

## 過氧化二異丙苯之熱危害探討

林文煌 吳冠緯 廖蒼生 徐啟銘

國立雲林科技大學 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](mailto:shucm@webmail.yuntech.edu.tw)

### 摘要

過氧化二異丙苯 (dicumyl peroxide, DCPO) 在工業上廣泛地被應用於聚乙烯 (polyethylene, PE)、合成橡膠、天然橡膠和矽膠等之架橋劑。並應用於不飽和聚酯的硬化劑、聚苯乙烯 (poly-styrene, PS) 的聚合起始劑；且可改善各種不同樹脂之物性並常用於日常生活上，如建築材料、電子、裝飾、電器絕緣、塑膠發泡及組合零件等，其成品具有高經濟價值。

本研究是利用微差掃描熱卡計 (differential scanning calorimetry, DSC) 及多頻道微量熱卡計 (thermal activity monitor, TAM)，探討DCPO半成品與成品 (濃度約分別為50、70、94 與 99.3 wt%) 進行熱危害分析，分為三步驟完成研究。第一步進行本質安全研究，用DSC進行試樣昇溫掃描測試，探討基本熱力學特性，針對成品 99.3 wt% 進行動力學探討，由於 50–94 wt% 含有其它雜質，因此未作討論。第二步針對DCPO製程過程中可能接觸之不相容物質 (或製程添加物)，如強酸 ( $H_2SO_4$ )、強鹼 (NaOH) 與鐵銹 ( $Fe_2O_3$ ) 等物質進行不相容性測試，模擬製程過程中DCPO半成品試樣遭不相容物質污染之放熱潛在危害現象。第三步用多頻道微量熱卡計TAM與滴定 (titration) 裝置模擬DCPO恆溫合成製程，觀察反應試樣於恆溫環境下是否有熱危害現象產生。

結果顯示試樣由合成至結晶過程中各試樣之放熱量約介於  $590\text{--}730\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  之間，隨著製程中試樣濃度逐漸提純，試樣之放熱量有逐漸增加之趨勢；而 DCPO 成品  $99.3\text{ wt}\%$  放熱量約  $870\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ，活化能 ( $E_a$ ) 約  $135\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在不相容性測試方面，DCPO 製程中之半成品對於硫酸 (或製程中之催化劑) 產生明顯不相容反應。最後由 TAM 與滴定 (titration) 裝置模擬 DCPO 恆溫合成製程，發現催化劑加入時會有兩次大量放熱，超出儀器偵測範圍，剛加入會瞬間放熱，當反應持續進行至將近約 21.6 小時，產生另一段非預期的放熱反應現象。

關鍵詞：過氧化二異丙苯、微差掃描熱卡計、多頻道微量熱卡計、熱危害現象

### 1. 前言

過去幾十年來，台灣地區曾發生過許多工安事故其大多和有機過氧化物之失控反應或火災爆炸有關，災例如表 1 所示。由這些事件中不難發現，國內勞工甚至救災人員對所面對的化學物質危害特性不瞭解，當災害發生時，往往造成緊急應變與救災行動上的疏失，甚至造成人員的傷亡。

有機過氧化物在準備、製造、使用、儲存、運輸及處理等製程中常會因為反應系統內蓄熱、自加速放熱分解或不相容物質污染等因素導致失控反應 (runaway reaction) 的發生，所伴隨產生的熱量及分解物，會隨物質之物理、化學性質，製程條件的差異而造成不同規模之危害。

當反應經放熱速率超過熱移除速率時，多餘熱量使反應物溫度上昇，使得反應速率急速增加失去

控制，造成失控反應，如圖 1 所示 [1]。針對可能導致失控反應的原因、危害型式進行研究，進而提出改善策略，減少災害發生是安全分析研究之主要目的 [2]。

一般預防失控反應的注意要點包括 [3]：

1. 熟悉工作場所中，化學物質的使用量 (加藥量) 以及製程條件 (加料速度、反應溫度、活化能、反應速率常數、放熱起始溫度及反應熱)。
2. 建立製程標準操作程序。
3. 建立評估化學反應危害之發生及預防策略。
4. 建立化學反應的特性及初步反應熱危害分析。
5. 進行廠內冷卻設備能力及緊急停機、緊急洩放系統安全能力評估。

表 1. 國內有機過氧化物所起的災害  
[http://w3.itri.org.tw/accident/]

日期	物質	傷亡	災害	原因
68.07.14	MEKPO	49/33	儲槽爆炸	熱分解
75.05.02	DCPO	0/0	氧化區爆炸	熱分解
76.09.05	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20/0	容器爆炸	不相容污染
77.07.25	TBHP	19/0	儲槽爆炸	冷卻失效
78.09.01	MEKPO	5/7	儲槽爆炸	熱分解
85.10.07	MEKPO	47/10	儲槽爆炸	火災
88.03.24	DCPO	0/0	製程區全毀	火災
90.05.11	MEKPO	0/0	測試灌爆炸	加熱反應
92.09.26	CHP	2/0	反應槽爆炸	熱分解

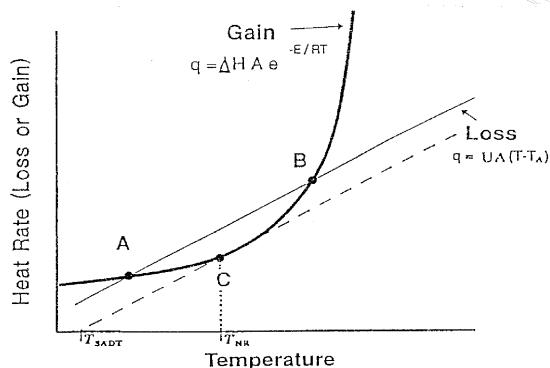


圖 1. 反應速率與冷卻速率之溫度效應 [4]。

過氧化二異丙苯 (dicumyl peroxide, DCPO) 在工業上廣泛地被應用於聚乙烯 (polyethylene, PE)、合成橡膠、天然橡膠和矽膠等之架橋劑。並應用於不飽和聚酯的硬化劑、聚苯乙烯 (poly-styrene, PS) 的聚合起始劑；且可改善各種不同樹脂之物性並常用於日常生活上，如建築材料、電子、裝飾、電器絕緣、塑膠發泡及組合零件等

[5]。目前全世界有 7 家公司生產，總年產量每年約為 2,400 萬噸/每年，經濟價值極高。

目前有關 DCPO 的熱危害研究幾乎沒有，大多是應用性的相關的研究，因此針對此試樣進行熱危害研究，探討製程中各種不同濃度的 DCPO 半成品與成品本質安全問題，另一方面，本研究將針對 DCPO 合成段製程，以多頻道微量熱卡計 (thermal activity monitor, TAM) 結合微差掃描熱卡計 (differential scanning calorimetry, DSC) 探討 DCPO 合成過程中之熱危害現象。

其製程上採批次式、三段製程，如下 [6]：

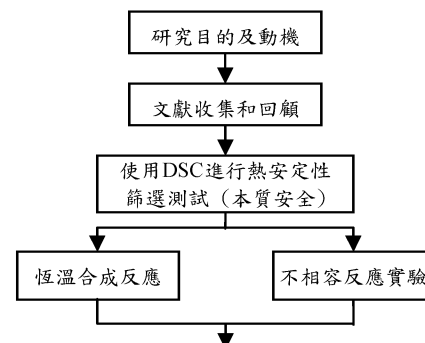
1.  $C_6H_5CH(CH_3)_2 + O_2 \xrightarrow{+Heat} C_6H_5C(CH_3)_2OOH$   
(Cumene) 氧化反應 (Cumene hydroperoxide, CHP)
2.  $C_6H_5C(CH_3)_2OOH + Na_2SO_3 \xrightarrow{+Heat} C_6H_5C(CH_3)_2OH + Na_2SO_4$   
(CHP) 氧化還原反應 (Cumyl alcohol, CA)
3.  $C_6H_5C(CH_3)_2OOH + C_6H_5C(CH_3)_2OH \xrightarrow{+Heat} C_6H_5C(CH_3)_2OOC(CH_3)_2C_6H_5 + H_2O$   
(CHP) (CA) 合成脫水反應 (未經加工的 DCPO)

合成之 DCPO 約 50 wt%，再經數段的結晶脫水，最後達到約 99 wt% 的成品。

## 2. 實驗方法與步驟

本研究針對 DCPO 製程中各階段之半成品與成品 (濃度分別為 50、70、94、99.3 wt%) 進行本質安全研究，初次結合 DSC 與 TAM 之滴定 (titration) 裝置進行恆溫合成過程中之熱危害現象探討，藉以觀察恆溫環境下 DCPO 合成反應中試樣之放熱特性，並模擬合成過程中最壞情況 (如催化劑添加系統、溫度控制系統等失誤) 發生時試樣之熱危害特性。

研究流程圖如下：



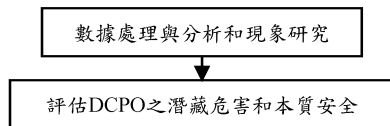


圖 2. 研究流程圖。

各階段實驗設置分述如下：

## 2.1 實驗儀器：

### a. 微差掃描熱卡計 (DSC)

量測試樣微量的熱量變化與溫度間之關係，主要以熱流式為主。其原理是將參考體與待測物放置於同一加熱爐中，在加熱爐四周有一組控制器調整爐內所需之溫度。在參考體與試樣下方有一組熱流感應偵測器，其上有一對熱電偶 (thermocouple) 用以偵測參考體與待測物之間的溫度差 ( $\Delta T$ )。當待測物昇溫到轉折點如晶態轉變、熔點、沸點或產生熱分解反應時，待測物將吸收，或釋放熱量而使待測物與參考體之間的溫度不再維持平衡，因此產生熱流 (heat flux)，如圖 3 所示。

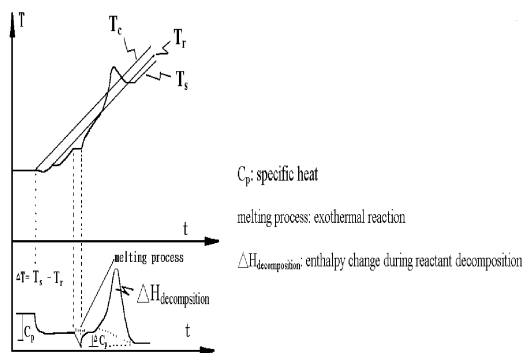


圖 3. 典型的 DSC 掃描熱譜圖 [7]。

### b. 多頻道微量熱卡計 (TAM)

連續偵測來自於測量圓柱中樣品釋出的微量熱功率，經由控制面版上的 Digitam Voltmeter (DVM) 顯示實驗所需之試樣訊息。TAM 利用儀器內部 25 昇水浴槽之主電熱調節器、副電熱調節器及外部加熱/冷卻器，調節恆溫微量熱卡計之絕佳恆溫效果，水不斷藉由泵在不鏽鋼圓柱水槽與外部加熱水槽對流，使得溫度在 12–90°C 的實驗範圍可維持  $\pm 2 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ，將溫度之誤差降至最低。藉由儀器之 DVM 控制面版顯示實驗之數據，並利用 Therometric 所提供之 Digitam 4.1 軟體處理所得

之數據，以求得樣品之熱、動力學參數 [2]。

## 2.2 熱安定性篩選測試 (本質安全)

使用 DSC 昇溫掃描時，若昇溫速率太大 (大於  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )，會發生熱不平衡現象，造成熱散失，使所得之熱譜圖波峰面積變小。因為在體積、莫耳數固定下，壓力和溫度成正比，溫度快速上昇連同壓力也急速增加，可能會使樣品洩漏；而昇溫速率過小，則試樣分解愈完全，缺點為樣品可能轉變呈其它物質，掃描時間較長。本研究為使儀器達較佳的熱平衡狀態，選擇以  $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  及  $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  兩種昇溫掃描方式進行實驗。實驗資料如下：

物質：過氧化二異丙苯 (dicumyl peroxide)

濃度：50、70、94、99.3 wt%

測試儀器：微差掃描熱卡計 (DSC821<sup>e</sup>)

實驗方法：昇溫掃描  $2、4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

最後求取熱、動力參數—DSC (STAR<sup>e</sup>) 軟體求放熱起始溫度 ( $T_0$ )、最大放熱溫度 ( $T_p$ ) 與放熱值 ( $\Delta H$ )、反應階數 (n)、活化能 ( $E_a$ ) 與頻率因子 ( $\ln k$ ) 等。再用 Kissinger Method 和 Ozawa Method 算出活化能來比較。

## 2.3 不相容反應測試

有機過氧化物因含過氧基團 ( $-\text{O}-\text{O}-$ )，因此性質較為敏感及脆弱，製程或儲運過程中應避免與酸、鹼或其它雜質接觸，避免發生不相容反應的危險。根據國內工研院環安衛中心之前對有機過氧化物不相容特性之研究，研究報告中指出 DCPO 成品與酸、鹼混合後，其放熱行為及放熱量並未有太大改變，而此乃針對 DCPO 成品部份的不相容特性研究結果 [8]。本研究針對 DCPO 製程過程中可能接觸之不相容物質 (或製程添加物)，如強酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、強鹼 ( $\text{NaOH}$ ) 與鐵鏽 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 等物質，以鹼洗前 (50 wt%) 和鹼洗後 (70 wt%) DCPO 半成品試樣進行 DSC 不相容特性分析，進而探討不相容物質對 DCPO 製程中半成品之熱危害影響。實驗資料如下：

物質：過氧化二異丙苯 (半成品) 50、70 wt%

不相容物質：三氧化二鐵 (鐵鏽)、硫酸 (強酸)、氫氧化鈉 (強鹼)

測試儀器：微差掃描熱卡計 (DSC821<sup>o</sup>)

實驗方法：昇溫掃描 4°C · min<sup>-1</sup>

## 2.4 恆溫合成反應熱危害分析測試

以多頻道微量熱卡計 TAM 配合滴定 (titration) 裝置，量測恆溫環境下 DCPO 合成反應中試樣之放熱特性與熱危害現象。主要以量測反應過程中 CHP 之殘餘量，當 CHP 含量低於 3 wt% 以下時為製程之洩料條件。本實驗如下所示：

物質：異丙苯過氧化氫 (CHP) 80 wt%，異丙苯醇 (CA) 80 wt%，硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

測試儀器：多頻道微量熱卡計滴定 (titration) 裝置  
實驗方法：54°C 恆溫實驗

由實驗所得之恆溫熱譜圖，獲得反應系統內試樣之放熱行為 (催化劑添加)、放熱量與反應時間等數據，進而探討合成反應之熱危害特性。

## 3. 結果與討論

### 3.1 DSC 熱危害分析 (本質安全)

DSC 能進行昇溫與恆溫掃描，求取試樣的放熱量 ( $\Delta H$ )、放熱起始溫度 ( $T_0$ )、最大放熱溫度 ( $T_p$ ) 及一些動力學的計算。利用 DSC 821<sup>o</sup> 進行初步的熱譜圖分析，瞭解在受熱情況下之放熱現象，比較各熱譜圖之間的差異性，如圖 4 所示。結果顯示 DCPO 由合成至結晶過程中各試樣之放熱量約介於 590–870 J · g<sup>-1</sup> 間，隨著製程中 DCPO 逐漸提純，其放熱量有逐漸增加之趨勢，結果表 2 所示，依一般認定之標準 [9]，大於 200 J · g<sup>-1</sup> 即具潛在危害性。

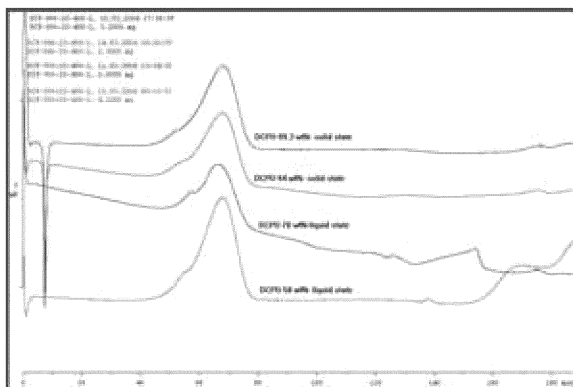


圖 4. 不同濃度 DCPO 之 DSC 熱譜圖。

由此圖可知 DCPO 94、99 wt% 為固體，物質先經一熔化吸熱後 (圖譜曲線往下) 再上昇，四條曲線的位置和波形都很類似，說明了此為同一物質。濃度不同影響如下：波的面積 ( $\Delta H$ )，波上昇點 (exothermic onset temperature,  $T_0$ )，由於 50 wt% 和 70 wt% 含有其它物質，因此放熱後的曲線不是很平滑，若欲瞭解是何種成份，可以用分析儀器，如氣相層析質譜儀 (GC/MS)、高效能液相層析儀 (HPLC) 或紅外光光譜儀 (FTIR) 做中間產物的分析，以便日後進一步推出反應機制，瞭解更精確之動力學。

表 2. 使用 DSC 之不同濃度之 DCPO 實驗數據。

濃度 (wt%)	昇溫速率 (°C · min <sup>-1</sup> )	重量 (mg)	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	$\Delta H$ (J · g <sup>-1</sup> )
50	2	4.22	118	161	596.05
	4	3.60	127	170	599.85
70	2	2.00	122	130	671.05
	4	6.60	130	169	603.51
94	2	2.30	118	161	730.22
	4	3.20	125	170	710.79
99.3	2	2.50	118	161	864.24
	4	7.20	119	169	814.20

由表 2 知 DCPO 的熱值隨純度增加而增高，且從 596.05 昇至 864.24 J · g<sup>-1</sup> 左右，但是純度越低其越不安定，比較容易造成熱危害發生，如下表所示，將不同濃度之 DCPO 換算回 100 wt% 之放熱量，可發現 50 wt% 之放熱量最高。

表 3. 計算 DCPO 100 wt% 之放熱量 ( $\Delta H$ )。

濃度 (wt%)	50	70	94	99.3
平均放熱量 $\Delta H$ (J · g <sup>-1</sup> )	576.08	608.51	712.79	879.71
換算之放熱量 (100 wt%)	1152.16	869.3	758.29	885.9

表 3 是  $\Delta H$  換算成 100 wt% 之放熱量互相較，可發現熱分解熱在 1,152.16 至 758.29 J · g<sup>-1</sup> 之間，此被判斷為潛在危害性物質。為什麼 DCPO 50 wt% 的放熱反而最大呢？可能因為其含有較多的 CHP (80 wt% 放熱量約 1,250 J · g<sup>-1</sup> 左右)。

實際上，94 和 99.3 wt% 都為固體且安定，50 和 70 wt% 為液體，由此可知濃度低容易造成危害發生。由於 DCP 成品具有高純度，用 DSC 得到動力學數據並用 Ozawa 及 Kissinger 求出活化能互

相比較以求得準確的活化能值。Ozawa 及 Kissinger 法適用於單一放熱波之物質，是利用熱分析儀器算出活化能之方法。以下介紹 Kissinger [10] 方法是用 DSC 的昇溫速率和最大放熱溫度 ( $T_p$ ) 作圖，理論如下：

$$T = T_0 + \beta \cdot t ; dT = \beta \cdot dt, \beta \text{ 是昇溫速率, } t \text{ 是時間。}$$

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A e^{\left[\frac{-E_a}{RT}\right]} (1-\alpha)^n \quad (1)$$

A 是常數， $\alpha$  為轉化率，假設反應速率  $r = 0$

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{E_a}{R}\right) - \ln(A n) - (n-1)\ln(1-\alpha) + \frac{E_a}{RT_p} \quad (2)$$

經過推導後式(1)變為式(2)，常數省略後只以  $-\ln(\beta/T_p^2)$  和  $(1/T_p)$  作圖由斜率經推導後可求出活化能；Ozawa [11] 類似 Kissinger 法：

$$\log \beta = \frac{1}{2.303} \ln \beta = -0.4567 \frac{E_a}{RT} + \left[ \log \left( \frac{A E_a}{R} \right) - \log F(\alpha) - 2.315 \right]$$

用  $\ln(\beta)$  和  $1/T_p$  作圖，斜率  $= -0.4567 E_a/RT$  可求出  $E_a$ ，結果如表 4，觀察儀器、理論及工廠數據相差不大。因此我們可以判定 DCPO 成品的活化能大約為  $135 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。

表 4. 不同濃度之 DCPO 動力學結果 [12]。

濃度 (wt%)	方法 (來源)	頻率因子 ( $\text{s}^{-1}$ )	反應階數 (n)	活化能 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
99.3	DSC821°	31.08	0.96	133.42
	Kissinger	—	—	136.57
	Ozawa	—	—	136.99
	工廠	—	—	134.5

由於半成品 (50、70 wt%) 含其它未知物質，因此沒有將 DSC 之動力學參數在此做一個探討，日後分析出其雜質並定量後，可對製程中的反應做比較詳細的研究。以下針對半成品做不相容反應之測試，藉此瞭解其遭遇酸、鹼等物質時可能會發生的情況。

### 3.2 不相容反應測試

針對 DCPO 製程過程中可能接觸之不相容物質 (或製程添加物)，如強酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、強鹼 ( $\text{NaOH}$ ) 與鐵鏽 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 等物質，以鹼洗前 (50 wt%) 和鹼洗後 (70 wt%) DCPO 半成品試樣進行 DSC 不相容特性分析，進而探討不相容物質對 DCPO 製程中半成品之熱危害影響。

鹼洗前 (50 wt%) 與鹼洗後 (70 wt%) 之

DCPO 試樣分解圖譜原僅有一只放熱波峰 (如圖 5 所示)，在添加不相容物質後，可明顯發現鐵鏽 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 及強鹼 ( $\text{NaOH}$ , 5M) 不相容物質並不改變原 DCPO 試樣之分解熱譜圖，而強酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 M) 不相容物質則改變 DCPO 試樣之分解熱譜圖，產生至少 3 只放熱波峰，產生明顯的不相容反應。圖 5 及圖 6 分別為鹼洗前 (50 wt%) 與鹼洗後 (70 wt%) DCPO 試樣不相容性測試的綜合比較圖，由圖中可看出顯示含鐵鏽 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 不相容物質之 DCPO 試樣之放熱分解並未有太大改變，初步判定未造成不相容性熱危害，惟製程中應防範管線的鏽蝕現象，並定期清洗與更換管線，確保產品品質。

強酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5M) 不相容性測試方面，由昇溫掃描熱譜圖結果顯示出鹼洗前 (50 wt%) 與鹼洗後 (70 wt%) 之 DCPO 試樣經強酸污染 (或製程所添加之催化劑) 後將產生不相容反應。產生至少 3 只放熱波峰，遭強酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5M) 污染後將使試樣產生複雜之反應機構，不僅放熱反應提前發生，而且於高溫段時更可能引起連續放熱反應之潛在危害。

當含強鹼 ( $\text{NaOH}$ , 5M) 不相容物質之 DCPO 試樣放熱分解並未有太大改變，試樣之放熱分解約略提前發生，倘若廠內操作人員操作不當或進料系統錯誤，將有可能導致失控反應的發生。

實驗數據如表 5 所示，各類不相容物質於放熱起始溫度、分解放熱量以及最大放熱溫度有明顯差異，足見不同之不相容物質與 DCPO 之間的作用影響不一。

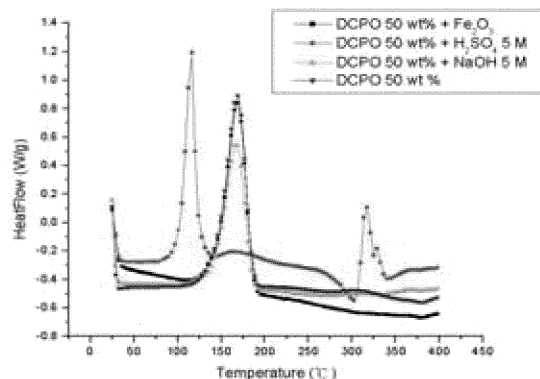
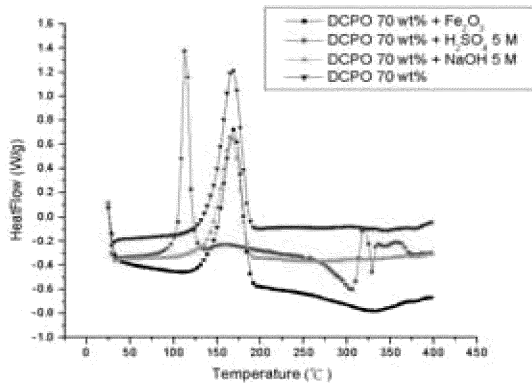


圖 5. 50 wt% 以 DSC 821° 進行不相容性測試圖。

圖 6. 70 wt%以 DSC 821<sup>e</sup> 進行不相容性測試圖。表 5. 以 DSC 821<sup>e</sup> 進行驗洗前 (50 wt%) 與驗洗後 (70 wt%) DCPO 試樣不相容性測試結果 [13]。

Mettler DSC 821 <sup>e</sup> -STAR <sup>e</sup> (4°C · min <sup>-1</sup> )						
試樣資料		不相容物質		熱譜圖數據		
濃度 (wt%)	劑量 (mg)	物質 (濃度)	劑量 (mg)	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	ΔH (J · g <sup>-1</sup> )
50	8.3	—	—	122.9	168.9	574.3
	8.9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	122.3	169.1	558.2
	7.1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5M)	5.5	96.13	116	425.4
	10.1	NaOH (5M)	1.1	106.6	167.7	441.7
70	7.3	—	—	124.9	168.4	569.6
	5.0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	121	169.3	540.2
	4.4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5M)	7.3	105	114.8	484.2
	9.8	NaOH (5M)	1.1	109.3	167.5	437.4

由結果知，不相容的試驗，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不會增加熱的危險性，但是硫酸和 NaOH 顯著地使 T<sub>0</sub> 降低。空白試驗時為 122.9°C，當加入硫酸後，它減少到 96.13°C，提早放熱若不注意可能造成危害。

### 3.3 恆溫合成反應熱危害分析

本實驗主要利用多頻道微量熱卡計 TAM 與滴定 (titration) 裝置模擬 DCPO 恆溫合成製程，觀察反應試樣於恆溫環境下是否有熱危害現象產生。如圖 7 取試樣 (CA+CHP) 0.5–1.0 ml，於恆溫 54°C 下，結果顯示當未加入催化劑時反應系統並未有任何放熱現象產生，圖形為一水平線，表示反應系統於恆溫環境下乃屬穩定。

其次，利用圖 7 作為 titration ampoule 的基線 (baseline)，藉以瞭解混合試樣於催化劑加入時之放熱反應現象，由圖 8 顯示出合成過程中，催化劑-

硫酸 (96 wt%以上) 加入時，系統將產生瞬間放熱現象，系統放熱超出儀器偵測範圍故無法擷取所有訊號，初步估計催化反應進行時，系統放熱量大於 6,465 J · g<sup>-1</sup>。另一方面，當催化反應持續進行至將近約 21.6 小時後，系統產生另一段非預期的放熱反應現象，此時亦無法完全擷取所有訊號。DCPO 催化合成反應屬瞬間放熱反應，於實際製程中應特別嚴防催化劑 (如 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 添加系統之失誤與溫度急速上昇等情況，若上述情況發生時，應立即加入反應終止劑或用冷卻劑，令反應終止，以防人員傷亡。

事實上，本實驗曾嘗試將反應試樣 (CA+CHP) 減量，但於催化反應進行時，仍無法控制瞬間放熱之現象；亦曾經以異丙苯 (cumene) 稀釋 CHP 濃度 (80 wt%→50 wt%)，但仍無法擷取系統放熱訊號，若欲確切證實後段非預期反應產生之條件，則需仰賴更精密之研究與分析。

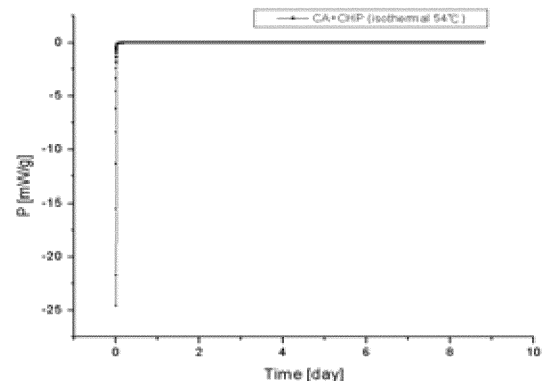


圖 7. CA+CHP (皆 80 wt%) 於 TAM 恆溫 54°C 之熱譜圖。

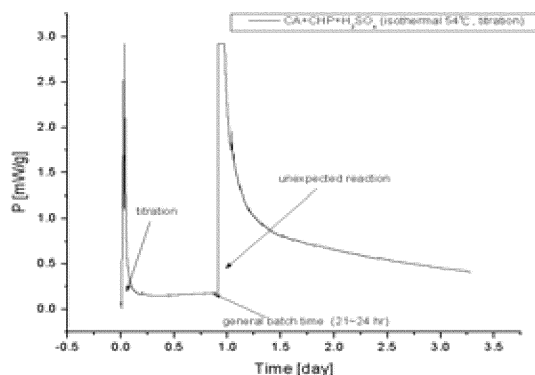


圖 8. 以 TAM 恆溫 54°C 觀察合成反應系統熱譜圖。

由本實驗結果發現，失控反應發生時間的長短或發生與否，應與製程條件有關，如催化劑添加量與添加速度、系統攪拌（熱傳）、合成溫度、入料順序、配方等等。

#### 4. 結論與建議

針對過氧化二異丙苯 (DCPO) 製程中之半成品與成品進行本質安全研究。由於本研究測試試樣為工廠中之半成品，因此僅做一定性上的研究，綜合整理，歸納出以下結論 [14]：

1. 由 DSC 熱譜圖顯示，DCPO 試樣由合成至結晶過程中各試樣之放熱量約介於  $590\text{--}870\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  之間，屬於潛在危險性物質。隨著製程中 DCPO 試樣逐漸提純，試樣之放熱量有逐漸增加之趨勢。
2. 半成品之 DCPO 試樣模擬製程中試樣遭不相容物質（或製程添加劑）污染時之熱危害現象，不同之不相容物質與 DCPO 之間的作用與影響不一，實驗結果發現鐵鏽 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 與強鹼 ( $\text{NaOH}$ , 5M) 對試樣之不相容性影響相較於強酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5M) 來得不明顯，化學不穩定現象之比較結果如下：  

$$\text{DCPO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{DCPO} + \text{NaOH} (5\text{M}) < \text{DCPO} + \text{H}_2\text{SO}_4 (5\text{M})$$
3. DSC 熱譜圖顯示出，製程中半成模型態之 DCPO 試樣若遭強酸不相容物質污染後，產生至少 3 只放熱波峰，顯示出複雜之反應機制，不僅放熱現象提前發生，且於高溫段更可能產生連續放熱反應。

DCPO 性質尚屬本質較穩定之有機過氧化物，其潛在危害性應在於製程過程中經任何變更或不相容所引出的。綜合整理本研究之結果，提出下列建議事項，希冀提供予業者與後段研究者作為參考：

1. 有關 DCPO 熱危害相關研究文獻甚少，其原因可能為試樣本身較其它有機過氧化物較為安定，但經研究期間探訪實際製程工廠後發現，其製程乃以高放熱量之有機過氧化物—CHP 為主要原料，輔以製程中常需添加有機酸作催化

反應之用，若製程中操作稍有不慎，很容易引起失控反應發生。

2. 本研究所使用之試樣雖為製程工廠中之半成品，然而僅就定性量測而言，已可約略觀察出試樣之特性。在此建議後進可將試樣進行「純化」，避免分析過程中雜質之影響，進行定量之分析研究，確切探求失控反應發生之原因，擬定解決對策，提供予業者進行反應器設計之參考依據。

#### 5. 誌謝

本研究得以順利完成，特別感謝前高銀阿克蘇諾貝爾化學股份有限公司—DCPO 廠與優化學股份有限公司於技術及資源上的大力支持及製程安全與防災實驗室 (PS&DPL) 實驗室各成員之幫忙。

#### 參考文獻

- [1] 胡冠華、杜逸興、高振山、李全，“化學反應熱危害評估與應用手冊”，工研院工安衛中心，1999年8月。
- [2] 侯宏誼，“異丙苯過氧化氫低溫放熱行為之究”，國立雲林科技大學，環境與衛生安全工程系碩士班，碩士論文，2000。
- [3] 彭登志、吳鴻鈞，“工安警訊”，勞工委員會勞工安全衛生研究所，2004年4月。
- [4] H. D. Ferguson, D. I. Townsend, T. C. Hofelich and P. M. Russell “Reactive Chemical Hazard Evaluation: Impact of Thermal Characteristics of Transportation/Storage Vessels”, *Journal of Hazardous Materials*, 37: 285–302, 1994.
- [5] 高銀阿克蘇諾貝爾化學股份有限公司，“公司簡介”，2003。
- [6] AO2 化工股份有限公司，製程概述，網址：<http://www.epa.gov.tw/tech/research87/disk2/DOC/EPA-87-E3S4-03-02/LU/268734-5.DOC>。

- [7] Plaats, G. van der, "The Practice of Thermal Analysis", Mettler Toledo, 1992.
- [8] 經濟部工業局，製程反應失控預防技術手冊，工業技術研究院－環境與安全衛生技術發展中心，2003年10月。
- [9] Guidelines for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design, CCPS, *AIChE*, New York, 20-21, 1995.
- [10] H.E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Anal. Chem.*, 29: 1702-1706, 1957.
- [11] J. T. Ozawa, "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data", *Thermal Anal.*, 2: 301-324, 1970.
- [12] Houng-Yi Hou, Kuan-Wei Wu, Dung-Lin Tsai, Ching-Yung Tseng, Chi-Min Shu, "A Simple Kinetic Model of Various Dicumyl Peroxide Concentrations by DSC Tests", The 32nd Annual Conference on Thermal Analysis and Applications (NATAS) 2004.
- [13] 杜逸興、李全、徐章家、高振山，"物質不相容性之危害測試與評估"，工研院工安為中心技術報告，1995年6月。
- [14] 廖蒼生，過氧化二異丙苯之熱危害研究，國立雲林科技大學，環境與衛生工程系碩士班，碩士論文，2004。