

文章编号: 1006-9941(2010)06-0706-05

## 二硝基甲苯硝化反应的热危险性分析

陈利平, 陈网桦, 彭金华, 刘荣海

(南京理工大学化工学院安全工程系, 南京 210094)

**摘要:** 采用差示扫描量热仪(DSC)、绝热加速度量热仪(ARC)和反应量热仪(RC)对二硝基甲苯(DNT)硝化反应的热危险性进行了研究。DSC的测试结果表明产物梯恩梯(TNT)的起始分解温度是298.38℃, 低于DNT的起始分解温度; 而ARC的测试结果显示TNT的开始分解温度为232℃, 最大反应速率达到时间为24h时所对应开始温度 $T_{D24}$ 为224℃; 反应量热实验表明DNT硝化过程的放热剧烈, 且110℃时反应放热量是90℃的1.4倍, 这些热量中有很大一部分来自于副反应放热。因此, 该反应必须严格控制温度, 避免温度过高引起放热副反应加剧和产物的二次分解。

**关键词:** 安全技术及工程; 二硝基甲苯; 硝化反应; 热危险性; 反应量热

**中图分类号:** TJ55; TQ564

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.022

### 1 引言

在现行生产工艺中, 二硝基甲苯(DNT)经硝硫混酸硝化制取三硝基甲苯(TNT)的过程中, 硝化反应本身的放热量大, 同时还伴随着剧烈的放热副反应, 所以反应过程一旦发生冷却失效等意外状况时, 很可能会导致喷料乃至爆炸事故。如1987年和1991年, 国内分别有一条TNT生产线发生爆炸事故, 造成了严重的人员伤亡和财产损失。因此对于DNT硝化过程的热危险性进行分析, 具有重要的实际意义。然而, 目前国内外对TNT的研究大多侧重于TNT的降解、毒性、检测对环境的影响等方面<sup>[1-10]</sup>, 而对合成TNT过程中的热危险性研究几乎没有。为弥补这方面的空白, 现采用差示扫描量热仪(DSC)、绝热加速量热仪(ARC)、反应量热仪(RC)等多种测试分析手段, 对反应物DNT和产物TNT分解以及DNT硝化过程热危险性进行分析。

### 2 实验与分析

一般来说, 由失控反应导致事故的过程可概括为某些原因导致反应体系产热速率加快, 超出了冷却系统的移热速度, 使得体系温度升高, 反应速率加快并进

一步提高热产生速率, 在这种正反馈作用下, 体系将形成放热的自加速行为, 使体系温度在很短的时间内迅速升高, 这很可能会引发副反应、链反应等, 最终导致难以控制的灾难<sup>[11]</sup>。对于大多数反应而言, 反应失控引发的反应很可能是反应体系中有关物质的二次分解反应, 因此有必要对危险物质的热分解进行分析。所以本实验首先采用DSC和ARC对DNT硝化过程中的反应物DNT和产物TNT的热分解情况进行测试, 在此基础上进一步采用反应量热仪对硝化反应过程中的放热进行测试和分析。

#### 2.1 DSC实验

众所周知, 反应物DNT相对钝感, 高熔点的DNT常用作火药的增塑剂, 也可视为一种钝感炸药, 而产物TNT是目前常用的军用炸药, 所以在反应体系中, 这两种物质最危险。为此, 采用DSC对反应物DNT和产物TNT进行测试。

设备型号: DSC1; 生产商: 梅特勒-托利多公司。

实验条件: 升温速率 $4\text{℃}\cdot\text{min}^{-1}$ , 高压密封不锈钢坩埚, 空气中装样。

样品: 为了获取生产过程中DNT和TNT的热分解信息, 所用样品DNT、TNT分别参考实际生产条件由一硝基甲苯、DNT经硝化反应制取, 没有经过特别的提纯。其中DNT经过气相色谱分析发现试剂中2,4-DNT和2,6-DNT所占比例为96%~97%; TNT熔点为75℃左右。

DSC测试结果具有良好的重复性, 其实验结果如

收稿日期: 2010-07-27; 修回日期: 2010-10-18

作者简介: 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

图 1 所示。图 1 中 DNT 和 TNT 的第一个峰均为熔融吸热峰,其中 DNT 开始熔融温度为 47.04 °C, TNT 为 74.72 °C。由于两种样品并非纯净物,含有一定的异构体结构和杂质,故其吸热峰的起始温度低于纯物质的熔点<sup>[12]</sup>。TNT 的放热峰温为 299.37 °C,低于文献值 318.4 °C<sup>[13]</sup>,这主要是因为文献采用的升温速率为 10 °C · min<sup>-1</sup>,大于此处的 4 °C · min<sup>-1</sup>,升温速率加快,峰温和热分解开始温度均会相应升高,此外样品的纯度也可能对测试结果产生一定影响。

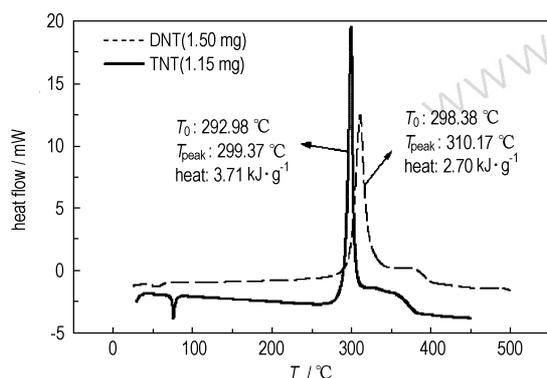


图 1 DNT 和 TNT 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of DNT and TNT

此外由 DSC 曲线可知, DNT 和 TNT 均存在分解放热峰,但 TNT 的起始分解温度较低(292.98 °C),放热量较大,放热更剧烈,所以考虑物质热分解危险的时候应首先考虑 TNT。

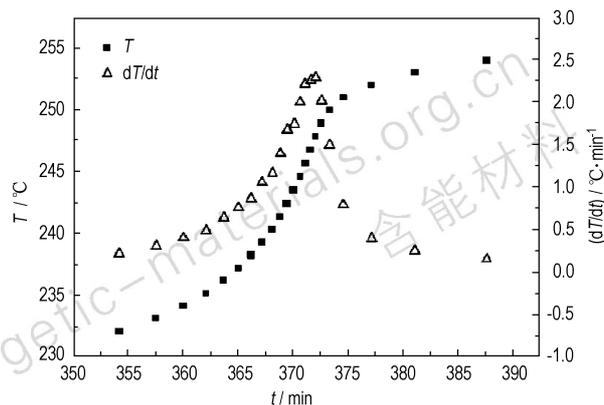
## 2.2 ARC 实验

DSC 的测试结果显示, TNT 的热分解危险性大,所以采用 ARC 对 TNT 的热分解情况进行进一步分析。实验所用绝热加速量热仪由 THT 公司生产,型号为 esARC,测试条件及实验结果如表 1、图 2 所示。

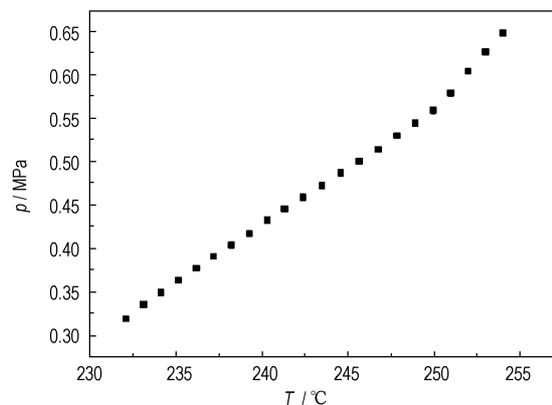
表 1 TNT 的 ARC 实验条件及实验结果

Table 1 ARC test conditions and test results of TNT

|   |       |
|---|-------|
| sample mass/g                                       | 0.10  |
| test-cell mass/g                                    | 5.97  |
| test-cell type                                      | Ti    |
| start temperature/°C                                | 180   |
| end temperature/°C                                  | 400   |
| temperature step/°C                                 | 5     |
| temperature rate sensitivity/°C · min <sup>-1</sup> | 0.02  |
| $\Phi$  | 23.59 |
| onset temperature/°C                                | 232.1 |
| final temperature/°C                                | 254.0 |
| adiabatic temperature rise/°C                       | 21.9  |



a. temperature and heating rate vs time



b. pressure vs temperature

图 2 TNT 的 ARC 测试结果

Fig. 2 ARC test results of TNT

由表 1 和图 2 可知, TNT 在 232 °C 左右开始分解,此时体系压力为 0.3 MPa,在分解反应进行了 18 min 之后,升温速率达到最大值 2.29 °C · min<sup>-1</sup>。

为进一步获取 TNT 分解时,最大反应速率达到时间与温度的关系,对实验数据进行进一步分析。

根据文献[14]可知在绝热体系中,温升速率与温度的关系如下式。

$$\frac{dT}{dt} = A \Delta T c_0^{n-1} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(\frac{T_i - T}{\Delta T}\right)^n \quad (1)$$

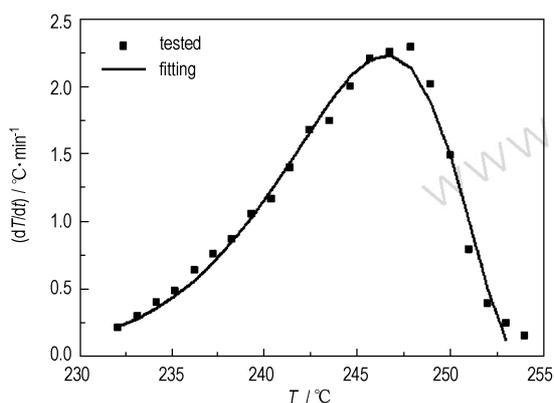
两边取对数后得到:

$$\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = \ln A + (n-1) \ln c_0 - \frac{E}{RT} + \ln \Delta T - n \ln\left(\frac{\Delta T}{T_i - T}\right) \quad (2)$$

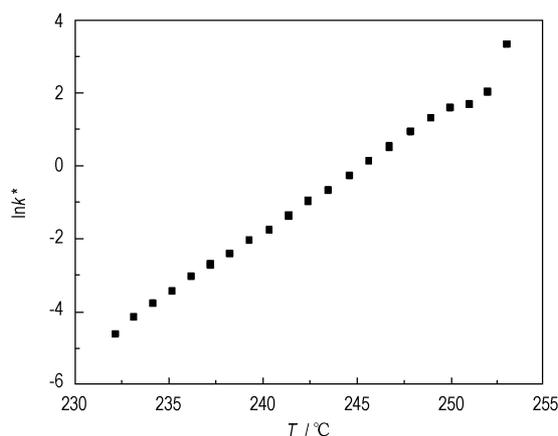
式中,  $T$  为温度, K;  $t$  为时间, min;  $A$  为指前因子, 单位随反应级数的变化而变化;  $n$  为反应级数;  $c_0$  为反应物起始浓度, mol · L<sup>-1</sup>;  $E$  为表观活化能, J · mol<sup>-1</sup>;  $T_i$  为绝热条件下达到的最高温度, K;  $\Delta T$  为  $T$  与开始放热温度指之差, K。

以  $A$ 、 $E$ 、 $n$  为所求参数,采用 origin 软件对上式进

行非线性拟合, 可得到这三个参数的最佳组合。实验数据及拟合曲线如图 3a 所示。拟合结果显示: TNT 分解的反应级数为 2.5, 表观活化能为  $759 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子为  $1.5 \times 10^{75} \text{ mol}^{-1.5} \cdot \text{L}^{1.5} \cdot \text{min}^{-1}$ 。将 2.5 代入  $\ln k^*$  的表达式后作图得到其与  $1/T$  ( $1/\text{K}$ ) 的关系如图 3b 所示, 显然反应级数为 2.5 时  $\ln k^*$  与  $1/T$  的线性关系较好。



a. test results and fitting curve of heating rate vs temperature



b.  $\ln k^*$  vs  $1/T$  assuming reaction order as 2.5

图 3 实测值及拟合结果

Fig. 3 Test results and fitting results in TNT decomposition

此处的活化能和指前因子明显偏大, 这主要是因为 TNT 分解时的反应速率不仅与温度有关而且与转化率有关<sup>[15]</sup>, 即由不同转化率处的反应机理不一样所导致。因此, 此处的活化能等参数不具有实际的物理化学意义, 仅为计算最大速率到达时间提供必要的计算参数。

而在活化能较大时, 可以采用近似公式推断温度  $T$  与绝热最大升温速率达到时间之间的关系, 具体如式(3)所示<sup>[14,16]</sup>:

$$\ln \theta = \frac{E}{R} \frac{1}{T} - \ln A \quad (3)$$

根据(3)式结合活化能、指前因子, 以及修正系数  $\Phi$  等参数可计算得到 TNT 在最大速率达到时间等于 24 h 所对应的温度  $T_{D24} = 224 \text{ }^\circ\text{C}$ , 该温度高于文献<sup>[17]</sup>指出的反应允许的最高温度  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 。这可能是由于硝硫混酸对 TNT 的分解具有催化作用。然而由于所用硝硫混酸在高温下会与 Ti 合金或不锈钢材质的样品池发生反应, 导致测试结果不准确, 所以没有进一步开展这一方面的研究。

### 2.3 RC 实验

在对物质热分解情况有所了解的基础上, 采用反应量热研究了 DNT 在 90, 100, 110  $^\circ\text{C}$  下硝化的放热情况。同时, 考虑到硝酸中含有水, 与硫酸混合过程中会放热, 故在 10  $^\circ\text{C}$  左右将硝酸加入硫酸中(空白实验), 以获得两种酸混合的热。

#### 2.3.1 试剂与仪器

实验所用反应量热仪型号为 RC1e, 由瑞士梅特勒-托利多制造。

实验所用硝硫混酸质量为 720 g, 硝酸/硫酸 = 18/82(质量比), 混酸中发烟硝酸为分析纯, 浓度  $\geq 95\%$ , 国药集团化学试剂有限公司生产; 硫酸为分析纯, 浓度为 95% ~ 98%, 上海化学试剂有限公司生产; 含 20% 游离  $\text{SO}_3$  的发烟硫酸: 分析纯, 上海振兴化工二厂有限公司生产。DNT 实验用量为 200 g, 其样品来源和 DSC 测试的样品一致。

#### 2.3.2 实验步骤

空白实验时先将混合好的硫酸(由浓硫酸和含 20%  $\text{SO}_3$  的发烟硫酸混合而成)加入反应釜中, 然后再滴加一定量的硝酸。

硝化反应实验时先将硫酸和 DNT 加入反应釜中, 升温至所需温度后, DNT 熔化并溶于硫酸中。接着用滴液漏斗缓慢加入计量的发烟硝酸, 加料结束后保温 100 min, 以使反应尽量完全。

#### 2.3.3 实验结果

空白实验和 90  $^\circ\text{C}$  时 DNT 硝化的放热曲线如图 4 所示。两者都是加料开始后便迅速放热, 但是对于空白实验, 体系为均相体系, 传热和传质均很快, 加料结束后很快停止放热; 而硝化反应体系由酸相和有机相两相组成, 加料结束后, 反应还没有完全结束, 所以放热速率曲线也是随着传质和反应的进行缓慢下降。

空白实验结果表明, 在上述实验条件下硝酸和硫酸接触时放出的热量为 44 kJ, 该值相对于硝化反应总反应热较大(见表 2)。表 2 中的  $C_{p1}$ 、 $C_{p2}$  分别指在设定温度下反应前 DNT、硫酸混合物的比热容和反应后

体系的比热容;  $\Delta H$  为反应的总放热量; 表 2 中的凝固点由反应产物经洗涤烘干后测得, TNT 的纯度越高, 凝固点越高; 得率由 (烘干后产物质量)/(DNT 全部硝化为 TNT 的理论质量) 计算得到。

由表 2 可知, 温度升高, 反应体系放出的热量也显著增大, 110 °C 的放热量甚至是 90 °C 的 1.4 倍, 而结合得率和凝固点可知产物得率和产物中 TNT 含量并未随温度升高而显著增大, 因而可以认为升高温度虽加快反应速率, 但同时也使得氧化反应等放热副反应加剧。该结果与文献<sup>[18]</sup> 表述一致: 在 85 ~ 115 °C 的范围内, 温度每下降 10 °C, 几乎能使氧化的强度减少一倍。

由表 2 同样可以发现在 90 ~ 110 °C 的范围内, 反应前后体系的比热容相对稳定, 也即温度对体系比热容的影响相对较小。

此外, 根据放出的热量、比热容、体系总质量等参数, 可以计算得到 90, 100, 110 °C 下反应放热在绝热条件下可以使体系达到的温度分别为 255, 265, 313 °C, 均超过了 TNT 分解的  $T_{D24}$  (224 °C)。因此反应放出的热量应及时移走, 否则将有可能导致 TNT 的分解乃至爆炸。

表 2 不同温度下 DNT 硝化的实验结果

Table 2 Test results of DNT nitration at different temperatures

| temperature / °C | feeding time / min | $C_{p1}$ / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | $C_{p2}$ / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | $\Delta H$ / kJ | thermal conversion after feeding / % | yield / % | freezing point of product / °C |
|------------------|--------------------|---|---|-----------------|--------------------------------------|-----------|--------------------------------|
| 90               | 146                | 1.61  | 1.65  | 244             | 92.9                                 | 81        | 75.4                           |
| 100              | 103                | 1.65  | 1.69  | 265             | 90.1                                 | 80        | 74.9                           |
| 110              | 94                 | 1.63  | 1.66  | 334             | 93.2                                 | 80        | 75.3                           |

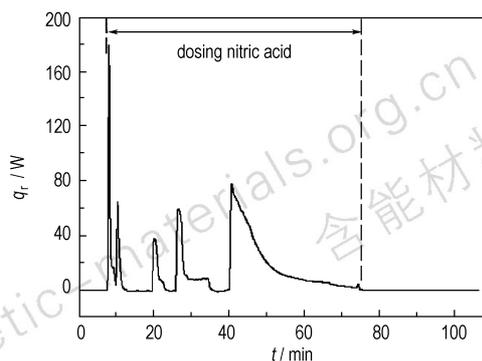
Note:  $C_{p1}$  represents specific heat of the mixture of DNT and concentrated sulfuric acid;  $C_{p2}$ , specific heat of products system;  $\Delta H$ , heat of reaction.

### 3 结 论

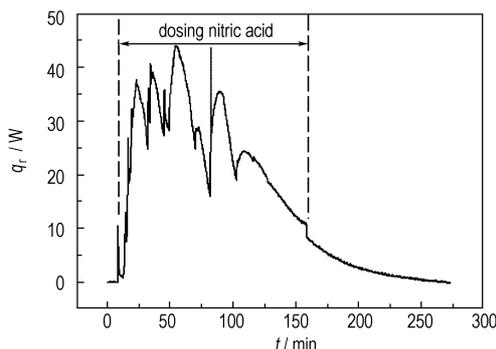
采用 DSC 和 ARC 分析了 DNT 和 TNT 的热分解情况, 在此基础上采用反应量热仪测试分析了硝化反应过程中放热特性, 经过讨论发现:

(1) 硝化反应制得的 TNT 在洗涤和烘干后, 物质发生分解反应的最大放热速率达到时间为 24 h 时所对应的开始温度为 224 °C。此温度没有考虑硝化反应体系中混酸对 TNT 分解的影响, 因此需要进一步寻找合适的测试分析手段, 获得更接近实际生产的安全参数。

(2) 在硝化反应体系放出的热量中, 有一部分来



a. blank experiment (adding nitric acid to sulfuric acid)



b. DNT nitration at 90 °C

图 4 DNT 放热速率随时间变化的曲线

Fig. 4 Curves of heat release rate vs time of DNT

自于高浓度的硝酸和硫酸混合时的放热。

(3) 随着温度的升高, 硝化反应体系放出的热量越大, 但是其中有很大一部分是由于氧化反应等副反应的放热。同时可以发现温度对体系的比热容的影响相对较小。

因此, 对于 DNT 的硝化反应, 在生产过程中必须严格控温, 以防止副反应加剧和产物的二次分解。

#### 参考文献:

- [1] Helena I F Amaral, Judite Fernandes, Michael Berg, et al. Assessing TNT and DNT groundwater contamination by compound-specific isotope analysis and  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  groundwater dating: A case study in Portugal[J]. *Chemosphere*, 2009, 77: 805-812.
- [2] WANG Zhong-you, YE Zheng-fang, ZHANG Mo-he, et al.

- Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by immobilized microorganism-biological filter [J]. *Process Biochemistry*, 2010, 45: 993–1001.
- [3] ZHANG Xin, LIN Yu-man, SHAN Xiao-quan, et al. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158: 566–570.
- [4] Robertson B K, Patrick K. Jjemba. Enhanced bioavailability of sorbed 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by a bacterial consortium [J]. *Chemosphere*, 2005, 58: 263–270.
- [5] Ellv P H Best, Susan L Spreche, Steven L Larson, et al. Environmental behavior of explosives in groundwater from the milan army ammunition plant in aquatic and wetland plant treatments. uptake and fate of TNT and RDX in plants.
- [6] ZHAENG Wei-xi, Joseph Lichwa, Matteo D'Alessio, et al. Fate and transport of TNT, RDX, and HMX in streambed sediments: Implications for riverbank filtration [J]. *Chemosphere*, 2009, 76: 1167–1177.
- [7] Hyun-Seok Son, So-Jin Lee, Il-Hyoung Cho, et al. Kinetics and mechanism of TNT degradation in  $\text{TiO}_2$  photocatalysis [J]. *Chemosphere*, 2004, 57: 309–317.
- [8] Joseph Wang, Sompong Thongngamdee. On-line electrochemical monitoring of (TNT) 2,4,6-trinitrotoluene in natural waters [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 485: 139–144.
- [9] Joseph Wang, Ron K. Bhada, Jianmin Lu, et al. Remote electrochemical sensor for monitoring TNT in natural waters [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 361: 85–91.
- [10] Moshe S Sagi-Ben, Ronen Z, Dahan O, et al. Sequential biodegradation of TNT, RDX and HMX in a mixture [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157: 2231–2238.
- [11] Strozzi F, Zaldivar J M, Kronberg A E, Westerterp K R. On-line runaway detection in batch reactors using chaos theory techniques [J]. *AIChE Journal*, 1999, 45(11): 2429–2443.
- [12] 陈志平. 梯恩梯凝固点测定方法的探讨 [J]. 火炸药, 1994(4): 35–38.  
CHEN Zhi-ping. Discussion on TNT freezing point determine method [J]. *Explosives & Propellants*, 1994(4): 35–38.
- [13] 刘振海. 分析化学手册(第八分册)——热分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.  
LIU Zhen-hai. Handbook of Analytical Chemistry (Division 8)——Thermal Analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [14] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter [J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 37: 1–30.
- [15] Theodor Grever. Thermal hazards of chemical reaction [M]. The Netherlands; ELSEVIER, 1994: 121–122.
- [16] 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.  
CHEN Li-ping. Experiment and Theoretical studies on thermal hazards of toluene nitration [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology.
- [17] 杨光, 华京. 梯恩梯 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1974.  
YANG Guang, HUA Jing. TNT [M]. Beijing: National Defence Industrial Press, 1974.
- [18] E. Ю. 奥尔洛娃著, 叶庆棠, 王忠桓, 李祐新译. 烈性炸药的化学及工艺学 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1965.  
E. Ю. Орлова, Trans by YE Qing-tang, WANG Zhong-huan, LI Hu-xin. Chemistry and Technology of High Explosive [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1965.

## Thermal Hazard Analysis of Dinitrotoluene Nitration

CHEN Li-ping, CHEN Wang-hua, PENG Jin-hua, LIU Rong-hai

(Department of Safety engineering, School of chemical engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Differential Scanning Calorimeter (DSC), Accelerating Rate Calorimeter (ARC) and Reaction Calorimeter (RC) were used to study thermal hazard of dinitrotoluene (DNT) nitration. DSC results show onset temperature  $T_0$  of trinitrotoluene (TNT) is 298.38 °C, which is lower than that of DNT. ARC results demonstrate that TNT starts to decompose at 232 °C, and  $T_{D24}$  of TNT decomposition is about 224 °C. Based on RC test results, there is a large amount of heat release during DNT nitration, and the heat generation at 110 °C is 1.4 times heat generation at 90 °C, in which a large part comes from the exothermal side reaction actually. Therefore, temperature should be controlled strictly to avoid acutely exothermal side reaction and product decomposition.

**Key words:** security technology & engineering; dinitrotoluene; nitration; thermal hazard; reaction calorimetry

**CLC number:** TJ55; TQ564

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.022