

正己烷与正十二烷在硝酸体系中的化学行为

周春俐¹, 王 墨¹, 唐洪彬², 李星彦¹, 于 婷², 唐双凌^{1,*}

1. 南京理工大学 化学化工学院和环境与生物工程学院, 江苏 南京 210000;
2. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:通过红外光谱、气相色谱-质谱联用和核磁共振碳谱等分析方法确定了正己烷和正十二烷直链烷烃在硝酸体系中的反应产物,用气相色谱法定量分析了温度、硝酸浓度和反应时间等因素对正己烷和正十二烷硝化产物的影响,利用定制的高压反应釜考察了正己烷、正十二烷在硝酸体系及温度为 150 °C 情况下的压力变化情况。研究表明:高温下正己烷和正十二烷在硝酸体系中的反应产物分别为硝基己烷异构体混合物(2-硝基己烷和 3-硝基己烷)和硝基十二烷异构体混合物(2-硝基十二烷、3-硝基十二烷、4-硝基十二烷、5-硝基十二烷和 6-硝基十二烷),且温度及硝酸浓度对硝化产物影响较大,而反应时间则影响较小。温度为 150 °C 时,正己烷在硝酸体系中产生的最大压力为 3.44 MPa,远大于正十二烷体系下的 1.58 MPa,且随着硝酸比例的增加反应体系产生的压力及反应程度均有所增加。

关键词:乏燃料后处理;直链烷烃;硝化产物;硝酸

中图分类号:TL283 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2021)02-0122-07

doi:10.7538/hhx.2020.YX.2019068

Chemical Behavior of *n*-Hexane and *n*-Dodecane in Nitric Acid System

ZHOU Chun-li¹, WANG Mo¹, TANG Hong-bin², LI Xing-yan¹,
YU Ting², TANG Shuang-ling^{1,*}

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210000, China;
2. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The reaction products of *n*-hexane and *n*-dodecane linear alkanes in nitric acid system were determined by infrared spectroscopy, gas chromatography-mass spectrum and nuclear magnetic carbon spectrum. The effects of temperature, nitric acid concentration and reaction time on the *n*-hexane and *n*-dodecane nitration products were quantitatively analyzed by gas chromatography. The pressure change of *n*-hexane and *n*-dodecane with nitric acid at a temperature of 150 °C using a high pressure reactor was investigated. The results show that the reaction products of *n*-hexane and *n*-dodecane in the nitric acid system at high temperature are a mixture of nitrohexane isomers(2-nitrohexane and 3-nitrohexane) and a mixture of nitrododecane isomers(2-, 3-, 4-, 5-, 6-nitrododecane). The temperature and nitric acid

收稿日期:2019-08-26;修订日期:2019-11-06

基金项目:乏燃料后处理科研专项(049);国家自然科学基金中核集团联合基金(U1867203)

作者简介:周春俐(1995—),女,山东济宁人,硕士研究生,应用化学专业,E-mail: 884750739@qq.com

* 通信联系人:唐双凌(1971—),男,广西桂林人,副研究员,从事辐射防护与核安全研究,E-mail: tshling@163.com

concentration are the greater factor impacting on degradation products, while the reaction time affects smaller. When the temperature is 150 °C, the maximum pressure of *n*-hexane in the nitric acid system is 3.44 MPa, which is much higher than the pressure of 1.58 MPa of the *n*-dodecane system. And as the proportion of nitric acid increases, the pressure and the degree of reaction generated by the reaction system increase.

Key words: spent fuel reprocessing; linear alkane; nitrification product; nitric acid

乏燃料的后处理对于核能生产中铀和钚的经济使用是必不可少的^[1],其中以磷酸三丁酯(TBP)为萃取剂、直链烷烃为稀释剂的PUREX流程是目前世界上工业广泛应用的水法流程。添加稀释剂的目的是为了改变TBP的物理性质并降低有机溶剂的粘度和密度,这是改善两相分离的关键步骤,也是大规模溶剂萃取过程所必需的。由于后处理过程中溶剂与硝酸接触并长时间暴露在高温与辐射环境中,因此会导致TBP和稀释剂烷烃发生降解,降解产物会降低溶剂性能使萃取分离效果变差^[2]。同时在蒸发浓缩工艺过程中,痕量有机溶剂在硝酸浓度过高以及重金属硝酸盐存在下会形成红油,一旦形成红油,就会在合适的条件下产生热失控分解,释放大气体引发剧烈的爆炸事故^[3]。到目前为止,全球已发生6次所谓的红油爆炸事故^[4-8],造成了不同程度的设备损坏以及环境污染。

目前针对TBP与硝酸反应体系下的研究成果较多^[9-13],稀释剂对TBP降解过程的影响也略有涉及^[14-17],而围绕稀释剂烷烃单独与硝酸反应体系的研究则较少。关于稀释剂辐射降解的研究成果表明,降解产物主要包括硝基烷烃、硝酸酯(亚硝酸酯)、羧酸、酮等^[2,18-19],最近有文献^[20]分析了稀释剂在 γ 射线辐射下的反应产物,包括十二烷醇异构体和硝基十二烷异构体的混合物。由于正己烷、正十二烷均为直链烷烃且均不溶于水,化学性质也十分相似。因此,结合实际操作环境,本工作选择正己烷作为稀释剂在强辐射条件下的一个代表性降解产物。本工作拟将正己烷和正十二烷作为研究对象,确定其在硝酸环境中的反应产物以及温度、硝酸浓度、反应时间等因素与硝化产物的关系。另外,拟通过高压密闭反应釜中压力的监测来研究“红油”爆炸反应的前兆。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

正己烷、硝酸,分析纯,南京化学试剂公司;正

十二烷,分析纯,上海迈瑞尔化学公司;其它试剂均为市售分析纯。

50 mL 水热反应釜,南京大卫仪器公司;NICOLET IS10 型红外光谱仪、ISQ 型气相色谱-质谱联用仪,美国赛默飞世尔公司;GC-2014C 型气相色谱仪,日本岛津公司;AVANCE III 500 MHz 核磁共振谱仪,瑞士布鲁克公司;高压反应釜,由某仪器公司按照南京理工大学要求定制。

1.2 实验方法

1.2.1 合成方法 准确移取一定体积的烷烃和已知浓度的硝酸溶液于聚四氟乙烯内衬中,将装有物料的内衬放入不锈钢釜中拧紧,接着放入烘箱中进行反应,反应结束后取出反应釜冷却至室温,开釜取出物料。将反应液置于分液漏斗中静置分层,取上层有机相加入饱和碳酸氢钠水溶液洗涤3遍,分液,然后用无水硫酸钠干燥有机相,将预处理后的有机相用于后面的分析测定。图1为正十二烷-硝酸体系反应得到的红色油状物。



$\theta = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 12\text{ h}$, $c(\text{HNO}_3) = 6\text{ mol/L}$

图1 合成的红色油状物

Fig. 1 Red oil synthesized from *n*-dodecane

1.2.2 气相色谱-质谱联用分析条件 色谱分析条件:溶剂,正己烷;色谱柱型号,DB-5HT 15 m \times ϕ 0.25 mm;柱温,50 °C下保持3 min,以20 °C/min升温至100 °C,保持3 min,以12 °C/min升温至230 °C,保持4 min,以5 °C/min升温至260 °C,

以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 再保持 14 min ; 进样不分流; 进样口温度, $285\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。质谱条件(EI): 离子源温度, $230\text{ }^{\circ}\text{C}$; 电子能量, 70 eV ; 扫描范围, $m/z=30\sim 650$ 。

1.2.3 反应过程中的压力探究 正己烷和正十二烷与 HNO_3 反应过程中的压力探究是在密闭高压反应釜中进行的, 装置示意图示于图 2。如图 2 所示, 该仪器釜体材料为锆材, 体积容量为 0.5 L , 反应体系工作温度为室温 $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 工作压力为 $0\sim 10\text{ MPa}$ 。同时仪器设有故障处理装置可以保障反应过程安全进行, 反应过程中的压力及温度数据可通过电脑远程操控实时记录并导出。

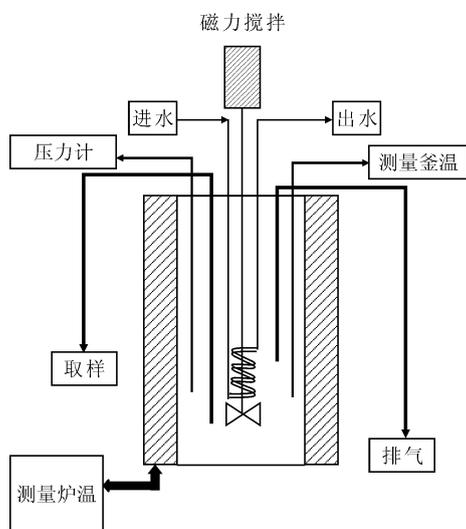


图 2 高压反应釜示意图

Fig. 2 Schematic of high pressure reactor

2 结果与讨论

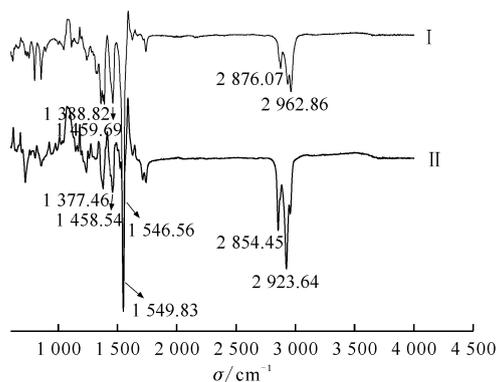
2.1 烷烃-硝酸体系产物的红外分析

图 3 为正己烷和正十二烷在硝酸体系中产物的 IR 光谱图。如图 3 曲线 I 所示, 1546.56 cm^{-1} 处的吸收峰为硝基烷 ($-\text{NO}_2$) 的反对称伸缩吸收峰, 1388.82 cm^{-1} 处为对称伸缩吸收峰; 另外 2962.86 cm^{-1} 、 2876.07 cm^{-1} 、 1459.69 cm^{-1} 处的吸收峰为烷基链上的伸缩振动。类似地, 图 3 曲线 II 也存在硝基烷 ($-\text{NO}_2$) 的吸收峰, 即 1549.83 cm^{-1} 和 1377.46 cm^{-1} 。说明烷烃-硝酸体系反应产物含有硝基烷烃。

2.2 烷烃-硝酸体系产物的 GC-MS 分析

正己烷-硝酸体系产物的 GC 图示于图 4。由图 4 发现有两组气相峰, 两个峰的质谱图示于

图 5。通过谱图库检索, 保留时间为 5.69 min 时的物质为 2-硝基己烷, 保留时间为 5.97 min 时的物质为 3-硝基己烷。由图 5 两个质谱图可以明显地看到相对分子质量为 85.10 的碎片峰, 猜测其为硝基己烷打掉一个硝基而得到的一 C_6H_{13} 。



I —— 正己烷, II —— 正十二烷

图 3 正己烷-硝酸和正十二烷-硝酸体系产物的 IR 图

Fig. 3 Infrared spectrum of products of *n*-hexane-nitric acid and *n*-dodecane-nitric acid system

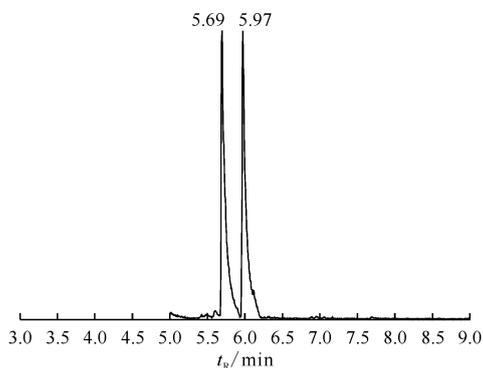


图 4 正己烷-硝酸体系产物的 GC 图

Fig. 4 Gas chromatography of products of *n*-hexane-nitric acid system

正十二烷-硝酸体系产物的 GC 图示于图 6。由图 6 可知, 保留时间为 9.80 min 的峰为原料正十二烷, 通过数据库检索可知保留时间 14.79 、 14.81 、 14.87 、 15.05 、 15.32 min 时的物质为硝基十二烷的 5 种异构体(2-硝基十二烷、3-硝基十二烷、4-硝基十二烷、5-硝基十二烷和 6-硝基十二烷), 其中保留时间为 14.87 min 时的质谱图示于图 7。由图 7 可以看到, 硝基十二烷未能像硝基己烷一样观测到特征性的分子裂片峰, 这可能是由于十二烷产物的碳链太长, 其烷基链的分子离子峰强度掩盖了硝基峰。

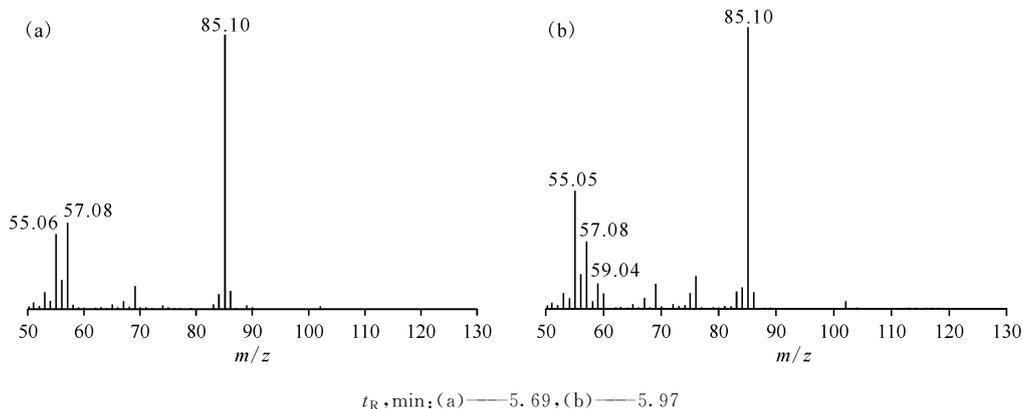


图 5 正己烷-硝酸体系产物 GC 图中各峰对应物质的质谱图

Fig. 5 Mass spectrum of each peak in the gas chromatography of *n*-hexane-nitric acid system

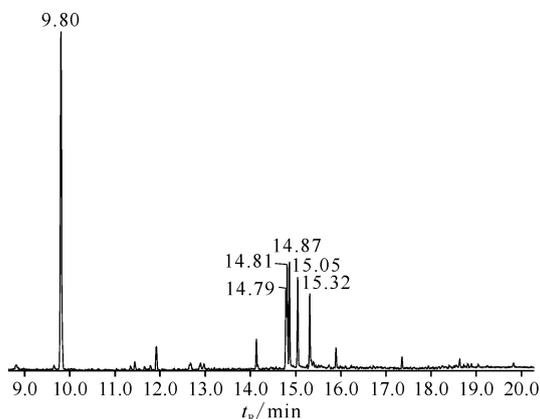


图 6 正十二烷-硝酸体系产物的 GC 图

Fig. 6 Gas chromatography of products of *n*-dodecane-nitric acid system

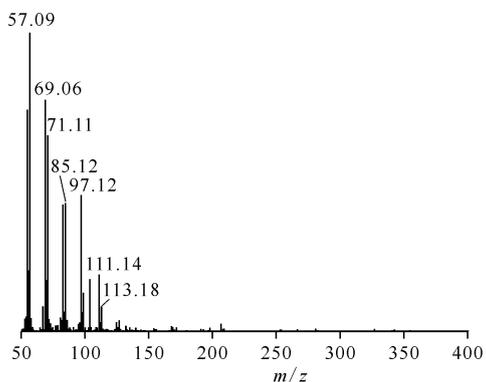


图 7 正十二烷-硝酸体系产物 GC 图中 $t_R = 14.87$ min 对应物质的质谱图

Fig. 7 Mass spectrum of peak at 14.87 min in the gas chromatography of *n*-dodecane-nitric acid system

2.3 烷烃-硝酸体系产物的核磁共振分析

正己烷-硝酸和正十二烷-硝酸体系产物的核磁共振谱示于图 8, 根据文献[21]数据从图 8(a)中可以判断化学位移 83.31 ppm 和 89.94 ppm 的两

组峰分别为 2-位和 3-位硝基所连碳的化学位移, 即确定了正己烷-硝酸体系下的产物有 2-硝基己烷和 3-硝基己烷, 该结果与 GC-MS 分析一致。由正十二烷-硝酸产物的 ^{13}C NMR 谱(图 8(b))显

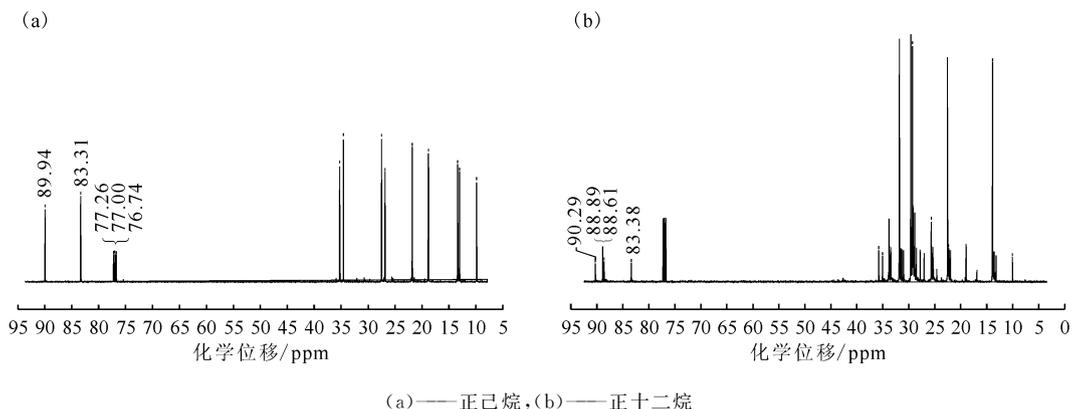


图 8 正己烷-硝酸和正十二烷-硝酸体系产物的 ^{13}C 核磁共振图

Fig. 8 ^{13}C NMR of products of *n*-hexane-nitric acid and *n*-dodecane-nitric acid system

示了四组碳信号,化学位移分别为 83.38、88.61、88.89、90.29 ppm, 仔细分析发现化学位移为 88.89 ppm 处是未分裂的两个峰,结合 GC 的分析结果可知化学位移在 83.38~90.29 ppm 之间有 5 组峰。根据文献[19]碳谱数据推测产物包括 2-硝基十二烷、3-硝基十二烷、4-硝基十二烷、5-硝基十二烷和 6-硝基十二烷。

2.4 各因素对直链烷烃硝化反应的影响

利用气相色谱对产物定量分析,分别探究了温度、硝酸浓度、反应时间等因素对直链烷烃硝化反应的影响,结果示于图 9。其中当硝酸浓度为 6 mol/L、反应时间为 4 h、烷烃与硝酸摩尔比为 1:1 时,不同温度下正己烷和正十二烷在硝酸溶液中硝化产物产率变化示于图 9(a)。如图 9(a)所示,当反应温度由 110 °C 升高到 150 °C 时,正己烷和正十二烷硝化产物的产率显著增加,而当温度升高到 160 °C 时,产率有所下降,主要因为高温可能会引起烷烃稀释剂及产物发生碳化。

当反应温度为 150 °C、反应时间为 4 h、烷烃与硝酸摩尔比为 1:1 时,研究了硝酸浓度对硝化产物形成的影响,其结果示于图 9(b)。如图 9(b)所示,当硝酸浓度范围为 2~10 mol/L 时,正己烷的硝化产率呈现先增加后降低的趋势,当硝酸浓度为 6 mol/L 时,正己烷的硝化产率达到最大值。对于正十二烷,硝化产率随着硝酸浓度的增加而逐渐增加,当硝酸浓度为 10 mol/L 时,硝化产率最大。当温度、时间和摩尔比一定的情况下,硝酸浓度越高,越容易分解生成 NO_2 ,产生的 NO_2 浓度越高,烷烃与硝酸的硝化反应越容易发生。由于正己烷沸点低,当硝酸溶液在 150 °C 下分解生成 NO_2 时,正己烷与硝酸的反应过程为均匀的气

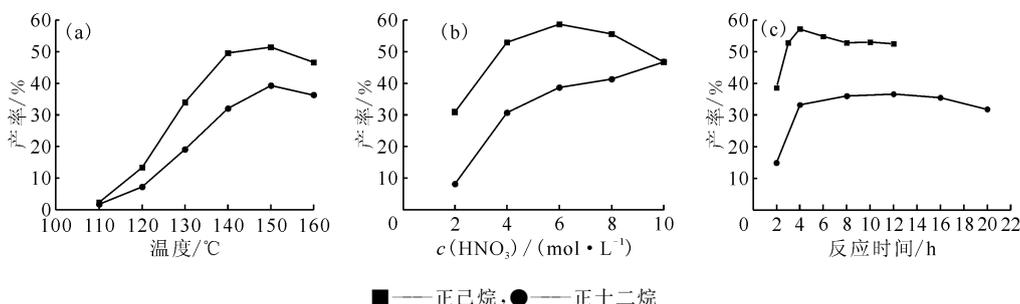
相反应;而正十二烷沸点高,在该温度下反应为气-液相界面反应,此时反应体系为两相。因此正己烷比正十二烷更容易与硝酸反应,达到最大反应产率时所对应的硝酸浓度也就更低。

当反应温度为 150 °C、硝酸浓度为 6 mol/L、烷烃与硝酸的摩尔比为 1:1 时,反应时间对硝化产物产率的影响情况示于图 9(c)。对于正己烷-硝酸体系分别探究了反应时间为 2、4、6、8、10、12 h 的产率变化,由图 9(c)可以看出,正己烷硝化反应产率在 4 h 时达到最大,随着时间的继续增加而减小之后反应产率基本不变。对于正十二烷-硝酸体系探究了反应时间在 2~20 h 范围内的产率变化,当反应时间为 12 h 时,正十二烷硝化反应产率达到最大值,且随着时间的继续增加有微弱减小。从上述结论可以看出,反应一段时间后烷烃硝化产率受反应时间的影响较小。

2.5 烷烃-硝酸体系下的压力探究

正己烷-硝酸体系及正十二烷-硝酸体系反应过程中压力随时间的变化曲线示于图 10,其中硝酸浓度为 6 mol/L,反应釜内部温度设为 150 °C。

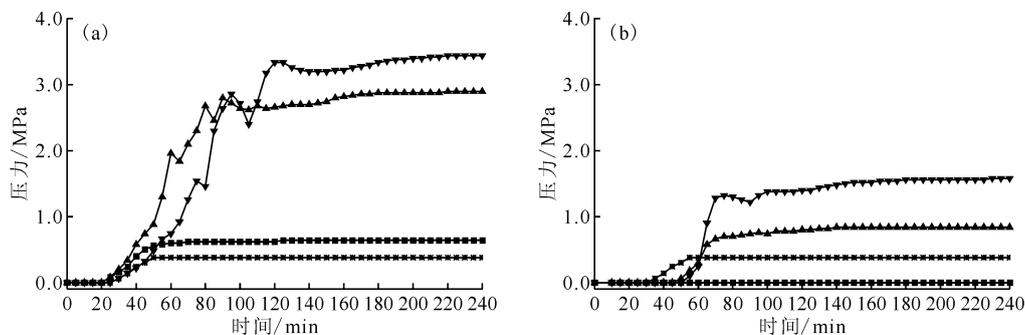
从图 10(a)可以看出,单独稀硝酸水溶液产生的最大压力为 0.38 MPa,正己烷产生的最大压力为 0.64 MPa,而正己烷/ HNO_3 摩尔比 1:1 时产生的最大压力为 2.90 MPa,正己烷/ HNO_3 摩尔比 1:2 时产生的最大压力为 3.44 MPa。因此,正己烷-硝酸的反应体系与正己烷或稀硝酸相比,压力显著升高,这意味着当硝酸和有机物接触时可促进硝酸的分解,系统压力也瞬间增加。根据文献[22],萃取剂和稀释剂与硝酸在高温下接触可以产生大量气体,如 NO_2 、 NO 、 CO_2 、 N_2 等。另外,系统压力也会随着硝酸含量的增加而显著增加,且反应过程中放热更加剧烈。



(a)—— $c(\text{HNO}_3)=6 \text{ mol/L}$,反应 4 h,烷烃与硝酸摩尔比为 1:1;(b)——150 °C,反应 4 h,烷烃与硝酸摩尔比为 1:1;
(c)——150 °C, $c(\text{HNO}_3)=6 \text{ mol/L}$,烷烃与硝酸摩尔比为 1:1

图 9 反应温度(a)、硝酸浓度(b)和反应时间(c)对烷烃硝化的影响

Fig. 9 Effect of reaction temperature(a), nitric acid concentration(b) and reaction time(c) on alkane nitration



$c(\text{HNO}_3) = 6 \text{ mol/L}$, 反应釜内部温度 150°C

(a): * — HNO_3 , ■ — 正己烷, ▲ — 正己烷/ HNO_3 摩尔比 1 : 1, ▼ — 正己烷/ HNO_3 摩尔比 1 : 2;

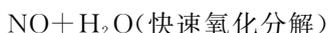
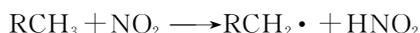
(b): * — HNO_3 , ■ — 正十二烷, ▲ — 正十二烷/ HNO_3 摩尔比 1 : 1, ▼ — 正十二烷/ HNO_3 摩尔比 1 : 2

图 10 正己烷-硝酸体系(a)和正十二烷-硝酸体系(b)的时间-压力曲线

Fig. 10 Time-pressure curves of *n*-hexane-nitric acid system(a) and *n*-dodecane-nitric acid system(b)

同时探究了正十二烷-硝酸体系反应过程中的压力变化,如图 10(b)所示,单独稀硝酸水溶液产生的最大压力为 0.38 MPa,正十二烷产生的最大压力为 0 MPa(因为正十二烷的沸点为 217°C),而正十二烷/ HNO_3 摩尔比为 1 : 1 时产生的最大压力为 0.84 MPa,正十二烷/ HNO_3 摩尔比 1 : 2 时产生的最大压力为 1.58 MPa。该结果与正己烷-硝酸体系的情况类似,即当硝酸的比例增加时,反应体系的压力将显著增加。

猜测烷烃与硝酸在一定条件下可发生剧烈的氧化还原反应,生成大量的气体产物,从而使反应体系压力迅速增加。基于正己烷与正十二烷的上述结果可以看到,正十二烷-硝酸反应体系产生的压力远低于正己烷-硝酸体系,也就是说,与长链烷烃-硝酸体系相比,短链烷烃-硝酸体系提供了更高的压力并且放热更加剧烈。主要因为正己烷在 150°C 下与硝酸的反应为气相反应,反应分子亲密接触,反应过程中产生的压力更大;而正十二烷在该条件下为液相反应,反应分子接触少,相应的产生的气体量少,压力也更小。根据以上分析,产物中未检测到醇或硝酸酯,怀疑硝酸酯发生了快速氧化分解,这可能是导致体系压力迅速增加的关键。可能的反应机理如下:



3 结论

(1) 正己烷和正十二烷在硝酸中的化学行为研究表明长链或短链烷烃均可形成硝基化合物。红外光谱、GC-MS 和 ^{13}C NMR 等分析方法确定了正己烷-硝酸体系下的产物是 2-硝基己烷和 3-硝基己烷的混合物;正十二烷-硝酸体系下的产物是 2-硝基十二烷、3-硝基十二烷、4-硝基十二烷、5-硝基十二烷和 6-硝基十二烷的混合物。

(2) 气相色谱定量分析结果表明,硝基化合物的形成受温度及硝酸浓度的影响较大,反应时间影响较小。

(3) 根据高压反应釜测得正己烷-硝酸及正十二烷-硝酸反应体系下的时间-压力曲线,结果表明:与正十二烷-硝酸体系相比,正己烷-硝酸体系产生的压力更大;随着硝酸比例的增加,烷烃与硝酸反应过程中产生的压力和反应程度均有所增加。

(4) 根据产物定性分析及时间-压力曲线,推测反应体系压力迅速增加与硝酸酯的快速氧化分解密切相关,提出了可能的反应机理。

参考文献:

- [1] Tahraqui A, Morris H. Decomposition of solvent extraction media during nuclear reprocessing: literature review[J]. Sep Sci Technol, 1995, 30(12): 2603-2607.
- [2] Neace J C. Diluent degradation products in the Purex solvent[J]. Sep Sci Technol, 1983, 18: 1581.
- [3] Gordon P L. Synthesis and energetic content of red

- oil[J]. *J Hazard Mater*, 1994, 39: 87-105.
- [4] Gray L W. Explosion and fire during conversion of liquid uranyl nitrate to solid uranium oxide[J]. *Nucl Saf*, 1978, 19(1): 1-91.
- [5] McKibben J M. Explosion and fire in the uranium trioxide production facilities at the Savannah River Plant on February 12, DPSPU/Tech-76-11-1[R]. Aiken: Savannah River Plant, 1976.
- [6] Durant W S. Red oil explosions at the Savannah River Plant, DP-MS-83-142[R]. Aiken: Savannah River Laboratory, 1983.
- [7] James N J, Sheppard G T. Red oil hazards in nuclear fuel reprocessing[J]. *Nucl Eng Des*, 1991, 130(1): 59-69.
- [8] Colven T J, Nichols G M, Siddall T H. TNX evaporator incident January 12, DP-25[R]. Augusta: Savannah River Laboratory, 1953.
- [9] 宋凤丽, 李金英, 周常新, 等. TBP 萃取体系辐解产物的分析[J]. *核化学与放射化学*, 2011, 33(1): 12-17.
- [10] Lesage D, Virelizier H, Jankowski C K, et al. Identification of minor products obtained during radiolysis of tributylphosphate[J]. *Spectrosc*, 1997, 13: 275-290.
- [11] Usachev V N. A solubility of TBP and its degradation products in concentrated uranyl nitrate solutions and of uranyl nitrate in TBP at elevated temperatures[J]. *Radiochem*, 2004, 146: 471-474.
- [12] Belova E V. Exothermic processes in mixtures of TBP with nitric acid[J]. *Radiochem*, 2017, 59: 512-519.
- [13] Kumar S, Sinha P K, Mudali U K, et al. Thermal decomposition of red-oil/nitric acid mixtures in adiabatic conditions[J]. *Radioanal Nucl Chem*, 2011, 289(2): 545-549.
- [14] Mishra S, Soda A K, Sridhar M. Identification of diluent degradation products in radiolyzed Purex solvent[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2018, 36(1): 54-65.
- [15] Egorov G F, Afanas'ev O P, Zilberman B Y. Radiation-chemical behavior of TBP in hydrocarbon and chloro hydrocarbon diluents under conditions of reprocessing of spent fuel from nuclear power plants[J]. *Radiochem*, 2002, 44: 151-156.
- [16] Smitha V S. Effects of diluents on the reaction hazards of tributyl phosphate with nitric acid[J]. *Org Process Res Dev*, 2014, 18: 1821-1827.
- [17] 张春龙, 曹智, 赵善桂, 等. 绝热条件下磷酸三丁酯-正十二烷-硝酸体系放热反应行为[J]. *核化学与放射化学*, 2017, 39(6): 403-408.
- [18] Duncan A, Naylor A, Warner B F. Fission product behavior in the first contactor of a TBP process[C]. *Solvent Extr Chem Metals; Proc. Int. Conf*, London, 1965.
- [19] Stieglitz L, Becker R. Chemical and radiolytic solvent decomposition in the PUREX process[J]. *Kerntechnik*, 2018, 46: 76-80.
- [20] Mishra S, Soda A K. Identification of diluent degradation products in radiolyzed PUREX solvent[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2018, 36: 54-65.
- [21] Palmieri A, Gabrielli S, Ballini R. Easy and direct conversion of tosylates and mesylates into nitroalkanes[J]. *Beilstein J Org Chem*, 2013, 9: 533-536.
- [22] Hou Y, Barefield E K, Tedder D W. Thermal decomposition of nitrated tributyl phosphate, WSRC-RP-95-259[R]. Aiken SC: Westinghouse Savannah River Company, 1995.