

文章编号: 1006-9941(2007)05-0509-02

DPT 制备 HMX 工艺研究

李全良^{1,2}, 陈军², 王建龙²

(1. 周口师范学院化学系, 河南 周口 466000; 2. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 以乌洛托品为起始原料, 合成了中间体 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT), 然后以氧化镁、硝酸铵、硝酸为硝解体系, 硝解 DPT 制备出 HMX。结果表明: 在 25 °C 的条件下, 反应 30 min, 收率达 60.1%, 工艺条件温和, 易于控制, 反应废液容易处理。

关键词: 有机化学; 硝胺类炸药; 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT); 制备; 硝解

中图分类号: TJ55; O626

文献标识码: A

1 引言

3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷(DPT)是合成 HMX 的重要中间体, 在醋酸酐法合成 HMX 的过程中, DPT 的生成量和其被有效硝化的量决定着 HMX 的生成量。在 DPT 的硝解过程中, DPT 与硝解剂反应, 生成 1-乙酰氧基亚甲基-3,5,7-三硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷^[1], 然后其再经过硝解生成 HMX。

目前由 DPT 制备 HMX 的方法有多种, 其中有硝酸法、硝酸-硝酸铵法、多磷酸法^[2]等, 其中, 南京理工大学的奚美虹教授用多磷酸法硝化 DPT 取得了 60% 以上的收率, 但是这些方法不是硝化效果不理想就是硝化成本高, 由于这些因素的存在, 使得以 DPT 为基的小分子合成 HMX 的工艺难以实现^[3]。本实验以氧化镁、硝酸铵和硝酸为硝解体系, 硝解 DPT, 合成 HMX, 取得了较理想的实验结果。反应后的废液可以通过减压蒸发回收硝酸, 硝酸铵和硝酸镁干燥后可以形成复盐, 可以循环用于硝解过程, 整个工艺对环境友好。

2 实验

2.1 试剂及仪器

试剂: 醋酸酐, 工业级; 乌洛托品, 工业级; 氧化镁, 工业级; 硝酸(98%), 工业级; 聚甲醛, 分析纯; 醋酸, 工业级。

X-4 型熔点测定仪; UV-8 型紫外薄层色谱仪。

2.2 实验部分

2.2.1 自制 DPT

将乌洛托品溶于醋酸, 配成乌洛托品醋酸溶液。

将硝酸与醋酸酐相混合, 得到硝酸-醋酸酐溶液。

在四口圆底烧瓶中, 加入一定量的醋酸和聚甲醛, 然后平行滴加乌洛托品醋酸溶液和硝酸-醋酸酐溶液, 加料温度为 25 ~ 30 °C, 最后将混合液在 30 °C 保温 30 min。加入 65 °C 热水 130 mL, 过滤, 用冷水洗涤, 得粗产品。

2.2.2 制备 HMX

在三口圆底烧瓶中加入 10 mL 硝酸, 加入 2 g (0.05 mol) 氧化镁, 2 g (0.025 mol) 硝酸铵, 温度保持在 5 °C, 再加入 1 g (0.0046 mol) 的 DPT, 升温到 25 °C, 保温 30 min, 将反应液倾入冰水中, 过滤, 得 HMX, 熔点为 283 ~ 284 °C, 与文献报道相符^[4], 经薄层色谱法分析, 纯度为 99.1%。

3 结果与讨论

3.1 反应温度对 HMX 收率的影响

反应温度对 HMX 收率的影响如图 1 所示。

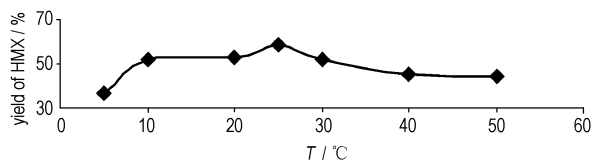


图 1 反应温度对 HMX 收率的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on the yield of HMX

由图 1 可以看出, HMX 的收率随反应温度的升高, 先增大后减少。当温度为 25 °C 时, 收率最大, 为 60.1%。在 DPT 的硝化过程中, 温度低时, DPT 硝解产物中存在的开链硝基化合物较多, 所以开始时的 HMX 的收率较低。当温度升高时, DPT 的有效硝化量逐渐增加。由于 DPT 是一个不稳定的中间体, 它被硝

收稿日期: 2006-10-23; 修回日期: 2007-01-15

作者简介: 李全良(1978-), 男, 硕士, 从事有机中间体及含能材料方面的研究。e-mail: zblql@tom.com

解的同时,也存在分解,并且温度越高分解越快,所以,当温度进一步升高时,HMX的收率反而开始下降。

3.2 氧化镁含量对 HMX 收率的影响

氯化镁对 HMX 收率的影响见表 1。

表 1 氧化镁含量对 HMX 收率的影响
Table 1 Effect of MgO on the yield of HMX

MgO /g	HNO ₃ (98%) /mL	NH ₄ NO ₃ /g	yield /%	TLC
0	10	2	45.0	one point
1.0	10	2	47.5	one point
1.5	10	2	53.8	one point
2.0	10	2	60.1	one point

由表 1 可知,当在其它条件不变的情况下,加入氧化镁的量为 2 g 时,得到 60.1% 的较高产率,并且由薄层色谱分析可知,产物的纯度较高。在其它反应条件相同的情况下,如果再增大氧化镁的用量,则反应液过于粘稠而难于进行。在反应液中加入氧化镁后,氧化镁与硝酸反应生成硝酸镁,硝酸镁能和溶液中的水结合形成 Mg(NO₃)₂·nH₂O。由于结合了水,使得反应液中的水的浓度降低,所以在反应过程中,作为硝化成分的硝酸浓度不会因为水的生成而被稀释。硝酸镁有三种稳定的水合物^[5]即 Mg(NO₃)₂·9H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Mg(NO₃)₂·2H₂O, Mg(NO₃)₂·9H₂O 在低温下才能稳定存在;在常温下,以 Mg(NO₃)₂·6H₂O 最为稳定。随着温度的升高,硝解液和 DPT 都不稳定,容易分解。

3.3 硝酸铵含量对 HMX 收率的影响

硝酸铵含量对 HMX 收率的影响见表 2。

由表 2 可知,随着硝酸铵加入量的增加,HMX 的收率逐渐增大,当加入量为 2 g 时,得到 60.1% 的收率,并且,由薄层色谱分析可知,如果反应体系中有硝酸铵存在,得到的产物 HMX 的纯度较好。如果再增大其用量,会使反应液过于粘稠,不利于反应。

表 2 硝酸铵含量对 HMX 收率的影响

Table 2 Effect of NH₄NO₃ on the yield of HMX

NH ₄ NO ₃ /g	MgO /g	HNO ₃ (98%) /mL	yield /%	TLC
0	2	10	22.3	two points
1	2	10	31.5	one point
2	2	10	60.1	one point

在醋酐法合成 HMX 的过程中,反应液的酸度越低,生成的八元化物越多,反之,则生成的六元化物较多。所以在反应液中,加入硝酸铵在反应中降低了反应的酸度,使反应有利于生成八元环 HMX 的方向。

4 结 论

(1) 以氧化镁、硝酸铵、硝酸为硝化体系硝解 DPT,在 25 °C 的条件下,反应 30 min 可以以 60.1% 的收率得到 HMX,经 TLC 分析,所得产品纯度较高。

(2) 反应后的废液容易处理,可以通过减压蒸发回收硝酸,硝酸铵和硝酸镁干燥后可以形成复盐,可以循环用于硝解过程,整个工艺对环境友好。

参考文献:

- [1] 任特生. 硝酸铵及硝酸酯炸药化学工艺学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1994.
- [2] 奚美虹. 多磷酸法由 DPT 制备 HMX 研究[J]. 含能材料 1996, 4 (2): 57-61.
XI Mei-hong. Preparation of HMX from DPT by using polyphosphoric acid[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 1996, 4(2): 57-61.
- [3] Strecker. Preparation of 1,5-methylene-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane[P]. USP4338442, 1982.
- [4] 曹端林, 陈树森. 醋酐法制备 HMX 工艺改进研究[J]. 兵工学报, 1996, (2): 63-64.
CAO Duan-lin, CHEN Shu-shen. Study on the technological improvement of producing HMX[J]. Acta Armamentarill, 1996, (2): 63-64.
- [5] 吕春绪. 硝酰阳离子理论[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006.

Synthesis Craft of HMX from 1,5-Methylene-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane

LI Quan-liang^{1,2}, CHEN Jun², WANG Jian-long²

(1. Chemistry Department of Zhoukou Normal University, Zhoukou 466000, China;

2. Chemical Industry and Ecology Institute of North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: 1,5-Methylene-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (DPT) was synthesized by hexamine as primary substance. MgO, NH₄NO₃ and HNO₃ as the system of nitrolysis was used to prepare HMX. The results show that HMX is obtained with a yield of 60.1% at 25 °C. The conditions is mild and easy to control, the waste solution of reaction is easy to dispose.

Key words: organic chemistry; nitramine explosive; 1,5-methylene-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraaza-cyclooctane (DPT); preparation; nitrolysis