

文章编号:1006-9941(2024)03-0280-09

## 基于头峰的多步分解反应过程热失控特征参数计算方法研究

乔德乾,翁仕春,郭子超,饶国宁

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京 210094)

**摘要:** 目前微通道反应器在含能材料合成领域广泛应用,极大提高了合成过程的安全性,但是仍然需要关注物料的热稳定性。绝热条件下最大反应速率到达时间( $TMR_{ad}$ )与 $TMR_{ad}$ 为24 h所对应的引发温度( $T_{D24}$ )是两个表征危险化学品及含能材料热分解危险性的重要特征参数,这两个参数的传统计算方法为单步 $N$ 级法和数值算法,存在分析过程费时费力的缺点。为此,根据差示扫描量热仪动态升温测试曲线,提出了基于头峰(即多峰曲线分峰后的第一个峰)的热分解失控特征参数计算方法,采用穷举法比较了该方法与模型计算法的 $T_{D24}$ 偏差,进行了数值模拟验证,并基于文献实验计算了1,8-二硝基萘醌、改性硝基胍(M-NQ)、1,5-二硝基萘醌和3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑(DNTF)4种物质的热失控特征参数。数值模拟结果表明,对于两步和三步连续反应, $T_{D24}$ 的最大偏差百分比分别为2.88%和6.9%,最大偏差为6.41 °C;对于三步连续反应, $T_{D24}$ 最大偏差为5.39 °C。结果表明,4种含能材料的 $T_{D24}$ 计算偏差分别为-4.55,0.71,3.16 °C和-0.84 °C,与模型算法得到的 $T_{D24}$ 相比,偏差百分比的绝对值均小于2%,证实了 $T_{D24}$ 计算方法的有效性,计算 $T_{D24}$ 时偏差较小,计算简便,能够较为准确地获得其热分解失控特征参数。

**关键词:** 微通道;多步分解反应;最大反应速率到达时间;头峰;热分析动力学;数值模拟

中图分类号:O 642.1

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2023247

### 0 引言

化工生产过程中的热危险性主要表现为反应失控<sup>[1]</sup>。近年来微通道反应技术得到快速发展,微通道反应器传热效率高、持料量微小的特点极大地降低了反应热失控的风险,在严重依赖危险化学品工艺过程的精细化工领域具有无可比拟的优势<sup>[2-3]</sup>。但是在涉及危险化学品,尤其是含能材料时,微通道反应器中反应物、中间体、产物本身的热稳定性分析依然是反应安全风险评估中必不可少的环节。《精细化工反应安全风险评估规范》(GB/T 42300-2022)<sup>[4]</sup>提出,在反应失控可能性评估和反应工艺危险度评估中,采用绝热情况

下最大反应速率到达时间( $TMR_{ad}$ )以及 $TMR_{ad}$ 等于24 h的引发温度 $T_{D24}$ 等热失控特征参数,作为评估危险等级、确定工艺温度的重要因素,其主要通过热分析设备如加速度绝热量热仪、差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC)分析计算获得。

目前计算 $TMR_{ad}$ 和 $T_{D24}$ 的传统方法主要有单步 $N$ 级法和基于模型的数值算法<sup>[5]</sup>。传统的单步 $N$ 级法是基于单步 $N$ 级反应模型进行动力学分析计算,缺点是不能描述复杂的分解反应,对于呈现出自催化特性和多步分解反应的物质, $TMR_{ad}$ 和 $T_{D24}$ 的计算结果会产生较大的偏差<sup>[5-6]</sup>。数值算法是基于完整的反应模型进行动力学计算和 $TMR_{ad}$ 求取<sup>[6]</sup>,解决了传统算法只适用于 $N$ 级模型的问题,且计算精度高。但由于多步分解模型的不确定性和难以验证,使得准确获取每一步反应的分解动力学信息比较困难<sup>[7-9]</sup>,不仅对研究人员的专业能力要求较高,且需要耗费大量的时间精力去验证模型的准确性<sup>[10]</sup>。

含能材料的分解过程通常比较复杂,其DSC热流曲线表现为复杂的多步过程。为此有学者开始研究基于分解放热头峰的计算方法。Zhu等<sup>[11]</sup>利用DSC对

收稿日期:2023-11-29;修回日期:2024-01-13

网络出版日期:2024-03-04

基金项目:江苏省基础研究计划(自然科学基金)(BK20200495)

作者简介:乔德乾(1996-),男,硕士研究生,主要从事含能材料热分析研究。e-mail:dq\_qiao@163.com

通信联系人:郭子超(1988-),男,副教授,主要从事含能材料工艺安全研究。e-mail:gzc319@njut.edu.cn

饶国宁(1978-),男,副教授,主要从事含能材料风险评估研究。e-mail:njraoguoning@163.com

引用本文:乔德乾,翁仕春,郭子超,等.基于头峰的多步分解反应过程热失控特征参数计算方法研究[J].含能材料,2024,32(3):280-288.

QIAO De-qian, WENG Shi-chun, GUO Zi-chao, et al. Calculation Methods of Thermal Runaway Parameter for Multi-step Decomposition Processes Based on the First Peak[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(3):280-288.

3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)反应液热解特性进行了研究,测得其分解过程为多步分解过程,但并没有对头峰进行分峰处理,直接选取了头峰的部分数据进行动力学分析,并进行了热分解特征参数计算。该方法仅对头峰的部分数据进行动力学分析,偏差较大,也没有对其有效性进行验证。朱益<sup>[5]</sup>发现当多步分解过程的第一步遵循*N*级动力学时,采用外推法对第一段放热计算  $TMR_{ad}$  和  $T_{D24}$ , 结果与理论值较为接近,但未作更深入的分析与研究。

目前尚缺乏高效、精确的含能材料热分解特征参数计算方法。为进一步简化多步分解反应的热失控特征参数计算过程,本研究提出基于头峰(即多峰曲线分峰后的第一个峰)的多步分解反应热失控特征参数的计算方法。利用穷举法进行数值模拟生成多步分解反应 DSC 放热速率曲线,采用头峰方法计算获取  $TMR_{ad}$  和  $T_{D24}$ , 并与基于总反应模型的数值算法结果(以下称理论值)进行比较,验证该方法可行性。随后对 1,8-二硝基萘醌、改性硝基胍(M-NQ)、1,5-二硝基萘醌和 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)4 种含能材料的文献实验数据进行分析计算,与已知基于总反应机理模型的计算结果比较,分析该方法的偏差。

## 1 基本原理与方法

### 1.1 基本原理

在理想绝热条件下,分解反应放出的所有热量均用来加热物料本身,分解物料的温度会上升。假设物料的比热容是定值,则转化率  $\alpha$  与反应能量的关系如式(1)<sup>[12]</sup>:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{-\Delta H_t}{-\Delta H_{total}} = \frac{T - T_{on}}{T_f - T_{on}} = \frac{T - T_{on}}{\Delta T_{ad}} \quad (1)$$

式中,  $C$  为  $t$  时刻反应物的浓度,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C_0$  为初始时刻反应物的浓度,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\Delta H_t$  为 0 至  $t$  时间区间内的放热量,  $\text{J}$ ;  $\Delta H_{total}$  为总放热量,  $\text{J}$ ;  $T_{on}$  为起始分解温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $T_f$  为绝热分解的终点温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $\Delta T_{ad}$  为绝热温升,  $^{\circ}\text{C}$ 。

对式(1)进行微分,可以得到温升速率与转化率之间的关系:

$$\frac{dT}{dt} = \Delta T_{ad} \frac{d\alpha}{dt} \quad (2)$$

对式(2)进行积分,可以得到  $TMR_{ad}$  的计算公式<sup>[8]</sup>:

$$TMR_{ad} = \int_{t_0}^{t_m} dt = \int_{t_0}^{t_m} \frac{dT}{\Delta T_{ad} \frac{d\alpha}{dt}} \quad (3)$$

式中,  $t_0$  为起始温度  $T_0$  处所对应的时间,  $s$ ;  $t_m$  为最大温升速率处对应的时间,  $s$ ;  $T_m$  为最大温升速率对应的温度,  $^{\circ}\text{C}$ 。

含能材料的分解过程往往比较复杂,表现出多步分解特征,其 DSC 热流曲线会呈现出多个放热峰<sup>[13]</sup>: 绝热条件下多步分解过程的温度升高速率为<sup>[7]</sup>

$$\frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^n \Delta T_{ad,i} \frac{d\alpha_i}{dt} = \sum_{i=1}^n \Delta T_{ad,i} A_i e^{-\frac{E_i}{RT}} f(\alpha_i) \quad (4)$$

式中,  $n$  为反应步数;  $\alpha_i$  为第  $i$  步的转化率;  $\Delta T_{ad,i}$  为第  $i$  步绝热温升,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $A_i$  为第  $i$  步的指前因子,  $s^{-1}$ ;  $E_i$  为第  $i$  步的活化能,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $f(\alpha_i)$  为第  $i$  步的反应机理函数。

将式(4)代入式(3),可以得到多步分解反应的  $TMR_{ad}$  计算,如式(5):

$$TMR_{ad} = \int_{T_0}^{T_m} \frac{dT}{\sum_{i=1}^n \Delta T_{ad,i} A_i e^{-\frac{E_i}{RT}} f(\alpha_i)} \quad (5)$$

从式(5)可以看出,  $TMR_{ad}$  的量纲为时间,单位为秒。常见的热失控特征参数为  $T_{D24}$ , 其量纲为温度,单位为摄氏度。通常来说,  $T_{D24}$  的值比由热分析技术测试得到的起始放热温度要低很多。由此可以推断,即使含能材料的分解过程表现出多步特征,但是当温度低于起始放热温度时,其放热速率由第一步放热速率决定<sup>[7]</sup>。以 DSC 为例,含能材料的 DSC 热流曲线可能呈现出多个放热峰,但是当温度低于起始放热温度时,其放热速率由第一个放热峰(即头峰)对应的分解过程决定。因此,只要能获得头峰的热分解动力学模型和参数,即可计算  $T_{D24}$ 。

对于含能材料而言,其分解热通常较大。这意味着在绝热分解过程中,当温度高于起始放热温度后,物料的温度将迅速达到最大放热速率对应的温度  $T_m$ 。由此可以推断,基于头峰计算得到的  $T_{D24c}$  与实际值  $T_{D24E}$  偏差会很小,见式(6):

$$\int_{T_{D24}}^{T_m} \frac{dT}{\sum_{i=1}^n \Delta T_{ad,i} A_i e^{-\frac{E_i}{RT}} f(\alpha_i)} \approx \int_{T_{D24}}^{T_m} \frac{dT}{\Delta T_{ad,1} A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} f(\alpha_1)} \quad (6)$$

换言之,基于头峰计算得到的最大反应速率处的温度  $T_{mc}$  与实际值  $T_{mE}$  的时间差,即  $t_{mc}$  至  $t_{mE}$  相比 24 h 可忽略不计,如图 1 所示。

基于此原理,本研究提出基于头峰的热失控特征参数计算方法。该法的主要流程(见图 2)为:(1)通过数学分峰法获得头峰的热流曲线;(2)判定头峰的分解模型;(3)拟合动力学参数。由于头峰的热分解动

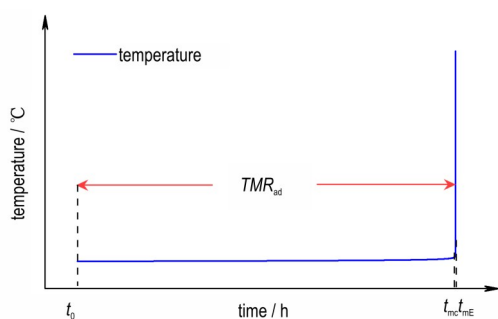
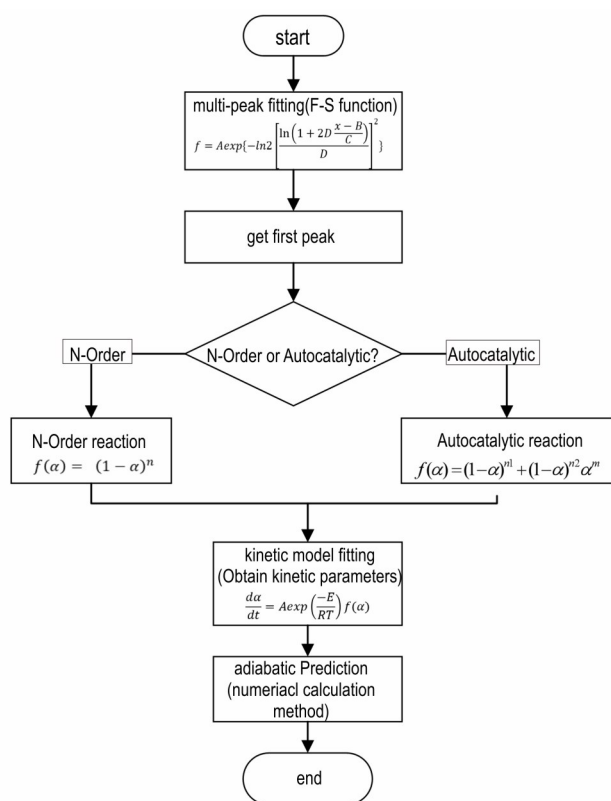
图1  $TMR_{ad}$ 示意图Fig.1 Diagram of  $TMR_{ad}$ 

图2 基于头峰的热失控特征参数计算流程图

Fig.2 Flowchart illustrating the computation of thermal runaway parameter based on the first peak

力学模型及参数更容易获得和验证, 以此方法预测绝热过程将更加简便、高效。

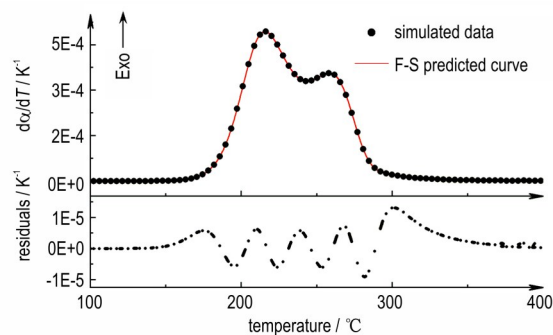
### 1.2 数学分峰获取头峰热流曲线

连续分解反应的DSC动态曲线呈现为多个峰, 可采用数学分峰的方式将复杂的多步反应分离为单个反应, 并对单个反应进行分析<sup>[14]</sup>。不论分解反应是 $N$ 级还是自催化反应, Fraser-Suzuki函数(F-S函数)都能良好拟合理想动力学模型的曲线<sup>[7,14-17]</sup>, 如式(7)。使用2个F-S函数对两步分解的模拟热流曲线进行非线性拟合(动力学参数为 $A_1=e^{44.9} s^{-1}$ ,  $E_1=205.5 kJ \cdot mol^{-1}$ ,  $n_1=3.0$ ;  $A_2=e^{30} s^{-1}$ ,  $E_2=160 kJ \cdot mol^{-1}$ ,  $n_2=1.0$ ;  $Q_1:Q_2=7:3$ ), 拟

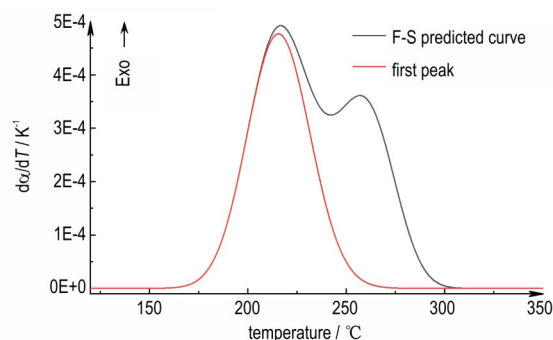
合相关系数 $R^2=0.999$ , 如图3a。通过拟合结果中第一个F-S函数获得头峰曲线, 如图3b。

$$f = A \exp \left\{ -\ln 2 \left[ \frac{\ln \left( 1 + 2D \frac{x-B}{C} \right)}{D} \right]^2 \right\} \quad (7)$$

式中,  $A$ 为振幅;  $B$ 为峰位置;  $C$ 为半峰宽;  $D$ 为不对称度。



a. simulated kinetic curves



b. the first peak of the F-S predicted curve

图3 F-S函数多峰拟合及获取头峰

Fig.3 Multi-peak fitting using the F-S function and obtaining the first peak

### 1.3 头峰曲线动力学拟合

若物质分解为 $N$ 级反应, 其机理函数可以表示为 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ; 若为自催化反应, 假设其遵循Benito-Perez模型<sup>[5]</sup>(BP模型), 其机理函数为 $f(\alpha) = (1-\alpha)^{n_1} + (1-\alpha)^{n_2} \alpha^m$ , 该模型在描述自催化过程有较好的通用性<sup>[18-19]</sup>。

根据数学分峰获得头峰曲线后, 可根据DSC等温或中断回扫实验判断其是否为自催化反应<sup>[12,20-23]</sup>。然后利用 $N$ 级模型或自催化模型对头峰进行拟合, 得到第一步反应的动力学参数。拟合过程基于最小二乘法Levenberg-Marquardt算法<sup>[24]</sup>, 用于拟合的模型公式如式(8)所示。

$$y(\alpha) = \begin{cases} Ae^{\frac{-E}{RT}}(1-\alpha)^n \cdots N\text{-order model} \\ Ae^{\frac{-E}{RT}}((1-\alpha)^{n_1} + (1-\alpha)^{n_2} \alpha^m) \cdots \text{autocatalytic model} \end{cases} \quad (8)$$

## 2 数值模拟验证

采用穷举法比较本研究方法与模型计算法得到的  $T_{D24}$  之间的偏差, 以此验证本方法的有效性。为此, 假定多步连续分解反应动力学模型和模型参数(指前因子、活化能、反应级数)已知, 基于 Python 程序, 通过数值模拟生成多步分解反应的 DSC 动态曲线。以两步  $N$  级连续反应  $A \rightarrow B \rightarrow C$  为例, 其分解反应动力学模型如式(9)所示。

$$\begin{cases} \frac{d\alpha}{dt} = A_1 e^{\frac{-E_1}{RT}} (1-\alpha)^{n_1} \\ \frac{d\gamma}{dt} = A_2 e^{\frac{-E_2}{RT}} (\alpha-\gamma)^{n_2} \end{cases} \quad (9)$$

式中,  $\alpha$  和  $\gamma$  分别为反应物 A 的转化率和产物 B 的得率。模拟生成的曲线见图 4(动力学参数为  $A_1 = e^{44.9} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_1 = 205.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $n_1 = 3.0$ ;  $A_2 = e^{30} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_2 = 160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $n_2 = 1.0$ ;  $Q_1 : Q_2 = 7 : 3$ )。

### 2.1 动力学参数设置

根据含能物质的分解动力学参数统计结果<sup>[8]</sup>, 其范围是: 指前因子  $A$  为  $e^4 \sim e^{46} \text{ s}^{-1}$ , 活化能  $E$  为  $50 \sim 250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 反应级数  $n$  为  $0.1 \sim 3.0$ 。本研究以两步和三步连续反应为验证模型, 利用穷举法, 对所有动力学参数进行等差排列, 生成大量得动力学参数组合。其中两步连续反应类型由  $N$  级、自催化反应组合为

表 1 两步连续分解反应数值模拟参数

Table 1 Parameters for numerical simulation of a two-step continuous decomposition reaction

model	parameters of the first step				parameters of the second step				$Q_1 : Q_2$
	$A/\text{s}^{-1}$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$n_1$	$n_2$	$A/\text{s}^{-1}$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$n_1$	$n_2$	
$N$ -order + $N$ -order				/	$e^{25}$	160	1.0	/	3:7, 7:3
$N$ -order + Autocatalysis	$e^4 \sim e^{46}$	50-250	0.1-3.0	/	$e^{18}$	120	1.0	1.0	3:7, 7:3
Autocatalysis + $N$ -order				0.1-3.0	$e^{25}$	160	1.0	/	3:7, 7:3
Autocatalysis + Autocatalysis				0.1-3.0	$e^{18}$	120	1.0	1.0	3:7, 7:3

Note:  $A$  is prefactor,  $\text{s}^{-1}$ .  $E$  is activation energy,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $Q_i$  is the exothermic quantity of the reaction in step  $i$ .  $n_1, n_2$  are reaction order.

表 2 三步连续分解反应数值模拟参数

Table 2 Parameters for numerical simulation of a three-step continuous decomposition reaction

model	parameters of the first step				second step			third step			$Q_1 : Q_2 : Q_3$
	$A/\text{s}^{-1}$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$n_1$	$n_2$	$A$	$E$	$n$	$A$	$E$	$n$	
$N$ -order + $N$ -order + $N$ -order				/	$e^{25}$	180	1.0	$e^{25}$	190	1.0	5:3:2; 2:5:3
Autocatalysis + $N$ -order + $N$ -order	$e^4 \sim e^{46}$	50-250	0.1-3.0	0.1-3.0	$e^{25}$	180	1.0	$e^{25}$	190	1.0	5:3:2; 2:5:3

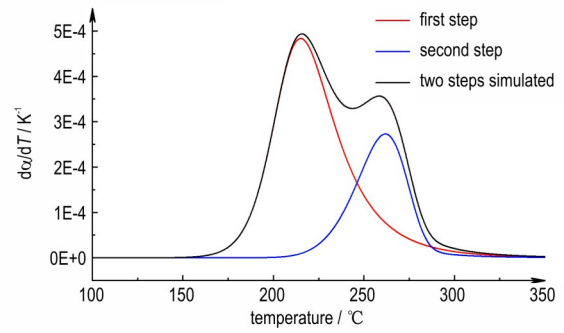


图 4 模拟两步  $N$  级连续分解反应 DSC 曲线

Fig.4 Simulation of DSC curves for a two-step  $N$ -order continuous decomposition reaction

4 种。三步反应模型由于模型数量及计算量限制, 第一步反应由  $N$  级、自催化反应组合, 共生成 81000 个反应模型组合。两步连续反应和三步连续反应得动力学参数设置情况见表 1、表 2。

模拟计算过程中会出现两种非理想情况。第一种非理想情况是模拟计算得到多个放热峰相互独立, 此时仅需对第一步反应分析即可。第二种非理想情况是计算结果不收敛。去除这两种非理想情况, 两步连续反应和三步连续反应得有效模拟样例分别为 5853 个和 2630 个。运用本文提出的方法对多步分解反应 DSC 模拟曲线进行绝热预测, 计算其  $T_{D24}$  值, 并与模型计算法得到  $T_{D24}^{[5]}$  进行比较。

在数值模拟过程中由于穷举产生大量的模拟样例, 因此将头峰方法实现 Python 程序化, 以便对所有模拟样例进行批量处理。其次是使用 F-S 函数多峰拟合的精度对计算结果影响大, 需尽可能提高拟合精度。本研究得拟合相关系数  $R^2$  均不低于 0.999。



## 2.2 数值模拟结果

### 2.2.1 两步连续反应

基于头峰方法和模型计算法得到的  $T_{D24}$  偏差统计见图 5, 横轴为偏差大小, 纵轴为计算偏差出现的频次。偏差为正说明头峰方法的结果高于模型计算法, 其结果冒险。偏差为负说明头峰方法的结果低于模型计算法, 其结果保守。

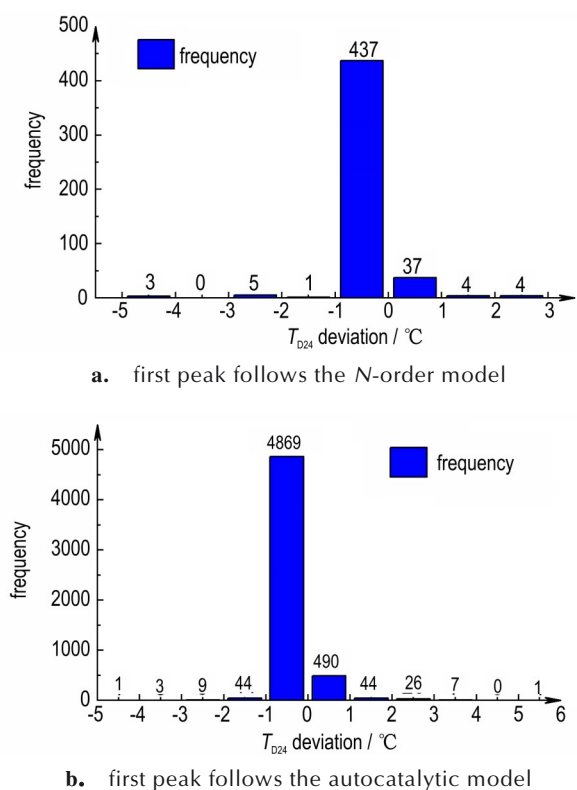


图 5 两步反应  $T_{D24}$  偏差统计分析

Fig.5 Frequency of  $T_{D24}$  deviation for the two-step reactions

图 5a 显示当头峰是  $N$  级反应时, 474 个模拟样例 (占 96.54%) 的  $T_{D24}$  偏差绝对值小于 1 °C,  $T_{D24}$  的最大偏差绝对值为 4.61 °C, 所有模拟样例偏差百分比均未超过 5%。当头峰是自催化反应时 (见图 5b), 5179 个模拟样例 (占 96.53%)  $T_{D24}$  偏差绝对值小于 1 °C。4926 个模拟样例 (占 91.81%) 的偏差为负, 结果保守。头峰为自催化反应时的  $T_{D24}$  最大偏差温度为 6.41 °C, 此时偏差百分比仅为 2.88%。以上结果表明对于两步连续分解反应, 无论头峰是  $N$  级反应还是自催化反应, 头峰方法都能够准确可靠地评估  $T_{D24}$ 。

### 2.2.2 三步连续反应

三步连续反应数值模拟计算  $T_{D24}$  的偏差统计分析见图 6。当头峰为  $N$  级模型时 (见图 6a), 153 个模拟样例 (占 87.93%) 的  $T_{D24}$  偏差绝对值小于 1 °C, 167 个

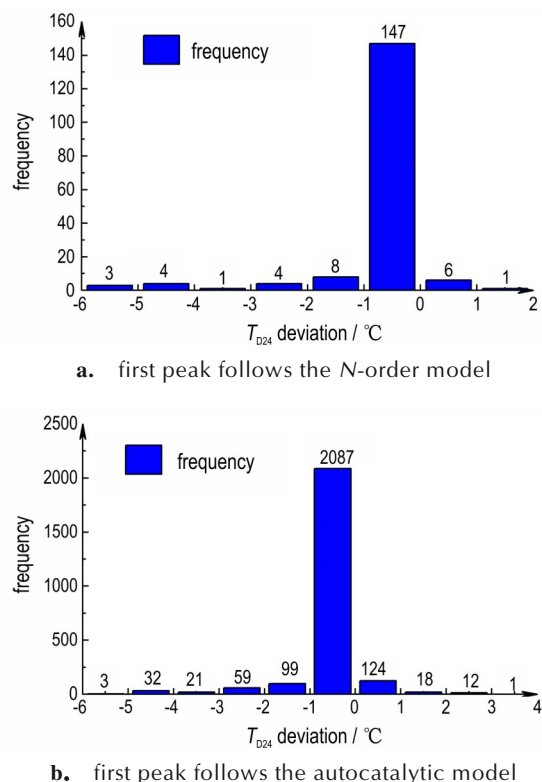


图 6 三步反应  $T_{D24}$  偏差统计分析

Fig.6 Frequency of  $T_{D24}$  deviation for the three-step reactions

模拟样例 (占 95.98%) 的  $T_{D24}$  计算结果更为保守。  $T_{D24}$  的最大偏差温度为 5.39 °C, 最大差百分比为 6.9%。当头峰为自催化反应时 (见图 6b), 2211 个模拟样例 (占 90.02%) 的  $T_{D24}$  偏差绝对值小于 1 °C, 2301 个模拟样例 (占 93.69%) 更为保守,  $T_{D24}$  的最大偏差温度为 5.17 °C, 最大偏差百分比为 5.89%, 偏差均在可接受范围内。这表明头峰方法在三步连续反应情况下也能较为准确可靠地评估  $T_{D24}$ 。

对比两步与三步连续反应的  $T_{D24}$  偏差统计可以发现, 不论是两步还是三步连续反应, 运用头峰方法计算  $T_{D24}$ , 偏差范围均较小, 验证了本研究提出方法的在计算热分解特征参数时的有效性。另外, 统计结果显示绝大部分情况下较为保守, 在热危险性评估中具有实践意义。

## 3 实验应用

### 3.1 实验应用对象

为进一步说明本研究提出方法的实用性, 本研究选取 4 种含能材料作为实验应用对象: 1, 5-二硝基蒽醌、3, 4-二硝基呋喃基氧化呋喃 (DNTF)、1, 8-二硝基

蒽醌和改性硝基胍(M-NQ)。根据文献资料[8-9, 25], 1,8-二硝基蒽醌和M-NQ呈现两步连续分解过程, 1,5-二硝基蒽醌呈现出三步连续分解过程, DNTF呈现出四步分解过程。其中, 1,8-二硝基蒽醌和M-NQ的头峰为自催化反应模型, 剩余两个对象的头峰遵循N级动力学模型<sup>[8-9, 25]</sup>。

### 3.2 动力学参数分析

4个样品的DSC热流曲线均从文献中获取。首先对4个样品的DSC热流曲线进行分峰处理, 获得独立的头峰。以升温速率1 K·min<sup>-1</sup>曲线为例, 四个样品的数学分峰效果见图7, 拟合相关系数R<sup>2</sup>均大于0.998,

表明分峰效果良好<sup>[15]</sup>。拟合自催化模型时采用广义自催化模型<sup>[26]</sup>, 其反应速率方程可表示为式(10)。

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\frac{-E}{RT}}(1 - \alpha)^{n_1}(\alpha^{n_2} + Z_0e^{\frac{-E_z}{RT}}) \quad (10)$$

式中, E<sub>z</sub>为引发反应和自催化反应的活化能之差, kJ·mol<sup>-1</sup>; Z<sub>0</sub>为引发反应和自催化反应的指前因子之商; n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>分别为引发反应和自催化反应的反应级数。

对获得的头峰热流曲线进行动力学拟合, 获得头峰的分解动力学参数。表3中对比了通过本研究方法获得的头峰动力学参数与理论值。可以看出, 理论值与本研究方法获得的头峰动力学参数值接近, 表明数

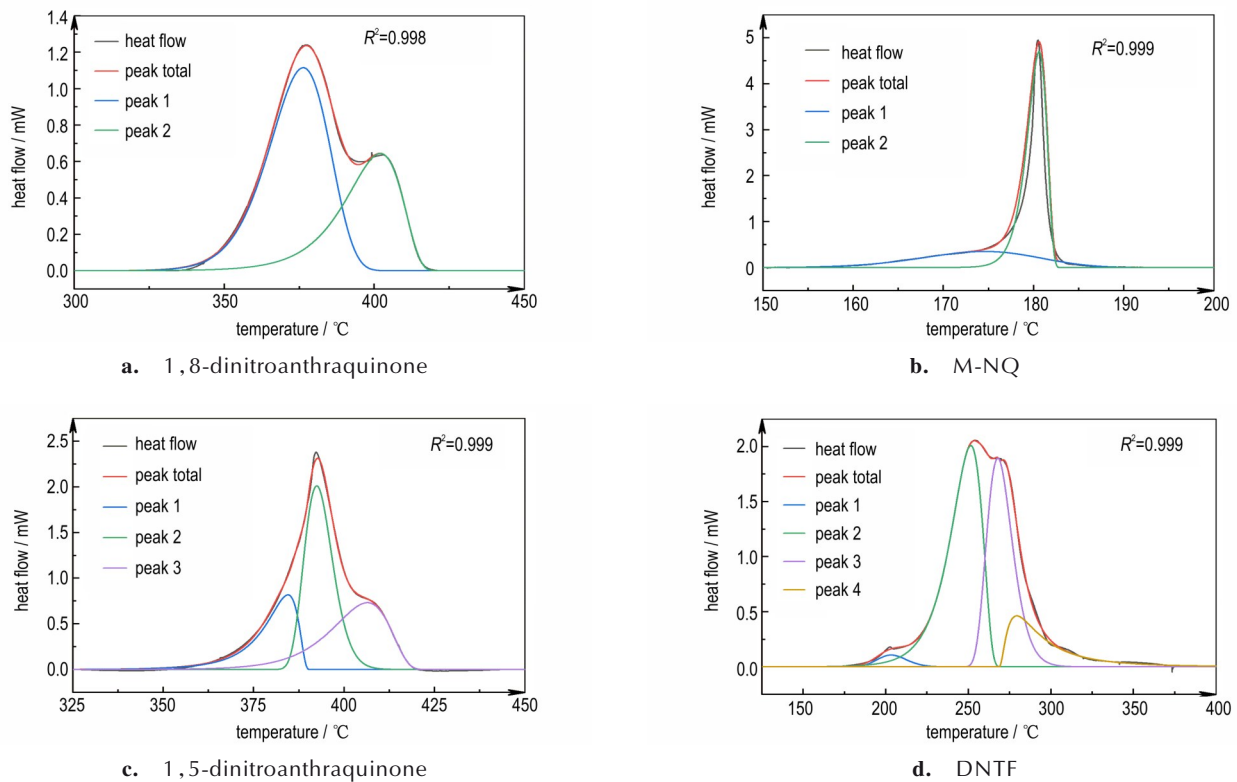


图7 F-S函数多峰拟合效果

Fig.7 Results of multi-peak fitting with F-S function

表3 拟合头峰动力学参数与相关文献结果对比

Table 3 Kinetic parameters of this study and other relevant investigations

parameters		lnA/ln(s <sup>-1</sup> )	lnZ/ln(s <sup>-1</sup> )	E/kJ·mol <sup>-1</sup>	E <sub>z</sub> /kJ·mol <sup>-1</sup>	n	Q/J·g <sup>-1</sup>
1,8-dinitroanthraquinone	this work	24.27	-3.23	165.49	9.93	1.04; 0.50	1364.97
	Xia Zeyuan <sup>[9]</sup>	26.44	-3.91	177.03	0.27	1.16; 0.53	1339.48
M-NQ	this work	24.89	-3.91	113.21	2.88	1.52; 0.75	461.19
	Ke Haomin <sup>[8]</sup>	24.18	-2.99	111.00	0.11	0.04; 0.65	414.36
1,5-dinitroanthraquinone	this work	50.70	-	314.05	-	0.46	242.29
	Xia Zeyuan <sup>[9]</sup>	44.53	-	282.01	-	0.30	190.89
DNTF	this work	32.82	-	160.38	-	1.70	253.73
	Gu Jiangshan <sup>[26]</sup>	36.10	-	171.20	-	0.57	286.72

学分峰处理对头峰的动力学参数拟合影响较小。

### 3.3 $TMR_{ad}$ 计算

在头峰动力学参数的基础上预测  $TMR_{ad}$ , 与基于模型拟合法获得  $TMR_{ad}$  理论值比较<sup>[8-9, 26]</sup>, 结果见图 8。

从图 8 可以看出, 利用头峰方法计算的  $TMR_{ad}$  与理论值偏差均较小。头峰方法预测 1,8-二硝基蒽醌  $T_{D24}$  与理论值的偏差为  $-4.55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 偏差百分比为 1.70%(图 8a); M-NQ 的偏差为  $0.71\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 偏差百分比

为 0.71%(图 8b)。结果均较为准确。

1,5-二硝基蒽醌与 DNTF 的分解过程分别为三步和四步反应。基于头峰法计算的 1,5-二硝基蒽醌的  $T_{D24}$  与理论值的偏差为  $3.16\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 偏差百分比为 1.05%(图 8c), 略为冒险。DNTF 的计算结果与理论值的偏差为  $0.84\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 偏差百分比为 0.60%(图 8d)。由上述分析可知, 基于头峰动力学参数对多步分解反应进行绝热预测的方法具有可靠性, 预测结果均较为准确。

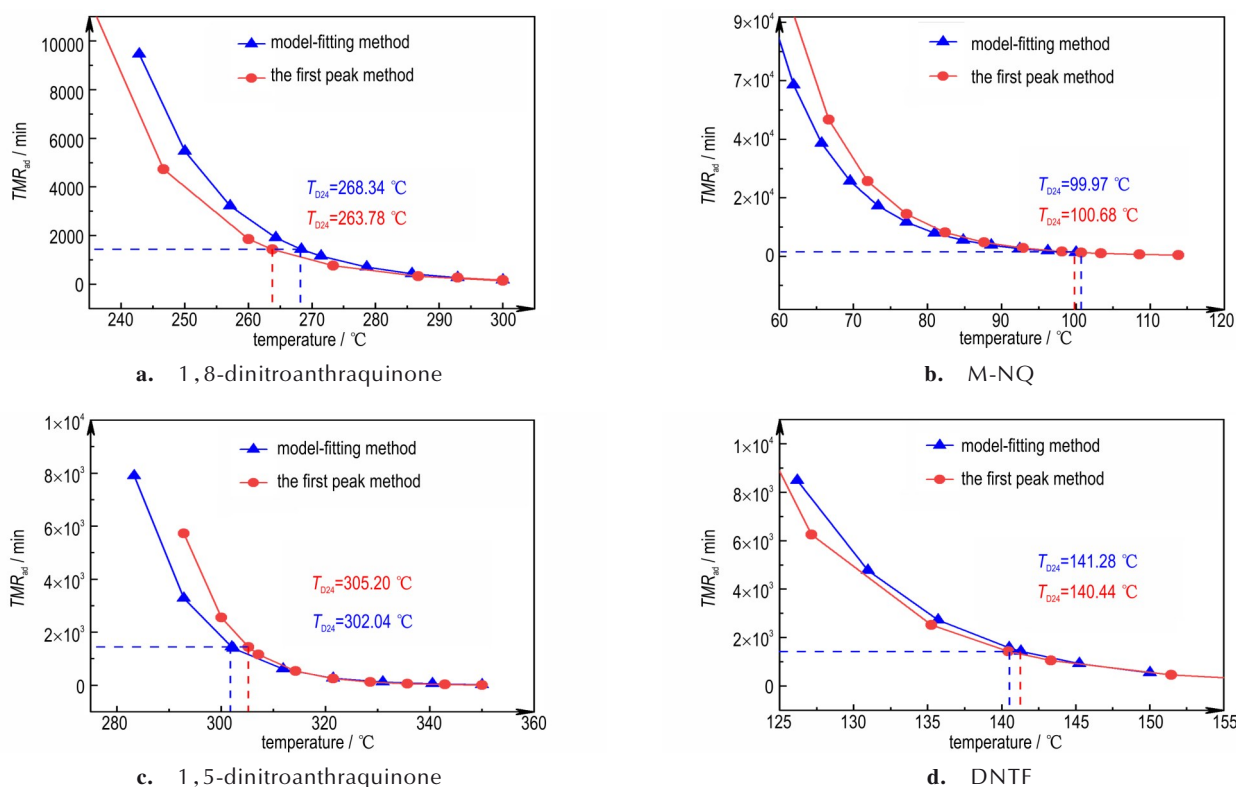


图 8 头峰法计算的  $TMR_{ad}$  与基于模型拟合法获得总反应机理获得的  $TMR_{ad}$  理论值比较

Fig.8 Comparison of the  $TMR_{ad}$  calculated using the first-peak method with its corresponding theoretical true value

### 3.4 偏差原因分析

当头峰为最大放热速率过程时, 即 DSC 曲线上第一个峰为最高峰, 第一步反应到达最大反应速率时的温度  $T_m$  与总反应一致, 可看作积分范围  $T_0 \sim T_m$  不变。将头峰方法计算的结果表达为  $TMR'_{ad}$  和  $T_{D24}'$ , 模型计算法的计算结果表达为  $TMR_{ad}$  和  $T_{D24}$ 。在  $T_0 \sim T_m$  段  $TMR'_{ad}$  与  $TMR_{ad}$  关系如式(11), 可以推出  $T_{D24}' > T_{D24}$ , 此时理论上略为冒险。

$$TMR'_{ad} = \int_{T_0}^{T_m} \frac{dT}{r_1 \Delta T_{ad}} > TMR_{ad} = \int_{T_0}^{T_m} \frac{dT}{\sum_{i=1}^n r_i \Delta T_{ad}} \quad (11)$$

当头峰非最大放热速率过程时, 即总反应的温度  $T_m$  与后续某步反应一致, 积分范围  $T_0 \sim T_m$  大于第一步

反应积分范围  $T_0 \sim T'_m$ 。在  $T_0 \sim T'_m$  段以头峰计算的  $TMR'_{ad}$  与总反应理论值  $TMR_{ad}$  关系如式(12):

$$TMR'_{ad} = \int_{T_0}^{T'_m} \frac{dT}{r_1 \Delta T_{ad}} > TMR_{ad} = \int_{T_0}^{T'_m} \frac{dT}{\sum_{i=1}^n r_i \Delta T_{ad}} \quad (12)$$

在  $T'_m \sim T_m$  段, 则有式(13):

$$TMR'_{ad} = 0 < TMR_{ad} = \int_{T'_m}^{T_m} \frac{dT}{\sum_{i=1}^n r_i \Delta T_{ad}} \quad (13)$$

所以头峰非最大放热过程时, 头峰方法计算的  $TMR'_{ad}$  与理论值  $TMR_{ad}$  的大小关系无法确定。但是由于其时间长度偏差相比 24 小时而言可以忽略, 所以依然可以使用头峰方法来进行绝热预测, 且可以推广到

更多步骤的绝热预测中。而在多步反应过程不耦合的情况下,可以看作在两个独立的温度反应内分解,从防止二次分解反应的角度,此时应当以低温下的反应,即头峰反应来进行绝热预测,评估其危险性,因此本方法仍适用。

由上述分析可知,无论多步分解反应DSC曲线是否耦合,均可基于头峰进行绝热预测,偏差均较小。若耦合时头峰为最大放热速率过程,以头峰进行绝热预测的结果略为冒险;若头峰非最大放热速率过程,以头峰进行绝热预测结果可能保守也可能冒险。

## 4 结论

本研究提出了基于头峰的多步分解反应过程热失控特征参数计算方法。并采用数模模拟的方法验证该方法的有效性,通过穷举法得到了两步连续和三步连续反应的 $T_{D24}$ 。与模型计算法的结果相比, $T_{D24}$ 的最大偏差百分比分别为2.88%和6.9%,最大绝对偏差为6.41℃,从而验证了本研究提出方法的在计算热分解特征参数时的有效性。相比模型计算法,该方法计算过程仅需基于第一步反应机理,避免了多步模型拟合的不确定性,简化了计算过程,节约实验资源,且结果可靠性高。

另外,本研究将该方法应用于1,8-二硝基蒽醌、M-NQ、1,5-二硝基蒽醌和DNTE四种含能材料的 $T_{D24}$ 计算,与模型计算法得到的 $T_{D24}$ 相比,偏差百分比的绝对值均小于2%,进一步证明了本研究提出的 $T_{D24}$ 计算方法的有效性。

### 参考文献:

- [1] 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:化学工业出版社,2004:155-162.  
LIU Rong-hai, CHEN Wang-hua, HU Yi-ting. Safety principles and assessment techniques for hazardous chemicals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 155-162.
- [2] 李瑞端,潘宵,栗晓宁,等.微通道反应器中合成2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇的连续流工艺及其动力学[J].含能材料,2022,30(5):424-430.  
LI Rui-duan, PAN Xiao, LI Xiao-ning, et al. Continuous flow process and its kinetics for synthesizing 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol in a microchannel reactor[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(5): 424-430.
- [3] 张家康,张月成,赵继全.微通道反应器中精细化学品合成危险工艺研究进展[J].精细化工,2023,40(4):728-740.  
ZHANG Jia-kang, ZHANG Yue-cheng, ZHAO Ji-quan. Advances in hazardous processes for synthesizing fine chemicals in microchannel reactors[J]. *Fine Chemicals*, 2023, 40(4): 728-740.
- [4] 全国安全生产标准化技术委员会.精细化工反应安全风险评估规范:GB/T 42300-2022[S].北京:中国标准出版社,2022.  
Work Safety. GB/T 42300-2022: Specification for safety risk assessment of fine chemical reactions[S]. Beijing: China Standard Press, 2022.
- [5] 朱益.绝热最大反应速率到达时间传统算法的计算偏差研究[D].南京:南京理工大学,2019.  
ZHU Yi. Study on the computational deviation of the general algorithm for the maximum reaction rate arrival time under adiabatic condition[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2019.
- [6] 朱益,王浩,陈利平,等.基于数值计算方法计算最大反应速率到达时间[J].化工学报,2019,70(1):379-387.  
ZHU Yi, WANG Hao, CHEN Li-ping, et al. Calculate time to maximum rate under adiabatic condition by numerical calculation method[J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2019, 70(1): 379-387.
- [7] VYAZOVKIN S, BURNHAM A K, FAVERGEON L, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics [J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 689: 178597.
- [8] 柯浩民.三种硝基化合物的热危险性研究[D].南京:南京理工大学,2020.  
KE Hao-Min. Study on the thermal hazards of three nitro compounds[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2020.
- [9] 夏泽远.蒽醌类硝基化合物及其混合物的热危险性研究[D].南京:南京理工大学,2021.  
XIA Ze-Yuan. Thermal hazards of anthraquinone nitro compounds and their mixtures[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2021.
- [10] TOWNSEND D I, TOU J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter[J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 37(1): 1-30.
- [11] ZHU Y, DING L, XU L, et al. Evaluation of the thermal hazard of the oxidation reaction in the synthesis of 3,4-bis(4-nitrofurazan-3-yl)furoxan[J]. *Org Process Res Dev*, 2022, 26(5): 1389-1397.
- [12] 胡荣祖,高胜利.热分析动力学第2版[M].北京:科学出版社,2008:322-332.  
HU Rong-zu, GAO Sheng-li. Thermal analysis kinetics 2nd edition[M]. Beijing: Science Press, 2008: 322-332.
- [13] 陈网桦.化工过程热风险[M].北京:化学工业出版社,2020:178-191.  
CHEN Wang-hua. Thermal risks of chemical processes[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2020: 178-191.
- [14] PEREJON A, SANCHEZ-JIMENEZ P E, CRIADO J M, et al. Kinetic analysis of complex solid-state reactions. A new deconvolution procedure[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(8): 1780-1791.
- [15] CHENG Z, WU W, JI P, et al. Applicability of Fraser-Suzuki function in kinetic analysis of DAEM processes and lignocellulosic biomass pyrolysis processes[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 119(2): 1429-1438.
- [16] HU M, CHEN Z, WANG S, et al. Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser-Suzuki deconvolution, and



- iso-conversional method[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 118: 1-11.
- [17] SVOBODA R, MALEK J. Applicability of Fraser-Suzuki function in kinetic analysis of complex crystallization processes[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 111(2): 1045-1056.
- [18] STOESEL F. Thermal safety of chemical process: risk assessment and process design[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2008: 55-56.
- [19] PROUT E G, TOMPKINS F C. The thermal decomposition of potassium permanganate[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 488-498.
- [20] 刘璐. 基于等温方法的反应模型筛选和自催化分解热行为研究[D]. 南京:南京理工大学, 2022.  
LIU Lu. Reaction model filter and thermal behaviour of autocatalytic decomposition based on isothermal method[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2022.
- [21] 杨庭, 陈利平, 陈网桦, 等. 分解反应自催化性质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. An experimental method for rapid identification of autocatalytic properties of decomposition reactions[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2014, 30(7): 1215-1222.
- [22] GAO H, CHEN L, CHEN W, et al. Thermal stability evaluation of  $\beta$ -artemether by DSC and ARC[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 569: 134-138.
- [23] 陈网桦, 陈利平, 杨庭, 等. 自催化鉴别方法在物质热稳定性分析中的应用[C]//中国化学会第29届学术年会摘要集——第29分会:公共安全化学.2014.  
CHEN Wang-hua, CHEN Li-Ping, YANG Ting, et al. Application of autocatalytic identification methods in thermal stability analysis of substances[C]//Abstracts of the 29th Annual Meeting of the Chinese Chemical Society - Session 29: Public Safety Chemistry.2014.
- [24] MADSEN K, NIELSEN H B, TINGLEFF O. Methods for Non-Linear Least Squares Problems (2nd ed.)[M]. 2004: 24-29.
- [25] 顾江珊. RDX及DNTF的热分解动力学研究[D]. 南京:南京理工大学, 2021.  
GU Jiang-shan. Kinetics of thermal decomposition of RDX and DNTF[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2021.
- [26] KOSOY A, HOFELICH T. Methodology and software for assessing reactivity ratings of chemical systems[J]. *Process Safety Progress*, 2003, 22(4): 235-240.

## Calculation Methods of Thermal Runaway Parameter for Multi-step Decomposition Processes Based on the First Peak

QIAO De-qian, WENG Shi-chun, GUO Zi-chao, RAO Guo-ning

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

**Abstract:** Currently, microchannel reactors are extensively employed in the synthesis of energetic materials, significantly enhancing the safety of the synthesis process. However, it is still crucial to consider the thermal stability of these materials. Two important parameters that characterize the risk of thermal decomposition for hazardous chemicals and energetic materials are the time to maximum rate under adiabatic conditions ( $TMR_{ad}$ ) and the initiation temperature ( $T_{D24}$ ), which corresponds to the time to maximum rate within 24 hours. The traditional calculation methods for these two parameters are the single-step  $N$ -order method and numerical calculations, which have drawbacks such as being time-consuming and labor-intensive during analysis. To address this issue, this study proposes a method for calculating characteristic parameters of thermal runaway decomposition based on the first peak observed after splitting a multi-peak curve in dynamic test curves obtained from Differential Scanning Calorimeter (DSC). Furthermore, a comparison between this paper's method and a modeling method using an exhaustive approach was conducted by evaluating  $T_{D24}$  deviation. Numerical simulation was employed for verification purposes, enabling calculation of thermal runaway characteristic parameters of four substances, namely 1,8-dinitroanthraquinone, M-NQ, 1,5-dinitroanthraquinone, and DNTF based on literature experiments. The results indicate that numerical simulations demonstrate a maximum percentage  $T_{D24}$  deviation of 2.88% and 6.9% for two-step and three-step consecutive reactions respectively. The maximum deviation observed was 6.41 °C; for three-step continuous reactions, the  $T_{D24}$  exhibited a maximum deviation of 5.39 °C. Furthermore, experimental results employing the methodology proposed in this study demonstrated that the  $T_{D24}$  values for four energetic materials were calculated with the deviations of -4.55 °C, 0.71 °C, 3.16 °C, and -0.84 °C respectively; all absolute percentage deviations were less than 2% when compared to  $T_{D24}$  obtained through model calculations. These findings validate the effectiveness of the proposed  $T_{D24}$  calculation method presented in this paper as it exhibits minimal deviation during calculation while offering a straightforward computational process capable of accurately determining thermal decomposition runaway characteristic parameters.

**Key words:** microchannel; multi-step decomposition; time to maximum rate under adiabatic condition first peak; thermal analysis kinetics; numerical simulation

**CLC number:** O 642.1

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023247

**Grant support:** Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (No. BK20200495)

(责编:高毅)