

文章编号:1006-9941(2009)03-0304-03

## N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在硝化甘油合成中的应用

王庆法<sup>1</sup>, 石 飞<sup>2</sup>, 张香文<sup>1</sup>, 王 荃<sup>1</sup>, 米镇涛<sup>1</sup>

(1. 天津大学化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072;

2. 山东丝绸纺织职业学院, 山东 淄博 255300)

**摘要:**以 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为硝化剂, 缩水甘油为原料, 通过考察工艺条件对硝化过程的影响, 研究了硝化甘油的绿色合成过程。实验结果表明, H-ZSM-5 分子筛具有较好的催化性能; 适宜的催化剂浓度为 15 g · L<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/缩水甘油的摩尔比为 3 : 1, 反应温度为 15 °C, 在此条件下反应 4 h, 硝化甘油的选择性达 100%, 收率达 91.1%。

**关键词:**有机化学; 硝化甘油; 五氧化二氮(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); 绿色硝化

中图分类号: TJ55; O621.25

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.013

### 1 引 言

硝化甘油在现代国防工业和医药领域具有广泛的应用。到目前为止, 在火炸药生产中硝化甘油仍占有一定的比重, 特别是在双基药及改性双基药中, 硝化甘油更占有十分重要的地位<sup>[1]</sup>。传统的硝化甘油生产工艺存在选择性差, 环境污染严重等缺点, 并且生产条件要求苛刻, 过程存在严重的安全问题, 因而急需开发一种条件相对温和绿色硝化工艺。

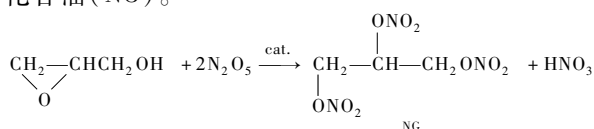
N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 是一种绿色硝化剂, Millar<sup>[2-3]</sup> 等人采用 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 硝化环氧乙烷及其衍生物作底物制得了一系列相应的邻位二硝酸酯。该法与传统的硝磺混酸硝化多元醇制备硝酸酯法相比具有以下优点<sup>[4-5]</sup>: (1) 硝化过程反应热效应小, 温度易于控制; (2) 无需废酸处理; (3) 原子经济性高; (4) 产物分离简单。因而, 采用 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 硝化技术成为目前制备含能材料的研究热点。

为了克服传统硝化工艺的缺点, 本研究采用 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为硝化剂, 对缩水甘油硝化制备硝化甘油过程进行研究, 考察不同因素对硝化过程的影响规律。

### 2 实验部分

#### 2.1 合成原理

在 5 °C 将 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 溶解在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶剂中, 加入催化剂。搅拌下将缩水甘油逐渐加入进行硝化反应, 得到硝化甘油(NG)。



#### 2.2 仪器与试剂

试剂: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 分析纯; 缩水甘油, 分析纯; 无水 AlCl<sub>3</sub>, 分析纯; HZSM5, Hβ, HY 等分子筛催化剂由南开催化剂厂提供。N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 采用与文献[5]相同的臭氧化法制备。

仪器: 带夹套三口烧瓶, 磁力搅拌器, 恒压漏斗, 低温浴槽(THD-3010)

#### 2.3 产物分析

定性分析: 主副产物的结构确定采用 6890GC-5975MSD 气质联用仪, 色谱柱采用 HP-5 毛细柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 质谱采用 SCAN 扫描方式。

定量分析: 在 HP4890 色谱仪采用 OV 101 毛细柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), FID 检测器。由于反应中副产物与主产物结构相似, 相对校正因子近似为 1, 因而采用面积归一法计算产物的选择性和收率。

#### 2.4 硝化甘油制备

将 0.25 g 催化剂加入到带夹套的圆底三口烧瓶中, 然后加入 20 mL N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的浓度为 1 mol · L<sup>-1</sup>), 采用冷浴将溶液冷却至反应温度(5 °C, 10 °C, 15 °C 或 20 °C)。然后在搅拌下采用恒压漏斗将 5 mL 缩水甘油的二氯甲烷溶液(缩水甘油浓度为 1.2 mol · L<sup>-1</sup>)缓慢滴加至 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液中。保温搅拌 4 h, 加入饱和的 NaHCO<sub>3</sub> 溶液中和未反应的 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 水洗溶液至中性。产物经分离、无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥后进行分析。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 产物分析

反应得到溶液中主要含有两种产物, 其质谱结果见

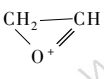
收稿日期: 2008-12-24; 修回日期: 2009-03-19

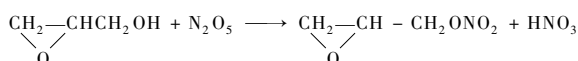
作者简介: 王庆法(1977-), 博士, 讲师, 主要从事绿色化学及含能材料研究。e-mail: qingfaw@yahoo.com.cn

表1。对质谱结果进行解析可知,化合物 a 为副产物缩水甘油单硝酸酯(GLYN);化合物 b 为目标产物硝化甘油(NG)。缩水甘油中含有两个官能团:羟基和环氧基。在硝化反应中,缩水甘油单硝酸酯是由缩水甘油中醇羟基与五氧化二氮反应生成,其反应见 Scheme 1。

表1 缩水甘油硝化反应产物的 GC-MS 解析结果

Table 1 GC-MS analysis results of the products from nitration of glycidol with  $N_2O_5$

compounds	m/z	fragment ion
a	76	$CH_2 = ^+ONO_2$
	43	
	29	$^+CH = O$
b	76	$CH_2 = ^+ONO_2$
	46	$^+NO_2$
	30	$^+NO$



Scheme 1

### 3.2 原料配比的影响

缩水甘油中的两个官能团——羟基和环氧基都具有较活泼的反应活性,每一种基团单独存在时很容易与五氧化二氮发生反应,因而本研究首先考察了未加催化剂情况下原料摩尔比对缩水甘油硝化反应的影响,以  $CH_2Cl_2$  为溶剂,于  $5\text{ }^\circ\text{C}$  下反应 12 min,结果见表 2。从表 2 中可以看出,随着  $N_2O_5$  含量逐渐增加,反应对硝化甘油的选择性明显提高。

在反应过程中仅发现缩水甘油单硝酸酯和硝化甘油这两种产物,在未加催化剂时反应很难生成目标产物硝化甘油,主要得到羟基硝化产物缩水甘油单硝酸酯,这表明在  $N_2O_5$  硝化缩水甘油反应中,羟基的反应活性远大于环氧基,这是由于羟基是吸电子基团,使得缩水甘油中环氧基被钝化,反应活性降低。

表2 不同比对缩水甘油硝化过程的影响

Table 2 Effects of different molar ratio on nitration of glycidol with  $N_2O_5$

molar ratio of $N_2O_5$ to glycidol	conversion of glycidol/%	selectivity/%	
		NG	GLYN
1 : 1	93.6	3.8	96.2
2 : 1	94.1	6.8	93.2
3 : 1	94.3	12.2	87.8
3 <sup>1)</sup> : 1	94.8	15.4	84.6

Note: 1) reaction for 4 h.

在硝化反应中, $N_2O_5$  与缩水甘油的计量比为 2 : 1。表 2 中的实验结果表明在  $N_2O_5$  过量的情况下,有利于生成硝化甘油产物,因而本实验采用  $N_2O_5$  与缩水甘油摩尔比为 3 : 1 进行研究。

### 3.3 催化剂的影响

为了使缩水甘油中环氧基和羟基同时被硝化生成硝化甘油,本研究考察了  $AlCl_3$  和不同分子筛催化剂对硝化反应的影响,结果见表 3。强 L 酸催化剂  $AlCl_3$  在本实验中具有较好的催化作用,硝化甘油的收率达到 73.6%,与文献值(73%)一致<sup>[3]</sup>。

表3 不同催化剂对缩水甘油硝化过程的影响

Table 3 Effects of different catalysts on nitration of glycidol with  $N_2O_5$

catalysts	reaction time/h	selectivity of NG/%	yield of NG/%
-	4	15.4	14.6
$AlCl_3$	4	97.3	73.6
H-ZSM-5	4	82.4	61.1
H $\beta$	4	70.3	54.7
HY	4	57.7	39.9

Note: reaction conditions:  $[N_2O_5]/[\text{glycidol}] = 3/1$ ,  $CH_2Cl_2$  as solvent, reaction temperature  $5\text{ }^\circ\text{C}$ , catalyst concentration  $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

H-ZSM-5、H $\beta$  和 HY 型分子筛对缩水甘油硝化反应也具有明显的催化作用,其孔径分别为  $0.53\text{ nm} \times 0.56\text{ nm}$ 、 $0.56\text{ nm} \times 0.65\text{ nm}$  和  $0.74\text{ nm}$ ,是三种不同孔道结构类型的催化剂。随着分子筛孔径的依次增大,其对硝化甘油的选择性依次降低,这表明在缩水甘油制备过程中不同类型分子筛催化剂的择形催化作用占主导地位。在 H-ZSM-5、H $\beta$  和 HY 三种氢型分子筛催化剂的表面存在大量的 B 强酸位和少量 L 酸位<sup>[6]</sup>,并且随着硅铝比的增加,B 酸位增加并且其酸性强度依次增加,由表 3 中实验结果可知,其催化作用也逐渐增强,H-ZSM-5 具有较高的转化率。这些结果表明分子筛催化中 B 酸位是硝化催化活性中心,催化作用随其酸强度增加而增加,这与 Kwok 等人<sup>[7]</sup>的结论相一致。

$AlCl_3$  作为催化剂虽然具有较好的催化性能,但分离此催化剂时生成铝胶造成环境污染,因而本研究采用具有催化活性相对较好的 H-ZSM-5 为催化剂,进一步考察了催化剂浓度对缩水甘油硝化反应的影响规律,结果见表 4。由表可知,改变催化剂浓度对硝化甘油的选择性和收率影响较大,当催化剂浓度由  $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  提高至  $15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,硝化甘油的选择性由 80.4% 提高至 100%;硝化甘油的收率由 75.6% 升至 91.1%。随着催化剂浓度的进一步提高,硝化甘油选择性和收率变化不大。因而,在本研究条件下,催化剂较佳的浓度为  $15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,此时硝化甘油的收率达 91.1%。

表4 催化剂浓度对缩水甘油硝化的影响

Table 4 Effect of catalyst concentration on the nitration of glycidol with  $N_2O_5$ 

concentration of H-ZSM-5 catalyst/ $g \cdot L^{-1}$	temperature / $^{\circ}C$	reaction time/h	selectivity of NG/%	yield / %
5	15	4	80.4	75.6
10	15	4	93.4	88.7
15	15	4	100	91.1
20	15	4	100	91.8

Note: reaction conditions:  $N_2O_5/GLY = 3 : 1$  (molar ratio),  $CH_2Cl_2$  as solvent.

### 3.4 反应温度的影响

硝化反应是放热反应,尤其是羟基硝化反应为强放热反应过程,反应温度对硝化反应具有较大的影响,本实验考察了温度对硝化甘油收率和选择性的影响, $N_2O_5$ 与缩水甘油摩尔比为3:1,以 $CH_2Cl_2$ 为溶剂在15 $^{\circ}C$ 反应4 h,催化剂 H-ZM-5 浓度  $10 g \cdot L^{-1}$ ,结果如图1。

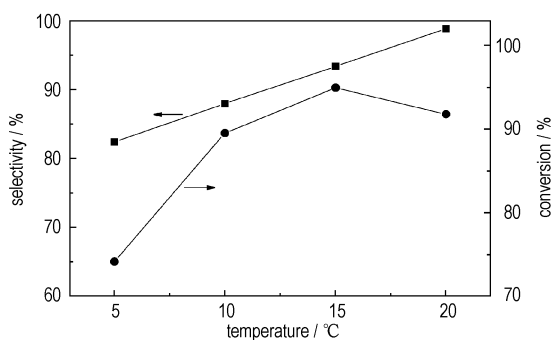


图1 反应温度对缩水甘油硝化的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on the nitration of glycidol with  $N_2O_5$ 

由图1可知,随温度升高至15 $^{\circ}C$ ,缩水甘油的转化率由74%提高到94.9%;随着温度的进一步提高,缩水甘油的转化率反而逐渐下降,这可能是由于当温

度较高时, $N_2O_5$ 无效分解加剧,使得反应体系中 $N_2O_5$ 与缩水甘油的比例逐渐降低,因而硝化甘油转化率下降。而硝化甘油的选择性随着温度的升高则逐渐提高,这表明高温对硝化甘油的选择性有利。由以上分析可知,15 $^{\circ}C$ 为缩水甘油硝化最适宜的反应温度。

## 4 结论

通过研究原料配比、反应温度、催化剂及催化剂浓度等因素对 $N_2O_5$ 硝化缩水甘油过程的影响规律,得到较佳的反应条件:五氧化二氮与缩水甘油的摩尔比为3:1, H-ZM-5为催化剂,催化剂浓度为 $15 g \cdot L^{-1}$ 反应温度为15 $^{\circ}C$ 。在此条件下,硝化甘油的收率达91.1%,选择性达100%。与传统硝化甘油合成法相比,该方法操作条件温和,使一种绿色硝化过程。

### 参考文献:

- [1] 张端庆. 火药用原材料性能与制备[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995.
- [2] Millar R W, Paul N C, Richards D H. A process for the production of high energy material: EP 0223440[P], 1987-05-27.
- [3] Golding P, Millar R W, Paul N C, et al. Preparation of di- and polynitrates by ring-opening nitration of epoxides by dinitrogen pentoxide ( $N_2O_5$ ) [J]. *Tetrahedron*, 1993, 49(22): 7037-7050.
- [4] Golding P, Millar R W, Paul N C, et al. Nitration by oxides of nitrogen, Part 1: Preparation of nitrate esters by reaction of strained-ring oxygen heterocycles with dinitrogen pentoxide [J]. *Tetrahedron Letters*, 1988, 29(22): 2731-2734.
- [5] Talawar M B, Sivabalan R, Polke B G, et al. Establishment of process technology for the manufacture of dinitrogen pentoxide and its utility for the synthesis of most powerful explosive of today - CL-20 [J]. *Journal of Hazard Materials*, 2005, 124: 153-164.
- [6] 邢恩会. Y分子筛催化桥式四氢双环戊二烯异构化制备椅式四氢双环戊二烯[D]. 天津: 天津大学硕士学位论文, 2004.
- [7] Kwok T J, Jayasuriya K, Damavarapu R, et al. Application of H-ZSM-5 zeolite for regioselective mononitration of toluene [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1994, 59: 4939-4942.

## Synthesis of Nitroglycerin with $N_2O_5$

WANG Qing-fa<sup>1</sup>, SHI Fei<sup>2</sup>, ZHANG Xiang-wen<sup>1</sup>, WANG Li<sup>1</sup>, MI Zhen-tao<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Shandong Silk Textile Vocation College, Zibo 255300, China)

**Abstract:** The green synthesis of nitroglycerin from nitration of glycidol with dinitrogen pentoxide ( $N_2O_5$ ) as the nitrating agent was studied by investigating the effects of different parameters on the nitration of glycidol. Results show that H-ZSM-5 has good catalytic activity, and the preferred catalyst concentration is  $15 g \cdot L^{-1}$ , and the molar ratio of dinitrogen pentoxide to glycidol is 3:1 and the temperature is 15 $^{\circ}C$ . After reaction for 4 h under the above conditions, the selectivity of 100% and yield of 91.1% for nitroglycerin were obtained.

**Key words:** organic chemistry; nitroglycerin; dinitrogen pentoxide ( $N_2O_5$ ); green nitration