

过氧化环己酮储运热危险性评价

魏彤彤^{1,2}, 钱新明¹, 袁梦琦¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081; 2. 中国人民武装警察部队学院消防工程系, 河北廊坊 065000)

摘要: 以过氧化环己酮(cyclohexanone peroxide, CYHPO)为研究对象, 利用绝热加速量热仪(accelerating rate calorimeter, ARC)分析了CYHPO的自加速分解过程, 采用速率常数法计算反应动力学参数。经过绝热修正, 得到最危险状态下CYHPO的热危险性评价参数, 对其失控反应的本征热危险性进行评价。基于Semenov热爆炸理论, 推算了最大反应速率时间(TMR_{ad})、不归还温度(θ_{NR})、自加速分解温度(SADT)。计算表明可以忽略ARC仪器误差对推算结果的影响, 推荐CYHPO储运采用25 kg以下的K型包装, 储运温度控制在59.7℃以下。

关键词: 过氧化环己酮; 绝热加速量热仪; 热危险性; 自加速分解温度; 反应动力学参数

中图分类号: TQ 125.114 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2016)05-0726-05

Thermal Hazard Evaluation of Cyclohexanone Peroxide in Storage and Transport

WEI Tong-tong^{1,2}, QIAN Xin-ming¹, YUAN Meng-qi¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Department of Fire Protection Engineering, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China. Corresponding author: YUAN Meng-qi, E-mail: myuan@bit.edu.cn)

Abstract: The most serious thermal decomposition process of CYHPO (cyclohexanone peroxide) is investigated by accelerating rate calorimeter (ARC). The curves of thermal decomposition characteristic parameters versus time for the systems are obtained. The reaction kinetic parameters are calculated by the rate constant method. Modified by the thermal inertia factor, the temperature related parameters at the worst condition is obtained which can reflect the intrinsic thermal hazard of CYHPO. Based on reaction kinetic parameters and Semenov thermal explosion theory, the thermal hazard parameters such as TMR_{ad} , θ_{NR} , SADT, which are crucial in industry, are calculated. It is proved that the influence of instrumental error of ARC on the results can be neglected. The loading quality of CYHPO should not be exceeding 25 kg and the optimal package is type K for this kind of package, the control temperature and emergency temperature should be lower than 59.7℃.

Key words: cyclohexanone peroxide (CYHPO); accelerating rate calorimeter (ARC); thermal hazard; self-accelerating decomposition temperature; reaction kinetic parameters

过氧化环己酮(cyclohexanone peroxide, CYHPO)对热不稳定, 极易发生自加速分解, 酿成火灾爆炸事故。我国相关标准要求, 质量分数大于90%的CYHPO应采用OP6包装, 但上述标准并未对CYHPO的控制温度和危急温度做出明确要求。《联合国危险货物运输建议书》要求自加速分

解温度(SADT) ≤ 50℃的B型有机过氧化物在运输过程中必须控制温度^[1]。

反应性物质热危险性受自身反应活性和储运包装条件的影响, 可以采用反应动力学参数、自加速分解温度(SADT)以及到达最大反应速率时间(TMR_{ad})对物质储运热危险性进行量化评价。在

最不利情况假设下,反应动力学参数($E_a, n, f(\alpha)$)、绝热温升($\Delta\theta_{ad}$)、绝热最高自加热速率($(d\theta/dt)_{max, ad}$)、绝热反应热(ΔH)等参数表征了物质的反应活性,上述评价参数可以通过量热仪直接获得^[2]。储运包装条件影响了热失控反应发生的临界条件和反应速度,由于 SADT 考虑了环境温度、反应动力学参数、包装容积、化学物质与包装材料热传递性质,因此 SADT 可以作为实际储运反应发生的临界判据,关于 SADT 的求解方法目前主要有实验测定法和基于热分析测试的推算法^[3]。到达最大反应速率时间(TMR_{ad})体现了反应进程快慢,工业反应中, TMR_{ad} 可接受值为 8~24 h,以便有足够的采取紧急措施阻止热失控发生^[4-5]。

本文在最不利情况假设下,采用绝热加速量热仪(accelerating rate calorimeter, ARC)研究了 CYHPO 的热分解过程,并确定了反应动力学参数。经过绝热修正得到了最不利状态下 CYHPO 的热分解破坏性评价参数。基于反应动力学参数,推算得到工业条件下危险评价参数:绝热分解温度以下的 TMR_{ad} 、不归还温度 θ_{NR} 、SADT、控制温度(control temperature, CT)、紧急温度(emergency temperature, ET),对 CYHPO 的热危险性进行全面研究。

1 实验测试

实验仪器为英国热危险技术公司生产的绝热加速量热仪,实验样品为阿拉丁试剂(上海)有限公司生产的 CYHPO 的邻苯二甲酸二辛酯糊经洗涤干燥得到。样品及测试条件见表 1。

表 1 测试条件

Table 1 Testing conditions

测试条件参数	样品 1	样品 2	样品 3
样品质量 m/g	0.3427	0.3523	0.5016
样品测试球质量 m_b/g	17.9462	17.9466	17.9471
样品测试区比热 $c_{v,b}/(kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$	0.523	0.523	0.523
样品比热 $c_p/(kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$	1.53	1.53	1.53
初始设定温度 / $^{\circ}C$	60	60	60
斜率敏感度 $s/(^{\circ}C \cdot min^{-1})$	0.02	0.02	0.02

3 种测试样品的放热分解曲线如图 1、图 2 所示,放热特性参数见表 2。

3 种样品对应的初始放热速率分别为 0.038, 0.038 和 0.023 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$, 大于设定的斜率敏感度

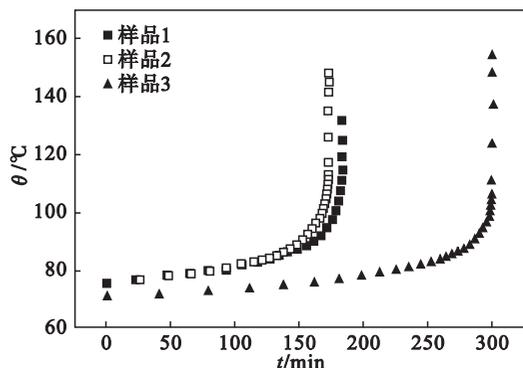


图 1 温度-时间曲线

Fig. 1 Curves of temperatures vs. time

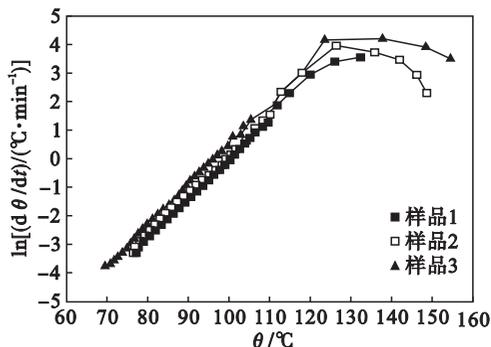


图 2 温升速率对数-温度曲线

Fig. 2 Curves of self-heating rate vs. temperatures

表 2 CYHPO 热分解特性参数

Table 2 Measured thermal decomposition characteristic data of CYHPO

热分解特性参数	样品 1	样品 2	样品 3
样品质量 m/g	0.3427	0.3523	0.5016
初始放热温度 $\theta_{0,s}/^{\circ}C$	75.98	77.05	70.36
最高放热温度 $\theta_{end,s}/^{\circ}C$	132.15	147.88	154.18
系统温升 $\Delta\theta_{ad,s}/^{\circ}C$	56.17	70.83	83.55
初始温升速率 $(d\theta/dt)_0,s/(^{\circ}C \cdot min^{-1})$	0.038	0.038	0.023
最大温升速率 $(d\theta/dt)_{max,s}/(^{\circ}C \cdot min^{-1})$	36.563	54.026	66.699
最大温升速率对应温度 $\theta_{max,s}/^{\circ}C$	132.15	125.95	137.38
到达最大温升速率时间 $t_{max,s}/min$	181.3	172.01	299.9

0.02 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$, 发生自加速分解反应。随后 CYHPO 分解产生的热量使样品-样品室系统温度和温升速率持续增加。图 1 表明, 样品 2 和样品 3 的温度-时间曲线变化趋势相似。将 ARC 检测到放热反应的时间记为系统反应初始时刻, 对于样品 2(样品 3), 172.01 min(299.9 min)后系统温升速率达到最大值 54.03 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ (66.7 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$), 此时系统温度为 125.95 $^{\circ}C$

(137.38 °C), 随后温升速率降低, 但系统温度持续上升, 172.83 min(300.31 min)后系统达到最高温度 147.88 °C(154.18 °C), 对应的温升速率为 10.46 °C·min⁻¹(34.15 °C·min⁻¹). 对于样品 1, 反应开始后 181.3 min 温升速率达到最大值 36.563 °C·min⁻¹, 此时系统温度为 132.15 °C, 该温度也是样品 1 反应的最高温度, 这是因为样品 1 质量最少, 其热惰性因子较大, 绝热性较低.

图 2 表明, 对于 3 种测试样品, 温升速率对数 - 温度曲线均由两部分组成: 第一部分近似为一条直线, 第二部分为曲线形态. 样品 1 的温升速率对数 - 温度曲线在 75.98 ~ 111.5 °C 温度区间(对应的温升速率区间 0.038 ~ 6.653 °C·min⁻¹) 近似为一条直线; 样品 2 的温升速率对数 - 温度曲线在 77.05 ~ 109.7 °C 温度区间(对应的温升速

率区间 0.038 ~ 4.689 °C·min⁻¹) 近似为一条直线. 样品 3 的温升速率对数 - 温度曲线在 70.36 ~ 110.69 °C 温度区间(对应的温升速率区间 0.023 ~ 6.187 °C·min⁻¹) 近似为一条直线. 这 3 个温度区间的下限值非常接近, 平均值为 74.46 °C, 3 个上限值也非常接近, 平均值为 110.63 °C, 这说明从 74.46 °C 至 110.63 °C 的温度范围内 CYHPO 的热分解反应为过氧键断裂生成自由基的 Arrhenius 简单反应.

2 绝热数据校正

采用速率常数法计算反应动力学参数^[6], 计算结果见表 3.

表 3 反应动力学参数计算结果
Table 3 Calculated kinetic parameters

反应动力学计算参数	样品质量/g	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	温度区间/°C
相关因子	0.342 7	0.995 03	0.993 53	0.992 09	75.98 ~ 111.5
	0.352 3	0.998 06	0.997 76	0.997 39	77.05 ~ 109.7
	0.501 6	0.998 62	0.998 33	0.997 97	70.36 ~ 110.69
ln <i>A</i>	0.342 7	56.3	66.4	76.6	75.98 ~ 111.5
	0.352 3	53.4	60.4	67.4	77.05 ~ 109.7
	0.501 6	53	58.9	64.8	70.36 ~ 110.69
- <i>E_a</i> / <i>R</i>	0.342 7	-22 241.3	-25 820.2	-29 399.2	75.98 ~ 111.5
	0.352 3	-21 298.1	-23 771.3	-26 244.5	77.05 ~ 109.7
	0.501 6	-21 080.1	-23 109.4	-25 138	70.36 ~ 110.69

表 3 的数据表明, 对于 3 种样品, 当反应级数均为 1 时, 线性拟合度最高, 活化能 *E_a* 分别为 184.9, 177.1, 175.3 kJ·mol⁻¹, 指前因子 ln*A* 分别为 56.3, 53.4, 53 min⁻¹.

为评价热分解最不利情况下 CYHPO 的危险性, 引入热惰性因子 ϕ 将测试结果修正到完全绝热条件下, 热危险评价修正结果见表 4.

表 4 的数据表明, 3 种样品测试结果的绝热校正值一致性较好, 在完全绝热条件下, CYHPO 的最大温升速率平均值为 856 °C·min⁻¹, 绝热温升平均值为 1 223 °C, 均都高于实验平均值, 而初始放热温度平均值为 59.1 °C, 低于实验测量平均值.

3 危险参数推算

3.1 TMR_{ad}

根据 Townsend 给出的 TMR_{ad} 表达式^[7]:

$$\text{TMR}_{\text{ad}} = \frac{c_p R \theta^2}{Q(\theta) E_a} \quad (1)$$

表 4 CYHPO 绝热分解特性校正参数
Table 4 Modified thermal decomposition characteristic data of CYHPO

修正参数	样品 1	样品 2	样品 3
热惰性因子 ϕ	18.9	18.41	13.23
初始放热温度 θ_0 /°C	60.6	60.1	56.5
最高放热温度 θ_{end} /°C	1122.2	1382	1165.5
绝热温升 $\Delta\theta_{\text{ad}}$ /°C	1061.6	1322.6	1109
初始温升速率 $(d\theta/dt)_0$ /(°C·min ⁻¹)	0.7182	0.7	0.304
最大温升速率 $(d\theta/dt)_{\text{max}}$ /(°C·min ⁻¹)	691	994.9	882.5
最大温升速率对应温度 θ_{max} /°C	1122	979	945
到达最大温升速率时间 t_{max} /min	165.7	156.6	279.2

假设反应为简单反应, 满足 Arrhenius 定律, 则任意时刻反应系统放热 $Q(\theta)$ 为

$$Q(\theta) = A \exp\left(-\frac{E_a}{R\theta}\right) (1 - \alpha) (-\Delta H). \quad (2)$$

完全绝热条件下,反应物放热全部用于加热自身,满足:

$$-\Delta H = \varphi \cdot c_p \cdot \Delta\theta_{ad}. \quad (3)$$

反应转化率 α 和温度 θ 的关系为

$$1 - \alpha = \frac{\theta_{end} - \theta}{\Delta\theta_{ad}}. \quad (4)$$

在 n 阶简单反应假设下,反应机理函数为

$$f(1 - \alpha) = (1 - \alpha)^n = \left(\frac{\theta_{end} - \theta}{\Delta\theta_{ad}}\right)^n. \quad (5)$$

将式(2)~式(5)代入式(1),整理得到 n 阶简单反应假设下任意温度到达最大反应速率温度的时间:

$$TMR_{ad} = \frac{R\theta^2}{AE_a\varphi\Delta\theta_{ad}} \left(\frac{\theta_{end} - \theta}{\Delta\theta_{ad}}\right)^n \exp\left(\frac{E_a}{R\theta}\right). \quad (6)$$

分析式(6),发现活化能 E_a 的计算误差呈指数传递,因此计算结果受活化能计算准确度影响很大,因此应先比较式(6)计算结果与 ARC 实验测试得到的任意温度到最大反应速率温度的时间,在误差允许范围内,才可以使用该式推算绝热初始放热温度以下的 TMR_{ad} . 计算值和实验值比较见图 3.

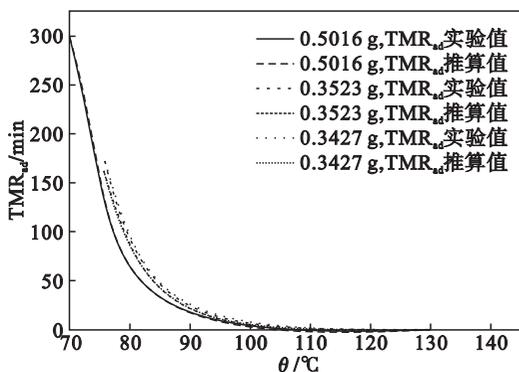


图 3 到达最大升温速率时间实验值与推算值对比
Fig. 3 Comparison of TMR_{ad} determined by experiment and simulation

分析图 3 可以发现,当温度较低时, TMR_{ad} 的推算值和实验值非常接近,但推算值始终小于实验值,表明通过式(6)推算 TMR_{ad} 是偏于安全的. 随着实验装药量增加, TMR_{ad} 的推算值和实验值吻合程度不断增加,这是因为装药量越大,绝热程度越好,反应动力学参数计算准确度越高. 综合上述分析,采用样品 3 实验得到的反应动力学参数结合式(6)推算 TMR_{ad} , 计算结果见表 5. 对比表 4 中样品的初始放热温度为 $56.5\text{ }^\circ\text{C}$, TMR_{ad} 为 4.65 h . 表 5 中当 CYHPO 的温度为 $56.4\text{ }^\circ\text{C}$, 推算

的 TMR_{ad} 为 4 h , 证明推算结果为保守值. 工业中, 具有重要安全意义的是 $TMR_{ad} = 8\text{ }24\text{ h}$ 所对应的绝热温度 ADT_8, ADT_{24} , 推算得到 $ADT_8 = 52.6\text{ }^\circ\text{C}$, $ADT_{24} = 46.7\text{ }^\circ\text{C}$, 这说明在最不利情况下,一旦 CYHPO 温度达到上述值,应采取相应的紧急措施.

表 5 TMR_{ad} 推算值及对应温度
Table 5 Simulated TMR_{ad} and its temperature

TMR_{ad}/h	72.7	48	24	12	8	4	2
$\theta/^\circ\text{C}$	41	43.1	46.7	50.4	52.6	56.4	60.4

3.2 SADT, CT, ET

包装容器的时间常数 τ 定义为

$$\tau = \frac{mc_p}{US}. \quad (7)$$

时间常数代表了容器的绝热性,等于失控反应开始时刻到最大反应速率出现的时间. 基于 Semenov 理论及不归还温度 θ_{NR} 的定义, θ_{NR} 和 SADT 满足以下关系^[4]:

$$\theta_{NR} = \frac{E_a \cdot \Delta\theta_{ad}}{R} \tau A \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot \theta_{NR}}\right), \quad (8)$$

$$SADT = \theta_{NR} - 273 - \frac{R \cdot \theta_{NR}^2}{E_a}. \quad (9)$$

式(8)可以采用 Matlab 迭代求解.

CT, ET 与 SADT 满足以下关系^[1]:

$$\left. \begin{aligned} CT = SADT - 20, ET = SADT - 10, \quad SADT \leq 20\text{ }^\circ\text{C}; \\ CT = SADT - 15, ET = SADT - 10, \quad 20 < SADT \leq 35\text{ }^\circ\text{C}; \\ CT = SADT - 10, ET = SADT - 5, \quad SADT > 35\text{ }^\circ\text{C}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

SADT 美国式实验法(Dewar test, DWT) 25 kg 标准包装散热面积为 0.4812 m^2 (不考虑上下底面), 传热系数 $U_{UN25\text{ kg}} = 2.8386\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ^[8]. 我国化学危险品包装用塑料罐以高密度聚乙烯为主要原料, 这种材料的热传导系数为 $0.5\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 市售 CYHPO 商品盛装塑料桶有开口型(K 型)和闭口型(B 型)两种, 加厚型桶壁厚度一般为 3 mm , 则容器总传热系数 $U = 4.8544\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, 其他常用规格尺寸及 θ_{NR} , SADT, CT, ET 见表 6.

计算结果表明,分别采用样品 1~3 测试得到的反应动力学常数计算 UN25 kg 的 θ_{NR} , SADT, 3 种样品所得结果误差很小,表明量热测试仪器灵敏度产生的误差对结果影响可以忽略. 根据文献[9]美国式实验法测定 SADT 为 $65\text{ }^\circ\text{C}$, 本文推算结果为 $64.7\text{ }^\circ\text{C}$, 一致性较好. 采用 K 型包装时,小于 25 kg 的包装容器规格和盛装质量对

CYHPO 的热稳定性影响很小, $SADT = 69.7 \sim 70.7$ °C。采用 B 型包装时,随着盛装质量增加, $SADT$ 降低,且相同质量的 B 型包装的 $SADT$ 均

低于 K 型包装相应值,意味着 CYHPO 热稳定性降低,因此推荐采用质量 25 kg 以下的 K 型包装。

表 6 常见包装的热危险参数推算值
Table 6 Simulated thermal hazard parameters for different packages

包装类型/L (半径)(宽度×长度)	高度/m	润湿面积/m ²	τ /min	$\theta_{NR}/^{\circ}\text{C}$	$SADT/^{\circ}\text{C}$	$CT/^{\circ}\text{C}$	$ET/^{\circ}\text{C}$
UN 25 kg*	—	—	0.481 2	466	70	64.7	59.7
UN 25 kg**	—	—	0.481 2	466	70	64.5	59.5
UN 25 kg***	—	—	0.481 2	466	70	64.4	59.4
18	0.266 m	0.334	0.557 9	169.5	76	70.2	65.2
K	20	0.270 m	0.610 4	172.1	75.5	69.7	64.7
	25	0.317 m	0.889 9	147.6	76.5	70.7	65.7
5	0.17 m×0.125 m	0.27	0.159 3	164.9	76	70.2	65.2
B	20	0.30 m×0.25 m	0.425 7	246.8	73.5	67.8	62.8
	25	0.29 m×0.29 m	0.466 3	281.6	73	67.3	62.3

注:* , ** , *** 分别采用样品 1、样品 2、样品 3 的实验数据推算。

3 结 论

1) 在 70.36 ~ 110.69 °C 范围内 CYHPO 的热分解反应为遵循 Arrhenius 规律的过氧键断裂生成自由基的简单反应,反应级数为 1,表现活化能为 175.3 kJ·mol⁻¹。绝热初始放热温度为 59.1 °C,绝热温升为 1 223 °C,绝热最高自加热速率为 856.1 °C·min⁻¹,绝热反应热为 30.1 kJ·g⁻¹。

2) 基于反应动力学参数,推算出了绝热分解温度以下任意温度到达最大温升速率温度的时间,储运条件下, $TMR_{ad} = 8$ 24 h 所对应的绝热温度 ADT_8 , ADT_{24} 分别为 52.6 46.7 °C。

3) 基于 Semenov 热爆炸理论,计算了 CYHPO 的美国式实验法 25 kg 标准包装的 θ_{NR} , $SADT$, CT , ET , 表明可以忽略 ARC 仪器灵敏度误差对推算结果的影响。

4) 推算了我国常用的 CYHPO 的 K 型和 B 型包装的 θ_{NR} , $SADT$, CT , ET , 推荐采用 25 kg 以下的 K 型包装,其 $SADT$ 在 69.7 ~ 70.7 °C 范围内。

参考文献:

[1] United Nations. UN recommendation on the transport of dangerous goods manual of tests and criteria section 28 4 th revised edition[S]. New York :Geneva 2003.
[2] Wei T T ,Jiang H L. Venting design for di-tert-butyl peroxide runaway reaction based on accelerating rate calorimeter test [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering* ,2012 ,20

(4) 710 - 714.

- [3] 孙占辉,王瑜,孙金华. 有机过氧化物的热自燃性小药量评价法[J]. *应用化学* ,2005 ,22(1) :1 - 4.
(Sun Zhan-hui ,Wang Yu ,Sun Jin-hua. Evaluation of autoignition of organic peroxides with small sample mass [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry* ,2005 ,22(1) : 1 - 4.)
[4] Tsai Y T ,You M L ,Qian X M et al. Calorimetric techniques combined with various thermokinetic models to evaluate incompatible hazard of tert-Butyl Peroxy-2-ethyl hexanoate mixed with metal ions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013 ,52(24) :8206 - 8251.
[5] Grewer T ,Fruip D J ,Harrison B K. Prediction of thermal hazards of chemical reactions[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* ,1999 ,12(5) :391 - 398.
[6] 傅智敏. 绝热加速量热法在反应性物质热稳定性评价中的应用[D]. 北京:北京理工大学 2002.
(Fu Zhi-min. Evaluating thermal stability for reactive chemical by accelerating rate calorimeter[D]. Beijing : Beijing Institute of Technology 2002.)
[7] Townsend D I ,Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter[J]. *Thermochimica Acta* ,1980 , 37(1) :1 - 30.
[8] Malow M ,Wehrstedt K D. Prediction of the self-accelerating decomposition temperature (SADT) for liquid organic peroxides from differential scanning calorimetry (DSC) measurements[J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2005 , 120(1/2/3) :21 - 24.
[9] Grewer T ,Fruip D J ,Harrison B K. Prediction of thermal hazards of chemical reactions [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* ,1999 ,12(5) :391 - 398.