



Modelowanie syntezy 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (DADNE)

WALDEMAR A. TRZCIŃSKI, ZBIGNIEW CHYŁEK

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

Streszczenie. W pracy przedstawiono zaczerpnięte z literatury warunki oraz kinetykę reakcji nitrowania 2-metylopirymidyny-4,6-dionu (MPD), w wyniku których otrzymuje się 1,1-diamino-2,2-dinitroeten (DADNE). Analiza danych literaturowych umożliwiła zaproponowanie modelu i matematyczne sformułowanie problemu procesu syntezy DADNE. Model zweryfikowano na podstawie literaturowych i własnych danych doświadczalnych. Zbadano również wpływ czasu dozowania kwasu azotowego do modelowego reaktora na temperaturę i skład mieszaniny reakcyjnej. Zaproponowany model syntezy może być wykorzystany do badania procesu nitrowania MPD w skali wielkolaboratoryjnej.

Słowa kluczowe: DADNE, kinetyka, modelowanie syntezy

1. Wstęp

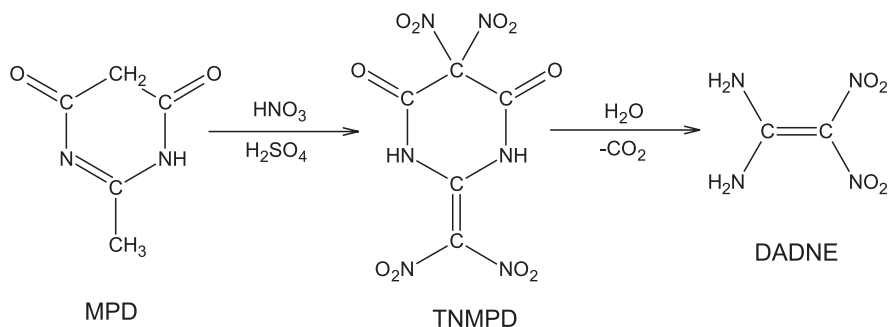
1,1-diamino-2,2-dinitroeten (DADNE, FOX-7), otrzymany po raz pierwszy w 1998 roku [1, 2], dorównuje heksogenowi pod względem parametrów detonacyjnych, natomiast jego wrażliwość na różne bodźce inicjujące pozwala uznać go za względnie bezpieczny materiał wybuchowy [3, 4]. Mimo upływu lat od pierwszego doniesienia o otrzymaniu FOX-7, jest on ciągle intensywnie badany w wielu ośrodkach naukowych. Wyniki dotychczasowych badań jednoznacznie potwierdzają, że FOX-7 to jeden z głównych składników możliwych do zastosowania w nowoczesnej, mało wrażliwej amunicji [5-10].

Problemowi kinetyki syntezy DADNE poświęcono dotychczas niewiele prac [11-13]. Aktualnie w Zakładzie Materiałów Wybuchowych WAT prowadzone są intensywne badania, których celem jest poznanie reakcji towarzyszących syntezie DADNE, określenie ich kinetyki oraz zastosowanie uzyskanych i dostępnych

w literaturze danych do teoretycznego opisu procesu otrzymywania DADNE w skali wielkolaboratoryjnej. Prezentowana praca jest pierwszą próbą modelowania zjawisk przebiegających w reaktorze chemicznym w trakcie syntezy tego materiału.

2. Kinetyka reakcji nitrowania 2-metylopirymidyna-4,6-dionu

W pracy [11] badano kinetykę nitrowania 2-metylopirymidyna-4,6-dionu (MPD) w mieszaninie dymiącego kwasu azotowego(V) (98%) i stężonego kwasu siarkowego(VI) (98%). MPD dodawano do mieszaniny kwasów w stosunku molowym MPD: HNO_3 : H_2SO_4 1:5,1:10,1, utrzymując stałą temperaturę w reaktorze. Schemat otrzymywania 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (DADNE) pokazano na rysunku 1. Produktem procesu nitrowania MPD według tego schematu jest TNMPD — 2-dinitrometyleno-5,5-dinitropirymidyna-4,6-dion.



Rys. 1. Schemat otrzymywania DADNE [11]

Układ badawczy składał się z cylindrycznego reaktora z płaszczem o pojemności 500 ml, zaopatrzonego w mieszadło i silnik obrotowy, czujniki pomiaru temperatury w reaktorze i płaszczu oraz system chłodzący.

Eksperymenty prowadzono na próbkach MPD o masie około 10 g. Do przygotowanej wcześniej mieszaniny kwasów wprowadzano MPD, utrzymując jednocześnie stałą temperaturę procesu nitrowania. Poszukując optymalnej temperatury dla badanej reakcji oraz zależności stałej szybkości reakcji od temperatury, przeprowadzono trzy serie eksperymentów dla temperatur 5, 15 i 25°C. Dla każdej temperatury wykonano około 10 eksperymentów dla różnych czasów trwania reakcji od 5 do 120 minut z krokiem od 15 do 20 minut. Na koniec każdego etapu nitrowania reakcję przerywano przez wlewanie mieszaniny do zimnej wody. Hydrolizę prowadzono przez 3 godz. w warunkach intensywnego mieszania. Otrzymany produkt DADNE filtrowano i przemywano wodą (w celu usunięcia kwasów). Po wysuszeniu ważono produkt, a następnie wyznaczano temperaturę

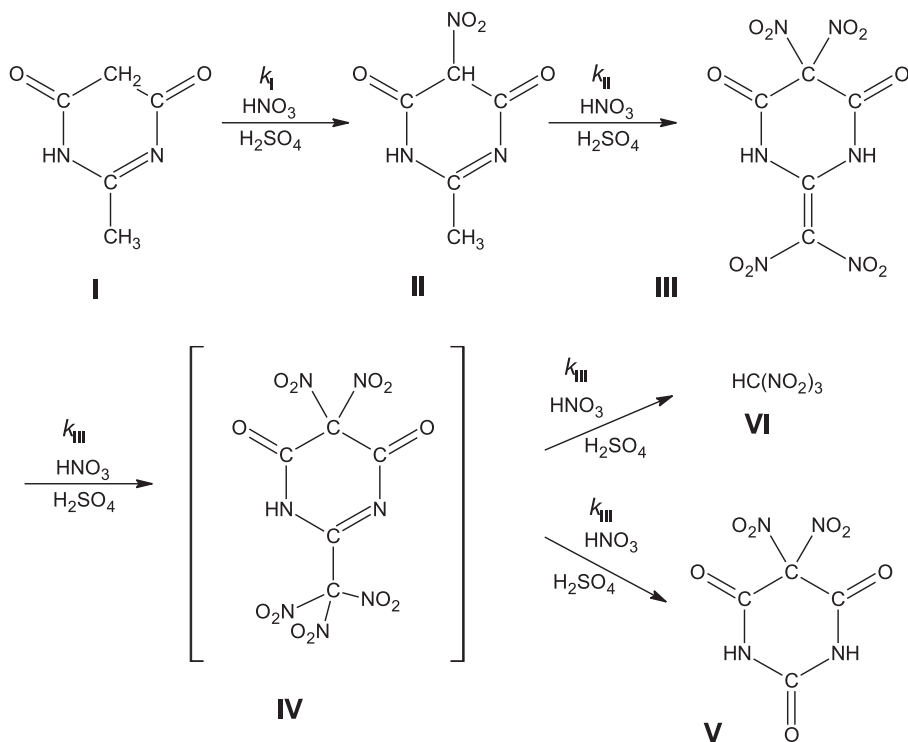
jego rozkładu. Szybkość reakcji i energię aktywacji określano na podstawie tych danych. W celu oszacowania ciepła wydzielanego podczas każdego eksperymentu mierzono szybkość przepływu przez płaszcz medium chłodzącego oraz temperatury strumienia wpływającego do płaszcza i z niego wypływającego przy ustalonej temperaturze w reaktorze. Szybkość generowania ciepła w czasie reakcji oszacowano na podstawie szybkości przepływu, ciepła właściwego medium chłodzącego i temperatur na wejściu i wyjściu płaszcza.

Analiza otrzymanych wyników badań pozwoliła autorom pracy [11] sformułować następujące wnioski:

1. Nitrowanie MPD jest reakcją pseudodrugiego rzędu (oszacowano wartość 2,19).
2. Optymalna temperatura reakcji wynosi 15°C.
3. Szybkość generowania ciepła w czasie reakcji rośnie wraz z temperaturą w sposób eksponentialny.
4. W temperaturze 15°C pseudostała szybkości reakcji wynosi 0,0338 stężenie⁻¹ czas⁻¹.
5. Biorąc pod uwagę równanie szybkości reakcji, optymalny czas reakcji wynosi 110 min dla temperatury 15°C.
6. Efekt cieplny reakcji (460 kJ/mol) jest zdecydowanie większy od energii aktywacji (42 kJ/mol) oszacowanej z zależności szybkości reakcji od temperatury. To oznacza, że reakcja powinna być prowadzona w możliwie najniższej temperaturze bez znacznego zmniejszenia wydajności i jakości produktu.
7. Eksponentialna zależność szybkości wydzielania ciepła sugeruje, że efektywne mieszanie i system chłodzący są niezbędne przy powiększaniu skali procesu.
8. Ze wzrostem temperatury o 10°C (z 5 do 15°C) stała szybkości reakcji rośnie 2,4 razy. Dlatego w temperaturze 5°C potrzeba 291 minut do uzyskania przemiany MPD w TNMPD w 85%, podczas gdy ta sama konwersja nastąpi już po 112 minutach dla temperatury 15°C.
9. Relatywnie niska energia aktywacji sugeruje, że reakcja jest wrażliwa na temperaturę.
10. Czynniki eksponentialny w równaniu na stałą szybkości reakcji wynosi $44,24 \times 10^4$.

W pracy [12] analizowano kinetykę i mechanizm dwóch reakcji, w wyniku których otrzymuje się DADNE. W jednej z nich wyjściowym reagentem jest MPD (2-metylopirymidyna-4,6-dion). Kinetykę nitrowania badano, stosując metodę spektrofotometrii UV. Schemat procesu nitrowania MPD przedstawiono na rysunku 2.

Zgodnie z tym schematem produktem nitrowania substratu I (MPD) jest związek II (2-metylo-5-nitropirymidyna-4,6-dion — MNMPD) i dopiero z niego powstaje związek III (TNMPD). Wstępne badania reakcji nitrowania MPD



Rys. 2. Schemat procesu nitrowania 2-metylopirymidyna-4,6-dionu (MPD) zaproponowany w pracy [12]

wskazywały, że proces nie kończył się na otrzymaniu III. Związek ten jest zdolny do stosunkowo szybkiej dalszej przemiany dającej mieszaninę produktów nitrowania, z których jeden zidentyfikowano jako nitroform (VI). Mając na uwadze powyższe obserwacje oraz informacje zaczerpnięte z literatury na temat nitrowania 2-metylo-1,3,5-triazyny-4,6-dionu i 5-alkilo-podstawionych pochodnych związku I, w pracy [12] wysnuto przypuszczenie, iż w trakcie procesu nitrowania powstaje struktura IV (5,5-dinitro-2-(trinitrometylo)pirymidyna-4,6-dion — PNMPD), rozpadająca się następnie na związki V (kwas 5,5-dinitrobarbiturowy) i VI.

Faktem jest, iż prowadząc dalszy proces nitrowania związku III w klasycznej mieszaninie kwasów azotowego i siarkowego, pojawia się produkt V uzyskiwany po odfiltrowaniu i przemyciu kwasem trifluorooctowym z wydajnością 60%. W przypadku nitrowania IV bezpośrednio czystym kwasem azotowym o stężeniu 99%, zakończonego odparowaniem nadmiaru HNO_3 , otrzymuje się V z wydajnością prawie teoretyczną. Związek V został zidentyfikowany w pracy [12] poprzez bezpośrednie porównanie jego próbek ze wzorcem metodą spektroskopii IR lub pośrednio, badając produkt hydrolizy związku V — N-(aminokarbonyl)-2-dinitroacetamid. W tym drugim przypadku do badań analitycznych oprócz spektroskopii IR wykorzystywano

również metodę wysoko sprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Fakt, iż związek V jest możliwy do odseparowania z mieszaniny poreakcyjnej jeszcze przed wprowadzeniem jej do wody, wskazuje na to, że oddzielenie nitroformu od związku IV następuje z dużą szybkością już w obecności kwasu siarkowego, stanowiącego środowisko reakcji. To sprawia, że nie jest możliwe nagromadzenie się większej ilości IV, tego mało stabilnego (w podanych wyżej warunkach), bezpośredniego produktu nitrowania związku III.

Praktycznie zupełny brak obecności w mieszaninie reakcyjnej związku IV został potwierdzony ilościowymi analizami metodą HPLC oraz spektroskopii UV. Związki V i VI formowały się niemal równocześnie w obu przypadkach z prawie teoretyczną wydajnością. Jedynie w trakcie analizy próbek pochodzących z długotrwałych procesów (prowadzonych dłużej niż 10 godzin) zaobserwowano zmniejszanie się ilości powstałego pierwotnie nitroformu i pojawienie się tetranitrometanu, otrzymanego z VI w wyniku kontynuowania procesu nitrowania.

W trakcie badań prowadzonych w pracy [12] nie zaobserwowano produktów pośrednich nitrowania I, zawierających dwie lub trzy grupy nitrowe. Analiza chromatogramów (HPLC) próbek pobranych z badanych mieszanin reakcyjnych przy różnych stopniach przemiany substratu I pozwoliła zidentyfikować związki: II, III, VI, *N*-(aminokarbonyl)-2-dinitroacetamid (produkt rozpadu V), DADNE oraz nieznaczne ilości tetranitrometanu (produkt nitrowania VI). Udział procentowy powierzchni pików odpowiadających nieznanym składnikom mieszaniny reakcyjnej jest nieznaczny względem sumy powierzchni pików odpowiadających związkom zidentyfikowanym.

Analiza widm spektralnych otrzymanych w trakcie badań nad kinetyką reakcji nitrowania I w obecności kwasu siarkowego o stężeniu z przedziału 78-96% potwierdziła obecność w mieszaninie reakcyjnej związków wymienionych w poprzednim akapicie.

Kinetykę procesu nitrowania I badano w pracy [12] przy dużym nadmiarze kwasu azotowego. Dla początkowego stężenia kwasu siarkowego w granicach 78-98% uzyskane dane dobrze opisują równania dla układu dwóch lub trzech następujących po sobie reakcji pierwszego rzędu.

Jeżeli stężenie początkowe związków nitrowanych w etapie I oraz II zmienia się w przedziale $(0,3-0,9) \times 10^{-2}$ M (mol/dm³), to stałe szybkości pozostają stałe, co wskazuje na pierwszy rząd reakcji ze względu na *nitrowany związek*.

Rząd reakcji ze względu na *kwas azotowy* zmienia się w trakcie kolejnych etapów procesu. Z zaobserwowanych danych wynika, że reakcja jest pierwszego rzędu dla etapu I i III oraz w przybliżeniu rzędu 2,5 dla etapu II. Prawdopodobnie rząd reakcji jest ułamkowy, ponieważ wszystkie trzy reakcje przebiegają w czasie obserwowanego etapu bez występowania zdecydowanie wiodącej reakcji.

Stała szybkości reakcji mononitrowania k_I jest średnio 10 razy większa od stałej k_{II} tworzenia związku III, a stała k_{III} jest trzy razy mniejsza niż k_{II} . Wartości

energii aktywacji oraz współczynników przedeksponencjalnych dla reakcji I-III wyznaczone w pracy [12] zebrano w tabeli 1.

TABELA 1

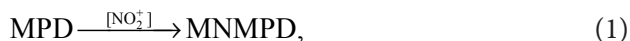
Energie aktywacji i współczynniki przedeksponencjalne dla reakcji I-III

Parametr	k_I	k_{II}	k_{III}
E_a [kJ]	$91,8 \pm 2,6$	$78,6 \pm 5,7$	$65,5 \pm 7,6$
$\log A$	$14,1 \pm 0,5$	$11,9 \pm 1,0$	$9,8 \pm 1,3$

Kinetykę reakcji nitrowania 2-metylopirimidyna-4,6-dionu w różnych temperaturach (5, 10, 15 i 20°C) badano również w pracy [13]. Określono rzędowość reakcji przemiany MPD w TNMPD na poziomie 1,65, co oznacza że nitrowanie MPD jest reakcją pseudo-drugorzędową. Wyznaczona wartość energii aktywacji (61,5 kJ/mol) okazała się o około 50% wyższa od energii uzyskanej w pracy [11], ale jest nieco niższa niż podana w pracy [12] wartość energii aktywacji dla reakcji II — otrzymywania TNMPD (tab. 1). Wartość czynnika przedeksponencjalnego oszacowano na poziomie $\log A = 20,5$. Określono również w zaproponowanych warunkach procesu nitrowania czas 65% przemiany MPD w TNMPD. Uzyskano czas reakcji 411, 296, 141 i 113 minut odpowiednio w temperaturze 5, 10, 15 i 20°C. Biorąc pod uwagę ten fakt oraz egzotermiczny charakter reakcji nitrowania MPD jako optymalną temperaturę reakcji podano 15°C.

3. Modelowanie syntezy DADNE

Zakładamy, że synteza DADNE przebiega według schematu pokazanego na rysunku 2 [12]. W reaktorze mogą przebiegać jednocześnie trzy reakcje o odpowiednich stałych szybkościach reakcji k_I - k_{III} :



W trakcie syntezy stężony kwas azotowy dozowany będzie z szybkością $s \text{ dm}^3/\text{min}$ ($n_s \text{ mol}/\text{min}$). Ten sposób otrzymywania DADNE stosowany jest w skali wielkolaboratoryjnej [14]. Biorąc pod uwagę wyniki badań prowadzonych w pracy [12], możemy napisać układ równań kinetyki zmiany stężeń reagentów w reaktorze w następującej postaci:

$$\frac{dc_1}{dt} = -k_1 c_1 c_2 - c_1 \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}, \quad (4)$$

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{n_s}{V} - k_1 c_1 c_2 - 3k_{II} c_2^{2,5} c_3 - k_{III} c_2 c_4 - c_2 \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}, \quad (5)$$

$$\frac{dc_3}{dt} = k_1 c_1 c_2 - k_{II} c_2^{2,5} c_3 - c_3 \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}, \quad (6)$$

$$\frac{dc_4}{dt} = k_{II} c_2^{2,5} c_3 - k_{III} c_2 c_4 - c_4 \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}, \quad (7)$$

$$\frac{dc_5}{dt} = k_{III} c_2 c_4 - c_5 \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}, \quad (8)$$

gdzie V oznacza objętość mieszaniny reakcyjnej, t — czas, zaś c_1, c_2, c_3, c_4 i c_5 to stężenia molowe odpowiednio MPD, HNO_3 , MNMPD, TNMPD i PNMPD.

Stałe szybkości reakcji opisuje równanie Arrheniusa:

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{E_{a,i}}{RT}\right), \quad i = \text{I, II, III}. \quad (9)$$

Przyjmujemy, że objętość mieszaniny reakcyjnej zmienia się tylko na skutek dopływu kwasu azotowego:

$$\frac{dV}{dt} = s. \quad (10)$$

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

$$\rho c_p V \frac{dT}{dt} = n_s \rho_s c_{ps} (T_0 - T) + r_Q V + U A (T_a - T), \quad (11)$$

gdzie c_p i c_{ps} oznaczają gęstość i ciepło właściwe odpowiednio mieszaniny reakcyjnej i dozowanego kwasu azotowego, T i T_0 — temperaturę mieszaniny i kwasu, r_Q — szybkość wydzielania ciepła w trakcie syntezy, U — współczynnik przekazywania ciepła do układu chłodzącego, A — powierzchnię kontaktową reaktora i układu chłodzącego, T_a — temperaturę na tej powierzchni.

Zakładamy, że gęstość mieszaniny reakcyjnej zmienia się jedynie na skutek dostarczanego kwasu azotowego:

$$\rho = \frac{m_p + \rho_p s t}{V_p + s t}, \quad (12)$$

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

Ponieważ w procesie syntezy DADNE biegą co najmniej trzy reakcje z udziałem HNO_3 , a podany w pracy [11] efekt cieplny odnosi się do 1 mola substratu (MPD), przyjęto założenie, że ciepło reakcji można powiązać z ubytkiem kwasu azotowego w reaktorze. W związku z tym przereagowanie 1 mola HNO_3 powoduje wytworzenie w układzie reakcyjnym $q = 115$ kJ ciepła, a szybkość jego wydzielania w 1 dm^3 reagentów określa związek:

$$r_Q = \left(-\frac{dc_2}{dt} + \frac{n_s}{V} \right) q. \quad (13)$$

Rozwiązanie układu równań (5)-(12) pozwala na wyznaczenie zmiany stężenia poszczególnych reagentów i temperatury mieszaniny reakcyjnej. Układ rozwiązywano metodą Rungego-Kutty czwartego rzędu.

4. Wyniki modelowania syntezy DADNE

Do weryfikacji zaproponowanego modelu syntezy DADNE wykorzystano wyniki eksperymentalne przedstawione w pracach [11] i [13]. Autorzy tych prac badali kinetykę procesu syntezy w różnych temperaturach poprzez określanie ilości powstałego DADNE w zadanym czasie od momentu rozpoczęcia reakcji. W pracy [11] wyznaczano parametry kinetyczne reakcji nitrowania MPD z wykorzystaniem mieszaniny dymiącego kwasu azotowego (98%) i stężonego kwasu siarkowego (98%). Badania prowadzono w małej skali (ok. 70 ml mieszaniny reakcyjnej). Do mieszaniny kwasów dodawano MPD w taki sposób, aby utrzymać stałą temperaturę procesu nitrowania. Kolejne wyniki otrzymywano poprzez przerywanie procesu po odpowiednim czasie i oznaczanie ilości uzyskanego produktu, przez co pośrednio możliwe było określanie zmian stężenia substratów. W podobny sposób badano syntezę DADNE w pracy [13], przy czym do badań pobierano próbki w trakcie prowadzenia procesu w większej skali (ok. 1 dm^3 mieszaniny), bez konieczności jego przerywania. Do syntezy zastosowano stężony kwas azotowy (65%) zamiast kwasu dymiącego. Rozdrobniony MPD wprowadzano natychmiast do mieszaniny kwasów schłodzonej wstępnie do temperatury ok. 0°C , przy intensywnym mieszananiu. Ciepło rozpuszczania MPD w kwasach oraz zapoczątkowanie egzotermicznego procesu nitrowania powodowały nagły skok temperatury, którą w ciągu 5 min. stabilizowano na pożądanym poziomie.

W celu dostosowania opisanego wyżej modelu teoretycznego do warunków eksperymentów prowadzonych w pracach [11] i [13] przyjęto, że w mieszaninie reakcyjnej utrzymywana jest stała temperatura. Ponieważ MPD dodawany był do mieszaniny kwasów bardzo szybko, założono, że w chwili początkowej $t = 0$ wszystkie substraty znajdują się w reaktorze i ich całkowita objętość w trakcie procesu syntezy pozostaje stała ($s = 0$ i $dV/dt = 0$). Przy takich założeniach problem nitrowania MPD opisuje układ równań (4)-(9) z warunkami początkowymi:

$$c_1(0) = c_{10}, \quad c_2(0) = c_{20}, \quad c_3(0) = 0, \quad c_4(0) = 0, \quad c_5(0) = 0. \quad (14)$$

Na podstawie analizy wyników testowania modelu syntezy DADNE do obliczeń przyjęto wartości energii aktywacji oraz współczynników przedeksponentjalnych dla reakcji I-III podane w tabeli 2. Wartości te mieszczą się w granicach zmian parametrów równania Arrheniusa przedstawionych w pracy [12] (tab. 1).

TABELA 2

Przyjęte do obliczeń wartości energii aktywacji i współczynników przedeksponentjalnych dla reakcji I-III

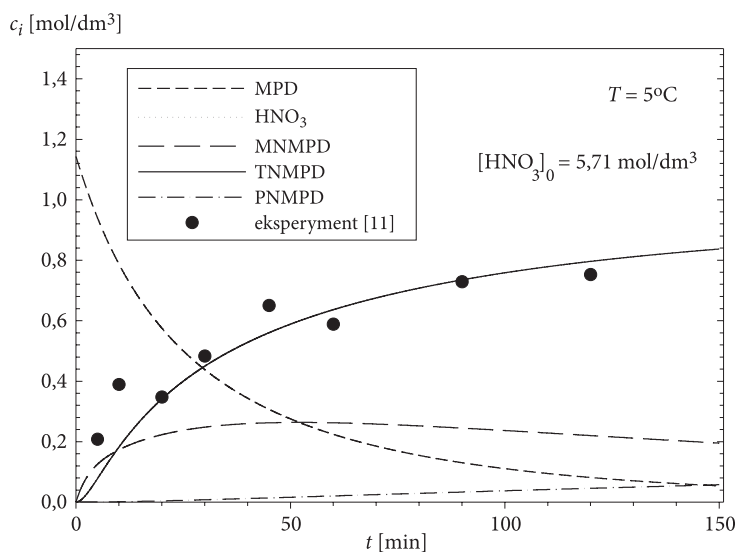
Parametr	k_I	k_{II}	k_{III}
E_a [kJ]	89,2	78,6	69,3
$\log A$	14,6	11,9	9,4

Analiza danych zawartych w pracy [11] umożliwiła określenie początkowych stężeń molowych kwasu azotowego i MPD w mieszaninie reakcyjnej: $c_{10} = 1,14 \text{ mol/dm}^3$, $c_{20} = 5,71 \text{ mol/dm}^3$. Wyniki modelowania procesu nitrowania MPD w różnych temperaturach przedstawiono na rysunkach 3-5. Zamieszczono również stężenia molowe TNMPD określone na podstawie ilości produktu końcowego DADNE otrzymywanego w pracy [11] w różnym czasie od chwili rozpoczęcia syntezy.

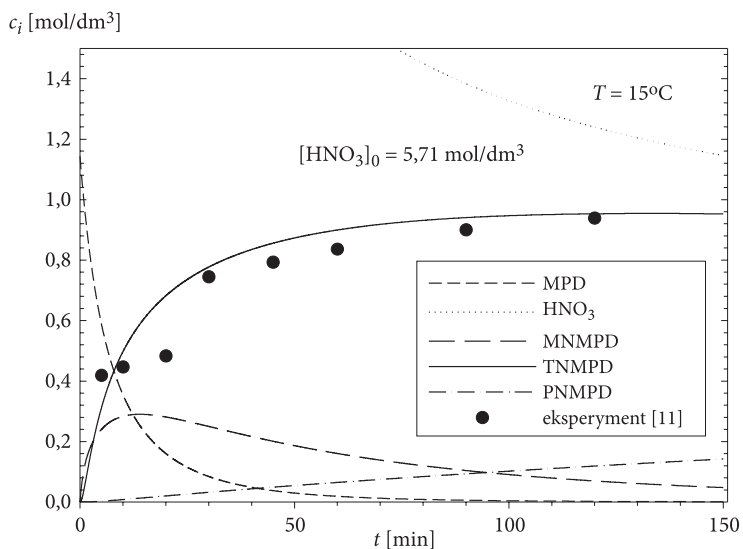
Dla warunków syntezy DADNE prowadzonej w pracy [13] określono stężenia początkowe kwasu azotowego i MPD: $c_{10} = 0,48 \text{ mol/dm}^3$, $c_{20} = 2,24 \text{ mol/dm}^3$. Wyniki modelowania wraz z określonym doświadczalnie stężeniem TNMPD pokazano na rysunkach 6-9.

Porównanie zmiany obliczonego stężenia TNMPD w czasie (linia ciągła na rysunkach 3-9) ze stężeniem tego związku określonego na podstawie danych doświadczalnych wskazuje na dobrą zgodność ilościową. Największe różnice występują dla temperatury 25°C (rys. 5) i 20°C (rys. 9). W przypadku syntezy DADNE w temperaturze 25°C w warunkach opisanych w pracy [11] obserwuje się pewną niezgodność jakościową — teoretyczne stężenie TNMPD spada w drugiej fazie syntezy, podczas gdy stężenie oszacowane na podstawie eksperymentalnie określonej

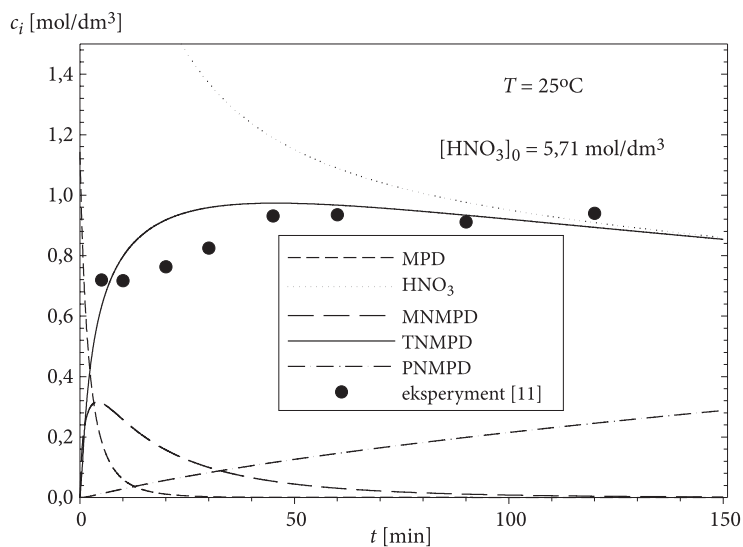
wydajności DADNE pozostaje na tym samym poziomie. Wydaje się, że przyjęta do obliczeń szybkość reakcji III wymaga dalszej weryfikacji doświadczalnej.



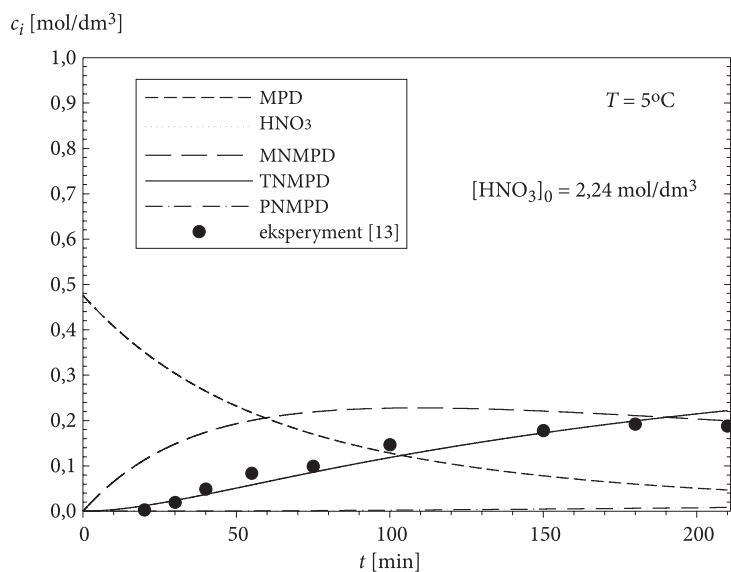
Rys. 3. Zmiana stężenia reagentów w procesie nitrowania MPD w temperaturze 5°C w warunkach podanych w pracy [11]



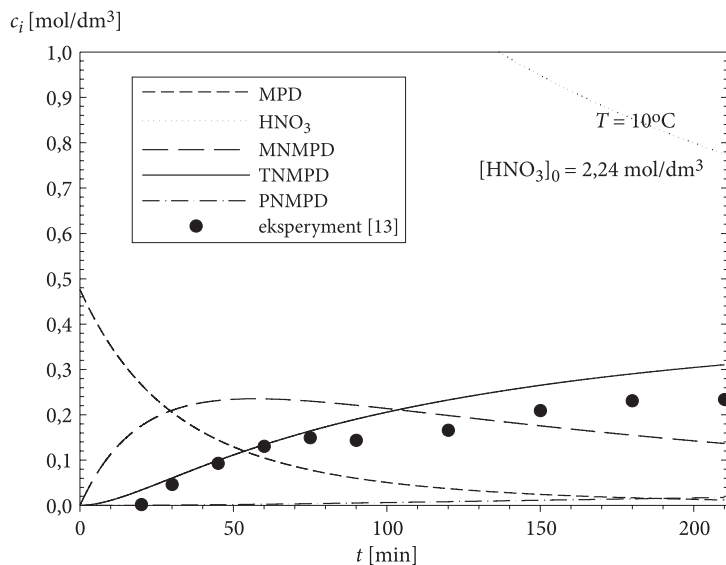
Rys. 4. Zmiana stężenia reagentów w procesie nitrowania MPD w temperaturze 15°C w warunkach podanych w pracy [11]



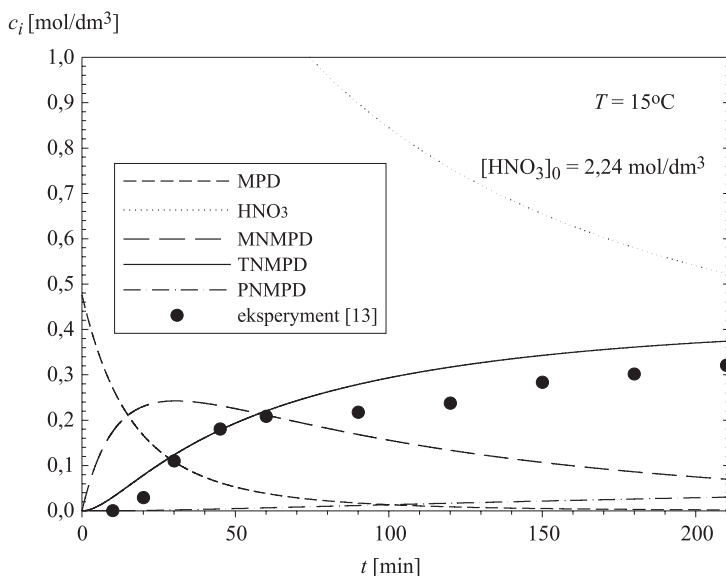
Rys. 5. Zmiana stężenia reagentów w procesie nitrowania MPD w temperaturze 25°C w warunkach podanych w pracy [11]



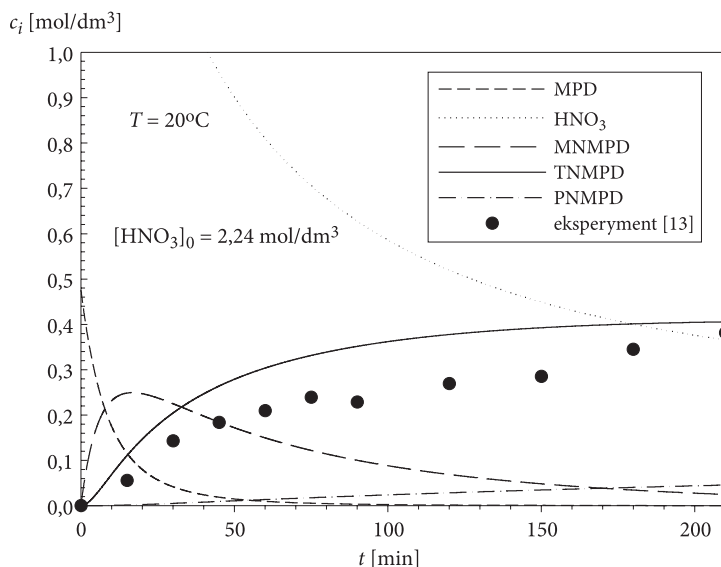
Rys. 6. Zmiana stężenia reagentów w procesie nitrowania MPD w temperaturze 5°C w warunkach podanych w pracy [13]



Rys. 7. Zmiana stężenia reagentów w procesie nitrowania MPD w temperaturze 10°C w warunkach podanych w pracy [13]



Rys. 8. Zmiana stężenia reagentów w procesie nitrowania MPD w temperaturze 15°C w warunkach podanych w pracy [13]



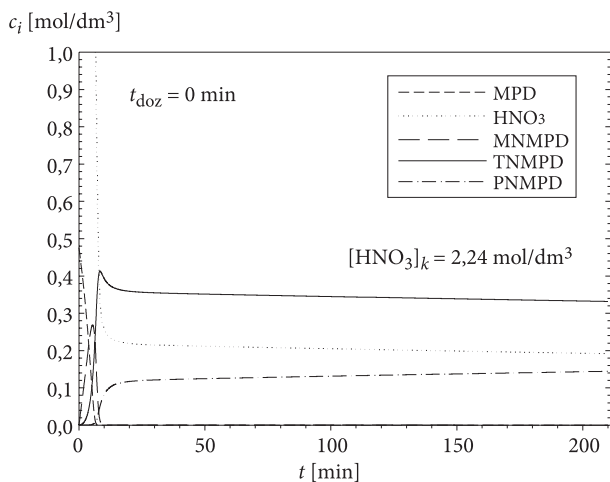
Rys. 9. Zmiana stężenia reagentów w procesie nitrowania MPD w temperaturze 20°C w warunkach podanych w pracy [13]

Porównując odpowiednie wykresy z rysunków 3-9 dotyczących tej samej temperatury prowadzenia syntezy, można zaobserwować różnicę w szybkości przebiegu procesu i zmiany składu mieszaniny reakcyjnej w czasie dla obu analizowanych eksperymentów. Różnice te można wyjaśnić dużą rozbieżnością wartości początkowych stężeń substratów głównych (MPD i HNO₃) użytych w pracach [11] i [13]. Wprawdzie stosunek molowy reagentów był porównywalny w obu badaniach, ale rozcieńczano je różnymi ilościami kwasu siarkowego. Dlatego też przebieg zmian składu mieszaniny reakcyjnej zawierającej wyższe początkowe stężenia substratów głównych (np. rys. 3) jest w fazie początkowej (przez ok. 30 min) bardziej dynamiczny od analogicznego przebiegu tychże zmian zaobserwowanego dla mieszaniny substratów o niższym stężeniu początkowym (rys. 6). Po około 30 minutach szybkość zmian składu w obu eksperymentach przebiegała już z podobną intensywnością, co wiąże się z wyrównaniem stężeń nieprzereagowanych substratów głównych.

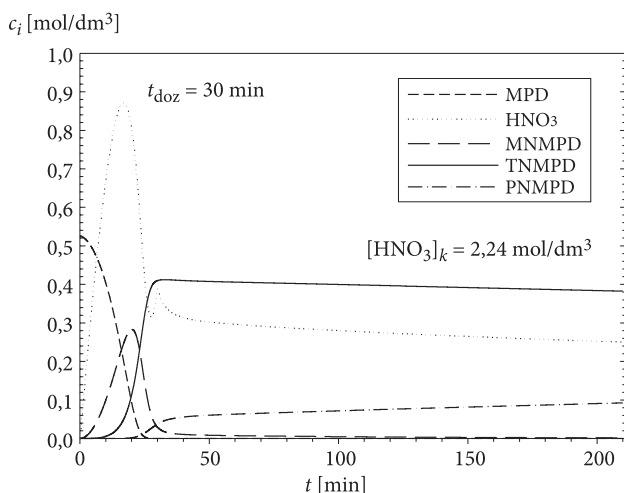
Zweryfikowany model syntezy DADNE zastosowano do zbadania wpływu czasu dozowania kwasu azotowego do reaktora na zmianę temperatury oraz składu mieszaniny reakcyjnej. Przyjęto, że powierzchnia modelowego reaktora okresowego wynosi 483 cm², współczynnik przekazywania ciepła do układu chłodzącego 0,65 J/(min cm² K), zaś temperatura powierzchni kontaktowej reaktora i układu chłodzącego 20°C. Skład mieszaniny reakcyjnej odpowiadał składowi badanemu w pracy [13]. Całkowita ilość dodanego kwasu azotowego odpowiadała stężeniu 2,24 mol/dm³ odniesionemu do objętości końcowej mieszaniny reakcyjnej. Przyjęto, że kwas azotowy dodawany jest ze stałą szybkością w czasie 0, 30, 60 i 90

minut. Rozwiązanie układu równań (4)-(13) umożliwia określenie zmiany stężenia reagentów i temperatury mieszaniny reakcyjnej. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunkach 10-14.

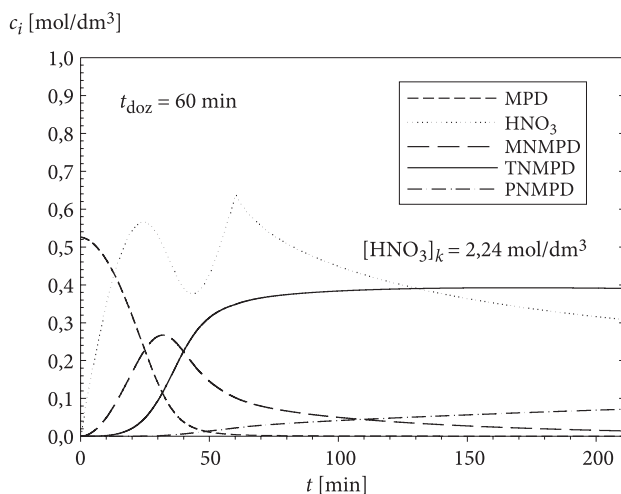
Jak należało oczekiwać, wydłużenie czasu dozowania kwasu azotowego do mieszaniny MPD i kwasu siarkowego zdecydowanie obniża temperaturę maksymalną w reaktorze. Według autorów pracy [14] proces nitrowania MPD należy przerwać, jeśli temperatura reagentów wzrosła powyżej 35°C. Z przebiegu krzywych



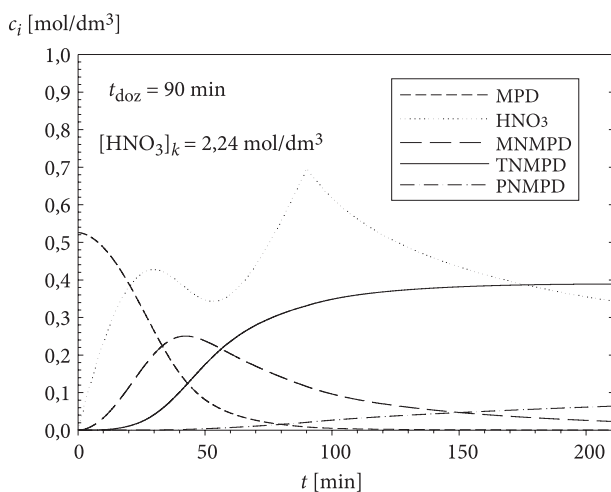
Rys. 10. Zmiana stężenia reagentów w procesie nitrowania MPD po natychmiastowym dodaniu kwasu azotowego



Rys. 11. Zmiana stężenia reagentów w procesie nitrowania MPD w przypadku dozowania kwasu azotowego w czasie 30 min

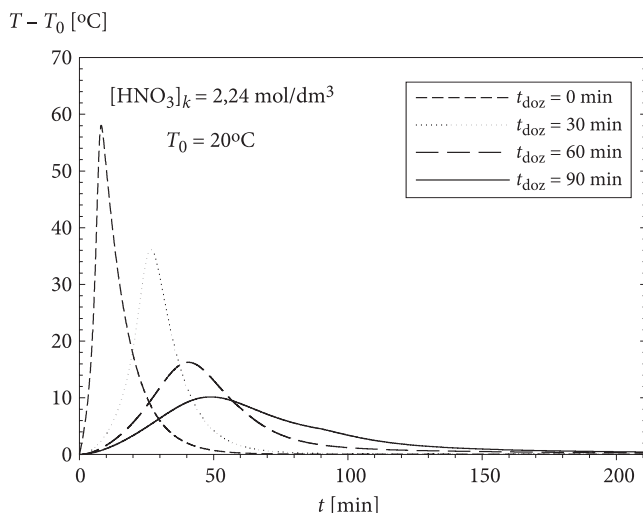


Rys. 12. Zmiana stężenia reagentów w procesie nitrowania MPD w przypadku dozowania kwasu azotowego w czasie 60 min



Rys. 13. Zmiana stężenia reagentów w procesie nitrowania MPD w przypadku dozowania kwasu azotowego w czasie 90 min

pokazanych na rysunku 14 wynika, że aby temperatura dla przyjętych warunków syntezy nie wzrosła powyżej 35°C, minimalny czas dodawania kwasu azotowego powinien wynieść 60 min. Modelowanie procesu nitrowania MPD dla konkretnego układu reakcyjnego wymaga określenia dokładnych danych dotyczących systemu chłodzącego oraz transportu ciepła przez ścianki reaktora.



Rys. 14. Przyrost temperatury reagentów w procesie nitrowania MPD dla różnych czasów dozowania kwasu azotowego

5. Podsumowanie

Przeprowadzenie bezpiecznego procesu syntezy DADNE wymaga ścisłej kontroli zarówno temperatury mieszaniny reakcyjnej jak i szybkości wprowadzania kwasu azotowego do reaktora. Zaproponowany w pracy model teoretyczny umożliwi zbadanie wpływu różnych czynników zarówno na wzrost temperatury w reaktorze, jak i na akumulację kwasu azotowego w trakcie syntezy. Do modelowania procesu wytwarzania DADNE w skali wielkolaboratoryjnej niezbędne jest jednak określenie rzeczywistych charakterystyk reaktora i jego oprzyrządowania, w tym systemu chłodzącego, oraz dokładne zbadanie kinetyki i ciepła reakcji za pomocą na przykład reakcyjnego kalorymetru różnicowego.

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

Artykuł wpłynął do redakcji 28.04.2010 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w październiku 2010 r.

LITERATURA

- [1] N. LATYPOV, J. BERMAN, A. LANGLET, U. WELLMAR, U. BEMM, *Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene*, Tetrahedron, 54, 1998, 11525-11536.
- [2] 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.

- [3] S. CUDZIŁO, W. KICINSKI, *Właściwości i otrzymywanie DADNE*, Biul. WAT, 53, 2-3, 2004.
- [4] W. A. TRZCIŃSKI, S. CUDZIŁO, Z. CHYŁEK, L. SZYMAŃCZYK, *Detonation properties of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (DADNE)*, Journal of Hazardous Materials, 157, 2008, 605-612.
- [5] A. KRETSCHMER, P. GERBER, A. HAPP, *Characterisation of plastic bonded explosive charges containing FOX-7*, 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2004.
- [6] C. ELDSÄTER, H. EDVINSSON, M. JOHANSSON, Å. PETTERSSON, C. SANDBERD, *Formulation of PBX's based on 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)*, 33rd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2002.
- [7] S. KARLSON et al., *Detonation and sensitivity properties of FOX-7 and formulations containing FOX-7*, 12th International Detonation Symposium, San Diego, 2002.
- [8] C. ELDSÄTER, N. ROMAN, *Development of compositions based on 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)*, 30th International Pyrotechnic Seminar, Saint Malo, 2003.
- [9] A. HELTE et al., *Performance of FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethylene) in shaped charge applications*, 23rd International Symposium on Ballistics, Tarragona, 2007.
- [10] W. A. TRZCIŃSKI, Z. CHYŁEK, S. CUDZIŁO, L. SZYMAŃCZYK, *Badanie parametrów detonacyjnych i wrażliwości flegmatyzowanych materiałów wybuchowych opartych na FOX-7*, Biul. WAT, 57, 3, 2008, 7-25.
- [11] A. K. MANDAL, S. K. SAHU, V. V. JADHAV, V. L. NARASIMHAN, *Reaction kinetics and process optimization for nitration of 2-methyl-4,6-dihydroxy-pyrimidine*, International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Xi'an, Shaanxi, China, 2007, 78-85.
- [12] A. A. KUSHTAEV, A. V. D'YAKONOV, N. V. YUDIN, V. L. ZBARSKII, *Nitration kinetics of 6-hydroxy-2-methylpyrimidin-4(3H)-one and 2-methoxy-2-methylimidazolidine-4,5-dione*, Russian Journal of Applied chemistry, 2009, 82, 10, 1785-1791.
- [13] Z. CHYŁEK, *Badanie kinetyki reakcji nitrowania 2-metylopirymidyna-4,6-dionu*, Biul. WAT, 56, 3, 2008, 27-37.
- [14] H. OSTMARK et al., *2,2-Dinitro-ethene-1,1-diamine FOX-7 — properties, analysis and scale-up*, 32nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2001.

W. A. TRZCIŃSKI, Z. CHYŁEK

Modelling of synthesis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (DADNE)

Abstract. In the work, the conditions and kinetics of the nitration of 2-methylpyrimidine-4,6-dione (MPD) taken from literature are presented which lead to receive 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (DADNE). The analysis of the literature data enables us to propose a model and mathematical formulation of the problem of DADNE synthesis. The model is verified by the use of the literature and own experimental data. The influence of a batching time of nitric acid into a model reactor on temperature and composition of the reaction mixture is investigated. The proposed model of the synthesis can be useful for the study of the nitration process of MPD in a large-laboratory scale.

Keywords: DADNE, synthesis, kinetics, modelling

