

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2019.01.005

N₂O₅/HNO₃ 硝化合成 1,2,3,4-丁四醇四硝酸酯^{*}

靳永勇^① 韩坤祥^② 陈朋朋^③ 钱 华^{①④} 刘大斌^①
①南京理工大学化学化工学院(江苏南京,210094)
②浙江永联民爆器材有限公司宁波分公司(浙江宁波,315000)
③南通维立科化工有限公司(江苏南通,226400)
④国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 以赤藓糖醇为原料,利用绿色硝化剂五氧化二氮(N₂O₅)在硝酸(HNO₃)介质中硝解制得1,2,3,4-丁四醇四硝酸酯(ETN)。与现有混酸法相比,该反应可在无硫酸(H₂SO₄)环境下进行,后处理简单,废酸污染小。试验探讨了投料比、反应温度和反应时间对ETN产率的影响,用扫描电镜SEM、红外光谱IR等对不同ETN晶体的形态进行了表征。结果表明,投料比*m*(赤藓糖醇):*m*(N₂O₅):*V*(HNO₃)=2.5 g:4.0 g:20.0 mL、反应温度为20℃、反应时间为2 h时,ETN的产率最高,达76.6%。同时,3种不同晶体形态的ETN具有相同的特征峰。
[关键词] 1,2,3,4-丁四醇四硝酸酯;五氧化二氮;合成;炸药
[分类号] TQ564.2

Synthesis of Erythritol Tetranitrate by N₂O₅/HNO₃ System

JIN Yongyong^①, HAN Kunxiang^②, CHEN Pengpeng^③, QIAN Hua^{①④}, LIU Dabin^①
① School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)
② Ningbo Branch, Zhejiang Yonglian Industry Explosive Equipment Co., Ltd. (Zhejiang Ningbo, 315000)
③ Nantong Vic Chemical Co., Ltd. (Jiangsu Nantong, 226400)
④ China National Quality Supervision Testing Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Erythritol tetranitrate was synthesized from erythritol by nitration in nitric acid (HNO₃) medium with green nitrating agent nitrogen pentoxide (N₂O₅). Compared with the existing mixed acid method, the reaction can be carried out in a sulfuric acid-free environment, with simple post-treatment and less pollution of waste acid. The effects of feed ratio, reaction temperature and reaction time on the yield of erythritol tetranitrate were investigated. The different crystal morphologies were characterized by SEM and IR. The results show that the yield of erythritol tetranitrate reached 76.6% when the ratio of *m*(C₄H₁₀O₄):*m*(N₂O₅):*V*(HNO₃)=2.5 g:4.0 g:20.0 mL at the reaction temperature of 20℃ and the reaction time of 2 h. At the same time, three kinds of erythritol tetranitrate with different crystal morphology have the same characteristic peaks.
[KEYWORDS] erythritol tetranitrate; nitrogen pentoxide; synthesis; explosives

引言

1,2,3,4-丁四醇四硝酸酯(ETN)由赤藓糖醇(丁四醇)硝化制得(图1)^[1],化学结构类似硝酸甘油^[1-2],其物理性能和爆炸性能类似太安^[3-4],是为数不多的正氧平衡类炸药。产物按CO计算,氧平衡

为26.48%;按CO₂计算,为5.30%。其熔点为62℃、

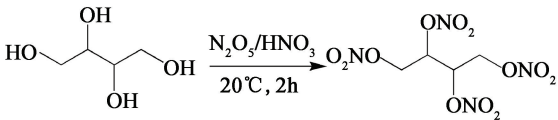


图1 N₂O₅/HNO₃合成ETN
Fig. 1 Synthesis of erythritol tetranitrate by N₂O₅/HNO₃

^{*} 收稿日期:2018-09-03
第一作者:靳永勇(1987-),男,硕士研究生,主要从事含能材料研究。E-mail:18851195922@163.com
通信作者:钱华(1981-),男,副研究员,从事含能材料的合成及应用研究。E-mail:qianhua@njjust.edu.cn

爆速为 8 400 m/s、爆热为 8 500 J/g^[5],ETN 有望用于熔铸炸药的载体中^[1,6-7]。由于原料赤藓糖醇来源和成本的限制,研究一度被搁置。近年来,随着科技发展,利用生物法合成赤藓糖醇^[8-10],国内赤藓糖醇的年产量超过 1 万 t,来源相对丰富,为 ETN 的合成和进一步研究提供了基础条件。目前,主要采用硝硫混酸作为硝化剂,经硝化反应合成 ETN,但此方法对设备腐蚀严重,废酸难以处理^[11]。五氧化二氮(N₂O₅)/硝酸(HNO₃)体系具有强硝化能力和硝化稳定性,同时避免使用硫酸,符合绿色环保要求^[12-14]。采用纯酸(发烟 HNO₃)、混酸(发烟 HNO₃和浓 H₂SO₄)与绿色硝化试剂(N₂O₅/HNO₃)3 种体系分别硝化制备 ETN 的优缺点如表 1 所示。

表 1 3 种硝化体系合成 ETN 的比较

Tab. 1 Comparison of three nitrating systems to synthesize ETN					
硝化体系	赤藓糖醇/g	N ₂ O ₅ /g	HNO ₃ /mL	H ₂ SO ₄ /mL	产率/%
纯酸	5	0	40	0	60.3
混酸	5	0	20	25	85.6
绿色试剂	5	8	40	0	76.6

由表 1 可知,相同条件下,混酸体系下 ETN 的产率最高,达 85.6%;绿色试剂的次之,为 76.6%;纯酸的则最低,只有 60.3%。综合分析,产率不同的原因如下:在硝硫混酸体系中,浓 H₂SO₄ 能促进 HNO₃ 转化为 NO₂⁺,提高了硝化强度,进而增加了产率;在 N₂O₅/HNO₃ 体系中,N₂O₅ 在 HNO₃ 作用下电离产生 NO₂⁺,也促进了硝化。另一方面,浓 H₂SO₄ 能加速硝酸酯发生水解,且其氧化性强,产物中易出现分解物和氧化物等副产物,导致杂质较多,试验后,废酸又难以处理,对环境污染较大,经济效益不高。虽然 N₂O₅/HNO₃ 体系硝化赤藓糖醇能力较混酸体系的弱,但是其硝化性能稳定,同时体系中无 H₂SO₄ 加入,副产物少,实验后废酸处理简单,对环境较为友好,属于绿色硝化。

综合以上分析,以 N₂O₅/HNO₃ 为硝化剂^[15],成功制得了 ETN,分别研究了投料比、反应温度和反应时间对 ETN 产率的影响,并且利用不同重结晶方式制备 3 种晶体形态的 ETN。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

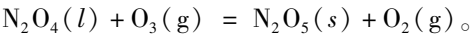
赤藓糖醇为食品级原料,由上海迈瑞尔化学技

术有限公司制备;浓 HNO₃、甲醇、乙醇及乙酸乙酯皆为分析纯,由成都市科龙化工试剂厂制备;蒸馏水及 N₂O₅ 为实验室自制。

Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;梅特勒 FP62 型熔点仪,北京世计联贸易有限公司;S4700 扫描电子显微镜,日本日立公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,河南巩义予华仪器设备有限公司;RE52AA 旋转蒸发器,上海垒固仪器有限公司。

1.2 N₂O₅ 的制备

将臭氧化的氧气通入液态的 N₂O₄,制备 N₂O₅^[16]。将适量液态 N₂O₄ 装在一个 U 形管中,用冰盐冷却剂冷却,然后向 U 形管中通入含 6%~7% (摩尔分数)臭氧的氧气 1 h。反应在瞬间完成,观察红色 N₂O₄ 的颜色由红逐渐变白,即可得到白色结晶的产物 N₂O₅,在 -20 ℃ 环境中保存。反应方程式为:



1.3 ETN 的合成

实验前,将 4 g N₂O₅ 溶于 20 mL 发烟 HNO₃ 中。首先,将 2.5 g 赤藓糖醇加入烧瓶,置于 20 ℃ 水浴锅内;然后,将溶有 N₂O₅ 的发烟硝酸滴加到烧瓶中,并用磁力搅拌器搅拌,恒温反应 2 h;将反应后的溶液倒入 800 mL 冰蒸馏水中,持续搅拌至有大量白色絮状物产生,加入适量碳酸氢钠调节酸碱度至中性,抽滤得白色固体粉末。将所得白色粉末在 40 ℃ 条件下干燥 8~10 h,即得样品 ETN。

采用差示扫描量热法(DSC),测试样品的热力学参数:在升温速率为 10 ℃/min 的条件下,多次测试,样品熔点为 61.85~62.78 ℃,分解温度为 196.27~197.29 ℃,样品的一致性较好。

采用红外光谱 IR(KBr),对样品进行定性分析:所得 574、811、833、1 282、1 629、1 673、2 985cm⁻¹和 2 939 cm⁻¹为红外特征峰,包含了全部酯类炸药的特征峰。

2 结果与讨论

2.1 投料比对产率的影响

结合实验设备,取赤藓糖醇 2.5 g,反应温度 20 ℃,反应时间 2 h,通过改变 N₂O₅ 和 HNO₃ 的量,研究投料比对 ETN 产率的影响,实验结果见表 2。

由表2中1[#]~4[#]反应可知,在一定范围内,增加体系中N₂O₅的质量能提高ETN产率。当N₂O₅质量

表2 投料比对 ETN 产率的影响

Tab. 2 Effect of feed ratio on yield of ETN

序号	$\text{N}_2\text{O}_5/\text{g}$	HNO_3/mL	产率/%
1 [#]	0	20	61.1
2 [#]	3	20	73.6
3 [#]	4	20	76.6
4 [#]	5	20	76.4
5 [#]	4	10	69.6
6 [#]	4	15	72.1
7 [#]	4	25	77.6

小于4 g,增加 N_2O_5 质量,产物产率提高; N_2O_5 质量大于4 g,产物产率变化不大,故而 N_2O_5 加入质量选为4 g。固定 N_2O_5 的质量为4 g, HNO_3 的体积从10 mL增加至25 mL,产率随 HNO_3 体积的增加而提高,从物料成本、 HNO_3 回收成本等因素考虑, HNO_3 的体积选取20 mL为佳。综合考虑,确定 m (赤藓糖醇): $m(\text{N}_2\text{O}_5):V(\text{HNO}_3)=2.5\text{ g}:4.0\text{ g}:20.0\text{ mL}$ 为最佳投料配比,此最佳条件下,ETN产率为76.6%。

表2中,1[#]对应空白实验, $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 硝化赤藓糖醇比纯 HNO_3 硝化赤藓糖醇产率提高了15%左右。分析原因,认为是在 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 硝解体系中, N_2O_5 在 HNO_3 作用下电离产生 NO_2^+ ,从而增强了体系硝化能力,使反应进行得更充分,故产率得以提高。

2.2 反应温度对产率的影响

在2.5 g 赤藓糖醇中加入4 g N_2O_5 和20 mL HNO_3 ,保持反应2 h,研究反应温度对ETN产率的影响,如图2所示。

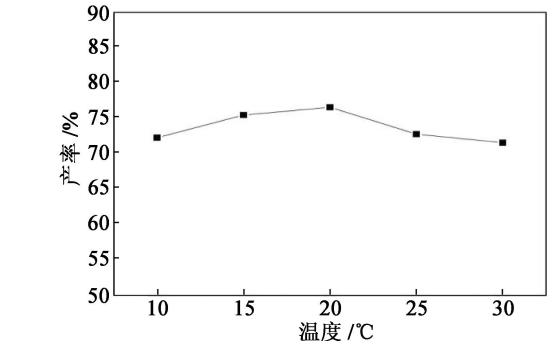


图2 反应温度对 ETN 产率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on ETN yield

由图2可知,在一定温度范围内,随着反应温度的升高,ETN产率先升高再降低。当反应温度低于20℃时,ETN产率随温度的升高而升高;当温度高于20℃时,温度升高,产率反而降低。分析认为:一

方面,随着温度升高,硝解体系的硝化能力增强;另一方面,温度升高又会导致 N_2O_5 的分解加剧,电离 NO_2^+ 的有效浓度下降,从而降低硝解强度,导致硝化不彻底,产率降低。综上,两种作用相互制约,选择20℃为最佳反应温度,此时ETN产率最高,为76.6%。

2.3 反应时间对产率的影响

取赤藓糖醇质量为2.5 g,反应温度控制为20℃,加入4 g N_2O_5 、20 mL HNO_3 ,研究反应时间对ETN产率的影响,如图3所示。

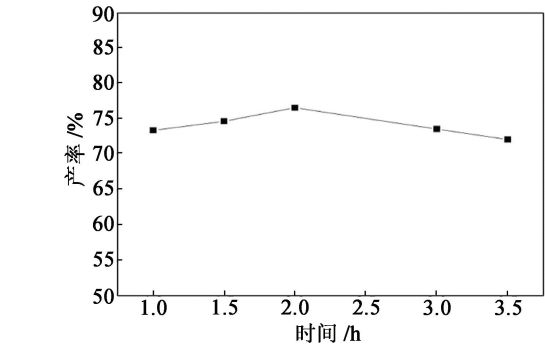


图3 反应时间对 ETN 产率的影响

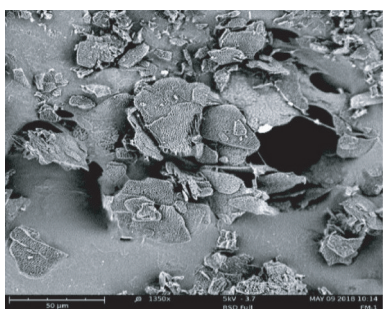
Fig. 3 Effect of reaction time on ETN yield

由图3可知,在一定反应时间内,随着反应时间增加,ETN产率先升高再降低。当反应时间低于2 h时,ETN产率随时间的增加而升高;当大于2 h时,时间增加,产率反而降低。分析认为:一方面,增加反应时间有利于反应充分进行;另一方面,时间过长又会导致体系中 N_2O_5 的分解,电离 NO_2^+ 有效浓度下降,降低硝解强度,产率随之下降。综上,二者竞争关系相互平衡即最佳反应时间,应将硝化反应时间控制在2 h左右为宜。

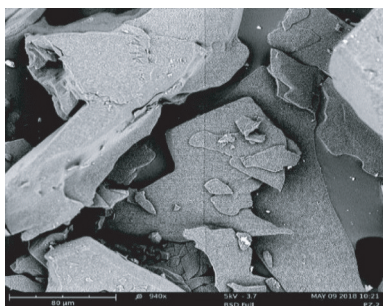
2.4 ETN 不同晶体形态的表征

采用不同重结晶方法制备ETN,发现其不同的结晶状态:将ETN溶于甲醇、乙醇等溶剂,在30~40℃条件下,采用快速挥发溶剂法制得片状晶体;将ETN溶于乙酸乙酯和乙醇混合溶液,在室温条件下静置,缓慢挥发溶剂,制得柱状晶体。图4为3种结晶状态的扫描电镜(SEM)图片。ETN粉末如图4(a),显示微观形貌呈不规则薄片状;片状晶体如图4(b),该形态晶体结晶明显,有明显片状堆积;柱状晶体如图4(c),该晶体外形呈较规则柱状。分析认为:由于结晶方式不同,ETN 3种形态的晶体生长速率和堆积程度也不同,因此结晶状态有差异。

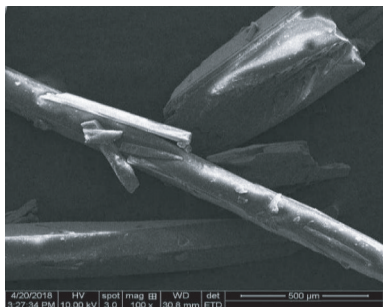
在相同条件下,对ETN 3种晶体形态进行IR测试(图5)。固体制样时,通常会出现多晶现象,由于



(a) ETN 粉末



(b) ETN 片状晶体



(c) ETN 柱状晶体

图 4 样品的 SEM 图片

Fig. 4 SEM pictures of ETN samples

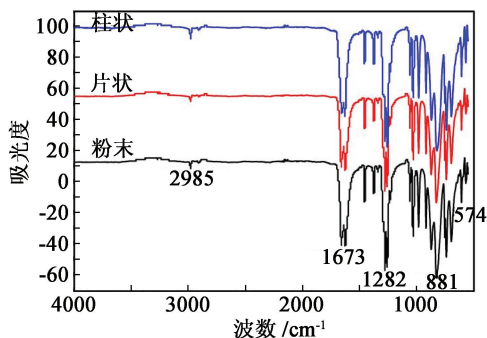


图 5 ETN 3 种形态的 IR 谱

Fig. 5 IR spectrum of three forms of ETN

晶型不同,IR 图谱中特征峰也存在一定的差异性。由图 5 可知,3 种晶体形态下,ETN 的 IR 谱完全包含了酯类炸药的特征峰,同时三者具有完全一致的特征峰,表明制备所得的不同形态晶体为相同物质。中间态的片状晶体在形成柱状晶体过程中晶体结构

未发生变化,即 ETN 在结晶过程中,分子间作用力可能以粉末结构中不规则片状间的作用力为主堆积而成,而晶体分子间的作用力则相对较弱。

3 结论

1) 采用控制变量法对比实验,得到制备 ETN 的最佳反应条件:20 ℃ 反应 2 h;投料比 $m(\text{赤藓糖醇}) : m(\text{N}_2\text{O}_5) : V(\text{HNO}_3) = 2.50 \text{ g} : 4.0 \text{ g} : 20.0 \text{ mL}$ 。所得产率为 76.6%。

2) ETN 粉末、片状晶体、柱状晶体 3 种形态具有相同的红外特征峰,表明 ETN 晶体形态随不同结晶方式改变,但其晶体结构并未发生相应改变。

3) 该反应是在无硫酸环境下进行,后处理简单,废酸污染小,同时在最佳投料比下产率可观,可作为制备 ETN 的一种行之有效的方法。

参 考 文 献

- [1] OXLEY J C, SMITH J L, BROWN A C. Eutectics of erythritol tetranitrate [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2017, 121: 16137-16144.
- [2] LIN S L, WEN C Y, WANG P M, et al. High-level production of erythritol by mutants of osmophilic *Moniliella* sp. [J]. Process Biochemistry, 2010, 45(6): 973-979.
- [3] 杨俊清,王桂香,高贫,等. 季戊四醇四硝酸酯及其结构相似物的爆轰性能和热解机理的理论研究[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 570-577.
- [4] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006.
- [5] 宋小兰,王毅,王晶禹,等. 1,2,3,4-丁四醇四硝酸酯的合成、表征和性能[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 458-461.
- [6] SONG X L, WANG Y, WANG J Y, et al. Synthesis, characterization of 1,2,3,4-erythritol tetranitrate [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(4): 458-461.
- [7] MANNER V W, TAPPAN B C, SCOTT B L, et al. Crystal structure, packing analysis, and structural-sensitivity correlations of erythritol tetranitrate [J]. Crystal Growth

& Design, 2014, 14: 6154-6160.

[7] OXLEY J C, FURMAN D, BROWN A C, et al. Thermal decomposition of erythritol tetranitrate: a joint experimental and computational study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121: 16145-16157.

[8] 杨晓伟, 吴燕, 吕惠敏, 等. 赤藓糖醇发酵工艺研究[J]. 生物技术, 2005, 15(4): 63-65.

YANG X W, WU Y, LÜ H M, et al. Study on fermentation process of erythritol [J]. Biotechnology, 2005, 15(4): 63-65.

[9] 肖素荣, 李京东. 赤藓糖醇的特性及应用[J]. 中国食物与营养, 2008(5): 26-28.

[10] 李树东, 宋微, 魏春红, 等. 发酵法生产赤藓糖醇的研究综述[J]. 农产品加工·创新版, 2009(12): 50-52.

LI S D, SONG W, WEI C H, et al. Summarization on research for erythritol production by fermentation [J]. Innovational Edition of Farm Products Processing, 2009(12): 50-52.

[11] 吕春绪. N₂O₅ 绿色硝化研究及其进展[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 611-617.

LÜ C X. Clean nitrating agent dinitrogen pentoxide and its application in nitration [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(6): 611-617.

[12] 钱华, 吕春绪, 叶志文. 绿色硝化剂五氧化二氮及其在硝化反应中的应用[J]. 精细化工, 2006, 23(6): 620-624.

QIAN H, LÜ C X, YE Z W. Clean nitrating agent dinitrogen pentoxide and its application in nitration [J]. Fine Chemicals, 2006, 23(6): 620-624.

[13] 何志勇, 罗军, 吕春绪. 绿色硝化剂 N₂O₅ 的制备方法及其应用进展[J]. 火炸药学报, 2010, 33(1): 1-5.

HE Z Y, LUO J, LÜ C X. Progress of preparation method and application of clean nitrating agent of dinitrogen pentoxide [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2010, 33(1): 1-5.

[14] 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 & Propellants, 2015, 38(2): 35-38.

[15] 胡衍甜, 吕早生, 孙昱, 等. N₂O₅/HNO₃/有机溶剂混合体系硝解 DPT 制备 HMX [J]. 火炸药学报, 2016, 39(2): 50-53, 58.

HU Y T, LÜ Z S, SUN Y, et al. Preparation of HMX by nitrolysis of DPT in N₂O₅/HNO₃/organic solvent mixed systems [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2016, 39(2): 50-53, 58.

[16] MILLAR R W, COLCLO M E, DESAI H. Novel syntheses of energetic materials using dinitrogen pentoxide [M]. UK: British Crown, 1996.

ation of fuel-air mixtures with single-event ignition [J]. Initiators & Pyrotechnics, 1999(4): 14-17.

[10] 仲倩. 燃料空气炸药爆炸参数测量及毁伤效应评估[D]. 南京: 南京理工大学, 2011.

ZHONG Q. Research on measurement of explosion parameters and evaluation of damage effect of fuel air explosive [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2011.

[11] 李秀丽. 基于燃烧和爆炸效应的温压药剂相关技术研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.

LI X L. Study on correlative techniques of thermobaric explosive based on combustion and explosion effect [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.

[12] 阚金玲. 液固复合云爆剂的爆炸和毁伤特性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.

KAN J L. Study on the performances of blast and damage of liquid-solid composite fuel-air-explosive [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.

(上接第 26 页)

[5] DOCQUIER N, CANDEL S. Combustion control and sensors: a review [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2002, 28(2): 107-150.

[6] 刘大斌, 杨栋, 高耀林, 等. 改进型钠谱线翻转法测量塑料导爆管输出产物的温度[J]. 爆破器材, 2002, 31(5): 6-9.

LIU D B, YANG D, GAO Y L, et al. Determination of the temperature of output flame of nonel tube with modified sodium line reversal method [J]. Explosive Materials, 2002, 31(5): 6-9.

[7] 李明彬. 光谱法火焰检测技术研究[J]. 应用能源技术, 2018(5): 8-12.

JL M B. Research on spectrometry flame detection technology [J]. Applied Energy Technology, 2018(5): 8-12.

[8] FILE T, JENTSCH H J, LENKHEIT K. A new synthesis method for signals for testing of flame-detection algorithms [J]. Fire Safety Journal, 2002, 37(2): 151-164.

[9] 许学忠, 卫海鹰, 肖昌炎, 等. 一次起爆燃料云雾爆轰的热辐射[J]. 火工品, 1999(4): 14-17.

XU X Z, WEI H Y, XIAO C Y, et al. The thermal radi-