

文章编号: 1006-9941(2016)05-0497-06

乌洛托品的热分解动力学

彭浩梁¹, 陈利平¹, 路贵斌¹, 张彩星¹, 周奕杉¹, 李永坚², 陈网桦¹

(1. 南京理工大学化工学院安全工程系, 江苏 南京 210094; 2. 山西江阳化工有限公司, 山西 太原 030041)

摘要: 为获得乌洛托品其热分解动力学参数, 采用差示扫描量热仪(DSC)和绝热加速量热仪(ARC)对其热分解过程进行了测试。DSC 结果表明, 乌洛托品的热分解属于吸放热耦合的过程, 其等温测试中的两个放热峰对应的表观活化能均为 $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 利用 AKTS 软件计算得其最大温升速率到达时间为 24 h, 所对应的温度 T_{D24} 为 $216.26 \text{ }^\circ\text{C}$ 。ARC 测试结果表明, 乌洛托品的起始分解温度为 $230.28 \text{ }^\circ\text{C}$, T_{D24} 为 $212.5 \text{ }^\circ\text{C}$, 与基于等温 DSC 数据的预测结果($216.26 \text{ }^\circ\text{C}$)基本一致。

关键词: 乌洛托品; 差示扫描量热(DSC); 绝热加速量热(ARC); 热动力学

中图分类号: TQ565; O38

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.012

1 引言

乌洛托品(六亚甲基四胺)应用广泛, 可用作树脂和塑料的固化剂、发泡剂、橡胶硫化的促进剂、纺织品的防缩剂等; 可作为重要的有机合成原料, 用来生产氯霉素、制造农药杀虫剂等^[1-2]。同时, 乌洛托品可与发烟硝酸反应生成爆炸性很强的“旋风炸药”黑索今(RDX)^[3], 也可与醋酸、醋酸酐和硝酸铵等作为奥克托今(HMX)的合成原料^[4-5]。乌洛托品属于易燃品和易制爆品。在 1957 年, Stranski I N 等^[6]就开始对乌洛托品的蒸气压和熔点进行研究; Evgeni A Gusevd 等^[7]采用差热分析法(DTA)对乌洛托品在密闭坩埚内的热分解行为进行了定性研究, 但未对其进行深入的动力学分析与计算; Gurdip Singh 等^[8]利用热重测试分析了乌洛托品与高氯酸盐、锰、锌混合晶体的热分解情况, 发现该混合物在高温下会发生爆炸。王鼎^[9]等研究了离子液体对乌洛托品硝化制备黑索今(RDX)的影响, 发现离子液体能显著影响 RDX 的收率, 对该反应有明显的催化作用; 易文斌^[10]将乌洛托品置于含氟介质中硝化制备 RDX, 发现在这种环境

下, 反应会比传统方法产生更少的废酸和硝酸盐, 且此含氟相经过简单的处理就可重复使用, 其催化活性不受影响。虽然前人已对乌洛托品进行了一些研究, 但对其热分解行为及动力学参数计算的研究甚少。为此, 本研究利用差示扫描量热仪(DSC)及绝热加速量热仪(ARC)对乌洛托品进行动态、等温和绝热测试, 计算了其分解动力学参数, 以期能为乌洛托品的生产、储存及运输提供参考。

2 实验样品及测试条件

乌洛托品: 纯度 $\geq 99\%$, 白色结晶, 国药集团化学试剂有限公司生产。

2.1 DSC 测试

仪器: 法国赛塔拉姆(SETARAM)公司生产的差式扫描量热仪 DSC131EVO。

测试条件: DSC 测试所用样品池均为带镀金垫片的不锈钢高压坩埚, 耐压 15 MPa 。动态 DSC 测试时, 升温速率分别为 $1, 2, 4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围为室温 $\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$, 样品质量为 $(1 \pm 0.02) \text{ mg}$; 等温 DSC 测试温度分别为 $223, 226, 230, 233 \text{ }^\circ\text{C}$, 样品质量为 $(3 \pm 0.02) \text{ mg}$ 。动态及等温测试的气氛均为氮气, $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2 ARC 测试

仪器: 加速度量热仪(es-ARC), 英国 THT 公司生产, 温度测试范围: 室温 $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$, 压力测试范围: $0 \sim 15 \text{ MPa}$ 。

测试条件: 测试模式为加热-等待-搜索(HWS), 加

收稿日期: 2015-06-29; 修回日期: 2015-09-12

基金项目: 国家自然科学基金资助(51204099)

作者简介: 彭浩梁(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事化工工艺热安全方面的研究. e-mail: 569450766@qq.com

通信联系人: 陈网桦(1968-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事化工工艺热安全、爆炸与安全防护、安全评价技术研究。

e-mail: chenwh_nust@163.com

热温度梯度为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 检测灵敏度为 $0.02\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 等待时间为 15 min , 测试温度范围为 $180\sim 340\text{ }^{\circ}\text{C}$; 样品球为哈氏合金球, 样品球的质量为 14.008 g , 比热容为 $0.42\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 样品质量为 0.802 g 。

3 实验结果与讨论

3.1 动态 DSC 测试

乌洛托品的动态 DSC 测试结果见图 1。

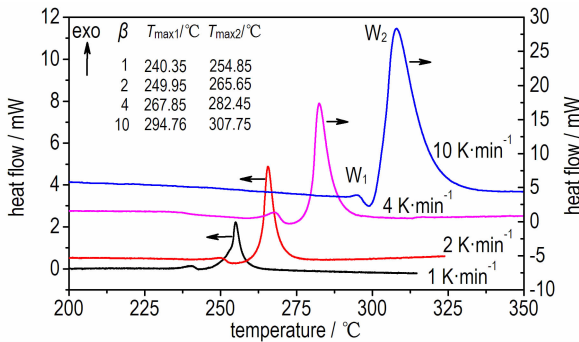


图 1 乌洛托品的动态 DSC 曲线

Fig.1 Dynamic DSC curves of urotropin

由图 1 可以看出, 乌洛托品的动态 DSC 曲线中有 2 个放热峰、1 个吸热峰, 其中第一个放热峰记作 W_1 , 第二个放热峰记作 W_2 。根据图 1, $1, 2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $4, 10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的吸热峰分别位于乌洛托品熔点 ($263\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的左右两侧, 所以判断吸热峰对应乌洛托品的熔融过程。由于分解和熔融过程发生重叠, 因此无法获得准确的分解热和熔融热。

DSC 数据的常用分析方法有 Friedman 法^[11]、Kissinger 法^[12] 和 Ozawa 法^[13] 等。而乌洛托品由于分解放热伴随着相变吸热, 通过放热量计算热转化率的方法计算动力学参数行不通^[14], 故本研究采用 Kissinger 法计算其相关动力学参数。

Kissinger 方法认为曲线峰顶温度 T_{max} 处反应速率最大, 非等温、非均相反应的动力学方程可转化为式 (1):

$$\ln \frac{\beta}{T_{\text{max}}^2} = \ln \frac{RA}{E} - \frac{E}{RT_{\text{max}}} \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, R 为普适气体常数, $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, E 为活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, A 是指前因子, s^{-1} 。

通过测试不同升温速率下乌洛托品的一组差热曲线, 得 T_{max} , 进而得到 $-\ln(\beta/T_{\text{max}}^2) - 1/T_{\text{max}}$ 拟合曲线, 结果如图 2 所示, 由拟合所得直线的斜率和截距计算得到

活化能 E 和指前因子 A 。由图 2 可以看出, 两条拟合直线的斜率基本相同, 但拟合结果的相关系数较差, 分析可能是因为放热峰峰值受到了吸热过程的影响。依据 Kissinger 法计算得到两个放热峰 W_1 和 W_2 的反应活化能分别为 $90.62\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $99.77\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

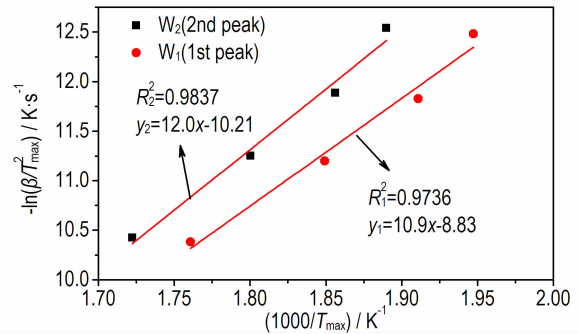


图 2 Kissinger 方法所得动力学参数的拟合结果

Fig.2 Fitting results of kinetic parameters obtained from Kissinger method

3.2 等温 DSC 测试

3.2.1 测试结果与分析

动态 DSC 测试结果表明在乌洛托品的分解反应均伴随有相变, 为了尽量减小相变对其分解的影响, 尝试在低于动态条件下吸热信号的温度范围内 ($223, 226, 230, 233\text{ }^{\circ}\text{C}$) 进行等温实验, 测试结果见图 3 和表 1。

表 1 乌洛托品等温 DSC 的实测结果

Table 1 Isothermal DSC data of urotropin

T/°C	m/mg	peak	h/mW	t/min	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
223	3.01	P ₁	0.115	57.2	29.96
		P ₂	1.106	206.9	675.80
226	3.02	P ₁	0.137	48.42	31.03
		P ₂	1.284	166.2	742.80
230	2.98	P ₁	0.141	39.7	24.41
		P ₂	1.675	128.8	627.57
233	3.02	P ₁	0.170	33.1	22.99
		P ₂	2.069	102.6	656.65

Note: P₁ and P₂ respent the first and second exothermic peaks in isothermal test. h is peak height. t is appearance time. ΔH is decomposition heat.

由图 3 可以看出, 乌洛托品在等温测试过程中也存在两个放热峰 (P₁ 和 P₂)。从图 3a 可以看出, 其 DSC 曲线均为钟状, 从图 3b 转化率曲线可以看出, 该转化率曲线由两个“S”型曲线组成, 据此可判断该分解反应为自催化分解反应^[15]。

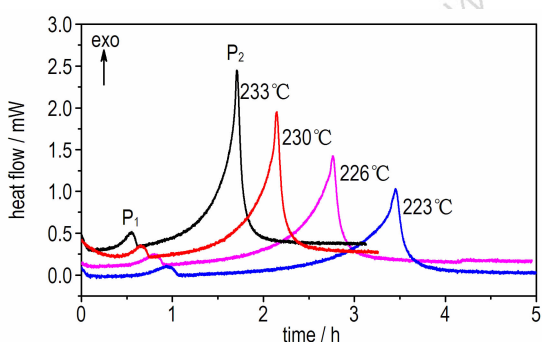
在等温条件下, 活化能可以通过最大放热速率 q_m

与温度 T 的关系求得^[16-19]：

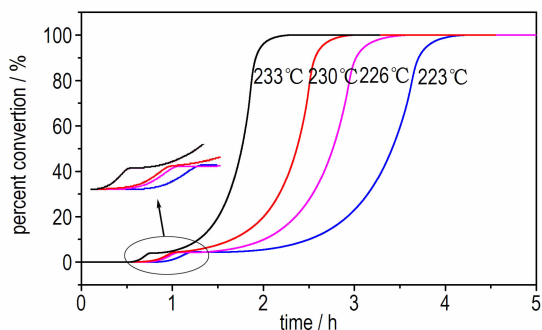
$$\ln A' = -\Delta H A \gamma \alpha_m^{1-x} (1-\alpha_m)^{1-y} \quad (2)$$

$$\ln(q_m/D_0) = \ln A' - E/RT \quad (3)$$

式中, ΔH 为总放热量, kJ ; A 为指前因子, s^{-1} ; γ 为该物质最终分解的质量分数; α_m 表示到达最大放热速率时样品的转化率; x 与 y 为反应机理的特征常数, 在自催化反应的动力学计算中, 物料的分解先加速后减速, x 与加速阶段有关, y 与减速阶段有关; q_m 为最大放热速率, mW ; D_0 为测试样品的初始质量, mg ; 基于不同温度 T 下的 q_m , 以 $\ln(q_m/D_0)$ 与 $1/RT$ 拟合成一条直线, 根据斜率可求得 E 。



a. heat flow curves



b. percent conversion curves

图3 乌洛托品等温 DSC 测试结果

Fig.3 Isothermal DSC curves of urotropin

由表 1 中实验所得 q_m 和 D_0 , 结合式(3), 计算得到的 $\ln(q_m/D_0)$ 与 $1/RT$ 的拟合关系如图 4 所示。

由图 4 的拟合结果计算可得等温曲线中两个放热峰(P_1 和 P_2) 所对应的活化能, 分别为 $147.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $153.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 可见二者相差不大, 所以放热峰 P_1 、 P_2 应是熔化吸热与分解放热相互作用的结果。

为了检验该结果的准确性, 采用 Friedman 法进行了活化能的计算, 得到等温过程中两个峰对应的 E 随转化率的变化情况, 如图 5 所示。

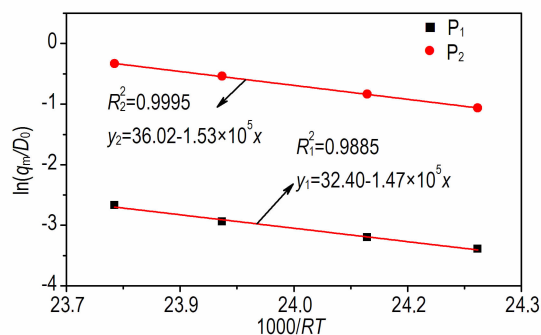
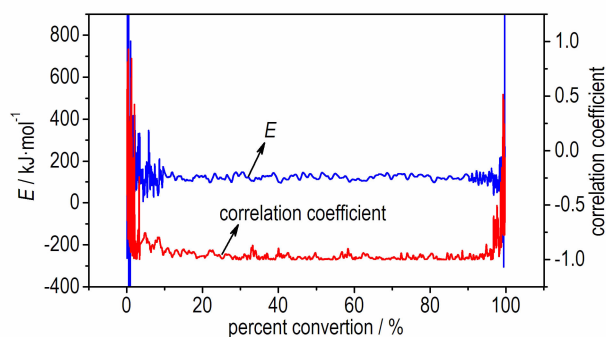
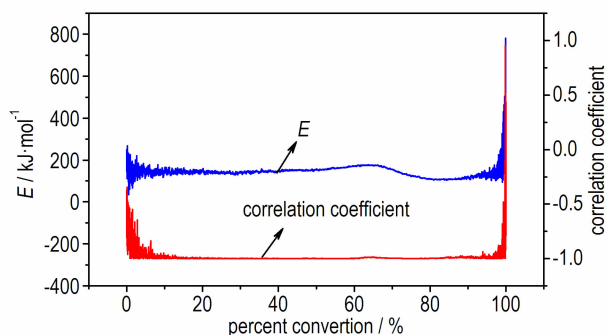


图4 乌洛托品的 $\ln(q_m/D_0)$ 与 $1/RT$ 关系曲线

Fig.4 Curves of $\ln(q_m/D_0)$ vs $1/RT$ for urotropin



a. E and correlation coefficient vs α of P_1



b. E and correlation coefficient vs α of P_2

图5 P_1 和 P_2 的活化能和线性回归相关系数随 α 的变化曲线

Fig.5 E and correlation coefficient vs α of P_1 and P_2

由于在 $\alpha < 0.1$ 和 $\alpha > 0.9$ 的范围内, 即在反应的开始及结束阶段, 基线影响较大, 且容易受到仪器噪音的影响, 因此取 $0.1 < \alpha < 0.9$ 作为分析对象。结果发现, 由 Friedman 法得到放热峰 P_1 和 P_2 的活化能 E 基本都保持在 $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右, 且线性回归相关性高。根据文献[16]的判别方法, 进一步表明 P_1 和 P_2 的反应很可能遵循同一反应机理, 是分解放热与相变吸热相互竞争导致, 这与利用等温测试中的最大放热速率计算得到的结果一致。

3.2.2 等温 DSC 数据推导 T_{D24}

在上述分析的基础上采用瑞士 AKTS 公司开发的专门研究物质分解热动力学及热安全性的分析软件 (AKTS), 对乌洛托品的等温 DSC 数据进行动力学分析, 在此基础上预测绝热条件下最大温升速率到达 24h 时所对应的温度 T_{D24} , 以便为生产、储存和运输工艺温度的确定提供参考。结果见图 6, 从图 6 中可知 T_{D24} 为 216.26 °C。

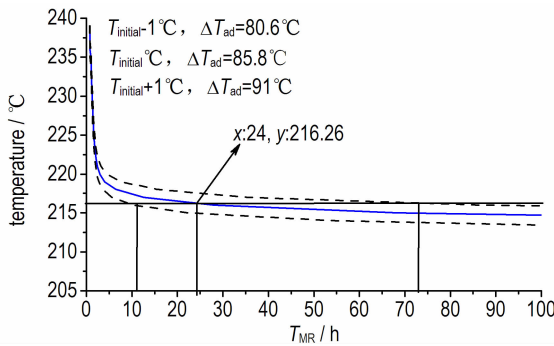


图 6 AKTS 软件预测的乌洛托品绝热诱导期 (T_{MR}) 曲线
Fig. 6 T_{MR} curves predicted by AKTS for urotropin

3.3 ARC 测试

3.3.1 测试结果与分析

为了更全面地评估乌洛托品的热分解特性, 同时验证 AKTS 软件对 T_{D24} 参数预测结果的准确性, 采用 ARC 测试乌洛托品在绝热条件下的热分解, 并求解其 T_{D24} 。ARC 实验中获得样品的时间-温度曲线、时间-温升速率曲线、温度-压力曲线及温度-温升速率曲线如图 7, 获得的热分解参数见表 2。

从图 7a 和 7c 中可以看出, 样品在 230 °C 左右分解, 在分解过程中压力随着温度的升高而增大, 且约 0.5 h 后温度和压力急剧上升, 尤其在 470 ~ 480 min 的 10 min 内由 235 °C (1.5 MPa) 骤增至 270 °C (2.5 MPa), 显示出了热爆炸特性, 危险性较大。图 7b 和图 7d 曲线显示在分解开始后不久温升速率出现了较大的波动 (图中圈出位置), 推测可能是因为在该时间段乌洛托品发生了熔化, 导致热量波动, 这与 DSC 的测试结果一致。

文献 [20-21] 报道, 绝热体系中 Townsend 提出的绝热动力学计算模型最常用, 该模型基于 n 级分解动力学, 认为绝热体系中温升速率与温度的关系为:

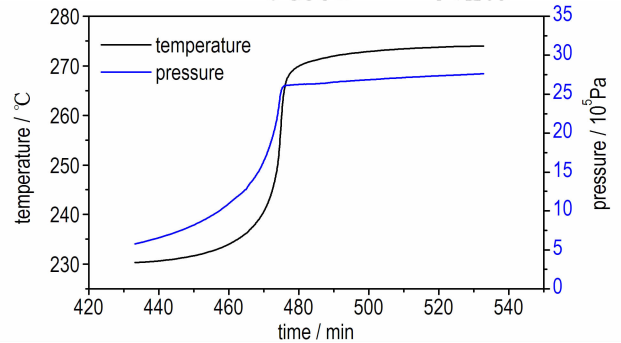
$$\frac{dT}{dt} = A \left(\frac{T_i - T}{\Delta T_{ad}} \right)^n c_0^{n-1} \Delta T_{ad} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\text{令 } k^* = \frac{dT}{dt} \left(\frac{\Delta T_{ad}}{T_i - T} \right)^n \Delta T_{ad}^{-1} \quad (5)$$

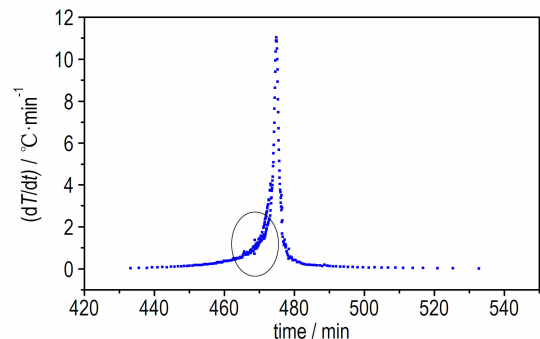
将其代入式 (4) 并取对数得:

$$\ln k^* = \ln(Ac_0^{n-1}) - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

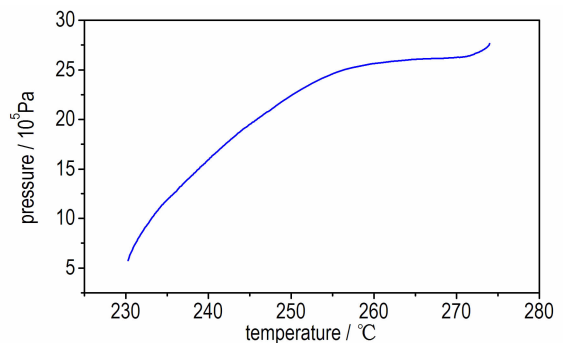
式中, T 为温度, K; t 为时间, min; T_i 为绝热条件下达到的最高温度, K; ΔT_{ad} 为绝热温升, K; n 为反应级



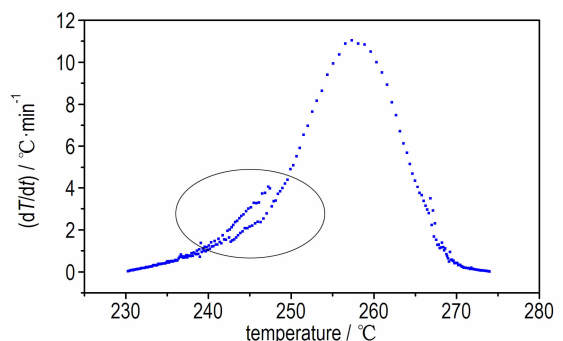
a. temperature vs time



b. dT/dt vs time



c. pressure vs temperature



d. dT/dt vs temperature

图 7 乌洛托品 ARC 测试结果

Fig. 7 Test results of ARC for urotropin

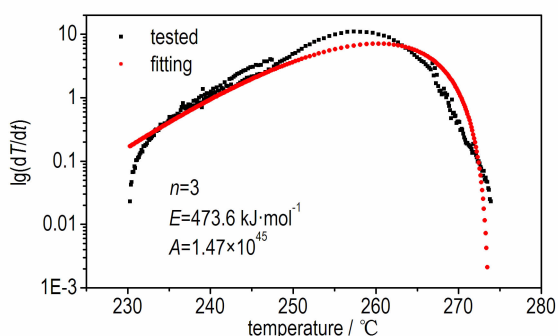
表 2 乌洛托品热分解特征参量

Table 2 Measured thermal decomposition characteristic parameters for urotropin

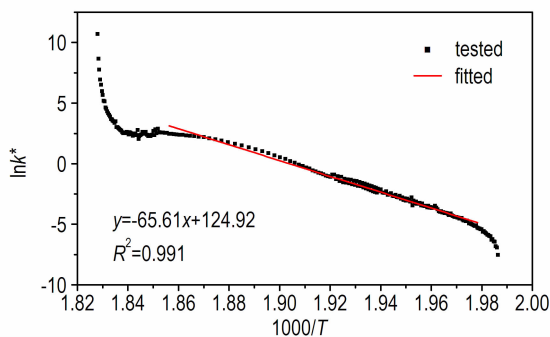
initial temperature /°C	initial temperature rate /°C · min ⁻¹	max rate temperature /°C	max temperature rate /°C · min ⁻¹	max pressure rate /MPa · min ⁻¹	final temperature /°C	max pressure /MPa	adiabatic temperature rise /°C
230.28	0.023	257.35	11.04	0.353	273.89	2.747	43.61

数; c_0 为反应物起始浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

利用式(4), 将 n 、 E 、 A 作为未知数进行非线性拟合得到该分解反应的反应级数为 3, 活化能为 $473.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子为 1.47×10^{45} 。将此反应级数带入式(6)进行验证, 发现线性拟合效果较好, 相关系数达到 0.991, 具体的拟合结果见图 8。



a. nonlinear fitting by Townsend method



b. confirmation of fitting result

图 8 使用 Townsend 方法求取动力学参数的拟合曲线

Fig. 8 Fitting curves of kinetic parameters obtained by Townsend method

从图 8b 可以看出, 反应的开始、结束阶段的线性度较差, 可能是测试开始时存在一定的误差, 出现热量波动; 也可能是样品的分解较复杂, 未能遵循一个反应机理。这里选取中间线性度比较好的部分进行拟合, 拟合结果线性相关系数较高, 因此, 可以认为计算所得的活化能较可靠, 可以用此数值进行下一步最大反应速率到达时间的计算。

从测试结果可以看出, 由 Townsend 方法计算所

得的乌洛托品样品的表观活化能 ($473.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 较大。原因是 Townsend 方法主要依赖于温升速率来计算活化能, 而 ARC 测试时的样品球质量 (14.008 g) 远大于样品质量 (0.802 g), 测试反应中释放的热量有一部分不可避免地用来加热样品球, 使得实测的温升速率是经过样品球“钝化”后的结果, 即综合了样品分解放热、样品球吸热以及传热等因素, 不能代表样品的真实温升速率。因此, 分析样品在绝热条件下温度与最大反应速率到达时间的关系时, 必须加以修正。

3.3.2 测试结果的修正

为了减小用于加热样品球的那部分热量对反应的影响, 此处引入热修正系数 Φ 进行修正:

$$\Phi = 1 + \frac{M_b c_{vb}}{M_s c_{vs}} \quad (7)$$

式中, M_s 为试样质量, g ; c_{vs} 为试样平均比热容, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; M_b 为试样容器质量, g ; c_{vb} 为试样容器的比热容, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。计算中所用乌洛托品比热容为 $1.24 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 由 THT 公司生产的微反应量热仪 (uRC) 测得, 计算得 Φ 值为 6.93。根据文献[21], 最大反应速率到达时间满足以下关系:

$$\ln \theta = \frac{E}{RT} - \ln A \quad (8)$$

$$\theta_s = \frac{\theta}{\Phi} \quad (9)$$

式中, θ 为实测最大反应速率到达时间, s ; θ_s 为样品真实的最大反应速率到达时间, s 。由式(8)和(9)计算得 T_{D24} 为 $212.5 \text{ }^\circ\text{C}$, 这与基于等温 DSC 数据的预测结果 ($216.26 \text{ }^\circ\text{C}$) 基本一致, 因此认为该值具有一定的参考价值。

4 结论

(1) 乌洛托品的动态 DSC 测试结果表明, 分解放热和熔化吸热重叠, 通过 Kissinger 法分别对两个放热峰进行拟合计算, 得到两个峰的表观活化能分别为 $90.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $99.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 乌洛托品的等温 DSC 曲线同样显示两个放热峰,且这两个放热峰的表现活化能基本一致,表明这两个放热峰的反应机理相同,即两个放热峰属于同一个反应,只是由于叠加了熔融吸热峰,导致两个放热峰的形成。同时,利用 AKTS 软件基于等温 DSC 数据预测得到乌洛托品绝热条件下的 T_{D24} 为 216.26 °C。

(3) 绝热量热测试得到乌洛托品的起始分解温度为 230.28 °C,且放热反应剧烈,产气量较大,属于分解发生便很难控制的一类物质。认为绝热测试中温升速率的波动也是由于熔融吸热所致。由绝热数据计算得到样品的 T_{D24} 为 212.5 °C,与基于等温 DSC 数据的预测结果基本一致。

参考文献:

- [1] 刘乾开, 朱国念. 新编农药使用手册(第二版)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 309.
LIU Qian-kai, ZHU Guo-nian. Pesticide use manual (second edition) [M]. Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999: 309.
- [2] 李薇, 陈天科, 徐辉, 等. 乌洛托品的气相色谱分析[J]. 分析仪器, 2007(3): 29-31.
LI Wei, CHEN Tian-ke, XU Hui, et al. Gas chromatographic analysis of urotropin[J]. *Analytical Instrumentation*, 2007(3): 29-31.
- [3] WANG S, PANG R, ZHANG Z. Determination of formaldehyde in pharmaceutical product of urotropine[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2010, 30(9): 1774-1776.
- [4] 李全良. 奥克托今的合成工艺研究[D]. 太原: 中北大学, 2007.
LI Quan-liang. Study on the technology of synthesis of HMX [D]. Taiyuan: North university of China, 2007.
- [5] 李伟明. 醋酐法生产 HMX 工艺研究[D]. 太原: 中北大学, 2009.
LI Wei-ming. Study on process of HMX by acetic anhydride method [D]. Taiyuan: North university of China, 2009.
- [6] Stranski I N, Klipping G, Bogenschuetz A F, et al. Thermal decomposition of hexamethylenetetramine[J]. *Advances in Catalysis*, 1957(9): 406-414.
- [7] Gusev E A, Dalidovich S V, Krasovskaya L I. Investigation of urotropine thermal decomposition reaction in self-generated atmosphere by means of thermal analysis method[J]. *Thermo-chimica Acta*, 1985, 93: 21-24.
- [8] Singh G, Baranwal B P, Kapoor I P S, et al. Preparation, X-ray crystallography, and thermal decomposition of some transition metal perchlorate complexes of hexamethylenetetramine[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(50): 12972-12976.
- [9] 王甯, 石煜, 杨红伟, 等. 离子液体对乌洛托品硝解反应的影响[J]. 含能材料, 2011, 19(3): 252-257.
WANG Nai, SHI Yu, YANG Hong-wei, et al. Nitrolysis of hexamethylenetetramine in presence of ionic liquids [J]. *Chinese Journal of Energetic materials*, 2011, 19(3): 252-257.
- [10] 易文斌, 蔡春. 含氟介质中乌洛托品硝解制 RDX 研究[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 679-681.
YI Wen-bin, CAI Chun. Preparation of RDX by nitrolysis of hexamethylenetetramine in fluorine media [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2008, 16(6): 679-681.
- [11] Friedman H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic [J]. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1964, 6(1): 183-195.
- [12] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706
- [13] Hansen L D, Lewi E A, Eatough D J, Bergstrom R G, et al. Kinetics of drug decomposition by heat conduction calorimetry[J]. *Pharmaceut Res*, 1989, 6(1): 20-27.
- [14] Zhang C X, Lu G B, Chen L P, et al. Two decoupling methods for non-isothermal DSC results of AIBN decomposition[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 61-68.
- [15] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [16] Li X R, Koseki H. Thermal decomposition kinetic of reactive solids based on isothermal calorimetry measurements [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2006, 85(3): 637-642.
- [17] Hansen L D, Lewi E A, Eatough D J, et al. Kinetics of drug decomposition by heat conduction calorimetry [J]. *Pharmaceut Res*, 1989, 6(1): 20-27.
- [18] Li X R, Koseki H. SADT prediction of autocatalytic material using isothermal calorimetry analysis [J]. *Thermochim Acta*, 2005, 431(1): 113-116.
- [19] 彭敏君. 两种偶氮化合物热危险性 & 热分解机理研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
PENG Min-jun. Study on thermal hazards and decomposition mechanisms of two azo compounds [D]. Nanjing: Nanjing University of Science And Technology, 2014.
- [20] 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. Experimental and theoretical studies on thermal hazards of toluene nitrations [D]. Nanjing: Nanjing University of Science And Technology, 2009.
- [21] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter [J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 37(1): 1-30.

Thermal Decomposition Kinetics of Urotropin

PENG Hao-liang¹, CHEN Li-ping¹, LU Gui-bin¹, ZHANG Cai-xing¹, ZHOU Yi-shan¹, LI Yong-jian², CHEN Wang-hua¹

(1. Department of Safety Engineering, School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Shanxi Jiangyang Chemical Ltd Company, Taiyuan, 030041, China)

Abstract: To determine the decomposition kinetic parameters of urotropin, the differential scanning calorimeter (DSC) and accelerating rate calorimeter (ARC) were employed to study its thermal behavior at different heating rates. DSC results show that the exothermic decomposition and endothermic melting are overlapped, the activation energies of the two peaks in isothermal test are all about 150 kJ · mol⁻¹. The temperature at which the time to maximum rate is 24 h (T_{D24}) was calculated by the AKTS code, the value was 216.26 °C. ARC results show that the initial temperature of urotropin is 230.28 °C, T_{D24} is 212.5 °C, which is near to the prediction (216.26 °C) based on the isothermal DSC results.

Key words: urotropin; differential scanning calorimeter (DSC); accelerating rate calorimeter (ARC); thermodynamics

CLC number: TQ565; O38

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.012