

文章编号:1006-9941(2022)12-1187-04

3,5-二甲基-4-羟苯基五唑中试合成工艺

袁野¹,李纯志¹,董军¹,李彬¹,杨丽媛¹,章冲²,孙呈郭²,胡炳成²

(1. 泸州北方化学工业有限公司 科学研究所, 四川 泸州 646600; 2. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为了实现五唑前驱体3,5-二甲基-4-羟苯基五唑(HPP)的规模化生产,最终实现五唑阴离子基含能材料的工程化应用,在现有实验室级别合成方法的基础上,利用10 L和100 L中试合成设备,对HPP的中试放大合成工艺进行了研究。分别研究了3,5-二甲基-4-羟苯基胺盐酸盐(DAC)纯度、亚硝酸钠和叠氮化钠水溶液滴加速度以及投料量对HPP产量或产出比的影响。结果表明,在一定范围内,亚硝酸钠水溶液和叠氮化钠水溶液滴加总时间增加,HPP的产量也随之增加,到达一定值后,继续增加滴加时间并不会增加HPP产量;DAC的纯度对HPP的产量有较大影响,纯度越高,副反应越少,产量越高;另外,随着合成规模扩大,HPP产量增加,但是产出比却下降。投料量达到6 kg时,批量产出可达11.5 kg,但产出比低至1.91。

关键词: 3,5-二甲基-4-羟苯基五唑(HPP);中试合成;滴加时间;纯度;投料量

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022053

0 引言

武器弹药威力数量级的增长往往依赖于含能材料的更新换代,得益于合成技术的迅猛发展。近年来,各种性能优异的含能化合物不断被合成出来,为提升武器系统能量水平提供了多种备选方案。其中,富氮含能化合物以其独特的性能优势,已经成为含能材料领域研究的焦点^[1-3]。富氮化合物中氮含量比传统含能化合物高,因此在燃烧或爆轰时可释放更多的氮气,降低烟焰,减少有毒气体的释放^[4];此外,由于分子结构中含有更多的C—N键和N—N键,因此具有更高的生成焓和密度^[5-6]。在富氮化合物中,全氮化合物是最为特殊的一类,常见的全氮化合物有聚合氮、立方氮、全氮阳离子和五唑阴离子等^[7-8]。虽然这些物质具有极高的能量密度,但其制备过程往往涉及超高压、超低温等苛刻的条件,为实际应用带来了巨大挑战。

2002年,研究人员首次检测到了五唑阴离子的存在^[9]。2017年,胡炳成^[10]团队采用常规有机合成的方

法,成功制备出在室温下稳定的固态五唑盐。此后,各种五唑金属盐^[11-13]和五唑有机盐^[14-15]相继被合成出来。这些研究使得五唑阴离子基含能材料从理论走向了实践,向实际应用迈出了一大步。然而,这些研究所涉及的合成方法仅限于实验室级别的制备,要实现从小规模合成到工业级生产的跨越,必须对现有的合成工艺进行放大研究,形成稳定的生产工艺。

目前,被广泛采用的五唑阴离子合成方法首先需要合成含有多取代基的芳基五唑,然后对连接苯环和五唑环的C—N键进行切断,即可得到五唑阴离子^[16]。由于芳基五唑极不稳定,在室温下很容易分解,影响后续的化学反应^[17-18]。研究发现,苯环上含有甲基和羟基的3,5-二甲基-4-羟苯基五唑(HPP)具有较好的稳定性,且C—N键的键能适中,适合作为五唑阴离子合成的前驱体^[19-20]。然而HPP在室温下也不稳定,其合成需要在低温下进行,当其实验室级合成方法进行规模放大后,工艺参数和控制方法均应进行相应的调整,以满足工业生产的要求。因此,有必要对规模放大后反应进行研究,优化工艺条件,获取关键工艺控制条件,为进一步放大生产五唑基含能材料奠定基础。

本研究采用已报道的实验室级合成方法^[10],分别在10 L和100 L的反应设备中进行了HPP合成放大试验。通过改变亚硝酸钠水溶液、叠氮化钠水溶液的滴

收稿日期:2022-03-13;修回日期:2022-04-29

网络出版日期:2022-05-23

作者简介:袁野(1993-),男,工程师,主要从事含能材料和高分子材料合成研究。e-mail:yuanyescu@foxmail.com

引用本文:袁野,李纯志,董军,等.3,5-二甲基-4-羟苯基五唑中试合成工艺[J].含能材料,2022,30(12):1187-1190.

YUAN Ye, LI Chun-zhi, DONG Jun, et al. Pilot Synthesis Techniques of 3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenylpentazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(12):1187-1190.

加时间、中间产物纯度和反应投料规模,并测试每个批次HPP的产量或产率,研究了这些关键工艺控制条件对反应的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

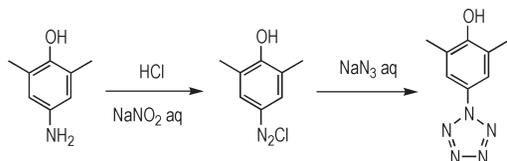
试剂:不同纯度的3,5-二甲基-4-羟基苯胺盐酸盐(DAC),自制;甲醇、亚硝酸钠(NaNO_2)和盐酸(36%~38%),均为分析纯,成都科龙化工试剂公司;叠氮化钠(NaN_3),工业级,山东艾孚特科技有限公司。

仪器设备:10 L和100 L反应釜和循环制冷设备,南京宁凯仪器有限公司;Netzsch电子天平,德国耐驰仪器公司。

1.2 实验过程

合成过程采用已有的实验室级合成方法,以自制的DAC为原材料,加入盐酸成盐,与随之加入的亚硝酸钠水溶液发生重氮化反应生成重氮盐,再加入叠氮化钠水溶液,发生成环反应生成HPP。合成路线见Scheme 1。由于HPP在室温下极易分解,因此得到产物后未经干燥就立即转入冰柜在超低温下保存,因此产品中含有一定的水分。

中试实验过程中,进行了4种不同规模的投料,投料时,DAC按有效成分记录。具体的投料量见表1。



Scheme 1 Synthesis route of HPP

表1 中试实验投料量

Table 1 Feeding mass of pilot test

$m(\text{DAC}) / \text{kg}$	hydrochloric acid / L	reactor volume / L
0.6	0.312	10
1.2	0.628	
4.5	2.4	100
6	3.12	

2 结果与讨论

2.1 溶液滴加时间的影响

反应过程中,亚硝酸钠水溶液和叠氮化钠水溶液分别在两个阶段采用缓慢滴加的方式加入,用0.6 kg纯度为98.3%的DAC进行反应,研究了两个阶段总滴

加时间对HPP产量的影响进行了研究,结果如图1和表2所示。从图1中可以看出,随着 NaNO_2 溶液和 NaN_3 溶液滴加时间增加,HPP的产量也随之增加。当滴加总时间为143 min时,HPP产量仅有0.41 kg;当滴加时间增加到475 min时,产量增加到1.4 kg。但是当滴加时间继续增加时,产量不再提高,仍为1.4 kg。当 NaNO_2 溶液滴加速度快时,虽然温度控制在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,不至于引起产物分解,但是体系中形成的亚硝酸来不及与氨基发生反应,过量的亚硝酸会发生分解,导致反应不彻底,最终HPP的产量低。 NaN_3 溶液加入过快也会使来不及反应的叠氮离子累积,很容易与体系中的其他物质发生副反应,使得产物的量降低。然而,当滴加速度降低到一定程度后,滴入反应液的 NaNO_2 和 NaN_3 都能及时被反应掉,副反应得到有效遏制,能够达到这两个阶段的最大反应程度,因此继续增加滴加时间也不会使HPP的产量继续提高。因此,在反应过程中应适当增加滴加时间,降低滴加速度,尽量消除副反应对产量的影响。

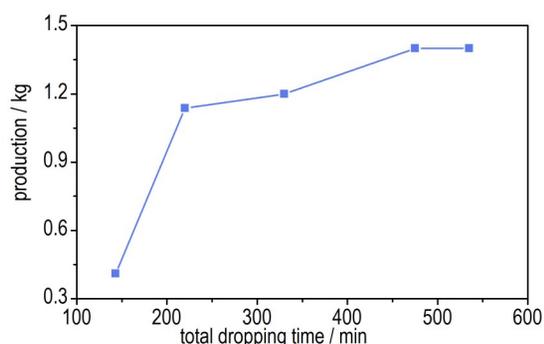


图1 总滴加时间对HPP产量的影响

Fig.1 Effect of total dropping time on the production of HPP

表2 两种溶液滴加时间及相应的HPP产量

Table 2 Dropping time of two solutions and corresponding productions of HPP

No.	dropping time of $\text{NaNO}_2 / \text{min}$	dropping time of $\text{NaN}_3 / \text{min}$	total time / min	production / kg
1	92	51	143	0.41
2	120	100	220	1.137
3	260	70	330	1.2
4	295	180	475	1.4
5	265	270	535	1.4

2.2 DAC纯度的影响

采用0.6 kg和6 kg两种投料量分别以不同纯度的DAC进行试验,投料时的投料量按照有效成分计算。图2a、图2b分别是0.6 kg和6 kg两种投料量不

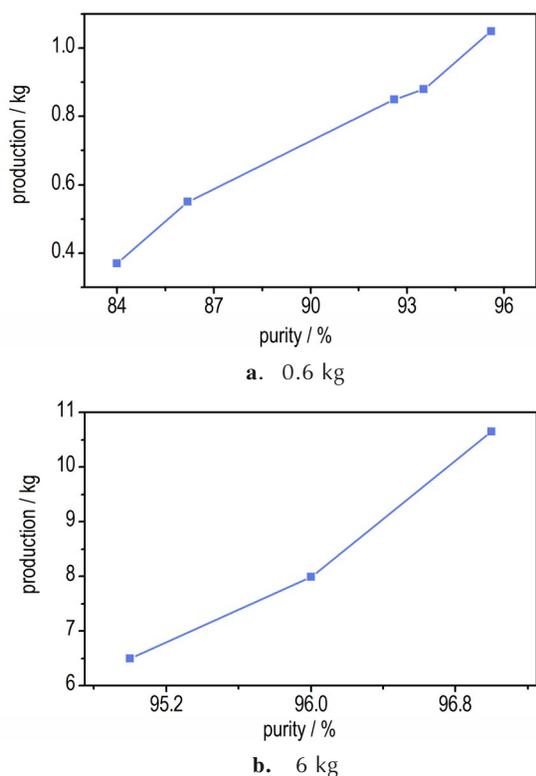


图2 两种投料量下DAC纯度对HPP产量的影响
Fig.2 Effect of purities of DAC on the production of HPP

同DAC纯度对应的HPP产量。可以看出,尽管DAC有效成分相同,DAC纯度越低,所得的HPP量越少。采用0.6 kg投料时,DAC纯度从84%增加到95.6%,HPP产量从0.37 kg增加到1.05 kg。采用6 kg投料量时,也呈现同样的趋势。DAC的制备方式是偶氮苯溶液在连二亚硫酸钠的作用下进行还原反应,DAC合成过程中可能生成对氨基苯磺酸(APS),也可能存在未反应完的连二亚硫酸钠。在进行HPP合成时,APS可能与体系中的物质发生诸多副反应,如与亚硝酸钠发生重氮反应、与形成的3,5-二甲基-4-羟基苯基重氮酸盐发生偶联反应等;连二亚硫酸钠与加入的叠氮化钠也可能发生副反应,这些副反应都会消耗主反应的反应物或中间产物,使得HPP产量降低。当DAC纯度越低时,APS的含量越高,被消耗掉的亚硝酸钠越多,因此HPP产量也越低。在五唑阴离子制备的整个过程中,应对DAC的纯度设定指标要求,并在DAC合成时对产品进行合理的纯化处理,避免在HPP合成过程中产生过多的副反应,影响五唑阴离子最终产率。

2.3 DAC投料量的影响

不同投料规模的试验结果如图3所示。从图3可以看出,随着投料量的增加,HPP的产量也随之增加。

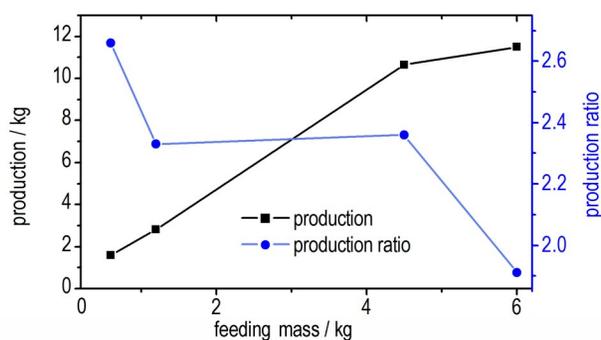


图3 DAC投料量对HPP的产量和产出比的影响
Fig.3 Effect of feeding mass of DAC on the production and production ratio of HPP

但是投入产出比(HPP与DAC的比值)却呈下降的趋势。当投料量从0.6 kg增加到6 kg,HPP产量从1.6 kg增加到11.5 kg,而产出比从2.66下降到1.91。可以根据投料量选择10 L或100 L反应釜进行试验,HPP产量随投料量增加。然而,投料量增大,反应釜规模增大,反应过程可能存在放大效应,传热传质效率都较小规模反应时低,因此在同样的工艺条件下反应可能并不如小规模反应彻底,造成产出比下降。这是化工设备放大存在的普遍性问题,要解决这一问题还需进一步对该反应的设备和反应过程动力学和热力学进行深入研究。

3 结论

在10 L和100 L反应釜中开展了对HPP实验室级合成工艺的中试放大实验,研究了HPP放大合成工艺的影响因素,得到以下结论。

(1)亚硝酸钠水溶液和叠氮化钠水溶液滴加总时间对HPP产量有较明显的影响,随时间的增加,HPP产量增加,当滴加总时间为143 min时,HPP产量仅有0.41 kg;当滴加时间增加到475 min时,产量增加到1.4 kg。当时间增加到一定值后,HPP产量不再增加,滴加时间大于475 min时,产量仍为1.4 kg。

(2)采用0.6 kg投料时,DAC纯度从84%增加到95.6%,体系中副反应减少,HPP产量从0.37 kg增加到1.05 kg;采用6 kg投料量时,也呈现同样的趋势。在五唑阴离子制备时,应对DAC纯度提出指标要求,以消除副反应影响,达到最大产出。

(3)DAC投料量增加,HPP产量也随之增加,但产出比下降。当投料量从0.6 kg增加到6 kg,HPP产量从1.6 kg增加到11.5 kg,而产出比从2.66下降到1.91。放大实验过程还需要进行深入研究以降低放大

效应的影响。

本研究对提高合成HPP效率提供了参考,后续的研究还需着眼于利用HPP制备五唑阴离子的放大反应工艺条件实现五唑阴离子的规模化生产。

参考文献:

- [1] QU Y, BABAILOV S P. Azo-linked high-nitrogen energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(5): 1915–1940.
- [2] 李钰成. 新型全氮五唑离子材料合成探索研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2019.
LI Yu-cheng. Synthetic research of newly polynitrogen pentazole ionic materials[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2019.
- [3] CHI Y, LIAO L, YU Q, et al. Kinetics and mechanism of decomposition induced by solvent evolution in ICM-101 solvates: Solvent-evolution-induced low-temperature decomposition[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22(6): 3563–3569.
- [4] ZHANG W, ZHANG J, DENG M, et al. A promising high-energy-density material[J]. *Nat Commun.*, 2017, 8(1): 181.
- [5] YIN P, ZHANG Q, SHREEVE J M. Dancing with energetic nitrogen atoms: Versatile N-functionalization strategies for N-heterocyclic frameworks in high energy density materials[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(1): 4–16.
- [6] SHEREMETEV A B, LYALIN B V, KOZEEV A M, et al. A practical anodic oxidation of aminofurazans to azofurazans: an environmentally friendly route[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(47): 37617–37625.
- [7] 徐冰韬. 五唑及其衍生物的合成与研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2017.
XU Bing-tao. Synthesis and study on pentazole and the derivatives[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017.
- [8] TALAWAR M B, SIVABALAN R, MUKUNDAN T, et al. Environmentally compatible next generation green energetic materials(GEMs)[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 161(2–3): 589–607.
- [9] ASHWANI V, JAMES G P, WILLIAM W W, et al. Experimental detection of the pentaazacyclopentadienide (pentazolate) anion, cyclo-N₅⁻[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41: 3051–3054.
- [10] ZHANG C, SUN C, HU B, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo-N₅⁻ in (N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl[J]. *Science*, 2017, 355: 374–376.
- [11] XU Y, WANG Q, SHEN C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates[J]. *Nature*, 2017, 549(7670): 78–81.
- [12] LIU Z, LI D, TIAN F, et al. Moderate pressure stabilized pentazolate cyclo-N₅⁻ anion in Zn(N₅)₂ salt[J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(12): 8002–8012.
- [13] XIA K, YUAN J, ZHENG X, et al. Predictions on high-power trivalent metal pentazolate salts[J]. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10(20): 6166–6173.
- [14] YANG C, ZHANG C, ZHENG Z, et al. Synthesis and characterization of cyclo-pentazolate salts of NH₄⁺, NH₃OH⁺, N₂H₅⁺, C(NH₂)₃⁺, and N(CH₃)₄⁺[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(48): 16488–16494.
- [15] XU Y, TIAN L, WANG P, et al. Hydrogen bonding network: Stabilization of the pentazolate anion in two nonmetallic energetic salts[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(3): 1853–1859.
- [16] YU T, MA Y D, LAI W P, et al. Roads to pentazolate anion: a theoretical insight[J]. *R. Soc. Open. Sci.*, 2018, 5(5): 172269.
- [17] EK S, REHN S, WAHLSTRÖM L Y, et al. Synthesis and characterization of eight arylpentazoles[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2013, 50(2): 261–267.
- [18] GEIGER U, ELYASHIV A, FRAENKEL R, et al. The Raman spectrum of dimethylaminophenyl pentazole (DMAPP) [J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 556: 127–131.
- [19] ZHANG C, SUN C, HU B, et al. Investigation on the stability of multisubstituted arylpentazoles and the influence on the generation of pentazolate anion[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 34(1): 103–111.
- [20] WANG P, XU Y, LIN Q, et al. Recent advances in the syntheses and properties of polynitrogen pentazolate anion cyclo-N₅⁻ and its derivatives[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47(20): 7522–7538.

Pilot Synthesis Techniques of 3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenylpentazole

YUAN Ye¹, LI Chun-zhi¹, DONG Jun¹, LI Bin¹, YANG Li-yuan¹, ZHANG Chong², SUN Cheng-guo², HU Bing-cheng²

(1. Institute of Scientific Research, Luzhou North Chemistry Industry Co. Ltd, Luzhou 646600, China; 2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: For achieving engineering application of pentazolium anionic energetic materials, it is necessary to realize large-scale production of 3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenylpentazole (HPP) as the precursor of pentazole. The pilot synthesis techniques of HPP were performed based on accessibly lab-leveled method using 10 L and 100 L reactors for scale-up experiments. The dropping time of aqueous solutions of sodium nitrite and sodium azide, the purity and the feeding mass of 3, 5-dimethyl-4-hydroxyaniline hydrochloride (DAC), on the production of HPP were investigated. Results indicate that HPP production increases with the increasing of the total dropping time of sodium nitrite aqueous solution and sodium azide aqueous solution. After a certain value, the production of HPP remains. The purity of DAC affects the HPP production significantly that the production increases with the increasing of purity. With the scale up, HPP production increases along with the reducing of production ratio. With the feeding mass of DAC reached to 6 kg, a batch of product increased to 11.5 kg as well as the production rate decreased to 1.91.

Key words: 3,5-dimethyl-4-hydroxyphenylpentazole (HPP); pilot synthesis; dropping time; purity; feeding weight

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022053

(责编: 王艳秀)