

提高六硝基芪得率的研究

陆明 吕春绪 惠君明
(南京理工大学, 南京 210094)

摘要 讨论了影响六硝基联苯氧化成六硝基芪反应得率和产品质量的因素。

关键词 炸药 六硝基联苯 六硝基芪

中图分类号 O625.61

1 引言

2,2',4,4',6,6'-六硝基芪(HNS),浅黄色晶体,熔点 318℃,是一种性能优良的耐热炸药。HNS 在低温下也能稳定爆轰, -193℃时的爆速仅比常温爆速降低 5%。用黑索今(RDX)制成的柔导爆索在 149℃加热几小时就不能应用,而用 HNS 制成的柔导爆索在 227℃下放置 1 周后,仍能可靠地被起爆,可见 HNS 具有很好的耐热性,可应用于耐热爆破器材中。HNS 还可与梯恩梯(TNT)形成络合物 $\text{HNS} \cdot (\text{TNT})_2$,此络合物不溶于 TNT,故可作为 TNT 凝固结晶时的晶核,使铸件中的晶体细而均匀,没有取向性,可提高了铸件的机械强度,从而提高发射安全性^[1]。

目前,已建成 HNS 生产线的工艺是两步法,其主要步骤为:

- (1) 在乙醇-苯混合溶剂中,用次氯酸钠水溶液,将 TNT 氧化偶联成六硝基联苯(HNBB)。
- (2) 在吡啶与苯的混合溶剂中,用液态溴将 HNBB 氧化脱氢成 HNS 粗制品。
- (3) 用硝酸氧化和丙酮煮解,将 HNS 粗品精制成精品。

第一步反应所用原料、溶剂价格较低,工业生产得率为 75%,与实验室小试、中试结果相当。第二步反应所用的溶剂中含有吡啶,氧化剂为溴,这两种材料价格相对较高;工业生产得率为 75%~80%,而实验室小试验得率为 92%~95%。目前 HNS 的价格为 120~160 万元/吨,若能将第二步由 HNBB 制造 HNS 的得率提高至实验室水平,无疑将对工厂产生比较显著的经济效益。本文主要研究影响第二步反应得率的几个因素。

2 HNBB 合成 HNS 工艺条件研究

合成 HNS 的第二步反应的操作为:将 HNBB 溶解在吡啶与苯混合溶剂中,在搅拌下滴加溴,并用水冷却,使反应温度控制在一定范围内,保温后出料,抽滤。反应滤液可留下次反应套用,滤饼用热水洗涤后,再进入精制阶段。

为了提高得率,反应必须在较佳的工艺条件下进行,即物料比为混合溶剂:溴:HNBB

= 8ml:1g:1g; 反应温度为 55~60℃; 保温时间为 5h; 搅拌速度为 360r·min⁻¹。

2.1 混合溶剂组分比例对得率的影响

混合溶剂是由吡啶和苯组成,吡啶是有机碱,使得吡啶既是溶剂,又是催化剂。吡啶的存在,减弱了溴的氧化性,又利于反应中间体脱去溴化氢而生成 HNS。溶剂中苯的存在,降低了溶剂介质的碱性,可以减少 HNBB 的分解损失。实验表明,吡啶与苯的组分比例不同,对反应的得率有一定影响,其实验结果见表 1。

表 1 溶剂组分比例的影响

Table 1 Effects of pyridine-benzene ratio on HNS yields

序号	溶 剂/ml		HNS		
	苯	吡啶	产量/g	熔点/℃	得率/%
1	35	45	9.40	315.0~317.0	94.3
2	35	45	9.37	315.0~317.0	94.0
3	40	40	9.41	315.5~317.0	94.4
4	40	40	9.42	315.0~317.0	94.5
5	45	35	9.36	314.5~317.0	93.9
6	45	35	9.33	315.0~317.0	93.6
7	50	30	8.90	314.0~316.0	89.3
8	50	30	8.87	314.0~315.5	89.0
9	55	25	8.32	313.0~315.0	83.5
10	55	25	8.21	313.0~315.0	82.4

注: 实验中 HNBB 投料量 10g, 加入溴 10g, 在 55~60℃下反应 5h。

由表 1 可见,吡啶与苯的体积比为 1:1 较佳,当混合溶剂中的吡啶的体积百分数小于约 44%时,HNS 的得率将明显降低。

2.2 反应母液循环套用对得率和熔点的影响

第二步反应所用溶剂较贵,如果反应后溶剂不经处理直接循环套用,那就降低了产品的生产成本。为保证一定的溶剂量,每次循环均要补加损失部分的溶剂,损失量一般为 25%~30%。为保持吡啶与苯的体积比为 1:1,需利用气相色谱进行分析得到母液的组成情况,以确定吡啶和苯各自的补加量。

用自制的 HNBB,熔点 215~217℃,每次投料量 10g,母液不经处理直接循环套用 10 次的实验结果见表 2。

由表 2 可知:

- (1) 按此反应母液循环利用,产品的得率和熔点稍有差异,无明显降低。
- (2) 反应母液中,苯的含量每次高于吡啶的含量。其原因是,反应中所用氧化剂溴是稍过量的,有一部分溴与吡啶形成固态的过溴化吡啶,过滤时留在滤饼中,热水洗涤滤饼时,过溴化吡啶发生分解而被除去。
- (3) 需根据气相色谱的分析结果,确定吡啶和苯各自的补加量,以防止吡啶的含量低于 44%,而影响产品的得率和熔点。

表2 反应母液循环套用实验数据

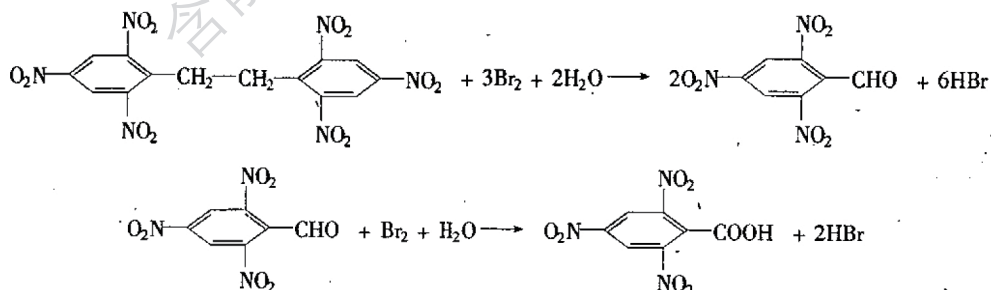
Table 2 Experimental results obtained by using recycled mother liquor

循环次数	溶剂补加量/ml		HNS		反应后母液组成/%	
	苯	吡啶	得率/%	熔点/℃	苯	吡啶
0	40	40	92.3	314.0~316.0	47.9	51.3
1	15	19	94.7	314.0~316.5	53.5	46.1
2	17	20	95.3	313.5~315.5	52.5	46.5
3	18	22	95.3	314.0~315.5	54.6	44.5
4	17	21	93.6	314.0~316.0	51.8	46.7
5	12	18	95.4	315.0~316.5	55.2	43.4
6	16	24	94.4	314.5~316.5	54.1	44.0
7	12	18	92.5	314.5~316.0	56.3	42.5
8	14	21	93.5	314.0~316.0	54.3	44.2
9	13	20	94.6	314.0~315.5	58.7	40.2
10	11	19	95.2	314.0~315.5	-	-

2.3 水对反应得率和产品熔点的影响

第二步氧化脱氢反应中,整个体系中还是有水存在的,主要是吡啶中的结合水和溴中含水。实验表明,水的存在对HNS的得率和熔点有明显影响,见表3。

用HNMR研究了含水介质中HNBB氧化脱氢生成HNS的反应^[2],结果发现,水的存在使HNBB先经过中间体2,4,6-三硝基苯甲醛,再氧化生成2,4,6-三硝基苯甲酸:



只有体系中不存在水的条件下,才发生HNBB氧化脱氢生成HNS的反应。因此由于2,4,6-三硝基苯甲酸的生成,导致了HNS产品得率下降和熔点的降低。

为防止水对反应产生不利的影晌,需对吡啶和溴进行脱水处理,对吡啶可用无水氯化钙脱水,而溴可用浓硫酸吸水处理后,用分液漏斗进行分离。

表3 水含量对HNS得率的影响

Table 3 Effect of H₂O content in solvent on HNS yield

序号	含水量/%	HNS	
		得率/%	熔点/℃
1	0.9	95.1	314.0~316.5
2	2.0	93.5	314.5~316.0
3	3.1	91.2	313.5~315.5
4	4.0	84.4	314.0~316.0
5	5.2	80.5	313.0~315.0
6	5.9	75.6	312.0~314.5

2.4 外加固体金属卤化物对反应的影响

HNBB的氧化脱氢过程是:先是HNBB部分溶解于反应介质中,因为在混合溶剂中HNBB的溶解度不大。因此反应是在HNBB处于悬浮液条件下进行的。溶解在溶液中的HNBB与溴反应生成HNS,HNS从溶液中析出形成新相,这一过程不断地重复地进行。所以伴随着反应的进行,同时进行着HNS的结晶过程。

在反应体系中,加入固体物质诱导生成晶核,创造一个适合于生成较大颗粒HNS的条件。由于所得HNS颗粒较大,这样使得过滤的效率提高,同时可减少干燥时出现的粉尘,提高生产安全性。

外加固体物质为金属氯化物或金属溴化物,其量为六硝基联苳的5%~10%即可。它们的加入可使HNS的颗粒尺寸由30 μm 提高到100 μm ,堆积密度由0.30 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 提高到0.50 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。实验结果表明:外加适量的固体物质对产品各项质量指标和得率无明显影响。

3 结论

为了提高HNS的得率,除按较佳工艺条件操作外,还必须注意溶剂的组成和避免反应体系中含水。另外,适量添加固体金属卤化物,增大HNS颗粒,以提高生产效率和生产安全性。

参 考 文 献

- 1 孙荣康,魏运洋. 硝基化合物炸药化学与工艺学. 北京:兵器工业出版社,1992.
- 2 陆明. 六硝基芪II型的直接合成. 兵工学报,1994(2): 46~50

A STUDY ON YIELD INCREASE IN HEXANITRO-STILBENE (HNS) SYNTHESIS

Lu Ming Lü Chunxu Hui Junming

(*Chemical Engineering Department of NUST, Nanjing 210094*)

ABSTRACT The factors influencing the yield and quality of hexanitrostilbene(HNS) from oxidizing hexanitrobibenzil(HNBB) are discussed. The experimental results show, addition to the satisfactory technology procedure, the proportion of solvent and dispelling H_2O in reaction system are also the prerequisites to increase HNS yield.

KEYWORDS explosive, hexanitrobibenzil, hexanitrostilbene.