

文章编号: 1006-9941(2014)04-0503-06

硝硫混酸对一硝基甲苯热稳定性的影响

周奕杉, 陈利平, 陈网桦, 杨 庭

(南京理工大学化工学院安全工程系, 江苏 南京 210094)

摘要: 为获得硝硫混酸中一硝基甲苯(MNT)的热分解信息,分析硝硫混酸对MNT热稳定性的影响,分别用差示扫描量热仪(DSC)和绝热加速量热仪(ARC)测试了MNT和含不同比例混酸MNT物料体系的热分解过程。DSC测试结果表明,混酸含量越高,MNT物料体系的起始分解温度越低;ARC测试结果显示,存在大量混酸时,MNT物料体系的起始分解温度会提前到150.7℃,比纯MNT提前了110℃左右;而最大温升速率到达时间为24h,所对应的引发温度 T_{D24} 由纯MNT的299℃降低到98℃。同时,混酸的存在也使得MNT物料体系分解的比放热量和绝热温升都略有增加。因此,硝硫混酸的存在使得MNT物料体系的热稳定性降低,热危险性增大。

关键词: 物理化学;一硝基甲苯(MNT);硝硫混酸;绝热加速量热仪(ARC);差示扫描量热(DSC);热稳定性

中图分类号: TJ55;X937;O64

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.015

1 引言

一硝基甲苯(MNT)的邻、间、对三种异构体均为重要的化工原料,随着精细化工的快速发展,一硝基甲苯被广泛用作染料、农药、医药、军用炸药的中间体^[1]。制取一硝基甲苯的传统工艺主要由甲苯经硝硫混酸硝化制得^[2-4],在产物MNT分离提纯之前,整个反应体系中仍含有大量的硝硫混酸。前人对MNT纯物质的热分解特性进行了较为广泛的研究^[5-8],但是,硝硫混酸对其热分解特性的影响研究相对较少。为更加全面了解MNT在混酸条件下的热分解特性,本研究用差示扫描量热仪(DSC)和绝热加速量热仪(ARC)对不同混酸含量的MNT样品进行测试,分析硝硫混酸对MNT的热分解特性的影响,为MNT制备工艺过程中的热稳定性、热危险性等研究提供基础数据。

2 实验部分

2.1 样品制备

根据甲苯一段硝化的工艺,利用混酸630g(质量

比:硝酸/硫酸/水=13/66/21),甲苯100g,在35℃下进行反应^[9],将反应得到的产物分离处理,从而得到不同混酸含量的实验样品。

样品1:硝化产物两相分离并进行碱洗后的中性油相。样品2:硝化产物两相分离后未经碱洗的油相,通过滴定法测得样品中混酸的含量较低,约5%。样品3:硝化产物酸油两相分离后,称量得到酸相油相的质量比为3.7:1(即混酸的含量约为79%),按该比例分别取酸相和油相混合所得。

2.2 实验仪器和条件

热流型差示扫描量热仪(DSC1专业型)。生产厂家:METTLER TOLEDO;实验条件:温度范围为150~480℃,升温速率为10℃·min⁻¹;样品池为高压密封镀金坩埚,最高耐压15MPa,氮气氛围;样品1质量为1.63mg,样品2质量为1.72mg,样品3质量为1.80mg。

绝热加速量热仪。生产厂家:英国THT有限公司;实验条件:测试的操作模式为加热-等待-搜索(HWS),加热梯度为5℃,检出灵敏度为0.02℃·min⁻¹,等待时间为15min;样品球为哈氏合金球,样品球的质量为14.266g,样品球的比热容为0.42J·g⁻¹·K⁻¹;样品1质量为0.757g,样品2质量为0.714g,样品3质量为1.196g。

3 结果与讨论

3.1 差示扫描量热分析

3种样品在升温速率10℃·min⁻¹时的DSC曲

收稿日期:2013-12-03;修回日期:2013-12-30

基金项目:国家自然科学基金资助(51204099);江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介:周奕杉(1989-),女,硕士研究生,主要从事化工工艺热安全方面的研究。e-mail: zys_sunshine@163.com

通信联系人:陈利平(1981-),女,讲师,主要从事化学反应过程热安全方面的研究。e-mail: clp2005@hotmail.com

线如图 1 所示, 曲线上的特征值见表 2。

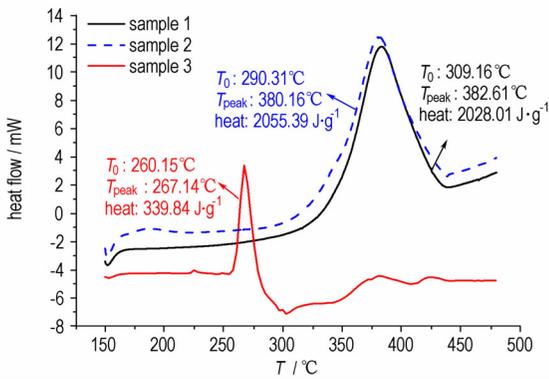


图 1 3 种样品的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of 3 samples

表 1 3 种样品的 DSC 测试结果

Table 1 DSC results of 3 samples

sample No.	mass /mg	onset temperature ¹⁾ T_0 /°C	peak temperature T_{Peak} /°C	end temperature T_{end} /°C	decomposition heat /J·g ⁻¹
1	1.63	309.16	382.61	438.64	2028.01
2	1.72	290.31	380.16	439.66	2055.39
3	1.80	260.15	267.14	279.25	339.84

Note: 1) The onset temperature means the one that deviates the baseline.

从图 1 和表 1 可以看出, 样品 1、2、3 的起始分解温度分别为 309.16, 290.31, 260.15 °C, 混酸的含量越高, MNT 的起始分解温度越低。比较样品 1 和 2 的结果发现, 5% 硝硫混酸的存在使 MNT 的起始分解温度略有提前, 而峰值温度和比分解热没有明显的变化。但比较样品 1 和 3 的结果发现, 79% 的硝硫混酸使得 MNT 的起始分解温度、峰值温度明显提前, 而样品 3 中 MNT 质量少、混酸质量多, 所以比分解热低是正常结果。DSC 的结果表明, MNT 的热稳定性随着混酸含量的增加而降低。

3.2 绝热加速度量热分析

ARC 实验中获得 3 种样品的温度-时间曲线、压力-时间曲线以及温升速率-温度曲线分别如图 2 ~ 图 4, 从曲线上获得的绝热分解参数汇总见表 2。

由图 2 ~ 图 4 和表 2 可知, 样品 1 在 260 °C 左右开始分解, 而含有 5% 混酸的样品 2 在 256 °C 左右开始分解, 可见, 少量的混酸可使样品的起始分解温度略有提前, 这与 DSC 的测试结果一致。比较样品 1 和 2 的 ARC 测试曲线可以发现在含有少量混酸的情况下, 终止温度、最大压力、最大温升速率都明显提高, MNT 热分解的危险性增大。

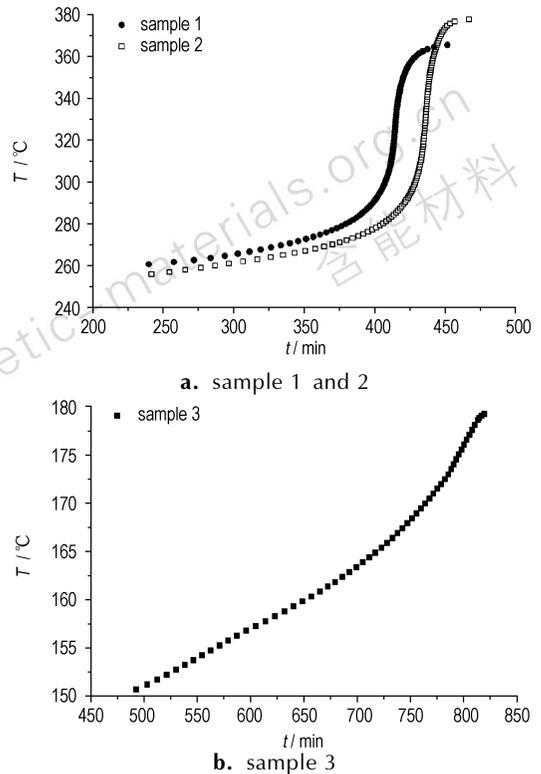


图 2 3 种样品绝热分解的温度-时间曲线

Fig. 2 Curves of decomposition temperature vs time for 3 samples under adiabatic decomposition condition

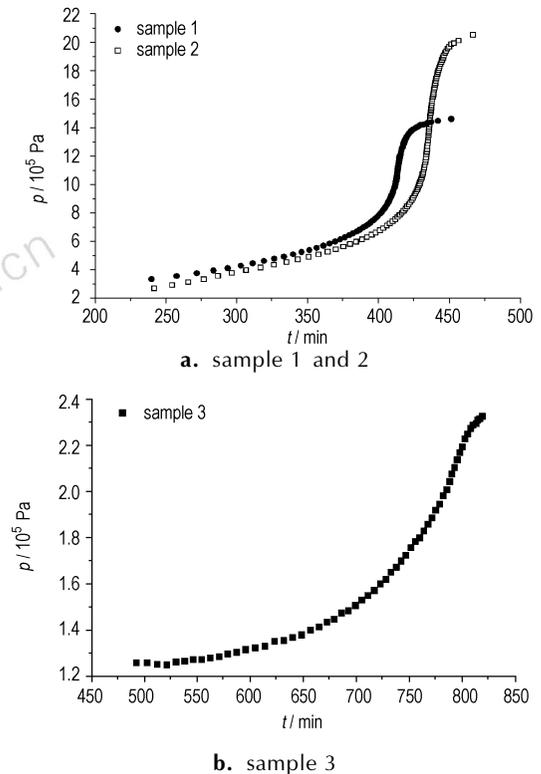


图 3 3 种样品绝热分解的压力-时间曲线

Fig. 3 Curves of decomposition pressure vs time for 3 samples under adiabatic decomposition condition

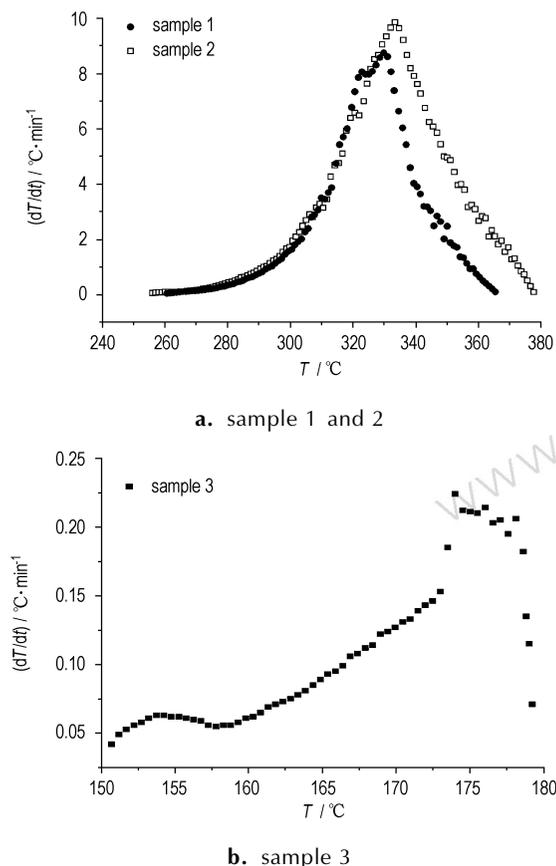


图 4 3 种样品绝热分解的温升速率-温度曲线
 Fig. 4 Curves of temperature rise rate vs temperature for 3 samples under adiabatic decomposition condition

表 2 3 种样品的绝热分解参数

Table 2 Adiabatic decomposition parameters of 3 samples

parameters	sample 1	sample 2	sample 3
$C_p^{(1)}/J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	1.58	1.65	1.87
$\Phi^{(2)}$	6.01	6.09	3.67
$\varphi^{(3)}$	6.01	6.57	22.16
initial temperature / °C	260.71	256.07	150.71
initial temperature rate / °C · min ⁻¹	0.042	0.061	0.042
max rate temperature / °C	329.84	333.41	174.01
max temperature rate / °C · min ⁻¹	8.75	9.85	0.23
final temperature / °C	364.45	376.69	179.24
max pressure / 10 ⁵ Pa	14.48	20.11	2.32
$\Delta T_{MNT} / ^\circ C$ (by φ) ⁽⁴⁾	623.48	792.47	632.11
reaction heat of MNT ⁽⁵⁾ / J · g ⁻¹	987.55	1252.10	998.73
reaction heat of sample ⁽⁶⁾ / J · g ⁻¹	987.55	1212.05	195.76

Note: 1) C_p , the heat capacity of sample, calculated by Kopp's Rule^[10] and Dimoplon's Rule^[11] according to the composition of each sample; 2) Φ , the thermal inertia factor, calculated by Eq. (1); 3) φ , the thermal inertia factor, calculated by Eq. (2); 4) ΔT_{MNT} represents the adiabatic temperature rise corrected by Eq. (3); 5) reaction heat of MNT represents that of per unit mass of MNT; 6) reaction heat of sample represents that of per unit mass of sample.

从图 4 可以看出,样品 3 的温升速率曲线有两个峰,这表明样品 3 的分解至少包括两个反应,这与样品 1 和 2 的单峰相比,分解机理已经发生了变化,至少存在两步反应过程。根据样品 3 中组成(MNT 20.4%、硝酸 1.8%、硫酸 57.0%、水 20.8%),推测样品 3 在绝热测试过程中可能存在 MNT 的过硝化或高温氧化,然后过硝化产物二硝基甲苯(DNT)、TNT 及氧化产物会进一步分解。通过物质的标准摩尔生成焓^[12]计算硝酸分解的比放热量为 1607.94 J · g⁻¹,大于 MNT 的比放热量。根据 Benson 基团加和法^[13]先估算出 MNT、DNT 的标准摩尔生成焓,再计算得到 MNT 硝化生成 DNT 的反应热为 916.20 J · g⁻¹。同时,前人^[14]研究发现无论是二段硝化产物 DNT,还是三段硝化产物 TNT 分解的比放热量均大于 MNT。由这些热数据难以确切分析出样品 3 中究竟存在哪些反应,且样品 3 中硝酸含量很少,即使存在过硝化及氧化过程也只是其中的一小部分,反应还是以 MNT 的分解为主,且不论是过硝化或氧化,MNT 都会参与反应。所以,这里不详细分析过硝化或氧化在样品 3 反应中所占的比例,而全部当作是样品 3 中 MNT 的分解。由表 2 还可以发现,样品 3 的起始分解温度比纯 MNT 提前了 100 °C 左右,热稳定性明显下降。虽然从最大温升速率、最大压力来看,样品 3 的放热危险性反而降低了,但考虑到样品 3 中只含有 20.4% 左右的 MNT, MNT 的质量是样品 1 和 2 的 1/3 左右,所以,出现这种结果也是可以预期的。

实验中样品球的质量较大,在反应过程中的吸热量不可以忽略,引入修正系数 Φ ; 由于样品 3 中 MNT 质量较少,混酸质量较多,混酸的吸热不能忽略,为了能更直观地比较在不同混酸含量条件下 MNT 的放热特性,引入了另一个修正系数 φ 。

$$\Phi = 1 + \frac{M_b C_{p,b}}{M_s C_{p,s}} \quad (1)$$

$$\varphi = 1 + \frac{M_b C_{p,b} + M_{acid} C_{p,acid}}{M_{MNT} C_{p,MNT}} \quad (2)$$

$$\Delta T_{MNT} = \varphi \Delta T \quad (3)$$

$$Q'_{MNT} = C_{p,MNT} \times \Delta T \times \varphi \quad (4)$$

$$Q'_s = C_{p,s} \times \Delta T \times \Phi \quad (5)$$

式中, Φ 为以样品为对象的修正系数; φ 为以 MNT 为对象的修正系数; M_b 为样品球质量, g; $C_{p,b}$ 为样品球的比热容, J · g⁻¹ · K⁻¹; M_s 为样品的质量, g; $C_{p,s}$ 为样品的比热容, J · g⁻¹ · K⁻¹; M_{acid} 为样品中混酸的质量, g; $C_{p,acid}$ 为混酸的比热容, J · g⁻¹ · K⁻¹; M_{MNT} 为样品中 MNT 的质量, g; $C_{p,MNT}$ 为 MNT 的比热容, J · g⁻¹ · K⁻¹; ΔT 为

实测的绝热温升, °C; ΔT_{MNT} 为以 MNT 为参量校准后的绝热温升, °C; Q'_{MNT} 为单位质量 MNT 放热量, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; Q'_s 为单位质量样品放热量, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

比较样品 1 和 3 以 MNT 为参量校准后的绝热温升, 大量的混酸不仅使 MNT 的起始分解温度明显提前, 也使得绝热温升略有增加。进一步证明混酸的存在对 MNT 的热稳定性和分解的热危险性都有明显的影响。

比较表 2 中单位质量 MNT 的放热量发现, 样品 2 和 3 的值都大于 MNT 纯物质, 这进一步说明混酸的存在的确会使样品反应机理变得复杂, 而不仅仅是 MNT 的分解。正如 Ballod^[15] 指出, 在不同温度下硝酸分解是一个复杂的反应过程, 加上 MNT 的多段硝化也是一个复杂的反应过程。因此, 在不同混酸含量、不同反应温度下, 样品 2 和 3 中的放热量可不同。

3.3 动力学分析

为了进一步了解混酸对 MNT 分解特性的影响, 获取最大反应速率到达时间与温度的关系, 对 ARC 数据进行进一步分析。

根据文献[8, 16], 可知在绝热体系中, 温升速率与温度的关系如下:

$$\frac{dT}{dt} = A \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{\text{ad}}} \right)^n c_0^{n-1} \Delta T_{\text{ad}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

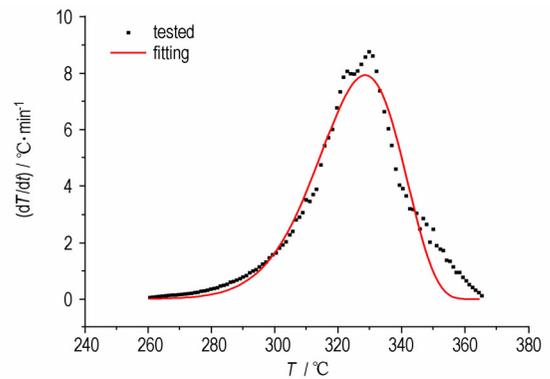
$$\text{令 } k^* = kc_0^{n-1} = c_0^{n-1} A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{dT}{dt} \left(\frac{\Delta T_{\text{ad}}}{T_f - T} \right)^n \Delta T_{\text{ad}}^{-1} \quad (7)$$

$$\text{对(7)式两边取对数得: } \ln k^* = \ln(Ac_0^{n-1}) - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

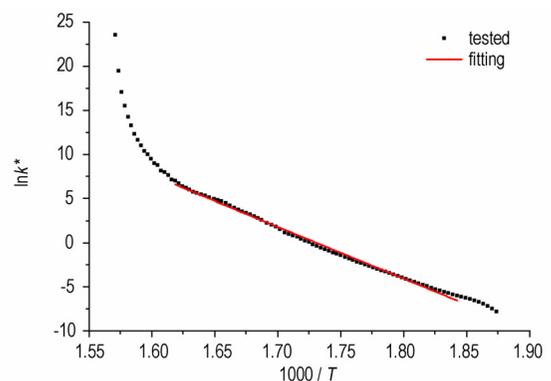
式中, T 为温度, K; t 为时间, min; A 为指前因子, min^{-1} ; T_f 为绝热条件下达到的最高温度, K; ΔT_{ad} 为绝热温升, K; n 为反应级数; c_0 为反应物起始浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; E 为表观活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为普适气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

利用 Origin 软件对式(6)进行非线性拟合, 求得参数 A 、 E 、 n , 并将得到的 n 代入(8)式中验证 $\ln k^*$ 对 $\frac{1}{T}$ 是否呈良好的线性关系。拟合曲线分别见图 5 ~ 图 7, 动力学参数计算结果见表 3。

由于样品 3 存在两步反应, 因此, 对实测曲线进行了分步拟合, 结果见图 7。图 5b、图 6b、图 7b 显示 $\ln k^* - 1/T$ 曲线在分解开始和结束阶段的线性关系不是很好, 一方面可能是测试存在一定误差, 另一方面也可能样品的分解反应并非是简单的基元反应, 直接用 Arrhenius 公式进行拟合存在一定的偏差。图中主体部分的线性关系很好, 所以, 仍采用拟合出的结果进行下一步计算。



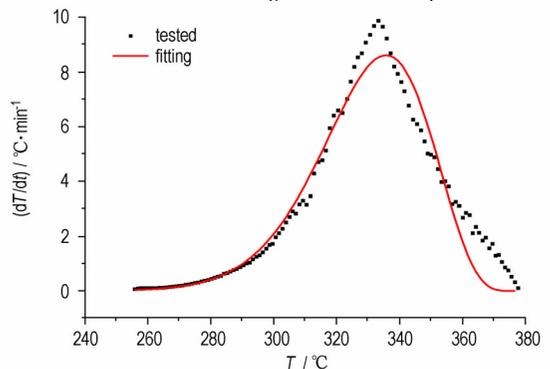
a. curves of temperature rise rate vs temperature



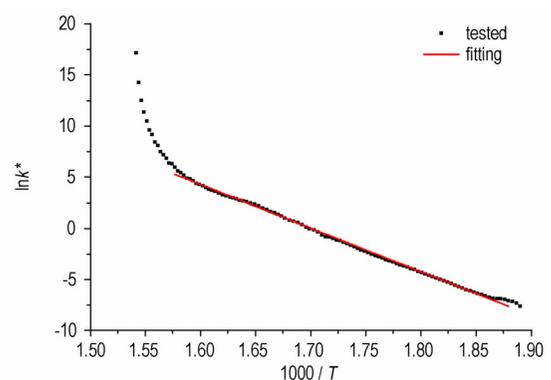
b. curves of $\ln k^* - 1/T$

图 5 样品 1 的实测值和拟合曲线

Fig. 5 Tested results and fitting curves of sample 1



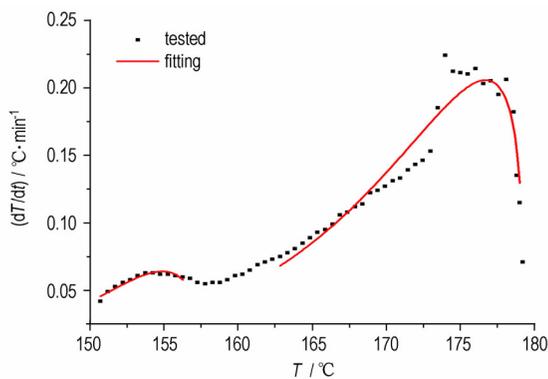
a. curves of temperature rise rate vs temperature



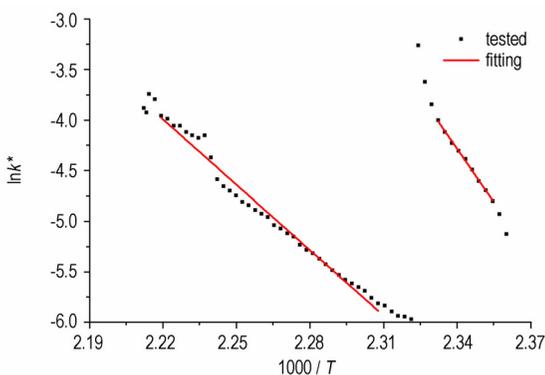
b. curves of $\ln k^* - 1/T$

图 6 样品 2 的实测值和拟合曲线

Fig. 6 Tested results and fitting curves of sample 2



a. curves of temperature rise rate vs temperature



b. curves of $\ln k^* - 1/T$

图7 样品3的实测值和拟合曲线

Fig.7 Tested results and fitting curves of sample 3

表3 3种样品的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of 3 samples by Eq. (6)

parameters	sample 1	sample 2	samples 3	
			first part	second part
$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	530.9	357.6	315.4	193.4
A / min^{-1}	6.1×10^{42}	1.2×10^{28}	1.9×10^{37}	5.6×10^{21}
n	6.34	4.75	0.6	0.29

Note: E is apparent activation energy. A is pre-exponential factor.

从表3中可以看出,3种样品的表观活化能均较高,这主要是因为求取动力学参数依赖于式(6)的绝热温升速率。由于 Φ 值的影响,使得实测的绝热温升曲线并非样品本身分解的曲线,而是经过样品球“钝化”之后的曲线,对此分析得到的动力学参数不是样品分解本身的特性,而是综合样品分解、样品球吸热、传热等信息的综合性参数。所以,需要通过式(9)近似计算出温度与绝热条件下最大温升速率到达时间的关系^[16],从而推算出最大温升速率达到24h所对应的引发温度 T_{D24} 。

$$\ln \theta = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) - \ln A \quad (9)$$

绝热条件下,样品球的吸热会减缓样品的初始放热速率,对最大温升速率到达时间产生影响,因此,通过 Φ 对其进行修正^[16-17]。

$$\theta_s = \theta / \Phi \quad (10)$$

式中, Φ 同式(1); θ 为实测的最大温升速率到达时间,s; θ_s 为样品的最大温升速率到达时间,s。

表4 3种样品绝热分解的 T_{D24}

Table 4 Adiabatic decomposition (T_{D24}) of 3 samples

parameters	sample 1	sample 2	samples 3	
			first part	second part
$T_{D24}^1 / ^\circ\text{C}$	308	292	117	106
Corrected $T_{D24}^2 / ^\circ\text{C}$	299	279	112	98

Note: 1) T_{D24} represents the temperature at which the time to maximum rate under adiabatic condition is 24 hours; 2) Corrected T_{D24} , T_{D24} corrected by Eq. (10).

从表4中看出,校准后样品1和2分解的 T_{D24} 分别为299,279 $^\circ\text{C}$,温度相对比较高;样品3中由于含有大量的混酸,存在MNT过硝化或氧化,产物再分解的可能性,MNT的分解机理发生了变化,样品分解的 T_{D24} (98 $^\circ\text{C}$)明显降低,危险性增加。

4 结论

(1) DSC分析表明,混酸含量越高,MNT物料体系的起始分解温度越低。

(2) ARC分析表明,在大量混酸条件下,MNT物料体系的起始分解温度只有150.7 $^\circ\text{C}$,比纯MNT提前了110 $^\circ\text{C}$ 左右;与MNT纯物质相比,大量混酸条件下MNT物料体系的最大温升速率到达时间为24h,所对应的引发温度 T_{D24} 明显降低,只有98 $^\circ\text{C}$ 。

(3)在实际工艺生产过程中,若发生甲苯硝化过程冷却失效,体系温度升高至150 $^\circ\text{C}$ 以上,或在98 $^\circ\text{C}$ 停留足够长的时间,都会引起混酸和MNT物料体系的迅速分解,导致反应失控,引发严重的事故。

参考文献:

- [1] 董云. 一硝基甲苯及其衍生物的开发(一)[J]. 化工中间体, 2003(23): 7-12.
DONG Yun. The development of mononitrotoluene and its derivatives(一)[J]. *Chemical Intermediates*, 2003(23): 7-12.
- [2] Brennecke H M, Kobe K A. Mixed acid nitration of toluene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1956, 48(8): 1298-1304.
- [3] Cox P R, Strachan A N. Two phase nitration of toluene- I [J]. *Chemical Engineering Science*, 1972, 21: 457-463
- [4] Chapman J W, Cox P R, Strachan A N. Two phase nitration of

- toluene-III [J]. *Chemical Engineering Science*, 1974, 29: 1247-1251.
- [5] Luo K M, Chang J G. The stability of toluene mononitration in reaction calorimeter reactor [J]. *Journal of loss prevention in the process industries*, 1998, 11(2): 81-87.
- [6] 陈利平, 陈网桦, 李春光, 等. 混酸中甲苯半间歇硝化过程的危险性研究 [J]. *中国安全科学学报*, 2007, 17(12): 102-106.
CHEN Li-ping, CHEN Wang-hua, LI Chun-guang, et al. Study on the hazards of semi-batch nitration process of toluene in mixed acids [J]. *China Safety Science Journal*, 2007, 17(12): 102-106.
- [7] 陈利平, 陈网桦, 李春光, 等. 一硝基甲苯硝化过程的热危险性 [J]. *火炸药学报*, 2008, 31(3): 36-40.
CHEN Li-ping, CHEN Wang-hua, LI Chun-guang, et al. Thermal hazard in the process of mononitrotoluene nitration [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(3): 36-40.
- [8] 陈利平. 甲苯硝化反应热危险性的实验与理论研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
CHEN Li-ping. Experiment and theoretical studies on thermal hazards of toluene nitration [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2009.
- [9] Cheng L P, Chen W H, Liu Y, et al. Toluene mono-nitration in a semi-batch reactor [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2008, 5(2): 37-47.
- [10] Paul W Cooper. *Explosives Engineering* [M]. New York: VCH, 1996.
- [11] Dimoplou W. Estimating specific-heat of liquid mixtures [J]. *Chemical Engineering*, 1972, 79(22): 64-66.
- [12] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. *物理化学* [M]. 第五版. 北京: 高等教育出版社, 2005.
FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang, et al. *Physical Chemistry* [M]. The fifth edition. Beijing: Higher Education Press, 2005.
- [13] Benson S W. *Thermochemical kinetics: methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters* [M]. New York: Wiley, 1976.
- [14] 陈利平, 陈网桦, 彭金华, 等. 二硝基甲苯硝化反应的热危险性分析 [J]. *含能材料*, 2010, 18(6): 706-710.
CHEN Li-ping, CHEN Wang-hua, PENG Jin-hua, et al. Thermal hazard analysis of dinitrotoluene nitration [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 706-710.
- [15] Ballod A P, Titarchuk T A, Ticker G S, et al. Heterogeneous-homogeneous Decomposition of HNO_3 [J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1989, 40(1): 95-100.
- [16] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter [J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 37: 1-30.
- [17] Stoessel F. *Thermal Safety of Chemical Processes* [M]. New York: Wiley-VCH, 2008.

Effect of Nitric-Sulfuric Mixed Acid on Thermal Stability of Mononitrotoluene

ZHOU Yi-shan, CHEN Li-ping, CHEN Wang-hua, YANG Ting

(Department of Safety Engineering, School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: To obtain the thermal decomposition characteristics of mononitrotoluene (MNT) with nitric-sulfuric mixed acid, differential scanning calorimeter (DSC) and accelerating rate calorimeter (ARC) were employed to test the thermal decomposition behaviors of pure MNT and its mixture with 5% and 79% nitric-sulfuric mixed acid. DSC results show that the mixed acid catalyzes the decomposition of MNT mixture. The more concentration the mixed acid, the lower initial decomposition temperature of MNT mixture. ARC results demonstrate that the initial decomposition temperature decreases from 260.7 °C (MNT) to 150.7 °C (MNT with 79% mixed acid), and the temperature at which the time to maximum rate is 24 h (T_{D24}) from 299 °C to 98 °C. Meanwhile, both the heat of reaction and the adiabatic temperature rise of MNT mixture increase a bit. Thus, the mixed acid decreases the thermal stability of MNT mixture, and increases the thermal hazards.

Key words: physical chemistry; mononitrotoluene (MNT); nitric-sulfuric mixed acid; accelerating rate calorimeter (ARC); differential scanning calorimetry (DSC); thermal stability

CLC number: TJ55; X937; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.015