

丁酸硝化衍生物的合成及与硝酸反应的绝热量热分析

冯世明, 高乾宏, 钟小龙, 唐双凌*

南京理工大学 环境与生物工程学院, 江苏 南京 210094

摘要: 通过合成获得硝化衍生物 4-硝基丁酸, 采用红外光谱、核磁共振波谱等手段对合成样品进行结构分析, 通过绝热加速量热仪探究硝基丁酸与硝酸的放热行为, 并改变硝酸与反应物的摩尔比和硝酸浓度等条件进行对比分析, 采用热危险性综合评估指数 (THI 指数) 法评估体系危险性。结果表明: 合成样品结构与目标产物相对应; 绝热条件下, 纯硝基丁酸有明显放热反应, 加入硝酸后起始放热温度降低至 75.6 °C 左右, 随着硝酸与硝基丁酸摩尔比的提高, 终止放热温度和绝热温升呈现整体升高的趋势, 反应热则随样品质量增加而下降; 硝酸浓度的提高使体系反应过程逐渐加剧, 样品最高放热温度、最大温升速率和放热量等数据均呈现上升的趋势, 当硝酸浓度为 10.0 mol/L 时, 最大温升速率达到 457.9 °C/min, 最大压升速率可达 76.1 bar/min (1 bar=100 kPa), 绝热温升达到 130.5 °C; 硝基丁酸-硝酸体系普遍处于较高危险性水平。

关键词: 硝基丁酸; 绝热量热; THI; 乏燃料后处理

中图分类号: TL283

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)01-0041-09

doi: 10.7538/hhx.2025.47.01.0041

Synthesis of Butyric Acid Nitration Derivatives and Adiabatic Thermal Analysis of Reaction With Nitric Acid

FENG Shi-ming, GAO Qian-hong, ZHONG Xiao-long, TANG Shuang-ling*

Nanjing University of Science and Technology, School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing 210094, China

Abstract: Tributyl phosphate (TBP) undergoes stepwise degradation in the post-treatment system to produce butanol, which is ultimately converted into butyric acid. Butyric acid can gradually accumulate in the system and undergo nitration reactions triggered by free radicals such as $\cdot\text{OH}$ to produce nitration derivatives. The formation of "red oil" during the post-treatment process is inseparable from the production of nitro compounds. In this work, tert-butyl acrylate and nitromethane were used as raw materials to obtain the typical nitration product of butyric acid, 4-nitrobutyric acid (hereinafter referred to as nitrobutyric acid), through synthetic methods. Its structural formula is $(\text{CH}_2\text{NO}_2)(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$. The synthesized sample was structurally analyzed using infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. The exothermic behavior of nitrobutyric acid and nitric acid was explored using an adiabatic accelerating calorimeter. Comparative analysis was conducted by varying the molar ratio (r) of nitrobutyric acid to nitric acid and nitric acid concentration. The THI index method is used to assess the risk of the

收稿日期: 2023-12-30; 修订日期: 2024-03-12

基金项目: 乏燃料后处理科研专项 (1161020387)

* 通信联系人: 唐双凌

system. The results indicate that the infrared spectrum of the synthesized sample bears carboxyl and nitro groups, and the structure shown in the nuclear magnetic resonance spectrum corresponds to the target product. Under adiabatic conditions, pure nitrobutyric acid undergoes self oxidation heat release within the set temperature range, and the heat release process first accelerates and then slows down; the starting temperature of the self exothermic process of the sample is 90.4 °C, and the ending temperature is 153.6 °C. The adiabatic temperature rise during the self exothermic process is 63.2 °C, and the reaction heat reaches 1485.65 J/g. At 126.5 °C, the temperature rise rate reaches the maximum value of 1.7 °C/min, and the maximum pressure rise rate is 0.1 bar/min(1 bar=100 kPa). After adding nitric acid, the initial exothermic temperature decreases to around 75.6 °C. As the molar ratio of nitrobutyric acid to nitric acid increases, the termination exothermic temperature and adiabatic temperature rise show an overall increasing trend, while the reaction heat decreases with increasing sample mass. The increase in nitric acid concentration gradually intensifies the reaction process of the system. The highest exothermic temperature, maximum temperature rise rate, and heat release rate of the sample all show an upward trend. When the nitric acid concentration is 10.0 mol/L, the maximum temperature rise rate reaches 457.9 °C/min, the maximum pressure rise rate can reach 76.1 bar/min, and the adiabatic temperature rise reaches 130.5 °C. According to the thermal risk assessment results, the THI values of samples with different molar ratios of nitrobutyric acid to nitric acid system are generally above 0.3, which is at a high risk level. The system samples are also generally at a high risk level under different nitric acid concentrations, and the THI values of the samples increase with the increase of nitric acid concentration, indicating that the increase of nitric acid concentration will make the reaction more intense and increase the risk.

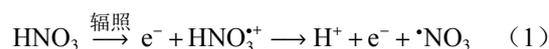
Key words: nitrobutyric acid; adiabatic heat; THI; spent fuel reprocessing

磷酸三丁酯(TBP)作为一种优良的萃取剂在乏燃料后处理体系中得到了广泛的应用,但受强酸、强辐射环境的影响会逐级降解生成丁醇,最后转化为丁酸^[1-2]。丁酸常压下沸点为164.3 °C,能够在体系中逐渐富集,并在·OH等自由基的引发下发生硝化反应产生硝化衍生物。丁酸及其硝化产物一方面与硝酸等氧化剂会发生剧烈的氧化还原反应,放出大量热量和气体,产生诸如“红油”爆炸的安全事故;另一方面,降解产物的生成会降低萃取剂的萃取性能,从而影响萃取工艺的经济效益。

迄今为止,关于后处理体系中“红油”的具体成分并没有明确的研究结论,但“红油”的形成离不开硝基化合物的产生,有研究^[3-4]认为“红色”是有机物硝化的特征,是硝基化合物和铀配合物的颜色,文献^[5—7]也介绍了自由基诱导的TBP硝化反应机制:在辐照条件下,TBP发生抽氢反应生成TBP自由基,硝酸辐解产生的·NO₃与TBP自由基反应产生硝化磷酸盐。尽管由·NO₂引发的抽氢反应较为缓慢,但它会以与·NO₃相同的方式发生自由基加成反应。

类似地,丁酸也有可能由自由基的引发下发

生抽氢反应生成丁酸裂片自由基,然后与以氮为中心的自由基通过双自由基无垒反应进一步生成硝化产物,形成不同取代位的硝基丁酸和亚硝基化合物等,反应过程如式(1)~(5)。因此,了解丁酸硝化衍生物的放热行为是非常必要的。



由于无法模拟后处理体系中辐照条件下丁酸的硝化反应实验,本工作拟通过合成方法获得丁酸的典型硝化产物4-硝基丁酸(以下称硝基丁酸),结构式(CH₂NO₂)(CH₂)₂COOH,使用绝热加速量热仪(ARC)分析硝基丁酸的热危险性,并探究硝酸与反应物摩尔比和硝酸浓度的改变对硝基丁酸-硝酸体系热危险性的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

硝基甲烷、无水乙醚,分析纯,国药集团化学

试剂有限公司;丙烯酸叔丁酯,分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;二氯甲烷(分析纯)、硝酸(质量分数为68%),南京化学试剂有限公司;甲酸(分析纯)、苄基三甲基氢氧化铵(质量分数为40%,甲醇溶剂),上海麦克林生化科技有限公司。

Nicolet IS10 红外光谱仪,美国赛默飞世尔公司;Avance NEO 500M 核磁共振波谱仪,布鲁克科技有限公司;ARC-ES 绝热加速量热仪,英国 THI 公司。

1.2 硝基丁酸合成实验

(1) 合成路线

根据文献 [8] 中的合成方法,向 1000 mL 锥形瓶中加入丙烯酸叔丁酯(70 g, 0.55 mol)和 600 mL 硝基甲烷,搅拌均匀后缓慢加入催化剂 5 mL,常温反应 12 h,旋蒸,加 250 mL 乙醚萃取,用去离子水洗涤至水相无色,加 250 mL 饱和氯化钠溶液,静置分层后放出水相,有机相用无水硫酸镁干燥,过滤,真空蒸馏出萃取剂,得到淡黄色粗体样品,然后在更高真空下蒸出硝基丁酸叔丁酯,得到无色透明状液体 83 g,收率 80%。合成路线示于图 1。500 mL 锥形瓶中加入 83 g 硝基丁酸叔丁酯和 290 mL 甲酸,常温反应 4 h,旋蒸除去甲酸,得到红色油状液体 58.3 g,收率 70%。反应示于图 2。

(2) 产物的表征

对产物进行红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱分析。

1.3 ARC 测试条件

进行 ARC 测试前需要对实验仪器进行校准与漂移测试以保证数据的准确性,本工作是在同样质量的有机物下,改变硝基丁酸与硝酸的摩尔比和硝酸浓度进行 ARC 测试,具体测试条件列入表 1。

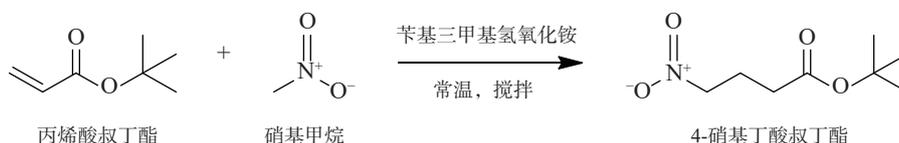


图 1 中间体 4-硝基丁酸叔丁酯合成路线

Fig. 1 Synthesis route of tert-butyl nitrobutyrate

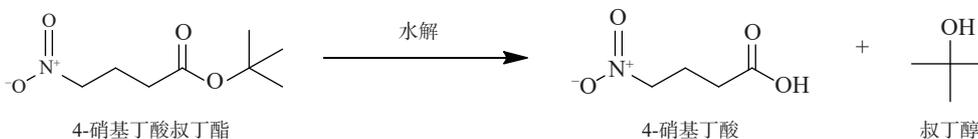


图 2 4-硝基丁酸叔丁酯水解反应

Fig. 2 Hydrolysis of tert-butyl nitrobutyrate

1.4 测试数据校正与动力学参数计算

1.4.1 测试数据校正 放热过程中产生的热量会加热样品、样品球和周围环境。加热容器所消耗热量的比例称为热惰性因子(ϕ)(式(1)):

$$\phi = 1 + \frac{m_b C_{pb}}{m_s C_{ps}} \quad (6)$$

式中: m_b 和 m_s 是容器和样品的质量, g; C_{pb} 和 C_{ps} 是容器和样品的热容, J/(g·°C)。样品的绝热温升和系统绝热温升之间的关系为式(7):

$$\Delta T_{ad} = \phi \Delta T = \phi (T_f - T_0) \quad (7)$$

式中: ΔT_{ad} 是样品绝热温升, °C; ΔT 是系统绝热温升, °C; T_f 是系统最高放热温度, °C; T_0 是系统起始放热温度, °C。修正后的反应热(ΔH)表示为式(8):

$$\Delta H = m_s C_{ps} \Delta T_{ad} = \phi m_s C_{ps} \Delta T \quad (8)$$

1.4.2 动力学参数 根据阿伦尼乌斯方程, 反应速率常数随温度呈指数增长(式(9)):

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (9)$$

式中: k , 温度 T 下的反应速率常数, min⁻¹; A , 指前因子, s⁻¹; E , 表观活化能, kJ/mol; R 是气体常数, 8.314 J/(mol·K)。热损失率是温度的线性函数, 可表示为式(10):

$$\frac{dc}{dt} = -kc^n \quad (10)$$

而温度和浓度(c)的关系是用式(11)建立的:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{T_f - T}{T_f - T_0} = \frac{T_f - T}{\Delta T} \quad (11)$$

式中: c_0 , 反应物起始浓度, mol/L; T , 系统温度, °C; T_f , 系统最高放热温度, °C; T_0 , 系统起始放热温度, °C; ΔT , 系统绝热温升, °C。结合式(10)和(11)可以得到式(12)、(13):

表1 样品测试条件

Table 1 Test conditions of samples

编号	样品组成			样品质量/g
	硝基丁酸质量/g	硝酸浓度/ (mol·L ⁻¹)	硝基丁酸:硝酸摩尔比	
1	0.3			0.30
2	0.3	6.0	1:0.5	0.55
3	0.3	6.0	1:1	0.78
4	0.3	6.0	1:1.5	1.01
5	0.3	6.0	1:2	1.40
6	0.3	6.0	1:2.5	1.50
7	0.3	2.0	1:1	1.56
8	0.3	4.0	1:1	1.01
9	0.3	8.0	1:1	0.65
10	0.3	10.0	1:1	0.62

注:起始温度:30 °C;终止温度:300 °C;等待时间:10 min;温升阶梯:5 °C;加热腔功率:20%;温度检测灵敏度:0.02 °C/min;样品池类型全部为哈氏合金小球

$$\frac{dc}{dt} = c_0 \frac{d(T_f - T)}{\Delta T} = \frac{-c_0}{\Delta T} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (12)$$

$$m_T = \frac{dT}{dt} = k \left(\frac{T_f - T}{\Delta T} \right)^n \cdot c_0^{n-1} \cdot \Delta T \quad (13)$$

式中: m_T , 反应系统的温升速率, °C/min; T , 反应系统的温度, °C; c , 反应物浓度, mol/L; t , 反应时间, min; n , 反应级数。为了消除这种额外的温度依赖性, 修改的速率常数被定义为表观速率常数 k^* 。它定义为: 对于任意 n 阶反应, 它的维数都是时间的倒数^[9-10]。根据测试所得到的系统起始放热温度、最高放热温度以及不同时刻反应体系的温度和温升速率, 由式(14)可求得不同温度下的表观速率常数:

$$k^* = \frac{m_T}{\Delta T} \cdot \left(\frac{\Delta T}{T_f - T} \right)^n \quad (14)$$

由 Arrhenius 方程得到其对数形式:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (15)$$

当反应级数 n 取值合适时, $\ln k-1/T$ 为一条直线, 由直线的斜率和截距能够得到活化能和指前因子。

1.5 危险性评估方法

化学反应的热危险性包括严重度和可能性两方面, 尚文娟等^[11]提出的自反应性化学物质的热危险性综合评估指数 (THI 指数) 能够很好地对物质的危险性进行评估和评级。反应热危险性可以通过 THI 指数进行定量分析:

$$\text{THI} = \alpha\beta = e^{-0.0008(T_0 - 4.6286)^{1.2904}} \left[1 - e^{-0.5749(-\Delta H - 0.0465)^{0.6501}} \right] \quad (16)$$

式中: α 为初始放热温度 T_0 的无量纲值, 随着 T_0 减小而增大; β 为反应热 $-\Delta H$ 的无量纲值, 随着 $-\Delta H$ 增大而增大。反应危险性分级标准列入表 2^[11]。

表2 热危险性分级标准^[11]Table 2 Classification criteria for thermal hazards^[11]

分级	THI	危险性
1	<0.08	低
2	0.08~0.17	较低
3	0.17~0.29	中
4	0.29~0.43	较高
5	>0.43	高

2 结果与讨论

2.1 产物的表征分析

合成产物的红外光谱示于图 3。由图 3 可知: 波数在 2500~3300 cm^{-1} 范围内的特征宽吸收带为羧基中 O—H 的伸缩振动吸收峰, 通常情况下 O—H 的伸缩振动峰在 3200 cm^{-1} 以上, 但游离的羧酸在氢键作用下形成二聚体或多聚体, 羧基峰会稍向低波数方向偏移, 形成了以 3000 cm^{-1} 为中心宽而散的峰; 同样道理, 羧基中 C=O 伸缩振动峰也会发生偏移, 在 1700 cm^{-1} 处形成尖锐吸收峰; 1380 cm^{-1} 和 1550 cm^{-1} 处的强吸收峰为硝基的对称和反对称伸缩振动峰, 这两处峰为硝基的特征吸收峰; 1433 cm^{-1} 处是 C—H 面内弯曲振动吸收峰, 1415 cm^{-1} 和 1245 cm^{-1} 附近的吸收峰是 O—H 面内弯曲振动和 C—O 伸缩振动耦合后产生的吸收峰。以上特征吸收峰证明了生成的化合物带有羧基和硝基, 符合硝基丁酸中含有的官能团种类。核磁共振氢谱和碳谱分析结果示于

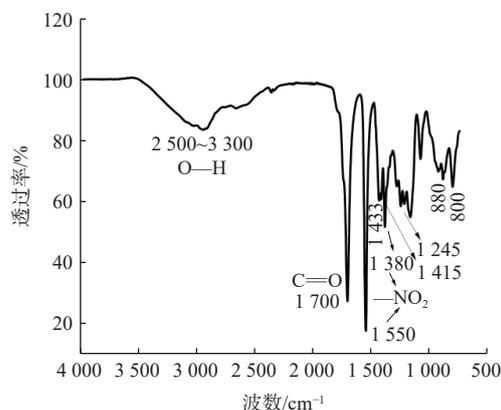


图3 合成产物的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of synthetic products

图4、5。谱图中各峰对应信息如下, ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10.36 (s, 1H), 4.50 (t, $J=6.7$ Hz, 2H), 2.56 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 2.33 (p, $J=6.9$ Hz, 2H)。 ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 178.34, 74.12, 30.27, 21.98。由图4可知: $\delta=7.27$ ppm处是氘代氯仿的溶剂峰, $\delta=1.46$ ppm处是样品中少量水形成的峰, $\delta=0.00$ ppm处是参比物四甲基硅烷(TMS)的峰; 其他位置共有四种不等性的氢, $\delta=10.36$ ppm处是羧基上活泼氢的峰; $\delta=4.49\sim 4.51$ ppm的三重峰是与硝基相连的亚甲基质子峰; $\delta=2.55\sim 2.57$ ppm是与羧基相连的亚甲基质子峰, 由于硝基和羧基是第二类取代基, 电负性强, 有强吸电子能力, 旁边的亚甲基质子受吸电子基团影响, 氢核周围的电子云密度降低, 减弱了感应磁场的屏蔽效应, 使质子化学位移向低场移动, 分别达到了4.50 ppm和2.56 ppm; $\delta=2.31\sim 2.35$ ppm处是3号碳的亚甲基质子峰, 受邻位两个亚甲基氢耦合而形成五重峰; 此外, 以上各峰的积分比

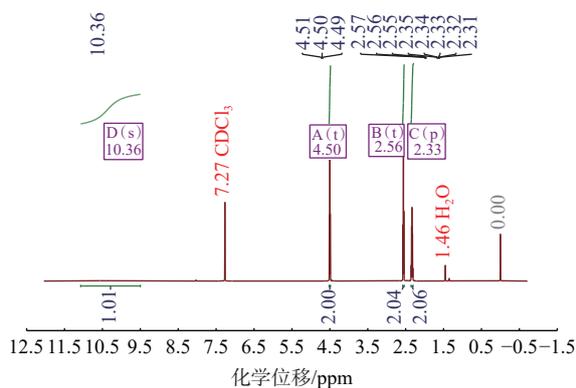


图4 合成产物的核磁共振氢谱

Fig. 4 NMR hydrogen spectra of synthesis product

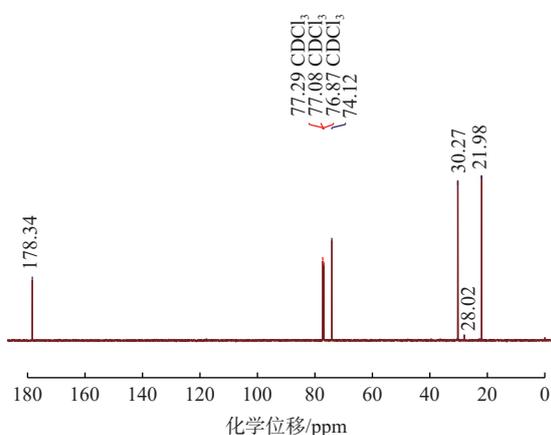


图5 合成产物的核磁共振碳谱

Fig. 5 NMR carbon spectra of synthesis product

为1:2:2:2, 氢的数目也和目标产物相对应。

碳谱中主要根据化学位移值来确定碳核所处的化学环境, 图5中 $\delta=178.34$ ppm处是羧基碳的峰, $\delta=74.12$ ppm的峰是连接硝基的亚甲基碳, $\delta=0.27$ ppm的峰是2号位亚甲基碳, $\delta=21.98$ ppm的峰是3号位亚甲基碳的峰。根据以上图谱中信息可以确定合成物质为硝基丁酸, 并且图谱中无其他杂峰。

2.2 硝基丁酸与硝酸不同摩尔比的ARC测试结果与分析

纯硝基丁酸的ARC测试得到的温度、压力、温升速率和压升曲线示于图6。由图6(a)可知: 纯硝基丁酸在设置温度范围内出现自身氧化放热, 放热过程先逐渐加快, 而后变得平缓; 样品自放热起始温度为90.4 $^{\circ}\text{C}$, 终止温度为153.6 $^{\circ}\text{C}$, 自放热过程中绝热温升为63.2 $^{\circ}\text{C}$, 反应热达到1485.7 J/g, 根据压力曲线也可看出放热过程中压力变化趋势与温度变化基本相同, 放热段样品压力从常压增加至最高压力4.0 bar(1 bar=100 kPa)。结合图6(b)可知: 样品温升速率和压升速率均呈现先升高后降低的趋势, 在126.5 $^{\circ}\text{C}$ 时温升速率达到最大值1.7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 最大压升速率为0.1 bar/min。选择硝酸浓度为6.0 mol/L, 硝基丁酸与硝酸摩尔比不同时ARC测试的温度、压力、温升速率和压升速率曲线示于图7。由图7可知: 该体系在硝基丁酸-6.0 mol/L硝酸不同摩尔比下有不同程度的放热, 体系的放热曲线变化趋势基本相同, 温度变化呈现先增加后平缓的趋势, 放热程度减缓的原因可能是样品反应过程中发生放热时温度升高, 样品球内水分气化至穿线管内, 由于穿线管内温度较低, 冷凝后又重新回流至样品球内吸收部分热量; 体系的温升速率-温度关系曲线图呈现钟形, 体系具有自催化反应特性; 硝基丁酸与硝酸摩尔比为1:0.5~1:2时, 体系起始放热温度在75.6 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 硝基丁酸与硝酸摩尔比达到1:2.5时起始温度提高至80.7 $^{\circ}\text{C}$, 说明更多水分的引入导致样品放热过程延缓, 增加了放热起始时间; 测试过程中固定硝基丁酸质量为0.3 g, 随着硝酸量的增加, 有机物的氧化反应进行得更加彻底, 体系也达到更高的终止放热温度, 同样, 体系的绝热温升也呈现整体升高的趋势, 放热量最大的样品5的温度增量达到了127.3 $^{\circ}\text{C}$; 值得注意的是, 当硝基丁酸与硝酸摩尔比为1:2和

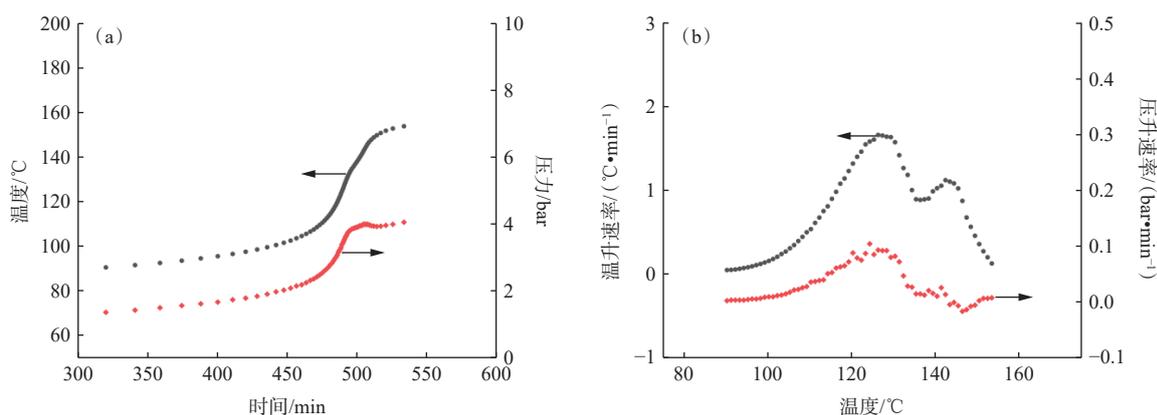


图6 纯硝基丁酸 ARC 测试得到的温度/压力(a)、温升速率/压升速率(b)曲线

Fig. 6 Temperature/pressure curves(a) and temperature rise rate/pressure rise rate curves(b) of nitrobutyric acid

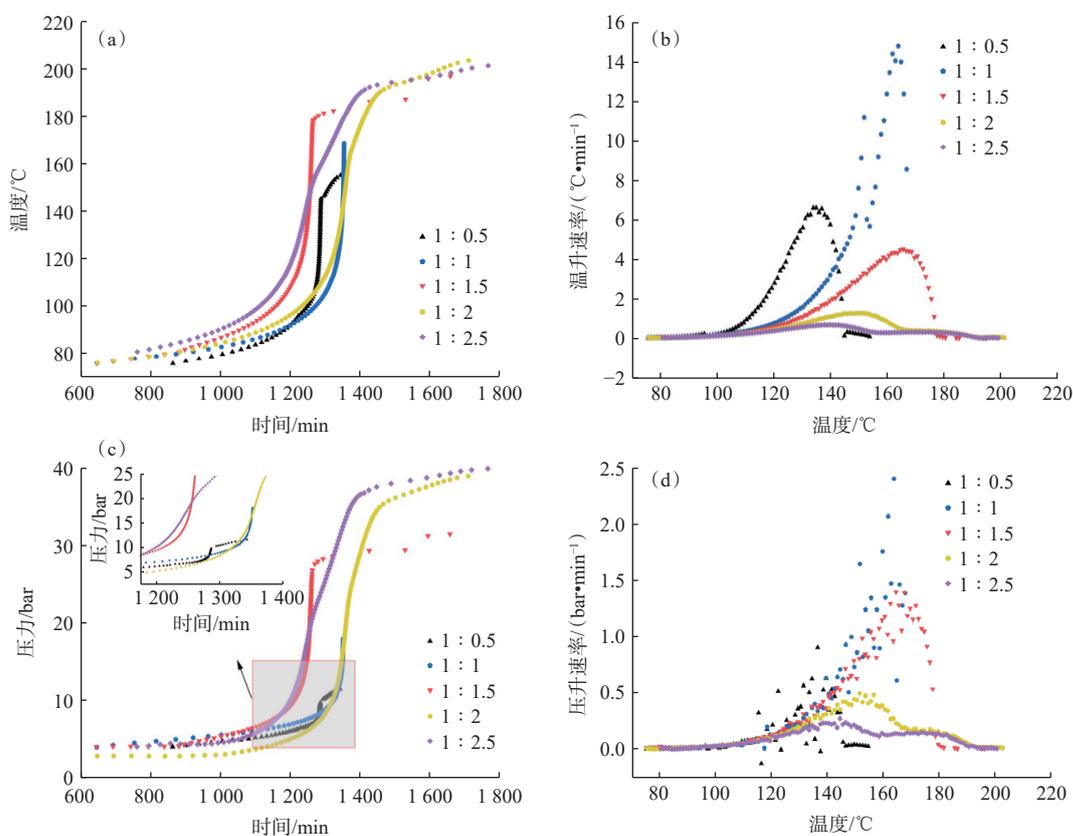


图7 硝基丁酸与硝酸不同摩尔比时的温度(a)、温升速率(b)、压力(c)、压升速率(d)曲线

Fig. 7 Temperature (a), temperature rise rate(b), pressure(c), pressure rise rate(d) curves of nitrobutyric acid and nitric acid at different molar ratios

1 : 2.5 时, 样品的终止放热温度和总焓相差不大, 此时样品中的氧化放热反应已经进行得较为彻底; r 值的提高使样品质量增加, 使体系的反应热呈现整体下降的趋势, 反应热从硝基丁酸与硝酸摩尔比为 1 : 0.5 时的 1117.3 J/g 下降到 1 : 2.5 时的 756.9 J/g, 降低了 32% 左右; 体系的温升速率呈现先升后降的趋势, 其中, 当硝基丁酸与硝酸摩

尔比为 1 : 1 时温升速率最大, 可达 14.8 °C/min。

由图 7(c) 可知: 体系压力随时间的变化趋势和温度随时间的变化趋势基本相同, 硝基丁酸与硝酸的摩尔比越高, 样品的最大压力越大。体系摩尔比的提高使反应更彻底, 表现为最高温度、最大压力和总焓的提高, 但并没有使反应过程更加剧烈, 表现在最大温升速率和最大压升速率呈

现先升后降的趋势,说明当硝基丁酸与硝酸摩尔比合适时,体系反应剧烈程度能达到最大;体系中5个样品的绝热温升均大于50℃,最大压力可达39.93 bar,说明硝基丁酸-硝酸体系具有很大的潜在危险性。

硝基丁酸与硝酸摩尔比例不同时的ARC测试数据、校正之后的数据以及动力学计算结果列于表3。由表3可知:硝基丁酸-硝酸体系相比于纯硝基丁酸体系的起始放热温度降低,意味着加入硝酸后反应更容易发生;随着硝基丁酸与硝酸

摩尔比的降低,体系的反应活化能(E)整体呈降低趋势,而活化的分子越多,意味着反应活性更高,反应能达到更高的温度。反应体系的热惰性因子则随着样品质量的增加而降低。

2.3 硝基丁酸与不同浓度硝酸的ARC测试结果与分析

选择硝基丁酸与硝酸摩尔比为1:1,改变硝酸浓度,分析该体系的热危险性,得到温度、压力、温升速率和压升速率曲线示于图8。由图8可知:不同硝酸浓度下混合体系的温度和压力随

表3 不同摩尔比的硝基丁酸-硝酸体系热分解特性参数

Table 3 Thermal decomposition characteristics of nitrobutyric acid-HNO₃ system with different molar ratios

编号	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$\Delta T_{ad}/^\circ\text{C}$	反应热/(J·g ⁻¹)	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/s^{-1}	ϕ
1	90.4	153.6	63.2	743.23	1485.65	151.53	4.41×10^{18}	11.76
2	75.6	154.9	79.3	559.1	1117.34	199.32	1.12×10^{26}	7.05
3	75.7	168.1	92.4	478.6	957.75	116.43	3.73×10^{13}	5.18
4	75.6	196.4	120.8	514.6	960.05	156.08	2.98×10^{19}	4.26
5	75.7	203.0	127.3	427.7	840.72	96.46	5.39×10^{10}	3.36
6	80.7	200.9	120.2	382.2	756.95	79.37	1.88×10^8	3.18

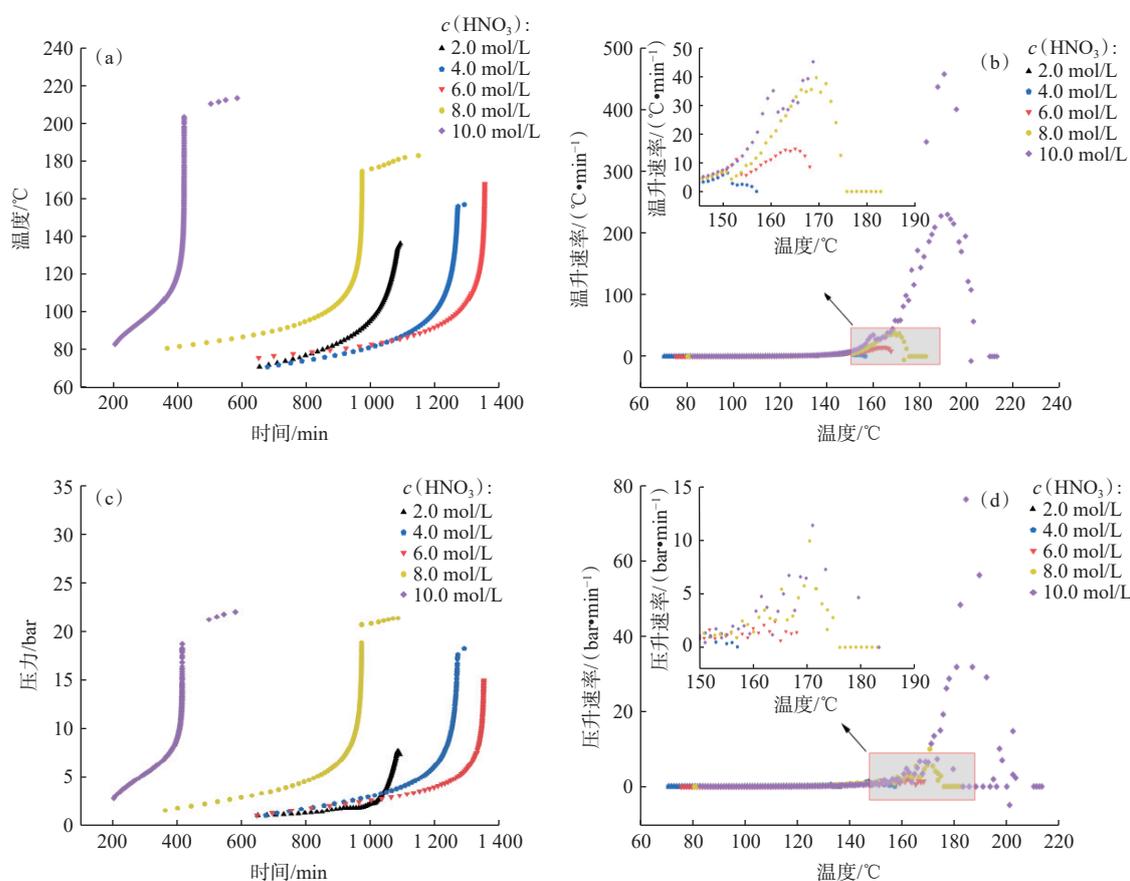


图8 硝基丁酸与不同浓度硝酸体系的温度(a)、温升速率(b)、压力(c)、压升速率(d)曲线

Fig. 8 Temperature(a), temperature rise rate(b), pressure(c), pressure rise rate(d) curves of nitrobutyric acid and different concentrations of nitric acid

时间的变化趋势基本相同,随着硝酸浓度的提高,体系反应过程逐渐加剧,样品最高放热温度、最大温升速率和放热量等数据均呈现上升趋势;当硝酸浓度为 2.0 mol/L 时反应较平缓,最大温升速率只有 1.1 °C/min,绝热温升为 65.1 °C,硝酸浓度提高后,反应时间和放热最高温度也随之提高,当硝酸浓度为 10.0 mol/L 时,反应最剧烈,最大温升速率能达到 457.9 °C/min,最大压升速率可达 76.1 bar/min,绝热温升达到 130.5 °C,此浓度下混合体系中水含量最低,反应热也最高,为 1 587.96 J/g,

但水含量的减少使高浓度硝酸体系的最大压力出现少量降低。

硝基丁酸与不同浓度硝酸的 ARC 测试数据、校正之后的数据以及动力学计算结果列入表 4。由表 4 可知,随着硝酸浓度的提高,体系的表观活化能呈上升趋势,反应物形成过渡态的反应势能垒逐渐升高,相应地,体系的起始反应温度也在升高,这从动力学上验证了 ARC 的测试结果,但高浓度硝酸仍然使放热量和温升速率等参数值较高。

表 4 硝基丁酸与不同浓度硝酸热分解特性参数

Table 4 Thermal decomposition characteristics of nitrobutyric acid and different concentrations of nitric acid

样品编号	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$\Delta T_{ad}/^\circ\text{C}$	反应热/(J·g ⁻¹)	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/s^{-1}	ϕ
7	70.9	136.0	65.1	201.8	403.91	88.81	1.40×10^{10}	3.10
8	70.8	157.1	86.3	368.5	736.41	97.17	1.21×10^{11}	4.27
3	75.7	168.1	92.4	478.6	957.75	116.43	3.73×10^{13}	5.18
9	80.7	183.0	102.3	614.8	1371.10	124.28	2.70×10^{14}	6.01
10	82.9	213.4	130.5	813.0	1587.96	130.24	2.39×10^{15}	6.23

2.4 热危险性评估

根据热风险评估模型,计算所得样品 THI 值列入表 5。由表 5 可知:不同摩尔比硝基丁酸-硝酸体系的样品 THI 值普遍在 0.3 以上,处于较高危险性水平,在不同硝酸浓度下体系样品也普遍处于较高风险水平,并且样品 THI 值随着硝酸浓度的提高而增大,说明硝酸浓度的增加会使反应更剧烈,危险性增加。

表 5 硝基丁酸-硝酸体系热风险评估结果

Table 5 Thermal risk assessment results of nitrobutyric acid-HNO₃ system

编号	$T_0/^\circ\text{C}$	$-\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1})$	THI	分级	危险性
1	90.4	1.49	0.40	4	较高
2	75.6	1.12	0.39	4	较高
3	75.7	0.96	0.34	4	较高
4	75.6	0.96	0.34	4	较高
5	75.7	0.84	0.32	4	较高
6	80.7	0.76	0.30	4	较高
7	70.9	0.40	0.21	3	中
8	70.8	0.74	0.30	4	较高
9	80.7	1.37	0.40	4	较高
10	82.9	1.59	0.43	4	较高

3 结论

通过 ARC 研究了硝基丁酸的放热行为,并考察硝酸与硝基丁酸摩尔比和硝酸浓度的改变对体系放热活动的影响,得到结论如下:

(1) 以硝基甲烷和丙烯酸叔丁酯为反应物合成了产物硝基丁酸,通过结构分析确定合成样品为硝基丁酸;

(2) 绝热条件下,纯硝基丁酸出现明显放热反应,加入硝酸后起始放热温度降低,随着硝酸与硝基丁酸摩尔比的增加,终止放热温度和绝热温升呈现整体升高的趋势,体系的反应热呈现整体下降的趋势;在硝基丁酸与硝酸摩尔比为 1:1 时体系的温升速率最大;压力随时间的变化趋势和温度随时间的变化趋势基本相同;

(3) 随着硝酸浓度的提高,体系反应过程逐渐加剧,样品最高放热温度、最大温升速率和放热量等数据均呈现上升的趋势;

(4) 根据 THI 值计算结果,硝基丁酸-硝酸体系的样品 THI 值普遍在 0.3 以上,普遍处于较高危险性水平。

参考文献:

[1] Smitha V S, Surianarayanan M, Seshadri H, et al. Reactive

- thermal hazards of tributyl phosphate with nitric acid[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(21): 7205-7210.
- [2] Savage P E. Organic chemical reactions in supercritical water[J]. *Chem Rev*, 1999, 99(2): 603-622.
- [3] Hyder M L. Safe handling of TBP and nitrates in the nuclear process industry, WSRC-TR-94-0372[R]. Savannah River Site, South Carolina: Westinghouse Savannah River Company, 1994.
- [4] Srinivasan T G, Rao P R. Red oil excursions: a review[J]. *Sep Sci Technol*, 2014, 49(15): 2315-2329.
- [5] Mincher B J, Modolo G, Mezyk S P. The effects of radiation chemistry on solvent extraction: I: conditions in acidic solution and a review of TBP radiolysis[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2009, 27(1): 1-25.
- [6] Mincher B J, Mezyk S P, Martin L R. A pulse radiolysis investigation of the reactions of tributyl phosphate with the radical products of aqueous nitric acid irradiation[J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112(28): 6275-6280.
- [7] He H, Lin M, Muroya Y, et al. Laser photolysis study on the reaction of nitrate radical with tributylphosphate and its analogues: comparison with sulfate radical[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2004, 6(6): 1264-1268.
- [8] Newkome G R, Kim H J, Moorefield C N, et al. Syntheses of new 1 → (2 + 1) C-branched monomers for the construction of multifunctional dendrimers[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(12): 4345-4354.
- [9] Pakkirisamy S V, Mahadevan S, Paramashivan S S, et al. Adiabatic thermokinetics and process safety of pyrotechnic mixtures[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2012, 109(3): 1387-1395.
- [10] Lee P P, Back M H. Kinetic studies of the thermal decomposition of tetryl using accelerating rate calorimetry: part I: derivation of the activation energy for decomposition[J]. *Thermochim Acta*, 1986, 107: 1-16.
- [11] 尚文娟,潘勇,范延冰,等.自反应性化学物质热危险性综合评估[J].安全与环境学报,2017,17(5):1757-1760.