

文章编号: 1006-9941(2006)05-0358-03

ADN 无机法合成及分离纯化研究

刘 愆, 王伯周, 张海昊, 廉 鹏, 王锡杰, 贾思媛

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以氨基磺酸为起始原料, 经氢氧化钾中和获得氨基磺酸钾, 然后用硝硫混酸低温硝化、氨气中和合成了二硝酰胺铵盐(ADN), 初步探索了硝化反应温度对收率的影响。采用活性炭吸附的方法对 ADN 进行了有效的分离纯化, 对活性炭用量、洗脱速度、洗脱终点、解吸方式等进行了研究, 获得纯度为 99.8% 的 ADN。

关键词: 无机化学; ADN; 合成; 活性炭; 分离纯化

中图分类号: TJ55; O61

文献标识码: A

1 引言

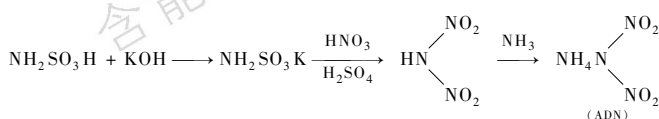
二硝酰胺铵盐(ADN)是一种优秀的新型高能氧化剂, 与固体推进剂常用氧化剂高氯酸铵(AP)相比具有无氯、特征信号低、能量高等优点, 在高低特征信号固体推进剂研制中, ADN 是最有发展前途的高能氧化剂之一^[1,2]。

目前 ADN 的合成方法主要分有机法和无机法^[3,4]。有机法首先合成 *N,N*-二硝基衍生物 $RN(NO_2)_2$, 然后通过氨解使 $R-N$ 键断裂^[5,6] 得到 ADN。其中较成功的方法是使用 N_2O_5 作为硝化剂硝化乌来糖^[7], 该法收率较高, 但 N_2O_5 的大规模制备和贮存有一些困难。无机法主要以氨基磺酸及其盐、氨气等无机物为起始原料, 在低温下用硝硫混酸硝化, 用氨气中和, 分离纯化得到 ADN, 该方法优点是原材料成本低, 便于大规模生产。但合成过程中会产生大量的副产物(主要是硝酸铵和硫酸铵), 需要分离。由于 ADN 的吸潮性是阻碍实际应用的主要原因之一, 研究表明, 若 ADN 的纯度大于 99.5%, 吸潮性显著降低, 在合适的湿度条件下不会吸潮。因此, 研究 ADN 的分离与纯化具有重要意义。

本研究参照文献[4], 以氨基磺酸钾为起始原料, 硝硫混酸作为硝化剂, 低温硝化、氨气中和后获得 ADN 水溶液及副产物 NH_4NO_3 、 $(NH_4)_2SO_4$ 。经活性炭分离纯化, 最终获得纯度可达 99.8% 的 ADN。

2 合成、分离纯化原理

2.1 反应原理



2.2 分离纯化原理

ADN 分子以离子键结合, 阴离子 $[N(NO_2)_2]^-$ (DNA⁻) 中存在电负性极强的两个 $-NO_2$, 负电荷分布在中心 N 原子与两个 $-NO_2$ 形成的五个非定域 π 键中(见图 1)。

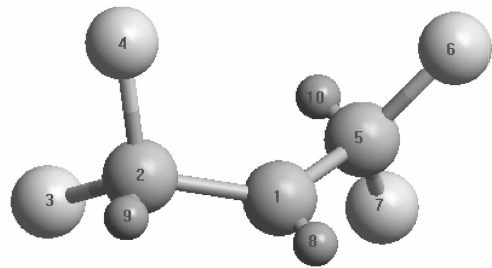


图 1 DNA⁻ 离子结构棒状图

Fig. 1 The structure of DNA⁻

(N: 1, 2, 5; O: 3, 4, 6, 7; lone pair electrons: 8, 9, 10)

由于本身的空间结构和这些非定域 π 键的存在, 导致阴离子 DNA⁻ 比 NO_3^{3-} 、 SO_4^{2-} 体积大。在中等孔径的活性炭中, ADN 的 DNA⁻ 与活性炭孔径相当, 加之 DNA⁻ 极性也比 NO_3^{3-} 、 SO_4^{2-} 强, 因此 ADN 在中等孔径的活性炭中吸附能力比硝酸铵和硫酸铵强得多, 可以将 ADN 从副产物中有效地分离。

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

氨基磺酸、活性炭(20~60目), 工业级; 氢氧化钾、乙醇、硫酸, 化学纯; 硝酸, 100%。

752 型紫外可见分光光度计; ZF-2 型三用紫外仪, SP-100 红外分光光度仪。

3.2 ADN 的合成

3.2.1 氨基磺酸钾的合成

冰水浴冷却下, 向 63 g 氨基磺酸(0.65 mol) 与

收稿日期: 20056-04-07; 修回日期: 2006-06-08

作者简介: 刘愆(1978-), 男, 工程师, 从事含能材料合成研究。

50 mL蒸馏水的悬浊液中,搅拌滴加 39 g KOH (0.7 mol)溶于50 mL蒸馏水的溶液,控制温度 40 ℃以下,溶液澄清后,冷却,加入 300 mL 乙醇,析出白色固体,过滤,干燥,得 85.4 g $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$,收率 97.4%。

3.2.2 ADN 合成

在氮气氛下将 8 mL 硫酸滴加到 22.5 mL 新蒸的硝酸中,用干冰-丙酮浴冷却,控制温度于 -40 ℃左右。将 8.5 g(0.063 mol)研细的 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$,缓慢加入混酸中,剧烈搅拌。加料完毕后反应 25 min,然后将反应物倒入 90 g 碎冰中,搅拌。把硝化液转移至三口烧瓶内,通入氨气,保持温度于 0 ℃以下,中和至碱性备用。

3.3 ADN 分离纯化

向吸附柱内加入 90 g 活性炭,装填紧密。将上一步所得中和液倒入柱中,保持一定的流速。中和液吸附完毕后,用蒸馏水洗脱吸附柱,直至硫酸铵和硝酸铵完全洗净(用紫外分光光度计检测)。然后用热水解吸,解吸液真空浓缩后得到 ADN 白色固体 4.0 g,收率 51.2%,纯度为 99.8%(电位滴定法^[8])。

IR (KBr, cm^{-1}): 3144 ~ 3421 (NH_4^+), 1530, 1343 cm^{-1} ($-\text{NO}_2$);

元素分析: $\text{N}_4\text{H}_4\text{O}_4$, 理论值(%) N 45.16, H 3.25, 实测值(%) N 45.20, H 3.23;

m. p.: 91.8 ~ 92.6 ℃(湿台法); DSC(10 ℃ · min^{-1}) 190.4 ℃ (T_{max}); UV(乙醇, λ_{max})215, 284 nm。

4 实验结果与讨论

4.1 硝化反应

影响 ADN 合成收率的主要因素有物料状态、搅拌速度、反应温度和反应时间。由于本反应是非均相反应,因此原料的粒度大小和搅拌速度对反应收率都有显著影响,而反应温度应在 -30 ~ -50 ℃范围之内,因为反应生成的 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ 在硝硫混酸体系中不稳定,温度过高会加速其分解,使反应收率降低,而温度太低会使反应体系过于粘稠,不利于散热和反应物间的充分接触,使反应困难。由于 DNA^- 阴离子在酸性介质中稳定性低,产率在某一时间(20 ~ 30 min)达到最高值,然后下降,所以应尽量在反应达到最高值时稀释终止反应并用氨气中和。表 1 为硝化反应的主要影响因素温度、时间对硝化收率的影响。

由表 1 可以看出反应温度 -40 ℃,反应时间 25 min 是最合适的条件,能得到较高的收率。

4.2 ADN 分离纯化

ADN 分离纯化所用活性炭是从 10 多种不同孔

表 1 温度、时间对 ADN 收率的影响

Table 1 Effects of temperature and reaction time on ADN yield

temperature/℃	reaction time/min	yield/%
-30	20	28.3
-30	25	28.9
-30	30	26.6
-40	20	44.8
-40	25	51.2
-40	30	45.1
-50	20	40.1
-50	25	44.7
-50	30	43.9

Note: Purities for samples obtained from above reaction are all more than 99.5%.

径、粒度的煤质炭和果壳炭中筛选出来的。该活性炭为中等孔径的工业级煤质炭,粒度为 20 ~ 60 目。研究分离纯化用的硝化中和液体积、ADN 含量、副产物含量基本一致。由于 ADN 的 TLC 在紫外仪中显色,而 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 不显色,因此利用 TLC 薄层板很容易检测出洗脱液中是否含有 ADN。由于 SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 形成白色沉淀,故可用 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液检测洗脱液中的 SO_4^{2-} ,进一步判断洗脱的终点。本文研究了活性炭用量、洗脱速率等关键因素对分离纯化的影响,部分实验结果见表 2。

表 2 各种因素对 ADN 分离的影响

Table 2 Effect of various conditions on ADN seperation

amounts of charcoal/g	washing speed / $\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$	volume of washing/mL	examination of ADN(UV)	examination of SO_4^{2-} ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ aq)
60	50	300	have	no precipitation
60	50	260	no	precipitation
90	50	320	no	no precipitation
90	100	256	have	precipitation
90	80	300	no	no precipitation
120	50	330	no	no precipitation

Note: Amount of $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$ in seperation experiments are 8.5 g, and purity of ADN are more than 98%.

从表 2 可以看出,活性炭用量太少,ADN 与副产物不能有效分离,适宜用量为 90 g;实验发现,当洗脱流速过快,很容易发生 ADN 解吸附,ADN 收率降低,流速太慢则分离周期太长,所以需要将流速控制在适宜范围内;ADN 中和液在活性炭中吸附时,有明显的放热现象,因此较低的温度条件有利于 ADN 的吸附,而较高温度有利于 ADN 的解吸。

5 结论

(1) 硝硫混酸法制备 ADN,具有原材料成本低、便于扩大规模等优点。

(2) 最佳反应条件为: 硝化温度 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 25 min, 收率超过 50%。

(3) 采用活性炭吸附的方法对 ADN 进行了有效的分离纯化, 系统研究了活性炭用量和洗脱速率对分离效果的影响, 得到了纯度为 99.8% 的样品。

参考文献:

- [1] 王伯周, 张志忠, 朱春华, 等. ADN 的合成及性能研究 (I) [J]. 含能材料, 1999, 7(4): 145 - 148.
- WANG Bo-zhou, ZHANG Zhi-zhong, ZHU Chun-hua, et al. Studies on synthesis and properties of ADN (I) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(4): 145 - 148.
- [2] 张志忠, 王伯周, 姬月萍, 等. 二硝酰胺铵在火炸药中的应用 [J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 36 - 41.
- ZHANG Zhi-zhong, JI Yue-ping, WANG Bo-zhou, et al. Application of ammonium dinitramide in propellants and explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(3): 36 - 41.
- [3] 王伯周, 刘愆, 张志忠, 等. 氨基甲酸酯法合成 ADN [J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 49 - 51.
- WANG Bo-zhou, LIU Qian, ZHANG Zhi-zhong, et al. Synthesis of ammonium dinitramide from ethyl carbamate [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 49 - 51.
- [4] Langlet. Method of preparing dinitramidic acid and salts thereof [P]. Int. CI: C01B21/28. WO 06099, 1997.
- [5] 张志忠, 王伯周, 朱春华, 等. ADN 的合成及性能研究 (II) [J]. 含能材料, 2001, 9(3): 97 - 99.
- ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, ZHU Chun-hua, et al. Studies on synthesis of ADN (II) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(3): 97 - 99.
- [6] Лукьянов О. А. и др. динитрамид и его соли. Сообщение 11. Изв. АН Сер Хим., 1996. 1569 - 1570.
- [7] Bottaro J. C. Method of forming dinitramide salts [P]. Int. CI: C01B21/20. USP 5198204, 1933.
- [8] 林绣荣. 二硝酰胺铵产品的杂质分离及纯度分析 [J]. 含能材料, 2002, 10(2): 88 - 90.
- LIN Xiu-rong. Separation of the impurities and analysis of the purity for the ammonium dinitramide product [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 88 - 90.

Inorganic Synthesis of ADN and Its Separation and Purification

LIU Qian, WANG Bo-zhou, ZHANG Hai-hao, LIAN Peng, WANG Xi-jie, JIA Si-yuan

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Taking aminosulfonic acid as starting material, ADN was obtained by the process of neutralization, nitration, ammonolysis, and purification. The structure was characterized by IR, UV and elemental analysis. The effects of the nitration reaction temperature and time on the yield were investigated. ADN was separated and purified by the absorption of charcoal, and relative conditions were studied, such as the weight of charcoal, the speed of washing, the terminal point of washing and the method of desorption. The purity of ADN reaches to 99.8% without recrystallization with yield of 50%.

Key words: inorganic chemistry; ADN; synthesis; charcoal; separation and purification



欢迎订阅 2007 年《化学推进剂与高分子材料》

《化学推进剂与高分子材料》是由黎明化工研究院主办, 中国聚氨酯工业协会、全国化学推进剂信息站协办的国内外公开发行的化工科技期刊, 《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊, 《万方数据 - 数字化期刊群》全文收录期刊, 《中国核心期刊(遴选)数据库》来源期刊, 《中国学术期刊综合评价数据库》统计源期刊。

本刊主要报道聚氨酯、胶黏剂、涂料、工程塑料等高分子材料, 推进剂原材料以及无机化工、精细化工等相应专业研究论文、专论与综述、生产实践经验总结与革新成果、新产品和新知识介绍、国内外科技简讯及市场动态等。本刊内容新颖、信息量大、印刷质量好, 在全国化工系统中有一定影响。在 1993, 1996, 2002 年化工期刊评比中连续获优秀期刊奖。

本刊为双月刊。国内刊号为 CN 41 - 1354/TQ, 国际刊号为 ISSN 1672 - 2191, 广告经营许可证号为 4103004000006。采用国际标准大 16 开, 由专业印刷厂精心承作。彩色封面印刷, 设计装潢精美, 正文内容及插页广告均用铜版纸。内地: 每期定价 10 元, 全年定价 60 元; 港澳台: 50 美元/年 (400 港元/年); 国外: 60 美元/年。皆含邮资。本刊自办发行, 同时又参加了全国非邮发报刊联合发行, 以方便单位和个人订阅。热忱欢迎订阅者来电来函索取订单, 也可直接寄款编辑部订阅。

真诚欢迎您订阅、投稿以及发布广告!

地址: 河南省洛阳市邙岭路 5 号 邮编: 471001 联系人: 徐梅青、王喜荣 电话: 0379 - 62301694, 62303751 传真: 0379 - 62307056

E-mail: lminfo2000@yahoo.com.cn 户名: 黎明化工研究院 开户行: 工行九都支行营业部 帐号: 1705 0240 1920 0032 815