

ПРОСТАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЯ ДИНИТРАМИДА ПРИ ЕГО ПОЛУЧЕНИИ СУЛЬФАМАТНЫМ СПОСОБОМ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

А.П. Вандель, С.В. Лайлов, А.В. Сологубов, К.Н. Карпеченко, Е.А. Комарова, В.С. Кормачева, Д.И. Колено, Е.А. Петров

Предложена упрощенная кинетическая модель процесса получения динитрамида (ДНА) нитрованием сульфамата. Проведен анализ влияния времени дозировки исходного на динамику накопления продукта. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных кривых накопления ДНА, и показано, что экспериментальные результаты можно описать в предположении уменьшении кинетических констант при протекании процесса.

Ключевые слова: динитрамид, кинетика, нитрование, модель.

1. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Проведение химических процессов, осложненных фазовым переносом реагентов (например, растворением) или, вообще, ограниченной скоростью доставки их в зону реакции – достаточно распространенное явление. Если интересующий нас продукт является конечным в последовательности реакций, увеличение времени поступления реагента приведет лишь к увеличению продолжительности техпроцесса, тогда как, если в доступных условиях продукт не только образуется, но и разрушается, то, оно, очевидно, вызовет и потерю в выходе.

Для упрощения дальнейших рассуждений будем считать растворимость реагента бесконечной (некоторые особенности процесса, когда концентрация реагента лимитируется его растворимостью и скоростью растворения, рассмотрены в [1]).

Попробуем построить примитивную кинетическую модель системы с ограниченной скоростью подачи исходного реагента и проанализируем ее применимость на примере синтеза динитрамида (ДНА) нитрованием сульфаматов серно-азотной нитрующей смесью [2] в периодическом процессе. Высокая скорость и большой тепловой эффект реакции нитрования требуют проводить загрузку сульфамата, ориентируясь на температуру в системе (обычно не выше $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$), что ограничивает скорость его дозировки.

Интерес к ДНА обусловлен широким применением его солей в оборонной и гражданской промышленности.

Наибольшее практическое значение из всех известных солей ДНА имеет АДНА, которая является высокоэффективным, эколо-

гически чистым окислителем для наиболее мощных твердотопливных композиций, в том числе межконтинентальных баллистических ракет и стартовых ускорителей космических кораблей типа «Шаттл». Замена перхлората аммония на АДНА позволяет повысить энергетическую эффективность топлив и снизить ущерб, наносимый окружающей среде, так как продукты сгорания составов на основе АДНА практически не содержат хлороводорода, вызывающего кислотные дожди, и образующего во влажной атмосфере легко обнаруживаемый дымный след. Прозрачность продуктов сгорания позволяет с успехом применять ее в качестве основного окислителя для ракетных систем с лазерным наведением (ЗУР, ПТУРС).

Привлекательным качеством солей ДНА, в частности, гуанилмочевинной (ГМС ДНА) является относительно низкая температура горения, что делает их перспективными компонентами порохов для ствольной артиллерии.

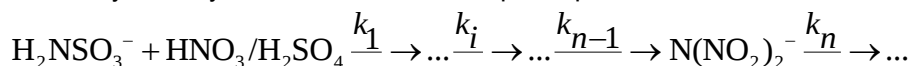
Благодаря высокой электропроводности продуктов сгорания, калиевая соль ДНА рассматривается в качестве окислителя перспективных плазмообразующих топлив для МГД-генераторов. Вероятно, интерес в этом приложении представляют и соли других элементов с низким потенциалом ионизации, например, цезия и рубидия. Литиевая соль ДНА используется в качестве электролита в элементах питания с жидким серосодержащим катодом, при этом скорость саморазряда уменьшается до 30 раз. Соли ДНА проявляют солюбилизирующую способность по отношению к органическим основаниям, это, например, позволяет повысить приблизительно в два раза эффективность протриптилина (препарата для лечения болезни Альцгеймера).[3]

Будем считать, что все химические ре-

ПРОСТАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЯ ДИНИТРАМИДА ПРИ ЕГО ПОЛУЧЕНИИ СУЛЬФАТНЫМ СПОСОБОМ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

акции, протекающие в системе, необратимы и первого порядка по «ключевым» компонентам (т.е., в нашем примере – сульфату, ДНА и полупродуктам на пути получения последне-

го), стехиометрические коэффициенты которых во всех уравнениях реакций равны единице, и изменениями объема системы можно пренебречь.



Обозначим: τ_0 – время загрузки реагента, $k_1, k_2, \dots, k_n$ – кажущиеся кинетические константы (коэффициенты) скоростей соответствующих реакций (последняя из них – реакция распада продукта), A_0 – максимально-достижимая концентрация исходного реагента (каковая образовалась бы, если бы не происходило химических превращений), A_i – текущая концентрация i -того реагента, причем индекс 1 относится к исходному.

Понятно, что $k_1, k_2, \dots, k_n$ не являются истинными константами, т.к. зависят от концентраций «фоновых» (например, нитрующего) реагентов. Как правило, эти реагенты берутся в большом избытке, поэтому их концентрации считаются практически неизменными. Ниже (п.3) мы покажем, что для процесса получения ДНА такое предположение не выполняется.

Введя переменные $\theta = t/\tau_0$, $\kappa_i = k_i\tau_0$, $\alpha_i = A_i/A_0$ (т.е., α_i – текущий выход i -того продукта), получим уравнения для скоростей реакций в безразмерном виде:

$$\frac{d\alpha_1}{d\theta} = \begin{cases} 1 - \kappa_1\alpha_1, & \theta \leq 1 \\ -\kappa_1\alpha_1, & \theta \geq 1 \end{cases} \quad (1-1)$$

$$\frac{d\alpha_2}{d\theta} = \kappa_1\alpha_1 - \kappa_2\alpha_2 \quad (1-2)$$

...

$$\frac{d\alpha_n}{d\theta} = \kappa_{n-1}\alpha_{n-1} - \kappa_n\alpha_n \quad (1-n)$$

Решение этой цепочки уравнений, удовлетворяющее начальному условию $\alpha_i = 0$ при $\theta = 0$ для всех i – цепочка функций (2) [4]:

$$\alpha_1 = \begin{cases} (1 - e^{-\kappa_1\theta}) / \kappa_1, & \theta \leq 1 \\ (e^{\kappa_1} - 1)e^{-\kappa_1\theta} / \kappa_1, & \theta \geq 1 \end{cases} \quad (2-1)$$

$$\alpha_2 = \exp(-\kappa_2\theta) \int_0^\theta \kappa_1\alpha_1 e^{\kappa_2 t} dt, \quad (2-2)$$

...

$$\alpha_n = \exp(-\kappa_n\theta) \int_0^\theta \kappa_{n-1}\alpha_{n-1} e^{\kappa_n t} dt \quad (2-n)$$

Выбор числа учитываемых стадий должен определяться разумным компромиссом между стремлением к точности описания и доступным количеством экспериментальной информации.

Будем для простоты считать одностадийным (хотя, в случае синтеза ДНА стадий, как минимум, две) процесс образования интересующего нас полупродукта (в дальнейшем, «продукта»). Т. о., κ_1 – константа образования, а κ_2 – константа распада (разложения).

Тогда, после подстановки в (2-2) выражения α_1 из (2-1), имеем:

$$\alpha_2 = \begin{cases} \frac{1 - e^{-\kappa_2\theta}}{\kappa_2} - \frac{e^{-\kappa_1\theta} - e^{-\kappa_2\theta}}{\kappa_2 - \kappa_1}, & \theta \leq 1 \\ \frac{e^{-\kappa_2\theta}}{\kappa_1 - \kappa_2} \left(\frac{\kappa_1(e^{\kappa_2} - 1)}{\kappa_2} - (e^{\kappa_1} - 1)e^{-(\kappa_1 - \kappa_2)\theta} \right), & \theta \geq 1 \end{cases} \quad (3)$$

Параллельно протекающие реакции, в которых участвует исходный реактив, можно

учесть заменой в (3) κ_1 на κ' (сумму констант его расходования) и введением множителя κ_1/κ' :

$$\alpha_2 = \begin{cases} \frac{\kappa_1}{\kappa'} \left(\frac{1 - e^{-\kappa_2\theta}}{\kappa_2} - \frac{e^{-\kappa'\theta} - e^{-\kappa_2\theta}}{\kappa_2 - \kappa'} \right), & \theta \leq 1 \\ \frac{e^{-\kappa_2\theta}}{\kappa' - \kappa_2} \frac{\kappa_1}{\kappa'} \left(\frac{\kappa'(e^{\kappa_2} - 1)}{\kappa_2} - (e^{\kappa'} - 1)e^{-(\kappa' - \kappa_2)\theta} \right), & \theta \geq 1. \end{cases}$$

Интересно, что в случае $\kappa_1 > \kappa_2$ функция α_2 при $\theta \rightarrow \infty$ асимптотически пропорциональна $\exp(-\kappa_2\theta)$, и наоборот, $\exp(-\kappa_1\theta)$, когда $\kappa_2 > \kappa_1$.

Как нетрудно убедиться, при

$$\theta(\max) = \frac{\ln[(e^{\kappa_1} - 1)/(e^{\kappa_2} - 1)]}{\kappa_1 - \kappa_2}, \quad (4)$$

α_2 достигает максимума, равного

$$\alpha_{2\max} = \frac{1}{\kappa_2} \left(\frac{e^{\kappa_2} - 1}{e^{\kappa_1} - 1} \right)^{\frac{\kappa_1}{\kappa_1 - \kappa_2}} \quad (5)$$

При $\kappa_1, \kappa_2 \rightarrow 0$ максимальный выход зависит только от отношения констант:

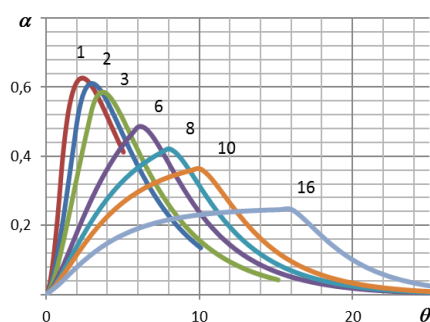
$$\alpha_{2\max} = \left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1} \right)^{\frac{\kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2}} = \left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1} \right)^{\frac{1}{\kappa_1/\kappa_2 - 1}}, \quad (6)$$

а реальное время его достижения с уменьшением длительности дозировки стремится к пределу, обратно пропорциональному константам [5]:

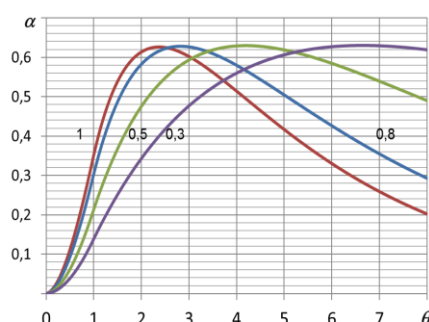
$$\tau(\max) = \frac{\ln \kappa_1 / \kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2} = \frac{\ln \kappa_1 / \kappa_2}{\kappa_2 (\kappa_1 / \kappa_2 - 1)} = \frac{\ln \kappa_1 / \kappa_2}{\kappa_1 (1 - \kappa_2 / \kappa_1)}. \quad (7)$$

2. КРИВЫЕ НАКОПЛЕНИЯ ПРОДУКТА В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Качественно очевидный вывод об уменьшении выхода с ростом времени загрузки иллюстрируется рисунок 1а, при этом момент достижения максимального выхода становится все ближе к окончанию ее. При $\kappa_1 < 1$ уменьшение констант образования и разложения (при постоянном отношении κ_1/κ_2) смещает положение максимума выхода в сторону больших θ , незначительно изменяя его величину и реальное время достижения (рисунок 1б, 2).

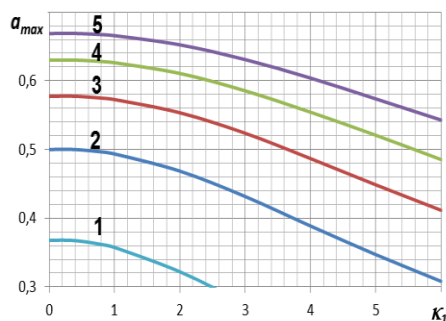


а

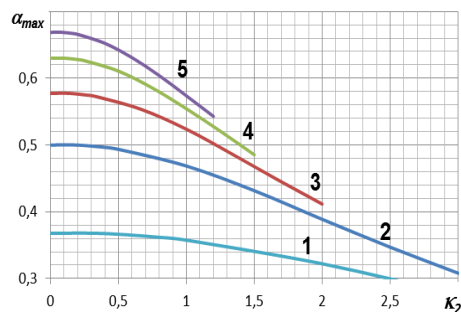


б

Рисунок 1 – Кривые выхода продукта при разной продолжительности загрузки (пропорциональной значениям кинетических коэффициентов) и $\kappa_1/\kappa_2 = 4$. Масштаб временной оси на рисунке 1а растянут пропорционально значению τ_0 . Цифры у кривых – значения κ_1



а



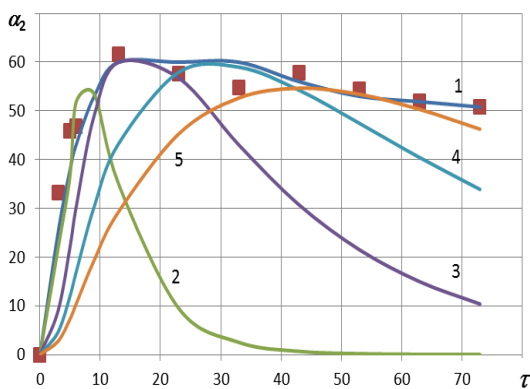
б

Рисунок 2 – Зависимость максимального выхода продукта от безразмерных констант образования (а) и разложения (б). Цифры у кривых – значения κ_1/κ_2

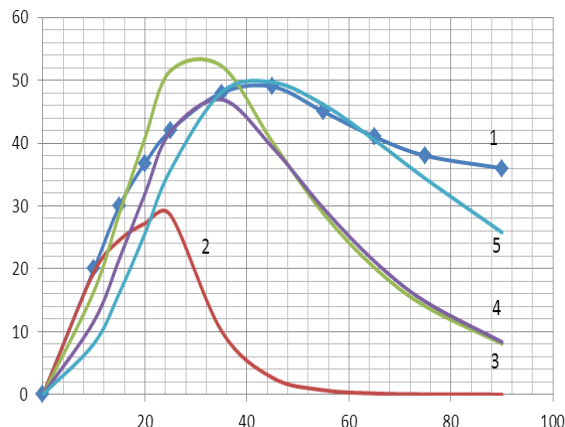
ПРОСТАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЯ ДИНИТРАМИДА ПРИ ЕГО ПОЛУЧЕНИИ СУЛЬФАТНЫМ СПОСОБОМ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Рисунок 2 иллюстрирует зависимость максимального выхода от k_1 , k_2 и их отношения, определяемую выражениями (5), (6) и (6'). Как видно, при $k_1 < 1$ с хорошей точностью $\alpha_{2\max}$ определяется исключительно значением k_1/k_2 .

Зависимость кинетики именно от произведения $k_1 t_0$ вызывает любопытный, но почти очевидный вывод: компенсировать негативное действие на выход большой длительности загрузки можно, уменьшив константы скорости образования и разложения, например, путем понижения температуры. Обратно, если загрузить исходные очень быстро (чтобы выполнялось условие $k_1 < 1$, а лучше – $k_1 \ll 1$) можно проводить процесс с максимальной скоростью, ограничиваемой лишь соотношениями достаточности теплообмена.



а



б

Рисунок 3 – а – Экспериментальная (1) и расчетные для значений безразмерных констант $k_1/k_2 = 3,2/0,8$ (2), $0,85/0,22$ (3), $0,4/0,12$ (4), и $0,23/0,09$ (5) кривые накопления ДНА при нитровании. Условия опыта: температура -30°C , время дозирования 6 мин
б – экспериментальная (1) и расчетные для значений безразмерных констант $k_1/k_2 = 13,3/3,3$ (2), $3,58/0,92$ (3), $2,2/1,0$ (4), и $1,3/0,6$ (5) кривые накопления ДНА при нитровании. Условия опыта: температура -30°C , время дозирования 25 мин

Интересно, что отношение констант с течением времени (увеличением конверсии) падает.

Попытаемся связать величины коэффициентов с составом реакционной массы. Для анализа (методология его предложена А.А. Лобановой и А.Л. Лекомцевым) классифицируем кислоты как «сильные» – серная по первой ступени, азотная и динитрамид – и «слабые» – серная по второй ступени. Расчет аналитических концентраций компонентов показывает, что, хотя общая концентрация свободных кислот растет, концентрация сильных кислот в ходе нитрования уменьшается на 11 % (приблизительно на 1г-э/кг).

Падение кажущейся константы разложе-

3. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

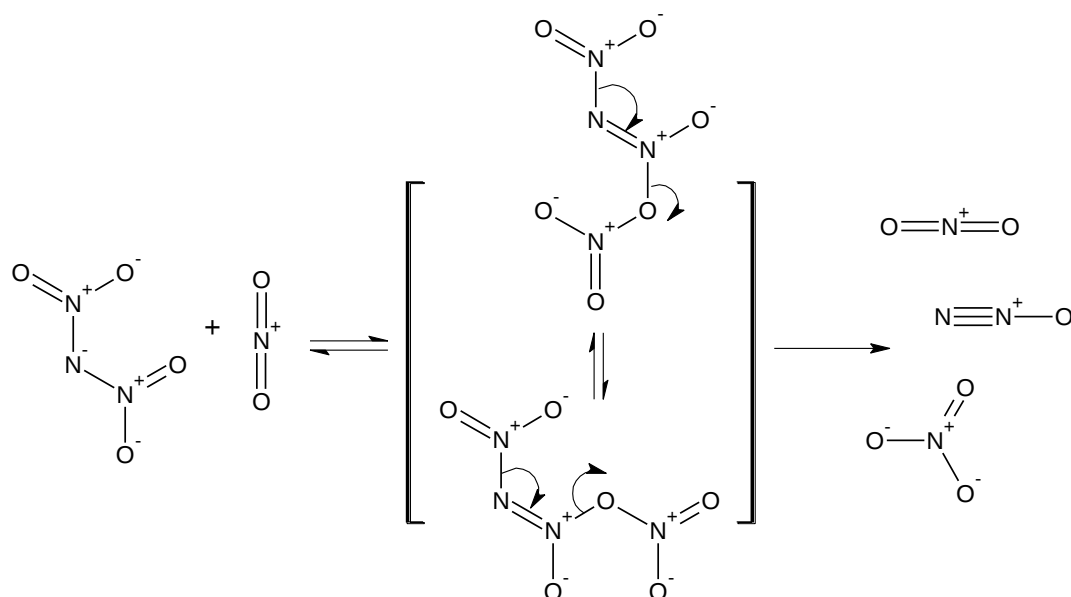
Эффективные значения констант скоростей можно оценить, подгоняя теоретический график периодического процесса (рисунок 1) к экспериментальному. Задачу можно упростить, определив одну из них независимым методом (удобнее – константу разложения из данных по распаду АДНА в нитромассе).

Однако, если взять значения k_2 , полученные таким образом, и реальные времена загрузки, можно воспроизвести только восходящую ветвь кривой выхода продукта. Добиться совпадения расчетных и экспериментальных α_2 в ниспадающей части удастся, лишь приняв, что k_1 и k_2 за время реакции уменьшаются на порядок (рисунок 3).

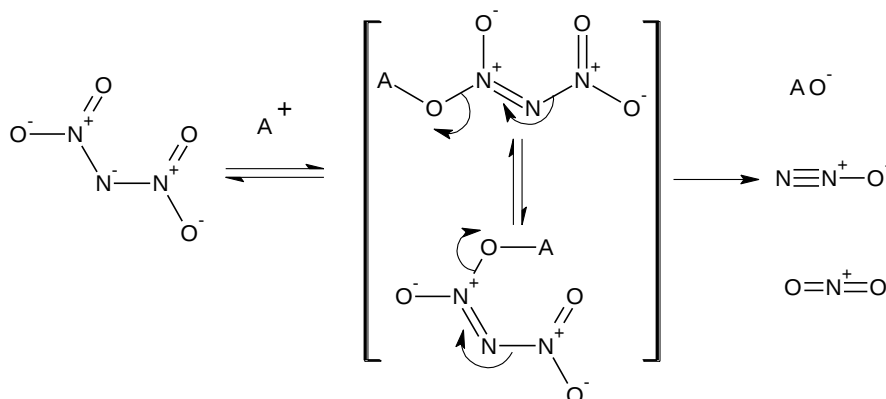
ния на порядок трудно объяснить, если считать ее пропорциональной концентрации ионов лиония, поскольку последняя едва ли уменьшается столь резко при незначительном понижении концентраций кислот. Поэтому достаточно правдоподобным выглядит тезис о ведущей роли в обоих процессах иона нитрония (и/или других нитрующих агентов и, вообще, кислот Льюиса) как определяющего нитрующую активность системы и участвующего в реакции разложения динитрамида через образование малоустойчивого продукта «избыточного нитрования» – О-изомера тринитроазота (или соответствующих аналогов, образующихся при атаке мощным электрофилом одного из атомов кислорода нитро-

групп). По результатам квантово-механических расчетов, это вещество быстро распадается

на закись азота и элементы азотного ангидрида – ионы нитрония и нитрата [6]:



или, в общем виде



В дальнейших исследованиях мы постараемся подтвердить предположение о резком падении активности нитрующей смеси с помощью т.н. индикаторов нитрующей активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ процесса получения нестойкого в реакционной массе продукта на основе упрощенной кинетической модели, учитывающей ограниченность скорости подачи реагента, показывает, что объяснить зависимость выхода от времени можно, лишь в предположении о резком уменьшении при протекании реакции кажущихся значений кинетических коэффициентов образования и разложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вандель, А. П. Простая модель динамики накопления аминонитрозофуразана при окислении

диаминофуразана / А. П. Вандель // Ползуновский вестник. – 2014. – № 4, том 2. С. 75–79.

2. Langlet A., Oestmark H., Wingborg N., – Method of Preparing Dinitramidic Acid and Salts Thereof, PCT Int. Appl., WO 97/06099 (1997), ICI⁶ C01B 21/082, C06B 25/00, 25/10, 41/00

3. Вандель, А. П. Применение солей динитрамида / А. П. Вандель, А. А. Лобанова, В. С. Логина // Ж. Прикл. Химии. – 2009. – Т. 82, Вып. 10. – С. 1609–15.

4. Камке, Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям / Э. Камке. – М.: Наука, 1976. – 576 с.

5. Никольский, Б. П. Справочник химика: т. 3 / Б. П. Никольский. – Л.: Химия, 1965. – 1008 с.

6. Стреленко Ю. А., Иоффе С. Л. – Частное сообщение, февраль 2010 г.

Лайлов Сергей Владимирович, аспирант, Бийский технологический институт филиал Алтайского государственного технического университета имени И.И. Ползу-

ПРОСТАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЯ ДИНИТРАМИДА ПРИ ЕГО ПОЛУЧЕНИИ
СУЛЬФАМАТНЫМ СПОСОБОМ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

нова (БТИ филиал АлтГТУ им. И.И. Ползунова), e-mail: lailov.ser@yandex.ru, тел.: (3854) 30-58-08.

Петров Евгений Анатольевич, профессор, доктор технических наук, главный научный сотрудник, заведующий базовой кафедрой «ХТЭМИ» БТИ филиал АлтГТУ им. И.И. Ползунова, тел.: (3854) 30-59-22.

Вандель Александр Павлович, начальник лаборатории АДНА, акционерное общество Федеральный научно-производственный центр «Алтай» (АО «ФНПЦ «Алтай»), тел.: (3854) 30-59-80.

Сологубов Андрей Валерьевич, инженер 2-ой категории лаборатории АДНА, акционерное общество Федеральный научно-производственный центр «Алтай» (АО «ФНПЦ «Алтай»), тел.: (3854) 30-58-08.

Карпеченко Константин Николаевич, ведущий инженер лаборатории АДНА, акционерное общество Федеральный научно-производственный центр «Алтай» (АО «ФНПЦ «Алтай»), тел.: (3854) 30-13-97.

Комарова Елена Антоновна, инженер 2-ой категории лаборатории АДНА, акционерное общество Федеральный научно-производственный центр «Алтай» (АО «ФНПЦ «Алтай»), тел.: (3854) 30-14-88.

Кормачева Валентина Сергеевна, инженер 1-ой категории лаборатории АДНА, акционерное общество Федеральный научно-производственный центр «Алтай» (АО «ФНПЦ «Алтай»), тел.: (3854) 30-14-88.

Колено Данил Иванович, инженер лаборатории АДНА, акционерное общество Федеральный научно-производственный центр «Алтай» (АО «ФНПЦ «Алтай»), тел.: (3854) 30-58-08.