

文章编号: 1006-9941(2007)02-0112-02

一段反应时间对 HMX 制备的影响

李全良, 王建龙, 陈 军

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要: 研究了在醋酐法生产 HMX 过程中, 一段加料和保温时间对粗产品得率、纯度和纯品得率的影响, 并对影响原因进行了分析。结果表明: 加料和保温时间为 30 min 时, 粗品 HMX 的得率、纯度和纯品得率达到最高, 分别为 67.8%、75.1% 和 53.2%。

关键词: 有机化学; HMX; 制备; 硝解

中图分类号: TJ55; TQ560.7

文献标识码: A

1 引 言

HMX 是目前综合性能最为优良的炸药^[1], 具有高密度、高能量及优良的热稳定性, 它在我国的国防建设中有广泛的应用前景。目前, 其合成方法主要包括醋酐法、TAT(1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷)法^[2,3]、DADN(1,5-二乙酰基-3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷)法^[4]、DANNO(1,5-二乙酰基-3-硝基-5-亚硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷)法和综合工艺法等。其中, 许多国家对醋酐法的研究较为深入, 此方法在发达国家已基本完善, 在生产上, 间断法和连续法得率分别达 80% 和 70% 以上^[5]。但目前国内的醋酐法生产中存在产率低、存在一段保温期的问题, 这就增加了反应成本, 延长了反应时间。本实验对醋酐法生产 HMX 中的一段加料和保温时间进行了研究, 考察其对产率及纯度的影响, 从而确定最佳工艺条件。

2 实 验

2.1 实验药品与仪器

乌洛托品, 硝酸(98%), 硝酸铵, 冰醋酸, 醋酐(97%), 均为工业级。

X-4 型熔点测定仪, 北京泰克仪器有限公司。

2.2 实验部分

(1) 溶液配制: 乌洛托品(10 g)溶于冰醋酸中, 配成乌洛托品醋酸溶液。将硝酸铵溶于硝酸中, 得到硝酸硝酸溶液。

(2) 在五口烧瓶中先加入冰醋酸和少量的醋酐作底液, 一段保温期和加料时间内加入约 40% 的硝酸溶

液, 40% 的醋酐和全部的乌洛托品醋酸溶液, 温度保持在 $(44 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。然后进行二段加料, 将剩余的物料加入, 温度保持在 44°C , 加料时间 15 min, 保温反应 60 min 后, 加入 36 mL $65 \sim 75^\circ\text{C}$ 的水, 升温至 105°C 以上回流 30 min, 冷却, 过滤出固体沉淀物, 水洗三次, 烘干, 得粗品 HMX。

(3) 精制: 取烘干的 10 g HMX 粗品, 加入到 20 mL DMF 中, 加热使其溶解, 然后冷却, 析出晶体, 过滤, 将晶体投入 50 mL 的水中, 加热至沸腾, 趁热过滤, 烘干, 得 HMX 纯品, 熔点为 283°C 。

3 结果与讨论

3.1 加料和保温时间对粗 HMX 得率的影响

加料和保温时间对粗 HMX 得率的影响如图 1 所示。图 1 清楚地反映出, 随着保温期和加料时间的增加, HMX 粗产品的得率先增加后减少。因为加料时间短时, 反应液中硝酸浓度大, 乌洛托品二硝酸盐的生成量较大, 导致生成的副产物环三亚甲基三硝胺(RDX)较多; 一段反应时间延长时, 生成的中间体 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT)分解量增多。当加料和保温时间为 30 min 时, HMX 粗产品的得率达到最大, 为 67.8%。

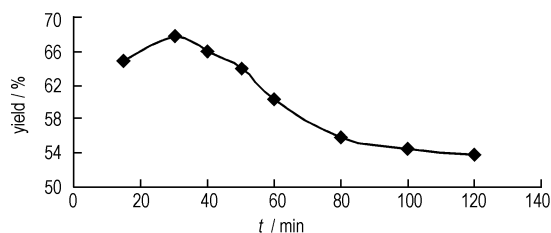


图 1 加料和保温时间对粗 HMX 得率的影响
Fig. 1 Effect of time for feeding materials and heat preservation on yield of crude HMX

收稿日期: 2006-06-14; 修回日期: 2006-09-04

作者简介: 李全良(1978-), 男, 硕士, 从事有机中间体及含能材料方面的研究。e-mail: zblql@tom.com

在乌洛托品硝化生成 HMX 的过程中,一分子乌洛托品与一分子硝酸反应生成一分子乌洛托品一硝酸盐,然后再经过降解、硝解,生成 DPT,DPT 是一个不稳定的中间体,其生成的同时也有分解,并且也能被硝化为 RDX,所以 DPT 处于一个动态的变化环境中,然后,DPT 进一步硝化生成 HMX。因此,DPT 的分解及其被有效硝化的量的对比直接决定着 HMX 生成的量。

3.2 加料和保温时间对 HMX 纯度的影响

加料和保温时间对 HMX 纯度的影响如图 2 所示。由图 2 可知,粗产品中 HMX 纯度是随保温时间增加先增大,后减小。加料和保温在 30~50 min 的时间段内,HMX 的纯度较高。并且最高纯度的峰值 76.3% 比文献^[6]报道的高 10% 左右。

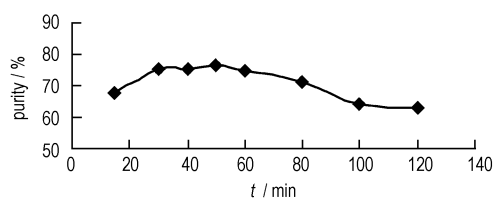


图 2 加料和保温时间对 HMX 纯度的影响

Fig.2 Effect of time for feeding materials and heat preservation on HMX purity

乌洛托品的硝解有两个竞争反应,影响着 HMX 的产量,其一是生成环硝铵和开链硝胺,其二是生成八圆环 HMX 和六圆环 RDX,并且以生成 RDX 为主要的副产物。RDX 是由乌洛托品二硝酸盐转化而来的,在加料和保温时间较短的情况下,硝酸的浓度较大,所以生成的二硝酸盐相对较多。随着加料和保温时间的延长,中间体 DPT 分解增多,致使 HMX 的生成量减少,所以副产物 RDX 的量相对增加。

3.3 加料和保温时间对 HMX 总得率的影响

对 HMX 粗品进行精制后,不同加料和保温时间下

HMX 成品总得率如图 3 所示。由图 3 可以看出,HMX 总得率随时间的变化先增大后减小,在 30 min 左右取得最佳收率 53.2%,比文献报道的 48.2%^[6]高 5%。

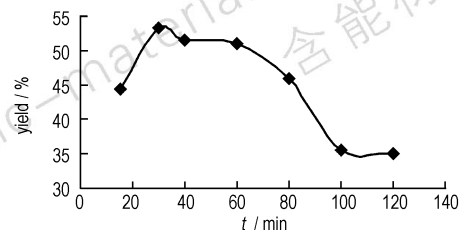


图 3 加料和保温时间对 HMX 总得率影响

Fig.3 Effect of time for feeding materials and heat preservation on total yield of HMX

4 结论

在 HMX 的制备生产中,加料和保温时间会影响其得率和纯度,加料和保温时间过短或过长都将降低 HMX 粗产品的纯度和得率,该时间段控制在 30 min 左右为宜,粗产品的纯度和得率分别比文献值提高 10% 和 5% 左右。

参考文献:

- [1] 任特生. 硝酸铵及硝酸酯炸药化学工艺学[M]. 北京: 兵器工业出版社,1994.
- [2] Vitor I Siele. Process for producing 1,3,5,7-tetraalkanoyl-1,3,5,7-octahydrotriazocines[P]. US 3979379,1976.
- [3] Lukasavage William J. HMX compositions and processes for their preparation[P]. USP 6194571,2001.
- [4] Raymond R McGuire, Clifford LCoon, Richard K. Method for synthesizing HMX[P]. USP 4432902,1984.
- [5] Siberermann L B. Method for the preparation of HMX using Boron trifluoride[P]. USP 2941994,1960.
- [6] 曹端林,陈树森. 醋酐法制备 HMX 工艺改进研究[J]. 兵工学报,1996,(2): 63-64.
CAO Duan-lin, CHEN Shu-shen. Study on the technological improvement of producing HMX[J]. Acta Armamentarii,1996,(2): 63-64

Effect of the First Reaction Time on the Preparation of HMX

LI Quan-liang, WANG Jian-long, CHEN Jun

(School of Enviromental and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The effects of the first feeding and preservation time on the yield and purity of HMX were studied in the process of synthesis HMX by the way of acetic anhydride. The factors affecting the yield and purity of HMX were discussed. The results show that when the feeding and reserved time are 30 min, the yield and purity of crude HMX and the yield of pure HMX is 67.8%, 75.1% and 53.2%, respectively.

Key words: organic chemistry; HMX; preparation; nitrolysis