

文章编号: 1006-9941(2002)03-0097-03

一种制备 EDD 的工艺方法

赵省向, 张亦安, 张成伟, 王晓峰, 王 浩

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 提出了制备乙二胺二硝酸盐(EDD)的饱和底液法制备工艺, 采用 EDD 的饱和反应底液作为成盐反应的反应介质, 使制备过程简单、安全, 在较低成本下, 成盐反应得率达到 84%。

关键词: 乙二胺二硝酸盐(EDD); 制备工艺

中图分类号: O623.731

文献标识码: A

1 引 言

乙二胺二硝酸盐(EDD), 是一种性能安定的单质炸药, 可以作为压装或铸装高能炸药的组分, 特别是作为低共熔物分子间炸药(EAK)中的一个低共熔物组分, 起可燃剂的作用。EDD 的合成, 早期是在低温下用浓 HNO_3 中和乙二胺二水合物(约 62.5%), 然后通过浓缩和结晶得到产物^[1]。后来, Akst 和 Hershkowitz^[2]报道了间断锅式制备 50 ~ 500 g EDD 的方法。80 年代中期, Los Alamos 实验室的 Lee^[3]发明了萃取置换法制备 EDD, 这种方法是用水不溶性高分子胺(一般是脂肪族叔胺或仲胺, 如三月桂胺等)作载体, 来萃取水相中的初始反应物 NO_3^- , 形成高分子量胺的硝酸盐, 同时加入二氯乙烷等稀释剂。与水分离后的有机层含有高分子量胺的硝酸盐, 再与乙二胺交换反应得到 EDD, EDD 不溶于有机相, 沉淀析出。近年来, Robert 等^[4]曾发明了制备一定颗粒度 EDD 的工艺, 其工艺过程分两步, 第一步是在水介质中进行中和反应, 第二步是 EDD 产物在醇或酮中沉淀析出。由于乙二胺的成盐反应比较简单, Akst^[5]为了制取 EDD-AN 低共熔物炸药, 曾经将乙二胺、硝酸和硝酸铵按比例同时加入反应器进行反应, 以制得低共熔物分子间炸药。

上述的制备方法要么成盐反应过于剧烈, 要么反应复杂毒性较大。本实验针对工艺上的这些缺点, 采用 EDD 的饱和滤液作反应稀释介质进行了制备工艺方法研究。

2 实 验

成盐反应在装有温度计、搅拌器、滴液漏斗和冰水浴冷却的 1 000 ml 三口瓶中进行。首先按照文献[1]的方法在低温下(0 ~ 5 °C)反应制备 EDD, 在常温下过滤得到 EDD 的饱和滤液, 然后以滤液作分散介质, 加入硝酸, 充分搅拌待混合均匀后, 滴加 98% 的乙二胺, 控制滴加温度不大于 25 °C。反应完全后, 滤出产物。粗品 EDD 留待精制, 滤液可作为下次反应的底液, 即分散介质, 继续使用。每次反应物的量以乙二胺计大约 70 ml, 实验试剂均为化学纯。

3 结果与讨论

3.1 成盐反应

(1) 反应物浓度的影响: 采用不同量的滤液作反应介质, 进行了不同酸浓度的实验, 结果如表 1 所示, 表 1 中的得率都是连续多次实验的平均值, 为了保持滤液量不变, 当滤液减少时, 补加了水。实验表明使用浓硝酸, 不仅产品得率较高, 而且反应过程也未出现剧烈的反应, 而是与低浓度的情况相似, 反应相当平稳。反应平稳主要是由于大量反应介质的存在, 增加了热容, 同时便于导热。浓酸的使用减少多余水的带入, 从而增加了产品的得率。

(2) 反应物比例的影响: 表 1 也列出了一定酸浓度下, 不同比例酸过量的实验结果。从结果看, 一定酸浓度下, 酸过量的多少似乎与得率关系不大。这也说明乙二胺与硝酸的反应是快速进行较完全的反应。在本实验中硝酸与乙二胺的摩尔比为 2.2 : 1, 硝酸过量大约 10%。

收稿日期: 2002-02-20; 修回日期: 2002-04-09

作者简介: 赵省向(1963-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事高能混合炸药研究。

表 1 不同条件下的 EDD 粗品得率

Table 1 Yield of the crude EDD under different conditions

硝酸浓度/%	硝酸过量/%	底液量/ml	得率/%
98	10	340	82
	10	430	84
	20	430	84
83	10	340	82
	20	430	83
68	10	340	79
	50	430	78

(3) 反应底液介质的影响: 每次反应后的底液量也是影响得率的一个主要因素, 如果每次的底液量都能保持在 400 ml 以上(即过滤时尽量抽干), 则下一次反应则无需另加水, 从而提高得率。因为水对 EDD 有相当大的溶损。经实验发现, 在常温下中性水中溶解度为 65%, pH 约为 1 的酸性水中, 溶解度为 23%。由于滤液很难抽干、EDD 表面的吸附作用以及其它损失, 使得底液量远低于理论值, 所以, 底液量往往都不足 400 ml, 这是影响得率的一个主要因素。从理论上讲, 如果每次只用上一锅的底液不另加水, 使用 98% 以上浓度的乙二胺和 98% 以上浓度的硝酸, 能得到至少 98% 的产品, 而在实际中难以达到, 必须经常地补加水。另外, 实验还发现, 反应介质的量不能太少, 否则会降低反应的平稳性。

3.2 成盐底液的处理

对成盐母液进行浓缩, 回收 EDD。酸性底液, 在大约 16 kPa 压力下, 油浴温度 90 °C, 蒸馏出 70% 水时, 停止蒸馏, 放至室温, pH 约为 1。冷却至室温时, 变成粘稠的结晶体, 加入少量 95% 乙醇晶析时, 片刻后发热冒泡, 产生剧烈反应。这是由于浓缩后的母液酸度较大, 加入乙醇后发生了酯化反应。用浓度较低的乙醇时则未发生过热现象, 但又未得到很多的产品, 所以浓缩中和母液回收 EDD 是不经济的。

3.3 洗涤和精制

洗涤的主要目的是洗去酸。要选择一种和水互溶, 但不溶 EDD 的溶剂, 如可以用甲醇、乙醇、丙酮等溶剂。丙酮使 EDD 变黄, 所以甲醇和乙醇是较佳的选择, 本工艺采用了乙醇。低含水量时, 在乙醇中 EDD 的溶解度是很低的, 但当含水量增加时溶损增大, 实验结果如表 2 所示。从表 2 可见, 95% 的酒精, 溶损量是很小的, 所以本工艺采用 95% 的乙醇作为洗涤溶剂, 在常温下洗涤。

表 2 EDD 在乙醇/水中的溶解度

Table 2 Solubility of EDD in ethyl alcohol/water

乙醇中的含水量/%	0	5	15	30	35	
溶解度	18 °C 时	0	0.04	1.0	2.4	3.6
/(g/100 ml)	68 °C 时	—	0.3	4.0	28	36

洗涤用量大约每次为 EDD 粗品量的 1 倍左右。洗涤三次, 大致洗涤到 pH 值为 4~5。

可以用甲醇和乙醇的含水溶剂进行重结晶精制 EDD, 考虑到甲醇的沸点较低, 而且毒性较大, 故采用乙醇。从表 2 的数据看出, 当乙醇中的含水量为 30% 时, 其溶解度随温度的变化非常显著, 而且在常温下其绝对溶解度也不大, 故采用 70% 的乙醇是合适的。具体操作是, 将中和反应得到的粗品 EDD, 洗涤后的湿品(按上述投料量, 约 200 g), 直接加入到 630 ml 70% 的乙醇中, 加热到 70 °C 完全溶解, 然后自然冷却到室温, 过滤, 用 95% 的乙醇洗涤、干燥, 得到产品约 160 g, 最终得率 84%。

经过精制的 EDD, 熔点都在 185 °C 以上, 酸值小于 0.04% (以 HNO₃ 计)。

精制母液可以循环使用, 一般可以用 5~6 次(视颜色情况而定, 颜色发黄时即不能再用)。洗涤乙醇可以留作粗品的洗涤剂。

洗涤和重结晶用过的 95% 乙醇可以通过蒸馏回收。

3.4 制备成本核算

EDD 小试产品质量分析表明, 熔点 187 °C, 酸值小于 0.04%。EDD 耗用原材料成本按消耗乙二胺、硝酸、乙醇的量计算, 成本列于表 3。表中也列出了按文献[1]方法制备 EDD 的得率和文献[4]报道的得率, 以及按其原材料消耗计算的原材料消耗成本。

表 3 原材料消耗成本和得率比较

Table 3 Comparison of cost and yield with different method

	文献[1]工艺	文献[4]工艺	本文工艺
原材料消耗成本, 元/kg	26.69	42.22	23.81
得率/%	70	85	84

表 3 中的乙醇计算都不包括回收。从表中可以看出, 本文的工艺条件下, 成本最低。

另外, 从生产效率看, 本工艺也具有较低的成本。按文献[1]的工艺为了取得较高的得率需要将出料温度降低到 0 °C 左右, 而本文的工艺则降低到室温即可。

文献[4]的工艺则在高原材料成本下,产品的得率与本文的工艺相近。

4 结 论

提出了一种基于 EDD 反应母液作为分散介质制备 EDD 的新工艺方法,这种方法反应平稳,工艺操作安全性提高,减少了溶损和废液量,提高了得率。不需低温冷却出料,降低了原材料的消耗和能耗,从而降低了成本。

参考文献:

[1] Fedoroff B T, Sheffield O E. Encyclopedia of Explosives

and Related Items[M]. Vol 6, Picatinny Arsenal. Dover. New Jersey,1974.

[2] Akst I B, J Hershkowitz. Explosive Performance Modification by Consolidation of Ammonium Nitrate with Fuels [R]. Technical Report 4987, Picatinny Arsenal. Dover. New Jersey,1976.

[3] Lee K. Preparation of ethylenediamine dinitrate[P]. U S P 4539430,1985.

[4] Robert E O. Preparation of ethylenediamine dinitrate with useful particle size[P]. U S P 5030763,1991.

[5] Akst I B. Direct process for explosives [P]. U S P 4353758,1982.

A Kind of Method for Preparing EDD

ZHAO Sheng-xiang , ZHANG Yian , ZHANG Cheng-wei , WANG Xiao-feng , WANG Hao
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: This paper deals with a simple and safe preparation technique for EDD (Ethylenediamine Dinitrate), in which the filtrate was used as the reaction dispersing medium, and as a result, production yield of higher than 84% was achieved at low cost.

Key words: ethylenediamine dinitrate (EDD); preparation technique

欢迎订阅 2002 年《爆破》杂志

《爆破》杂志是 1984 年创刊的全国性科技期刊,国内外公开发行,主要刊登国内外爆破领域的理论研究、科技动态、工程设计、施工技术、安全防护与管理、产品开发及其相关新成果、新技术和新工艺。主要内容有拆除爆破、采掘爆破、硐室爆破、特种爆破、爆炸与加工、爆破器材、爆破安全、凿岩机械、爆破仪器、爆破测试技术等,并报导相关会议消息、书讯和发布广告等。可供从事爆破科研、教学、设计、施工和安全管理等单位的广大工程技术人员、管理干部和大专院校师生阅读参考。

《爆破》是全国中文核心期刊,列为中国科学引文数据库、中国科技论文统计源期刊,并进入《中国期刊网》,为中国学术期刊(光盘版)理工类 C 辑全文收录。

期刊的一批优秀论文已被美国 EI、CA 等检索刊物收录。《爆破》为季刊,每年 4 期,每季末月 25 日出版,每期约 16 万字,定价 8 元,全年 32 元(含邮费)。

如需订阅,请填好订单寄回,并通过邮局汇款到编辑部。

欢迎您为《爆破》撰稿,欢迎您订阅本刊!