



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109776330 B

(45) 授权公告日 2022.03.11

(21) 申请号 201910205732.7

B01J 19/00 (2006.01)

(22) 申请日 2019.03.18

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109776330 A

US 2012130115 A1, 2012.05.24  
WO 2005068642 A2, 2005.07.28  
KR 0154215 B1, 1998.12.01

(43) 申请公布日 2019.05.21

FARIDEH GOURANLOU等. Synthesis and  
Characterization of 1,2,4-

(73) 专利权人 常州大学  
地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1  
号

Butanetrioltrinitrate.《Asian Journal of  
Chemistry》.2010,第22卷(第6期),第4221-4228  
页.

(72) 发明人 王丹丹 保宇 刘益含 高犇  
张雨哲 竺赛冲 邹文洁 杨遇春  
陈婧林 陈代祥 张跃

凌芳等.微通道反应器的发展研究进展.《上海  
化工》.2017,第42卷(第4期),

(74) 专利代理机构 北京德崇智捷知识产权代理  
有限公司 11467  
代理人 冯燕平

王振江等.甘油/1,2,4-丁三醇混合醇连续  
喷雾硝化技术研究.《火炸药》.1997,(第1期),

刘卫孝等.微通道反应器连续法合成硝酸异  
辛酯.《高校化学工程学报》.2017,

(51) Int.Cl.  
C07C 201/02 (2006.01)  
C07C 203/04 (2006.01)

审查员 张艳青

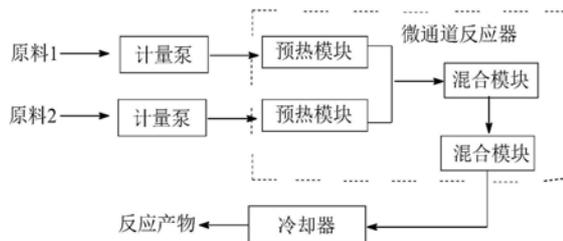
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种用微通道反应器制1,2,4-丁三醇三硝酸酯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用微通道反应器制1,2,4-丁三醇三硝酸酯的方法,属于有机合成应用的技术领域。它是一种在微通道反应器内,以1,2,4-丁三醇和硝酸-硫酸为原料,在几十秒到几分钟的短暂反应时间内硝化合成1,2,4-丁三醇三硝酸酯的新工艺。物料经过计量泵通入微通道反应器后,经过预热,混合,反应,后处理得到1,2,4-丁三醇三硝酸酯产品,该方法具有操作简便安全,高产率连续化生产1,2,4-丁三醇三硝酸酯产品,除此之外,该工艺的环境污染大大降低。



1. 一种利用微通道反应器1,2,4-丁三醇硝化制备1,2,4-丁三醇三硝酸酯的方法,其特征在于按照下述步骤进行:

1) 反应中所需的物料1,2,4-丁三醇溶液和硝酸-硫酸溶液,首先分别通入微通道反应器中各直通道模块中进行预热,设定温度由外部换热器进行控制,换热介质为导热油,再通过流量控制改变1,2,4-丁三醇溶液:硝酸摩尔比=1:4~1:10;混酸中硝酸的质量分数为35%~100%,经由各自计量泵同步进入传质增强型模块内进行混合反应,混合温度同样由外部换热器进行控制,

2) 在该模块中经混合并发生反应后,继续通过一系列传质增强型微通道模块以及直流型微通道模块,反应过程完成后,产物从反应器的出口流出,进入冷却后处理过程;该反应过程在微通道反应器内反应停留时间为50~80s,反应温度为40~100℃;

3) 将自微通道反应器出口得到的产物通过冷却盘管冰水浴后,进入装有冰水的收集器中,经静置、分层、中和、水洗、减压蒸馏后,得淡黄色油状液体,即为1,2,4-丁三醇三硝酸酯。

## 一种用微通道反应器制1,2,4-丁三醇三硝酸酯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机合成应用技术领域,具体涉及一种以1,2,4-丁三醇为原料硝化制备1,2,4-丁三醇三硝酸酯的方法,更具体的说是在高通量微通道连续流的反应器中,制备1,2,4-丁三醇三硝酸酯的工艺。

### 背景技术

[0002] 1,2,4-丁三醇三硝酸酯,简称BTTN,是一种含能增塑剂,目前主要运用于装备高性能的NEPE推进剂,因其优良的低温性能,不容易出现冻结问题,可以有效避免固体推进剂发生低温脆变而得到广泛应用。

[0003] 目前行业内1,2,4-丁三醇三硝酸酯的生产主要有以下几种方式:间歇釜式硝化、釜式连续硝化和喷射硝化。虽然硝化丁三醇的稳定性比较好,但是其本身也是一种炸药,存在较高的安全隐患。

[0004] 连续微通道反应器的反应在微通道中进行,采用连续方式进料,在高效混合状态下物料分布均匀,可以实现反应的精确控制,降低副反应的发生。同时微通道反应器持液量低,大大降低了反应区安全风险,可以实现BTTN的安全合成。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种在高通量微通道连续流反应器中进行1,2,4-丁三醇硝化制备1,2,4-丁三醇三硝酸酯的工艺,与现有的工艺相比较,该工艺具有反应条件精确控制,减少有机废液的排放,连续安全的方式生产,且在极短的时间内1,2,4-丁三醇转化率高,1,2,4-丁三醇三硝酸酯选择性有很大提高。

[0006] 一种利用微通道反应器1,2,4-丁三醇硝化制备1,2,4-丁三醇三硝酸酯的方法,按照下述步骤进行:

[0007] 1) 反应中所需的物料1,2,4-丁三醇溶液和硝酸-硫酸溶液,首先分别通入微通道反应器中各直通道模块中进行预热,设定温度由外部换热器进行控制,换热介质为导热油,再通过流量控制改变1,2,4-丁三醇溶液:硝酸摩尔比=1:3~1:10,优选1:3~1:6;混酸中硝酸的质量分数为10%~100%,经由各自计量泵同步进入传质增强型模块内进行混合反应,混合温度同样由外部换热器进行控制。

[0008] 2) 在该模块中经混合并发生反应后,继续通过一系列传质增强型微通道模块以及直流型微通道模块,反应过程完成后,产物从反应器的出口流出,进入冷却后处理过程;该反应过程在微通道反应器内反应停留时间为50s~150s,优选80~100s,反应温度为10~100℃,优选20~80℃。

[0009] 3) 将自微通道反应器出口得到的产物通过冷却盘管冰水浴后,进入装有冰水的收集器中,经静置、分层、中和、水洗、减压蒸馏后,得淡黄色油状液体,收率80~95%。

[0010] 本发明所用的为高通量微通道连续流反应器,该反应系统由多块模块组装而成,模块间可并联组装或串联组装,模块将换热通路与反应通路集成于一体,或只含反应通路,

并浸没在控温导热介质中。在换热通路或导热介质中配有热电偶,可用于测定换热通路中换热介质或外界导热介质的实际温度。在换热通路或导热介质中配有热电偶,可用于测定换热通路中换热介质或外界导热介质的实际温度。该模块的材质为涂有防腐涂层的不锈钢或金属合金、聚四氟乙烯等。反应系统可防腐耐压,耐压能力视材质不同而不同。模块内微通道结构分直流型通道结构和增强混合型通道结构两种,直流型通道为管状结构,增强混合型通道结构为心型结构,通道水力直径为0.5mm~10mm。

[0011] 本发明进行1,2,4-丁三醇硝化的传质增强型微通道反应器系统包括1,2,4-丁三醇、硝硫混酸预热、混合反应、硝化过程三部分,因此需要原料预热模块、混合模块和一定数量的反应模块,具体数量由反应停留时间决定。

[0012] 本发明与现有技术相比较有以下主要特点:

[0013] 1. 本发明采用连续流微通道反应器,反应时间从传统的数小时缩短到几十秒至几分钟,显著提高了反应效率。

[0014] 2. 由于原料在微通道中混合极佳,温度精确控制,反应过程中,浓硫酸、硝酸的用量可以大大减少,减少了废酸的产生,且产物的选择性明显提高。

[0015] 3. 在微通道反应器中,从进料、预热、混合以及反应过程全程为连续流反应,避免了常规间歇反应中需要额外配置装置和转移中出现的泄露,环保安全,生产效率高。

## 附图说明

[0016] 图1为本发明1,2,4-丁三醇硝化制备1,2,4-丁三醇三硝酸酯工艺流程流程图;

[0017] 图2为本发明所使用的康宁微通道模块类型及增强混合结构特征尺寸微通道反应器模块及结构图;1-直通道功能模块,2-增强混合结构功能模块;

[0018] 图3为本发明所使用的微通道反应器流程示意图;1、2-原料罐,3、4-原料泵,5、6-压力表,7-直行通道模块,8、9-增强混合模块,10-原料收集。

## 具体实施方式

[0019] 参照图1本发明的工艺流程,利用图3的装置图,按照下述步骤:(1)先将1、2储罐中的1,2,4-丁三醇溶液和硝硫混酸分别经过3、4计量泵,按照一定的配比打入直通道模块7(直通道结构参见图2中1号)进行预热,整个过程通过5、6压力表监视体系压力;(2)1,2,4-丁三醇溶液和硝硫混酸经过预热后再通入微混合器增强混合模块8(结构参见图2中2、3号)内进行混合;(3)混合好的原料再进入下组增强混合模块9中进行反应;(4)经过微通道反应得到的产物通过冷却盘管冰水浴后,经静置、分层、水洗后,进行减压干燥,在收集瓶10中得到最终产物1,2,4-丁三醇三硝酸酯。

[0020] 下面通过实施例对本发明作进一步说明,但并不因此而限制本发明的内容。

[0021] 实施例1

[0022] (1) 所用装置:高通量微通道反应器(直行通道模块+增强混合通道模块),参照图3确定微通道反应器连接模式,混合反应模块数根据流速与反应停留时间确定,换热介质为导热油。

[0023] (2) 原料罐1、2配置好1,2,4-丁三醇溶液;硝酸质量浓度为10%。设定各计量泵3、泵4的流量控制改变1,2,4-丁三醇溶液:硝酸摩尔比=1:3,将物料分别打入各直通道预热

模块中,控制好反应温度为 $10^{\circ}\text{C}$ ;1,2,4-丁三醇溶液和硝硫混酸分别用计量泵3、4打入微混合器混合模块8内进行混合,混合好的原料再进入下组混合模块9中进行反应。反应停留时间为150s,反应产物通过冷却盘管冰水浴后,以高分散相连续流状态流出反应器(见附图3),进入装有冰水的收集器中。

[0024] (3) 产品经静置、分层、中和、水洗后,进行减压蒸馏,得淡黄色油状液体,收率80%。

[0025] 实施例2

[0026] (1) 所用装置:高通量微通道反应器(直行通道模块+增强混合通道模块),参照图3确定微通道反应器连接模式,混合反应模块数根据流速与反应停留时间确定,换热介质为导热油。

[0027] (2) 原料罐1、2配置好1,2,4-丁三醇溶液;硝酸质量浓度为35%。设定各计量泵3、泵4的流量控制改变1,2,4-丁三醇溶液:硝酸摩尔比=1:10,将物料分别打入各直通通道预热模块中,控制好反应温度为 $40^{\circ}\text{C}$ ;1,2,4-丁三醇溶液和硝硫混酸分别用计量泵3、4打入微混合器增强混合模块8内进行混合,混合好的原料再进入下组混合模块9中进行反应。反应停留时间为50s,反应产物通过冷却盘管冰水浴后,以高分散相连续流状态流出反应器(见附图3),进入装有冰水的收集器中。

[0028] (3) 产品经静置、分层、中和、水洗后,进行减压蒸馏,得淡黄色油状液体,收率93%。

[0029] 实施例3

[0030] (1) 所用装置:高通量微通道反应器(直行通道模块+增强混合通道模块),参照图3确定微通道反应器连接模式,混合反应模块数根据流速与反应停留时间确定,换热介质为导热油。

[0031] (2) 原料罐1、2配置好1,2,4-丁三醇溶液;硝酸质量浓度为100%。设定各计量泵3、泵4的流量控制改变1,2,4-丁三醇溶液:硝酸摩尔比=1:4,将物料分别打入各直通通道预热模块中,控制好反应温度为 $100^{\circ}\text{C}$ ;1,2,4-丁三醇溶液和硝硫混酸分别用计量泵3、4打入微混合器增强混合模块8内进行混合,混合好的原料再进入下组增强混合模块9中进行反应。反应停留时间为80s,反应产物通过冷却盘管冰水浴后,以高分散相连续流状态流出反应器(见附图3),进入装有冰水的收集器中。

[0032] (3) 产品经静置、分层、中和、水洗后,进行减压蒸馏,得淡黄色油状液体,收率95%。

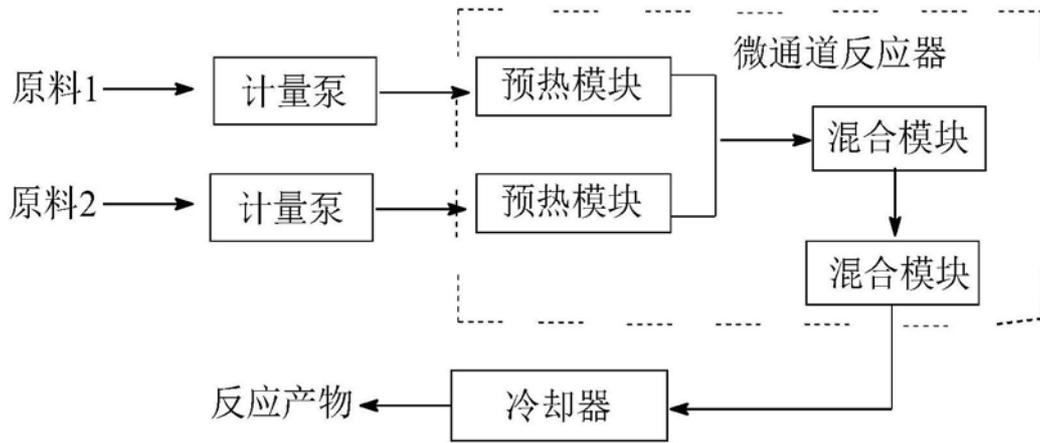


图1

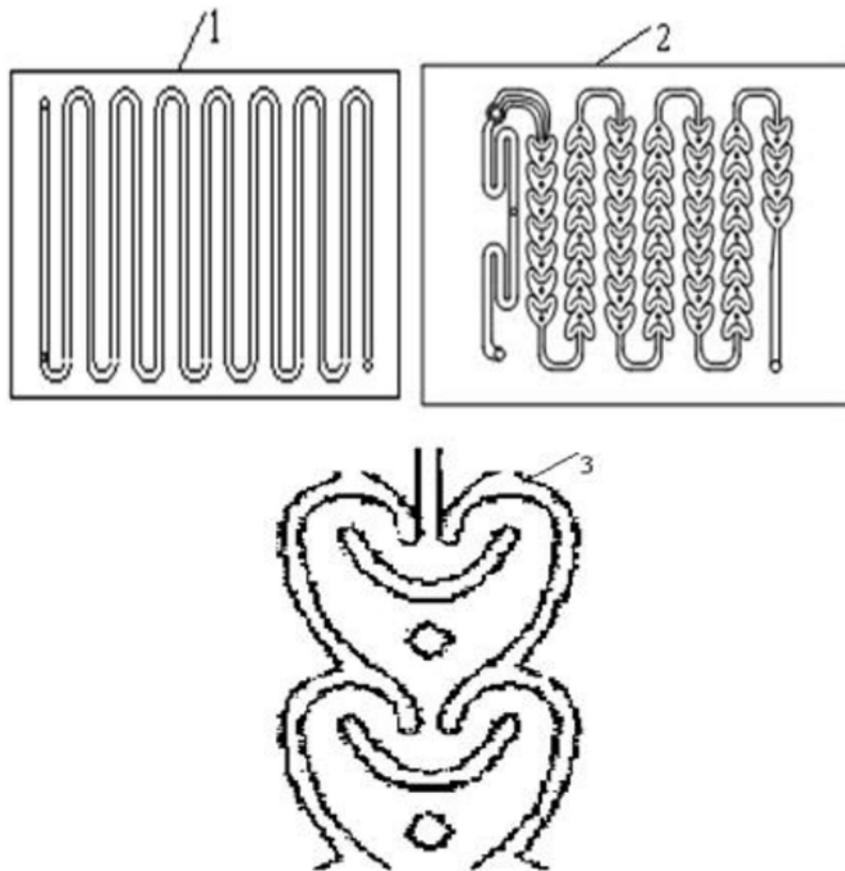


图2

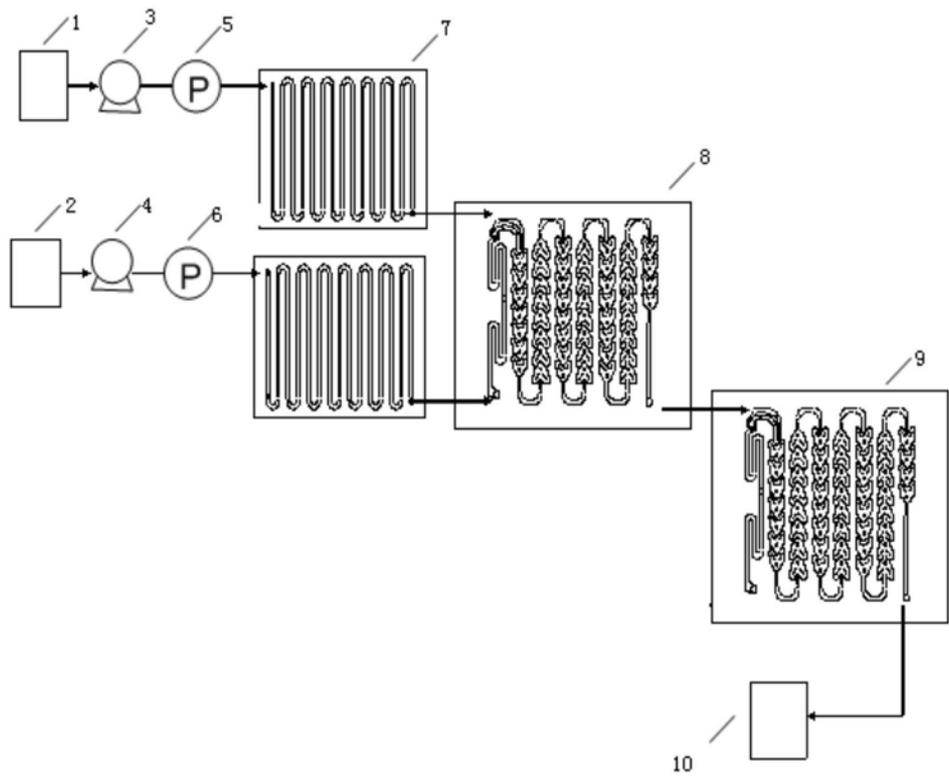


图3