

文章编号: 1006-9941(2001)01-0022-02

叠氮二乙基铝的合成及其热分解

高占先, 冯立春, 张小航, 莫自如
(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012)

摘要: 以氯化二乙基铝(DECA) 和叠氮化钠为原料合成了叠氮二乙基铝(DEAA), 报导了放大实验中遇到的问题和解决的方法, 以及 DEAA 热分解的条件及产物。

关键词: 叠氮二乙基铝(DEAA); 合成; 热分解

中图分类号: O623.74

文献标识码: A

1 引言

叠氮二乙基铝(DEAA) 的合成研究有着重要的理论意义和应用价值。DEAA 作为高含能材料, 在国防和空间领域也有着潜在的应用前景。

文献[1,2]已报导了由氯化二乙基铝(DECA) 和叠氮化钠合成 DEAA 的方法和 DEAA 的某些性质。为了考察 DEAA 工业化生产的条件和安全性, 笔者开展了 DEAA 合成的放大实验研究。

2 DEAA 的放大合成实验

2.1 实验的加料量

已有的研究工作多数没有分离得到纯的 DEAA, 即使有人进行了分离工作, DEAA 的产量也都小于 5 g。本实验通过逐级放大, DECA 投入量由 10 g 提高到 130 g, 产率也有明显提高。

2.2 实验过程及遇到的问题

按文献[2]报导的合成过程进行实验, 需要过滤掉生成的 NaCl 和过量的 NaN_3 。由于反应过程中生成的 NaCl 颗粒极细, 使得过滤速度极其缓慢(有时过滤时间超过反应所用的时间)。

曾尝试不过滤而直接蒸馏出 DEAA, 在投料量小的时候, 可以得到 DEAA, 在 DECA 量增大后, 反应液中固体含量增加, 使传热、传质都变得困难, 蒸馏极其缓慢。当试图提高油浴温度、以提高蒸馏出 DEAA 的速度时, 由于加热温度超过 DEAA 的分解温度, 结果

引起了爆炸。

2.3 实验的改进和放大实验的结果

经过研究, 笔者避开过滤和蒸馏分出固体 NaCl 和 NaN_3 的分离方法, 而用沉淀洗涤的方法分离固体物, 得到的结果如表 1 所示。测定 DEAA 的沸程及 IR 谱, 其结果与文献[1]完全一致。

表 1 放大实验结果

Table 1 Results of bench-scale research

投料量		产物		备注
NaN_3	DECA	DEAA	DEAA 产率	
/g	/g	/g	/%	
57.1	105.9	90	80.8	没有洗涤
62.2	15.3	96	79.0	没有洗涤
69.5	128.8	119	87.7	洗涤一次
58.6	108.6	100	87.5	洗涤一次
61.9	114.7	105	87.0	洗涤二次

改进后的实验操作稳定、安全, DECA 的投料量由 5 ~ 10 g 增至 130 g, 相应的 DEAA 的产率由 74%^[8] 提高到 80%。如果沉淀洗涤一次还可增加 7%, 使合成的总产率达到 87.7%。

3 DEAA 的热分解

3.1 热分解装置

热分解装置见图 1。

3.2 操作

用精制 N_2 置换热分解管的空气, 在 N_2 保护下, 向管式电炉加热分解管中加入 4 g DEAA, 由热电偶测定分解管中温度, 用气袋收集分解出来的气体, 用色谱进行分析。

收稿日期: 2000-10-17; 修回日期: 2000-12-13

作者简介: 高占先(1945-), 男, 教授, 从事有机化学、金属有机化学和催化化学的教学与科研。

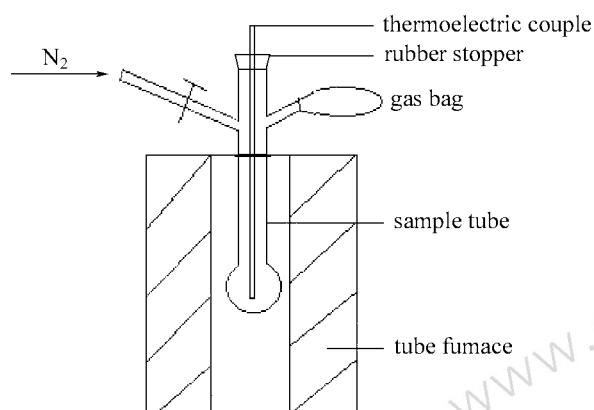


图 1 热分解装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the pyrolyzer

3.3 热分解结果

在电炉慢慢升温过程中,测得数据如表 2 所示。

表 2 DEAA 热分解测得的数据
Table 2 Data of DEAA pyrolysis

时间 /min	DEAA 温度 /°C	现象
0	20	无色透明液体
10	130	分解管底部有少量气泡上涌
13	170	激烈回流
15	180	快速分解,气袋中充满了气体,分解管中产生大量黄色固体;分解管中的塞子冲出,有爆炸响声,温度计读数瞬间上升至 250°C

实验结果说明,130 °C 时,DEAA 有少量分解,在 170 °C 时,DEAA 沸腾,温度上升至 180 °C 时,DEAA 分解爆炸,同时放出大量的热。

气相色谱分析表明,气袋中收集的气体,除了氮气、乙烯、乙烷、氢气外,还有 1-丁烯等二十几种组分。

用红外光谱仪测定分解管中的黄色固体,其谱图与氮化铝(AlN)的谱图一致。

由此可以确定 DEAA 的沸点约 170 °C,在沸腾时有分解现象,温度超过沸点,DEAA 变得不稳定,易产生爆炸,分解出来的氢气、乙烷、乙烯在 DEAA 的引发下便可着火。DEAA 在较低的温度下是稳定的,但在高温时易燃烧、爆炸。

4 结论

用 DECA 和 NaN_3 为原料合成 DEAA,原料 DECA 由 5 ~ 10 g 增加到 130 g,DEAA 的收率可由 74.5% 增加至 87.5%; 操作平稳、安全; DEAA 在低温下稳定,可进行减压蒸馏; 蒸馏温度达到分解温度时,会产生爆炸式热分解,分解的主要气体是氢、氮、乙烯和乙烷等,分解的固体产物主要是 AlN。

参考文献:

- [1] 高占先,孙渝,叶亚平,等. 叠氮二乙基铝合成方法的改进[J]. 含能材料,1996,4(1): 1-4.
- [2] 周科衍,孙渝,叶亚平,等. 二乙基叠氮铝的分子结构和性质[J]. 含能材料,1997,5(1): 15-21.

Synthesis of Diethyl Aluminum Azide and Its Pyrolysis

GAO Zhan-xian, FENG Li-chun, ZHANG Xiao-hang, MO Zi-ru

(*Chemical Engineering Institute, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China*)

Abstract: Diethyl aluminum azide (DEAA) is synthesized by diethyl aluminum chlorode and sodoum azide. Problems arisen and methods soloved problems are reported on bench-scals research. The products and conditions of DEAA pyrolysis are also reported.

Key words: diethylaluminumazide (DEAA); synthesis; pyrolysis