



Sverige

(12) Patentskrift

(10) SE 537 747 C2

(21) Patentansökningsnummer:	1400043-4	(51) Int.Cl.:	
(45) Patent meddelat:	2015-10-13	C06B 25/34	(2006.01)
(41) Ansökan allmänt tillgänglig:	2015-07-31	C01B 21/082	(2006.01)
(22) Ingivningsdag:	2014-01-30		
(24) Löpdag:	2014-01-30		
(30) Prioritetsuppgifter:	---		

- (73) Patenthavare: Totalförsvarets forskningsinstitut, FOI Grindsjöns forskningscentrum, 147 25 Tumba SE
- (72) Uppfinnare: Jonas Johansson, Tumba SE
Stefan Ek, Tumba SE
Martin Skarstind, Tumba SE
Nikolaj Latypov, Deje SE
Henrik Skifs, Karlskoga SE
- (74) Ombud: Försvarets materielverk, Patentenheten, 115 88, Stockholm SE
- (54) Benämning: Syntes av ammoniumdinitramid, ADN
- (56) Anförda publikationer: ---
- (57) Sammandrag:

Uppfinningen utgörs av en process enligt vilken ADN kan framställas ur GUDN i ett en enda processteg. GUDN reageras med en ammoniumkälla (ammoniumsulfamat, ammoniumsulfat) varvid ett jonbyte skapar ADN från GUDN i ett processteg. Fördelarna är att processen ger ren ADN utan kaliumföreningar och att mindre mängd lösningsmedel krävs.

GUDN och ammoniumkällan värms tillsammans med vatten tills allt har gått i lösning. Därefter tillsätts en alkohol och bildad fällning filtreras av. Filtratet koncentreras och återstoden slammas upp i en alkohol. Fällningen filtreras av och ADN erhålls genom koncentring av filtratet. Ett alternativ är att efter alkoholtillsatsen delvis koncentrera den då bildade blandningen. Bortfiltrering av partiklarna från denna blandning ger en lösning av ADN i alkohol. Indunstning av denna lösning ger ren ADN efter endast ett filtreringssteg.

Som ammoniumkälla kan även ammoniak användas. GUDN löses då i ammoniak varefter då bildad ammoniumdinitramid och guanylurea skiljs åt genom separation på kolonn fylld med aktivt kol. Den eluerade lösningen koncentreras till torrhet, vilket ger ADN.

GUDN kan även reageras med ammoniumsulfat i alkohol, varvid en fällning bildas och filtreras av. Filtratet koncentreras och återstoden slammas upp i alkohol. De olösta partiklarna filtreras av och ADN erhålls genom koncentring av filtratet.

Sammanfattning

Uppfinningen utgörs av en process enligt vilken ADN kan framställas ur GUDN i ett enda processteg. GUDN reageras med en ammoniumkälla (ammoniumsulfamat, ammoniumsulfat) varvid ett jonbyte skapar ADN från GUDN i ett processteg.

- 5 Fördelarna är att processen ger ren ADN utan kaliumföreningar och att mindre mängd lösningsmedel krävs.

GUDN och ammoniumkällan värms tillsammans med vatten tills allt har gått i lösning. Därefter tillsätts en alkohol och bildad fällning filtreras av. Filtratet koncentreras och återstoden slammas upp i en alkohol. Fällningen filtreras av och ADN erhålls genom

10 koncentring av filtratet. Ett alternativ är att efter alkoholtillsatsen delvis koncentrera den då bildade blandningen. Bortfiltrering av partiklarna från denna blandning ger en lösning av ADN i alkohol. Indunstning av denna lösning ger ren ADN efter endast ett filtreringssteg.

- Som ammoniumkälla kan även ammoniak användas. GUDN löses då i ammoniak
- 15 varefter då bildad ammoniumdinitramid och guanyleurea skiljs åt genom separation på kolonn fylld med aktivt kol. Den eluerade lösningen koncentreras till torrhet, vilket ger ADN.

- GUDN kan även reageras med ammoniumsulfat i alkohol, varvid en fällning bildas och filtreras av. Filtratet koncentreras och återstoden slammas upp i alkohol. De
- 20 olösta partiklarna filtreras av och ADN erhålls genom koncentring av filtratet.

Syntes av ammoniumdinitramid, ADN

Teknikens ståndpunkt och problem med nuvarande framställning av ADN

- I dag tillverkas ammoniumdinitramid (ADN) genom att guanylureadinitramid (GUDN) reageras i en lösning av alkohol och vatten med kaliumhydroxid, vilket ger
- 5 kaliumdinitramid (KDN). Processen finns beskriven i US7981393. I ett andra processteg reageras sedan KDN med ammoniumsulfat i en vattenlösning, vilket ger ADN. Det andra processteget finns beskrivet i EP0843647. Ett problem med denna tillverkning är att tillverkningsprocessen innefattar kalium. Kaliumet kommer att finnas kvar i slutprodukten, ADN, vilket är ett problem. Det är svårt och dyrt att rena bort
- 10 kalium från ADN. Kalium ger ökad signatur vid förbränning av fasta raketbränslen och i flytande bränslen ger det problem med katalysatorförgiftning. Ett annat problem med dagens tillverkningsprocess är att processen innefattar två processteg. Flera processteg innebär en dyrare och mer tidskrävande process. Ytterligare problem med dagens process är att den kräver användning av en stor mängd lösningsmedel.
- 15 Lösningsmedel behöver tas om hand och innebär en miljöbelastning, som helst ska undvikas. Dagens process är följaktligen dyr, tidskrävande, miljöbelastande och ger ADN som kan vara förorenat av kalium.

Uppfinningen och fördelar med uppfinningen

- 20 Uppfinningen utgörs av en process med vilken ADN kan tillverkas utgående från GUDN. GUDN reageras med en ammoniumkälla, exempelvis ammoniumsulfat, ammoniumsulfamat eller ammoniak, varvid ett jonbyte ger ADN från GUDN i ett enda processteg. Fördelarna är att processen endast innefattar ett processteg och att mindre mängd lösningsmedel krävs. Processen är därmed enklare och miljövänligare
- 25 än tidigare kända processer. Processen innefattar vidare inte kalium och ger därmed inga kaliumrester i tillverkad ADN.

Närmare beskrivning av uppfinningen

- Uppfinningen består av att GUDN reageras med en ammoniumkälla och att ADN
- 30 bildas genom en jonbytesreaktion.

I den första av fyra beskrivna metoder värms GUDN tillsammans med en ammoniumkälla, till exempel ammoniumsulfat eller ammoniumsulfamat, i en

vattenlösning tills lösningen är homogen. Därefter avlägsnas värmekällan och alkohol, exempelvis metanol, etanol, propanoler, butanoler eller liknande tillsätts, varvid guanylureasulfat (vid användning av ammoniumsulfat) eller guanylureasulfamat (vid användning av ammoniumsulfamat) fälls ut från lösningen och filtreras av. Ett filtrat erhålls, vilket innehåller bland annat ADN och oreagerad GUDN. Filtratet koncentreras och återstoden från detta steg slammas upp i en av de ovan nämnda alkoholerna, varvid ADN löses. GUDN förblir olöst och avlägsnas genom filtrering. Filtratet koncentreras till torrhet, vilket ger ren ADN.

I en andra beskriven metod används ammoniak som ammoniumkälla. En lösning görs av ammoniak och GUDN. Då sker ett jonbyte vid vilket det bildas ADN och guanylurea i lösningen. Lösningen får passera genom en kolonn med aktivt kol, som förbehandlat med utspädd ammoniak. Guanylurea stannat då kvar i kolonnen och ADN följer med lösningsmedlet ut. Indunstning av denna s.k. eluerade lösning ger ren ADN.

I en tredje beskriven metod blandas GUDN och ammoniumsulfat i en alkohol, exempelvis metanol, etanol, propanoler och butanoler eller liknande. En blandning av alkohol, GUDN och ammoniumsulfat återloppskokas för att ett jonbyte ska ske. Därefter får blandningen svalna och en fällning bildas. Fällningen filtreras av och ett filtrat erhålls. I filtratet finns bland annat ADN och oreagerad GUDN. Filtratet koncentreras till torrhet och återstoden från detta steg slammas upp i en av de ovan nämnda alkoholerna, varvid ADN löses. GUDN förblir olöst och avlägsnas genom filtrering. Det filtrat som då erhålles koncentreras till torrhet, vilket ger ren ADN.

I en fjärde beskriven metod blandas GUDN och ammoniumsulfat i en lösning av vatten och alkohol, alkoholer som kan användas är till exempel propanoler, butanoler, pentanoler eller liknande, så att ett tvåfasssystem erhålles. Blandningen värms till dess att en homogen lösning erhålls. Därefter avlägsnas värmekällan och faserna separerar igen. Organfasen avskiljs. Vattenfasen extraheras med en av ovan nämnda alkoholer. Efter separation blandas organfasen från denna extraktion med organfasen från det tidigare steget. Denna blandning koncentreras till torrhet, vilket ger ren ADN.

Exempel 1

En blandning gjordes av GUDN (1 g, 4,78 mmol), ammoniumsulfat (0,758 g, 5,74 mmol) och vatten (10 g). Blandningen värmdes till cirka 100 °C under omrörning till
5 dess att den var homogen, d.v.s. cirka 5 minuter. Därefter avlägsnades värmekällan och 2-propanol (100 ml) tillsattes, varvid en fällning erhöles. Fällningen filtrerades av och tvättades med 2-propanol (50 ml). Filtratet och tvättvätskan blandades och koncentrerades sedan till torrhet. Återstoden från detta steg slammades upp i 2-propanol (100 ml) och de olösta partiklarna filtrerades av. Filtratet från detta steg
10 koncentrerades, vilket gav ADN. Utbytet blev 0,470 g (79,2 %).

Exempel 2

En blandning gjordes av GUDN (1 g, 4,78 mmol), ammoniumsulfamat (0,0655 g, 5,74 mmol) och vatten (10 g). Blandningen värmdes till cirka 100 °C under omrörning
15 till dess att den var homogen, d.v.s. cirka 5 minuter. Därefter avlägsnades värmekällan och 2-propanol (100 ml) tillsattes, varvid en fällning erhöles. Fällningen filtrerades av och tvättades med 2-propanol (50 ml). Filtratet och tvättvätskan blandades och koncentrerades sedan till torrhet. Återstoden från detta steg slammades upp i 2-propanol (100 ml) och de olösta partiklarna filtrerades av. Filtratet
20 från detta steg koncentrerades, vilket gav ADN. Utbytet blev 0,457 g (76,9 %).

Exempel 3

En blandning gjordes av GUDN (1 g, 4,78 mmol), ammoniumsulfat (0,758 g, 5,74 mmol) och vatten (10 g). Blandningen värmdes till cirka 100 °C under omrörning till
25 dess att den var homogen, d.v.s. cirka 5 minuter. Därefter avlägsnades värmekällan och 2-propanol (200 ml) tillsattes. Cirka 150 ml av lösningsmedlet avlägsnades från blandningen genom rullindunstning under vakuum. Återstoden från denna koncentrerings filtrerades. Den avfilterade fällningen tvättades med 2-propanol (50 ml). Denna tvättvätska blandades med filtratet. Blandningen koncentrerades för att
30 ge ADN. Utbytet blev 0,327 g (55,1%).

Exempel 4

En blandning gjordes av GUDN (1 g, 4,78 mmol) och ammoniumsulfat (0,758 g, 5,74 mmol), vatten (5 ml) och 2-butanol (10 ml). Blandningen värmdes till cirka 100 °C under omrörning till dess att den var homogen, d.v.s. cirka 5 minuter. Därefter avlägsnades värmekällan. Lösningen separerade då till en organisk fas och en vattenfas. Organfasen och vattenfasen åtskildes. Vattenfasen extraherades med 2-butanol (50 ml), varvid lösningen separerade till en organisk fas och en vattenfas. Organfaserna från de båda separationerna kombinerades och koncentrerades vilket gav ADN. Utbytet blev 0,160 g (26,9 %).

Exempel 5

En blandning gjordes av GUDN (1 g, 4,78 mmol), ammoniumsulfat (0,758 g, 5,74 mmol) och metanol (50 ml). Blandningen återloppskokades i 2 timmar, varefter värmekällan avlägsnades. De olösta partiklarna filtrerades av och tvättades med 2-propanol (50 ml). Den avfiltrerade reaktionslösningen blandades med tvättvätskan. Denna blandning koncentrerades därefter till torrhet. Återstoden från detta steg slammades upp i 2-propanol (100 ml) och de olösta partiklarna filtrerades av. Filtratet koncentrerades, vilket gav ren ADN. Utbytet blev 0,145 g (24,4 %).

20

Exempel 6

En kolonn fylldes med aktivt kol (20 g). Kolet sköljdes med utspädd ammoniak (5 % NH_3 aq). En lösning gjordes av GUDN (1,5 g, 7,17 mmol) och NH_3 (6 g, 25 % aq.). Lösningen applicerades på kolonnen, som sedan eluerades med utspädd ammoniak (5 % NH_3 aq). Den erhållna eluenten koncentrerades därefter till torrhet, vilket gav ADN. Utbytet blev 0,667 g (75 %).

25

Patentkrav

- 5 1. Sätt att framställa ammoniumdinitramid k ä n n e t e c k n a t a v att
guanylureadinitramid reageras med en ammoniumkälla så att ett jonbyte sker
och ammoniumdinitramid bildas.
- 10 2. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 1
k ä n n e t e c k n a t a v att guanylureadinitramid reageras med en
ammoniumkälla i en lösning av vatten och alkohol.
3. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 2
k ä n n e t e c k n a t a v att alkoholen utgörs av metanol.
- 15 4. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 2
k ä n n e t e c k n a t a v att alkoholen utgörs av etanol.
5. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 2
k ä n n e t e c k n a t a v att alkoholen utgörs av en propanol.
- 20 6. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 2
k ä n n e t e c k n a t a v att alkoholen utgörs av en butanol.
7. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 2
25 k ä n n e t e c k n a t a v att ammoniumkällan utgörs av
ammoniumsulfamat.
8. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 2
30 k ä n n e t e c k n a t a v att ammoniumkällan utgörs av
ammoniumsulfat.
9. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 1
35 k ä n n e t e c k n a t a v att guanylureadinitramid reageras med en
ammoniumkälla i en lösning av alkohol.

10. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 9
k ä n n e t e c k n a t a v att ammoniumkällan utgörs av ammoniumsulfat.
- 5 11. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 9
k ä n n e t e c k n a t a v att ammoniumkällan utgörs av ammoniumsulfamat.
12. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 9
10 k ä n n e t e c k n a t a v att alkoholen utgörs av metanol.
13. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 9
k ä n n e t e c k n a t a v att alkoholen utgörs av etanol.
- 15 14. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 9
k ä n n e t e c k n a t a v att alkoholen utgörs av en propanol.
15. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 9
k ä n n e t e c k n a t a v att alkoholen utgörs av en butanol.
- 20 16. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 1
k ä n n e t e c k n a t a v att ammoniumkällan utgörs av ammoniak.
17. Sätt att framställa ammoniumdinitramid enligt krav 16
25 k ä n n e t e c k n a t a v att ammoniumdinitramid isoleras genom separation på kolkolonn.