

磷酸二氫銨類滅火劑 1,1 雙(特丁基過氧)環己烷火災反應之研究

曾若鳴

中臺科技大學環境與安全衛生工程系助理教授

黃聖點

中臺科技大學安全與防災科技研究所研究生

林建志

中臺科技大學安全與防災科技研究所研究生

蘇德勝

中臺科技大學環境與安全衛生工程系副教授

蘇崇輝

吳鳳科技大學消防系副教授

林駿憑

亞洲大學保健營養生技學系助理教授

摘 要

在世界各地因有機過氧化物所引起的失控反應時有所聞，火災爆炸所引發的熱釋放是重要的因素，在本研究 1,1 雙(特丁基過氧)環己烷廣泛應用於苯乙烯進行聚合反應時之起始溶劑，當發生火災時，磷酸二氫銨類滅火藥劑的抑制效果，實驗係透過微差掃描熱卡計 (differential scanning calorimetry, DSC) 的每分鐘生溫 4、6、8 與 10°C 的生溫條件與 120、130、135 與 140°C 的等溫條件，藉以瞭解放熱與吸熱現象，亦針對動力學參數及基本特性進行更深入的瞭解。

本文探討磷酸二氫銨類滅火劑抑制苯乙烯聚合常用有機氧化物溶劑 1,1 雙(特丁基過氧)環己烷係降低了其熱生成焓，可提供製程安全及防救災應變之參考利用。

關鍵字：有機過氧化物、失控反應、1,1 雙(特丁基過氧)環己烷、磷酸二氫銨、微差掃描熱卡計 (differential scanning calorimetry, DSC)



一、前言

石化工業快速發展，許多工廠相繼成立，由於生產所需，必須儲存大量原物料，加上對於原物料的性質不瞭解，導致潛伏許多危害風險，若於生產過程中操作不當，將引發嚴重的工安事故。有機過氧化物之失控反應已被廣泛研究多年⁽¹⁾，但因過氧化物具有高危害特性，在工業使用上，仍舊缺乏它們的詳細資訊。1,1 雙(特丁基過氧)環己烷 (CH70) 被使用於苯乙烯等相關應用於聚合製程之化學品起始溶劑，由於 CH70 具有爆炸性結構的雙氧鍵結，鍵結式如圖 1 所示，CH70 是一種相當危險的物質，其熱值大約介於 1,196–1,351 J/g 之間，比過氧化丁酮、異丙苯過氧化氫、過氧化十二醯和其他過氧化物來的高，如果溫度控制不當，可能立即引發火災或爆炸的發生。因此評估其基本特性之安全資訊，應用在相關產業上是相當重要的。

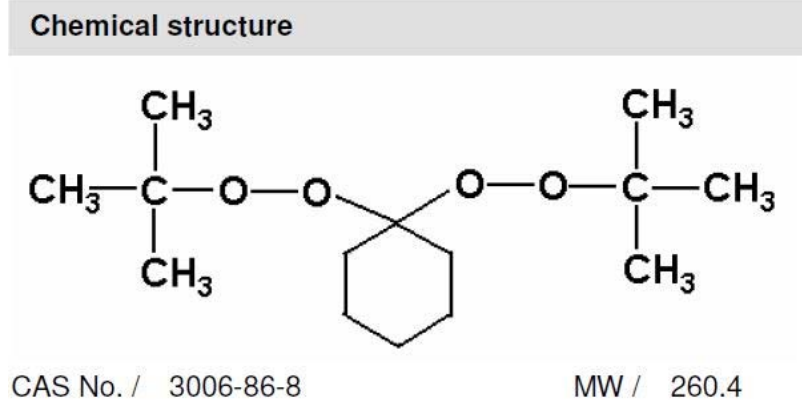


圖 1 CH70 結構式

在發生火災時，消防設備是第一線之緊急措施，台灣位處亞熱帶地區，係屬海島型氣候的國家，滅火器填充之乾粉易因放置過久而受潮，滅火效能恐怕會有所影響，現今乾粉滅火器於消防法與商標法雖無硬性規定每三年必須換藥一次，但如果發生災害時，若因滅火效能不佳，甚至滅火藥劑因發生受潮導致結塊無法使用之情況發生如圖 2⁽²⁾，是自認倒霉或消防專技人員的不實檢修或是檢查人員未盡職責，但災害已經造成，事後究責，已無法挽回事故所造成之損失。本研究主要探討 1,1 雙(特丁基過氧)環己烷的失控反應，並混合不同質量滅火藥劑磷酸二氫銨 (MAP)，觀測其抑制反應情形，實驗成果有助於瞭解 CH70 之反應特性以及磷酸二氫銨對於 CH70 之抑制反應情形。



圖 2 滅火器因受潮結塊相關報導⁽²⁾

二、文獻回顧

(一)有機過氧化物 (Organic peroxides)

有機過氧化物是指含有兩個氧原子以單鍵鍵結 $-O-O-$ 結構的液態或固態有機物質，可以看作是一個或兩個氫原子被取代的過氧化氫衍生物⁽³⁻⁵⁾。該用語也包括有機過氧化物配方（混合物）。有機過氧化物是熱不穩定物質或混合物，可經由放熱產生自加速分解。

有機過氧化物因其本身具有不穩定之雙氧鍵結，如異丙苯過氧化氫 (cumene hydroperoxide, CHP)、過氧化 2-乙基己酸（第）三級丁酯 (tert-butylperoxy-2-ethylhexanoate, TBPO)、過氧化丁酮 (Methyl Ethyl Ketone Peroxide, MEKPO)、過氧化氫二異丙苯 (dicumyl peroxide, DCPO)等，皆是典型的有機過氧化物，有機過氧化物在國內外因熱分解或因火災情況下導致熱蓄積引發之失控反應事故，往往都是化工產業上重大災害，因此瞭解化學物質本身之危害特性更是不容忽視，尤其每當化學工廠或實驗室發生火災爆炸事故時，消防救災人員對於化學特性不熟悉，無法在第一時間進行搶救作業，救災人員往往都會遭受化學品造成的火災爆炸及有害物質外洩威脅，因此瞭解過氧化物之危害特性，將有助於預防事故發生及避免人員之傷亡。

(二)乾粉滅火藥劑

滅火藥劑在常溫下為固體粉末，分為四大類，第一種乾粉以碳酸氫鈉 (NaHCO_3) 為主，適用於 BC 類火災，在 50°C 以上會因受熱分解成碳酸鈉、二氧化碳以及水蒸氣，第二類乾粉以碳酸氫鉀 (KHCO_3) 為主，適用於 BC 類火災，效果係碳酸氫鈉乾粉的 1.6–2.0 倍，受熱至 70°C 以上即分解成碳酸



鉀、二氧化碳以及水蒸氣，第三類乾粉係以磷酸二氫銨 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 為主要成分的滅火藥劑，適用於 ABC 類火災，受熱至 190°C 以上時形成磷酸與 NH_3 ，加熱至 216°C 時變成焦磷酸與水蒸氣，再繼續受熱至 360°C 以上時變成偏磷酸，如再加熱到最後會成為五氧化二磷，第四類乾粉係以碳酸氫鉀及尿素化合物為主要成分，適用於 BC 類火災，目前在國內並未顯著使用⁽⁶⁾。

(三)動力學模式

1.阿瑞尼士方程式 (Arrhenius equation)

在進行化學反應的探討與研究前，首先須由反應之動力學著手，而反應動力學首要理論主要來自阿瑞尼士定律 (Arrhenius Law)，其方程式基本架構如下^(7,8)：

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = kC_A^n = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) C_A^n \quad (1)$$

其中， r_A 為反應速率， C_A 為樣品濃度， k 為反應速率常數， n 為反應階數， A 為頻率因子， E_a 為活化能， T 為絕對溫度， R 為氣體常數。

$$C_{A_0} = \frac{\rho}{M} \quad (2)$$

其中， ρ 為樣品密度， M 為分子量， C_{A_0} 為樣品濃度

$$C_A = C_{A_0}(1-\rho) \quad (3)$$

藉此瞭解反應速率常數與濃度、溫度及活化能間之關係。

2.Kissinger equation⁽⁹⁾

由 Kissinger 模式計算 E_a

$$\ln\left[\frac{\beta}{T_p^2}\right] = \ln\frac{AR}{E} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (4)$$

其中， β 為生溫速率， T_p 為峰值溫度， A 為頻率因子， E_a 為活化能， R 為氣體常數。於不同生溫速率下可導出 (5) 的 Kissinger 模式：

$$\ln\frac{\beta_1}{T_{p1}^2} + \frac{E_a}{RT_{p1}} = \ln\frac{\beta_2}{T_{p2}^2} + \frac{E_a}{RT_{p2}} = \ln\frac{\beta_3}{T_{p3}^2} + \frac{E_a}{RT_{p3}} = \dots, \quad (5)$$

這裡的 β_1 、 β_2 、 β_3 為不同的昇溫速率， T_{p1} 、 T_{p2} 和 T_{p3} 為不同生溫速率的峰值溫度。

3. Ozawa equation⁽¹⁰⁾

由 Ozawa 模式計算 E_a

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E_a/RT} (1-\alpha), \text{ for } n=1 \quad (6)$$

$$\frac{dT}{dt} \frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E_a/RT} (1-\alpha) \quad (7)$$

其中， $\beta = dT/dt$ (生溫速率)

$$\ln \beta + \ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln A + \ln(1-\alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

於峰值溫度時 $d\alpha/dT=0$ ，並假設 α 為常數，導出 (9) 化簡得公式 (10)

$$\ln \beta = \ln A + \ln(1-\alpha_p) - \frac{E_a}{RT_p} = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T_p} + \ln A + \ln(1-\alpha_p) \quad (9)$$

$$\ln(\beta) = -1.0516 \frac{E_a}{RT_p} + \text{const.} \quad (10)$$

其中 β 為生溫速率， T_p 為峰值溫度， A 為頻率因子， E_a 為活化能， R 為氣體常數。於不同生溫速率下可導出 (11) 的 Ozawa 動力學模式：

$$\ln \beta_1 + 1.0516 \frac{E_a}{RT_{p1}} = \ln \beta_2 + 1.0516 \frac{E_a}{RT_{p2}} = \ln \beta_3 + 1.0516 \frac{E_a}{RT_{p3}} = \dots \quad (11)$$

其中 β_1 、 β_2 、 β_3 為不同的生溫速率， T_{p1} 、 T_{p2} 和 T_{p3} 為不同生溫速率的峰值溫度。

三、研究方法

(一) 熱分析儀器

微差掃描熱卡計 (DSC, TAQ20, 如圖 3) 係在程式溫度控制條件下，測量物質材料與參考物之間溫度差的一種分析儀器設備，當測試樣品發生蒸發、融熔、結晶等相變化時，會伴隨能量的吸熱或放熱變化，並藉由能量隨溫度或時間的變化情形，測得樣品之反應熱、熔點及動力學參數資料等，TA 公司所生產 DSC 已是熱分析領域首選之一，其操作溫度範圍由 -180°C 至 725°C ⁽¹¹⁾，生溫速率可由 $0.01^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ，偵測靈敏度為 $1.0 \mu\text{W}$ 。

本研究所用的 DSC TA Q20 以熱流式 (Heat-flux) 為主，並使用高純氮氣作為 Purge 氣體，利用爐體加熱器產生的熱量流入樣品及參考坩堝內，藉以



維持兩坩堝的溫度差為零，即 $(\Delta T = T_s - T_r = 0)$ ⁽¹²⁾。所得熱譜圖為熱流功率對時間（或溫度）圖，進行積分方式則可求得焓 (ΔH) 的變化。



圖 3 TA Q20 微差掃描熱卡計

四、實驗結果

本研究首先將 CH70 進行每分鐘生溫 4、6、8、10°C 的實驗，其實驗結果如圖 4 所示，接著使用不同質量的 MAP 加入 CH70 中，實驗條件為每分鐘生溫 4°C，如圖 5 所示。我們在實驗中發現 CH70 在約 120°C 時就開始發生失控反應，其反應熱更達到每克放熱 1,196–1,351 焦耳之間，之後將兩部分的實驗數據使用熱分析軟體計算後，獲得活化能約在 150–158 (kJ/mol) 之間，以其安全參數等安全資訊，如表 1。在不同質量的磷酸二氫銨加入 CH70 的部分，其實驗結果發現隨著添加越多量的 MAP，其反應熱也會隨之減少，在約 190°C 時，有產生吸熱的現象，同樣在添加越多量的磷酸二氫銨，其吸熱的現象也隨之增加，如表 2-3 所示。

DSC 等溫實驗部分，CH70 採用 120、130、135 以及 140°C，實驗結果可求得該溫度點的到達最大放熱反應速率所需之時間 (Time to maximum rate, TMR) 與每克放熱量 (ΔH)，實驗結果如下圖 6 與表 4 所示。

最後藉由 CH70 實驗所得之數據，套入 Kissinger 以及 Ozawa 動力模式中，求取活化能以進行二次驗證實驗數據之正確性，為取得實驗參數之數據，先以線性回歸之方式進行作圖，如圖 7 所示，其 R^2 值均為 0.9 以上，係屬於高度相關，將所得數據帶入方程式中，最後求得 CH70 之 Kissinger 與 Ozawa 活

化能分別為 116 與 117 (kJ/mol)，如下表 5。

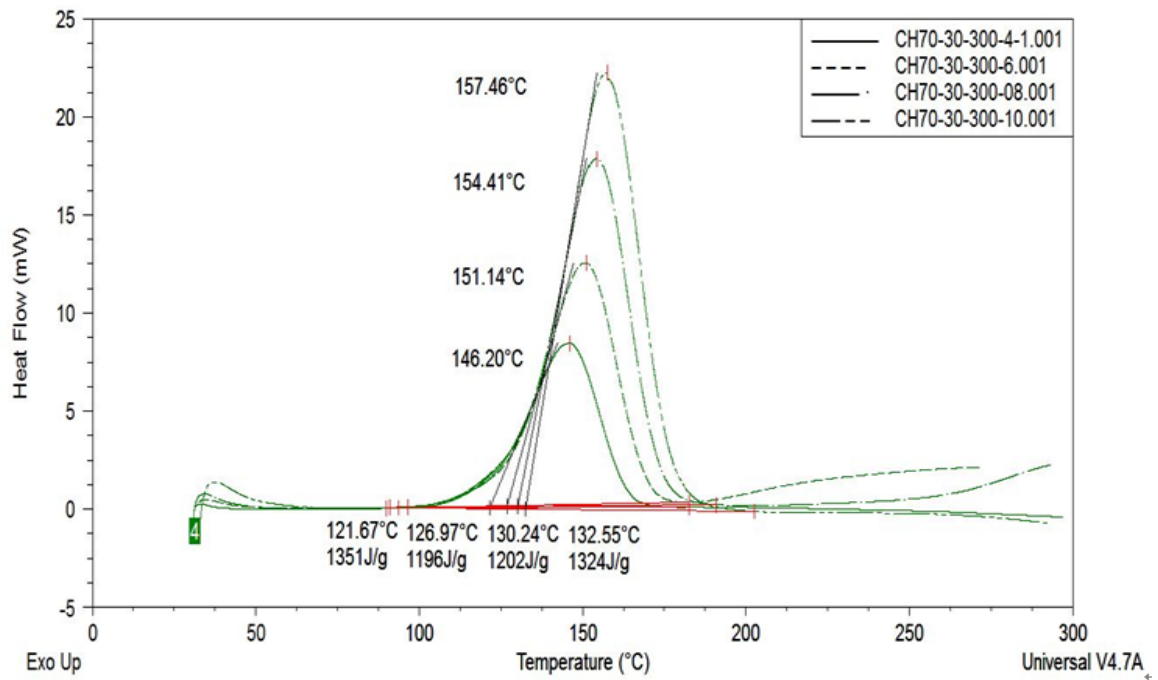


圖 4 CH70 於生溫速率 4, 6, 8 和 10°C/min 實驗結果圖

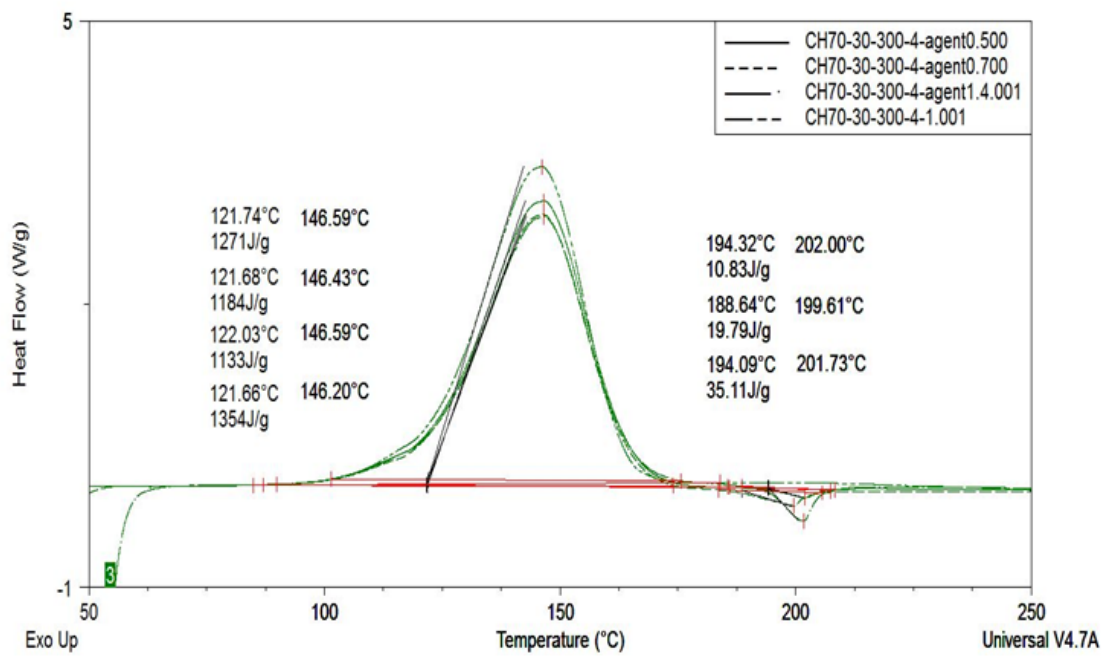


圖 5 MAP 混合 CH70 於生溫條件 4°C/min 之實驗結果圖

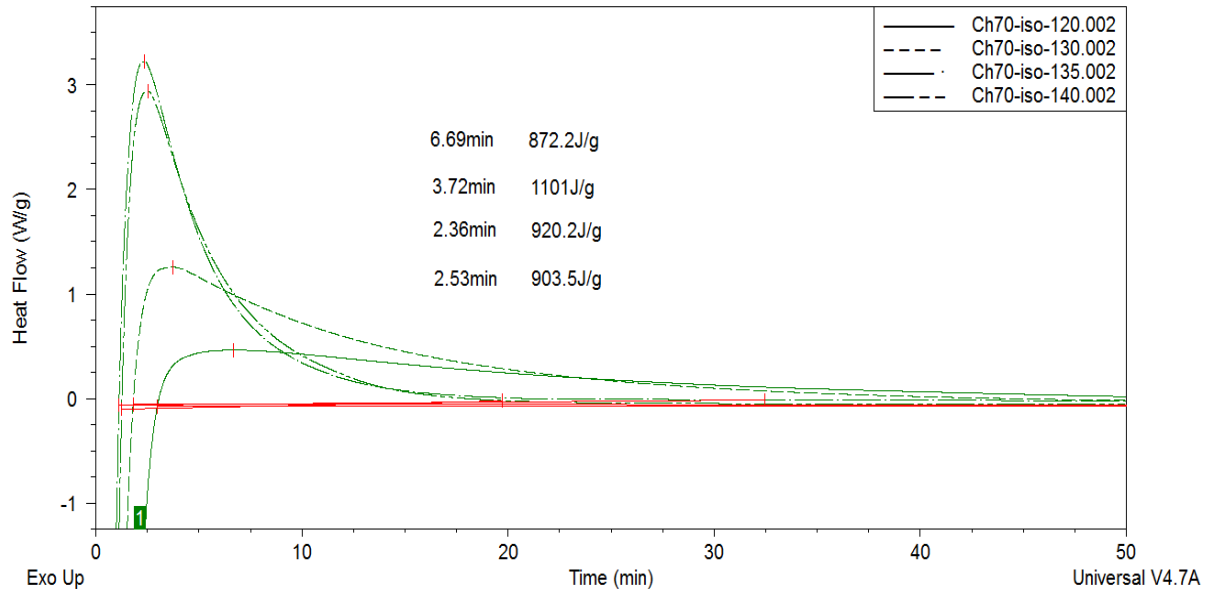


圖 6 CH70 於恆溫 120, 130, 135 與 140°C 條件下之熱譜圖

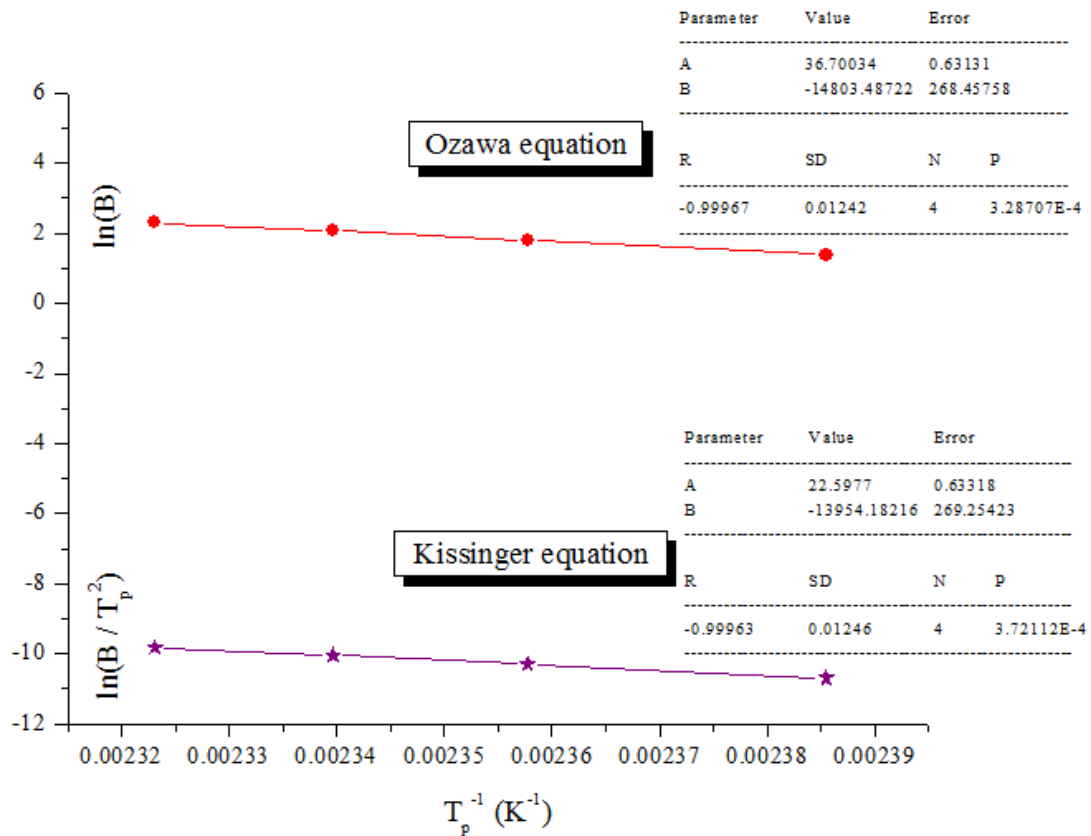


圖 7 CH70 之 Ozawa 與 Kissinger 活化能線性迴歸分析圖

表 1 CH70 放熱反應結果於 4, 6, 8, 10°C/min

樣品 生溫速率 (°C/min)	CH70			
	4	6	8	10
樣品質量 (mg)	2.5	2.8	3.1	2.9
初始溫度, T ₀ (°C)	121.7	127.0	130.2	132.6
峰值溫度, T _p (°C)	146.2	151.1	154.4	157.5
反應熱, ΔH (kJ/kg)	1,351	1,196	1,202	1,324
*頻率因子, A (ln 1/s)	38.3	40.0	38.8	39.5
*活化能, E _a (kJ/mol)	150.6	157.2	153.3	156.1
*反應階數 (n)	1.1	1.2	1.2	1.2
*反應熱, ΔH (kJ/kg)	1,343	1,185	1,172	1,265

*模擬數據

表 2 磷酸二氫銨混合 CH70 於生溫條件 4°C/min 之放熱段結果

樣品	CH70			
	2.5	2.7	2.8	3.0
樣品質量 (mg)	2.5	2.7	2.8	3.0
磷酸二氫銨質量 (mg)	0.0	0.5	0.7	1.4
磷酸二氫銨比例 (%)	0	15.6	20.0	31.8
初始溫度, T ₀ (°C)	121.7	121.7	121.7	122.0
放熱峰值, T _p (°C)	146.2	146.6	146.4	146.6
反應熱, ΔH (kJ/kg)	1,354	1,271	1,184	1,133
*頻率因子, A (ln 1/s)	38.3	39.4	40.1	48.0
*活化能, E _a (kJ/mol)	150.6	154.7	156.9	184.0
*反應熱, ΔH (kJ/kg)	1,343	1,251	1,182	1,022

*模擬數據



表 3 磷酸二氫銨混合 CH70 於生溫條件 4°C/min 之吸熱段結果

樣品	CH70		
樣品質量 (mg)	2.7	2.8	3.0
磷酸二氫銨質量 (mg)	0.5	0.7	1.4
磷酸二氫銨比例 (%)	15.6	20.0	31.8
初始溫度, T_0 (°C)	194.3	188.6	194.1
吸熱峰值, T_p (°C)	202.0	199.6	201.7
反應熱, ΔH (kJ/kg)	11	20	35
*頻率因子, A (ln 1/s)	195.8	130.8	207.1
*活化能, E_a (kJ/mol)	786.8	527.5	830.1
*反應熱, ΔH (kJ/kg)	12	23	40

*模擬數據

表 4 CH70 於不同恆溫溫度條件下之 TMR

樣品	CH70			
恆溫溫度條件 (°C)	120	130	135	140
TMR (min)	6.69	3.72	2.36	2.53
反應熱, ΔH (kJ/kg)	872	1,101	920	904

表 5 CH70 動力學模式 Kissinger 和 Ozawa 活化能計算結果, 生溫速率 4, 6, 8 和 10°C/min

模式	E_a (kJ/mol)	R^2
Kissinger equation	116	0.99926
Ozawa equation	117	0.99934

五、結論與建議

多年來有機過氧化物在臺灣使用相當廣泛，相關之火災爆炸事故時有所聞，因有機过氧化物的結構中有不穩定的雙氧鍵結 (-O-O-)，易與製程以及環境中之物質產生反應，CH70 由於其具有不穩定的雙氧鍵結，且遇熱源如火災，能釋放大量的熱值，甚至大於 1,300 J/g，危險性是相當大的。本研究發現磷酸二氫鉍種類之滅火藥劑對於 CH70 剛發生火警時，具有抑制熱生成焓之效果，隨著添加越多比例的藥劑，在熱生成焓的部分有明顯減少的趨勢，MAP 之比例從 0% 到 32%，CH70 的熱生成焓從 1,354 (J/g) 降至 1,133 (J/g)。本研究所得之數據與安全資訊可應用於提供相關產業之製程或緊急應變措施之參考，以期保障產業、員工之生命財產安全，避免意外事故之發生。

參考文獻

1. J.M. Hsu, M.S. Su, C.Y. Huang, Y.S. Duh, Calorimetric studies and lessons on fires and explosions of a chemical plant producing CHP and DCPO, *J. Hazard. Mater.*, Vol.217-218, pp19-28, 2012。
2. TVBS 新聞網：
http://www.tvbs.com.tw/news/news_list.asp?no=darialin20041014182028
3. 彭登志、吳鴻鈞，有機過氧化物安全儲存溫度，勞工安全衛生研究所工安警訊，05 月，2006，<http://www.iosh.gov.tw/Publish.aspx?cnid=4&P=332>
4. SPI (The Society of the Plastics Industry, Inc.), *Safety and Handling of Organic Peroxides: A Guide*, Organic Peroxide Producers Safety Division, The Society of the Plastics Industry, Inc, 1999。
5. C. M. Bosch, E. Velo, F. Recasens, Safe Storage Temperature of Peroxide Initiators: Prediction of Self-Accelerated Decomposition Temperature Based on a Runaway Heuristics, *Chem. Eng. Sci.*, Vol.56, pp1451-1457, 2001。
6. 傅維廷，水與化學系統消防安全設備概要，千華數位文化，2010。
7. C. Oommen, S.R. Jain, Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer, *J. Hazard. Mater.*, Vol.67, pp253-281, 1999。
8. H. Ma, B. Yan, Z. Li, Y. Guan, J. Song, K. Xu, R. Hu, Preparation, non-isothermal decomposition kinetics, heat capacity and adiabatic time-to-explosion of NTO•DNAZ, *J. Hazard. Mater.*, Vol.169, pp1068-1073, 2009。
9. H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Analytical Chemistry.*, Vol.29, pp1702-1706, 1957。
10. T. Ozawa, Estimation of activation energy by isoconversion methods, *Thermochim.*



Acta., Vol.203, pp159–165, 1992。

11.美商沃特斯 TA 儀器公司：

<http://www.tainstruments.com.tw/product.aspx?id=17&n=1&siteid=16>

12.劉興鑑、孫逸民、陳玉舜、趙敏勳、謝明學，儀器分析，全威圖書有限公司，p322，2008。