

文章编号: 1006-9941(2013)03-0363-04

### 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)废酸的循环利用

黄新萍, 常佩, 王伯周, 李普瑞, 王民昌, 樊学忠, 冯红联

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 针对3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)硝化过程中产生大量废酸导致“三废”综合治理成本高的问题,通过向废酸中补加少量工业浓硝酸制成质量分数为70%的硝酸溶液作为硝化剂,硝化1,2,4-三唑-5-酮(TO),循环合成目标化合物NTO。采用红外光谱、核磁共振光谱、元素分析对其进行了结构表征。考察了硝化剂用量、反应时间、反应温度对产品的影响,优化了硝化反应条件,确定硝化的最佳反应条件为: $n(\text{TO}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 6$ ,反应温度60~65℃,反应时间1h,纯度可达99.9%。废酸循环利用10次以上,平均收率82%,硝酸用量减少了67.6%。

**关键词:** 有机化学; 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO); 合成; 废酸循环利用

**中图分类号:** Tj55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.018

## 1 引言

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的计算及实测能量接近RDX,高于TATB(1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯),各种感度与TNT相当<sup>[1]</sup>; NTO遇火只燃烧不爆炸,具有优良的耐X射线和紫外线辐射的能力<sup>[2]</sup>,是目前已知炸药中比较理想的高能低感单质炸药<sup>[3-4]</sup>。此外,NTO的铅铜盐是一类很重要的含能燃速催化剂<sup>[5]</sup>,已批量用于各种高能低特征信号推进剂中,可显著提高推进剂的燃速和比冲,降低压力指数,在固体推进剂领域具有广阔的应用前景。

NTO较成熟合成方法是:以盐酸氨基脲和甲酸为原料,经缩合环化合成1,2,4-三唑-5-酮(TO);再对TO进行硝化合成NTO,硝化剂采用质量分数为70%<sup>[1,6]</sup>或98%<sup>[7]</sup>的硝酸。

国内广泛采用98%硝酸硝化,硝化液须稀释后过滤,过程中产生大量的硝酸滤液,其硝酸含量40%~45%,因不能直接循环利用而被作为废酸进行处理,导致“三废”处理成本提高,NTO生产成本居高不下,同时也是对资源的极大浪费。国外文献有关70%硝酸硝化合成NTO的方法中,未见报道硝酸滤液的循环利用,只有Rothgery在专利<sup>[8]</sup>中采用90%硝酸硝

化,反应温度80℃,仅两次回收使用硝酸滤液,却并未减少90%硝酸的用量,使反应体系不断增大,该方法反应温度高,硝化剂损失大,收率不稳定,平均收率仅为71%。

针对目前NTO硝化合成过程中产生大量废酸而导致的环保问题,本文参考文献[1,6]方法,以TO为原料,采用质量分数为70%的硝酸硝化合成NTO;反应液不经稀释直接降温过滤,硝酸滤液全部循环利用,以充分利用硝酸和回收NTO;滤液循环使用时,因硝化过程中硝酸被消耗和损失,需要向硝酸滤液中补加少量98%硝酸,以达到反应所需硝酸的质量分数和投料量。考察了硝酸滤液循环利用10次,对NTO收率和质量的影响情况,同时还考察了硝化反应的影响因素,确定了适宜的反应条件。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

TO,自制(按文献[4]方法合成),纯度以100%计;70%硝酸,用工业级98%硝酸配制;98%硝酸,工业级。德国布鲁克公司 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪;瑞士 Bruker 公司 AV 500 型(500 MHz)超导核磁共振波谱仪;日本岛津 GCMS-QP 2010 PLUS 型质谱仪;德国 Elementar 公司 Vario-EL-III 型元素分析仪;美国 TA 公司 Q-200 型差示扫描量热仪;日本岛津公司 LC-2010A 型高效液相色谱仪。

收稿日期: 2012-04-11; 修回日期: 2012-08-22

作者简介: 黄新萍(1964-),高级工程师,主要从事含能材料合成研究。e-mail: changpei0325@163.com

## 2.2 实验

### 2.2.1 以 70% 硝酸为硝化剂硝化合成 NTO

将 159.7 g (1.77 mol) 70% 硝酸加入到 250 mL 四口烧瓶中, 搅拌, 加热升温至 60 ~ 65 °C, 分份加入 25 g (0.29 mol) TO, 在温度为 60 ~ 65 °C 反应 1 h, 冰水浴降温至 3 °C, 过滤, 收集硝酸滤液, 待下批反应循环使用。滤饼经水淋洗、抽滤, 然后用水重结晶, 得微黄色晶体 28.8 g, 收率 75.4%, 纯度 99.94% (HPLC, 归一化法, 以下同)。

### 2.2.2 硝酸滤液循环利用硝化合成 NTO

称量上一批反应中收集的硝酸滤液, 质量为 125.3 g, 补加 98% 硝酸 33.0 g 及 70% 硝酸 1.4 g, 配制成 70% 的硝酸溶液 159.7 g 作为本批硝化剂使用, 反应操作过程同 2.2.1。得微黄色晶体 31.0 g, 收率 81.2%, 纯度 99.96%。以此类推, 硝酸滤液共循环利用 10 次。

### 2.2.3 硝酸滤液循环硝化合成 NTO

硝酸滤液共循环利用 10 次, 实验结果见表 1。

表 1 硝酸滤液循环利用十次的结果

Table 1 Results of nitric filter liquid recycling use for ten times

recycling times	nitration agent/g			yield/%	purity/%
	nitric filter liquid	98% nitric acid	70% nitric acid		
0			159.7	75.4	99.94
1	125.3	33.0	1.4	81.2	99.96
2	123.0	36.2	0.5	81.5	99.95
3	122.0	41.3	-3.6	82.2	99.95
4	121.4	39.4	-1.1	81.7	99.88
5	117.7	42.0	/	81.7	99.90
6	123.9	33.0	2.8	82.0	99.92
7	125.5	29.6	4.6	82.5	99.94
8	121.0	34.0	4.7	82.1	99.92
9	120.8	37.5	1.4	82.5	99.94
10	121.2	30.6	7.9	81.6	99.95
average value	122.2	35.7	1.8	82.0	99.93

表 2 产品表征及分析数据

Table 2 Characterization and analysis data of the products

method	calculated value	recycling times			
		1	6	10	
elemental analysis (%) (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> )	C	18.47	18.34	18.37	18.38
	H	1.533	1.591	1.592	1.565
	N	43.08	42.91	43.12	43.08
IR (KBr, cm <sup>-1</sup> )	C=O		1718	1718	1718
	C-NO <sub>2</sub>		1545, 1357	1544, 1356	1546, 1357
	C=N		1545	1544	1546
NMR (δ)	<sup>1</sup> H-N		13.43	13.36	13.44
	<sup>1</sup> H-N		12.82	12.80	12.80
	<sup>13</sup> C-NO <sub>2</sub>		147.83	147.82	147.82
	<sup>13</sup> C=O		154.27	154.27	154.26
DSC (T <sub>p</sub> /°C)		278.0	278.2	278.4	

采用红外光谱、核磁共振光谱、元素分析等对第 1 次、第 6 次、第 10 次硝酸滤液循环利用合成的产品进行表征及分析, 数据如表 2。表 2 数据表明, 硝酸滤液循环利用合成的产品, 其结构和性能与 NTO 相符。

## 3 结果与讨论

### 3.1 硝酸滤液循环利用的理论依据

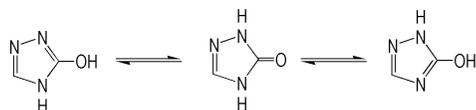
实验研究证明, TO 分子中 C=O 与邻位的 NH 互变异构后形成的烯醇结构 (Scheme 1), 降低了环上 NH 结构中 N 原子上的电荷密度, 使之变成缺电子体系, 导致 TO 的 N-亚硝化、N-硝化无法实现。而优先进行的环 C-硝化, 更加强了这种反应趋势<sup>[9]</sup>。因此, 用 70% 硝酸硝化 TO 时, 在适宜的反应条件下, 反应进行快速而单一, 副产物少, 为硝酸滤液循环利用提供了理论依据。

### 3.2 硝酸滤液的循环利用

由表 1 计算结果可知,循环利用硝酸滤液使硝酸用量减少了 67.6%, NTO 产率达到 82.0%,降低了三废处理成本,减少环境污染,充分利用了原材料。

为使滤液中硝酸的质量分数达到 70%,通过称量硝酸滤液的重量和测量滤液密度,计算所需加入的 98% 硝酸的质量。为满足反应所需硝酸的质量,需要加入少量 70% 硝酸或者少量减少 70% 滤液。因 NTO 在硝酸滤液中的溶解度较小,对密度数值的影响可忽略不计。

与文献[5]采用 98% 硝酸硝化的合成方法相比,本研究的合成方法不需要稀释硝化溶液,简化了合成工序;反应更平稳,有效地避免了反应过程发生温度失控,提高了安全性,该方法更适合转化为工业化生产。



Scheme 1

### 3.3 反应条件优化

#### (1) 硝化剂用量对收率的影响

以 70% 硝酸为溶剂和硝化剂,控制温度在 60 ~ 65 °C,反应时间为 1 h,考察了投料摩尔比对目标产品 NTO 收率的影响,结果见表 3。

表 3 投料摩尔比对收率的影响

Table 3 Effects of raw material molar ratio on yield of NTO

$n(\text{TO})/n(\text{HNO}_3)$	yield/%	purity/%
1 : 5.0	64.01	99.91
1 : 5.5	68.13	99.93
1 : 6.0	75.41	99.96
1 : 6.5	75.10	99.94
1 : 7.0	72.02	99.94

从表 3 可以看出,随投料摩尔比增加,产物收率逐渐提高后又降低,这是因为投料比增加,硝化能力增强,产物收率提高;同时因为产物在反应液中有一定的溶解度,投料比增加使反应液增多,当因提高投料摩尔比而增加的产物量低于因反应液增多而溶解的产物量时,收率降低。最佳投料摩尔比  $n(\text{TO}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 6$ 。

#### (2) 反应温度、反应时间对收率的影响

以 70% 硝酸为溶剂和硝化剂,  $n(\text{TO}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 6$ ,考察了反应温度和反应时间对目标产品 NTO

收率的影响,结果见表 4。由表 4 可知,反应温度升高,体系硝化能力增强,收率提高,但温度高于 65 °C,收率开始降低,原因可能是高温导致硝化剂损失增大。延长反应时间,对产物收率影响不明显,也说明产物在反应液中稳定。结果表明 TO 硝化的最佳反应温度为 60 ~ 65 °C,反应时间为 1 h。

表 4 反应温度、反应时间对收率的影响

Table 4 Effects of reaction temperature and time on yields of NTO

reaction temperature /°C	reaction time /h	yield /%	purity /%
50 ~ 55	2	67.77	99.90
55 ~ 60	2	72.02	99.93
60 ~ 65	2	75.39	99.93
65 ~ 70	2	75.31	99.92
55 ~ 60	1	70.05	99.91
60 ~ 65	1	75.41	99.94
65 ~ 70	1	75.32	99.93

## 4 结 论

(1) 提出无废酸绿色硝化合成 NTO,以 TO 和质量分数为 70% 的硝酸溶液为原料,反应液不经稀释直接降温过滤,硝酸滤液全部循环利用。采用红外光谱、核磁共振光谱、元素分析等手段对产物进行了结构表征。结果和数据表明,硝酸滤液循环利用对产物 NTO 的质量没有影响。

(2) 硝酸滤液循环利用 10 次, NTO 平均收率 82%,纯度 99.9%,硝酸用量减少 67.6%。

(3) 考察了硝化反应因素对收率的影响,最佳反应条件为:  $n(\text{TO}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 6$ ,反应温度 60 ~ 65 °C,反应时间 1 h。

(4) 该合成方法工艺简便、操作安全、原材料成本低廉,可作为 NTO 的低成本制造新工艺转化成工业化规模生产。

### 参考文献:

- [1] Lee K Y, Chapman L B, Coburn M D. 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, a less sensitive explosive[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1987, 5(1): 27-33.
- [2] Beard B C, Sharma J. The radiation sensitivity of NTO (3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one)[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1989, 7(3): 181-198.
- [3] 熊贤锋,王雪峰,王亲会. 含 NTO 的 TNT 基熔铸炸药研究[J]. 含能材料, 2001, 9(2): 70-72.  
XIONG Xian-feng, WANG Xiao-feng, WANG Qin-hui. A research

- on the TNT-based castable explosives containing NTO [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(2): 70-72.
- [4] 李运芝, 张景林, 张树海. 以 NTO 为主体的钝感炸药的性能及应用 [J]. 中北大学学报, 2007, 28(5): 442-447.  
LI Yun-zhi, ZHANG Jing-lin, ZHANG Shu-hai. Performance and application of insensitive explosives based on 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one [J]. *Journal of North University of China*, 2007, 28(5): 442-447.
- [5] 刘所恩, 杜宝玉, 张健, 等. 新型含能催化剂在低特征信号推进剂中的应用研究 [J]. 含能材料, 2001, 9(3): 130-132.  
LIU Suo-en, DU Bao-yu, ZHANG Jian, et al. Applied studies of new energetic catalysts in the screw extruded energetic propellant with low signature [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(3): 130-132.
- [6] Wardle R B, Hinshaw J C, Hajik R M. Gas generating compositions containing nitrotriazalone: US 4931112 [P], 1990.
- [7] Mennecy A B. 5-Oxo-3-nitro-1,2,4-triazole in gun power and propellant compositions: US 5034072 [P]. 1991.
- [8] Rothgery E F. Preparation of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one [S]. GB: 2218986, 1989.
- [9] 李加荣, 陈博仁, 欧育湘. 1,2,4-三唑酮-3 衍生物的制备 [J]. 含能材料, 1998, 6(3): 107-111.  
LI Jia-rong, CHEN Bo-ren, OU Yu-xiang. Synthesis of 1,2,4-triazol-5-one derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1998, 6(3): 107-111.

## Recycling Use of Waste Acids in Preparation of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one

HUANG Xin-ping, CHANG Pei, WANG Bo-zhou, LI Pu-rui, WANG Min-chang, FAN Xue-zhong, FENG Hong-lian

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of high cost and pollution for treatment of a large quantity of nitric acid in the nitration of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), the nitration agent (70% nitric acid), which was designed and prepared by the addition of an appropriate amount of industrial nitric acid into waste acids, was used to synthesize NTO from 1,2,4-triazol-5-one with an average yield of 82% and purity of 99.9%. The products were characterized by IR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR, MS and elemental analysis etc. The effects of various factors such as temperature and reaction time etc. on the yield of the nitration reaction were studied. It was experimentally found that the conditions of nitration reaction were optimized as: molar ratio of  $\text{TO}/\text{HNO}_3$  1/6, nitration temperature 60-65 °C, reaction time 1 h. the new nitration agent (70% nitric acid) can be reused for ten times and the amount for the addition of nitric acid reduces by 67.6%.

**Key words:** organic chemistry; 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO); synthesis; recycling utilization of waste acid

**CLC number:** Tj55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.018