en aerosol og da oppnå et pulver direkte ved tørking av denne aerosol.

25

Som et resultat av det foregående er et ytterligere formål med den foreliggende oppfinnelse en ny fremgangsmåte for eliminering av 32°C omvandlingspunktet for ammoniumnitrat ved innlemmelse av kaliumnitrat, kjennetegnet ved at innlemmelse

30 av mellom 1 og 7 vekt% kaliumnitrat og mellom 0,1 og 1 vekt% av et organisk fargestoff inneholdende minst en arylsulfonatgruppe valgt fra klassen bestående av benzensulfonatgrupper og naftalensulfonatgrupper.

35 Denne nye fremgangsmåte gjør det mulig å oppnå det nye stabiliserte ammoniumnitrat i samsvar med oppfinnelsen.

De etterfølgende eksempler illustrerer oppfinnelsen og de derav følgende fordeler.

EKSEMPLER 1 til 4:Ammoniumnitrat stabilisert med kaliumnitrat og sur magenta - smeltemetoden.5 **EKSEMPEL 1**

100 g ammoniumnitrat anbringes i en 100 ml termostatregulert reaktor utstyrt med magnetisk røreverk, en temperaturføler, nitrogenspyling og en bunnventil, bestanddelene blir så smeltet og deretter innhelles 3,10 g kaliumnitrat og 0,2 g
10 sur magenta.

Etter oppløsning og etter at det er oppnådd en purpurfarget klar løsning fortsettes omrøringen i en halv time og deretter helles oppløsningen ut på en metallplate ved hjelp av bunn-
15 ventilen.

Etter avkjøling under en nitrogenatmosfære males det faste produkt.

20 Dets vanninnhold er 0,027%.

Dilatometrisk analyse, bestående i å suspendere en prøve i pulverform i xylen og måle endringen i volumet av denne prøve mens temperaturen økes mellom romtemperaturen og 80°C, viser
25 fjernelsen av omvandlingspunktet ved 32°C med et fravær av andre omvandlingspunkter i angjeldende temperaturområde.

EKSEMPLER 2 til 4

30 Nøyaktig den samme prosedyre som i eksempel 1 ble fulgt, men med forskjellige mengder av kaliumnitrat og/eller sur magenta:

- Eksempel 2: 3,10 g kaliumnitrat og 0,5 g sur magenta
- Eksempel 3: 5,3 g kaliumnitrat og 0,2 g sur magenta
- 35 - Eksempel 4: 5,3 g kaliumnitrat og 0,5 g sur magenta

Som i eksempel 1 viser den dilatometriske analyse i tilfellet av eksemplene 2 til 4 elimineringen av omvandlingspunktet ved

32°C og fravær av andre omvandlingspunkter i angjeldende temperaturområde.

I tilfellet av produktet i eksempel 2 ble det også gjennom-
5 ført en differensialtermisk analyse (DTA) mellom -60°C og +180°C, med en takt på 5°C/minutt. Ved sammenligning med den samme analyse gjennomført, på den ene side, med rent ammoniumnitrat og, på den annen side, med en blanding av 100 g ammoniumnitrat og 3,10 g kaliumnitrat, viser denne en
10 faktisk eliminering av omvandlingspunktet ved 32°C.

Det skal bemerkes at nærværet alene av 3,10 g KNO_3 i 100 g ammoniumnitrat har bare liten innvirkning på 32°C omvandlingspunktet av rent ammoniumnitrat.

15

Videre er vanninnholdet i det oppnådde malte produkt 0,039% i tilfellet av eksempel 2, 0,023% i tilfellet av eksempel 3 og 0,034% i tilfellet av eksempel 4.

20 **Sammenligningseksempler A, B, C, D, E, F og G**

Disse sammenligningseksempler utgjør ikke noen del av oppfinnelsen. De ble bare gjennomført med det formål å vise den lette tørking av det stabiliserte ammoniumnitrat i samsvar med oppfinnelsen, sammenlignet med det kjente ammoniumnitrat,
25 stabilisert med kaliumnitrat eller inneholdende et sulfonert fargestoff som facies-modifiserende middel.

I tilfellet av disse sammenligningseksempler ble nøyaktig den samme prosedyre som i tilfellet av eksempel 1 fulgt, men i
30 tilfellet av sammenligningseksemplene A, B, C og D var det ikke tilsatt noe sur magenta og i tilfellet av sammenligningseksemplene E, F og G var det ikke tilsatt noe kaliumnitrat.

35 I tillegg, i tilfellet av sammenligningseksemplene B, C og D, er mengden av ammoniumnitrat henholdsvis 5,3 g, 8,7 g og 11,1 g i stedet for 3,1 g og i tilfellet av sammenligningseksemplene E, F og G er mengden av sur magenta henholdsvis 0,1 g, 0,3 g og 0,5 g i stedet for 0,2 g.

Vanninnholdet i det oppnådde malte produkt er følgende:

- Sammenligningseksempel A: 0,13%
- Sammenligningseksempel B: 0,10%
- Sammenligningseksempel C: 0,11%
- 5 Sammenligningseksempel D: 0,11%
- Sammenligningseksempel E: 0,079%
- Sammenligningseksempel F: 0,080%
- Sammenligningseksempel G: 0,066%

- 10 Hvis en sammenligning gjøres med det lave vanninnhold (0,027% til 0,039%) i de oppnådde produkter i samsvar med oppfinnelsen i eksemplene 1 til 4, finnes en synergivirkning på hvor lett tørkingen foregår når fargestoffet og kaliumnitratet samtidig er tilstede, mens derimot nærværet av bare det ene eller det andre ikke gir denne tekniske virkning.
- 15

EKSEMPLER 5 til 13:

Ammoniumnitrat stabilisert med kaliumnitrat og amarant - metode med forstøvningstørking av en vandig oppløsning.

20

En vandig oppløsning av ammoniumnitrat inneholdende 50 vekt% fremstilles og til denne oppløsning tilsettes kaliumnitrat og amarant i de følgende respektive vektmengder i forhold til ammoniumnitratet:

25

- Eksempel 5: 2% og 0,2%
- Eksempel 6: 2% og 0,3%
- Eksempel 7: 2% og 0,5%
- Eksempel 8: 3% og 0,2%
- 30 Eksempel 9: 3% og 0,3%
- Eksempel 10: 3% og 0,5%
- Eksempel 11: 5% og 0,2%
- Eksempel 12: 5% og 0,3%
- Eksempel 13: 5% og 0,5%

35

Oppløsningen innføres i en forstøvningstørke ved hjelp av en peristaltisk pumpe med takt 800 ml/time.

Nitrogentrykket anvendt for forstøvning av oppløsningen er $3 \cdot 10^5$ Pa (3 bar) og trykket i hele apparatet, styrt ved hjelp av en sugeinnetning, er $0,24 \cdot 10^5$ Pa (0,25 bar), dvs. at apparatet befinner seg ved et redusert trykk i forhold til atmosfæretrykket.

Temperaturen i bærerluften for tørking av aerosolen styres ved 150°C og temperaturen ved utløpet (luft fylt med produkt-partiklene) styres ved 100°C .

10

Det stabiliserte ammoniumnitrat i pulverform separeres deretter fra bærerluften i en sykklon og tas ut ved bunnen av sykklonen.

15 Den dilatometriske analyse gjennomført som nevnt i tilfellet av eksemplene 1 til 4 viser i tilfellet av samtlige eksempler 5 til 13 eliminering av omvandlingspunktet ved 32°C og fraværet av andre omvandlingspunkter i angjeldende temperatur-områder.

20

I tilfellet av eksempel 10 ble det også gjennomført en differensialtermisk analyse mellom -60°C og $+180^\circ\text{C}$, med en takt på $5^\circ\text{C}/\text{minutt}$, som viste fravær av ethvert omvandlingspunkt i området $-60^\circ\text{C}/+100^\circ\text{C}$ og følgelig eliminering av omvandlingspunktet ved 32°C , mens den samme analyse klart 25 viser dette omvandlingspunkt ved gjennomføring under de samme arbeidsbetingelser med rent ammoniumnitrat eller en blanding av ammoniumnitrat og 3% KNO_3 .

PATENTKRAV

1. Ammoniumnitrat stabilisert med kaliumnitrat,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det omfatter mellom 1
5 og 7 vekt% kaliumnitrat og mellom 0,1 og 1 vekt% av et
organisk fargestoff inneholdende minst en arylsulfonatgruppe
valgt fra klassen bestående av benzensulfonatgrupper og
naftalensulfonatgrupper.
- 10 2. Stabilisert ammoniumnitrat som angitt i krav 1, som
omfatter mellom 2 og 5 vekt% kaliumnitrat og mellom 0,15 og
0,5 vekt% av det organiske fargestoff.
3. Stabilisert ammoniumnitrat som angitt i krav 1, hvori det
15 organiske fargestoff inneholder 2 eller 3 arylsulfonatgrup-
per.
4. Stabilisert ammoniumnitrat som angitt i krav 1, hvori
bensensulfonatgruppene er benzenmonosulfonatgrupper og
20 naftalensulfonatgruppene er naftalenmonosulfonat- eller
naftalendisulfonatgrupper.
5. Stabilisert ammoniumnitrat som angitt i krav 1, hvori
arylsulfonatgruppen er en natriumarylsulfonatgruppe.
- 25 6. Stabilisert ammoniumnitrat som angitt i krav 1, hvori det
organiske fargestoff er sur magenta eller amarant.
7. Fremgangsmåte for å eliminere 32°C omvandlingspunktet til
30 ammoniumnitrat ved innlemmelse av kaliumnitrat,
k a r a k t e r i s e r t v e d innlemmelse av mellom 1
og 7 vekt% kaliumnitrat og mellom 0,1 og 1 vekt% av et
organisk fargestoff inneholdende minst en arylsulfonatgruppe
valgt fra klassen bestående av benzensulfonatgrupper og
35 naftalensulfonatgrupper.
8. Fremgangsmåte som angitt i krav 7, hvori innlemmelsen av
kaliumnitrat og det organiske fargestoff gjennomføres ved
innblanding i smeltet ammoniumnitrat.

9. Fremgangsmåte som angitt i krav 7, hvori innlemmelsen gjennomføres ved å omdanne bestanddelene til vandig oppløsning og deretter avdampe vannet.
- 5 10. Fremgangsmåte som angitt i krav 9, hvori den vandige oppløsning forstøves og deretter tørkes den således oppnådde aerosol.