

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.06.004

硝酸、硫酸对三硝基均苯三酚热分解特性的影响^{*}

蔡永昶 吴文倩 陈利平
南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 三硝基均苯三酚(TNPG)在硝化过程中不可避免地会接触到酸根离子。为了探究硝酸、硫酸作用下 TNPG 的热分解特性,采用差示扫描量热仪(DSC)对合适酸含量的样品在不同升温速率条件下进行测试,并进行动力学分析与预测。DSC 测试结果表明,TNPG 的起始分解温度为 198.35 ℃,硝酸和硫酸都能促进其热分解过程,随着酸含量的增加,起始分解温度降低。无模型法计算得到 TNPG 的活化能变化范围为 97~103 kJ/mol,而酸作用下的 TNPG 较不稳定,活化能为 20~94 kJ/mol(硝酸作用)和 135~224 kJ/mol(硫酸作用)。等温预测结果说明,各样品具有自催化分解特性;绝热预测结果表明,每个样品的 T_{D24} 分别为 137.6 ℃(TNPG)、111.3 ℃(硝酸作用)和 140.4 ℃(硫酸作用)。若在合成过程中发生热失控,采取控制措施的时间余量较大;需要将物质在阴凉、干燥、无酸根离子的环境中储存,避免外部火灾的发生。

[关键词] 三硝基均苯三酚;差示扫描量热法;无模型法;等温; T_{D24}

[分类号] TQ564.3

Effect of Nitric Acid and Sulfuric Acid on Thermal Decomposition Characteristics of Trinitrophenol

CAI Yongchang, WU Wenqian, CHEN Liping
School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] It is inevitable to touch acid ion like nitric and sulfuric during the synthesis of trinitrophenol (2,4,6-trinitro-1,3,5-benzoquinone, TNPG). In order to investigate the thermal stability of TNPG under the action of nitric acid and sulfuric acid, typical samples with a suitable amount of acid was screened by differential scanning calorimeter (DSC) under various heating rates, and their kinetic parameters were analyzed and calculated. Results show that initial decomposition temperature of TNPG is 198.35 ℃, and its thermal decomposition can be catalyzed by both acid nitric and sulfuric acid. With the increasing of acid amount, initial decomposition temperature could be lower. Activation energy of TNPG calculated with model free method is 97-103 kJ/mol. TNPG under the action of acid is relatively unstable showing activation energy ranges of 20-94 kJ/mol (with nitric acid) and 135-224 kJ/mol (with sulfuric acid), respectively. It can be known from the isothermal prediction results that the decomposition of each sample has autocatalytic decomposition characteristics. The T_{D24} of each typical sample is predicted to be 137.6 ℃ (TNPG), 111.3 ℃ (with nitric acid) and 140.4 ℃ (with sulfuric acid). It is allowed a longer time to take control once the thermal runaway occurs during the synthesis process. It is necessary to store the material in a cool, dry, and acid-free environment, and be away from external fires.

[KEYWORDS] trinitrophenol (TNPG); DSC; model free method; isothermal; T_{D24}

引言

三硝基均苯三酚(2,4,6-三硝基 1,3,5-苯三酚, trinitrophenol, TNPG)是一种聚硝基羟基苯,

由 3 个硝基和 3 个羟基与苯环结合而成^[1-2],是一种重要的猛炸药,结构见图 1。TNPG 是一种酸性比苯酚强的黄色晶体,极易溶于水,在化学工业中主要用作染料和炸药的原料;同时,也用作底漆组合物和雷管配方的原料。TNPG 可以与多种金属形成具有强

^{*} 收稿日期:2020-03-02
第一作者:蔡永昶(1997-),男,本科生,主要从事物质的热稳定性研究。E-mail:809676349@qq.com
通信作者:吴文倩(1995-),女,博士研究生,主要从事化学反应热失控危险性的研究。E-mail:1374981824@qq.com

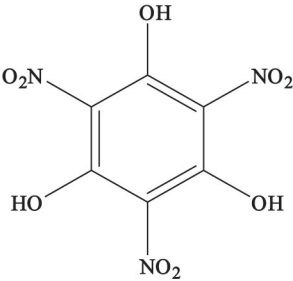


图 1 三硝基均苯三酚的化学结构式
Fig.1 Chemical structure of TNPG

烈燃烧或爆炸性能的金属盐,其中,三硝基间苯三酚铅就是一种重要的起爆药^[3-4]。

近年来,在共晶领域,也有不少学者利用 TNPG 与高含氮量物质或是碱性化合物之间形成的共晶,开发低感度的高能炸药^[5-6]。TNPG 的合成途径较多^[7]。目前,通过硝化反应合成 TNPG 的硝化体系主要有浓硝酸体系、硝硫混酸体系、硝酸钾/硫酸体系、硝酸铵/硫酸体系^[8],不可避免地会接触到硝酸、硫酸及其酸根离子。

近年来,危化品在储存过程中由于热累积发生的爆炸事故屡屡发生,杂质的存在使得危化品的热稳定性大大降低。本文中,重点研究硝酸及硫酸对 TNPG 热分解特性的影响。拟通过差示扫描量热设备(DSC)研究 TNPG 及其在硝酸、硫酸作用下的热分解情况,结合无模型法,计算 TNPG 动力学参数,预测其等温条件下的分解过程,从而判断物质分解的复杂程度及其是否有自催化行为,以及各样品在绝热条件下最大升温速率所达到的时间(TMR_{ad})。研究结果为 TNPG 合成及储存过程中的危险控制提供必要的安全参数。

1 试验部分

1.1 样品

TNPG:实验室自制。间苯三酚在以硝酸铵和浓硫酸构成的硝化体系中硝化,反应温度为 5~20℃;

反应结束后,用冰水洗涤、过滤并干燥,得到 TNPG。
硫酸:质量分数 98%,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司;硝酸:质量分数 65%~68%,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2 DSC 测试条件

所用热分析仪器为瑞士 METTLER TOLEDO 公司生产的 DSC-1。考虑到硝酸和硫酸的腐蚀性,所用样品池均为一次性高压镀金坩埚(容积为 40 μL);氮气气氛,流速为 50 mL/min;测试温度 80~340℃;为了确定酸含量,先对不同酸含量的样品进行筛选测试,筛选试验时升温速率为 8℃/min。对选定的典型样品开展不同升温速率的 DSC 测试。为了便于叙述,将样品编号如下:1#为纯 TNPG;2#为硝酸质量分数为 50%的 TNPG;3#为硫酸质量分数为 60%的 TNPG,测试条件见表 1。

2 结果与讨论

2.1 DSC 测试结果与分析

2.1.1 不同酸含量对 TNPG 热分解特性的影响

以 8℃/min 的升温速率对不同酸含量的 TNPG 进行 DSC 筛选测试。筛选曲线见图 2,筛选结果见表 2。表 2 中,θ_{onset}为起始分解温度;θ_p为峰温;ΔH 为分解焓。

由图 2 可知,纯 TNPG 在线性升温条件下存在先吸热、后放热的现象,两者略有重叠。其中,吸热峰对应 TNPG 的熔融过程^[9],放热峰对应的是 TNPG 的分解反应过程。

为了消除硝酸和硫酸自身分解的影响,对硝酸以及硫酸做了相应的 DSC 测试,测试条件与筛选测试一致。根据图 2(c)的结果,纯硝酸在 60℃左右存在热分解峰,而在 150℃之后的放热较微弱,分解较为复杂;从图 2(a)可知,当较少含量的硝酸加入 TNPG 后,低温下的分解放热在混合物曲线中并不明显,随着硝酸含量的增加,样品的起始分解温度和峰温呈下降趋势,且低于纯 TNPG,说明硝酸使得

表 1 不同升温速率下选定样品的 DSC 测试条件

Tab.1 DSC test conditions of selected samples at different heating rates

升温速率/ (℃·min ⁻¹)	1 [#]	2 [#]		3 [#]	
	m(TNPG)/mg	m(TNPG)/mg	m(硝酸)/mg	m(TNPG)/mg	m(硫酸)/mg
2	0.83	0.88	0.87	0.88	1.31
4	0.84	0.88	0.90	0.88	1.33
8	0.82	0.87	0.89	0.87	1.33
10	0.82	0.88	0.87	0.88	1.31

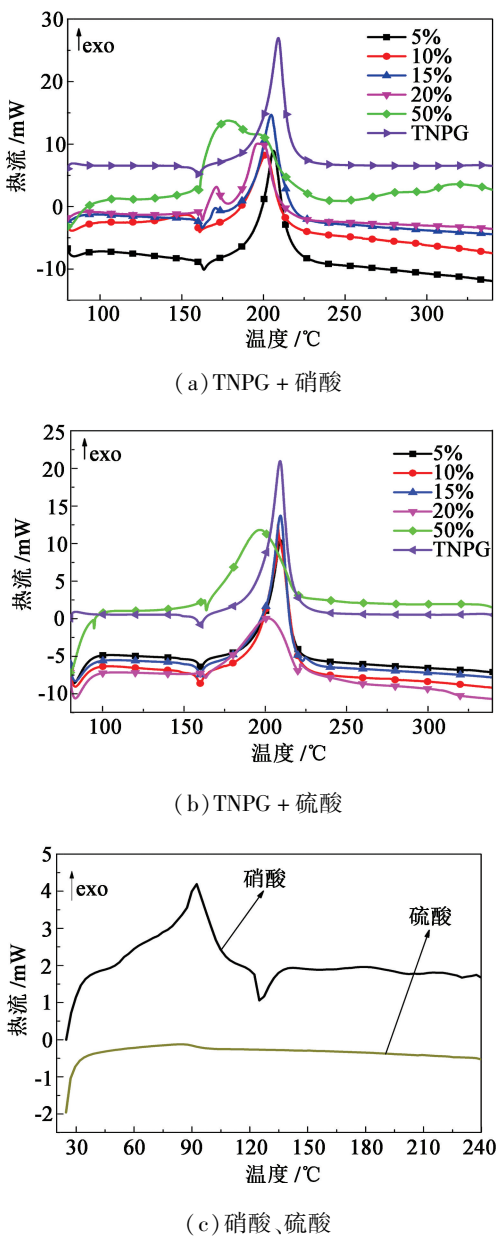


图 2 酸含量筛选试验

Fig. 2 Screening experiment of acid content

TNPG 的分解更不稳定。在高温段,当硝酸质量分

数大于 20% 时,样品出现了两个重叠的放热峰且混合物的放热量明显增加,除了硝酸自身的微弱分解外,不能排除其对 TNPG 的分解起到的促进作用。因此,选择较高硝酸含量(质量分数 50%)的样品作为典型样品,即 2# 样品,作进一步测试。

由图 2(b) 和图 2(c) 可知,在检测温度范围内,硫酸没有明显的放热,当硫酸加入 TNPG 后,混合物的分解热变化不大,说明在试验温度下硫酸没有参与热分解或者参与度不大;当硫酸质量分数达到 50% 以上时,样品的起始分解温度有明显的下降,说明高含量的硫酸对 TNPG 热分解的促进作用明显。但是由于浓硫酸的吸热作用,热分解趋于平缓。所以,选取较高硫酸含量(质量分数 60%)下的样品作为典型样品,即 3# 样品,进一步测试。

综上,在 TNPG 的合成路线中,工艺温度不超过 30℃;而 TNPG 及含酸根离子的 TNPG 的分解温度较高,工艺过程较安全。

2.1.2 不同升温速率下典型样品的 DSC 分析

根据筛选结果,在不同温升速率下对 1#、2#、3# 样品进行 DSC 测试,获得的 DSC 曲线见图 3,测试结果见表 3。

从图 3(a) 和表 3 可以看出,TNPG 放热信号尖锐而狭窄,表现出自催化分解的特征^[10]。其中,4 个升温速率下的平均放热量为 2 446.31 J/g。

由图 3(b)、图 3(c) 可知,当升温速率相同时,2# 和 3# 的起始分解温度与峰温均比 1# 低,温度由小到大的顺序为 2#、3#、1#,高含量的硝酸和硫酸均能促进 TNPG 的热分解。

利用傅里叶变换红外(T-JUMP/FTIR)原位分析技术,对 TNPG 的 Li、Na、K、Mg 盐的快速热分解反应过程研究发现,它们的热分解能产生可挥发的金属碳酸盐和氰酸盐^[11-12]。硝酸的强氧化能力会与 TNPG 或是 TNPG 的分解产物发生反应,导致混合物

表 2 不同酸含量作用下 TNPG 分解放热的 DSC 筛选

Tab. 2 DSC screening of TNPG decomposition heat with different acid contents

$w(\text{酸})/\%$	TNPG + 硝酸			TNPG + 硫酸		
	$\theta_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$\theta_{\text{p}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\theta_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$\theta_{\text{p}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
0	198.35	209.89	2 420.73	198.35	209.89	2 420.73
5	195.32	205.99	2 783.92	198.09	209.17	2 257.34
10	183.75	201.57	2 187.36			
15	191.27	204.50	2 777.24	203.58	203.51	2 687.92
20	184.53	199.50	2 270.71	198.58	209.19	2 710.75
50	168.36	179.02	3 925.76	173.04	201.47	2 477.50
60				169.90	196.71	2 081.08

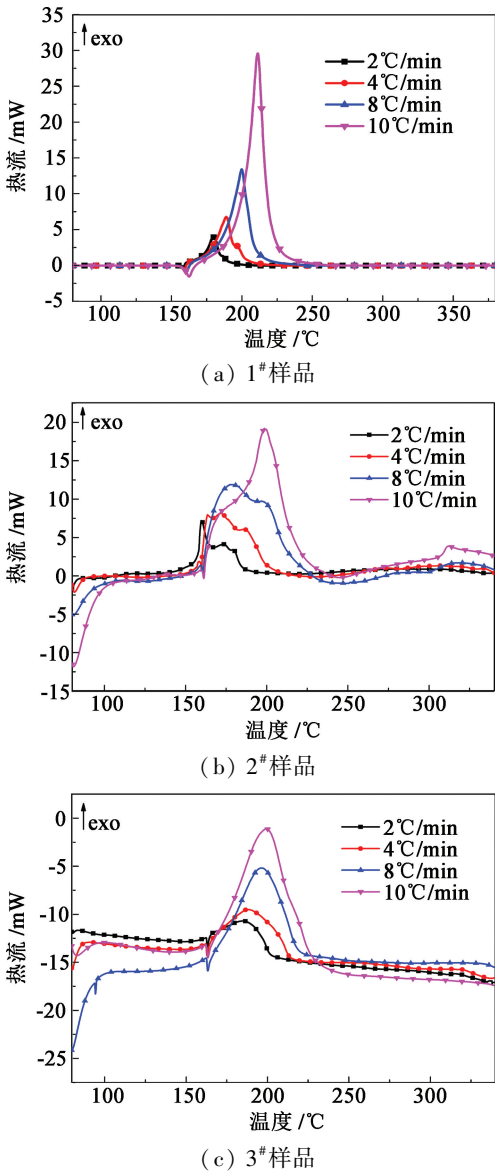


图3 不同升温速率下选定样品的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curves of selected samples at different heating rates

的放热量增加,分解也较为复杂。由图 3(b)和图 3(c)可知,在试验检测温度范围内,硫酸没有明显的放热。硫酸没有参与热分解或者参与度不大,热分解趋于平缓。但是,TNPG 的分解机理还未深入研究,该现象有待进一步探究。由此可见,高含量硝酸

对于 TNPG 热稳定性的影响程度大于高含量硫酸。
2.1.3 典型样品的动力学参数计算
采用等转化率方法中的 Friedman 法^[13],在不涉及反应机理函数的情况下可以获取可靠的活化能 E_{α} 及 $A_{\alpha}f(\alpha)$ 。

Friedman 方程表达式为:

$$\ln\left(\frac{\beta d\alpha}{dT}\right)_{\alpha} = \ln[A_{\alpha}f(\alpha)] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \quad (1)$$

式中: β 为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; α 为转化率; A_{α} 为反应转化率为 α 时的指前因子, s^{-1} ; $f(\alpha)$ 为机理函数; E_{α} 为转化率为 α 时的表观活化能, kJ/mol ; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为温度, K 。

由此可以得到每一个反应转化率 α 下的活化能 E_{α} ^[13]。

通过 Friedman 法得到 1#、2#、3#样品的活化能及 $\ln[A_{\alpha}f(\alpha)]$ 的曲线,见图 4(a)和图 4(b)。

由图 4 可知,转化率 α 在 0.1 ~ 0.9 范围内,活化能的变化趋势与 $\ln[A_{\alpha}f(\alpha)]$ 随转化率的变化趋势相似。1#样品的活化能变化趋于稳定,在 97 ~ 103 kJ/mol 之间,可以用单步反应描述其分解过程。2#样品的活化能变化范围较大,在 20 ~ 94 kJ/mol 之间,其分解过程不是一个简单的单步反应。通过比较纯硝酸与 2#样品的放热量,说明除了硝酸对 TNPG 的分解有促进作用外,二者之间存在协同反应,该混合体系的分解并不是硝酸和 TNPG 分解的简单叠加。3#样品的活化能变化相对稳定,但硫酸作用 TNPG 的活化能较高,在 135 ~ 224 kJ/mol 范围内。因此,50% 硝酸作用 TNPG 更容易发生分解反应,也更危险。

2.2 等温历程预测

物质在储存过程中的外界温度条件可近似看作是等温。等温条件下的反应历程的预测不仅能有效地评估物质发生分解的可能性,还能初步判断物质分解的反应类型。根据从 Friedman 法直接获得的 E_{α} 和 $A_{\alpha}f(\alpha)$ 的值,可以预测样品在任何温度下的动力学曲线。

表 3 纯 TNPG 及选定样品的 DSC 测试

Tab.3 DSC analysis results of pure TNPG and selected samples

升温速率 / ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	1#		2#		3#	
	$\theta_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\theta_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\theta_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
2	177.31	2 356.92	157.32	4 125.24	169.53	2 752.18
4	187.06	2 418.36	166.28	3 805.82	169.87	2 564.40
8	200.14	2 420.73	167.95	4 142.96	170.27	2 560.68
10	207.17	2 589.21	168.36	4 170.90	171.43	2 887.63

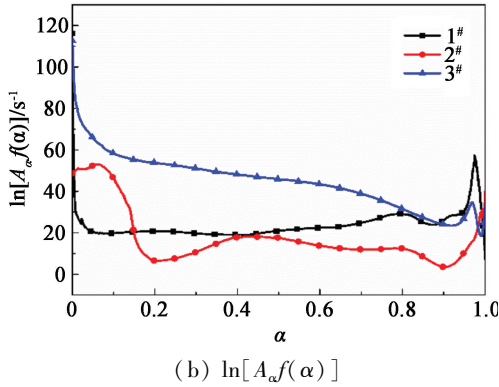
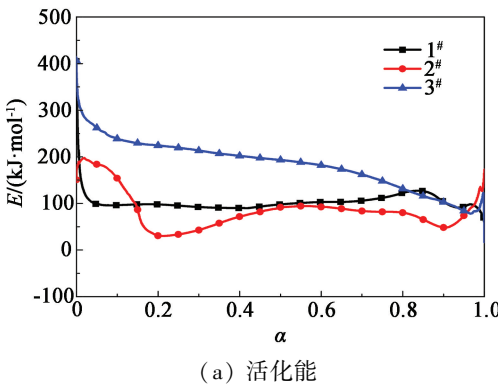


图 4 各样品动力学参数的变化

Fig. 4 Changes in kinetic parameters of each sample

$$\frac{d\alpha}{dt_\alpha} = e^{-\frac{E_\alpha}{RT(t_\alpha)}} \cdot A_\alpha f(\alpha) \quad (2)$$

式中： t_α 、 $T(t_\alpha)$ 、 E_α 、 A_α 分别是在转化率为 α 下的时间、温度、活化能和指前因子。分别预测3种样品

在不同温度下反应进程(转化率)与时间的关系,见图5。3个样品分别在145、150℃等温条件下的反应速率曲线见图6。

不同等温过程的转化率表明,不论是纯 TNPG 还是混有酸根离子的混合物,与线性升温的环境相比,可以在更低的温度下分解,且后者的分解诱导期更短、更危险。从图6(a)中可以看出,TNPG 至少含有一步自催化反应,且等温诱导期较长, P_2 出现的肩峰,可认为是 N 级反应;由图6(b)可知,硝酸作用下的 TNPG 仍保留较为明显的自催化分解,但是比纯 TNPG 分解更为复杂,且不仅包含一步自催化分解;由图5(c)和图6(c)可知,在硫酸作用下的 TNPG 等温诱导期较硝酸作用的 TNPG 较长,但依然含有自催化分解过程。

应当注意的是,如果反应失控,容易出现温度的突升,会引发物质的自催化分解,应检测产物料液中酸的含量。而在储存过程中,如果遇到外部火灾或是长期处于高温环境中,会使得含酸根离子的 TNPG 在较低的温度下就发生自催化分解,造成大量的热量累积,导致爆炸事故的发生,故应将物质存于干燥、避光、无含酸物质的环境中。

2.3 绝热预测

2.3.1 绝热预测的基础

在储存过程中,散热受到限制,当样品热分解所产生的热量都积累在样品内部,其所处的环境可看

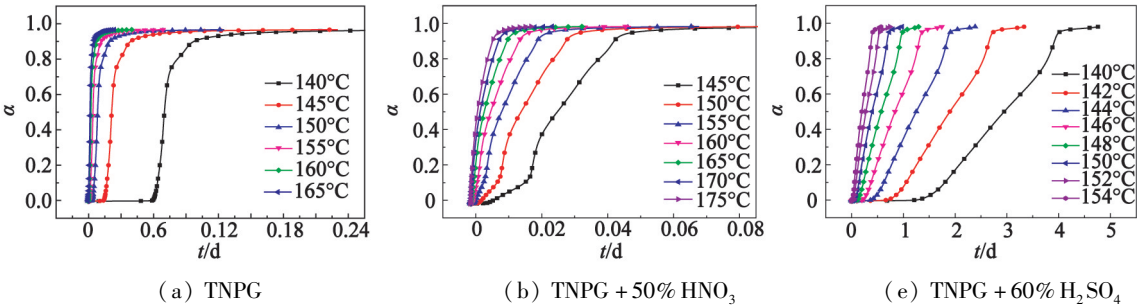


图 5 不同温度下转化率 α 与时间的关系

Fig. 5 Relationship between conversion rate α and time under different temperatures

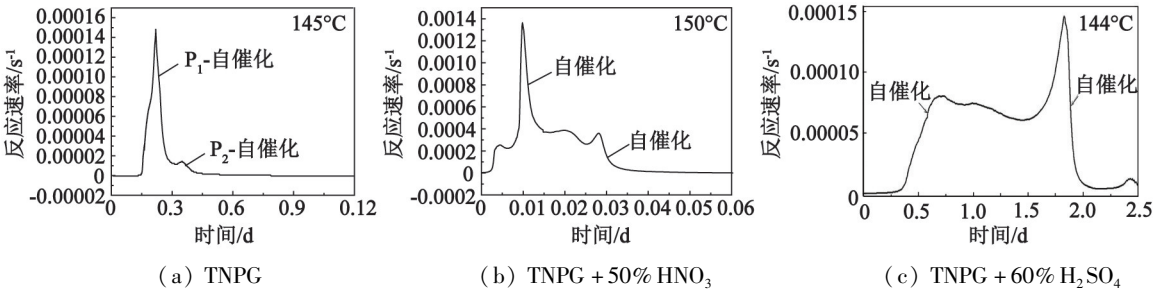


图 6 各样品的等温预测曲线

Fig. 6 Isothermal prediction curve of each sample

作是绝热过程。

绝热条件下的热量平衡可表达为

$$Q_r = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \tag{3}$$

式中： Q_r 表示样品分解产生的热量，进而有

$$M_s(-\Delta H_r) \frac{d\alpha}{dt} = M_s C_{p,s} \frac{dT_s}{dt} + M_c C_{p,c} \frac{dT_c}{dt} \tag{4}$$

式中： ΔH_r 是比反应焓；下标 c、s 代表的是样品池、容器。

如果样品和容器之间温度分布均衡且一致，即

$$\begin{aligned} T_c(t) &= T_s(t) \rightarrow \\ \frac{dT_c}{dt} &= \frac{dT_s}{dt} = \frac{dT}{dt} \end{aligned} \tag{5}$$

整个体系有相同的升温速率，由式(4)、式(5)可得

$$\frac{dT}{dt} = \frac{M_s C_{p,s}}{M_c C_{p,c} + M_s C_{p,s}} \cdot \frac{-\Delta H_r}{C_{p,s}} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \tag{6}$$

即

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\varphi} \Delta T_{ad,true} \frac{d\alpha}{dt} \tag{7}$$

其中，绝热升温

$$\Delta T_{ad,true} = \frac{-\Delta H_r}{C_{p,s}}; \tag{8}$$

φ 值

$$\varphi = \frac{M_c C_{p,c} + M_s C_{p,s}}{M_s C_{p,s}} \tag{9}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\varphi} \cdot \frac{-\Delta H_r}{C_{p,s}} \cdot \frac{d\alpha}{dt} =$$

$$\frac{1}{\varphi} \Delta T_{ad} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT(\alpha)}} \cdot A_a f(\alpha) \tag{10}$$

绝热条件下到达最大反应速率所需要的时间表示为 TMR_{ad} (time to maximum rate under adiabatic condition)^[14]。该参数在化学工艺热风险评估过程中广泛应用^[15-17]。在此基础上，到达最大反应速率为 24 h 时对应的起始分解温度 (T_{D24})，也是生产过程中确定工艺温度的一个常用概念。2017 年，国家安全生产监督管理局颁布了《关于加强精细化工反应安全风险评估的指导意见》，明确了从物质到工艺过程的安全风险评估流程^[16]。指导意见指出，精细化工反应安全风险主要来自于工艺反应的热安全，应主要对反应的热风险进行评估，而 TMR_{ad} 和 T_{D24} 便是物料热稳定性评估、失控反应发生可能性评估以及目标反应工艺危险度评估的重要参数。可以通过估算绝热条件下的 T_{D24} 来进一步分析各样品的热危害。笔者根据已有的动力学参数，通过数值模拟，迭代计算获得某一起始温度 T_0 下的 $(dT/dt)-t$ 和 $T-$

t 关系曲线，进而找到 $(dT/dt)_{max}$ 对应的时间，反复设定不同的起始温度可获得 TMR_{ad} 曲线。

2.3.2 TMR_{ad} 预测结果

根据 2.3.1 所述，通过 Friedman 法所计算的动力学参数，模拟估算得到 3 个样品的 TMR_{ad} 的曲线，如图 7 所示。

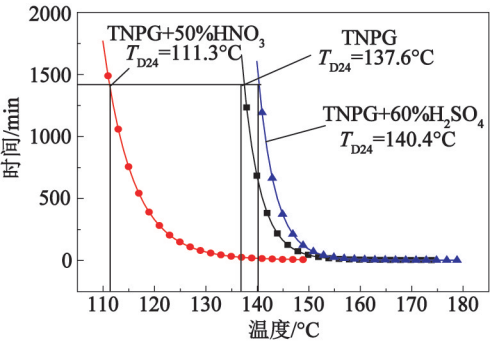


图 7 不同样品的 TMR_{ad} 与温度的变化关系
Fig. 7 Relationship between TMR_{ad} and temperature of different samples

由图 7 可知，TNPG 及其分别在 50% 硝酸和 60% 硫酸作用下的 T_{D24} 分别为 137.6、111.3 °C 和 140.4 °C，即高含量硝酸作用下的 TNPG 在 111.3 °C 时分解就能在 24 h 内到达最大升温速率，其危险性远高于硫酸作用的 TNPG，这与 DSC 的测试结果一致。

3 结论

- 1) 采用 DSC 对不同酸含量的 TNPG 进行筛选测试，结果表明，硫酸、硝酸均能促进 TNPG 分解，随着酸含量的增加，其促进作用明显增强，起始分解温度降低；在高含量硝酸作用下，二者还存在相互反应，放热量增加。
- 2) 硝酸的催化以及与 TNPG 的协同作用，使 TNPG 活化能较低，变化范围较大，分解较为复杂。而硫酸在试验温度下可能没有参与或者部分参与热分解，样品分解热变化不大，但是活化能升高。
- 3) 预测了三者在不同温度下的等温分解过程。发现 TNPG 可以用单步自催化描述其分解过程，无论是加了硝酸还是硫酸之后的 TNPG，其分解较为复杂，但都含有自催化的分解过程，且其等温诱导期大大降低。
- 4) 由 Friedman 法的结果，预测获得每个样品的 T_{D24} 分别为 137.6 (TNPG)、111.3 °C (TNPG + 50% HNO_3) 和 140.4 °C (TNPG + 60% H_2SO_4)，高含量硝

酸作用下的 TNPG 危险性更大。

参 考 文 献

- [1] WANG L Q, CHEN H Y, ZHANG T L, et al. Synthesis, characterization, thermal and explosive properties of potassium salts of trinitrophenol [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1/2):576-580.
- [2] CHEN H Y, ZHANG T L, ZHANG J G, et al. Synthesis, characterization and properties of tri-substitute potassium salt of trinitrophenol [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2007, 25(1):59-62.
- [3] MEHILAL M, SIKDER N, SIKDER A K, et al. Studies on 2,4,6-trinitrophenol (TNPG): A novel flash sensitizer[J]. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 2004, 11(1):59-62.
- [4] EGORSHEV V Y, SINDITSKI V P, ZBARSKY V L, et al. Synthesis and combustion study of metallic salts of trinitrophenol [C]//*International Autumn Seminar on Propellants, Explosives & Pyrotechnics*. Guilin, 2003: 30-37.
- [5] BOWDEN P R, LEONARD P W, LICHTHARDT J P, et al. Energetic salt of trinitrophenol and melamine [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2017, 1793: 040014.
- [6] SCHMITT M, BOEDEN P, AVILUCEA G, et al. Investigation of energetic salts of trinitrophenol [C]//*APS Shock Compression of Condensed Matter Meeting*. St. Louis, MO, US, 2017.
- [7] 张丽媛,黄靖伦,马卿. 三硝基间苯三酚合成工艺优化及性能研究[C]//*全国危险物质与安全应急技术研讨会论文集*:上. 重庆, 2011:181-184.
- ZHANG L Y, HUANG J L, MA Q. Study of the synthesis technologic optimization and performance of 1,3,5-trihydroxy-2,4,6-trinitrobenzene [C]//*Proceedings of National Symposium on Hazardous Substances and Safety Emergency Technology: Part I*. Chongqing, 2011:181-184.
- [8] 张丽媛,黄靖伦,马卿. 三硝基间苯三酚制备技术及工艺放大研究[C]//*第二届全国危险物质与安全应急技术研讨会论文集*. 成都,2013: 72-76.
- ZHANG L Y, HUANG J L, MA Q. Investigation on preparation technology and process scale-up of TNPG [C]//*Proceedings of Second National Symposium on Hazardous Substances and Safety Emergency Technology*. Chengdu, 2013: 72-76.
- [9] 陈红艳,张同来,张建国,等. 水合三硝基间苯三酚的制备、结构及热分解机理[J]. *火工品*, 2005(2):13-17.
- CHEN H Y, ZHANG T L, ZHANG J G, et al. The preparation, structures and thermal decomposition mechanisms of trinitrophenol-hydrate [J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2005(2):13-17.
- [10] BOU-DIAB L, FIERZ H. T5-4-Identification of autocatalytic decompositions by differential scanning calorimetry [C]//*Loss Prevention & Safety Promotion in the Process Industries: Proceedings of the 10th International Symposium*. Stockholm, Sweden, 2001:809-821.
- [11] YANG T, CHEN L P, CHEN W H, et al. Thermal stability of 2-ethylhexyl nitrate with acid [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 119(1):205-212.
- [12] 张强,乔小晶,张建国,等. 三硝基均苯三酚金属 (Li, Na, K, Mg) 化合物的快速热分解 [J]. *物理化学学报*, 2009, 25(6):1081-1087.
- ZHANG Q, QIAO X J, ZHANG J G, et al. Rapid thermal decomposition of trinitrophenol metal (Li, Na, K, Mg) compounds [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(6):1081-1087.
- [13] FRIEMAN H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic [J]. *Journal of Polymer Science:Part C*, 1964, 6(1):183-195.
- [14] 弗朗西斯·施特塞尔. 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: 51-60.
- [15] STOESEL D I F. Thermal safety of chemical processes: risk assessment and process design[M]. Berlin: Wiley VCH, 2008: 55-56.
- [16] 国家安监总局要求加强精细化工反应安全风险评估[J]. *化工安全与环境*, 2017, 36(4): 2-3.
- [17] 彭敏君,路贵斌,陈网桦,等. 苯胺溶剂中偶氮二异丁腈热分解特性及动力学[J]. *物理化学学报*, 2013, 29(10): 2095-2100.
- PENG M J, LU G B, CHEN W H, et al. Thermal decomposition characteristic and kinetics of AIBN in aniline solvent [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(10): 2095-2100.