

بهینه‌سازی روش تولید ماده منفجره سیکلوتترامتیلن‌ترانیترامین

(HMX) در مقیاس آزمایشگاهی و Bench

محمدعلی دهنوی

مربی

گروه مهندسی شیمی، پژوهشکده فنی و مهندسی، دانشگاه امام حسین (ع)

چکیده

سیکلوتترامتیلن‌ترانیترامین یکی از قوی‌ترین مواد منفجره نظامی است که کاربردهای وسیعی در صنایع نظامی دارد. روش مرسوم تولید این ماده فرایند بکمن می‌باشد اما بازدهی آن نسبتاً پایین است که می‌توان با تغییر پارامترها آن را بهبود داد. نسبت مواد اولیه تأثیر زیادی بر بازدهی محصول دارد. در این مقاله نتایج تأثیر تغییر نسبت مولی نیترات آمونیوم به اسیدنیتریک در مقادیر مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. با انجام آزمایش‌هایی در مقیاس آزمایشگاهی و Bench، بازده تا حدود ۷۲٪ افزایش پیدا کرد، که نتیجه مطلوبی است. نتایج حاصل از این تحقیق با سایر نتایج ارائه شده در منابع مقایسه گردیده است.

کلمات کلیدی

سیکلوتترامتیلن‌ترانیترامین، HMX، اکتوژن، ماده منفجره قوی، هگزامین.

The Improving of Cyclotetramethylenetetranitramine Explosive Production Method in Laboratory and Bench Scale

M. A. Dehnavi

Lecturer

Chemical Engineering Group,
Engineering & Technical Research Center,
Imam Hossein University

Abstract

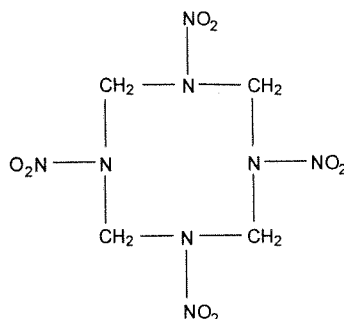
Cyclotetramethylene tetranitramine is one of the most powerful high explosives that has several applications in military industries. The conventional method for the production of this substance is the Bachmann process, but the yeild is relatively low, that it can be modified by changes in parameters. The raw materials ratio affects considerably on product yeild. In this work the mole ratio changes of ammonium nitrate to nitric acid at different amounts have been examined. By carry out experimets in laboratory and Bench scales, the yield is improved to 72%. The results obtained from this research is compared with the other refernces.

Keywords

Cyclotetrametylene tetronitramine, HMX, Octogen, High Explosive

مقدمه

سیکلو تترامتیلن تترانیترا مین یا HMX با شماره چکیده شیمیایی [۰-۴۱-۲۶۹۱] یک پلی نیترا مین حلقوی با فرمول بسته $C_4H_8N_8O_8$ است که جرم ملکولی آن ۲۹۶/۲، نقطه ذوب ماده خالص آن $275-280^{\circ}C$ و ساختمان ملکولی آن به صورت زیر می باشد [۲،۱].



HMX که در برخی از کشورها با نام اکتوژن نیز شناخته شده است، یکی از قوی ترین مواد منفجره نظامی می باشد که به خاطر نقطه ذوب و پایداری نسبتاً زیاد، نسبت به سایر مواد منفجره کاربردهای فراوانی دارد [۱]. HMX مهمترین نیترا مین در پیشرانه های جامد موشکی و یکی از اجزاء انفجاری در سرهای جنگی و خرج گود است که به خاطر کارایی انفجاری، پایداری حرارتی و مشخصه ایمنی بهتر، به عنوان یک ماده منفجره برتر در کاربردهای مختلف نظامی از آن استفاده می شود. همچنین در حفر چاههای نفت نیز از آن استفاده می شود [۳، ۴، ۵، ۶].

۱- تئوری

روش مرسوم و متداول تهیه HMX، نیترو لیز هگزامتیلن نیترا مین (هگزامین) با محلول نیترا ت آمونیوم - اسید نیتریک در محیط انیدرید استیک می باشد که به روش بکمن معروف است. در روش اولیه بکمن بازده محصول بر مبنای هگزامین مصرف شده نسبتاً پایین است، اما می توان با تغییر نسبت مواد اولیه (ترکیب شونده گان)، استفاده از مواد افزودنی و تغییر شرایط عملیاتی واکنش بازده را بهبود داد. معادله کلی واکنش نیترو لیز هگزامین و تشکیل HMX به صورت زیر است.

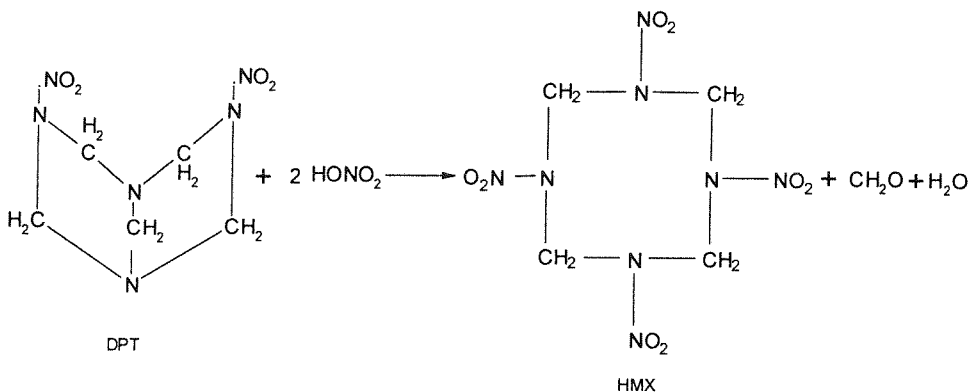
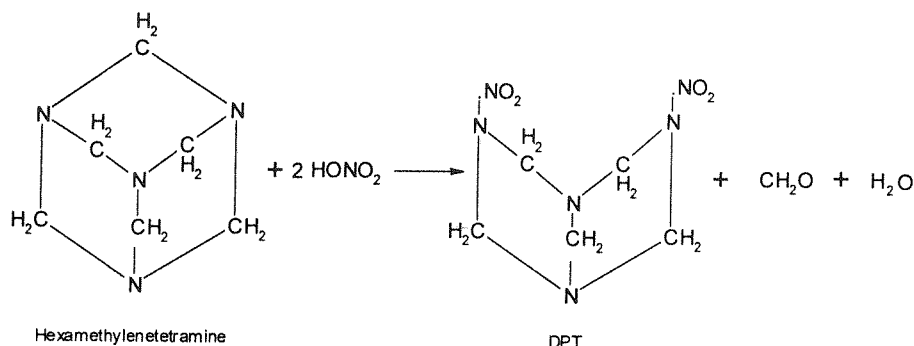
۲- مواد اولیه، مصرفی و دستگاهها

۲-۱- مواد اولیه، مصرفی

بر اساس فرایند منتخب، مواد اولیه لازم در فرایند تهیه HMX شامل هگزامتیلن تترانیترا مین (هگزامین)، اسید استیک، نیترا ت آمونیوم، اسید نیتریک غلیظ، انیدرید استیک و استن می باشد. مواد اولیه مورد استفاده در مقیاس آزمایشگاهی عمدتاً دارای خلوص بالایی بودند. اما در مقیاس Bench با توجه به حجم بالای مصرفی مواد از مواد اولیه صنعتی استفاده شد. عمده مواد اولیه از جمله اسید استیک و انیدرید استیک از کارخانجات شیمیایی سازمان صنایع دفاع تهیه شدند. مشخصات مواد اولیه و مصرفی برای تهیه HMX در مقیاس آزمایشگاهی و Bench در جدول ۱ آمده است.

جدول (۱) مشخصات مواد اولیه و مصرفی برای تهیه HMX در مقیاس آزمایشگاهی.

نام ماده مشخصات	اسید استیک	انیدرید استیک	هگزامین	نیترا ت آمونیوم	اسید نیتریک
فرمول شیمیایی	CH_3COOH	$(CH_3CO)_2O$	$C_6H_{12}N_4$	NH_4NO_3	HNO_3
جرم ملکولی	۶۰/۰۵	۱۰۲/۰۹	۱۴۰/۱۹	۸۰/۰۴	۶۳/۰۱
نقطه ذوب ($^{\circ}C$)	۱۶/۶	-۷۳/۱	۲۶۳	$169/6^{\circ}C$	-۴۱/۵۹
نقطه جوش ($^{\circ}C$)	۱۱۸	۱۳۹/۹	-	$210^{\circ}C$	۸۳
دانسیته (g/ml)	۱/۰۵	۱/۰۸	-	۱/۷۲۵	۱/۵۱
درصد خلوص %	۹۹/۵	۹۸	۱۰۰	۹۹	۹۸



در مقیاس Bench نیز به استثنای اسید استیک و انیدرید استیک که از نوع صنعتی و از کارخانجات شیمیایی ساعد با خلوص ۹۹/۵٪ تهیه شدند، بقیه با همان مشخصات مذکور در مقیاس آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- دستگاهها و تجهیزات

۲-۲-۱- در مقیاس آزمایشگاهی

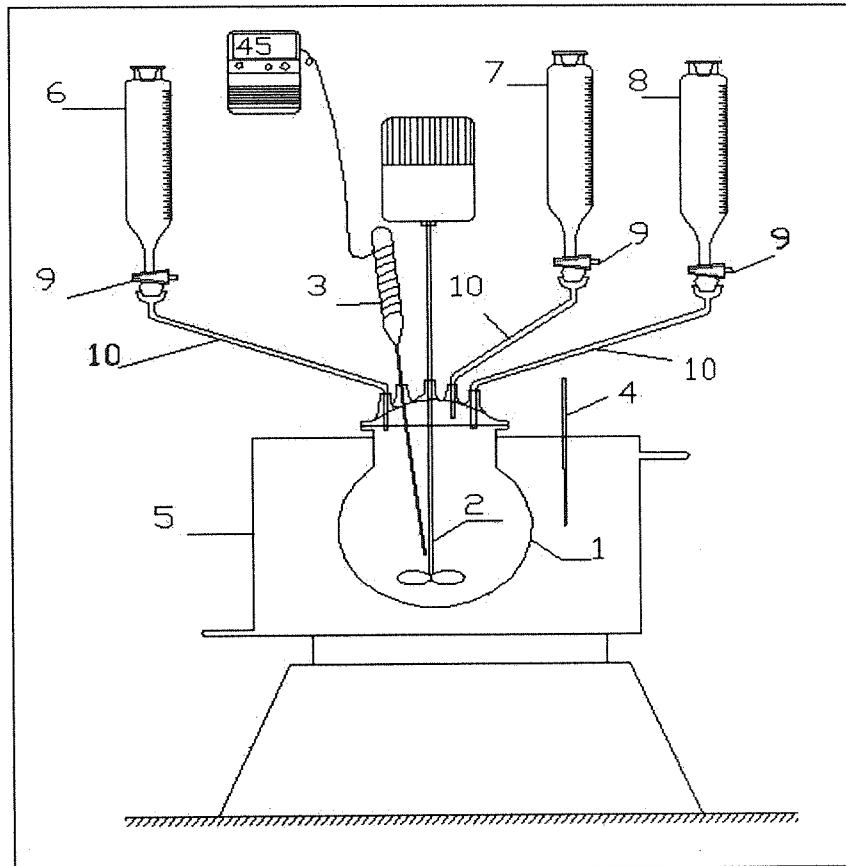
به منظور انجام آزمایشها در مقیاس آزمایشگاهی از یک بالن یک لیتری سه دهانه استفاده شد که دو دهانه آن برای ورود مواد اولیه و یک دهانه نیز محل قرار دادن ترمومتر بود. عمل همزدن توسط یک همزن مغناطیسی صورت گرفت و سرد و گرم کردن محتویات راکتور توسط حمامی که راکتور را احاطه کرده بود انجام می گرفت. از سه عدد بورت به عنوان ظروف پیمانه مواد اولیه استفاده گردید و شدت ریزش مواد اولیه توسط شیر دستی بورتها کنترل می شد.

۲-۲-۲- در مقیاس Bench

پس از طراحی راکتور، سفارش ساخت راکتور، ظروف پیمانه و اتصالات مربوطه به واحد شیشه‌گری سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران داده شد. حجم راکتور پنج لیتر و دارای پنج دهانه است که سه دهانه آن برای ورود مواد اولیه، یکی برای محل قرار گرفتن شفت همزن و یکی هم به عنوان محل قرار گرفتن ترمومتر در نظر گرفته شده است. همچنین سه ظرف پیمانه مدرج و مجهز به شیر کنترل، ساخته شد که حجم دوتای آنها ۲۵۰ ml و حجم سومی نیز ۵۰۰ ml بود. سه عدد رابط شیشه‌ای دو سر سنباده به منظور مسیر ورود مواد اولیه از ظروف پیمانه به راکتور و تعدادی آدابتور و یک دستگاه محافظ شفت همزن نیز ساخته شد. نمای راکتور ساخته شده در مقیاس Bench و تجهیزات آن در شکل ۱ آمده است.

شماره های درج شده در شکل ۱ عبارتند از:

- ۱- راکتور ۲- همزن الکتریکی ۳- ترمومتر راکتور ۴- ترمومتر حمام ۵- حمام ۶- ظرف پیمانه محلول هگزامین - اسید استیک
- ۷- ظرف پیمانه محلول نیترات آمونیوم - اسید نیتریک ۸- ظرف پیمانه انیدرید استیک ۹- شیرهای تنظیم مواد ورودی به راکتور ۱۰- لوله های رابط جهت ورود مواد اولیه



شکل (۱) نمای راکتور ساخته شده در مقیاس Bench و تجهیزات جانبی آن.

۳ - شرح انجام آزمایش

به منظور فراهم نمودن محیط مناسب برای انجام واکنش و عمل همزدن، معمولاً قبل از ریزش ترکیب شوندگان و شروع واکنش، مقداری اسید استیک و انیدرید استیک به داخل ظرف واکنش ریخته می‌شود که آنرا محلول اولیه می‌نامیم. پس از نصب راکتور در داخل حمام و نصب تجهیزات مربوطه روی آن، محلول اولیه که قبلاً تهیه شده به داخل آن ریخته می‌شود. همزن را روشن نموده و دمای اولیه محتویات راکتور در 40°C تنظیم می‌شود. بورت های مخصوص ترکیب شوندگان که حاوی محلول هگزامین - اسید استیک گلاسیال، محلول نیترات آمونیوم - اسید نیتریک غلیظ و انیدرید استیک می‌باشند، در محل های مخصوص روی راکتور قرار می‌گیرند و سپس واکنش آغاز می‌شود.

در مرحله اول واکنش، کل محلول هگزامین - اسید استیک و 40% از محلول نیترات آمونیوم - اسید نیتریک و مقدار متناسب از انیدرید استیک به صورت همزمان و همراه با همزدن شدید در مدت ۱۵ دقیقه به داخل راکتور ریخته می‌شود. شدت ریزش محلول هگزامین - اسید استیک حدود $1/5 \text{ ml/min}$ ، و شدت ریزش محلول نیترات آمونیوم - اسید نیتریک 0.75 ml/min و شدت ریزش انیدرید استیک $2/7 \text{ ml/min}$ است.

در حین افزایش ترکیب شوندگان دمای محتویات ظرف واکنش در $44 \pm 1^{\circ}\text{C}$ کنترل می‌شود. همزدن محتویات راکتور توسط یک همزن مکانیکی با دور متغیر و قابل تنظیم انجام می‌گیرد و دور آن طوری تنظیم می‌شود که عمل همزدن محتویات به صورت کامل انجام شود.

بعد از افزایش ترکیب شوندگان در مرحله اول واکنش، محتویات ظرف واکنش به مدت ۱۵ دقیقه در همان دمای $44 \pm 1^{\circ}\text{C}$ بطور کامل همزده می‌شود.

در مرحله دوم واکنش، باقیمانده محلول نیترات آمونیوم - اسید نیتریک و انیدرید استیک همراه با همزدن و با شدت جریان های متناسب در مدت زمان ۱۵ دقیقه به محتویات ظرف واکنش اضافه می‌شوند. شدت جریان محلول نیترات آمونیوم -

اسید نیتریک طی انجام واکنش حدود $1/2 \text{ ml/min}$ و شدت جریان انیدرید استیک $2/7 \text{ ml/min}$ است. دمای محتویات راکتور در این مرحله نیز در $44 \pm 1^\circ\text{C}$ کنترل می‌شود. بعد از اتمام ریزش مواد در مرحله دوم، ویسکوزیته مخلوط واکنش افزایش یافته و عمل همزدن به سختی انجام می‌گیرد بنابراین مقداری انیدرید استیک به مخلوط اضافه می‌شود تا ویسکوزیته مخلوط کاهش یافته و یک محیط قابل همزدن فراهم شود. بعد از افزایش انیدرید استیک به مخلوط واکنش، محتویات راکتور به مدت ۱ ساعت در دمای $44 \pm 1^\circ\text{C}$ همزده می‌شود تا واکنش کامل گردد. سپس آب داغ به مقدار لازم به مخلوط واکنش اضافه شده و مدت ۳۰ دقیقه در دمای $90-110^\circ\text{C}$ رفلکس می‌شود. به دنبال آن مقداری آب سرد به محتویات راکتور اضافه کرده و سپس تا دمای محیط سرد می‌شود.

سوسپانسیون بدست آمده فیلتر شده و محصول جامد از اسید فاضل جدا می‌شود. کیک روی فیلتر به مقدار کافی با آب شسته شده به طوریکه pH محلول حاصل از شستشو به حدود ۷ برسد.

محصول HMX خام و مرطوب به منظور تعیین بازده و اندازه گیری مشخصات فیزیکی و شیمیایی مورد نظر در دمای 80°C خشک شده تا به وزن ثابت برسد، سپس آزمایش‌های کمی و کیفی مورد نیاز روی آن انجام خواهد شد.

انجام آزمایش‌ها در مقیاس Bench شبیه مقیاس آزمایشگاهی می‌باشد و فقط اندازه دستگاهها بزرگنمایی شده است. انجام مراحل واکنش مطابق با مقیاس آزمایشگاهی است.

۳-۱- خالص سازی و کریستالیزاسیون

محصول خام بدست آمده در مرحله قبل حاوی مقداری ناخالصی است که عمدتاً سیکلوتری متیلن تری نیترا مین یا RDX است. با توجه به تأثیر نامطلوب ناخالصیها بر مشخصات محصول نهایی، این ناخالصیها می‌بایست از محصول جدا شوند. از طرف دیگر با توجه به اینکه HMX دارای چهار پلی مورف α ، β ، γ و δ می‌باشد و این پلی مورف‌ها از نظر پایداری و حساسیت به ضربه و اصطکاک تفاوت‌های فاحشی با هم دارند، نوع پلی مورف بدست آمده در مرحله قبل توسط آزمایش مشخص می‌شود و در صورتیکه مطابق با پلی مورف مورد نظر محصول نهایی نباشد، لازم است مجدداً کریستاله شود تا پلی مورف نهایی مورد نظر با مشخصات لازم حاصل گردد. HMX تهیه شده با فرایند بکمن اصلاح شده معمولاً از نوع پلی مورف α -HMX می‌باشد که حاوی حدود ۲۵-۱۵٪ ناخالصی است و قسمت عمده این ناخالصی RDX می‌باشد. بنابراین در مرحله خالص سازی و کریستالیزاسیون دو هدف عمده بایستی تحقق پیدا کند:

۱- تخلیص HMX و جداسازی RDX همراه آن

۲- تبدیل پلی مورف α -HMX به β -HMX

روشهای مختلفی برای جدا سازی ناخالصی سیکلوتری متیلن تری نیترا مین از سیکلوتری متیلن تترانیترا مین وجود دارد که پس از بررسی‌های به عمل آمده و بهینه سازی روش، جداسازی و خالص سازی HMX به صورت زیر انجام شد.

۳-۱-۱- شرح آزمایش جداسازی و خالص سازی

۲۰ گرم محصول HMX خام به ظرف خالص سازی منتقل شد و 700 ml استن صنعتی به آن اضافه گردید، و حدود ۱۰ دقیقه در دمای جوش استن همزده شد. سپس حرارت دادن را متوقف کرده تا دمای محلول به حدود 40°C برسد و مقدار 525 ml آب به صورت کنترل شده طی حدود ۲۰ دقیقه همراه با همزدن به محلول اضافه شد. بعد دوغاب حاصل، فیلتر شده و محصول HMX خالص شده جمع آوری و مورد آنالیز قرار گرفت.

۴- نتایج آزمایش‌ها

در آزمایش‌های HMX-30 تا HMX-32 نسبت مولی نیترات آمونیوم - اسید نیتریک برابر ۱ : $2/4$ بود. از $24/1 \text{ ml}$ اسید استیک، $1/9 \text{ ml}$ انیدرید استیک و 2 g هگزامین به عنوان محلول اولیه استفاده شد. مقادیر مواد اولیه در این آزمایشها در جدول ۲ آمده است.

جدول (۲) مقادیر مواد اولیه استفاده شده در آزمایشهای HMX-30 تا HMX-32.

مقدار	نوع ماده
۱۰	هگزامین (g)
۱۵/۷	اسید استیک (ml)
۱۲/۶	نیترات آمونیوم (g)
۱۷/۳	اسید نیتریک (ml)

نتایج وزن محصول خام، بازده و نقطه ذوب محصول آزمایشهای HMX-30 تا HMX-32 در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول (۳) نتایج آزمایشهای HMX-30 تا HMX-32

شماره آزمایش	وزن محصول خام (g)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)
HMX-30	۱۱/۷	۴۶/۲	۲۶۷
HMX-31	۱۲	۴۷/۴	۲۷۴
HMX-32	۱۲/۸	۵۰/۶	۲۷۵

آزمایشهای HMX-40 تا HMX-42 با نسبت مولی نیترات آمونیوم - اسید نیتریک برابر ۱ : ۱/۶ انجام شدند. محلول اولیه شامل ۲۴ ml اسید استیک، ۲ ml انیدرید استیک بود. مقادیر مواد اولیه در این آزمایشها در جدول ۴ آمده است.

جدول (۴) مقادیر مواد اولیه استفاده شده در آزمایشهای HMX-40 تا HMX-42.

مقدار	نوع ماده
۱۰	هگزامین (g)
۱۶	اسید استیک (ml)
۱۸	نیترات آمونیوم (g)
۱۵/۶	اسید نیتریک (ml)

وزن محصول خام، بازده و نقطه ذوب محصول بدست آمده از این آزمایشها در جدول ۵ نشان داده شده است.

جدول (۵) نتایج آزمایشهای HMX-40 تا HMX-42.

شماره آزمایش	وزن محصول خام (g)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)
HMX-40	۱۴/۳	۶۷/۸	۲۶۷
HMX-41	۱۵/۴	۷۳	۲۶۵/۸
HMX-42	۱۴/۷	۷۰/۱	۲۶۸

جدول (۶) مقادیر مواد اولیه استفاده شده در آزمایشهای HMX-50 تا HMX-52.

مقدار	نوع ماده
۱۰	هگزامین (g)
۱۹	اسید استیک (ml)
۱۴	نیترات آمونیوم (g)
۱۴/۷	اسید نیتریک (ml)

در آزمایش‌های HMX-50 تا HMX-52 نسبت نیترات آمونیوم - اسید نیتریک برابر ۱ : ۲ در نظر گرفته شد. محلول اولیه از ۲۰ ml اسید استیک، ۲ ml انیدرید - استیک و ۲ g هگزامین تشکیل شده بود. مقادیر مواد اولیه استفاده شده در این آزمایشها در جدول ۶ آمده است.

وزن محصول خام، بازده و نقطه ذوب محصول بدست آمده از این آزمایشها در جدول ۷ نشان داده شده است.

جدول (۷) نتایج آزمایش‌های HMX-50 تا HMX-52.

شماره آزمایش	وزن محصول خام (g)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)
HMX-50	۱۴/۸	۵۸/۵	۲۶۲
HMX-51	۱۵/۴	۶۰/۹	۲۶۰
HMX-52	۱۴/۴	۵۶/۹	۲۶۱

آزمایش‌های Bench به منظور اجرای شرایط عملیاتی بدست آمده در مقیاس آزمایشگاهی انجام شدند. آزمایش‌های HMX-40 تا HMX-42 مبنای انجام آزمایشها در مقیاس Bench قرار گرفتند. آزمایش‌های HMX-101 تا HMX-110 بدون استفاده از ماده افزودنی و با استفاده از ۱۰۰ g هگزامین به عنوان ماده اولیه انجام شد. مقادیر سایر مواد اولیه نیز متناسب با هگزامین بزرگنمایی شدند. محلول اولیه از ۲۴۰ ml اسید استیک و ۲۰ ml انیدرید استیک تشکیل شده بود. مقادیر مواد اولیه استفاده شده در جدول ۸ آمده است.

جدول (۸) مقادیر مواد اولیه استفاده شده در آزمایشهای HMX-101 تا HMX-110.

مقدار	نوع ماده
۱۰۰	هگزامین (g)
۱۶۰	اسید استیک (ml)
۱۸۰	نیترات آمونیوم (g)
۱۶۰	اسید نیتریک (ml)

نتایج وزن محصول خام، بازده و نقطه ذوب محصول بدست آمده برای آزمایش‌های HMX-102 تا HMX-110 در جدول ۹ نشان داده شده است.

جدول (۹) نتایج آزمایش‌های HMX-101 تا HMX-110 در مقیاس Bench.

شماره آزمایش	وزن محصول خام (g)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)
HMX-102	۱۴۲/۳	۶۷/۴	۲۶۴/۰
HMX-103	۱۴۹/۴	۷۰/۷	۲۵۶/۷
HMX-110	۱۶۳/۴	۷۷/۴	۲۴۹/۰

۵ - نتایج خالص سازی و کریستالیزاسیون

نمونه‌های مختلفی از HMX خام تهیه شده در مقیاس آزمایشگاهی و Bench که حاوی مقداری RDX به عنوان ناخالصی بودند، به روش شرح داده شده در بند ۴-۱-۱ خالص شده و مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج جداسازی و خالص‌سازی و تعیین نوع پلی‌مورف برای نمونه‌های تحت آزمایش در جدول ۱۰ آمده است.

جدول (۱۰) نتایج جداسازی و خالص سازی و تعیین نوع پلی مورف.

نقطه ذوب	نوع پلی مورف	درصد HMX	نمونه
۲۵۹/۶	α	۷۴/۴	Bench خام HMX
۲۷۶/۳	β	۹۸/۳	HMX یکبار خالص شده
۲۷۶/۴	β	۹۹/۵	HMX دوبار خالص شده
۲۷۵/۶	β	۹۹	HMX (استاندارد)

۶- بحث و نتیجه گیری

۶-۱- شناسایی کیفی و اندازه گیری کمی محصول

واکنش های رنگی، تعیین نقطه ذوب، طیف بینی مادون قرمز، طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته روش هایی هستند که برای این منظور مورد استفاده قرار گرفتند.

با توجه به اینکه HMX دارای چهار نوع پلی مورف α ، β ، γ و δ می باشد تعیین نوع این پلی مورف ها در نمونه های سنتزی و نمونه های خالص شده از اهمیت خاصی برخوردار است که از طیف بینی مادون قرمز برای این منظور استفاده شد. اندازه گیری کمی HMX برای یافتن درصد خلوص محصول و راندمان خالص سازی به کمک روش وزن سنجی انجام گرفت. نتایج حاصل آنالیز نمونه های تهیه شده HMX با نمونه استاندارد HMX ارائه شده در منابع مقایسه گردیده است.

۶-۱-۱- واکنش های رنگی

یکی از روش های شناسایی HMX بر اساس کمپلکس آن با دی متیل فرمامید است. آزمایش های انجام شده روی نمونه های مختلف HMX رنگ قهوه ای را نشان داد. این آزمایش بر روی نمونه کارخانه مهمات سازی (به عنوان استاندارد) نیز انجام گرفت و همان رنگ قهوه ای مشاهده گردید. بنابراین نتایج این آزمایش بیانگر این بود که محصول به دست آمده HMX است.

۶-۱-۲- اندازه گیری نقطه ذوب

یکی دیگر از روش های شناسایی HMX اندازه گیری نقطه ذوب آن است. جدول ۱۱ نتایج اندازه گیری نقطه ذوب نمونه های مختلف HMX تهیه شده و نمونه استاندارد را نشان می دهد.

جدول (۱۱) نتایج اندازه گیری نقطه ذوب نمونه های مختلف HMX.

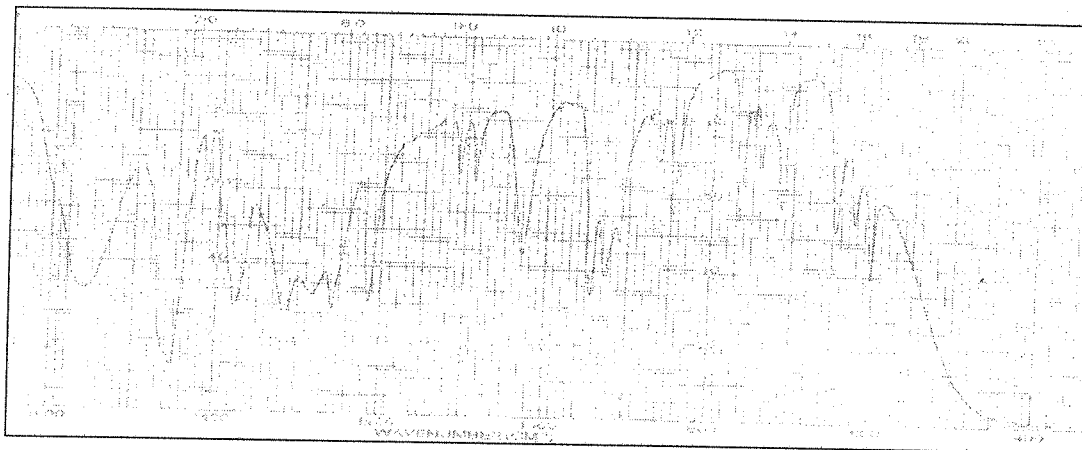
روش اندازه گیری نوع نمونه	روش الکتروترمال (دستگاهی)	روش تیل (دستی)
HMX خام آزمایشگاهی	۲۷۴/۵	۲۶۶/۹
Bench خام HMX	۲۷۴/۶	۲۶۴/۳
HMX خالص شده	۲۷۶/۳	۲۷۱/۳
HMX استاندارد	۲۷۵/۶	۲۷۳

همچنانکه از جدول ۱۱ پیداست، HMX خام آزمایشگاهی دارای نقطه ذوب متوسط $274/5^{\circ}\text{C}$ است که با نتایج HMX خام Bench با نقطه ذوب $274/6^{\circ}\text{C}$ تطابق خوبی دارد. مقایسه نقطه ذوب HMX خالص شده با استن ($276/3^{\circ}\text{C}$) با نقطه ذوب HMX استاندارد ($275/6^{\circ}\text{C}$) نشان می دهد که محصول بدست آمده HMX خالص است.

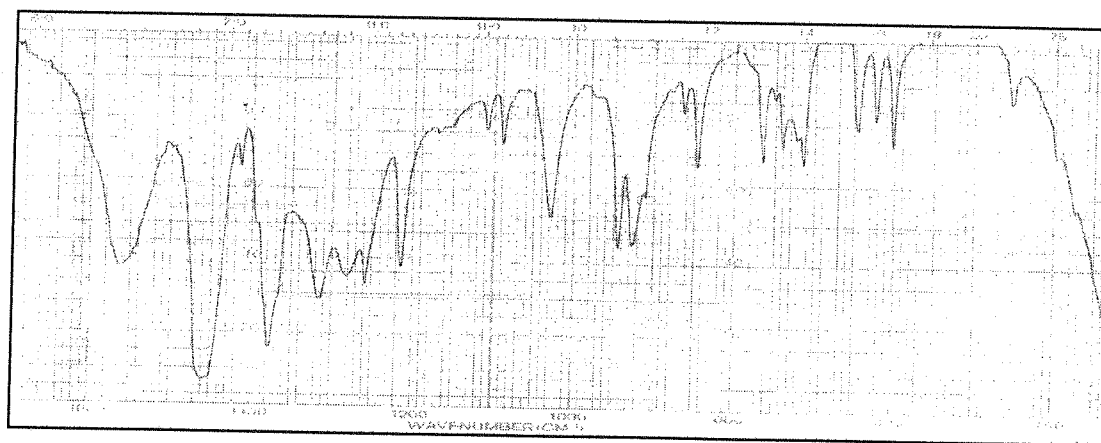
۶-۱-۳- طیف سنجی مادون قرمز (IR)

همچنانکه در شکل های ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده است، مقایسه طیف (IR) نمونه های HMX تهیه شده در مقیاس

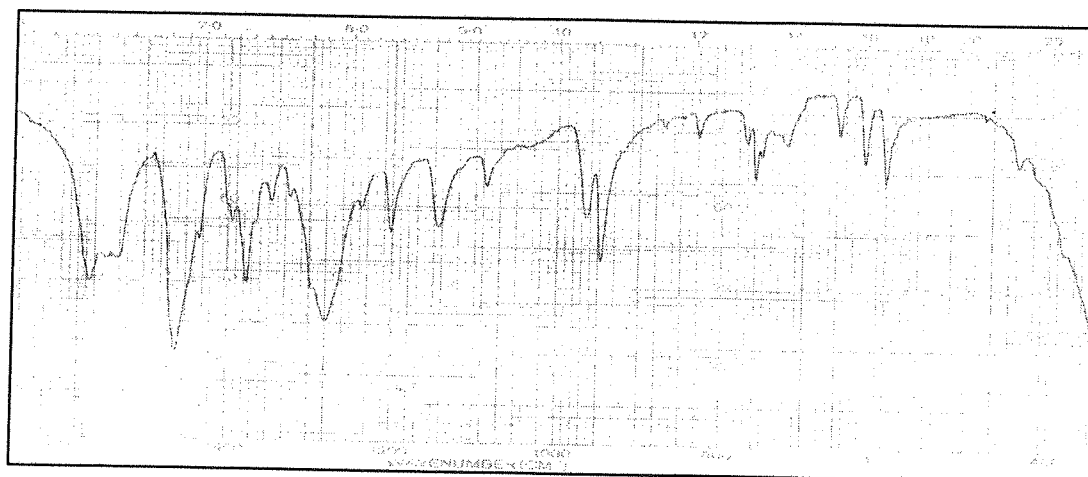
آزمایشگاهی و Bench با طیف استاندارد و طیف های موجود در مراجع، ساختمان مولکولی HMX را تایید می کنند. مقایسه داده های بدست آمده از طیف نمونه های HMX خام آزمایشگاهی، HMX خام Bench و HMX استاندارد نشان می دهد که طیف نمونه های خام، مقداری با طیف نمونه استاندارد اختلاف دارد، بدین صورت که در طیف جذبی نمونه های خام فرکانس های جذبی 965 cm^{-1} و 1145 cm^{-1} غایب هستند و در عوض فرکانس ضعیفی در $910-965\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می شود. این اختلاف ناشی از اختلاف در نوع پلی مورف های نمونه های خام و استاندارد است که با خالص سازی HMX خام، طیف آن با طیف نمونه استاندارد منطبق می گردد، همانطور که در شکل ۴ و ۵ مشاهده می شود.



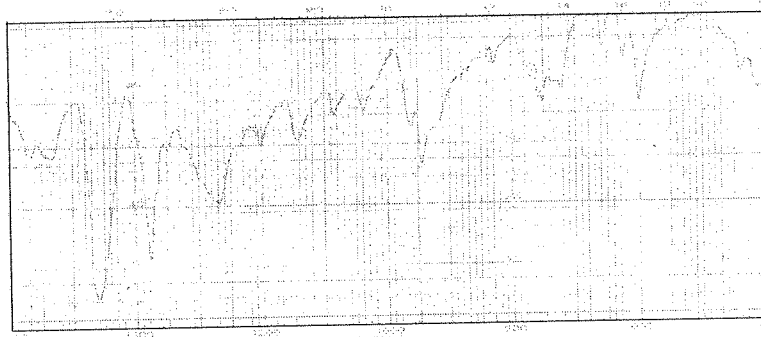
شکل (۲) طیف IR نمونه HMX خام آزمایشگاهی (α -HMX).



شکل (۳) طیف IR نمونه HMX خام Bench (α -HMX).



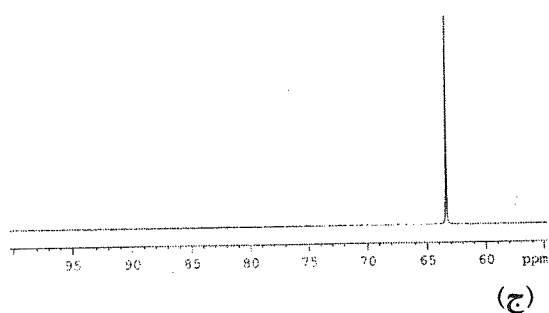
شکل (۴) طیف IR نمونه HMX استاندارد (β -HMX).



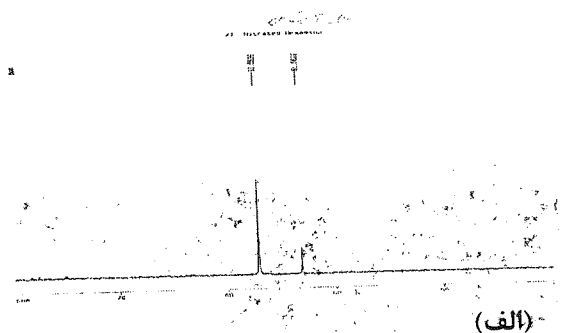
شکل (۵) طیف IR نمونه خالص شده (β-HMX).

۶-۱-۶- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)

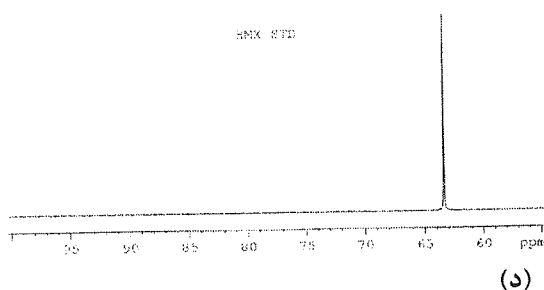
طیف NMR نمونه‌های HMX خام آزمایشگاهی، HMX خام Bench، HMX خالص شده و HMX استاندارد به صورت مقایسه ای در شکل ۶ نشان داده شده است.



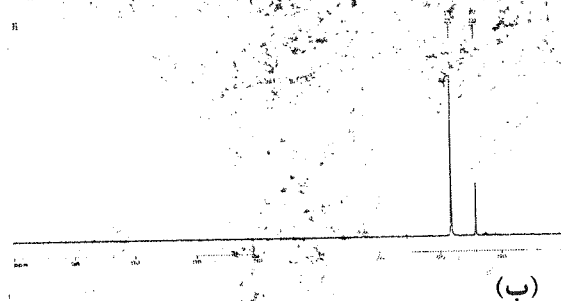
(ج)



(الف)



(د)



(ب)

شکل (۶) مقایسه طیف های NMR نمونه‌های (الف) HMX خام آزمایشگاهی (ب) HMX خام Bench (ج) HMX خالص شده (د) HMX استاندارد.

همانطور که از شکل ۶- الف و ۶- ب مشاهده می‌شود، در نمونه HMX خام آزمایشگاهی و HMX خام Bench دو پیک در جابجایی شیمیایی ۶۳/۵ و ۶۳/۴ وجود دارد که از مقایسه آن با HMX استاندارد که دارای یک پیک در ۶۳/۴ است، این نتیجه حاصل می‌شود که پیک با جابجایی شیمیایی ۶۳/۵ مربوط به HMX و پیک با جابجایی شیمیایی ۶۱/۵ مربوط به RDX به عنوان ناخالصی همراه محصول است. مقایسه طیف NMR مربوط به HMX خام در مقیاس Bench با طیف HMX استاندارد نیز موید این مطلب است.

با توجه به اینکه HMX استاندارد خالص است، فاقد پیک RDX می‌باشد و نمونه‌های خام تهیه شده در مقیاس آزمایشگاهی Bench نیز پس از خالص سازی فاقد این پیک شده‌اند، که در شکل ۶- ج نشان داده شده است.

۶-۲ - تاثیر نسبت مولی نیترات آمونیوم - اسید نیتریک بر بازده محصول

جدول ۱۲ تاثیر نسبت مولی محلول نیترات آمونیوم - اسید نیتریک بر بازده را نشان می‌دهد.

جدول (۱۲) تاثیر نسبت مولی محلول نیترات آمونیوم - اسید نیتریک بر بازده HMX.

شماره آزمایش	نسبت مولی نیترات آمونیوم - اسید نیتریک	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)
HMX-30-HMX-32	۲/۶ : ۱	۴۸/۱	۲۶۵
HMX-40-HMX-42	۱/۶ : ۱	۷۰/۵	۲۶۶/۹
HMX-50-HMX-52	۲ : ۱	۵۸/۸	۲۶۱

با توجه به جدول ۱۲ مشاهده می‌شود که هرچه نسبت مولی اسید نیتریک به نیترات آمونیوم کاهش می‌یابد بازده محصول HMX افزایش پیدا می‌کند. بنابراین نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها با نتایج گزارش شده در منابع مطابقت دارد. بدین معنی که اسیدیته قویتر محیط واکنش برای تشکیل RDX مطلوب و اسیدیته ضعیف تر برای تشکیل HMX مناسب است. بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده، نسبت مولی اسید نیتریک به نیترات آمونیوم برابر ۱ : ۱/۶ که مربوط به آزمایش‌های HMX-40 تا HMX-42 است، به عنوان نسبت مولی مناسب انتخاب گردید.

با توجه به اینکه نیترات آمونیوم باید در اسید نیتریک حل گردد و سپس با محلول هگزامین - اسید استیک و انیدرید استیک به صورت همزمان به محیط واکنش وارد شوند و از آنجا که نیترات آمونیوم و اسید نیتریک هر دو از ترکیبات نیترو می‌باشند، کاهش بیشتر نسبت آنها ممکن است به علت گرما زا بودن هنگام انحلال مشکلاتی را به وجود آورد. از طرف دیگر هرچه این نسبت کمتر باشد، امکان تشکیل رسوب نیترات آمونیوم در محلول نیترات آمونیوم - اسید نیتریک هنگام افزایش آن به راکتور وجود دارد. این رسوبات ممکن است موجب مسدود شدن شیر تنظیم ورود محلول و یا مسیر ورودی بین مخزن پیمان به راکتور گردد.

با توجه به موارد فوق الذکر شرایط عملیاتی آزمایش‌های HMX-40 تا HMX-42 به عنوان شرایط بهینه فرایند تهیه HMX در مقیاس آزمایشگاهی و مبنای اجرای فرایند در مقیاس Bench قرار گرفت.

همانطوریکه قبلاً گفته شد اجرای فرایند در مقیاس Bench بر مبنای شرایط عملیاتی آزمایش‌های HMX-40 تا HMX-42 انجام گرفت. مبنای انجام آزمایش‌ها ۱۰۰ گرام هگزامین، یعنی ۱۰ برابر مقادیر استفاده شده در مقیاس آزمایشگاهی بود. نتایج وزن محصول خام، بازده و نقطه ذوب این آزمایش‌ها در جدول ۱۳ آمده است.

آزمایش‌های ۱۰۲، ۱۰۳ و ۱۱۰ با کنترل دمای راکتور در دمای 44 ± 1 °C انجام شد. میانگین بازده این آزمایش‌ها ۷۲٪ بر مبنای هگزامین مصرف شده است. میانگین نقطه ذوب این آزمایش‌ها دمای $256/7$ °C است. خلوص HMX خام تهیه شده در این مقیاس ۷۵-۷۲٪ بوده است.

نتایج بازده بدست آمده قابل قبول بوده و بیانگر این است که شرایط آزمایشگاهی بدون مشکل خاصی در مقیاس Bench بزرگنمایی شده و تطابق خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد.

جدول (۱۳) نتایج آزمایش‌های HMX-101 و HMX-110 در مقیاس Bench.

شماره آزمایش	وزن محصول خام (g)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)
HMX-102	۱۴۲/۳	۶۷/۴	۲۶۴
HMX-103	۱۴۹/۴	۷۰/۷	۲۵۶/۷
HMX-110	۱۶۳/۴	۷۷/۴	۲۴۹

۳-۶- خالص سازی و کریستالیزاسیون

همانطور که در جدول ۱۰ و اشکال ۲ و ۳ مشاهده می شود، HMX خام تهیه شده حاوی مقداری ناخالصی می باشد. بعلاوه پلی مورف بدست آمده از نوع α -HMX است، که پلی مورف مطلوب و مورد نظر نمی باشد. بنابراین با انجام خالص سازی روی نمونه خام، ناخالصی همراه آن جدا شده و فرم کریستالی آن به β -HMX تغییر پیدا کرده است. جدول ۱۰ نشان می دهد که با یکبار خالص سازی خلوص HMX به ۹۸/۳ درصد و با دو بار خالص سازی به ۹۹/۵ درصد رسیده که با استاندارد قابل مقایسه است. همچنین پیک های مربوط به RDX از بین رفته است که در شکل های ۵ و ۶ می توان مشاهده کرد.

۴-۶- مقایسه با نتایج گزارش شده در منابع علمی

به منظور مقایسه نتایج بدست آمده از تحقیق حاضر، داده های گزارش شده در تعدادی از مراجع استخراج گردید. این داده ها شامل مقدار هگزامین مصرفی، مقدار HMX تهیه شده، بازده و خلوص می باشد. از آنجا که بازده گزارش شده با بازده محاسبه شده از طریق تئوری (بر اساس معادله واکنش و بر مبنای هگزامین مصرفی) تطابق نداشت، برای هر یک از آنها، بازده تئوری محاسبه گردید.

بازده بدست آمده از تحقیق حاضر در مقیاس Bench، ۷۲٪ و خلوص محصول نهایی ۹۸/۳٪ بوده که این مقادیر بیشتر از مقادیر گزارش شده در مراجع مختلف می باشد. جدول ۱۴ مقایسه مقدار گرم HMX تجربی، HMX تئوری، بازده محاسبه شده مطابق با معادله واکنش و خلوص محصول تعدادی از مراجع با نتایج تحقیق حاضر [۱۱] آمده است.

جدول (۱۴) مقایسه نتایج گزارش شده توسط تعدادی از مراجع با تحقیق حاضر.

مرجع	درصد خلوص پس از خالص سازی	* بازده محاسبه شده مطابق با معادله واکنش	HMX تئوری (g)	HMX تجربی (g)	هگزامین (g)
[۷]	-	۵۶/۸	۱۲۶/۷۸	۷۲	۶۰
[۸]	۸۳	۶۱/۲	۳۵/۹۲	۲۲	۱۷
[۹]	۷۷/۵	۴۱	۲/۱۱	۰/۸۷۵	۱
[۱۰]	۸۴/۳	۶۷/۲	۵۱/۳۴	۳۴/۵	۲۴/۳
[۱۰]	۸۸/۲	۶۶/۳	۴۲/۹۰	۲۸/۴	۲۰/۳
تحقیق حاضر	۹۸/۳	۷۲	۲۱۱/۳	۱۶۳/۴	۱۰۰

* بازده بر مبنای مقدار HMX گزارش شده مطابق با معادله واکنش محاسبه و در این ستون آورده شده است.

زیر نویس ها

1-Cyclotetramethylene Tetranitramine
2- Bachmann

3-Octogen

مراجع

- [1] Basil, T. F., Sheffield, D. E. "Encyclopedia of Explosives and related items", Arsenal Vol.3 pp. C605-C610(1966).
 - [2] Seymour, M. K. "Encyclopedia of Explosives and related items" US Army Arradcom Vol.9 pp.T82-T99(1980).
 - [3] Achuthan, C. P. et al. "Hazards in manufacture of RDX and HMX" Def.Sci.J., Vol.33 No.1 91-95(1983).
 - [4] Karpowicz, R., Brill, J. and Thomas, B., " The $\beta \rightarrow \delta$ Transformation of HMX: its Thermal analysis and relationship to propellants" AIAA Journal, 20(11), 1581-1591(1982).
 - [5] McGuire, et al. "method for synthesizing N_2O_5 and HMX Electrochemically" U.S.Pat. 4,525,252(1985).
 - [6] Raymond, R. et al. " method for synthesizing HMX" U.S.Pat. 4,432,902(1984). [M319]
 - [7] Acharya, H. K. and Limaye, R. T. "synthesis of cyclotetramethylenetetranitramine", Def.Sci.J., Vol.14 (1964).
 - [8] Takairo, K. U. O., "1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetraazacyclooctane", Kogyo Kayoka, 36(2), 60-65(1975).
 - [9] Robert, R. et al."Direct production of β -HMX", U.S. Pat. 3,770,721(1973).
 - [10] Irvine, J. et al. "Process for preparing cyclotetramethylenetetranitramine", U.S. Pat. 4,086,228(1978).
- [۱۱] دهنوی محمدعلی "گزارش پروژه تهیه HMX در مقیاس آزمایشگاهی و Bench" جلد هفتم، پژوهشکده فنی و مهندسی دانشگاه امام حسین (ع) (۱۳۷۹)