

文章编号: 1006-9941(2014)01-0053-04

FOX-7 合成过程中硝化反应的热危险性

周 诚, 朱 勇, 王伯周, 陆洪林, 周彦水

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 利用全自动反应量热器(RC1e)测定了1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)合成过程中的硝化反应热释放速率及传热系数、比热容。结果表明硝化反应加料过程中的平均放热速率约为80 W,保温反应过程中的平均放热速率约为40 W,物料放热量为375.22 kJ·mol⁻¹,理论绝热温升为483.8 K。采用差示扫描量热法(DSC)和热重-微商热重(TG-DTG)法分析了中间体2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮的热稳定性,其分解分为两个阶段,起始分解温度为30 °C,第一阶段分解峰温为67.01 °C,放热量为201.2 J·g⁻¹;第二阶段分解峰温为87.15 °C,放热量为1046.6 J·g⁻¹,表明中间体的热稳定性较差。

关键词: 物理化学; FOX-7; 反应量热器; 硝化反应; 反应热; 热危险性

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.011

1 引 言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)是一种新型高能低感炸药,具有密度大、能量高、感度低、热稳定性和化学稳定性好等特点,综合性能优异,在钝感弹药中有良好的应用前景,是近年来含能材料领域研究的热点之一^[1],其合成方法也受到持续关注^[2-5]。

目前以2-甲基嘧啶-4,6-二酮为原料,经硝化、水解反应得到FOX-7的合成方法最具有工业化前景,收率可达到85%以上^[6-7]。该法的关键工序是2-甲基嘧啶-4,6-二酮在浓硫酸中的硝化反应。硝化反应是合成含能化合物常用且重要的化学反应,反应本身的放热量大,同时伴随着剧烈的放热副反应和中间体的热分解反应,危险性极高。2-甲基嘧啶-4,6-二酮的硝化反应是一个快速的强放热过程,其热危险性主要表现为反应失控,即反应体系因反应放热而使温度升高,以致超过了反应器冷却能力的调控极限,造成反应物和中间产物发生分解,生成大量气体,反应器内压力急剧升高,最后导致喷料,甚至爆炸等危险事故,对实验人员、设备等安全造成重大危害。因此,准确测量FOX-7合成过程中的热效应,分析其反应过程的热危险性对控制合成工艺条件具有重要意义。

收稿日期: 2013-06-05; 修回日期: 2013-07-07

基金项目: 总装备部重大专项(00401010202)

作者简介: 周诚(1975-),男,副研究员,主要从事含能材料合成研究。
e-mail: zhouchen@163.com

国内对反应过程的热危险性方面的研究工作开展较晚。2007年王晓峰等^[8]利用反应量热仪(RC1e)对甲苯一段半间歇硝化工艺热失控进行了研究;陈利平等^[9-12]研究了硝酸甲胺、甲苯、一硝基甲苯、二硝基甲苯硝化过程的热危险性;朱勇等^[13-14]利用热流法测定了丁基-叠氮乙基硝胺(BuAENA)和二硝酰胺铵(ADN)合成过程的热效应。目前还未见利用反应量热仪对FOX-7合成过程中硝化反应的热危险性研究。

本研究利用全自动反应量热器(RC1e),采用热流法首次测定了FOX-7合成过程中的关键反应——硝化反应过程中的反应热释放速率、传热系数和比热容等热力学数据,计算了反应放热量。同时,采用差示扫描量热法(DSC)和热重-微商热重法(TG-DTG)分析了中间体2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮的热稳定性,研究了FOX-7合成过程中硝化反应的热危险性,以期对硝化反应器的设计和合成工艺安全控制提供理论基础和实验依据。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

2-甲基嘧啶-4,6-二酮,自制;硝酸、硫酸为工业品;实验用水为去离子水。

瑞士METTLER-TOLEDO公司全自动反应量热器(RC1e),配备2 L玻璃中压反应釜、自动加料装置和德国Julabo公司的FP52型低温循环器。

德国Netzsch公司DSC-204 HP高压差示扫描量

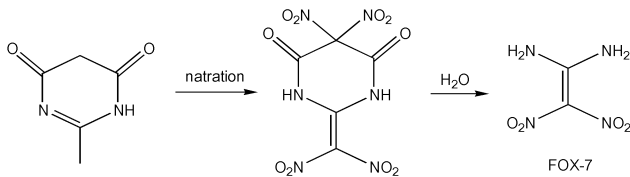
热仪(DSC),美国TA公司2950型热重-微商热重仪(TG-DTG)。

2.2 测定原理

反应量热器RC1e主要用于模拟间歇和半间歇反应釜的化学反应过程,能在实际条件下连续监测反应过程,基本原理是通过计算反应体系与夹套中硅油之间的热交换,结合加料导入热量、插件(传感器等)吸收的热量等数据,获得反应过程中的放热速率,对放热速率积分,得到反应过程中总的放热量。

2.3 硝化反应过程

以2-甲基嘧啶-4,6-二酮为原料,经过硝化反应获得中间体2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮,再进行水解反应得到FOX-7。合成路线见Scheme 1。



Scheme 1

硝化反应的反应热测试过程为:向2 L玻璃釜中加入700 mL硝磺混酸,设置温度为0℃,量热校准后分批加入76 g(0.60 mol)2-甲基嘧啶-4,6-二酮,控制加料温度为0~10℃,加完后升温至15~20℃保温反应2 h,降温至0℃,再次量热校准后出料。

2.4 热分析实验

DSC操作条件:试样量0.800 mg,试样皿为铝盘;气氛为流动氮气,流速为50.0 mL·min⁻¹,压力为0.1 MPa;升温速率为10.0℃·min⁻¹,温度范围为25~400℃。

TG-DTG操作条件:试样量1.271 mg,试样皿为铝盘;气氛为流动氮气,流速为100.0 mL·min⁻¹;升温速率为10.0℃·min⁻¹,温度范围为室温~400℃。

3 结果与讨论

3.1 硝化反应过程的热危险性分析

全自动反应量热器测定2-甲基嘧啶-4,6-二酮的硝化反应过程热释放速率曲线见图1。由于固体加料方式为手动间歇加料,反应热释放速率曲线呈锯齿状,反应热释放属于典型的加料控制型。原料2-甲基嘧啶-4,6-二酮加入后快速反应,热量迅速释放,每次加入量为2.0 g,温升约为2.0℃,加料间隔时间为1 min,平均放热速率约为80 W,瞬间最高峰值甚至可达到91.35 W。

由图1还可见,每批次原料加入后,曲线基线逐渐上移,这表明热量有部分累积。在保温反应过程中,仍有较为剧烈的放热,平均放热速率为40 W左右,但峰值可达到57.40 W。在反应进行到130 min后,热释放速率曲线趋近于零,表明无热量放出,反应基本进行完全。

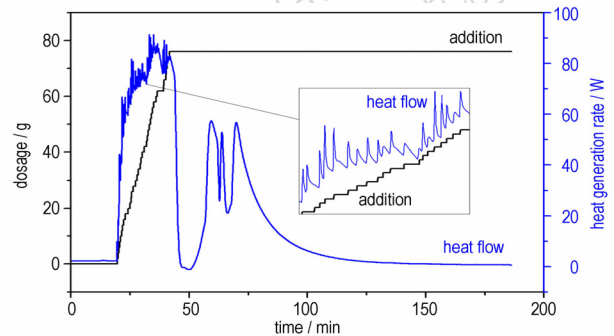


图1 硝化过程反应热释放速率曲线

Fig. 1 Release rate curve of reaction heat in nitration process

反应热释放速率曲线表明硝化过程主要有加料和保温两个放热阶段,而且加料过程放热量较大。所以,在加料完毕后,应继续反应10 min以上,将加料过程中累积的热量移除后再进行保温反应,这样可避免两个阶段的热量累加,有效降低反应过程的热危险性。表1为硝化反应传热数据。

表1 硝化反应传热数据

Table 1 Calorimetric data of nitration process

U / $W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2}$	C_{pr} / $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$	ΔH_r / kJ	Q / $kJ \cdot g^{-1}$	$Q_{r \max}$ / W
150.63	2.57	-225.13	2.96	150.22

Note: U , heat transfer coefficient; C_{pr} , specific heat capacity; ΔH_r , enthalpy change of reaction; Q , heat of unit mass of the reaction system; $Q_{r \max}$, maximum heat release rate.

传热系数(U)代表着反应体系与外界热交换速率的大小,体现为热量交换能力的快慢。传热系数越大,降温越快,反之亦然,主要由物料流动状况、物性和外界条件共同影响。本研究的2-甲基嘧啶-4,6-二酮硝化反应体系的传热系数较低,仅为150.63 $W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2}$ 。这主要是因为反应温度较低造成体系的流动性变差,影响了热量的交换速率。若要增大体系传热系数,可以通过增加搅拌转速和加装挡板等加快体系的流动,以提高热量的交换速率,从而降低反应过程的热危险性。

硝化反应中,2-甲基嘧啶-4,6-二酮的加入量为76 g(0.60 mol),测定的反应总放热量为225.13 kJ。

若采用固体连续、自动进料方式,则计算得到反应放热速率为 $2.96 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ($375.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),表明反应总放热量大,放热速率也大。因此,对 2-甲基嘧啶-4,6-二酮硝化反应系统的冷却能力要求较高。

3.2 中间体的热稳定性

硝化中间体 2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮在 0.1 MPa 、等速升温速率 ($\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 条件下的 DSC 和 TG-DTG 谱图见图 2 和图 3。

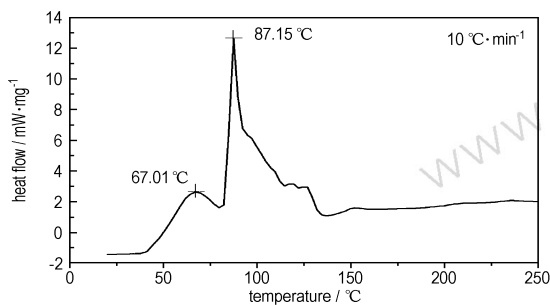


图 2 2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮的 DSC 曲线 ($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 2 DSC curve of 2-dinitromethylene-5,5-dinitropyrimidine-4,6-dione at $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

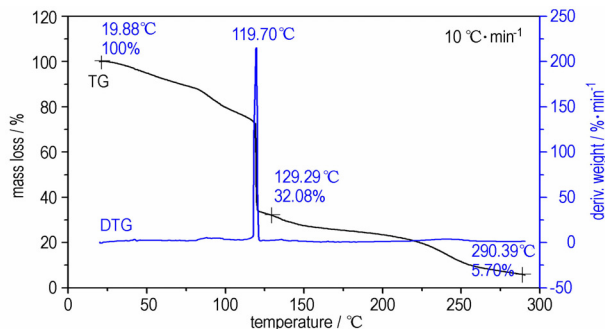


图 3 2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮的 TG-DTG 曲线 ($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 3 TG-DTG curves of 2-dinitromethylene-5,5-dinitropyrimidine-4,6-dione at $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

以 DSC 曲线上斜率最大点的切线与外延基线的交点所对应的温度定为该实验条件下试样的起始分解温度。从图 2 可知,2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮的起始分解温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$,有两个分解阶段。第一阶段为 $30.8 \sim 79.6 \text{ }^\circ\text{C}$,分解峰度为 $67.01 \text{ }^\circ\text{C}$,放热量为 $201.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$;第二阶段为 $79.6 \sim 137.0 \text{ }^\circ\text{C}$,分解峰温为 $87.15 \text{ }^\circ\text{C}$,放热量为 $1046.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图 3 可知,中间体在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时就开始出现失重,在 $118.91 \text{ }^\circ\text{C}$ 时失重达到 27.3% ,继续升温后发生剧烈分解。DTG 峰温为 $119.70 \text{ }^\circ\text{C}$,失重迅速增加,在 $129.29 \text{ }^\circ\text{C}$ 时仅剩

余 32.08% ,之后分解速率变慢。DSC 和 TG-DTG 分析结果表明,硝化中间体 2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮的热稳定性较差,在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时开始出现热失重,在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始热分解,并放出大量热。

3.3 硝化反应体系的绝热温升

绝热温升 (T_{ad}) 表示在冷却失效状况下反应理论上能够升高的温度,是反应过程安全评估的重要因素, ΔT_{ad} 依据 (1) 式^[14] 计算:

$$\Delta T_{\text{ad}} = \frac{\int Q_r(t) dt}{M_r C_{pr}} \quad (1)$$

式中, Q_r 为放热速率, $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为反应时间, min ; M_r 为反应物料总质量, g ; C_{pr} 为体系比热容, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

对于 FOX-7 合成过程中 2-甲基嘧啶-4,6-二酮的硝化反应体系而言,若系统的冷却能力不足,热量逐渐累积,反应温度升高,则首先引发中间体 2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮的热分解。因为中间体起始分解温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$,第一阶段和第二阶段放热量分别为 $201.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1046.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,这将进一步升高体系温度,从而加快分解速率,放出更大热量,导致反应失控,发生冒料甚至爆炸等危险事故。由式 (1) 计算得到 2-甲基嘧啶-4,6-二酮加料完毕后硝化反应体系的绝热温升为 483.8 K 。在此条件下,中间体 2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮早已发生热分解,而且硝磺混酸溶解也会放出热量,导致反应热危险性程度更高。

4 结论

(1) 利用反应量热器测定了 FOX-7 合成过程中硝化反应的反应热释放速率、传热系数和比热容等热力学数据。加料过程中的平均放热速率约为 80 W ,保温反应过程中的平均放热速率约为 40 W 。

(2) 中间体 2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮的热稳定性差,起始分解温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$,第一阶段分解峰温度为 $67.01 \text{ }^\circ\text{C}$,第二阶段分解峰温度为 $87.15 \text{ }^\circ\text{C}$,放热量分别为 $201.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1046.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,增加了 FOX-7 合成过程中危险性。

(3) 2-甲基嘧啶-4,6-二酮硝化反应过程中的热危险性高,总放热量大,反应放热量为 $375.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,理论绝热温升为 483.8 K 。

总之,2-甲基嘧啶-4,6-二酮在硝化反应过程中的反应总放热量大,放热速率极大,反应的热危险性非常高,但是,硝化过程热量释放主要受加料控制,而且加料时间对产品收率、纯度基本无影响。因此,对于此类

反应,在规模化试验中一般可以采用如下措施来降低硝化反应过程中的热危险性:①配备大功率的高效冷却降温系统;②延长加料时间;③减少每批次加入量;④增加搅拌转速和加装挡板等增大体系传热系数。

参考文献:

- [1] 蔡华强, 舒远杰, 郁卫飞, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的研究进展[J]. 含能材料, 2004, 12(2): 124-128.
CAI Hua-qiang, SHU Yuan-jie, YU Wei-fei, et al. Research development of 1,1-diamino-2,2-dinitro ethylene[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 124-128.
- [2] 蔡华强, 郁卫飞, 田野, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成研究[J]. 含能材料, 2003, 11(1): 1-3.
CAI Hua-qiang, YU Wei-fei, TIAN Ye, et al. Study on synthesis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(1): 1-3.
- [3] 蔡华强, 舒远杰, 郁卫飞, 等. FOX-7 的合成和反应机理研究[J]. 化学学报, 2004, 62(3): 295-301.
CAI Hua-qiang, SHU Yuan-jie, YU Wei-fei, et al. Study on synthesis of FOX-7 and its reaction mechanism[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62(3): 295-301.
- [4] 王锡杰, 周诚, 王伯周, 等. 高收率合成 DADE 的新方法[J]. 火炸药学报, 2005, 28(1): 61-62.
WANG Xi-jie, ZHOU Cheng, WANG Bo-zhou, et al. An improved synthetic method of DADE with high yield[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2005, 28(1): 61-62.
- [5] 丁厚锰, 叶志文, 吕春绪. 有机酸优化 FOX-7 的合成[J]. 含能材料, 2012, 20(1): 1-4.
DING Hou-meng, YE Zhi-wen, LÜ Chun-xu. Synthetic improvement of FOX-7 with organic acid[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 1-4.
- [6] 周诚, 黄新萍, 周彦水, 等. FOX-7 的晶体结构和热分解特性[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 60-63.
ZHOU Cheng, HUANG Xin-ping, ZHOU Yan-shui, et al. Crystal structure and thermal decomposition of FOX-7[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2007, 30(1): 60-63.
- [7] Latypov N V, Johansson M, Holmgren E. On the synthesis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) by nitration of 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine[J]. *Organic Process Research & Development*, 2007, 11: 56-59.
- [8] 王晓峰, 陈网桦, 薛艳, 等. 甲苯一段半间歇硝化工艺的反应失控研究[J]. 火工品, 2007(3): 18-22.
WANG Xiao-feng, CHEN Wang-hua, XUE Yan, et al. Runaway evaluation of semi-batch toluene mononitration in RC1e[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2007(3): 18-22.
- [9] 陈利平, 蔡刘霖, 彭金华, 等. 硝酸甲胺反应过程的安全性研究[J]. 中国安全科学学报, 2006, 16(12): 97-102.
CHEN Li-ping, CAI Liu-lin, PENG Jin-hua, et al. Study on the safety synthesis of methylamine nitrate[J]. *China Safety Science Journal*, 2006, 16(12): 97-102.
- [10] 陈利平, 陈网桦, 李春光, 等. 混酸中甲苯半间歇硝化过程的危险性研究[J]. 中国安全科学学报, 2007, 17(12): 102-106.
CHEN Li-ping, CHEN Wang-hua, LI Chun-guang, et al. Study on the hazards of semi-batch nitration process of toluene in mixed acids[J]. *China Safety Science Journal*, 2007, 17(12): 102-106.
- [11] 陈利平, 陈网桦, 李春光, 等. 一硝基甲苯硝化过程的热危险性[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 36-40.
CHEN Li-ping, CHEN Wang-hua, LI Chun-guang, et al. Thermal hazard in the process of mononitrotoluene nitration[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2008, 31(3): 36-40.
- [12] 陈利平, 陈网桦, 彭金华, 等. 二硝基甲苯硝化反应的热危险性分析[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 706-710.
CHEN Li-ping, CHEN Wang-hua, PENG Jin-hua, et al. Thermal hazard analysis of dinitrotoluene nitration[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 706-710.
- [13] 朱勇, 李普瑞, 葛忠学, 等. BuAENA 合成过程中反应热的测定及动力学关联[J]. 火炸药学报, 2012, 32(1): 43-45.
ZHU Yong, LI Pu-rui, GE Zhong-xue, et al. Determination of heat of reaction and kinetics correlation of synthesis process of BuAENA[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2012, 32(1): 43-45.
- [14] 朱勇, 王玉, 刘建利, 等. ADN 合成过程的热效应[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 735-738.
ZHU Yong, WANG Yu, LIU Jian-li, et al. Thermal effects of synthesis process of ADN[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 735-738.

Thermal Hazards of Nitration Reaction in the Synthesis of FOX-7

ZHOU Cheng, ZHU Yong, WANG Bo-zhou, LU Hong-lin, ZHOU Yan-shui

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermodynamic data of heat flow curve, heat transfer coefficient and heat capacity in nitration reaction of 2-methylpyrimidine-4,6-dione in the synthesis of 1,1-diamino-2,2-dinitro ethylene (FOX-7) were measured by using reaction calorimeter (RCle). Results show that the average heat release rate of nitration reaction in feeding is about 80W and in the finishing period about 40W. The total exothermic heat of nitration reaction is 375.22 kJ · mol⁻¹, and the adiabatic temperature rise is 483.8 K. The thermal behaviors of 2-dinitromethylene-5,5-dinitropyrimidine-4,6-dione were analyzed by differential scanning calorimeter and thermogravimetry-derivative thermogravimetric analysis techniques. Results show that its thermal decomposition process can be divided into two stages. The initial decomposition temperature is 30 °C, the peak temperature of first-stage is 67.01 °C and the enthalpy of decomposition reaction is 201.2 J · g⁻¹. The peak temperature of second-stage is 87.15 °C and the enthalpy of decomposition reaction is 1046.6 J · g⁻¹. This indicates that the thermal stability of 2-dinitromethylene-5,5-dinitropyrimidine-4,6-dione is bad.

Key words: physical chemistry; FOX-7; reaction calorimeter (RCle); nitration; reaction heat; thermal hazards

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.011