



## Doświadczalne i teoretyczne badanie efektów cieplnych oraz kinetyki reakcji dla procesu nitrowania 2-metylopirymidynu-4,6-dionu (MPD)

ZBIGNIEW CHYŁEK, WALDEMAR A. TRZCIŃSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,  
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2, zchylek@wat.edu.pl, wtrzcinski@wat.edu.pl

**Streszczenie.** W pracy badano efekty cieplne towarzyszące procesowi nitrowania 2-metylopirymidynu-4,6-dionu (MPD). Pomiary wykonano za pomocą kalorymetru reakcyjnego. Zmierzono ciepło rozpuszczania MPD w stężonym kwasie siarkowym (95%), ciepło mieszania kwasu azotowego (100%) z kwasem siarkowym (95%) oraz efekt cieplny nitrowania MPD w mieszaninie kwasów azotowego i siarkowego. Analiza danych literaturowych i wyników badań własnych umożliwiła zaproponowanie modelu i matematyczne sformułowanie problemu kinetyki nitrowania MPD. Model zastosowano do symulacji zjawisk przebiegających w kalorymetrze reakcyjnym. Porównano dane doświadczalne z wynikami modelowania. Określono parametry stałych szybkości reakcji przebiegających w kalorymetrze.

**Słowa kluczowe:** DADNE, ciepło reakcji, kinetyka, modelowanie syntezy

### 1. Wstęp

W pracy [1] przedstawiono zaczerpnięte z literatury warunki reakcji oraz kinetykę nitrowania 2-metylopirymidynu-4,6-dionu (MPD), w wyniku których otrzymuje się 1,1-diamino-2,2-dinitroeten (DADNE). Analiza danych literaturowych [2-4] umożliwiła zaproponowanie w pracy [1] modelu syntezy DADNE. Model zweryfikowano na podstawie literaturowych i własnych danych doświadczalnych. Zbadano wpływ czasu dozowania kwasu azotowego do modelowego reaktora na temperaturę i skład mieszaniny reakcyjnej.

W prezentowanej pracy kontynuowano badania zjawisk towarzyszących procesowi kinetyki nitrowania MPD. Do wykonania pomiarów wykorzystano kalorymetr

reakcyjny DRC Evolution firmy Setaram. Proces badawczy został podzielony na trzy etapy, w każdym z nich zostały wyznaczone efekty cieplne badanych procesów:

- rozpuszczanie MPD w kwasie siarkowym,
- rozpuszczanie i nitrowanie MPD w mieszaninie kwasów siarkowego i azotowego,
- mieszanie kwasów siarkowego i azotowego.

Do badania kinetyki nitrowania MPD zastosowano model teoretyczny zaproponowany i zweryfikowany w pracy [1]. Proces rozpuszczania cząstek MPD w mieszaninie reakcyjnej opisano związkiem wynikającym z „prawa pierwiastka sześciennego” [5]. Zaproponowano również równanie kinetyki mieszania kwasów w kalorymetrze. Porównanie danych doświadczalnych z wynikami modelowania umożliwi wyznaczenie parametrów równania Arrheniusa dla reakcji nitrowania MPD.

## 2. Pomiary kalorymetryczne

### 2.1. Układ pomiarowy

Do badań wykorzystany został kalorymetr reakcyjny DRC Evolution firmy Setaram. Jest to zintegrowana jednostka badawcza pozwalająca na pomiar całkowitego efektu cieplnego niemal dowolnego procesu fizyko-chemicznego, przebiegającego w otoczeniu fazy ciekłej. Badanie polega na ciągłym pomiarze temperatury w kolbie reakcyjnej, w której zachodzi monitorowany proces, oraz w kolbie referencyjnej (odniesienia). Dzięki prostemu układowi dwóch termostatowanych kolb pomiar jest bardzo dokładny, bo w dużym stopniu uniezależniony od potencjalnych zmian temperatury w najbliższym otoczeniu aparatury pomiarowej.

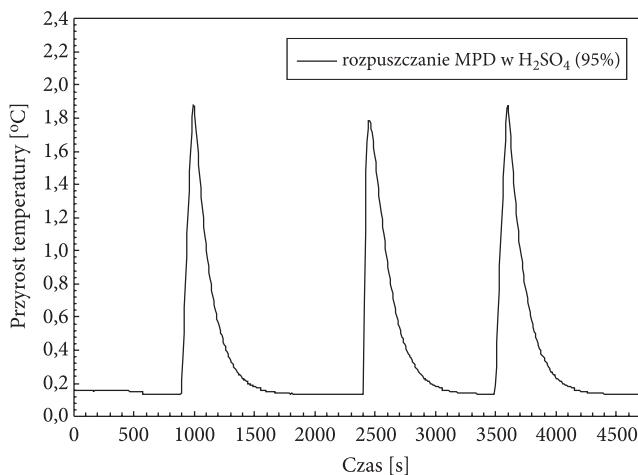
Aparatura składa się z dwóch szklanych kolb kulistych z płaszczem o pojemności 250 ml każda, zaopatrzonych w sprzężone ze sobą mieszadła napędzane silnikiem elektrycznym o płynnej regulacji szybkości od 50 do 2000 obr/min. Temperaturę w płaszczach reaktorów kontroluje się z pomocą termostatu. Kolby posiadają wbudowane platynowo-tantalowe czujniki temperaturowe. Kolba reakcyjna zaopatrzona jest dodatkowo w precyzyjną grzałkę. Sondy temperaturowe i grzałka podłączone są przewodami do mikroprocesorowej jednostki głównej kalorymetru, służącej do przetwarzania zbieranych danych oraz do precyzyjnego zasilania grzałki. Jednostka główna kalorymetru połączona jest bezpośrednio z jednostką komputerową, służącą do akwizycji danych oraz do zainicjowania przez operatora dostarczania ciepła za pośrednictwem grzałki w czasie kalibracji układu.

Wszystkie pomiary wykonywane dla potrzeb niniejszej pracy prowadzono w temperaturze otoczenia 15°C.

## 2.2. Rozpuszczanie MPD w kwasie siarkowym

Do kolb reakcyjnej i referencyjnej wprowadzono po 100 ml (184 g) stężonego (95%) kwasu siarkowego(VI). Uruchomiono mieszađla (350 rpm) i termostatowano kolby w temperaturze 15°C przez 0,5-1 h aż do osiągnięcia stałej temperatury. Różnica temperatur między termostatowanymi próbkami kwasu siarkowego w obu kolbach nie przekraczała 0,2°C. Następnie wykonano początkową kalibrację układu poprzez przekazanie energii cieplnej do kolby reakcyjnej za pośrednictwem grzałki w ilości 750 J z mocą nastawną 7,5 W. Po chwilowym ogrzaniu kwasu ( $\Delta T_{\max}$  ok. 1,8°C) temperatura w ciągu 20-30 min wracała do stałego poziomu 15°C. Następnie wprowadzano próbkę 2-metylopirymidynu-4,6-dionu (MPD) w ilości ok. 1 g. W trakcie rozpuszczania MPD wartość temperatury w kolbie reakcyjnej ulegała dynamicznej zmianie ( $\Delta T_{\max}$  ok. 1,8°C). Powrót do temperatury początkowej trwał około 20 min. Następnie powtórzono kalibrację dla otrzymanego roztworu końcowego.

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowy przebieg krzywej różnicy temperatur pomiędzy kolbami reakcyjną i referencyjną zarejestrowany w trakcie prowadzonego badania. Pierwszy i trzeci pik odpowiada kalibracyjnym zmianom temperatury w kolbie reakcyjnej spowodowanym ogrzaniem zawartości kolby za pomocą grzałki. Środkowy pik przedstawia temperaturową reakcję układu w procesie rozpuszczania MPD w kwasie siarkowym.



Rys. 1. Różnice temperatur między kolbą reakcyjną a referencyjną dla badania procesu rozpuszczania MPD w  $H_2SO_4$

Badanie wykonano czterokrotnie, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1. Zawarte w tabeli wyznaczone przez układ badawczy parametry  $c_{pi}$ ,  $c_{pr}$ ,  $UA$  to odpowiednio pojemność cieplna elementów inercyjnych układu, ciepło właściwe mieszaniny (reagentów) po rozpuszczeniu MPD oraz szybkość przekazywania

ciepła do płaszcza chłodzącego. Do obliczeń w kalorymetrze zadano wartość ciepła właściwego dla kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 95%  $c_p = 1,465 \text{ J/g}\cdot\text{K}$  (dla temperatury  $20^\circ\text{C}$ ). Średnia wartość zmierzonego ciepła rozpuszczania MPD w kwasie siarkowym wynosi  $95 \pm 3 \text{ kJ/mol}$  (odchylenie standardowe).

TABELA 1

Wyniki pomiaru ciepła rozpuszczania MPD w kwasie siarkowym

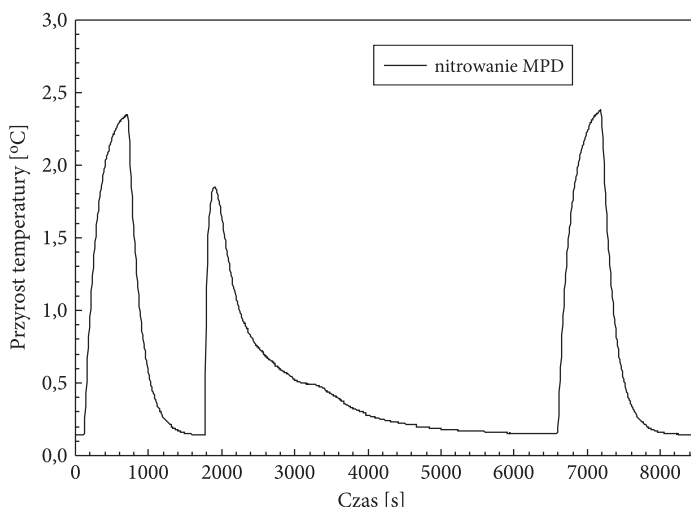
Lp.	Kalibracja I		Kalibracja II		Efekt cieplny		Masa rozpuszczonego MPD [g]
	$c_{pi}$ [J/K]	UA [W/°C]	$c_{pr}$ [J/g·K]	UA [W/°C]	[kJ/mol MPD]	[J/g MPD]	
1	41,64	2,05	1,46	2,04	92,96	737,76	0,9987
2	43,01	2,03	1,41	2,19	95,50	757,95	1,0181
3	33,30	2,20	1,46	2,20	99,62	790,66	1,0149
4	27,97	1,98	1,41	2,14	93,36	740,95	1,0119

### 2.3. Nitrowanie MPD w mieszaninie kwasów siarkowego i azotowego

Do kolb reakcyjnej i referencyjnej wprowadzono mieszaninę nitrującą, w skład której wchodziło 100 ml (ok. 184 g) stężonego (95%) kwasu siarkowego(VI) oraz 20 ml (ok. 30 g) stężonego (100%) kwasu azotowego(V). Po termostatowaniu układu wykonano początkową kalibrację układu poprzez przekazanie energii cieplnej do kolby reakcyjnej w ilości 3000 J z mocą nastawną 5 W. Następnie wprowadzano próbkę 2metylopirymidynu-4,6-dionu (MPD) w ilości ok. 1 g. W trakcie rozpuszczania i reakcji nitrowania MPD wartość temperatury w kolbie reakcyjnej ulegała dynamicznej zmianie aż do maksymalnej wartości ok.  $1,7^\circ\text{C}$ . Powrót do temperatury początkowej trwał około 60 min. Na zakończenie powtórzono kalibrację dla otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej.

Na rysunku 2 przedstawiono przykładowy przebieg różnicy temperatur pomiędzy kolbami reakcyjną i referencyjną w trakcie prowadzonego badania. Pierwszy i trzeci pik odpowiada kalibracyjnym zmianom temperatury w kolbie reakcyjnej. Środkowy pik przedstawia temperaturę odpowiedź układu na proces rozpuszczania i nitrowania MPD w mieszaninie stężonych kwasów siarkowego i azotowego. Na wszystkich krzywych temperaturowych otrzymanych w trakcie nitrowania MPD stwierdzono wyraźną zmianę szybkości spadku temperatury mieszaniny reakcyjnej w przedziale czasu 1300-1800 s od chwili dodania próbki MPD.

Badanie wykonano czterokrotnie, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2. Wartość ciepła właściwego mieszaniny nitrującej  $c_p = 1,57 \text{ J/g}\cdot\text{K}$  (dla temperatury  $20^\circ\text{C}$ ) oszacowano, zakładając pełną dysocjację kwasu azotowego i addytywność pojemności cieplnej. Średnia wartość ciepła nitrowania MPD w mieszaninie kwasów siarkowego i azotowego wynosi  $392 \pm 9 \text{ kJ/mol}$ . W tak zmierzonym cieple zawarty



Rys. 2. Różnice temperatur między kolbą reakcyjną a referencyjną dla badania procesu rozpuszczania i nitrowania MPD w mieszaninie  $H_2SO_4/HNO_3$

jest również efekt cieplny rozpuszczania MPD w mieszaninie nitrującej. Otrzymane sumaryczne ciepło nitrowania MPD jest nieco niższe od podanej w pracy [2] wartości 460 kJ/mol.

TABELA 2  
Wyniki pomiaru ciepła rozpuszczania i nitrowania MPD w mieszaninie  $H_2SO_4/HNO_3$

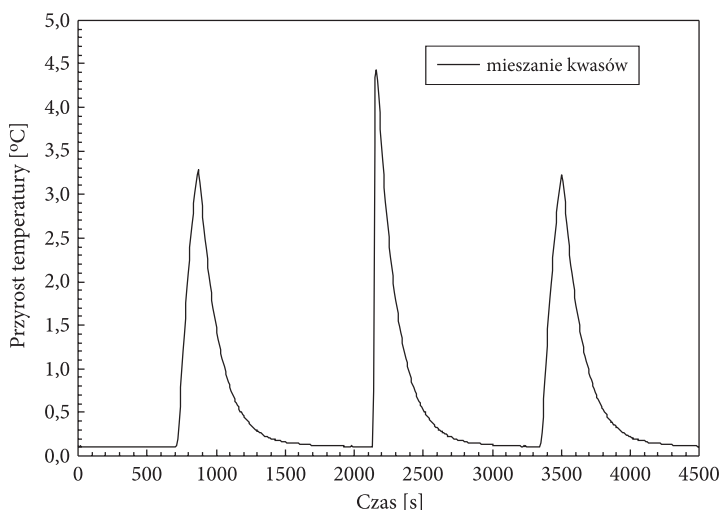
Lp.	Kalibracja I		Kalibracja II		Efekt cieplny		Masa rozpuszczonego MPD [g]
	$c_{pi}$ [J/K]	UA [W/°C]	$c_{pr}$ [J/g·K]	UA [W/°C]	[kJ/mol MPD]	[J/g MPD]	
1	28,17	2,19	1,58	2,17	383,49	3043,54	1,0082
2	24,71	2,20	1,57	2,19	391,27	3105,34	1,0049
3	30,03	2,18	1,56	2,15	404,18	3207,77	1,0068
4	23,05	2,22	1,59	2,18	390,93	3102,62	0,9970

#### 2.4. Mieszanie kwasów siarkowego i azotowego

Do kolb reakcyjnej i referencyjnej wprowadzono po 100 ml (184 g) stężonego (95%) kwasu siarkowego(VI). Kolby termostatowano aż do osiągnięcia stałej temperatury 15°C. Następnie wykonano początkową kalibrację układu poprzez przekazanie energii cieplnej w ilości 1500 J z szybkością 10 W. Po chwilowym ogrzaniu kwasu ( $\Delta T_{max}$  ok. 3,3°C) temperatura wracała do stałego poziomu 15°C po około 20-30 min. Następnie pipetą wprowadzano 1,65 ml (ok. 2,5 g) stężonego

(100%) kwasu azotowego(V). W trakcie mieszania się kwasów wartość przyrostu temperatury w kolbie reakcyjnej ulegała dynamicznej zmianie do ok. 4,5°C. Powrót do temperatury początkowej trwał około 20 min. Na koniec powtórzono kalibrację dla otrzymanego roztworu końcowego.

Na rysunku 3 pokazano zmianę różnicy temperatur pomiędzy kolbami reakcyjną i referencyjną w trakcie prowadzonego badania.



Rys. 3. Różnice temperatur między kolbą reakcyjną a referencyjną dla badania procesu mieszania się kwasów  $H_2SO_4$  i  $HNO_3$

Badanie wykonano trzykrotnie, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3. Do obliczeń wykorzystano wartość ciepła właściwego dla kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 95%, występującego w zdecydowanym nadmiarze w stosunku do kwasu azotowego. Średnia wartość ciepła rozpuszczenia kwasu azotowego w kwasie siarkowym określona dla badanego układu wynosi  $34 \pm 2$  kJ/mol  $HNO_3$ .

TABELA 3

Wyniki pomiaru ciepła mieszania się kwasu siarkowego z kwasem azotowym

Lp.	Kalibracja I		Kalibracja II		Efekt cieplny	
	$c_{pi}$ [J/K]	$UA$ [W/°C]	$c_{pr}$ [J/g·K]	$UA$ [W/°C]	[kJ/mol $HNO_3$ ]	[J/g $HNO_3$ ]
1	24,48	1,96	1,47	1,99	32,49	515,70
2	18,47	1,93	1,44	2,05	35,62	565,41
3	20,76	1,92	1,47	1,94	34,58	548,83

### 3. Modelowanie procesów badanych w kalorymetrze

#### 3.1. Rozpuszczanie MPD w kwasie siarkowym

Podjęto próbę modelowania procesu rozpuszczania MPD w stężonym kwasie siarkowym przy założeniu, że ciepło właściwe reagentów jest stałe w zakresie badanych temperatur. Wówczas bilans ciepła w kalorymetrze można opisać za pomocą równania:

$$\left(\rho c_p V + c_{pi}\right) \frac{dT}{dt} = r_{qr} V + UA (T_a - T), \quad (1)$$

gdzie:  $V, \rho, c_p$  oznaczają odpowiednio objętość, gęstość i ciepło właściwe mieszaniny reakcyjnej;

$c_{pi}$  — pojemność cieplną elementów inercyjnych reaktora (sondy, mieszadła itp.);

$T$  — temperaturę reagentów;

$UA$  — współczynnik przekazywania ciepła do układu chłodzącego;

$T_a$  — temperaturę na powierzchni kontaktowej mieszaniny reakcyjnej i układu chłodzącego;

$r_{qr}$  — szybkość wydzielania (pochłaniania) ciepła rozpuszczania.

W chwili początkowej  $t = 0$  temperatury mieszaniny i ścianki kalorymetru są sobie równe, czyli  $T = T_a$ . Założono, że ciepło potrzebne do ochłodzenia (podgrzania) próbki MPD 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 [5]. Wówczas szybkość wydzielania się ciepła opisuje związek:

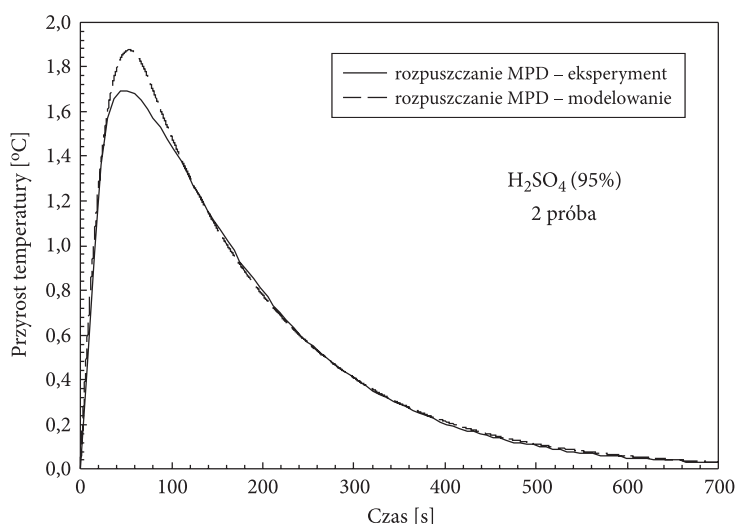
$$r_{qr} = \frac{3}{t_r} q_r \left(1 - \frac{t}{t_r}\right)^2, \quad (2)$$

gdzie:  $q_r$  jest ciepłem rozpuszczania MPD przypadającym na jednostkę objętości roztworu;

$t_r$  — czasem całkowitego rozpuszczenia MPD.

Do obliczeń wykorzystano dane z pomiaru ciepła rozpuszczania 1 g MPD w 100 ml stężonego (95%) kwasu siarkowego (tab. 1). W celu uzyskania dobrej zgodności czasów pojawienia się maksymalnej wartości przyrostu temperatury na

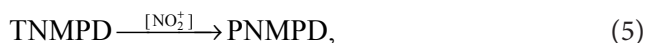
krzywych eksperymentalnych i obliczonych, przyjmowano  $t_r$  z przedziału 80-90 s. Przykładowe porównanie krzywych przedstawiono na rysunku 4. Dobra zgodność zmiany temperatury w funkcji czasu w początkowej fazie rozpuszczania pozwala stwierdzić, że równanie (2) dobrze opisuje szybkość rozpuszczania MPD w tej fazie. Jednakże dla wszystkich przypadków stwierdzono różną szybkość spadku temperatury na obu krzywych po osiągnięciu wartości maksymalnej — wolniej spada temperatura wyznaczona doświadczalnie. Może to oznaczać, że równanie (2) nie opisuje w sposób odpowiedni drugiej fazy rozpuszczania cząstek MPD lub w układzie zachodzą procesy nieuwzględnione w bilansie ciepła (1).



Rys. 4. Porównanie doświadczalnej i teoretycznej zależności przyrostu temperatury od czasu w kalorymetrze dla rozpuszczania MPD w kwasie siarkowym

### 3.2. Nitrowanie MPD w mieszaninie kwasów siarkowego i azotowego

Do teoretycznego opisu procesu nitrowania MPD zastosowano model przedstawiony szczegółowo w pracy [1]. W modelu tym zakłada się, że nitrowanie MPD przebiega według schematu zaproponowanego w pracy [4]. Zgodnie z tym schematem w reaktorze mogą przebiegać jednocześnie trzy reakcje o odpowiednich stałych szybkości reakcji  $k_I$ - $k_{III}$ :





gdzie MNMPD oznacza 2-metylo-5-nitropirymidyn-4,6-dion, TNMPD — 2-dinitrometyleno-5,5-dinitropirymidyn-4,6-dion, zaś PNMPD to 5,5-dinitro-2-(trinitrometylo)pirymidyn-4,6-dion. DADNE powstaje w wyniku hydrolizy TNMPD. Tak więc reakcja (5) powoduje obniżenie wydajności syntezy DADNE. Produkt tej reakcji PNMPD szybko rozpada się kwas 5,5-dinitrobarbiturowy oraz nitroform [4].

Biorąc pod uwagę wyniki badań prowadzonych w pracach [1] i [4], możemy napisać układ równań kinetyki zmiany stężeń reagentów w kalorymetrze w następującej postaci:

$$\frac{dc_1}{dt} = -k_I c_1 c_2, \quad (6)$$

$$\frac{dc_2}{dt} = -k_I c_1 c_2 - 3k_{II} c_2^{2,5} c_3 - k_{III} c_2 c_4, \quad (7)$$

$$\frac{dc_3}{dt} = k_I c_1 c_2 - k_{II} c_2^{2,5} c_3, \quad (8)$$

$$\frac{dc_4}{dt} = k_{II} c_2^{2,5} c_3 - k_{III} c_2 c_4, \quad (9)$$

$$\frac{dc_5}{dt} = k_{III} c_2 c_4, \quad (10)$$

gdzie  $t$  oznacza czas, zaś  $c_1, c_2, c_3, c_4$  i  $c_5$  to stężenia molowe odpowiednio MPD,  $\text{HNO}_3$ , MNMPD, TNMPD i PNMPD,  $k_I, k_{II}$  i  $k_{III}$  — stałe szybkości dla reakcji (3-5).

Stale szybkości reakcji opisuje równanie Arrheniusa:

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{E_{a,i}}{RT}\right), \quad i = \text{I, II, III}. \quad (11)$$

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

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

gdzie  $r_Q$  oznacza szybkość wydzielania ciepła w procesie nitrowania.

Ponieważ w procesie nitrowania MPD bieżą co najmniej trzy reakcje z udziałem  $\text{HNO}_3$ , a określony w eksperymencie efekt cieplny  $q_n$  odnosi się do 1 mola

substratu (MPD), przyjęto założenie, że ciepło reakcji można powiązać z ubytkiem kwasu azotowego związanym z reakcjami (3) i (4) w kalorymetrze. To ciepło reakcji zostało jednak zmniejszone o ciepło  $q_r$  rozpuszczania MPD. W związku z tym przereagowanie 1 mola  $\text{HNO}_3$  powoduje wytworzenie w układzie reakcyjnym ciepła  $q = (q_n - q_r)/4$ , a szybkość jego wydzielania w  $1 \text{ dm}^3$  reagentów określa związek:

$$r_Q = -\frac{dc_2}{dt} q. \quad (13)$$

Układ równań (6)-(10) uzupełniają warunki początkowe:

$$\begin{aligned} c_1(0) &= c_{10} \\ c_2(0) &= c_{20} \\ c_3(0) &= 0 \\ c_4(0) &= 0 \\ c_5(0) &= 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Rozwiązanie układu równań (6)-(14) pozwala na wyznaczenie zmiany stężenia poszczególnych reagentów i temperatury mieszaniny reakcyjnej. Układ można rozwiązać z zadowalającą dokładnością metodą Runge'a-Kutty'ego czwartego rzędu.

Na podstawie analizy wyników testowania modelu nitrowania MPD, do obliczeń w pracy [2] przyjęto wartości energii aktywacji oraz współczynników przedeksponencjalnych dla reakcji (3-5) podane w tabeli 4. Wartości te mieszczą się w granicach zmian parametrów równania Arrheniusa przedstawionych w pracy [4].

TABELA 4

Przyjęte do obliczeń w pracy [2] wartości energii aktywacji i współczynników przedeksponencjalnych dla reakcji (3-5)

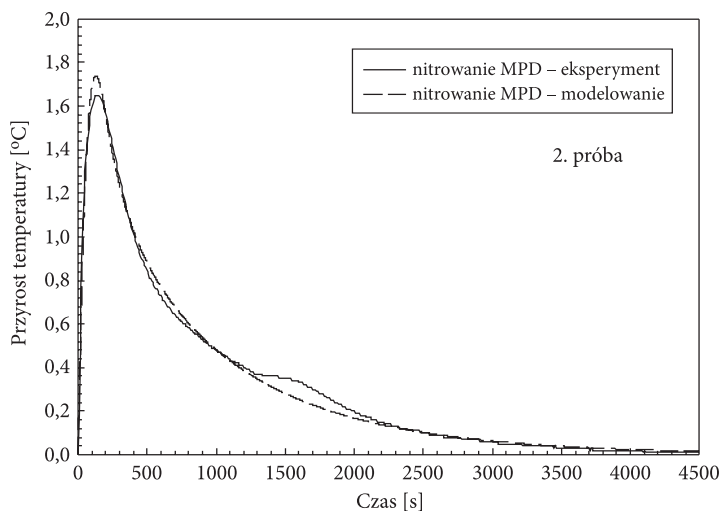
Parametr	$k_I$	$k_{II}$	$k_{III}$
$E_a$ [kJ]	89,2	78,6	69,3
$\log A$	14,6	11,9	9,4

Uzyskanie dobrej zgodności zmierzonych i obliczonych przebiegów zmiany temperatury w czasie nitrowania MPD w kalorymetrze reakcyjnym wymagało modyfikacji tych parametrów. Nowe wartości energii aktywacji i współczynników przedeksponencjalnych (tab. 5) wyznaczono metodą prób i błędów. Wartości współczynników  $A$  odpowiadają przypadkowi, gdy czas wyrażony jest w minutach.

TABELA 5  
Przyjęte do obliczeń w niniejszej pracy wartości energii aktywacji i współczynników przedekspotencjanych dla reakcji (3-5)

Parametr	$k_I$	$k_{II}$	$k_{III}$
$E_a$ [kJ]	88,0	79,0	69,3
log A	14,7	11,6	9,4

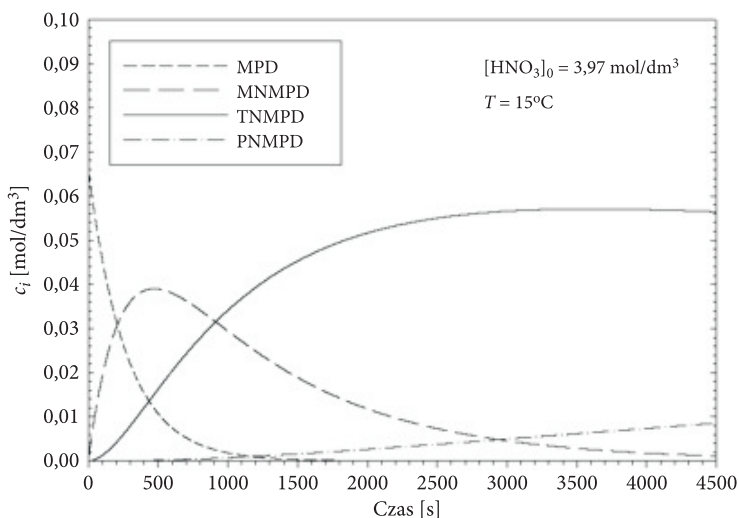
Do obliczeń wykorzystano dane z pomiaru ciepła nitrowania 1 g MPD w 100 ml stężonego (95%) kwasu siarkowego oraz 20 ml stężonego (100%) kwasu azotowego (tab. 2). W celu uzyskania dobrej zgodności czasów pojawienia się maksymalnej wartości przyrostu temperatury na krzywych eksperymentalnych i obliczonych, przyjmowano dla wszystkich przypadków  $t_r$  równe 220 s oraz ciepło rozpuszczania MPD w mieszaninie reakcyjnej identyczne z ciepłem rozpuszczania tego substratu w kwasie siarkowym (95 kJ/mol MPD). Przykładowe porównanie krzywych przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Porównanie doświadczalnej i teoretycznej zależności przyrostu temperatury od czasu w kalorymetrze dla procesu nitrowania MPD

Dla wszystkich przypadków zaobserwowano jakościową różnicę w przebiegu krzywych doświadczalnych i teoretycznych. Na krzywych teoretycznych nie występuje zmiana szybkości spadku temperatury dla czasu z przedziału 1300-1800 s. Może to oznaczać, że w modelu nie uwzględniono wszystkich procesów (reakcji) przebiegających w kalorymetrze. Jedną z przyczyn może być też powiązanie efektu cieplnego procesu nitrowania MPD z ubytkiem kwasu azotowego w kalorymetrze.

W układzie reakcyjnym występują właściwie trzy reakcje nitrowania: MPD, MNMPD i TNMPD (rys. 6). Jednakże efekt cieplny każdej z nich może być różny od przyjętego. W modelu zakładamy, że wydzielane ciepło jest związane z przebiegiem reakcji (3) i (4) i stosunek efektów cieplnych wynosi 1:3 (1 i 3 mole  $\text{HNO}_3$  są niezbędne do znitrowania 1 mola odpowiednio MPD i MNMPD). W rzeczywistości ten stosunek może być inny. Dlatego też konieczne jest prowadzenie dalszych badań w celu określenia efektów cieplnych tworzenia się produktów w poszczególnych etapach nitrowania MPD — reakcje (3-5).



Rys. 6. Obliczone zmiany stężenia molowego reagentów w kalorymtrze

### 3.3. Mieszanie kwasów siarkowego i azotowego

Do modelowania efektów cieplnych w procesie mieszania kwasu azotowego z kwasem siarkowym w kalorymtrze wykorzystano zmodyfikowane równanie (1):

$$\left(\rho c_p V + c_{pi}\right) \frac{dT}{dt} = r_{qm} V + UA (T_a - T), \quad (15)$$

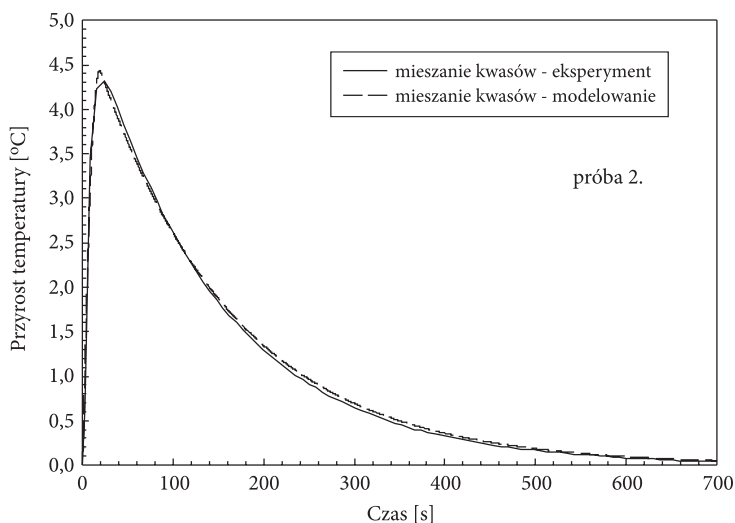
gdzie  $r_{qm}$  oznacza szybkość wydzielania (pochłaniania) ciepła mieszania. Pozostałe wielkości występujące w równaniu (15) zdefiniowano wcześniej.

Szybkość wydzielania się ciepła mieszania kwasów zależy od wielu czynników, między innymi od ilości obrotów mieszadła w jednostce czasu. W prezentowanym modelu założono, że szybkość generowania ciepła w trakcie mieszania kwasów opisuje równanie liniowe w postaci:

$$r_{qm} = \frac{2}{t_m} q_m \left( 1 - \frac{t}{t_m} \right), \quad (16)$$

gdzie:  $q_m$  jest całkowitym ciepłem mieszania kwasów przypadającym na jednostkę objętości roztworu;  
 $t_m$  — czasem całkowitego wymieszania kwasów.

Do obliczeń wykorzystano dane z pomiaru ciepła mieszania kwasu azotowego z kwasem siarkowym przedstawione w tabeli 3. Zadowalającą zgodność ilościową pomiędzy doświadczalnymi i obliczonymi krzywymi przyrostu temperatury uzyskano, przyjmując  $t_m = 20$  s. Przykładowe porównanie krzywych przedstawiono na rysunku 7. Dobra zgodność zmiany temperatury w funkcji czasu pozwala stwierdzić, że równanie (16) dobrze opisuje szybkość wydzielania się ciepła w czasie mieszania kwasów w kalorymetrze. Należy jednak pamiętać, że w przypadku nitrowania MPD w skali wielolaboratoryjnej dostarczanie kwasu azotowego do reaktora odbywa się w sposób ciągły i bezpośrednie zastosowanie równania (16) nie jest wówczas możliwe. Jednakże ze względu na bardzo szybkie mieszanie się kwasów (mała wartość  $t_m$  w stosunku do całkowitego czasu procesu nitrowania) można przyjąć, że ciepło mieszania wydziela się w reaktorze w sposób natychmiastowy, i powiązać to ciepło ze strumieniem dodawanego kwasu azotowego.



Rys. 7. Porównanie doświadczalnej i teoretycznej zależności temperatury od czasu przyrostu w kalorymetrze dla mieszania kwasu azotowego w kwasie siarkowym

## 4. Podsumowanie

Wyznaczone w pomiarach kalorymetrycznych ciepło rozpuszczania MPD w stężonym kwasie siarkowym wynosi 95 kJ/mol, zaś sumaryczne ciepło rozpuszczania i nitrowania MPD w mieszaninie kwasów siarkowego i azotowego wynosi 392 kJ/mol. Mieszaniu kwasu azotowego w kwasie siarkowym towarzyszy efekt cieplny równy 34 kJ/mol  $\text{HNO}_3$ .

Dobrą zgodność doświadczalnej i obliczonej zależności przyrostu temperatury w kalorymetrze uzyskano, opisując proces rozpuszczania cząstek MPD za pomocą prawa pierwiastka sześciennego. W przypadku mieszania kwasów azotowego i siarkowego zadowalającą zgodność uzyskano, gdy szybkość wydzielania się ciepła mieszania przybliżono funkcją liniowo zależną od czasu.

Proces nitrowania MPD opisano za pomocą modelu uwzględniającego kinetykę trzech reakcji nitrowania. Model zaproponowany dla procesu w skali wielkolaboratoryjnej wykorzystano do symulacji syntezy DADNE w kalorymetrze reakcyjnym. Wyznaczono nowe parametry równania Arrheniusa dla każdej reakcji. Otrzymane parametry oraz wyniki pomiaru ciepła rozpuszczania i nitrowania MPD oraz mieszania kwasów mogą być wykorzystane do modelowania syntezy DADNE w większej skali.

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

Artykuł wpłynął do redakcji 24.10.2011 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w styczniu 2012 r.

### LITERATURA

- [1] Z. CHYŁEK, W.A. TRZCIŃSKI, *Modelowanie syntezy 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (DADNE)*, Biul. WAT, 60, 2, 2011, 421-437.
- [2] 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.
- [3] Z. CHYŁEK, *Badanie kinetyki reakcji nitrowania 2-metylopirymidyna-4,6-dionu*, Biul. WAT, 56, 3, 2008, 27-37.
- [4] 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, 82, 10, 2009, 1785-1791.
- [5] G.A. AKSIELRUD, A.D. MOŁCZANOW, *Rozpuszczanie ciał stałych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1981.

Z. CHYŁEK, W.A. TRZCIŃSKI

**Calorimetric and theoretical investigation of heat effects and reaction kinetics for nitration of 2-methyl-4,6-dihydroxy-pyrimidine**

**Abstract.** The thermal effects accompanying the process of nitration of 2-methyl-4,6-dihydroxy-pyrimidine (MDP) were investigated. Measurements were performed using a reaction calorimeter DRC Evolution delivered by Setaram. The heat of solution of MDP in concentrated sulfuric acid (95%), the heat of mixing of nitric acid (100%) with sulfuric acid (95%) and the heating effect of nitration of MDP in a mixture of nitric and sulfuric acids were measured. The heat of solution of MDP was  $95 \pm 3$  kJ/mol, while the total heat effect of nitration MDP was  $392 \pm 9$  kJ/mol. The measured heat of solution of acids was  $34 \pm 2$  kJ/mol HNO<sub>3</sub>. Analysis of literature data and own research allowed us to propose the model of kinetics for nitration of MDP. The model was used to simulate phenomena and reactions running in the reaction calorimeter. The experimental data were compared with modelling results. The parameters of the rate constants of reactions running in the calorimeter were determined.

**Keywords:** DADNE, heat of reaction, kinetics, modelling of synthesis

