



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105418524 B

(45)授权公告日 2018.06.29

(21)申请号 201511000135.9

审查员 府莹

(22)申请日 2015.12.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105418524 A

(43)申请公布日 2016.03.23

(73)专利权人 山西北化关铝化工有限公司

地址 044500 山西省运城永济市中山东街  
26号

(72)发明人 毋文莉 刘波 贾宏选 刘小社

侯鹤 卫涌 闫华

(74)专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

代理人 李娜

(51)Int.Cl.

C07D 249/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的制备方法,包括以下步骤:提供3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液;通过冷却介质对所述3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液进行冷却结晶,得到特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮。本发明提供的方法,采用重结晶技术提高单质炸药晶体密度,减少晶体内部缺陷,消除表面瑕疵,表面光滑密实,控制晶体形状和粒度,从而提高单质炸药品质,满足成型性能。

1. 一种特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的制备方法,包括以下步骤:  
提供3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液;  
通过冷却介质对所述3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液进行冷却结晶,得到特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮;  
所述冷却结晶的冷却速率为 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;  
所述冷却结晶过程中的冷却速率先高后低;  
所述冷却结晶的起始温度为 $60^{\circ}\text{C}\sim 68^{\circ}\text{C}$ ,所述冷却结晶的终止温度低于 $0^{\circ}\text{C}$ 。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述冷却介质为醇类溶剂。
3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述冷却介质为乙二醇或乙醇。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述冷却介质的温度为 $-20^{\circ}\text{C}\sim -27^{\circ}\text{C}$ 。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液的质量浓度为 $7\%\sim 8\%$ 。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液中的溶剂为N-甲基吡咯烷酮。
7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述冷却结晶后还包括:  
将所述冷却结晶得到的物料进行固液分离。

## 一种特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及炸药领域,特别涉及一种特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的制备方法。

### 背景技术

[0002] 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO),是一种能量接近环三亚甲基三硝胺,感度接近三氨基三硝基苯的高能钝感炸药。20世纪80年代以来,国内外对3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的合成、性能、结构及混合炸药配方开展了广泛的研究,研究表明3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的爆轰性能和感度大小与晶体形貌关系密切。

[0003] 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮存在两种晶型: $\alpha$ 和 $\beta$ , $\alpha$ 晶型为稳定的三斜晶系, $\alpha$ 晶型为不稳定的三斜晶系,典型的晶体呈棒状,而且容易团聚,产品的粒径大,晶体缺陷多,导致感度提高,限制使用范围。

[0004] 合成反应过程直接得到的3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮呈典型的棒状结构,长径比约为3:1,对冲击波敏感,成型性能差,在铸装炸药中会导致装药时的粘度增高,不利于浇铸,在3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的使用中,必须解决由于3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮结晶形貌导致的成型困难的问题。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的制备方法,本发明提供的制备方法得到的特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮粒度大、晶体表面圆滑、无明显菱角。

[0006] 本发明提供了一种特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 提供3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液;

[0008] 通过冷却介质对所述3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液进行冷却结晶,得到特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮。

[0009] 优选的,所述冷却介质为醇类溶剂。

[0010] 优选的,所述冷却介质为乙二醇或乙醇。

[0011] 优选的,所述冷却介质的温度为 $-20^{\circ}\text{C}\sim-27^{\circ}\text{C}$ 。

[0012] 优选的,所述冷却结晶的冷却速率为 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0013] 优选的,所述冷却结晶过程中的冷却速率先高后低。

[0014] 优选的,所述冷却结晶的起始温度为 $60^{\circ}\text{C}\sim 68^{\circ}\text{C}$ ,所述冷却结晶的终止温度低于 $0^{\circ}\text{C}$ 。

[0015] 优选的,所述3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液的质量浓度为 $7\%\sim 8\%$ 。

[0016] 优选的,所述3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液中的溶剂为N-甲基吡咯烷酮。

[0017] 优选的,所述冷却结晶后还包括:

[0018] 将所述冷却结晶得到的物料进行固液分离。

[0019] 本发明提供了一种特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的制备方法,包括以下步骤:提供3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液;通过冷却介质对所述3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液进行

冷却结晶,得到特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮。本发明通过冷却介质对3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液进行冷却结晶,采用重结晶技术提高单质炸药晶体密度,减少晶体内部缺陷,消除表面瑕疵,表面光滑密实,控制晶体形状和粒度,从而提高单质炸药品质,满足成型性能。实施例实验结果表明,得到的特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮颗粒尺寸达180微米,形貌呈球形,圆度值达0.9,降低冲击波感度低,长短轴比值为1.05~1.1,晶体表面光滑,棱角少,类球形有利于降低炸药感度。

### 附图说明

[0020] 图1为本发明实施例1用到的3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮制备原料显微结构图;

[0021] 图2为本发明实施例1提供的特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮显微结构图。

### 具体实施方式

[0022] 本发明提供了一种特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的制备方法,包括以下步骤:

[0023] 提供3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液;

[0024] 通过冷却介质对所述3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液进行冷却结晶,得到特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮。

[0025] 本发明提供的方法,通过冷却介质对3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液进行冷却结晶,采用重结晶技术提高单质炸药晶体密度,减少晶体内部缺陷,消除表面瑕疵,表面光滑密实,控制晶体形状和粒度,从而提高单质炸药品质,满足成型性能。

[0026] 本发明采用冷却介质对3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液进行冷却结晶。在本发明中,所述3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液中的溶剂优选包括N-甲基吡咯烷酮,更优选为N-甲基吡咯烷酮水溶液。本发明对所述3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液的配制方法没有特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的溶液配制技术方案即可。本发明的实施例,采用N-甲基吡咯烷酮水溶液溶解3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮,具体在搅拌的条件下,加速溶解3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的溶解。在本发明中,所述N-甲基吡咯烷酮水溶液中N-甲基吡咯烷酮与水的体积比优选为(0.8~1.5):3,进一步优选为1:3;本发明中所述溶解温度优选为60℃~70℃,进一步优选为65℃~68℃。

[0027] 在本发明中,所述3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液的质量分数优选为7%~8%,进一步优选为7.2%~7.5%。

[0028] 得到提供3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液后,本发明通过冷却介质对所述3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液进行冷却结晶,得到特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮。在本发明中,所述冷却介质优选为醇类溶剂,进一步优选为乙二醇或乙醇。本发明中冷却介质使用量优选为150~200L,更优选为165~185L。

[0029] 在本发明中,所述冷却介质的温度优选为-20℃~-27℃,更优选为-22℃~-25℃,本发明中冷却介质的温度优选通过冷却装置控制,对所述冷却装置没有特殊要求,采用本领域技术人员所熟知的冷却装置即可,本申请实施例中采用河南巩义市予华仪器有限公司生产的型号为SL-20L的玻璃釜;在本申请的实施例中,所述冷却介质的温度可具体为-21℃、-23℃、-24℃或-26℃。

[0030] 在本发明中,所述冷却结晶的冷却速率优选为6℃/min~8℃/min,更优选为6.5

°C/min~7.5°C/min;在本申请的实施例中,所述冷却速率可具体为6°C/min、7°C/min或8°C/min。

[0031] 本发明中,所述冷却结晶过程优选冷却速率先高后低,本发明中通过控制冷却介质的温度来控制冷却速率,本发明实施例中冷却结晶时间优选为10min~15min,进一步优选为11min~13min。

[0032] 本发明中,所述冷却结晶的起始温度优选为60°C~68°C,更优选为62°C~65°C;所述冷却结晶的终止温度优选为0°C以下,更优选为-10°C~-4°C,本申请实施例中冷却终止温度可具体为-8°C、-5°C或-4°C。

[0033] 本发明中,冷却结晶过程优选采用双层蛇管结晶釜,对所述双层蛇管结晶釜的容量没有特殊要求,本申请实施例中双层蛇管结晶釜的容量优选为200L。本发明使用的双层蛇管结晶釜主体形状为半球形,具有蛇形盘状结构的冷凝管,冷却结晶面积大于0.5m<sup>2</sup>,在冷却结晶过程中能缓和由于釜体长径比过大造成的物料分配不均的问题;搅拌速度可调选用三叶推进式搅拌,可促进双层蛇管结晶釜内物料在径向、轴向之间的传质、传热;双层蛇管结晶釜内壁光洁度高;有利于冷却结晶过程中晶体均匀成长,得到外观形状较好的晶体,有效控制粒度成长速度,改善粒度分布状况。

[0034] 完成所述结晶后,本发明优选将所述结晶后的物料进行固液分离,得到特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮。本发明对所述固液分离的方法没有特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的固液分离的技术方案即可;在本发明中,所述固液分离优选为过滤,更有选为抽滤。

[0035] 所述固液分离后,本发明优选将得到的液相部分蒸馏,去除所述液相部分中的水分,得到N-甲基吡咯烷酮,实现N-甲基吡咯烷酮的回收再利用;本发明实施例中蒸馏过程中,得到残余3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮优选重复使用。本发明中将得到的液相部分蒸馏去除水分后,因溶解度改变,3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮析出,与N-甲基吡咯烷酮形成悬浮液,采用过滤方法,3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮为滤饼,N-甲基吡咯烷酮为滤液,实现两者分离。

[0036] 完成所述固液分离后,本发明优选将得到的固相部分干燥,得到特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮。在本发明中,所述干燥优选在干燥柜中进行,本发明对干燥柜没有特殊要求,采用本领域技术人员所熟知的干燥柜即可。在本发明中,所述干燥的温度优选为60°C~70°C,进一步优选为65°C~68°C;在本申请的实施例中,所述干燥的温度可具体为62°C、64°C、66°C或69°C。本发明对滤饼进行干燥得到3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮干品,3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮干品的水分优选低于0.1%。

[0037] 本发明提供了一种3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的制备方法,包括以下步骤:提供3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液;通过冷却介质对所述3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液进行冷却结晶,得到特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮。本发明通过冷却介质对3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液进行冷却结晶,采用重结晶技术提高单质炸药晶体密度,减少晶体内部缺陷,消除表面瑕疵,表面光滑密实,控制晶体形状和粒度,从而提高单质炸药品质,满足成型性能。实施例实验结果表明,得到的特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮颗粒尺寸达180微米,形貌呈球形,圆度值达0.9,降低冲击波感度低,长短轴比值为1.05~1.1,晶体表面光滑,棱角少,类球形有利于降低炸药感度。

[0038] 为了进一步说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的特质3-硝基-1,2,4-三

唑-5-酮的制备方法进行详细地描述,但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0039] 实施例1:

[0040] 预先将170L的乙二醇置于冷却介质中,通过SL-20L冷却装置设置冷却设备的温度差控制冷却介质温度 $-25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ;采用容量为200L的双层蛇管结晶釜,室温条件下在双层蛇管结晶釜结晶釜中加入9.3L水和3.1LN-甲基吡咯烷酮,于 $65^{\circ}\text{C}$ 条件下进行溶解;搅拌条件下,加入1kgNT0(显微结构如图1所示,原料3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮呈典型的棒状结构,其长径比约为3:1),NT0全部溶解后排净结晶釜夹套内的热水;将冷却介质立即倒入双层蛇管结晶釜内部冷却盘管内及双层蛇管结晶釜夹套内进行冷却结晶,控制降温速率为 $6^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,先高后低;15min温度由 $68^{\circ}\text{C}$ 降至 $-5^{\circ}\text{C}$ ,得到结晶3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮;过滤对滤液进行蒸馏去除水分,回收残余的3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮和N-甲基吡咯烷酮,将得到滤饼将滤饼置于干燥柜烘干,在 $65^{\circ}\text{C}$ 条件下,烘干至水分低于0.10%,得到特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮。

[0041] 本发明将得到的特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮进行显微结构检测,结果如图2所示,图2为本发明实施例制备得到的特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的显微结构,由图2可以看出,本实施例得到的特征3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的晶体接近球形,表面光滑密实;得到的3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的结晶达180微米,形貌呈球形,圆度值达0.9,降低冲击波感度低,长短轴比值为 $1.05 \sim 1.1$ ,晶体表面光滑,棱角少,类球形有利于降低炸药感度。

[0042] 实施例2

[0043] 采用实施例1的技术方案制备得到特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮,不同的是,本实施例中,冷却介质为乙醇,冷却介质的温度为 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮溶液的质量分数为8%。

[0044] 本实施例得到的特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的晶体接近球形,表面光滑密实;得到的3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的结晶达180微米,形貌呈球形,圆度值达0.9,降低冲击波感度低,长短轴比值为 $1.05 \sim 1.1$ ,晶体表面光滑,棱角少,类球形有利于降低炸药感度。

[0045] 实施例3

[0046] 采用实施例的技术方案制备得到特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮,不同的是,本实施例中,冷却介质为乙醇,使用量为180L冷却介质的温度为 $24^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,冷却结晶的时间为10min。

[0047] 本实施例得到的特质3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的晶体接近球形,表面光滑密实;得到的3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的结晶达180微米,形貌呈球形,圆度值达0.9,降低冲击波感度低,长短轴比值为 $1.05 \sim 1.1$ ,晶体表面光滑,棱角少,类球形有利于降低炸药感度。

[0048] 各实施例所得到的特征NT0各项性能参数如表1本发明实施例得到的特质NT0的性能测试结果;各实施例所得到的特征NT0的晶体形貌如表2所示。

[0049] 表1本发明实施例得到的特质NT0的性能测试结果

[0050]

项目 \ 批号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	标准要求或目标
外观	浅黄色结晶	浅黄色结晶	浅黄色结晶	浅黄色结晶
熔点 (DSC) °C	274.7	274.4	274.5	≥270
水分及挥发分 (m/m) %	0.07	0.08	0.07	≤0.10
纯度 %	99.8	99.9	99.9	≥99.5
NMP 不溶物 (m/m) %	0.01	0.00	0.01	≤0.05
无机不溶物 (m/m) %	—	—	—	≤0.03
酸度 (PH 值)	2.3	2.2	2.2	≥2.0
长短轴比	1.03	1.04	1.04	≤1.15
圆度值	0.88	0.87	0.91	≥0.85

[0051] 表2本发明实施例得到的特质NTO的晶体相貌

[0052]

批号	溶解温度	冷却介质温度	降温速率	晶体形貌
实施例1	66.5°C	-24°C~-27°C	6.5°C/min	晶型较圆长短轴比为1.05
实施例2	67°C	-24°C~-27°C	6.5°C/min	晶型较圆长短轴比为1.08
实施例3	67°C	-24°C~-27°C	6.5°C/min	晶型较圆长短轴比为1.02

[0053] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。



图1

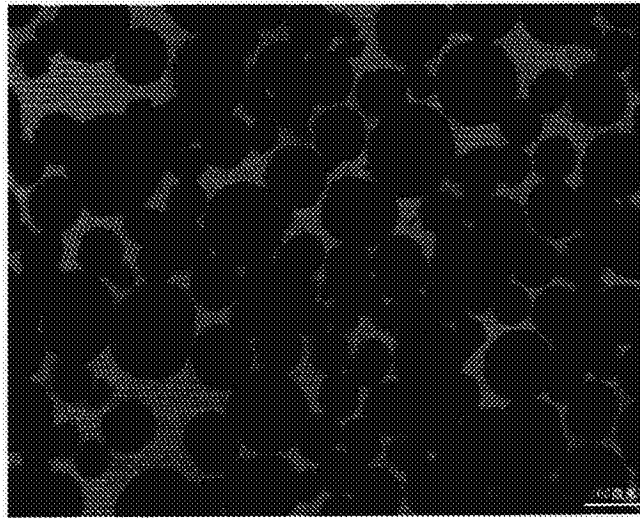


图2