

文章编号: 1006-9941(2003)04-0218-04

粗颗粒 TATB 制备技术

黄明, 陈松林, 姜凯, 孟力

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 向高压釜中 155 °C 的三氯三硝基苯 (TCTNB) 的甲苯溶液液面上通入 0.25 MPa 无水氨气, 持续搅拌一定时间后合成出粗颗粒 TATB (DTATB)。考察反应温度、时间、氨气流量、原材料浓度、搅拌速度对产品颗粒度及质量的影响, 结果表明这些因素均以综合效应影响到最终产品。考察原材料纯度对产品质量的影响表明: 甲苯和 TCTNB 纯度不仅影响产品纯度, 而且对产物的产率、粒度、物化性质均有不同程度影响。采用分析纯甲苯和较高纯度 TCTNB 时, 产品质量和产率都较好且产品外观颜色浅; 在控制 TATB 粒度和氯含量方面, 工业级甲苯仍然可用。实验中优化了实验室合成百克量级 DTATB 的工艺参数, 并采用间歇法合成 DTATB, 得到了重复性较好的产品。

关键词: 有机化学工程; 粗颗粒; TATB; 合成

中图分类号: O625; TQ56

文献标识码: A

1 引言

目前, 已开发出多种方法合成 TATB, 如湿法胺化法、乳液胺化法、喷雾胺化法、超声波胺化法、光化学胺化法、VNS 合成法等^[1], 其中最重要的是合成 DTATB 所采用的无水氨气法, 这是由于 DTATB 较之细颗粒 TATB (FTATB) 在药柱成型、抗老化、低线胀等方面都表现出更为优异的性能^[2~4]。国内主要是合成 FTATB, 80 年代中期, 丘甬生^[5]以尿素为胺化剂, 在常压及 110 °C 条件下反应 6 h 得到 FTATB, 田野等人^[6]研究了以碳酸铵为胺化剂, 在常压及 70 °C 条件下也得到了 FTATB。而合成 DTATB 在国内基本属于空白。

2 实验部分

2.1 原材料及设备

TCTNB、氨气, 工业品; 甲苯, AR 级、CP 级、工业品;

丙酮, CP 级; FYDX-5 型高压反应釜; LS-230 激光粒度仪。

2.2 合成原理与实验设计

DTATB 的合成原理包括反应成核和颗粒长大两个动力学过程, 且这两个动力学过程在密闭的反应釜内同时发生、同时完成, 与开放体系相比, 只有氨气不断进入, 没有溶剂挥发, 反应达到平衡即反应达到终点。当反应釜内的压力升高到氨气减压表上指示的压力时, 表明反应到达终点。



反应成核基于分子碰撞理论。颗粒长大基于结晶理论, 该理论认为颗粒长大首先依托一个核, 依靠核周围游离的分子向核表面迁移, 然后在核表面上按照势能最低原则进行排列, 从而推动颗粒不断长大。一般而言, 利于反应成核的因素往往不利于颗粒长大, 这是由于晶体生长较慢的缘故。表 1 列出了合成 DTATB, 对利于成核和颗粒长大的主要工艺参数的要求。

表 1 DTATB 合成动力学参数

Table 1 Dynamic factors of coarse TATB synthesis

technical factors	raw materials concentration	stirring rate	temperature	pressure	time	catalyst
be propitious to forming particle	high	fast	high	high	long	positive catalyze
be propitious to particle growing up	lower	moderation	high	high	long	no

收稿日期: 2002-09-23; 修回日期: 2004-06-07

作者简介: 黄明(1969 -), 男, 副研究员, 工程硕士, 从事含能材料合成及性能研究。e-mail: ghcm@263.com

合成 DTATB 过程中, 既有新核的生成, 又有颗粒的长大。因此, 设计反应条件时, 既要考虑到反应成

核,又要考虑到颗粒长大。由于 TCTNB 胺化成 TATB 很容易实现,即 TATB 反应成核是一个快反应;而 TATB 颗粒长大是一个较慢的动力学过程,是一个“慢反应”,所以,设计的反应条件要在保证颗粒顺利长大的基础上,并兼顾反应动力学,以得到所需要颗粒度的产品且保证反应在一个工作日内完成,核心是控制在液体表面层内生成的晶核数量,数量太多,会产生很多细颗粒;数量太少,反应时间延长。因此,确定在液体表面层内生成晶核数量的量化指标是合成 DTATB 的关键,这一量化指标在国外文献中称为“生产率”(productivity)^[7]。生产率是指每单位液面面积、每单位时间生成 TATB 的晶核数量。

为确定适合本反应釜的生产率,设计反应条件时采取了降低底物浓度和氨气流量的办法。依据表 1 第三栏,以 FYDX-5 反应釜为基础,设计实验条件为:TCTNB/甲苯,20~40 g·l⁻¹;氨气流量,0.003~0.016 m³·h⁻¹;搅拌速度,80~150 rpm;反应温度,140~160 ℃;通氨方式,液面上部;进氨压力,0.4~0.6 MPa;胺化压力约0.25 MPa;反应时间≤10 h。

3 结果与讨论

3.1 通氨方式

当反应温度 150 ℃,搅拌速度 120 rpm,氨气流量 0.003 m³·h⁻¹,胺化压力 0.25 MPa,TCTNB 浓度 13 g·l⁻¹,甲苯为 AR 时,分别将氨气通到液面下和液面上,实验结果见表 2。

表 2 氨气通入方式对粒度的影响

Table 2 Effect of the ammonia level on particle size

input way of ammonia	test No.	reactive time /h	product	
			mean particle size/ μm	content of chloride/%
under	T-1	0.7	19.4	0.46
the surface	T-2	1	20.4	0.49
of toluene	T-3	3	18.6	0.48
up the surface	T-1 [#]	4	34.58	0.43
of toluene	T-2 [#]	6	43.24	0.48

由表 2 可知,若将氨气通入液面下,得到的 TATB 最大颗粒度只有 20.4 μm ,且反应时间加长至 3 h 对颗粒度几乎没有影响,说明氨气在高温下与 TCTNB 很快发生成核反应,颗粒度没有明显长大;而将氨气通入液面上,当反应时间达到 6 h,产品粒度可达到 43.24 μm ,表明将氨气通到液面上而非液体对制备 DTATB 有利。

将氨气通到液面上部,目的是降低氨气浓度,因为将氨气通入液体内部,当氨气泡鼓出时,气泡壁与液体形成界面层,层内的物料浓度(TCTNB 浓度、氨气浓度)较高,在高温带压条件下能瞬间反应成核,这不利于颗粒长大;而将氨气通到液面上部,氨气浓度较低,同时液面层内形成的核在搅拌作用下被带入到液体内部进一步长大。

3.2 胺化压力

甲苯液面层内生成的 TATB 颗粒数是通过调节氨气流量来控制的。当反应温度 155 ℃,搅拌速度 150 rpm,TCTNB 浓度 20 g·l⁻¹,甲苯为 AR,调节胺化压力的间隔时间 3 min/次,实验结果见表 3。

表 3 胺化压力对产品粒度的影响

Table 3 Effect of the ammonia pressure on particle size

No.	amination pressure /MPa	product		
		mean particle size / μm	content of chloride /%	yield /%
T-4	0.25	50.23	0.38	88.3
T-5	0.27	37.96	0.28	91.4
T-6	0.30	28.69	0.38	87.7

设计条件中的进氨压力是指从氨气减压器中流出的氨气压。胺化压力是指反应釜内液面上部空间的气体压力,该压力表征了 TCTNB 发生反应所处的压力环境。正常反应时,进氨管路与反应釜连通,氨气进入反应釜前流过流量计,此时,流量计既起着指示、调节流量的作用,也起着对氨气再次减压的作用,而再次减压后的氨气压力与胺化压力近似相等,因此,调节流量计可以控制胺化压力,当氨气流量较大时,进入的氨气量增加,胺化压力在甲苯蒸汽压基础上上升。由于高温下 TCTNB 的胺化反应是一个快反应,当氨气流入反应釜内时,很快被 TCTNB 消耗掉,胺化压力降低,从而推动氨气源源不断地进入反应釜。

由表 3 可知,胺化压力对产品颗粒度影响很大,当胺化压力略大于甲苯蒸汽压时(甲苯 155 ℃的蒸汽压约 0.24 MPa),得到了平均粒度 50.23 μm 的 DTATB;而当胺化压力升高到 0.27 MPa 以上时,就很难得到粒度达到 40 μm 以上的产品。因此,控制胺化压力略大于反应温度下的甲苯蒸汽压是保证液体表面层内生成 TATB 颗粒数适中的关键,当反应温度 155 ℃时,胺化压力定为 0.25 MPa。

3.3 影响粒度的工艺因素

按设计实验条件,当甲苯为 AR 级,反应时间 8 h,氨

气流量 $0.003 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 搅拌速度 120 rpm 时, 结果见表 4。

表 4 影响粒度的工艺因素

Table 4 Factors affecting the particle size

items	T-01	T-02	T-03	T-04
TCTNB concentration/ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	20	20	33	33
temperature/ $^{\circ}\text{C}$	150	160	160	165
mean particle size/ μm	43.32	71.94	51.08	55.22

从表 4 可知, 实验获得了平均粒度在 $43 \mu\text{m}$ 以上的 DTATB, T-02 中当 TCTNB 浓度为 $20 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 、温度为 160°C 时得到的 DTATB 平均粒度最大, 而 T-01 中的实验温度最低, 得到的 DTATB 平均粒度最小。实验中甲苯在 155°C 时的蒸汽压约 0.24 MPa , 当温度上升至 165°C 时, 体系压力升高到 0.28 MPa , 升高的压力将进一步促使 TATB 晶粒生长, 而且这种生长是在抵消因温度升高使得 TATB 成核速度加快之后所取得的, 在宏观上表现出颗粒度的增大, 如样品 T-02、T-03、T-04

的平均粒度达到 $51 \mu\text{m}$ 以上。

据表 4 结果及文献[7], TCTNB 浓度、搅拌速度、氨气流量、反应温度四个因素均对产品颗粒度有强烈影响, 对这四个因素进行三水平正交优化, 实验安排见表 5。

表 5 优化实验因子与水平

Table 5 Factors designed for optimizing experiment

factor	A	B	C	D
	ammonia flux/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	TCTNB/toluene/ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	stirring rate/ rpm	temperature/ $^{\circ}\text{C}$
1	0.003	67	150	165
2	0.006	50	120	155
3	0.012	33	90	145

按表 5 进行实验, 实验中氨气流量间隔调节时间为 1 h , 实验结果见表 6, 分别对粒度和氯含量作正交分析, 结果见表 7。

表 6 优化实验结果

Table 6 Results of optimized experiment

number	DTA peak/ $^{\circ}\text{C}$	soluble impurities/%	leavings/%	mean particle size/ μm	chloride content/%	yield/%
T-07	381.4	0.35	0.19	41.67	0.24	88
T-08	379.8	0.35	0.08	50.23	0.38	88.9
T-09	383.3	0.07	0.08	19.76	0.40	79.3
T-10	383.3	0.19	0.60	34.58	0.30	89.5
T-11	383.0	0.13	0.08	31.50	0.32	92.6
T-12	380.2	0.04	0.14	37.96	0.28	91.9
T-13	381.8	0.42	0.21	28.69	0.38	88.3
T-14	385.8	0.08	0.18	23.81	0.44	88.9
T-15	384.9	0.22	0.11	55.14	0.28	83.9
average	382.6	0.19	0.17	32.33	0.3	87.9

表 7 粒度和氯含量分析结果

Table 7 The analysis results of optimized experiment

		particle size				chloride content			
I _i /3	37.22	34.98	34.48	42.77	0.34	0.31	0.32	0.38	
II _i /3	34.68	35.18	46.65	38.96	0.30	0.38	0.32	0.34	
III _i /3	35.88	37.62	26.65	26.05	0.37	0.32	0.37	0.28	
maximum	2.54	2.64	20.00	16.72	0.07	0.07	0.05	0.10	

表 7 表明: C(搅拌速度)因素对产品颗粒度影响最大; D(温度)因素对产品颗粒度影响次之; A(氨气流量)因素对产品颗粒度影响再次之; B(TCTNB 浓度)因素对产品颗粒度影响最小。因此, 合成粒度约 $50 \mu\text{m}$ 的 DTATB 工艺条件为: C₁D₁A₁B₃。搅拌速度对粒度的影响十分强烈, 这是由于该反应是一个气-液

界面反应, 适当提高搅拌速度对于抑制 TATB 晶核的生成和促进 TATB 分子向晶粒表面迁移起着积极的作用, 但搅拌速度不能太快, 否则不利于液体内新产生的 TATB 分子向晶核表面迁移, 但搅拌速度亦不能过低, 否则会引起液面层内 TATB 晶核浓度的过度积累致使产生大量的小颗粒。提高温度主要是促使结晶相平衡

向晶粒长大的方向移动。

表7也表明:D(温度)因素对产品氯含量影响最大。A(氨气流量)因素和B(TCTNB浓度)因素对产品氯含量影响较次;C(搅拌速度)因素对产品氯含量影响最小。因此,合成氯含量较少的DTATB工艺条件为: $D_3A_2B_1C_1$ 。氨气流量和TCTNB浓度对产品氯含量影响较大是显而易见的,因为产品中的氯主要是由TCTNB带来,而氨气流量对反应速度的影响又非常大,在反应速度加快时(成核加快),TATB颗粒中包

的氯也会随之增多。从图6、7还可知,适当提高搅拌速度并降低温度对降低氯含量亦有着积极的作用,这是由于无机氯和新生成的TATB分子在晶粒表面存在互相争夺排位的现象,但TATB分子间的强烈氢键作用,从而使得利于生成大颗粒的条件也适宜于氯含量的减少。

3.4 原材料的影响

选用两种纯度的三氯三硝基苯(TCTNB)和三种甲苯,按单因素法排列实验,结果见表8。

表8 原材料实验结果

Table 8 The results using different raw materials

No.	TCTNB purity/%	toluene purity/%	DTA /°C	insoluble particles in sulfuric-acid/entries	soluble impurities /%	content ashes /%	mean particle size /μm	chloride content /%
T-20	96.23	96.99	381.4	~7	0.35	0.19	49.76	0.30
T-21	96.23	96.38	379.8	~7	0.35	0.18	50.23	0.28
T-22	96.23	99.80	383.3	~7	0.09	0.13	56.67	0.30
T-23	95.23	96.99	383.3	~7	0.20	0.60	54.58	0.32
T-24	95.23	96.38	383.0	~7	0.15	0.08	51.50	0.36
T-25	95.23	99.80	380.2	~7	0.06	0.14	47.96	0.32

从表8可知,三种甲苯和两种TCTNB对DTATB粒度和氯含量没有太大影响。但T-20和T-23两批使用工业品甲苯所得的产品其灰份和丙酮可溶物均较其它四个批次高,从实验现象看,这两批产品的表观颜色最深,呈黄褐色。从机理上分析,作者认为这是由于工业品甲苯所含的苯同系物和其它无机盐杂质较多,在155℃的高温下,它们较多地被包覆于TATB晶体中,从而使TATB晶体颜色加深,这从TATB经过高温处理后颜色变浅可以推断出来,但这种机理还需从其它方面作进一步研究。

4 结论

(1) 合成DTATB包括反应成核和颗粒长大两个动力学过程,两个过程在高压釜内同时发生、完成,设计反应条件主要从利于颗粒长大角度考虑。

(2) 合成DTATB需将氨气通到高压釜内液体的上部并保持胺化压力略大于反应温度下的甲苯蒸汽压,当反应温度为155~160℃时,胺化压力定为0.25MPa。优化实验表明搅拌速度和温度对产品颗粒度影响较大,氨气流量和TCTNB浓度影响较小;温度对产品氯含量影响较大,氨气流量和TCTNB浓度影响较次,搅拌速度影响更小。

(3) 不同纯度原材料对DTATB的质量影响表明,

在控制TATB粒度和氯含量方面,包括AR、CP及工业品三种甲苯和两种TCTNB都可用。但用工业品甲苯所得产品的灰份和丙酮可溶物均较高,表观颜色较深。

参考文献:

- [1] 王军,董海山. TATB合成进展[J]. 含能材料,2002,10(1): 14-17.
WANG Jun, DONG Hai-shan. Progress in studies on the synthesis methods of TATB[J]. *Hanneng Cailiao*, 2001, 9(1): 14-17.
- [2] Myers L C. Thermal properties of TATB[R]. MHSMP-74-20-0, April-June 74.
- [3] Kraner P E. TATB sensitivity and performance testing [R]. MHSMP-75-24G.
- [4] 李玉斌,周玉琪,聂福德. 塑料粘结TATB药柱的膨胀规律研究[J]. 含能材料,2001,9(3): 139-141.
LI Yu-bin, ZHOU Yu-qi, NIE Fu-de. Study on the growth rules of PBX-TATB charges[J]. *Hanneng Cailiao*, 2001, 9(3): 139-141.
- [5] 丘甬生. TATB的新合成方法[J]. 火炸药,1987,69(4): 7-11.
- [6] 田野,董海山,李秉仁,等. 碳酸铵法生产TATB工艺研究(I)实验合成及中试[R]. GFB-903-97001.
- [7] Benziger T M. Manufacturer of triaminotrinitrobenzene[R]. LA-UR-81-992.

(下转 242 页)

- [3] Shevchenko V G, Kononenko V I, Latosh I N. Effect of the size factor and alloying on oxidation of aluminum powders[J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1994, 30(5): 635.
- [4] 夏强, 金乐骥, 王桂兰. 30 ~ 60 μm 粗铝粉(球形、非球形)在丁羟推进剂中使用研究[J]. *推进技术*, 1994, 15(5): 67.
XIA Qiang, JIN Le-ji, WANG Gui-lan. An investigation on application of 30 ~ 60 μm coarse aluminium (spherical, aspherical) powder in HTPB propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1994, 15(5): 67.
- [5] 梁慧敏, 白春华. 高能固态 FAE 燃料贮存寿命研究[J]. *火炸药学报*, 1999, 22(3): 21.
LIANG Hui-min, BAI Chun-hua. Study on store life of high energy solid FAE fuel[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*, 1999, 22(3): 21.

Study on the Activity and Shelf-life Prediction of Nano-aluminium Powder

FAN Jing-hui, ZHANG Kai, WU Ju-ying, MA Yan

(*Institute of Structural Mechanics, CAEP, Mianyang 621900, China*)

Abstract: The activities of different aluminium powder were studied by means of gasometric method. The results show that the activity of spherical nano-aluminium powder is 76.1%, and the activity of common flake aluminium powder is 43.0%. Particle sizes had significant effects on activity of aluminium powder. The shelf-life prediction of nano-aluminium was studied by accelerated test and Berthlot method. If the change values of nano-aluminium powder (10%, 20% and 30%) as expiation standards, the shelf-lives of nano-aluminium powder are predicted (4.73a, 9.77a and 14.80a) at 25 °C.

Key words: physical chemistry; activity of aluminium powder; nano-aluminium; shelf-life prediction

(上接 221 页)

The Manufacture of Coarse TATB

HUANG Ming, CHEN Song-lin, JIANG Kai, MENG Li

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

Abstract: The coarse TATB was synthesized after continuous stirring a period of time at 155 °C when anhydrous-gaseous ammonia with 0.25 MPa was fed on the surface of toluene solution dissolved trichlorotri-nitrobenzene (TCTNB) in a high-pressured reactor. The influence factors including temperature, time, ammonia flux, TCTNB concentration and stirring rate ect. on TATB particle size and quality were investigated. The results show the factors affect products comprehensively. The toluene and TCTNB affect not only the purity of products but also the productivity, the particle size as well as the physical and chemical properties of TATB. The more pure toluene and TCTNB, the better quality, productivity and the color of TATB was. However, industrial class toluene could also be used to control the particle size and the content of chloride of TATB. The technical parameters of synthesizing coarse TATB in lab at 100 g level were optimized.

Key words: organic chemistry engineering; coarse; TATB; synthesis