

文章编号:1006-9941(2018)09-0760-05

硝酸异丙酯 NaOH 催化水解工艺

郑占胜¹,肖勇²,孙韬³,余传明¹,彭辉²,刘成¹,胡炳成¹

(1. 南京理工大学化工学院,江苏 南京 210094; 2. 北京圣非凡电子系统技术开发有限公司,北京 102209; 3. 陆军研究院炮兵防空兵研究所,北京 100012)

摘要: 为解决废弃硝酸异丙酯易燃易爆问题,对硝酸异丙酯进行 NaOH 催化水解,采用气质联用仪测定了硝酸异丙酯的水解效果。通过正交试验考察水解反应温度、反应物配比、催化剂用量、反应时间对硝酸异丙酯水解转化率的影响。结果表明,高温高压下硝酸异丙酯的气相水解,能极大增大水解速率常数,加快水解反应的进行。硝酸异丙酯水解最优工艺条件为:反应温度 140 ℃, $V(\text{硝酸异丙酯}):V(\text{水})=1:3$, $n(\text{硝酸异丙酯}):n(\text{NaOH})=1:1.1$,反应时间 30 min。硝酸异丙酯转化率达到 99%,水解较为彻底,同时异丙醇产率为 70%~80%。

关键词: 云爆剂;硝酸异丙酯;水解;转化率

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018018

1 引言

云爆武器由于更新换代或者存放一定年限达到其使用寿命后,其内装云爆剂都必须作报废处理。硝酸异丙酯是液固云爆剂的主要成分之一^[1-2],具有较强反应能力,同时能够敏化某些军用炸药,一直被用于炸药和推进剂中^[3-6]。现今,国内外主要采用焚烧法来处理废弃的硝酸异丙酯,硝酸异丙酯有毒且易燃易爆,所以焚烧过程存在大量的不安全因素,同时浪费资源,并且产生的氮氧化物会造成环境的污染^[7]。

目前多为硝酸异丙酯应用性能的研究,关于硝酸异丙酯的废弃处理报道不多。2010年,Carbajo P G等^[8]对硝酸异丙酯进行紫外光解,但光解程度低。2011年,Aschmann S M等^[9]采用自由基降解硝酸酯,但是降解产物复杂,并会产生氮氧化物。2016年,刘岗等^[10]提出了硝酸酯废水处理系统,对硝酸酯废水进行絮凝处理,但并没有解决废酯实际存在问题,只是降低酯含量达到废水排放标准。2016年,陈永康等^[11]采

用硫化钠水溶液水解硝酸异丙酯,该过程操作简单,但是碱需要投入的量是酯的 30 倍之多,造成资源的浪费。因此,对于废弃硝酸异丙酯,目前缺少安全高效且能够回收利用的处理工艺。

硝酸异丙酯主要是通过醇与硝酸硝化反应合成^[12],可进行水解并重新得到异丙醇。本研究采用 NaOH 作为催化剂,对硝酸异丙酯进行碱催化水解,考察反应温度、反应物配比、催化剂用量、反应时间的影响,确定最优工艺,根据水解产物,初步探讨了水解历程。该过程所需要用的原料简单,水解转化率高,同时水解产物异丙醇能够回收,可资源化利用。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

Trace DSQ GC/MS 联用仪,美国 Thermal 公司;定制高压防爆反应釜(容积:(350±1) mL,配有热电偶、压力表、防爆片、气体排出与进气口)。NaOH,分析纯,四川科龙;硝酸异丙酯,工业级,湖北楚盛威化工有限公司。

2.2 实验过程

取 0.22 mol 的 NaOH 溶于 60 mL 的水中配成碱溶液,将碱溶液倒入高压反应釜中,加入 0.2 mol 的硝酸异丙酯,封闭反应釜,开启磁力搅拌,在釜内温度达

收稿日期:2018-01-17;修回日期:2018-03-22

网络出版日期:2018-05-25

作者简介:郑占胜(1994-),男,硕士,主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail:sunzzshining@sina.com

通信联系人:胡炳成(1969-),男,教授,主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail:hubb@njjust.edu.cn

引用本文:郑占胜,肖勇,孙韬,等.硝酸异丙酯 NaOH 催化水解工艺[J].含能材料,2018,26(9):760-764.

ZHENG Zhan-sheng, XIAO Yong, SUN Tao, et al. Hydrolysis Process of Isopropyl Nitrate Catalyzed by NaOH[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hang-neng Cailiao), 2018, 26(9):760-764.

到 140 °C 下反应 30 min。反应结束后,降至室温,通过排出口排出釜内气体,收集气体进行 GC/MS 检测。对釜内反应液进行蒸馏,收集 80~84 °C 馏分,对馏分进行 GC/MS 检测,测定硝酸异丙酯的转化率和异丙醇的产率。

硝酸异丙酯转换率计算公式如下:

$$\alpha = \frac{n_0 - n_1}{n_0} \times 100\% \quad (1)$$

异丙醇产率计算公式如下:

$$\omega = \frac{n_3}{n_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中, α 为硝酸异丙酯转化率,%; n_0 和 n_1 分别为反应前后硝酸异丙酯物质的量,mol; ω 为异丙醇产率,%; n_2 和 n_3 分别为理论和实际产生异丙醇物质的量,mol。

2.3 色谱与质谱条件

GC/MS 的工作条件:进口温度:220 °C;柱温:40 °C;升温速率:10 °C·min⁻¹;离子源类型:电子轰击电离源(EI 电离源),离子源温度:250 °C;质谱检测范围 5.00~500.0,色谱柱长 15 m。

3 结果与讨论

3.1 水解温度的影响

取 0.2 mol 硝酸异丙酯,加入 60 mL 水,催化剂 NaOH 用量 0.22 mol,反应 30 min 下,改变水解反应温度,考察温度对硝酸异丙酯转化率的影响,同时测试反应釜内压力,结果如表 1 所示。

表 1 温度对硝酸异丙酯转化率的影响

Table 1 Effect of temperature on the conversion rate of isopropyl nitrate

temperature/°C	pressure/MPa	conversion rate /%
50	-	2.21
85	-	4.40
110	-	7.74
120	-	7.86
130	0.2	12.10
135	0.4	21.8
140	1.0	>99
150	1.2	>99

从表 1 可以看出,随着反应温度升高,转化率逐渐升高,当温度达到 140 °C 时,达到最佳效果,之后转化率趋于不变。在反应温度较低时(<120 °C),没有出

现压力变化,同时水解效果较差且变化不明显,当温度达到 140 °C 时,可见釜内压力急剧升高,同时水解转化率显著提高。其原因可能是反应物气化,进行的是气相水解反应,一方面解决硝酸异丙酯与水难以互溶问题,降低了溶剂化效应,另一方面高温高压下可增大水解反应速率常数,加快了水解反应的进行。结果表明最佳水解反应温度为 140 °C。

3.2 水用量的影响

取 20 mL(0.2 mol)硝酸异丙酯,催化剂 NaOH 用量 0.22 mol,反应 30 min,反应温度 140 °C 下,改变水加入的体积,考察硝酸异丙酯与水的体积比对硝酸异丙酯转化率的影响,结果如图 1 所示。

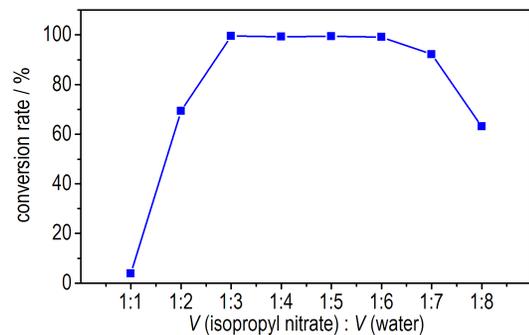


图 1 V(硝酸异丙酯):V(水)对硝酸异丙酯转化率的影响

Fig. 1 Effect of V(isopropyl nitrate):V(water) on the conversion rate of isopropyl nitrate

由图 1 可知,随着水加入的比例增大,水解转化率逐渐升高,当硝酸异丙酯与水的体积比达到 1:3 时水解效果最佳,之后趋于稳定,当比例达到 1:6 时,水解效果开始降低。其原因可能是水作为反应物,水用量过少会降低转化率,水用量过多时,可供气相反应的空间不足,不利于水解反应的进行。故硝酸异丙酯与水的体积比 1:3 为最佳比例。

3.3 碱用量的影响

取 0.2 mol 硝酸异丙酯,加入 60 mL 水,反应 30 min,反应温度为 140 °C 下,改变催化剂 NaOH 的加入量,考察硝酸异丙酯与 NaOH 的摩尔比对硝酸异丙酯转化率的影响,同时测试反应完液体的 pH,结果如表 2 所示。

由表 2 可知,随着催化剂 NaOH 用量增加,硝酸异丙酯水解转化率逐渐升高,当硝酸异丙酯与 NaOH 摩尔比 1:1.1 时,水解效果最佳,继续增加催化剂用量没有明显变化。反应过程加入过量的碱有利于硝酸异丙酯的水解,当加入的碱较少时,反应完的液体显酸性,

存在水解平衡,不利于水解的完全。因此,硝酸异丙酯与NaOH摩尔比1:1.1为最佳比例。

表2 NaOH用量对硝酸异丙酯转化率的影响

Table 2 Influence of NaOH dosage on the conversion rate of isopropyl nitrate

$n(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3):n(\text{NaOH})$	conversion rate/%	pH
1:0	17	<7
1:0.7	72.5	<7
1:0.8	92.1	<7
1:0.9	96.2	<7
1:1	98.4	<7
1:1.1	>99	>7
1:1.2	>99	>7

3.4 反应时间的影响

取0.2 mol的硝酸异丙酯,加入60 mL水,催化剂NaOH用量0.22 mol,反应温度为140 °C下,改变水解反应的时间,考察反应时间对硝酸异丙酯转化率的影响,结果如图2所示。

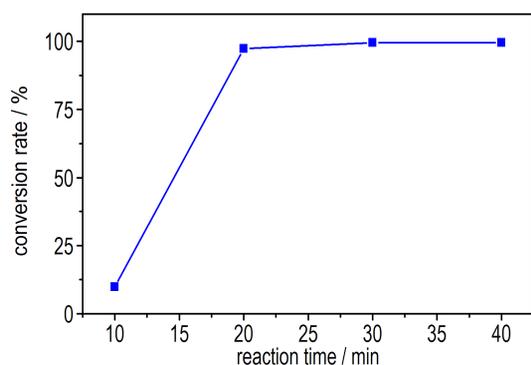


图2 反应时间对硝酸异丙酯转化率的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on the conversion rate of isopropyl nitrate

由图2可知,随着水解反应时间的延长,硝酸异丙酯水解转化率逐渐升高,当反应时间达到30 min时,水解效果最佳,继续延长反应时间,水解效果没有明显变化。因此,最佳反应时间为30 min。

3.5 正交试验

根据以上单因素影响条件的考察,以反应温度(A)、反应物体积比(B)、碱用量摩尔比(C)以及反应时间(D)4种因素设计三个水平,做 $L_9(3^4)$ 正交实验,因素水平见表3,结果如表4所示。从表4可以看出,反应时间影响最大,反应温度影响最小,最佳反应条件为

$A_1B_1C_2D_2$,即反应温度140 °C,硝酸异丙酯与水的体积比为1:3,硝酸异丙酯与NaOH的摩尔比为1:1.1,反应时间为30 min。最佳反应条件下3次平行实验验证结果如表5所示,硝酸异丙酯平均转化率大于99%。

表3 实验因素及水平

Table 3 Experimental factors and level of factors

level	A	B	C	D
	T/°C	$V(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3):V(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3):n(\text{NaOH})$	t/min
1	140	1:3	1:1	20
2	145	1:4	1:1.1	30
3	150	1:5	1:1.2	40

表4 正交实验表 $L_9(3^4)$

Table 4 Orthogonal experiment table $L_9(3^4)$

No.	A	B	C	D	conversion rate/%
1	140	1:3	1:1	20	97.4
2	140	1:4	1:1.1	30	99.5
3	140	1:5	1:1.2	40	99.3
4	145	1:3	1:1.1	40	99.8
5	145	1:4	1:1.2	20	97.7
6	145	1:5	1:1	30	98.6
7	150	1:3	1:1.2	30	99.7
8	150	1:4	1:1	40	98.7
9	150	1:5	1:1.1	20	97.6
K_1	296.2	296.9	294.7	292.7	
K_2	296.1	295.9	296.9	297.8	
K_3	296	295.5	296.7	297.8	
R	0.2	1.4	2.2	5.1	

表5 验证实验结果

Table 5 Results of verification experiments

No.	1	2	3	average
conversion rate/%	99.7	99.2	99.6	99.5

3.6 水解反应机理

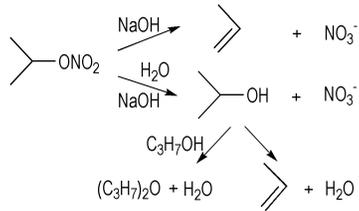
经气质联用检测,产物组成如表6所示,其中主要产物异丙醇的产率为70%~80%。推测反应机理见Scheme 1,硝酸异丙酯在碱催化下一部分发生 β -H消除生成丙烯,一部分水解成异丙醇,异丙醇经过单分子脱水形成丙烯,也会经双分子脱水生成少量异丙醚。

硝酸异丙酯碱催化水解属于二级反应动力学,其

表 6 水解产物组成

Table 6 The product composition of hydrolysis

product	content/%
(CH ₃) ₂ CHOH	73-85
CH ₂ =CHCH ₃	11-12
(CH ₃) ₂ CHOCH(CH ₃) ₂	2
C ₃ H ₇ NO ₃	< 1



Scheme 1 Hydrolysis mechanism of isopropyl nitrate

动力学方程可表达为:

$$d[C_3H_7NO_3]/dt = -k[C_3H_7NO_3][OH^-] \quad (3)$$

对方程进行积分,取初始浓度 $[OH^-] = 1.1[C_3H_7NO_3]$,速率常数公式可表达为:

$$\frac{1}{0.1c_0} \ln \frac{0.1c_0 + c}{1.1c} = kt \quad (4)$$

对上式引入水解转化率 α ,得水解速率常数:

$$k = \frac{1}{0.1c_0 t} \ln \frac{1.1 - \alpha}{1.1 - 1.1\alpha} \quad (5)$$

式中, t 为反应时间, s ; c 和 c_0 为硝酸异丙酯实时浓度和初始浓度, $mol \cdot mL^{-1}$; k 为水解速率常数, $mL \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ 。

可得 85 °C 时, $k=9.28 \times 10^{-3} mL \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, 140 °C 时反应物气化, $k=5 mL \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ 。根据阿伦尼乌斯方程计算得活化能 $E_a=23.18 kJ \cdot mol^{-1}$ 。因此,可以看出高温下气相水解反应的速率大大加快。

4 结论

(1) 对硝酸异丙酯进行 NaOH 催化水解,确定最佳水解工艺条件:反应温度 140 °C, $V(\text{硝酸异丙酯}):V(\text{水})=1:3$, $n(\text{硝酸异丙酯}):n(\text{NaOH})=1:1.1$,反应时间 30 min。硝酸异丙酯转化率达到 99%,水解较为彻底,异丙醇产率为 70%~80%,能较大程度的回收利用。

(2) 硝酸异丙酯采用高温高压下气相水解,能够解决硝酸异丙酯与水难以互溶问题,85 °C 液相

$k=9.28 \times 10^{-3} mL \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$,而 140 °C 气相水解 $k=5 mL \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$,高温下气相水解能极大增大速率常数,加快反应的进行。

参考文献:

- [1] 吴力力,丁玉奎,甄建伟.云爆弹关键技术发展及战场运用[J]. 飞航导弹, 2016(12): 41-46.
WU Li-li, DING Yu-kui, ZHEN Jian-wei. Key technology development and battlefield application of cloud bomb [J]. *Air Navigation Missile*, 2016(12): 41-46.
- [2] 阚金玲,曾秀琳,陈网桦.硝酸正丙酯和硝酸异丙酯的红外光谱和热分解动力学研究[J]. 爆破器材, 2007, 36(4): 1-3.
KAN Jin-ling, ZENG Xiu-lin, CHEN Wang-hua. Study on infrared spectra and thermal decomposition kinetics of n-propyl nitrate and isopropyl nitrate [J]. *Explosive Materials*, 2007, 36(4): 1-3.
- [3] 孙业斌,惠君明,曹欣茂.军用混合炸药[M].北京:兵器工业出版社, 1995.
SUN Ye-bin, HUI Jun-ming, CAO Xin-mao. Military mixed explosives [M]. Beijing: Ordnance Industry Publishing House, 1995.
- [4] Svatopluk Z. Kinetic compensation effect and thermolysis mechanisms of organic polynitroso and polynitro compounds [J]. *Thermochimica Acta*, 1997, 290(2): 199-217.
- [5] Clothier P Q E, Shen D, Pritchard H O. Stimulation of diesel-fuel ignition by benzyl radicals [J]. *Combustion & Flame*, 1995, 101(3): 383-386.
- [6] Oxley J C, Smith J L, Evan R A. Fuel combustion additives: a study of their thermal stabilities and decomposition pathways [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 14(6): 1252-1264.
- [7] McLaughlin R P, Nyholm B P, Reid P J. Absolute resonance Raman intensity analysis of isopropyl nitrate in the condensed phase [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2003, 107(43): 9105-9112.
- [8] Carbajo P G, Orr-Ewing A J. NO₂ quantum yields from ultraviolet photodissociation of methyl and isopropyl nitrate [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(23): 6084-6091.
- [9] Aschmann S M, Tuazon E C, Arey J, et al. Products of the OH radical-initiated reactions of 2-propyl nitrate, 3-methyl-2-butyl nitrate and 3-methyl-2-pentyl nitrate [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(9): 1695-1701.
- [10] 刘岗,刘振斌.硝酸酯废水处理系统:中国, 205556346U [P]. 2016-09-07.
- [11] 陈永康,陈明华,葛强,等.硝酸异丙酯的安全高效处理方法:中国, 106186266A [P]. 2016-12-07.
- [12] 奚美珏.硝酸异丙酯制备工艺研究[J]. 含能材料, 1998, 6(2): 70-72.
XI Mei-jue. Preparation of isopropyl nitrate process [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1998, 6(2): 70-72.

Hydrolysis Process of Isopropyl Nitrate Catalyzed by NaOH

ZHENG Zhan-sheng¹, XIAO Yong², SUN Tao³, YU Chuan-ming¹, PENG Hui², LIU Cheng¹, HU Bing-cheng¹

(1. Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Beijing Saint Extraordinary Electronic System Technology Development Co., Ltd, Beijing 102209, China; 3. Army Academy Artillery Air Defense Research Institute, Beijing 100012, China)

Abstract: To solve the flammable and combustible problem of discarded isopropyl nitrate, the hydrolysis of isopropyl nitrate was catalyzed by sodium hydroxide. The hydrolysis effect of isopropyl nitrate was detected by coupling gas chromatograph and mass spectrometer (GC/MS). Effects of reaction temperature, reactant ratio, catalyst dosage and reaction time on the conversion rate of isopropyl nitrate were discussed by orthogonal test. Results reveal that, the gas phase hydrolysis of isopropyl nitrate under high temperature and high pressure can greatly increase the hydrolysis rate constant and accelerate the hydrolysis reaction. The optimum process conditions for hydrolysis of isopropyl nitrate are determined as follows: reaction temperature 140 °C, $V(\text{isopropyl nitrate}):V(\text{water})=1:3$, $n(\text{isopropyl nitrate}):n(\text{sodium hydroxide})=1:1.1$, reaction time 30 min. The hydrolysis conversion rate of isopropyl nitrate can reach 99% and the hydrolysis is more thorough. The yield of isopropyl alcohol is 70%–80%.

Key words: cloud exploding agent; isopropyl nitrate; hydrolysis; conversion rate

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018018



“弹药保障与安全性评估”军队重点实验室2018年学术年会暨 征文通知(第一轮)

“弹药保障与安全性评估”军队重点实验室学术委员会拟定于2018年11月在石家庄召开学术年会。年会主要有5个专题“弹药论证设计”、“弹药质量监控”、“弹药储供保障”、“弹药维修销毁”、“弹药安全管理”。

一、征文范围(但不仅限于此范围)

(一)聚焦实战的弹药保障运用: 1、弹药质量监测与评估; 2、弹药储存管理与供应保障; 3、弹药作战运用; 4、弹药检测与维修; 5、弹药保障信; 息化; 6、弹药保障实战化训练; 7、弹药空运空投技术;

(二)信息化弹药关键技术研究: 1、制导弹药设计论证; 2、制导弹药建模仿真与试验技术; 3、弹载数据链技术; 4、弹载软件安全性评估; 5、新型引信技术; 6、弹药“六性”技术; 7、电磁发射动能武器装备研究、性能评估与测试技术; 8、弹药领域的人工智能技术应用;

(三)弹药绿色销毁: 1、战斗部装药倒空技术; 2、火箭发动机绿色销毁技术; 3、火炸药再利用技术; 4、国外弹药绿色销毁技术研究现状; 5、含火炸药废水处理技术;

(四)军民融合协同创新弹药保障模式: 1、军民融合在弹药供应保障中的探索; 2、军民融合在弹药绿色销毁中的探索; 3、军民融合在弹药技术保障中的探索; 4、军民融合保障模式对人才培养的新要求; 5、军民融合保障模式对保障机构的设置要求; 6、含金属粉炸药中金属粉的制备工艺探索;

(五)弹药安全工程: 1、弹药安全性设计与分析; 2、弹药场所安全、作业安全; 3、弹药质量问题分析; 4、弹药安全新理念、新技术; 5、炸药安全性设计及试验技术; 6、特种弹药标准化制订;

二、论文要求

1、论文核心内容应为作者首次发表,并对其正确性和版权负责; 2、学术论文内容观点明确、数据可靠、图表清晰、文字精炼; 3、稿件必须按照《兵器装备工程学报》2018年写作模板(详见<http://scbg.qks.cqut.edu.cn/newsinfo.aspx?id=507>)进行排版; 4、论文内容应作脱密处理,所有稿件需提交保密协议; 5、征文截止日期2018年9月30日; 6、投稿方式:登陆《兵器装备工程学报》投稿系统注册投稿,网址:<http://scbg.qks.cqut.edu.cn/>; 投稿栏目选择“2018 弹药保障年会征文”。

三、征文处理

特别优秀的论文,推荐在《兵工学报》(EI)《火炸药学报》(EI)《含能材料》(EI)《材料导报》(EI),以及核心期刊《弹箭与制导学报》《探测与控制学报》《南京理工大学学报》(自科版)《火力与指挥控制》《重庆理工大学学报》(自科版)《兵器装备工程学报》等正刊,审稿通过后发表。其他优秀论文由《兵器装备工程学报》专刊公开发表。版面费按各刊编辑部的规定收取。

四、联系方式

《兵器装备工程学报》编辑部:

地址:重庆市巴南区红光大道69号重庆理工大学期刊社

联系人:韩双 电话/微信:17383015931, 023-68659719 邮箱:bqzbgcxb@vip.126.com 投稿网址:<http://scbg.qks.cqut.edu.cn/>

弹药保障与安全性评估军队重点实验室:

联系人:赵然、朱雪芹 联系电话:0221-94356(军线),0311-87994356(地方线)

陆军工程大学石家庄校区
《兵器装备工程学报》编辑部

2018年7月2日