

# Influence of organic base on the thermal stability of Nitromethane

Xinyi Zhang<sup>1,2,3</sup> Huixing Liang<sup>2,3</sup> Hongjun Luo<sup>2,3</sup> Huimin Lv<sup>2,3</sup> Ruwei Wang<sup>2,3</sup>

1. Process Safety and Crystal Form Laboratory of Yangtze River Pharmaceutical Group Jiangsu Haici Biological Pharmaceutical Co., Ltd, Taizhou, Jiangsu, 225300, China

2. Yangtze River Pharmaceutical Group, Taizhou, Jiangsu, 225300, China

3. National Key Laboratory of Advanced Drug Formulations for Overcoming Delivery Barriers, Taizhou, Jiangsu, 225300, China

## Abstract

Nitromethane has a wide range of applications, but its instability has led to frequent explosion accidents. Previous scholars have conducted extensive research on the decomposition reaction of nitromethane. This paper first summarizes and analyzes the research results of predecessors, and uses differential scanning calorimetry and adiabatic accelerated calorimetry to experimentally test and analyze the thermal decomposition characteristics of nitromethane and nitromethane containing different organic bases. By comparing the runaway reaction conditions of nitromethane ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) in different organic bases, this study focuses on its thermal stability in DBU. The experiments show that based on the analysis of the initial decomposition temperature, the thermodynamic stability of nitromethane mixed with DBU significantly decreases, and the initial exothermic temperature is significantly advanced from 260.68°C to 41.86°C. According to the analysis of the time to maximum rate of adiabatic thermal explosion (TMRad), the temperature  $\text{TD}_{24}$  corresponding to TMRad of 24 hours is significantly advanced from 233.20°C to 9.70°C. If cooling failure occurs at room temperature, this system is highly likely to experience a runaway reaction, leading to an explosion accident.

## Keyword

Nitromethane; organic base; thermal stability

## 有机碱对硝基甲烷热稳定性的影响

张心意<sup>1,2,3</sup> 梁慧兴<sup>2,3</sup> 罗宏军<sup>2,3</sup> 吕慧敏<sup>2,3</sup> 王如伟<sup>2,3</sup>

1. 扬子江药业集团江苏海慈生物药业有限公司工艺安全与晶型实验室, 中国·江苏泰州 225300

2. 扬子江药业集团有限公司, 中国·江苏泰州 225300

3. 克服递药屏障高端制剂全国重点实验室, 中国·江苏泰州 225300

## 摘要

硝基甲烷的应用领域非常广泛, 但一直以来, 硝基甲烷的不稳定性造成的爆炸事故屡见不鲜。前人学者们对硝基甲烷的分解反应已经研究很多, 本文首先总结和分析了前人的研究成果, 并利用差示扫描量热仪和绝热加速量热仪对硝基甲烷及含不同有机碱的硝基甲烷的热分解特性进行了实验测试和数据分析, 通过对比硝基甲烷( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ )在不同有机碱中的失控反应情况, 本研究重点考察了其在DBU中的热稳定性。实验表明, 基于起始分解温度分析, 硝基甲烷与DBU混合后的热力学稳定性明显下降, 起始放热温度由260.68°C显著提前至41.86°C, 根据绝热条件下热爆炸形成时间TMRad分析, TMRad为24h所对应的温度 $\text{T}_{\text{D}24}$ 由233.20°C显著提前至9.70°C, 室温下若发生冷却失效该体系极有可能发生失控反应, 导致爆炸事故的发生。

## 关键词

硝基甲烷; 有机碱; 热稳定性

## 1 引言

硝基甲烷(Nitromethane), 是一种有机化合物, 化学式为 $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , 为无色油状液体, 微溶于水, 溶于乙醇、乙醚和二甲基甲酰胺和氢氧化钠溶液, 可用于有机合成, 亦

可作为有机溶剂, 在化工生产中应用广泛, 在水中  $\text{pKa}$  约为 10.2, 反应过程中经常采用有机碱作为硝基甲烷反应中的缚酸剂, 但硝基甲烷是具有爆炸性的最简单的硝基化合物, 属于易制爆危险化学品(易制爆危险化学品名录 2017 年版), 这一危险特性导致涉及硝基甲烷的安全事故频发, 使其安全问题更加突出。2011 年 5 月, 淄博宝源化工股份有限公司发生爆炸事故, 直接原因就是硝基甲烷车间粗品精馏过程中

【作者简介】张心意(1992-), 男, 中国湖北随州人, 本科, 中级注册安全工程师, 从事化工工艺热安全研究。

固体残留物发生热分解而爆炸。因此,研究有机碱对硝基甲烷热稳定性的影响具有重要的实际意义。

目前已有关于硝基甲烷热分解危险性的研究,邵理云利用 C80 微量热仪对不同升温速率下硝基甲烷的热分解特性进行了试验研究<sup>[1]</sup>,徐凯进行了硝基甲烷及其分解产物的从头算分子动力学研究<sup>[2]</sup>,肖鹤鸣和江明从实验和分子轨道计算两个方面对硝基甲烷热解动力学和机理作了综述<sup>[3]</sup>。研究易分解化学品中杂质对其分解性质的影响很有意义,蒋慧灵和闫松<sup>[4]</sup>研究了水分对过氧化苯甲酸叔丁酯的影响<sup>[4]</sup>,孙占辉研究了无机酸对硝酸铵热稳定性的影响<sup>[5]</sup>,杨帆研究了乙酸对过氧化氢热稳定性的影响<sup>[6]</sup>。硝基甲烷是一种弱酸性化合物,在使用过程中通常会加入有机碱形成碳负离子,有机碱的加入可能导致硝基甲烷的热稳定性发生改变,但有机碱对硝基甲烷热稳定性影响的研究尚未查找到相关文献。因此,探讨有机碱对硝基甲烷热稳定性的影响对于硝基甲烷在化工生产中的安全使用以及预防此类物质引起的事故具有重要意义。

物质的热稳定性是指物质在特定的加热条件下,加热期间内保持其固有特性的能力,是物质本身的属性。目前,评估物质热稳定性的试验方法主要有差热分析法(DTA)、差示扫描量热分析法(DSC)、快速筛选法(RSD)以及绝热量热法(ARC)。本研究采用差示扫描量热仪(DSC)、加速量热仪(ARC)对不同有机碱与硝基甲烷的混合溶液的稳定性进行了系统评估,并通过与硝基甲烷的对比,分析有机碱对硝基甲烷热稳定性的影响,以期对硝基甲烷在化工生产中的安全使用、储存和运输提供指导。

## 2 试验

### 2.1 试剂

试剂名称	含量	供应商
硝基甲烷	≥99.0%	国药
三乙胺	≥99.0%	国药
DBU	99.32%	毕得医药
吡啶	99.5%	麦克林
哌啶	≥99.0%	润景化工

### 2.2 仪器

差示扫描量热仪:试验所用差示扫描量热仪(DSC)由美国TA公司生产,仪器型号为DSC25,操作温度范围为-40~400℃,温度准确度±0.1℃,量热灵敏度为0.04μW。

绝热加速量热仪:试验所用绝热加速量热仪(ARC)由英国THT公司生产,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0.01~10.00g,测试阈值为0.02℃/min。

### 2.3 试验方法

DSC热稳定性测试:依据《化学物质的热稳定性测定差示扫描量热法(GB/T 22232-2008)》,用5℃/min升温速

率对样品进行测试。

ARC热稳定性测试:依据《化学危险品的热稳定性评价指南第一部分-加速量热仪法(SN/T 3078.1-2012)》,运用H-W-S(加热-等待-搜寻)模式对样品进行测试,先将样品加热至40℃,稳定15min后开始检测样品的放热速率,检测时间为10min,检测的阈值为0.02℃/min,当样品放热速率超过检测阈值时进入绝热模式,若检测不到放热,则温度升高5℃,进入下一个“H-W-S”循环。

## 3 结果与讨论

### 3.1 热稳定性分析

采用差示扫描量热仪对含不同有机碱的硝基甲烷进行热稳定性分析,热流曲线都有1个明显的放热峰。对放热峰进行分析,便可得到其实放热温度 $T_0$ 、峰值温度 $T_p$ 、放热量 $H$ 等参数,见表1。

表1 含不同有机碱的硝基甲烷的DSC热分解参数

升温速率	有机碱的种类	硝基甲烷/有机碱	起始放热温度 $T_0/^\circ\text{C}$	峰值温度 $T_p/^\circ\text{C}$	放热量 $H/(\text{J/g})$
5℃/min	无	N/A	223.97	397.99	2364.3
5℃/min	吡啶	1:1	145.15	374.27	2331.8
5℃/min	DBU	1:1	51.09	227.09	1756.8
5℃/min	哌啶	1:1	109.22	281.68	2335.5
5℃/min	三乙胺	1:1	136.47	251.63	2513.0

采用绝热加速量热仪对硝基甲烷及硝基甲烷与DBU混合溶液(质量比1:1)进行ARC热稳定性测试,“加热-等待-搜寻”测试模式下都有一段明显的分解放热现象,对放热数据进行分析,便可得到初始放热温度、初始升温速率、最大升温速率、最大压升速率、绝热温升、比放热量等参数,见表2。

表2 硝基甲烷及硝基甲烷与DBU混合溶液ARC测试结果

特性参数	硝基甲烷	硝基甲烷与DBU混合溶液(质量比1:1)
初始放热温度/ $^\circ\text{C}$	260.68	41.86
初始升温速率/ $(^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	0.036	0.080
最大升温速率/ $(^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	474.37	7742.67
最大压升速率/ $(^\circ\text{C}\cdot\text{bar}^{-1})$	12.50	106.15
绝热温升 $\Delta T_{ad}/^\circ\text{C}$	>104.74	>258.14
比放热量/ $(\text{J/g})$	>733.18	>1657.26

### 3.2 硝基甲烷及硝基甲烷/DBU的TMRad分析

TMRad是一个反应动力学参数的函数,表示绝热条件下热爆炸形成时间,或绝热条件下最大反应速率到达时间,是热危险性评价中非常重要的参数。如果初始条件 $T_0$ 下的活动放热速率 $q_0$ 已知,且已知反应物料的比热容 $C_p$ 和反应活化能 $E$ ,则TMRad可以计算得到。计算公式为

$$\text{TMR}_{ad}(T) = \frac{c_p R T_0^2}{q_0 e^{-\frac{E}{RT_0}} E}$$

因为  $q_0$  是温度的指数函数, 所以 TMRad 随温度呈指数关系降低, 且随活化能的增加而降低。本文计算了硝基甲烷、硝基甲烷/DBU 的 TMRad 为 24h 所对应的温度  $T_{D24}$ , 结果见表 3

在绝热条件下, 当环境温度达到 233.2℃, 经过 24h, 硝基甲烷热分解达到最大反应速率; 在绝热条件下, 当环境温度达到 9.7℃, 经过 24h, 硝基甲烷/DBU 热分解达到最

大反应速率, 说明含有有机碱与硝基甲烷的反应体系, 即使在室温下, 一旦发生冷却失效, 也会有反应失控的风险。

表 3 硝基甲烷及硝基甲烷与 DBU 混合溶液 TMRad 分析结果

物料	有机碱的种类	硝基甲烷/DBU	起始放热温度 $T_0/^\circ\text{C}$	$T_{D24}/^\circ\text{C}$
硝基甲烷	无	N/A	260.68	233.2
硝基甲烷	DBU	1:1	41.86	9.7

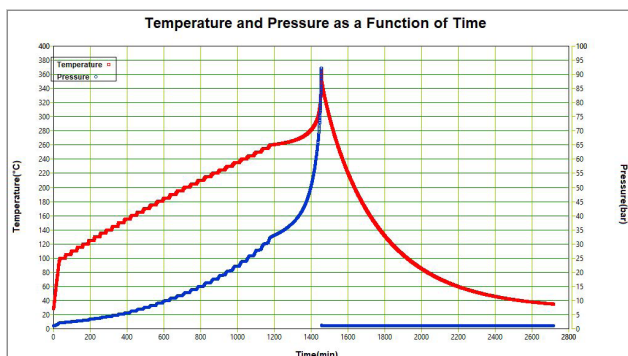


图 1 硝基甲烷的绝热加速量热仪测试谱图

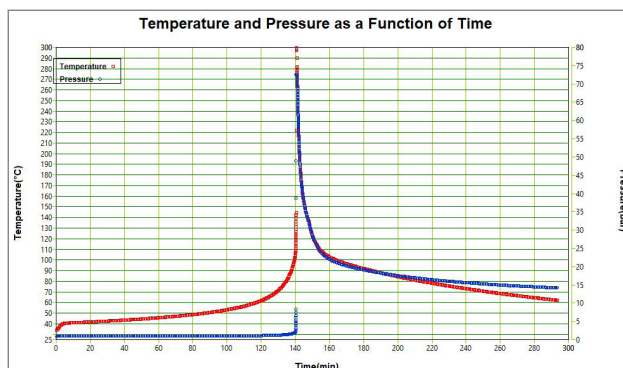


图 2 硝基甲烷/DBU 的绝热加速量热仪测试谱图

## 4 结论

1) 差示扫描量热仪的分解实验表明, 不同的有机碱均会降低硝基甲烷的起始分解温度, 其中 DBU 的降低效果最为明显。

2) 硝基甲烷的  $T_{D24}$  为 233.2℃; 硝基甲烷/DBU 的  $T_{D24}$  为 9.7℃。环境或反应温度越高, 样品越容易发生热失控反应。

3) 硝基甲烷在进行反应时, 若使用了有机碱作为碱或缚酸剂, 应考虑有机碱对硝基甲烷热分解的催化作用。硝基甲烷遇有机碱存在更容易分解的特性。

## 参考文献

[1] 邵理云. 硝基甲烷热分解危险特性研究[J] Journal of Safety and Environment (安全与环境学报) 2012 12(3): 182-184.

[2] 徐凯. 硝基甲烷及其分解产物的从头算分子动力学研究[J] Journal of Safety and Environment (安全与环境学报) 2012 12(3): 182-184

[3] 肖鹤鸣, 江明. 硝基甲烷的热解反应动力学和机理[J] 火炸药学报 1988, 36-40

[4] 蒋慧灵, 闫松, 魏彤彤. 水分对过氧化苯甲酸叔丁酯热稳定性的影响[J] CIESC Journal (化工学报) 2011 62(5): 1290-1295

[5] 孙占辉, 孙金华, 陆守香, 申世飞. 无机酸对硝酸铵热稳定性影响的研究[J] China Safety Science Journal (中国安全科学学报) 2005 15(9) 57-62

[6] 杨帆, 钱新明, 黄平, 刘丽琼. 乙酸对过氧化氢热稳定性的影响[J] Journal of Safety and Environment (安全与环境学报) 2012 12(5) 165-169