

文章编号:1006-9941(2024)03-0242-07

高固含量NTO的连续流合成及性能表征

杨炜¹,赵登鹏^{1,2},卢欢唱¹,张祯琦¹,黄靖伦¹,马卿¹,田均均¹,荆苏明²,范桂娟¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051)

摘要: 为改善3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)釜式硝化工艺的高放热安全风险、间歇合成效率低的问题,依据NTO硝化合成不同阶段的反应体系特点与动力学特征,设计了针对高固含量体系的连续流反应装置系统。以2,4-二氢-1,2,4-三唑-5-酮(TO)为原料,结合微通道反应技术与管式反应技术实现了NTO连续流合成,并优化了连续流合成工艺条件及装置。在硝化反应温度为45℃、反应停留时间为9 min,物料摩尔比 $n(\text{TO}):n(\text{HNO}_3)=1:6$ 的条件下,以81.4%的收率合成了NTO,纯度99.53%。利用核磁(NMR)、元素分析(EA)、红外(FIR)等结构分析方法确认了合成产物结构,采用粉末X射线衍射(XRD)、热质联用(TG-DSC)、BAM感度仪、偏光显微镜对连续流合成产物和釜式合成产物进行了性能表征与对比。结果表明,在 $10\text{℃}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下,其热分解峰温为276.23℃,热分解过程质量损失为85.12%,撞击感度大于40 J,摩擦感度大于360 N。与釜式合成NTO相比,连续流合成NTO的热分解峰温提高2.95℃,热分解过程质量损失增加4.44%,撞击与摩擦感度相当,晶体形貌规整、粒度分布更均一。连续流合成时间较釜式工艺缩短90%,收率较釜式工艺提高3.4%,制备效率与安全性有所提高。

关键词: 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO);连续流合成;高固含量;防堵塞;性能分析

中图分类号: TJ55;O67

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024035

0 引言

复杂恶劣环境对弹药安全性提出了更高要求,高能低感炸药对于提升弹药安全性和毁伤威力至关重要^[1]。3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)^[2-3]作为一种高能量、不敏感的低成本炸药,其密度达到了 $1.93\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。由于其具有优异的机械感度(撞击感度 $H_{50}=291\text{ cm}$)、较高的能量(爆速 $V_d=8510\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)和良好的热稳定性(分解温度为 275.5℃)^[4],被美、法等国用于多种不敏感炸药配方研制和生产。法国XF11585不敏感熔铸炸药已成功装填多种炮弹,并在2016年新建成一条NTO连续化生产线,年产能力超过200吨^[5]。NTO优

异的高能量和不敏感特性使得其在不敏感弹药上具有广阔应用前景。然而,NTO传统釜式硝化工艺^[6-7]是以2,4-二氢-1,2,4-三唑-5-酮(TO)为原材料,在98%硝酸条件下合成,该硝化反应体系的绝热温升 ΔT_{ad} 高达 531.3 K ^[8],若反应放热无法有效移除,体系温度持续升高将导致冒料甚至爆炸等风险,因此,有必要开发更加安全、高效的NTO连续合成技术,提升硝化工艺的本质安全性。

连续流技术利用通道的特殊结构和大比表面积,可以实现反应体系传质传热效率的显著增加,防止热量累积和提升质量稳定性,已经在药物、材料等领域取得了快速的发展^[9-11]。炸药合成作为一种高危化学过程,涉及硝化、氧化等危险反应类型,存在放热量大、在线炸药量大等突出安全风险。通过连续流技术解决炸药合成工艺的安全性及效率问题,已成为含能材料领域的研究热点^[12]。Zukerman^[13-14]等通过微反应器实现了高能低感炸药2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)的连续硝化合成,可以有效控制反应过程放热,避免釜式冒料等风险。Anderson^[15]报道了从2,4-二硝基甲苯(DNT)到2,4,6-三硝基甲苯

收稿日期:2024-01-23;修回日期:2024-02-04

网络出版日期:2024-02-29

基金项目:国家自然科学基金(22105187)

作者简介:杨炜(1986-),男,博士,主要从事单质炸药合成与应用技术研究。e-mail:wei_yang@caep.cn

通信联系人:范桂娟(1983-),女,博士,主要从事单质炸药合成与应用研究。e-mail:fangj609@caep.cn

荆苏明(1986-),男,博士,主要从事含能材料合成与应用研究。e-mail:j782855067@163.com

引用本文:杨炜,赵登鹏,卢欢唱,等.高固含量NTO的连续流合成及性能表征[J].含能材料,2024,32(3):242-248.

YANG Wei, ZHAO Deng-peng, LU Huan-chang, et al. Continuous Flow Synthesis and Characterization of NTO with High Solid Content[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(3):242-248.

(TNT)的自动化克量级连续合成。武碧栋^[16]利用微流控技术合成了 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋喃(DAAF),在室温条件下以 89.96% 收率得到粒径分布更窄、安全性能更好的 DAAF。刘卫孝^[17]开展微通道反应器中二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)合成工艺研究,产率和选择性得到提高。齐秀芳^[18]设计了基于混沌混合式微混合器的微反应系统,实现了硝化甘油的连续合成工艺。朱朋^[19]开发了一种新型微反应系统,合成了晶体形态更好、粒度分布更窄的含能金属盐三硝基间苯二酚钡(BaTNR)和三硝基间苯二酚铅(LTNR)。李斌栋^[20]利用内交叉多层式微反应器合成了 1-甲基-4,5-二硝基咪唑(4,5-MDNI),单位时间及单位体积的制备能力显著提高。

由于连续流合成技术具有出色的传质传热效率和低在线炸药量,可很好地解决含能材料釜式合成工艺的热安全风险,但由于固体产物反应析出时会导致管道内部结垢甚至堵塞,目前含能材料合成以液相反应体系为主。由于 NTO 合成过程中生成的大量固体产物极易堵塞微通道,对高固含量反应体系特点的 NTO 连续流硝化合成研究还较少。为实现 NTO 合成工艺的连续化、安全化,本研究针对其不同阶段的反应特点设计了新型连续流反应系统,对合成工艺以及产品纯度、形貌、晶型、热性能、机械感度进行了研究,并与常规方法合成的 NTO 性能和工艺进行了对比。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,4-二氢-1,2,4-三唑-5-酮,97%,毕得医药;硝

酸,98%,科隆试剂;乙腈,色谱纯,诺尔施;去离子水,纯水机自制。

DP-H50 双柱塞高压恒流输液泵,欧世盛(北京)科技有限公司;LAMBDA Doser 固体加料器,德国 LAMBDA 公司;管式反应器,自制;循环温度控制器,德国 Lauda;Avance 600 核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;高效液相色谱仪,美国 Agilent 公司;STA449 TG-DSC 热分析仪,德国耐驰公司;D8 Advance 型粉末衍射仪,德国 Bruker 公司;Scope A1 光学显微镜,德国 ZEISS 公司;傅里叶变换红外吸收光谱仪,美国 Perkin Elmer 公司;元素分析仪,德国 Elementar 公司;分析天平,瑞士 Mettler Toledo 公司。

1.2 连续流反应系统设计

NTO 硝化反应前期硝化体系为液体均相,随着反应转化率逐渐增加并达到饱和浓度,反应后期会析出大量固体并伴随放热和发泡现象。大量固体析出会造成管道堵塞,无法实现微通道连续制备,同时,气泡还将导致反应器有效持液量下降,缩短硝化反应有效停留时间。针对 NTO 硝化过程的体系固含量特点,本研究设计并搭建了 NTO 连续流反应系统,以实现不同阶段的连续硝化合成。装置包括了自动配料单元、硝化反应单元、过滤单元和控制系统 4 个部分(如图 1 所示):配料单元由固体自动加料机、酸液高压输液泵和溶解釜组成,硝化反应单元包括反应液高压输液泵、温度控制器、盘管反应器、管式反应器构成,过滤单元包括过滤瓶、真空装置,控制系统通过柔性工艺编辑软件统一控制加料机、输液泵、温控设备参数。其中,盘管反应器由 PFA 管(2 mm×3 mm)组成,管式反应器

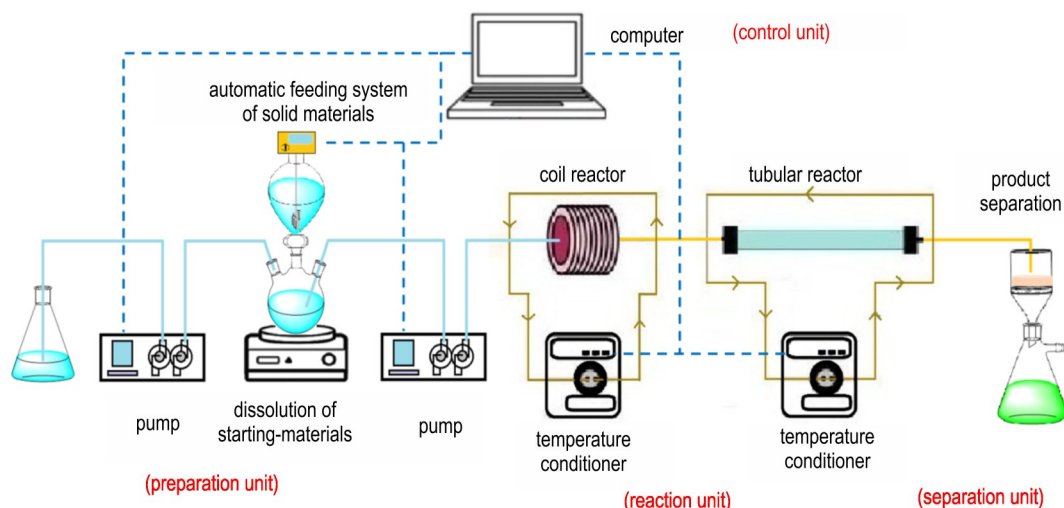


图 1 NTO 的连续流反应系统装置图

Fig.1 Schematic diagram of the continuous flow synthesis system for NTO

(6 mm×8 mm)内部包含机械搅拌元件以实现固料的高效混合和输送,防止固体堵塞管路。

1.3 实验步骤

连续流合成 NTO:称取 200 g 98% 硝酸加入锥形烧瓶中,并在冰水浴条件下缓慢加入 30.6 g 纯水,搅拌均匀得到 85% 硝酸溶液。将 100 g TO 固体粉末加入固体加料器中。开启温度控制器,设定工艺温度后启动循环控温。启动溶解釜磁力搅拌器,并进行冰水浴控温。开启酸液高压输液泵将 85% 硝酸溶液泵入溶解釜,开启固体加料机连续加入 TO 固体粉末至溶解釜,设定 85% 硝酸溶液的流速为 $13.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 TO 加料速度约为 $4.0 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ 。开启反应液高压输液泵将反应液依次泵入盘管反应器和管式反应器,设定反应液流速为 $14.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。反应结束后,反应液直接流入抽滤瓶中过滤。滤饼经冰水洗涤后,得到白色 NTO 固体粉末。

釜式合成 NTO:参考文献[3],冰浴条件下向 500 mL 三口烧瓶中加入发烟硝酸 222 mL,搅拌 10 min 使反应液降温至 $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$,少量多次加入 89 g TO 固体,控制加料温度不超过 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$,加完后升温至室温继续反应 1.5 h。反应结束后,将反应液倒入抽滤瓶中过滤。滤饼经冰水洗涤后,得到白色 NTO 固体粉末。

1.4 表征与测试

核磁测试:将 25 mg 测试样品溶解在 1.5 mL 氘代 DMSO 中,采用 Bruker 公司的 Avance 600MHz 核磁共振仪测试得到核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$) 和碳谱 ($^{13}\text{C NMR}$)。

液相色谱测试:采用 Agilent 1260 高效液相色谱仪对样品纯度分析,色谱柱 ZORBAX SB-C18 $4.6\times 250 \text{ mm}$,柱温 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$,检测波长 320 nm ,进样量 $10 \text{ }\mu\text{L}$,流速 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,流动相为乙腈/水=5/95,运行时间 10 min,通过面积归一化法计算化合物纯度。

TG-DSC 测试:采用德国耐驰公司的 STA449 TG-DSC 联用热分析仪,检测氛围为氮气,升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,测试温度范围为 $50\sim 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

粉末 XRD 测试:采用德国 Bruker 的 D8 Advance 型粉末衍射仪,电压 40 kV,电流 30 mA, 2θ 测试角度 $5^{\circ}\sim 50^{\circ}$,Cu-K α 射线。

形貌分析:采用德国 ZEISS 公司的 Scope A1 光学显微镜对载玻片上分散的样品颗粒进行观察。

红外测试:采用 Perkin Elmer 傅里叶变换红外吸收光谱仪,通过溴化钾压片测试,测试范围 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

元素分析:采用德国 Elementar 元素分析仪。

机械感度测试^[21]:使用 BAM 撞击感度测试仪和 BAM 摩擦感度测试仪分别测试样品的撞击感度与摩擦感度,撞感落锤质量 10 kg,摩感载荷 360 N。

2 结果与讨论

2.1 合成工艺研究

NTO 连续流合成是由 TO 在硝酸条件下,利用连续流装置实现目标化合物的连续化合成输出,合成路线如图 2 所示。由于 TO 固体加入硝酸溶解时会明显放热,为提高进料效率,参考文献[3]将 TO 与 HNO_3 按照 $n(\text{TO}):n(\text{HNO}_3)=1:6$ 连续加入溶解釜,并同时溶解液泵入盘管反应器,以确保较低的溶解釜持液量和足够的传热效率。对比不同的硝酸浓度(70%、75%、85%、90% 和 98%)后发现,当使用 85% 硝酸时可以有较好的兼顾加料速度与溶解液温度,因此以 85% 硝酸作为硝化体系,研究 NTO 连续流合成两个阶段的工艺温度与停留时间对反应收率的影响。NTO 连续流合成中,均相与含固相两个阶段的反应温度分别通过独立的温度控制器控制,停留时间通过改变盘管和管式反应器长度控制。

均相与含固相阶段的停留时间和反应温度对连续流合成 NTO 收率的影响如表 1 所示。提高均相反应温度可增加反应速率,但当温度超过 $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时会有明显气体产生,导致均相反应有效停留时间降低。

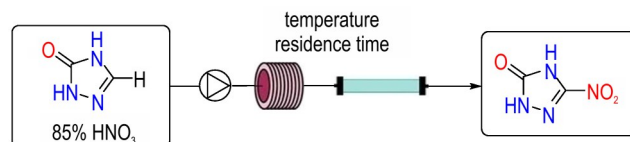


图 2 NTO 连续流合成路线

Fig.2 Continuous flow synthesis route of NTO

表 1 停留时间和反应温度对硝化产率的影响

Table 1 Effects of t and T on the yield

No.	homogeneous nitration process		solid-contained nitration process		yield / %
	t / min	$T / \text{ }^{\circ}\text{C}$	t / min	$T / \text{ }^{\circ}\text{C}$	
1	2	45	2	45	40.6
2	4	45	2	45	56.2
3	5	45	2	45	61.6
4	5	45	4	45	81.4
5	5	45	4	50	79.6
6	5	45	6	45	80.5

Note: t is reaction residence time. T is reaction temperature.

逐渐延长盘管反应器中均相反应停留时间,反应收率逐渐提高,当均相反应停留时间超过 5 min 后,会有固体析出并增加盘管反应器堵塞风险。因此,均相反应阶段最佳硝化温度和停留时间分别为 45 °C 和 5 min;进一步延长含固相反应阶段停留时间至 4 min 后,产率提高到 81.4%。继续延长含固相反应阶段停留时间或反应温度,产率均略有下降。这可能是由于继续升高温度或延长反应时间,会导致发生更多副反应,降低反应收率。因此,确定含固相反应阶段的最佳停留时间为 4 min,最佳硝化反应温度为 45 °C。

2.2 结构与性能表征

2.2.1 结构与纯度

对连续流合成 NTO 的化合物结构进行了分析表征,核磁共振 NMR: ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C) δ : 13.39 (b, 1H), 12.83 (s, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C) δ : 154.65, 148.19。红外 FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3179 (N—H), 1682 (C=O), 1537 (—NO₂), 1329 (—NO₂), 如图 3 所示。元素分析 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3$, %): Anal. calcd for C 18.46, H 1.54, N 43.08; found C 18.17, H 2.00, N 42.96。结构测试数据与文献[3, 7]中 NTO 的表征数据一致,确定了连续流合成产物为 NTO。

通过高效液相色谱对连续流合成 NTO 纯度进行分析(见图 4)。NTO 的色谱保留时间为 3.119 min,其他时间无明显杂质峰,按照面积归一化法计算得到 NTO 纯度为 99.53%。

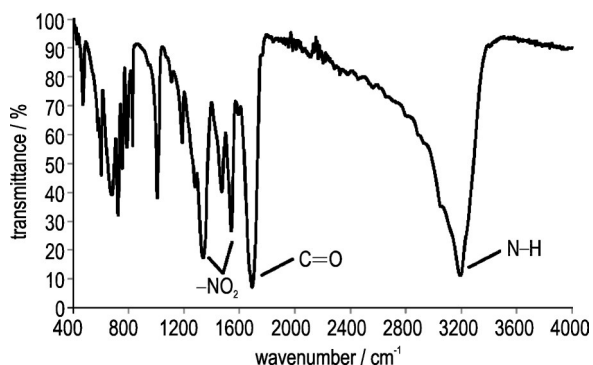


图 3 NTO 的 FT-TR 谱图

Fig.3 FT-IR spectrum of NTO

2.2.2 晶体形貌

通过光学显微镜对比了釜式合成与连续流合成两种技术路线的产品晶体形貌。如图 5a 所示,釜式合成 NTO 的晶体粒度分布不均一,呈不规则片状或针状结构,容易发生聚集。釜式合成 NTO 的不规则晶体会

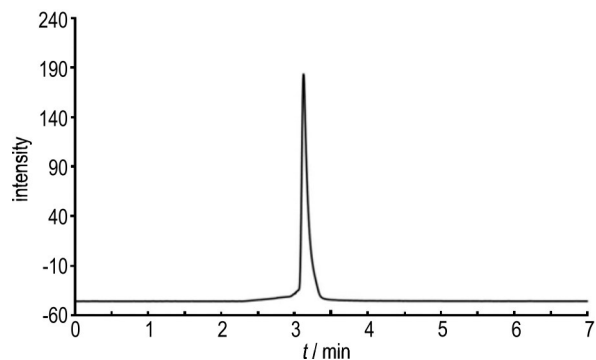


图 4 NTO 的高效液相色谱图

Fig.4 HPLC spectrum of NTO

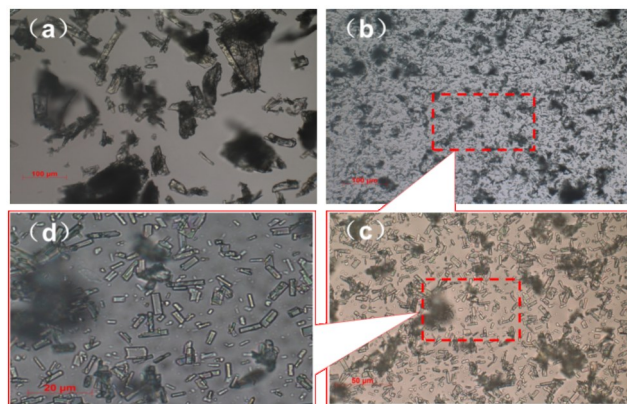


图 5 釜式与连续流合成的 NTO 晶体形貌图(a 图为釜式合成 NTO, b 图为连续流合成 NTO, c~d 为局部放大图)

Fig.5 Morphologies of NTO synthesized in flask and continuous flow systems (Fig. a shows NTO by flask method, Fig. b shows NTO by continuous flow method, Fig. c and d show locally enlarged images)

影响其混合炸药装药,使装药成型性能差、装药密度小、固含量降低,在应用上受到很大的限制^[22]。连续流合成 NTO 的晶体粒度较细,见图 5b。放大显微倍数后发现, NTO 晶体呈块状、缺陷较少且粒度分布较为釜式工艺更加均匀,见图 5c~5d。这种晶体形貌差异主要是因为连续流合成工艺具有更高的传质与传热效率。当反应达到一定饱和度开始析晶时,管道内部各单位流体的物料浓度和温度高度一致,使得成核密度及晶体生长环境更加统一,最终得到粒径更小、粒度分布更加均匀的晶体。因此,连续流合成方法更适合制备细颗粒、低缺陷的 NTO 晶体。

2.2.3 XRD 测试

NTO 具有 α 和 β 两种不同的晶型^[7],其中 α -晶型相对 β -晶型更加稳定。对釜式合成与连续流合成两种工艺得到的 NTO 分别进行 XRD 衍射分析,结果如图 6 所示。通过对比两种 NTO 的 XRD 谱图数据可以发

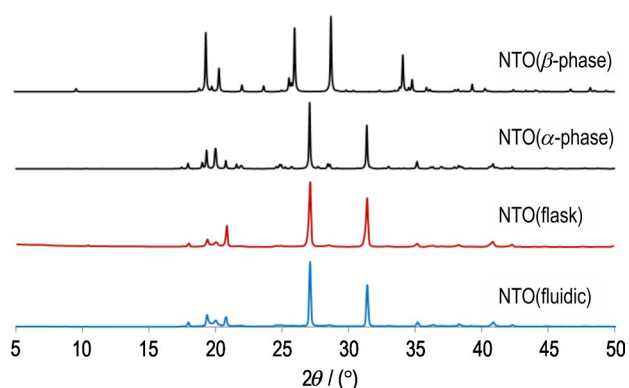


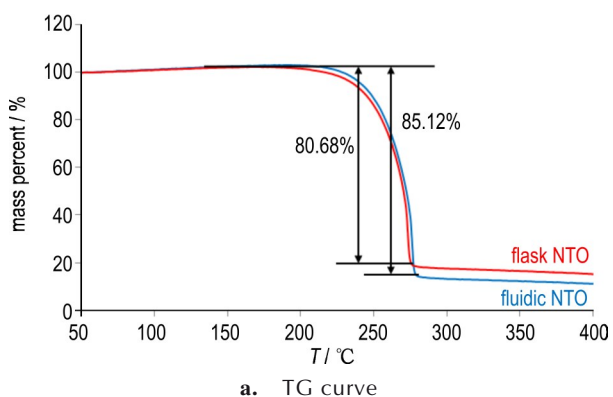
图6 釜式和连续流合成NTO的XRD衍射图

Fig.6 XRD diffraction patterns of NTO synthesized by flask and continuous flow system

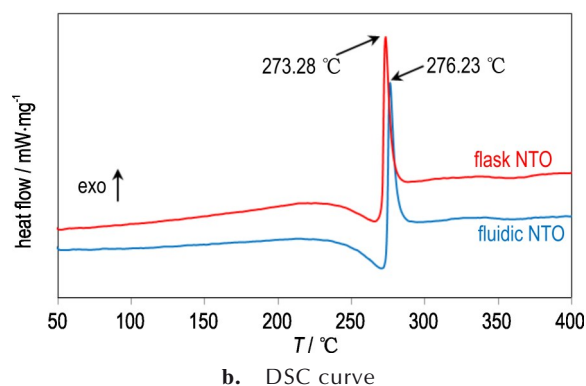
现,两者主要衍射峰出现位置均与数据库中 α -NTO卡片一致,说明两种工艺都可直接合成稳定的 α -晶型样品。

2.2.4 热性能分析

对两种合成工艺得到的NTO进行热性能分析, TG-DSC曲线如图7所示。从TG曲线可以看出,釜式合成NTO(红色曲线)在173.68~275.06 °C范围内出现热质量损失,过程的质量损失为80.68%。连续流



a. TG curve



b. DSC curve

图7 釜式与连续流合成NTO的TG-DSC图

Fig.7 TG-DSC curves of NTO synthesized in flask and continuous flow system

合成NTO(蓝色曲线)在197.50~278.19 °C范围内出现热质量损失,过程的质量损失为85.12%。可以看出,连续流合成NTO的质量损失较釜式NTO更晚发生,但质量损失比釜式提高4.44%且损失速度更大;从DSC曲线可以看出,两种合成方法得到的NTO均先后经历了吸热熔化和放热分解两个阶段。其中,釜式合成NTO的热分解峰为273.28 °C,较连续流合成NTO的热分解温度276.23 °C略微提前2.95 °C,这与TG体现出的热性能趋势基本一致。热性能分析结果说明连续流合成NTO比釜式合成NTO具有更好的热稳定性,同时能够发生更充分和更迅速的热分解反应。

2.2.5 机械感度表征

通过BAM感度仪对两种合成工艺得到的NTO进行了机械感度测试。结果发现,连续流合成NTO在40 J和360 N的撞击感度与摩擦感度测试中均未发火,与釜式合成NTO的机械感度测试结果一致,说明连续流直接合成的NTO保持了与传统工艺NTO一样的优良安全性能。连续流合成NTO的晶体粒度较小,比表面积更大且粒度分布更加均匀,可以较好吸收、传导外界刺激产生的热点能量,减少热量累积造成的化合物分解。

2.3 反应效率与收率

与釜式合成工艺^[6]对比,连续流合成工艺的传质效率更快,同时对反应温度的控制更加准确,可以加速硝化反应的表观反应动力学过程,同时降低副反应发生。如图8所示,NTO的连续流合成反应停留时间仅为9 min,较釜式反应停留时间(1.5~2.0 h)显著缩短,提高了反应效率。在相同的产能前提下,连续流合成工艺的在线持药量较釜式可降低为原来的1/12,同时连续流反应收率(81.4%)与釜式合成收率(78.0%)相当。

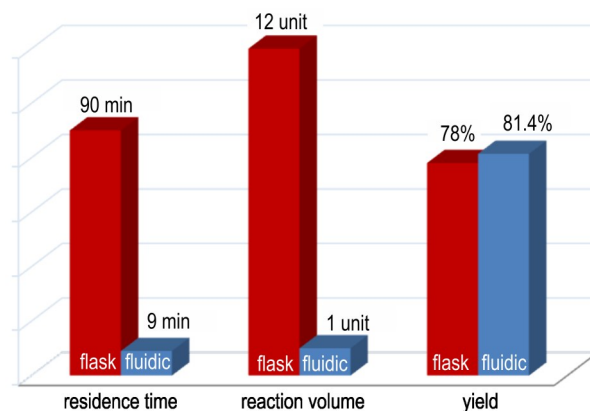


图8 连续流合成工艺优点

Fig.8 Advantages of the continuous flow synthesis

3 结论

本研究根据 NTO 不同反应阶段的体系特点,开展其连续流合成工艺研究,对比了两种合成工艺的样品晶型、形貌、热性能、机械感度以及合成效率,得出结论如下:

(1)以 85% 硝酸溶液作为硝化体系,在 $n(\text{TO}):n(\text{HNO}_3)=1:6$,硝化温度为 45 °C,反应液流速为 $14.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,均相硝化反应停留时间 5 min,含固相硝化反应停留时间 4 min 的连续流合成工艺条件下,以 81.4% 的收率合成了纯度为 99.53% 的 NTO 样品。

(2)连续流合成工艺得到的 NTO 晶体呈块状、缺陷较少,样品为 α -晶型,热分解温度 276.23 °C,热分解过程质量损失为 85.12%,撞击感度 $IS>40 \text{ J}$,摩擦感度 $FS>360 \text{ N}$ 。较釜式工艺而言,晶体粒度分布更加均匀,热分解峰温延后 2.95 °C,质量损失增加 4.44%,安全性能保持不变。

(3)针对 NTO 釜式合成工艺存在的安全风险,开发了一种安全、高效的 NTO 连续流合成工艺,分段设计装置具有较好的防堵塞能力,显著降低了硝化反应停留时间和在线药量。

参考文献:

- [1] 黄辉, 黄亨建, 王杰, 等. 安全弹药的发展思路与技术途径[J]. 含能材料, 2023, 31(10):1079-1087.
HUANG Hui, HUANG Heng-jian, WANG Jie, et al. Development ideas and technical approaches for safety ammunition [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(10): 1079-1087.
- [2] LEE K Y, CHAPMAN L B, COBURN M D. A less sensitive explosive: 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one [J]. *Energetic Materials*, 1987, 5: 27-33.
- [3] SIRACH R R, DAVE P N. 3-Nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO): High explosive insensitive energetic material [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2021, 57: 720-730.
- [4] 田德余, 赵凤起, 刘剑洪. 含能材料及相关物手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
TIAN De-yu, ZHAO Feng-qi, LIU Jian-hong. Handbook of energetic materials and the related compounds[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011.
- [5] 中国兵器工业集团第二一零研究所[R]. 北京: 世界火炸药技术发展报告, 2018.
210th Institute in China North Industries Group Corporation Limited[R]. Beijing: Report on the development of explosives technology in the world, 2018.
- [6] 张培, 彭翠枝. 国外 NTO 技术重要专利分析[C]//2016 年火炸药技术学术研讨会, 2016.
ZHANG Pei, PENG Cui-zhi. Analysis of NTO technology[C]// 2016 explosives & propellants technical academic annual meeting, 2016.
- [7] HANAFI S, TRACHE D, ABDOUS S, et al. 5-Nitro-1, 2, 4-triazole-3-one: A review of recent advances. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27 (4): 326-347.
- [8] 常佩, 周诚, 王伯周, 等. 二种 NTO 合成工艺的安全性分析[J]. 高校化学工程学报, 2018, 32(5): 1223-1227.
CHANG Pei, ZHOU Cheng, WANG Bo-zhou, et al. Safety analysis of two NTO synthesis processes [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2018, 32(5): 1223-1227.
- [9] BAUMANN M, MOODY T S, SMYTH M, et al. A perspective on continuous flow chemistry in the pharmaceutical industry [J]. *Org Process Res Dev*, 2020, 24: 1802-1813.
- [10] DALLINGE O, GUTMANN B, KAPPE C O. The concept of chemical generators: On-site on-demand production of hazardous reagents in continuous [J]. *Flow Acc Chem Res*, 2020, 53: 1330-1341.
- [11] SUI Jin-song, YAN Jun-yu, LIU Di, et al. Continuous synthesis of nanocrystals via flow chemistry technology [J]. *Small*, 2020, 16: 1902828.
- [12] 于瑾, 徐司雨, 姜菡雨, 等. 微流控技术在含能材料制备中的应用及其发展趋势[J]. 火炸药学报, 2022, 45(4): 439-451.
YU Jin, XU Si-yu, JIANG Han-yu, et al. Application and development trend of microfluidic technology in preparation of energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(4): 439-451.
- [13] ZUCKERMAN N B, PHILIP M S, PAGORIA F, et al. Microreactor flow synthesis of the secondary high explosive 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. *Journal of Flow Chemistry*, 2015, 5(3): 178-182.
- [14] ZUCKERMAN N, ZHANG M X, GASH A E, et al. Continuous flow synthesis of high explosives at lawrence livermore national laboratory: benefits, challenges, and compromise [R]. 44th International Pyrotechnics Society Seminar, 2019.
- [15] KYPRIANOU D, BERGLUND M, EMMA G, et al. Synthesis of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) using flow chemistry [J]. *Molecules*, 2020, 25: 3586-3600.
- [16] 时嘉辉, 罗凯, 刘淑杰, 等. 微流控技术合成 DAAF 的工艺研究及性能表征[J]. 含能材料, 2022, 30(4): 349-355.
SHI Jia-hui, LUO Kai, LIU Shu-jie, et al. Synthesis and characterization of DAAF by microfluidic technology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30 (4): 349-355.
- [17] 刘卫孝, 高福磊, 朱勇, 等. 微通道反应器合成二缩三乙二醇二硝酸酯的工艺[J]. 高校化学工程学报, 2020, 34(6): 1430-1435.
LIU Wei-xiao, GAO Fu-lei, ZHU Yong, et al. Synthesis of triethylene glycol dinitrate in a micro-channel reactor [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2020, 34 (6): 1430-1435.
- [18] 唐杰, 魏应东, 吴兴龙, 等. 微反应系统合成硝化甘油的工艺研究[J]. 爆破器材, 2020, 49(5): 36-41.
TANG Jie, WEI Ying-dong, WU Xing-long, et al. Study on the micro-chemical synthesis process of nitroglycerin [J]. *Explosive Materials*, 2020, 49(5): 36-41.
- [19] ZHOU X, CHEN C, ZHU P, et al. Microreaction system combining chaotic micromixing with fast mixing and particle growth in liquid-segmented flow for the synthesis of hazardous ionic materials [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1

- (34): 186-194.
- [20] 刘阳艺红,李斌栋.微反应器中合成1-甲基-4,5-二硝基咪唑的连续流工艺[J].现代化工,2018,38(6):140-143.
LIU Yang-yi-hong, LI Bin-dong. Continuous process for preparation of 1-methyl-4,5-dinitroimidazole in microreactor [J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(6): 140-143.
- [21] Tests were conducted according to the un recommendations on the transport of dangerous goods, Manual of Tests and Criteria[S], 5th ed., United Nations Publication, New York, 2009.
- [22] 卢佳骥. NTO重结晶规律研究[D].北京:北京理工大学,2016.
Lu Jia-ji. Research on recrystallization law of NTO [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2012.

Continuous Flow Synthesis and Characterization of NTO with High Solid Content

YANG Wei¹, ZHAO Deng-peng^{1,2}, LU Huan-chang¹, ZHANG Zhen-qi¹, HUANG Jing-lun¹, MA Qing¹, TIAN Jun-jun¹, JING Su-ming², FAN Gui-juan¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: To improve the thermal safety and synthetic efficiency during the synthesis process of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) by conventional methods, a continuous flow reaction system was designed and prepared based on the solid contents and kinetics at different reaction stages of nitration. The continuous flow synthesis of NTO was realized by combining microfluidic reaction technology with tubular reaction technology, using 2,4-dihydro-1,2,4-triazol-5-one (TO) and 85% nitric acid as the main raw materials. The reaction conditions and continuous flow system were optimized. NTO with a purity of 99.53% and a yield of 81.4% was achieved at a reaction temperature of 45 °C, a nitration residence time of 9 min, a molar ratio of $n(\text{TO}):n(\text{HNO}_3)$ equals 1:6. The chemical structure of NTO synthesized by the continuous flow method was characterized by ¹H and ¹³C NMR, element analysis (EA), infrared spectroscopy (FT-IR). In addition, the crystal form, particle morphology, thermal stability and mechanical sensitivity were characterized by the powder X-ray diffraction (XRD), thermal analyzer (DSC-TG), optical microscope and BAM technology. The results show that NTO grows into stable β -form. At the heating rate of 10 °C·min⁻¹, the thermal decomposition peak temperature is 276.23 °C and the mass loss rate during thermal decomposition is 85.12%. The impact sensitivity is over 40 J, and the friction sensitivity is over 360 N. Compared with NTO synthesized by the flask method, the thermal decomposition peak temperature is increased by 2.95 °C, and the mass loss rate is elevated by 4.44%. The mechanical sensitivities is similar, the crystal morphology is regular and the particle size distribution range is narrowed. The continuous flow synthesis time is 90% shorter than that of the flask process, with 3.4% higher of the yield, and the preparation efficiency and safety are improved.

Key words: 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO); continuous flow synthesis; solid-contained; anti-clogging; properties characterization

CLC number: TJ55;O67

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024035

Grant support: National Natural Science Foundation of China(No. 22105187)

(责编:高毅)