

文章编号: 1004-1656(2006)12-1424-04

# 苯甲酰肼与对硝基苯肼的热稳定性分析

蒋慧灵<sup>1</sup>, 卢文清<sup>2</sup>, 孙 斌<sup>3</sup>, 傅智敏<sup>1</sup>

(1. 中国人民武装警察部队学院消防工程系, 河北 廊坊 065000;

2. 福建泉州市泉港区消防大队, 福建 泉州 362801;

3. 中国人民武装警察部队学院消防指挥系, 河北 廊坊 065000)

**关键词:** 苯甲酰肼; 对硝基苯肼; 绝热加速量热仪; 热稳定性

**中图分类号:** O625.1   **文献标识码:** A

苯甲酰肼和对硝基苯肼在医药、农药、化工及橡胶等领域有着广泛的应用,这两种肼在热作用下会或快或慢地发生分解反应,放出热量,如果发生失控反应,则具有火灾和爆炸的危险。因此,研究这两种肼在热作用下的热分解过程对其安全生产、储存和使用具有重要的指导意义。目前,国际上多采用差热分析(Differential Thermal Analysis, DTA)或差示扫描量热分析(Differential Scanning Calorimeter, DSC)进行试验研究,而 DTA 和 DSC 只能对很少量的样品(通常为几毫克)进行测试,并且不能得出试验反应的压力,同时两种方法中不同的程序升温加热速率对物质的热分解特性曲线影响很大<sup>[1]</sup>,因而测试得到的初始分解温度存在一定的差异。由于受仪器的限制,其测试数据很难作为热危险评价指标,而国际上对于这两种物质的热稳定性测试也仅有 DSC 数据,因此,有必要采用绝热量热分析方法来研究两种肼的绝热分解过程。

绝热量热分析法是近年来国际上逐步推广使用的能够提供较高质量数据和更为有用测试结果的方法<sup>[2]</sup>。该方法主要是采用绝热加速量热仪(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)进行测试,由绝热功能的控制系统自动跟踪控制样品球的温度,从而使样品球的温度保持与样品的温度一致,因此可以在近似绝热条件下,测试样品由于物理变化和化学变化而引起的温度和压力随时间的变化,可广泛应用于反应性物质的热稳定性研究、放

热过程危险性评估、各种放热反应引起的火灾爆炸事故原因分析、反应性物质的宏观放热反应动力学参数的确定等诸多方面。

## 1 实验

### 1.1 实验条件

本实验测试的样品为上海某试剂厂生产的苯甲酰肼和对硝基苯肼。ARC 是由英国热危险技术公司(Thermal Hazard Technology, THT)生产,该仪器的操作温度范围为 0~500℃,压力范围为 0~20MPa,测试样品质量范围为 0.01~10.00 g;测试敏感度为 0.02℃·min<sup>-1</sup>。当热电偶探测到样品室的温升速度超过测试敏感度时,则视为样品开始发生放热反应。测试所使用的样品及测试条件见表 1。

表 1 样品与测试条件

Table 1 Test conditions for Benzoyl Hydrazine and *p*-Nitro Phenyl hydrazine

样品名称	苯甲酰肼	对硝基苯肼
样品质量/g	2.20	0.55
样品球质量/g	8.87	8.85
起始温度/℃	150	100
斜率敏感度/℃·min <sup>-1</sup>	0.02	0.02

### 1.2 结果与分析

实验得出两种肼的放热过程热分解曲线分别如图 1-图 4 所示,其热分解特性参数如表 2。

收稿日期: 2005-3-28; 修回日期: 2005-08-26

联系人简介: 蒋慧灵(1975-), 女, 讲师。Email: jhl3711@163.com

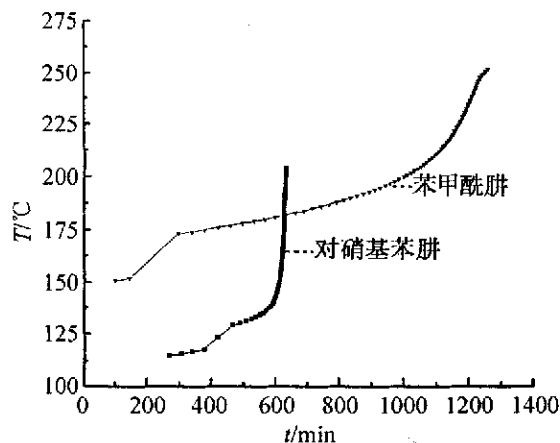


图 1 温度-时间曲线

Fig. 1 Curves of temperature vs. time

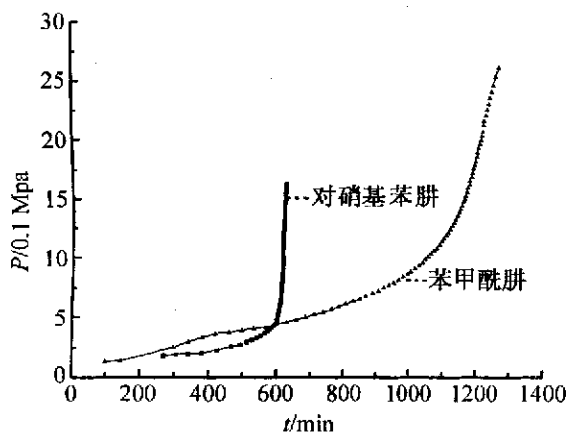


图 2 压力-时间曲线

Fig. 2 Curves of pressure vs. time

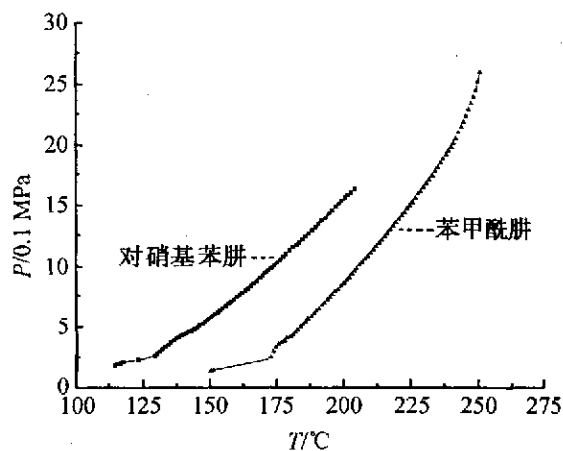


图 3 压力-温度曲线

Fig. 3 Curves of pressure vs. temperature

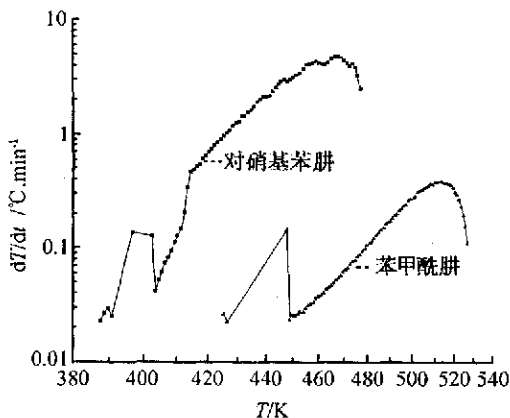


图 4 温升速率对数-绝对温度倒数曲线

Fig. 4 Curves of temperature rise vs. temperature

表 2 苯甲酰肼和对硝基苯肼的热分解测试结果

Table 2 Measured thermal decomposition characteristic data

样品名称	苯甲酰肼	对硝基苯肼
初始放热温度 $T_{0,s}/^{\circ}\text{C}$	150.60	114.46
最高放热温度 $T_{f,s}/^{\circ}\text{C}$	251.75	204.01
绝热温升 $\Delta T_{ad,s}/^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	101.15	89.55
初始放热温升速率 $m_{0,s}/^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	0.026	0.023
最高温升速率 $m_{m,s}/^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	0.37	4.82
最高温升速率处温度 $T_{m,s}/^{\circ}\text{C}$	237.63	194.57
最大温升速率时间 $\theta_{m,s}/\text{min}$	1110.07	361.75
最大压力 $P_{m,s}/\text{bar}$	25.99	16.30
单位质量最大压力 $\frac{P_{m,s}}{M}/\text{MPa} \cdot \text{g}^{-1}$	1.18	2.96

表中,下标 S 表示样品与样品室组成的反应系统,下标 0 为初始值, f 为最大值,  $\theta_{m,s}$  为从开始放热到出现最高温升速率所需要的时间,  $\frac{P_{m,s}}{M}$  为单位质量反应物产生的气体压力。

从实验数据看,采用 ARC 测试的数据的苯甲酰肼和对硝基苯肼的初始放热温度分别为 150.60°C 和 114.46°C,与 DSC 测试结果<sup>[3]</sup>分别为 223.0°C 和 159.0°C 相比,由于 ARC 绝热性好,得出的初始放热温度更低,测试结果更准确<sup>[2]</sup>。

从测试曲线和表 2 中数据可以看出,苯甲酰肼的初始放热温度 150.60°C 比对硝基苯肼的初始放热温度 114.46°C 高,前者最高温升速率  $0.37^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  明显要比后者  $4.82^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  低。另外,苯甲酰肼要经过一个较长时间的缓慢分解放热过程,反应开始 1110.07min 后,才能达到最高温升速率,最高温度为 251.75°C,最大压力为  $1.18 \text{ MPa} \cdot \text{g}^{-1}$ ,而对硝基苯肼很快能剧烈反应,在开始反应 330 min,反应系统温度达到 140°C 左右时,反应系统的温度和压力开始直线上升,最高温度

能升至 204.01℃, 压力最大为 2.96 MPa · g<sup>-1</sup>。从测试结果看, 对硝基苯肼比苯甲酰肼更容易反应。但是, 由于测试样品质量会对于反应产生很大的影响, 而实验过程中对硝基苯肼的测试质量远小于苯甲酰肼, 所以对硝基苯肼的最终放热温度却小于苯甲酰肼。因此, 为了修正质量、比热对测试结果的影响, 需对实验测试数据分析进行修正, 这样才能更科学地评价物质的热稳定性。

## 2 动力学参数的计算与测试数据的修正

实验条件下, 尽管由于样品球温度与样品温度一致, 样品不向环境散失热量, 具有较好的绝热性, 但是, 由于样品的热量除用来加热自身以外, 还有一部分用来加热盛装样品的样品球, 所以测试条件下得出的结果是样品和样品室组成的整个反应系统的温度。因此, 样品并未处于完全绝热条件, 所以, 需要引入热惰性因子  $\phi$ <sup>[4]</sup> 来修正测试数据, 从而可以更准确地分析最严重事故条件下即完全绝热条件下两种肼的热分解特性(样品分解热全部加热自身, 而不加热样品室), 评价其危险性。首先需要分析计算其反应动力学参数, 然后在此基础上进行绝热修正。

$$\phi = \frac{M\bar{C}_v + M_b\bar{C}_{v,b}}{MC_v} \quad (1)$$

式中,  $M$  和  $M_b$  分别为样品和样品球的质量,  $\bar{C}_v$  和  $\bar{C}_{v,b}$  分别为样品和样品球的比热容。

### 2.1 动力学参数的计算

伪逆矩阵法是求解绝热反应动力学参数的一种简单有效方法<sup>[3]</sup>。该方法是将放热反应的绝热温升速率方程表示为

$$\ln\left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_i / \Delta T_{ad}\right] = \ln A - \frac{E}{RT_i} + n \ln \frac{T_i - T_i}{\Delta T_{ad}} \quad (2)$$

将实验放热数据的温升速率  $(\frac{dT}{dt})_i$ , 和温度  $T_i$  代入(2)式, 构成一个超定方程组, 利用 MATLAB 软件可以得到该超定方程组的近似解, 即求得  $A$ ,  $E$  和  $n$ 。计算结果如表 3 所示。

表 3 用伪逆矩阵法求解得两种肼的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters calculated by pseudo-inverse matrix method

样品	$E/(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$A/\text{s}^{-1}$	$n$
苯甲酰肼	122.64	$8.37 \times 10^8$	0.73
对硝基苯肼	76.48	$4.07 \times 10^5$	2.39

从表 3 可以看出, 对硝基苯肼比苯甲酰肼具有更低的活化性能, 反应级数高, 指前因子小。因

此, 对硝基苯肼更容易反应, 反应速度更快, 具有较低的热稳定性。

### 2.2 实验数据的绝热修正

在已知反应动力学参数的基础上, 引入惰性因子即可对反应各参数进行绝热修正。绝热温升  $\Delta T_{ad}$ 、系统温升速率  $m_T$ 、绝热初始放热温度  $T_0$ 、绝热最高放热温度  $T_f$  以及绝热最大温升速率时间  $\theta_m$ 。与测量值之间的关系<sup>[1,2,5-7]</sup>分别如方程(3)~(7)所示。

$$\Delta T_{ad} = \phi \Delta T_{ad,s} \quad (3)$$

$$m_T = \phi \cdot m_{T_s} \quad (4)$$

$$T_0 = \left[ \frac{1}{T_{0,s}} + \frac{R}{E} \ln \phi \right]^{-1} \quad (5)$$

$$T_f = \phi \Delta T_{ad,s} + \left[ \frac{1}{T_{0,s}} + \frac{R}{E} \ln \phi \right]^{-1} \quad (6)$$

$$\theta_m = \frac{T_0^2}{T_{0,s}^2} \theta_{m,s} \quad (7)$$

经热惰性因子修正以后, 苯甲酰肼和对硝基苯肼在完全绝热条件下的热分解特性参数如表 4 所示。

表 4 修正后的苯甲酰肼和对硝基苯肼的热分解特性参数

Table 4 Thermal decomposition characteristic data modified by thermal inertia factor

样品名称	苯甲酰肼	对硝基苯肼
热惰性因子 $\phi$	2.21	5.67
初始放热温度 $T_0/^\circ\text{C}$	141.16	88.36
最高放热温度 $T_f/^\circ\text{C}$	364.50	596.38
绝热温升 $\Delta T_{ad}/^\circ\text{C}$	223.34	508.02
最高温升速率 $m_m/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	0.83	27.36
最大温升速率时间 $\theta_m/\text{min}$	1061.11	314.67

从表 4 给出的特性参数可知, 在绝热条件下, 苯甲酰肼的初始放热温度比对硝基苯肼的初始放热温度要高, 最高放热温度、绝热温升、最高温升速率以及单位质量压力都比对硝基苯肼的要小; 而苯甲酰肼的最大温升速率时间明显要比对硝基苯肼的最大温升速率时间长; 说明苯甲酰肼的热稳定性比对硝基苯肼好。用绝热分析法验证了苯甲酰肼中的甲酰基相对稳定, 活化性能较高, 使得苯甲酰肼的稳定性增强; 而对硝基苯肼的分子中的硝基, 则具有较高的活化性能, 使对硝基苯肼稳定性降低。

从表 2 与表 4 的对比分析来看, 在绝热条件下, 样品所放出的热量完全用于加热自身, 样品的绝热温升、最大温升速率以及最高放热温度都要

比实验条件下的测量值高,而初始放热温度与达到最大温升速率的时间要比实验条件下的初始放热温度小。因此,绝热条件下肼的热危险性比实验条件下的危险性大,修正后的结果对于评价热稳定性更具重要性。

### 3 结论

本文采用 ARC 进行测试,测试结果相比 DSC 测试更准确。用绝热分析法得出对硝基苯肼和苯

甲酰肼会在较低的温度发生放热反应,同时会分别伴随  $2.96 \text{ MPa} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $1.18 \text{ MPa} \cdot \text{g}^{-1}$  的压力产生,这将对压力容器产生较大的损耗,严重时会使容器炸裂从而形成大面积的火灾爆炸事故。而对硝基苯肼热稳定性更差,反应活化能低,反应级数高,一旦发生失控,将会产生大量热量,放热时间长,温升速率大,更具火灾危险性。因此,采用绝热分析法进行试验研究,以及针对实验进行绝热修正,对于研究物质的热稳定性十分必要,并且对于防火防爆更具有针对性。

### 参考文献

- [1] 朱华桥,钱新明,傅智敏. 两种硝铵炸药的绝热分解研究[J]. 含能材料,2003,11(1):46-49.
- [2] 傅智敏. 绝热加速量热法在反应性物质热稳定性评价中的应用[D]. 北京理工大学,2002.
- [3] Ando T, Fujimoto Y, Morisakis. Analysis of differential scanning calorimetric data for reactive chemicals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1991, 28: 251-280.
- [4] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter[J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 37: 1-30.
- [5] 朱华桥,钱新明,傅智敏. 伪逆矩阵法处理绝热测试数据[J]. 火炸药学报,2003,2(1):78-80.
- [6] 侯建德,傅智敏,黄金印. 物质热稳定性评估方法研究[J]. 消防科学与技术,2002,3(2):21-24.
- [7] 周新利,刘祖亮,吕春绪. 岩石乳化炸药绝热分解安全性的加速量热法分析[J]. 火炸药学报,2003,5(2):62-65.

## Adiabatic stability analysis of benzoyl hydrazine and *p*-Nitro phenyl hydrazine

JIANG Hui-ling<sup>1</sup>, LU Wen-qin<sup>2</sup>, SUN Bin<sup>3</sup> &, Fu Zhi-min

(1. Department of Fire Protection Engineering,

Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China;

2. Fire Protection Detachment of Quanzhou City, Quanzhou 362801, China;

3. Department of Fire Command, Chinese People's Armed Police Force Academy, Hebei Langfang 065000, China)

**Abstract:** In order to prevent fire even explosion accident caused by hydrazines in chemical industry, the adiabatic stability of benzoyl hydrazine and *p*-nitro phenyl hydrazine are tested by Accelerating Rate Calorimeter (ARC). Then pseudo-inverse matrix method is used to calculate dynamics parameters of the two samples respectively. Finally, the measured data are modified by considering of thermal inertia factor  $\phi$  of ARC. The results show that the initial exothermic temperature for benzoyl hydrazine is  $141.16^\circ\text{C}$ . with the maximum temperature being  $364.50^\circ\text{C}$  and the time to maximum self-heating rate is 1061.11 min. But the initial exothermic temperature for *p*-Nitro phenyl hydrazine is  $88.36^\circ\text{C}$ , with the maximum temperature being  $596.38^\circ\text{C}$  and the time to maximum self-heating rate is 314.67 min. It can be seen that *p*-nitro phenyl hydrazine is easier to explode and the explosion is more powerful.

**Keywords:** benzoyl hydrazine; *p*-Nitro phenyl hydrazine; adiabatic stability; accelerating rate calorimeter

(责任编辑 夏传琴)