

文章编号: 1006-9941(2024)03-0235-07

## 微反应器内 FOX-7 的连续合成工艺

刘璇<sup>1,2</sup>, 尧超群<sup>1</sup>, 廉应江<sup>1</sup>, 韩梅<sup>1</sup>, 陈光文<sup>1</sup>

(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:** 研究以 2-甲基-4,6-嘧啶二酮(MPO)为原料,在微通道反应器中探索了与硝硫混酸的硝化反应规律,并进一步通过水解反应来制备 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)。研究通过引入惰性溶剂正辛烷,使反应体系呈弹状流,反应发生于分散液滴内部,解决了硝化中间体 2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮(TNMPO)在微通道反应器中的堵塞难题,实现了过程强化和连续化;并研究了反应温度、停留时间、物料配比、水解条件等因素对产品收率的影响,提出了微反应器与搅拌釜串联的反应工艺。结果表明,在硝酸与 MPO 摩尔比为 4.4,微反应器中停留时间 3 min,反应温度 30 °C 时,串联搅拌釜保温反应 30 min 后,用冰水水解开环 2 h,FOX-7 收率可达 90.1%,纯度高于 99%。

**关键词:** 微反应器;过程强化;过程安全;1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7);硝化反应

**中图分类号:** Tj55;O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023256

## 0 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)是一种新型的高能钝感炸药,具有含氮量大、爆轰性能优良、分子结构稳定、与聚合物相容性好等优点,成为国内外炸药合成领域的研究热点<sup>[1-3]</sup>。FOX-7 主要通过氮杂化合物的硝化和开环反应进行合成<sup>[4-8]</sup>,常用的合成路线有 3 种:(1)以 2-甲基咪唑为原料,先后经硝硫混酸硝化和氨水水解开环得到 FOX-7。该方法步骤简洁,但由于硝化反应会产生 2-甲基-4-硝基咪唑、乙二酰脲等副产物,需先将中间体提纯再水解,因此总产率低,仅有 13%~40%<sup>[9-11]</sup>。(2)以盐酸乙脒和乙二酸二乙酯为原料,先通过缩合反应生成 2-甲氧基-2-甲基-4,5-咪唑烷二酮和 2-甲基-4,5-咪唑烷二酮,将后者分离后再进行硝化和水解开环合成 FOX-7<sup>[9-10]</sup>。由于中间体分离需经减压浓缩、萃取等繁杂过程,不利于工业化生

产。(3)以 2-甲基-4,6-嘧啶二酮(2-methyl-4,6-pyrimidinedione, MPO)为原料经硝化生成 2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮(TNMPO),再经过水解反应生成 FOX-7。第 3 种路线合成步骤简单且收率较高(文献最高为 83%)<sup>[12-13]</sup>,备受关注。

目前,2-甲基-4,6-嘧啶二酮硝化和水解过程主要通过间歇釜式反应器进行。硝化反应放热量大( $375.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[14-15]</sup>,生成的中间体 2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮(TNMPO)稳定性差,初始分解温度仅为 95.1 °C<sup>[16]</sup>,极易发生分解爆炸<sup>[17]</sup>,故需要严格控制反应温度。实际生产中,需将 2-甲基-4,6-嘧啶二酮溶解在浓硫酸溶液中并降温至 0~5 °C 后,缓慢滴加硝硫混酸使反应温度维持在 10 °C 以下,之后继续低温反应数小时<sup>[13-14,17]</sup>。显然,釜式硝化工艺存在反应时间长、效率低和能耗高等缺点,尤其是反应器内持液量大、控温难、混合慢等问题也使反应器内极易产生局部热点引发爆炸,存在严重安全隐患。因此,改进现有工艺,实现连续化生产,提高过程效率和安全性,是 FOX-7 及其它含能材料合成过程亟待解决的重大问题。

微反应器作为一种新型的反应设备,在化学化工领域受到了广泛关注<sup>[18-19]</sup>。微反应器具有独特的优势<sup>[20-24]</sup>:(1)比表面积大,传质传热效率高;(2)精准控

收稿日期: 2023-12-11; 修回日期: 2023-12-29

网络出版日期: 2024-01-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(21991103)

作者简介: 刘璇(1992-),男,博士研究生,主要从事含能材料的合成研究。e-mail: liuxuan@dicp.ac.cn

通信联系人: 陈光文(1967-),男,研究员,主要从事化学反应工程和微化工技术研究。e-mail: gwchen@dicp.ac.cn

引用本文: 刘璇,尧超群,廉应江,等. 微反应器内 FOX-7 的连续合成工艺[J]. 含能材料, 2024, 32(3):235-241.

LIU Xuan, YAO Chao-qun, LIAN Ying-jiang, et al. Continuous Synthesis of FOX-7 in Microreactor System[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(3):235-241.

制停留时间和反应温度,降低副产物的形成,提高产品收率;(3)特征尺寸小、持液量少、过程安全性高;(4)易于集成放大等。因此微反应器特别适用于硝化、氟化、烷基化等<sup>[25-27]</sup>强放热反应过程。含能材料的合成过程中伴有剧烈的放热反应,传统釜式反应器即使采用滴加的方式进料,依旧存在混合慢、控温难等问题。采用微反应器实现含能材料安全高效合成是重要的发展趋势之一<sup>[28-29]</sup>。德国ICT研究院利用玻璃微反应器实现了硝酸酯类产品的公斤级合成,提高了过程安全性和生产效率<sup>[30]</sup>。大连化物所通过微反应技术实现了硝酸异辛酯的安全合成,原料转化率高于99.9%,产品纯度高于99.5%<sup>[31]</sup>。唐杰等<sup>[32]</sup>通过自主设计的混沌式微混合器,实现了硝化甘油的连续合成,硝化甘油产率为50.9%,纯度为98.9%。Zukerman等<sup>[33]</sup>以DAPO为原料在微反应器中一步合成LLM-105。侯跃辉等<sup>[34]</sup>采用直接接触式超声微反应器解决了微通道中固体产物的堵塞难题,实现了三硝基间苯三酚的连续合成,产品收率超过80%,纯度大于98%。

目前,国内外尚无在微反应器中连续合成FOX-7的报道。基于此,本研究开展微反应器内2-甲基-4,6-嘧啶二酮硝化反应,并探讨其规律。由于硝化中间体TNMPO难溶于混酸体系,引入正辛烷作为惰性溶剂与反应相形成弹状流,使反应发生于分散液滴内部并有效防止固体产物在壁面沉积和堵塞管道,实现了过程连续运行。在此基础上,研究了反应温度、停留时间、物料配比、水解反应等参数对FOX-7产品收率的影响,为FOX-7的安全可控和连续化生产提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

实验试剂:2-甲基-4,6-嘧啶二酮(98%,上海源叶生物科技有限公司);浓硫酸( $\geq 95\%$ ,天津市科密欧化学试剂有限公司);正辛烷( $\geq 95\%$ ,天津市科密欧化学试剂有限公司);发烟硝酸( $\geq 95\%$ ,广州化学试剂厂);无水乙醇(95%,天津富宇精细化工有限公司)。

仪器:电子分析天平,ME-204T,梅特勒-托利多有限公司;注射泵,TYD-01-01,保定雷弗流体科技有限公司;不锈钢注射器,50 mL,南京润泽流体控制设备有限公司;安捷伦LC1260型高效液相色谱仪;电热恒温鼓风干燥箱,DGG-9070A,上海森信实验仪器有限公司;恒温加热磁力搅拌器,C-MAG HS7,艾卡(广州)

仪器设备有限公司。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 FOX-7的微反应器连续制备

实验装置如图1所示,由进料系统、微反应器、控温系统、反应搅拌釜以及水解系统组成。将2-甲基-4,6-嘧啶二酮(MPO)的浓硫酸溶液(A相)、硝硫混酸溶液(B相)和正辛烷(C相)分别通过注射泵输送进入内径为2 mm的聚四氟乙烯(PTFE)四通微混合器中。将进料管、四通微混合器和反应通道(内径2 mm、管长2 m的PTFE管)置于恒温水浴中,A、B两相在微混合器内混合,并与正辛烷形成弹状流。反应液从反应通道流出后直接进入间歇釜内,其中接样时间为15 min,搅拌时间为30 min,之后加入冰水(20倍混酸体积)继续搅拌2小时水解开环,抽滤固体产物,用冰水和乙醇洗涤,干燥后得到最终产品进行分析检测。具体过程如图1所示。

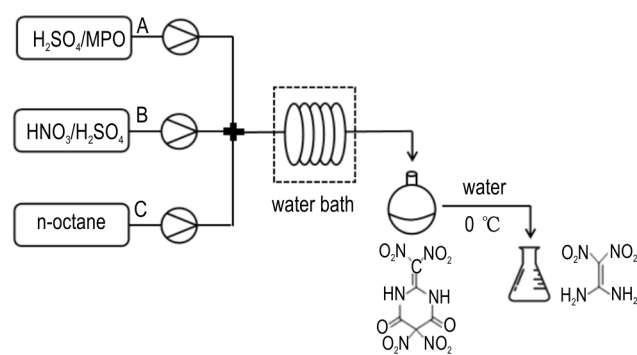


图1 微反应器连续合成FOX-7示意图

Fig.1 Schematic diagram of the continuous synthesis of FOX-7 in the microreactor

#### 1.2.2 FOX-7微反应器连续制备的工艺研究(反应规律研究)

##### (1)微反应器内温度与时间对产率的影响实验

实验具体流程为:将MPO溶于浓硫酸(MPO与浓硫酸摩尔比为1:9)配制成连续相A,A相流速 $Q_A$ 为 $0.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,B相(发烟硝酸与浓硫酸摩尔比为1:1)流速 $Q_B$ 为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,C相正辛烷流速 $Q_C$ 为 $0.45 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,硝酸与MPO摩尔比为4.4。通过恒温水浴控制反应温度,并通过微通道管长来控制停留时间。出口处反应液直接用冰水淬灭,然后搅拌2 h进行水解开环反应。抽滤,洗涤,干燥后得到最终产品进行分析检测。

##### (2)微反应器与搅拌釜集成对产率的影响实验

实验具体流程为:原料配比与上述实验条件相同,改变硝酸与MPO的摩尔比,同时恒定微反应器温度

为 30 ℃, 停留时间 3 min, 接样时间为 15 min, 在搅拌釜内于 30 ℃ 下继续搅拌不同的反应时间, 用冰水淬灭, 然后搅拌 2 h 进行水解开环反应。抽滤, 洗涤, 干燥后得到最终产品进行分析检测。

### (3) 水解温度和水解时间对产率的影响实验

实验具体流程为: 原料配比与上述实验条件相同, 在硝酸与 MPO 的摩尔比为 4.4 的条件下, 恒定微反应器温度为 30 ℃, 停留时间 3 min, 接样时间为 15 min, 在搅拌釜内于 30 ℃ 下继续反应 30 min, 使用不同温度的水进行水解开环, 并研究水解时间对产品收率的影响。

### 1.3 分析方法

产物纯度通过液相色谱检测: 安捷伦 LC1260 型高效液相色谱仪, C18 正相色谱柱 ( $\Phi 4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ), 柱温 25 ℃, 紫外检测器波长 254 nm, 流动相为水: 乙腈 (30:70), 总流速  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 进样量  $10 \mu\text{L}$ 。产品收率通过称重计算。

浆料的固含量采用烘干法测量: 称取 1 g 的 TNMPO 置于称重过的称量瓶中, 放入设定温度为 60 ℃ 的电热恒温鼓风干燥箱中, 加热 4 h 后取出称重, 再一次放入干燥箱中加热 1 h 后称重, 两次质量差小于 1 mg 视为恒重, 加热后试样质量与加热前试样质量的百分比即为浆料的固含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微反应器内反应规律

首先在微通道反应器中开展了 2-甲基-4,6-嘧啶二酮 (MPO) 混酸硝化过程研究, 结果如图 2a 所示, 由于硝化中间体 TNMPO 为淡黄色的浆状固体, 采用烘干法测得浆料固含量为 15%, 其难溶于混酸体系, 极易堵塞微通道, 难以实现连续化操作。为此本研究引入正辛烷作为惰性溶剂与反应相形成如图 2b 所示的弹状流 (正辛烷为连续相、混酸为分散相)<sup>[35]</sup>, 由于 MPO 溶于混酸体系, 因此, 反应发生于分散液滴内部并有效防止 TNMPO 在壁面沉积, 解决了硝化中间体在微通道反应器中的堵塞难题, 实现了过程强化和连续化操作。并进一步对该体系的运行稳定性进行研究, 实验过程中连续运行数小时 (>3 h) 均未出现堵塞情况, 有效保证了该体系长时间运行的稳定性。

研究了微反应器内反应规律, 即出口处反应液直接用冰水淬灭, 然后搅拌 2 h 进行水解开环反应。首先考察反应温度对产品收率的影响, 反应结果如图 3a

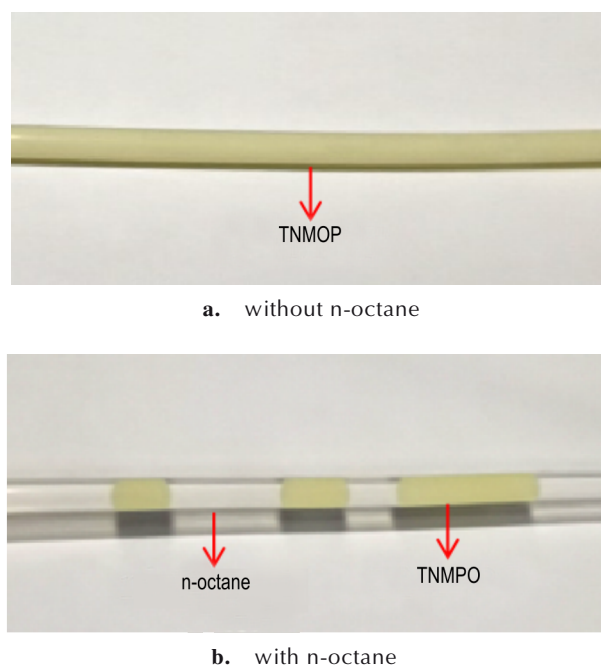


图 2 正辛烷对反应的影响图

Fig.2 Effect of n-octane on the reaction

所示: 当反应温度由 10 ℃ 提升至 35 ℃ 时, 产品收率由 45.2% 增加至 73.3%, 这是由于随着反应温度的升高, 反应速度加快, 所以产品收率也随之增加。但继续升高温度至 40 ℃ 时, 收率反而下降至 67.2%, 分析认为可能是中间体发生了部分分解<sup>[16]</sup>。据此, 可见硝化反应和中间体分解过程剧烈放热, 继续增加反应温度极易导致温度失控, 甚至发生爆炸。因此要选择合适的硝化温度, 温度过高降低产物收率且不利于反应安全, 温度过低则不利于反应的进行。

进一步研究不同反应温度 (15, 25, 35 ℃) 下产品收率随停留时间的变化规律, 停留时间的控制均通过改变反应器的管长来实现, 结果如图 3b 所示。当反应温度为 15 ℃, 停留时间为 1 min 时, 没有获得产物, 原因可能是温度过低导致反应速率太慢, 原料未转化为硝化中间体或少量产物溶解于水中未析出; 继续增加停留时间至 4 min, 收率可达到 58.5%。增加反应温度至 35 ℃, 停留时间为 1 min 时, 产品收率为 67.3%; 停留时间为 3 min 时, 产品收率可达 73.3%。继续增加停留时间, 产品收率变化不大, 这是由于在反应后期, 酸含量降低导致反应速率降低, 短时间内难以产生硝化中间体。此外, 硝化后物料是粘稠的浆状固体, 在低流速下 (长停留时间) 以层流为主的流动难以使硝磺离子与 2-甲基-4,6-嘧啶二酮高效混合, 产物收率很难进一步提升。



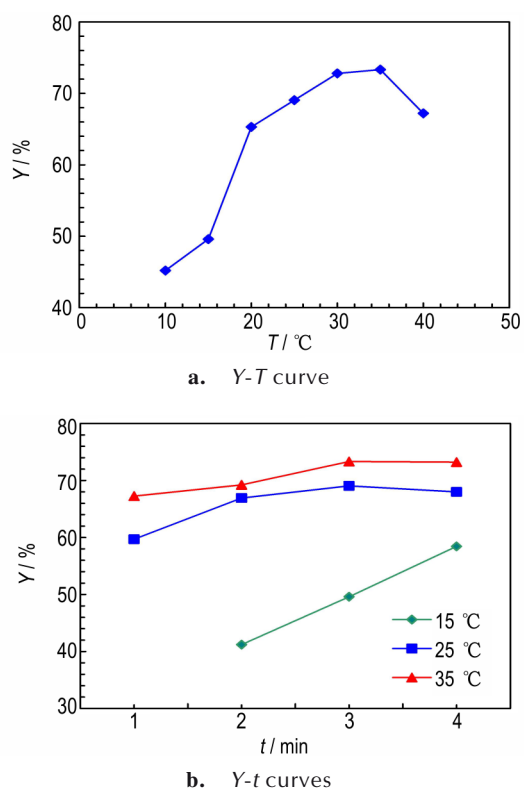


图3 反应温度和停留时间对FOX-7收率的影响曲线 ( $Q_A=0.25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_B=0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_C=0.45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $M_{\text{HNO}_3}:M_{\text{MPO}}=4.4:1$ )

Fig.3 Effects of the reaction temperature and residence time on the yield of FOX-7. ( $Q_A=0.25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_B=0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_C=0.45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $M_{\text{HNO}_3}:M_{\text{MPO}}=4.4:1$ )

## 2.2 微反应器与搅拌釜集成

为了进一步提高产品收率,采用微反应器与搅拌釜串联的方式增加反应时间。这一反应系统的优势是:微反应器内物料充分混合并转化大部分原料,便于移除热量使安全性提高,利用搅拌釜延长反应时间使剩余原料进一步转化。首先确定最优的硝酸用量。合成FOX-7时,硝酸与MPO的化学计量比为4。间歇反应工艺中,硝酸与MPO的摩尔比一般控制在4.0~5.0之间<sup>[5,13,17]</sup>。恒定微反应器反应温度30 °C,停留时间为3 min,研究不同摩尔比下,产品收率随搅拌时间的变化情况。由图4可见,硝酸与MPO的摩尔比为4.0时,搅拌时间60 min时,产品收率只有85.8%;摩尔比增大至4.4时,在反应釜中搅拌30 min产品收率即可达到90.1%。继续增加硝酸量,收率基本不变。硝硫混酸的硝化反应过程中,硝酸在硫酸作用下发生质子化产生硝鎓离子,其含量直接影响原料的转化率和产品的收率。硝酸用量太少,硝化能力不够,硝酸用量过多则造成不必要的废酸。硝酸与MPO的摩尔比为

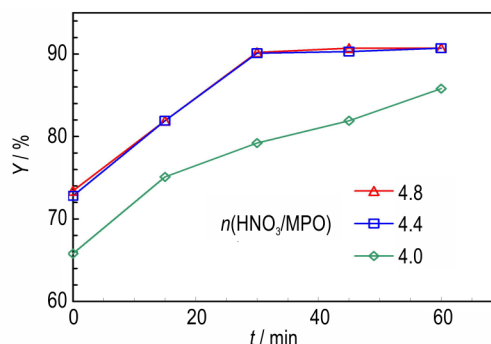


图4 不同硝硫比下反应釜内搅拌时间对FOX-7收率的影响 ( $Q_A=0.25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_B=0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_C=0.45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\tau=3 \text{ min}$ ,  $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Fig.4 Effect of stirring time in the reaction kettle on the yield of FOX-7 under different molar ratios of  $\text{HNO}_3$  to MPO. ( $Q_A=0.25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_B=0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_C=0.45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\tau=3 \text{ min}$ ,  $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ )

4.4时,可以兼顾反应速率和控制废酸量的需求。其次研究反应釜中搅拌时间对收率的影响规律。仍由图4可见,当硝酸与MPO的摩尔比为4.4时,搅拌时间低于30 min时,产物收率随搅拌时间增加而升高。继续增加搅拌时间,产品收率变化不大,维持在90%附近,说明此时原料已接近完全转化为中间体。

## 2.3 水解反应对产品收率的影响规律

水解反应是将硝化中间体TNMPO进行水解开环产生FOX-7,并产生二硝基甲烷和二氧化碳的过程。对水解反应进行深入研究,可以保证反应过程的安全性,防止中间体发生分解,提高产品的收率和纯度。如图5a所示,当水解温度由0 °C提高至30 °C时,产品收率由90.1%降低至52.6%。这是因为水解反应为放热反应<sup>[15]</sup>,水解温度较高时,热量不易散出,可能会抑制硝化中间体的开环<sup>[13]</sup>,同时高温还会使中间体发生分解。许诚等<sup>[15]</sup>对TNMPO水解反应的工艺热危险性进行了研究,发现反应体系超过29.1 °C后,中间体将会发生分解。此外,水解温度过高时,反应生成的大量二氧化碳气泡会在液层表面形成泡沫堆积,不利于气体排出,使水解开环速度变慢,产率降低,而低温会使气体均匀释放,不会产生泡沫堆积现象。因此采用20倍混酸体积的冰水作为开环试剂并充分搅拌,散热变快,水解彻底,没有副产物产生,产品收率和纯度得到提高。

水解开环的时间也会对收率产生很大的影响。如图5b所示,由于水解反应是慢反应,因此需要足够的水解时间来保证中间体完全开环生成FOX-7产品。当水解时间2 h时,产率达到最大值90.1%,继续增加水解时间对收率影响不大。

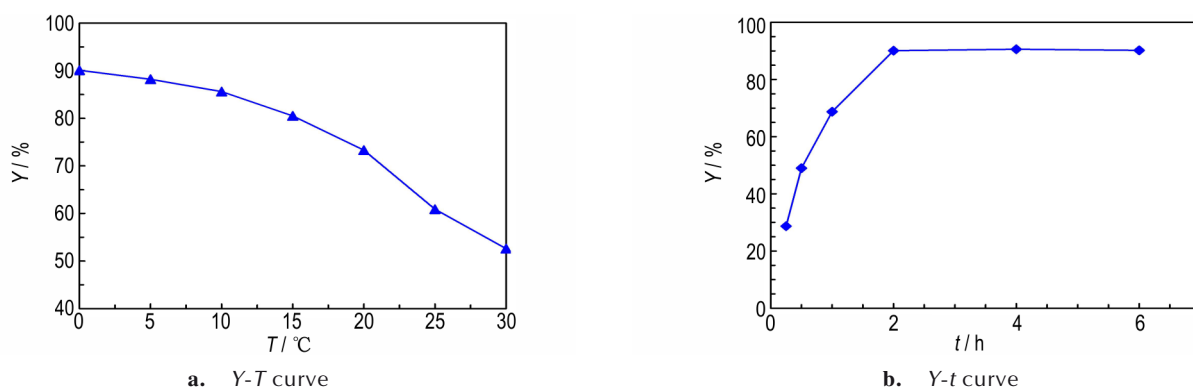


图5 水解温度和水解时间对FOX-7收率的影响( $Q_A=0.25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_B=0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_C=0.45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\tau=3 \text{ min}$ ,  $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ , 反应30 min)

Fig.5 Effects of the hydrolysis temperature and hydrolysis time on the yield of FOX-7 ( $Q_A=0.25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_B=0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_C=0.45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\tau=3 \text{ min}$ ,  $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ , insulation reaction for 30 minutes)

#### 2.4 最佳工艺条件的重复性实验

化工生产过程中的重复性和稳定性不可忽视。采用最佳的工艺条件,即硝酸与MPO的摩尔比为4.4、微反应器内停留时间3 min、反应温度30 °C,串联搅拌釜保温反应30 min,冰水水解开环反应2 h,进行重复实验验证,结果如表1所示:多次重复实验后,产品收率均在90%左右,反应过程稳定,实验重复性好。

尝试进行实验放大,将原料流速提高至 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,混酸流速提高至 $2.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,正辛烷流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,停留时间3 min,反应温度30 °C,釜中搅拌30 min,固体收率90.1%,纯度99.9%。表明放大以后,固体产品收率和纯度并没有降低,显示出以后进一步工业应用的潜力。

表1 重复性实验结果

Table 1 Results of repeated experiments			%
No.	yield	purity	
1	89.8	99.8	
2	90.1	99.9	
3	90.0	99.8	

### 3 结论

(1)在微反应器中开展了2-甲基-4,6-嘧啶二酮混酸硝化过程研究,引入正辛烷作为惰性溶剂与反应相形成弹状流,使反应发生于分散液滴内部,不仅可以防止固体沉积和通道堵塞,还可以强化传质传热,实现了过程强化和连续化操作;

(2)在微反应器中系统研究了反应温度、停留时

间、物料配比、水解条件等变量对FOX-7收率的影响,在最佳工艺条件下(硝酸与MPO的摩尔比为4.4,微反应器内停留时间3 min,反应温度30 °C,之后用冰水水解开环2 h),产品固体收率达到73.3%;

(3)采用微反应器与搅拌釜串联的模式,利用微反应器强化硝化反应过程和移出大部分反应热,然后在搅拌釜中延长反应时间得到较高的产品收率。在前述优化条件下,搅拌时间为30 min,产品收率提高至90.1%。本研究证实了FOX-7连续合成的潜力,为实现工业化生产奠定基础。

#### 参考文献:

- [1] 黄亨建,路中华,刘晓波,等. 欧美顿感弹药技术发展现状与趋势[J]. 含能材料, 2017, 25(8): 618-621.  
HUANG Heng-jian, LU Zhong-hua, LIU Xiao-bo, et al. Present situation and development trend of insensitive explosive of european and american [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(8): 618-621.
- [2] TRZCINSKI W A, CUDZILO S, CHYLEK Z, et al. Detonation properties of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene (DADNE) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157(23): 605-612.
- [3] 刘畅,叶宝云,刘乾,等. 不同形貌FOX-7炸药的制备及其性能表征[J]. 含能材料, 2022, 30(7): 659-665.  
LIU Chang, YE Bao-yun, LIU Qian, et al. Preparation and characterization of FOX-7 explosives with different shapes [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(7): 659-665.
- [4] ASTA G, LOU M, LULU H, et al. Proposed mechanism of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene decomposition: A density functional theory study [J]. *J Phys Chem A*, 1999, 103 (50): 11045-11051.
- [5] 丁厚锰,叶志文,吕春绪. 有机酸优化FOX-7的合成[J]. 含能材料, 2012, 20(1): 1-4.  
DING Hou-meng, YE Zhi-wen, Lü Chun-xu. Synthetic improvement of FOX-7 with organic acid [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 1-4.

- [6] ANNIYAPPAN M, TALAWAR M B, GORE G M, et al. Synthesis, characterization and thermolysis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) and its salts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(2): 812-819.
- [7] 刘凯, 王建锋, 李兆乾, 等. 三维纳米结构FOX-7的构筑与热分解性能[J]. 含能材料, 2020, 28(3): 208-214.  
LIU Kai, WANG Jian-feng, LI Zhao-qian, et al. Construction and thermal decomposition properties of three-dimensional nanostructure FOX-7[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(3): 208-214.
- [8] 李文苗, 王志远, 周芙蓉. FOX-7合成方法的研究进展[J]. 化工中间体, 2013(9): 8-13.  
LI Wen-miao, WANG Zhi-yuan, ZHOU Fu-rong. Research progress in synthesis of FOX-7[J]. *Chemical Intermediates*, 2013(9): 8-13.
- [9] LATYPOV N V, BERGMAN J, LANGLET A, et al. Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(38): 11525-11536.
- [10] LATYPOV N V, JOHANSSON M, HOLMGREN E, et al. On the synthesis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) by nitration of 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine[J]. *Organic Process Research & Development*, 2007, 11(1): 56-59.
- [11] 蔡华强, 舒远杰, 郁卫飞, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的研究进展[J]. 含能材料, 2004, 12(2): 124-128.  
CAI Hua-qiang, SHU Yuan-jie, YU Wei-fei, et al. Research development of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 124-128.
- [12] 王锡杰, 周诚, 王伯周, 等. 高收率合成DADE的新方法[J]. 火炸药学报, 2005, 28(1): 61-62.  
WANG Xi-jie, ZHOU Cheng, WANG Bo-zhou, et al. An improved synthesis method of DADE with high yield[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2005, 28(1): 61-62.
- [13] 付秋波, 舒远杰, 黄奕刚, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成与性能研究[J]. 有机化学, 2006, 26(10): 1409-1413.  
FU Qiu-bo, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang, et al. Synthesis and properties of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2006, 26(10): 1409-1413.
- [14] 周诚, 朱勇, 王伯周, 等. FOX-7合成过程中硝化反应的热危险性[J]. 含能材料, 2014, 22(1): 53-56.  
ZHOU Cheng, ZHU Yong, WANG Bo-zhou, et al. Thermal hazards of nitration reaction in the synthesis of FOX-7[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(1): 53-56.
- [15] 许诚, 胡建建, 周诚, 等. FOX-7合成过程中水解反应的热危险性及其反应动力学[J]. 含能材料, 2022, 30(3): 250-255.  
XU Cheng, HU Jian-jian, ZHOU Cheng, et al. Thermal hazard and kinetic study for the hydrolysis in the synthesis process of FOX-7[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(3): 250-255.
- [16] 何文祥, 郭子超, 陈利平, 等. FOX-7合成工艺优化及中间体热分解特性[J]. 火炸药学报, 2023, 46(9): 788-796.  
HE Wen-xiang, GUO Zi-chao, CHEN Li-ping, et al. Synthesis process optimization of FOX-7 and study on thermal decomposition characteristics of intermediate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(9): 788-796.
- [17] 邵闪, 蒯向阳, 潘仁明. 提高工艺安全性的FOX-7合成方法[J]. 爆破器材, 2016, 45(6): 21-25.  
SHAO Shan, LIN Xiang-yang, PAN Ren-ming. A synthesis method to improve process safety of FOX-7[J]. *Explosive Materials*, 2016, 45(6): 21-25.
- [18] 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 Guang-sheng, WANG Kai, XU Jian-hong, et al. Advances in research of microstructured chemical process[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2014, 44(9): 1404-1412.
- [19] DENG J, ZHANG J, WANG K, et al. Microreactor technology for synthetic chemistry[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2019, 37(2): 161-170.
- [20] 陈光文. 微化工技术研究进展[J]. 现代化工, 2007, 27(10): 8-13.  
CHEN Guang-wen. Advance and prospect of microchemical engineering and technology[J]. *Modern Chemical Industry*, 2007, 27(10): 8-13.
- [21] YU W, WEI Z, XU R, et al. Explosive synthesis: Novel intrinsically safe method and application with micro-channel reactor[J]. *Journal of Physics Conference Series*, 2020, 1507(2): 022030.
- [22] YAO Chao-qun, ZHAO Yu-chao, CHEN Guang-wen. Multiphase processes with ionic liquids in microreactors: Hydrodynamics, mass transfer and applications[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 189: 340-359.
- [23] 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 Yu-chao, CHEN Guang-wen. Process in research on numbering-up of microchemical system[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2015, 45(1): 16-23.
- [24] 刘兆利, 张鹏飞. 微反应器在化学化工领域中的应用[J]. 化工进展, 2016, 35(1): 10-17.  
LIU Zhao-li, ZHANG Peng-fei. Application of microreactor in chemistry and chemical engineering[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(1): 10-17.
- [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 Yang-yi-hong, LI Bin-dong. Continuous process for preparation of 1-methyl-4,5-dinitroimidazole in microreactor[J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(6): 140-143.
- [26] LANG P, HILL M, KROSSING I, et al. Multiphase minireactor system for direct fluorination of ethylene carbonate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 179: 330-337.
- [27] 玄雪梅, 王苗, 蔡迪宗, 等. 离子液体催化烷基化体系在微反应器内的流动和反应基础研究[J]. 化工学报, 2021, 72(11): 5582-5589.  
XUAN Xue-mei, WANG Miao, CAI Di-zong, et al. Fundamental study on flow and reaction performance of isobutane alkylation catalyzed by ionic liquid in microreactor[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(11): 5582-5589.
- [28] 宋红燕, 王鹏, 孟文君, 等. 微反应器在强放热反应中的应用[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 762-765.  
SONG Hong-yan, WANG Peng, MENG Wen-jun, et al. Application of microreactor in strong exothermic reactions[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 762-765.
- [29] 朱朋. 微流控合成与制备含能材料的发展思考[J]. 含能材料, 2022, 30(5): 415-416.  
ZHU Peng. Development of microfluidic synthesis and preparation of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic*

- Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2022, 30(5): 415–416.
- [30] ANTES J, SCHWARZER M, JANITSCHKE W, et al. A novel approach to DNDA57 synthesis by microreaction technology [C]//The symposium of 41st international annual conference of ICT. Pfinztal: Energetic Materials, 2010.
- [31] 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 Guang-wen. Synthesis of isooctyl nitrate by nitration with micro reaction technology[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2019, 48(6): 1173.
- [32] 唐杰, 魏应东, 吴兴龙, 等. 微反应系统合成硝化甘油的工艺研究[J]. 爆破器材, 2020, 49(5): 36–41.  
TANG Jie, WEI Ying-dong, WU Xing-long, et al. Study on the micro-chemical synthesis process of nitroglycerin[J]. *Explosive Materials*, 2020, 49(5): 36–41.
- [33] ZUCKERMAN N B, SHUSTEFF M, PAGORIA P F, et al. Microreactor flow synthesis of the secondary high explosive 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105)[J]. *Journal of Flow Chemistry*, 2015, 5(3): 178–182.
- [34] 侯跃辉, 刘璇, 廉应江, 等. 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.  
HOU Yue-hui, LIU Xuan, LIAN Ying-jiang, et al. Synthesis process of trinitrophenol in an ultrasonic microreactor [J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(8): 3597–3607.
- [35] YAO Chao-qun, LIU Yan-yan, ZHAO Shuai-nan, et al. Bubble/droplet formation and mass transfer during gas-liquid-liquid segmented flow with soluble gas in a microchannel [J]. *AIChE Journal*, 2017, 63(5): 1727–1739.

## Continuous Synthesis of FOX-7 in Microreactor System

LIU Xuan<sup>1,2</sup>, YAO Chao-qun<sup>1</sup>, LIAN Ying-jiang<sup>1</sup>, HAN Mei<sup>1</sup>, CHEN Guang-wen<sup>1</sup>

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

**Abstract:** The study investigated the nitration of 2-methyl-4, 6-pyrimidinone (MPO) with nitrate sulfur mixed acid in a micro-channel reactor, and further prepared 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) through hydrolysis reaction. N-octane was introduced as an inert solvent to generate slug flow for the reaction system. The reaction occurred inside disperse droplets, thus solving the problem of clogging of nitration intermediates in the microchannel reactor and achieving process intensification and continuous operation. The effects of reaction temperature, residence time, material ratio, and hydrolysis conditions on the product yield were investigated. The combination of microreactor and stirred reactor was proposed. At the molar ratio of nitric acid to MPO of 4.4, reaction temperature of 30 °C, and residence time of 3 min in the microreactor followed by a 30 min insulation reaction in a stirred kettle, and the ring-opening realized by the hydrolysis with ice water for 2 h, the yield of FOX-7 could reach 90.1%, with a purity of over 99%.

**Key words:** microreactor; process intensification; process safety; 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7); nitration

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023256

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (No. 21991103)

(责编: 高毅)