

文章编号:1006-9941(2005)01-0001-03

5-氨基四唑合成的反应热和工艺优化研究

盛涤伦, 徐厚宝, 马凤娥

(陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

摘要: 利用全自动量热化学反应仪(SIMULAR)研究了 Stolleet 法合成 5-氨基四唑的化学反应热和各种反应参数的变化过程。结果表明: 5-氨基四唑合成反应的摩尔生成热为 $130.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。最适宜的硝酸用量是等当量的, 反应的 pH 值应控制在 2.5 ~ 5.5 之间, 最经济的反应时间是 120 min。在反应后期有一个剧烈的放热峰, 瞬时放热达到 65 W。

关键词: 有机化学; 5-氨基四唑; 反应热; 工艺优化; 安全性设计

中图分类号: TJ55; O626.28

文献标识码: A

1 引言

5-氨基四唑(5-ATZ)是典型的含能材料,是制造推进剂以及炸药、起爆药的中间体。如:起爆药 CP、BNCP 以及 5-硝基四唑汞等均是 5-ATZ 作为初始原料。近年来,它在民用领域的应用也日益增长,包括在汽车安全气囊中的应用。

5-ATZ 的制备方法很多,主要有氨基胍重氮环和法^[1,2],叠氮酸(或叠氮化钠)和氰胺(或二氰二胺)直接合成的 Stolleet 法^[3-6]以及以这两种合成路线为主的各种改进方法^[7]。比较起来,前者工艺复杂、步骤繁多、反应周期长,副反应多,产率不高;而 Stolleet 法反应过程简单、时间短、得率高,缺点是开始时需要叠氮酸,而叠氮酸是一种高能炸药并对人体血管有扩张作用,因此,在合成过程中存在一定的危险性和毒性。

本实验利用英国 HEL 公司生产的全自动量热化学反应仪(SIMULAR)重新研究了 Stolleet 法制备 5-氨基四唑的工艺,探索了它的合成反应的瞬时热量变化以及各种反应参数的变化过程,并进行了反应热的计算。所得的结论对于进一步提供简单、迅速的、经济的优化工艺和扩大生产的安全性设计具有一定的意义。

2 试验仪器

试验采用我国首次从英国 HEL 公司引进的反应热卡计(SIMULAR)。其主要的自动化操作功能有:加热/冷却、搅拌、加料、pH 控制、蒸馏/回流、结晶/溶

解。其优点是:根据程序的设计,由计算机控制自动合成,完整的真实记录实验过程,并有可靠的安全设置。其次,设备加入了化学反应体系的热量测定和必要的在线分析,如:在线红外、在线浊度计、pH 计。用 SIMULAR 可以得到的关键参数有:物化常数、反应机理信息、扩试数据、热数据、传质传热信息、动力学数据等等。搜集到的大量数据可以了解反应过程及物质结构的变化,研究产品的质量、合成工艺、成本利润、环保、安全等方面的优化提供可靠的依据。

设备带有控制软件 WinISO 和热量数据处理软件 IQ。WinISO 主要用于创建实验方法、自动控制实验过程和记录整个反应过程的参数变化。软件 IQ 是用来进行数据处理和计算反应焓和热量传递速率。

3 试验部分

3.1 反应原理和合成条件

利用叠氮化钠和二氰二胺在酸性条件下制备 5-氨基四唑的总反应式为:



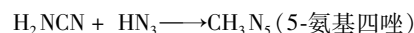
在水溶液中,首先叠氮化钠和硝酸反应生成叠氮酸:



二氰二胺离解为氰胺:



氰胺再进一步与叠氮酸进行环和反应生成 5-氨基四唑:



文献[3~7]报道:这一反应所采用的温度范围大多为 30 ~ 95 °C,且温度对反应没有特殊的影响,因而本实验选择 60 °C 进行试验。对酸溶液的选择,大多采用的是无机酸。比较硫酸、盐酸和硝酸,由于硝酸钠更

收稿日期:2004-01-07;修回日期:2004-06-21

作者简介:盛涤伦(1956-)男,研究员级高工,硕士,主要从事新型火工药剂的研究与开发工作,发表论文二十余篇。

e-mail: shengdilun@yahoo.com; or shdl1998@sina.com

容易溶解,因此选用硝酸。

在反应中,为了避免生成过量的叠氮酸,一方面采用稀的酸溶液并控制加酸的速度,一方面让二氰二胺稍稍过量。

3.2 反应过程

准备: 将 132 g (1.57 mol) 的二氰二胺, 195 g (3.0 mol) 的叠氮化钠和 510 ml 的水加入到反应器中。配好 45% 的稀硝酸大于 420 g (含硝酸 189.0 g, 3.0 mol) 装入特定的加料瓶中并放置在天平上待用。

在计算机上设计的反应程序为 6 步: 1. 校对; 2. 稳定; 3. 加料; 4. 反应; 5. 校对; 6. 冷却。

反应过程的安全条件: 反应器温度 $> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 报警; 反应器温度 $> 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, 自动关机。

在线检测参数: pH 值、浊度等。试验重复 6 次。

4 试验结果分析

试验结果: 6 次平均产量 255 g (2.47 mol), 平均得率 80.33%, 高于文献[1]中 66.90% ~ 72.60% 和文献[4] 76.8% 以及文献[7]中 71.2% 的值。

产品自然干燥后,带一分子的结晶水。70 $^{\circ}\text{C}$ 左右就开始失水,脱水峰为 100.80 $^{\circ}\text{C}$ 。起始熔点为 202.25 $^{\circ}\text{C}$, 熔点峰为 206.55 $^{\circ}\text{C}$, 与文献报道^[2,7]一致。DSC 分析见图 1。

产品在 60 ~ 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干以后,将失去结晶水, DSC 分析见图 2。起始熔点为 202.46 $^{\circ}\text{C}$, 熔点峰为 207.04 $^{\circ}\text{C}$ 。反应全程记录分别见图 3 ~ 5。反应的热流和能量积累见图 6。

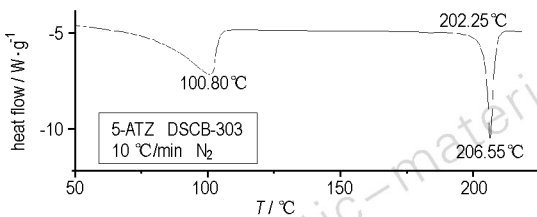


图 1 5-ATZ(带结晶水)的 DSC 分析图

Fig. 1 The DSC analysis of 5-aminotetrazole hydrate

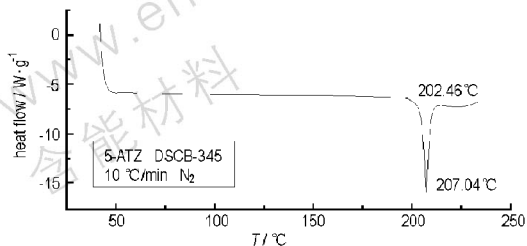


图 2 5-ATZ(不带结晶水)的 DSC 分析图

Fig. 2 The DSC analysis of anhydrous 5-aminotetrazole

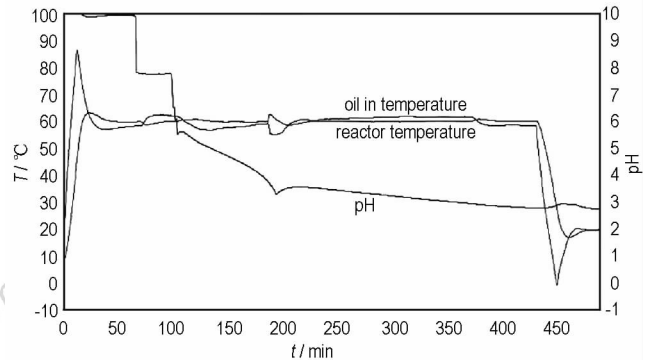


图 3 5-ATZ 的合成记录曲线(pH 值的变化)

Fig. 3 The synthesizing curves of 5-aminotetrazole hydrate (The change of pH values)

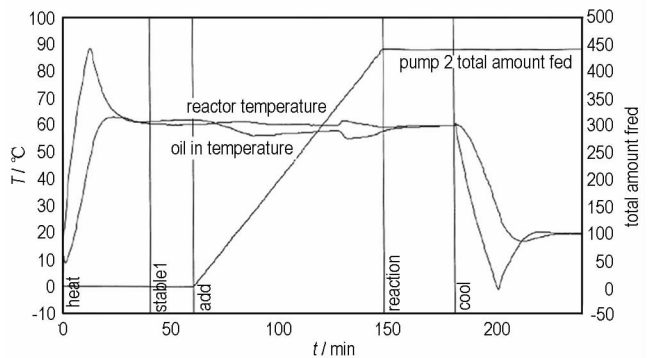


图 4 5-ATZ 的合成记录曲线(加料曲线)

Fig. 4 The synthesizing curves of 5-aminotetrazole hydrate (The adding curves)

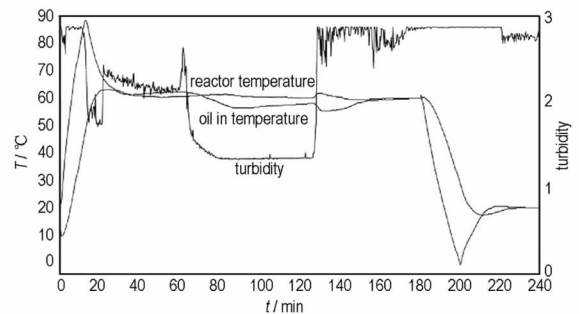


图 5 5-ATZ 的合成过程记录(浊度值的变化)

Fig. 5 The synthesizing curves of 5-aminotetrazole hydrate (The change of turbidity)

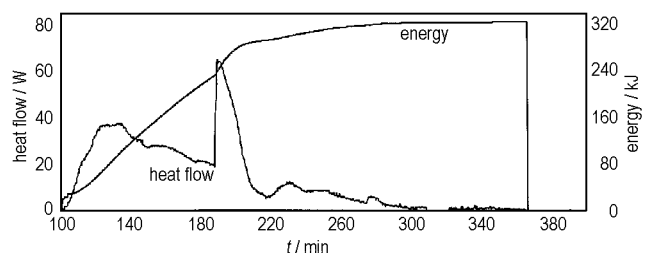


图 6 5-ATZ 的合成反应过程热量的记录

Fig. 6 The reaction heat curves of 5-aminotetrazole hydrate synthesis

综合分析可知: 该反应是放热反应。反应开始恒温时, 进油温度大于反应器温度, 并处于恒定状态, 反应没有发生。加料开始 5 ~ 10 min 后, 放热反应随即开始, 反应器温度大于进油温度, 反应在 60 ~ 100 min 区域出现放热的最大值。约 20 min 后, 不再放热, 反应结束(见图 3~6)。

反应的 pH 值的变化(图 3): 加料前, pH 值处于 7 ~ 8, 硝酸刚一加入, pH 值很快地降至 5.5, 随着硝酸均匀加入, pH 值也随着均匀下降。反应最剧烈时, pH 值也有一个小的突降。之后, pH 值基本恒定在 2.7 ~ 3.2。因此, 反应的 pH 值应该控制在 2.5 ~ 5.5 之间。

从硝酸的加料曲线(图 4)可知: 反应开始时基本是匀速放热反应。加到 350 g 时, 出现剧烈的放热反应。加到 440 g 时, 放热停止。所以, 硝酸(45%)的用量不得少于 350 g(2.5 mol), 大于 440 g(3.14 mol)也无益处。

从浊度曲线(图 5)可以看出: 132 g 的二氰二胺, 195 g 的叠氮化钠和 510 ml 的水, 在 60 °C 下是过饱和的, 有相当部分的物料没有溶解。随着硝酸的加入, 介质变为酸性, 物料全部溶解, 溶液透明, 浊度下降到最低。到发生剧烈反应之后, 形成的产品 5-氨基四唑达到饱和, 突然从反应液中很快析出, 浊度上升到最高, 以后浊度不再变化。这也进一步说明: 反应放热停止后, 已无 5-氨基四唑继续生成, 反应可以结束。

从图 6 的反应热流和能量积累更容易看出整个反应过程: 当硝酸加入后(100 min 为开始的加料时间), 反应放热就开始, 20 min 后, 放热速率基本稳定在 20 ~ 40 W 之间, 能量成线性增加。反应 80 min 左右, 有一个剧烈的反应放热峰, 放热速率增加 2 ~ 3 倍, 最高达 65 W。随即放热速率很快下降, 约 30 min 后, 降到最低。整个反应的总能量约在 320 kJ。

根据 IQ 程序计算, 得出反应总能量为 321.96 kJ。5-氨基四唑的摩尔生成热为 130.35 kJ · mol⁻¹。

5 结 论

(1) 5-氨基四唑的外观为均匀的白色颗粒状晶体, 202 ~ 203 °C 开始熔化分解, 分解峰值为 206 ~ 207 °C。合成了 1.5 kg 5-氨基四唑代替美国进口的试剂, 用于合成钝感起爆药 BNCP, 质量完全合格。

(2) 5-氨基四唑合成反应是放热反应, 其反应摩尔生成热为 130.35 kJ · mol⁻¹。

(3) 5-氨基四唑合成反应是在酸性条件下才能立即进行, 最适宜的硝酸用量是等当量的(3.0 mol), 其 pH 值应控制在 2.5 ~ 5.5 之间。

(4) 当硝酸的加入量达到 350 g(2.5 mol) 时有一个剧烈的放热峰, 瞬时放热达到 65 W。因此在扩大生产中应引起关注, 控制硝酸的加入速度并采取有效的散热措施。

(5) 5-氨基四唑合成反应在经过剧烈的放热之后, 就不再放出反应热, 也没有产物生成。所以, 最经济的和较佳的反应时间是 120 min。这大大的缩短了反应周期, 比过去所有公开文献报道的反应时间都短。

参考文献:

- [1] Rothgery E F, Knollmueller K O. Process for the preparation of 5-aminotetrazole[P]. USP 5424449, 1995.
- [2] 刘自汤, 劳允亮. 起爆药实验[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995.5.
- [3] Joseph S M, Robert M H. The reaction of nitriles with hydrazoic acid: Synthesis of mono-substituted tetrazoles[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1950(15): 1082 - 1091.
- [4] Thoma K Highsmith, North Ogden, Gary K Lund. Method for synthesizing 5-aminotetrazole[P]. USP 5451682, 1995.
- [5] Murotani M, Mura H, Takeda M, et al. Process for producing 5-aminotetrazole[P]. EP 669325, 1994.
- [6] Ogawa H, Tanaka H, Oonishi A. Preparation of 5-aminotetrazole by cyclizing dicyanodiamide with sodium azide[P]. JP 08333354, 1996.
- [7] Toyama M M, Uozu H M, Takaoka M T, et al. Process for producing 5-aminotetrazole[P]. USP 5594146, 1997.

Study on the Reaction Heat and the Optimization of Synthesis Technology of 5-Aminotetrazole

SHENG Di-lun, XU Hou-bao, MA Feng-e

(Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

Abstract: By means of an automated laboratory reactor with reaction calorimetry SIMULAR, the reaction heat and factors affecting synthesis of 5-aminotetrazole by the Stollet's method was studied. The results show that the reaction heat of 5-aminotetrazole is 130.35 kJ · mol⁻¹. The most befitting quantity of nitric acid is equimolecular. The pH value of reaction should be 2.5 ~ 5.5. The most economic reaction time is 120 min. There is a violent exothermic reaction peak in the finishing period, the instantaneous reaction heat reaches to 65 W.

Key words: organic chemistry; 5-aminotetrazole; reaction heat; technology optimization; design of safety