

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.02.006

表面活性剂催化硝化 TAIW 制备 CL-20^{*}

卜令涛^① 董 波^② 钱 华^{②③} 郑俊杰^{②③}

①山东天宝化工股份有限公司(山东平邑,273300)

②南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

③国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 针对工业混酸法制备 CL-20 废酸污染大及 N_2O_5/HNO_3 法收率低的现状,研究将成本低廉的表面活性剂引入到 CL-20 制备中,可大幅度提高产品收率。文章考察了表面活性剂种类、用量、反应时间及反应温度的影响,当反应温度为 80 ℃,反应时间为 4 h,物料比 $m(SDSN):m(TAIW):m(N_2O_5):V(HNO_3)=0.3\text{ g}:3.0\text{ g}:4.0\text{ g}:15.0\text{ mL}$ 时,CL-20 收率为 89.6%,纯度为 95.1%。该方法收率高,成本低,污染小,催化剂无需回收,有较强的应用前景。

[关键词] 应用化学;CL-20; N_2O_5 ;TAIW;绿色合成;表面活性剂

[分类号] TJ55

引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)属于笼形多硝胺化合物,是迄今为止研制出的综合性能最好的单质炸药之一^[1]。CL-20 具有高张力的笼形结构,合成难度高。通常先合成笼形胺,再将其硝解为相应的硝胺。可用于硝解制备 CL-20 的中间体近 15 种^[2],但四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)是最常用的硝解底物^[3-5]。

目前,工业上采用硝硫混酸硝解 TAIW 制备 CL-20^[6-8]。该工艺反应时间短,产品收率及纯度较高,但硫酸用量大,难处理。 N_2O_5/HNO_3 是绿色硝化剂,废酸易处理。电解法制备 N_2O_5 技术的发展,使其竞争力进一步提高。钱华等^[9-11]研究了 N_2O_5/HNO_3 硝解 TAIW 制备 CL-20 的方法。由于 N_2O_5/HNO_3 硝解能力弱,CL-20 收率仅为 80% 左右;当以 10% CF_3SO_3H /树脂为催化剂时,收率提高至 87.4%;但强酸性条件下的负载型催化剂耗量大,难以有效回收^[11]。

表面活性剂作为催化剂已广泛用在氧化^[12]、还原^[13]、水解^[14]、芳烃亲核取代^[15]以及硝化^[16]等诸多反应中,可有效地提高反应速率和转化率。为此,本文将表面活性剂引入 TAIW 的硝解工序,利用其液-液两相的相转移催化及胶束增溶特性,缩短反应时间,提高反应收率,拟开发一条高收率、低成本、低

污染的确解新方法。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

N_2O_5 、纯 HNO_3 ,实验室自制;TAIW,工业品,纯度 >99% (HPLC 测试,面积归一法),辽宁庆阳特种化工有限公司提供;蒸馏水,自制;十二烷基磺酸钠(SDSN)、十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS),上海凌峰化学试剂有限公司;四丁基溴化铵(TBAB)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),成都市科龙试剂有限公司。

纯度检测采用 Angient 1200 系列高效液相色谱仪,色谱柱 Sepelco LC-18(C18) 250 × 4.6 mm (5 m);流动相:甲醇和水(体积比 50:50);检测波长:230 nm;流速:1 mL/min。

1.2 试验操作

在 0~5 ℃ 下,将 N_2O_5/HNO_3 溶液置于 100 mL 三口烧瓶中,加入一定量表面活性剂,搅拌,缓慢加入 3 g TAIW,保温 10 min 后继续升温至 40 ℃,保温 0.5 h,逐渐升温至反应温度,并恒温反应。反应结束后冷却至室温,向反应液中加入 20 mL 蒸馏水。过滤,洗涤至中性。产品真空干燥,称重,液相色谱检测。

* 收稿日期:2015-09-07

基金项目:国家自然科学基金(21406116),南京理工大学卓越计划-紫金之星及江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介:卜令涛(1974~),男,工程师,从事含能材料的工业化生产工艺研究。E-mail: bltbzq@126.com

通信作者:郑俊杰(1973~),女,工程师,主要从事含能材料的合成及应用研究。E-mail: 1159002140@qq.com

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂种类的影响

反应温度 80 ℃,时间 4 h, m (表面活性剂): m (TAIW): $m(\text{N}_2\text{O}_5)$: $V(\text{HNO}_3)=0.3\text{ g}:3.0\text{ g}:4.0\text{ g}:15.0\text{ mL}$,考察表面活性剂种类的影响,结果见表 1。

表 1 表面活性剂种类对收率的影响

| Tab.1 Effect of surfactant type on the yield | | | |
|--|-------------------|------|------|
| 序号 | 表面活性剂 | 收率/% | 纯度/% |
| 1 [#] | 无 | 75.8 | 94.8 |
| 2 [#] | SDSN | 89.6 | 95.1 |
| 3 [#] | SDBS | 77.2 | 93.7 |
| 4 [#] | SDS | 76.6 | 89.1 |
| 5 [#] | TBAB [*] | 81.6 | 95.6 |
| 6 [#] | CTAB | 77.8 | 91.2 |

注:TBAB 反应时间为 7 h。

由表 1 可知,阴离子表面活性剂中的 SDSN 和阳离子表面活性剂中的 TBAB 效果较好。作者曾试图以临界胶束浓度(CMC)、增溶度、亲水亲油平衡值(HLB)等表面活性剂的特征参量为突破口,研究表面活性剂的催化原理,但没有找到关联量。具体作用机理尚在进一步研究中。

2.2 表面活性剂用量的影响

选取 SDSN 为研究对象,固定反应温度 80 ℃,反应时间 4 h, $m(\text{TAIW}):m(\text{N}_2\text{O}_5):V(\text{HNO}_3)=3\text{ g}:4\text{ g}:15\text{ mL}$,考察表面活性剂用量的影响,结果见图 1。

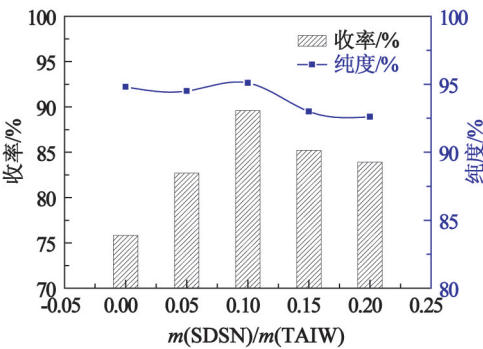


图 1 表面活性剂用量对收率的影响

Fig.1 Effect of surfactant amount on the yield

由图 1 可知,随着表面活性剂用量的增加,CL-20 的收率先增加后减少,当添加量(质量分数)为 10%时,最高收率达 89.6%。在达到临界胶束浓度(CMC)之前,表面活性剂增加使得胶束的量增多;胶束内 NO_2^+ 的含量增加,从而使反应向有利于产物生成的方向进行。当表面活性剂质量分数超过

CMC 并继续增加时,形成的胶束类型可能发生了改变,胶束与 NO_2^+ 形成更大的络合物,位阻效应使得反应的收率降低。

2.3 反应时间的影响

反应温度 80 ℃, $m(\text{SDSN}):m(\text{TAIW}):m(\text{N}_2\text{O}_5):V(\text{HNO}_3)=0.3\text{ g}:3.0\text{ g}:4.0\text{ g}:15.0\text{ mL}$,考察反应时间的影响。结果见图 2。

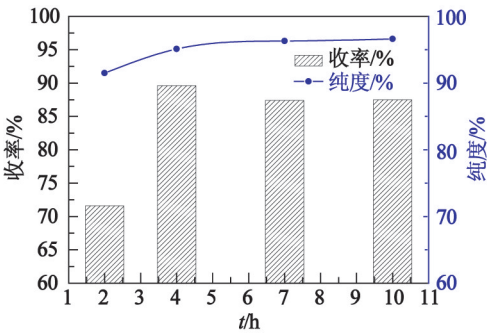


图 2 反应时间对收率的影响

Fig.2 Effect of reaction time on the yield

由图 2 可知,随着时间的延长,硝酸反应愈加完全。但当笼形骨架只剩下最后一个取代基时,5 个硝基的吸电子效应和笼形骨架的空间位阻,使反应很难进行完全,需要较长的时间和较高温度。综合考虑,最佳的反应时间为 4 h。与未添加表面活性剂的 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 硝化体系相比^[10-11],最佳硝化反应时间缩短近 50%。

2.4 反应温度的影响

反应时间 4 h, $m(\text{SDSN}):m(\text{TAIW}):m(\text{N}_2\text{O}_5):V(\text{HNO}_3)=0.3\text{ g}:3.0\text{ g}:4.0\text{ g}:15.0\text{ mL}$,考察温度的影响,结果见图 3。

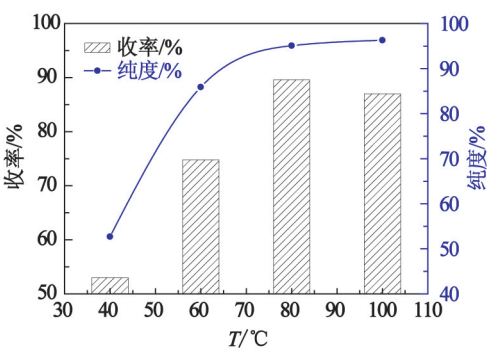


图 3 温度对收率的影响

Fig.3 Effect of temperature on the yield

由图 3 可知,随着反应温度升高,收率先升高后降低。温度较低时,硝解能力较弱,CL-20 收率、纯度均较低。温度逐渐升高时,硝解能力增强;但温度过高会加速 N_2O_5 的分解,使硝解能力减弱。故最

表 2 不同硝解体系对收率的影响
Tab.2 Effect of different nitrolysis systems on the yield

| 序号 | 硝解体系 | t/h | 收率/% | 纯度/% | 优缺点 |
|----------------|--|-----|------|------|-------------|
| 1 [#] | HNO ₃ | 7 | 71.4 | 82.1 | 收率低 |
| 2 [#] | N ₂ O ₅ /HNO ₃ | 7 | 80.0 | 95.8 | 污染小,硝解能力弱 |
| 3 [#] | N ₂ O ₅ /HNO ₃ /CF ₃ SO ₃ H | 7 | 87.4 | 98.2 | 催化剂成本高 |
| 4 [#] | HNO ₃ /H ₂ SO ₄ | 4 | 92.5 | 98.5 | 收率高,废酸污染大 |
| 5 [#] | N ₂ O ₅ /HNO ₃ /SDSN | 4 | 89.6 | 95.1 | 收率高,污染小,成本低 |

佳反应温度为 80 ℃。

2.5 不同硝解体系的影响

混酸硝解法是胺类,尤其是笼形硝胺最常用的硝解方法;HNO₃ 直接法、N₂O₅/HNO₃ 是相对绿色的硝解方法。论文以高收率、低成本、低污染为侧重点,考察了不同硝解体系下 CL-20 的制备情况,结果见表 2。

由表 2 可知,HNO₃、N₂O₅/HNO₃ 组分简单,但硝解能力弱,收率低,原子经济性差;N₂O₅/HNO₃/CF₃SO₃H 中催化剂 CF₃SO₃H 价格高,毒性大,不易回收;HNO₃/H₂SO₄ 收率高、纯度好,但废酸污染严重;N₂O₅/HNO₃/SDSN 中的 SDSN 具有液-液两相的相转移催化及胶束增溶特性,从而使该体系在硝解反应中具有收率高,反应时间短、污染小的优势。

3 结论

1) 将表面活性剂引入到 N₂O₅/HNO₃ 硝解 TAIW 制备 CL-20 的工艺中,提高了反应的收率。十二烷基磺酸钠(SDSN)是催化性能最好的表面活性剂。

2) 当反应温度 80 ℃,反应时间 4 h, $m(\text{SDSN}):m(\text{TAIW}):m(\text{N}_2\text{O}_5):V(\text{HNO}_3)=0.3\text{ g}:3.0\text{ g}:4.0\text{ g}:15.0\text{ mL}$ 时,CL-20 的最佳收率 89.6%,纯度 95.1%。

3) 表面活性剂催化 TAIW 制备 CL-20 具有高收率、低成本、低污染的优点,有较强的应用前景。

参 考 文 献

[1] NIELSEN A T. Caged polynitramine compound; US 5693794[P]. 1997-12-02.

[2] 公绪宾,孙成辉,庞思平,等. 异伍兹烷衍生物的研究进展[J]. 有机化学,2012,32:486-496.

GONG X B,SUN C H,PANG S P,et al. Research progress in study of isowurtzitane derivatives[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry,2012,32:486- 496.

[3] 赵信岐,方涛,孙成辉. 六硝基六氮杂异伍兹烷制备工艺研究开发新进展[J]. 兵工学报,2004,25(3):354-358.

ZHAO X Q,FANG T,SUN C H. Research and develop-

ment of HNIW synthesis[J]. Acta Armamentarii,2004,25(3):354-358.

[4] 王昕,彭翠枝. 国外六硝基六氮杂异伍兹烷的发展现状[J]. 火炸药学报,2007,30(5):45-48.

WANG X,PENG C Z. Development of hexanitro hexaaza-isowurtaitane at abroad[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants,2007,30(5):45-48.

[5] 王振宇. 国外高能量密度化合物研究新进展[J]. 飞航导弹,2003(2):34-37.

[6] 赵信岐,施倪承. ε -六硝基六氮杂异伍兹烷的晶体结构[J]. 科学通报,1995,40(23):2158-2160.

[7] AGRAWAL J P. Some new high energy materials and their formulations for specialized applications[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2005, 30(5):316-328.

[8] MANDAL A K,PANT C S,KASAR S M,et al. Process optimization for synthesis of CL-20[J]. Journal of Energetic Materials,2009,27(4):231- 246.

[9] 钱华,吕春绪,叶志文. 绿色硝解合成六硝基六氮杂异伍兹烷[J]. 火炸药学报,2006,29(3):52-53.

QIAN H,LÜ C X,YE Z W. Synthesis of CL-20 by clean nitration[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants,2006,29(3):52-53.

[10] 钱华,叶志文,吕春绪. N₂O₅/HNO₃ 硝化硝解 TAIW 制备 CL-20[J]. 应用化学,2008,25(3):378-380.

QIAN H,YE Z W,LÜ C X. Nitration and nitrolysis of TAIW with N₂O₅/HNO₃ to synthesize CL-20[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry,2008,25(3):378-380.

[11] 胡小玲,吴秋洁,钱华. N₂O₅/HNO₃ 硝解 TAIW 合成 CL-20[J]. 火炸药学报,2015,38(2):35-38.

HU X L,WU Q J,QIAN H. Synthesis of CL-20 by nitrolysis of TAIW with N₂O₅/HNO₃[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellant,2015,38(2):35-38.

[12] ZHU J,TSANG S C. Micellar catalysis for partial oxidation of toluene to benzoic acid in supercritical CO₂: Effects of fluorinated surfactants[J]. Catalysis Today,2003,81(4):673 - 679.

[13] SEMAGINA N V,BYKOV A V,SULMAN E M,et al. Selective dehydrolinalool hydrogenation with poly(ethyl-

- ene oxide)-*block*-poly-2-vinylpyridine micelles filled with Pd nanoparticles[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 208(1/2): 273-284.
- [14] KWAN C Y, CHU W. Reaction mechanism of photoreduction of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in surfactant micelles [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44(6): 1645-1651.
- [15] MARIANO N, EDGARDO N, JUANA J S. Influence of anionic and cationic reverse micelles nucleophilic aromatic substitution reaction between 1-fluoro-2, 4-dinitrobenzene and piperidine [J]. Journal of Organic chemistry, 2000, 65(20): 6427-6433.
- [16] 宋艳民, 陆明. 表面活性剂催化间二甲苯的硝化反应研究[J]. 含能材料, 2007, 15(5): 505-508.
- SONG Y M, LU M. Surfactant-catalyzed *m*-xylene nitration [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007, 15(5): 505-508.

Economic Preparation of CL-20 by Nitrolysis of TAIW Using Surfactants as Catalyst

BU Lingtao^①, DONG Bo^②, QIAN Hua^{②③}, ZHEN Junjie^{②③}

①Shandong Tianbao Chemical Co., Ltd. (Shandong Pingyi, 273300)

②School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

③National Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] The preparation process of CL-20 by nitration with concentrated nitric and sulfuric acid in industrial scale is seriously hazardous to the environment due to a large number of waste acids. N_2O_5 is an environmentally friendly nitrating agent, but it is not fully satisfied on account of low yield. Inexpensive surfactants were introduced into the preparation of CL-20, and it was found that surfactants are propitious to the synthesis of CL-20 in N_2O_5/HNO_3 system using TAIW as raw material. The effects of species and amount of surfactants, reaction time and temperature have been discussed. The optimum conditions are as follows: reaction temperature is 80 °C, reaction time is 4 h, $m(\text{SDSN}) : m(\text{TAIW}) : m(N_2O_5) : V(HNO_3) = 0.3 \text{ g} : 3.0 \text{ g} : 4.0 \text{ g} : 15.0 \text{ mL}$, and the yield and purity is 89.6% and 95.1%, respectively. This method shows a good prospect with high yield, low costs, less pollution and no-need recycle of catalysts.

[KEY WORDS] applied chemistry; CL-20; N_2O_5 ; TAIW; green synthesis; surfactants

(上接第 24 页)

- [3] OYLER K D, CHENG G, MEHTA N, et al. Green explosives: potential replacements for lead azide and other toxic detonator and primer constituents [C]//27th Army Science Conference Proceedings. 2011, 30: 1-7.
- [4] 徐振相, 周彬, 秦志春, 等. 微电子火工品的发展及应用[J]. 爆破器材, 2004, 33(增刊): 29-34.
- [5] 杨振英, 郭少华, 邓琼. 冲击片点火技术探讨[J]. 火工品, 2001(1): 5-7.
- YANG Z Y, GUO S H, DENG Q. Discussion on ignition of slapper [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2001(1): 5-7.
- [6] 朱顺官, 李燕, 张琳, 等. 乙二胺高氯酸盐·三乙烯二胺高氯酸盐共晶起爆炸药及其制备方法: 200810025381.3 [P]. 2008-04-30.

Concept and Performance of the Initiating Cord

ZHU Shunguan^①, BU Lingtao^②, LI Yan^①, ZHANG Lin^①, ZOU Tao^①

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②Shandong Tianbao Chemical Co., Ltd. (Shandong Pingyi, 273300)

[ABSTRACT] With the usage of a new formula as the charge for detonating cord, the formed cords will obtain initiating ability which is named as initiating cord. It can be ignited by the output energy like conventional fusehead, shock tube or delay element, and then transfer to detonation immediately. A segment of initiating cord possesses the function of blasting caps. Detonation velocity, sympathetic detonation distance, igniting sensitivity, initiating ability and axial power of explosives were measured. It is found that the detonation velocity is correlated to linear densities of the core charge, and the sympathetic detonation distance of explosives is more than four times of that initiated by conventional initiating cord. It has a better induction of loudness to the ignition of nonel and delay element. When the detonation velocity is near 5 000 m/s, it can initiate the powdery explosive, emulsion explosive and slurry explosive. As the testing result of axial output, the initiating cord only perforates the 2 mm thick lead plate.

[KEY WORDS] detonating cords; technique for cord production; SY cocrystal; initiation