

6TH CCPS CHINA
CONFERENCE
ON PROCESS SAFETY



叔丁基过氧化六氢对苯二酸酯的热分解研究

王艳茹
安徽理工大学，化学工程学院
安徽，淮南

刘上豪
安徽理工大学，燃爆安全与烟火材料研究中心
安徽，淮南

Prepared for Presentation at
American Institute of Chemical Engineers
6th CCPS China Conference on Process Safety
QingDao, China
September 26–27, 2018

关键词：叔丁基过氧化六氢对苯二酸酯、同步（综合）热分析仪、高压差示扫描量热仪

摘要

随着化工行业的迅速发展，化学品的使用日益复杂，随之而来的是不断攀升的化学灾害发生率。为建立安全的使用、运输、储存条件，本研究使用热分析技术研究叔丁基过氧化六氢对苯二酸酯 (HTP-65W) 的热危害性。使用同步 (综合) 热分析仪 (STA)、高压差示扫描量热仪 (HP DSC 2+)，获取 HTP-65W 包括表观放热起始温度、放热反应峰值温度、反应速率最大时所对应的温度、热流和反应热在内的相关热动力学参数。最后，在实验基础上通过 Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O)、Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) 方法计算反应过程的表观活化能 (E_a)、指前因子 (A)。本研究成果对 HTP-65W 在化工领域应用过程中的灾害预防具有重大意义。

1. 引言

本文研究的叔丁基过氧化六氢对苯二酸酯 (HTP-65W) 是典型的有机过氧化物。有机过氧化物或无机过氧化物的区别在于分子中是否存在 O—O 键。反应性或不相容性等典型特征都源于能释放多种自由基或离子的 O—O 键的断裂。有机过氧化物被认为是过氧化氢 (HOOH) 的衍生物。最普遍的有机过氧化物为二烷基过氧化物、烷基过氧化氢、过氧化二酰基、过氧酯和过氧化二酮。有机过氧化物广泛用作自由基聚合引发剂、烷氧基自由基、连接剂和燃料燃烧添加剂等。由于其应用范围广泛，人们对其在等温、非等温、绝热条件下的热分解及其动力学已经有了深入的研究^[1-15]。在制造、储存、运输过程引起火灾或爆炸事故的失控反应，是化学工业中最重视的安全问题。一旦热生成速率高于热散失速率，导致超出系统冷却能力的温度上升就会发生失控反应。世界各地已有多起由有机过氧化物热分解引起的事故^[16]。1993 年 7 月 17 日，属于阿克苏化工公司有机过氧化物工厂仓库着火，所幸并无人员伤亡。1978 年，大量甲乙酮过氧化物 (MEKPO) 分解产生热积累引起火灾，最终在储存区爆炸，造成 33 人死亡、多人受伤。反应危害评估是为了寻找潜在的事故隐患，防止事故发生，确保存在危险反应的化工厂安全运行。本文采用同步热重分析仪 (STA) 和差示扫描量热仪 (DSC) 对试样进行非等温实验，得到相关的热动力学参数，包括峰值温度 (T_{peak})、最大反应速率温度 (T_p)、表观放热起始温度 (T_0)、峰值功率 (W_p) 和分解热 (ΔH_d)。

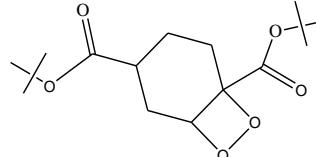
2. 实验材料及方法

2.1 实验样品

质量分数为 99 % 的 HTP-65W 为白色粉状固体，购自于 ACE 化学公司 (中国，上海)。样品在 2 °C 下低温保存。HTP-65W 的基本信息已列于表 1 中。

表 1 HTP-65W 基本物理、化学性质

性质	数据	分子结构式
分子量	314.37 (g mol ⁻¹)	
化学式	C ₁₆ H ₂₆ O ₆	
闪点	145.6 °C (闭杯)	
沸点	344.4 °C at 760 mmHg	
密度	1.146 (g cm ⁻³)	
折射率	1.484	



2.2 差示扫描量热仪 (DSC)

DSC 已被广泛用于评估反应性化学品的热危害和分解机制的研究^[17,18]。本文使用从梅特勒托莱多 (Mettler Toledo) 仪器公司进购的高压差示扫描量热仪 (HP DSC 2+)。

升温速率: 0.5、1、2、4、8 °C min⁻¹

升温区间: 30–480 °C

样品质量: 2.5±0.1 mg

坩埚材质: 氧化铝 (Al₂O₃)

2.3 同步热重分析仪 (STA)

为了评估 HTP-65W 的热稳定性, 采用了由日立 (Hitachi) 公司制造的同步热重分析仪 (STA 7200 RV)。同时, 通过实时摄像系统与热分析仪相结合, 可观测加热过程中样品的蒸发和热分解等现象。

升温速率: 0.5、1、2、4、8 °C min⁻¹

升温区间: 30–480 °C

样品质量: 2.5 ± 0.1 mg

坩埚材质: 铂金 (Pt)

吹扫气体: 氮气 (200.0 mL min⁻¹)

3. 结果与讨论

3.1 DSC 和 STA 动态升温实验结果

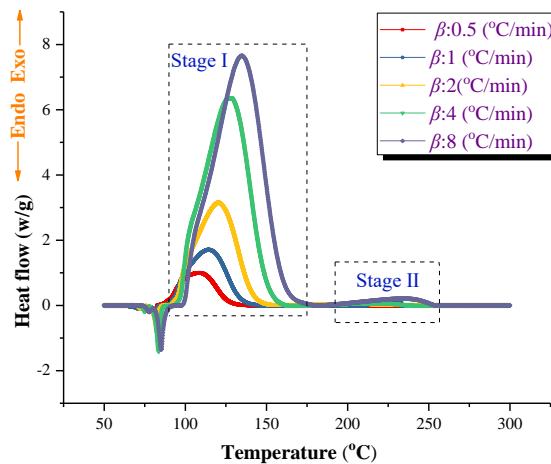


图 1:五组升温速率下的热流曲线

图 1 为由 DSC 所测得的五组升温速率下的热流曲线。由图可看出 HTP-65W 分解过程中有两个吸热峰和两个放热峰。两个吸热峰约在出现 65 至 75 °C 内出现，其中第二个吸热峰为 HTP-65W 融化吸热过程。第一个放热峰为 HTP-65W 的主要放热反应，反应约从 87 °C 开始，在 168 °C 时结束。另外，第一个放热峰在不同升温速率下的分解热在 822 至 1250 J g⁻¹ 内变化。第二个放热峰约在 186 至 241 °C 温度区间内出现。

HTP-65W 在五组升温速率下的失重情况由图 2 所示。由图可知 HTP-65W 有两个失重阶段，第一阶段失重达到 64–72 %，对应于 DSC 的放热峰。另外，在 0.5 °C min⁻¹ 的升温速率下，试验样品的失重量最大（接近 72%），第一失重阶段的起始和结束温度分别为 79 和 130 °C。随着升温速率的增大，质量损失的开始和结束温度也随之增大。图 2 中放置的图片为实时摄像所拍摄的各个时间段样品的状态。由 DSC 和 STA 获得的相关动力学参数列于表 2 中。

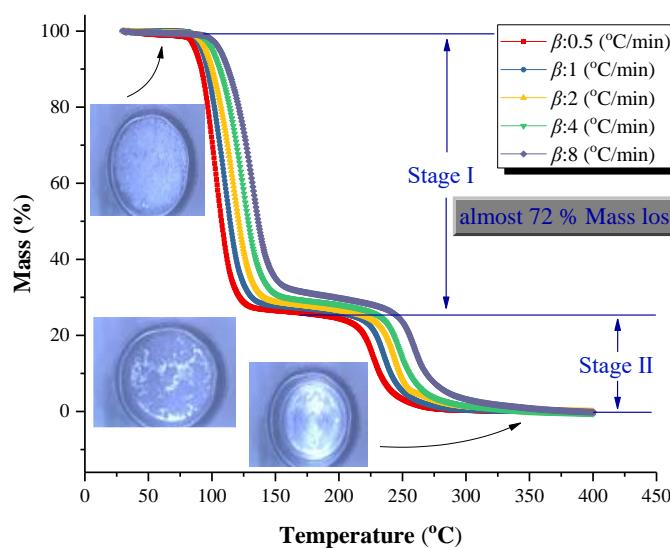


图 2:五组升温速率下的失重情况

表 2 不同升温速率下 HTP-65W 热分解相关信息

升 温 速 率 (°C/min)	质量 (mg)	DSC			ΔH_d (J g ⁻¹)	STA T_p (°C)
		T_0 (°C)	T_{peak} (°C)	W_p (w/g)		
0.5		90	107	1.0	1060	102
1.0		92	113	2.0	1098	110
2.0	2.5 ± 0.1	94	120	3.0	1115	116
4.0		96	127	6.4	1250	124
8.0		99	134	7.8	822	132

3.2 Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O) 方法

F-W-O 方法是由积分等转换方法衍生和发展而来的^[19-22]。通过应用 Doyle 近似^[23]方法，适用于 n 阶反应的 F-W-O 方法可用下述方程式表示：

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{0.0048AE_a}{RG(\alpha)} \right) - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

β 为指前因子， $G(\alpha)$ 是动力学模型积分的常数。

根据此方法可以在反应级数不确定的情况下获得反应的 E_a 。为了提高计算的准确性，本文应用了不同的转化率和升温速率。两个质量损失阶段的 E_a 分别为 125.76 和 163.04 kJ mol⁻¹。与 Bach^[24]研究的 O—O 键的能量 (160 kJ mol⁻¹) 相比，第二阶段质量损失可能为 O—O 断裂所引发的反应所导致的。

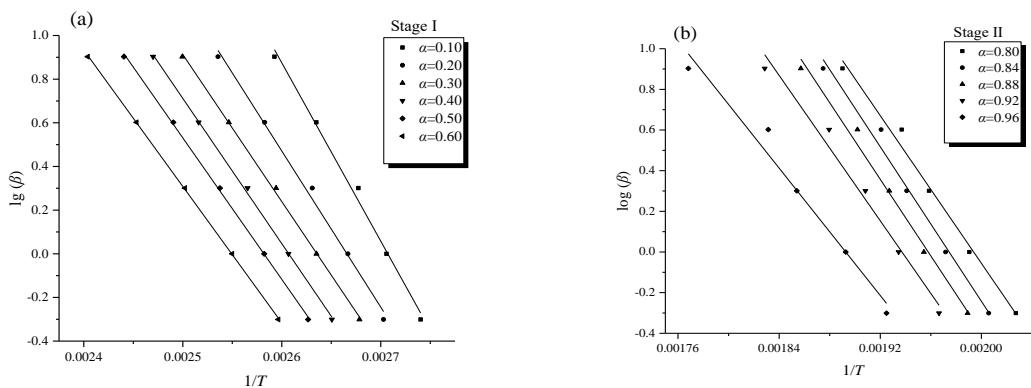


图 3:不同转化率下 F-W-O 方法的应用 (a 为第一阶段, b 为第二阶段)

3.3 Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) 方法

K-A-S method^[24,25] 可用如下方程表示：

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{\alpha i}^2} \right) = \ln \left(\frac{A_a R}{RG(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT_\alpha} \quad (2)$$

β 为升温速率。

E_a 可以根据 $\ln(\beta/T^2)$ 与 $1/T$ 图像斜率得出，如图 4 所示。根据 K-A-S 方法两阶段的 E_a 分别为 138.69 和 180.15 kJ mol⁻¹。

指前因子 (A) 可依据如下方程计算：

$$A = \frac{\beta E_a}{RT_p^2} \exp\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (3)$$

T_p 为 DTG 图像上的峰值温度。

根据方程 3 放热反应两阶段的 A 分别为 8.0908×10^{-17} , 4.1270×10^{-23} 。

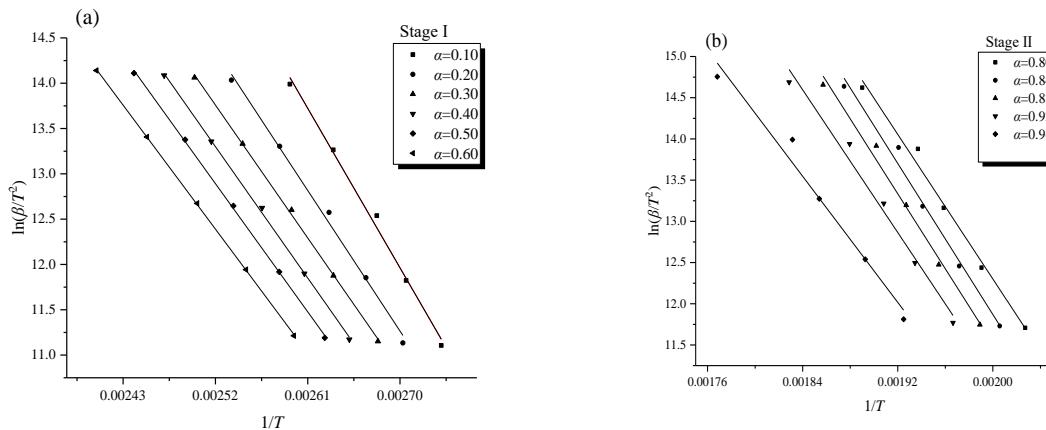


图 4:不同转化率下 K-A-S 方法的应用 (a 为第一阶段, b 为第二阶段)

4. 结论

- HTP-65W 分解过程中有两个吸热峰和两个放热峰。两个吸热峰约在 65 至 75 °C 内出现，其中第二个吸热峰为 HTP-65W 融化吸热过程。第一个放热峰为 HTP-65W 的主要放热反应，约从 87 °C 开始，并在 168 °C 时结束。另外，第一个放热峰在不同升温速率下的分解热在 822 至 1250 J g⁻¹ 内变化。第二个放热峰约在 186 至 241 °C 温度区间内出现。
- HTP-65W 有两个失重阶段，第一阶段失重达到 64–72 %，对应于 DSC 的放热峰。第一失重阶段的起始和结束温度分别为 79 和 130 °C。随着升温速率的增大，质量损失的开始和结束温度变得更高。
- 根据 F-W-O 和 K-A-S 方法，动态升温条件下两个质量损失阶段的 E_a 分别为 125.76, 138.69 和 163.04, 180.15 kJ mol⁻¹。根据 K-A-S 方法放热反应两阶段的 A 分别为 8.0908×10^{-17} , 4.1270×10^{-23} 。

5. 参考文献

- [1] Tsai Lungchang, Chen Jyunwei, Hou Hungyi, Liu Shanghao, Shu Chimin, "Exothermic behaviors in decomposition of three solid organic peroxides by DSC and VSP2" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 109, NO. 3, 2012

6th CCPS China Conference on Process Safety

- [2] Liu Shanghao, Hou Hungyi, Chen Jyunwei, Weng Shengyi, Lin Yuchi, Shu Chimin, “Effect of thermal runaway hazard for three organic peroxides conducted by acids and alkalines with DSC, VSP2, and TAM” *Thermochimica Acta*, Volume 566, 2013
- [3] Wang Tienszu, Liu Shanghao, Qian Xinming, You Meili, Chou Weilung, Shu Chimin, “Isothermal hazards evaluation of benzoyl peroxide mixed with benzoic acid via TAM III test” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 113, NO. 3, 2013
- [4] Cheng Yangfan, Liu Shanghao, Shu Chimin, Zhang Bin, Li Yunfei, “Energy estimation and modeling solid thermal explosion containment on reactor for three organic peroxides by calorimetric technique” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 130, NO. 2, 2017
- [5] Wu Shenghung, Chou Hungcheng, Pan Ryhnan, “Thermal hazard analyses of organic peroxides and inorganic peroxides by calorimetric approaches” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 109, NO. 1, 2012
- [6] Miyake Akira, Nomura Kosuke, Mizuta Y, “Thermal decomposition analysis of organic peroxides using model-free simulation” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 92, NO. 2, 2008
- [7] Duh Yihshing, Ka Chensan, William Wenlian, “Chemical kinetics on thermal decompositions of di-tert-butyl peroxide studied by calorimetry” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 127, NO. 1, 2016
- [8] Chu Yenchang, Chen Jingrun, Tseng Jm, “Evaluation of runaway thermal reactions of di-tert-butyl peroxide employing calorimetric approaches” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 106, 2011
- [9] Wu Shenghung, Lin Menglung, Shu Chimin, “Thermal hazard evaluation of tert-butylperoxide using nonisothermal and adiabatic calorimetric approaches” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 109, NO. 2, 2012
- [10] Dhu Yihshing, Kuo Hsiangyu, Kao Chenshan, “Characterization on thermal decompositions of tert-butyl hydroperoxide (TBHP) by confinement test” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 127, NO. 1, 2017
- [11] Wang Yihwen, Liao Minsiou, Shu Chimin, “Thermal hazards of a green antimicrobial peracetic acid combining DSC calorimeter with thermal analysis equations” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 119, NO. 3, 2015
- [12] Shaw Dh, Pritchard Ho, “Thermal decomposition of di-tert-butyl peroxide at high pressure” *Canadian Journal of Chemistry*, Volume 46, NO. 16, 1968
- [13] Roger Blaine, “The search for kinetic reference materials for adiabatic and differential calorimetry” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 106, NO. 1, 2011
- [14] Ronald J. N. Kersten, Mn Boers, Mm Stork, “Results of a Round-Robin with di-tert-butyl peroxide in various adiabatic equipment for assessment of runaway reaction hazards” *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Volume 18, NO. 3, 2005

6th CCPS China Conference on Process Safety

- [15] Lv Jiayu, Chen Wanghua, Chen Liping, "Thermal risk evaluation on decomposition processes for four organic peroxides" *Thermochimica Acta*, Volume 589, NO. 10, 2014
- [16] Hsu Jingming, Su Maosheng, Huang Chiaoying, Duh Yihshing, "Calorimetric studies and lessons on fires and explosions of a chemical plant producing CHP and DCPO" *Journal of Hazardous Materials*, Volume 217–218, 2012
- [17] Lin Chunping, Tseng Joming, Chang Yiming, Cheng Yenchun, Lin Hsingyu, Chien Chingyun, "Green thermal analysis for predicting thermal hazard of storage and transportation safety for tert-butyl peroxybenzoate" *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Volume 25, NO. 1, 2012
- [18] Zhang Yang, Chung Yihong, Liu Shanghao, Shu Chimin, Jiang Juncheng, "Analysis of thermal hazards of O,O-dimethylphosphoramidothioate by DSC, TG, VSP2, and GC/MS" *Thermochimica Acta*, Volume 652, 2017
- [19] Tomoki Ozawa, "A new method analyzing thermogravimetric data" *Bulletin of The Chemical Society Japan*, Volume 38, NO. 11, 1965
- [20] Tomoki Ozawa, "Thermal analysis—review and prospect" *Thermochimica Acta*, Volume 355, NO. 1, 2000
- [21] Joseph Flynn, Leo Wall, "General treatment of the thermogravimetry of polymers" *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Volume 70, NO. 6, 1966
- [22] Jiang Huichun, Lin Weicheng, Hua Min, Pan Xuhai, Shu Chimin, Jiang Juncheng, "Analysis of kinetics of thermal decomposition of melamine blended with phosphorous ionic liquid by green approach" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 131, NO. 3, 2018
- [23] Barbara Doyle, "Estimating isothermal life from thermogravimetric data" *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 6, NO. 24, 1962
- [24] Bach Robert, Philippe Ayala, HB Schlegel, "A reassessment of the bond dissociation energies of peroxides. An ab Initio study" *Journal of the America Chemical Society*, Volume 118, NO.50, 1996
- [25] Henry Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis" *Analytical Chemistry*, Volume 29, NO. 11, 1957
- [26] Tomoki Ozawa, "Estimation of activation energy by isoconversion methods" *Thermochimica Acta*, Volume 203, NO. 13, 1992