# RDX的合成工艺研究进展

陈文靖 叶志文 南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 综述了国内外 RDX 的合成方法及工艺改进。对各种工艺的特点、原理进行了归纳总结。系统介绍了新技术如小分子合成法、氟两相及离子液体等在 RDX 制备中的应用,指出新技术具有提高产率、降低废酸量等作用。并对今后的研究重点进行了展望,提出今后的研究方向应进一步开展 RDX 的合成工艺改进,以获得一条具有实用价值的经济、环保的合成路线。

[关键词] RDX 综述 合成 改进

「分类号 TJ55 TD235.2+1

#### 引言

黑索今(RDX,1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazine),是 20 世纪最重要的高能单体炸药之一,具有猛度高、威力大、化学安定性好等特点[1-2],不仅被用于航弹、炮弹、水雷等爆炸威力大的炸药,而且在民爆行业中广泛地应用于雷管、导爆索和传爆药的制备[3]。但目前的制备方法已表现出巨大的非经济性,环境质量和生产成本等因素制约着其应用和发展。近年来,国内外大力开展 RDX 新型制备工艺的研究工作,已成为炸药领域的热点课题。本文概述了国内外 RDX 的合成方法及工艺改进,以期为该物质提供一条廉价、安全、环境友好的生产路线。

### 1 RDX 的合成方法

制备 RDX 的方法有多种,如直接硝解法、醋酐法、硝酸—硝酸铵法等。世界各国制备 RDX 的主要工艺是醋酐法和直接硝解法,这两种工艺在发达国家已达到生产现代化及封闭循环水平。我国 RDX 生产主要采用直接法,但目前的生产状况存在许多问题,比如生产成本过高,生产能力不够等,严重阻碍了 RDX 在我国爆破领域的应用。

### 1.1 直接硝解法

Hale GC 等<sup>[4]</sup>最早对直接法进行了研究,以乌洛托品和浓硝酸为原料,直接硝化制得了 RDX<sup>[5-6]</sup>,合成路线如式(1)。

在乌洛托品的硝解过程中,不仅有生成 RDX 的主反应,而且会生成许多副产物,这些不安定的副产物在废酸的储存和处理过程中有一定的不安全性,因此在硝化后必须进行氧化结晶过程。氧化结晶时由于温度迅速升高和稀释硝化液时所释放的氧化氮的催化作用,使得生成的甲醛氧化并使硝酸铵分解,从而生成 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>等。氧化结晶过程的目的是为了在特定条件下使硝化液中的副产物分解。

直接硝解法的应用广泛,对于其机理的研究已有大量的文献报道<sup>[7-8]</sup>。其优点是原料廉价、工艺过程和设备装置简单、生产安全程度高。但这种方法不仅得率不高、原料利用率低,而且硝酸用量大、废酸处理量大,废酸的处理成为工业生产中的负担。

#### 1.2 硝酸--硝酸铵法

硝酸—硝酸铵法<sup>[9]</sup>是从直接法衍生出来的一种合成方法,此法利用乌洛托品硝化副产物中的甲醛,使之与硝酸铵继续反应生成 RDX,从而提高了 RDX 的得率。此法由 KnÖffler 发明,故又称 K 法。合成路线如式(2)。

K 法以乌洛托品、硝酸铵和硝酸为原料,理论上 1 mol 乌洛托品可制得 2 mol RDX。与直接法相比, K 法最大的优点就是提高了原料的利用率。但该法由于大量硝酸铵的存在, 使得废酸的处理变得更加复杂。难以实现工业化。

## 1.3 甲醛---硝酸铵法

甲醛—硝酸铵法<sup>[10-11]</sup>是一种不以硝酸和乌洛托品为原料,而用甲醛和硝酸铵在醋酸酐条件下直

\* 收稿日期:2011-12-15

作者简介:陈文靖(1987~),男,硕士研究生,主要从事含能材料的合成及应用研究。E-mail:cwj0430@163.com 通讯作者:叶志文(1968~),男,教授,主要从事药物中间体和含能材料的合成及应用研究。E-mail:yezw@ mail.njust.edu.cn 接合成 RDX 的方法。此法由 Ebele、Schiessler 和 Ross 几乎在同一时期研究所得,因此又称 E 法或罗 斯法。合成路线如式(3)。

$$3CH2O + 3NH4NO3 + 6(CH3CO)2O \longrightarrow (CH2NNO2)3 + 12CH3COOH$$
(3)

此法生产的 RDX 含杂质多,虽然得率较直接法有所提高,但醋酸酐的用量大,早已被淘汰。

# 1.4 醋酐法

Bschmann 等<sup>[12]</sup>将直接法和甲醛—硝酸铵法进行结合,在乌洛托品与浓硝酸的反应体系中加入硝酸铵、醋酸酐,在醋酸介质中进行硝化,制得RDX。合成路线如式(4)。

此法在醋酸酐的作用下,补充 2 分子硝酸铵,使得 1 分子乌洛托品硝解得到 2 分子 RDX,较直接法提高了一倍的得率。虽然 K 法的理论得率也比直接法提高一倍,但由于没有硝酸铵作脱水剂,因而不得不采用大量的硝酸,从而造成生产上的不经济。同时, K 法既缺少强有力的脱水剂,反应液中又有大量降低活性硝化剂浓度的硝酸铵,实际得率远低于醋酐法。至于 E 法,由于 CH<sub>2</sub>O 与 NH<sub>3</sub> 缩合生成乌洛托品的同时产生了水,因此需要耗费大量的醋酸酐,不具备经济性。醋酐法不仅具备较高的产率,且反应平稳,生产安全性好,故实际应用也较为广泛<sup>[2]</sup>。但此法存在反应复杂、杂质较多等缺点。

## 1.5 R-盐氧化法

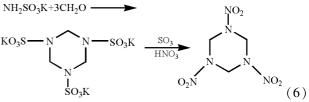
Iyer  $S^{[13]}$  等将乌洛托品先亚硝解为 1,3,5-三亚甲基六氢化均三嗪 (R-盐), 再继续硝解成 RDX, 合成路线如式(5)。

$$(CH_{2})_{6}N_{4} \xrightarrow{HCle \color H_{2}SO_{4} \ NaNO_{2}} ON - N \xrightarrow{CH_{2} \ N-NO} ON - N \xrightarrow{H_{2}O_{2} \ HNO_{2}} ON - N \xrightarrow{NO} ON - N \xrightarrow{$$

R—盐也是一种炸药,但由于其化学和热稳定性较差,因此没有得到广泛使用。R—盐氧化能够得到纯度很高的 RDX,但这种方法只适合小量制备,没有工业化应用。

# 1.6 白盐法

白盐法与上述方法完全不同,此法没有硝解反应,只有缩合反应与硝化反应。白盐法以氨、三氧化硫和钾盐为原料,通过一系列反应得到氨基磺酸钾。 氨基磺酸钾与甲醛缩合得到环三甲撑三磺酸钾,再经硝化制得 RDX,合成路线如式(6)。



此法甲醛利用率高, Wasagchemie 等<sup>[14]</sup>对此法进行改进,用铵白盐替代钾白盐,产率得到了进一步的提高,但这种方法的生产步骤多,安全性较差,因此应用并不广泛。

# 1.7 光气法

Pietrzik 等在 2011 年<sup>[15]</sup>报道的一种新型合成方法,以硝酸银与乌洛托品为原料,0℃下在乙腈中混合,缓缓通入光气,制得 RDX。合成路线如式(7)。

$$\begin{array}{c|c}
N & O_2N & NO_2 \\
N & O_2N & NO_2 \\
N & O_2N & NO_2 \\
N & NO_2 & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N & O_2N & O_2N & O_2N \\
N & O_2N$$

该方法以乙腈为溶剂,光气和硝酸银进行反应,转换为碳酸与硝酸的混合酸酐,再进一步分解为二氧化碳、硝酸根以及硝化必需的硝酰阳离子,利用该硝酰阳离子对乌洛托品进行硝化。此法虽然对环境污染小,但原料昂贵,其发展还需进一步的研究。

#### 2 RDX 的合成工艺改进

直接法和醋酐法是 RDX 工业生产的主要方法, 但这两种方法仍存在许多不足。

# 2.1 小分子合成法

小分子合成法是由小分子乙腈和三聚甲醛为原料合成六氢化均三嗪,再用硝解剂硝解六氢化均三嗪得到目的产物 RDX。

Gibert 等<sup>[16]</sup>在白盐法的基础上报道了利用六氢化均三嗪类化合物合成 RDX 的方法,采用  $HNO_3/P_2O_5$  对均三嗪衍生物进行硝化,制得 RDX。  $Jonas\ S\ 5^{[17]}$ 以 1,3,5-六氢三嗪为原料, $CH_2Cl_2$  为溶剂, $N_2O_5$  为硝化剂制得了 RDX。研究表明,对 N

原子上带不同取代基的三嗪化合物进行硝解,当取代基为乙酰基或丙酰基时,硝解效果较好。Kuo GH 等  $[^{18}]$  报道了以乙酰胺和多聚甲醛为原料制备中间体 1,3,5-三乙酰基六氢均三嗪(TRAT)的方法。于天梅等  $[^{19}]$  在此法的基础上加以改进,以乙酰胺和多聚甲醛为原料,甲苯为溶剂,浓硫酸为催化剂,制得TRAT。再以  $N_2O_5$ /HNO<sub>3</sub> 为硝化剂,对 TRAT 进行硝化制得目标产物 RDX,总产率可达 81%。

Ladhar<sup>[20]</sup>等首先提出了利用乙腈和多聚甲醛为反应物制备中间体 TRAT 的方法,以甲苯为溶剂,强酸性树脂作为催化剂,合成了 TRAT,得率为85%。钱华等<sup>[21]</sup>在此基础上利用乙腈和三聚甲醛为原料,浓硫酸为催化剂制备 TRAT。通过  $N_2O_5$ / HNO<sub>3</sub> 硝化体系对 TRAT 进行硝化,制得 RDX,全程产率为83%。谢智勇<sup>[22-23]</sup>等对 TRAT 的硝解过程做了更为深入的研究,分别采用  $CCl_4/N_2O_5$ , $CCl_3/N_2O_5$ , $CH_3NO_2/N_2O_5$ , $CH_3CN/N_2O_5$  的硝化体系对TRAT 进行硝化,结果表明,以  $CH_3CN$  为溶剂, $N_2O_5$ 与 TRAT 的物质的量之比为 5:1,反应温度为 50°C,反应时间为 1 h 时,RDX 产率最高。

小分子合成法原子利用率高,符合绿色化学原子经济性的原则,与直接法和醋酐法相比具有较高的产率,较少的废酸处理量;以 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 取代传统的硝化体系,具有纯净、硝化能力强、稳定、选择性好等特点。此法能够达到清洁生产的目的,是一种环境友好的高效合成方法,有望给 RDX 工业化生产提供一条有价值的合成路线,具有一定的应用前景。

#### 2.2 离子液体法

离子液体<sup>[24]</sup>是指在室温或室温附近温度下呈现液态的由离子构成的物质,又称室温离子液体、有机离子液体、室温熔融盐等。近年来,离子液体在化学化工领域的应用越来越广泛,Earle MJ<sup>[25]</sup>和 Smith K 等<sup>[26]</sup>分别报道了离子液体应用于硝化反应的研究,结果表明其对该类反应有显著的催化作用。

Cheng 等 $^{[27]}$ 将 Brønsted 酸性离子液体应用于硝酸硝解乌洛托品(HA)的反应,结果表明 RDX 的得率较未加离子液体时有显著提高。王鼐等 $^{[28]}$ 以离子液体为催化剂,分别在 95% HNO3 或  $N_2O_5$ /HNO3 硝化体系下,直接硝解 HA 制备 RDX。研究表明,在 95% HNO3 体系下,以离子液体 $[Hmim]NO_3$  为催化剂,离子液体用量与 HA 的物质量之比为 1.5% ,硝酸与 HA 的物质的量之比为 12:1,在  $-5\sim0\%$ 条件下反应 90  $\min$ ,RDX 产率可达 76%,而不加离子液体条件下的 RDX 产率仅为 68.3%;在  $N_2O_5$ /HNO3 体系下,以离子液体 $[Bmim]BF_4$  为催化剂,离子液

体用量与 HA 的物质的量之比为 5%, 硝酸与 HA 物质的量之比为 9:1, HA 与  $N_2O_5$ 的质量比为 2:1,  $-5 \sim 0$  %条件下反应 60 min, RDX 产率达85.4%, 而不加离子液体条件下的 RDX 产率仅为77.6%。郁波等<sup>[29]</sup>报道了离子液体 PEG<sub>1000</sub>-DAIL(TsO)<sub>2</sub> 的使用, 当硝酸与乌洛托品的质量比为13:1, 离子液体与乌洛托品摩尔比为 4% 时, 在一定温度下反应,则平均产率可达 72.1%。

石煜等<sup>[30]</sup>合成了一系列基于咪唑、三乙酰阳离子和吡啶的离子液体,将这些离子液体用于 RDX 的制备过程,并对比其硝解效果。研究表明,这几种离子液体对乌洛托品的硝解都有一定的催化活性,其中[Hmim] HSO<sub>4</sub>,[SO<sub>3</sub>H(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Py] NO<sub>3</sub> 和[Bmim] BF<sub>4</sub> 的催化效果较好,能够大幅度地提高 RDX 的得率。离子液体不仅易于回收,部分离子液体在使用10 次后,仍能保持相当高的活性。

离子液体作为反应试剂、绿色硝化剂和催化剂等应用于有机合成与催化反应中,反应选择性好,条件温和,产率明显提高,易于和产物分离,反应后可回收利用,与 RDX 的传统方法相比离子液体法有明显优势和发展前景。

### 2.3 氟两相催化法

氟两相催化<sup>[31-32]</sup> (FBC, florous biphasic catalysis)是指在氟两相体系(FBS, flourous biphasic system)中的催化反应过程,是近年发展起来的一种新型的均相催化剂固定化和相分离技术。氟两相催化既能保持均相催化选择性高、活性高,又具有负载催化剂及水两相体系催化剂易于分离、回收的特点。

Yi 等  $[^{33}]$  首次将氟两相催化技术应用于 RDX 的合成,以全氟辛基磺酸 ( $C_8F_{17}SO_3H$ , PfOS) 和全氟萘烷 ( $C_{10}F_{18}$ , 顺式与反式的混合物) 分别作为催化剂和氟溶剂,将 PfOS 溶解于全氟萘烷中,往氟溶剂中加入乌洛托品,搅拌  $10 \text{ min } E, 20^{\circ}\mathbb{C}$  下于 15 min E 为简加含有硝酸铵的 95% HNO<sub>3</sub> 溶液,混合液在  $20^{\circ}\mathbb{C}$  下反应 6 h, 经过滤、水洗,制得 RDX,产率达 125.8% (以 1 mol 9 洛托品生成 1 mol RDX 计算)。 氟相循环 5 次 E 大 E 作化反应仅从 125.8% 降至 118.6%,氟相中的催化剂依然能够保持相当高的活性,而且反应结束后只需要做简单的分离即可回收含催化剂的氟相。

氟两相法的研究仍处于初级阶段,但许多科研成果<sup>[34-35]</sup>表明氟两相法在含能材料合成上具有广阔的应用前景。氟溶剂特殊理化性质对反应产生了积极的影响,不仅能够提高收率,加强反应的活性和选择性,而且它可在温和条件下实现反应物或催化

剂与目标产物的完全分离,易于回收利用。

## 2.4 其它改进方法

李永祥等<sup>[36]</sup>在直接法生产工艺基础上对其制备过程进行了改进,使浓硝酸分批和乌洛托品进行反应,先将乌洛托品加到 90% 质量的浓硫酸中反应, 年补加剩余的 10% 质量的浓硝酸进行反应, 结果表明 RDX 的得率有明显提高, 达 81%。轩春雷等<sup>[37]</sup>在 RDX 制备过程中加入了添加剂双氰胺和硝酸脲, 结果表明, 当双氰胺的加入量为乌洛托品的 0.7%~1.0%时, 得率达 86%;当硝酸脲的加入量为乌洛托品的 0.7%~1.0%时, 得率达 86%。 Dunning W. J. 等<sup>[9]</sup>在硝解液中加入二硝铵甲烷时, RDX的产率也有明显提高。

## 3 结语

- 1)目前我国的 RDX 的工业生产仍以直接法为 主,但是生产过程中原料利用率低、污染大等问题仍 然没有找到有效的解决方法。
- 2)小分子合成法有效地克服了直接法生产过程中原子利用率低、产率低、废酸量大等缺点。虽然小分子合成法的原料成本较高,但与直接法相比,其对生产设备的要求及维护成本均较低。因此,小分子合成法是一种具有一定前景的绿色合成方法。
- 3)离子液体作为一种绿色溶剂应用于 RDX 的合成过程,能够有效地提高 RDX 的产率,而且离子液体易于回收使用,也符合生产的经济性原则,与传统方法相比有明显优势。
- 4)将氟两相催化技术应用于 RDX 的制备,不仅能够较大程度地提高 RDX 的产率,而且该方法较之传统方法产生更少的废酸和硝酸盐。但氟反应物和催化剂的成本较高,因此,若要实现工业规模的氟反应体系还须进行更深入的探索。随着对氟反应体系研究的不断深入,它将有可能在 RDX 的合成领域上获得更广泛的应用。

#### 参考文献

- Olah G. A., Squire D. R. Chemistry of Energetic Materials
   M]. San Diego; Academic Press Inc., 1991.
- [2] 孙荣康,任特生,高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学 [M].北京:国防工业出版社,1981.
- [3] 张永旭, 吕春绪, 刘大斌. 重结晶法制备纳米 RDX[J]. 火炸药学报, 2005, 28(1): 49-51.
- [4] Hale G. C. Nitration of Urotropine Using Nitric Acide[J].
  J. Am. Chem. Soc., 1925, 47:2754.
- [5] Fischer J. W., Atkins R. L. Synthesis of 1,3,5-trinitro-1, 3,5-triazacyclohexane; US, H447[P]. 1988-03-01.
- [6] Willson F. G., Forster A., Rorberts E. Cyclo-trimethyle-netrinitramine; US, 2525252 [P]. 1950-10-10.

- [7] Gilpin V., Winkler C. A. Studies of RDX and Relate Compounds W. Thermochemisty of RDX Reactrons [J]. Can. J. Chem., 1952, 30:743-748.
- [8] Bell J. A., Dunstan I. Chemistry of Nitramines. Part VI. Reaction of Hexamethylene-tetramine with Nitric Acid [J]. J. Chem. Soc. C, 1969, 11:1559-1562.
- [9] Dunning W. J., Millard B., Nutt C. W. The Heat of Nitrolysis of Hexamine in Nitric Acid[J]. J. Chem. Soc., 1952;1264-1269.
- [10] Richmond H. H., Myers G. S., Wright G. F. The Reaction between Formaldehyde and Ammonia [J]. J. Am. Chem. Soc., 1948, 70(11); 3659-3664.
- [11] Glillies A., Williams H. L., Winkler C. A. Studies of RDX and Related Compounds: III. The Reaction to Form RDX from Ammonium Nitrate and Formaldehyde in Acetic Anhydride [J]. Can. J. Chem., 1951, 29 (5): 377-381.
- [12] Bachmann W. E., Sheehan J. C. A New Method of Preparing the High Explosive RDX[J]. J. Am. Chem. Soc., 1949,71(5):1842-1845.
- [13] Iyer S. Explosive Desensitization Studies Via Chemical Group Modification Nitroso-Derivatives of RDX and 3-Amino-TNT[J]. Prop. Explos. Pyrotech., 1982, 7(2): 37-39.
- [14] Wasag-Chemie Aktiengesellschaft. Method of Producing Cyclotrimethylene Trinitramine: GB, 899692 [P]. 1962-06-27.
- [15] Pietrzik N. Novel Method for Directly Nitrating OH—, SH— and NHR— Functions in Organic Molecules by Means of in Situ Generated Carbonic Acid Dinitrale: DE,2011033392[P]. 2011-03-24.
- [16] Gilbert E. E., Leccacorvi J. R. The Preparation of RDX from 1, 3, 5-Triacylhexahydro-s-Triazines [J]. Am. Chem. Soc., 1976, 22;327-340.
- [17] Jonas S., Kastis K., Vale M., et al. Organic Nitrates and Nitramines: Synthesis, Electrochemistry and Cytotoxicity [C]//Pardubice: University of Pardubice, New Trends in Research of Energetic Materials. 2010:738-745
- [18] Kuo G. H. , Deangelis A. ,Emanuel S. , et al. Synthesis and Identification of [1,3,5] Triazine-pyridine Biheteroaryl as a Novel Series of Potent Cyclin-Dependent Kinase Inhibitors [J]. J. Ned. Chem. , 2005, 48 (14): 4535-4546.
- [19] Ladhar F., Gharbi R. E., Delmas M., et at. Synthesis of 1,3,5-Triacylperhydro-1,3,5-Triazines Catalyzed by Ion-Exchange Resins[J]. Synthesis,1986(8):643-644.
- [20] 于天梅. 黑索今绿色合成工艺的研究[D]. 南京:南京理工大学,2009.

- [21] 钱华,刘大斌,叶志文,等. 黑索今的新型合成路线 [J]. 应用化学,2010,27(10):1235-1237.
- [22] 谢智勇, 叶志文. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 硝解均三嗪衍生物制备 RDX [J]. 含能材料,2010,18(5):544-547.
- [23] 谢智勇.  $N_2O_5$  硝解均三嗪衍生物制备 RDX 的工艺研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- [24] Elsheikh Y. A., Man Z., Bustam M. A., et al. Brønsted Imidazolium Ionic Liquids: Synthesis and Comparision of Their Catalytic Activities as Pre-catalyst for Biodiesel Production Through Two Stage Process[J]. Energy Convers. Manage., 2011,52(2): 804-809.
- [25] Earle M. J., Katdare S. P., Seddon K. R. Paradigm Confirmed: The First Use of Ionic Liquids to Dramatically Influence the Outcome of Chemical Reactions [J]. Org. Lett., 2004,6(5):707-710.
- [26] Smith K., Liu S., El-Hiti G. A. Regioselective Mononitration of Simple Aromatic Compounds under Mild Conditions in Ionic Liquids [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44(23):8611-8615.
- [27] Cheng G. , Duan X. ,Qi X. ,et al. Nitration of Aromatic Compounds with  $NO_2/Air$  Catalyzed by Sulfonic Acid-fundtionalized Ionic Liquids [J]. Catal. Commun. , 2008,10(2); 201-204.
- [28] 王鼐,石煜,杨红伟,等. 离子液体对乌洛托品硝解反应的影响[J]. 含能材料,2011,19(3):252-257.

- [29] 郁波. 酸性离子液体催化下直接法合成黑索今及硝解机理研究[D]. 南京:南京理工大学,2009.
- [30] 石煜. 黑索今的合成工艺研究[D]. 南京: 南京理工大学,2010.
- [31] Yi W., Cai C. Preparation of HMX by Perfluorooctanesulfonic Acid Catalyzed Nitrolysis of Hexamethylenetetramine in Fluorous Media [J]. Prop. Explos. Pyrotech., 2009, 34(2):161-165.
- [32] 钱华,吕春绪,叶志文. 氟两相催化反应[J]. 精细化工,2006,23(4):362-367.
- [33] Yi W., Cai C. Synthesis of RDX by Nitrolysis of Hexamethylenetetramine in Fluorous Media [J]. J. Hazard Mater., 2008, 150(3): 839-842.
- [34] de Wolf E., van Koten G., Deelman B.-J. New Catalysis in Fluorous Biphasic Conditions [J]. Chem. Soc. Rev., 1999, 28;37-41.
- [35] Yi W., Cai C. Perfluoroalkylated-pyridine Catalyzed Knoevenagel Condensation: An Important Complement of Fluorous Catalysis Without Fluorous Solvent [J]. Catal Commun. 2008,9(6):1291-1296.
- [36] 李永祥,张巧玲,王建龙.一种制备黑索今的方法:中国,101033215A[P].2007-04-17.
- [37] 轩春雷. 直接法制备黑索今工艺改进研究[D]. 太原: 华北工学院,2003.

#### Progress on Synthesis Technology of RDX

CHEN Wenjing, YE Zhiwen

School of Chemical engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] The synthesis of RDX and the improvement of its preparation were reviewed. The feature and principle of improved process were summarized. The applications of some advanced technologies such as small-molecule method, fluorous biphasic and ionic liquid were mainly introduced. The advantages of new technologies such as high nitrification ability and low waste acid yield were pointed out. The aim of this research is to improve the synthetic process in order to obtain an industrial synthesis route with actual application value.

[KEY WORDS] RDX, overview, synthesis, improvement

(上接第10页)

#### Influence of RDX on Thermal Safety of Composite Explosive

WANG Chenchen, WANG Boliang, HUANG Jü, LIU Wei

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] The influence of RDX on the thermal decomposition behaviors of composite explosive system were studied by differential scanning calorometry (DSC), and the thermal decomposition kinetic parameters were calculated by Kissinger and Ozawa methods. It was found that the initial and the peak temperature, the apparent activation energy, frequency factor, self-accelerating decomposition and critical temperature of the thermal explosion all decrease with the increase of RDX amount. The results showed that the thermal safety become lower after the adding of RDX.

[KEY WORDS] DSC, RDX, thermal decomposition, thermal safety