

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.03.001

# 微化工技术在炸药制备中的应用研究进展\*

唐 杰 魏应东 齐秀芳  
西南科技大学国防科技学院(四川绵阳,621010)

[摘 要] 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。国内通过微化工技术合成了1-甲基-4,5-二硝基咪唑、3,4-二硝基吡啶、硝基胍、二硝基萘、硝化二乙二醇、硝化三乙二醇、三羟甲基乙烷三硝酸酯、1,2-丙二醇二硝酸酯、硝酸异辛酯等炸药和含能助剂,制备了CL-20微球和硝化棉基球形发射药;采用了内交叉趾并联多层化式HPIMM微混合器、玻璃微通道反应器、G1型脉冲式混合微反应器、芯片式微反应器、SIMM微反应器等不锈钢或玻璃材质微通道反应器,实现了物料的高效混合传递,提高了反应效率和过程安全性。

[关键词] 微化工技术;炸药制备;微通道反应;微流控;微混合

[分类号] O6-33;TJ410;TQ05

## Research Progress on Application of Micro-chemical Technology in Explosive Preparation

TANG Jie, WEI Yingdong, QI Xiufang  
School of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology  
(Sichuan Mianyang, 621010)

[ABSTRACT] Micro-chemical technology is one of the important ways to realize the green, safe and efficient chemical process based on the characteristics of controllable flow and high efficiency of mixing and transferring under microscale. Based on microchemical technology, a series of explosives and energetic additives were synthesized, such as 1-methyl-4,5-dinitroimidazole, 3,4-dinitropyridine, nitro-guanidine, dinitro-naphthalene, nitrifying diethylene glycol and nitrifying triethylene glycol, trihydroxy- methylethane trinitrate, 1,2-propanediol dinitrate, and isooctyl nitrate. CL-20 microspheres and NC spherical propellants were also prepared by microchemical technology. Stainless steel or glass material microchannel reactors, including inner cross toe parallel multilayer HPIMM micromixer, glass microchannel reactor, G1 type pulse mixed microreactor, chip microreactor, SIMM microreactor, were used. These reactors realized high efficiency mixing transfer of materials and improved reaction efficiency and process safety.

[KEYWORDS] micro-chemical technology; explosive preparation; microchannel reaction; microfluidic control; micro-mixing

### 引言

炸药是能以爆轰形式释放出能量的物质,广泛应用于武器弹药、航空航天及民用建设等方面<sup>[1]</sup>。工业上通常在传统釜式反应器中完成炸药的生产制造,主要存在以下问题:1)反应放热量大,易产生局部过热现象,形成热点,有引发爆炸的危险;2)在线

量大,选择性低,产物易分解;3)废酸、废水排出量大,含有爆炸物质,对环境污染严重并存在安全隐患<sup>[2-3]</sup>。2014年4月,我国通过新的《环境保护法》,要求化工生产过程安全和环保必须达到更高标准,传统化工过程必须向更安全、更环保的方向发展。因此,如何实现更安全、更高效与更环保,仍然是炸药制备化工过程改进设计中首要考虑的问题。

由于具有高效的微混合性能、极短的混合时间、

\* 收稿日期:2019-08-26  
基金项目:四川省大学生创新创业训练计划资助项目(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

精确的物料配比、高传热传质速率以及过程安全等优势,微化工技术<sup>[4-5]</sup>在精细化学品合成<sup>[6]</sup>、纳米<sup>[7-9]</sup>和某些功能材料制备<sup>[10-11]</sup>、化学能源转换<sup>[12]</sup>、药物合成<sup>[13-14]</sup>、危险反应(如氟化<sup>[15]</sup>和硝化<sup>[16]</sup>)、危险物质合成<sup>[17]</sup>等领域得到了广泛的应用。

近 10 年来,基于微化工系统的理论和技术,炸药研究者在炸药制备方面对微化工技术的应用进行了很多实践,推动了微化工技术在含能材料领域的应用。在炸药的微化工制备过程中,主要涉及液-液互不相溶与固-液两相体系,主要集中在硝化反应和结晶细化炸药颗粒两个方面。

本文中,针对微化工技术在硝酸酯炸药、硝胺炸药、硝基化合物炸药以及其他相关含能助剂制备方面的应用研究进行综述,着重分析用于该技术的微反应器和反应工艺,旨在推进微化工技术在炸药领域的工业化应用。

## 1 硝化反应

硝基( $-\text{NO}_2$ )是重要的含能基团,它通常通过硝硫混酸、发烟硝酸、硝酸/乙酸酐、五氧化二氮等硝化剂对反应底物进行硝化反应,引入反应物分子中,形成 $-\text{C}-\text{NO}_2$ 、 $-\text{N}-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COONO}_2$ 等含能基团,产生含多个硝基的含能化合物或炸药,如 TNT、黑索今、硝化棉(NC)、硝化甘油。

传统化工工业在釜式反应器中进行硝化反应,具有在线量大、设备腐蚀性强、易产生局部过热现象、潜在危险及污染等问题。而微化技术可以有效解决硝化反应传统工艺的缺陷,目前已应用于芳香化合物、芳杂环化合物、脂肪醇、芳香醇、氟化物等诸多化合物的硝化反应中。

### 1.1 单硝化反应

2009 年,Shen 等<sup>[18]</sup>研究了微通道反应器内异辛醇-硝硫混酸硝化反应的过程,在 25 ~ 40 °C 的温度范围内该硝化反应安全稳定进行,35 °C、停留时间 7.2 s、硝酸与异辛醇的摩尔比 1.5 时,异辛醇的转化率达到 98.2%;杨九龙<sup>[19]</sup>进行了基于金属微纤多孔材料结构化微反应器中苯硝化反应性能的研究,对反应器结构设计与改进、加热方式、内嵌催化剂、硝化反应工艺等进行了系统的研究。2010 年,余武斌等<sup>[20]</sup>报道了微通道内氯苯的硝化反应研究,得出微通道反应器内该反应时空转化率为常规釜式反应器的  $3.08 \times 10^4$  倍。2014 年,汪欢<sup>[21]</sup>进行了微通道内二取代芳烃的硝化反应研究。2016 年,刘建华<sup>[22]</sup>研究了微通道反应器内二取代芳烃的硝化反

应;王育斌<sup>[23]</sup>报道了设计的硝酸异辛酯的微反应硝化连续化生产工艺和装备,完成了 40 000 t/a 工业化装置生产线的建设和调试。

### 1.2 C—NO<sub>2</sub> 硝基化合物炸药

#### 1.2.1 1-甲基-4,5-二硝基咪唑

1-甲基-4,5-二硝基咪唑(4,5-MDNI)的酸性低、熔点低、摩擦感度低,是一种性能良好的高能钝感炸药和极具应用价值的熔铸炸药载体。刘阳艺红等<sup>[24-25]</sup>利用 HPIMM 微混合器(内交叉趾并联多层化式微混合器)成功制备了 4,5-MDNI,微反应系统及合成过程如图 1、图 2 所示。通过采用单因素试验以及正交试验,以甲基咪唑、硝硫混酸(质量分数 20% 的发烟硫酸加质量分数 98% 的发烟硝酸)为原料,对反应温度、体积流速、硝化剂用量等影响反应收率的因素进行了探究。

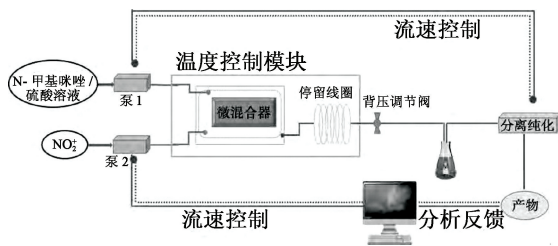


图 1 合成 4,5-MDNI 的 HPIMM 微混合器系统

Fig. 1 HPIMM micromixer system used to synthesis of 4,5-MDNI

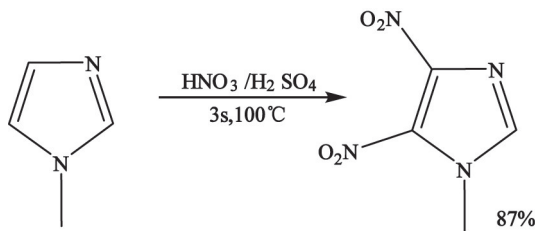


图 2 4,5-MDNI 的合成路线

Fig. 2 Synthesis of 4,5-MDNI

HPIMM 反应器依靠内部狭缝状交叉型微结构对流体重建改组,提高了混合性能,使反应过程中产生的大量热量瞬间传递,并保证了物料混合的均一性,进而无热量囤积、无反应混合死区,实现了对反应温度的精确调节、反应进程的高效掌控。相比于传统合成工艺,减少了反应时间,提高了产品收率,反应过程更安全可控。

#### 1.2.2 3,4-二硝基吡啶

3,4-二硝基吡啶(DNP)是一种性能优良的硝基唑类含能化合物,具有熔点低、密度高、爆速高及氧平衡好等优点。朱翔<sup>[26]</sup>在微玻璃通道反应器中,以吡啶为原料,在硝酸/乙酸酐体系中硝化合成N-硝基

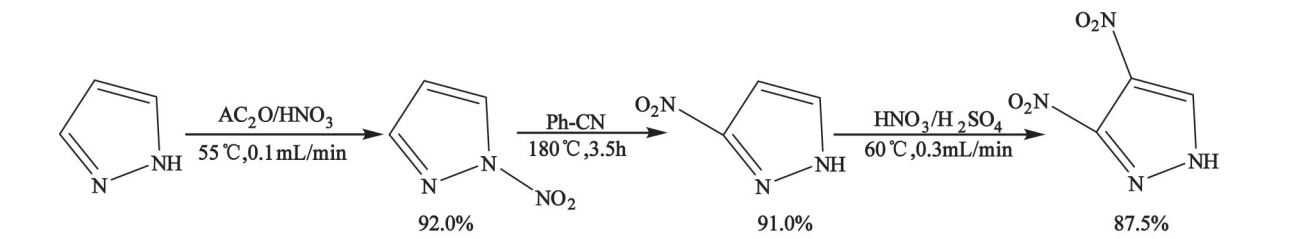


图 3 3,4-二硝基吡啶的合成路线  
Fig. 3 Synthesis of 3, 4-dinitropyridine

吡啶,然后通过热重排得到 3-硝基吡啶,最后在硝硫混酸体系中以 3-硝基吡啶为原料硝化合成了 DNP,合成过程如图 3 所示。通过正交试验与单因素试验,确定了最佳工艺参数:反应温度为 60 ℃,硝酸与 3-硝基吡啶的摩尔比为 2 : 1,3-硝基吡啶硫酸溶液的流速为 0.3 mL/min。在最佳工艺条件下,DNP 的产率达到 87.5% ,纯度为 99.8% 。

由于该反应器机械性强,所设计管路利于形成二次流,能够使物料充分混合;同时,可以有效控制物料停留时间及反应温度,在反应达到平衡时,能及时移出产物及多余的热量,维持温度稳定并减少副产物,使得反应持续平稳地进行,从而达到高产率、高效率的要求。

1.3 N—NO<sub>2</sub> 硝胺炸药

硝基胍是一种重要的含能材料,不仅广泛用于火炸药制造工业,也可在医学上用作治疗心绞痛的药物原料<sup>[27]</sup>。张跃等<sup>[28]</sup>采用 G1 型微通道反应器(图 4),以硫酸胍为原料、硝硫混酸作硝化剂,实现了硝基胍的连续化制备。合成路线如图 5 所示。该研究通过考察反应温度、停留时间、硝硫混酸体积比以及物料比对反应的影响,发现在其他条件不变时,

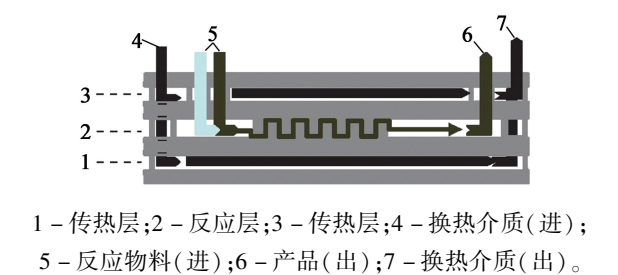


图 4 G1 型微通道反应器  
Fig. 4 G1 microchannel reactor

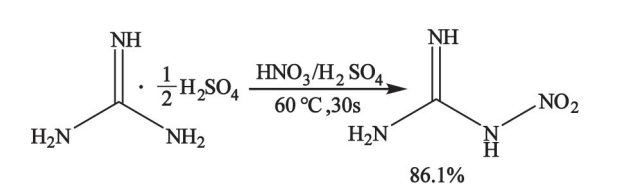


图 5 硝基胍的合成路线  
Fig. 5 Synthesis of nitroguanidine

硝基胍的产率均随着反应温度、停留时间、硫酸胍与硝酸摩尔比以及混酸体积比的增大呈现先增大、后减小的趋势。所得最佳工艺参数:硝化剂体积比为 2 : 1,硝酸与原料摩尔比为 1.0 : 1.2,反应温度 60 ℃,停留 30 s;得到的产率达到 86.1% 。

G1 型微反应器通道为脉冲式混合结构,玻璃材质,可实现物料的强制混合,从而达到提高产率的目的。相比于传统釜式制备工艺,该方法反应时间明显减少,控温良好,移热速率快,过程安全可靠且操作性强。

1.4 C—ONO<sub>2</sub> 硝酸酯炸药

硝酸酯化合物的物理形态使它更适合利用微通道反应器进行合成。硝化二乙二醇和硝化三乙二醇(太根)在硝酸酯炸药中占有十分重要的地位,常用作胶质炸药、液体炸药以及固体推进剂中的增塑剂等组分。韩骏奇等<sup>[29]</sup>采用芯片式微反应器(图 6)和 WZ-50C6 型微量注射泵,以发烟硝酸(质量分数 98%)、发烟硫酸(质量分数 98%)、二乙二醇、三乙二醇为原料进行了二乙二醇与三乙二醇的硝化反应,合成过程如图 7 所示。

在硝化剂组分为硝酸与硫酸的摩尔比为 4 : 1 时,通过研究硝酸与醇的摩尔比、液相空速对试验结果的影响,得出最佳试验参数如表 1 所示。硝化三乙二醇时,硝酸与醇的最佳摩尔比为 4 : 1,液相空速为 349 h<sup>-1</sup>;制备硝化二乙二醇的最佳摩尔比为 5 : 1,液相空速为 255 h<sup>-1</sup>。与传统制备工艺相比,利

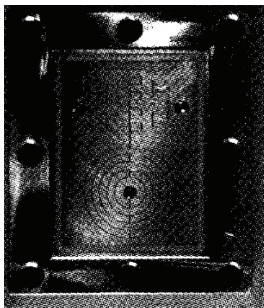


图 6 芯片式微反应器  
Fig. 6 Chip microreactor





表 2 微反应器制备 TGDN 与 TMETTN 的最佳工艺参数

Tab. 2 Optimum process parameters for preparation of TGDN and TMETTN by microreactor

反应器	产物	原料	硝化剂	硝酸与硫酸 质量比	硝化温度/ ℃	停留时间/ min	硝酸与原料 摩尔比	产率/ %
微反应器	PGDN	1,2-丙二醇	浓硫酸、浓硝酸	0.5 : 1.0	20 ~ 22	3	2.7 : 1.0	92.6
	TMETTN	三羟甲基乙烷	浓硫酸、浓硝酸	1.9 : 2.7	17 ~ 20	4	5.6 : 1.0	90.2
常规釜式 反应器	TMETN	三羟甲基乙烷	浓硫酸、浓硝酸	2.0 : 5.0				88.0

产率提高到90.2%,纯度提高到99.1%;合成 PGDN 的产率提高到 92.6%,纯度提高到 98.5%。微反应器的比表面积和相界面积极大,使得硝化过程中传热传质速率快,充分抑制了局部过热现象,减少了副反应,从而提高了产品的产率和纯度。同时解决了硝酸用量大、反应时间过长、反应过程不安全以及后处理污染严重的传统工艺问题。

1.5.2 硝酸异辛酯

硝酸异辛酯是一种重要的液态含能材料,可用作某些炸药的敏化剂。陈光文<sup>[32]</sup>在反应热力学和反应动力学研究结果的基础上开发了具有自主知识产权的微反应技术硝化合成硝酸异辛酯工艺。刘熠<sup>[33]</sup>采用 SIMM 微通道反应器,以硝硫混酸、异辛醇为原料成功制备了硝酸异辛酯,如图 10、图 11 所示。在物料流量一定、其他条件不变的情况下,探究了化学反应温度、硝硫混酸摩尔比、反应停留时间、硝酸浓度以及反应物配比对试验的影响,确定了最佳工艺参数:硝酸与原料摩尔比 1.3 : 1.0,硝酸与硫酸摩尔比 1.0 : 2.5,反应温度 25 ℃,停留时间 78

s,硝酸质量分数 65%。产率可达97.8%。

异辛醇和混酸在并行多通道的微反应器中接触反应,微通道反应器体积微小,物料混合均匀,传质传热速率快,产物和酸可实现连续自动分离,后处理容易且污染小。

1.5.3 二硝基萘

二硝基萘(DNN)可用作制备含能材料的原料。在 DNN 的传统制备工艺中,二段法生产的产品大部分在废酸中发生了分解,产率和纯度低下。倪伟等<sup>[34]</sup>采用 G1 型脉冲混合式微通道反应器(图 5)与 HYM-PO-B2-NS-08 型计量泵,以萘为原料,进行了 DNN(1,5-DNN,1,8-DNN)的合成,如图 12。在其他条件固定不变的情况下,以萘、硝酸为原料,考察反应温度、萘与硝酸摩尔比、硝酸浓度以及进料流速对反应的影响,确定了最佳工艺参数:硝酸质量分数 95%,硝酸与原料摩尔比 6:1,反应温度 70 ℃,反应时间 76 s,总选择性达到 90.5%。

该 G1 型微通道反应器由结构单元为心形形状的特种玻璃模块串联而成,通道体积小,且对物料的黏滞力较小,能够实现物料的充分混合反应,同时达到物料配比及其反应温度的精确控制,从而提高产物的产率与纯度。

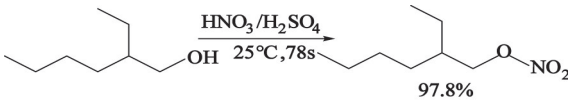
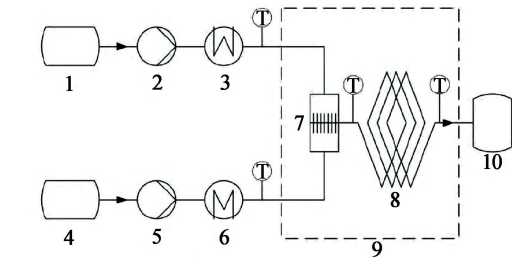


图 10 硝酸异辛酯合成  
Fig. 10 Synthesis of isooctyl nitrate



1-异辛醇储罐;2-进料泵;3-换热器;4-混酸储罐;  
5-进料泵;6-换热器;7-微混合器;8-延时反应器;  
9-恒温浴槽;10-接收储罐。

图 11 SIMM 微通道反应器

Fig. 11 SIMM microchannel reactor

2 炸药颗粒细化

六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 是一种高爆速、高爆压、高能量、高密度的笼形硝胺化合物。史雨<sup>[35]</sup>利用 T 型微通道芯片,在 60 ℃ 条件下,以 CL-20 的乙酸乙酯溶液作为分散相、表面活性剂的水溶液作为连续相,制备出了 CL-20 微球;其固化效果较好,微球表面光滑、内部空洞较大。采用溶剂交换方式考察了连续相流速、分散相浓度以及表面活性剂水溶液浓度对试验结果的影响。结果表明,在其他条件固定不变时,产品粒径随连续相流速的增大而减小,随分散相浓度的增大而增大,并且随着表面活性剂浓度的增大呈现先减小、后增大的趋势。制备

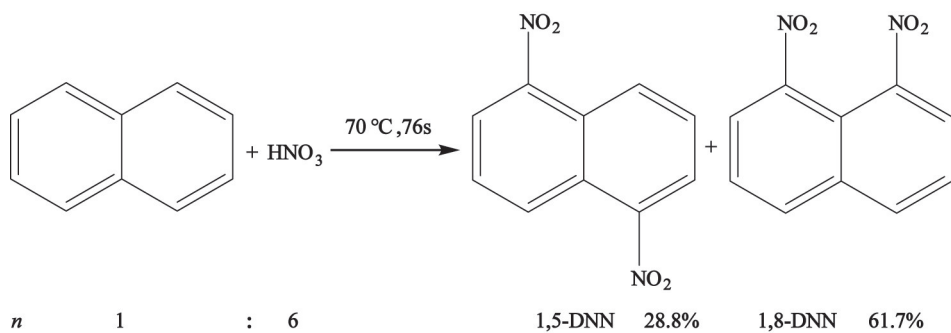


图 12 DNN 的合成

Fig. 12 Synthesis of dinitronaphthalene

出的 CL-20 微球与原料相比, 表观活化能提高了 30 kJ/mol, 撞击感度降低了 80%, 摩擦感度降低了 24 N。

NC 是一种硝酸酯类含能化合物, 常用作发射药及炸药的主要含能组分。刘换敏<sup>[36]</sup>采用 T 型 PDMS 微流控芯片, 以 D 级 NC 为原料, 研究并调整了溶棉比、连续相与分散相的流速比, 制备出了外形规整的单基球形发射药和双基球形发射药。结果表明, 在两相流速比为 1000 : 100, 溶棉比为 50.0 : 2.5 ~ 50.0 : 3.5 的范围内, 制得的单基球形发射药的表观形貌规整、粒径均匀、流散性好、球形度高; 其内部结构均匀, 堆积密度最高可达 0.81 g/cm<sup>3</sup>, 球形度可达 0.90; 其粒径随分散相流速的增大而增大, 随溶棉比的增大而减小。制得的双基球形发射药的球形度可达 0.92, 堆积密度可达 0.92 g/cm<sup>3</sup>。

### 3 微化工技术的不足之处及解决办法

#### 3.1 微通道内液体流动与传递

在微通道内液体流动<sup>[37-39]</sup>与传递<sup>[40-42]</sup>性能方面, 已经有比较充实的研究报道, 先行研究者们做出了重要贡献。微化工系统并行放大技术与理论研究<sup>[43-44]</sup>也已比较深入。利用微化工系统进行合成的流体理论研究主要集中在气-液<sup>[45]</sup>、液-液<sup>[46-47]</sup>两相流体传质、传热<sup>[48-50]</sup>过程的特征规律上。微通道内气-液两相流体流动大多针对 Taylor 流、泡状流的研究, 目前已提出了许多关联式对流体压降以及体积传质系数进行预测计算; 对于微通道内的液-液两相流体流动, 主要分为液-液互溶(单相流)、液-液互不相溶两类, 流型主要包括弹状流、滴状流、环状流以及混乱的条纹流等。在液-液互不相溶两相流动中, 流型的形成主要由表面张力和惯性力控制, 影响因素主要有微通道的材料、结构与尺寸、两相流体流

速与自身性质等。可以通过增强内循环作用、控制壁面接触角改变流型、通入气体或者微颗粒增强流体分散、改变微通道结构增加局部二次流现象、改变流体临界转捩值  $Re$  等措施来减小液膜厚度与扩散距离, 从而加强反应过程, 提高产品产率与纯度。在有固相参与的微通道技术研究方面, 颗粒堵塞一直是微化工合成过程中的棘手问题。针对微通道内流体流动减阻和流体控制方面的一些研究报道, 提供了一定的可供参考的解决思路和方法, 如研究工质物性对液体流动的影响<sup>[51]</sup>、微通道流型及其减阻特性<sup>[52]</sup>、微通道结构影响<sup>[53]</sup>、聚合物减阻与改变微通道表面界面润湿性<sup>[54]</sup>、微液滴形成与控制技术<sup>[55]</sup>、超声<sup>[56]</sup>等, 但仍需要根据具体体系的物理化学性质设计研究具体的流动模型。

#### 3.2 微化工设备

基于微化工技术的过程强化原理, 微化工技术在危险化工过程、危险化合物和特种化合物的制备等领域已经开展了大量的理论、应用和开发研究。但在微化工技术发展过程中仍存在需要解决的问题, 如: 在实验室研究开发阶段, 微化工设备价格昂贵, 尤其是用于具强腐蚀性的硝化和氟化反应的微反应系统的定制设备; 因此前期研发投入高。对于存在固-液两相的反应体系, 微通道极易阻塞, 而往往很难通过微通道实现。

关于以上问题进行了积极的思考。

对于微流控系统压强和流速的精确控制, 可以借鉴 HPLC 系统的高压泵设计; 对于微反应器的精准设计与制造, 希望能将增材制造(即 3D 打印技术)早日应用进来; 对于有固态参与的硝化反应, 在进行微通道反应研究时, 应对液体性质进行充分研究, 设计适宜的流体类型, 如将反应体系设计为在微乳液或乳液状态下进行, 控制固体颗粒生成的速率和尺寸, 使体系在微通道内柔滑流动, 同时研究液体

与管壁界面相互作用、颗粒生成生长与时空流速的协同关系等相关理论。

4 结语

微化工技术在炸药合成中的应用成为炸药新化工领域的研究热点,一些合成步骤较少、过程液体流动性好的炸药合成化工过程先后在微通道反应器中得到实现。但对于固、液同时存在的较复杂的炸药合成化工过程,通过微通道反应器实现还存在难度,需要深入研究固、液两相流在微通道内通畅流动的理论和工艺技术。针对有共性的、有差异的化学合成反应过程的微通道反应器的材料选择和结构设计、精确自动控制系统和程序设计、辅助换热系统设计、适用于微通道反应的新工艺设计和优化,这些方面需要多专业领域理论和工程技术的深度融合。

目前,对微化工技术的研究和应用还存在一些亟待解决的问题,包括:微通道堵塞问题,微通道催化时的负载能力不高,自动化、连续化及集成放大工业化程度不高,应用范围不够宽,基础理论研究仍待深入,等等。微化工技术在炸药制备方面的应用技术和相关理论研究仍然任重而道远。

参 考 文 献

[1] 孙荣康,任特生,高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学[M]. 北京:国防工业出版社,1981.

[2] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京:北京理工大学出版社,2014.

OU Y X. Explosives science[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2014.

[3] 肖忠良,胡双启,吴晓青,等. 火炸药的安全与环保技术[M]. 北京:北京理工大学出版社,2006.

XIAO Z L, HU S Q, WU X Q, et al. Safety and environmental protection technology of propellants and explosives [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006.

[4] 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]. CIESC Journal, 2003, 54(4): 427-439.

[5] 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.

[6] 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.

[7] 杨庆,王洁欣,郭奋,等. 微通道反应-水热晶化法制备羟基磷灰石纳米粉体[J]. 化工学报, 2010, 61(1): 235-242.

YANG Q, WANG J X, GUO F, et al. Preparation of hydroxyapatite nanopowders by using microchannel-reaction and hydrothermal crystallization method [J]. CIESC Journal, 2010, 61(1): 235-242.

[8] 李金鹰,王勋章,赵英翠,等. 微化工技术的研究与应用[J]. 化工科技, 2011, 19(1): 72-76.

LI J Y, WANG X Z, ZHAO Y C, et al. Research and application of micro-chemical technology[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2011, 19(1): 72-76.

[9] 郭梦园,李风华,包宇,等. 微流控技术在纳米合成中的应用[J]. 应用化学, 2016, 33(10): 1115-1125.

GUO M Y, LI F H, BAO Y, et al. Application of microfluidic technology in nano-material synthesis[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2016, 33(10): 1115-1125.

[10] 陈光文,杨梅. 基于微化工技术高品质氢氧化镁阻燃剂可控制备[C]//全国阻燃剂研发与应用技术流研讨会议论文集. 杭州:中国国际科技促进会,2017: 5.

CHEN G W, YANG M. Controlled preparation of high quality magnesium hydroxide flame retardant based on microchemical technology [C]//Proceedings of the National Symposium on the Development and Application of Flame Retardants in China. Hangzhou: China International Association for the Promotion of Science and Technology, 2017: 5.

[11] 盛炳琛,李从,刘颖雅,等. 微通道连续合成 UiO-66 系列改性 MOF 材料[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(7): 1365-1373.

SHENG B C, LI C, LIU Y Y, et al. Microfluidic synthesis of UiO-66 metal-organic frameworks modified with different functional groups[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(7): 1365-1373.

[12] DITTMAYER R, BOELTKEN T, PIERMARTINI P, et al. Micro and micro membrane reactors for advanced applications in chemical energy conversion[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2017, 17: 108-125.

[13] 何伟,方正,陈克涛,等. 微反应器在合成化学中的应用[J]. 应用化学, 2013, 30(12): 1375-1385.

HE W, FANG Z, CHEN K T, et al. Application of microreactor technology in synthetic chemistry [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013, 30(12): 1375-1385.



- [14] 程荡,陈芬儿.连续流微反应技术在药物合成中的应用研究进展[J].化工进展,2019,38(1):556-576.  
CHENG D, CHEN F E. Progress in applied research of the continuous-flow micro-reactions technology in drug synthesis [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(1): 556-576.
- [15] 曾丽媛,毛明珍,王伦,等.微反应技术在氟化反应中的应用[J].精细化工,2019,36(4):550-558,587.  
ZENG L Y, MAO M Z, WANG L, et al. The application of microreaction technology in fluorination [J]. Fine Chemicals, 2019, 36(4): 550-558, 587.
- [16] 曾丽媛,毛明珍,王威,等.微反应器在硝化反应中的应用[J].化学试剂,2018,40(11):1054-1058,1076.  
ZENG L Y, MAO M Z, WANG W, et al. Application of microreactors in nitration [J]. Chemical Reagents, 2018, 40(11): 1054-1058, 1076.
- [17] 沈瑞琪,朱朋,叶迎华,等.危险化学物质的微流控合成与制备技术[J].科技导报,2018,36(16):46-52.  
SHEN R Q, ZHU P, YE Y H, et al. Microfluidic synthesis and preparation of hazard chemicals materials[J]. Science & Technology Review, 2018, 36(16): 46-52.
- [18] SHEN J N, ZHAO Y C, CHEN G W, et al. Investigation of nitration processes of *iso*-octanol with mixed acid in a microreactor [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(3): 412-418.
- [19] 杨九龙.基于金属微纤多孔材料结构化微反应器中苯硝化反应性能研究[D].上海:华东师范大学,2009.  
YANG J L. Study on nitration of benzene in a microreactor based on metallic microfibrous media with open porous structure [D]. Shanghai: East China Normal University, 2009.
- [20] 余武斌,高建荣,李郁锦,等.微通道反应器内氯苯硝化反应研究[J].精细化工,2010,27(1):97-100.  
YU W B, GAO J R, LI Y J, et al. Study on the nitration of chlorobenzene in microreactor [J]. Fine Chemicals, 2010, 27(1): 97-100.
- [21] 汪欢.微通道反应器内二取代芳烃的硝化反应研究[D].南京:南京理工大学,2014.  
WANG H. Study on the disubstituted aromatic nitration in a microchannel reactor [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [22] 刘建华.微通道反应器在硝化反应中的应用[D].南京:南京理工大学,2016.  
LIU J H. Application of micro channel reactor in nitrification reaction [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- [23] 王育斌.微反应硝化成套技术及其在硝酸异辛酯工业化生产中的应用[C]//中国化工学会橡塑产品绿色制造专业委员会微通道反应技术研讨和产业化推进会论文集.南京:中国化工学会,2016:132-137.
- [24] 刘阳艺红.微通道反应器在硝化含氮化合物中的应用[D].南京:南京理工大学,2018.  
LIU Y Y H. Application of microchannel reactor in nitration of nitrogenous compounds [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [25] 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 preparation of 1-methyl-4,5-dinitroimidazole in microreactor [J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(6): 140-143.
- [26] 朱翔.微通道反应器中3,4-二硝基咪唑合成工艺研究[D].南京:南京理工大学,2017.  
ZHU X. Study on the synthetical of 3,4-dinitropyridine in a microreactor [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2017.
- [27] 张光全,刘晓波,黄明.含能硝基胍衍生物的研究进展[J].含能材料,2013,21(5):668-674.  
ZHANG G Q, LIU X B, HUANG M. Review on energetic nitroguanidine derivatives [J]. Chinese Journal of Energetic materials, 2013, 21(5): 668-674.
- [28] 张跃,张菁,辜顺林,等.微通道中硝基胍的连续流合成[J].精细化工,2016,33(8):946-950.  
ZHANG Y, ZHANG J, GU S L, et al. Continuous synthesis of nitroguanidine in micro-channel reactor [J]. Fine Chemicals, 2016, 33(8): 946-950.
- [29] 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.
- [30] 姬月萍,李普瑞,汪伟,等.含能增塑剂的研究现状及发展[J].火炸药学报,2005,28(4):47-51.  
JI Y P, LI P R, WANG W, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers [J]. Chinese Journal of Explosive & Propellants, 2005, 28(4): 47-51.
- [31] 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.
- [32] 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.  
CHEN G W. Nitration to synthesize isooctyl nitrate by microreaction technology [J]. Contemporary Chemi-



- cal Industry, 2019, 48(6): 1173.
- [33] 刘熠. 微通道反应器连续法合成硝酸异辛酯[J]. 精细化工中间体, 2017, 47(4): 55-58.
- LIU Y. Continuous synthesis of isooctyl nitrate in micro-channel reactor [J]. Fine Chemical Intermediates, 2017, 47(4): 55-58.
- [34] 倪伟, 马晓明, 陈代祥, 等. 微通道反应器中合成二硝基萘的连续流工艺[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2016, 38(3): 120-125.
- NI W, MA X M, CHEN D X, et al. Continuous synthesis process of dinitronaphthalene in micro-channel reactor [J]. Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition), 2016, 38(3): 120-125.
- [35] 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 micro fluidic technology [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018.
- [36] 刘换敏. 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 the spherical propellants based on the microfluidic technology [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2017.
- [37] 乐军, 陈光文, 袁权. 微混合技术的原理与应用[J]. 化工进展, 2004, 23(12): 1271-1276.
- YUE J, CHEN G W, YUAN Q. Principles and applications of micromixing technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004, 23(12): 1271-1276.
- [38] 叶明星, MANSUR E H A, 王运东, 等. 微混合技术研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(6): 755-761.
- YE M X, MANSUR E H A, WANG Y D, et al. Recent advances in micromixing technologies [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(6): 755-761.
- [39] 骆广生, 王凯, 王玉军, 等. 微化工系统的原理和应用[J]. 化工进展, 2011, 30(8): 1637-1642.
- LUO G S, WANG K, WANG Y J, et al. Principles and applications of micro-structured chemical system [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(8): 1637-1642.
- [40] 陈光文, 赵玉潮, 乐军, 等. 微化工过程中的传递现象[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 63-75.
- CHEN G W, ZHOU Y C, YUE J, et al. Transport phenomena in micro-chemical engineering [J]. CIESC Journal, 2013, 64(1): 63-75.
- [41] 骆广生, 王凯, 徐建鸿, 等. 微化工过程研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(9): 1404-1412.
- LUO G S, WANG K, XU J H, et al. Advances in research of microstructured chemical process [J]. Scientia Sinica: Chimica, 2014, 44(9): 1404-1412.
- [42] MAO Z S, YANG C. Micro-mixing in chemical reactors: a perspective [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, 25(4): 381-390.
- [43] 赵玉潮, 陈光文. 微化工系统的并行放大研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2015, 45(1): 16-23.
- ZHAO Y C, CHEN G W. Progress in research on numbering-up of microchemical system [J]. Scientia Sinica: Chimica, 2015, 45(1): 16-23.
- [44] SHEN Q Y, ZHANG C, MUHAMMAD T F, et al. Numbering-up strategies of micro-chemical process: uniformity of distribution of multiphase flow in parallel microchannels [J]. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 2018, 132: 148-159.
- [45] 尧超群, 陈光文, 袁权. 微通道内气-液两相传质过程行为及其应用[J]. 化工学报, 2019, 70(10): 3635-3644.
- YAO C Q, CHEN G W, YUAN Q. Mass transfer characteristics of gas-liquid two-phase flow in microchannels and applications [J]. CIESC Journal, 2019, 70(10): 3635-3644.
- [46] 钱锦远, 李晓娟, 吴赞, 等. 微通道内液-液两相流流型及传质的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(4): 1624-1633.
- QIAN J Y, LI X J, WU Z, et al. Research progress on flow regimes and mass transfer of liquid-liquid two-phase flow in microchannels [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(4): 1624-1633.
- [47] LEMENAND T, VALLE D D, HABCHI C, et al. Micro-mixing measurement by chemical probe in homogeneous and isotropic turbulence [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 314: 453-465.
- [48] 范亮亮, 赵治, 吴旭, 等. 微通道内被动式流体混合研究[J]. 工程热物理学报, 2019, 40(7): 1562-1565.
- FAN L L, ZHAO Z, WU X, et al. Study on the passive fluid mixing in microchannel [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2019, 40(7): 1562-1565.
- [49] 杨敏, 曹炳阳. 歧管-二次流混合微通道的流动传热数值研究[J]. 工程热物理学报, 2019, 40(7): 1655-1658.
- YANG M, CAO B Y. Numerical study on flow and heat transfer of microchannels using hybrid manifold arrangement and secondary channels [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2019, 40(7): 1655-1658.
- [50] 李艺凡, 夏国栋, 马丹丹, 等. 复杂微通道内对流传热的场协同及熵产[J]. 航空动力学报, 2019, 34(7): 1471-1482.
- LI Y F, XIA G D, MA D D, et al. Field synergy and

- LIU F, ZHU S, KING H D, et al. Comparison of thermal decomposition characteristics of emulsion explosives in two atmospheres [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2018 (4): 40-44.
  - [8] 徐森, 叶图强, 崔雪峰, 等. 基于铁板试验的乳化炸药热分解动力学行为研究[J]. *现代矿业*, 2015, 31(7): 172.
  - XU M, YE T Q, CUI X F, et al. Study of thermal decomposition kinetics behavior of emulsion explosive based on iron plate experiment[J]. *Modern Mining*, 2015, 31(7): 172.
  - [9] 闫泉刚, 刘汉强. 复合敏化剂在乳化炸药中的应用[J]. *爆破器材*, 2004, 33(6): 20-22.
  - YAN Q G, LIU H Q. Application of compounded sensitizer in emulsion explosive [J]. *Explosive Materials*, 2004, 33(6): 20-22.
  - [10] HUGHES E D, INGOLD C K, RIDD J H. 18. Nitrosation, diazotisation, and deamination. Part VI. Comparative discussion of mechanisms of N- and O-nitrosation with special reference to diazotisation [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1958. DOI: 10.1039/JR9580000088.
  - [11] HANCOCK D. Argon: a new constituent of the atmosphere. [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1895, 17(3): 219-243.
  - [12] RUBIN M B, NOYES R M, SMITH K W. Gas-  
evolution oscillators. 9. A study of the ammonium nitrite oscillator[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91(6): 1618-1622.
  - [13] 袁红安, 谢志海, 李源盛, 等.  $\text{NaNO}_2$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  酸催化反应动力学研究[J]. *内蒙古石油化工*, 2008(1): 15-17.
  - YUAN H A, XIE Z H, LI Y L, et al. The chemical kinetics on the reaction of  $\text{NaNO}_2$  with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  by acidic catalysis [J]. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 2008(1): 15-17.
  - [14] 张新平, 顾智平, 蔡芸. 硫酸亚铁制备反应动力学研究及工艺优化[J]. *无机盐工业*, 2017, 49(7): 33-36.
  - ZHANG X P, GU Z P, CAI Y. Kinetics study and process optimization for preparation of ferrous sulfate [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2017, 49(7): 33-36.
  - [15] 李柏春, 秦兴华, 高永宽, 等. 丙酸甲酯水解反应动力学研究[J]. *化学工程*, 2018, 46(3): 52-56.
  - LI B C, QIN X H, GAO Y K, et al. Reaction kinetics of hydrolyzing methyl propionate [J]. *Chemical Engineering*, 2018, 46(3): 52-56.
  - [16] LESLIE D R, LONG G J, PANELIDIS S. Investigation of the reaction order for nucleophilic substitution of dialkyl methylphosphonates by alkoxides [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1992, 24: 851-859.
  - condensation in rectangular microchannels [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2018, 32(6): 1264-1273.
  - [54] 李小磊, 马晓雯, 常允乐, 等. 表面润湿性对微通道界面减阻特性的影响[J]. *表面技术*, 2017, 46(6): 42-48.
  - LI X L, MA X W, CHANG Y L, et al. Effects of surface wettability on interfacial drag reduction in micro-channel [J]. *Surface Technology*, 2017, 46(6): 42-48.
  - [55] 陈九生, 蒋稼欢. 微流控液滴技术: 微液滴生成与操控[J]. *分析化学*, 2012, 40(8): 1293-1300.
  - CHEN J S, JIANG J H. Droplet microfluidic technique: microdroplets formation and manipulation [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40(8): 1293-1300.
  - [56] 董正亚, 陈光文, 赵帅南, 等. 声化学微反应器: 超声和微反应器协同强化[J]. *化工学报*, 2018, 69(1): 102-115.
  - DONG Z Y, CHEN G W, ZHAO S N, et al. Sonochemical microreactor: synergistic intensification of ultrasound and microreactor [J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(1): 102-115.