



## Optymalizacja syntezy 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (FOX-7) realizowanej w skali wielkolaboratoryjnej

ZBIGNIEW CHYŁEK, STANISŁAW CUDZIŁO

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii,  
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

**Streszczenie.** W niniejszej pracy dokonano optymalizacji procesu otrzymywania 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (FOX-7, DADNE) w wyniku nitrowania jego bezpośredniego prekursora 2-metylopirymidyna-4,6-dionu (MPD). Zaproponowane modyfikacje obejmujące zarówno proces otrzymywania FOX-7 jak i MPD, pozwalają na prowadzenie szybszej i wydajniejszej oraz bezpieczniejszej syntezy tych związków. Dokonano pomiaru efektu cieplnego generowanego podczas procesu nitrowania MPD. Zmodyfikowane parametry procesu mogą być wykorzystane do otrzymywania FOX-7 w skali wielkolaboratoryjnej i półtechnicznej.

**Słowa kluczowe:** FOX-7, synteza, ciepło reakcji

### 1. Wstęp

1,1-Diamino-2,2-dinitroeten (FOX-7, DADNE) jest interesującym materiałem wybuchowym, ponieważ łączy walory heksogenu (wysokie parametry detonacyjne) z zaletami trotylu (małą wrażliwość na bodźce inicjujące). Dzięki temu planuje się wykorzystanie go do elaboracji nowoczesnej, mało wrażliwej i jednocześnie skutecznej amunicji [1-6].

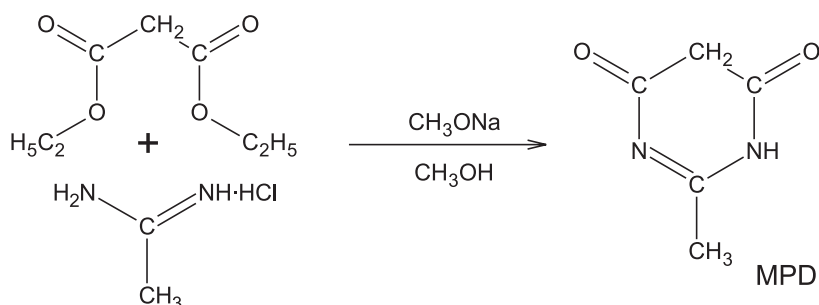
FOX-7 można otrzymać na drodze destrukcyjnego nitrowania 5- lub 6-członowych związków heterocyklicznych zawierających ugrupowanie 2-metyloimidazolowe. Dobrym substratem w syntezie FOX-7 jest 2-metylopirymidyna-4,6-dion (MPD). Związek ten powstaje w wyniku kondensacji malonianu dietylu z chlorowodorkiem acetamidyny, a następnie jest poddawany nitrowaniu klasyczną mieszaniną nitrującą. FOX-7 wytrąca się po rozcieńczeniu mieszaniny poreakcyjnej za pomocą zimnej wody [1, 7-11].

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono obszerne badania parametryczne obydwu etapów syntezy FOX-7. Celem głównym było określenie optymalnych warunków prowadzenia procesu w skali wielkolaboratoryjnej i półtechnicznej. Dążono szczególnie do zminimalizowania czasu trwania poszczególnych etapów oraz maksymalizacji ich wydajności. Dużo uwagi poświęcono także zagadnieniom bezpieczeństwa reakcji nitrowania.

Wykonano kalorymetryczne pomiary ciepła reakcji nitrowania MPD, tj. najważniejszego, silnie egzotermicznego etapu syntezy FOX-7. Zoptymalizowano procedury otrzymywania MPD pod kątem maksymalnego wykorzystania całej użytkowej pojemności reaktora, a także kilkukrotnie skrócono czas prowadzenia reakcji. Zmodyfikowano procesy nitrowania MPD oraz hydrolizy tetranitrowej pochodnej MPD (bezpośredniego prekursora FOX-7), uzyskując czystszy produkt z większą wydajnością.

## 2. Optymalizacja procesu otrzymywania 2-metopirymidyna-4,6-dionu (MPD)

W toku badań optymalizacyjnych [11] zaistniała potrzeba wykonania odpowiednich modyfikacji prowadzenia procesu otrzymywania MPD (rys. 1) w maksymalnej skali, na jaką pozwala największa pojemność reaktora dostępnego w naszym laboratorium. Przede wszystkim sprawdzono możliwość ograniczenia ilości stosowanego rozpuszczalnika (metanolu), co pozwoliłoby na zwiększenie wydajności aparatury (instalacji) technologicznej. Ponadto zbadano, czy reakcja kondensacji chlorowodoru acetamidyny z malonianem dietylu może być prowadzona w maksymalnej możliwej temperaturze, tj. temperaturze wrzenia metanolu (ok. 64,7°C). To z kolei gwarantowałoby skrócenie czasu reakcji i osiągnięcie większych możliwości produkcyjnych pojedynczego reaktora o określonej pojemności.



Rys. 1. Schemat otrzymywania MPD w wyniku kondensacji chlorowodoru acetamidyny z malonianem dietylu

Opisana w pracy [11], zmodyfikowana metoda otrzymywania MPD z wysoką wydajnością opierała się na zastosowaniu dużego nadmiaru rozpuszczalnika (mimo jego dwukrotnego ograniczenia w stosunku do przepisu wzorowanego na informacjach z pracy [12]). W obecnych badaniach zmniejszono udział metanolu do niemal 25%<sub>obj.</sub> udziału stosowanego w pracy [12]. Dalsze ograniczenie tego rozpuszczalnika skutkowało niewystarczającym wymieszaniem (mimo intensywnej pracy mieszadła) zawartości reaktora. Produkt wydzieliał się z roztworu i tworzył gąbczastą, sztywną strukturę, mocno oblepiającą ścianki reaktora. Efekt ten mógł powodować nierównomierne ogrzewanie metanolu i pojawiało się ryzyko wyrzucenia na zewnątrz części zawiesiny wskutek lokalnego, niekontrolowanego wzrostu ciśnienia par rozpuszczalnika w reaktorze.

Kolejną przeprowadzoną modyfikacją było prowadzenie procesu w temperaturze wrzenia metanolu. Dostarczenie większej ilości ciepła dla endotermicznej reakcji kondensacji chlorowodoru acetamidyny z malonianem dietylu skutkowało szybszym osiągnięciem odpowiedniego stopnia przemiany substratów w produkt. Zrezygnowano zatem z 24-godzinnego kondycjonowania mieszaniny reakcyjnej w temperaturze pokojowej. Natychmiast po dwóch godzinach gotowania przy intensywnym mieszaniu, przerywano bieg reakcji poprzez zubożenie mieszaniny reakcyjnej kwasem solnym i rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej wodą. Ten końcowy etap syntezy wykonano już poza reaktorem w odpowiednio dużym, otwartym zbiorniku, po przelaniu mieszaniny reakcyjnej. Dzięki temu nie było już potrzeby rezerwowania części miejsca w reaktorze na dużą ilość wody, którą wprowadzano pod koniec procesu. Pozwoliło to zwiększyć wydajność jednostkową stosowanej aparatury. W rezultacie powyższych zabiegów opracowano następującą procedurę wydajnego otrzymywania MPD w reaktorze o pojemności 4 dm<sup>3</sup>: do reaktora wprowadza się w temperaturze pokojowej 1483 g roztworu (30%<sub>wag</sub>) metanolanu sodu w metanolu (dostępnego w handlu, wygodniejszego w użyciu od stałego CH<sub>3</sub>ONa) i przy uruchomionym mieszaniu rozcieńcza się go, dodając 950 ml metanolu. Następnie wprowadza się (w ciągu 5 min) 288 g chlorowodoru acetamidyny. W ciągu kolejnych 5 minut wlewa się roztwór 489 g malonianu dietylu w 750 ml metanolu. Następnie reaktor wyposaża się w chłodnicę zwrotną i przy intensywnym mieszaniu ogrzewa się mieszaninę reakcyjną na łaźni wodnej w ciągu 30 min do temperatury z zakresu 60-65°C i utrzymuje się ją przez dwie godziny. Po tym czasie wyłącza się ogrzewanie i kontynuuje mieszanie powoli chłodzącej się zawiesiny jeszcze przez godzinę.

Na koniec zawartość reaktora przelewa się ostrożnie do 3750 ml wody w zlewce o pojemności 10 dm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w wydajne mieszadło magnetyczne. Następnie przy stałym mieszaniu wkrapla się powoli w ciągu godziny 400 ml stężonego kwasu solnego w celu zubożenia roztworu (do pH ok. 6) i wytrącenia białego drobnokrystalicznego produktu. Mieszanie kontynuuje się jeszcze przez 15 min, po czym otrzymaną zawiesinę odstawia się na 2-3 godziny, umożliwiając w ten

sposób sedymentację produktu. Roztwór z nad osadu dekantuje się, a pozostałość filtruje na lejku Büchnera pod zmniejszonym ciśnieniem. Zebrany osad płucze się dwukrotnie w 200 ml wody i suszy w temperaturze 80-100°C. Otrzymuje się około 310 g surowego produktu, co stanowi 81% wydajności teoretycznej. Zasadnicze różnice w sposobie otrzymywania MPD zostały przedstawione w tabeli 1. Porównano tu przepis pochodzący z pracy [12] oraz jego odpowiednio zmodyfikowane odpowiedniki pozwalające z jednej strony uzyskać produkt z bardzo wysoką wydajnością, a z drugiej skracające wielokrotnie czas procesu.

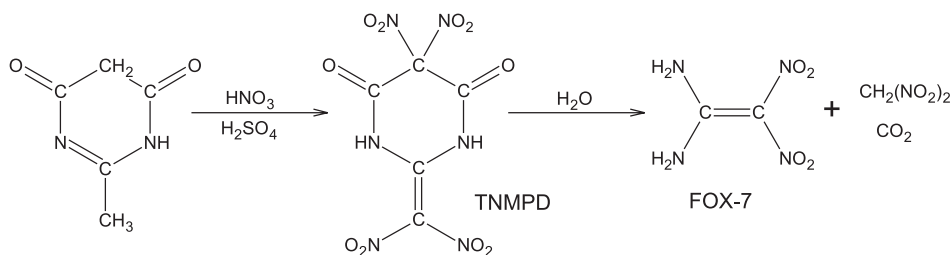
TABELA 1  
Porównanie metod syntezy MPD otrzymywanego w reaktorze o pojemności 4 dm<sup>3</sup>

Różnice w parametrach procesów		Metoda w oparciu o pracę [12]	Metoda własna	
			optymalna pod względem wydajności	powiększenie skali
Ilości substratów głównych	chlorowoderek acetamidyny [g]	94,5	115,2	288,0
	malonian dietylu [g]	106,5	195,6	489,0
Ilość rozpuszczalnika [ml]		1200	2010	2530
Ogrzewanie	temperatura [°C]	-	ok. 50	ok. 65
	czas [h]		2	2
Kondycjonowanie mieszaniny reakcyjnej bez ogrzewania		2-3 doby	1 doba	1 h
Zobojętnianie kwasem solnym		w reaktorze	w reaktorze	poza reaktorem
Rozcieńczanie wodą				
Masa surowego produktu [g]		84	149	310
Wydajność procesu [%]		43	97	81
Szacunkowa ilość procesów w ciągu doby		ok. 0,4	ok. 1	ok. 5
Szacunkowa wydajność aparatury [g] w ciągu doby		ok. 33,6	ok. 149	ok. 1550

Zarówno ograniczenie udziału rozpuszczalnika jak i wyeliminowanie etapu wprowadzania kwasu solnego i wody bezpośrednio do reaktora, pozwoliły w rezultacie na 2,5-krotne powiększenie skali procesu kondensacji prowadzonego w tej samej objętości reaktora. Skrócenie czasu kondycjonowania mieszaniny reakcyjnej do niezbędnego minimum obniżyło co prawda wydajność reakcji, ale równocześnie pozwoliło na prowadzenie procesu w tym samym reaktorze nawet 5 razy w ciągu doby. Możliwości produkcyjne MPD rosną wówczas ponad 10-krotnie (tab. 1).

### 3. Optymalizacja procesu otrzymywania 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (FOX-7)

Powiększenie skali procesu otrzymywania FOX-7 (rys. 2) może determinować wydłużenie (nieraz wielokrotne) poszczególnych jego etapów. Aby otrzymać produkt w dużej skali i w rozsądnym czasie (nieprzekraczającym doby), należało zmodyfikować pierwotną procedurę nitrowania MPD oraz hydrolizy TNMPD. W pierwszym przypadku proporcjonalnemu (do skali procesu) rozciągnięciu w czasie ulegał etap wkraplania dymiącego kwasu azotowego(V) do roztworu MPD w stężonym  $H_2SO_4$ . Nitrowanie MPD w reaktorze o pojemności  $4\text{ dm}^3$  wymagało około dwóch godzin na wprowadzenie  $615\text{ ml HNO}_3$  w temperaturze  $15\text{--}20^\circ\text{C}$  (jako medium chłodzące służyła woda z lodem). Dla założonej stałej wydajności systemu chłodzenia zbadano wpływ kolejności mieszania ze sobą poszczególnych substratów na szybkość ich wprowadzania do reaktora w podanym wyżej przedziale temperaturowym. Wykonano nitrowanie metodą stosowaną dotychczas, gdzie MPD było najpierw rozpuszczane w kwasie siarkowym(VI), a następnie do otrzymanego roztworu wkraplano dymiący  $HNO_3$ . Zauważono, że obok samej reakcji nitrowania największe ilości wydzielanego ciepła towarzyszą mieszanemu kwasów. Zniwelowano w dużej mierze ten niekorzystny efekt poprzez wstępne zmieszanie kwasu azotowego(V) z kwasem siarkowym(VI) w stosunku objętościowym ok. 1:1. W reszcie stosowanej w procesie nitrowania ilości  $H_2SO_4$  rozpuszczano MPD. Ciepło wygenerowane zarówno poprzez rozpuszczanie MPD w  $H_2SO_4$  jak i mieszanie się kwasów zostało odebrane przed rozpoczęciem reakcji nitrowania. Następnie tak szybko jak na to pozwala wydajność łaźni chłodzącej oraz ustalony reżim temperaturowy, wprowadzono zimną (w temperaturze ok.  $10^\circ\text{C}$ ) mieszaninę  $HNO_3/H_2SO_4$  do roztworu  $MPD/H_2SO_4$ . W kolejnym eksperymencie odwrócono kolejność i wprowadzono zimny roztwór  $MPD/H_2SO_4$  do  $HNO_3/H_2SO_4$ . Otrzymane wydajności powyższych procesów (prowadzonych w reaktorze o pojemności  $1\text{ dm}^3$ ) jak i uzyskane najkrótsze czasy pełnego zmieszania substratów w reaktorze przedstawiono w tabeli 2. We wszystkich przypadkach ilości otrzymanego surowego



Rys. 2. Schemat otrzymywania FOX-7 w wyniku nitrowania 2-metylopirymidyna-4,6-dionu (MPD)

FOX-7 były porównywalne. Czas wprowadzania substratów dzięki zaproponowanej modyfikacji wymieszania wstępnego substratów z  $H_2SO_4$  uległ natomiast wyrażnemu, niemal trzykrotnemu skróceniu.

Dalsze badania i zaproponowane modyfikacje dotyczyły etapu hydrolizy otrzymanego bezpośredniego produktu nitrowania, tetranitrowej pochodnej MPD (TNMPD). Zauważono, że podczas wylewania mieszaniny poreakcyjnej z reaktora do zbiornika z wodą i lodem, generowane są duże ilości ciepła związane z rozcieńczaniem się kwasów (głównie  $H_2SO_4$ ). Dodatkowe ciepło wydzielane jest podczas rozpuszczania TNMPD w wodzie. Nadmierne rozgrzanie uzyskanego w ten sposób roztworu grozi niekontrolowanym, szybkim rozpadem produktu nitrowania MPD i uwolnieniem dużych ilości ditlenku węgla. Wygenerowany gaz tworzy z rozcieńczonym kwasem i częścią strąconego produktu (FOX-7) sztywną pianę, która w ekstremalnych warunkach może wykipieć poza naczynie przeznaczone do procesu hydrolizy. Podobny efekt ma miejsce, gdy w nadmiernie rozgrzanym roztworze dojdzie do szybkiego rozkładu innego produktu rozpadu TNMPD — dinitrometanu.

TABELA 2

Parametry nitrowania MPD

Sposób mieszania substratów	Wydajność [%]	Czas wprowadzania substratów [min]
Wlew $HNO_3$ do MPD/ $H_2SO_4$	84,7	40
Wlew $HNO_3/H_2SO_4$ do MPD/ $H_2SO_4$	83,0	15
Wlew MPD/ $H_2SO_4$ do $HNO_3/H_2SO_4$	83,8	30

W celu minimalizacji ilości wytworzonego ciepła w początkowej fazie procesu hydrolizy uznano za konieczne wstępne odseparowanie TNMPD od większości kwasów ponitracyjnych poprzez filtrację mieszaniny na leжку ze spiekim porowatym. TNMPD rozpuszcza się w kwasach w pomijalnym stopniu. Po rozcieńczeniu przesącza wodą nie wytrącił się osad nawet po 96 godzinach. Odsączony produkt nitrowania MPD wprowadzano porcjami do zimnej wody lub przenoszono do suchego mieszalnika i zalewano bezpośrednio zimną wodą. W obu przypadkach nie stosowano już lodu, ponieważ rozpuszczenie wilgotnego (od kwasów ponitracyjnych) TNMPD w wodzie wiązało się z niewielkimi (w porównaniu z poprzednimi eksperymentami) ilościami wygenerowanego ciepła. Otrzymywano roztwór o temperaturze około 30-35°C, który poddawano następnie intensywnemu mieszaniu w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Tworząca się w tym czasie zawiesina FOX-7 nie generowała znacznych ilości piany i dlatego można było zastosować intensywne mieszanie. Po 24 godzinach i ostatecznym zaprzestaniu wydzielania się pęcherzyków gazu (ditlenku węgla) produkt odfiltrowano i przepłukano wodą

aż do obojętnego odczynu przesącza. W rezultacie powyższych działań otrzymano surowy produkt z wydajnością przekraczającą 88%.

TABELA 3

Wpływ temperatury i czasu prowadzenia procesu hydrolizy TNMPD na wydajność otrzymywania FOX-7

Czas procesu hydrolizy [h]	24	6	4	2	2	2
Temperatura procesu [°C]	ok. 20				40	60
Wydajność [%]	88,1	84,3	81,3	65,5	82,0	–

W następnej kolejności poddano badaniu wpływ czasu mieszania na wydajność reakcji hydrolizy TNMPD. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3. Okazało się, że nawet po 6-krotnym ograniczeniu czasu hydrolizy (24 h) można uzyskać FOX-7 z wysoką wydajnością, ponad 80%. Skrócenie czasu hydrolizy do dwóch godzin skutkowało uzyskaniem produktu z wydajnością zaledwie 65%, przy czym po odfiltrowaniu FOX-7 w przesącza nadal wyraźnie biegła reakcja hydrolizy TNMPD. Zastosowanie zewnętrznego dogrzewania i prowadzenie procesu w temperaturze blisko 60°C skutkowało nagłym wykipieniem większości zawiesiny po około godzinie mieszania. Wyjaśnieniem może być nagły rozkład nagromadzonego w znacznej ilości niestabilnego w podwyższonej temperaturze dinitrometanu. W powtórzonym eksperymencie przeprowadzonym w niższej temperaturze (40°C) otrzymano FOX-7 z wydajnością 82%.

Autorzy pracy [13] zweryfikowali wpływ stężenia  $H_2SO_4$  (po rozcieńczeniu mieszaniny reakcyjnej wodą) na hydrolizę TNMPD. Wykazali oni, że stężenie kwasu siarkowego(VI) w otrzymanym roztworze wpływa przede wszystkim na początkową szybkość rozpadu TNMPD. Im wyższe stężenie  $H_2SO_4$ , tym proces biegnie intensywniej. Po odczekaniu 24 godzin wydajności otrzymywania FOX-7 były zbliżone niezależnie od stopnia stężenia kwasu na początku procesu hydrolizy.

W niniejszej pracy zbadano wpływ ilości wody na wydajność otrzymywania FOX-7 w przypadku gdy bezpośredni produkt nitrowania (TNMPD) jest najpierw oddzielany od kwasów ponitracyjnych, a następnie poddawany rozpuszczeniu w wodzie. W przybliżeniu około 1/5 objętości kwasu siarkowego(VI) pozostawała w odfiltrowanym TNMPD i na tej podstawie można było oszacować przybliżone stężenie  $H_2SO_4$  po rozpuszczeniu TNMPD z resztą kwasu w wodzie. Wykonano próby dla różnych szacunkowych stężeń kwasu siarkowego(VI). Wyniki przedstawiono w tabeli 4. Optymalny udział wody powinien zapewnić rozcieńczenie kwasu do stężenia ok. 6-8%. W celu uzyskania około piętnastoprocentowego stężenia kwasu, zastosowano już tak mało wody, że proces był trudny do opanowania (wskutek samoogrzewania się mieszaniny reakcyjnej), mimo zewnętrznego chłodzenia wodą z lodem.

TABELA 4

Wpływ rozcieńczenia  $H_2SO_4$  na wydajność otrzymywania FOX-7 w 24-godzinny procesie hydrolizy TNMPD, w temperaturze pokojowej i przy intensywnym mieszaniu

Przybliżone stężenie $H_2SO_4$ [% <sub>wag</sub> ]	15	8	6	3
Wydajność [%]	82,4	88,1	83,3	81,9

Na koniec wykonano „ślepią próbę” nitrowania MPD w obecności kwasu ponitracyjnego, uzupełnionego do początkowej ilości (i jednocześnie zatężonego) z pomocą dymiącego kwasu siarkowego(VI) (oleum o stężeniu  $SO_3$  65%). Uzyskano FOX-7 z wydajnością niemal 75%. Jest możliwe zatem w dalszej perspektywie otrzymywanie FOX-7 przy wykorzystaniu zawróconego i regenerowanego kwasu siarkowego(VI).

Przeprowadzone badania (prowadzone w reaktorze o pojemności  $1\text{ dm}^3$ ) pozwoliły w rezultacie na wykonanie zmodyfikowanego procesu otrzymywania FOX-7 w pięciokrotnie większej skali wykorzystując reaktor o pojemności  $4\text{ dm}^3$  według następującej procedury: do reaktora wprowadza się w temperaturze pokojowej 1750 ml stężonego kwasu siarkowego(VI) (95%). Następnie przy uruchomionym intensywnym mieszaniu dodaje się porcjami 378 g rozartego w móżdzierzu 2-metylopirymidyna-4,6-dionu (MPD), tak aby temperatura w reaktorze nie przekroczyła  $40^\circ\text{C}$ . Po około 60 min intensywnego mieszania i rozpuszczeniu większości MPD w kwasie, schładza się otrzymany roztwór do temperatury około  $15^\circ\text{C}$ . Następnie w ciągu około 80 min wkrapla się ochłodzony do  $10^\circ\text{C}$  roztwór 615 ml dymiącego kwasu azotowego(V) i 750 ml  $H_2SO_4$  (przy stałym intensywnym mieszaniu oraz zewnętrznym chłodzeniu łaźnią z wodą i lodem), uważając, aby temperatura w reaktorze mieściła się w przedziale  $13\text{--}17^\circ\text{C}$ . Po wprowadzeniu całości  $HNO_3/H_2SO_4$  kontynuuje się mieszanie jeszcze przez 2 godziny w temperaturze  $15\pm 1^\circ\text{C}$ . Już w trakcie wprowadzania roztworu  $HNO_3/H_2SO_4$  mieszanina reakcyjna wyraźnie mętnieje i pojawia się w dużej ilości jasnożółty osad (TNMPD). Produkt nitrowania filtruje się pod zmniejszonym ciśnieniem na leжку z ceramicznym spiekim, po czym przenosi się wilgotny osad do zbiornika (pojemność ok.  $20\text{ dm}^3$ ) z  $10\text{ dm}^3$  zimnej wody, zaopatrzonego w wydajne mieszadło mechaniczne i termometr. Produkt wprowadza się do wody porcjami z taką szybkością, aby otrzymywany roztwór nie rozgrzał się do temperatury powyżej  $40^\circ\text{C}$ . Następnie zawartość zbiornika miesza się intensywnie przez około 4 godziny. Stały produkt hydrolizy (FOX-7) odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa zimną wodą i suszy w temperaturze  $70^\circ\text{C}$ . Otrzymuje się około 372 g surowego produktu, co stanowi niemal 84% wydajności teoretycznej.

Wstępne oczyszczenie surowego FOX-7 realizuje się poprzez intensywne mieszanie jego zawiesiny w 0,3% wodnym roztworze  $NaHCO_3$  (ok.  $3,6\text{ dm}^3$ ) przez 4-5 godzin w temperaturze  $90^\circ\text{C}$ . Po tym etapie produkt jest już wolny od kwasów ponitracyjnych (i innych zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie), które w sumie



stanowią niecałe 3% masy produktu surowego. Dotychczas otrzymywany FOX-7 w oparciu o procedurę opisaną w pracy [11] zawierał około 7-8% rozpuszczalnych w wodzie zanieczyszczeń usuwanych w procesie wstępnego oczyszczania (odkwaszenia). Można zatem przyjąć, że produkt otrzymywany obecnie jest uzyskiwany dużo szybciej, wydajniej, ale także jest mniej zanieczyszczony. Różnice w sposobach prowadzenia procesów starszą metodą opisaną w pracy [11] i obecną metodą zostały przedstawione w tabeli 5.

TABELA 5  
Porównanie procedur syntezy FOX-7 otrzymywanego w reaktorze o pojemności 4 dm<sup>3</sup>

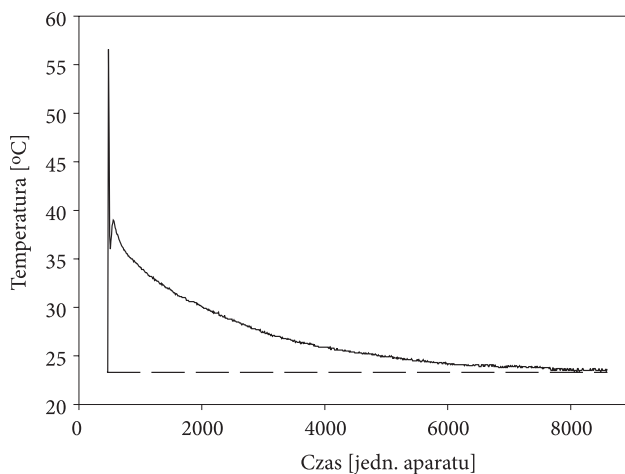
Różnice w parametrach procesów	Metoda opisana w pracy [11]	Obecnie zmodyfikowana metoda
Składnik wkraplany do reaktora	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Czas wkraplania [min]	120	80
Czas kondycjonowania mieszaniny reakcyjnej [h]	4	2
Filtracja mieszaniny reakcyjnej — oddzielenie TNMPD od większości kwasów ponitracyjnych	nie	tak
Ilość wody (lodu) konieczna do procesu hydrolizy TNMPD [kg]	16 (woda/lód w stosunku 1:1)	12 (zimna woda)
Minimalna objętość zbiornika przeznaczonego do hydrolizy TNMPD [dm <sup>3</sup> ]	35-40	18-20
Czas procesu hydrolizy [h]	96 (bez mieszania)	4 (mieszanie)
Wydajność otrzymywania surowego FOX-7 [%]	80	84
Wydajność procesu po odkwaszeniu [%]	73	81
Szacunkowa ilość procesów w ciągu doby	ok. 0,2	ok. 1,8
Szacunkowa masa otrzymanego oczyszczonego produktu [g] w ciągu doby	ok. 65	ok. 640

#### 4. Ciepło procesu nitrowania MPD

Wyznaczono wartość sumarycznego ciepła reakcji nitrowania MPD oraz procesu mieszania się kwasów HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a także ciepło rozpuszczania MPD w kwasie siarkowym(VI). Aparatura badawcza składała się z kolby o pojemności 100 ml zaopatrzonej w czujnik temperatury umieszczony w ochronnej szklanej rurce oraz szklane mieszadło połączone z silnikiem. Izolację termiczną dla kolby reakcyjnej stanowiło naczynie Dewara zamykane grubą polistyrenową zatyczką z otworkami na trzpień mieszadła i czujnik temperaturowy. Temperaturę procesu rejestrowano w sposób ciągły z pomocą jednostki komputerowej i odpowiedniego

oprogramowania, a do opracowania wyników posłużył standardowy arkusz kalkulacyjny.

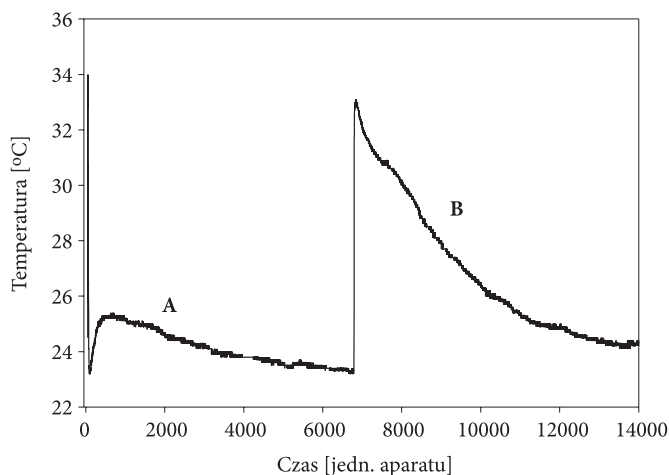
W celu kalibracji aparatury wykonano badania dobrze znanego i scharakteryzowanego procesu rozpuszczania wodorotlenku sodu w wodzie. Do kolby wprowadzano wodę (80 ml) i stale mieszając, termostatowano układ przez ok. 3 godziny. Następnie otwierano naczynie Dewar'a i szybko wprowadzano niewielką porcję (ok. 6-6,5 g) wodorotlenku sodu. Kolbę natychmiast zamykano w naczyniu Dewara i rejestrowano zmiany temperatury w równych odstępach czasu (rys. 3). Po zobrazowaniu graficznym zależności temperatury od czasu (na rysunku w jednostkach aparatu) obliczano powierzchnię pola pod pikiem. Do celów obliczeniowych przyjęto, że empirycznie otrzymana średnia wartość z kilku pomiarów



Rys. 3. Zarejestrowane zmiany temperatury w wyniku egzotermicznego rozpuszczania NaOH w wodzie

odpowiada rzeczywistemu ciepłu rozpuszczania NaOH w wodzie, wynoszącemu 1,1 kJ/g (w temp. 18°C).

Kalorymetryczne badanie ciepła procesu nitrowania MPD wykonano w następujący sposób. W kolbie reakcyjnej umieszczano krystalizowany MPD w ilości ok. 2 g. Następnie wprowadzano stężony kwas siarkowy (95%, 80 ml), natychmiast zamykano kolbę w naczyniu Dewara i rozpoczynano stałe intensywne mieszanie. Rozpuszczaniu MPD w kwasie towarzyszy wyraźny efekt cieplny zarejestrowany za pośrednictwem czujnika temperaturowego. Po około 24 godzinach termostatowania przy stałym mieszanii kolbę wysuwano, wprowadzano szybko dymiący kwas azotowy (99%, 3,25 ml) i natychmiast zamykano na powrót w naczyniu Dewara. Temperaturę procesu rejestrowano aż do wyraźnego ustalenia się *plateau*. Do obliczeń posłużyły graficznie wyznaczone krzywe temperaturowe odpowiadające ciepłu rozpuszczania MPD w kwasie siarkowym (A) oraz krzywe odpowiadające



Rys. 4. Przebieg zmian temperaturowych w trakcie procesu nitrowania MPD: A — etap rozpuszczania MPD w  $H_2SO_4$ ; B — mieszanie się kwasów i reakcja nitrowania MPD

sumie efektów cieplnych procesu mieszania się kwasów i reakcji nitrowania MPD (B) (rys. 4).

TABELA 6

Wyznaczone wartości ciepła rozpuszczania MPD w  $H_2SO_4$  (A) oraz sumarycznego ciepła wymieszania kwasów i nitrowania MPD (B)

Etapy procesu	Średnie ciepło [J/g]	Średnie ciepło [kJ/mol]
A	$733 \pm 15$	$92,4 \pm 1,9$
B	$2936 \pm 15$	$369,9 \pm 1,9$

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 6. Całkowite ciepło procesu nitrowania, obejmujące rozpuszczanie MPD w kwasie siarkowym(VI), mieszanie kwasów i nitrowanie MPD wyznaczone powyższą metodą (ok. 460 kJ/mol) pokrywa się z wynikiem uzyskanym przez autorów pracy [14]. Wyraźnie dominującym etapem, z punktu widzenia wartości efektu cieplnego, w procesie otrzymywania FOX-7 jest etap obejmujący mieszanie  $HNO_3$  z roztworem MPD/ $H_2SO_4$  oraz reakcję nitrowania MPD.

## 5. Podsumowanie i wnioski

Zaproponowane w toku najnowszych badań optymalizacyjnych modyfikacje do istniejących przepisów preparatywnych otrzymywania MPD i FOX-7 pozwoliły otrzymać oba produkty z wysoką wydajnością i w czasie wielokrotnie krótszym

od uzyskiwanego dotychczas. Wprowadzone zmiany w procesie nitrowania MPD i hydrolizy TNMPD sprawiły, że reakcje te prowadzi się krócej i z większą wydajnością. Zwłaszcza drugi etap (hydroliza TNMPD) został skrócony do ok. 4-6 godzin (z kilkudziesięciu) przy akceptowalnych stratach na wydajności produktu głównego. Wykonano również próbę poprawienia wydajności zmodyfikowanego procesu poprzez nieznaczne wydłużenie czasu kondycjonowania mieszaniny reakcyjnej podczas nitrowania MPD. Dotychczas mieszano intensywnie zawartość reaktora przez dwie godziny. Po wydłużeniu tego czasu o dodatkową godzinę uzyskano nieznaczną poprawę wydajności sięgającą 1-2%.

Wprowadzone zmiany pozwoliły na poprawę bezpieczeństwa prowadzenia całego procesu. Opisanie modyfikacje oraz pomiary efektu cieplnego generowanego w procesie nitrowania MPD znacznie ułatwią w przyszłości zaprojektowanie odpowiedniej instalacji i powiększenie skali produkcji FOX-7 do skali wielkolaboratoryjnej i półtechnicznej.

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

Artykuł wpłynął do redakcji 18.06.2010 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w sierpniu 2010 r.

#### LITERATURA

- [1] H. OSTMARK, H. BERGMAN, U. BEMM, P. GOEDE, E. HOLMGREN, M. JOHANSSON, A. LANGLET, N. LATYPOV, A. PETTERSSON, M-L. PETTERSSON, N. WINGBORG, C. VORDE, H. STENMARK, L. KARLSSON, M. HIIKIO, *2,2-Dinitro-ethene-1,1-diamine (FOX-7) — properties, analysis and scale-up*, 32nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2001.
- [2] B. JANZON, H. BERGMAN, C. ELDSATER, C. LAMNEVIK, H. OSTMARK, *FOX-7 — a novel, high performance, low-vulnerability high explosive for warhead applications*, 20th International Symposium on Ballistics, Orlando, FL, USA, 23-27.09.2003.
- [3] Y. N. MATYUSHIN, G. T. AFANASEV, V. P. LEBEDEV, M. N. MAHOV, V. I. PEPEKIN, *TATB and FOX-7: thermochemistry, performance, detonability, sensitivity*, 34th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 24-27.06.2003.
- [4] R. WILD, U. TEIPEL, *Characterization and explosive properties of FOX-7*, 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2004.
- [5] S. CUDZIŁO, W. KICINSKI, *Właściwości i otrzymywanie DADNE*, Biul. WAT, 53, 2-3, 2004.
- [6] W. A. TRZCIŃSKI, S. CUDZIŁO, Z. CHYŁEK, L. SZYMAŃCZYK, *Detonation properties of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (DADNE)*, Journal of Hazardous Materials, 157, 2008, 605-612.
- [7] N. LATYPOV, J. BERGMAN, A. LANGLET, U. WELLMAR, U. BEMM, *Synthesis and reactios of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene*, Tetrahedron, 54, 1998, 11525-11536.
- [8] N. LATYPOV, A. LANGLET, U. WELLMAR, *Chemical compound suitable for use as an explosive, intermediate and method for preparing the compound*, US Patent 6 312 538 B1, Nov. 6, 2001.
- [9] A. A. ASTRATIEV, A. DASHKO, D. MERSHIN, A. STEPANOV, A. URAZGILDIEV, *Russian Journal of Organic Chemistry*, 37, 2001, 729-733.

- [10] E. HOLMGREN, H. CARLSSON, P. GOEDE, N. LATYPOV, C. CRESCENZI, *Characterization of FOX-7, its precursors and possible byproducts*, 34th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 24-27.06.2003.
- [11] Z. CHYŁEK, S. CUDZIŁO, J. BŁĄDEK, S. PIETRZYK, *Optymalizacja syntezy 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu*, Biul. WAT, 54, 5-6, 18-25, 2005.
- [12] L. P. FERRIS, A. R. RONZIO, *A series of 2-methyl-5-alkyl-4,6-dihydroxypyrimidines*, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1940, 606-607.
- [13] M. JOHANSSON, N. LATYPOV, E. HOLMGREN, E. SIZOVA, V. SIZOV, A. BELLAMY, *On the synthesis of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) by Nitration of 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidine*, New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, 2007, 183-190.
- [14] A. K. MANDAL, S. K. SAHU, V. V. JADHAV, V. L. NARASIMHAN, *Reaction Kinetics and Process Optimization for Nitration of 2-Methyl-4,6-Dinitroxy-Pyrimidine*, International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Xi'an, Shaanxi, China, 23-26.10.2007.

Z. CHYŁEK, S. CUDZIŁO

#### **Optimization and scaling-up of 1,1-diamine-2,2-dinitroethene (FOX-7) synthesis**

**Abstract.** In the paper, optimization of 1,1-diamine-2,2-dinitroethene (FOX-7) and its precursor, 2-methylpyrimidine-4,6-dione (MPD), syntheses are presented. The proposed modifications make it possible to synthesize both of the compounds in more efficient, faster, and safer processes. Heat effects of the MPD nitration were measured. The results obtained can be used to design equipment and to formulate procedure of FOX-7 production in a pilot scale process.

**Keywords:** FOX-7, synthesis, heat of reaction

