

文章编号: 1006-9941(2004)02-0074-04

过氧化甲乙酮的热稳定性研究

其乐木格, 汪佩兰

(北京理工大学爆炸灾害预防、控制国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 采用绝热加速量热仪(ARC)研究了含有不同浓度的硫酸的过氧化甲乙酮(MEKPO)分解过程, 得到了它们的绝热分解温度和压力随时间变化曲线。并通过热分解动力学原理, 求得了MEKPO以及含1% H₂SO₄、3% H₂SO₄溶液的MEKPO分解反应的表现活化能和指前因子。

关键词: 物理化学; 过氧化甲乙酮; 热稳定性; 绝热加速量热仪; 动力学

中图分类号: TQ224.4; O623.424

文献标识码: A

1 引言

过氧化甲乙酮(MEKPO)广泛用作不饱和聚酯、乙烯基酯树脂的高效引发剂及不饱和聚酯树脂室温固化剂。其有效含氧量、使用性能均优于过氧化环己酮, 因而得到国内外广泛研究和应用^[1]。但MEKPO受到一定程度的热和撞击时, 均有发生爆炸的危险性。国内外曾多次发生MEKPO爆炸而造成的重大事故^[2]。2000年8月24日, 韩国一家生产MEKPO的工厂, 在MEKPO的生产过程中, 发生了剧烈的爆炸, 造成6人死亡, 19人受伤的重大事故^[3]。因此, 研究MEKPO的热分解具有重要意义。

2 实验

2.1 样品

60%的过氧化甲乙酮, 其密度为1.052 g·cm⁻³。1% H₂SO₄和3% H₂SO₄的溶液用密度为1.84 g·cm⁻³的浓硫酸配制。

2.2 仪器与测试条件

用美国哥伦比亚科学工业公司生产的CSI-ARC型绝热加速量热仪(ARC), 其工作原理及结构的详述参见文献^[4]。测试样品量及测试条件如表1所示。

3 结果与讨论

3.1 MEKPO的热分解反应

MEKPO的测试结果如图1~4中a曲线所示。热

分解特性参数见表2, 其计算方法见相关文献^[5]。

表1 样品量及测试条件

Table 1 Mass of measured samples and measuring conditions

sample	MEKPO	MEKPO-1% H ₂ SO ₄	MEKPO-3% H ₂ SO ₄
sample mass/g	0.5121	0.6216	0.5817
sample chamber mass/g	18.888	18.888	18.220
initial temperature/°C	30	30	30
rate of temperature rise /°C·min ⁻¹	0.02	0.02	0.02

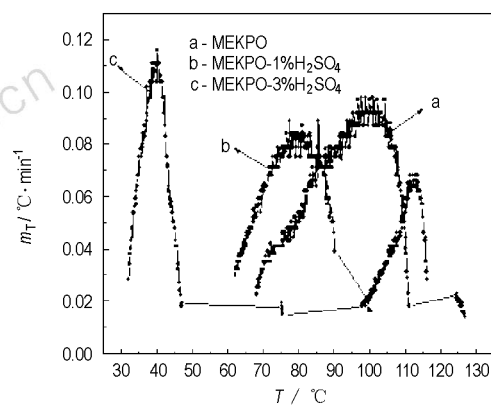


图1 温升速率-温度曲线

Fig. 1 Rate of temperature rise vs. temperature curves

从图1~4的曲线a可以看出, MEKPO在30 °C时未发生放热反应(此时温升速率小于预设的温升速率0.02 °C·min⁻¹, 经14个加热-等待-搜寻循环以后, 在68.12 °C时量热仪探测到放热, 此时的放热速率(m_0)为0.022 °C·min⁻¹, 之后温升速率持续增加, 在系统温度达到100.77 °C时, 达到最大温升速率(m_m)0.098 °C·min⁻¹,

收稿日期: 2003-08-22; 修回日期: 2003-10-29

作者简介: 其乐木格(1968-), 女, 博士, 从事有机过氧化物的安全方面的研究。e-mail: qilemuge@bit.edu.cn

经过 158.88 min 系统达到最高温度(T_f)为 111.02 °C, 系统测得的最高压力为 0.72 MPa。由表 2 可以看出, MEKPO 的绝热温升(ΔT_{ad})和单位质量产生的气体压力(p)都比较大, 因此密闭容器中 MEKPO 分解具有热爆炸危险。但是分解反应开始到出现最大温升速率所需时间(θ_m)较长, 说明 MEKPO 的分解反应时间也长。

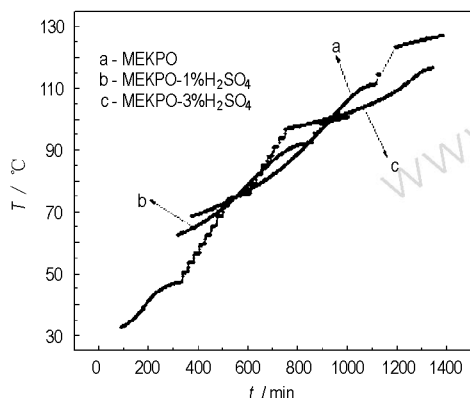


图2 温度-时间曲线

Fig. 2 Temperature vs. time curves

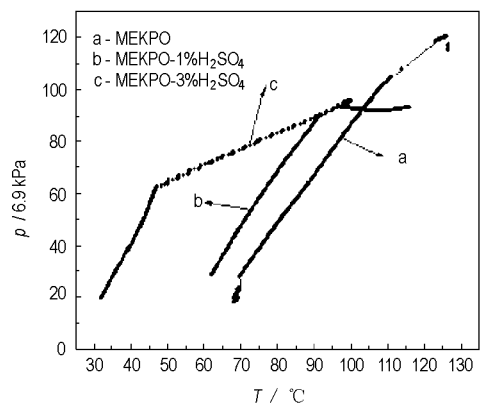


图3 压力-温度曲线

Fig. 3 Pressure vs. temperature curves

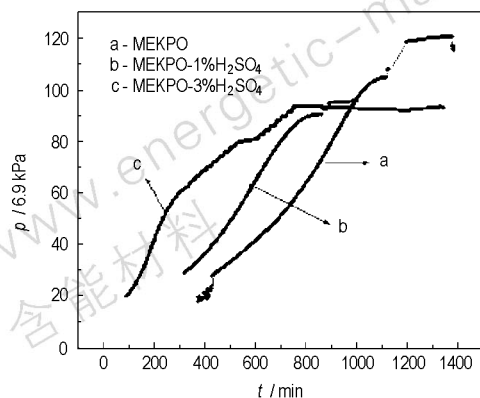


图4 压力-时间曲线

Fig. 4 Pressure vs. time curves

表2 MEKPO 的热分解特征参数
Table 2 Characteristic parameters
of the thermal decomposition reaction of MEKPO

characteristic parameters	MEKPO	MEKPO-1% H ₂ SO ₄	MEKPO-3% H ₂ SO ₄
M/g	0.5121	0.6216	0.5817
ϕ	4.2	4.2	4.2
$T_0/^\circ\text{C}$	68.12	62.15	32.17
$m_0/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	0.022	0.030	0.028
$T_f/^\circ\text{C}$	111.02	92.30	47.05
$\Delta T_{ad}/^\circ\text{C}$	180.18	126.63	62.496
$m_m/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	0.098	0.089	0.116
θ_m/min	136.10	89.01	25.31
$p/\text{MPa} \cdot \text{g}^{-1}$	1.41	1.00	1.10

注: ϕ , 热惰性因子; T_0 , 试样的初始分解温度。

3.2 酸对 MEKPO 的稳定性影响

由图 1~4 的 b 和 c 曲线可见, 随着 MEKPO 中加入的硫酸浓度增加, MEKPO 的初始分解温度依次向更低温度方向移动, MEKPO-1% H₂SO₄ 和 MEKPO-3% H₂SO₄ 分别在 62.15 °C 和 32.17 °C 开始分解。同时还可以看出, 当 3% H₂SO₄ 时, 温度对温升速率的曲线出现两个放热峰。经分解产物分析认为, 低温段的放热峰为 MEKPO 的分解放热峰, 高温段的放热峰为 MEKPO 分解产物(CH₃COOOH)与硫酸发生放热反应的放热峰。这说明硫酸进一步跟 MEKPO 的分解产物发生放热反应。从表 2 可以看出, 从反应开始到出现最大温升速率的时间, 按 MEKPO、MEKPO-1% H₂SO₄ 和 MEKPO-3% H₂SO₄ 的顺序显著降低。说明 MEKPO 中含硫酸的浓度越高, 其分解反应时间越短。

可见, 硫酸的浓度增加, 既能显著加快 MEKPO 的分解速度, 还明显降低 MEKPO 的稳定性。

3.3 MEKPO 的分解反应动力学

对于在绝热条件下进行的化学反应, 由能量守恒原理, 可得到:

$$\phi m C_v \frac{dT}{dt} = (-\Delta H) \left(-\frac{dC}{dt} \right) V \quad (1)$$

式中 ϕ 、 m 、 C_v 、 $\frac{dT}{dt}$ 、 ΔH 、 $\left(-\frac{dC}{dt} \right)$ 和 V 分别为热惰性因子、样品质量、样品的热容、温升速率、焓变、反应速度和样品室体积。

$$\text{整理得到: } \frac{dT}{dt} = \frac{-\Delta H}{\phi \rho C_v} \left(-\frac{dC}{dt} \right) \quad (2)$$

当反应开始时 $C = C_0$, $T = T_0$, 对方程(2)左右端分别在 T_0 到 T 和 C_0 到 C 之间积分可得:

$$T - T_0 = \frac{-\Delta H}{\phi\rho C_v}(C_0 - C) \quad (3)$$

当反应结束时, $C=0, T=T_f$, 则 $\frac{-\Delta H}{\phi\rho C_v} = \frac{(T_f - T_0)}{C_0}$ (4)

把方程(4)代入(3)得: $\frac{dT}{dt} = \frac{(T_f - T_0)}{C_0} \left(-\frac{dC}{dt}\right)$ (5)

对方程(5)积分左右端分别在在 T_0 到 T 和 C 到 C_0 之间, 整理得:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{T_f - T}{T_f - T_0} \quad (6)$$

对 MEKPO 的分解反应, 其速率方程表达式为

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (7)$$

把方程(6)和(7)代入方程(5), 可得:

$$\frac{dT}{dt} = k \left(\frac{T_f - T}{T_f - T_0}\right)^n (T_f - T_0) C_0^{n-1} \quad (8)$$

含硫酸的 MEKPO 混合物的分解反应, 根据反应动力学原理^[6], 其分解反应的速率类型为:

$$\left(-\frac{dC}{dt}\right) = kC_B^{n_B} C_C^{n_C} \quad (9)$$

其中 B 和 C 分别表示为 MEKPO 和硫酸。把速率方程(9)改写成方程(8)形式:

$$k = \frac{dT/dt}{C_B^{n_B-1} C_C^{n_C} \left(\frac{T_f - T}{T_f - T_0}\right)^{n_B} (T_f - T_0)} \quad (10)$$

由 Arrhenius 方程可得: $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$ (11)

当反应级数选取合适时, $\ln k \sim 1/T$ 为直线, 由直线的斜率和截距可求活化能 E_a 和指前因子 A 。根据 MEKPO 和含硫酸混合物的 MEKPO 试样的测试得到的实验数据, 由方程(8)或(10)可计算出不同温度下的 k 值, 作 $\ln k$ 与 $1/T$ 的曲线, 对曲线作线性回归, 由不同反应级数的拟合系数的大小确定反应级数(拟合系数越大, $\ln k \sim 1/T$ 的线性关系越好)。本文给出了反应级数 0, 1, 2 三种情况下 MEKPO、MEKPO-1% H_2SO_4 及 MEKPO-3% H_2SO_4 测试样品的 $\ln k \sim 1/T$ 曲线拟合结果及计算出的活化能和指前因子, 其结果见表 3。

由表 3 中数据可以看出, MEKPO 的分解反应, 当反应级数为 1 时, 线性拟合度最高, MEKPO 的活化能和指前因子分别为 $99.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1.83 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 。该结果与文献[7]报道基本吻合。当 MEKPO 中含 1% H_2SO_4 时, $n_B = 1$ 时相关系数最大, 可以认为该反应为一级反应。所求得的活化能 E_a 为 $96.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

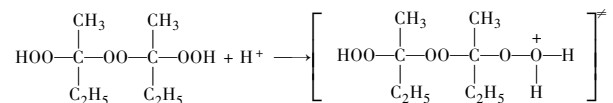
指前因子 $A = 1.90 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$; 当 MEKPO 中含 3% H_2SO_4 时, $n_B = 1$ 时相关系数最大, 由此可以认为该反应为一级反应。所求得的活化能 E_a 为 $173.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A = 3.76 \times 10^{26} \text{ s}^{-1}$ 。

表 3 MEKPO 和硫酸混合物的热分解反应动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of the thermal decomposition reaction of MEKPO and its mixture with sulfuric acid

Sample	Reaction Order	E_a / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A / s^{-1}	linear correlation coefficient
MEKPO	0	20.65	0.005	0.6514
	1	99.97	1.83×10^{10}	0.9837
	2	179.25	3.39×10^{22}	0.9337
MEKPO-1% H_2SO_4	0	377.58	4.01×10^8	0.9033
	1	96.21	1.90×10^{10}	0.9961
MEKPO-3% H_2SO_4	0	121.37	8.51×10^{35}	0.9753
	1	173.18	3.76×10^{26}	0.9964
	2	306.86	9.79×10^{28}	0.9864

从以上计算可以看出, 含硫酸溶液的 MEKPO 的分解反应的速率常数与硫酸溶液浓度有关, 含有 1% H_2SO_4 的 MEKPO 的分解反应的活化能 E_a 比 MEKPO 的分解反应的活化能 E_a 低 $3.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 A 近似相等, 则 $k_{\text{MEKPO-1\% H}_2\text{SO}_4} / k_{\text{MEKPO}} = 42.95$, 这使得含 1% H_2SO_4 的 MEKPO 的热分解反应较容易进行。含 3% H_2SO_4 的 MEKPO 的分解反应的 E_a 和 A 都增大, 但 A 的改变更大。这种情况可由 MEKPO 与硫酸形成的过渡态的活化熵的改变来解释。MEKPO 和硫酸反应形成的过渡态表示为:



在过渡态时, 速率常数用热力学关系式处理^[8]得:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^0}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right) \quad (13)$$

式中 $\frac{k_B T}{h}$ 为普适常数, $\Delta_r^\ddagger S_m^0$ 为标准摩尔活化熵。

方程(13)与 Arrhenius 方程相比较得:

$$A = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^0}{R}\right) \quad (14)$$

从方程(14)看出 A 与形成过渡态的活化熵成正比。 A 增加, 分解反应的活化熵增大, 速率常数也增大, 所以含 3% H_2SO_4 的 MEKPO 分解反应更容易进

行。

4 结 论

(1) MEKPO 的分解温度低, 分解较快, 因此生产、运输和贮存 MEKPO 时, 一定控制好温度, 避免发生危险。

(2) 随着硫酸浓度的增加, MEKPO 的热稳定性显著降低, 但加快了 MEKPO 的分解反应速度。因此贮存和使用 MEKPO 时, 一定要把残留硫酸中和完毕, 否则十分危险。

参考文献:

- [1] 朱志良. 过氧化甲乙酮安全稳定性研究[J]. 广州化工, 1998, 3: 43 - 44.
- [2] 张国顺. 太原机械学院“4. 29”发生重大爆炸伤亡事故调查情况简介[J]. 兵工安全技术, 1993, 3: 7 - 11.
- [3] Jae-Wook Choi. A study on the risk of methyl ethyl ketone peroxide and mixtures with sulfuric acid[C]. Proceedings of Bit-Pknu Joint Conference on Advanced Engineering, Beijing, 2003, 207 - 214.
- [4] 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.
- [5] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter[J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 37: 1 - 30.
- [6] 宋世谟, 香雅正. 化学反应速率理论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [7] Horng-Jang Liaw, Chung-Jen Chun. The multiple runaway-reaction behavior prediction of MEX-oxidation reactions[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2001, 14: 371 - 378.
- [8] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学(下册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994.

Study on the Thermal Stability of Methyl Ethyl Ketone Peroxide

QILE Mu-ge, WANG Pei-lan

(National Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion Disasters, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The kinetics of the thermal decomposition reaction of methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO) with sulfuric acid of different concentration had been studied by an Accelerating Rate Calorimeter (ARC). The curves of the rate of temperature rise and pressure versus temperature of these reactions were attained. Following thermal decomposition kinetics, the apparent activation energy (E_a) and the preexponential factor (A) of the decomposition reaction of MEKPO and its mixture with sulfuric acid were obtained by analyzing the ARC data. From the curves of the rate of temperature rise and pressure versus temperature, along with the kinetic parameters, the effects of 1% and 3% sulfuric acid on the decomposition reaction of MEKPO were analyzed.

Key words: physical chemistry; methyl ethyl ketone peroxide; thermal stability; accelerating rate calorimeter; kinetics