

## بررسی سینتیک واکنش سنتز سوخت مایع دی متیل آمینواتیل آزید (DMAZ)

شهرام قنبری<sup>۱\*</sup>، ستار سبجانی<sup>۲</sup> و ایرج کهساری<sup>۳</sup>

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۸۸/۳/۱۹، تاریخ پذیرش: ۸۸/۱۰/۹)

### چکیده

سوخت مایع نوین دی متیل آمینواتیل آزید (DMAZ) به دلیل خصوصیات شیمی-فیزیکی و عملکرد مناسب و نیز سمیت پایین، جایگزین مناسبی برای سوختهای متداول کنونی به ویژه دی متیل هیدرازین نامتقارن (UDMH) در صنایع هوا-فضا جهت پرتاب ماهواره می تواند باشد. سنتز این سوخت دارای دو مرحله آزیدی کردن ۲-کلرو-N,N-دی متیل آمینواتیل هیدروکلرید و خنثی سازی محلول حاصل از واکنش می باشد. هدف از این مقاله بررسی سینتیک واکنش تولید DMAZ می باشد که در این راستا با استفاده از روش غلظتهای اضافی و برابر، وابستگی سرعت واکنش به مواد واکنشگر و دما مشخص گردید. نتایج نشان دادند که سرعت واکنش نسبت به هر یک از مواد اولیه از مرتبه یک می باشد. علاوه بر روش انتگرالی برای تأیید صحت معادله سینتیکی بکار گرفته شد. مرحله کنترل کننده سرعت واکنش شدت گرماگیر بوده به طوری که انرژی فعالسازی آن ۹۰ kJ می باشد.

واژه های کلیدی: سوخت مایع، دی متیل آمینواتیل آزید، آزیدی کردن، بررسی سینتیکی.

### ۱- مقدمه

بشمار می رود [۱]. نظر به سمیت سوخت مذکور، تلاش برای جایگزینی این سوخت ادامه دارد. در این راستا دی متیل آمینواتیل آزید یکی از سوخت های مایعی است که علاوه بر داشتن خصوصیات شیمی- فیزیکی و بالستیکی مناسب تر نسبت به دی متیل هیدرازین نامتقارن، از سمیت بسیار پایین و ایمنی فرآیندی بسیار بالایی نیز برخوردار می باشد. لذا به عنوان جایگزینی مناسب برای سوخت متعارف دی متیل هیدرازین نامتقارن مورد توجه قرار گرفته است [۲].

وجود عامل آزیدی در این ماده که با واکنش گرمازا روی کاتالیست ایریدیم در ۴۰۰ درجه فارنهایت تجزیه می شود سبب شده است که این ماده قابلیت

از پرواز موفقیت آمیز و عملیاتی اولین موشک با سوخت مایع بیش از نیم قرن می گذرد. در این مدت، صنایع تولید این نوع موشک ها دچار تغییر و تحولات عمده ای به ویژه در سوخت آن گردیده و این تغییرات تا پیدا کردن مناسب ترین سوخت برای مصارف موشکی همچنان ادامه دارد. سیر تکوین و تکامل سوخت های مایع نشان می دهد که تا به امروز خانواده الکل ها، برشهای نفتی، آمین ها و در نهایت هیدرازینها مورد استفاده قرار گرفته اند.

در حال حاضر در خانواده هیدرازینها سوخت دی متیل هیدرازین نامتقارن بنا به خصوصیتی که دارد پرمصرف ترین سوخت مایع در برنامه های فضایی

\* E-mail: sh\_ghanbari73@yahoo.com

۱- استادیار

۲- کارشناس ارشد

۳- کارشناس ارشد

از آنجا که اطلاعات و داده‌های سینتیکی و ترمودینامیکی برای واکنش مذکور وجود ندارد، لذا در این تحقیق سعی شده تا با انجام مطالعات سینتیکی، وابستگی سرعت واکنش با پارامترهای مختلف تعیین گردد. با شناخت حساسیت پارامترها می‌توان سرعت واکنش را کنترل نمود. اطلاعات حاصل از این مقاله در طراحی، بهینه سازی و افزایش مقیاس واکنش بسیار مفید خواهد بود.

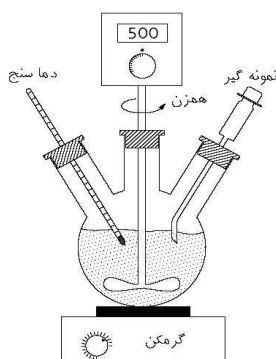
## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد استفاده برای انجام واکنش شامل ۲-کلرو-N,N-دی متیل آمینواتیل هیدروکلرید (با خلوص ۹۹٪ از شرکت اکروس<sup>۱</sup>)، سدیم آزید و هیدروکسید سدیم (با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک<sup>۲</sup>).

آزمایشات به کمک مجموعه‌ای شامل بالن سه دهانه ۲۵۰cc به عنوان راکتور، همزن مکانیکی با دور همزن قابل تنظیم، دماسنج و گرمکن انجام گرفته است که شمایی از آن در شکل ۱ آورده شده است. برای کاهش حداکثری مقاومت انتقال جرم در محلول درون راکتور، دور همزن ۵۰۰rpm تنظیم گردید. نمونه‌گیری‌ها با حجم ۰/۲ سی‌سی در فواصل زمانی مشخص توسط نمونه گیر خودکار (مدل ۱۰۰۰ Eppendorf) انجام پذیرفته است.

برای ثبت طیفهای UV-Vis از دستگاه اسپکتروفوتومتر Hitachi (مدل ۳۳۱۰) استفاده شد.



شکل ۱- طرح واره مجموعه آزمایش.

استفاده بعنوان ماده تک پیشراننده را نیز دارا باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که DMAZ جایگزین مناسبی برای هیدرازین در کنترل بردار نیروی پرتاب یا کاربردهای کنترل انفجالی در برنامه‌های فضایی می‌باشد [۳]. برخی خصوصیات شیمی- فیزیکی و بالستیکی DMAZ در جدول ۱ آورده شده است.

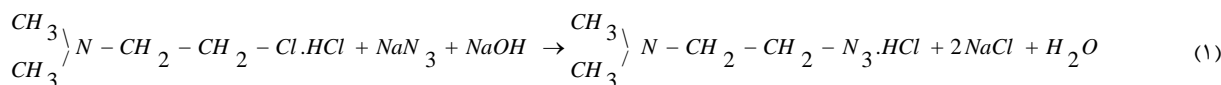
جدول ۱- برخی از خصوصیات شیمی- فیزیکی و بالستیکی DMAZ [۵و۴].

مقدار	خصوصیت
۱۱۴	جرم مولکولی
۱۳۵/۵	نقطه جوش (°C)
-۶۸/۹	نقطه انجماد (°C)
۳۰۰	دمای آغاز تجزیه خود بخودی (°C)
۲۸۱	ضربه ویژه در نسبت ۲/۸ اکسید کننده IRFNA (s)
۰/۶۸۲	ویسکوزیته در ۲۹۸ K (Cp)
۱/۵	کشش سطحی در ۲۹۸ K (dyn/cm)
۵۸۶	گرمای تشکیل استاندارد (cal/g)
۱۰/۵	گرمای نهان تبخیر (kcal/mol)
۶	تاخیر در احتراق (ms)

اولین بار در سال ۱۹۵۹ سنتز DMAZ توسط هرمن انگل هارد و همکارانش در دانشگاه گاتینگن آلمان از نمک ۲-کلرو-N,N-دی متیل آمینواتیل هیدروکلرید ( $C_4H_{10}NCl$ ) و سدیم آزید ( $NaN_3$ ) به همراه هیدروکسید سدیم مطابق واکنش (۱) گزارش شده است [۶].

در روش فوق، مخلوطی از یک مول نمک ۲-کلرو-N,N-دی متیل آمینواتیل کلرید با دو مول سدیم آزید در آب مقطر به مدت ۸ ساعت درون حمام آب گرم  $60^\circ C$  قرار داده می‌شود تا محلول به رنگ قهوه‌ای در آید. سپس به مدت ۱۵ ساعت در دمای اتاق نگه داشته می‌شود. در ادامه، محلول سود به آن افزوده شده و بلافاصله پس از افزایش سود، یک فاز آلی تقریباً بی‌رنگ بر روی مخلوط واکنش تشکیل می‌گردد. پس از ۲/۵ ساعت می‌توان محصول را از مخلوط واکنش از طریق جداسازی استخراج مایع- مایع به کمک حلال دی کلرو متان جدا کرد [۷].

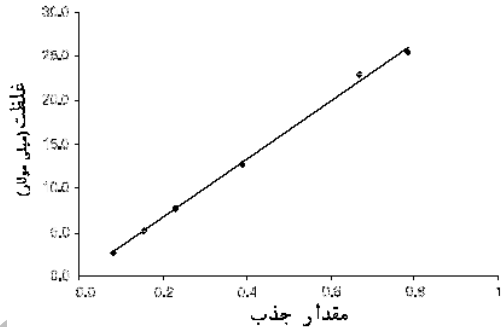
از آنجا که هر دو واکنش در محلولهای آبی انجام می‌پذیرند، روش تولید بسیار ایمن است و این بزرگترین حسن این روش است. از معایب این روش می‌توان به طولانی بودن زمان انجام آن (۲۵/۵ ساعت) اشاره کرد.



1- Acros  
2- Merck

## ۲-۲- آنالیز

ماده اولیه ۲-کلرو-N,N-دی متیل آمینواتیل هیدروکلرید در ناحیه UV-Vis طیف جذبی ندارد و تنها دی متیل آمینو اتیل آزید- هیدروکلرید در طول موج ۲۸۲nm جذب می شود. با توجه به مقدار جذب در این طول موج و با استفاده از نمودار کالیبراسیون دستگاه (شکل ۲)، غلظت تعیین گردید.

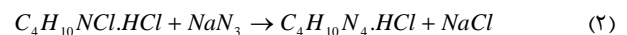


شکل ۲- منحنی کالیبراسیون دی متیل آمینو اتیل آزید- هیدروکلرید.

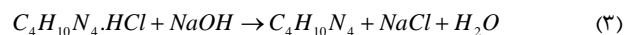
## ۳- نتایج و بحث

سنتر DMAZ طی یک فرآیند دو مرحله ای انجام می شود:

- ابتدا طی یک واکنش جانشینی هسته دوست، یون آزید به شاخه اتیل ۲-کلرو-N,N-دی متیل آمینواتیل هیدروکلرید حمله نموده و با حذف کلر، خود جایگزین آن می شود و ماده واسطه‌ی دی متیل آمینو اتیل آزید هیدروکلرید ( $C_4H_{10}N_4.HCl$ ) تولید می گردد.



- در مرحله دوم طی یک واکنش خنثی سازی، دی متیل آمینو اتیل آزید- هیدروکلرید با هیدروکسید سدیم واکنش داده و DMAZ حاصل می گردد.



برای اطمینان از صحت این مطلب، ابتدا با مقادیر استوکیومتری از DMAZ و محلول ۳۷٪ وزنی HCl در مخلوط آب - یخ، ماده شیمیایی  $C_4H_{10}N_4.HCl$  سنتر گردید و عملیات خالص سازی آن به کمک تقطیر در خلا انجام پذیرفت. از ماده مذکور طیف FT-IR و H-NMR گرفته شد و نتایج، صحت این تئوری را اثبات نمود. در ادامه واکنش خنثی سازی ماده  $C_4H_{10}N_4.HCl$  انجام پذیرفت و مشاهده شد که این واکنش بسیار سریع بوده و به سرعت، دو فاز آبی و آلی بوجود می آید. لذا با توجه به زمان طولانی واکنش، نتیجه می شود که واکنش تشکیل  $C_4H_{10}N_4.HCl$  کنترل

کننده سرعت است. در این تحقیق سینتیک مرحله اول واکنش مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۳-۱- تعیین وابستگی سرعت واکنش به غلظت واکنشگرها

با استفاده از اطلاعات بدست آمده از آزمایشات مقدماتی، مشخص شد که با افزایش غلظت هر کدام از واکنشگرها، سرعت انجام واکنش افزایش می یابد. لذا با توجه به فرم کلی واکنش، معادله کلی سرعت واکنش به صورت رابطه (۴) ارائه می گردد:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (4)$$

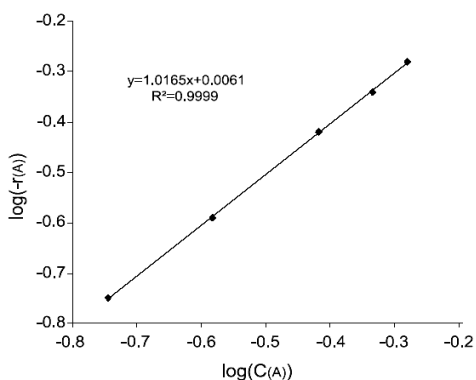
که در این رابطه A نشانگر ۲-کلرو-N,N-دی متیل آمینواتیل هیدروکلرید، B نشانگر سدیم آزید و k ثابت سرعت واکنش می باشد که فقط تابع دماست. برای محاسبه توان های  $\alpha$  و  $\beta$  روشهای گوناگونی ارائه شده است که یکی از معتبرترین این روشها، روش غلظت اضافی<sup>۱</sup> می باشد [۸]. در این روش یکی از واکنشگرها به میزان بسیار زیاد وارد راکتور می گردد. در اینصورت غلظت آن در طول واکنش ثابت در نظر گرفته می شود. با استفاده از غلظت بالای B، معادله سرعت واکنش به صورت زیر در می آید:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k' \cdot C_A^\alpha \quad (5)$$

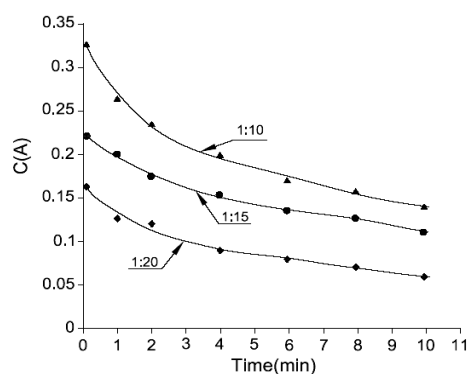
که در این رابطه  $k' = k \cdot C_B^\beta \cong \text{constant}$  می باشد. با توجه به این رابطه، چنانچه منحنی تغییرات غلظت A نسبت به زمان رسم شود،  $\alpha$  بدست می آید. مشکلی که در این روش وجود دارد محدودیت انحلال است. با توجه به حلالیت واکنشگرها در آب، در دمای اتاق دست یابی به غلظت بیش از ۵-۶ مولار امکان پذیر نیست. با افزایش دما تا  $65^\circ C$ ، حداکثر می توان محلول ۱۰ مولار ایجاد کرد که این غلظت به عنوان حد نهایی غلظت اضافی انتخاب می گردد. در این آزمایش از سه نسبت مولی B به A برابر با ۱۰:۱، ۱۵:۱ و ۲۰:۱ استفاده شده است. نتایج نشان داد که غلظت محصول در نسبت ۱۵:۱ قابل ردیابی نیست. شکل ۳ تغییرات غلظت ماده A نسبت به زمان در سه نسبت فوق را نشان می دهد. شکل های ۴ تا ۶ نیز نمودارهای  $\log(-r_A)$  برحسب  $\log CA$  را در این سه نسبت نشان می دهند. با توجه به شیب منحنی ها، مشاهده می شود که مقدار  $\alpha$  برابر یک است، یعنی واکنش نسبت به غلظت ۲-کلرو-N,N-دی متیل آمینواتیل هیدروکلرید، درجه اول است.

متأسفانه برای تعیین توان  $\beta$  نمی توان از روش غلظت اضافی استفاده کرد. نتایج آزمایشات نشان داد که وجود سدیم آزید اضافی در سیستم باعث می شود که دستگاه UV در تعیین میزان جذب دچار اشتباه شود و جذبی را

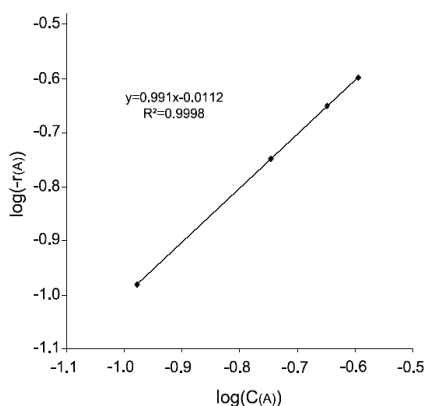
1- Method of Excess



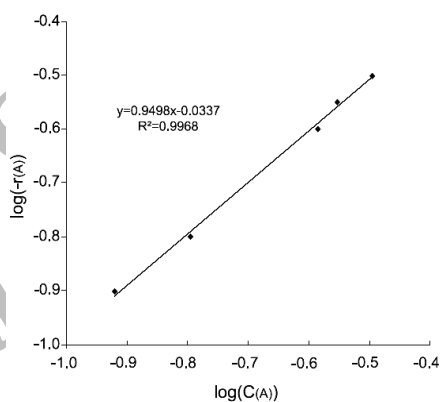
شکل ۴- نمودار لگاریتم سرعت بر حسب لگاریتم غلظت برای نسبت ۱:۱۰ در دمای ۶۵°C با روش دیفرانسیلی.



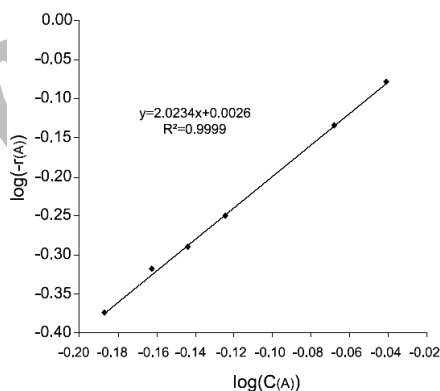
شکل ۳- تغییرات غلظت ماده A نسبت به زمان در سه نسبت مولی ۱:۱۰، ۱:۱۵ و ۱:۲۰ در دمای ۶۵°C.



شکل ۶- نمودار لگاریتم سرعت بر حسب لگاریتم غلظت برای نسبت ۱:۲۰ در دمای ۶۵°C با روش دیفرانسیلی.



شکل ۵- نمودار لگاریتم سرعت بر حسب لگاریتم غلظت برای نسبت ۱:۱۵ در دمای ۶۵°C با روش دیفرانسیلی.



شکل ۷- نمودار لگاریتم سرعت بر حسب لگاریتم غلظت برای غلظت ۱ مولار در دمای ۶۵°C با روش دیفرانسیلی.

بدین ترتیب  $(\alpha + \beta)$  تعیین خواهد گردید. شکل ۷ نتایج این آزمایشات در غلظت برابر ۱ مولار را نشان می‌دهد. به طریق مشابه، آزمایشاتی در غلظتهای یکسان و برابر ۱/۲۵ و ۱/۵ مولار از دو واکنشگر مذکور انجام شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که شیب تمام این نمودارها و عبارتی  $(\alpha + \beta)$  برابر ۲ است. از آنجا که مقدار  $\alpha$  برابر یک بدست آورده شد، از اینرو مقدار  $\beta$  برابر

نشان دهد که بزرگتر از جذب واقعی است. لذا جهت تعیین توان  $\beta$  از روش غلظتهای برابر استفاده می‌گردد [۸]. در این روش غلظت هردو واکنشگر برابر در نظر گرفته می‌شود، بنابراین معادله سرعت به صورت زیر در می‌آید:

$$-r_A = k \cdot C_A^{(\alpha+\beta)} \quad (۶)$$

پدید خواهد آورد. با فرض صادق بودن رابطه آرنیوس در باره ثابت سرعت، می‌توان انرژی فعال سازی را به صورت رابطه (۹) بیان نمود:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (9)$$

که در این رابطه،  $k_0$  ضریب برخورد،  $E$  انرژی فعال سازی،  $R$  ثابت جهانی گازها و  $T$  دما برحسب کلونین است. با رسم نمودار  $\ln k$  برحسب  $1/T$ ، خطی با شیب  $-E/R$  و عرض از مبدا  $\ln k_0$  پدید می‌آید.

به این منظور در پنج دمای مختلف ۳۱۳، ۳۲۳، ۳۳۳، ۳۴۳ و ۳۵۱ درجه کلونین آزمایشات با غلظت برابر یک مولار انجام گرفت. نتایج در شکل ۹ آورده شده است.

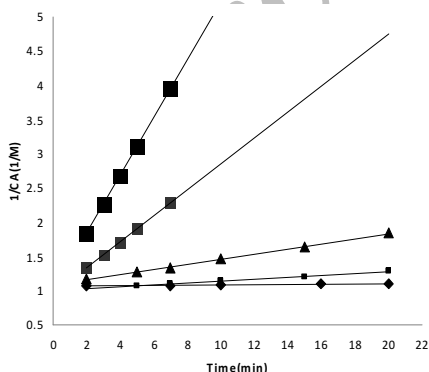
با توجه به ثوابت سرعت محاسبه شده، منحنی تغییر  $\ln k$  برحسب  $1/T$  در شکل ۱۰ رسم شده است. شیب این نمودار برابر با  $-10825$  و عرض مبدا آن برابر  $12/914$  می‌باشد. لذا معادله سرعت را می‌توان به صورت زیر بیان نمود:

$$k = 4.06 \times 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{90000}{RT}\right) \quad (10)$$

در نهایت رابطه سرعت واکنش به صورت زیر حاصل می‌گردد:

$$-r_A = 4.06 \times 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{90000}{RT}\right) \cdot C_A \cdot C_B \quad (11)$$

مشاهده می‌شود که مرحله تعیین کننده واکنش، گرماگیر بوده و انرژی فعالساز آن  $90 \text{ kJ}$  می‌باشد که این عدد مقدار نسبتاً بزرگی در انرژی فعالساز به شمار می‌آید.



شکل ۹- نمودار معکوس غلظت بر حسب زمان برای در دماهای مختلف و غلظتهای مساوی ۱ mol/l از واکنشگرها (♦- ۳۱۳K، ■- ۳۲۳K، ▲- ۳۳۳K) (۳۵۱K - ■- ۳۴۳K)

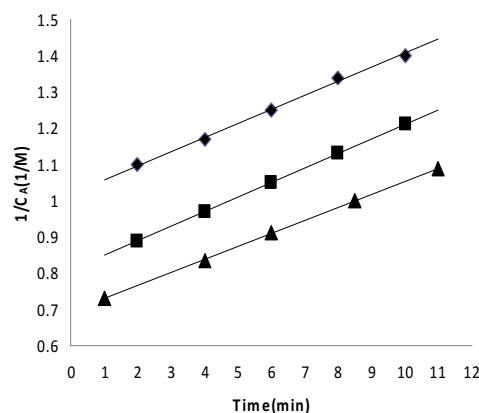
یک خواهد بود. یعنی واکنش نسبت به سدیم آزید نیز درجه اول است. در نتیجه معادله سرعت به صورت زیر حاصل می‌گردد:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (7)$$

برای سنجش اعتبار رابطه (۷) از روش انتگرالی استفاده می‌شود [۸]. برای این منظور هر دو واکنشگر با غلظت برابر ۱ مولار در دمای  $60^\circ \text{C}$  وارد راکتور می‌گردند. اگر  $C_A = C_B$  باشد در صورت انتگرال گیری از رابطه (۷) رابطه (۸) بدست می‌آید:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (8)$$

مشخص است که رسم نمودار  $1/C_A$  بر حسب زمان، خطی با شیب  $k$  و عرض از مبدا  $1/C_{A0}$  را پدید خواهد آورد. آزمایشات در سه غلظت برابر ۱،  $1/25$  و  $1/5$  مولار در دمای  $60^\circ \text{C}$  انجام گردید و نتایج در شکل ۸ آورده شده‌اند. شکل ۸ به وضوح نشان می‌دهد که منحنی‌ها با دقت مناسبی خطی هستند. همچنین اگر مقادیر عرض از مبدا جهت تضمین صحت آزمایشات به کار گرفته شوند، مجدداً بر صحیح بودن رابطه (۷) تاکید خواهد شد.

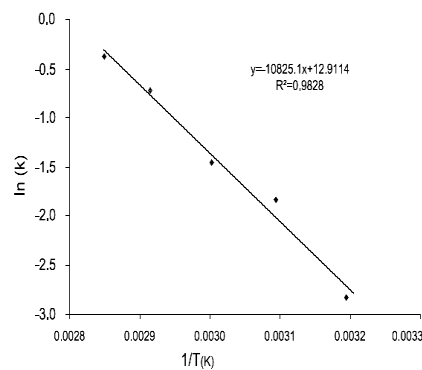


شکل ۸- نمودار معکوس غلظت بر حسب زمان برای غلظتهای مختلف در دمای  $60^\circ \text{C}$  با روش انتگرالی (♦- ۱مولار، ■-  $1/25$  مولار، ▲-  $1/5$  مولار).

### ۳-۲- تعیین ثابت سرعت واکنش

آزمایشات اولیه نشان داده است که در دمای محیط، واکنش بسیار کند است و با افزایش دما میزان پیشرفت واکنش، افزایش می‌یابد. حداکثر دمای مجاز کاری در فشارهای نزدیک به اتمسفر، اندکی پایین تر از نقطه جوش محلول آبی (کمتر از  $95^\circ \text{C}$ ) می‌باشد. همانگونه که قبلاً اشاره شد، در غلظتهای مساوی واکنشگرها، رسم نمودار  $1/C_A$  بر حسب زمان، خطی با شیب  $k$  را

- [۲]. قنبری پاکدهی، شهرام و کهساری ایرج "مستند فاز اول پروژه کسب دانش فنی تولید DMAZ در مقیاس پنج"، جلد اول، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، خرداد ۱۳۸۷.
- [3]. Thompson, Darren M. "Tertiary Amine Azides in Liquid or Gel Fuels in Gas Generator Systems."; US Patent 6,210,504, 2001.
- [4]. Meyers, C. J.; Kosowski B. M. "Dimethylamino ethylazide –A Replacement of Hydrazine Derivatives in Hypergolic Fuel Applications."; International Annual Conference of ICT, 2003, 177, 1-4.
- [5]. Mellor B. "A Preliminary Technical Review of DMAZ: A Low Toxicity Hypergolic Fuel."; Proc. 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion, Cagliari, Sardinia, Italy 7-8 June, 2004.
- [6]. Schiemenz P.; Engelhard H. "Trimethoxyphenyl Derivatives. I. Synthesis of Amines via Mixed Anhydrides."; Chem. Ber. 1959, 92, 857-862.
- [۷]. سبحانی، ستار و قنبری پاکدهی، شهرام "بررسی روشهای جداسازی DMAE"، اولین کنفرانس علوم و مهندسی جداسازی، دانشگاه باهنر کرمان، اردیبهشت ۱۳۸۸.
- [8]. Levenspiel, Octave "Chemical Reaction Engineering" John Wiley & Sons, 1999.



شکل ۱۰- نمودار  $\ln(k)$  بر حسب معکوس دمای مطلق.

#### ۴- نتیجه گیری

واکنش دی متیل آمینو اتیل کلراید هیدرو کلراید و سدیم آزید برای تولید سوخت مایع DMAZ از نظر زمانی طولانی است. در این تحقیق، سینتیک تشکیل ماده واسطه دی متیل آمینو اتیل آزید هیدروکلراید از مواد اولیه دی متیل آمینو اتیل کلراید هیدرو کلراید و سدیم آزید از دو روش غلظتهای اضافی و برابر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که سرعت واکنش تشکیل ماده واسطه نسبت به مواد اولیه از مرتبه یک بوده و این واکنش گرماگیر می باشد، بطوری که انرژی فعالسازی این مرحله از واکنش  $90 \text{ kJ}$  می باشد که مقدار نسبتاً زیادی می باشد.

**تشکر و قدردانی:** بدین وسیله از دفتر فضایی موسسه آموزشی و تحقیقاتی صنایع دفاعی بدلیل حمایتهای مادی در راستای انجام بهتر این تحقیق تشکر و قدردانی می گردد.

#### ۵- فهرست علائم لاتین

$-r_i$	سرعت واکنش نسبت به جزء $i$
$C_i$	غلظت جزء $i$
$k$	ثابت سرعت
$k_0$	ضریب برخورد در رابطه آرنیوس
$E$	انرژی فعال سازی
$R$	ثابت جهانی گازها
$T$	دمای مطلق

#### مراجع

- [۱]. قنبری پاکدهی، شهرام "پارامترهای لازم در انتخاب پیشرانده مایع و انتخاب مناسب ترین گروه سوخت مایع برای استفاده در موشکهای میانبرد و دوربرد"، موارد ویژه دکتر، دانشگاه تهران، اسفند ۱۳۸۰.