



Badanie ciepła reakcji i kinetyki nitrowania 1,2,4-triazol-5-onu (TO)

MATEUSZ SZALA, WALDEMAR A. TRZCIŃSKI,
WOJCIECH REJMER

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2,
mszala@o2.pl, wtrzcinski@wat.edu.pl

Streszczenie. W pracy dokonano pomiaru efektów cieplnych procesów nitrowania i rozpuszczania 1,2,4-triazol-5-onu (TO) w środowisku kwasowym. W badaniach wykorzystano kalorymetr reakcyjny. Kinetykę nitrowania badano techniką spektrofotometrii UV-VIS. Zaproponowano model kinetyki procesu syntezy 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onu (NTO) i zastosowano go do symulacji zjawisk występujących w kalorymetrze i reaktorze. Porównano dane doświadczalne z wynikami modelowania i wyznaczano parametry równania Arrheniusa dla nitrowania TO w zastosowanych mieszaninach kwasów.

Słowa kluczowe: 1,2,4-triazol-5-on, kinetyka nitrowania, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on ciepło reakcji, model kinetyki reakcji

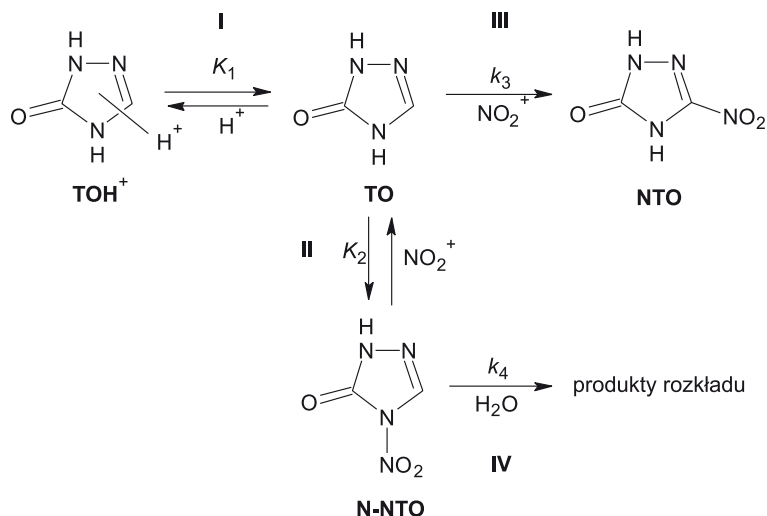
1. Wstęp

3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO) można stosunkowo łatwo otrzymać w procesie nitrowania 1,2,4-triazol-5-onu (TO) w rozcieńczonym i stężonym kwasie azotowym lub w mieszaninie kwasów siarkowego i azotowego z małą zawartością procentową tego pierwszego (np. [1-5]). Jednakże synteza ta jest bardziej skomplikowana niż wydaje się na pierwszy rzut oka, w szczególności istnieje duża różnica między czasami całkowitej reakcji dla stężeń HNO_3 wynoszących 65% i 98% [4-5]. Badanie syntezy NTO w stężonym kwasie azotowym pokazuje jego słabą zależność od tak ważnych parametrów, jak stosunek molowy reagentów (HNO_3 i TO), temperatury czy stopnia rozcieńczenia reagującego kwasu [3]. W celu wyjaśnienia właściwości procesu syntezy NTO i oszacowania możliwości dalszego jego poprawienia, w pracy

[6] przeprowadzono szczegółowe badania kinetyki procesu, w szczególności kinetykę i mechanizm nitrowania TO w 70-100% HNO_3 .

Na podstawie wyników badań spektrofotometrycznych stwierdzono w pracy [6], że proces nitrowania TO w stężonym kwasie azotowym (70-100%) w układzie homogenicznym ze znacznym nadmiarem HNO_3 można dobrze opisać za pomocą kinetyki *reakcji pseudo-pierwszego rzędu*. Wykazano, że dla dużych stężeń HNO_3 (powyżej 90%) wzrasta stała szybkości tworzenia się N-nitro-1,2,4-triazol-5-onu (N-NTO), która powyżej stężenia kwasu wynoszącego 98% jest większa niż stała szybkości powstawania NTO. Ponadto energia aktywacji procesu dekompozycji N-NTO w 100% HNO_3 jest większa niż energia aktywacji nitrowania TO. Tymi zjawiskami można wytłumaczyć spadek wydajności otrzymywania NTO w kwasie azotowym o stężeniu 98-100%.

W pracy [6] zaproponowano schemat procesu nitrowania TO w kwasie azotowym o stężeniu przekraczającym 85% (rys. 1). W mieszaninie reakcyjnej triazolony występuje w równowadze z kompleksem TO-proton. Równowagę reakcji protonowania-deprotonowania TO określa stała K_1 . Przy umiarkowanych stężeniach kwasu azotowego(V) wolny triazolony może ulegać nieodwracalnemu nitrowaniu z wytworzeniem NTO, stała szybkości tej reakcji wynosi k_3 . W kwasie azotowym o stężeniu bliskim 100% triazolony może ulegać N-nitrowaniu, w wyniku którego powstaje N-NTO. Reakcja ta jest odwracalna i w wyniku denitrowania N-NTO odtwarzany jest triazolony. Stałą równowagi nitrowania-denitrowania określa K_2 . Pochodna N-NTO może ulegać nieodwracalnemu rozkładowi ze stałą szybkości k_4 .



Rys. 1. Schemat nitrowania TO w kwasie azotowym o dużym stężeniu [6]

W pracy [6] określono również parametry równania Arrheniusa dla kinetyki nitrowania TO w stężonym kwasie azotowym. Otrzymane wartości współczynnika przed-ekspotencjalnego A i energii aktywacji E_a pokazano w tabeli 1.

TABELA 1

Parametry równania Arrheniusa dla nitrowania TO w stężonym kwasie azotowym [6]

Stężenie HNO ₃ [%]	A [1/s]	E_a [kJ/mol]
77,9	$1,06 \cdot 10^{13}$	86,0
89,27	$1,13 \cdot 10^{12}$	76,5
100	$2,02 \cdot 10^{10}$	66,8

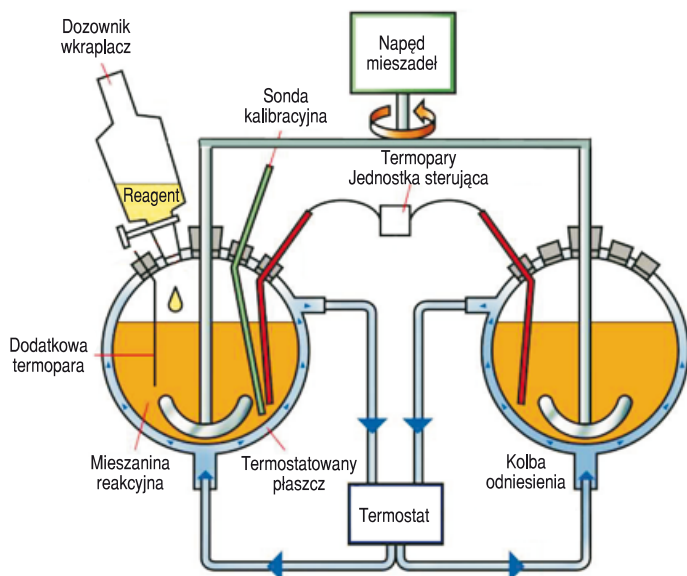
Praca [6] jest jedyną poświęconą problemowi kinetyki syntezy NTO, do której udało się dotrzeć autorom artykułu. Aktualnie w Zakładzie Materiałów Wybuchowych WAT prowadzone są intensywne badania, których celem jest poznanie reakcji towarzyszących nitrowaniu TO, określenie kinetyki procesu oraz zastosowanie uzyskanych i dostępnych w literaturze danych do opisu procesu otrzymywania NTO w skali wielkolaboratoryjnej. Prezentowana praca jest pierwszą próbą modelowania zjawisk przebiegających w reaktorze chemicznym w trakcie syntezy tego materiału.

2. Wyznaczanie ciepła reakcji

2.1. Pomiar ciepła reakcji

Do badania ciepła reakcji syntezy NTO wykorzystywano 1,2,4-triazol-5-on (TO) otrzymywany w reakcji kondensacji chlorowodoru semikarbazylu z kwasem mrówkowym, zgodnie z procedurą podaną w pracy [7]. Wyznaczona techniką DTA temperatura topnienia zastosowanego triazolonu wynosiła 237,7°C. W serii doświadczeń, opisanych w prezentowanej pracy, stosowano 100% kwas azotowy(V) dostarczony przez firmę Merck, 65% kwas azotowy(V) i 95% kwas siarkowy(VI) firmy Chempur.

Badania ciepła reakcji prowadzono za pomocą różnicowego kalorymetru reakcyjnego DRC Evolution firmy Setaram. Schemat kalorymetru przedstawiono na rysunku 2. Naczyniami pomiarowymi w kalorymetrze były dwie kolby szklane o objętości 250 cm³ każda, wyposażone w zsynchronizowane mieszadła, płaszczowe wymienniki ciepła, króćce do wprowadzania i usuwania reagentów oraz termopary platynowo-tantalowe. Jedną z nich była kolba reakcyjną, druga referencyjną (odniesienia). Kolba reakcyjna posiadała dodatkowo sondę kalibracyjną wykorzystującą podczas pracy tzw. efekt Joule'a. W kolbie referencyjnej i w kolbie reakcyjnej



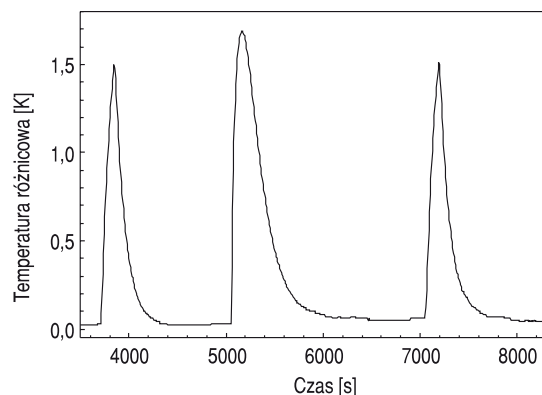
Rys. 2. Schemat kalorymetru reakcyjnego [8]

znajdowały się identyczne mieszaniny. Przed właściwym pomiarem, za pomocą sondy Joullé'a, podawano impuls cieplny o ściśle określonej energii ze stałą szybkością. Powodowało to wzrost temperatury mieszaniny w kolbie reakcyjnej, który rejestrowano jako różnicę temperatur pomiędzy naczyniem reakcyjnym i referencyjnym. Podobną kalibrację wykonywano po przeprowadzonej reakcji chemicznej. Na podstawie wyznaczanych przez aparat wielkości, za pomocą oprogramowania kalorymetru, obliczano efekt cieplny przeprowadzonej reakcji chemicznej [8].

Celem przeprowadzonych doświadczeń było wyznaczenie ciepła reakcji nitrowania triazolonu za pomocą mieszaniny kwasu siarkowego(VI), azotowego(V) i wody (60/20/20). Dodatkowo określono ciepło nitrowania TO w 70% kwasie azotowym(V) oraz ciepło rozpuszczania triazolonu w 80% i 95% kwasie siarkowym(VI). Badania ciepła reakcji realizowano według następującej procedury: do kolby reakcyjnej kalorymetru zawierającej mieszaninę nitrującą lub rozpuszczalnik o temperaturze 60°C w postaci jednej porcji wprowadzano 1 lub 3 g triazolonu. W kolbie referencyjnej umieszczano identyczną jakościowo i ilościowo mieszaninę jak w kolbie reakcyjnej podczas danego eksperymentu, nie wprowadzano jedynie TO. Efekt cieplny obliczony za pomocą oprogramowania kalorymetru przeliczano na ilość wprowadzonego substratu. Pomiar efektu cieplnego dla każdego typu reakcji wykonano trzykrotnie.

Po wprowadzeniu porcji triazolonu, niezależnie od układu reakcyjnego obserwowano najpierw zawiesinę cząstek stałych substratu, który po ok. jednej minucie ulegał rozpuszczeniu i roztwór stawał się przezroczysty.

Przykładowy przebieg krzywych kalibracyjnych (piki skrajne) oraz krzywej obrazującej zmiany temperatury w kolbie podczas reakcji (pik środkowy) przedstawiono na rysunku 3. Wyniki uzyskane w trzech próbach pokazano w tabeli 2, zaś uśrednione wartości ciepła reakcji przedstawiono w tabeli 3. W tabeli umieszczono także odchylenie standardowe od średniej.



Rys. 3. Zależność temperatury różnicowej od czasu dla procesu nitrowania TO w mieszaninie $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ — środkowy pik odpowiada reakcji nitrowania

TABELA 2

Wyniki pomiarów w kalorymetrze reakcyjnym

Układ reakcyjny	Masa mieszaniny reakcyjnej [g]	Masa TO [g]	Ciepło reakcji [J]	Czas narastania temperatury [s]	Czas trwania pików temperaturowego [s]
60% HNO_3 , 20% H_2SO_4 , 20% H_2O	100	0,78	1010	125	1050
		0,75	1024	110	1085
		0,99	1286	125	1450
70% HNO_3 , 30% H_2O	100	3,00	3581	200	4500
		2,94	3517	350	4600
		2,95	3528	310	4550
80% H_2SO_4 , 20% H_2O	200	3,00	736	50	1100
		3,00	827	45	1000
		2,95	727	40	950
95% H_2SO_4 , 5% H_2O	200	1,01	599	35	700
		1,03	590	30	700
		1,02	572	35	800

TABELA 3

Uśrednione wyniki badania ciepła reakcji TO w różnych mieszaninach

Mieszanina reakcyjna [% wag.]	Ciepło reakcji [J/g]
60% HNO ₃ , 20% H ₂ SO ₄ , 20% H ₂ O	1320 ± 40
70% HNO ₃ , 30% H ₂ O	1195 ± 2
80% H ₂ SO ₄ , 20% H ₂ O	256 ± 17
95% H ₂ SO ₄ , 5% H ₂ O	576 ± 16

2.2. Omówienie wyników

Badane reakcje nitrowania TO oraz jego rozpuszczanie w kwasie siarkowym(VI) w temperaturze 60°C charakteryzują się dodatnimi efektami cieplnymi. Ciepło nitrowania triazolonu mieszaniną HNO₃/H₂SO₄/H₂O wynosi 1320 J/g i jest o ok. 120 J/g wyższe niż ciepło nitrowania za pomocą 70% HNO₃. Stosunkowo wysokie jest ciepło rozpuszczania TO w stężonym kwasie siarkowym, przy czym wykluczony jest egzotermiczny rozkład triazolonu, ponieważ jest on związkiem stabilnym w tym środowisku. Uzyskane wyniki pozwalają przyjąć założenie, że na sumaryczne ciepło reakcji nitrowania TO za pomocą mieszaniny kwasów azotowego, siarkowego i wody mają wpływ dwa procesy: egzotermiczne rozpuszczanie TO w H₂SO₄ oraz reakcja nitrowania TO. Dominującym energetycznie procesem jest nitrowanie.

Czas trwania efektu egzoenergetycznego w przypadku nitrowania mieszaniną kwasów jest znacznie krótszy niż wtedy, gdy TO nitruje się wyłącznie kwasem azotowym. Obecność kwasu siarkowego w mieszaninie reakcyjnej wpływa pozytywnie na przebieg reakcji na dwa sposoby. Po pierwsze zwiększa się stężenie kationów nitroniowych, co poprawia kinetykę reakcji, po drugie ułatwia przeprowadzenie triazolonu do roztworu, co jest niezbędne do zajścia reakcji. Oba te efekty wpływają na skrócenie czasu niezbędnego do przereagowania TO.

Relatywnie wysokie ciepło rozpuszczania TO w 95% kwasie siarkowym (VI) jest najprawdopodobniej związane z powstawaniem kompleksu TO-kation wodorowy, który ma niższą entalpię swobodną niż sumaryczna entalpia swobodna substratów. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w pracy [6], której autorzy na podstawie badań kinetycznych zaproponowali mechanizm nitrowania TO uwzględniający występowanie kompleksu triazonon-proton. Ciepło rozpuszczania TO w 80% kwasie siarkowym jest ponaddwukrotnie mniejsze od efektu zarejestrowanego podczas rozpuszczania go w kwasie o stężeniu 95%. Ze względu na duży udział molowy wody w 80% roztworze kwasu siarkowego, rozpuszczanie TO w tym przypadku oznacza rozpuszczanie w hydracie kwasu siarkowego. Ponieważ entalpia hydratacji kwasu siarkowego jest ujemna, to ciepło rozpuszczania TO w hydracie kwasu siarkowego jest mniejsze niż w przypadku kwasu stężonego.

2.3. Badanie kinetyki syntezy NTO

Badanie kinetyki syntezy NTO prowadzono w reaktorze o objętości 200 ml umieszczonym w termostатовanej łaźni wodnej. Homogenizację układu zapewniało mieszadło mechaniczne wykonujące 200 obr/min. Do mieszaniny nitrującej o składzie 60% HNO₃, 20% H₂SO₄, 20% H₂O w temperaturze 60°C dodano porcję (2 g) krystalizowanego triazolonu. Masa roztworu nitrującego wynosiła 190 g. W określonych odstępach czasu pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej o objętości 0,1 ml i rozcieńczano do 50 ml za pomocą wody destylowanej. Rozcieńczenie próbki powodowało zatrzymanie reakcji. Następnie rejestrowano widmo UV-VIS roztworu i określano stężenie NTO, korzystając z przygotowanych wcześniej krzywych wzorcowych i prawa addytywności absorbancji. Do oznaczeń ilościowych wykorzystywano wartość absorbancji roztworu dla długości fali 308,8 nm. Przy tej długości fali NTO i mieszanina reakcyjna wykazują maksymalną absorpcję promieniowania UV.

Wykorzystywano dwuwiązkowy spektrofotometr UV-VIS firmy Shimadzu model UV-3600. Roztwory badano w kuwetach kwarcowych o długości drogi optycznej wynoszącej 1 cm. Rozdzielczość pomiaru długości fali przez aparat wynosiła 0,1 nm. Pomiar wykonano w zakresie 200-500 nm. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 4.

TABELA 4

Wyniki pomiaru stężenia NTO w rozcieńczonej mieszaninie reakcyjnej

Czas [min]	Stężenie $c_{\text{NTO}} 10^3$
2	0,184
4	0,202
6	0,224
8	0,246
20	0,286
40	0,293
60	0,297
90	0,252
120	0,262

Analiza otrzymanych wyników przeprowadzona zostanie w punkcie 3.3 pracy.

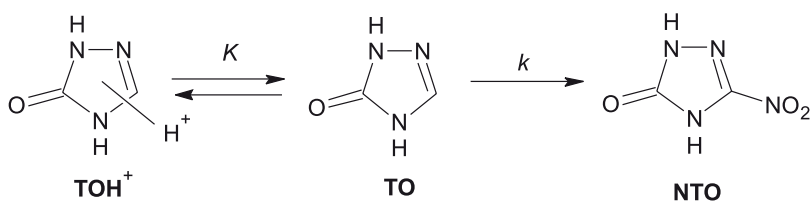
3. Modelowanie procesu syntezy NTO

3.1. Sformułowanie problemu

Zbadamy syntezę NTO w roztworze wodnym kwasu siarkowego i azotowego oraz kwasie azotowym o stężeniu 70%. Ponieważ stężenie kwasów nie przekracza 80%, zakładamy, że proces nitrowania TO przebiega bez tworzenia N-NTO, według schematu pokazanego na rysunku 4. W mieszaninie reakcyjnej bieżnie tylko jedna reakcja charakteryzująca się stałą szybkości k :



oraz ustala się równowaga pomiędzy TO i TOH^+ ze stałą równowagi K



Rys. 4. Przyjęty schemat nitrowania TO

Zakładamy, że TO dozowane będzie z szybkością s [dm^3/min] (n_s [mol/min]). Ten sposób otrzymywania NTO może być stosowany w skali wielkolaboratoryjnej. Biorąc pod uwagę wyniki badań prowadzonych w pracy [6], możemy napisać układ równań kinetyki zmiany stężeń reagentów w reaktorze w sposób następujący:

$$\frac{dc_1}{dt} = \frac{n_s}{V} - k \frac{1}{1+I} c_1 - c_1 \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}, \quad (3)$$

$$\frac{dc_2}{dt} = k \frac{1}{1+I} c_1 - c_2 \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}, \quad (4)$$

gdzie V oznacza objętość mieszaniny reakcyjnej, t — czas, zaś c_1 i c_2 to stężenia molowe odpowiednio TO i NTO w mieszaninie. Stała I określa stosunek stężeń TOH^+ i TO:

$$I = \frac{[\text{TOH}^+]}{[\text{TO}]} \quad (5)$$

i powiązana jest ze stałą równowagi K oraz stężeniem jonów wodorowych zależnością:

$$\log I = \log K + \log [H^+], \quad (6)$$

Stałą szybkości reakcji opisuje równanie Arrheniusa:

$$k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (7)$$

gdzie E_a jest energią aktywacji, A — współczynnikiem przedekspotencjalnym, R — uniwersalną stałą gazową, T — temperaturą.

Przyjmujemy, że objętość mieszaniny reakcyjnej zmienia się tylko na skutek dodawania TO:

$$\frac{dV}{dt} = s. \quad (8)$$

Zakładamy, że ciepło właściwe reagentów jest stałe w zakresie badanych temperatur. Wówczas równanie bilansu ciepła w reaktorze możemy opisać za pomocą równania:

$$\left(\rho c_p V + c_{pi}\right) \frac{dT}{dt} = n_s \rho_s c_{ps} (T_0 - T) + r_Q V + n_s q_r + UA (T_a - T), \quad (9)$$

gdzie ρ , c_p i ρ_s , c_{ps} oznaczają gęstość i ciepło właściwe odpowiednio mieszaniny reakcyjnej i dozowanego TO, c_{pi} — pojemność ciepłą elementów inercyjnych reaktora (sondy, mieszadła, itp.), T i T_0 — temperaturę mieszaniny i kwasu, r_Q — szybkość wydzielania ciepła w trakcie syntezy, q_r — ciepło rozpuszczania TO, UA — współczynnik przekazywania ciepła do układu chłodzącego, T_a — temperaturę na powierzchni kontaktowej mieszaniny reakcyjnej i układu chłodzącego. W chwili początkowej $t = 0$ temperatury mieszaniny i ścianki reaktora są sobie równe, czyli $T = T_a$.

Zakładamy, że gęstość mieszaniny reakcyjnej zmienia się jedynie na skutek dostarczania TO do reaktora:

$$\rho = \frac{m_p + \rho_p s t}{V_p + s t}, \quad (10)$$

gdzie m_p , V_p i ρ_p to odpowiednio wartości początkowe masy, objętości i gęstości reagentów.

Ciepło reakcji można powiązać z nitrowaniem TO. W związku z tym ubytek 1 mola TO powoduje wytworzenie w układzie reakcyjnym ciepła q , a szybkość jego wydzielania w 1 dm³ reagentów określa związek:

$$r_Q = -\frac{dc_1}{dt} q. \quad (11)$$

Rozwiązanie układu równań (3)-(11) pozwala na wyznaczenie zmiany stężenia poszczególnych reagentów i temperatury mieszaniny reakcyjnej. Układ można skutecznie rozwiązać metodą Rungego-Kutty czwartego rzędu.

3.2. Weryfikacja modelu

Do weryfikacji zaproponowanego modelu syntezy NTO wykorzystano wyniki pomiarów ciepła rozpuszczania TO w stężonym kwasie siarkowym i ciepła reakcji nitrowania TO w różnicowym kalorymetrze reakcyjnym. Do oszacowania parametrów kalorymetru przydatne były również wyniki jego kalibracji.

W pierwszej kolejności, w celu teoretycznego wyznaczenia parametrów kalorymetru reakcyjnego UA oraz c_{pi} i porównania ich z wartościami ekperymentalnymi, bilans energetyczny procesu jego kalibracji opisano za pomocą równania różniczkowego:

$$\left(\rho c_p V + c_{pi}\right) \frac{dT}{dt} = w + UA (T_a - T), \quad (12)$$

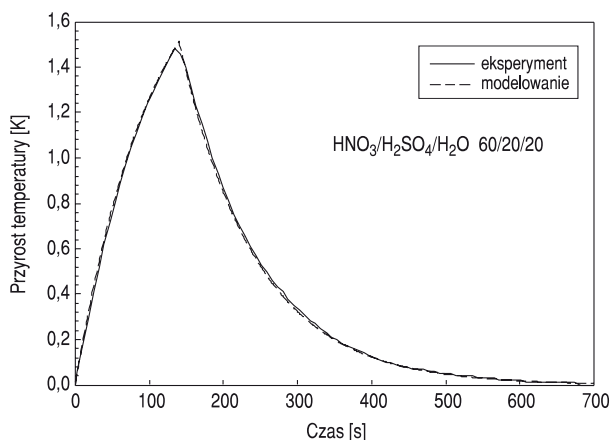
gdzie w oznacza stałą szybkość dostarczania ciepła do kalorymetru za pomocą sondy kalibracyjnej. W chwili rozpoczęcia wydzielania się ciepła z rozgrzanego drutu oporowego, temperatura mieszaniny reakcyjnej równa była temperaturze T_a .

Rozwiązaniem równania (12) jest funkcja:

$$T = \begin{cases} T_0 + \frac{w}{UA} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) & \text{dla } t \leq t_1 \\ T_0 + \frac{w}{UA} \left(1 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right)\right) \exp\left(\frac{t_1 - t}{\tau}\right) & \text{dla } t > t_1, \end{cases} \quad (13)$$

gdzie $\tau = \frac{\rho c_p V + c_{pi}}{UA}$, zaś t_1 oznacza czas dostarczania ciepła do mieszaniny reakcyjnej. Pozostałe oznaczenia jak w równaniu (9).

Otrzymane z równania (13) przebiegi temperatury dla 100 g mieszaniny reakcyjnej 60% HNO_3 , 20% H_2SO_4 i 20% H_2O o gęstości $\rho_0 = 1,43 \text{ g/cm}^3$ porównano na rysunku 5 z wynikami doświadczalnymi. Ciepło właściwe mieszaniny $c_p = 2,19 \text{ J/g K}$ obliczono, korzystając z addytywności pojemności cieplnej. Dobrą zgodność krzywych na rysunku 5 uzyskano, przyjmując, że $UA = 2,45 \text{ W/}^\circ\text{C}$ oraz $c_{pi} = 35 \text{ J}$. Wartości tych parametrów wyznaczone za pomocą oprogramowania kalorymetru różnicowego wynoszą odpowiednio $2,44 \text{ J s/}^\circ\text{C}$ i $34,37 \text{ J}$. W związku z tym w dalszych badaniach przyjęto, że wartości UA i c_{pi} otrzymane z analizy danych doświadczalnych stosowane będą w obliczeniach ciepła rozpuszczania TO i syntezy NTO w kalorymetrze reakcyjnym.



Rys. 5. Porównanie eksperymentalnej i teoretycznej zmiany temperatury mieszaniny kwasów i wody w czasie kalibracji układu pomiarowego w kalorymtrze reakcyjnym — szybkość wydzielania się ciepła $w = 5$ W, czas $t_1 = 140$ s, temperatura ścianki kalorymtru $T_a = 60^\circ\text{C}$

W celu modelowania efektu cieplnego procesu rozpuszczania TO w mieszaninie kwasu siarkowego (80%) i wody (20%), równanie (9) zredukowano do postaci:

$$(\rho c_p V + c_{pi}) \frac{dT}{dt} = r_{qr} V + UA (T_a - T), \quad (14)$$

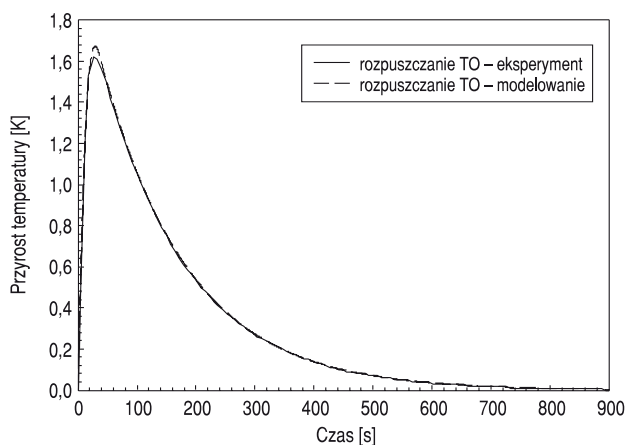
gdzie r_{qr} oznacza szybkość wydzielania (pochłaniania) ciepła rozpuszczania. Założono, że ciepło potrzebne do podgrzania próbki TO do temperatury T_a zawarte jest w jego cieple rozpuszczania. Przy wyprowadzaniu zależności szybkości wydzielania ciepła rozpuszczania od czasu przyjęto założenie, że promień cząstek substancji rozpuszczanej maleje z czasem w sposób liniowy. Wniosek taki wynika bezpośrednio z „prawa pierwiastka sześciennego”, sformułowanego i doświadczalnie potwierdzonego przez Hixona [9]. Wówczas szybkość wydzielania się ciepła opisuje związek:

$$r_{qr} = \frac{3}{t_r} q_r \left(1 - \frac{t}{t_r}\right)^2, \quad (15)$$

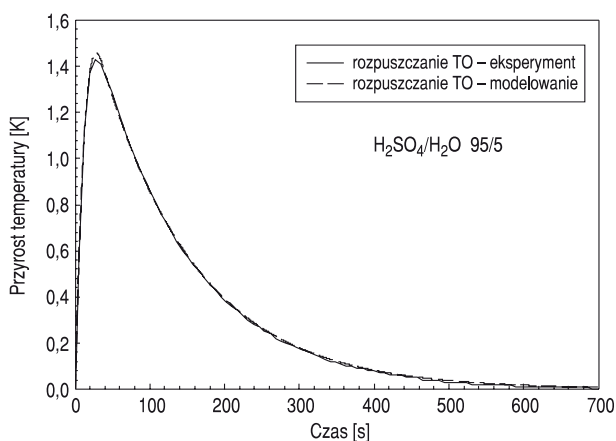
gdzie q_r jest ciepłem rozpuszczania TO przypadającym na jednostkę objętości roztworu, t_r — czasem rozpuszczania.

Do obliczeń wykorzystano dane z pomiaru ciepła rozpuszczania 3 g TO w 200 g kwasu siarkowego o stężeniu 80%: $\rho = 1,61$ g/cm³, $c_p = 1,98$ J/g K, $UA = 2,84$ W/°C, $c_{pi} = 17$ J, $q_r = 273$ J/g (odniesione do jednostki masy TO) oraz 1 g TO w 200 g kwasu siarkowego 95%: $\rho = 1,84$ g/cm³, $c_p = 1,465$ J/g K, $UA = 2,71$ W/°C, $c_{pi} = 51$ J, $q_r = 593$ J/g. W celu uzyskania zgodności przebiegu temperaturowych zależności eksperymentalnej i obliczonej, przyjęto $t_r = 40$ s. Porównanie krzywych doświadczalnych i teoretycznych przedstawiono na rysunkach 6-7. Dobra zgodność zmiany

temperatury w funkcji czasu w początkowej fazie rozpuszczania pozwala stwierdzić, że równanie (15) dobrze opisuje szybkość rozpuszczania TO.



Rys. 6. Porównanie eksperymentalnej i teoretycznej zmiany temperatury mieszaniny kwasu siarkowego i wody 80/20 po dodaniu próbki TO o masie 3 g



Rys. 7. Porównanie eksperymentalnej i teoretycznej zmiany temperatury mieszaniny kwasu siarkowego i wody 95/5 po dodaniu próbki TO o masie 1 g

Modelowanie procesu nitrowania TO wykonano dla zestawu reagentów stosowanych w kalometrycznym pomiarze ciepła reakcji. Model dostosowano do warunków pomiaru i równanie (9) zmodyfikowano do postaci:

$$(\rho c_p V + c_{pi}) \frac{dT}{dt} = r_Q V + r_{gr} V + UA (T_a - T). \quad (16)$$

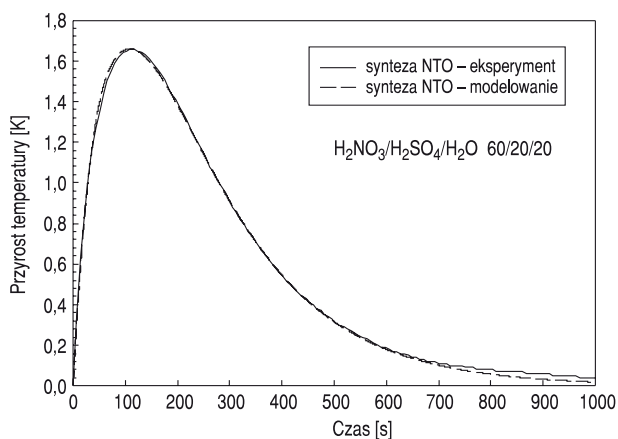
W obliczeniach przyjmowano parametry mieszaniny reakcyjnej i kalorymetru reakcyjnego takie same jak w procesie kalibracji układu. Wielkość ciepła rozpuszczania TO w danej mieszaninie reakcyjnej i czas rozpuszczania dobierano w taki sposób, by dopasować szybkość narastania temperatury do szybkości eksperymentalnej. W przypadku mieszaniny $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 60/20/20 przyjęto całkowite ciepło rozpuszczania $q_r = 145$ J/g i czas $t_r = 80$ s. Dla nitrowania TO w kwasie azotowym o stężeniu 70% dobrą zgodność zmian temperatur teoretycznych i doświadczalnych uzyskano dla $q_r = 0$. Może to oznaczać, że proces rozpuszczania TO w kwasie HNO_3 o takim stężeniu przebiega z szybkością porównywalną z szybkością reakcji nitrowania i wyróżnienie wpływu ciepła rozpuszczania na przebieg temperatury w mieszaninie reakcyjnej jest niemożliwe.

Wartość stałej równowagi K z równania (7) przyjęto za pracę [6] — $K = 3,98$. Stężenie jonów wodorowych w mieszaninie reakcyjnej oszacowano, przyjmując wartość stałej dysocjacji kwasu azotowego $K_a = 25$ [10]. W przypadku mieszaniny $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 60/20/20 przyjęto ponadto, że cały kwas siarkowy bierze udział w reakcji powstawania jonów NO_2^+ . Przy takich założeniach stężenie jonów wodorowych wynosi $[\text{H}^+] = 8,1$ mol/dm³ dla mieszaniny kwasu siarkowego, azotowego i wody oraz $[\text{H}^+] = 11,4$ mol/dm³ dla 70% kwasu azotowego.

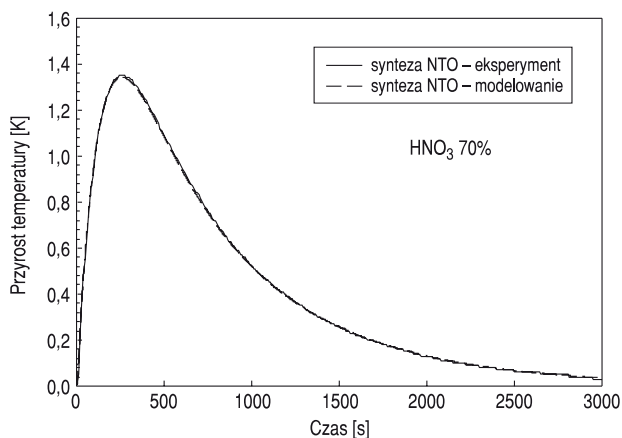
Wartość stałych k i A w równaniu kinetyki (6) oszacowano, dokonując ekstrapolacji danych zawartych w pracy [1]. Dokładne wartości określono metodą iteracyjną, dążąc do uzyskania zgodności doświadczalnej i teoretycznej zmiany temperatury w układzie kalorymetrycznym. Zestaw danych zapewniających taką zgodność przedstawiono w tabeli 5, zaś przebieg krzywych na rysunkach 8-9.

TABELA 5
Parametry równania Arrheniusa dla nitrowania TO

Mieszanina reakcyjna	log A	E_a [kJ/mol]
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 60/20/20	13,1	88,2
$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 70/30	13,2	92,0



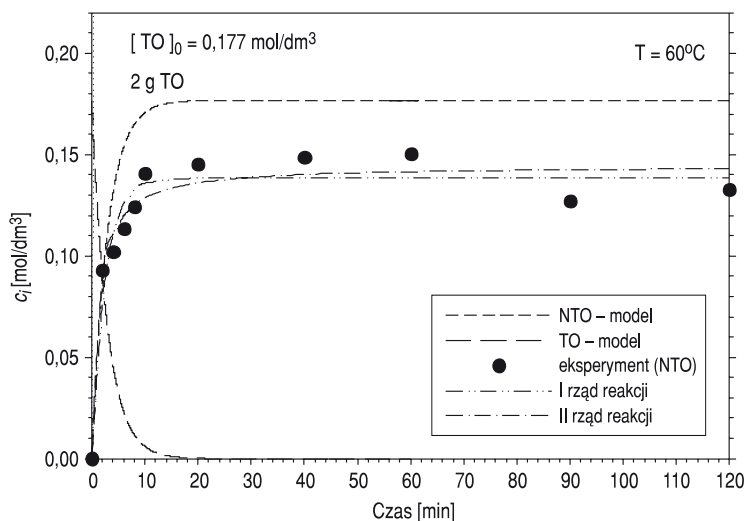
Rys. 8. Porównanie eksperymentalnej i teoretycznej zmiany temperatury 100 g mieszaniny $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 60/20/20 po dodaniu próbki TO o masie 1 g



Rys. 9. Porównanie eksperymentalnej i teoretycznej zmiany temperatury 200 g kwasu azotowego o stężeniu 70% po dodaniu próbki TO o masie 3 g

3.3. Badanie kinetyki syntezy NTO

Zweryfikowany model kinetyki zastosowano do symulacji procesu nitrowania TO prowadzonej w reaktorze o pojemności 200 ml. Przyjęto dane dotyczące kinetyki procesu użyte wcześniej przy modelowaniu reakcji w kalorymetrze reakcyjnym. Wyniki obliczeń porównano z danymi eksperymentalnymi na rysunku 10. Na rysunku umieszczono również obliczoną zmianę stężenia TO w mieszaninie reakcyjnej oraz wyniki aproksymacji danych eksperymentalnych za pomocą równań kinetyki I i II rzędu.



Rys. 10. Porównanie eksperymentalnej i teoretycznej zmiany stężenia NTO w mieszaninie reakcyjnej

Analiza danych eksperymentalnych pokazanych w tabeli 4 i na rysunku 10 pokazuje, że pomiar stężenia NTO zastosowaną metodą obarczony jest stosunkowo dużym błędem. Pewien wpływ na wyniki pomiaru może mieć różny czas przechowywania próbek mieszaniny reakcyjnej po ich pobraniu z reaktora i rozcieńczeniu. Przechowywanie próbek przez okres 2-30 min wynika z czasu niezbędnego do zarejestrowania widma UV i przygotowania układu do kolejnego pomiaru. Zaniżenie stężeń w porównaniu z wartościami prognozowanymi teoretycznie może być skutkiem wytrącania się NTO, co powoduje rejestrowanie niższych stężeń produktu w roztworze. Należy zauważyć, że reakcja syntezy przebiega z dużą szybkością w czasie ok. 10 min. Próba aproksymacji danych doświadczalnych za pomocą równań reakcji I i II rzędu nie rozstrzyga jednoznacznie o rzędowości reakcji ze względu na duży rozrzut wyników. W przypadkach obu reakcji współczynnik korelacji wynosi ok. 0,95.

Porównanie wyników symulacji syntezy NTO z danymi eksperymentalnymi sugeruje, że przyjęty model kinetyki dobrze opisuje szybkość procesu. Zaproponowany model nitrowania TO oraz oszacowane wartości parametrów równania kinetyki reakcji można wykorzystać do symulacji procesu syntezy NTO w skali wielkolaboratoryjnej. Warunkiem jest użycie w tym procesie mieszaniny reagentów o składzie zbliżonym do zastosowanego w kalorymetrze reakcyjnym i reaktorze. Ponieważ w pracy [3] stwierdzono, że w stężonym kwasie azotowym istnieje słaba zależność szybkości procesu syntezy NTO od stosunku reagentów (HNO_3 i TO), to zwiększenie udziału procentowego TO w reakcji wielkolaboratoryjnej nie powinno wpłynąć na jej kinetykę.

4. Podsumowanie

Wyznaczone w pomiarach kalorymetrycznych ciepło nitrowania triazolonu mieszaniną $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 60/40/40 wynosi 1320 J/g, zaś w przypadku nitrowania za pomocą 70% HNO_3 jest nieco niższe (1195 J/g). Stosunkowo wysokie jest ciepło rozpuszczania TO w stężonym kwasie siarkowym (576 J/g dla 95% H_2SO_4 i 256 J/g dla 80% H_2SO_4). Na sumaryczne ciepło nitrowania TO w mieszaninie $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ składają się efekty cieplne rozpuszczania TO oraz jego nitrowania.

W przypadku rozpuszczania TO, dobrą zgodność doświadczalnej i obliczonej zależności przyrostu temperatury w kalorymetrze uzyskano, opisując proces rozpuszczania cząstek triazolonu za pomocą prawa pierwiastka sześciennego.

Proces nitrowania TO opisano równaniem kinetyki pierwszego rzędu. Model zaproponowany dla procesu w skali wielkolaboratoryjnej wykorzystano do symulacji syntezy NTO w kalorymetrze reakcyjnym i reaktorze o pojemności 200 ml. Wyznaczono parametry równania Arrheniusa dla mieszanin nitrujących $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 60/20/20 oraz $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 70/30. Otrzymane wyniki dla rozpuszczania i nitrowania TO mogą być wykorzystane do modelowania syntezy NTO w skali wielkolaboratoryjnej.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2011 jako projekt rozwojowy nr O R00 0018 09.

Artykuł wpłynął do redakcji 12.01.2011 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w lutym 2011 r.

LITERATURA

- [1] B.L. CHAPMAN, *NTO Development at Los Alamos*, Proceedings of 9th International Symposium on Detonation, Portland, Oregon, August 28-September 1, 1989.
- [2] A. BECUWE, A. DECLOS, *Low-sensitivity explosive compounds for low vulnerability warheads*, Propellants, Explos., Pyrotech., 18, 1993, 1.
- [3] S. CUDZIŁO, W.A. TRZCIŃSKI, *A study of detonation characteristics of pressed NTO*, Journal of Energetic Materials, 19, 2001, 1-21.
- [4] V.F. ZHILIN, V.L. ZBARSKY, *Production methods and properties of explosives. 2. Nitrotriazol-5-one*, Chimicheskaya technologija, 5, 2001, 6-12 (in Russian).
- [5] H.S. KIM, E.M. GOH, B.S. PARK, *Preparation method of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one by a process minimizing heat generation during crystallization*, U.S. Patent 6583293, 2003, Agency for Defense Development of Korean Republic.
- [6] V.L. ZBARSKY, N.V. YUDIN, *Kinetics of the synthesis of NTO in nitric acid*, Propellants, Explosiv., Pyrotech., 30, 4, 2005, 298-302.
- [7] M. SZALA, S. CUDZIŁO, R. LEWCZUK, *Optymalizacja syntezy 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onu (NTO)*, Biul. WAT, 60, 2, 2011, 407-419.
- [8] *DRC Evolution, User Manuals*, SETARAM, France, 2010.

- [9] G.A. AKSIELRUD, A.D. MOŁCZANOW, *Rozpuszczanie ciał stałych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1981.
- [10] A. BIEŁAŃSKI, *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2004.

M. SZALA, W.A. TRZCIŃSKI, W. REJMER

Investigation of heat and kinetics of nitration of 1,2,4-triazol-5-on (TO)

Abstract. In the paper, the effects of heat and dissolving processes of nitration of 1,2,4-triazol-5-one (TO) in an acidic environment were measured. The reaction calorimeter was used for the study. The kinetics of TO nitration in a 200-ml reactor was investigated by the use of a UV-VIS technique. Determined heat of TO nitration in the mixture of $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 60/40/40 was 1320 J/g, while in the case of nitration with 70% HNO_3 , the heat was 1195 J/g. Heat of solution of TO in concentrated sulfuric acid was 576 J/g for 95% H_2SO_4 and 256 J/g for 80% H_2SO_4 . The total heat of nitration in the mixture $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ consists of the heat effects of TO solution and its nitration. A model of kinetics of synthesis of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) was proposed and it was used to simulate the phenomena occurring in the calorimeter and in the reactor. The experimental data were compared with modelling results and parameters of Arrhenius equation for synthesis of NTO in the used nitration mixtures were determined.

Keywords: 1,2,4-triazol-5-one, kinetics of nitration, heat of reaction, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one, model of kinetics

