

NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH CHẾ TẠO CHẤT CHÁY QUÂN SỰ TPA

VƯƠNG VĂN TRƯỜNG, PHẠM DUY NAM, NGUYỄN TRỌNG DÂN, NGUYỄN VĂN LƯỢNG

I. MỞ ĐẦU

Từ những năm 1960 - 1970, quân đội nước ngoài đã phát triển hỗn hợp cháy có thành phần chính là trietyl nhôm (TEA) được làm đặc bằng polyisobutylen (PIB). Hỗn hợp này còn được gọi là chất tự cháy được làm đặc (thickened pyrophoric agent-viết tắt là TPA). Hỗn hợp cháy này có độ nhớt 200.000 ± 50.000 cSt ở 40°C , được phân tán thành các hạt tương đối lớn khi đạn chạm mục tiêu, có khả năng bám dính tốt và tự bùng cháy khi tiếp xúc với không khí, tạo ra các đám cháy có bức xạ nhiệt đạt cường độ $1 - 2 \text{ cal/cm}^2/\text{s}$ với nhiệt độ dao động $760 \div 1200^\circ\text{C}$ [7].

TEA có thể được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau [3,4,5,6], nhưng hai phương pháp sau là đáng chú ý nhất:

- Phương pháp tổng hợp trực tiếp:

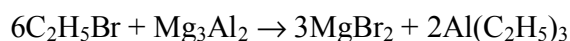
Phương pháp này được Ziegler thực hiện theo phương trình phản ứng:



Hiện nay, phương pháp này đang được sử dụng phổ biến để tổng hợp TEA trong công nghiệp cho hiệu suất cao, sản xuất qui mô lớn, giá thành rẻ. Tuy nhiên tổng hợp theo phương pháp này đòi hỏi thiết bị phản ứng ở áp suất cao và các thiết bị phụ trợ đi kèm phức tạp mà điều kiện hiện nay chưa đáp ứng được.

- Phương pháp tổng hợp từ etyl bromua với hợp kim Al-Mg:

Karl Ziegler đã dùng hợp kim Al-Mg để phản ứng với etyl bromua tạo TEA trong khí quyển trơ theo phương trình:



Theo phương pháp này, TEA được tổng hợp từ hợp kim Al-Mg và etyl bromua. Hợp kim được đưa vào phản ứng ở dạng bột mịn, với xúc tác I_2 , phản ứng ban đầu ở nhiệt độ phòng trong môi trường trơ (khí Argon hoặc Nitơ). Bằng phương pháp này có thể cho hiệu suất khoảng $75 \div 80\%$, sản phẩm thường chứa tạp chất là hợp chất của brom, hàm lượng brom trong sản phẩm cuối cùng khoảng $7 \div 15\%$. Để loại hết brom phải dùng natri hoặc magiê kim loại để khử.

Từ các dữ kiện phân tích trên chúng tôi đã chọn phương pháp tổng hợp TEA từ etyl bromua và hợp kim Al-Mg để nghiên cứu tổng hợp TEA.

TEA ngoài mục đích sử dụng làm chất cháy trong quân sự thì còn được dùng làm xúc tác trong tổng hợp polime, tổng hợp các ancol cao phân tử và có một số ứng dụng đặc biệt khác. Do vậy việc nghiên cứu tổng hợp TEA và nghiên cứu chế tạo TPA từ TEA là cần thiết, có ý nghĩa thực tiễn cao.

II. THỰC NGHIỆM

Phản ứng tổng hợp TEA từ etyl bromua và hợp kim Al-Mg là phản ứng dị thể. Ngoài sản phẩm của phản ứng là TEA ở dạng lỏng, phản ứng còn sinh ra một lượng $MgBr_2$ rất lớn ở trạng thái rắn gây khó khăn cho việc khuấy trộn. Do đó, để phản ứng được triệt để chúng tôi đã tiến hành phản ứng theo 2 giai đoạn: Giai đoạn một điều chế hỗn hợp etyl nhôm bromua (HH), giai đoạn 2 là khử hóa HH thành TEA.

2.1. Tổng hợp chất trung gian etyl nhôm bromua (HH)

Cân 288 g hợp kim Al-Mg (75% Al, 25% Mg), đóng 150 ml etylbromua, cho các hoá chất vào bình cầu 3 lít 4 cổ, đặt lên bếp điện. Lắp máy khuấy cơ, sinh hàn làm lạnh bằng nước đá, nhiệt kế, phễu nhỏ giọt (phễu cân bằng áp suất). Thêm 1g I_2 vào bình phản ứng, tro hoá toàn bộ hệ phản ứng bằng khí argon.

Điều chỉnh máy khuấy ở tốc độ 400 - 500 vòng/phút, sau khoảng 10 - 15 phút phản ứng khơi mào bắt đầu. Thêm từ từ 740 ml etylbromua vào bình phản ứng từ phễu nhỏ giọt, điều chỉnh tốc độ nhỏ giọt etylbromua sao cho nhiệt độ phản ứng luôn duy trì ở khoảng nhiệt độ khảo sát.

Sau khi thêm hết etylbromua (mất khoảng 3h), duy trì phản ứng ở nhiệt độ này thêm khoảng 1h nữa. Tháo nước làm mát sinh hàn, thêm từ từ 92 g (4 mol) Na kim loại sao cho phản ứng luôn được giữ ở nhiệt độ 140 - 160°C trong khoảng 2,5h, sau đó duy trì phản ứng ở nhiệt độ này thêm khoảng 1h nữa. Cất thu sản phẩm bằng bơm chân không ở áp suất 5 - 10 mmHg, hiệu suất 65% (470 gam).

2.2. Khử hóa hỗn hợp HH thành TEA

Cân 1200 g hỗn hợp HH vào bình cầu 3 lít 4 cổ nhám 29, đặt trên bếp điện. Lắp sinh hàn, máy khuấy cơ, nhiệt kế, bộ phận thêm chất rắn Na, toàn bộ hệ phản ứng được tro hoá bằng khí argon. Gia nhiệt và duy trì nhiệt độ ở 140 - 160°C, điều chỉnh tốc độ khuấy ở 400 - 500 vòng/phút.

Thêm từ từ 114 g Na vào hỗn hợp phản ứng sao cho nhiệt độ phản ứng được duy trì trong khoảng nhiệt độ trên, (thời gian thêm Na khoảng 2h), nếu nhiệt độ tăng cao trên 160°C cần phải dùng quạt để làm mát. Khi thêm hết Na duy trì phản ứng ở nhiệt độ này trong khoảng 1h nữa. Thay hệ cất chân không, cất thu sản phẩm bằng bơm chân không dầu ở áp suất 5 - 10 mmHg, hiệu suất 81% (690 gam).

2.3. Điều chế TPA

Cân 1500 g TEA vào bình cầu 3 lít 4 cổ đã được tro hoá bằng khí argon, lắp sinh hàn, nhiệt kế, máy khuấy cơ.

Thêm 90 g PIB (PIB được cắt nhỏ với kích thước mỗi chiều nhỏ hơn 0,5 cm) vào bình, bật máy khuấy ở tốc độ 250 - 350 vòng/phút, bật bếp đun và duy trì nhiệt độ $100 \pm 5^\circ C$. Duy trì điều kiện về tốc độ khuấy và nhiệt độ cho đến khi các hạt PIB tan hết (không nhìn thấy hạt PIB bằng mắt thường) trong khoảng 10h, thu được dung dịch đồng thể PIB trong TEA.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kết quả khảo sát mẫu TPA trong đạn cháy

Để làm cơ sở cho việc nghiên cứu chế thử TPA bằng công nghệ trong nước, các chỉ tiêu của TPA trong đạn cháy do nước ngoài sản xuất đã được khảo sát. Kết quả được giới thiệu trong bảng 1.

Bảng 1. Chỉ tiêu kỹ thuật của mẫu TPA trong đạn cháy do nước ngoài sản xuất

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị tính	Kết quả
1	Dạng sản phẩm		Dạng lỏng trong
2	Độ nhớt dung dịch TPA 20% v/v trong <i>o</i> -diclobenzen ở 30 °C	cSt	19,18
3	Khối lượng riêng ở 20 °C	g/ml	0,8344
4	Nhiệt độ cháy lớn nhất	°C	1200
5	Nhiệt lượng cháy	Kcal/g	12,74
6	Hàm lượng nhôm	%	20,71
7	Hàm lượng chất làm đặc	%	5,7

3.2 Tổng hợp TEA

3.2.1. Tổng hợp chất trung gian HH

Chúng tôi đã tiến hành khảo sát phản ứng điều chế HH bằng cách cho hợp kim Al-Mg tỉ lệ 75/25, kích thước hạt 100÷200 mesh. Sau đó đó sử dụng Na và Mg kim loại làm tác nhân khử giai đoạn 1 để khảo sát điều kiện phản ứng. Kết quả được cho trong bảng 2.

Bảng 2. Kết quả khảo sát điều kiện tổng hợp chất trung gian HH

Nguyên liệu	Nhiệt độ phản ứng, (°C)	Thời gian (h)	Khối lượng sản phẩm (g)	D (g/ml)	Hàm lượng Br (%)	Hiệu suất (%)
M ₁	160 - 170	10	376	1,220	48,1	75,2
		15	309	1,180	46,8	63,7
		20	192	1,137	40,8	45,1
	180 - 190	10	309	1,159	45,9	65,0
		15	241	1,133	40,2	57,3
		20	168	1,123	38,9	40,9
M ₂	160 - 170	10	371	1,145	42,3	69,5
		15	268	1,136	40,7	62,9
		20	188	1,103	37,2	47,2
	180 - 190	10	265	1,128	39,6	63,6
		15	224	1,119	38,5	55,1
		20	154	1,055	36,1	39,5
N ₁	100 - 120	3,5	316	1,031	34,7	83,4
		4,5	289	0,998	31,1	81,1
		5,5	276	0,980	29,7	79,3
	140 - 160	3,5	300	1,011	32,5	82,5
		4,5	278	0,974	29,2	80,6
		5,5	269	9,65	28,9	78,4

Trong đó:

- M_1 là Mg kim loại kích thước hạt $40 \div 90$ mesh
- M_2 là Mg kim loại kích thước hạt $100 \div 200$ mesh
- N_1 là natri kim loại được cắt nhỏ kích thước mỗi chiều nhỏ hơn 0,5 cm

Kết quả bảng 2 cho thấy với Na kim loại, nhiệt độ phản ứng $140 \div 160^\circ\text{C}$ thời gian phản ứng 4,5 giờ cho hiệu suất cao và hàm lượng brom là thấp nhất.

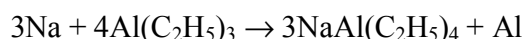
3.2.2. Khử hóa hỗn hợp HH thành TEA

Để thu được TEA với độ tinh khiết cao hơn chúng tôi đã dùng Na kim loại để khử Br còn lại trong sản phẩm ở giai đoạn trên. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát tỉ lệ mol Na/Br để tìm ra tỉ lệ thích hợp nhất. Kết quả khảo sát được đưa ra trong bảng 3.

Bảng 3. Kết quả khảo sát tỉ lệ Na/Br điều chế TEA

TT	Tỉ lệ mol Na/Br	Khối lượng sản phẩm (g)	Hàm lượng Br (%)	Hàm lượng nhôm (%)	Hiệu suất (%)
1	1,00/1,00	440	10,5	21,6	91,3
2	1,05/1,00	382	4,2	22,5	85,7
3	1,075/1,00	356	1,6	22,9	82,4
4	1,10/1,00	345	0,0	23,2	81,2
5	1,15/1,00	327	0,0	23,3	76,8

Từ số liệu khảo sát bảng trên ta thấy rằng khi tỉ lệ Na/Br nhỏ hơn 1,1 sản phẩm cuối cùng vẫn còn một lượng nhất định Br chưa bị khử. Khi tỉ lệ $\text{Na/Br} \geq 1,1$ Br đã bị khử hết, nhưng khi tỉ lệ Na/Br càng lớn hiệu suất càng giảm vì Na dư có phản ứng phụ sau [5]:



Tỉ lệ Na/Br bằng 1,1 là thích hợp nhất, đảm bảo khử hết Br và cho hiệu suất khá.

3.3. Quy trình chế tạo hỗn hợp chất tự cháy TPA

Theo các tài liệu tham khảo và kết quả phân tích chất cháy TPA trong đạn cháy của Mỹ, thì trong hỗn hợp TPA có khoảng 5÷6% chất làm đặc PIB (polyisobutylen). Chúng tôi chọn loại PIB có khối lượng phân tử trung bình nằm trong khoảng khoảng 1.000.000÷7.000.000 để khảo sát hàm lượng cũng như điều kiện chế tạo hỗn hợp TPA. Các kết quả khảo sát được giới thiệu trong bảng 4. Theo kết quả bảng 4, mẫu số 4 với PIB chiếm 6 phần khối lượng có độ nhớt tương đương với độ nhớt xác định được đối với mẫu TPA tiêu chuẩn. Do đó có thể kết luận với tỉ lệ 6 phần khối lượng PIB cho 100 phần khối lượng TEA và các điều kiện như trên là thích hợp để chế tạo hỗn hợp cháy TPA.

Bảng 4. Kết quả khảo sát hàm lượng chất làm đặc

TT	Phần khối lượng PIB	Phần khối lượng TEA	Độ nhớt của dung dịch 20% v/v trong <i>o</i> -diclobenzen (cSt)
1	2	100	-
2	3	100	-
3	5	100	13,432
4	6	100	19,610
5	7	100	25,951

3.4. Kết quả phân tích và thử nghiệm thực tế sản phẩm TPA

Kết quả đo các chỉ tiêu kỹ thuật của TPA được giới thiệu trong bảng 5. Về cơ bản TPA điều chế được đạt các chỉ tiêu sản phẩm của nước ngoài sản xuất.

Bảng 5. Kết quả đo các chỉ tiêu kỹ thuật TPA

Tên chỉ tiêu chất lượng	Đơn vị đo	Sản phẩm của nước ngoài	Sản phẩm chế tạo
1. Dạng sản phẩm		Dạng lỏng, nhớt cao, từ không màu đến màu trắng nhạt	Dạng lỏng, nhớt cao, từ không màu đến màu xám nhạt
2. Khối lượng riêng	g/ml	0,83	0,83
3. Hàm lượng nhôm	%	20,71	20,04
4. Độ nhớt dung dịch TPA 20% v/v trong <i>o</i> -diclobenzen	cSt	19,18	19,80
5. Nhiệt độ cháy lớn nhất	°C	1200	1116
6. Nhiệt lượng cháy	Kcal/g	12,74	12,15

Đã tiến hành thử nghiệm tính năng TPA trong đạn cháy và cũng thu được kết quả tốt.

IV. KẾT LUẬN

1. Đã xây dựng được công nghệ chế tạo TEA và TPA phù hợp với điều kiện về nguyên liệu, thiết bị hiện có.

2. Sản phẩm TPA thu được có thể sử dụng thay thế sản phẩm của nước ngoài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thanh Tùng, Ngô Thế Hiền, *Khí tài phát khói và vũ khí lửa*, NXB Quân đội nhân dân (2001).
2. *Sự phát triển của vũ khí cháy và một số xu hướng phát triển của vũ khí hóa học*, Thông tin chuyên đề hóa học quân sự.
3. K. Ziegler and K. Nagle, *Process for the manufacture of trialkylaluminium compounds*, US. Pat., 2,744,127, 1/5/1956.
4. *Encyclopedia of chemical engineering*, Vol 2, p26-41, 1964.
5. Aristid V. Grosse and Julian M. Mavity, *Organoaluminium compounds*, J. Am. Chem. Soc., 5, 106 (1939).
6. Karl Ziegler and et al., *Manufacture of trialkylaluminium compounds*, US. Pat 2,691,668, 12/10/1954.
7. Batson, *Incendiary compositions*, US. Pat 3,634,157

SUMMARY

STUDY ON PROCESS OF MANUFACTURING THICKENED PYROPHORIC AGENT USING ON FIRE WEAPONS

In the paper, the results of the preparation of a thickened pyrophoric agent (TPA) based on triethyl aluminium (TEA) are presented. The conditions affecting the process of synthesis of triethyl aluminium and preparation of TPA from TEA such as temperature, concentration of agents, stirring velocity are studied. The obtained TPA has the maximum fire temperature and fire heat of 1116°C and 12.15 Kcal/g, respectively.

Từ khóa: Synthesis of triethyl aluminium (TEA), thickened pyrophoric agent (TPA)

Nhận bài ngày 08 tháng 10 năm 2012

Hoàn thiện ngày 11 tháng 11 năm 2012

Viện Độ bền nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga