

文章编号: 1006-9941(2012)05-0551-04

无氯 TATB 的合成工艺改进

黄靖伦, 张丽媛, 马 卿, 王 征

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 为解决 TATB 合成中氯离子杂质对产品的影响, 研究了以间苯三酚为原料, 经过硝化、烷基化和胺化合成无氯 TATB 的改进工艺。详细研究了反应试剂、物料配比、反应温度、反应浓度等对产物收率的影响, 各步收率达到 91% 以上, 并用核磁共振氢谱、碳谱和质谱等对 TATB 及中间体进行了结构表征。改进的工艺具有两个主要特点: 一是硝化反应中采用了硝酸铵-浓硫酸为硝化剂的新硝化体系, 确定了硝化反应条件为 $n(\text{间苯三酚}) : n(\text{硝酸铵}) = 1 : 3.3$, 反应浓度为 $0.356 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应温度 $\leq 10 \text{ }^\circ\text{C}$; 二是胺化反应中采用了绿色溶剂乙醇作为胺化反应介质。

关键词: 有机化学; 间苯三酚; TATB; 有机合成; 工艺改进

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.007

1 引 言

国际上生产 TATB 的方法主要是用硝硫混酸硝化均三氯苯(TCB), 得到中间体 1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯(TCTNB), 然后在甲苯中经氨气或液氨胺化制备^[1-2]。这条路线的主要问题包括: (1) 产品中氯杂质含量高。TATB 的含氯量是一项很重要的技术指标, 直接影响产品的热安定性等性能, 对药柱成型、药柱强度、金属弹体等有不良作用。尤其是当无机杂质 NH_4Cl 占总杂质含量的 80% 以上时, TATB 变黑、变粗糙, 降低了总收率, 而且会改变 TATB 的晶体表面形貌。因此, 降低或去除 TATB 成品中氯的含量对提高 TATB 质量具有重要意义。(2) 原料 TCB 价格昂贵, 供应不稳定, 不易购买, 导致 TATB 产品成本高, 限制了产品的推广应用。(3) 环境污染问题。传统的硝化反应工艺副产物较多, 消耗大量浓硫酸, 设备腐蚀和环境污染严重。

为了解决 TATB 中的氯杂质问题, 国内外专家提出了以无氯原料替代 TCB 合成 TATB 的新路线^[3-7]。主要包括(1) 间苯三酚经硝化成三硝基间苯三酚, 然后经过烷基化、胺化合成 TATB; (2) TNT 经氧化、脱羧、还原、硝化, 最终胺化合成 TATB; (3) 苯甲酸为原料经硝化、Schmidt 反应、硝化和胺化四步反应合成 TATB;

(4) 间三甲苯经硝化、氧化、胺化, 然后重排得 TATB; (5) 间三甲氧基苯经磺化、硝化、胺化合成 TATB。这些方法总体上还存在原料供应、成本、废物污染、规模化及质量等问题。这些方法工艺复杂, 反应温度和压力较高, 不易实现工业化, 而且存在安全性和环境问题, 因此, 探索新的环境友好的无氯合成方法十分必要。

本研究从 TATB 是否含氯、环境污染程度等多方面考虑, 选择了以间苯三酚为起始原料无氯合成 TATB。并参考文献[8-9]中无氯 TATB 的制备方法, 对其合成工艺进行了适当改进, 主要在两方面有较大的突破, 一是, 采用硝酸铵-浓硫酸为硝化剂的新硝化体系, 几乎不产生硝烟等气体; 二是, 采用了绿色溶剂乙醇代替毒性较大的甲苯作为胺化反应介质。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

试剂: 间苯三酚(泰兴市银鑫化工厂)、原甲酸三甲脂(成都科龙)、原甲酸三乙脂(成都科龙)、硝酸铵(成都科龙)、硫酸和硝酸(天津科密欧)、盐酸(成都联合化工)、乙醇(成都联合化工)、氨水(成都联合化工)均为分析纯。

仪器: XCR-1 型显微熔点仪; Bruker-300 核磁共振仪(瑞士); Nicolet Avatar 360 型红外光谱仪(美国); Finnigan MAT 95s 型 B-E 双聚焦有机质谱仪(美国); Perkin-Elmer 公司 DSC-2 型差示扫描量热仪(美国); Varion EL CUBE 型元素分析仪(德国)。

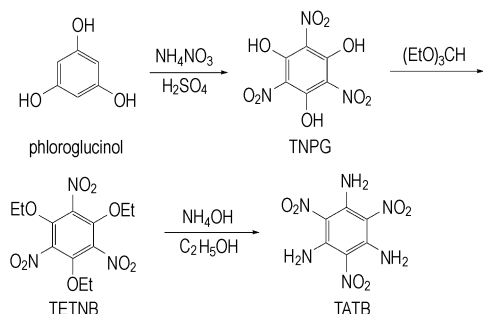
收稿日期: 2012-03-17; 修回日期: 2012-04-11

基金项目: 十二五预研项目(No. 00401010201)

作者简介: 黄靖伦(1974-), 男, 博士, 主要从事含能材料合成研究。
e-mail: jinglunhuang@163.com

2.2 合成路线

以间苯三酚为起始原料经过硝化、烷基化和胺化三步合成 TATB, 其具体合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of TATB from the phloroglucinol

2.3 TATB 及中间体结构表征

通过有机核磁氢谱、碳谱、质谱、元素分析以及红外等结构分析手段表征了三硝基间苯三酚(TNPG)、三乙氧基三硝基苯(TETNB)、三甲氧基三硝基苯(TMTNB)和 TATB 的分子结构, 确定了中间体及产物。

TNPG: 熔点: 166 °C (167 °C^[3]); ¹H NMR (300 Hz, C₃D₆O, 25 °C, TMS): δ = 8.281 (s, 3H); ¹³C NMR (300 Hz, C₃D₆O, 25 °C, TMS): δ = 207.8, 153.4, 122.7; EI-HRMS: C₆H₃N₃O₉, 理论值: 261.0, 实测值: 261.0。

TETNB: 熔点: 116 °C; ¹H NMR (300 Hz, C₃D₆O, 25 °C, TMS): δ = 4.24 ~ 4.31 (t, 4H), 1.31 ~ 1.36 (t, 6H); ¹³C NMR (300 Hz, C₃D₆O, 25 °C, TMS): δ = 206.1, 147.6, 137.3, 75.4, 15.6; EI-HRMS: C₁₂H₁₅N₃O₉, 理论值: 345.1, 实测值: 345.1。

TMTNB: 熔点: 74 °C; ¹H NMR (300 Hz, C₃D₆O, 25 °C, TMS): δ = 4.06 (s, 9H); ¹³C NMR (300 Hz, C₃D₆O, 25 °C, TMS): δ = 206.2, 148.5, 136.7, 65.2; EI-HRMS: C₉H₉N₃O₉, 理论值: 303.03, 实测值: 303.03。

TATB: 熔点: 368 °C (DSC 法); ¹H NMR (300 Hz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS): δ = 3.52; FT-IR (KBr 压片) cm⁻¹: 3319, 3217, 1611, 1567, 1446, 1222, 1175, 728。元素分析(%): 理论值(实测值): C 27.91 (27.75), H 2.33 (2.28), N 32.56 (32.70)。

3 结果与讨论

3.1 硝化反应工艺优化

3.1.1 不同硝化体系对反应的影响

间苯三酚的硝化体系主要有硝硫混酸^[10]、亚硝酸

钠^[11]、五氧化二氮^[8]等。其中亚硝酸钠硝化体系和硝硫混酸硝化体系的硝化收率只有 70% ~ 72%, 尽管以五氧化二氮为硝化剂体系的硝化收率可以高达 96%, 但是五氧化二氮硝化剂的存储、制备、放大等关键技术还有待解决。因此, 有必要研究间苯三酚硝化的高收率的新硝化剂及其硝化方法。

在硝化实验中, 固定反应温度, 分别选取浓硝酸、硝硫混酸、硝酸钾/硫酸、硝酸铵/硫酸作为硝化剂, 根据薄层色谱分析反应时间, 考察不同硝化条件对反应收率的影响, 结果见表 1。从表 1 中可以看出: 不同硝化体系对硝化产物的影响较大, 直接用硝酸硝化时的收率很低, 只有 16% (No. 1); 在浓硝酸中加入浓硫酸时, TNPG 的收率明显提高 (No. 2); 用硝酸钾与浓硫酸的体系能得到中等收率的 TNPG 产物 (No. 3); 硝酸铵和 98% 的浓硫酸的混合物作为硝化剂时, TNPG 的收率达到 80% (No. 4)。并且硝酸铵价格较便宜, 故选择硝酸铵和浓硫酸混合物作为硝化剂。

表 1 不同硝化体系对 TNPG 收率的影响

Table 1 Effect of nitration system on the yield of TNPG

| No. | nitration system | $n(\text{PG}) : n(\text{nitration reagent})$ | $T/^\circ\text{C}$ | yield/% |
|-----|---|--|--------------------|---------|
| 1 | HNO ₃ | $n(\text{PG}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 10$ | ≤10 | 16 |
| 2 | HNO ₃ /H ₂ SO ₄ | $n(\text{PG}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 3.5$ | ≤10 | 45 |
| 3 | KNO ₃ /H ₂ SO ₄ | $n(\text{PG}) : n(\text{KNO}_3) = 1 : 3.5$ | ≤10 | 70 |
| 4 | NH ₄ NO ₃ /H ₂ SO ₄ | $n(\text{PG}) : n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 : 3.5$ | ≤10 | 80 |

3.1.2 间苯三酚/硝酸铵料比、反应浓度以及反应温度对 TNPG 收率的影响

在硝化反应中, 固定反应温度在 10 °C 以下, 间苯三酚的反应浓度 $M(n(\text{PG}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4))$ 为 0.534 mol · L⁻¹, 研究了间苯三酚/硝酸铵两种物料比, 考察了不同比例对产品收率的影响, 实验结果见表 2。从表 2 可以看出: 当反应物料比为 1 : 3.3 时, 收率最高为 87.0%, 并且颜色为亮柠檬黄色 (No. 1)。随着间苯三酚/硝酸铵反应物料比例增加, TNPG 的收率急剧降低, 而且因小部分间苯三酚被氧化, 颜色较深 (No. 2, No. 3); 随着间苯三酚/硝酸铵比例降到理论值时, 收率也大大降低, 只有 63% (No. 4)。因此, 优化的最佳物料比为 1 : 3.3。

在优化工艺实验中, 发现间苯三酚反应浓度对收率也有很大的影响, 实验结果见表 2。从表 2 中可以看出: 当 $n(\text{PG}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 1 : 3.3, 反应浓度为 0.356 mol · L⁻¹ 时, TNPG 的收率达到 91%, 并且在此为最高点, 增大反应浓度或降低反应浓度都会使 TNPG

的收率有不同程度的下降(No. 5 ~ No. 8)。原因可能是因为反应浓度过高使氧化能力增强,硝化能力减弱;反应浓度过低使反应速度减慢和硝化能力降低,不能充分硝化间苯三酚而导致 TNPG 的收率急剧降低。因此,选用 $0.356 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为最佳反应浓度。

表 2 反应物料比、反应浓度对 TNPG 收率的影响

Table 2 Effect of the different ratios of raw materials and reaction concentration on yield of TNPG

| No. | $n(\text{PG}) : n(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ | $M/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $T/^\circ\text{C}$ | yield/% |
|-----|--|------------------------------------|--------------------|---------|
| 1 | 1 : 3.3 | 0.534 | 0 ~ 10 °C | 87.0 |
| 2 | 1 : 3.6 | 0.534 | | 76.6 |
| 3 | 1 : 4.5 | 0.534 | | 30.8 |
| 4 | 1 : 3.0 | 0.534 | | 63.0 |
| 5 | 1 : 3.3 | 0.457 | 0 ~ 10 °C | 88.3 |
| 6 | 1 : 3.3 | 0.400 | | 89.3 |
| 7 | 1 : 3.3 | 0.356 | | 91.0 |
| 8 | 1 : 3.3 | 0.320 | | 77.1 |
| 9 | 1 : 3.3 | 0.356 | 0 ~ 15 °C | 88.3 |
| 10 | 1 : 3.3 | 0.356 | 0 ~ 30 °C | 81.1 |

在确定浓度之后,对反应温度与收率的关系又进行了研究。从表 2 结果可以看出:加入间苯三酚时将温度控制在 0 ~ 10 °C,最后得到的产物收率最高为 91.0%。升高反应温度则不利于硝化反应的进行,使 TNPG 的反应收率有所降低(No. 9 ~ No. 10)。对于硝化反应,一般,降低温度将有利于收率的增加,但将反应进行工程放大时,低温对设备要求更高,对能源消耗也大,因此选用 0 ~ 10 °C 为硝化时的最佳反应温度。因此,得到了合成 TATB 第一步硝化反应较优化的条件:物料比为 1 : 3.3,反应浓度为 $0.356 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应温度为 0 ~ 10 °C。优化的工艺不但节约了成本,而且硝化过程中几乎不会产生对环境有害的硝烟气体,大大减少了生产过程中对环境的污染。

3.2 烷基化反应工艺

3.2.1 烷基化试剂的筛选

在 100 mL 三口烧瓶中,加入 30 mL 烷基化试剂和 5 g 的 TNPG 原料,随后升高温度,在 85 ~ 90 °C 下加热回流 1 h,然后常压下蒸馏出甲醇/甲酸甲酯或乙醇/甲酸乙酯等低沸点混合物,随后升高温度至 120 ~ 125 °C 继续反应 1 h 后,最后减压蒸出多余的原甲酸三乙酯(原甲酸三甲酯),经过重结晶得到淡黄色产品,反应结果见表 3。由表 3 可见,选用原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯作烷基化试剂,都能够得到所需要的烷基化产物,但原甲酸三乙酯作为烷基化试剂,产物的收率高约 5%;另外从反应后的毒性考虑,原甲酸三甲酯反应后有大量的甲醇生成,而原甲酸三乙酯反应后的产物是乙醇,乙醇的毒性大

大低于甲醇,因此选用原甲酸三乙酯作为烷基化试剂。

3.2.2 烷基化工艺条件的优化

为了能得到最优的烷基化条件,用最少的溶剂得到最高的收率,进一步降低 TATB 制备成本,为工艺放大提供基础数据,对烷基化的工艺条件进行了详细研究,结果见表 4。从表 4 可见,TNPG 与原甲酸三乙酯的比例从 1 : 12 降低到 1 : 8 时,TETNB 的收率基本没有改变(No. 1、No. 2、No. 3)。考虑到原甲酸三乙酯遇到水会自动分解,影响烷基化能力,因此考察了在隔绝空气的情况下的反应收率(No. 4),从 TETNB 的收率来看,只提高了 0.9%,基本上可以忽略不计;为了简化后处理方式,将反应液直接倒入水中,也析出了淡黄色固体,但是收率下降了近 5%(No. 5),因此还是采用重结晶的方式析出固体,既能保证高收率,又能保证纯度。随后进一步降低原甲酸三甲酯的比列到 1 : 4 时,对 TETNB 的收率基本没有影响(No. 6, No. 7)。但是如果继续降低原甲酸三乙酯到接近理论用量时(No. 8),其 TETNB 的收率急剧下降,只有 23.6%。因此,TNPG 与原甲酸三乙酯最佳比例为 1 : 4。

表 3 不同烷基化试剂的筛选

Table 3 Screening of the different alkyl reaction reagents

| No. | V/mL | | yield/% |
|-----|-----------------------------|--|---------|
| | $\text{CH}(\text{OCH}_3)_3$ | $\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ | |
| 1 | 30 | — | 89.3 |
| 2 | — | 30 | 94.0 |

表 4 烷基化工艺条件的优化

Table 4 Optimization of the alkyl reaction

| entry | $m(\text{TNPG}) : V(\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3)$ | yield/% |
|-----------------|--|---------|
| 1 | 1 : 12 | 93.5 |
| 2 | 1 : 10 | 93.3 |
| 3 | 1 : 8 | 93.0 |
| 4 ¹⁾ | 1 : 8 | 93.9 |
| 5 ²⁾ | 1 : 8 | 87.8 |
| 6 | 1 : 6 | 94.0 |
| 7 | 1 : 4 | 94.4 |
| 8 | 1 : 2.4 | 22.6 |

Note: 1) All reactions were carried out in nitrogen; 2) The TETNB was precipitated in the water.

3.3 胺化反应工艺

查阅胺化条件的相关文献,发现反应中采用甲苯作为溶剂,氨气为胺化剂,在高温高压下反应,能够高收率得到 TATB^[8-9]。考虑高压下反应对设备要求较高,设备成本较高,能耗也较大,而在常压下对设备要求较低、成本也较低,因此尝试在常压下进行胺化反

应。此外,文献中使用甲苯作为胺化反应溶剂,其毒性较大,本试验选用毒性小的乙醇和 TETNB 为胺化反应介质,利于环保和减少成本。其具体步骤如下:

室温下,加入溶剂(乙醇或甲苯)和 TETNB(6 mmol),升高温度至 78~80 °C 回流, TETNB 全部溶解后,加入不同的胺化试剂(氨水、氨气),得到 TATB 产物,然后过滤、洗涤、烘干得到 TATB 产品,结果见表 5。

从表 5 可以看出,用氨气作为胺化剂的收率较低,用氨水作为胺化剂的收率较高。当改用甲苯作为反应介质时, TATB 的收率非常低,究其原因可能是由于甲苯与氨水不互溶,反应为两相反应,导致收率极低。

表 5 胺化反应工艺的优化

Table 5 Optimization of the amination reaction

| No. | velocity of $\text{NH}_3/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ | $V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})/\text{mL}$ | solvent | yield/% |
|-----|---|---|---------|---------|
| 1 | 10 | — | ethanol | 75.6 |
| 2 | — | 15 | ethanol | 99.4 |
| 3 | — | 15 | toluene | <5 |

4 结 论

掌握了以间苯三酚为起始原料经过硝化、烷基化和胺化三步反应高收率得到无氯 TATB 合成路线。主要在两个方面有较大的改进:

一是采用了新的硝化剂体系,反应过程中没有硝烟气体产生,对环境友好,并且反应后的废酸中也基本没有硝酸,对废酸的处理就较为容易。优化后的硝化反应工艺为:硝化剂体系为硝酸铵/硫酸,间苯三酚与硝酸铵的物料比为 1:3.3,反应浓度为 $0.356 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应温度为 0~10 °C。

二是在胺化反应中采用低毒乙醇替代高毒甲苯作为反应介质,不但减小了对操作人员的损害,而且 TATB

生产成本也有所降低,为工业化生产奠定了技术基础。

参考文献:

- [1] Schmidt R D, Mitchell A R, Pagoria P F, et al. Process development studies of a new production method for TATB [C] // Proceedings Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, San Diego: CA, 1998.
- [2] Hill M E, Taylor F J. Nitration of 1,3,5-trichlobenzenes [J]. *J Org Chem*, 1960, 25: 1037.
- [3] Anthony J Bellamy, Simon J Ward. A new synthetic route to 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27: 49-58.
- [4] Atkins R L, Nielsen A T, Norris W P, et al. New method for preparing pentanitroaniline and triaminotrinitrobenzenes from trinitrotoluene: US Patent 4248798 [P], 1981.
- [5] 魏运洋. DATB、TATB 和其中间体的新合成法 [J]. *兵工学报*, 1992(2): 79-81.
WEI Yun-yang. New synthesis method of DATB, TATB and its intermediate product [J]. *Acta Armamentarii*, 1992(2): 79-81.
- [6] 魏运洋. 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯的合成新法 [J]. *应用化学*, 1990, 7(1): 70-71.
WEI Yun-yang. New synthesis method of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1990, 7(1): 70-71.
- [7] 周新利. 无氯 TATB 的合成进展 [J]. *火炸药学报*, 2006, 29(1): 26-28.
ZHOU Xin-li. Progress in the synthesis of TATB free from chloride [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 26-28.
- [8] 马晓明, 李斌栋, 吕春绪, 等. 无氯 TATB 的合成及其热分解动力学 [J]. *火炸药学报*, 2009, 32(6): 24-27.
MA Xiao-ming, LI Bin-dong, LÜ Chun-xu, et al. Synthesis and thermal decomposition kinetics of TATB without chloride [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(6): 24-27.
- [9] Anthony J B, Simon J W, Peter G. A new synthetic route to 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27: 49-58.
- [10] Defusco A A, Nielsen A T, Atkins R L. Organic preparations and procedures: US Patent 4434304 [P], 1984.
- [11] Salter D A, Simkins R J J. Preparation of nitrophenols: US Patent 3933926 [P], 1976.

Improvement of Synthesis Technology of TATB Free from Chloride

HUANG Jing-lun, ZHANG Li-yuan, MA Qing, WANG Zheng

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: To avoid the influence of Cl^- in 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB), the synthetic technology improvement of TATB without Cl^- was studied starting from phloroglucinol (PG), which were three steps including nitration, alkylation and amination. The affecting factors such as reactant reagent, mole ratio of material, temperature and concentration of reaction were studied. The yield of each step reaction reaches up to 91%. The structures of TATB and its intermediates were identified by ^1H NMR, ^{13}C NMR, and mass spectra. There are two special aspects in the improved technology: one is the new nitration agents $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, and other is usage of ethanol as the reaction solvent. The optimized nitration conditions are: molar ratio of PG to NH_4NO_3 1:3.3, reaction concentration $0.356 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, temperature below 10 °C.

Key words: organic chemistry; phloroglucinol; 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB); organic synthesis; technology improvement

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.007