

3,4-二氨基呋咱基氧化呋咱合成的反应动力学模型

金建平, 周彦水, 罗志龙, 张志忠, 周 诚, 陈 超

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:以3-氨基-4-酰胺肟基呋咱为原料合成了3,4-二氨基呋咱基氧化呋咱,考察了反应体系中反应物浓度、温度和反应时间对反应速率的影响。通过ChemCAD速率回归计算程序对实验数据进行回归计算,并将速率方程进行线性化处理,得到反应级数、反应活化能和频率因子,建立了3,4-二氨基呋咱基氧化呋咱合成反应的动力学模型,计算值与实验值的相对误差均小于1%,说明动力学方程及动力学参数与3,4-二氨基呋咱基氧化呋咱的反应动力学行为相吻合。从反应动力学模型得出,降低反应温度、提高起始原料AAOF浓度、降低硫酸浓度、采用分批加入硫酸的间歇操作方式都可抑制副反应的发生,提高目标产物的转化速率和选择性。

关键词:物理化学;动力学模型;3,4-二氨基呋咱基氧化呋咱;3-氨基-4-酰胺肟基呋咱;ChemCAD

中图分类号:TJ55;TQ226

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)01-0037-05

Kinetic Model of Synthesizing 3,4-Diaminofurazanofuroxan

JIN Jian-ping, ZHOU Yan-shui, LUO Zhi-long, ZHANG Zhi-zhong, ZHOU Cheng, CHEN Chao
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The 3,4-diaminofurazanofuroxan was synthesized with 3-aminofurazane-4-carboxamidoxime as raw material, the effects of the concentration of reagent, reaction temperature and reaction time in the reaction system on the reaction rate were investigated. According to the regression calculation of the experimental data with Batch reactor kinetic rate regression by ChemCAD and the rate equation processed by linearization, the reaction order, reaction activation energy and frequency factor were received and the kinetic model of DAFF synthesis was set up. The relative error between the experimental value with calculated one was less than 1% through analyzing the error of the kinetic model, showing that kinetic equation and kinetic parameters were consistent with the reaction kinetic behavior. The conversion rate and selectivity can be improved by the inhibition of side reactions through decreasing the temperature of the reaction, increasing the concentration of the original material, reducing the concentration of the sulfuric acid, and using the batch operation model with stage addition.

Key words: physical chemistry; dynamic simulation; 3,4-diaminofurazanofuroxan; 3-aminofurazane-4-carboxamidoxime; ChemCAD

引 言

3,4-二氨基呋咱基氧化呋咱(DAFF)是合成含能化合物DNTF的重要中间体,以DAFF作前体可合成出含硝基、叠氮基、偶氮基、氧化偶氮基等系列性能优异的新型高能化合物。该类化合物具有高密度、高标准生成焓、高氮含量等优点,可应用于传爆系统点火、聚能药柱、巡航导弹及反弹导弹

战斗部装药^[1-3]。

目前,DAFF的合成主要采用3-氨基-4-酰胺肟基呋咱(AAOF)经重氮化、分子间缩合等反应^[4],但反应过程中容易发生副反应,目标物收率不高,仅为60%左右。本研究以3-氨基-4-酰胺肟基呋咱为原料合成DAFF,考察了反应体系中反应物浓度、温度和反应时间对反应速率的影响。在实验数据的基础上建立了反应动力学模型,并对其合成反应规律进行预测和探索。

收稿日期:2010-08-20; 修回日期:2010-09-23

基金项目:国家重大专项基础研究项目

作者简介:金建平(1956—),男,高级工程师,从事化工合成工艺研究和设计工作。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

AAOF, 白色结晶, 自制, m. p. 190~191℃; 亚硝酸钠、硫酸、二氯甲烷均为分析纯试剂, 天津化学试剂厂。

250 mL 玻璃反应器(配有搅拌器、温度计、冷凝器), 浴浴(恒温控制, 温度偏差为±1℃); 可控硅温控仪, 岛津 LC-VP 高效液相色谱分析仪; 岛津 GC-MS-QP2010 Plus 气质联机分析仪。

1.2 实验方法

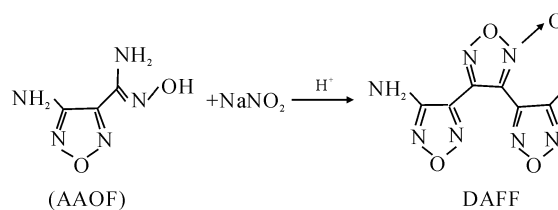
在装有电动搅拌器和温度计的 250 mL 三口烧瓶中加入 AAOF、亚硝酸钠和浓硫酸, 用二氯甲烷作为溶剂, 冷却搅拌下, 分别在不同温度(10、20、30 和 40℃)下进行反应。然后分别在反应 1.0、2.0、2.5、3.3 h 后将反应装置内温度迅速降低至 0℃, 马上过滤分离操作, 用液相色谱仪和气质联机分析仪对反应产物进行定量分析, 测定反应物和产物的浓度。

2 反应动力学模型的建立

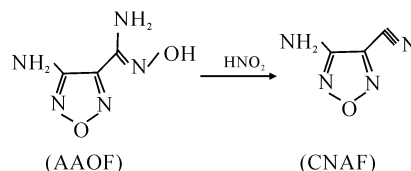
2.1 反应动力学方程

3-氨基-4-酰胺脒基咪唑(AAOF)在酸性条件下首先进行重氮化, 然后分子间缩合, 生成 3,4-二氨基咪唑基氧化咪唑(DAFF)。用重氮化试剂将 AAOF 的氨基转化为重氮化盐, 经脱氮、置换、缩合反应得到目标化合物, 但在反应过程中还发生较多副反应。研究表明^[5], 在反应过程中生成的中间体氧化脒二聚体很容易发生脱氧副反应, 即由反应体系中存在的 N₂O₃ 还原为氰基咪唑副产物, 表明该过程存在着明显的并联副反应。另外, 3-氨基-4-酰胺脒基咪唑(AAOF)中氨基的反应活性高, 在酸性介质中还可能生成少量偶氮化合物。DAFF 合成是一个伴随诸多副反应的复杂过程, 由于实验测定工作难度较大, 暂时没有对其他复杂副产物进行定性分析。为了简化反应动力学模型, 在 DAFF 的合成过程中, 只考虑生成氨基氰基咪唑(CNAF)^[6]的副反应, 因其他少量副反应的影响较小, 不予考虑。

AAOF 在低温下与亚硝酸钠进行重氮化反应, 经脱氮、分子间缩合生成 DAFF, 此反应速度较快, 可看为不可逆反应, 其主反应方程式为:



副反应方程式为:



假设 DAFF 合成的主副反应都具有幂级数的形式, 则动力学模型可表示为:

$$r_1 = -(\mathrm{d}C_{\mathrm{DAFF}}/\mathrm{d}t) = k_1 C_{\mathrm{AAOF}}^a C_{\mathrm{NaNO}_2}^b C_{\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4}^c$$

$$r_2 = -(\mathrm{d}C_{\mathrm{DAFF}}/\mathrm{d}t) = k_2 C_{\mathrm{AAOF}}^d C_{\mathrm{NaNO}_2}^e C_{\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4}^f$$

该反应可以采用经典的 Arrhenius 拟均相 n 级反应动力学模型描述, 其主副反应的速率常数与温度之间的关系为:

$$k_1 = A_1 \exp(-E_1/RT)$$

$$k_2 = A_2 \exp(-E_2/RT)$$

将 k_1 、 k_2 代入上式, 得 DAFF 合成反应动力学模型的表达式为:

$$r_1 = A_1 \exp(-E_1/RT) C_{\mathrm{AAOF}}^a C_{\mathrm{NaNO}_2}^b C_{\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4}^c$$

$$r_2 = A_2 \exp(-E_2/RT) C_{\mathrm{AAOF}}^d C_{\mathrm{NaNO}_2}^e C_{\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4}^f$$

2.2 数据处理

在 DAFF 合成过程中, 反应温度、反应时间和反应物浓度的变化对 DAFF 的合成收率有较大影响。为了进行动力学模型参数的回归计算, 需要根据实验数据和化学计量关系将反应液组成换算成摩尔浓度, 经计算得到不同反应温度和反应时间所对应反应物和生成物的实时摩尔浓度关系(见表 1 和表 2)。

表 1 不同反应温度时各组分的浓度变化

Table 1 Concentration changes of components at different reaction temperatures

$t/^\circ\mathrm{C}$	$C/(\mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1})$		
	NaNO_2	AAOF	DAFF
10	0.0860	0.1799	0.2702
20	0.0560	0.1655	0.2681
30	0.0307	0.1544	0.2652
40	0.0040	0.1409	0.2637

表 2 40℃时各组分的浓度变化

Table 2 The concentration changes of components at 40℃

t/h	C/(mol·L ⁻¹)		
	NaNO ₂	AAOF	DAFF
0	0.8299	0.8299	0
1.0	0.1639	0.2585	0.2424
2.0	0.0669	0.1741	0.2623
2.5	0.0371	0.1579	0.2634
3.3	0.0040	0.1409	0.2637

2.3 反应级数的确定

采用美国 Chemstations 公司化工模拟软件 ChemCAD 6.1^[7] 动态反应器模块 CC-ReACS 的速率回归计算程序 (Reaction rate regression), 用最新的计算方法对反应速率进行模拟和拟合。反应速率的初始参数设定为: $k_1 = 0.0008$; $k_2 = 5 \times 10^{-6}$ 。反应速率方程时间单位采用秒; 反应活化能单位为 J/mol。曲线的拟合计算采用四阶隐含式龙格库塔法 (Runge-Kutta) 积分方法, 回归计算中采用复合形 (complex) 算法。

在回归程序计算的输入和编辑菜单 (Input/Edit rate profile) 中填入实验数据, 经检查初始估值后, 执行回归计算 (Perform regression), 得到 AAOF、NaNO₂ 和 H₂SO₄ 的主反应物动力学回归浓度指数分别为 1.2178、1.1776 和 0.8630; 副反应动力学回归浓度指数分别为 0.9496、0.3423 和 1.5556。

2.4 反应速率的线性回归

用速率回归计算程序, 分别计算 10、20、30 和 40℃ 4 个点的平均反应速率常数, 得到主、副反应速率常数及回归计算误差见表 3 和表 4。

表 3 不同温度下主反应的速率常数及回归误差

Table 3 Rate constant and regression error of the main reaction at different temperatures

T/K	$T_k^{-1}/10^3$	$k_{ave}/10^4$	$\ln k_{ave}$	$R/10^6$
283	3.53	1.4935	-8.8092	2.1381
293	3.41	1.8453	-8.5977	2.9320
303	3.30	2.2845	-8.3842	3.6826
313	3.20	3.2845	-8.0211	4.5698

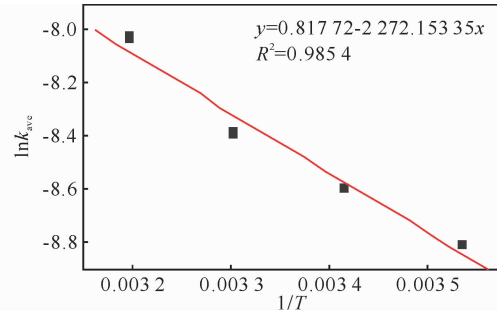
注: R 为回归计算误差平方的平均值,

表 4 不同温度下副反应的速率常数及回归误差

Table 4 Rate constant and regression error of the side reaction at different temperatures

T/K	$T_k^{-1}/10^3$	$k_{ave}/10^5$	$\ln k_{ave}$	$R/10^6$
283	3.53	0.9234	-11.5926	2.1381
293	3.41	1.2598	-11.2820	2.9320
303	3.30	1.6872	-10.9899	3.6826
313	3.20	2.4858	-10.6023	4.5698

根据阿累尼乌斯方程: $k = Ae^{-E/RT}$, 将速率方程进行线性化得: $\ln k = \ln A - E/RT$ 。用 Origin7.0 分别对表 3 和表 4 中的数据作图 (图 1) 和线性回归分析, 可得主反应线性方程。

图 1 主反应 $\ln k_{ave}$ 与 $1/T$ 之间的关系Fig. 1 The $\ln k_{ave}$ vs. $1/T$ relationship for the main reaction

由图 1 可看出, 拟合曲线的相关系数为 0.9854, 说明 $\ln k_{ave} - 1/T$ 基本为一线性关系, 能很好地符合阿累尼乌斯方程。主反应指前因子 A_1 和活化能 E_1 分别为: $\ln A_1 = -0.8177$, $A_1 = 0.4414$; $-E_1/R = -2272.1534$, $E_1 = 18890.6830$ 。

副反应速率参数线性方程为: $y = -1.4280 - 2883.1941x$ 。副反应指前因子 A_2 和活化能 E_2 分别为: $\ln A_2 = -1.4280$, $A_2 = 0.2398$; $-E_2/R = -2883.1941$, $E_2 = 23970.8758$ 。

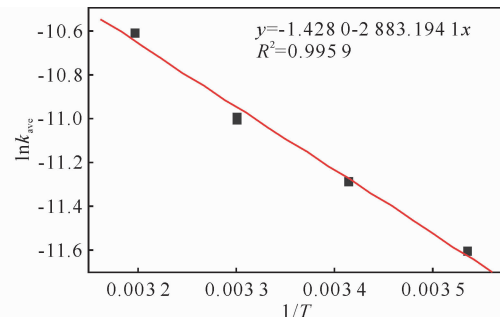
最后, 得到反应温度在 10~40℃ 合成 DAFF 主副反应动力学模型为:

$$r_1 = 4.414 \times 10^{-1} \exp(-18891/RT) \times$$

$$C_{AAOF}^{1.22} C_{NaNO_2}^{1.18} C_{H_2SO_4}^{0.86}$$

$$r_2 = 2.389 \times 10^{-1} \exp(-23971/RT) \times$$

$$C_{AAOF}^{0.95} C_{NaNO_2}^{0.34} C_{H_2SO_4}^{1.56}$$

图 2 副反应 $\ln k_{ave}$ 与 $1/T$ 之间的关系Fig. 2 The $\ln k_{ave}$ vs. $1/T$ relationship for the side reaction

2.5 动力学模型的检验和误差分析

用所建立的 DAFF 合成反应动力学模型进行动态模拟计算, 并将其与实验值进行比较。

将回归动力学方程参数输入至 DAFF 动态反应器模型中,在动态(Dynamics)命令菜单下,设置“积分时间”为 200 min,“积分步长”设置为 1.2 min,进行动态反应器的模拟,分别得到 40℃ 以下反应器内各组分摩尔浓度随时间的变化曲线(图 3)和在不同温度下实验值与模拟计算值的比较(图 4)。

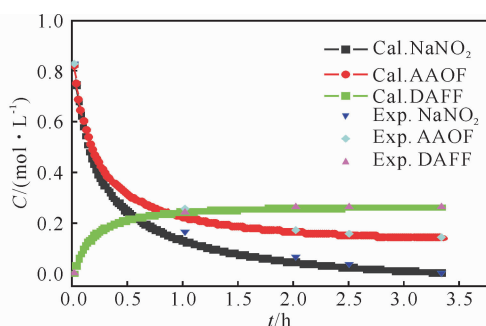


图 3 40℃ 时各组分摩尔浓度与时间的关系曲线

Fig. 3 The vary curve of molar concentration with time for compound process at 40℃

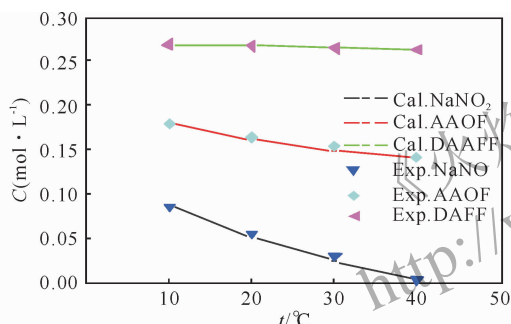


图 4 不同温度下各组分摩尔浓度实验值与计算值的比较

Fig. 4 Comparison of the simulation calculation values with experimental data at different temperatures

从图 3 和图 4 可看出,实验数据点基本上在反应速率模拟曲线上。试验值与模型计算值的误差分析见表 5。

表 5 各组分摩尔浓度实验值与计算值的相对误差

Table 5 The relative error between the experimental values with calculated ones

实验批号	t/℃	C/(mol · L ⁻¹)		相对误差/%
		实验值	计算值	
DAFF-21	10	0.2691	0.2702	0.4088
DAFF-23	20	0.2697	0.2681	0.5933
DAFF-25	30	0.2672	0.2652	0.7485
DAFF-27	40	0.2624	0.2637	0.4954

从表 5 可以看出,试验值与动力学方程计算值的相对误差均小于 1%。因此,该动力学模型回归计算出的结果误差非常小。经检验,所得 DAFF 合成反应速率模型是可信的。

2.6 模型分析与讨论

为了进一步说明主副反应对反应速率的影响,由瞬时选择性表征方程:

$$S = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_{AAOF}^{d-a} C_{NaNO_2}^{e-b} C_{H_2SO_4}^{f-c}}$$

可得:

$$S = \frac{1}{1 + 0.5433 \exp(-5080/RT) C_{AAOF}^{-0.27} C_{NaNO_2}^{-0.84} C_{H_2SO_4}^{0.70}}$$

反应温度对该反应速度有较大的影响,比较主副反应的活化能可得 $E_2 > E_1$,这说明反应温度低有利于平行主反应的竞争,可得到较好的选择性的提高。因此,反应温度应控制在 10℃ 以下,能明显提高目标产物的收率,从选择性数学关系式也可得到验证。

从反应动力学模型可知,主、副反应的 AAOF 浓度指数分别为 1.22 和 0.95,可见提高 AAOF 的起始浓度,有利于提高主反应的速率,从而提高目标产物的选择性;而对硫酸的浓度指数分别为 0.86 和 1.56,降低硫酸浓度可以降低副反应的速率,抑制平行副反应的发生,这与瞬时选择性表征方程得出的结论一致。

从主、副反应动力学方程可以看出,主反应是一个数值较大的正级数反应,而副反应级数偏小,即 AAOF 浓度高,而硫酸浓度低有利于产物选择性。因此,操作上可以选择间歇操作连续投料方式。可按组分首先加入 AAOF,然后根据反应进程连续加入硫酸,这样可始终保持在硫酸低浓度的情况下操作,而 AAOF 浓度相对较大,可有效降低副反应发生。

3 结 论

(1) 根据 DAFF 合成反应的实验数据,建立了反应动力学模型。该模型能够较好地描述 DAFF 合成过程实际情况,数值计算结果与实验值的相对误差均小于 1%,回归计算所得动力学方程及动力学参数与 DAFF 反应动力学行为相吻合。

(2) 从反应动力学模型可知,降低反应温度、提高起始原料 AAOF 浓度,降低硫酸浓度、采用分批加入硫酸的间歇操作方式都可抑制副反应的发生,提高目标产物的选择性。

参考文献:

[1] 胡焕性,张志忠,赵凤起,等. 高能密度材料 3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑性能及应用研究[J]. 兵工学报,

- 2004,25(2):155-158.
HU Huan-xiang, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Feng-qi, et al. A study on the properties and application of high energy density material DNTF[J]. Acta Armamentarii, 2004,25(2):155-158.
- [2] 王军, 董海山, 黄奕刚, 等. 3,4-二氨基呋喃基氧化呋喃的合成[J]. 含能材料, 2004,12(zl):91-94.
WANG Jun, DONG Hai-shan, HUANG Yi-gang, et al. Synthesis of 3,4-diaminofurazanofuroxan[J]. Energetic Materials, 2004,12(zl):91-94.
- [3] 周彦水, 张志忠, 李建康, 等. 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃的晶体结构[J]. 火炸药学报, 2005,28(2):43-46.
ZHOU Yan-shui, ZHANG Zhi-zhong, LI Jian-kang, et al. Crystal structure of 3,4-dinitrofurazanofuroxan[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005,28(2):43-46.
- [4] 周彦水, 李建康, 黄新萍, 等. 3,4-双(4'-氨基呋喃基-3')氧化呋喃的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2007,30(1):54-56.
ZHOU Yan-shui, LI Jian-kang, HUANG Xin-ping, et al. Synthesis and properties of 3,4-bis(4'-aminofurazano-3')furoxan[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2007,30(1):54-56.
- [5] Sheremetev A B, Ivanova E A, Spiridonova N P, et al. Desilylative nitration of C, N-disilylated 3-amino-4-methylfuran[J]. Journal of Heterocyclic Chemistry 2005,142(6):1237-1242.
- [6] 范艳洁, 王伯周, 罗义芬, 等. 3-氨基-4-氰基呋喃(CNAF)的合成及表征[J]. 化学试剂, 2008,30(10):739-742.
FAN Yan-jie, WANG Bo-zhou, LUO Yi-fen, et al. Synthesis and characterization of 3-amino-4-cyano-furazan (CNAF) [J]. Chemical Reagents, 2008,30(10):739-742.
- [7] Chemstations, Houston; Inc. ChemCAD Version 6.0 User Guide and Tutorial[CP/CD]. 2007.
-
- (上接第36页)
- [2] Cheese P J, Briggs R I, Fellows J, et al. Cook-off tests on secondary explosives[C]//11th Symposium (International) on Detonation. Snowmass: Lawrence Livermore National Laboratory, 1998.
- [3] 王晓峰, 戴蓉兰, 涂健. 传爆药的烤燃试验[J]. 火工品, 2001(2):3-7.
- [4] Kaneshige M J, Renlund A M, Robert G, et al. Cook-off experiments for model validation at sandia national laboratories[C]//12th Symposium (International) on Detonation. San Diego; California Office of Naval Research, 2002.
- [5] 冯长根, 张蕊, 陈朗. RDX炸药热烤(Cook-off)实验及数值模拟[J]. 含能材料, 2004(4):193-198.
- [6] 智小琦, 胡双启, 肖志华, 等. 密闭条件对钝化RDX快速烤燃响应特性的影响[J]. 火炸药学报, 2010,33(1):31-24.
ZHI Xiao-qi, HU Shuang-qi, XIAO Zhi-hua, et al. Effect of sealing conditions on fast cook-off response properties of passive RDX[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2010,33(1):31-34.
- [7] 杨丽侠, 张邹邹, 刘来东. 发射装药热刺激下的易损性响应试验研究[J]. 火炸药学报, 2008,32(3):71-74.
YANG Li-xia, ZHANG Zou-zou, LIU Lai-dong. Experimental study on vulnerability response of propelling charge to thermal stimuli[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008,32(3):71-74.
- [8] 冯长根. 热爆炸理论[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [9] 章冠人, 陈大年. 凝聚炸药起爆动力学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1989.
- [10] Gois J C, Chaves F, simoes P. Cookoff test models and results//[D] Defense Industries; Science and Technology Related to Security. Netherlanok; Klawer Academic, 65-81.
- [11] Wemhoff A P, Burnham A K. Calibration methods for the extended prout-tompkins chemical kinetics model and derived cookoff parameters for RDX, HMX, LX-10, PBXN-109[C]//2007 ASME-JSME Thermal Engineering Summer Heat Transfer Conference. Vanconver: ASME, 2007.
- [12] McGuire R R, Tarver C M. Chemical decomposition models for the thermal explosion of confined HMX, TATB, RDX, and TNT explosives[C]//7th Symposium (International) on Detonation. Annapolis: [s. n.], 1981.
- [13] Dagley I J, Robert P P, David A J, et al. Simulation and moderation of the thermal response of confined pressed explosive compositions [J]. Combustion and Flame, 1996,106(4):428-441.