

文章编号: 1006-9941(2017)12-1037-05

全氟磺酸 MCM-41 分子筛催化合成 CL-20

石磊¹, 杨超飞¹, 钱华^{1,2}, 任丽萍³, 刘大斌¹, 潘仁明¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094; 2. 国家民用爆破器材质量监督检验中心, 江苏南京 210094; 3. 中国兵器标准化研究所, 北京 100089)

摘要: 为解决 N_2O_5/HNO_3 硝化四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)合成六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)收率低以及催化剂难回收的问题, 将全氟(1-甲基-乙烷)磺酸接枝到纯硅 MCM-41 介孔分子筛上, 制备全氟磺酸 MCM-41 分子筛催化剂(SA-MCM-41), 并用于 N_2O_5/HNO_3 硝化 TAIW 合成 CL-20 的反应。结果表明, 负载了全氟磺酸的 MCM-41 仍具有 MCM-41 的典型晶体结构, 平均孔径 3.13 nm, 比表面积 $887.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。当催化剂用量 0.5 g, 反应温度 $65 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 5 h 时, CL-20 收率 93.9%, 纯度 98.4%。该催化剂稳定性好, 易与体系分离, 重复使用 5 次, 催化性能无明显降低。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20); 四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW); 分子筛; 全氟磺酸

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.12.011

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是迄今为止综合性能最好的单质炸药之一^[1]。工业上采用硝磺混酸硝化四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)制备 CL-20, 该反应时间短, 产品收率及纯度高, 但硫酸用量大, 难处理, 导致综合成本高^[2]。 N_2O_5/HNO_3 硝化体系不含硫酸, 废酸易处理, 可用于氮杂类含能材料的制备^[3], 随着电解制备 N_2O_5 技术的发展, 其竞争力进一步提高^[4-6]。钱华等^[7-9]系统研究了 N_2O_5/HNO_3 硝解 TAIW 制备 CL-20 方法, 结果表明, 由于 TAIW 具有高张力笼形结构, 同时分子中存在六个待硝化基团, 故在无催化剂存在下, N_2O_5/HNO_3 难以完全硝化 TAIW, CL-20 收率仅有 82.3%。当以表面活性剂、离子液体为催化剂时, CL-20 收率可分别提高至 89.5% 和 94.5%, 但均相反应导致催化剂无法回收。胡小玲^[10]采用浸渍法将具有超强酸性的全氟磺酸负载到离子交换树脂上, 通过异相催化方式, CL-20 收率提高至

87.4%。由于全氟磺酸与离子交换树脂之间通过弱分子间力连接, 全氟磺酸流失严重, 且离子交换树脂比表面较小, 催化剂负载效果较差。

为进一步提高硝化反应中 CL-20 的收率和催化剂的循环使用次数, 本研究拟利用 MCM-41 的高比表面积^[11], 以及全氟磺酸的强酸性^[12-13]和化学稳定性^[14-15], 通过将全氟(1-甲基-乙烷)磺酸接枝到纯硅 MCM-41 分子筛上, 制备出高活性且可重复使用的全氟磺酸 MCM-41 分子筛催化剂(SA-MCM-41), 并用于 N_2O_5/HNO_3 硝化 TAIW 合成 CL-20 的反应, 以探索一条高收率、低污染, 且具有工业化前景的硝化新方法。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

N_2O_5 , 实验室自制; TAIW(四乙酰基六氮杂异伍兹烷), 工业品, 纯度 >98% (HPLC, 面积归一法), 辽宁庆阳特种化工有限公司; 纯硅 MCM-41 介孔分子筛, 天津南开大学催化剂有限公司; 蒸馏水, 自制; 发烟硝酸, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 甲苯, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 1,2,2-三氟-2-羟基-1-三氟甲基-乙烷磺内酯, 分析纯, 上海百灵威化学技术有限公司。

Agilent 1200 系列高效液相色谱仪, 色谱柱 Sepelco LC-18(C18) 250 mm×4.6 mm(5 μm), 美国

收稿日期: 2017-06-08; 修回日期: 2017-08-23

基金项目: 国家自然科学基金(21406116)及“南京理工大学卓越计划‘紫金之星’”专项基金

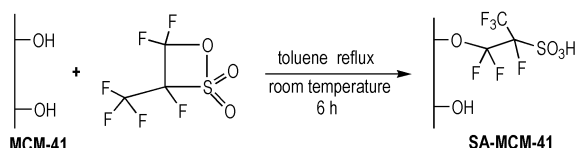
作者简介: 石磊(1982-), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料的合成研究。e-mail: shilei8803@163.com

通信联系人: 钱华(1981-), 男, 副研究员, 主要从事含能材料的合成及应用研究。e-mail: qianhua@njust.edu.cn

Agilent 公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 河南巩义予华仪器设备有限公司; ASAP2020 比表面积测试仪, 美国 Micromeritics 公司; D8 ADVANCE X 射线衍射仪, 德国 Bruker AXS 公司; Bruker Avane III 500 MHz 核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; Nicolet iS10 傅里叶红外变换光谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司。

2.2 SA-MCM-41 的制备

2 g 纯硅 MCM-41 介孔分子筛 120 °C 真空干燥 8 h 后冷却至室温予以活化, 将 1 g 1,2,2-三氟-2-羟基-1-三氟甲基-乙烷磺内酯和 50 mL 甲苯置于 250 mL 双口烧瓶中并搅拌, 加入活化后的 MCM-41 分子筛并通入氮气, 室温下回流 6 h 后停止搅拌, 过滤并用大量甲苯洗涤, 得到的固体在 100 °C 真空干燥 8 h, 即 SA-MCM-41 催化剂, 合成路线见 Scheme 1。



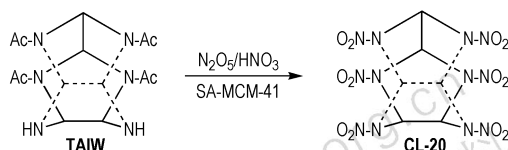
Scheme 1 Synthetic route of SA-MCM-41

2.3 CL-20 的制备

将 4 g N_2O_5 溶于 15 mL HNO_3 并置于 100 mL 两口烧瓶中, 加入一定量催化剂, 在 0 ~ 5 °C 冰水浴中搅拌, 缓慢加入 3 g TAIW, 搅拌 15 min 后升温至 40 °C, 保温 30 min 后逐渐升温至 65 ~ 75 °C 并恒温反应。反应结束后冷却至室温, 向反应液中加入 20 mL 蒸馏水, 搅拌 1 h 析出 CL-20, 过滤并用蒸馏水洗涤至中性。将混合物置于 12 mL 乙酸乙酯中, 搅拌 10 min 后过滤并干燥得到固体催化剂。滤液中滴加 60 mL 石油醚析晶, 过滤并干燥, 即得到样品, 其 FT-IR, 1H NMR, PXRD 表征结果如下:

FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3033 (w, C—H), 1608 (ν_s , ν_{as} (N—NO₂)), 1331 (s, C—C), 1277, 1257 (ν_s , N—NO₂), 879 (ν_s , C—N), 750, 658 (骨架); 1H NMR (CD_3COCD_3), δ : 8.20 (s, 2H, CH), 8.35 (s, 4H, CH); MS (ESI), m/z : 500 (M+ HNO_3 -H), 473 (M+Cl³⁵), 475 (M+Cl³⁷); PXRD (2θ): 10.79°, 14.01°, 25.95°, 28.02°, 28.55°, 28.89°, 30.48°。综合以上数据, 可知该反应所得样品为 ϵ -CL-20。

CL-20 合成路线见 Scheme 2。



Scheme 2 Synthetic route of CL-20

3 结果与讨论

3.1 催化剂结构的表征

3.1.1 FT-IR 分析

图 1 为 MCM-41 和 SA-MCM-41 的 FT-IR 谱图。由图 1 可知, SA-MCM-41 保留了原有 MCM-41 的特征峰, MCM-41 的吸收峰出现在 3513, 1656, 1236, 1082 cm^{-1} 处。另外 SA-MCM-41 还出现了一些新的特征峰, 其中 1186 cm^{-1} 、1423 cm^{-1} 归属磺酸基中 S=O 伸缩振动特征峰, 1753 cm^{-1} 归属全氟磺酸基中—SO₃H 与 H₂O 结合形成质子化水分子 H₃O⁺ 形成的特征峰^[13]。

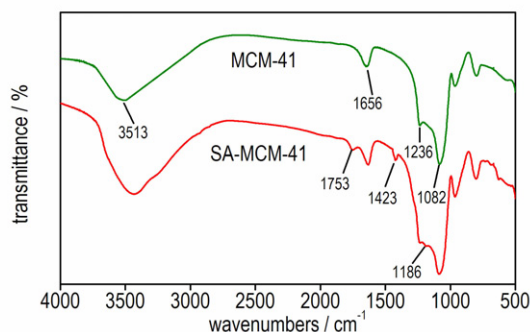


图 1 MCM-41 和 SA-MCM-41 的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of MCM-41 and SA-MCM-41

3.1.2 XRD 分析

图 2 为 MCM-41、SA-MCM-41 样品的 XRD 谱图。由图 2 可知, 两种样品均在 $2\theta = 2^\circ$ 左右出现介孔分子筛的强特征衍射峰对应 MCM-41 的 (1 0 0) 晶面, 在 $2\theta = 4^\circ$ 左右出现两个弱峰, 对应 MCM-41 (1 1 0) 和 (2 0 0) 晶面, 说明 MCM-41 接枝全氟磺酸后, 仍然具有原 MCM-41 的有序孔道结构。但是 SA-MCM-41 的峰型比 MCM-41 有所变化, (1 0 0) 晶体表面特征吸收峰强度明显下降, (1 1 0) 和 (2 0 0) 晶体表面特征衍射峰强度优势减弱, 说明催化剂引入有机基团后使分子筛孔道尺寸减小, 有序度下降, 对 MCM-41 晶体结构有一定的影响。

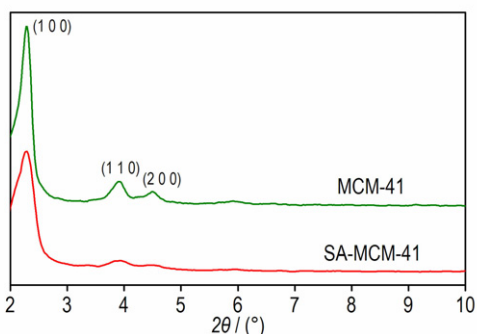


图2 MCM-41 和 SA-MCM-41 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of MCM-41 and SA-MCM-41

3.1.3 低温 N₂ 吸附

图 3 是 MCM-41 和 SA-MCM-41 的低温 N₂ 吸附-脱附等温线。由图 3 可知,两种样品的低温 N₂ 吸附-脱附等温线均是典型的第 IV 类吸收曲线。当氮气的相对压力 (p/p_0) 在 0.3 ~ 0.5 区间内,由于 N₂ 在介孔孔道内发生毛细凝聚,导致样品的 N₂ 吸附量急剧上升且吸附-脱附等温线出现明显的滞后环,说明 SA-MCM-41 存在与 MCM-41 相同的介孔相。

MCM-41 和 SA-MCM-41 的孔径分布如图 4 所示, MCM-41 经过负载全氟磺酸后,样品的孔径分布整体较未负载时前移,这可能由于全氟磺酸进入孔道内部,接枝到 MCM-41 表面使孔壁变厚,导致孔径整体略有减小。

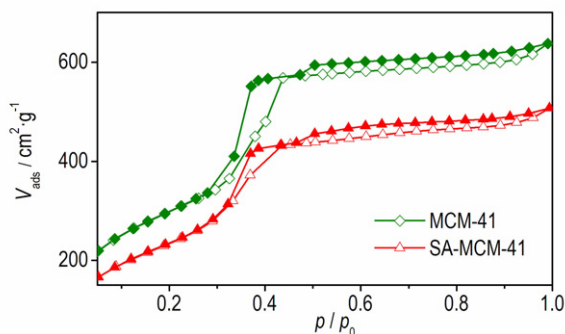
图3 MCM-41 和 SA-MCM-41 的低温 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of MCM-41 and SA-MCM-41

同时,由等温线脱附通过 BJH 孔径分布测试法分析孔结构,比表面积测试法 (BET) 计算样品结构参数如表 1 所示,结果表明 SA-MCM-41 较纯 MCM-41 孔径、孔容及比表面积均有减小,进一步证明负载全氟磺酸后使分子筛的晶体结构有序性降低,与 XRD 表征结果相符。

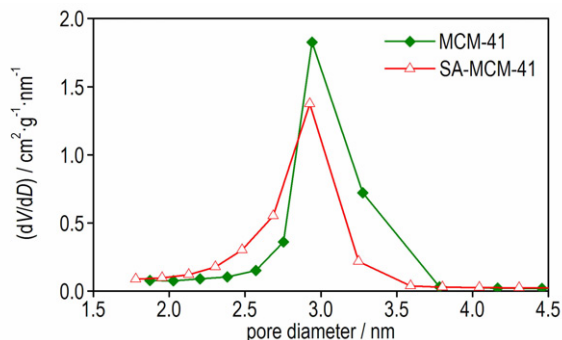


图4 MCM-41 和 SA-MCM-41 的 BJH 模型孔径尺寸分布

Fig. 4 BJH model of pore size distribution of MCM-41 and SA-MCM-41

表 1 MCM-41 和 SA-MCM-41 结构参数

Table 1 Pore structure parameters of MCM-41 and SA-MCM-41

sample	$D_{\text{BJH}} / \text{nm}$	$V_{\text{BJH}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
MCM-41	3.27	1.07	1074.65
SA-MCM-41	3.13	0.85	887.25

Note: D_{BJH} is pore size; V_{BJH} is pore volume; S_{BET} is BET surface area.

3.2 催化剂种类对 CL-20 收率和纯度的影响

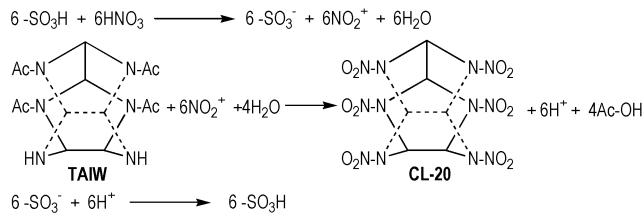
在反应温度 65 ~ 75 °C, 时间 3 h 的条件下, 比较无催化剂、MCM-41、SA、SA-MCM-41 对 CL-20 收率和纯度的影响。由表 2 可知, 加入 MCM-41 与不加催化剂进行对比, CL-20 收率和纯度基本没变化, 说明 MCM-41 本身酸性较弱, 几乎没有催化效果。当分别加入 SA 和 SA-MCM-41 时, CL-20 的收率和纯度均有大幅提高, 说明 SA、SA-MCM-41 催化剂对硝化反应具有正催化性能, CL-20 的收率提高约 10%, 纯度提高约 6%。

表 2 催化剂种类对 CL-20 收率和纯度的影响

Table 2 Effect of different catalysts on the yield and purity of CL-20

catalysts	yield / %	purity / %
-	80.2	89.8
MCM-41	81.4	91.5
SA	91.2	95.9
SA-MCM-41	90.8	95.7

根据硝酰阳离子理论^[16], 强酸性催化剂释放 H⁺ 可以使硝酸电离出更多的 NO₂⁺, 从而提高反应体系中 NO₂⁺ 浓度可促进硝化反应进行。在 CL-20 合成硝化反应中, 两个仲胺基首先被硝化成硝胺, 得到 (四乙酰基二硝基六氮杂异伍兹烷 (TADNIW)); 其后在升温及延长反应时间的条件下四个乙酰基再逐个被硝化成硝胺, 最后得到 CL-20, 催化机理见 Scheme 3。



Scheme 3 Catalytic mechanism of SA-MCM-41

3.3 催化剂用量对 CL-20 收率和纯度的影响

在加入不同量催化剂的条件下,反应温度 65 ~ 75 °C,时间 3 h,考察催化剂用量对 CL-20 产率和纯度的影响,结果见表 3。由表 3 可知,随着 SA-MCM-41 用量的增加,CL-20 的收率和纯度先增加,用量大于 0.5 g 后趋于平稳。当 SA-MCM-41 用量大于 0.5 g 时,CL-20 的收率和纯度随着催化剂的用量增加基本保持不变,说明此时反应中催化剂已经达到饱和,从反应的经济性考虑,催化剂最适宜用量选择为 0.5 g。

表 3 SA-MCM-41 用量的对 CL-20 收率和纯度的影响

Table 3 Effect of the amount of SA-MCM-41 on the yield and purity of CL-20

$m(\text{SA-MCM-41})/\text{g}$	yield/%	purity/%
0.1	88.1	93.2
0.3	90.8	95.7
0.5	91.6	96.4
0.7	91.2	96.3
0.9	91.8	96.5

3.4 反应时间对 CL-20 收率和纯度的影响

反应温度 65 ~ 75 °C,SA-MCM-41 用量 0.5 g,考察反应时间对 CL-20 收率和纯度的影响,结果见表 4。由表 4 可知,随着反应时间增加,CL-20 的收率先升高后降低。反应 5 h 后,由于延长反应时间会使少量的 CL-20 在强酸中分解,导致 CL-20 收率降低。综合考虑,最佳反应时间为 5 h,此时 CL-20 的收率 93.9%,纯度 98.4%。

表 4 反应时间对 CL-20 收率和纯度的影响

Table 4 Effect of the reaction time on the yield and purity of CL-20

t/h	yield/%	purity/%	t/h	yield/%	purity/%
3	91.6	96.4	6	93.6	98.9
4	92.4	98.1	7	92.0	98.7
5	93.9	98.4	8	91.5	98.6

Note: t is reaction time.

3.5 催化剂的回收重复利用

反应结束后冷却至室温,向反应液中加入 20 mL 蒸馏水,搅拌 1 h 析出 CL-20,过滤并用蒸馏水洗涤至中性。将混合物置于 12 mL 乙酸乙酯中,搅拌 10 min 后过滤并干燥得到固体催化剂,回收率 95% 以上,将回收的催化剂直接用于下一轮反应见表 5。由表 5 可知,SA-MCM-41 重复使用 5 次,CL-20 的产率和纯度没有明显的降低,显示出较好的催化活性。

表 5 SA-MCM-41 重复利用对 CL-20 收率和纯度的影响

Table 5 Effects of reuse time on the yield and purity of CL-20

reuse time	yield/%	purity/%	reuse time	yield/%	purity/%
1	93.2	98.3	4	92.6	97.2
2	93.6	98.5	5	91.3	96.4
3	92.8	97.7			

4 结论

(1) 将全氟(1-甲基-乙烷)磺酸接枝到 MCM-41 分子筛上,成功制备了 SA-MCM-41 催化剂,SA-MCM-41 仍具有 MCM-41 的典型晶体结构,平均孔径 3.13 nm,比表面积 $887.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,该催化剂具有比表面积大、催化活性强、稳定性高的优点。

(2) 将 SA-MCM-41 用于 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 硝化制备 CL-20,可大幅度提高 CL-20 收率和纯度。当催化剂用量 0.5 g,反应温度 65 ~ 75 °C,反应时间为 5 h,此时 CL-20 的收率 93.9%,纯度 98.4%。

(3) SA-MCM-41 催化剂易回收,单次回收率 95% 以上,循环使用 5 次,CL-20 收率和纯度无明显降低,显示出较好的催化活性和稳定性。

参考文献:

- [1] Nielsen A T. Caged polynitamine compound: US, 5693794 [P], 1997-12-02.
- [2] Agrawal J P. Some new high energy materials and their formulations for specialized applications[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(5): 316-328.
- [3] 吕春绪. N_2O_5 绿色硝化研究及其新进展[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 611-617.
LÜ Chun-xü. Clean nitrating agent dinitrogen pent oxide and its application in nitration [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 611-617.
- [4] 张香文,王庆法,王苑,等. 电化学制备五氧化二氮装置及方法: CN,1746335A[P],2006-03-15.
ZHANG Xiang-wen, WANG Qin-fa, WANG Yuan, et al. Electrochemical device and method of preparation of N_2O_5 : CN, 1746335A[P], 2006-03-15.

- [5] Wang Q F, Su M, Zhang X W, et al. Electrochemical synthesis of N_2O_5 by oxidation of N_2O_4 in nitric acid with PTFE membrane [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(11): 3667–3672.
- [6] 苏敏. 新型绿色硝化剂 N_2O_5 的电化学合成[D]. 天津: 天津大学, 2006.
SU Min. Electrochemical synthesis of new green nitrating agent N_2O_5 [D]. Tianjing: *Tianjin University*, 2006.
- [7] 卜令涛, 董波, 钱华, 等. 表面活性剂催化硝化 TAIW 制备 CL-20 [J]. *爆破器材*, 2016, 45(2): 25–28.
BU Ling-tao, DONG Bo, QIAN Hua, et al. Economic preparation of CL-20 by nitrolysis of TAIW using surfactants as catalyst [J]. *Chinese Explosive Materials*, 2016, 45(2): 25–28.
- [8] 董波, 钱华, 任丽萍. 离子液体中 CL-20 的高收率低污染硝解方法 [J]. *含能材料*, 2016, 24(6): 571–575.
DONG Bo, QIAN Hua, REN Li-ping. A nitrolysis method to synthesize CL-20 with high yield and low pollution [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2016, 24(6): 571–575.
- [9] Kai W, Dong B, Yang C, et al. Acidic ionic liquids and green and recyclable catalysts in the clean nitration of TAIW to CL-20 using HNO_3 electrolyte [J]. *Canadian journal of chemistry*, 2016, 95: 190–193.
- [10] 胡小玲, 吴秋洁, 钱华. N_2O_5/HNO_3 硝化硝解 TAIW 制备 CL-20 [J]. *火炸药学报*, 2015, 38(2): 35–38.
HU Xiao-ling, WU Qiu-jie, QIAN Hua. Synthesis of CL-20 by nitrolysis of TAIW with N_2O_5/HNO_3 [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2015, 38(2): 35–38.
- [11] Parasuraman S, Bhatia S K, Sonwane C G. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(15): 3237–3261.
- [12] Lam E, Majid E, Leung A C W, et al. Synthesis of furfural from xylose by heterogeneous and reusable Nafion catalysts [J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(4): 535–541.
- [13] Buzzoni R, Bordiga S, Ricchiardi G, et al. Interaction of H_2O , CH_3OH , $(CH_3)_2O$, CH_3CN , and pyridine with the super acid perfluorosulfonic membrane Nafion: an IR and Raman study [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(31): 307–321.
- [14] Çolak A T, Çolak F, Yesilel O Z, et al. Synthesis, spectroscopic, thermal, voltammetric studies and biological activity of crystalline complexes of pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 8-hydroxyquinoline [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2009, 936(1–3): 67–74.
- [15] Wang H, Xu B Q. Catalytic performance of Nafion/SiO₂, nanocomposites for the synthesis of α -tocopherol [J]. *Applied Catalysis A General*, 2004, 275(1–2): 247–255.
- [16] 吕春绪. 硝酰阳离子理论 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006.
LÜ Chun-xu. Nitrosyl cation theory [M]. Beijing: *The Publishing House of Ordnance Industry*, 2006.

Synthesis of CL-20 by MCM-41 Molecular Sieve of Perfluorosulfonic Acid

SHI Lei¹, YANG Chao-fei¹, QIAN Hua^{1,2}, REN Li-ping³, LIU Da-bin¹, PAN Ren-ming¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. National Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials, Nanjing 210094, China; 3. China Ordnance Industrial Standardization Research Institute, Beijing 100086, China)

Abstract: In order to improve the low yield of CL-20 and solve the difficult recovery of the catalyst, perfluorinated (1-methyl-ethane) sulfonic acid was grafted onto pure MCM-41 mesoporous molecular sieves to prepare the catalyst of perfluorosulfonic acid MCM-41 molecular sieve (SA-MCM-41). The catalyst was applied in the nitration of TAIW to CL-20 using N_2O_5/HNO_3 . Results show that the catalyst has the typical crystal structure of MCM-41 with average pore size of 3.13 nm and specific surface area of $887.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The optimal reaction condition is catalyst 0.5 g, reaction temperature 65–75 °C and reaction time 5 h with the highest yield and purity of 93.9% and 98.4%, respectively. The catalyst possesses good stability and is easy to separate from the product. Additionally, it can be reused for five times without any significant loss of catalytic activity under the describe reaction conditions.

Key words: hexanitro-hexaazaisowurtzitane (CL-20); tetraacetyl-hexaazaisowurtziane (TAIW); molecular sieve; perfluorosulfonic acid

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.12.011