

文章编号: 1003-9015(2020)06-1430-06

微通道反应器合成二缩三乙二醇二硝酸酯的工艺

刘卫孝¹, 高福磊¹, 朱勇¹, 汪伟¹, 李斌栋², 陈斌¹, 汪莹磊¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为了开发硝酸酯安全、高效的合成新技术, 开展微通道反应器中二缩三乙二醇二硝酸酯合成工艺研究, 考察水浴温度、物料比以及平均停留时间对反应收率和纯度的影响。结果表明, 微通道反应器合成二缩三乙二醇二硝酸酯的最佳工艺条件为: 水浴温度 25 °C, 硝酸、硫酸与二缩三乙二醇摩尔比 1:0.67:0.3, 平均停留时间 16.3 s; 与传统工艺相比, 微通道反应合成工艺具有硝酸用量省、在线量小、停留时间短、收率高等优点。

关键词: 微通道反应器; 硝酸酯; 二缩三乙二醇二硝酸酯; 硝化工艺

中图分类号: O626.4

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-9015.2020.06.013

Synthesis of triethylene glycol dinitrate in a micro-channel reactor

LIU Wei-xiao¹, GAO Fu-lei¹, ZHU Yong¹, WANG Wei¹,
LI Bin-dong², CHEN Bin¹, WANG Ying-lei¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. School of Chemical and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to develop a safe and high efficiency technique for nitrate ester synthesis, a synthetic process of triethylene glycol dinitrate was studied in a micro-channel reactor. The effects of water bath temperature, material ratio and average residence time on the yield and purity of the product were investigated, the results show that the optimal water bath temperature is 25 °C, the optimal material ratio between nitric acid, sulphuric acid and triethylene glycol is 1:0.67:0.3, and the optimal average residence time is 16.3 s. Comparing to conventional synthetic processes, the process has advantages such as less nitric acid usage, lower reacting material quantity, shorter residence time and higher yield.

Key words: micro-channel reactor; nitrate ester; triethylene glycol dinitrate; nitration process

1 前言

为满足高能高固含量火炸药配方的发展需求, 适应日趋复杂的战场环境, 延长弹药的生命周期并提高使用和储存过程的安全性, 对于火炸药低温力学性能的要求更加严苛^[1-6]。二缩三乙二醇二硝酸酯 (TEGDN) 作为常用硝酸酯类含能增塑剂, 具有感度低、玻璃化温度低、对硝化棉的增塑性好、抗迁移能力强等优点, 替代或部分替代硝化甘油应用于钝感推进剂或发射药中, 能够很好地增强低温力学性能和安全性^[7-10]。目前, 对于 TEGDN 的制备, 多采用釜式间歇合成工艺^[11], 该工艺存在在线量大、效率低、三废排放量大、能耗及运行成本高等问题, 因此, 急需开发新的合成工艺。

微通道反应技术是利用结构上的微尺度特征来强化反应过程的传质、传热, 降低持液量, 从而提高反应速度, 增加反应物料利用率, 减小反应在线量, 缩短反应停留时间并提高反应过程的安全性, 非常适用于高危险性液体型硝酸酯类材料的合成反应过程。目前, 微通道反应技术在民用化工如农药、医药

收稿日期: 2019-12-16; 修订日期: 2020-02-23。

基金项目: 国家自然科学基金(21303133, 21875185)。

作者简介: 刘卫孝(1983-), 男, 陕西扶风人, 西安近代化学研究所副研究员, 学士。通信联系人: 汪莹磊, E-mail: wangyl204@163.com

等领域应用得较为成熟^[12-14]，但在火炸药相关产品或材料领域仍处于发展中^[15-17]。因此，本文设计组装微通道反应器装置，并以二缩三乙二醇、硝酸和硫酸为原料，通过微通道反应器合成了 TEGDN，表征了结构，优化了反应条件，以期掌握具有工业化前景和实用价值的硝酸酯安全、高效合成技术。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

美国热电尼高力公司 NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪，瑞士 BRUKER AV 500 型超导核磁共振仪，德国 EXEMENTAR 公司 VARIO-EL-3 型元素分析仪，岛津 LC-2010A 型高效液相色谱仪；二缩三乙二醇，质量分数 99%；硫酸，质量分数 95%~98%，均为市售分析纯；硝酸，质量分数 98%，市售工业级。

2.2 合成路线

以二缩三乙二醇(TEG)、硝酸、硫酸为原料，经微通道反应器混合并发生硝化反应后，得到目标物 TEGDN，合成路线见图 1。

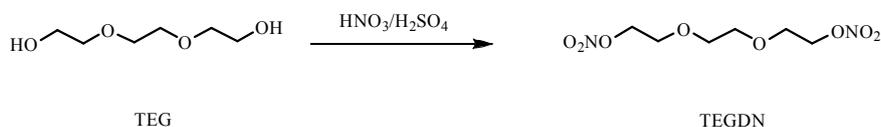


图 1 TEGDN 的合成路线

Fig.1 Synthetic route of TEGDN

2.3 实验装置及工艺流程

实验采用的微通道反应装置由 2 台可独立控制的计量泵、微混合器、延时反应器和温控模块组成。其中计量泵的泵头材质为 316 不锈钢，体积流量为 0.01~10.00 mL·min⁻¹；微混合器为 T 型微混合器，材质为哈氏合金，有效体积为 8 μL，通道尺寸 250 μm，延时反应器采用 1/8" 不锈钢管。实验所需的硝硫混酸提前混好备用。实验时，硝硫混酸、TEG 分别通过计量泵输送至微混合器中进行充分混合并初步反应，然后在延时反应器中进行完全反应，反应液经油水分离、洗涤后得到目标物 TEGDN。反应时，微混合器与延时反应器均放置于恒温水浴中。装置组成与工艺流程见图 2。

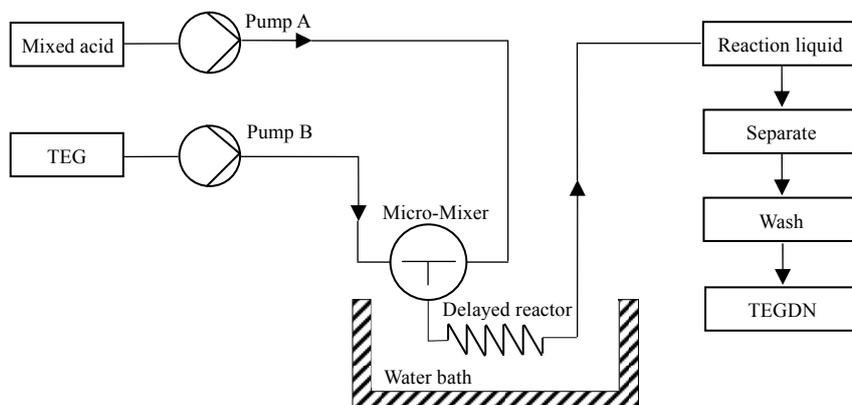


图 2 TEGDN 的合成工艺流程示意图

Fig.2 Flow chart of the TEGDN synthesis process

2.4 TEGDN 的合成实验

机械搅拌下，将硫酸缓慢滴入硝酸中，硝酸与硫酸的摩尔比为 1:1，用冰水浴冷却并控制混酸过程的温度不超过 20 °C，混合完成后再进行过滤，得到硝硫混酸溶液备用。将配好的混酸和 TEG 分别以 107 和 30 mg·s⁻¹ 的流速输送至微通道反应器中进行反应，单位时间内进入反应器的硝酸、硫酸与二缩三乙二醇摩尔比 1:1:0.3，平均停留时间为 13 s，水浴温度为 20 °C，反应液用烧杯收集，烧杯外用冰水浴进行冷却，运行 8 min 后，将反应液倒入分液漏斗中静置片刻，上层油相用等体积蒸馏水洗涤 3 次，得到产物 TEGDN 15.8 g，收率 68.5%，纯度 98.5%。¹H NMR(DMSO-d₆, 500 MHz), δ: 3.64 (s, 4H, CH₂), 3.80 (m, 4H, CH₂), 4.70 (m, 4H, CH₂); IR(KBr), ν(cm⁻¹): 2 894, 1 618, 1 273, 849; 元素分析(C₆H₁₂N₂O₈, %): 理论值，质量分数

$w(\text{C})=30.01\%$, $w(\text{H})=5.04\%$, $w(\text{N})=11.66\%$; 实测值, 质量分数 $w(\text{C})=30.03\%$, $w(\text{H})=5.02\%$, $w(\text{N})=11.39\%$ 。

2.5 分析方法

2.5.1 收率的测定

收率($\%$)=产物的质量/理论生成质量 $\times 100\%$, 产物的质量可通过称量获得, 理论生成质量为所消耗 TEG 按照图 1 的路线完全反应后得到产物的理论生成质量。

2.5.2 纯度的测定

纯度即 TEGDN 在产物中的质量分数, 采用高效液相色谱测定, 并利用面积归一化法进行计算。色谱条件: 流动相为乙腈水溶液(质量分数为 50%), 流速为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 色谱柱为 250 mm 的 C18 柱; 检测器波长为 254 nm。

3 结果与讨论

3.1 水浴温度对 TEGDN 收率和纯度的影响规律

对于硝酸酯的合成, 温度是影响生产过程安全性和产品收率、纯度的关键参数。在硝酸、硫酸与 TEG 摩尔比 1:1:0.3, 平均停留时间为 13 s 时, 考察了水浴温度对微通道反应器中 TEGDN 的收率和纯度的影响, 结果见表 1。

从表 1 中可以看出, 当水浴温度为 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, TEGDN 收率非常低; 随着温度的升高, 收率明显增加, 当温度超过 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 收率出现下降的趋势。此外, 从表中还可以看出, 随着温度的逐渐升高, 产品的纯度不断增加。这主要是因为温度对于 TEGDN 的生成反应速率影响较大, 低温时反应速率较低, 同时可能会有未完全反应的单硝酸酯副产物生成; 因此, 在低温时收率和纯度均较低。随着温度的升高, TEGDN 的生成反应速率也不断上升, 反应更加完全, 但同时分解速率也开始增加, 在较高温度时, 出现收率降低的现象。

3.2 物料比对 TEGDN 收率和纯度的影响规律

TEGDN 的硝化反应实质为酯化反应, 混酸中硫酸能够强化 NO_2^+ 的生成, 提高硝酸利用率, 有利于硝化反应的进行, 同时作为一种强脱水剂, 可以促使酯化反应向正向进行, 抑制副反应和逆反应的发生。混酸中的硝酸是实际参与反应的物料, 当相对用量较少时, 会使不完全硝化的副产物增加; 当相对用量较大时, 有利于反应的进行, 但过量的硝酸会溶解少量产物, 降低产品的收率, 并产生过多的废酸, 增加三废处理成本。因此, 在水浴温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 平均停留时间为 13 s 时, 考察了混酸与 TEG 物料摩尔比对微通道反应器中 TEGDN 收率和纯度的影响, 结果见表 2。

从表 2 中可以看出, 通过增加混酸中硫酸比例, 收率呈上升的趋势, 尤其是硝酸与硫酸摩尔比从 1:0.56 变至 1:0.67 时, TEGDN 收率有较大幅度的提高, 继续增加硫酸比例时, 收率虽有上升但幅度较小。在 TEGDN 合成中, 硝酸与 TEG 完全反应的理论摩尔比为 1:0.5, 为了确保反应彻底, 硝酸须过量, 从表 2 也可以看出, 当硝酸与 TEG 的摩尔比从 1:0.4 变至 1:0.35 时, 收率和纯度有所增加, 继续增加硝酸比例, 收率和纯度则没有明显变化。

3.3 平均停留时间对 TEGDN 收率和纯度的影响规律

平均停留时间是微通道反应器的一个重要特征参数, 用于表示反应物料在反应器通道中混合及反应的平均时长, 本实验的平均停留时间 t 可表示为

表 1 不同水浴温度下 TEGDN 收率和纯度

Table 1 Yields and purity of TEGDN under different water bath temperatures

Water bath temperature / $^\circ\text{C}$	Yield / %	Purity / %
15	39.1	95.5
20	68.5	98.5
25	92.1	99.2
30	91.8	99.3

表 2 不同物料摩尔比下 TEGDN 收率和纯度

Table 2 Yields and purity of TEGDN under different material mole ratios

Mole ratio of HNO_3 to H_2SO_4	Mole ratio of HNO_3 to TEG	Yield / %	Purity / %
1:0.56	1:0.4	85.4	97.9
	1:0.35	91.2	98.2
	1:0.3	91.6	99.0
1:0.67	1:0.4	88.5	98.2
	1:0.35	92.5	99.1
	1:0.3	92.4	99.3
1:0.85	1:0.4	88.4	98.2
	1:0.35	92.3	99.2
	1:0.3	92.3	99.1
1:1	1:0.4	88.9	98.6
	1:0.35	92.0	99.1
	1:0.3	92.1	99.2

$$t = \frac{V}{q_V} \quad (1)$$

$$q_V = \frac{q_{m1} + q_{m2}}{\rho_{\text{mix}}} \quad (2)$$

$$V = L \frac{\pi d^2}{4} \quad (3)$$

式中: V 为反应器有效体积, mL; q_V 为物料的体积流量, $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$; q_{m1} 为混酸的质量流量, $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; q_{m2} 为 TEG 的质量流量, $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; ρ_{mix} 为硝酸、硫酸和 TEG 混合液的密度, $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; d 为反应器通道直径, cm; L 为反应器通道的有效长度, cm。

图2中反应器的体积 V 为微混合器与延时反应器的体积之和, 相比延时反应器微混合器的体积很小, 可忽略不计, 式(1)中反应器的有效体积 V 实际为延时反应器所用管道的体积, 在管道内径不变的情况下, 可通过增减管道的长度来改变反应器的体积, 其中管道的内径 d 为 0.22 cm。式(2)中硝酸、硫酸和 TEG 混合液密度 ρ_{mix} 的计算, 忽略混合过程物料体积的变化, 由混合液的总重量与总体积的比值来表示。

本实验将混酸及 TEG 的质量流量 q_{m1} 、 q_{m2} 分别设置为 72 和 30 $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$, 此时硝酸、硫酸与 TEG 摩尔比为 1:0.67:0.35, 在水浴温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 通过改变延时反应器管道长度确定不同的停留时间, 并考察了平均停留时间对微通道反应器中 TEGDN 收率和纯度的影响。经计算, 实验中混合液的密度 ρ_{mix} 为 1.46 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 物料的体积流量 q_V 为 0.07 $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$, 其他参数及实验结果见表 3。

从表 3 中可以看出, 在平均停留时间较短时, 收率及纯度较低, 随着平均停留时间逐渐延长, 收率及纯度均有增加, 超过 19.4 s 时, 收率及纯度基本稳定, 没有明显的增加。分析原因如下: 依据反应动力学相关理论, 在反应温度、反应物料浓度等其他参数一定时, 反应速率相同, 此时, 反应时间是影响反应程度的主要因素, 延长平均停留时间可增加物料的反应时间, 使反应更加彻底, 收率和纯度均增加, 但增至一定程度时, 反应已完成, 收率不再增加。

3.4 TEGDN 合成工艺优化正交实验

依据上述单因素实验结果, 以 TEGDN 收率作为考察指标, 选择水浴温度(A)、硝酸与硫酸摩尔比(B)、硝酸与 TEG 摩尔比(C)和平均停留时间(D) 4 个因素, 每个因素选取 3 个水平(1、2、3)进行正交实验, 实验因素及水平见表 4。

选择正交表 $L_9(3^4)$ 将表 4 中的因素和水平组合进行 9 组(No.1~9)实验, 按照数理统计原理对正交实验结果进行分析, 实验方案和结果分析见表 5。

表中 k_i ($i = 1, 2, 3$) 表示每一个因素(列)下 i 水平时 3 组实验的平均收率; R 为每一个因素(列)下 3 个水平的平均收率的极差, 极差越大, 说明对应的因素对收率的影响程度越大。从表 5 中极差分析结果可以看出, 各因素对收率影响程度为: $A > C > D > B$, 最优

表 3 不同平均停留时间下 TEGDN 的收率和纯度

Table 3 Yields and purity of TEGDN under different average residence times

Length of delay reaction tube / cm	Volume of delay reaction tube / mL	Average residence time / s	Yield / %	Purity / %
10	0.38	5.4	90.6	98.5
20	0.76	10.8	91.5	98.9
24	0.92	13.0	92.5	99.2
30	1.14	16.3	93.2	99.1
36	1.36	19.4	94.1	99.2
40	1.52	21.7	94.1	99.1
50	1.90	27.1	94.1	99.3

表 4 正交实验因素水平表

Table 4 Factors and levels for the perpendicular test

Item	Factor	Level		
		1	2	3
Water bath temperature / $^{\circ}\text{C}$	A	20	25	30
Mole ratio of HNO_3 to H_2SO_4	B	1:0.56	1:0.67	1:0.85
Mole ratio of HNO_3 to TEG	C	1:0.4	1:0.35	1:0.3
Average residence time / s	D	13	16.3	19.4

表 5 正交实验方案和结果分析

Table 5 Scheme and results of the perpendicular test

No.	A	B	C	D	Yield / %
1	1	1	1	1	63.8
2	1	2	2	2	69.5
3	1	3	3	3	68.5
4	2	1	2	3	93.7
5	2	2	3	1	93.5
6	2	3	1	2	92.5
7	3	1	3	2	92.9
8	3	2	1	3	91.1
9	3	3	2	1	90.8
k_1	67.3	83.5	82.5	82.7	
k_2	93.2	84.7	84.7	85.0	
k_3	91.6	83.9	85.0	84.4	
R	26.0	1.2	2.5	2.3	

组合为 A2 B2 C3 D2, 可得合成 TEGDN 的最佳工艺条件为: 水浴温度 25 °C, 硝酸、硫酸与二缩三乙二醇摩尔比 1:0.67:0.3, 平均停留时间 16.3 s。根据上述最佳工艺条件进行 3 次 TEGDN 的验证试验, 平均收率为 94.5%, 纯度为 99.2%。

3.5 TEGDN 微通道反应合成与传统工艺的对比

采用反应釜或反应瓶等传统工艺进行硝酸酯的合成时, 由于存在传质、传热效率低等不足, 加料时需要严格控制加料速度以及温度, 加料结束后需要继续保温反应一段时间, 使反应更加彻底。因此, 传统合成工艺的反应时间较长, 易发生副反应或产品的分解, 导致反应收率低, 安全风险大。而采用具有传质传热效率高的微通道反应器进行合成时, 物料能够在很短的时间内混合并反应, 反应热可瞬间与冷却介质交换, 减少了副反应的发生。反应后的物料可通过多种途径转移或终止反应, 反应过程中如出现温度失控等异常状况, 仅引起反应器通道中少量物料的分散, 而不会影响其他物料, 提高了硝化反应的本质安全性。

将 TEGDN 微通道反应合成与传统工艺进行对比, 结果见表 6。文献[11]中采用玻璃反应瓶, 先配制混酸, 然后向混酸中滴加 TEG, 保温 5 min 后进行萃取、分离获得目标物 TEGDN, 硝化反应以冰水浴为冷却介质(0 °C)。经对比可以看出, 利用微通道反应硝化工艺合成 TEGDN 能够节省硝酸的用量, 缩短反应停留时间, 减少反应在线量, 提高收率。

表 6 2 种 TEGDN 的合成工艺对比

Table 6 Comparison of the two TEGDN synthetic processes

Nitrate process	Water bath temperature / °C	Mole ratio of HNO ₃ to TEG	Average residence time / s	Reacting material quantity / mL	Yield / %
Tank nitration	0	1:0.25	>300	39	72.9
Micro-channel reactor nitration	25	1:0.3	16.3	1.14	94.5

4 结 论

(1) 以 TEG、硝酸、硫酸为原料, 利用微通道反应器进行 TEGDN 的合成并获得样品, 通过红外光谱、核磁共振等测试手段确定结构; 表明微通道反应技术可以实现 TEGDN 等硝酸酯安全、高效合成。

(2) 经工艺优化获得微通道反应器合成二缩三乙二醇二硝酸酯的最佳工艺条件: 水浴温度 25 °C, 硝酸、硫酸与二缩三乙二醇摩尔比 1:0.67:0.3, 平均停留时间 16.3 s, 该条件下产品收率为 94.5%, 纯度为 99.2%。

(3) 通过与传统合成工艺对比后发现, 微通道反应合成工艺能够减少硝酸的用量, 缩短反应停留时间, 减少反应物料在线量, 提高反应收率, 对于硝酸酯合成过程降低三废排放、节约成本、提高效率及安全性等具有指导意义。

参考文献:

- [1] BUSZEK R J, SOTO D, DAILEY J M, *et al.* Structures and binding energies of nitrate plasticizers DEGDN, TEGDN, and nitroglycerine [J]. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, 2018, 43(2): 115-121.
- [2] 张超, 王可, 李军强, 等. NC/TMETN 黏结体系的多尺度模拟及实验研究 [J]. **火炸药学报**, 2019, 42(6): 589-596.
ZHANG C, WANG K, LI J Q, *et al.* Multi-scale simulation and experimental study of NC/TMETN bonding system [J]. **Chinese Journal of Explosives & Propellants**, 2019, 42(6): 589-596.
- [3] CHELOUCHE S, TRACHE D, PINHO S P, *et al.* Experimental and modeling studies of binary organic eutectic systems to be used as stabilizers for nitrate esters-based energetic materials [J]. **Fluid Phase Equilibria**, 2019, 498: 104-115.
- [4] 田宇, 王英博, 何卫东, 等. TMETN 含量和 NC 含氮量对 TMETN/NG 混合硝酸酯发射药力学性能的影响 [J]. **火炸药学报**, 2019, 42(2): 175-179.
TIAN Y, WANG Y B, HE W D, *et al.* Effects of TMETN content and NC nitrogen content on the mechanical properties of TMETN/NG mixed nitrate propellants [J]. **Chinese Journal of Explosives & Propellants**, 2019, 42(2): 175-179.
- [5] KAKAVAS P A. Mechanical properties of propellant composite materials reinforced with ammonium perchlorate particles [J]. **International Journal of Solids and Structures**, 2014, 51(10): 2019-2026.
- [6] DAMSE R S, SINGH A. Studies on the high-energy gun propellant formulations based on 1,5-diazido-3-nitrazapentane [J]. **Journal**

- of **Hazardous Materials**, 2009, 172(2): 1699-1702.
- [7] SHEN J, LIU Z, XU B, *et al.* Influence of carbon nanofibers on thermal and mechanical properties of NC-TEGDN-RDX triple-base gun propellants [J]. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, 2019, 44(3): 355-361.
- [8] WEI W, JIANG X, LU L, *et al.* Study on the catalytic effect of NiO nanoparticles on the thermal decomposition of TEGDN/NC propellant [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2009, 168(2): 838-842.
- [9] MIRZAJANI V, FARHADI K, POURMORTAZAVI S M. Catalytic effect of lead oxide nano- and microparticles on thermal decomposition kinetics of energetic compositions containing TEGDN/NC/DAG [J]. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2018, 131: 937-948.
- [10] XIAO Z, YING S, XU F. Response of TEGDN propellants to plasma ignition with the same magnitude of ignition energy as conventional igniters in an interrupted burning simulator [J]. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, 2015, 40(4): 484-490.
- [11] 陈爽. 标准物质候选物 TEGDN 和 DEGDN 的研制与定值 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2019.
CHEN S. Development and certification of candidate reference material for TEGDN and DEGDN [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2019.
- [12] 王晓军, 张林, 吴苏晨, 等. T 型微通道内液-液两相流型研究 [J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(1): 13-20.
WANG X J, ZHANG L, WU S C, *et al.* Study on liquid-liquid two-phase flow patterns in a T-shaped microchannel [J]. **Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities**, 2017, 31(1): 13-20.
- [13] 何涛, 马小波, 徐志宏, 等. 连续流微反应 [J]. 化学进展, 2016, 28(6): 829-838.
HE T, MA X B, XU Z H, *et al.* The continuous flow micro-reaction [J]. **Progress in Chemistry**, 2016, 28(6): 829-838.
- [14] 王长亮, 靳遵龙, 田茂诚. 双 T 型微通道气液液三相流型分布数值研究 [J]. 高校化学工程学报, 2019, 33(4): 1018-1024.
WANG C L, JIN Z L, TIAN M C. Numerical simulation of flow pattern distribution of gas-liquid-liquid three phases in double T-type microchannel [J]. **Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities**, 2019, 33(4): 1018-1024.
- [15] ALESSANDRO E, NATHAN F, DANIEL M, *et al.* Low hazard small-scale synthesis and chemical analysis of high purity nitroglycerine (NG) [J]. **RSC Advances**, 2015, 5(106): 87228-87232.
- [16] 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.
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.
- [17] 尚朝辉, 张峰, 张利雄. 微反应器中硝酸硝化对叔丁基苯酚制备邻硝基对叔丁基苯酚的工艺 [J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2019, 41(5): 613-619.
SHANG Z H, ZHANG F, ZHANG L X. Preparation of 4-tert-butyl-nitrophenol through nitration of 4-tert-butylphenol with nitric acid by a microreactor [J]. **Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition)**, 2019, 41(5): 613-619.