

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 874**

51 Int. Cl.:

C07D 257/04 (2006.01)

C07D 257/06 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.01.2016 PCT/US2016/013858**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2016 WO16115564**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2016 E 16704094 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 3245194**

54 Título: **Procedimiento y sistema de flujo continuo para preparar 5-nitrotetrazol de sodio a un caudal de al menos 100 gramos/hora y a una temperatura de 10-30°C**

30 Prioridad:

16.01.2015 US 201562104240 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.01.2020

73 Titular/es:

**PACIFIC SCIENTIFIC ENERGETIC MATERIALS
COMPANY (100.0%)
7073 West Willis Road
Chandler, AZ 85226-5111, US**

72 Inventor/es:

**BRAGG, JON G.;
PATTISON, JASON B.;
FRONABARGER, JOHN W. y
WILLIAMS, MICHAEL D.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 736 874 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y sistema de flujo continuo para preparar 5-nitrotetrazol de sodio a un caudal de al menos 100 gramos/hora y a una temperatura de 10-30°C

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a procedimientos de preparación de 5-nitrotetrazolato de sodio, utilizando técnicas de la química de fluidos. El uso de la presente técnica da como resultado procedimientos de fabricación a gran escala menos peligrosos y más eficientes.

Antecedentes de la invención

- 10 Se ha encontrado aplicación en el 5-nitrotetrazolato de sodio ("NaNT", 6) como componente o reactivo en una variedad de explosivos y propelentes y se han contemplado ciertos otros usos. Por lo general, el NaNT se sintetiza a través de una reacción de tipo Sandmeyer que implica el desplazamiento de un grupo de diazonio por un nucleófilo, en este caso el ion de nitrito que resulta en un grupo nitro, en presencia de sales cúpricas. C. Galli, "Substituent Effects on the Sandmeyer reaction. Quantitative Evidence for Rate-determining Electron Transfer", J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, No. 5, 1984, págs. 897-902; Patente de EE.UU. No. 4.093.623. Los químicos de Energetics han estado utilizando este método durante varios años para producir NaNT en lotes pequeños.

- 15 Este procedimiento, descrito en la figura 1, implica la adición de una solución de 5-aminotetrazol, comercialmente disponible, ("5-AT", 1) en ácido nítrico acuoso a una solución de sulfato de cobre (II) y nitrito sódico para generar el ion de diazonio (3), que sufre una sustitución para dar lugar a la sal ácida de cobre de 5-nitrotetrazol ("5-NT", 5). Durante la adición de 5-AT y ácido nítrico, la temperatura de reacción debe controlarse estrechamente a 18°C o por debajo de ella debido a la inestabilidad térmica del intermedio de diazonio. El segundo paso del procedimiento utiliza hidróxido sódico acuoso para convertir la sal ácida de cobre de 5-NT en NaNT y genera óxido de cobre como un subproducto.

- 20 Este método es problemático, especialmente durante los procedimientos a mayor escala, debido a las "micro-detonaciones", que ocurren si la mezcla de las soluciones de 5-AT y nitrito de sodio no está estrechamente controlada. Estas micro-detonaciones pueden estar causadas por humos de óxido de nitrógeno de la solución de reacción que reacciona con gotas de 5-AT en las superficies del reactor para formar 5-diazotetrazol (4), que puede detonar espontáneamente en solución cuando la concentración excede el 1%.

- 25 Estas micro-detonaciones pueden ser lo suficientemente fuertes como para romper el vidrio y pueden dar como resultado la liberación de una mezcla de reacción potencialmente explosiva. Se determinó que la inclusión de una pequeña cantidad de CuSO_4 en una solución de 5-AT antes de la adición a la solución de CuSO_4 -nitrito fue eficaz en la prevención de micro-detonaciones mediante la catálisis de la conversión de 5-diazotetrazol, en presencia de nitrito, en 5-NT. El uso de estas sales cúpricas, sin embargo, añade pasos adicionales (y costes y/o tiempo) al procedimiento, lo que se traduce en un menor rendimiento general de la reacción. Estas operaciones adicionales incluyen dos pasos de filtración manuales en los que los operadores están expuestos a cantidades considerables de $\text{Vuh}(5\text{-NT})_3$ y NaNT, ambos de los cuales son explosivos. Al considerar este procedimiento, está bastante claro que se necesita un procedimiento alternativo y menos peligroso para la producción en laboratorios a gran escala de NaNT.

- 30 A diferencia de los procedimientos por lotes, como los descritos en las Patentes de Estados Unidos Nos. 3.054.800 y 3.111.524, esta invención proporciona un procedimiento de flujo simple y continuo para la síntesis de 5-nitrotetrazolatos a partir de 5-AT, que se convierte directamente, a través de una reacción de Sandmeyer a temperatura ambiente en una sal de 5-nitrotetrazolato sin el uso de cobre, como se ilustra en la figura 4.

- 35 La patente de EE.UU. N° 7.253.288 de R.N. Renz, M.D. Williams y J.W. Fronabarger también describe un método alternativo para producir NaNT utilizando la tecnología de los microrreactores, que no utilizan cobre para estabilizar el intermedio de tetrazol diazonio y que implica la reacción directa del ácido 5-AT/nítrico con nitrito sódico a temperatura ambiente en un régimen de flujo continuo. A diferencia de los procedimientos por lotes, este procedimiento genera sólo cantidades muy pequeñas de los intermedios de reacción inestables en medios diluidos, que posteriormente se consumen a través de la sustitución como parte del procedimiento de flujo. Este procedimiento proporciona un método seguro para la preparación de 5-nitrotetrazolatos, ya que sólo se generan pequeñas cantidades de los intermedios por unidad de tiempo y la acumulación no es posible, pero requiere de mucho tiempo y un sistema microrreactor adecuado optimizado para la producción de 5-NT para el procedimiento de flujo.

- 40 La publicación de EE.UU. N° 2014/0206885 también describe un procedimiento de flujo continuo para la producción de 5-nitrotetrazolatos, que no utiliza cobre para estabilizar el reactivos intermedio de diazonio e implica una reacción directa de 5-AT/ácido nítrico con nitrito de sodio a una temperatura de reacción elevada para promover la sustitución expediente del grupo nitro en lugar del grupo diazo y para garantizar un consumo rápido de reactivos peligrosos. Sin embargo, debido a que el intermedio de diazonio se vuelve inestable a temperaturas de reacción más altas, en lugar de convertirse rápidamente en el 5-NT deseado, el intermedio de diazonio puede, en ciertos casos poco frecuentes, dar lugar a pequeñas cantidades de 5-azidotetrazol, que es un producto secundario altamente explosivo e indeseable. Como consecuencia, el producto final puede tener un perfil de pureza no deseable y se pueden requerir pasos

adicionales de purificación. El documento WO2006/029193 describe un procedimiento realizado en un microrreactor con un diámetro de canal de, a lo más, 1 mm, dando lugar a bajos volúmenes de producto.

5 Los métodos para la preparación de las sales de 5-nitrotetrazolato descritas anteriormente pueden ser prohibitivos, ya sea en términos de tiempo y seguridad para el procedimiento por lotes como para poseer un sistema microrreactor adecuado optimizado para la producción de 5-NT para el procedimiento de flujo. Es necesario mejorar la eficiencia y la seguridad del procedimiento químico proporcionando un método para la preparación de sales de 5-nitrotetrazolato, específicamente NaNT, rápidamente a partir de 5-AT y utilizando un método en el que todos los intermedios inestables se consuman rápida y completamente a temperatura ambiente.

Sumario de la invención

10 La presente invención proporciona métodos y sistemas según lo establecido en las reivindicaciones.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una representación de ciertos intermedios formados durante la preparación de NaNT, de acuerdo con ciertos métodos de la técnica anterior.

15 La figura 2 es un diagrama de flujo de un método utilizado para la preparación de NaNT, de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención.

La figura 3 es un diagrama de flujo de un método utilizado para la preparación de NaNT, de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención.

La figura 4 es una representación de un método utilizado para la preparación de NaNT, de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención.

20 Descripción detallada

El objeto de las realizaciones de la presente invención se describe en este documento con la especificidad para satisfacer los requisitos estatutarios. El objeto reivindicado puede ser realizado de otras maneras, puede incluir diferentes elementos o pasos y puede ser utilizado junto con otras tecnologías existentes o futuras. Esta descripción no debe interpretarse en el sentido de que implica un orden o disposición particular entre los diversos pasos o
25 elementos, excepto cuando se describe explícitamente el orden de los pasos individuales o la disposición de los elementos.

De acuerdo con ciertas realizaciones, como se ilustra mejor en la figura 4, se ha desarrollado un procedimiento para preparar NaNT de alta pureza combinando los reactivos a temperatura ambiente. El procedimiento proporciona un acceso fácil a una solución acuosa concentrada de alta pureza de NaNT, que puede utilizarse directamente en reacciones posteriores o aisladas como producto final.
30

Según ciertas realizaciones de la presente invención, el NaNT se prepara utilizando un sistema de flujo continuo 10, como las realizaciones ilustradas en las figuras 2 y 3. En estas realizaciones, NaNT puede prepararse mediante la reacción de soluciones acuosas de 5-AT, un ácido adecuado, como el ácido nítrico, sulfúrico o perclórico, y nitrito sódico en el sistema de flujo continuo 10. Los componentes pueden reaccionar en condiciones adecuadas para sintetizar una solución acuosa concentrada de alta pureza de NaNT.
35

En ciertas realizaciones, como se ilustra en las figuras 2 y 3, los componentes pueden introducirse en el sistema de flujo continuo 10 mezclando agua, 5-AT, y un ácido apropiado para formar una primera corriente de reactivo 12, y añadiendo un solución acuosa de un nitrito adecuado como segunda corriente de reactivo 14. En otras realizaciones, cada reactivo se puede introducir por separado en el sistema de flujo continuo 10.

40 El ácido puede ser seleccionado a partir de cualquier ácido conocido o mezcla de ácidos que, cuando se mezclen con 5-AT y un nitrito, facilitarán la sustitución del grupo nitro en lugar del grupo diazo en el diazonio intermedio. Los ácidos inorgánicos más fuertes son adecuados para su uso en la presente invención. Los ejemplos no limitantes incluirían ácidos nítrico, sulfúrico o perclórico. Del mismo modo, el nitrito se puede seleccionar de cualquier nitrito conocido o mezcla de nitritos que, cuando se mezclan con 5-AT y un ácido, facilitan la sustitución del grupo nitro en lugar del grupo diazo en el intermedio de diazonio. Los ejemplos no limitantes pueden incluir nitritos de sodio, potasio o litio.
45

En determinadas realizaciones, se pueden utilizar una o más bombas 16 para transportar las corrientes de reactivo 12, 14 de los tanques de almacenamiento o los recipientes al sistema de flujo continuo 10. En la presente invención, las bombas peristálticas se utilizan para mantener las altas tasas de flujo requeridas.

50 Aguas abajo de las bombas 16, las corrientes de reactivo 12, 14 pueden entrar por separado en una zona de procesamiento 18. Como se ilustra en las figuras 2 y 3, la zona de transformación 18 puede comprender una zona de mezclado 24 y/o una zona de reacción 28. La zona de procesamiento 18 puede diseñarse de modo que la reacción pueda llevarse a cabo en la zona de procesamiento 18 con una temperatura ambiente en un intervalo de

aproximadamente 10°C a aproximadamente 30°C. Alternativamente, la reacción se puede realizar en la zona de procesamiento 18 con una temperatura ambiente en un intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 30°C.

Al utilizar una temperatura de reacción ambiental, el diazonio intermedio permanece estable para minimizar las reacciones secundarias que puedan producir impurezas peligrosas e indeseables en el producto final. Mientras que la temperatura de reacción ambiental puede ser útil para minimizar las reacciones secundarias inestables del ion diazonio, la temperatura de reacción ambiental también puede disminuir la tasa de sustitución de los grupos nitro en lugar de los grupos diazo en el ion diazonio, dejando así una concentración indeseable (aunque estable) de impurezas de los iones de diazonio en el producto final.

Otras variables de procedimiento pueden ser ajustadas o controladas con el fin de compensar una tasa de sustitución potencialmente disminuida a la temperatura de reacción ambiente. Por ejemplo, otra opción para lograr la tasa de sustitución deseada puede ser mantener el pH de la mezcla de reactivo 26 dentro de un intervalo predeterminado, como dentro de un intervalo de pH de aproximadamente 4 a aproximadamente 5. Otros intervalos de pH pueden ser considerados y no limitados por la invención actual; sin embargo, reaccionar fuera del intervalo de pH reivindicado probablemente daría lugar a un perfil de impurezas alterado. Al aumentar la velocidad de la reacción de sustitución a través del control del pH, se minimizan las posibles impurezas en el producto final debido a las reacciones secundarias de un ion diazonio inestable y/o debido a la presencia de iones de diazonio no reaccionado.

El control del pH dentro del intervalo deseado, particularmente cuando ese intervalo no está en un extremo bajo o extremo alto excepcionales del intervalo de pH (es decir, en el intervalo de pH 1-2 ó 12-14), se realiza convencionalmente a través de la incorporación de un agente de tamponamiento adicional, que a menudo es seleccionado entre los fosfatos y acetatos adecuados. Estos agentes de tamponamiento se eligen típicamente para que no participen como reactivos en la reacción. Por lo tanto, normalmente se necesita un paso de filtración o purificación adicional para eliminar el agente de tamponamiento del producto final.

Para evitar introducir otras impurezas potenciales en la reacción a través del agente tampón como se describió anteriormente, que deben eliminarse para obtener una solución acuosa concentrada de alta pureza de NaNT, pueden añadirse uno o más reactivos a un nivel de concentración para permitir que los reactivos tanto afecten a la reacción de sustitución, proporcionando la pureza deseada y la concentración de 5-nitrotetrazolato, así como actúen como agentes de tamponamiento para mantener el pH dentro del intervalo deseado.

Por ejemplo, el nitrito se puede suministrar al sistema de flujo continuo 10 en una cantidad suficiente para que reaccione con el ácido para generar un diazonio intermedio a partir de 5-AT y proporcionar un exceso de nitrito suficiente a la forma 5-NT, así como para controlar el pH de la mezcla de reactivo 26 dentro de un intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 5. Por ejemplo, el nitrito puede suministrarse al sistema de flujo continuo 10 en una relación molar de al menos 2 moles de nitrito por mol de 5-AT, hasta 10 moles de nitrito por mol de 5-AT, o incluso mayores proporciones de moles de nitrito en moles de 5-AT.

Del mismo modo, el ácido puede suministrarse al sistema de flujo continuo 10 en una cantidad suficiente para que reaccione con el nitrito para generar un diazonio intermedio de la 5-AT y proporcionar un 5-NT. En algunas realizaciones, el ácido también puede suministrarse en una cantidad suficiente para controlar el pH de la mezcla de reactivo 26 dentro de un intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 5. Por ejemplo, el ácido puede suministrarse al sistema de flujo continuo 10 en una relación molar de al menos 2 moles de protones por mol de 5-AT, hasta 10 moles de protones por mol de 5-AT, o incluso mayores proporciones de moles de protones a moles de 5-AT.

En ciertas realizaciones, todos los componentes de la zona de procesamiento 18 pueden ser calentados o refrigerados por una fuente de calor común, como un baño maría común, estufa, intercambiador de calor u otra fuente/disipador de calor. En otras realizaciones, se pueden utilizar diferentes fuentes/disipadores de calor entre la zona de mezclado 24 y la zona de reacción 28, según sea necesario y/o deseado para lograr diferentes temperaturas dentro de cada área con el fin de optimizar aún más la reacción dentro del sistema de flujo continuo 10.

Por ejemplo, la primera corriente de reactivo 12 puede pasar al sistema de flujo continuo 10 y la segunda corriente de reactivo 14 puede pasar al sistema de flujo continuo 10 antes de combinarse en la zona de mezcla 24.

Una vez que las corrientes de reactivos 12, 14 se introducen en la zona de mezcla 24, las corrientes de reactivo 12, 14 se mezclan para formar la mezcla de reactivos 26. Según ciertas realizaciones, la zona de mezclado 24 puede ser una mezcla en T. Se contempla que la mezcla de los reactivos se pueda realizar utilizando cualquier tipo de dispositivo que permita la mezcla continua o la fusión de las corrientes de reactivos 12, 14, incluyendo, entre otros, una bomba de transferencia, un mezclador estático, un reactor oscilatorio con deflectores, un agitador mecánico y/o un reactor de tanque continuamente agitado. Alternativamente, se contempla que se puedan utilizar una serie de dispositivos de mezcla para introducir los reactivos gradualmente a través de un colector.

La mezcla de reactivos 26 pasa entonces de la zona de mezclado 24 a la zona de reacción 28. De acuerdo con ciertas realizaciones, la zona de reacción 28 puede comprender una bobina de reacción de longitud y volumen suficientes para proporcionar un tiempo de retención en la zona de procesamiento 18 hasta que se complete la reacción. Más específicamente, la zona de reacción 28 puede ser configurada para permitir que la reacción proceda dentro de la

zona de procesamiento 18 hasta que se logre un producto con al menos un 60% de rendimiento de NaNT, que puede variar aún más hasta un rendimiento del 95% de NaNT.

Al mezclar, la combinación de reactivos genera grandes volúmenes de gas como resultado de la sustitución de las especies de diazonio. Como se ilustra en la figura 3, este gas puede opcionalmente ser liberado usando un separador de gas/líquido 30, ya sea dentro o fuera de la zona de procesamiento 18 o, como se ilustra en la figura 2, puede ser confinado en la conducción de flujo hasta que salga del reactor de flujo. A continuación, el producto sale de la zona de procesamiento 18, donde se recoge en un recipiente adecuado.

En las realizaciones donde se añaden los reactivos de nitrito en exceso para el control del pH, el exceso de nitrito todavía está presente en la mezcla de reactivos 26 después de que la reacción de sustitución haya llegado a su término. Para eliminar el exceso de nitritos, se puede añadir más ácido a la mezcla de reactivos 26 en uno o varios lugares adecuados, que incluyen, entre otros, una etapa tardía de la zona de reacción 28 en un punto en el que la reacción se aproxime al final o se complete; en el punto donde la mezcla de reactivos 26 salga de la zona de procesamiento 18; y/o después de que la mezcla de reactivos 26 se lleve a cabo en el recipiente receptor. El exceso de nitrito y ácido forma N_2O_3 , que luego burbujea fuera de la mezcla de reactivos 26, eliminando así el exceso de nitrito como una posible impureza en el producto final.

El procedimiento de fabricación representado en las figuras 2 y 3 puede llevarse a cabo, ya sea en su totalidad o en parte, en un sistema de flujo. Se entiende que el sistema flujo puede estar compuesto por una conducción de una composición adecuada para contener los reactivos a las temperaturas prescritas. Además, la conducción puede ser de cualquier diámetro que permita caudales y tiempos de retención que proporcionen la conversión rápida de 5-AT en 5-NT. Del mismo modo, se entiende que los dispositivos de bombeo 16 suministrarán los reactivos a un caudal que permita la mezcla continua, así como un tiempo de retención del sistema que permita una reacción completa en la zona de procesamiento 18.

Se ha encontrado que la aplicación de los procedimientos descritos en este documento logra los objetivos de proporcionar un procedimiento para la preparación rápida de 5-nitrotetrazolatos, específicamente NaNT, que es, a la vez, más seguro y eficiente que los procedimientos convencionales y que puede ser adecuado para su uso en operaciones de fabricación a gran escala.

En particular, el rendimiento del procedimiento a temperatura ambiente y el uso de excesos de nitrito para el control del pH dentro de un intervalo que aumente la tasa de la reacción de sustitución produce un producto acuoso que comprende NaNT altamente concentrado con las mínimas impurezas, y que se pueden producir en mayores cantidades que los métodos posibles de la técnica anterior. Específicamente, la tasa de producción del producto con estas características es por lo menos 100 g/hora. Cabe señalar, sin embargo, que un atributo crítico de esta invención es que este procedimiento es escalable a cualesquiera tasas de producción necesarias.

Las tablas I, II y III enumeran el contenido de impurezas para el NaNT producido a partir de la técnica anterior y el método inventivo descrito en esta solicitud. Por ejemplo, la muestra EL4C153-120, que se menciona en la tabla I, se produjo utilizando el método descrito en la Publicación de Estados Unidos N° 2014/0206885. La muestra EL4M123B que figura en la tabla II se elaboró utilizando el método descrito en esta solicitud. En la tabla III, las muestras 73387, 73272, 72756, 72757 y 73213 se produjeron mediante un procedimiento por lotes de Sandmeyer, y las muestras 4M123B y 4M125B se produjeron utilizando el método descrito en esta solicitud.

Tabla I: Componentes de la solución EL4C153-120

Tiempo de retención (min)	Componente ID	Relación de área-NaNT
2,8	NO_2^-/NO_3^-	1,3906
3,1	1H-Tetrazol	0,0165
3,5	Tetrazol diazonio	0,0669
3,8	5,5'-azotetrazol	0,015
3,9	5-azidotetrazol	0
4,0	Desconocido	0,0033
4,6	NaNT	1
5,8	Desconocido	0,1159

ES 2 736 874 T3

Tabla II: Componentes de la solución EL4M123B

Tiempo de retención (min)	Componente ID	Relación de área-NaNT
2,8	NO ₂ ⁻ /NO ₃ ⁻	1,466
3,1	1H-Tetrazol	0,011
3,5	tetrazol diazonio	0
3,8	5,5'-azotetrazol	0
3,9	5-azidotetrazol	0
4,0	Desconocido	0
4,5	NaNT	1
5,8	Desconocido	0

Tabla III

Muestras NaNT	nitrito	1H-tetrazol	5-amino-tetraz	5-azido-tetrazol	5-nitramino-tetrazc	Tetrazolor	bitetraz	bitetrazol-amii
73387	trazas	< 0,003	trazas	ND	trazas	trazas	trazas	ND
73272	trazas	< 0,003	trazas	ND	trazas	ND	ND	ND
72756	0,0006	< 0,0035	trazas	ND	trazas	trazas	trazas	ND
72757	0,0005	< 0,002	trazas	ND	trazas	ND	ND	ND
73213	trazas	< 0,003	trazas	ND	trazas	ND	trazas	ND
4M123B	0,049	0,0049	ND	ND	ND	trazas	trazas	0,001
4M125B	0,055	0,0045	ND	ND	ND	ND	trazas	0,001

Debido a las diferencias en los perfiles de las impurezas para el NaNT producido por otros métodos, la realización de más etapas de concentración en los productos producidos a partir de estos métodos puede no dar lugar a un perfil de pureza que sea comparable al perfil de pureza del producto obtenido con el método actual, como se ilustra en las tablas II y III.

- 5 Concretamente, el producto de reacción del presente método comprende al menos un 60% de rendimiento de 5-nitrotetrazolato de sodio y con sólo pequeñas cantidades de otras impurezas, como se muestra en las tablas II y III.

Los expertos en la técnica apreciarán que pueden ser modificados aspectos específicos de los procedimientos proporcionados, sin apartarse de la presente descripción.

Ejemplos

- 10 Los siguientes ejemplos demuestran la utilidad de los presentes procedimientos.

Ejemplo 1

Se disolvió 5-AT (494 g, 4,8 mol) en 820 ml de ácido perclórico acuoso (9,4 mol), corriente de reactivo 12. El nitrito
sódico (1656 g, 24,0 mol) se disolvió en 2 L de agua desionizada, corriente de reactivo 14. Las corrientes de reactivos
12, 14 fueron bombeadas a un caudal de 10 ml/minuto en la mezcla T 24. El diámetro de la conducción fue de 0,125
15 pulgadas (3,1 mm) (ID). La longitud de la conducción de las bombas 16 en la mezcla T 24 fue 2,5 pies (0,762 m) y
10,8 pies (331 cm) después de mezclar T 24 y se conectó a una segunda zona de reacción de la canalización que
tenía un diámetro del conducto de 0,250 pulgadas (6,35 mm) (ID) y una longitud de 10,3 pies (315 cm). Esta
configuración proporcionó un tiempo de retención de aproximadamente 25 minutos en la zona de procesamiento 18 y
un volumen de mezcla posterior de aproximadamente 500 mL. La zona de procesamiento 18 (en este caso un baño
20 maría) se mantuvo a 20-25°C durante el funcionamiento. Se permitió al sistema de flujo continuo 10 llegar al equilibrio
durante aproximadamente 25 minutos antes de que se adquiriera el producto.

Después de que el producto saliera de la zona de procesamiento 18, se recogió en un E-matraz. Después de recoger
el producto, la solución fue tratada con un 10% en volumen de ácido perclórico 11,7 M para eliminar el exceso de
25 nitrito de la solución. Por ejemplo, aproximadamente 7.750 mL de producto fueron tratados con 750 mL de ácido
perclórico 11,7 M, produciendo un volumen final de 8.500 ml. El análisis por HPLC de la mezcla de reacción indicó la
presencia de 5-nitrotetrazolato de sodio a una concentración de 0,115 gramos de NaNT por mililitro de solución, lo
que corresponde a un rendimiento del 73%, basado en 5-AT. Las concentraciones resultantes de otros constituyentes
llevaban iones nitrato: 0,065 gramos/mL; 1H-tetrazol: 0,005 gramos/mL; ion nitrito: 0 gramos/mL; y 5-azidotetrazol: por
debajo del límite de detección del equipo de 325 ppm. La solución NaNT obtenida por este procedimiento se utilizó
30 directamente en la preparación exitosa de perclorato de tetramina-cis-bis[5-nitro-2H-tetrazolato-N²]cobalto (III)
(BNCP), que era de mayor densidad a granel y pureza que el BNCP sintetizado a partir de NaNT derivado del
procedimiento por lotes de cobre de Sandmeyer. Este lote particular de BNCP fue probado en su configuración de
detonador estándar y las pruebas de funcionamiento de las unidades produjeron un resultado aceptable.

Ejemplo 2

35 Se disolvió 5-AT (123 g, 1,2 mol) en 205 ml de ácido perclórico acuoso (2,4 mol) y se diluyó en 1 L de volumen con
agua desionizada creando una solución de 1,2 M de 5-AT en ácido perclórico 2,4 M-corriente de reactivos 12. El nitrito
sódico (828 g, 12,0 mol) se disolvió en 1 L de agua desionizada, creando una solución de 12 M NaNO₂-corriente de
reactivos 14. Las corrientes de reactivos 12, 14 fueron bombeadas a un caudal de 10 ml/minuto en la mezcla T 24. El
diámetro de la conducción fue de 0,125 pulgadas (3,1 mm) (ID). La longitud de la conducción de las bombas 16 en la
40 mezcla T 24 fue 2,5 pies (0,762 m) y 10,8 pies (331 m) después de la mezcla T 24 y se conectó a una 2^a zona de
reacción de la canalización que tenía un diámetro de conducción de 0,250 pulgadas (6,35 mm) (ID) y una longitud de
10,3 pies (315 cm). Este configuración proporcionó un tiempo de retención de aproximadamente 25 minutos en la zona
de procesamiento 18 y un volumen de mezcla posterior de aproximadamente 500 ml. La zona de procesamiento 18
(en este caso un baño maría) se mantuvo a 20-25°C durante el funcionamiento. Se dejó al sistema de flujo continuo
45 10 llegar a un equilibrio durante aproximadamente 25 minutos antes de adquirir el producto.

Después de que el producto salió de la zona de procesamiento 18, se recogió en un E--matraz. El análisis HPCL de
la mezcla de reacción indicó la presencia de 5-nitrotetrazolato de sodio a una concentración de 0,075 gramos por
mililitro de solución, lo que indicó un rendimiento del 72%. Las concentraciones resultantes de los otros constituyentes
fueron las siguientes: iones nitrato: 0,038 gramos/mL; 1H-tetrazol: 0,004 gramos/mL; ion nitrito: 0,093 gramos/mL; y
5-azidotetrazol: por debajo del límite de detección del equipo de 325 ppm. La solución se trató entonces con un 10%
50 en volumen de ácido perclórico 11,7 M de manera similar al ejemplo 1. Después del tratamiento, las concentraciones
resultantes de los componentes de la solución fueron las siguientes; NaNT: 0,054 gramos/mL; ion nitrato: 0,046
gramos/mL; 1H-tetrazol: 0,003 gramos/mL; ion nitrito: 0,004 gramos/mL; y 5-azidotetrazol: por debajo del límite de
detección del equipo de 325 ppm.

55 Son posibles diferentes disposiciones de los componentes representados en los dibujos o descritos anteriormente, así
como los componentes y pasos no mostrados o descritos. Del mismo modo, algunas características y sub-
combinaciones son útiles y pueden ser empleadas sin referencia a otras características y sub-combinaciones. Por

ejemplo, la elección de utilizar dos diámetros de canalizaciones diferentes de dos longitudes diferentes o cualquier combinación de diámetros de canalizaciones y longitudes conectadas entre sí para proporcionar tiempos de residencia suficientes para completar la conversión de 5-aminotetrazol y nitrito para formar 5-nitrotetrazolato es permisible.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar 5-nitrotetrazolato de sodio que comprende soluciones acuosas de reacción de 5-aminotetrazol, un ácido y nitrito sódico en un sistema de flujo continuo a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 10°C a aproximadamente 30°C
- 5 y en donde
el sistema de flujo continuo comprende una zona de procesamiento que se mantiene a la temperatura
la zona de procesamiento comprende una zona de mezcla que combina la primera corriente de reactivo y la segunda corriente de reactivo en una mezcla de reactivo y una zona de reacción que está configurada para retener la mezcla de reactivo en la zona de procesamiento hasta que la reacción se complete
- 10 la zona de reacción retiene la mezcla de reactivos en la zona de procesamiento hasta que se logre un producto con al menos un 60% de rendimiento de 5-nitrotetrazolato de sodio; y
el producto se produce a un caudal de al menos 100 g/hora.
2. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura está en un intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 30°C.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el nitrito sódico se añade en exceso para controlar el pH dentro de un intervalo de pH de aproximadamente 4 a aproximadamente 5.
4. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido comprende ácido nítrico, ácido sulfúrico, o ácido perclórico.
- 20 5. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el 5-aminotetrazol y el ácido comprenden una primera corriente de reactivos, y el nitrito de sodio comprende una segunda corriente de reactivos.
6. Un sistema de flujo continuo para preparar el 5-nitrotetrazolato de sodio que comprende: una primera corriente de reactivos que comprende 5-aminotetrazol y un ácido, y una segunda corriente de reactivos que comprende nitrito sódico; una zona de mezcla que combina la primera corriente de reactivos y la segunda corriente de reactivos en una mezcla de reactivos, y una zona de reacción que está configurada para retener la mezcla de reactivos a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 10°C a aproximadamente 30°C hasta que la reacción se complete y produzca el producto a un caudal de al menos 100 g/hora.
- 25 7. El sistema de flujo continuo de la reivindicación 6, caracterizado porque el ácido comprende ácido nítrico, ácido sulfúrico, o ácido perclórico.
8. El sistema de flujo continuo de la reivindicación 6, caracterizado porque la zona de mezclado y la zona de reacción se mantienen a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 30°C.
- 30 9. El sistema de flujo continuo de la reivindicación 8, caracterizado porque la zona de reacción retiene la mezcla de reactivos hasta que se consigue un producto con al menos un 60% de rendimiento de 5-nitrotetrazolato de sodio.

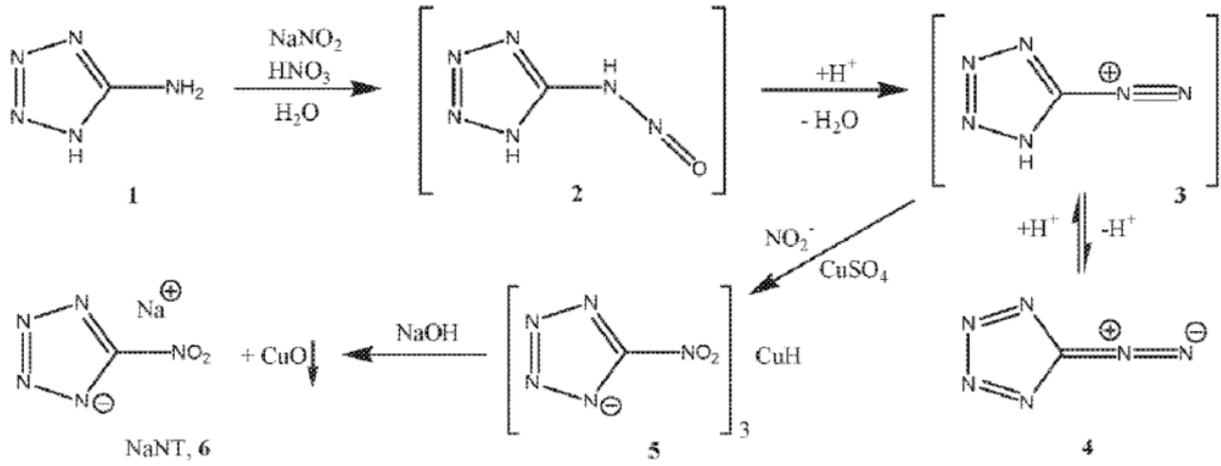


FIG. 1
Técnica anterior

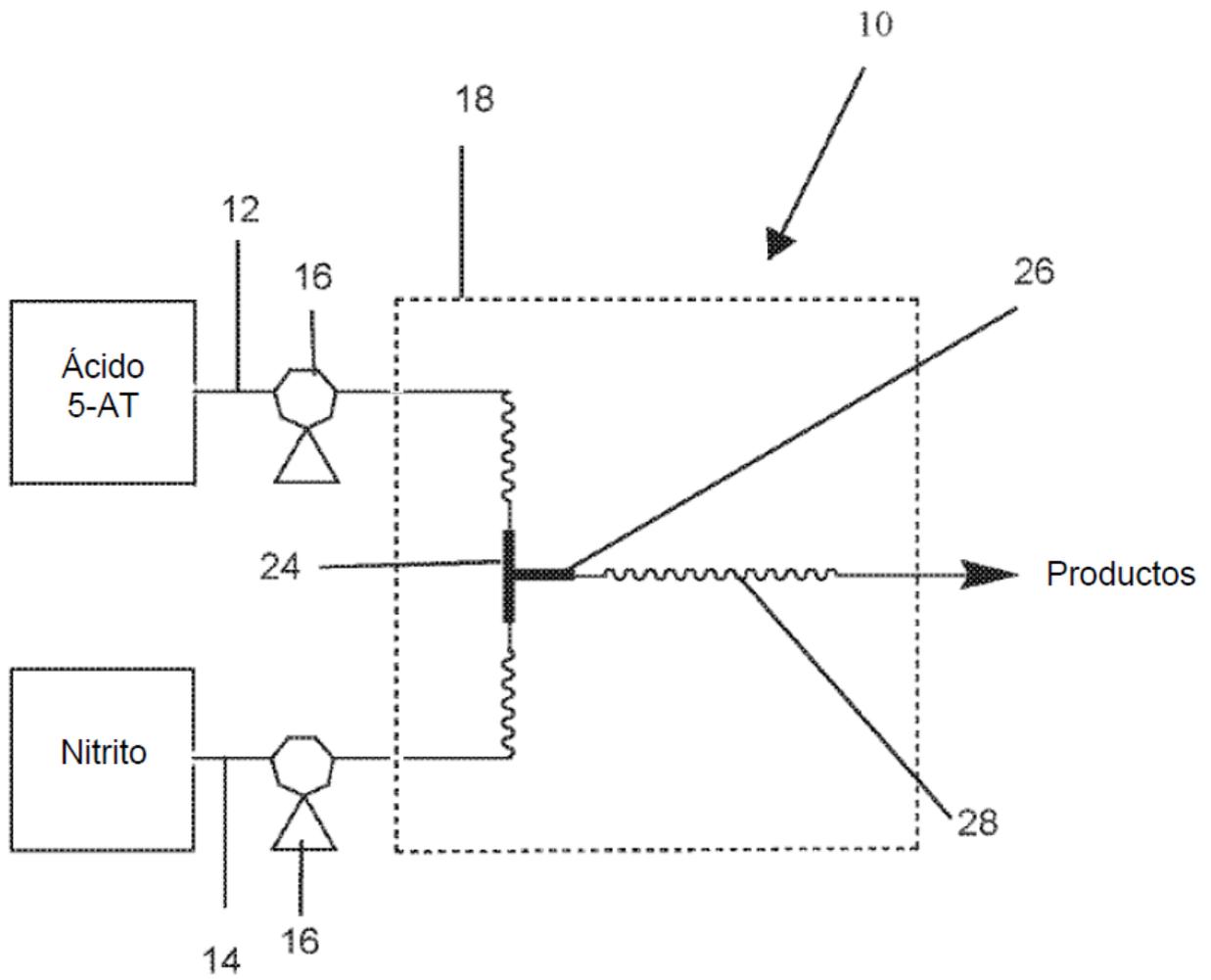


FIG. 2

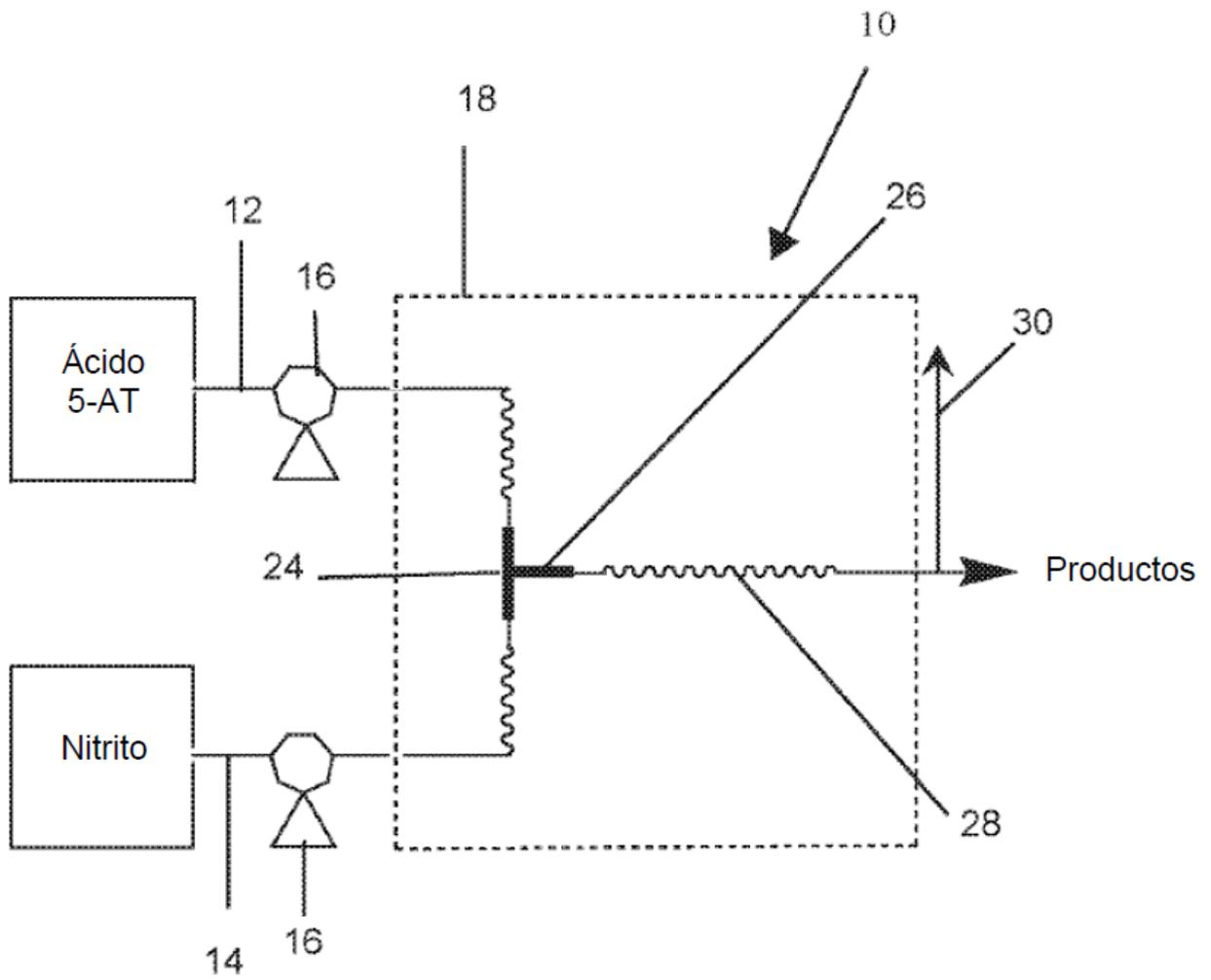


FIG. 3

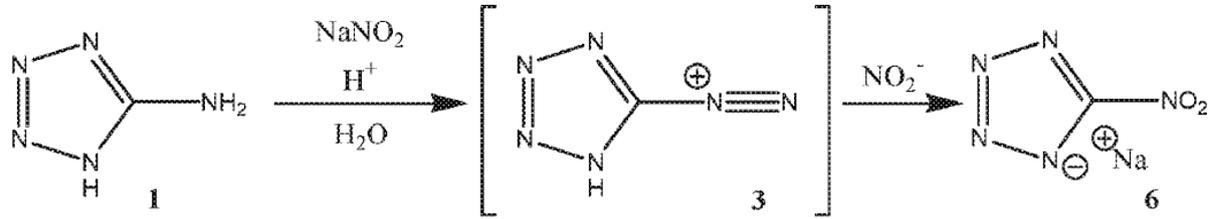


FIG. 4