

文章编号:1006-9941(2022)03-0250-06

# FOX-7合成过程中水解反应的热危险性及其反应动力学

许诚<sup>1</sup>,胡建建<sup>1</sup>,周诚<sup>1</sup>,刘鑫<sup>2</sup>,张义迎<sup>1</sup>,李亚南<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 甘肃银光化学工业集团, 甘肃 白银 730900)

**摘要:** 利用反应量热仪(RC1),测定了以2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基-2H-嘧啶-4,6-二酮(TNMPO)为原料,经水解反应制备FOX-7工艺的热流曲线,对水解反应的工艺热危险性进行了分析,采用定温实验,利用n级反应动力学方程对不同温度下的水解反应速率进行了拟合,进而获得了水解反应的表现反应动力学参数。结果显示,20℃条件下,TNMPO水解制备FOX-7反应的摩尔生成焓为-46.563 kJ·mol<sup>-1</sup>,绝热温升为9.1 K。若水解反应发生失控,反应体系可到达的最高温度(MTSS)为29.1℃。对2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基-2H-嘧啶-4,6-二酮(TNMPO)的反应级数为0.9317,表现活化能E<sub>a</sub>为73.2 kJ·mol<sup>-1</sup>,指前因子A为5.03×10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup>。

**关键词:** 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7);反应量热;热危险性;反应动力学

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2021196

## 1 前言

随着高技术、高价值武器装备的大量使用,弹药装药发射平台也愈加先进,造价日益高昂,一旦弹药发生意外点火、爆炸,就会导致重大的人员伤亡和设备损失。因此,现代武器装备系统要求弹药不但要具有更高的能量及释能效率,以提高常规武器弹药的绝对能量和毁伤威力,又要降低弹药的易损性,满足贮存、运输、维护和战备等方面的安全性需求,已成为现代弹药发展的重要方向<sup>[1-6]</sup>。而采用高能不敏感含能组分是研制钝感弹药的有效技术途径<sup>[7-12]</sup>。1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)的理论爆速8930 m·s<sup>-1</sup>,理论爆压33.96 GPa,能量水平与黑索今(RDX)相当,其特性落高为126 cm,摩擦感度大于350 N,感度低于RDX<sup>[13]</sup>,具有良好的热稳定性,且与很多含能材料及多数炸药配方所用黏结剂、钝感剂、增塑剂等有很好的相容性,综合性能较好,是一种极有应用前景的不敏感

炸药候选物,在高能钝感弹药、推进剂、发射药中有着良好的应用前景,是近年来含能材料领域研究的研究热点之一<sup>[14-24]</sup>。

FOX-7的合成方法也一直受到持续关注,其中最具有工业化前景的FOX-7的合成方法,是以2-甲基嘧啶-4,6-二酮为原料,经硝化反应生成FOX-7制备工艺的重要中间体2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基-2H-嘧啶-4,6-二酮(TNMPO),然后水解开环得到FOX-7<sup>[25-26]</sup>,收率可达到85%以上。其中硝化反应的放热量大,反应体系稳定性差,危险性高,因此受到了重点关注,例如,Kyoo<sup>[27]</sup>和Zbigniew等<sup>[28]</sup>分别对该硝化反应进行了优化,获得了硝化反应的最佳条件,蔡华强<sup>[29]</sup>研究了硝化反应的反应机理,周诚等<sup>[30]</sup>分析了硝化反应的热安全性,这些研究为硝化釜的设计和硝化反应的安全控制提供理论基础。然而对水解反应研究的较少,缺乏可指导工业化生产的实验依据,通常热失控是发生分解爆炸事故的主要原因,研究其放热规律及宏观动力学数据能够为工艺放大及生产装置设计提供理论依据。其中反应动力学研究是弄清反应机理的基础,能提供必要的信息,水解工艺热危险性及其动力学研究,对工业化生产具有重要的指导意义。

本研究利用反应量热仪,对硝化中间体TNMPO经水解反应制备FOX-7的化工热力学数据进行了测定,得到水解反应的表现综合放热量、绝热温升和冷却

收稿日期:2021-07-23;修回日期:2021-09-13

网络出版日期:2022-01-12

基金项目:国家自然科学基金(21805224)

作者简介:许诚(1985-),女,副研究员,主要从事含能材料合成及性能研究。

通信联系人:周诚(1975-),男,研究员,主要从事含能材料的制备及性能研究。e-mail:zhoucn@163.com

引用本文:许诚,胡建建,周诚,等. FOX-7合成过程中水解反应的热危险性及其反应动力学[J]. 含能材料, 2022, 30(3):250-255.

XU Cheng, HU Jian-jian, ZHOU Cheng, et al. Thermal Hazard and Kinetic Study for the Hydrolysis in the Synthesis Process of FOX-7[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(3):250-255.

失效条件下反应体系达到的最高温度等数据,并对FOX-7合成过程的热危险性进行了分析。研究了5, 10, 15, 20 °C温度条件下反应速率常数,建立了该反应的表观动力学方程,获得了其表观动力学参数。

## 2 实验部分

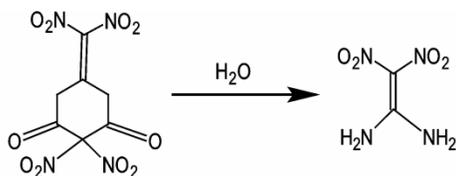
### 2.1 实验材料与仪器

TNMPO, 实验室自制(按文献方法[26]合成); 水, 去离子水。

瑞士Mettler-Toledo公司全自动反应量热器RC1e RTCal, 采用iControl软件采集、分析量热数据。

### 2.2 实验过程

将TNMPO直接加入到水中, 进行水解反应得到FOX-7<sup>[26]</sup>, 合成路线见Scheme 1所示。



Scheme 1 Synthetic route of FOX-7

量热实验过程: 在常温常压下, 向全自动反应量热仪中加入水60.0 g, 设置转速800 r·min<sup>-1</sup>, 控制釜内温度20 °C, 向釜内快速加入15.0 g TNMPO, 待反应完毕后至无热量放出, 测量体系比热后, 结束实验。

## 3 结果与讨论

### 3.1 水解反应过程的热危险性分析

通过反应量热实验, 可获得TNMPO经水解反应制备FOX-7的放热速率曲线, 通过对速率曲线进行面积积分, 可以得到该水解反应的反应热( $\Delta H_r$ ), 计算公式见式(1)。摩尔生成焓( $-\Delta_r H_m$ )可通过式(2)计算<sup>[31]</sup>。

$$\Delta H_r = \int q_r dt \quad (1)$$

$$-\Delta_r H_m = \Delta H_r / n \quad (2)$$

式中,  $\Delta H_r$ 为水解反应的反应热, kJ;  $q_r$ 为水解反应放热速率, J·s<sup>-1</sup>;  $n$ 为TNMPO的物质的量, mol;  $\Delta_r H_m$ 为反应的摩尔生成焓, kJ·mol<sup>-1</sup>。

绝热温升( $\Delta T_{ad}$ )表示冷却失效状况下反应理论上能升高的温度, 按照式(3)计算:

$$\Delta T_{ad} = \frac{\int q_r dt}{M_r C_p} \quad (3)$$

式中,  $q_r$ 为水解反应放热速率, J·s<sup>-1</sup>;  $t$ 为反应时间, s;  $M_r$ 为水解反应物料总质量, g;  $C_p$ 为反应体系的比热容, J·K<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>。

因此, 在冷却失效状况下, 合成反应理论上可达到的最高温度(MTSR)为反应工艺操作温度与绝热温升( $\Delta T_{ad}$ )之和, 依据式(4)计算:

$$MTSR = T_p + \Delta T_{ad} \quad (4)$$

式中,  $T_p$ 为水解反应的工艺操作温度, °C。

测得FOX-7合成过程中水解反应的放热速率曲线如图1所示。

由水解反应的热流曲线可知, 当一次性加入TNMPO后, 反应立即出现放热, 反应放热速率迅速上升至最大值37.77 J·s<sup>-1</sup>, 随后急速下降至5.5 J·s<sup>-1</sup>后, 开始缓慢减小。对图1中的放热速率曲线进行积分, 得到TNMPO经水解反应制备FOX-7合成过程中放热量为2.29 kJ, 通过反应量热仪(RC1)测得的反应体系的比热 $C_p$ 为3.3527 J·K<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>, 根据公式(2)~(4), 可以计算得到, 该水解反应的摩尔生成焓为-46.563 kJ·mol<sup>-1</sup>, 绝热温升 $\Delta T_{ad}$ 为9.1 K, 水解反应体系的MTSR为29.1 °C。

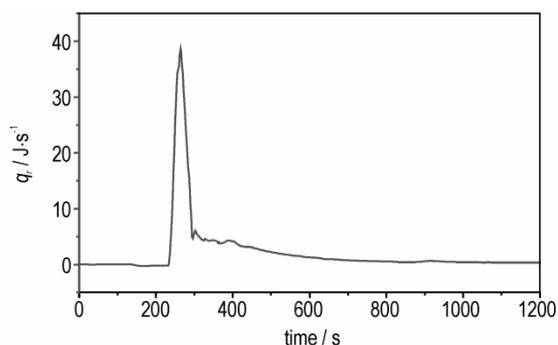


图1 FOX-7制备反应的热流曲线

Fig.1 Heat flow curve recorded during the synthesis process of FOX-7

表1 FOX-7制备反应的反应热数据

Table 1 Calorimetric data for the synthesis process of FOX-7

$C_p / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta H_r / \text{kJ}$	$Q_{\max} / \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$	$Q / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta_r H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
3.3527	2.29	37.77	30.5	-46.563

Note:  $C_p$  is the specific heat capacity;  $\Delta H_r$  is the enthalpy change of reaction;  $Q$  is the total heat release per unit mass from the reaction system;  $Q_{\max}$  is the maximum heat release rate;  $\Delta_r H_m$  is the molar heats of reaction.

该工艺过程中, 反应体系的沸点为100 °C, 根据文献[24]可知, TNMPO的起始分解温度为30.0 °C, 第一阶段的分解峰温为67.01 °C, 产物FOX-7的第一

阶段分解峰温为 221.94 °C。因此,若水解反应发生失控, MTSR 小于体系的沸点和产物的分解点, 但与 TNMPO 的分解起始温度接近, 表明该工艺发生冲料事故的可能性较低, 但在反应的加料阶段, 该工艺可快速达到最大放热速率, 而此时反应体系中 TNMPO 的浓度较高, 因此加料阶段时因保证反应设备具备良好的冷却能力, 做好足够的冷却措施, 避免造成 TNMPO 的分解。在反应的后期的保温阶段中, 随着 TNMPO 浓度的降低, 反应速率逐步降低, 瞬时放热量逐步减少, 反应体系的稳定性也进一步增加。因此, 该阶段的危险性较低。

### 3.2 反应速率方程

反应速率的测试方法分为化学法和物理法。化学法是指反应过程中取出物料, 采用骤冷、稀释、淬灭、迅速测样等方法使反应停止, 然后进行化学分析; 物理法是指测定与浓度有关的物理性质, 例如(旋光率、电导率、介电常数等)<sup>[32-34]</sup>。这两种方法均需要取出反应物, 对反应物进行处理, 方法比较耗时, 测试过程不能迅速淬灭反应, 测试数据存在一定程度的误差。如采用 RC1 对反应进行监测, 可以实时在线测试, 获取实时转化率和放热速率数据, 计算公式见式(5)<sup>[31]</sup>。

$$q_r = (-r_A)V(-\Delta_r H_m) \quad (5)$$

式中,  $q_r$  为放热速率,  $J \cdot s^{-1}$ ;  $V$  为反应体系体积,  $L$ ;  $-r_A$  为反应速率,  $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ ;  $-\Delta_r H_m$  为摩尔生成焓,  $J \cdot mol^{-1}$ 。

由于该反应是在大量水中进行, 且水相对于 TNMPO 过量的条件下进行, 水的浓度变化对反应基本无影响, 为了简化计算, 因此可认为该反应对于水为零级。设该水解反应对于 TNMPO 的反应级数为  $n$ , 则反应速率可用式(6)表示:

$$-r_A = kC_{A0}^n(1-x)^n \quad (6)$$

式中,  $C_{A0}$  为化合物(1)的初始浓度,  $mol \cdot L^{-1}$ ;  $x$  为反应的转化率;  $k$  为反应速率常数,  $s^{-1}$ ;  $n$  为反应级数。

将式(6)代入式(5), 两边取对数后, 可得:

$$\ln q_r = \ln k + n \ln [C_{A0}(1-x)] + \ln(-\Delta_r H_m) \quad (7)$$

式(7)中反应转化率  $x$  可用热转化率表示。

对 TNMPO 经水解反应制备 FOX-7 的反应动力学进行了研究, 分别测试 5, 10, 15, 20 °C 温度条件下的放热数据。由于 TNMPO 在加入过程中, 存在溶解热, 且水解反应初期会产生大量二氧化碳, 存在一定热损失, 导致反应体系的热量出现波动, 进而导致热转化率出现波动, 待曲线较为平稳后, 进行动力学研究, 选取反应转化率为 65%~90% 间的数据, 用最小二乘法

将数据  $\ln[C_{A0}(1-x)] - \ln q_r$  进行线性拟合, 如图 2 所示。根据方程的斜率和截距可计算不同温度下, 反应级数  $n$  和反应速率常数  $k$ , 得到结果如表 2 所示。

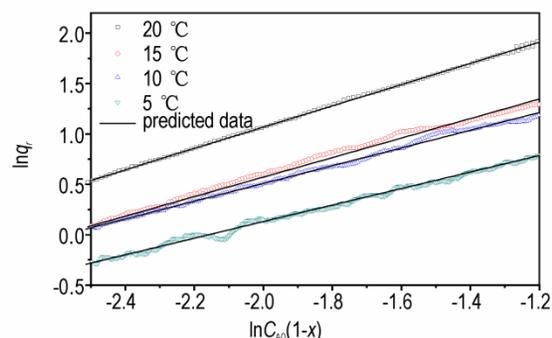


图 2  $\ln C_{A0}(1-x) - \ln q_r$  图

Fig.2 The dependences of  $\ln q_r$  on  $\ln C_{A0}(1-x)$  at different temperatures

表 2 不同温度条件下反应速率常数  $k$  的拟合结果

Table 2 The reaction rate constants at different temperatures by a fitting method

$T/^\circ C$	$k \times 10^{-4}/s^{-1}$	$n$	$R^2$
20	4.8936	1.0568	0.9995
15	2.5397	0.9689	0.9953
10	1.5772	0.8805	0.9979
5	0.9473	0.8206	0.9901

Note:  $T$  is the temperature;  $k$  is the reaction rate constant;  $n$  is the reaction order for synthesis process.

由表 2 可以看出, 当反应温度分别为 20, 15, 10, 5 °C 时, 反应速率常数  $k$  分别为  $4.8936 \times 10^{-4}$ ,  $2.5397 \times 10^{-4}$ ,  $1.5773 \times 10^{-4}$ ,  $0.9473 \times 10^{-4} s^{-1}$ , 对应的反应级数分别为 1.0568、0.9689、0.8805、0.8206,  $\ln[C_{A0}(1-x)] - \ln q_r$  之间呈现良好的线性关系。

### 3.3 表观反应活化能

阿伦尼乌斯方程的对数形式如式(8)所示:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (8)$$

以  $1/T$  为横坐标,  $\ln k$  为纵坐标, 对  $\ln k - 1/T$  进行线性拟合, 得到图 3, 通过该直线的斜率与截距, 可得到以 TNMPO 为原料, 经水解制备 FOX-7 的表观反应活化能和指前因子, 结果见表 3。

由图 3 的拟合结果, 可以得到经水解反应制备 FOX-7 的阿伦尼乌斯方程的对数形式为式(9):

$$\ln k = -8798.9/T + 22.338 \quad (9)$$

由图 3 可知,  $\ln k$  和  $1/T$  之间呈现良好的线性关系。由线性回归的数据可以计算该反应的表观活化能和指前因子, 由表(3)可知, 该水解反应的表观活化能

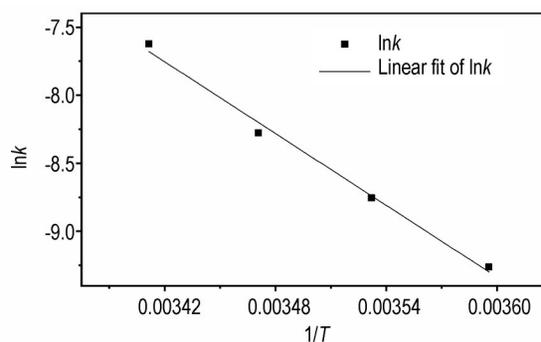


图3 lnk-1/T图

Fig.3 The dependence of lnk on 1/T

表3 线性回归得到的指前因子和活化能

Table 3 Pre-exponential factor and activation energy derived from the linear regression line

1/T	lnk	n	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> /kJ·mol <sup>-1</sup>	A/10 <sup>9</sup> s <sup>-1</sup>
0.00341	-7.62				
0.00347	-8.28				
0.00353	-8.75	0.9317	0.9927	73.2	5.03
0.00360	-9.26				

Note:  $T$  is temperature;  $k$  is reaction rate constant;  $n$  is synthesis reaction order;  $E_a$  is activation energy;  $A$  is pre-exponential constant.

$E_a=73.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 指前因子  $A=5.03\times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。

通过升高反应温度和增加TNMPO的浓度的方式可加快反应速率,但在工艺温度为20℃时,该反应的MTR已接近TNMPO的初始分解温度,进一步增加反应温度,会使得该反应的MTR增加,从而达到原料TNMPO的分解温度,增加反应的初始阶段的热危险性;若增加TNMPO浓度,则会导致反应体系单位质量的放热量增加,为了降低反应的热危险性,建议采用半间歇工艺。

## 4 结论

(1)利用反应量热仪(RC1),测定了以TNMPO为原料,经水解反应制备FOX-7工艺过程的放热速率曲线。经计算可知,该水解反应的摩尔生成焓为 $-46.563 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,绝热温升为9.1 K。

(2)在热失控条件下,该反应的MTR为29.1℃,该温度低于反应体系的沸点(100℃)与FOX-7的第一段分解点(221.94℃),反应的危险性较低。

(3)测得该水解反应在5℃、10℃、15℃、20℃时的反应速率常数 $k$ 分别为 $0.9473\times 10^{-4}$ ,  $1.5773\times 10^{-4}$ ,  $2.5397\times 10^{-4}$ ,  $4.89361\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,进而计算出该水解反应对TNMPO的反应级数为0.9317,表观活化能 $E_a$ 为

$73.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,指前因子 $A$ 为 $5.03\times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。

## 参考文献:

- [1] 王晓峰. 军用混合炸药的发展趋势[J]. 火炸药学报, 2011, 34(4): 1-5.  
WANG Xiao-feng. Developmental trends in military composite explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2011, 34(4): 1-5.
- [2] 董友亮, 王玉刚, 刘伟峰, 等. 关于我军发展低易损航空弹药的思考[J]. 中国设备工程, 2017, 4: 111-112.  
DONG You-liang, WANG Yu-gang, LIU Wei-feng, et al. On the development of low vulnerability air ammunition in our army [J]. *China Plant Engineering*, 2017, 4: 111-112.
- [3] 邢晓玲, 赵省向, 刁小强, 等. 不敏感炸药发展现状及方向概述[J]. 飞航导弹, 2015, 1: 82-86.  
XING Xiao-ling, ZHAO Sheng-xiang, DIAO Xiao-qiang, et al. Present situation and development trend of insensitive explosive [J]. *Cruise Missile*, 2015, 1: 82-86.
- [4] 闫丽, 王雨时, 闻泉, 等. 国外钝感弹药技术新进展[J]. 飞航导弹, 2017, 8: 43-51.  
YAN Li, WANG Yu-shi, WEN Quan, et al. New trend of insensitive explosive in foreign countries [J]. *Cruise Missile*, 2017, 8: 43-51.
- [5] 黄亨建, 路中华, 刘晓波, 等. 欧美钝感弹药技术发展现状与趋势[J]. 含能材料, 2017, 25(8): 618-621.  
HUANG Heng-jian, LU Zhong-hua, LIU Xiao-bo, et al. Present situation and development trend of insensitive explosive of European and American [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(8): 618-621.
- [6] 赵超. 高能钝感混合炸药的研究进展及发展趋势[J]. 兵工自动化, 2013, 32(1): 67-69.  
ZHAO Chao. Research progress and trend of insensitive high mixture explosives [J]. *Ordnance Industry Automation*, 2013, 32(1): 67-69.
- [7] 常双君, 刘玉存, 刘登程, 等. 一种在RDX表面原位生成含能钝感剂ANPZ的包覆方法[P]. 中国发明专利, CN 102153426A, 2011.  
CHANG Shuang-jun, LIU Yu-cun, LIU Dengcheng, et al. Coating method for in-situ generating energy-containing deterrent ANPZ on surface of RDX [P], CN102153426A, 2011.
- [8] 何志伟, 刘祖亮, 王爱玲. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物对RDX性能的影响[J]. 火炸药学报, 2010, 33(1): 11-14.  
HE Zhi-wei, LIU Zu-liang, WANG Ai-ling, et al. Influence of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrimidine-1-oxide on properties of RDX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2010, 33(1): 11-14.
- [9] 郭海英, 余咸早, 丁涛, 等. NTO含量对RDX基含铝炸药机械感度及爆速的影响[J]. 火炸药学报, 2015, 38(5): 60-62.  
GUO Hai-ying, YU Xian-han, DING Tao, et al. Effect of the NTO content on the mechanical sensitivities and detonation velocity of RDX based aluminized explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2015, 38(5): 60-62.
- [10] 田轩, 黄亚峰, 王晓峰, 等. FOX-7与RDX混合比例对压装炸药慢速烤燃及冲击波感度的影响[J]. 爆破器材, 2019, 48(1): 38-41.  
TIAN Xuan, HUANG Ya-feng, WANG Xiao-feng, et al. Influence of mixture ratio of FOX-7 and RDX on slow cook-off and shock sensitivity of pressed explosives [J]. *Explosives Materials*,

- 2019, 48(1): 38-41.
- [11] 谢斌,王述存,黄川,等. FOX-7基浇注型PBX安全性能[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 942-948.  
XIE Xiao, WANG Shu-cun, HUANG Chuang, et al. Safety performance of FOX-7 based casting PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 942-948.
- [12] 李小东,张锡铭,杨武,等. CL-20/FOX-7基PBX的制备及其性能表征[J]. 含能材料, 2019, 27(7): 587-593.  
LI Xiao-dong, ZHANG Xi-ming, YANG Wu, et al. Preparation and property characterization of CL-20/FOX-7 polymer bonded explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(7): 587-593.
- [13] Latypo N V, Bergman J, Langlet A, et al. Synthesis and reactions of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene[J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(38): 11525-11536.
- [14] Bellamy A J. FOX-7(1,1-diamino-2, 2-dinitroethene)[J]. *High Energy Density Materials*, 2007: 1-33.
- [15] 张志忠,王伯周,姬月萍,等. 部分新型高能量密度材料的国内研究进展[J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 93-97, 101.  
ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, JI Yue-ping, et al. Study progress of several high energy density materials (HEDM) [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(2): 93-97, 101.
- [16] 董军,王伟力,谭波,等. FOX-7在炸药中的应用述评[J]. 爆破器材, 2020, 49(2): 1-7.  
DONG Jun, WANG Wei-li, TAN Bo, et al. Application of FOX-7 in explosives[J]. *Explosives Materials*, 2020, 49(2): 1-7.
- [17] 刘凯,王建锋,李兆乾,等. 三维纳米结构FOX-7的构筑与热分解性能[J]. 含能材料, 2020, 28(3): 208-214.  
LIU Kai, WANG Jian-feng, LI Zhao-qian, et al. Construction and Thermal decomposition properties of three-dimensional nanostructure FOX-7[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(3): 208-214.
- [18] 张超,王寅虎,杨立波,等. FOX-7对NC/TMETN基低敏感无烟改性双基推进剂燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(3): 229-234.  
ZHANG Chao, WANG Yan-hu, YANG Li-bo, et al. Effect of FOX-7 on combustion performance of NC/TMETN based low-sensitive and smokeless CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(3): 229-234.
- [19] 祁栋梁,罗庆平,崔鹏腾,等. 溶剂-非溶剂法制备纳米FOX-7及其性能[J]. 含能材料, 2019, 27(1): 53-59.  
QI Dong-ling, LUO Qing-ping, CUI Peng-teng, et al. Preparation of nano FOX-7 by solvent-non-solvent method and its properties[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(1): 53-59.
- [20] 冯晓晶,马会强,张寿忠,等. 1,1-二氨基-2, 2-二硝基乙烯的合成研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(2): 24-29.  
FENG Xiao-jing, MA Hui-qiang, ZHANG Shou-zhong, et al. Research progress in synthesis of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2012, 10(2): 24-29.
- [21] 邵闪, 蔺向阳, 潘仁明. 提高工艺安全性的FOX-7合成方法[J]. 爆破器材, 2016, 45(6): 21-25.  
SHAO Shan, LIN Xiang-yang, PAN Ren-ming. A synthesis-method to improve process safety of FOX-7[J]. *Explosive Materials*, 2016, 45(6): 21-25.
- [22] Nikolaj V Latypov, Martin Johansson. On the synthesis of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene(FOX-7) by nitration of 4, 6-dihydroxy-2-methylpyrimidine [J]. *Organic Process Research & Development*, 2007, 11: 51-59.
- [23] Anniyappan M, Talawar M B. Synthesis, characterization and thermolysis of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) and its salts [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137: 812-819.
- [24] 周诚,黄新萍,周彦水,等. FOX-7的晶体结构和热分解特性[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 60-63.  
ZHOU Cheng, HUANG Xin-ping, ZHOU Yan-shui, et al. Crystal structure and thermal decomposition of FOX-7[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(1): 60-63.
- [25] Latypov N V, Johansson M, Holmgren E. On the synthesis of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene (FOX-7) by nitration of 4, 6-dihydroxy-2-methyl pyrimidine [J]. *Organic Process Research & Development*, 2007, 11: 56-59.
- [26] Kyoo-Hyun Chung, EunMeeGoh, Jin Rai Cho. Synthetic modification and scall-up process for 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene(FOX-7)[C]//36th IntAnnuConfICT, 2005.
- [27] ZbigniewChylek, Stanislaw Cudzilo, Jan Bladdek, et al. Optimization of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene synthesis [C]// New Trends in Research of Energetic Materials, Proceeding of the VIII Seminar, Czech Republic, 2005.
- [28] 蔡华强,舒远杰,程碧波. 2-取代-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮的制备[J]. 含能材料, 2004, 12(z1): 69-72.  
CAI Hua-qiang, SHU Yuan-jie, CHENG Bi-bo. Preparation of 2-substituted 5, 5-gem-dinitropyrimidine-4, 6-diones [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(z1): 69-72.
- [29] 周诚,朱勇,王伯周,等. FOX-7合成过程中硝化反应的热危险性[J]. 含能材料, 2014, 22(1): 53-56.  
ZHOU Cheng, ZHUYong, WANG Bo-zhou, et al. Thermal hazards of nitration reaction in the synthesis of FOX-7[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(1): 53-56.
- [30] 王锡杰,周诚,王伯周,等. 高收率合成DADE的新方法[J]. 火炸药学报, 2005, 28(1): 61-62, 66.  
WANG Xi-jie, ZHOU Cheng, WANG Bo-zhou, et al. An improved synthetic method of DADE with high yield[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28(1): 61-62, 66.
- [31] 弗朗西斯·施特塞尔. 化工工艺的热安全-风险评估与工艺设计[M]. 陈网桦, 彭金华, 陈利平等译, 北京: 科学出版社, 2009: 37.
- [32] 王元聪,张恬,傅杰,等. 高温液态水中卵磷脂水解反应动力学与机理[J]. 高等化学工程学报, 2016, 30(3): 582-587.  
WANG Yuan-cong, ZHANG Tian, FU Jie, et al. Kinetics and mechanism of phosphatidylcholine hydrolysis in high temperature liquid water [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2016, 30(3): 582-587.
- [33] 何志勇,罗军,吕春绪,等. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub>体系中硝解DADN的反应动力学[J]. 化工学报, 2013, 64(4): 1269-1274.  
HE Zhi-yong, LUO Jun, LV Chun-xu, et al. Nitrolysis kinetics of DADN by N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> [J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(4): 1269-1274.

[34] 王红星, 李海勇, 张希, 等. 碳酸二甲酯与乙醇酯交换反应动力学[J]. 高等化学工程学报, 2014, 28(6):580-585.  
WANG Hong-xing, LI Hai-yong, ZHANG Xi, et al. Reaction

kinetics of trans-esterification between dimethyl carbonate and ethanol[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2014, 28(6):580-585.

## Thermal Hazard and Kinetic Study for the Hydrolysis in the Synthesis Process of FOX-7

XU Cheng<sup>1</sup>, HU Jian-jian<sup>1</sup>, ZHOU Cheng<sup>1</sup>, LIU Xin<sup>2</sup>, ZHANG Yi-ying<sup>1</sup>, LI Ya-nan<sup>1</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Gansu Yinguang Chemical Industry Group, Baiyin 730900, China)

**Abstract:** To investigate the thermal hazards of the synthetic reaction process of FOX-7, the heat flow curve of the hydrolysis involved therein has been measured by using Reaction Calorimeter (RC1). The  $n^{\text{th}}$ -order kinetic models were applied to different temperature systems and the apparent kinetic parameters of these processes were obtained. The results indicated that the exothermic heat of the synthesis reaction was  $-46.563 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , and the adiabatic temperature rise was 9.1 K. Under the thermal runaway chemical reaction condition, the maximum temperature of the synthesis reaction (MTSR) is 29.1 °C. The reaction order is 1.21 for synthesis of 2-(dinitromethylene)-5,5-dinitrodihydropyrimidine-4,6-dione. The activation energy ( $E_a$ ) of the reaction is  $73.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , with the pre-exponential factor of  $5.03 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

**Key words:** FOX-7; reaction calorimeter (RC1); thermal hazards; kinetics parameters

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021196

(责编: 高毅)