

過氧化丁酮不相容性反應之初步熱危害分析

張櫻喻 曾俊瑋 曾若鳴 徐啟銘

雲林科技大學 環境與安全衛生工程系/所

製程安全與防災實驗室

640 雲林縣斗六市大學路三段 123 號

E-mail: shucm@webmail.yuntech.edu.tw

摘要

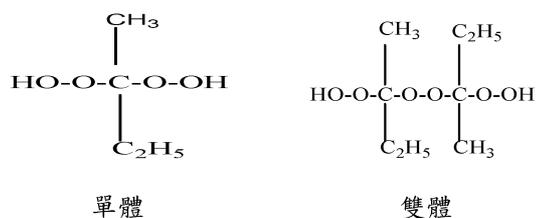
過氧化丁酮 (methyl ethyl ketone peroxide, MEKPO) 為反應性之過氧化物，被廣泛用於聚酯工業之製程中，作為玻璃鋼之硬化劑及不飽和聚酯之起始劑等。在過去幾十年中，亞洲地區之臺灣、日本、中國大陸、韓國及泰國等地都曾發生 MEKPO 所引發火災爆炸之重大災情。本研究主要應用微差掃描熱卡計 (differential scanning calorimetry, DSC) 搭配 STAR[®] 熱危害分析軟體系統及模擬模式對 MEKPO 進行其不相容性反應特性之熱危害評估，進而得到熱動力學參數 (thermokinetic parameters)，如活化能 (activation energy, E_a)、頻率因子 (frequency factor, k_0)、反應階數 (reaction order, n) 及反應熱 (heat of reaction, Q) 等，對其安全參數及其反應機制及反應模式等作進一步之推估，以供各界在該物質於儲存、運輸及製程中參考之用。由結果得知，過氧化丁酮在加入各種不相容性物質後，其產生之反應更為劇烈，也因此增添該物質之反應危害。本研究之最終目的為藉由不穩定之反應性化學物質之反應進行危害評估，以提供該物質相關之緊急應變政策規劃之參考及化學災害之預防。

關鍵字：過氧化丁酮、微差掃描熱卡計、熱動力學參數、安全參數、不相容性物質

1. 前言

在化學工業之重大災害中，許多熱失控之意外皆發生於有機過氧化物及聚酯製程之放熱反應過程中。「失控反應」或「熱爆炸」皆常於放熱反應過程中發生；通常在反應系統中，若熱生成速率大於熱移除速率，則整個反應系統將發生熱蓄積，同時，反應系統之反應溫度亦逐漸升高；當系統溫度達到臨界溫度時，系統即發生反應失控，嚴重者甚至會發生熱爆炸。換言之，「熱爆炸」意指為整個反應所造成之失控爆炸之結果，而在產生失控爆炸的整個失控過程則為「失控反應」[1]、[2]。本研究中，除了進行瞭解過氧化丁酮 (methyl ethyl ketone peroxide, MEKPO) 不相容性反應之反應機制，亦進而藉由模擬函數之計算去推估其各組不相容性反應之安全參數，以探討該物質以及在加入不相容性物質後於製程及儲運中之潛在反應危害。

MEKPO 為聚酯業中常用之硬化劑及起始劑。MEKPO 主要有七種結構式，而在工業上常見的則為其單體及雙體結構之化合物，如下所示：



常見之 MEKPO 化學災害，主要導因於其結構中之過氧基 -O-O-，含有此官能基之物質通常具有活潑及不安定之特性，因而在美國防火協會 (National Fire Protection Association, NFPA) 中，將 MEKPO 在危害等級 NFPA 43B 中歸類為第三類 (快速燃燒與產生溫和反應性危害物質) 及第四類之物質 (只會有一般性燃燒與產生輕度反應性危害物質)。由於 MEKPO 之不安定特性，故其意外於

製程、儲存及運輸之過程中皆易發生，在過去四十年來，亞洲地區曾發生多起與 MEKPO 有關之化學意外災害，如日本、臺灣、中國大陸、韓國及泰國等地皆有災情傳出，其起因大多與製程中反應失控有關，如表 1-3 所示。MEKPO 易因光、熱或其它如鹼金屬、鹼土金屬之氫氧化物、氧化鐵等產生分解現象，甚至於快速分解時會有燃燒與爆炸之危險。截至目前為止，關於 MEKPO 不相容性反應之機制及其於儲運中之臨界溫度等之相關研究及規定皆尚不明確，因此本研究將針對其不相容性反應之機制及其相關之儲運安全參數進行探討及推估。

表 1. 自 1953 年於日本 MEKPO 熱分解所引起之熱爆炸事故 [3]。

日期	地點	重量	受傷	死亡
1953	東京	3 kg	0	3
1953	兵庫	0.1 kg	0	1
1958	東京	NA	0	0
1958	愛知	0.1 kg	1	0
1958	奈良	8 kg	0	0
1958	愛知	16 kg	0	0
1958	大阪	NA	0	0
1958	大阪	NA	0	0
1960	東京	NA	0	0
1962	東京	0.5 kg	0	0
1964	東京	3,600 kg (8,000 lb)	114	19
1964	東京	NA	0	0
1965	東京	NA	0	0
1978	神奈川	5 kg	0	0

NA: Not Applicable

表 2. 自 1979 年於台灣 MEKPO 熱分解所引起之熱爆炸事故 [3]。

日期	地點	受傷	死亡
1979	台北	49	33
1984	桃園	55	5
1989	台中	5	7
1996	桃園	47	10

表 3. 自 1980 年於中國 MEKPO 熱分解所引起之熱爆炸事故 [4]。

日期	地點	受傷	死亡
1980	浙江省	許多	0
1980	江蘇省	許多	0
1986	浙江省	許多	0

1989	四川省	許多	0
1990	湖北省	許多	0
1990	江蘇省	許多	0
1997	浙江省	許多	許多
2000	江蘇省	許多	許多
2001	廣東省	許多	許多
2001	江蘇省	2	4
2001	江蘇省	0	0
2003	浙江省	3	5
2003	江蘇省	0	0
2004	河南省	8	5

2. 實驗裝置與方法

2.1 樣品

從 Fluka Co. 購買以 DMP (Dimethyl phthalate) 為稀釋劑配置而成之 MEKPO 31 wt% 溶液，並將其冷藏於 4 °C 之冰箱中。

2.2 不相容性物質

實驗針對工業上 MEKPO 於製造運輸及儲存過程中可能遭受不相容性物質之污染，進而造成 MEKPO 失控反應危害或使用上之潛在危害進行評估，而不相容性化學物質於綜合各區域可能出現之情況作如下之篩選，分別選用 HCl、H₂SO₄ 代表酸根對 MEKPO 之影響以及 KOH 代表鹼根對 MEKPO 之影響，此外另特別選用 NaCl 以比較 Na⁺、Cl⁻ 對 MEKPO 之影響。

2.3 微差掃描熱卡計 (differential scanning calorimetry, DSC)

DSC 是用以測量物質微量之熱量變化與溫度間之關係，常用之系統有熱通量式 (heat flux DSC) 與功率補償式 (power-compensation DSC) 兩種，本研究使用熱通量式 DSC821° 系統。其原理乃是將參考體與樣品放置於加熱爐中，加熱爐四周有一組加熱器用以控制加熱爐溫度。在參考體與樣品下方有一熱流感溫體，其上有一熱電偶 (thermocouple) 可以偵測出參考體與樣品間的溫度差 (ΔT)。當樣品昇溫到轉折點如晶態轉變、熔點、沸點或者產生熱分解反應，此時加熱器所供應之能量 (毫瓦, mW) 為樣品所吸收 (吸熱反應) 或釋放 (放熱反應) 之能量，使樣品與參考體間的

溫度不再維持平衡，而有熱通量產生 (heat-flux)。此種差異對溫度的關係圖，即該樣品之熱譜圖 (thermogram)。本研究選定之實驗溫度為 35–350 °C，昇溫速率為 4 °C · min⁻¹。

3. 結果與討論

3.1 熱危害分析

圖 1 為 MEKPO 與其不相容物質之反應在 DSC 中所得之熱值與溫度間之關係。圖 2 為 MEKPO 之不相容性反應其生成熱與時間之關係圖。熱生成速率與時間之關係圖如圖 3 所示。實驗發現，如圖 1(a) 所示，MEKPO 可產生至少兩只波峰，足見其反應機構較其他有機過氧化物（如 CHP）之複雜。本實驗之 MEKPO 其第一只波峰之最大放熱尖峰溫度約為 130.08 °C，放熱起始溫度 (exothermic onset temperature, T_{onset}) 約為 96.22 °C。各組實驗之動力學參數及其安全參數之數據資料之整理如表 4 和表 5 所示。

圖 1b、2、3 與圖 1c、2、3 分別為利用 MEKPO 31 wt% 與 H₂SO₄、HCl 反應之 DSC 數據於模擬函數中所得之反應曲線圖，兩者之放熱起始溫度相似，且放熱起始溫度小幅提前，但其熱危害性並不明顯。而其中含 HCl 之熱譜圖，其波峰形狀明顯改變，最大放熱波峰亦較 MEKPO 及其含 H₂SO₄ 之溫度值來的低。

圖 1d、2、3 為利用 MEKPO 31 wt% 與 KOH 反應之 DSC 數據於模擬函數中所得之反應曲線圖，鹼根（離子）之不相容性物質對於 MEKPO 之熱分解現象，於反應圖中出現兩只以上之波峰，而放熱起始溫度約為 40–60 °C，並且第一只波峰之形狀發生改變，但第二只放熱波峰無較明顯之變化。

圖 1e、2、3 為利用 MEKPO 31 wt% 與 NaCl 反應之 DSC 數據於模擬函數中所得之反應曲線圖，此項實驗目的主要為比較 Na⁺ 與 Cl⁻ 對 MEKPO 之影響，由反應圖中發現其放熱起始溫度有些微的提前，然而相較於原有之 MEKPO 反

應圖，發現其第一只放熱波峰之放熱量明顯增加而第二只波峰之放熱量則減少。再比對圖 1c、2、3，可發現其波形極為類似，因此推估 MEKPO 與 HCl 及 NaCl 之 Cl⁻ 有不相容之危害存在。

實驗發現，KOH（含 OH⁻）對於 MEKPO 之放熱始溫度明顯降低。原本之 MEKPO 兩只波峰，在加入不相容性物質後，產生多只放熱波峰，或使原有波形改變。各類不相容性物質反應之放熱起始溫度、分解熱以及放熱尖峰溫度有明顯的差異，足見不同之不相容性物質與 MEKPO 之間的作用與影響不一。

3.2 動力學分析

3.2.1 MEKPO 之動力學分析

在 DSC 動力掃描曲線中，發現 MEKPO 具有兩只明顯之放熱波峰。由於目前文獻上並未明確地提及 MEKPO 以及其各種不相容性反應之反應機制，而 MEKPO 本身之熱分解反應為一複雜之反應，又 DSC 及 STAR[®] 熱分析軟體只能進行 n 階反應之計算，因此本研究嘗試以一套包含多種反應之模擬函數對其反應機制進行推估，並進而求其相關之動力學參數及安全參數。在此我們針對其反應模式做相關之分析，在結果中我們得到其整體反應包含了兩個獨立性之反應：



我們在模擬之結果發現其第一只波峰之反應為 n 階之單一反應，而第二只波峰之反應則為自催化之單一反應，由於在結果中我們發現模擬之圖形與 DSC 實驗之圖形相當類似，因此我們在此判定其第二只波峰應為自催化之反應波形。經由模擬函數所推估出來之 MEKPO 反應動力方程式如 (3)-(5) 所示 [6] [7]：

$$r_1 = \frac{d\alpha_1}{dt} = K_1(T) \cdot (1 - \alpha)^{n_1} \quad (3)$$

$$r_2 = \frac{d\alpha_2}{dt} = K_2(T) \cdot (1 - \alpha)^{n_2} (z + \alpha^{n_2}) \quad (4)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_{i=1}^2 Q_i^\infty r_i \quad (5)$$

α_1 及 α_2 分別為物種 A 及 B₁ 之轉換級數； r_i 及 Q_i^∞ 代表 i 階之反應速率及熱效應， $i=1$ ，及

2; dQ/dt 為整體之熱生成速率。此外, $k_i(T)$ 遵守阿瑞尼氏方程式之速率常數之依賴溫度:

$$k_i(T) = k_{oi} \exp(-E_{ai} / RT) \quad (6)$$

k_{oi} 及 E_{ai} 為 i 階之頻率因子及活化能。R 為氣體常數 ($=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

3.2.2 MEKPO 不相容性反應之動力學分析

本研究利用上述動力學於模式之理論方法 MEKPO 之不相容性反應上。模擬結果發現, 各組反應之反應模式與 MEKPO 相似, 皆為兩個單一獨立性反應。但除了 MEKPO 加入 H_2SO_4 之反應模式與 MEKPO 反應相同外, 其他三組之反應皆為由兩個單一之自催化反應組成。因此這三組具有相同之反應動力方程式, 如下所示 [6]、[7]:

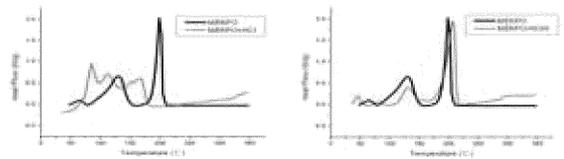
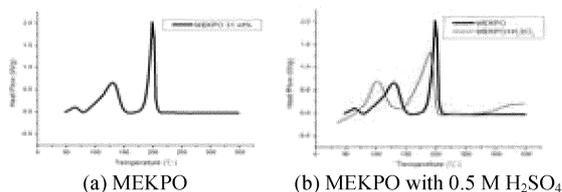
(1) MEKPO 31% + HCl (1.0 M), MEKPO 31 wt% + KOH (1.0 M), MEKPO 31 wt% + NaCl (1.0 M):

$$r_1 = \frac{d\alpha_1}{dt} = K_1(T) \cdot (1 - \alpha)^{n_1} (z + \alpha^{n_2}) \quad (7)$$

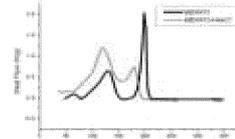
$$r_2 = \frac{d\alpha_2}{dt} = K_2(T) \cdot (1 - \alpha)^{n_2} (z + \alpha^{n_3}) \quad (8)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_{i=1}^2 Q_i r_i \quad (9)$$

一般而言, n 階反應與自催化反應不同的是 n 階反應之最大反應速率 (熱流) 發生在反應一開始, 而後緩慢的隨實驗時間的增加而緩慢降低; 而自催化反應則於反應一開始時無分解現象或是呈現低反應速率 (熱流), 而後隨著實驗的進行而得到一最大值上升速率。由圖 4 之結果得知 MEKPO 31 wt% 達最大速率所需的時間之反應過程較為緩慢, 而在加入不相容性物質後促使其反應過程縮減, 但我們從其圖形結果之變化仍推估 MEKPO 31 wt% 以及加入不相容性物質後之反應應包含自催化之反應。經由結果得知在加入不相容性物質後, 將使得反應系統失去控制時之應變時間減少, 也因此提高其發生失控危害之機率。



(c) MEKPO with 1.0 M HCl (d) MEKPO with 1.0 M KOH



(e) MEKPO with 1.0 M NaCl

圖 1. 由 DSC 中量測所得之 MEKPO 與其不相容性物質反應之熱值與溫度之關係圖。

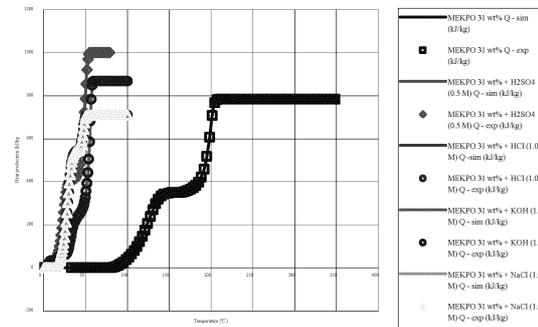


圖 2. MEKPO 與不相容性物質之反應經由模擬函數計算所得之反應生成熱對時間之關係曲線 (—), 以及 DSC 動力昇溫實驗所得之反應生成熱對時間之關係曲線 (□□) 之結果。

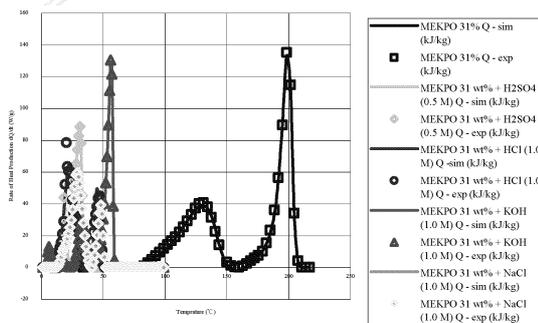


圖 3. MEKPO 與不相容性物質之反應經由模擬函數計算所得之熱生成速率對時間之關係曲線 (—), 以及 DSC 動力昇溫實驗所得之熱生成速率對時間之關係曲線 (□□) 之結果。

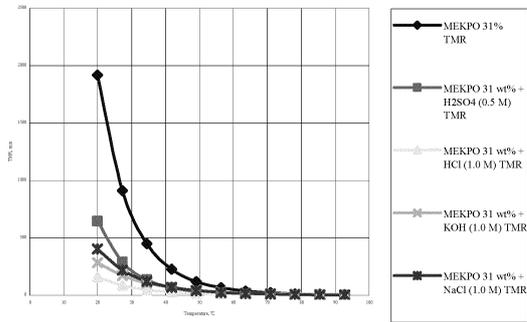


圖 4. MEKPO 與不相容性物質之反應經由模擬函數計算所得之達最高速率所需之時間對溫度之關係曲線之結果。

表 4. 利用模擬函數計算 MEKPO 31 wt% 及其不相容性物質第一只反應波峰之動力學及安全參數 (MEKPO 31 wt%— n 階反應; MEKPO 31 wt% + H_2SO_4 — n 階反應; MEKPO 31 wt% + HCl—自催化反應; MEKPO 31 wt% + KOH—自催化反應; MEKPO 31 wt% + NaCl—自催化反應)。

parameters MEKPO and contaminants	m (mg)	T_0 ($^{\circ}C$)	E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$)	n_1	n_2	A	ΔH ($J \cdot g^{-1}$)
MEKPO 31 wt%	5.5	98.91	80.33	0.69	*	18.45	345.37
MEKPO 31 wt% + H_2SO_4 (0.5 M)	4.8	78.02	86.74	1.15	*	22.49	246.89
MEKPO 31 wt% + HCl (1.0 M)	4.2	68.43	111.0	1.29	0.75	25.8	231.8
MEKPO 31 wt% + KOH (1.0 M)	4.5	36.37	50.35	0.91	14.79	14.79	54.09
MEKPO 31 wt% + NaCl (1.0 M)	4.8	77.97	112.0	1.29	0.98	26.0	165.1

* 無此值

表 5. 利用模擬函數計算 MEKPO 31 wt% 及其不相容性物質第二只反應波峰之動力學及安全參數。(皆為自催化反應)。

Parameters MEKPO and contaminants	m (mg)	E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$)	n_1	n_2	A	ΔH ($J \cdot g^{-1}$)
MEKPO 31 wt%	5.5	96.22	0.85	1.41	20.68	438.46
MEKPO 31 wt% + H_2SO_4 (0.5 M)	4.8	100.26	0.54	0.21	20.66	593.79
MEKPO 31 wt% + HCl (1.0 M)	4.2	67.21	1.57	0.45	16.82	568.60
MEKPO 31 wt% + KOH (1.0 M)	4.5	72.19	0.41	0.43	19.61	21.49
MEKPO 31 wt% + NaCl (1.0 M)	4.8	65.50	1.09	0.31	14.79	543.62

3.3 物質安全評估

利用 DSC 進行物質之初步熱危害測試分析，主要在於對本化學物質之反應特性有初步之瞭解

，進而計算不可回復溫度 (T_{NR}) 及自加速分解溫度 (T_{SADT}) 之安全參數來評估製程或儲運上之安全性。熱危害評估方法運用於工業製程上，可有效降低危害發生之可能性。本研究將提出一套快速、有效率之評估方法，運用於各種工業製程上，以工程方法和安全參數來做評估。根據 NFPA 所提出，自反應性物質之 T_{SADT} 小於或等於 $55^{\circ}C$ 時，運輸過程中溫度需做有效控制，以避免災害發生。

最早之安全參數理論為 Townsend 及 Fisher 二位學者 [5] 分別藉由 Semenov 之理論所衍生而出，如 T_{NR} 、到達最大反應速率所需之時間 (time to maximum rate, TMR)、 T_{SADT} ，本文利用 Townsend 之分析法及 Method of Willberforce 之計算方法求得 T_{NR} 及 T_{SADT} ，計算如式(10)-(22) 所示。

理論基礎—Semenov model [8]：

$$\frac{E_a}{RT_A^2} (\Delta H) A \exp(-E_a / (RT_A)) C^n = \frac{U(1.8)S}{V e}$$

其中， E_a 為活化能 ($cal \cdot g^{-1} \cdot mol^{-1}$)， R 為氣體常數 ($1.9872 cal \cdot g^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)， T_A 為環境溫度 (K)， ΔH 為生成熱 ($Btu \cdot lb^{-1} \cdot mol^{-1}$)， A 為動力學的前指數因子 (可變的)， C 為反應濃度 ($lb \cdot mol \cdot ft^2$)， n 為動力學反應階數， U 為全部的熱轉換係數 ($Btu \cdot h^{-1} \cdot feet^2 \cdot ^{\circ}F^{-1}$)， S 為表面積 (ft^2)， V 為反應物之體積 (ft^3)， $e \approx 2.7183$

由以下方程式 (10)-(12)，計算安全參數 [9]：

3.3.1 分析法 (analytical method)

根據 Townsend 等人的研究指出，當一放熱反應進行時，在任一時間下，反應物的濃度可以一溫度的函數近似之：

$$C = \frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \cdot C_0 \quad (10)$$

C 為反應物於 t 時間的濃度 T_f 為測試罐之末溫， ΔT_{AB} 為測試罐末溫與初始溫度之差

將式 (10) 帶入阿瑞尼士方程式及速率方程式，則速率方程式可表示如下：

$$\frac{dC}{dt} = -A \cdot e^{-E_a/RT} \cdot \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right)^n \cdot C_0^n \quad (11)$$

式 (10) 對 T 微分，並取代式 (11) 之左項，可得：

$$m_T = \frac{dT}{dt} = k \cdot \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right)^n \cdot \Delta T_{AB} \cdot C_0^{n-1} \quad (12)$$

m_T 為於溫度 T 之自加熱速率

將式 (12) 積分可求得到達最大加熱速率時間 (θ_m):

$$\theta_m = \frac{R \cdot T^2 \cdot C_p}{E_a \cdot \Delta H_{AB} \cdot k} \quad (13)$$

系統之時間常數 τ

$$\tau = \frac{m \cdot C_p}{U \cdot (1.8) \cdot a} \quad (14)$$

當到達最大加熱速率時間與系統之時間常數相等時，系統之溫度將達到不折返溫度，故令式 (13) 與式 (14) 相等，可得不折返溫度 T_{NR}

$$(T_{NR} + 273.15)^2 = \frac{m \cdot E_a \cdot \Delta H \cdot k}{R \cdot U \cdot (1.8) \cdot a} \quad (15)$$

$$= \frac{m \cdot E_a \cdot \Delta H \cdot A \cdot e^{-E_a / R \cdot (T_{NR} + 273.15)}}{R \cdot U \cdot (1.8) \cdot a} \quad (16)$$

MEKPO 31%:

$$(T_{NR} + 273.15)^2 = \frac{150879 \cdot 80.33 \cdot 345.37 \cdot 18.45 \cdot e^{-80.33 / 8.314 \cdot (T_{NR} + 273.15)}}{8.314 \cdot 11.34 \cdot (1.8) \cdot 1.51}$$

3.3.2 圖表法 (Method of Willberforce)

令反應熱為 ΔH ，則測試罐由物質所得之熱 Q_g :

$$Q_g = m \cdot \Delta H \cdot A \cdot e^{-E_a / RT} \quad (17)$$

$$Q_l = U \cdot a \cdot (T - T_0) \quad (18)$$

令 $Q_g = Q_l$ 可得

$$m \cdot \Delta H \cdot A \cdot e^{-E_a / RT} = U \cdot a \cdot (T - T_0) \quad (19)$$

其中 U : 熱傳係數

a : 熱傳面積

將式 (19) 微分，並將式 (17) 代入消去

$$\frac{E_a}{RT^2} \cdot U \cdot a \cdot (T - T_0) = U \cdot a \quad (20)$$

$$T_0 = T - \frac{RT^2}{E_a} \quad (21)$$

其中 $T = T_{NR} + 273.15$

$$T_0 = T_{SADT} + 273.15$$

整理可得

$$T_{SADT} = T_{NR} - \frac{R(T_{NR} + 273.15)^2}{E_a} \quad (22)$$

MEKPO 31%:

$$T_{SADT} = 44.4 - \frac{8.314(44.4 + 273.15)^2}{80.33} = 33.96 \text{ } ^\circ\text{C}$$

本研究應用先前專家學者所提出之理論，搭配熱卡計進行 MEKPO 不相容性反應之測試，以計算其安全參數，其結果如表 6-7 所示。利用式 (10)-(22) 之方程式推算表 4 中各組之 MEKPO 31% 熱分解動力學數據於 55 加侖儲存容器(drum) 之 T_{NR} 與 T_{SADT} ，本研究中假設此系統為標準試驗容器，其內側表面積 (a) = 1.51、熱傳導係數 (U) = 11.34 及內容物重量 (m) = 150880 皆為固定值，再利用疊代法將實驗所得之動力學參數代入下列公式即可得 T_{NR} 。根據過去文獻中 Ujikawa、Tamamura 及 Kojima 三位學者所作之實驗得到 MEKPO 55 wt% 之 T_{SADT} 為 $65 \text{ } ^\circ\text{C}$ [10]。而在本研究中所得 MEKPO 31% 之 T_{SADT} 為 $33.96 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，以及其與各組不相容性物質反應 (H_2SO_4 、 HCl) 之結果分別為 $17.61 \text{ } ^\circ\text{C}$ 及 $35.90 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，而 MEKPO 31 wt% + KOH (1.0 M) 及 MEKPO 31 wt% + NaCl (1.0 M) 則因其動力學模擬值較小，難以計算其安全參數。由結果中可知本研究中之 MEKPO 31 wt% 之 T_{SADT} 較 MEKPO 55 wt% 之 T_{SADT} 來得低，因此可知其在儲存中之危害性亦較 MEKPO 55 wt% 高；根據美國防火協會之記載，MEKPO 於 $40 \text{ } ^\circ\text{C}$ 時即開始發生分解反應，若與破布片、鐵鏽接觸，則在 $30 \text{ } ^\circ\text{C}$ 以下時可產生分解反應，因此本研究中之結果亦較 NFPA 中之熱分解溫度要來得低，此外在加入硫酸後其 T_{SADT} 亦明顯下降，使得 MEKPO 於儲存時之危害性大為增加。由結果中可之 MEKPO 31 wt% 之 T_{NR} 為 $44.4 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，以及其與各組不相容性物質反應 (H_2SO_4 、 HCl) 之結果分別為 $26.2 \text{ } ^\circ\text{C}$ 及 $83.0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，較文獻中其他有機過氧化物如 CBP ($52.0 \text{ } ^\circ\text{C}$) 及 BPO ($77.5 \text{ } ^\circ\text{C}$) 之測試結果要低 (UN 25 kg test) [11]。由結果可知 MEKPO 之反應系統之失控溫度較某些

有機過氧化物要低，因此其反應器之緊急冷卻系統亦需更為靈敏。由整體 T_{NR} 之結果可知各組潛在反應失控危機之嚴重程度為 $MEKPO + HCl < MEKPO < MEKPO + H_2SO_4$ ，因此若 MEKPO 中含有硫酸根離子之物質，其發生反應失控的機率將遠較其他類物質高。另外由整體 T_{SADT} 之結果可知各組潛在危害之嚴重程度為 $MEKPO + HCl < MEKPO < MEKPO + H_2SO_4$ ，因此若 MEKPO 中含有硫酸根離子之物質，故亦可推知含硫酸根離子物質之過氧化丁酮於儲運過程中所能忍受的外界溫度較其他類物質來的低，因此也較其他類物質易於儲運過程中產生放熱分解反應，進而導致危害。

表 6. 自加速分解溫度之比較 (°C) [10]。

Parameters	US SADT test	T_{SADT} (°C)
MEKPO and contaminants		
MEKPO 31 wt%	-	33.96
MEKPO 55 wt%	82	-
MEKPO 31 wt% + H_2SO_4 (0.5 M)	-	17.61
MEKPO 31 wt% + HCl (1.0 M)	-	35.90
MEKPO 31 wt% + KOH (1.0 M)	-	*
MEKPO 31 wt% + NaCl (1.0 M)	-	*

表 7. 不折返之溫度之比較 (°C) [11]。

Parameters	T_{NR} (°C)	T_{NR} (°C)
MEKPO and contaminants		
MEKPO 31 wt%	44.4	-
MEKPO 31 wt% + H_2SO_4 (0.5 M)	26.2	-
MEKPO 31 wt% + HCl (1.0 M)	83.0	-
MEKPO 31 wt% + KOH (1.0 M)	*	-
MEKPO 31 wt% + NaCl (1.0 M)	*	-
CBP	-	52.0
BPO	-	77.5

4. 結論

本研究主要針對不安定性有機過氧化物 MEKPO 與其不相容性物質之反應進行熱危害評估，經過實驗及所得之數據進行探討分析，歸納出下列結論：由實驗結果可知，原始之過氧化丁酮反應有兩只放熱波峰，相較於其他過氧化物而言（如：CHP 等），屬於較為複雜之機制；而在加入不相容性物質後，明顯改變其熱譜圖結構，甚至出現多只放熱波峰；此外，過氧化丁酮除了物質本身

即具不穩定之化學特性外，若有雜質的污染亦加速引發分解反應（如實驗中所選用之 KOH、HCl 等）。

從結果得知 MEKPO 31wt% 達最大速率所需的時間之反應過程較為緩慢，而在加入不相容性物質後促使其反應過程縮減，因此可知在加入不相容性物質後將使得反應系統失去控制時之應變時間減少，也因此提高其發生失控危害之機率。由整體 T_{NR} 之結果可知各組潛在反應失控危機之嚴重程度為 $MEKPO + HCl < MEKPO < MEKPO + H_2SO_4$ ，因此若 MEKPO 中含有硫酸根離子之物質，其發生反應失控的機率將遠較其他類物質高。另外由整體 T_{SADT} 之結果可知各組潛在危害之嚴重程度為 $MEKPO + HCl < MEKPO < MEKPO + H_2SO_4$ ，故亦可推知含硫酸根離子物質之過氧化丁酮於儲運過程中所能忍受的外界溫度較其他類物質來的低，因此也較其他類物質易於儲運過程中產生放熱分解反應，進而導致危害。

總而言之，MEKPO 在加入不相容性物質後，將提高含有這些物質之 MEKPO 溶液於低溫下之危害性以及發生失控反應之機率，因此在製程中需慎防本研究所舉出之不相容性物質與 MEKPO 混合產生反應，以避免危害發生。

參考文獻

- [1] Theodor Grever, "Thermal Hazards of Chemical Reactions", *Industrial Safety Series*, Vol. 4, p.23, 1995.
- [2] Kuo-Ming Luo, Jih-Guang Chang, Sheann-Huei, Ching-Tu Chang, Tsao-Fa Yeh, Kwan-Hua Hu and Chen-Shan Kao, "The Criterion of Critical Runaway and Stable Temperatures in Cumene Hydroperoxide Reaction", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 14, pp.229-239, 2001.
- [3] 張榮興, "過氧化丁酮與不相容性物質反應之失控危害評估", 國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系碩士班, 碩士論文, 2003。

- [4] Jo-Ming Tseng, Min-Hao Yuan, Deng-Jr Peng, Kun-Yue Chen, “Thermal Runaway Hazard Assessment on Organic Peroxides. An Example on Methyl Ethyl Ketone Peroxide”, *Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries 11th International Symposium Loss Prevention 2004 Prague Congress Centre*, 31 May–3 June 2004.
- [5] Deng-Jr Peng, Cheng-Ming Chang, Chi-Min Shu, “Thermal Hazard Assessment on Hydroperoxides Examples on Cumene Hydroperoxide”, *Thermochimica Acta*, 2003.
- [6] A. A. Kossoy, E. Koludanova, “Specific Features of Kinetics Evaluation in Calorimetric Studies of Runaway Reactions”, *Journal of Loss Prevention Process Industries*, Vol. 8, No. 4, pp.229–235, 1995.
- [7] Acrady Kossoy, T. Hofelich, “Methodology and Software for Assessing Reactivity Ratings of Chemical Systems”, *Process Safety Progress*, Vol. 22, No. 4, pp.235–240, 2003.
- [8] Harold G. Fisher, David D. Goetz, “Determination of Self-accelerating Decomposition Temperature for Self-reactive Substances”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 6, No. 3, pp.183–193, 1992.
- [9] 莊雅惠、賴瑞揚， “過氧化丁酮之熱危害初探”，國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系大學部，實務專題，2001。
- [10] Xinrui Li, Hiroshi Koseki, Yusaku Jwata, Yun-Soo Mok, “Decomposition of Methyl Ethyl Ketone Peroxide and Mixtures with Sulfuric Acid”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 17, pp.23–28, 2004.
- [11] Dong Yang, Hiroshi Koseki, Kazutoshi Hasegawa, “Predicting the Self-accelerating Decomposition Temperature (T_{SADT}) of Organic Peroxides Based on Non-isothermal Decomposition Behavior”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 16, pp.411–416, 2003.