



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

232 873

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 03 01 83

(21) (PV 10-83)

(51) Int. Cl. C 06 B 23/00

(40) Zverejnené 17 07 84

(45) Vydané 01 01 87

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., NOVÁKY,
ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE,
POLIEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA,
DIMUN ANDREJ ing., HUMENNÉ,

ADAMEC JOZEF, NOVÁKY,
SAKALOŠ ŠTEFAN RNDr. CSc.,
DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA

(54) Modifikujúca zložka zmesných trhavín

Vynález sa týka použitia vedľajších produktov procesu 2-etylhexanolu oxoprocesom z propénu a syntézneho plynu ako modifikujúcej zložky zmesných trhavín. Vynález môžu využiť výrobcovia, resp. spotrebitelia priemyselných trhavín.

Vynález sa týka použitia vedľajších produktov procesu výroby 2-etylhexanolu oxosyntézou ako modifikujúcej zložky zmesných trhavín.

Význam zmesných trhavín stále rastie. Najrozšírenejším donárom kyslíka v nich je dusičnan amónny, a tak najrozšírenejšími zmesnými trhavinami sú amonoliadkové trhaviny, pozostávajúce z dvoch hlavných skupín:

- I. zmesi dusičnanu amónneho s palivom;
- II. zmesi, obsahujúce dusičnan amónny, vodu s prísadou plastifikátora alebo disperzantu, substanciu výbušnej povahy, alebo senzibilizátor.

Trhaviny prvej skupiny sa môžu vyrábať stabilnými technologickými zariadeniami, ale častejšia je ich výroba priamo na mieste použitia, t.j. v mobilných zmiešavacích zariadeniach alebo priamo vo vrtoch. Dusičnan amónny sa zmiešava s palivom, ktorým môže byť široká paleta organických zlúčenín. Najčastejšie sa však aplikujú parafíny, vykurovacie oleje alebo motorová nafta. Tieto zmesi majú približne nulovú kyslíkovú bilanciu, čo odpovedá obsahu 94 % hmot. dusičnanu amónneho a 6 % hmot. motorovej nafty alebo vykurovacieho oleja v trhavine. Uvedený obsah paliva zvýši hodnotu výbuchového tepla z 1470 kJ.kg^{-1} pre dusičnan amónny až na 3738 kJ.kg^{-1} , čomu je proporcionálne zvýšenie pracovnej schopnosti trhaviny oproti samotnému dusičnanu amónnemu. Trhaviny tohto typu sú u nás

známe pod kódovým označením DAP, v zahraničí sú obdobné zmesi označované ANDK (NDR), ANC (v NSR), Igdanit (v ZSSR), ANFO alebo ANBA (v anglo-americkéj literatúre). Keď je palivom uhoľný prach, kovový prášok, ap., tieto zmesi sa nazývajú tiež nitrokarbonitráty a sú označované kódom NCN.

Amonoliadkové trhaviny druhej skupiny charakterizuje pomerne jednoduchá a nenáročná technológia výroby. U nás sú známe pod označením TPV (trhaviny plastifikované vodou); v USA a Kanade sú pre kašovitú konzistenciu nazývané "Slurry Explosives". V súčasnosti najúžívanejšie rozdelenie trhavín uvedeného typu je podľa spôsobu senzibilizácie a to na:

a. "Slurry Explosives" (SE), ktoré sú senzibilizované aditívom výbušnej povahy (trinitrotoluén, hexogén, nitroes-tery, dusičnany alkanol- alebo alkylamínov, hydroxyalkylnit-ráty a pod.);

b. "Slurry Blasting Agents" (SBA), ktoré neobsahujú adi-tíva výbušnej povahy a sú senzibilizované nevýbušnými zložka-mi, najčastejšie hliníkovým prachom (napr. sovietske Akvana-ly) a/alebo inou substanciou (vykurovací olej, vláknitá ce-lulóza, práškový polyvinylchloridový prach, síra, parafín, hexametyléntetramín, polyoly, cukry a iné), respektíve pre-vzdušňujúcimi prísadami (expandovaný perlit, skelná drť ale-bo duté perličky, korok, penový polystyrén, prilovaný dusič-nan amónny a pod.), alebo substanciami, uvoľňujúcimi plyn (peroxydy, dusitany, uhličitany, 1,5-endometylén-3,7-dinitró-zo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán a iné).

Pre zabránenie separácie zložiek trhavín typu TPV sú sú-časťou kompozície gélotvorné substancie (plastifikátory, za-husťovadlá), ako je guar-gum a jej alkylové deriváty, polyvi-nylalkohol, sodné alebo amónne soli karboxymetylcelulózy, hydroxyetylcelulóza, polyakrylamid a iné. Týmto aditívami je súčasne garantovaná tekutosť alebo plastičnosť prísluš-ných kompozícií.

Novším druhom trhavín "Slurry" sú kompozície typu emulzia vody v oleji, kódovo v anglo-americkéj literatúre označovaná W/O, alebo typu emulzia oleja vo vode s kódovým označením O/W. Tieto trhaviny sa oproti klasickým zmesiam typu TPV vyznačujú nižším obsahom vody (teda vyššou pracovnou schopnosťou) pri zlepšenej tekutosti alebo plastičnosti. Ich fyzikálna stabilita je garantovaná disperzantmi, ako sú soli mastných kyselín (najmä kyselín steárovej alebo olejovej), estery mastných kyselín (napr. dekahglycerín dekaolejät, dekahglycerín dekastearát), čiastočne esterifikované polyoly mastnými kyselinami (napr. monostearát, monoolejät, monopalmitan alebo tristearát sorbitu, mono- alebo diglyceridy tuky-tvoriacích mastných kyselín), ďalej alkylarylsulfonáty, lecitín zo sojových bobov, kopolymér etylénoxidu s propylénoxidom a iné. V technickej praxi najzaužívanejšia je senzibilizácia trhavín typu W/O alebo O/W prevzdušňovadlami alebo plyn uvoľňujúcimi aditívami.

V trhavinách typu Slurry sa ako donóry kyslíka niekedy aplikujú i dusičnan vápenatý (najmä v kvapalných kompozíciách) alebo chloristan sodný - druhý predovšetkým v aluminizovaných kompozíciách. Nízkymi výrobnými nákladmi, vysokou bezpečnosťou výroby a manipulácie a možnosťou mechanizácie trhavých prác sú však charakterizované výbušné zmesi predovšetkým na báze dusičnanu amónneho. To je hlavným dôvodom, prečo v technickej praxi exploatácia trhavín typu DAP, TPV a teraz už i typov W/O a O/W vysoko prevláda nad exploatáciou ostatných druhov priemyselných trhavín. Analogický trend možno badať aj v oblasti trhavín pre vojenské účely (aluminizované vodné gély dusičnanu amónneho sú napr. laborované do niektorých druhov leteckých pum, trinitretoluén je nahradzovaný výkonnejšími kvapalnými kompozíciami na báze vodných roztokov hydrazín nitrátu a pod.).

Mnohé zo zložiek zmesných trhavín nachádzajú samotné
ďoraz významnejšie a ekonomicky atraktívnejšie použitie
v rôznych odvetviach národného hospodárstva (napr. motorová
nafta, vykurovacie oleje, etylénglykol a iné); na druhej strane
sa však upúšťa od aplikácie niektorých tradičných senzibilizátorov z toxikologických a/alebo bezpečnostných dôvodov
(trinitrotoluén a nitroestery). Takto vznikajúcu medzeru je
možné zaplniť vhodnými, najmä vedľajšími produktami chemického
priemyslu, ktorých ďalšie chemické spracovanie je zatiaľ
príťažou. To platí aj o vedľajších produktoch z výroby 2-etylhexanolu
oxoprocesom z propénu, oxidu uhoľnatého a vodíka. Tieto produkty
pozostávajú jednak z predných podielov z rektifikácie surového
2-etylhexanolu, tvoriacich bezfarebnú až nažltlú kvapalinu
pozostávajúcu z 20 až 90 % hmot. zmesi n-butanolu s izobutanolmi,
5 až 30 % hmot. 2-etylhexanolu a 5 až 35 % hmot. zmesi ďalších
kyslíkatých a prípadne uhlíkovodíkových organických zlúčenín.
Potom z ťažkých podielov olejovitej konzistencie sú zmesou
do 38 % hmot. 2-etylhexanolu, do 48 % hmot. dodecylalkoholu
diolov C_{12} , do 1 % hmot. acétalov a zvyšok tvoria estery
 C_8 a C_{12} -alkoholov s C_4 a/alebo C_8 -kyselinami.

Z aspektu fyzikálno-chemických vlastností je uvedená
zmes potenciálnym flegmatizantom, plastifikátorom a/alebo
palivom zmesných trhavín, najmä trhavín na báze dusičnanu
amónneho. S prihliadnutím k obsahu vyšších alkoholov, resp.
diólov, môže táto zmes súčasne figurovať ako senzibilizátor
v kompozíciách, vyznačených dobrou citlivosťou k iniciácii
rozbuškou (senzibilizáciu v tomto zmysle alifatickými alkoholmi
s $C \geq 12$ pozri napr. Jap. pat. č. 78-47 509), dobrou
patronovateľnosťou, dobrou fyzikálnou stabilitou a odolnosťou
voči vode. Vzhľadom na to, že viacmocné alkoholy, ako napr.
1,6-hexandiól, sú aplikované aj ako antistatika trhavín
typu DAP (napr. Jap. pat. č. 80-56 088), existuje potenciálna
možnosť analogickej aplikácie aj vedľajších produktov

výroby 2-etylhexanolu, poprípade upravených tak, aby v nich prevažoval diól C_{12} .

Podľa tohto vynálezu sú vedľajšie produkty procesu výroby 2-etylhexanolu oxoprocesom z propénu a syntézneho plynu použiteľné ako modifikujúca zložka zmesných trhavín v množstve 0,5 až 20 % hmot., s výhodou v množstve 5,55 až 15,00 % hmot. počítané na hmotnosť výslednej kompozície.

Výhodou tohto vynálezu je technická a ekonomická dostupnosť modifikátoru. Využitie v zmysle tohto vynálezu vedľajších produktov výroby 2-etylhexanolu oxoprocesom je príspevkom na zvýšenie ekonomickej efektívnosti tejto výroby, súčasne je potenciálnym zdrojom úspory ušľachtilých výrobkov petrochemických technológií vo výrobe zmesných trhavín a v neposlednej miere umožňuje získať trhaviny s lepšími úžitkovými vlastnosťami.

Vedľajšie produkty z výroby 2-etylhexanolu je možné na výrobu trhavín podľa tohto vynálezu aplikovať v takej forme, v akej po oddelení plynných komponentov rezultujú z procesu alebo je možné fyzikálno-chemickými operáciami získať z nich frakcie, vyhovujúce pre tú ktorú špeciálnu aplikáciu (napr. frakcia obohatená diólmi C_{12} pre antistatickú úpravu kompozícií typu DAP a pod.).

Trhaviny s obsahom vedľajších produktov výroby 2-etylhexanolu sú aluminizovateľné. Ich stabilitu fyzikálnu je možné zvýšiť zaužívanými spôsobmi: napr. pri kompozíciách typu DAP je to aplikácia prilovaného dusičnanu amónneho a/alebo prídavok drevnej múčky a/alebo prídavok iného vhodného adsorbentu, pri trhavinách typu TPV je to potom aplikácia vhodného gélotvorného činidla.

Aplikácia v zmysle tohto vynálezu vedľajších, zvlášť ťažkých produktov z výroby 2-etylhexanolu oxoprocesom z propénu a syntézneho plynu nebola dosiaľ známa, je dokumentovaná nasledujúcimi príkladmi, ktoré však nijako nevyklúčujú možnú variabilitu spôsobov aplikácie.

Príklad 1

232 873

K dispozícii sú vedľajšie ťažšie produkty procesu výroby 2-etylhexanolu oxoprocesom z propénu, oxidu uhľnatého a vodíka, charakterizované nasledujúcimi kvalitatívnymi parametrami:

obsah hydroxy-skupín (% hmot.)	12,28
obsah voľných aldehydov (% hmot.)	0
obsah viazaných aldehydov (% hmot.)	0
brómové číslo (g brómu na 100 g vzorky)	1,28
obsah vody (% hmot.)	0,078
merná hmotnosť pri 20 °C (g.cm ⁻³)	0,9019
index lomu (n _D ²⁰)	1,4530
číslo kyslosti (mg hydroxidu draselného)	1,10
číslo zmydelnenia (mg hydroxidu draselného na 100 g vz)	14,46
bod vzplanutia (°C)	94
bod vznietenia (°C)	246 za 60 sec
trieda nebezpečnosti	III
spalné teplo (kJ.kg ⁻¹)	39 174,79

Ďalej je k dispozícii technický dusičnan amónny o obsahu 1 % hmot. vody. Z uvedených surovín je malxérovacím spôsobom za atmosferického tlaku pripravená zmes pastovitej konzistencie o zložení: 84,15 % hmot. dusičnanu amónneho, 0,85 % hmot. vody a 15,0 % hmot. vedľajších ťažkých produktov výroby 2-etylhexanolu. Uvedená zmes je charakterizovaná týmito údajmi:

kyslíková bilancia	-32,0 %
výbuchové teplo max. (kJ.kg ⁻¹)	3 860
výbuchové teplo (kJ.kg ⁻¹) pre nábojovú mernú hmotnosť 1000 kg.m ⁻³	3 240
úplná ideálna práca výbuchu (kJ.kg ⁻¹)	2 970

objem povýbuchových splodín ($1.\text{kg}^{-1}$)	970
detonačná rýchlosť (km.s^{-1})	2,8 - 3,0

Uvedená zmes je vhodná na aplikáciu predovšetkým ako medziprodukt pri výrobe zmesných trhavín.

Príklad 2

Zo surovín a postupom ako v príklade 1 sa pripravuje sypká zmes nasledujúceho zloženia: 93,4 % hmot. dusičnanu amónneho, 0,9 % hmot. vody a 5,7 % hmot. vedľajších produktov výroby 2-etylhexanolu. Túto zmes charakterizujú údaje:

kyslíková bilancia	+ 5 %
výbuchové teplo max. (kJ.kg^{-1})	3708
výbuchové teplo (kJ.kg^{-1}) pre nábojovú mernú hmotnosť 1000 kg.m^{-3}	3 395
úplná ideálna práca výbuchu (kJ.kg^{-1})	3 055
objem povýbuchových splodín ($1.\text{kg}^{-1}$)	980
detonačná rýchlosť (km.s^{-1}) pre nábojovú mernú hmotnosť 1000 kg.m^{-3}	2,8

Príklad 3

Zo surovín, ako v príklade 1, ale s vysušeným dusičnanom amónnym a hliníkového prachu s merným povrchom okolo $0,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ je malaxérovacím spôsobom za atmosferického tlaku pripravená sypká zmes o zložení: 91,52 % hmot. dusičnanu amónneho, 5,55 % hmot. vedľajších produktov výroby 2-etylhexanolu a 2,93 % hmot. hliníka.

Táto zmes je charakterizovaná údajmi:

kyslíková bilancia	- 2 %
výbuchové teplo max. (kJ.kg^{-1})	5 303
výbuchové teplo (kJ.kg^{-1}) pre nábojovú mernú hmotnosť 1000 kg.m^{-3}	4 780
úplná ideálna práca výbuchu (kJ.kg^{-1})	4 270
objem povýbuchových splodín ($1.\text{kg}^{-1}$)	816

detonačná rýchlosť (km.s^{-1}) pre nábojovú
mernú hmotnosť 1000 kg.m^{-3}

3,8

Príklad 4

Pomocou neizotermickej diferenčnej termickej analýzy (DTA), pracujúcej s lineárnou rýchlosťou vzostupu teploty 5 K.min^{-1} , navážkami vzorky 0,08 až 0,09 g, pri meriacom rozsahu 1mV zapisovača teplotnej diferencie vychádzajú pre zmesi s aplikáciou vedľajších produktov výroby 2-etylhexanolu tieto parametre (tab. 1):

Tabuľka 1

Kompozícia	Údaj z diferenčnej termickej analýzy		
	Počiatok topenia (K)	Pík topenia (K)	Počiatok exotermie (K)
Východiskový dusičnan amónny	431,6	437,1	460,1
Podľa príkladu 1	424,6	433,1	442,6
Podľa príkladu 2	424,6	431,6	440,1

Z tabelárneho prehľadu je zrejmé, že vedľajšie hlavne ťažšie frakcie z výroby 2-etylhexanolu aktivujú termolýzu dusičnanu amónneho, čo korešponduje s obecnými poznatkami o vplyve alkoholov a/alebo polyolov na termickú stálosť a/alebo citlivosť iniciácii dusičnanu amónneho.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

232 873

Použitie vedľajších produktov procesu výroby 2-etylhexanolu oxoprocesom z propénu a syntézneho plynu, ako modifikujúcej zložky zmesných trhavín v množstve 0,5 až 20 % hmot., s výhodou v množstve 5,55 až 15,00 % hmot. na hmotnosť výslednej kompozície.