

文章编号: 1006-9941(2015)11-1140-07

盐酸羟胺和 *N*-甲基羟胺盐酸盐的自催化分解特性

闫姣姣, 陈利平, 陈网桦, 吕家育, 李焱, 陈莹莹

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用等温差示扫描量热(DSC)和中断回扫法(动态DSC)以及绝热加速量热法(ARC), 鉴别盐酸羟胺(HH)和 *N*-甲基羟胺盐酸盐(NMHH)的热分解是否具有自催化分解特性, 分析二者的热分解危险性。动态DSC及等温DSC结果均表明: HH和NMHH的热分解均具有自催化分解特性; $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下, HH和NMHH的放热量分别为 $2284.85\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2188.41\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 放热量较大。ARC结果显示: HH和NMHH起始分解温度分别为 $110.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $90.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热分解均在30 min内分解完全, 最大温升速率分别达到 $193.4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $218.9\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 热分解剧烈。对确认有自催化分解特性的HH、NMHH、三硝基甲苯(TNT)、奥克托今(HMX)、黑索今(RDX)和过氧化苯甲酰(BPO), 以及确认不具有自催化分解特性的过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB)、硝酸异辛酯(EHN)和过氧化二叔丁基(DTBP)的ARC数据对比分析, 发现非自催化分解反应从检测到放热至最大温升速率的时间($t_{0-\max}$)均远长于自催化分解反应对应时间, 且热修正系数变化对该规律不产生影响, 由此判断可以采用绝热量热数据 $t_{0-\max}$ 鉴别物质热分解是否具有自催化分解特性。

关键词: 盐酸羟胺(HH); *N*-甲基羟胺盐酸盐(NMHH); 热分解; 自催化; 差示扫描量热(DSC); 绝热加速量热(ARC)

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.020

1 引言

自催化分解反应由于引发因素的多样性和热量释放的突然性及由此带来的高风险性而备受关注。检测和表征物质热分解是否具有自催化分解特性常用的方法是差示扫描量热法(DSC), 其中等温DSC测试是目前最可靠且使用最多的方法^[1-2]。此外, 杨庭等^[3]在Roduit等人理论预测的基础上, 采用动态和等温DSC分析对过氧化氢异丙酯、2,4-DNT等四种物质的自催化分解特性进行研究时, 提出了一种采用动态DSC测试判别物质分解是否具有自催化分解特性的方法——中断回扫法。

尽管DSC能快速鉴别样品是否具有自催化特性, 但是DSC分析样品量小, 且检测灵敏度较低, 其实验结果一般无法直接应用于工程设计, 而常用于筛选及基础研究。因此, 人们常常在DSC测试之后仍需要采

用绝热量热的方法获取更可靠物质/物料的热安全参数^[4-6]。

如果通过绝热量热测试在获得样品绝热分解特性的同时, 也能够判断出该样品分解是否具有自催化特性, 则不需要再进行DSC或其它能够鉴别物质热分解是否具有自催化分解特性的实验, 以减少物资和时间耗费。采用绝热量热方法鉴别物质热分解是否具有自催化分解特性的工作较少, 如, MacNail等^[7]及Bohn和Pontius^[8]采用绝热加速量热法(ARC), 依据钴酸锂化合物(Li_xCoO_2)、黑索今(RDX)热分解过程中温升速率的变化快慢, 判定 Li_xCoO_2 、RDX的热分解具有自催化分解特性, 这一判据比较抽象; Wei等^[9]采用压力自动跟踪绝热测试仪(APTAC)测试结果, 依据硝酸羟胺(HAN)在heat-soak-search(HSS)和heat-wait-search(HWS)两种模式下起始分解温度等参数的差异性, 判定HAN的热分解具有自催化分解特性, HSS模式相当于等温和HWS模式的组合, 这种方法测试时间很长。若能找出一种直观快捷的方法, 定量判断物质的自催化分解特性会更好。

盐酸羟胺(HH)和 *N*-甲基羟胺盐酸盐(NMHH)是重要的化工原料, 在医药合成、显影技术和生物工程等领域均有广泛应用^[10-12], 但是国内外鲜有对HH和NMHH热危险性的研究报道。基于此, 本研究以这两

收稿日期: 2014-09-28; 修回日期: 2015-01-08

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: 闫姣姣(1990-), 女, 硕士研究生, 主要从事化工工艺热安全方面的研究。e-mail: yanjiaojiao.02@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

种物质作为研究对象,首先采用被认可的等温 DSC 法和中断回扫法鉴别二者的热分解是否具有自催化分解特性;进而采用 ARC 分析获取二者的起始分解温度、最大温升速率等特征参数。此外,选用 HH、NMHH 的 ARC 数据,并结合确认有自催化分解特性的 RDX^[13]、三硝基甲苯(TNT)^[14]、奥克托今(HMX)^[15]和过氧化苯甲酰(BPO)^[2]的 ARC 数据,及确认不具有自催化分解特性的硝酸异辛酯(EHN)^[3]、过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB)^[16]和过氧化二叔丁基(DTBP)^[17]的 ARC 数据进行对比分析,探索绝热条件下自催化分解反应区别于非自催化分解反应的特性,分析可以用于判别物质热分解是否具有自催化分解特性的特征参数。

2 实验部分

2.1 样品

盐酸羟胺(HH),无色晶体,纯度 98.5%,熔点 152 °C,密度 1.67 g·m⁻³,上海试四赫维化工有限公司生产;*N*-甲基羟胺盐酸盐(NMHH),白色晶体,纯度 97%,熔点 86~88 °C,东京化成工业株式会社生产。

2.2 测试条件

差示扫描量热分析采用瑞士 Mettler Toledo 公司的热通量型差示扫描量热仪 DSC1,其检测灵敏度为 0.04 μW,温度范围为 -35~500 °C,升温速率范围为 0.02~300 °C·min⁻¹。试验选用密闭不锈钢坩埚为样品池,空的不锈钢坩埚为参比,测试气氛为 N₂(反应气和干燥气的流速分别为 100 mL·min⁻¹和 200 mL·min⁻¹)。HH 和 NMHH 等温测试的温度分别为 98 °C 和 75 °C;中断回扫法的温升速率均为 10 °C·min⁻¹,起始温度 T_1 均为 25 °C,终止温度 T_2 均为 250 °C,HH 和 NMHH 的中断温度 T_s 分别为 97 °C 和 92 °C。

绝热量热测试选用英国 THT 公司生产的加速量热仪 es-ARC,其测试温度可达到 500 °C,最大灵敏度为 0.005 °C·min⁻¹。试验选用哈氏合金球为样品球,检测灵敏度设置为 0.02 °C·min⁻¹,温度台阶为 5 °C,等待时间为 10 min,HH 和 NMHH 的样品量分别为 0.154 g 和 0.146 g。

3 结果与讨论

3.1 等温 DSC 分析

HH 和 NMHH 等温 DSC 曲线见图 1。

等温条件下, n 级化学反应的反应速率因转化率的增加而单调下降,而自催化分解反应由于反应产物

参与催化反应,反应速率会随反应产物的增加而增大,达到最大值后因反应物的消耗开始下降,最终得到一条“钟状”的放热速率曲线,这是等温 DSC 分析物质自催化分解特性的依据^[1]。

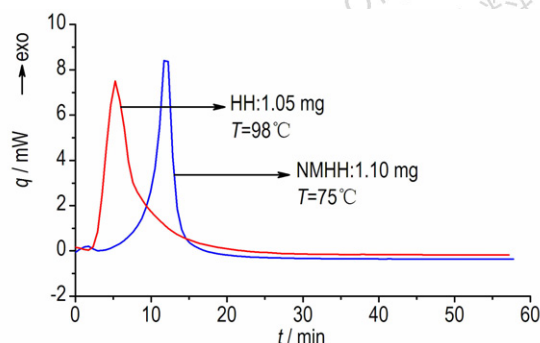


图 1 HH 和 NMHH 的等温 DSC 曲线

Fig.1 Isothermal DSC curves of HH and NMHH

由图 1 可知,HH 和 NMHH 的热流随时间先增大后减小,基本呈现“钟形”曲线的特性,故 HH 和 NMHH 的热分解均具有自催化分解特性。HH 和 NMHH 的峰形曲线都比较尖锐,可见二者热分解都非常剧烈,对峰形曲线积分得 HH 和 NMHH 的放热量分别为 2041.65 J·g⁻¹和 1475.16 J·g⁻¹,均高于 800 J·g⁻¹,依据文献[1]对失控反应严重度的评估标准可知,HH 和 NMHH 反应失控的严重度是“灾难性的”,即 HH 和 NMHH 一旦反应失控,后果很严重。

3.2 中断回扫法

中断回扫法鉴别 HH 和 NMHH 的热分解是否具有自催化分解特性示意图如图 2 所示。

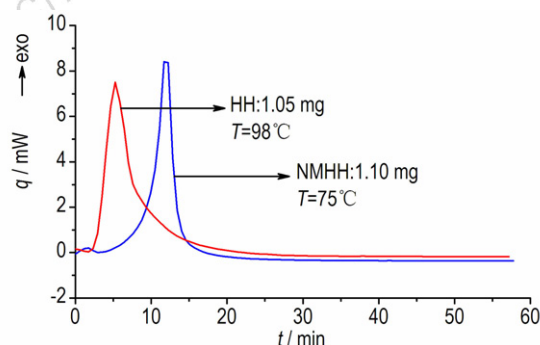


图 2 中断回扫法示意图^[3]

Fig.2 Schematic diagram of the interruption and re-scanning method^[3]

中断回扫法需要进行两次动态 DSC 测试。第一次从起始温度 T_1 线性扫描至终止温度 T_2 ;第二次先从 T_1 线性扫描至中断温度 T_s (T_s 在起始分解温度附

近), 然后迅速冷却到 T_1 , 再次线性扫描至终止温度 T_2 , 两次测试得到两条动态 DSC 曲线。若第二次测试的起始分解温度和峰值温度较第一次测试均明显提前, 则说明样品的热分解具有自催化分解特性; 若第二次测试的起始分解温度和峰值温度较第一次测试没有明显变化, 则表明样品的热分解不具有自催化分解特性。

中断回扫法得到的 HH 和 NMHH 的动态 DSC 曲线见图 3。

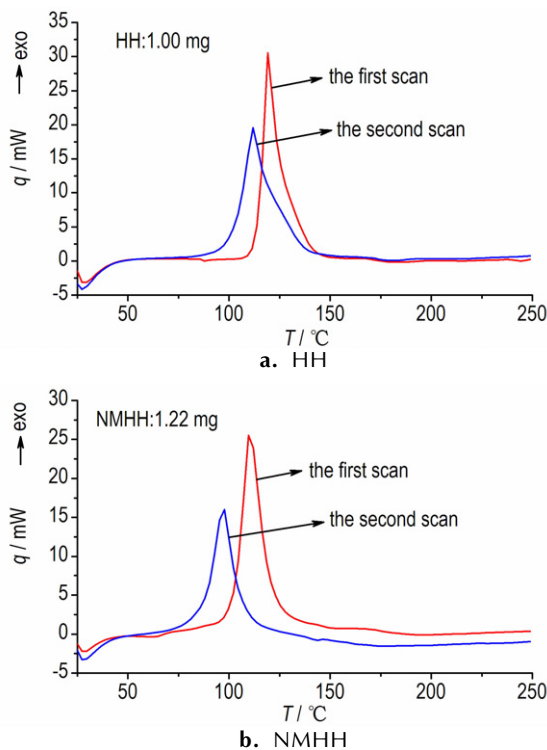


图 3 HH 和 NMHH 的动态 DSC 曲线

Fig. 3 Dynamic DSC curves of HH and NMHH obtained by the interruption and re-scanning method

由图 3 可知, HH 和 NMHH 第二次动态 DSC 扫描的初始分解温度、峰值温度均低于第一次, 故 HH 和 NMHH 的热分解均具有自催化分解特性。同时由图可以发现 HH 和 NMHH 的动态 DSC 峰形曲线较尖锐, 鉴于第一次动态 DSC 是一个测温范围内完整的线性升温过程, 而第二次动态 DSC 扫描, 存在从中断温度 T_c 冷却到起始温度 T_1 的过程, 放热量有损失, 所以对第一次扫描的曲线积分, 得到二者的放热量分别为 $2284.85 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2188.41 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 与硝酸异辛酯 ($2040.59 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ [13]) 相当, 可见 HH 和 NMHH 的含能均较高。动态 DSC 测得的放热量均高于等温 DSC 测试结果, 这可能是因为等温 DSC 测试时 HH 和 NMHH 所处环境温度较高, 仪器开始检测前已有部分

物质分解, 从而导致放热量偏低。

3.3 HH 和 NMHH 的 ARC 实验结果

对 ARC 数据进行分析, 可以获得物质的起始分解温度等参数, 从而为工程设计提供依据。HH 和 NMHH 绝热分解过程中的相关曲线见图 4。

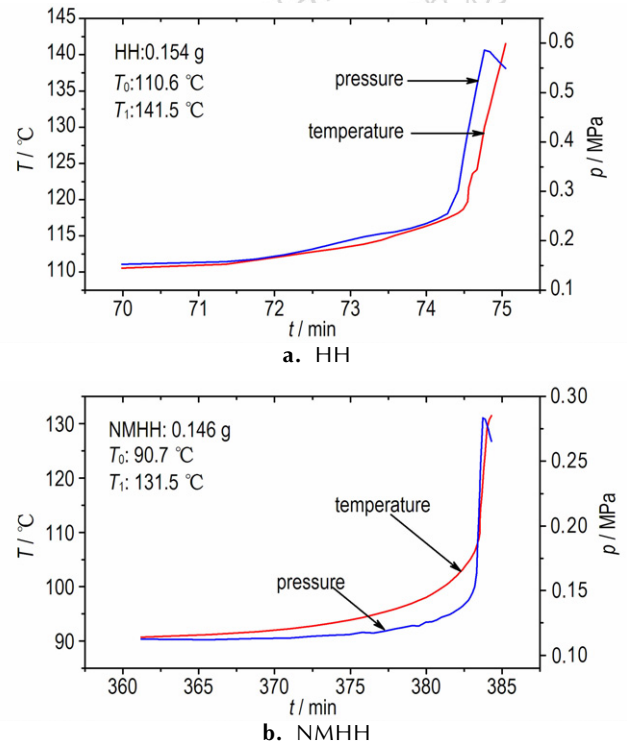


图 4 放热过程中温度-时间、压力-时间曲线

Fig. 4 Histories of temperature and pressure in exothermal process

图 4 显示, HH 和 NMHH 热分解的起始分解温度 T_0 分别为 $110.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $90.7 \text{ }^\circ\text{C}$, 说明 NMHH 比 HH 对热更敏感。HH 和 NMHH 分解反应能够达到的最高温度 T_f 分别为 $141.52 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $131.48 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由于 HH 的熔点为 $152 \text{ }^\circ\text{C}$, 故推断 HH 的热分解反应属于固相分解。NMHH 的熔点为 $86 \sim 88 \text{ }^\circ\text{C}$, 略低于 T_0 , 故在仪器检测到物质分解之前, NMHH 已经发生相变。从检测到放热至反应结束, HH 和 NMHH 分别耗时 5.5 min 和 23.1 min , 这意味着一旦引发这两种样品的分解, 其失控后果几乎无法避免。

3.4 基于 ARC 结果鉴别是否为自催化分解

为了探讨自催化分解特性物质区别于非自催化分解特性物质的绝热分解特性, 将确认有自催化分解特性的 HH、NMHH、TNT、HMX、RDX 和 BPO 的 ARC 数据, 与确认不具有自催化分解特性的 TBPB、EHN 和 DTBP 的 ARC 数据进行对比分析, 上述样品的实验数

据均为实测,其中 TNT、RDX、BPO、TBPB、EHN 和 DTBP 的测试结果与文献[18-22]的绝热量热数据在起始分解温度等方面有较好的一致性,HH、NMHH 和

HMX 无 ARC 数据文献资料。所有样品测试条件见表 1,TNT-1 和 TNT-2 以及 BPO-1 和 BPO-2 分别表示不同样品量的 TNT、BPO。

表 1 ARC 测试条件

Table 1 ARC test conditions

	sample	mass/g	bomb	temperature step/°C	phi-factor(Φ) ¹⁾	temperature range/°C
non-autocatalysis	TBPB ^[23]	0.248	Ti	3	7.43	80~200
	EHN ^[24]	0.299	Ti	3	5.86	50~300
	DTBP ^[25]	0.975	Ti	3	2.56	60~300
autocatalysis	HMX	0.144	Ti	3	15.60	200~300
	RDX	0.155	Ti	5	20.91	150~300
	TNT-1 ^[24]	0.102	Ti	5	33.85	180~300
	TNT-2	0.105	Ti	5	22.70	160~300
	BPO-1	0.263	Ti	3	7.06	70~220
	BPO-2 ^[2]	0.320	Ti	3	5.98	70~220
	HH	0.154	Hastelloy	5	26.50	100~180
	NMHH	0.146	Hastelloy	5	26.98	35~200

Note: 1) The specific heat capacity of organic peroxides used for Φ were 2.0 kJ · kg⁻¹ · K⁻¹, others were obtain by Kopp rule^[26].

所有样品的绝热温升速率随时间变化曲线见图 5。为更清晰地显示各条曲线,图 5 只给出各样品从检测到放热至最大温升速率阶段的曲线。

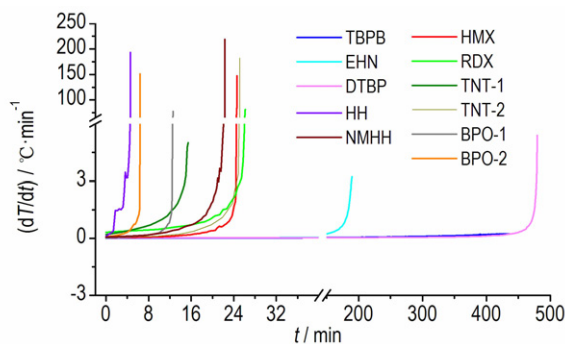


图 5 样品的 ARC 温升速率-时间曲线

Fig. 5 Curves of temperature rise rate vs time tested by ARC

由图 5 可知,自催化分解反应的温升速率曲线都比较陡,最大温升速率((dT/dt)_{max})偏大,而且从检测到放热至最大温升速率的时间(t_{0-max})较短;而非自催化分解反应的温升速率变化则比较平缓,且 t_{0-max} 远大于自催化分解反应对应的时间。这可能是因为自催化分解反应有较长的诱导期(绝热条件下物质热分解从放热开始到最大温升速率的时间,研究表明对于自催化分解特性物质,物质分解的初始转化率为 10% 就会导致其绝热诱导期缩短一倍),且在诱导期内反应及放热速率均很慢,甚至会低于 ARC 的检测灵敏度(0.02 °C · min⁻¹)。当 ARC 检测到物质放热时,可能

已有部分物质分解。自催化分解反应在经历诱导期后,反应及放热速率会迅速增加,并很快达到最大速率^[1]。因此,自催化分解反应与非自催化分解反应在温升速率和从检测到放热至最大温升速率的时间方面存在差异性。

鉴于上述分析,从绝热测试结果中选择表征速率及时间的最大温升速率((dT/dt)_{max})以及从检测到放热至最大温升速率的时间(t_{0-max})参数进行分析比较。由于样品分解释放的热量除了用于加热自身外,还会损失一部分用来加热样品球,所以,需要对温升速率进行修正,热修正系数 Φ 的定义为^[27]:

$$\Phi = 1 + M_b C_{vb} / M_s C_{vs} \quad (1)$$

式中, M_s 为试样质量, g; C_{vs} 为试样平均比热容, J · g⁻¹ · K⁻¹; M_b 为试样容器的质量, g; C_{vb} 为试样容器的平均比热容, J · g⁻¹ · K⁻¹。

由式(1)可以看出,试样质量 M_s 越大,热修正系数 Φ 越小,当 M_s ≫ M_b 时, $\Phi \approx 1$, 接近理想状态 ($\Phi = 1$), 没有必要修正,反之必须修正。

最大温升速率的修正公式为^[28]:

$$(dT/dt)_{max,s} = \Phi \times (dT/dt)_{max} \quad (2)$$

式中, (dT/dt)_{max,s} 为修正后最大温升速率, °C · min⁻¹; (dT/dt)_{max} 为测试得到的最大温升速率, °C · min⁻¹。

各样品绝热分解的 t_{0-max}、(dT/dt)_{max} 和 (dT/dt)_{max,s} 对比图分别见图 6、图 7 和图 8。图中前三个样品

(TBPB, EHN, DTBP) 为非自催化分解特性物质, 其余为自催化分解特性物质。

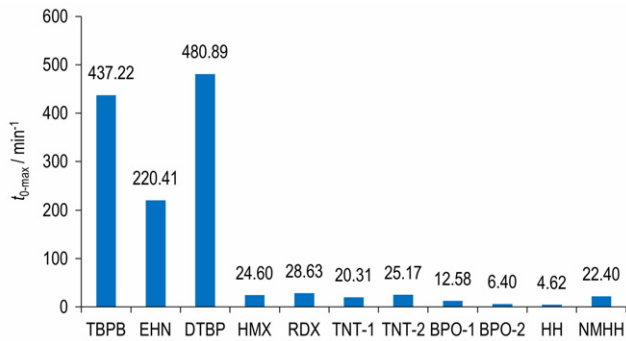


图6 ARC测试所得的各样品的 $t_{0-\max}$ 值

Fig. 6 $t_{0-\max}$ values of samples tested by ARC

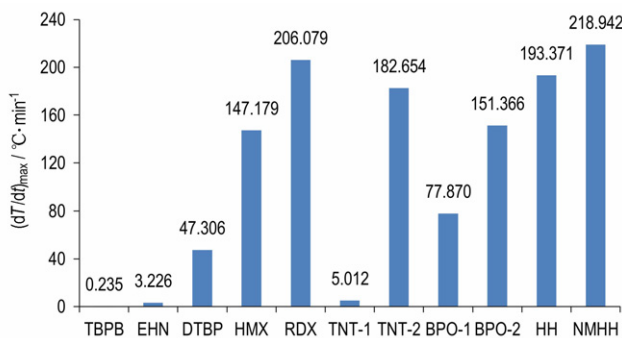


图7 ARC测试所得的最大温升速率

Fig. 7 The maximum temperature rise rate tested by ARC

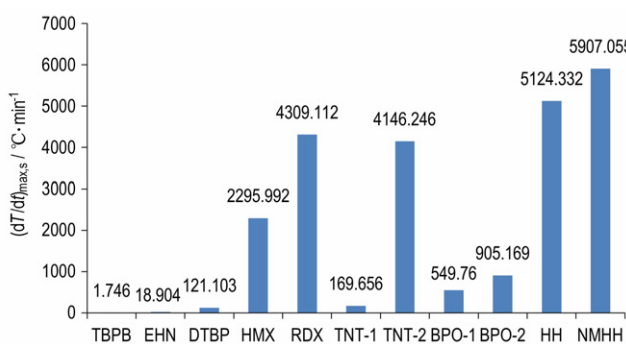


图8 ARC测试所得的修正后的最大温升速率

Fig. 8 The corrected maximum temperature rise rate tested by ARC

由图6可知, 选取物质中非自催化分解特性物质的 $t_{0-\max}$ 均大于220 min, 而自催化分解特性物质的 $t_{0-\max}$ 最

大值为28.63 min, 且经DSC分析验证具有自催化分解特性的HH和NMHH的 $t_{0-\max}$ 均小于28.63 min, 即所有样品中自催化分解反应的 $t_{0-\max}$ 均远小于非自催化分解反应的 $t_{0-\max}$ 。自催化分解特性物质中, TNT-1和TNT-2的 $t_{0-\max}$ 分别为20.31 min和25.17 min, BPO-1和BPO-2的 $t_{0-\max}$ 分别为12.58 min和6.40 min。两组数据表明, 样品量变化时 $t_{0-\max}$ 值相差不大。TNT和BPO均为典型自催化分解特性物质, 温度对其绝热测试得到的最大温升速率到达时间影响很大^[1], 同时浓度又是反应速率的重要影响因素。ARC测试表明, 样品量不同时, 体系检测得到的起始分解温度也略有不同。一般而言, 样品量较小时起始分解温度稍高, 高的起始分解温度可能会促使体系快速达到最大温升速率; 样品量较大时起始分解温度略低, 但反应体系浓度较大, 可能会促使体系从引发反应阶段较快进入自催化反应阶段, 进而快速地达到最大温升速率。所以, 样品量不同时, 由于浓度的共同作用, ARC测得物质自催化分解的 $t_{0-\max}$ 值差别不大。所以, 可以采用 $t_{0-\max}$ 判断样品是否具有自催化分解特性。

由图7可知, 所有自催化分解特性物质中(包括HH和NMHH), TNT-1的 $(dT/dt)_{\max}$ 为 $5.012\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 非自催化分解特性物质中, DTBP的 $(dT/dt)_{\max}$ 为 $47.306\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 数值上有交叉。ARC测得的最大温升速率是样品池和样品共同构成的体系的最大温升速率, 样品量较小时, 样品分解产生的热量过多地用于加热样品球, 反应体系温度偏低, 反应速率偏小, 体系最大温升速率偏小。对比表1和图7分析, Φ 为22.70时, TNT-2的 $(dT/dt)_{\max}$ 为 $182.654\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Φ 为33.85时, TNT-1的 $(dT/dt)_{\max}$ 仅为 $5.012\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 可见 Φ 对温升速率影响很大, 因此, 需要对 Φ 值进行修正。理想状态下($\Phi=1$), 自催化分解反应往往存在剧烈的温度变化, 最大温升速率很大。实验中为避免剧烈的温度变化对仪器造成损坏, 所用样品量均较小, Φ 值较大, 这会导致ARC测得的最大温升速率存在较大偏差, 因此, 最大温升速率不适宜做为判别物质热分解是否具有自催化分解特性的依据。

由图8可知, 修正后HH和NMHH的 $(dT/dt)_{\max,s}$ 分别为 $5124.332\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $5907.055\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 甚至高于TNT和RDX的 $(dT/dt)_{\max,s}$, 可见HH和NMHH的绝热分解非常剧烈。所有样品(包括HH和NMHH)自催化分解特性物质中低的 $(dT/dt)_{\max,s}$ 为 $169.656\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 非自催化分解特性物质中高的 $(dT/dt)_{\max,s}$ 为 $121.103\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 均处于 $100\sim$

200 °C · min⁻¹, 界限不分明, 可见 $(dT/dt)_{\max,s}$ 也不宜用来判别物质的自催化分解特性。

4 结 论

(1) 等温和动态 DSC 测试结果表明, HH 和 NMHH 的热分解均具有自催化分解特性。动态 DSC 测试获得 HH 和 NMHH 热分解的放热量较大, 分别为 2284.85 J · g⁻¹、2188.41 J · g⁻¹; ARC 测试获得 HH 和 NMHH 的起始分解温度分别为 110.6 °C 和 90.7 °C, 最大温升速率分别为 193.4 °C · min⁻¹ 和 218.9 °C · min⁻¹, 反应较剧烈。HH 和 NMHH 较低的起始分解温度、高放热量和高温升速率, 表明 HH 和 NMHH 热分解的危险性很大。建议在其生产、储存、使用诸环节中, 充分考虑其热解过程自催化的特性, 制定工艺条件及应急处置的措施, 从而切实降低其热风险。

(2) 通过分析多种自催化分解特性和非自催化分解特性热分解物质的 ARC 数据, 发现自催化分解反应的 $t_{0-\max}$ 远小于非自催化分解反应, 且经 DSC 测试验证具有自催化分解特性的 HH 和 NMHH 的 ARC 测试结果也符合该规律, 同时 Φ 值变化对该规律不产生影响。综合考虑 ARC 测得的 $(dT/dt)_{\max}$ 、 $(dT/dt)_{\max,s}$ 和 $t_{0-\max}$ 这些热分析常用特征参数, 认为可以将 $t_{0-\max}$ 值做为判别物质热分解是否具有自催化特性的依据。

参考文献:

- [1] Francis Stoessel. 化工工艺的热安全-风险评估与工艺设计[M]. 陈网桦, 彭金华, 陈利平, 译. 北京: 科学出版社, 2009: 73. Stoessel, F. Thermal Safety of Chemical Process: Risk Assessment and Process Design[M]. Chen Wang-hua, Peng Jin-hua, Chen Li-ping, Beijing: Science Press, 2009: 73.
- [2] Lv J Y, Chen W H, Chen L P, et al. Experimental study and theoretical analysis on decomposition mechanism of benzoyl peroxide[C]//2013 AIChE Annual Meeting, San Francisco: 2013.
- [3] 杨庭, 陈利平, 陈网桦, 等. 分解反应自催化分解特性快速鉴别的实验方法[J]. 物理化学学报, 2014, 30(7): 1215-1222. YANG Ting, CHEN Li-ping, CHEN Wang-hua, et al. Experimental research on rapid identification for autocatalysis of decomposition reaction[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(7): 1215-1222.
- [4] Kimura A, Otsuka T. Performance evaluation of differential accelerating rate calorimeter for the thermal runaway reaction of di-tert-butyl peroxide[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 113(3): 1585-1591.
- [5] Vethathiri Pakkirisamy S, Mahadevan S, Suthangathan Paramashivan S, et al. Water induced thermal decomposition of pyrotechnic mixtures-Thermo kinetics and explosion pathway[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2014. doi: 10.1016/j.jlp.2014.03.005.
- [6] 田映韬, 吕家育, 陈网桦, 等. 过氧化甲乙酮的热危险性研究[J]. 中国安全科学学报, 2012, 22(6): 124-129. TIAN Ying-tao, Lü Jia-yu, CHEN Wang-hua, et al. Study on thermal hazard methyl ethyl ketone peroxide[J]. *China Safety Science Journal*, 2012, 22(6): 124-129.
- [7] MacNeil D D, Christensen L, Landucci J, et al. An Autocatalytic Mechanism for the Reaction of Li x CoO₂ in Electrolyte at Elevated Temperature [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(3): 970-979.
- [8] Bohn M A, Pontius H. Thermal Behaviour of Energetic Materials in Adiabatic Selfheating Determined by ARC™ [C] // Proceedings of the 43rd International Annual Conference of ICT on 'Energetic Materials-Synthesis, Characterisation, Processing', Germany, 2012, 57: 1-40.
- [9] Wei C, Rogers W J, Mannan M S. Thermal decomposition hazard evaluation of hydroxylamine nitrate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 130(1): 163-168.
- [10] 高丽雅, 檀学军, 张东升, 等. 羟胺(盐)的合成及其应用研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(9): 2043-2048. GAO Li-ya, TAN Xue-jun, ZHANG Dong-sheng, et al. Progress of synthesis and application of hydroxylamine (salts)[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(9): 2043-2048.
- [11] 郭晓河, 张宏伟, 陶乐, 等. 替泊沙林的新合成方法及其镇痛活性的研究[J]. 药学报, 2010, 45(10): 1260-1264. GUO Xiao-he, ZHANG Hong-wei, TAO Le, et al. Novel synthetic method and analgesic activity of tepoxalin[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica*, 2010, 45(10): 1260-1264.
- [12] 关志炜, 李志香, 孙洪涛. 盐酸羟胺和紫外线复合诱变选育纳豆激酶高产菌株[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(6): 71-74. GUAN Zhi-wei, LI Zhi-xiang, SUN Hong-tao. Research on the breeding of bacillus subtilis natto highly producing nattokinase by the compound mutation of hydroxylamine [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2009, 35(6): 71-74.
- [13] 郭明朝, 楚士晋, 冯长根, 等. 高能炸药药柱实验热爆炸的方法和结果[J]. 爆炸与冲击, 1995, 15(2): 107-115. GUO Ming-chao, CHU Shi-jin, FENG Chang-gen, et al. Investigation on thermal explosion of some high explosives[J]. *Explosion and Shock Waves*, 1995, 15(2): 107-115.
- [14] Long G T, Brems B A, Wight C A. Autocatalytic thermal decomposition kinetics of TNT [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 388(1): 175-181.
- [15] 贾会平, 白木兰. HMX 的热分解及其自催化作用[J]. 兵工学报, 1993(4): 53-57. JIA Hui-ping, BAI Mu-lan. Thermal decomposition of HMX and its autocatalysis[J]. *Acta Armamentarii*, 1993(4): 53-57.
- [16] Lv J, Chen W, Chen L, et al. Thermal risk evaluation on decomposition processes for four organic peroxides[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 589: 11-18.
- [17] Li X R, Koseki H. Thermal decomposition kinetic of liquid organic peroxides[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2005, 18(4): 460-464.
- [18] Kwok Q S M, Fouchard R C, Turcotte A M, et al. Characterization of aluminum nanopowder compositions[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27(4): 229-240.
- [19] Sun D X, Miao X, Xie C X, et al. Study on thermal properties and kinetics of benzoyl peroxide by ARC and C80 methods[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, 107(3): 943-948.

- [20] 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]. 化工学报, 2011, 62(5): 1290-1295.
JIANG Hui-ling, YAN Song, WEI Tong-tong. Effect of water on thermal stability of tert-butyl peroxy benzoate[J]. *Ciesc Journal*, 2011, 62(5): 1290-1295.
- [21] Chen L P, Liu T T, Yang Q, et al. Thermal hazard evaluation for iso-octanol nitration with mixed acid[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2012, 25(3): 631-635.
- [22] Lizuka Y, Surianarayanan M. Comprehensive kinetic model for adiabatic decomposition of di-tert-butyl peroxide using BatchCAD[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(13): 2987-2995.
- [23] Lv J Y, Wei S, Chen W H, et al. Thermal kinetic analysis of tert-butyl peroxy benzoate under dynamic and adiabatic conditions[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 550: 2782-2785.
- [24] 刘颖, 杨茜, 陈利平, 等. 绝热加速量热仪表征含能材料热感度的探讨[J]. 含能材料, 2012, 19(6): 656-660.
LIU Ying, YANG Qian, CHEN Li-ping, et al. Thermal sensitivity of energetic materials characterized by accelerating rate calorimeter(ARC)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 35(6): 71-74.
- [25] Jiayu L, Wanghua C, Liping C, et al. Thermal decomposition analysis and safety study on di-tert-butyl peroxide[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 43: 312-317.
- [26] Cooper P W. Explosives engineering[M]. VCH: New York, 1996.
- [27] 刘荣海, 陈网桦, 胡毅亭. 安全原理与危险化学品测评技术[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
LIU Rong-hai, CHEN Wang-hua, HU Yi-ting. Safety principle and assessing technology on hazardous chemical[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [28] 王伟. 油溶性偶氮类引发剂热危险性研究[D]. 南京: 南京理工大学硕士论文, 2013.
WAN Wei. The thermal hazards of azo compounds[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.

Autocatalytic Decomposition of Hydroxylamine Hydrochloride and N-methyl Hydroxylamine Hydrochloride

YAN Jiao-jiao, CHEN Li-ping, CHEN Wang-hua, Lü Jia-yu, LI Han, CHEN Ying-ying

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

Abstract: To identify whether hydroxylamine hydrochloride(HH) and N-methyl hydroxylamine hydrochloride(NMHH) are of autocatalysis characteristic, differential scanning calorimeter (DSC) and accelerating rate calorimeter (ARC) were used to test their thermal decomposition behaviors. Both dynamic and isothermal DSC results indicate an autocatalysis characteristic during their decompositions. And the heat of decomposition under $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ were $2284.85\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, $2188.41\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ for HH and NMHH, respectively. ARC data show that the total decomposition time for HH and NMHH are both less than 30 min, and the maximum temperature rise rate are $193.4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $218.9\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, and the thermal decomposition very violent. Comparisons of ARC data of autocatalysis materials(HH, NMHH, trinitrotoluene (TNT) and so on) with that of non-autocatalysis materials(tert-butyl peroxy benzoate(TBPB), isooctyl nitrate(EHN) and di-tert-butyl peroxide(DTBP)) show that the time difference from initial heat release to maximum temperature rise rate ($t_{0\text{-max}}$) for non-autocatalytic decomposition is much longer than that for autocatalytic decomposition, and the thermal inertia factor makes little influence on the law. So, the adiabatic test data $t_{0\text{-max}}$ can be used to identify autocatalytic decomposition.

Key words: hydroxylamine hydrochloride(HH); N-methyl hydroxylamine hydrochloride(NMHH); thermal decomposition; autocatalysis; differential scanning calorimeter(DSC); adiabatic rate calorimeter(ARC)

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.020