

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.05.007

微反应系统合成硝化甘油的工艺研究^{*}

唐 杰^① 魏应东^① 吴兴龙^① 齐秀芳^① 裴重华^②

①西南科技大学国防科技学院(四川绵阳,621010)

②西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室(四川绵阳,621010)

[摘 要] 为推动微化工技术在硝化甘油合成中的应用,通过自主设计的混沌式微混合器,以甘油、硝酸和硫酸为原料,研究了微反应系统连续合成硝化甘油的工艺。探究了微流道尺寸、反应物摩尔比及反应温度对微混合器内硝化甘油产率的影响,确定了最佳工艺条件:微流道直径1.0 mm,反应温度19 ℃,反应时间5 min,甘油与硝酸的摩尔比1.0 : 4.5;此时,硝化甘油产率为50.9%,纯度为98.9%。

[关键词] 微化工技术;含能材料;混沌式微混合器;硝化甘油;合成

[分类号] TJ410;TQ562;V512

Study on the Micro-chemical Synthesis Process of Nitroglycerin

TANG Jie^①, WEI Yingdong^①, WU Xinglong^①, QI Xiufang^①, PEI Chonghua^②

① School of National Defence Science & Technology, Southwest University of Science and Technology
(Sichuan Mianyang, 621010)

② State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology
(Sichuan Mianyang, 621010)

[ABSTRACT] In order to promote the application of micro-chemical technology in the synthesis of nitroglycerin, the process of continuous synthesis of nitroglycerin by micro-reaction system was studied by using glycerin, nitric acid and sulfuric acid as raw materials in a chaotic micro-mixer designed independently. Influence of microchannel size, reactants molar ratio and reaction temperature on nitroglycerin yield in micro-mixer was investigated. The optimum conditions were determined. When the diameter of microchannel is 1.0 mm, the reaction temperature is 19 ℃, the reaction time is 5 min, and the molar ratio of glycerol to nitric acid is 1.0 : 4.5, the yield of nitroglycerin is 50.9%, and the purity is 98.9%.

[KEYWORDS] micro-chemical technology; energetic materials; chaotic micro-mixer; nitroglycerin; synthesis

引言

硝化甘油(丙三醇三硝酸酯,NG)通常由甘油与硝酸混酸经硝化反应合成,是一种重要的含能材料,是固体推进剂和发射药的重要配方组分。传统制备硝化甘油的工艺主要有釜式、管式及喷射式硝化法,经历了从间断到连续、从容器硝化到喷射硝化,仍存在在线量大、生产过程危险等问题^[1-3]。喷射硝化法是目前最常用于制备硝化甘油的硝化方法,该法在45~50 ℃的高温下进行,反应迅速,产率高,但实际应用中常会出现批次之间喷射效果差别大、雾化效

果不均匀等情况,影响了对硝化甘油的制备^[4]。

微化工技术基于微尺度下流动可控及混合传递高效的特点,是实现化工过程绿色、安全、高效的重要途径之一^[5-7]。近年来,微化工技术在含能材料领域的应用研究迅速发展。德国ICT研究院^[8]采用远程控制的微化工系统实现了硝酸酯类含能材料的安全生产和后期钝化;陈光文^[9]利用微通道反应器开发了微化工技术硝化合成硝酸异辛酯工艺;汪营磊等^[10]通过SIMM-V2-Lasab45200微反应器合成了三羟甲基乙烷三硝酸酯和1,2-丙二醇二硝酸酯;韩骏奇等^[11]采用芯片式微反应器合成了硝化二乙二醇和硝化三乙二醇(太根);刘阳艺红等^[12]采用

^{*} 收稿日期:2019-08-22
基金项目:四川省大学生创新创业训练计划项目(S201910619085)
第一作者:唐杰(1999-),女,本科,研究方向为特种能源技术与工程。E-mail: 1574007368@qq.com
通信作者:齐秀芳(1976-),女,讲师,研究方向为含能材料绿色化学化工。E-mail: qf412@sina.com

HPIMM 微混合器制备了 1-甲基-4,5-二硝基咪唑;朱翔^[13]以吡啶为原料,借助微反应器热重排合成 3-硝基吡啶,再以此为原料合成了性能优良的 3,4-二硝基吡啶;刘换敏^[14]采用微流控技术制备了单基球形发射药和双基球形发射药;史雨^[15]采用微流控系统制备了降感 CL-20 空心微球。

硝化甘油作为一种重要的硝酸酯炸药,其制备过程有强放热现象,产物及副产物不稳定,对温度控制要求高。微化工技术适用于强放热、产物不稳定以及易燃易爆等危险反应过程,但在硝化甘油的合成方面尚未见相关报道。本文中,以甘油、硝酸与硫酸为原料,采用自主设计的混沌式微混合器合成硝化甘油,考察了微流道尺寸、反应温度、反应物摩尔比对产率的影响,以期为微化工技术应用于硝化甘油的合成提供有价值的参考。

1 试验

1.1 试剂和仪器

甘油、发烟硝酸(质量分数 98%)、硫酸(质量分数 98%)、碳酸钠、无水硫酸镁,皆为分析纯(AR),成都市科龙化工试剂厂;超纯水,优普超纯水机(UPC-I-10T)实验室自制。

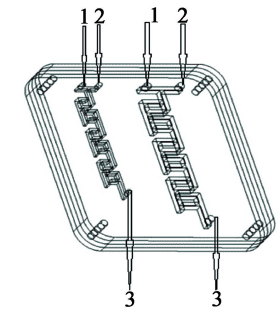
TENSOR-27 型傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克光学仪器有限公司;EX1600SM 型高效液相色谱仪,上海伍丰科学仪器有限公司;ADVANCE III 600 MHz 超导傅里叶数字化核磁共振波谱仪,瑞士布鲁克公司;微混合反应器(自制)。

1.2 反应装置与试验方法

1.2.1 微反应系统的设计

微反应系统由微混合器和微流控注射泵构成。微混合器可分为两大类,一类是主动混合器,另一类是被动混合器。其加工材料有多种,包括特氟龙、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、玻璃、硅等,其中,PMMA 材料成本较低且便于加工,故选择 PMMA 材料。基于 PMMA 材料的微混合器封装工艺常用的主要有黏合法、MEMS 法、热压法、激光烧结法、PMMA 表面改性技术等^[16-18]。本文中,根据混沌混合理论设计了一种基于 PMMA 材料(内嵌特氟龙微管)的微混合器,主要研究三维结构微混合器的硝化甘油制备工艺。机械加工存在一定的误差,不能达到过高的精度要求。因此,在设计的过程中按照机床的精度来进行加工制作。根据建立的三维微流道尺寸,设计出此微混合器的具体外形尺寸,根据外形尺寸建立微混合器模型,并将其保存,命名为微混合器总

体。具体结构图和片层图如图 1、图 2 所示。



1-硝硫混酸入口;2-甘油入口;3-出口。

图 1 微混合器整体结构图

Fig. 1 Overall configuration of micro-mixer

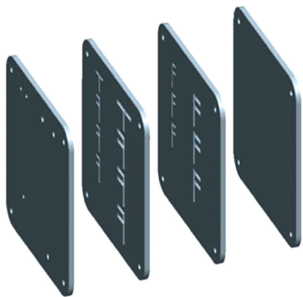
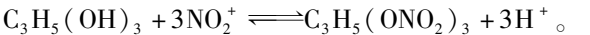
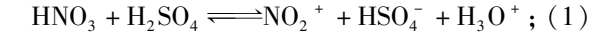


图 2 三维微混合器片层图

Fig. 2 3D micro-mixer slices

1.2.2 硝化甘油的微反应系统合成

按质量比 $m(98\% \text{ 硝酸}) : m(98\% \text{ 硫酸}) = 3 : 7$ 配制硝硫混酸,则混酸中硝酸的质量分数为 29.4%,硫酸质量分数为 68.6%,水的质量分数为 2.0%,硝酸与硫酸的摩尔比为 2 : 3。设甘油与硝酸摩尔比为 1.0 : 5.0 ~ 1.0 : 3.3,将 0.050 mol 甘油与一定量混酸分别抽入针筒并固定在微流控注射泵上,连接微混合器后放入水浴锅中,并调节到所需温度。固定微型注射泵中甘油的流速,调节混酸流速,并使其能与甘油同时全部进料结束;按下启动键开始加料。进样结束后,利用高速离心机进行产物分离,得到粗产物;然后用一定浓度的 Na_2CO_3 溶液和水将粗产物洗涤至中性,无水 MgSO_4 干燥,过滤,得到最终产物。对产物进行红外光谱、 ^1H 核磁共振和高效液相色谱分析。总反应方程式如下:



(2)

1.2.3 硝化甘油的传统釜式合成(对照试验)

在三口烧瓶中加入一定量的混酸溶液,开启磁力搅拌器,待混酸温度降到所设温度后,利用恒压漏斗缓慢滴加设定量的甘油至硝硫混酸中。加料完毕

继续搅拌反应 15 min, 停止反应, 离心分离得粗产物, 再用适量一定浓度的 Na_2CO_3 溶液和水洗涤至中性, 用无水 MgSO_4 干燥后得到终产物。

1.3 分析表征

1.3.1 红外光谱 (IR)

利用傅里叶变换红外光谱 (薄膜法) 对合成产物进行表征, 得到谱图数据 IR (KBr): 2 970、2 912、2 561、1 643、1 457、1 430、1 394、1 272、1 087、1 011、840、762、704、632、521 cm^{-1} 。其中, 1 643 cm^{-1} 为硝基的不对称伸缩振动频率, 1 272 cm^{-1} 为硝基的对称伸缩振动频率, 840 cm^{-1} 为硝酸酯基的 O—N 单键的伸缩振动频率, 这 3 个谱带为硝化甘油特征吸收谱带。该谱图与文献 [19] 中硝化甘油的红外光谱图基本一致。

1.3.2 ^1H 核磁共振波谱 (^1H NMR)

对产物进行分析, 得到谱图数据 ^1H NMR (CD_3OD): δ 5.72 ~ 5.73 (m, 1H, —CH—); δ 4.95 ~ 4.98 (q, 2H, —CH₂—); δ 4.76 ~ 4.78 (q, 2H, —CH₂—)。可判断该数据符合硝化甘油的 ^1H NMR。因所用溶剂不同, 与文献 [20-21] 中核磁数据相比稍有偏移, 为正常现象。

1.3.3 高效液相色谱

采用高效液相色谱仪 (HPLC) 对产物进行纯度分析。色谱条件: C_{18} 柱, 柱长 30 cm; 流动相 V (乙腈): V (水) = 1 : 1, 流速 0.6 mL/min, 进样量 20 μL , 紫外检测器吸收波长 220 nm。通过面积归一法计算得到最佳试验条件下的产物纯度为 98.9%, 其 HPLC 谱图如图 3 所示。

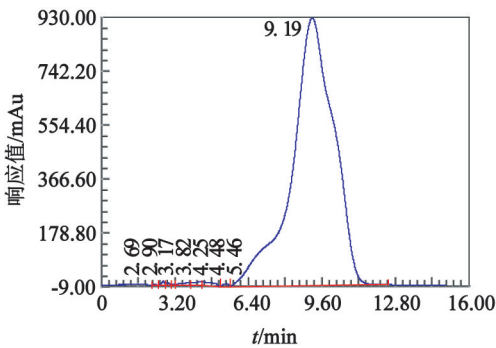


图 3 微反应系统合成之硝化甘油的 HPLC 谱图
Fig. 3 HPLC copy of synthesized nitroglycerin by micro-reaction system

2 结果与讨论

2.1 微流道尺寸影响

微流道尺寸对硝化甘油合成产率和纯度的影响

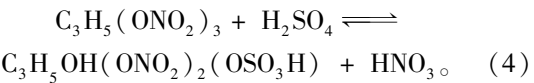
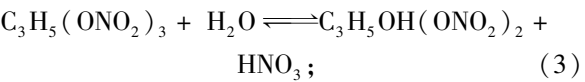
如表 1 所示。表 1 中, 反应物甘油和硝酸的摩尔比均为 1 : 5, 反应温度 19 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 5 min。

表 1 微流道尺寸对硝化甘油合成反应的影响

Tab. 1 Effect of microchannel size on the synthesis of nitroglycerin

微流道 直径/mm	微流道 长度/mm	产率/ %	纯度/ %
0.1	150	56.5	98.9
0.1	150	56.8	99.1
0.5	200	51.2	98.8
0.5	200	52.0	98.9
1.0	200	54.8	93.4
1.0	200	53.7	94.2

由表 1 可知, 当反应温度 19 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 5 min 时, 微流道直径越小, 硝化甘油产率越高, 纯度越高。但总体来看, 试验的产率不高, 最大只有 56.8%, 可能与操作过程中空气湿度较大有部分关系, 反应物在量取、配制、取用等过程中吸收了空气中的水分而降低了反应系统的硝化能力, 并有可能增加了后期的副反应。本试验中甘油与硝硫混酸的硝化反应过程为液-液界面传质传热的非均相反应过程, 硝化反应发生在有机相 (甘油) 与无机相 (硝硫混酸) 的界面区域, 活性硝化剂为硝硫混酸所产生的 NO_2^+ 。所采用反应物摩尔比为 n (甘油): n (硝酸) = 1 : 5, 混酸中 HNO_3 质量分数为 21.08%, 若甘油完全转化为硝化甘油, 则废酸中硝酸的理论质量分数为 13.46%、硫酸的理论质量分数为 78.48%、水的理论质量分数为 8.06%。已知溶解在硫酸-硝酸-水系统中的硝化甘油还发生水解和酯交换两种平衡反应^[22], 如式 (3) 和式 (4) 所示。系统中水含量高时有利于水解, 水含量过低或硝酸含量过少则有利于形成混合酯。但本试验中未能对废酸组成进行实测分析, 尚有待继续研究。



微流道直径越小, 硝化甘油产率越高, 纯度越高。微流道尺寸介于 0.1 ~ 1.0 mm 之间时, 一般情况下流体雷诺数较小, 处于层流状态。在这个反应尺寸之间, 流体微团特征尺度可以减少 2 ~ 3 个数量级, 并且其主导影响因素是黏性力。混合过程的本质即流体接触面积增大的过程, 此时影响混合效果的主要因素是流体间分子扩散及微团的介观变形。

有学者根据雷诺数的不同,将层流区域内的流体流动划分为严格层流、涡流和席卷流 3 个区域,并且表明,处于席卷流区域可以大大增强物料混合效果^[23-24]。

微通道长径比增大,单位物料在通道内停留时间增加,分子间接触时间增加,两流体微团的接触面积增大,使得反应物充分混合,从而增强了传质过程。其次,由于较大的长径比,流道弯折程度大,流体界面易于折叠、拉伸,形成大的比相界面积,从而减小分子间扩散距离,减少混合时间,加强反应效果。同时,利于扩大混沌对流区域,形成席卷流流体,减小流体间黏性力,从而增强物料混合传质过程。又由于流道本身的大比表面积,反应传热传质系数大,移热速度快,易于散出反应热,维持整个过程的温度,有效减少副反应,从而保证反应的稳定进行,提高产率和纯度。但是,由于本试验中采用的反应系统自身的缺陷,不具备密封、增压及耐压能力,当微通道直径为 0.1 mm 和 0.5 mm 时,流道直径较小,横截面所受压强大,易导致物料逆流、甚至漏液,给操作带来难度。因此,后续试验中采用了微流道直径 1.0 mm 的微反应系统。

2.2 反应物摩尔比的影响

甘油与硝酸摩尔比对硝化甘油合成反应产率和纯度的影响试验结果如表 2 所示。表 2 中,微流道直径为 1.0 mm,反应温度 19 ℃,反应时间为 5 min。可知,当其他条件一定时,硝化甘油产率随着微通道内反应物摩尔比的增加而增加;当甘油与硝酸摩尔比在 1.0 : 3.5 ~ 1.0 : 4.5 之间时,产物的纯度较高,在 98% ~ 99% 之间。当甘油与硝酸摩尔比为 1.0 : 4.5 时,硝化甘油的产率 50.2%,纯度 99.0%,为最佳结果。

表 2 反应物摩尔比对硝化甘油合成影响

Tab.2 Effect of reactant molar ratio on the synthesis of nitroglycerin				
$n(\text{甘油}):n(\text{硝酸})$	废酸中硝酸理论质量分数/%	废酸中水的理论质量分数/%	产率/%	纯度/%
1.0 : 5.0	13.46	8.06	54.8	93.4
1.0 : 4.5	11.40	8.84	50.2	99.0
1.0 : 4.0	8.72	9.85	46.1	98.5
1.0 : 3.5	5.12	11.22	43.2	98.9
1.0 : 3.3	3.30	11.91	36.6	93.1

甘油硝化反应是一个快速强放热过程,当反应在微流道内进行时,甘油硝化反应的速率和程度

由单位时间和界面上活性硝化剂 NO_2^+ 的数量与甘油分子的数量比例决定。这里的反应时间指微液滴从进入微反应器到流出微反应器的时间。当甘油与硝酸的摩尔比在 1.0 : 3.3 ~ 1.0 : 5.0 之间变化时,混酸与甘油的质量比为 7.69 ~ 11.65,混酸与甘油的体积比大于 3,混酸为主流液体;随着反应物摩尔比的增大,微流道内单位时空界面上活性硝化剂 NO_2^+ 与甘油分子的摩尔比增加,甘油硝化反应速率增加,同时三段硝化的程度增加,因此硝化甘油的产率和纯度随着反应物摩尔比的增加而增加。但在摩尔比为 1.0 : 5.0 时,产物纯度下降,可能由于在此物料比下,硝化反应完成后,硝化产物在该系统中会发生一定量的水解和酯化副反应。因此,选择甘油与硝酸的最佳摩尔比为 1.0 : 4.5。

2.3 反应温度的影响

反应温度对硝化甘油产率和纯度的影响试验结果如表 3 所示。表 3 中,甘油与硝酸的摩尔比为 1.0 : 4.5,微流道直径 1.0 mm,反应时间 5 min。可知,当其他条件一定,反应温度在 19 ~ 25 ℃ 时,硝化甘油产率随着反应温度升高而减小,产物纯度逐渐下降。在反应温度为 19 ℃ 时,硝化甘油产率和纯度最高,产率为 50.9%,纯度为 98.9%。甘油的硝硫混酸硝化反应是一个易于发生的快速强放热过程,温度对反应的影响很大;温度升高,液体黏度略有下降,流动性有一定改善,进一步提高了混合效率,提高了传热传质速率,从而提高了反应速率。25 ℃ 时,反应更快速地进行,微流道内单位时空反应系统内温度相应升高,产物易自催化分解,副反应增多,因此产率降低,纯度减小。

表 3 反应温度对硝化甘油产率影响

Tab.3 Effect of reaction temperature on nitroglycerine yield

反应温度/℃	产率/%	纯度/%
19	50.9	98.9
22	48.9	98.8
25	47.2	83.5

2.4 优化工艺后验证试验

采用以上所得最佳试验条件进行重复验证试验,结果如表 4 所示。

由表 4 可知,在微流道直径为 1.0 mm,反应温度 19 ℃,反应时间 5 min,物料摩尔比为 1.0 : 4.5 的多次重复试验下,所得结果产率和纯度相近,说明利用微通道制备硝化甘油时,试验重复性好,可控程度高且反应过程稳定。

表 4 微化工优化工艺后验证试验
Tab.4 Verification experiment after optimization
of micro-chemical process

$n(\text{甘油}):n(\text{硝酸})$	微流道 直径/ mm	反应 温度/ ℃	反应 时间/ min	产率/ %	纯度/ %
1.0:4.5	1.0	19	5	50.9	98.9
1.0:4.5	1.0	19	5	49.5	98.0
1.0:4.5	1.0	19	5	49.6	98.5
1.0:4.5	1.0	19	5	51.2	98.9

2.5 传统釜式合成与连续化微反应系统合成的比较

在最佳工艺条件下,微反应系统合成与传统釜式合成及现行工业喷射硝化合成^[22,25-26]相比较,如表 5 所示。可看出,微反应系统合成明显优于传统釜式合成,但仍然与目前的工业喷射硝化合成硝化甘油有很大差距。还需要进一步改进微反应系统的设计和反应工艺,提高微反应系统合成硝化甘油的产率。

表 5 硝化甘油合成工艺对比
Tab.5 Comparison of nitroglycerine synthesis
process

合成 方法	$n(\text{甘油}):n(\text{硝酸})$	反应 时间/ s	容器 尺寸/ mm	反应 温度/ ℃	产率/ %	纯度/ %
传统 釜式	1.0:5.0	900	85.0	19	20.8	98.3
微反应 系统	1.0:4.5	300	1.0	19	50.3	98.0~99.0
工业喷 射硝化	1.0:4.3~ 1.0:5.4	0.5		45~ 50	93.0~ 94.0	

3 结论

基于微化工技术,设计了一种基于 PMMA 材料(内嵌特氟龙微管)的混沌混合式微混合器,利用该混合器与自动微流控进样系统构成的微反应系统成功合成了硝化甘油。试验结果表明:在微流道直径为 1.0 mm,反应温度为 19℃,硝硫混酸中硝酸、硫酸、水的质量分数分别为 29.4%、68.6%、2.0%,甘油与硝酸摩尔比为 1.0:4.5,反应时间为 5 min 时,硝化甘油产率为 50.9%,纯度为 98.9%。

参 考 文 献

[1] 张端庆. 火药用原材料性能与制备[M]. 北京:北京

理工大学出版社, 1995.
[2] 黎留鑫. 硝化甘油安全生产技术[J]. 火炸药, 1984 (3): 27-34, 26.
[3] 任特生. 硝胺及硝酸酯炸药化学与工艺学[M]. 北京:兵器工业出版社, 1994.
[4] 刘晶,景青,陈松,等. 硝化甘油喷射硝化器喷雾效果优化及试验验证[J]. 爆破器材, 2016, 45(5): 1-6.
LIU J, JING Q, CHEN S, et al. Optimization and experiment verification of nitration spray characteristic used in nitroglycerin[J]. Explosive Materials, 2016, 45(5): 1-6.
[5] 陈光文,袁权. 微化工技术[J]. 化工学报, 2003, 54(4): 427-439.
CHEN G W, YUAN Q. Micro-chemical technology[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2003, 54(4): 427-439.
[6] 陈光文. 微化工技术研究进展[J]. 现代化工, 2007, 27(10): 8-13.
CHEN G W. Advance and prospect of microchemical engineering and technology[J]. Modern Chemical Industry, 2007, 27(10): 8-13.
[7] 赵玉潮,张好翠,沈佳妮,等. 微化工技术在化学反应中的应用进展[J]. 中国科技论文在线, 2008, 3(3): 157-169.
ZHAO Y C, ZHANG H C, SHEN J N, et al. Research advance on chemical reaction in microchemical technology[J]. Sciencepaper Online, 2008, 3(3): 157-169.
[8] RITTER S. K. Green solutions to global problems [J]. Chemical Engineering News, 2003, 81(39): 31-33.
[9] 陈光文. 微反应技术硝化合成硝酸异辛酯[J]. 当代化工, 2019, 48(6): 1173.
[10] 汪营磊,刘卫孝,汪伟,等. 微反应技术合成不敏感硝酸酯增塑剂 TMETN 和 PGDN[J]. 火炸药学报, 2018, 41(4): 359-362,368.
WANG Y L, LIU W X, WANG W, et al. Synthesis of insensitive nitrate plasticizers TMETN and PGDN by micro reaction technology[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2018, 41(4): 359-362,368.
[11] 韩骏奇,孟子晖,孟文君,等. 微反应器中合成硝酸酯炸药[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 34-36.
HAN J Q, MENG Z H, MENG W J, et al. Synthesis of nitrate ester explosives in micro reactor[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(1): 34-36.
[12] 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 Y Y H, LI B D. Continuous process for the preparation of 1-methyl-4,5-dinitroimidazole in microreactor [J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(6): 140-

- 143.
- [13] 朱翔. 微通道反应器中 3,4-二硝基吡唑合成工艺研究[D]. 南京:南京理工大学,2017.
- ZHU X. Study on the synthesis of 3, 4-bisnitropyrazole in a microreactor[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017.
- [14] 刘焕敏. 基于微流控技术制备球形发射药[D]. 绵阳:西南科技大学,2017.
- LIU H M. Preparation of spherical propellants based on microfluidic technology [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2017.
- [15] 史雨. 微流控技术制备 CL-20 微球[D]. 绵阳:西南科技大学,2018.
- SHI Y. Preparation of the spherical CL-20 based on the microfluidic technology [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018.
- [16] 史冬冬, 李金贝奇, 王瑞金, 等. 基于混沌混合的分合式微混合器研究[J]. 中国机械工程, 2017, 28(23): 2809-2816.
- SHI D D, LI J B Q, WANG R J, et al. Investigation on splitting-merging micromixers based on chaotic mixing [J]. China Mechanical Engineering, 2017, 28(23): 2809-2816.
- [17] EHNFIELD W, HESSEL V, LÖWE H. Microreactors; New technology for modern chemistry[M]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.
- [18] GAVRIILIDIS A, ANGELI P, CAO E, et al. Technology and Applications of Microengineered Reactors[J]. Chemical Engineering Research Design, 2002, 80(1): 3-30.
- [19] 陈洁, 宋启泽. 有机波谱分析[M]. 北京:北京理工大学出版社, 1996.
- [20] 郑文芳, 熊鹰, 潘仁明, 等. 硅胶柱层析法分离提纯双基药中的硝化甘油[J]. 火炸药学报, 2010, 33(4): 70-73, 85.
- ZHENG W F, XIONG Y, PAN R M, et al. Separation and purification of nitroglycerine from double-base propellant by silica gel column chromatography [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2010, 33(4): 70-73, 85.
- [21] 吴银秀. 双基发射药及其组分结构与性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2013.
- WU Y X. Study on the structure and properties of doublebase propellants and their components[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [22] 陈光文, 赵玉潮, 袁权. 微尺度下液-液流动与传质特性的研究进展[J]. 化工学报, 2010, 61(7): 1628-1635.
- CHEN G W, ZHAO Y C, YUAN Q. Advances in flow hydrodynamic and mass transfer characteristics of liquid phase in microscale [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2010, 61(7): 1628-1635.
- [23] STANKIEWICZ A I, MOULIJN J A. Process intensification: transforming chemical engineering [J]. Chemical Engineering Progress, 2000, 96(1): 22-34.
- [24] 孙荣康. 猛炸药的化学与工艺学[M]. 北京:国防工业出版社, 1981.
- [25] 秦能, 姚军燕, 刘有智. 喷射硝化法生产硝化甘油的模拟计算[J]. 含能材料, 2002, 10(4): 185-188.
- QIN N, YAO J Y, LIU Y Z. Simulating computation of injection nitrator producing nitroglycerine [J]. Chinese Journal of Energetic materials, 2002, 10(4): 185-188.
- [26] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2014.
- [13] YE H A I, JAW Y M. Predicting residence time distributions in a single screw extruder from operating conditions[J]. Journal of Food Engineering, 1999, 39(1): 81-89.
- [14] BOCHMANN E S, STEFFENS K E, GRZYCKE A, et al. Numerical simulation of hot-melt extrusion processes for amorphous solid dispersions using model-based melt viscosity[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2018, 124: 34-42.
- [15] AVELINO H M N T, FARELEIRA J M N A, GOURGOUILLO D, et al. Viscosity of poly(ethyleneglycol) 200 [PEG 200] saturated with supercritical carbon dioxide[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2017, 128: 300-307.

(上接第 35 页)