

文章编号: 1006-9941(2010)01-0034-03

## 微反应器中合成硝酸酯炸药

韩骏奇<sup>1</sup>, 孟子晖<sup>1</sup>, 孟文君<sup>1</sup>, 陈光文<sup>2</sup>, 王伯周<sup>3</sup>, 葛忠学<sup>3</sup>

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 中科院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023;

3. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 采用芯片式微反应器, 进行了硝酸酯类炸药的合成研究。在该反应器中, 以醇和硝磺混酸为原料, 太根的产率为 86.4%; 硝化二乙二醇的产率为 90.6%。研究了硝化剂与原料比值和液相空速对反应的影响, 实验结果表明, 酸与醇摩尔比较小时硝酸酯的产率随着液相空速的降低而增大, 但硝酸与醇摩尔比增大后, 硝酸酯产率变化不大; 硝化剂与原料醇的比值有一个最佳值,  $\text{HNO}_3/\text{二乙二醇} = 5/1$ ,  $\text{HNO}_3/\text{三乙二醇} = 4/1$ , 当大于或小于这一比例时, 硝酸酯的产率都将下降。

**关键词:** 物理化学; 微反应器; 硝酸酯炸药; 硝化反应

**中图分类号:** TJ55; TQ052

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.009

## 1 引言

微反应器是 20 世纪 90 年代兴起的微化工技术。通常微化工技术包括微热、微反应、微分离、微分析等系统, 而其中微反应是微化工技术的重要组成部分, 是其在反应工程领域的拓展和延伸。微反应技术是一种将微结构内在的优势应用到化学过程的方法和技术, 体现这种技术的设备或器件则称为微反应器 (micro-reactor) [1]。同常规反应器相比, 微反应器由于其结构特殊性, 有其独特的优点: (1) 比表面积大, 传递速率高, 接触时间短, 副产物少; (2) 快速、直接放大。微反应系统的多通道结构中的每一个通道就相当于一个独立反应器, 在扩大生产时不再需要对反应器尺度放大, 只需并行增加微反应器的数量, 即所谓的“数增放大”; (3) 安全性高。微反应器特征尺度小, 传质传热快, 换热效率极高, 能将反应产生的热量及时移走, 有利于控制温度, 减少事故发生可能性 [2-3]。

硝酸酯炸药氧平衡较高, 做功能力较大, 但安全性差, 感度较高。硝化二乙二醇, 硝化三乙二醇 (太根) 都是代表性的硝酸酯炸药, 除被广泛用于枪炮发射药和固体推进剂组分外, 还被用于液体和胶体炸药 [4-5]。

收稿日期: 2009-05-14; 修回日期: 2009-07-21

基金项目: 爆炸科学与技术国家重点实验室资助 (KFJ09-04)

作者简介: 韩骏奇 (1988-), 硕士, 主要从事含能材料的合成。  
e-mail: hjq0521@163.com

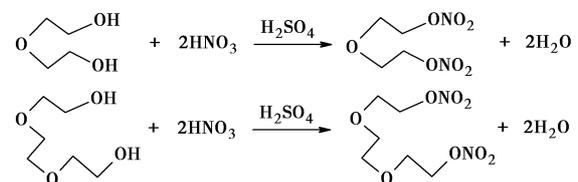
通讯联系人: 孟子晖, e-mail: mengzihui@hotmail.com

硝化二乙二醇和太根等硝酸酯类炸药的生产方法较成熟, 通常采用喷射、喷雾硝化法。但硝化反应是一个快速的强放热反应过程 [6], 过程不易控制, 反应组分混合不均匀, 易局部过热导致危险, 易产生副反应和过反应, 相应产物性质不稳定, 易燃烧、爆炸。而微反应器极高的传热效率, 可望从本质上解决传统的硝化反应所存在的安全性差等一系列缺陷。因此, 研究以二乙二醇和三乙二醇的硝化为模板反应, 初步探索了利用微反应器合成硝酸酯类炸药的可行性。

## 2 实验部分

### 2.1 合成路线

合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1

### 2.2 试剂及仪器

试剂: 硫酸 (分析纯, 98%), 发烟硝酸 (分析纯, 98%), 二乙二醇 (分析纯), 三乙二醇 (分析纯), 二氯甲烷 (分析纯), 无水乙醇 (分析纯)。

仪器: 尼高力, IR-408 红外光谱仪, KBr 压片。气相色谱 (福立, GC7890), SE-54 毛细管柱 (50 m × 0.2 mm × 0.33 μm), 程序升温 (150 °C 开始保持

3 min,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 保持 5 min), 进样口温度  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 氢火焰监测器(FID)温度  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 分流比 1 : 100, 进样量  $1\text{ }\mu\text{L}$ , 载气为  $\text{N}_2$ ,  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。液相色谱仪为上海通威 Esp1100, C18 柱, 检测波长  $210\text{ nm}$ , 流动相为甲醇。

### 2.3 实验装置

采用的微反应器由中国科学院大连化物所 903 室提供(图 1), 反应通道体积为  $76\text{ }\mu\text{L}$ ; 反应原料由两台 WZ-50C6 型微量注射泵(浙江浙大医学仪器有限公司)同时泵入反应通道内; 微反应系统的温度通过一温度显示装置(北京高斯达机电有限公司)监控。



图 1 微反应器内部示意图

Fig. 1 Internal structure of microreactor

### 2.4 实验步骤

按 4 : 1 的摩尔比来配制硝酸和硫酸的混酸, 然后通过注射泵将混酸和三乙二醇或二乙二醇同时注入到微反应器中进行反应。反应得到的粗产物用冰水接取, 得到的粗产物用二氯甲烷萃取四五遍, 然后用水洗至  $\text{pH}=7$ 。最后得到的产物装在小烧杯中静置一天, 等烧杯中二氯甲烷完全挥发, 称得产物质量。通过改变混酸与醇的物料比和液相空速来优化太根与硝化二乙二醇的合成条件, 得到的实验数据分别见表 1 与表 2。

## 3 结果与讨论

### 3.1 硝酸与醇摩尔比的影响

根据表 1 数据, 反应时间 30 min 时, 混酸组成一定时, 太根产率在硝酸与醇摩尔比为 4 时最高, 增大或减小该比率都使太根产率降低, 在比值为 4 的时候产率达到 86.4%。反应时间不同时, 最佳硝酸与醇摩尔比也不同, 反应时间 20min 时,  $\text{HNO}_3$ /二乙二醇 = 5/1 时, 太根产率最大(82.0%), 反应时间 60 min 时, 太根产率在  $\text{HNO}_3$ /三乙二醇 = 4/1 时达到最大 76.2%。

表 1 太根合成的实验数据

Table 1 The experimental data of synthesis of TEGN

time /min	mixed acid / $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	alcohol / $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	LHSV-1 / $\text{h}^{-1}$	N : A	T / $^{\circ}\text{C}$	theoretical output /g	actual output /g	yield /%
20	0.32	0.25	438	3	24-26	9.00	2.71	30.1
30	0.21	0.17	292	3	22	9.00	4.19	46.6
60	0.11	0.08	146	3	21-22	9.00	4.64	51.6
20	0.43	0.25	523	4	23-25	9.00	6.46	71.8
30	0.29	0.17	349	4	22-24	9.00	7.78	86.4
60	0.14	0.08	174	4	22-23	9.00	6.85	76.2
20	0.53	0.25	600	5	23-25	9.00	7.38	82.0
30	0.35	0.17	400	5	23-25	9.00	6.61	73.4
60	0.18	0.08	200	5	24	9.00	6.50	72.2
20	0.64	0.25	681	6	23-24	9.00	2.99	33.2
30	0.42	0.17	454	6	23-24	9.00	3.44	38.2
60	0.21	0.08	227	6	24	9.00	3.24	36.1

Note: LHSV is ratio between the volume of the reactant pumped through the reactor per hour and the volume of the reactor; N : A is ratio of  $\text{HNO}_3$  to diethyleneglycol.

表 2 硝化二乙二醇合成的实验数据

Table 2 The experimental data of synthesis of diethyleneglycol dinitrate

time /min	mixed acid / $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	alcohol / $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	LHSV-1 / $\text{h}^{-1}$	N : A	T / $^{\circ}\text{C}$	theoretical output /g	actual output /g	yield /%
20	0.45	0.25	535	3	22-26	10.31	7.12	69.0
30	0.30	0.17	356	3	26-28	10.31	7.99	77.5
60	0.15	0.08	178	3	21-25	10.31	8.27	80.2
20	0.60	0.25	650	4	25-30	10.31	6.36	61.7
30	0.40	0.17	433	4	24-30	10.31	7.50	72.8
60	0.20	0.08	217	4	25-26	10.31	8.85	85.9
20	0.75	0.25	765	5	20-23	10.31	9.20	89.2
30	0.50	0.17	510	5	23-24	10.31	9.21	89.3
60	0.25	0.08	255	5	23-25	10.31	9.34	90.6
20	0.90	0.25	881	6	24-27	10.31	7.46	72.4
30	0.60	0.17	587	6	25-28	10.31	7.29	70.7
60	0.30	0.08	294	6	25-27	10.31	6.95	67.4

反应时间如固定为 60 min, 硝硫混酸比为 4 : 1, 改变硝酸与醇的摩尔比, 硝化二乙二醇的产率随着硝酸与醇的摩尔比的增大而增大, 并在比值为 5 时达到最大值, 产率为 90.6%, 再增大摩尔比产率又随之减小。由表 2 也可以看出在其他反应时间条件下, 硝化二乙二醇的产率均在硝酸与醇的摩尔比为 5 时达到最大, 反应时间为 20 min 时, 硝化二乙二醇的产率为 89.2%, 反应时间为 30 min 时, 硝化二乙二醇的产率为 89.3%。

### 3.2 液相空速的影响

根据表 1 数据, 在硝硫混酸组成摩尔比为 4 : 1 时, 硝酸与醇摩尔比为 3 条件下, 可以看出太根产率随

空速减小而增大。而当硝酸与醇摩尔比大于 3 时, 太根产率随液相空速的减小而变化不大。

根据表 2 数据, 在硝磺混酸组成摩尔比为 4 : 1 时, 硝酸与醇摩尔比为 3 与 4 条件下, 硝化二乙二醇产率随空速减小而增大, 而当硝酸与醇摩尔比大于 4 时, 硝化二乙二醇产率随空速减小而变化不大。

## 4 结 论

(1) 在传统的大釜、大罐式的反应器中进行的硝化反应放热剧烈, 易产生冒料或爆炸等灾难性后果, 本研究在芯片式微反应器中进行的硝化反应, 反应连续、速度快、反应物用量和副产物少、容易控制, 并且能够有效地控制了反应温度和速度, 避免灾难性后果的出现, 有望从本质上解决硝酸酯炸药生产中存在的安全性问题。

(2) 本研究所采用的微反应器只有一片芯片, 因而产能有限 ( $\approx 10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ ), 但由于这种芯片式微反应器没有放大效应, 产量易通过增加芯片的片数平行放大。

(3) 硝化剂与醇摩尔比有一最佳比例, 在比率为 4 时, 液相空速为  $349 \text{ h}^{-1}$  合成的太根产率最高为 86.4%; 在比率为 5 时, 液相空速为  $255 \text{ h}^{-1}$  合成的硝化二乙二醇产率最高为 90.6%。

(4) 硝酸酯的产率随着液相空速的降低而增加, 这是由于液相空速越低, 相应的物料在微反应器反应

通道中的停留时间增大, 反应完全。但当硝酸与醇摩尔比较大时, 虽然液相空速增大使物料在微反应器反应通道中的停留时间减小, 但由于硝酸量增大使反应完全所用时间减少, 所以硝酸酯产率变化不大。

## 参考文献:

- [1] 陈光文, 袁权. 微化工技术[J]. 化工学报, 2003, 54(4): 427-439.  
CHEN Guang-wen, YUAN Quan. Micro-chemical technology [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2003, 54(4): 427-439.
- [2] 郑亚锋, 赵阳, 辛峰. 微反应器研究及展望[J]. 化工进展, 2004, 23(5): 461-467.  
ZHENG Ya-feng, ZHAO Yang, XIN Feng. Research and prospects of microreactors [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2004, 23(5): 461-467.
- [3] 宋红燕, 王鹏, 孟文君, 等. 微反应器在强放热反应中的应用[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 762-765.  
SONG Hong-yan, WANG Peng, MENG Wen-jun, et al. Application of microreactor in strong exothermic reactions [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 762-765.
- [4] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006.  
OU Yu-xiang. Explosives [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006.
- [5] 郭绍俊, 苏天铎, 封利民, 等. 叠氮硝化甘油的合成研究[J]. 含能材料, 2003, 11(3): 149-152.  
GUO Shao-jun, SU Tian-duo, FENG Li-min, et al. Synthesis of 1,3-diazido-2-nitryloxypropane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 149-152.
- [6] Halder R, Lawal A, Damavarapu R. Nitration of toluene in a microreactor [J]. *Catalysis Today*, 2007, 125(1-2): 74-80.

## Synthesis of Nitrate Ester Explosives in Micro Reactor

HAN Jun-qi<sup>1</sup>, MENG Zi-hui<sup>1</sup>, MENG Wen-jun<sup>1</sup>, CHEN Guang-wen<sup>2</sup>, WANG Bo-zhou<sup>3</sup>, GE Zhong-xue<sup>3</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 3. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Nitrate ester explosives were synthesized in chip based micro reactor. When alcohol and nitric-sulfuric mixed acid are mixed in the micro reactor, the yield of triethylene glycol dinitrate (TEGN) is 86.39%, and the yield of diethylene glycol dinitrate is 90.60%. The effects of the ratio between nitration agent and raw material, and the effect of liquid hourly space velocity (LHSV) on the reaction were studied. The results show that when the ratio of acid/alcohol is low, the yield of nitrate explosives decreases with the increase of LHSV, however, when the mole ratio of acid/alcohol increased for a certain, the yield of the product did not change significantly with the decrease of LHSV. And the optimal mole ratio of nitric acid/alcohol for diethyleneglycol is 5, and for triethylene glycol is 4.

**Key words:** physical chemistry; micro reactor; nitroester explosive; nitration

**CLC number:** TJ55; TQ052

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.009