

## TỐI ƯU HÓA ĐIỀU KIỆN TỔNG HỢP HMX

Đỗ Xuân Thanh<sup>1</sup>, Chu Chiến Hữu<sup>1</sup>, Ngô Văn Giao<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Hóa học Vật liệu

<sup>2</sup>Viện Thuốc phóng Thuốc nổ

Đến Tòa soạn 7-4-2014; Chấp nhận đăng 13-2-2015

### Abstract

This paper presents the optimization results of synthesis conditions of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX) according to modified Bachmann method. The ranges of variables were: hexamine (0.29-0.43 mol), nitric acid 99.5 % (1.67-2.13 mol), ammonium nitrate (1.20-1.52 mol), paraformaldehyde (0.04-0.10 mol) and acetic anhydride (3.16-3.52 mol). The constant parameters were: temperature (44±2) °C, reaction time (1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> dosing-time: 30 minutes, 1<sup>st</sup> aging-time: ≤ 5 minutes, and 2<sup>nd</sup> aging-time: 60 minutes) and acetic acid 388 ml. The optimum conditions for maximum yield of HMX (57.27 %) were hexamine 0.35 mol; nitric acid 99.5 % 2.03 mol; ammonium nitrate 1.35 mol; paraformaldehyde 0.10 mol and acetic anhydride 3.44 mol.

**Keywords.** military explosives, HMX explosive, optimization of HMX synthesis conditions.

### 1. MỞ ĐẦU

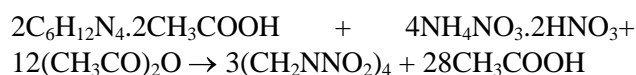
HMX là thuốc nổ mạnh được sử dụng thông dụng trong quân sự. Có nhiều phương pháp để tổng hợp HMX như phương pháp Bachmann cải tiến đi từ nguyên liệu đầu hexamin [1, 2]; phương pháp sử dụng các nguyên liệu đầu khác: 3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazabicyclo [3,3,1]nonan (DPT) [3]; 1,3,5,7-tetraaxetyl-1,3,5,7-tetraazacyclooctan (TAT) [4]; 1,5-diaxetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctan(DADN) [5] và 1,5-diaxetyl-3-nitro-7-nitroso-1,3,5,7-tetraazacyclooctan (DANNO) [5].... Trong các phương pháp tổng hợp trên, phương pháp Bachmann cải tiến đã được áp dụng ở quy mô công nghiệp ở nhiều nước trên thế giới.

Điều kiện tổng hợp HMX theo phương pháp Bachmann cải tiến đã được nghiên cứu ở Việt Nam trong các tài liệu [6, 7]. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phương pháp quy hoạch hóa thực nghiệm, tìm điều kiện phản ứng tối ưu sao cho hiệu suất HMX là cao nhất trong điều kiện tại Việt Nam, để có thể áp dụng được trên pilot 1,5 kg/mẻ.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Phương pháp tổng hợp và tinh chế

Phương pháp tổng hợp và tinh chế HMX được thực hiện theo [6, 7]. Hiệu suất tổng hợp HMX được tính theo phương trình phản ứng:



#### 2.2. Phương pháp quy hoạch thực nghiệm và phân tích dữ liệu

Để xác định điều kiện tối ưu tổng hợp HMX, chúng tôi thiết kế phương án thực nghiệm tối ưu hóa dựa trên mô hình bậc hai tâm xoay (CCC: Central Composite Circumscribed design) rút gọn 5 yếu tố với 32 thí nghiệm. Các yếu tố được chọn là số mol hexamin ( $X_1$ ), số mol axit nitric ( $X_2$ ), số mol amoni nitrat ( $X_3$ ), số mol paraformandehit ( $X_4$ ) và số mol anhydrit axetic ( $X_5$ ). Hàm mục tiêu được chọn là hiệu suất HMX ( $Y$ ). Việc thiết kế thí nghiệm, phân tích dữ liệu được thực hiện bằng phần mềm MODDE 5.0. Điều kiện tối ưu hóa được xác định bằng công cụ Optimizer của phần mềm MODDE 5.0. Phương án thực nghiệm là quy hoạch thực nghiệm bậc hai tâm xoay, nhân là ma trận quy hoạch rút gọn  $2^4$  thí nghiệm, 10 thí nghiệm ở điểm sao và 6 thí nghiệm ở tâm.

Quan hệ giữa hàm mục tiêu và các yếu tố ảnh hưởng được mô tả bằng phương trình hồi quy bậc 2 có dạng:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_5X_5 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{15}X_1X_5 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{25}X_2X_5 + b_{34}X_3X_4 + b_{35}X_3X_5 + b_{45}X_4X_5 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2 + b_{55}X_5^2.$$

Kiểm định ý nghĩa thống kê của các hệ số hồi quy bằng chuẩn Student và mức độ phù hợp của phương trình hồi quy so với thực nghiệm bằng chuẩn Fisher. Phân tích dữ liệu được thực hiện bằng phần mềm MODDE 5.0 với độ tin cậy 0,95.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

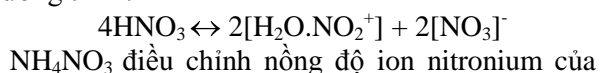
Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng gồm nhiệt độ, thời gian, tỷ lệ các nguyên liệu tham gia phản ứng được thực hiện trong [6, 7] và được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Kết quả khảo sát các thông số trong [6, 7]

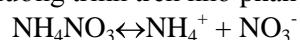
TT	Tên yếu tố	Đơn vị tính	Khoảng khảo sát	Thông số cho kết quả tốt	
1	Nhiệt độ	°C	38-50	44±2	
2	Thời gian	Phút	Nạp tác nhân giai đoạn 1 và 2	15-60	30
	Thời gian giữa 2 lần nạp		0-30	0-5	
3	Hexamin	mol	0,36	0,36	
4	Axit nitric	mol	1,66-2,61	1,90	
5	Amoni nitrat	mol	1,06-1,58	1,36	
6	Paraformandehit	mol	0-0,20	0,07	
7	Anhydrit axetic	mol	2,87-3,92	3,34	
8	Axit axetic	mol	6,79	6,79	
9	Nồng độ axit nitric	%	94,85-99,50	99,5	

Phân tích cơ chế phản ứng bằng phương pháp C<sup>14</sup> và N<sup>15</sup> (hexamin-C<sup>14</sup>, (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-C<sup>14</sup>, DPT-C<sup>14</sup> và hexamine-N<sup>15</sup>, <sup>15</sup>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, DPT-N<sup>15</sup>), Bachmann [1], Castorina [8] và Scranage John Keith [9] kết luận là HMX được hình thành từ các nhóm -CH<sub>2</sub>- (trong phân tử hexamin, paraformandehit và DPT) và nhóm -N- (trong phân tử hexamin, amoni nitrat và DPT). Sự hình thành HMX xảy ra đồng thời theo 2 dạng: đứt chọn lọc liên kết C-N trong hexamin tạo thành DPT và tiếp theo là HMX; và dạng thứ hai là đứt các liên kết C-N trong hexamin tạo thành các phân tử nhỏ, rồi ngưng tụ thành HMX.

Vai trò của HNO<sub>3</sub> là tạo ra ion nitronium theo phương trình:



phương trình trên nhờ phản ứng phân ly tạo ra NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:



Anhydrit axetic loại nước và tham gia phản ứng axetyl hóa. Axit axetic làm môi trường phản ứng, đảm bảo phản ứng nitro hóa xảy ra êm dịu hơn.

Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng. Qua phân tích ở trên, phương pháp quy hoạch thực nghiệm được tiến hành như sau: lựa chọn 5 yếu tố để tiến hành nghiên cứu (lượng hexamin, axit nitric, amoni nitrat, paraformandehit và anhydrit axetic), đồng thời cố định các yếu tố còn lại: nhiệt độ (44±2 °C), thời gian phản ứng, lượng axit axetic và nồng độ axit nitric 99,5 %, khảo sát sự phụ thuộc hiệu suất HMX theo 5 yếu tố trên, lấy mức 0 là số mol cho hiệu suất HMX cao đã trình bày trong bảng 1 (cột thứ 5 bảng 1).

Bảng 2: Các yếu tố được nghiên cứu

TT	Yếu tố khảo sát	Biến mã hóa	Đơn vị tính	Mức nghiên cứu					Khoảng biến thiên ΔZ <sub>j</sub>
				Điểm sao -2	Mức dưới -1	Mức cơ sở 0Z <sub>j</sub> <sup>0</sup>	Mức trên +1	Điểm sao +2	
1	Hexamin	X <sub>1</sub>	Mol	0,22	0,29	0,36	0,43	0,50	0,07
2	Axit nitric	X <sub>2</sub>	Mol	1,44	1,67	1,90	2,13	2,36	0,23
3	Amoni nitrat	X <sub>3</sub>	Mol	1,04	1,20	1,36	1,52	1,68	0,16
4	Paraformandehit	X <sub>4</sub>	Mol	0,01	0,04	0,07	0,10	0,13	0,03
5	Anhydrit axetic	X <sub>5</sub>	Mol	2,98	3,16	3,34	3,52	3,70	0,18

Các biến mã hóa được xác định theo công thức:

$$X_{i(i=1\div 5)} = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j} \quad (1)$$

Trong đó: Z<sub>j</sub>: giá trị của biến thứ j (j = 1÷5); Z<sub>j</sub><sup>0</sup>: Giá trị mức cơ sở 0 của biến thứ j; ΔZ<sub>j</sub>: khoảng biến thiên của biến Z<sub>j</sub>.

Kết quả thí nghiệm tối ưu hóa điều kiện phản ứng tổng hợp HMX được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3: Ma trận quy hoạch thực nghiệm phương án bậc hai tâm xoay 5 yếu tố

TT	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	Y	TT	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	Y
1	-1	-1	-1	-1	1	46,52	17	-2	0	0	0	0	36,35
2	1	-1	-1	-1	-1	39,6	18	2	0	0	0	0	27,93
3	-1	1	-1	-1	-1	45,12	19	0	-2	0	0	0	40,69
4	1	1	-1	-1	1	41,25	20	0	2	0	0	0	49,86
5	-1	-1	1	-1	-1	39,87	21	0	0	-2	0	0	42,06
6	1	-1	1	-1	1	36,61	22	0	0	2	0	0	40,12
7	-1	1	1	-1	1	44,17	23	0	0	0	-2	0	53,13
8	1	1	1	-1	-1	39,85	24	0	0	0	2	0	55,50
9	-1	-1	-1	1	-1	46,42	25	0	0	0	0	-2	45,89
10	1	-1	-1	1	1	37,02	26	0	0	0	0	2	52,57
11	-1	1	-1	1	1	47,11	27	0	0	0	0	0	57,70
12	1	1	-1	1	-1	42,92	28	0	0	0	0	0	55,43
13	-1	-1	1	1	1	41,31	29	0	0	0	0	0	56,02
14	1	-1	1	1	-1	36,75	30	0	0	0	0	0	56,78
15	-1	1	1	1	-1	44,36	31	0	0	0	0	0	55,72
16	1	1	1	1	1	47,55	32	0	0	0	0	0	55,07

Sau khi loại bỏ các biến không có ý nghĩa thống kê, thu được phương trình hồi quy sau đây:

$$Y = 55,75 - 2,09X_1 + 1,94X_2 - 0,81X_3 + 0,63X_4 + 0,83X_5 - 5,85X_1^2 - 2,56X_2^2 - 3,61X_3^2 - 1,57X_5^2 + 0,93X_1X_2 + 0,96X_1X_3 + 0,91X_2X_3 + 0,79X_2X_4$$

Với  $R^2 = 0,976$  và  $Q^2 = 0,910$ .

Từ phương trình hồi quy, nhận thấy các hệ số của các biến bậc hai đều nhỏ hơn 0, nghĩa là hiệu suất HMX sẽ tăng khi các biến này tăng đến mức độ nhất định, sau đó giảm dần theo quy luật mặt hai.

Chỉ có hệ số biến bậc 2 của  $X_4$  (paraformandehit) bằng 0, nghĩa là nếu theo phương trình hồi quy thì  $X_4$  tăng hiệu suất HMX (Y) tăng. Nhưng thực tế thì tăng lượng paraformandehit sẽ làm tăng lượng nước sinh ra và cân bằng giữa các nhóm metylen-amin ban đầu thay đổi, làm giảm hiệu suất và tốc độ phản ứng. Có thể thấy là biến  $X_1$  có tương tác với  $X_2$  và  $X_3$ ,  $X_2$  có tương tác với  $X_3$  và  $X_4$ . Biến  $X_5$  không có tương tác với biến nào khác chứng tỏ tác dụng của anhydrit axetic trong phản ứng có thể chỉ có tác dụng làm khan và tham gia các phản ứng phụ.

Trong MODDE 5.0 có 2 biểu đồ dùng để đánh giá sự phù hợp của mô hình hồi quy với thực nghiệm là biểu đồ phân tích phương sai (ANOVA plot) và biểu đồ đánh giá sự phù hợp của mô hình (Lack of fit plot).

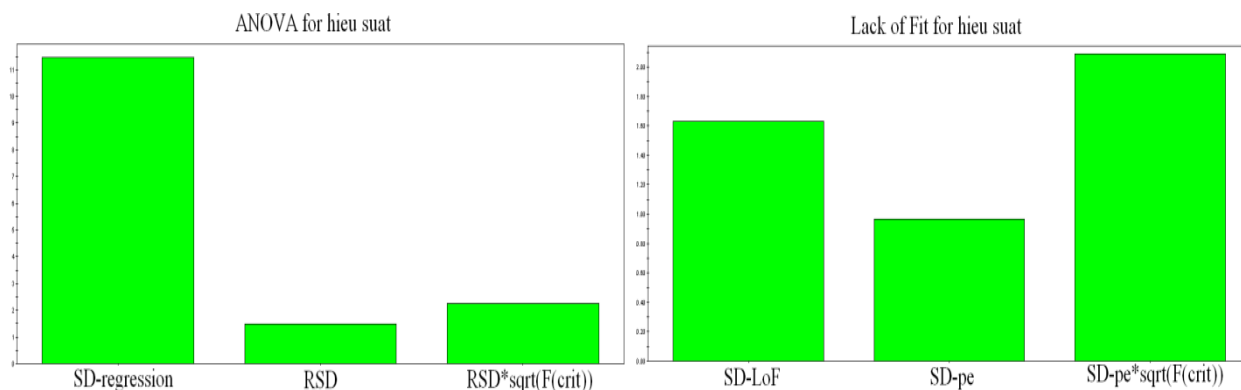
Trong biểu đồ ANOVA (hình 1), độ lớn của cột

thứ nhất (SD-regression: độ lệch chuẩn) lớn hơn cột thứ 3 ( $RSD^* \overline{F_{crit}}$ ) nên mô hình có ý nghĩa thống kê ở mức  $P = 0,05$ .

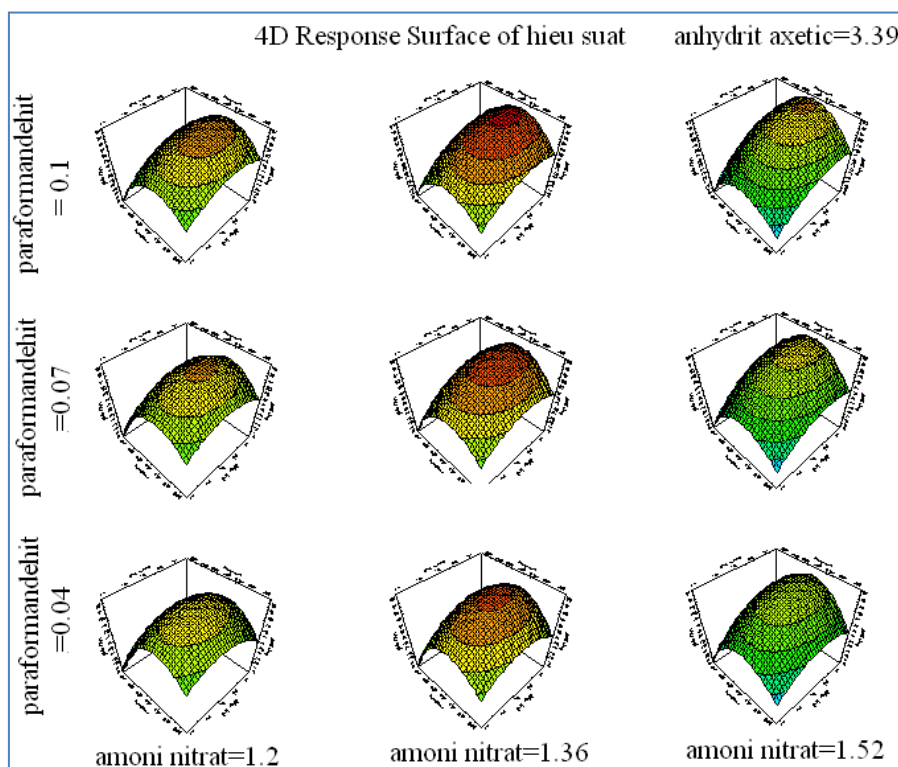
Trong biểu đồ phân tích sự phù hợp (hình 2), độ lớn của cột thứ 3 ( $SD_{pe}^* \overline{F_{crit}}$ ) lớn hơn cột thứ nhất ( $SD_{LoF}$ ) nên mô hình phù hợp với thực nghiệm ở mức  $P = 0,05$ .

Việc so sánh độ lớn của các cột trong các đồ thị hình 1 và 2 tương tự như phương pháp đánh giá sự phù hợp của mô hình theo chuẩn F (F-test) [10]. Trong phương pháp đánh giá theo chuẩn F,  $F_{tính}$  (bằng tỷ lệ giữa phương sai phù hợp và phương sai tại tâm thí nghiệm) được so sánh với chuẩn  $F_{crit}$  ( $P$ ,  $f_{ph}$ ,  $f_0$ ) tra bảng ứng với mức  $P = 0,05$ ,  $f_{ph}$ : bậc tự do của phương sai phù hợp và  $f_0$ : bậc tự do của thực nghiệm lập ở tâm. Nếu  $F_{tính} > F_{crit}$  thì mô hình không có ý nghĩa thống kê. Trong các biểu đồ phân tích phương sai của MODDE, các phương sai được thay bằng độ lệch chuẩn SD (standard deviation) và việc so sánh giữa tỷ lệ  $SD_{LoF}/SD_{pe}$  với chuẩn  $F_{crit}$  được chuyển thành so sánh  $SD_{LoF}$  với  $SD_{pe}^* F_{crit}$ .

Các bề mặt đáp ứng mô tả ảnh hưởng của điều kiện phản ứng đến hiệu suất được thể hiện ở hình 3. Từ phương trình hồi quy cho thấy ảnh hưởng của các yếu tố khảo sát đến hàm mục tiêu là rất phức tạp, cả 5 yếu tố đều ảnh hưởng đến hiệu suất HMX, trong đó yếu tố ảnh hưởng âm lớn nhất là hexamin và ảnh hưởng dương lớn nhất là axit nitric.



Hình 1: Biểu đồ phân tích phương sai (ANOVA plot) Hình 2: Biểu đồ đánh giá sự phù hợp (Lack of fit plot)



Hình 3: Bề mặt đáp ứng 4D mô tả ảnh hưởng của điều kiện phản ứng đến hiệu suất HMX (Anhydrit axetic được giữ không đổi bằng 3,39 mol)

Để xác định điều kiện tối ưu thu được HMX với hiệu suất cao nhất, sử dụng phần mềm MODDE với công cụ Optimizer. Kết quả là hiệu suất HMX cao nhất 57,27 % khi lượng các nguyên liệu (bảng 5).

Bảng 5: Điều kiện tối ưu

	Hexamin	Axit nitric	Amoni nitrat	Paraformandehit	Anhydrit axetic
Số mol	0,35	2,03	1,35	0,10	3,44
Tỷ lệ mol	1,00	5,80	3,86	0,29	9,83

Chú ý là sản phẩm chính HMX (và RDX) có số nhóm metylen và amino-nitramin bằng nhau và phụ thuộc vào tỷ lệ ban đầu giữa số lượng nhóm metylen (từ hexamin và paraformandehit) và nhóm amino (từ hexamin và amoni nitrat).

Tỷ lệ này được xác định theo công thức sau:

$$A = \frac{\text{số nhóm metylen ban đầu}}{\text{số nhóm amin ban đầu}} = \frac{\text{số mol } (CH_2)_6N_4 \times 6 + \text{số mol } CH_2O}{\text{số mol } (CH_2)_6N_4 \times 4 + \text{số mol } NH_4NO_3}$$

Tính theo công thức trên, tỷ lệ A cho điều kiện tối ưu là 0,80. Tỷ lệ này trong các tài liệu [6, 7] cũng là 0,80.

Có thể thấy là kết quả tối ưu cho hiệu suất tăng không đáng kể so với điều kiện khảo sát ban đầu, có thể là do tỷ lệ nguyên liệu khác nhau nhưng chỉ số A lại không đổi (bằng 0,80).

Như vậy, để hiệu suất HMX cao thì tỷ lệ giữa các nguyên liệu có thể thay đổi trong phạm vi nhất định, nhưng tỷ lệ giữa số nhóm metylen và amin ban đầu cần đảm bảo ở khoảng 0,80.

Kết quả nghiên cứu đã được kiểm nghiệm tại điểm tối ưu (vừa ở cấp độ phòng thí nghiệm với mẻ thí nghiệm 150 g/mẻ và trên pilot với mẻ 1500 g/mẻ. Kết quả hiệu suất phòng thí nghiệm tương tự như kết quả tối ưu hóa với hiệu suất đến 57 %, kết quả trên pilot cho hiệu suất cao nhất đến 55 % (đã tổng hợp trên pilot > 10 kg HMX).

#### 4. KẾT LUẬN

- Khi cố định các thông số nhiệt độ phản ứng  $44 \pm 2$  °C, thời gian (nạp liệu giai đoạn 1 và 2 là 30 phút, thời gian lưu giai đoạn 1 là 0 phút, giai đoạn 2 là 60 phút), lượng axit axetic 388 ml, thì các thông số cho hiệu suất HMX cao nhất 57,27 % là hexamin 0,35 mol, axit nitric 99,5 % 2,03 mol, ammoni nitrat 1,35 mol, paraformandehit 0,10 mol và axetic anhydrit 3,44 mol.

- Tỷ lệ mol giữa các nguyên liệu có thể thay đổi trong phạm vi nhất định, nhưng tỷ lệ giữa số nhóm metylen ban đầu/số nhóm amin ban đầu cần ở khoảng 0,80 sẽ cho hiệu suất HMX cao nhất, khoảng 57 %.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tadeusz Urbanski. *Chemistry and technology of*

*Explosives*, 392-393, Pergamon Press (1984).

2. S. Das, V. D. Raul, N. M. Gawande, R. S. Khopade, V. L. Narasimhan. *Studies on yield improvement of high melting explosive (HMX)*, Indian Journal of Chemical technology, **13**, 404-410 (2006).
3. Zhiyong He, Jun Luo, Chunxu Lu. *Synthesis of HMX via nitrolysis of DPT catalyzed by acidic ionic liquid*, Central European Journal of Energetic Materials, **8**(2), 83-91 (2011).
4. Lukasavage W. J. *HMX compositions and Processes for their preparation*, United State Patent US 6,194,571 (2001).
5. Siele V. I., Benzinger T. M. et al. *Alternative Procedures for Preparing HMX*, Propellants and Explosives, **6**, 67-73 (1981).
6. Ngô Văn Giao, Đỗ Xuân Thanh, Trần Văn Phương, *Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ, thời gian và lượng Anhydrit axetic đến hiệu suất tổng hợp HMX*, Tạp chí nghiên cứu KH&CNQS, **20**, 100-108 (2012).
7. Ngô Văn Giao, Đỗ Xuân Thanh, Trần Văn Phương, *Nghiên cứu điều kiện tổng hợp HMX theo phương pháp Bachmann*, Tạp chí Hóa học, **4**(50), 482-486 (2012).
8. Castorina T. C. et al. (a) *Carbon-14 tracer studies of the nitrolysis of hexamethylenetetramine*, J. Am. Chem. Soc, **82**, 1617-1623 (1960), (b) *Nitrogen-15 tracer studies of the nitrolysis of hexamethylenetetramine*, Proceedings of the 1964 Army Science Conference, US Military Academy, West point, N.Y, **1**, 163-177 (1964).
9. Scranage John Keith. *Mechanistic studies of hexamine and some derevative with electrophiles*, Durham theses, Durham university. Available online at Durham E-theses online: <http://etheses.dur.ac.uk/6562/> (1989).
10. Torbjorn Lundstedt et al. *Experimental design and optimization*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, **42**, 3-40 (1998).

Liên hệ: **Đỗ Xuân Thanh**

Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự  
Số 17, Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam  
E-mail: thanhxom@gmail.com  
Điện thoại: 0904084515.