

文章编号: 1006-9941 (2015)01-0029-04

千克级 LLM-105 合成和三氟乙酸回收技术

王友兵, 黄凤臣, 张蒙蒙, 胡琳琳, 周杰文, 张创军

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 研究了氧化 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪 (ANPZ) 合成 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物 (LLM-105) 的千克级工艺。LLM-105 收率为 98.3%, 纯度 96.4%。降低了三氟乙酸 (TFA) 用量。采用红外、元素、核磁、质谱表征了 LLM-105 的结构。采用中和、酸化、蒸馏的方法, 研究了 TFA 母液回收的千克级工艺, 回收率为 85.4%, 纯度 99.7%。回收 TFA 用于 ANPZ 氧化反应, LLM-105 收率为 97.8%。探讨了影响氧化反应的因素。最佳工艺参数为: $m(\text{ANPZ}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 1.8$, $m(\text{ANPZ}) : V(\text{TFA}) = 1 : 5$, 反应温度 25 ~ 30 °C, 反应时间 14 h; 回收 TFA 的最佳工艺参数为, 质量比 $m(\text{TFA}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 1.0$ 。

关键词: 应用化学; 三氟乙酸; 回收利用; 氧化; LLM-105

中图分类号: Tj55; O69

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.01.006

1 引言

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物 (LLM-105) 是一种新型耐热炸药, 具有优良的抗过载和热性能, 在特殊武器、钝感传爆药、超高温石油射孔弹、火工品等领域具有广泛的应用前景。LLM-105 的合成方法有以二氯吡嗪为原料^[1]、以二氨基吡嗪为原料^[2]以及小分子^[3]合成方法, 其中以二氯吡嗪为原料的合成方法是最理想的方法。但在该方法中, 三氟乙酸 (TFA) 所占成本约为整体的 2/3, 从而导致 LLM-105 的制备成本过高, 严重制约了 LLM-105 的大规模应用。因此, 研究降低三氟乙酸的使用量以及回收再利用技术, 有效实现 LLM-105 的清洁化和低成本制造, 对降低 LLM-105 制备成本和减少环境污染具有重要意义。

在 LLM-105 的氧化反应中, 目前多采用 $m(\text{ANPZ}) : V(\text{TFA}) = 1 : 10 \sim 1 : 15$ 的料比^[4-5], 三氟乙酸用量和回收压力大, 是造成 LLM-105 成本偏高的主要原因之一。而在三氟乙酸回收方面, 由于三氟乙酸与水在 105 °C 形成共沸物以及其强腐蚀性, 所以不宜采用蒸馏和精馏的方法进行提纯。邓明哲^[6]根据三氟乙酸的纯化^[7]方法设计了三氟乙酸回收工艺路线, 其回收的三氟乙酸纯度为 98%, 但由于氢氧化钠将部分三氟

乙酸转化为草酸盐和氟离子^[8], 导致回收率只有 80%, 并且在放大过程中, 中和反应产生较大的热, 易于发生冲料等事故。

本研究对氧化反应进行了优化, 大幅度降低了三氟乙酸的使用量; 同时研究了三氟乙酸母液的回收再利用工艺, 提高了反应安全性和三氟乙酸回收率, 回收的三氟乙酸用于氧化反应, 产物收率和纯度均与采用新三氟乙酸的结果相当。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

30% 碳酸钠, 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪 (ANPZ), 自制; 浓硫酸 (98%), 双氧水 (50%), 三氟乙酸均为工业纯。

NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电尼高力公司; AV 500 型 (500 MHz) 超导核磁共振仪, 瑞士 BRUKER 公司; GCMS-QP2010 型质谱仪, 日本岛津公司; VARIO-EL-3 型元素分析仪, 德国 EXEM-NTAR 公司; DSC-2910 型差热分析仪, 美国 TA 公司。

2.2 三氟乙酸的回收

室温搅拌下, 将 30% 的碳酸钠溶液缓慢滴加入盛有 2 kg 三氟乙酸 (83.79%) 母液的 5 L 三口烧瓶中, 控制温度低于 40 °C, 调节体系 pH 至 8, 反应液由黄绿色逐渐变成橙色。滴加完成后加热, 并进行减压蒸馏, 蒸除大部分水分, 然后取出干燥得到三氟乙酸钠 1.99 kg, 收率 99.6%。

收稿日期: 2013-10-21; 修回日期: 2014-02-09

作者简介: 王友兵 (1976-), 男, 副研究员, 主要从事含能材料合成及工艺研究。e-mail: wangyoubing_wang@163.com

在机械搅拌下,将 1.99 kg 三氟乙酸钠缓慢加入到充分冷却的盛有 1.16 L 浓硫酸(98%)的三口烧瓶中,控制体系温度在 30 °C 以下。加完后,缓慢升温至 45 ~ 50 °C,并保持 30 min。然后采用常压蒸馏,收集 70 ~ 73 °C 的馏分,得到三氟乙酸 1.38 kg,收率 86.8%,纯度 99.8%,三氟乙酸回收率 86.5%。

2.3 LLM-105 的制备

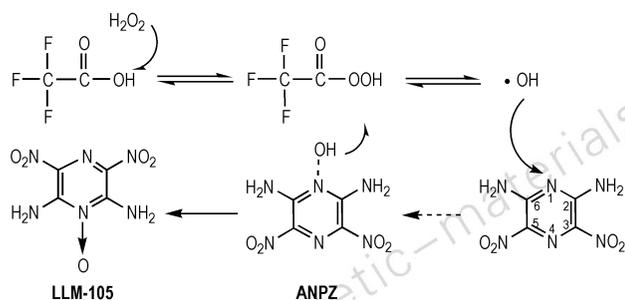
向 50 L 反应釜中加入三氟乙酸 25 L,搅拌下加入 ANPZ 5 kg(25 mol),加完后滴加 50% 的双氧水 9 L,体系温度控制在 30 °C 以下,加完后在 25 ~ 30 °C 反应 12 h,室温过滤后得产物 LLM-105,收率 98.3%,纯度 96.4%。

DSC: 351.2 °C (10 °C · min⁻¹); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 9.064, 8.784 (d, 2H, NH); IR (KBr, ν/cm⁻¹): 1616, 1454, 1379 (ν_{ring}); 1565, 1337 (ν—NO₂), 890 (δN—O); 3422, 3403, 3282, 3226, 1647 (ν—NH₂); Anal. calcd for C₄H₄N₆O₄: C 22.23, H 1.870, N 38.89; Found: C 22.28, H 1.860, N 39.07; MS *m/z*(%): 216 (M⁺, 66)。

3 结果与讨论

3.1 氧化反应机理探讨

可能的反应机理为:三氟乙酸在双氧水作用下生成过氧三氟乙酸,然后转变和传递氢氧活性基团·OH,通过进攻 ANPZ 上的 1 号氮原子,并脱氢生成 LLM-105。



Scheme 1

3.2 氧化反应影响因素

ANPZ 环上的氮原子存在孤对电子,从而易与氧原子成键,但由于硝基的排斥及空间位阻效应,使得氧原子不能与 4 号位氮原子成键,在与 1 号位氮原子成键的同时能够与 2 和 6 号位氨基形成氢键,有利于生成物的稳定。

3.2.1 双氧水用量的选择

过氧三氟乙酸与双氧水是一个可逆平衡态,且这种平衡很敏感,条件改变时瞬间即建立新的平衡^[8]。因此,双氧水的量与氢氧活性基团的浓度密切相关,是影响产物收率的重要因素之一。双氧水用量对 LLM-105 收率的影响结果见表 1。

表 1 双氧水用量对 LLM-105 收率的影响

Table 1 Effect of H₂O₂ dosage on yield of LLM-105

<i>m</i> (ANPZ) : <i>V</i> (H ₂ O ₂)	yield/%	purity/%
1 : 1.5	95.2	95.7
1 : 1.8	97.6	96.2
1 : 2.0	97.8	96.1
1 : 3.0	97.6	96.2

从表 1 可看出,随着双氧水的增加,产物收率也增加,但当 *m*(ANPZ) : *V*(H₂O₂) ≥ 1 : 1.8 时,产物收率增加不再明显。因此,合适的比例为 *m*(ANPZ) : *V*(H₂O₂) = 1 : 1.8。

3.2.2 三氟乙酸用量的选择

ANPZ 和 LLM-105 都微溶于三氟乙酸,反应中 ANPZ 溶解反应后析出 LLM-105,同时双氧水分解产物水降低了 ANPZ 的溶解度,析出的 ANPZ 覆盖在 LLM-105 上形成包晶,从而降低了产物的纯度。由此,给定 *m*(ANPZ) : *V*(H₂O₂) = 1 : 1.8,对三氟乙酸用量进行了研究,结果见表 2。

表 2 三氟乙酸用量对 LLM-105 收率和纯度的影响

Table 2 Effect of trifluoroacetic acid (TFA) dosage on yield and purity of LLM-105

<i>m</i> (ANPZ) : <i>V</i> (TFA)	yield/%	purity/%
1 : 4	95.6	95.9
1 : 5	97.8	95.8
1 : 6	97.6	96.0
1 : 7	96.9	96.1

从表 2 可看出,随着三氟乙酸量的增加,产物收率和纯度随之增加,当 *m*(ANPZ) : *V*(TFA) = 1 : 5 时,产物收率达到最高,继续增加三氟乙酸的量,收率反而降低,这是由于产物在三氟乙酸中有一定的溶解所致。所以,合适的三氟乙酸使用量为 *m*(ANPZ) : *V*(TFA) = 1 : 5。

3.2.3 反应温度的选择

在 *m*(ANPZ) : *V*(H₂O₂) = 1 : 1.8, *m*(ANPZ) : *V*(TFA) = 1 : 5 条件下,反应温度对收率的影响见表 3。

表 3 反应温度对 LLM-105 收率的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on yield of LLM-105

reaction temperature /°C	yield/%	purity/%
25 ~ 30	97.8	96.1
45 ~ 50	97.6	96.3
55 ~ 60	97.5	96.2
65 ~ 70	94.4	95.9

从表 3 可看出,反应温度对产物收率影响不大,但当反应温度为 65 ~ 70 °C 时,收率有所降低,其原因是在该温度下,活性氧加快溢出,氧化效率降低。故选择反应温度为 25 ~ 30 °C。

3.2.4 反应时间的选择

在 $m(\text{ANPZ}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 1.8$, $m(\text{ANPZ}) : V(\text{TFA}) = 1 : 5$, 反应温度 25 ~ 30 °C 条件下,考察了反应时间对 LLM-105 收率的影响,结果见表 4。

表 4 反应时间对 LLM-105 收率的影响

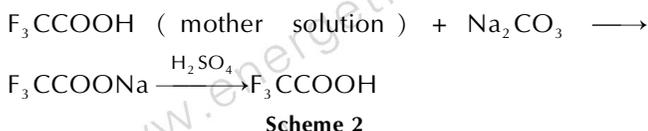
Table 4 Effect of reaction time on yield of LLM-105

reaction time/h	yield/%	purity/%
10	96.7	95.1
12	97.8	96.2
14	98.3	96.3
16	98.1	96.3

从表 4 可看出,反应时间越长,产物收率越高。但当反应时间大于 14 h 时,反应趋于平衡,收率不再增加,而小于 14 h 则有所下降。所以,较佳的反应时间选择为 14 h。

3.3 三氟乙酸的回收原理

三氟乙酸母液的回收,主要是为了除去其中的水分,但由于三氟乙酸易与水形成共沸物,因此不能采用蒸馏的方法进行分离。参照三氟乙酸纯化工艺,将三氟乙酸母液制成钠盐,然后再用浓硫酸酸化,蒸出三氟乙酸(Scheme 2)。



3.4 三氟乙酸回收的影响因素

在中和反应中,放热较小,但由于反应会产生大量的二氧化碳气体,所以,过快的滴加速度将导致二氧化碳浓度的瞬间增加,体系有产生憋压的可能。三氟乙酸钠易溶于水,在过滤中容易吸收空气水形成过饱和

溶液而堵塞滤孔并流失,所以较好的方法是蒸除大部分水后,直接进行干燥处理。

在酸化蒸馏过程中,由于浓硫酸既是反应物,又是反应介质,按理论量进行反应时,造成搅拌困难且易发生集热喷料事故。考察了硫酸用量对三氟乙酸收率的影响,结果见表 5。

表 5 硫酸用量对三氟乙酸收率的影响

Table 5 Effect of dosage of sulfuric acid on yield of TFA

$m(\text{TFA}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4)$	yield/%	purity/%
1 : 0.4	21.3	99.6
1 : 0.6	60.5	99.8
1 : 0.8	75.6	99.7
1 : 1.0	86.8	99.8
1 : 1.2	86.9	99.8

从表 5 可看出,随着硫酸量的增加,三氟乙酸收率也增加,但对纯度没有太大的影响。当 $m(\text{TFA}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 1.0$ 时,收率达到 86.8%, $m(\text{TFA}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 1.2$ 时收率增加不明显。因此,合适的比例为 $m(\text{TFA}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 1.0$ 。

3.5 稳定化试验

根据较佳的工艺参数,对三氟乙酸的回收及其用于氧化反应进行了 5 批次稳定批试验,其结果见表 6 ~ 表 8。

表 6 五批次中和试验的结果

Table 6 Results of five batches neutralization test

No.	output/kg	yield/%
1	1.975	98.8
2	1.983	99.2
3	1.987	99.4
4	1.981	99.1
5	1.991	99.6
average	1.983	99.2

表 7 五批次酸化试验的结果

Table 7 Results of five batches acidification test

No.	output/kg	yield/%	purity/%
1	1.382	86.8	99.8
2	1.362	85.5	99.5
3	1.371	86.1	99.7
4	1.363	85.6	99.6
5	1.376	86.4	99.7
average	1.371	86.1	99.7

表 8 用回收 TFA 的五批次氧化试验的结果

Table 8 Results of five batches oxidation test using recovery TFA

No.	yield/%	purity/%	T_p (DSC)/ $^{\circ}\text{C}$
1	98.1	96.3	356.9
2	98.2	96.3	356.6
3	97.1	96.5	356.9
4	97.3	95.9	356.9
5	97.8	96.1	356.4
average	97.7	96.2	356.7

表 6 ~ 表 8 中数据较为平行,表明在该工艺条件下,试验反应平稳可靠。中和、酸化蒸馏的平均收率分别为 99.2% 和 86.1%,三氟乙酸回收率达到了 85.4%。用回收三氟乙酸进行氧化试验,所得 LLM-105 的平均纯度为 96.2%,平均收率为 97.8%,与用新三氟乙酸制得产品的纯度和收率相当。

4 结 论

(1) 对三氟乙酸母液的回收进行了研究,较佳的硫酸使用量为三氟乙酸钠:硫酸=1:1.0,三氟乙酸的回收率达到了 85.4%。

(2) 对氧化工艺进行了研究,降低了三氟乙酸使用量,较佳的工艺参数为 $m(\text{ANPZ}):V(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1.8$, $m(\text{ANPZ}):V(\text{TFA})=1:5$,反应温度 25 ~ 30 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 14 h。

(3) 上述氧化和三氟乙酸回收工艺可使 LLM-105 的制造成本降低一半以上。

参考文献:

- [1] Tran T D, Pagoria P F, Hoffman D M, et al. Small-scale safety and performance characterization of new plastic binded explosives containing LLM-105 [C] // 12th International Detonation Symposium, San Diego, 2002.
- [2] Bellamy A J, Golding P. The study of some potential new synthetic routes to LLM-105 (2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine 1-oxide) [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2007, 4: 33-57.
- [3] Barot N, Elvidge J A. Heterocyclic imines and amines Part XVI. 2,6-diamino-pyrazine and its 1-oxide from iminodiacetonitrile [J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1973: 1606-1612.
- [4] 李海波,程碧波,李洪珍,等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的合成 [J]. *有机化学*, 2007, 27(1): 112-115.
LI Hai-bo, CHENG Bi-bo, LI Hong-zhen, et al. Synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2007, 27(1): 112-115.
- [5] 郭峰波,刘玉存,刘登程,等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪合成工艺优化 [J]. *火炸药学报*, 2006, 29(1): 17-22.
GUO Feng-bo, LIU Yu-cun, LIU Deng-cheng, et al. Optimization of the synthetical craft of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 17-22.
- [6] 邓明哲,叶志虎,苏海鹏,等. LLM-105 炸药合成中三氟乙酸的回收利用 [J]. *火炸药学报*, 2009, 32(4): 50-52.
DENG Ming-zhe, YE Zhi-hu, SU Hai-peng, et al. Recovery of TFA in the synthesis of LLM-105 explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(4): 50-52.
- [7] 张在利,曾子敏,刘忠文. 三氟乙酸的制备及应用 [J]. *化工新型材料*, 2004, 32(9): 44-46.
ZHANG Zai-li, ZENG Zi-min, LIU Zhong-wen. Synthesis and application of trifluoroacetic acid [J]. *New Chemical Materials*, 2004, 32(9): 44-46.
- [8] 陈贵军. 过氧三氟乙酸制备与应用 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2001(2): 7-8.
CHEN Gui-jun. Synthesis and application of peroxytrifluoroacetic acid [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2001(2): 7-8.

Synthesis of LLM-105 and Recycling Technology of TFA on Kilogram Scale

WANG You-bing, HUANG Feng-cheng, ZHANG Meng-meng, HU Lin-lin, ZHOU Jie-wei, ZHANG Chuang-jun

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

Abstract: The technology for synthesizing 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) was studied by oxidation of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine (ANPZ) on kilogram scale. The yield of LLM-105 is 98.3% and its purity 96.4%. The dosage of trifluoroacetic acid (TFA) is reduced. The structure of LLM-105 was characterized by IR, elemental analysis, ^1H NMR and MS. The recovery technology of TFA mother solution was studied by neutralization, acidification and distillation on kilogram scale. The recovery of TFA is 85.1% and its purity 99.8%. Using the recovery TFA for the oxidation reaction of ANPZ, the yield of LLM-105 can be 97.8%. The factors affecting the oxidation reaction were discussed. The optimum technology parameters of the oxidation reaction are: $m(\text{ANPZ}):V(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1.8$, $m(\text{ANPZ}):V(\text{TFA})=1:5$, reaction temperature 25 ~ 30 $^{\circ}\text{C}$, reaction time 14 h. The optimum technology parameter of recycling of TFA is $m(\text{TFA}):V(\text{H}_2\text{SO}_4)=1:1.0$.

Key words: applied chemistry; trifluoroacetic acid; recycling; oxidation; 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105)

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.01.006