

超声微反应器内三硝基间苯三酚合成工艺研究

侯跃辉^{1,2}, 刘璇^{1,2}, 廉应江¹, 韩梅¹, 尧超群¹, 陈光文¹

(¹中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; ²中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 三硝基间苯三酚(TNPG)是重要的医药中间体,通常以间苯三酚(PG)为原料,在间歇反应釜中经硝化合成。该工艺存在反应时间长、能耗高、安全性差等问题,亟需开展新型连续合成工艺研究。在超声微反应器中开展了PG混酸硝化过程研究,通过引入超声解决微通道中高黏流体混合差和固体产物易造成通道堵塞的难题,实现TNPG连续合成并大幅缩短了反应时间。此外,基于对原料和产物的质谱等分析,初步探讨了反应路径和行为特征。在优化工艺条件下(PG浓度:1.0 mol/L;硝酸与PG摩尔比:4;反应温度:40℃;停留时间6~10 min),TNPG收率可达80%,固体纯度大于98%。

关键词: 微通道;微反应器;超声微反应器;硝化;混合;过程强化

中图分类号: TQ 243; TQ 246.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2022) 08-3597-11

Synthesis process of trinitrophenol in an ultrasonic microreactor

HOU Yuehui^{1,2}, LIU Xuan^{1,2}, LIAN Yingjiang¹, HAN Mei¹, YAO Chaoqun¹, CHEN Guangwen¹

(¹Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Trinitrophenol (TNPG) is an important pharmaceutical intermediate. It is usually synthesized from phenol (PG) by nitration in a batch reactor. This technology has the problems such as long reaction time, high energy consumption, and poor safety. To develop a novel technology for continuous synthesis is necessary. The process of PG nitration with mixed acid was investigated in an ultrasonic microreactor. By introducing ultrasound, the problems of low mixing of viscous fluids and solid-product clogging were solved, which enabled continuous synthesis of TNPG in much shorter reaction time. Additionally, through mass spectrometry analysis of reactant and product solutions, the reaction mechanism and reaction characteristics were revealed preliminarily. Under optimized conditions (PG concentration, 1.0 mol/L; molar ratio of nitric acid to PG, 4; temperature, 40°C), a yield of 80% and TNPG purity of more than 98% was obtained in reaction time of 6–10 min.

Key words: microchannel; microreactor; ultrasonic microreactor; nitration; mixing; process intensification

引言

三硝基间苯三酚(TNPG)是制备1,3,5-三氨基-

1,3,5-三脱氧-顺式肌醇(TACI)及其衍生物的重要中间体^[1],通常由间苯三酚(PG)经硝磺混酸硝化反应制得。经TNPG加氢制备的TACI是一种重要的

收稿日期: 2022-02-24 修回日期: 2022-06-09

通信作者: 陈光文(1967—),男,博士,研究员, gwchen@dicp.ac.cn; 尧超群(1989—),男,博士,研究员, superyao@dicp.ac.cn

第一作者: 侯跃辉(1998—),女,硕士研究生, houyuehui@dicp.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(21991103);基础产品创新计划火炸药科研专项(20210311)

引用本文: 侯跃辉,刘璇,廉应江,韩梅,尧超群,陈光文. 超声微反应器内三硝基间苯三酚合成工艺研究[J]. 化工学报, 2022, 73(8): 3597-3607

Citation: HOU Yuehui, LIU Xuan, LIAN Yingjiang, HAN Mei, YAO Chaoqun, CHEN Guangwen. Synthesis process of trinitrophenol in an ultrasonic microreactor[J]. CIESC Journal, 2022, 73(8): 3597-3607

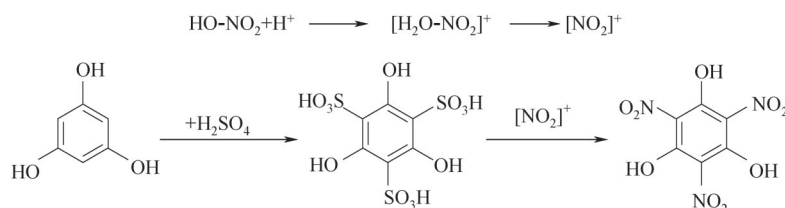


图1 间苯三酚(PG)混酸硝化反应机理^[6]

Fig.1 Nitration mechanism of phloroglucinol(PG)^[6]

配体,对金属阳离子具有很高的亲和力,可作为螯合剂治疗金属中毒^[2],也可以与金属结合后催化生物聚合物水解^[3],广泛应用于生物医药及催化领域。

目前,PG硝化制TNPG主要采用间歇釜式工艺^[4-5]。PG溶解于浓硫酸后,在-5~0℃下缓慢滴加硝化试剂,保温反应1~3 h,反应浆料加冰水后经抽滤得到TNPG固体粗料。反应机理^[6]如图1所示,PG先被磺化生成三磺酸基间苯三酚,再经三硝基取代反应生成TNPG。PG分子包含多羟基基团的特点使其易发生氧化副反应,因此釜式硝化工艺需通过低温和滴加进料的方式控制反应过程,存在反应时间长、效率低等缺点。此外,持液量大、控温难、混合慢等问题也使反应器内极易产生局部热点,存在严重安全隐患^[7-8]。为提高过程效率和安全性,亟需改进现有工艺。

微反应器具有热质传递速率高、精确控温、持液量小等优点,是快速强放热反应的理想场所^[9-10]。研究表明,利用微反应器开展硝化、磺化等强放热或危险性反应,可实现物料的快速、均匀混合,从而减少副产物、缩短反应时间和实现安全生产^[10]。然而,对于含固体体系的反应过程,易发生固体沉积和通道堵塞。为解决堵塞问题,研究者引入超声并发展出超声微反应技术^[11-14]。超声振动可有效破碎颗粒间桥连和剥离壁面沉积固体,从而对微通道中固体堵塞过程产生疏浚效果;同时,由于空化效应及其所引起的局部声流、微射流和冲击波等现象,强化了流体混合和多相传质过程^[15-17]。超声微反应器已在流体混合、气-液/液-液传质、结晶和纳米材料合成等过程得到应用^[16]。Horie等^[14]利用超声微反应器开展了马来酸酐光催化二聚反应研究,实现了反应过程连续化,且收率大幅提升。Cantillo等^[18]以硝酸铵为硝化试剂,在超声微反应器中实现了TNPG连续合成,但其仅将毛细管微反应器置于超声清洗槽,以水作为传导介质,存在能量效率低和强化效果不显著的缺点;此外,该研究仅简单报道了合成

方法和结果,并未考察工艺过程规律。因此,有必要探索超声微反应器中TNPG连续合成过程规律和动力学行为。

本文将微通道反应器与超声换能器直接耦合,以提高超声能量传输效率和防堵塞性能。以硝磺混酸为硝化试剂,研究超声功率、硝酸与PG摩尔比(N/PG)、混酸含水量、停留时间、反应温度等参数的影响,对PG硝化工艺进行了优化,并对反应机理与过程行为展开讨论。研究结果可为超声微反应器内间苯三酚连续硝化过程放大提供参考。

1 实验部分

实验装置如图2所示,包括注射泵、预热盘管、超声微反应器、控温系统和反应淬灭系统。预热盘管及微反应器均为管长1 m和内径2 mm的316 L不锈钢管;微反应器通过胶粘方式紧密贴合于超声换能器(深圳弛豫科技,GYD-D2,28 kHz,60 W)表面,并与预热盘管一起置于循环水浴中控温。

实验方法:将无水PG溶解(液相纯度>99%)在浓硫酸(98%,质量分数)中配成溶液,将发烟硝酸(95%)与浓硫酸按比例配成混酸溶液。反应液配制后均在0.5 h内使用。PG溶液与混酸溶液分别用注射泵进料,经预热盘管预热至设定温度后进入超声微反应器中混合与反应,并在末端泵入冰水淬灭反应(淬灭相与反应流体的体积流量比为30)。淬灭后反应液样品用氢氧化钠中和至中性后,以液相色谱进行分析。实验过程反应流体总流量范围为0.32~6.4 ml/min,对应流速为1.70~34.0 mm/s,停留时间为0.5~10 min。

分析方法:采用安捷伦LC1260型高效液相色谱仪,紫外检测器波长为254 nm;色谱柱为C₁₈色谱柱,色谱柱尺寸为φ4.6 mm×150 mm,填料尺寸为5 μm,柱温为25℃;流动相A为10%(体积分数)乙腈水溶液+0.1%三氟乙酸(TFA),流动相B为乙腈;在2 min内从30%B线性增加至82.5%B,之后迅速调整至

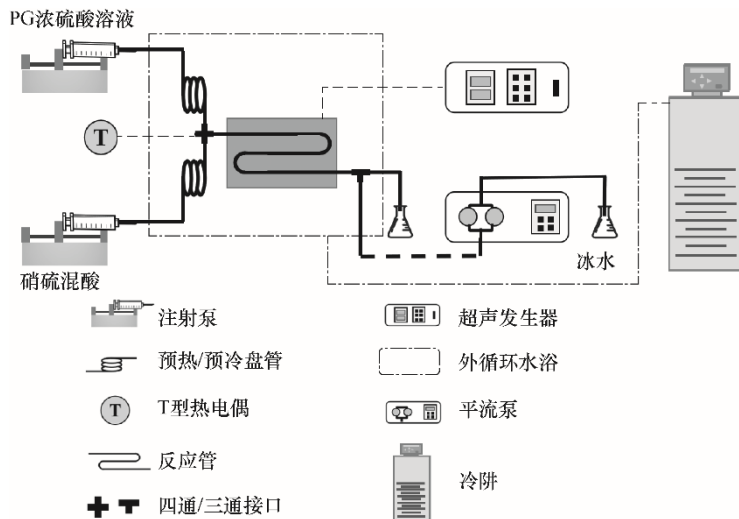
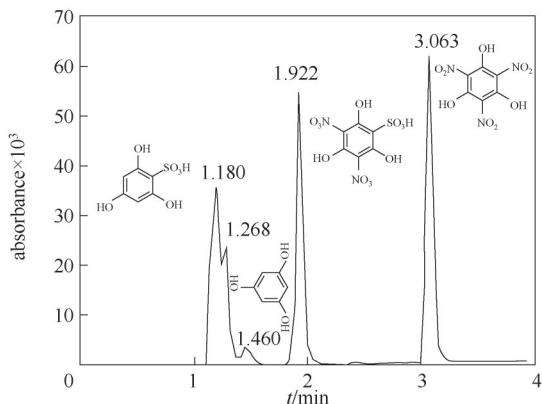


图2 PG硝化实验装置示意图

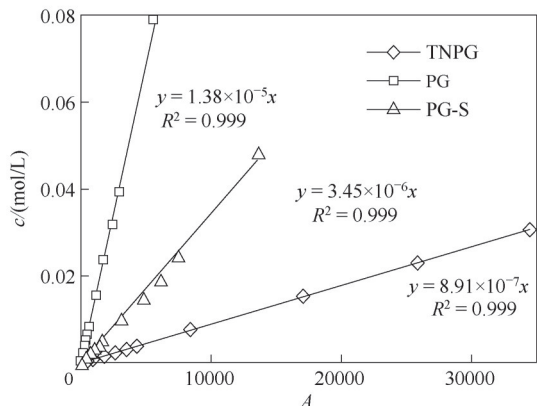
Fig.2 Experimental device for nitration of PG

30%B并保持5 min,流动相A和B的总流量为1 ml/min。典型液相色谱图见图3(a)。

由图3(a)可知,液相色谱图中共有四组色谱峰,其中1.180和1.268 min处的色谱峰均对应一磺化PG



(a) 典型反应液组成色谱图



(b) 浓度-面积峰校正曲线

图3 典型反应液组成色谱图与浓度-面积峰校正曲线

Fig.3 Typical chromatographic spectra of the composition of reaction solution and the calibration curve

(记为:PG-S),出现裂峰的主要原因为样品中和后部分PG-S发生质子脱除。鉴于存在未磺化的原料PG和两组PG-S色谱峰,且3,5-二硝基-2,4,6-三羟基苯磺酸无市售高纯样品,因此难以采用内标法定量。本文采用外标法,以标准样PG和TNPG溶于Na₂SO₄溶液中(模拟反应液中和后样品环境)配制不同浓度的样品,绘制色谱峰面积-浓度标准曲线[图3(b)]。进一步,将标准样PG溶于浓硫酸中,加水稀释并中和至中性,结合PG标准曲线可计算得到PG-S标准曲线。

为验证标准曲线的准确性,在浓硫酸中溶解不同比例的PG和TNPG,用上述标准曲线进行分析。如表1所示,TNPG的测量值和设定值十分吻合,而由于PG峰与PG-S峰存在部分重叠,PG总量测定值和设定值存在偏差,偏差均小于15%,说明该方法可靠。将一硝基间苯三酚(MNPG)溶于浓硫酸,加水稀释并中和后进行分析,出现1.231和1.485 min两个色谱峰(可能分别为磺化-MNPG和MNPG),并与原料PG峰位置重合,可知现有液相色谱分析方法难以准确测量反应样品中剩余原料的含量与转

表1 外标法测定值与设定值比较

Table 1 Comparison between measurement by external standard method and set values

Sample No.	设定浓度/(mol/L)		外标法测定浓度/(mol/L)			
	PG	TNPG	PG	PG-S	PG总量	TNPG
1	0.0412	0.0061	0.0105	0.0332	0.0437	0.0061
2	0.0212	0.0047	0.0059	0.0181	0.0240	0.0047
3	0.0419	0.0049	0.0106	0.0313	0.0419	0.0048

化率。因此,本文仅通过外标法直接测定产物 TNPG 的收率。由图 3(b)可知, TNPG 峰响应值比原料峰高约 15 倍; Cantillo 等^[18]仅通过色谱峰面积归一法计算产物收率为 98% (反应液直接用水稀释后进入液相色谱分析), 其结果可能存在较大偏差。

2 结果与讨论

2.1 超声对混合过程强化规律

超声对混合的强化效果与流体黏度紧密相关。如表 2 所示, 10~40℃ 温度范围内, 98% 浓硫酸黏度^[19-20]为 12.9~35.1 mPa·s, 溶解硝酸和 PG 后黏度增大, 其中硝硫摩尔比(N/S)为 1/3.9 的硝硫混酸黏度为 22.7~62.6 mPa·s, 浓度为 1 mol/L 的 PG 浓硫酸溶液黏度为 31.3~134.1 mPa·s。为了解超声微反应器内黏性流体混合情况, 采用玻璃毛细管(内径 2 mm, 长 40 mm)进行可视化观察。采用 I₂-Na₂S₂O₃ 模型体系表征混合过程: I₂ 溶于甘油/乙醇溶液(黄色), Na₂S₂O₃ 溶于甘油/水溶液(无色), 通过颜色变化(I₂ 消耗)表征混合情况。控制 I₂ 与 Na₂S₂O₃ 摩尔比为化学计量比 1:2, 黄色消失时即为完全混合。实验过程中通过改变甘油浓度调节流体黏度(表 3)。

表 2 不同温度下反应物黏度

Table 2 Reactant viscosity at different temperatures

温度/℃	黏度/(mPa·s)		
	98% 硫酸 ^[19-20]	PG 溶液 (1 mol/L)	硝硫混酸 (硝硫比 1/3.9)
10	35.1	134.1	62.6
20	25.8	87.1	50.8
30	17.1	57.5	31.3
40	12.9	31.3	22.7

注: PG 溶液和硝硫混酸黏度通过 Brookfield DV- II +Pro 型黏度测量仪测定。

表 3 室温(18℃)下甘油-水溶液和甘油-乙醇溶液黏度

Table 3 Viscosities of glycerol-water mixture and glycerol-ethanol mixtures at room temperature (18℃)

溶液/(质量)	黏度/(mPa·s)
甘油/水	
80	69.6
85	135.9
甘油/乙醇	
20	2.82
65	47.8

注: 溶液黏度通过 Brookfield DV- II +Pro 型黏度测量仪测定。

图 4 和图 5 示出了 80% 甘油/水-20% 甘油/乙醇和 85% 甘油/水-20% 甘油/乙醇两种流体系下, 超声功率和流量对混合过程的影响。图 6 给出了相应的混合时间(30 W 时, 数据点少, 是由于在所观察的通道长度内流体未达到完全混合)。研究表明, 流体黏度越低, 超声功率和流量越大, 流体混合时间则越短。未施加超声时, 两相流体呈并行状态, 混合缓慢, 主要依靠分子扩散进行。施加超声时, 流体中出现了空化气泡和微射流^[21-22]; 因在高黏流体中, 空化振动明显受到抑制^[23-24], 此时, 微射流为混合强化过程的主导作用。从图 4 和图 5 可看出, 微射流发生时流体混合强度得到剧烈提升, 而空化气泡附近则强化效应不明显。流速 1.70 mm/s 和超声功率 30 W 时, 通道中混合长度迅速降低至约 10 mm, 而 50 W 时仅在入口附近观察到浅黄色痕迹(图 4), 其混合时间分别为 5.50 和 2.95 s。流速 8.50 mm/s 时, 混合长度增加, 但 30 和 50 W 功率下, 混合时间分别降低至 3.77 和 2.12 s。同样, 对于 85% 甘油/水-20% 甘油/乙醇体系, 随流速从 1.70 mm/s 增加至 34.0 mm/s, 混合长度逐渐增大(图 5), 混合时间从 3.55 s 缩短至 1.18 s(图 6)。

考虑实际反应体系中 PG 相和混酸相的黏度较高, 因此考察了甘油/乙醇溶液中不同甘油含量对混合时间的影响规律。如图 7 所示, 流速 8.50 mm/s 和超声功率 50 W 时, 随甘油含量从 20% 增加至 65%, 混合时间分别由 2.12 s 增长至 3.89 s (另一相: 80% 甘油/水溶液) 和由 2.59 s 增长至 4.24 s (另一相: 85% 甘油/水溶液)。流速大于 8.50 mm/s 时, 由于所观察的通道内 I₂ 未被完全消耗, 此时未达到完全混合; 但从前述规律可知, 流速增大, 促进混合, 混合时间也将相应变短。

2.2 工艺参数的影响及优化

图 8 为超声功率对 PG 硝化反应的影响规律[反应温度 20℃、硝酸与 PG 比(N/PG)4、流量比 1]。研究表明, TNPG 收率(Y)随超声功率增大而升高; 停留时间为 1.5 min 时, TNPG 收率从 6.4% 增加至 50.5%; 3 min 时, 收率则从 10.9% 增加至 63.5%。不同停留时间下, TNPG 收率均在 0~40 W 功率范围内快速升高, 超过 50 W 时 TNPG 收率基本稳定。由 2.1 节可知, 施加超声对于反应流体黏度范围内的流体混合具有良好的强化作用。超声功率为 50 W 时, 混合时间可降至数秒级别, 远低于停留时间。为确保流体间实现快速混合, 本文选择在 60 W 功率条件

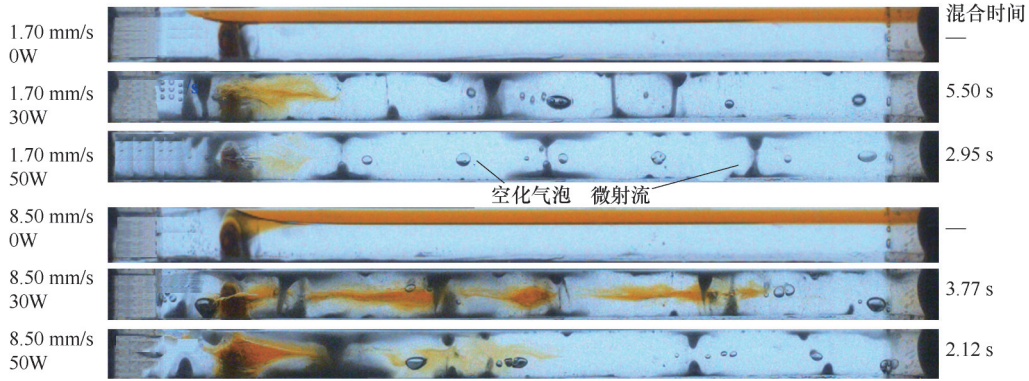


图4 超声功率对超声空化与混合的影响(80%甘油/水-20%甘油/乙醇)

Fig.4 The effect of ultrasonic power on the cavitation and mixing in the channel (80% glycerol/water-20% glycerol/ethanol)

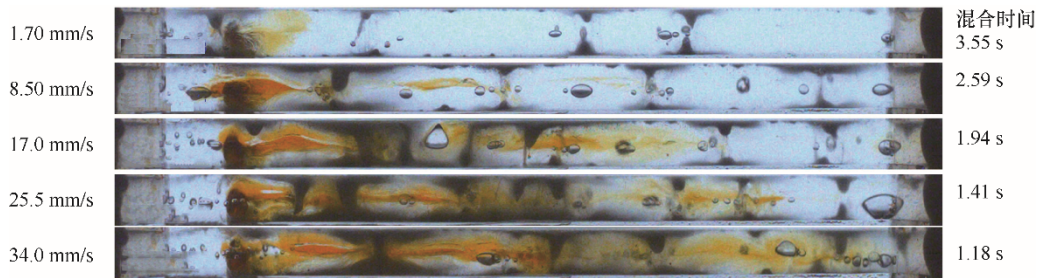


图5 流速对超声空化与混合的影响(85%甘油/水-20%甘油/乙醇, 50 W)

Fig.5 The effect of flow velocity on the cavitation and mixing in the channel (85% glycerol/water-20% glycerol/ethanol, 50 W)

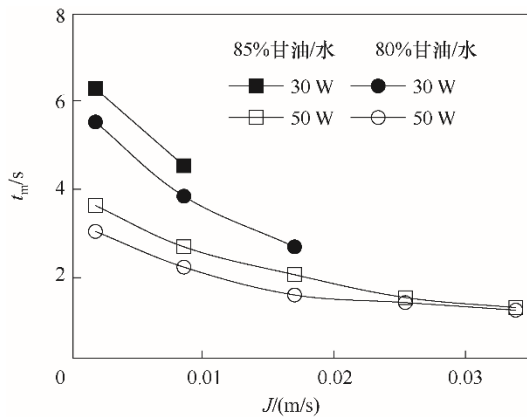


图6 流体混合时间(另一相为20%甘油/乙醇溶液)

Fig.6 The mixing time of the ultrasonic mixing process (the other phase was 20% glycerol/ethanol solution)

下对其他参数进行优化。

合成TNPG时硝酸与PG的化学计量比为3。间歇反应工艺中,N/PG一般控制在3.0~5.0之间^[4-8]。N/PG越高,反应速率越大,但硝酸用量过高时也易发生氧化副反应。为确定最优的N/PG,在超声微反应器中考察其对TNPG收率的影响(N/PG通过改变混酸中硝硫摩尔比N/S进行调节)。图9(a)为TNPG收率随N/PG的变化情况(反应温度20℃、超声功率60 W、流量比1、停留时间2 min)。可见,当N/PG从3增加至4时,TNPG收率从35.1%增至50.5%;继续

增加N/PG,收率基本不变;这与釜式反应器中N/PG大于4时收率下降的规律略有不同^[5],原因可能为超声微反应器中混合快、反应时间短,减少了氧化副反应。综合考虑硝酸用量和TNPG收率,N/PG最优值为4。图9(b)为TNPG收率随反应停留时间的变化关系。N/PG=4时,停留时间从0.5 min增加至10 min,收率从21.8%提高至74.0%。对于不同的N/PG,TNPG收率均在0.5~3 min的停留时间范围内迅速升高,3 min以后,收率缓慢增加。

图10为反应温度对硝化过程的影响规律(超声功率60 W、N/PG=4、流量比1)。反应温度的影响主要体现在两方面:(1)温度升高后物料黏度降低,有利于混合;(2)温度升高使反应速率加快,包括氧化副反应^[25-26]。由图10可知,停留时间相同时,TNPG收率随温度升高而上升。在确保安全和氧化副反应不显著的前提下,升高温度有利于反应进行。40℃、停留时间6~10 min时,TNPG收率均高于80%。混酸硝化过程中,体系的含水量是影响酸强度和硝鎇离子含量的重要参数^[27]。图11为混酸含水量对收率的影响(反应温度20℃、超声功率60 W、N/PG=4),停留时间为0.5~10 min时,TNPG收率随含水量的增加呈下降趋势。相对于2.4%(质量分数)的混酸体系,含水5.0%和10.0%(质量分数)时,

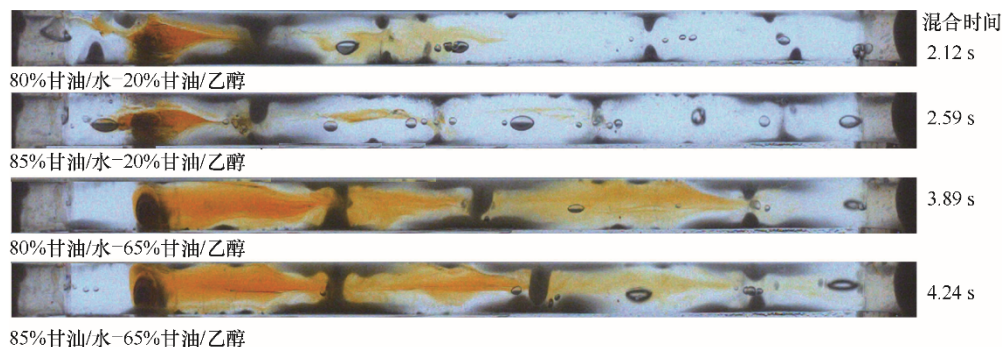


图7 流体黏度对超声空化与混合的影响(8.50 mm/s, 50 W)

Fig.7 The effect of fluid viscosity on the cavitation and mixing in the channel (8.50 mm/s, 50 W)

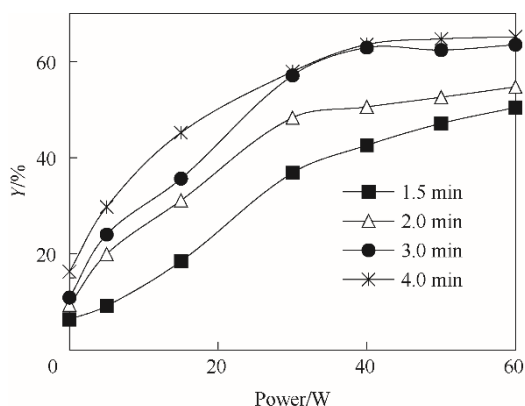


图8 超声功率对TNPG收率的影响

Fig.8 Effect of ultrasonic power on the yield of trinitrophenol (TNPG)

收率分别下降约4%和11%。

为验证上述工艺优化结果,选取较优的工艺条件进行固体样品试制(PG浓度 1.0 mol/L、混酸含水 2.4%、两相总流量 3.14 ml/min、流量比 1、反应温度 40°C、超声功率 60 W、N/PG=4)。制备固体样品时,在反应器末端直接取物料(不淬灭)20 ml(反应时间约 8 min),向其中加入 30 g 冰块;待冰块融化后经抽滤、洗涤(用 3 mol/L 的稀硫酸洗涤两次,每次 10 ml)和干燥后称重计算收率。三次试制过程固体平均收率可达 81.3%,固体样品纯度大于 98%(图

A1),与前述结果相符。PG 硝化反应过程中,浓硫酸既作为溶剂溶解 PG,也作为质子化试剂激发硝鎓离子。若硫酸量少,则体系固含率大,易堵塞反应通道;硫酸量大,则产生大量废酸。因此,需综合考虑硫酸的用量。表 4 比较了不同工艺条件下的硫酸用量,本工艺中硫酸总用量为釜式工艺^[5]的 1.64 倍,但与文献中连续硝化工艺^[18]相比,则减少了 37.5%。

2.3 硝化反应行为分析与模型构建

TNPG 合成过程涉及多步硝化过程,目前尚无动力学方面的研究报道。本研究发现反应样品中存在 PG、PG-S 和 3,5-二硝基-2,4,6-三羟基苯磺酸,但未发现 PG 的三磺化产物,这与文献^[6]中给出的反应机理(PG 先发生三磺化再被硝基取代)不同。因此,对原料溶液的组成进行质谱分析,并探讨反应路径。

首先,考察溶解时间对 PG 的浓硫酸溶液中溶质组成的影响。在室温下搅拌 30 min 时,PG 可完全溶解,形成澄清的棕色溶液,见图 12。质谱分析(图 A2)检测出 PG-S 和未反应的 PG,但未发现二磺化和三磺化的组分。溶解时间增加时,溶液颜色先变深后逐渐变浅,15 h 后开始析出固体。向析出固体的溶液中继续添加浓硫酸,固体不溶解。质谱分析

表 4 不同工艺中硫酸用量对比

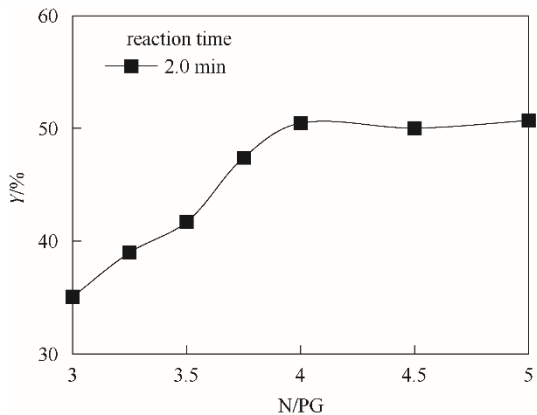
Table 4 Comparison of sulfuric acid usage between different process conditions

工艺	PG 反应液	硝化试剂	整体		两相流量比 (混酸/PG)
	$C_{PG}/(\text{mol/L})$	N/S	S/PG	N/PG	
本工艺	1.0	1/3.9	34.1/1	4/1	1
Cantillo 等 ^[18]	1.0	1/12.3	54.6/1	3/1	2
釜式 ^[5]	1.14	1/1.25	20.8/1	4/1	—

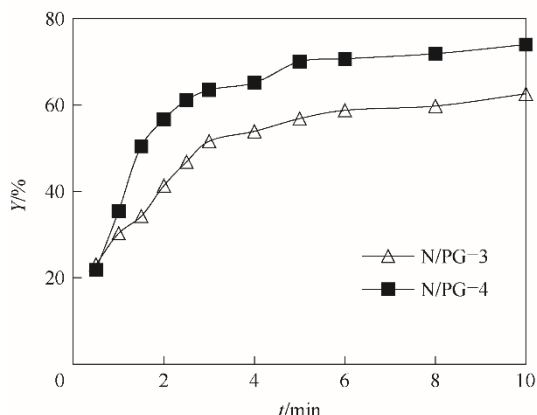
注: 1. PG—间苯三酚, S—硫酸, N—硝酸。

2. Cantillo 等^[18]以硝酸铵为硝化试剂。

3. N/S, S/PG, N/PG 均为摩尔比。



(a) 固定停留时间



(b) 固定N/PG

图9 N/PG对TNPG收率的影响

Fig.9 Effect of reactant ratio on the yield of TNPG

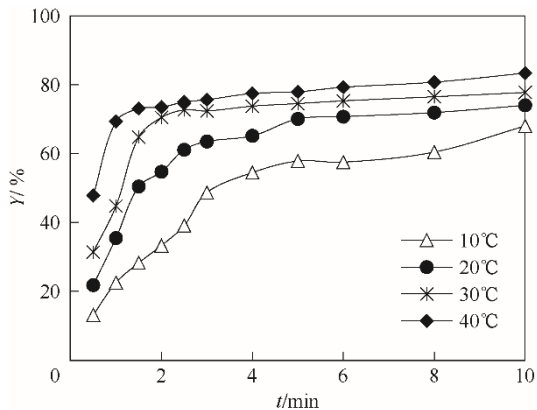


图10 反应温度对TNPG收率的影响

Fig.10 Effect of reaction temperature on the yield of TNPG

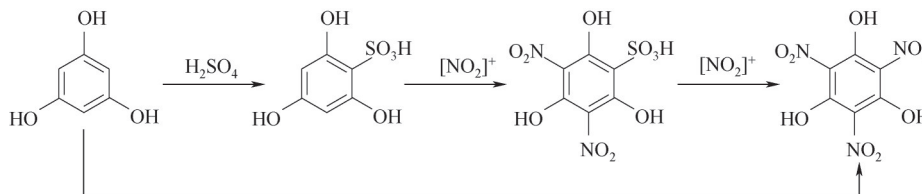


图13 间苯三酚硝化反应路径

Fig.13 Nitration path of PG

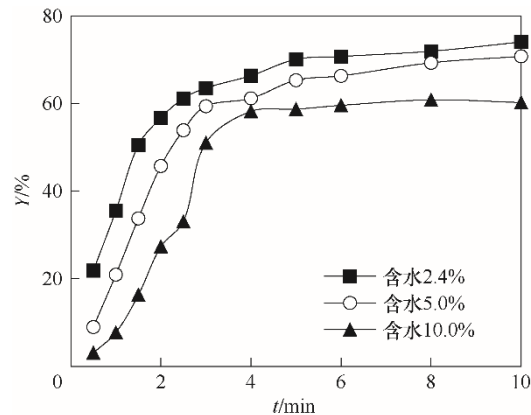


图11 混酸含水量对TNPG收率的影响

Fig.11 Effect of water content of mixed acid on the yield of TNPG

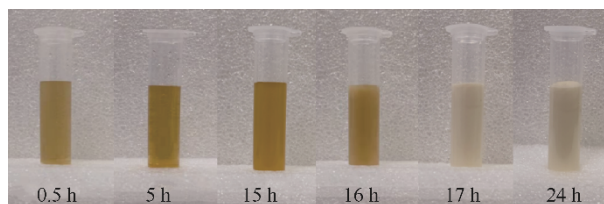


图12 不同溶解时间下的间苯三酚浓硫酸溶液

Fig.12 Concentrated sulfuric acid solution of PG under different preparation time

显示此时出现了二硝化及三硝化产物,而PG和PG-S的质谱峰则消失(图A3)。

由于PG溶液均在配制完毕后0.5 h内使用,可认为其原料组成主要为PG和PG-S。据此,推测该硝化反应的路径应如图13所示,即原料相中PG先发生一硝化反应,再经两步硝化和硝基取代磺酸基反应,最终生成产物TNPG;同时,PG也可经三步硝化直接生成TNPG。羟基为供电子基团,硝基为吸电子基团,因此一硝化和二硝化速率应大于硝基取代速率。为佐证这一推测,对色谱图中各物质的峰面积进行归一化处理(计算峰面积百分比),定性分析中间体3,5-二硝基-2,4,6-三羟基苯磺酸的相对含量(A)。图14示出了不同条件下[分别与图9(b)和图10实验条件相同]中间体相对含量随停留时间先增后减的变化关系。从图中可知,该中间体含量在

1 min内即达到最高值,证实了前两步硝化速率显著大于三硝化速率。由于此时体系中已产生较多的TNPG(图10),故前两步硝化反应并不能视为瞬时反应。显然,反应过程可分为明显的两阶段:三步硝化共存的快速反应阶段和以硝基取代磺酸基为主的慢速反应阶段。

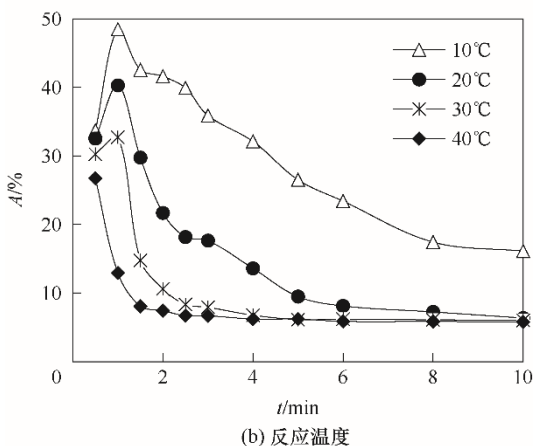
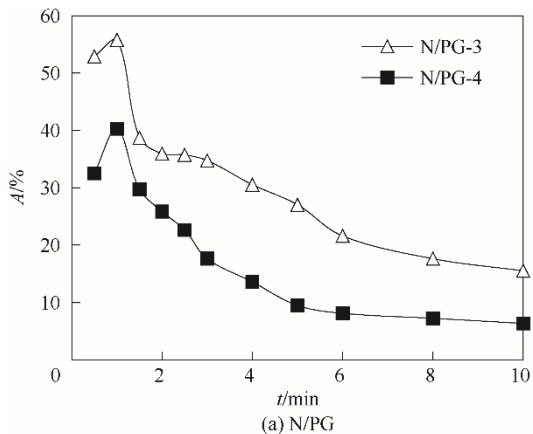


图14 3,5-二硝基-2,4,6-三羟基苯磺酸归一化百分比
Fig.14 Normalized percentage of 3,5-dinitro-2,4,6-trihydroxybenzene sulfonic acid

根据上述讨论,借鉴动力学分析方法,对反应过程进行简化和模型分析。由于现有分析方法难以定量测定反应液中原料、一硝基产物和二硝基产物的含量,故将它们处理为虚拟的反应物(vPG)。参考文献中芳烃类硝化的反应级数^[28-33],将反应近似为二级反应,其反应速率可以用式(1)表示:

$$-\frac{d[vPG]}{dt} = k_2[vPG][HNO_3] \quad (1)$$

对式(1)积分可得:

$$\frac{1}{[HNO_3]_{t=0} - 3[vPG]_{t=0}} \times \ln \frac{[vPG]_{t=0}(3[vPG]_{t=0} + [HNO_3]_{t=0} - 3[vPG]_{t=0})}{[HNO_3]_{t=0}[vPG]} = k_2 t \quad (2)$$

式中,[vPG]可用目标产物收率Y代换,[vPG]=[vPG]_{t=0}(1-Y),代换后可得:

$$\frac{1}{[HNO_3]_{t=0} - 3[vPG]_{t=0}} \times \ln \frac{3[vPG]_{t=0}(1-Y) + [HNO_3]_{t=0} - 3[vPG]_{t=0}}{[HNO_3]_{t=0}(1-Y)} = k_2 t \quad (3)$$

将式(3)应用于N/PG=4的反应条件(PG浓度1.0 mol/L、超声功率60 W、流量比1,图10),将式(3)左侧值(LN)对t作图(图15),以斜率差值最大和交点最接近实验值为约束条件进行拟合,可分别得到快速和慢速反应阶段的k₂值。不同温度下两阶段的k₂均可用Arrhenius公式描述,如图16所示。对于TNPG收率随停留时间延长急剧上升的快速段,有:

$$\ln k_2 = -\frac{4.312 \times 10^4}{RT} + 16.320 \quad (4)$$

对于TNPG收率缓慢增加的慢速段,有:

$$\ln k_2 = -\frac{5.720 \times 10^3}{RT} - 0.646 \quad (5)$$

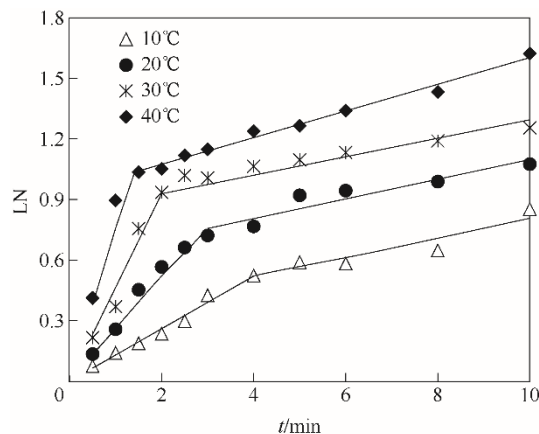


图15 二级反应LN-t关系(图中点为实验结果,线为拟合数据)

Fig.15 LN-t relation of second order reaction

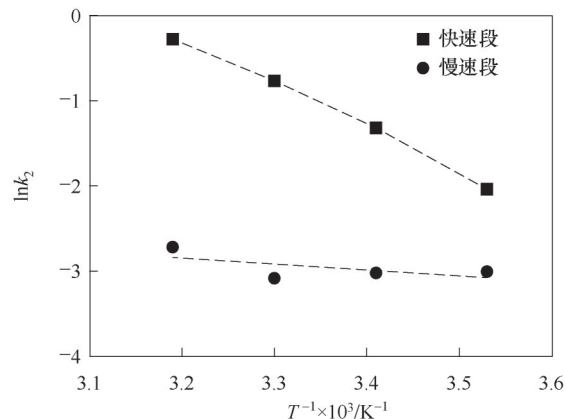


图16 简化反应模型下的Arrhenius曲线

Fig.16 Arrhenius curve of the simplified reaction model

虽然此反应模型进行了较多假设和简化,但可以较好地描述反应过程行为。在分析方法不能满足准确的动力学测量时,该模型可供实验条件工况下工程设计时参考。

3 结 论

本文研究了直接接触式超声微反应器中间苯三酚混酸硝化合成三硝基间苯三酚的过程,系统考察了超声功率对混合与反应过程的影响,以及物料配比、停留时间、反应温度、混酸含水量等参数对TNPG收率的影响。研究发现超声微反应器不仅可有效强化高黏流体混合过程,还能防止产物固体沉积和堵塞通道,实现TNPG的连续合成。超声微反应器内,优化工艺条件下(超声功率60 W、反应温度40℃、反应停留时间6~10 min、硝酸与PG的摩尔比4),TNPG收率大于80%。在此条件下进行固体产品试制,得到的样品收率为81.3%,纯度大于98%。

研究发现PG在浓硫酸中溶解30 min时,原料主要发生一磺化反应。因此,与文献报道的机理不同,实际反应路径应为一磺化PG先后发生两步硝化和硝基取代反应。前两步硝化反应速率显著大于硝基取代反应,但相对于后者并非瞬时反应。据此,可将PG硝化合成TNPG的过程分为三步硝化共存的快速反应段与硝基取代为主的慢速反应段,并借鉴动力学分析方法建立了反应模型。虽然此模型进行了简化,但能较好描述实验结果,可为工程设计提供参考。

参考文献

- [1] Hegetschweiler K, Erni I, Schneider W, et al. Preparation, characterisation, and structure of *N*-methylated derivatives of 1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inositol: polyalcohols with unusual acidity[J]. *Helvetica Chimica Acta*, 1990, **73**(1): 97-105.
- [2] Crisponi G, Nurchi V M, Crespo-Alonso M, et al. Chelating agents for metal intoxication[J]. *Current Medicinal Chemistry*, 2012, **19**(17): 2794-2815.
- [3] Ramadan A M, Calatayud S J M, Parac-Vogt T N. Trinuclear rare earth metal complexes based on 1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inositol as catalysts for the hydrolysis of phosphodiester[J]. *Dalton Transactions (Cambridge, England: 2003)*, 2011, **40**(6): 1230-1232.
- [4] 黄靖伦,张丽媛,马卿,等.无氯TATB的合成工艺改进[J]. *含能材料*, 2012, **20**(5): 551-554.
Huang J L, Zhang L Y, Ma Q, et al. Improvement of synthesis technology of TATB free from chloride[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2012, **20**(5): 551-554.
- [5] 李明豪.高品质无氯TATB的绿色合成研究[D].南京:南京理工大学,2013.
Li M H. Studies on green synthesis of high quality TATB free from chloride[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [6] 高鸿宾.有机化学[M].4版.北京:高等教育出版社,2005:5.
Gao H B. *Organic Chemistry*[M]. 4th ed. Beijing: Higher Education Press,2005: 5.
- [7] 杨学斌.TATB合成工艺研究[D].北京:北京理工大学,2016.
Yang X B. Study on synthesis technology of TATB[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [8] 常婷.无氯TATB合成工艺及其应用研究[D].南京:南京理工大学,2018.
Chang T. Study on synthesis technogy of TATB without chlorine and its application[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [9] 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.
- [10] Yu W F, Wei Z Y, Xu R J, et al. Explosive synthesis: novel intrinsically safe method and application with micro-channel reactor[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, **1507**(2): 022030.
- [11] Dong Z Y, Zhao S N, Zhang Y C, et al. Mixing and residence time distribution in ultrasonic microreactors[J]. *AIChE Journal*, 2017, **63**(4): 1404-1418.
- [12] Hartman R L, Naber J R, Zaborenko N, et al. Overcoming the challenges of solid bridging and constriction during Pd-catalyzed C-N bond formation in microreactors[J]. *Organic Process Research & Development*, 2010, **14**(6): 1347-1357.
- [13] Castro F, Kuhn S, Jensen K, et al. Continuous-flow precipitation of hydroxyapatite in ultrasonic microsystems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **215/216**: 979-987.
- [14] Horie T, Sumino M, Tanaka T, et al. Photodimerization of maleic anhydride in a microreactor without clogging[J]. *Organic Process Research & Development*, 2010, **14**(2): 405-410.
- [15] Zhao S N, Yao C Q, Dong Z Y, et al. Intensification of liquid-liquid two-phase mass transfer by oscillating bubbles in ultrasonic microreactor[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, **186**: 122-134.
- [16] Zhao S N, Yao C Q, Dong Z Y, et al. Role of ultrasonic oscillation in chemical processes in microreactors: a mesoscale issue[J]. *Particuology*, 2020, **48**: 88-99.
- [17] Dong Z Y, Yao C Q, Zhang Y C, et al. Hydrodynamics and mass transfer of oscillating gas-liquid flow in ultrasonic microreactors[J]. *AIChE Journal*, 2016, **62**(4): 1294-1307.
- [18] Cantillo D, Damm M, Dallinger D, et al. Sequential nitration/hydrogenation protocol for the synthesis of triaminophloroglucinol: safe generation and use of an explosive intermediate under continuous-flow conditions[J]. *Organic Process Research & Development*, 2014, **18**(11): 1360-1366.
- [19] Rhodes F H, Barbour C B. The viscosities of mixtures of sulfuric acid and water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1923, **15**(8): 850-852.
- [20] 刘光启.化学化工物性数据手册:无机卷[M].北京:化学工业出版社,2002:66.
Liu G Q. Handbook of Physical Property Data for Chemistry and

- Chemical Engineering: Inorganic Volume[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 66.
- [21] Zhao S N, Yao C Q, Zhang Q, et al. Acoustic cavitation and ultrasound-assisted nitration process in ultrasonic microreactors: the effects of channel dimension, solvent properties and temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **374**: 68–78.
- [22] Zhao S N, Dong Z Y, Yao C Q, et al. Liquid-liquid two-phase flow in ultrasonic microreactors: cavitation, emulsification, and mass transfer enhancement[J]. AIChE Journal, 2018, **64**(4): 1412–1423.
- [23] Guo C, Liu J, Li X H, et al. Effect of cavitation bubble on the dispersion of magnetorheological polishing fluid under ultrasonic preparation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, **79**: 105782.
- [24] Ozelik A, Ahmed D, Xie Y L, et al. An acoustofluidic micromixer via bubble inception and cavitation from microchannel sidewalls[J]. Analytical Chemistry, 2014, **86**(10): 5083–5088.
- [25] Wu W Q, Feng W, Lin Q H, et al. Synthesis and thermal decomposition of TNPG[J]. Thermochimica Acta, 2020, **683**: 178396.
- [26] Cho J K, Kim Y T, Kim Y G, et al. Practical neutral aromatic nitration with nitrogen dioxide in the presence of heterogeneous catalysts under moderate oxygen pressure[J]. Research on Chemical Intermediates, 2006, **32**(8): 759–766.
- [27] Ross D S, Kuhlmann K F, Malhotra R. Studies in aromatic nitration. 2. Nitrogen-14 NMR study of the nitric acid/nitronium ion equilibrium in aqueous sulfuric-acid[J]. Journal of the American Chemical Society, 1983, **105**(13): 4299–4302.
- [28] Wen Z H, Yang M, Zhao S N, et al. Kinetics study of heterogeneous continuous-flow nitration of trifluoromethoxybenzene[J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2018, **3**(3): 379–387.
- [29] 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.
- [30] Song J, Cui Y J, Luo G S, et al. Kinetic study of *o*-nitrotoluene nitration in a homogeneously continuous microflow[J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2022, **7**(1): 111–122.
- [31] Zaldivar J M, Barcons C, Hernandez H, et al. Modelling and optimization of semibatch toluene mononitration with mixed acid from performance and safety viewpoints[J]. Chemical Engineering Science, 1992, **47**(9/10/11): 2517–2522.
- [32] Andreozzi R, Canterino M, Caprio V, et al. Salicylic acid nitration by means of nitric acid/acetic acid system: chemical and kinetic characterization[J]. Organic Process Research & Development, 2006, **10**(6): 1199–1204.
- [33] Quadros P A, Oliveira N M C, Baptista C M S G. Continuous adiabatic industrial benzene nitration with mixed acid at a pilot plant scale[J]. Chemical Engineering Journal, 2005, **108**(1/2): 1–11.

附 录

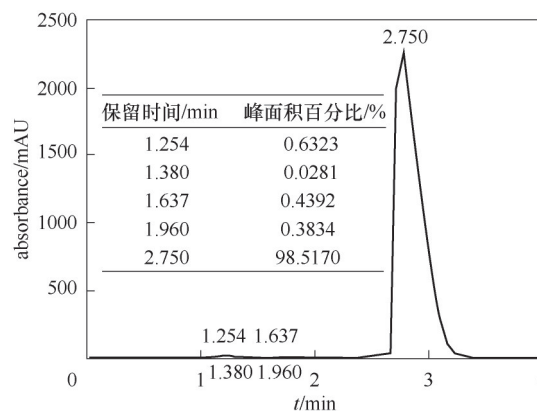


图 A1 三硝基间苯三酚固体样品液相色谱图

Fig.A1 Composition of trinitrophenol solid sample

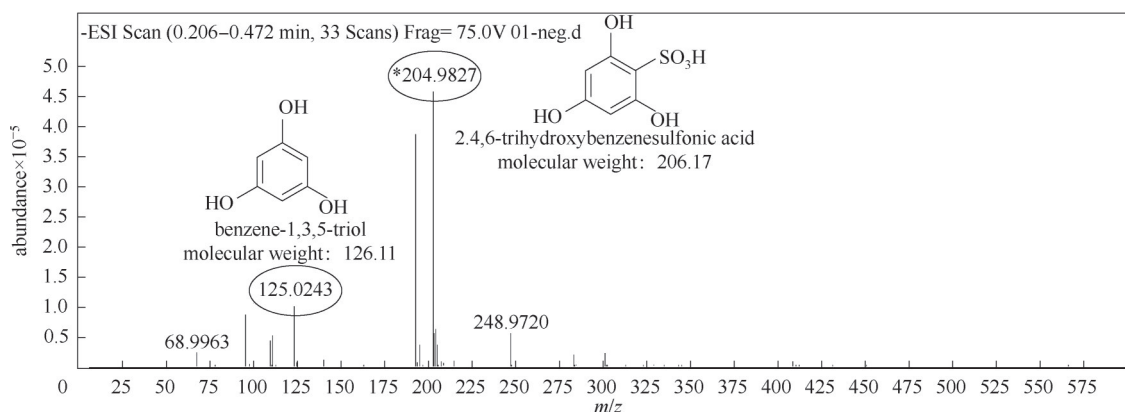


图 A2 溶解 30 min 的间苯三酚浓硫酸溶液质谱图

Fig.A2 Mass spectrogram of composition of sulfuric acid solution of phloroglucinol dissolved for 30 min

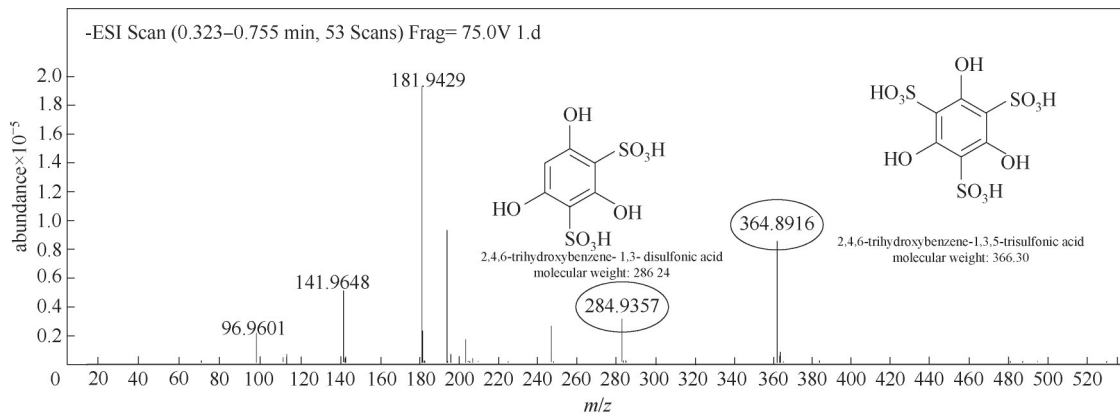


图 A3 溶解 24 h 的间苯三酚浓硫酸溶液质谱图

Fig.A3 Mass spectrogram of composition of sulfuric acid solution of phloroglucinol dissolved more than 24 h

因为脱去了两个质子使质荷比变化,图 A3 中分子量为 141.9648 和 181.9429 的质谱峰对应的是二磺化间苯三酚和三磺化间苯三酚的半峰