

绝热环境中碱对苯溶液中 2,4-二氯过氧化苯甲酰 热分解的影响

张兴赐¹, 林吉超², 丁炯¹, 胡东芳¹, 叶树亮¹

1. 中国计量大学, 工业与商贸计量技术研究所, 浙江 杭州 310018;

2. 山东金特安全科技有限公司, 山东 泰安 271028

摘要: 为了研究碱的存在对苯溶液中 2,4-二氯过氧化苯甲酰 (DCBP) 热分解特性的影响, 使用绝热加速量热仪, 对多组不同热惰性因子的 30% (质量分数) DCBP/苯溶液以及混有 NaOH 溶液的 30%DCBP/苯溶液进行热解实验, 采用无模型方法进行热动力学计算, 并结合动力学补偿效应对应的反应模型进行了研究。结果表明: DCBP/苯溶液在 333.15 K 已发生热分解; 加入 NaOH 后, DCBP/苯溶液活化能明显降低, 反应模型也更加复杂, 分解放热量和放热速率减小; 随着碱浓度的增大, DCBP/苯溶液的热分解反应起始温度降低; NaOH 的存在促进了 DCBP/苯溶液的热分解, 增加了其引发热失控的可能性, 但降低了热失控的严重度。因此, 在 DCBP 的使用、运输等工业过程中应控制温度, 同时避免其与碱性物质的混合。

关键词: 绝热加速量热仪 2,4-二氯过氧化苯甲酰 动力学补偿效应 微分等转化率法 热动力学

中图分类号: TQ013.2; X937

文献标识码: A

硅橡胶材料是一种优良的绝缘橡胶材料, 具有耐臭氧和耐高温等特点, 是航空航天等国防尖端工业不可缺少的密封材料。但该材料最大的缺点是具有易燃性, 因此需要性能良好的阻燃剂来增强其阻燃性, 目前经常使用的阻燃剂是硫化剂。2,4-二氯过氧化苯甲酰 (DCBP) 作为一种硫化剂, 使用其生产的硅橡胶尤其适用于导弹、航天器中密封圈及耐热胶管带。但是 DCBP 属于有机过氧化物, 受热易分解, 并引发燃烧爆炸事故。为了安全生产与优化工艺条件, 需要对 DCBP 的热危险性进行研究。吕家育等^[1]运用差示扫描量热仪 (DSC) 等温模式对 DCBP 分解反应进行了研究, 认为 DCBP 的分解反应属于自催化反应。Cao 等^[2]借助 DSC 对 DCBP 的热分解进行了研究, 发现 DCBP 在高温条件下会放出大量的热。此外, 国内外涉及 DCBP 热分解特性相关研究鲜有报道。有些自反应性物质自身的危险性不大, 但当掺入杂质时其分解特性发生变化, 本来反应活性较弱的物质变得非常活泼, 甚至会发生灾难性的火灾和爆炸事故^[3]。倪磊等^[4]研究了含有 FeCl₃·6H₂O 杂质的过氧化氢异丙苯 (CHP) 溶液的热危险性, 认为 FeCl₃·6H₂O 的存在提高了过氧化氢异丙苯的危险性; 金满平等^[5]研究了水和弱酸对过氧化氢异丙苯热危险性的影响, 发现少量的水和弱酸会降低 CHP 的起始放热温度、最大放热温度和活化能。DCBP 在生产应用中经常会接触到碱性物质, 为了避免热安全事故的发生, 有必要研究碱的存在对 DCBP 热分解特性造成的影响。

绝热加速量热仪 (ARC) 是一种用于热安全评估的重要科学仪器, 相较于差热分析仪 (DTA) 和

收稿日期: 2021-10-23; **修订日期:** 2022-05-23。

作者简介: 张兴赐 (1996—), 男, 硕士研究生; 叶树亮 (1973—), 男, 教授, 通讯联系人。E-mail: itlmt_paper@126.com。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22003059); 浙江省属高校基本科研业务费专项资金资助 (2021YW15)。

热重分析仪 (TGA) 等量热仪器, 其实验样品量更大, 能更好地模拟化学物质在实际生产中发生热分解时的绝热环境^[6]。目前, ARC 已广泛应用于精细化工和火炸药等化工产品的安全生产与风险评估领域。Zhao 等^[7]通过 ARC 研究和分析了过氧化二异丙苯(DCP)、20%(质量分数)过氧化二叔丁基(DTBP) 等 4 种自反应性物质的热分解特性; Arcady 等^[8]通过 ARC 对甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的热分解特性进行了测试与研究; Wu 等^[9]基于 ARC 和 DSC 对 1,3,5-三氟-2,4,6-三碘苯 (TNPG) 进行研究, 发现 ARC 测试结果与 DSC 等温测试结果一致, 即 TNPG 热分解具有自催化特性。

DCBP 为粉末状固体, 高温呈现非均相的熔融状态, 量热学中通常要求被测样品为均相状态, 因此, 需要将 DCBP 溶解在苯中, 以便开展 ARC 量热实验。本工作借助 ARC 开展 4 组不同热惰性因子的 DCBP/苯溶液以及混有 NaOH 的 DCBP/苯溶液实验, 结合无模型方法与动力学补偿效应对其热动力学进行研究。

1 仪器原理与热动力学计算方法

1.1 绝热加速量热仪相关理论

1.1.1 绝热加速量热仪结构

绝热加速量热仪结构如图 1 所示, 实验时待测样品放在样品池中, 热电偶插入样品池内用于测量样品温度。量热仪通过保持炉体温度与样品温度一致来实现绝热状态。

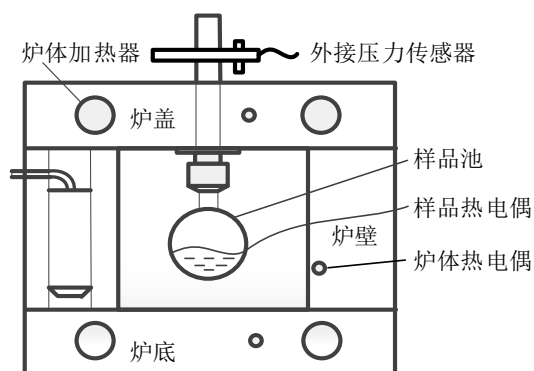


图 1 绝热加速量热仪结构

Fig.1 The schematic of the accelerating rate calorimeter

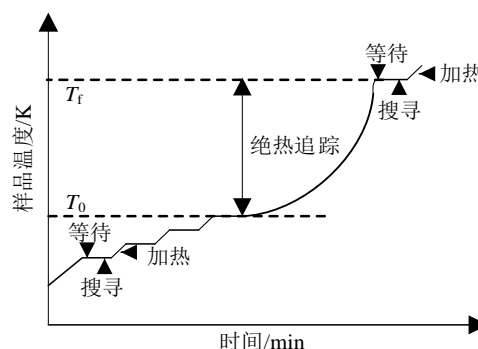


图 2 绝热加速量热仪 HWS 运行模式

Fig.2 The HWS operation mode in accelerating rate calorimeter

1.1.2 HWS 实验模式

绝热加速量热仪典型运行模式为“加热-等待-搜寻”, 简称 HWS 模式, 模式的运行逻辑如图 2 所示。首先仪器进入加热阶段 (Heat), 炉体被加热到预先设定的目标温度; 然后仪器运转为等待阶段 (Wait), 等待炉体温度与样品温度热平衡; 最后进入搜寻阶段 (Search), 在该阶段检测样品是否发生反应。样品发生反应时记录样品温度为 T_0 , 仪器进入绝热追踪状态, 炉体温度追踪样品温度直到反应结束, 反应结束温度记为 T_f 。在绝热加速量热的热分析领域, 绝热追踪阶段的样品温度用来进行热动力学计算。

1.1.3 动力学补偿效应

热分析动力学中反应速率与温度的关系可以用 Arrhenius 方程来描述, 与反应转化程度的关系可以用反应模型 $f(\alpha)$ 来描述。反应速率的一般形式如公式 (1) 所示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

式中： α 为反应物的转化率，%； t 为反应时间，s； T 为样品温度，K； R 为普适气体常数，其值为8.314 J/(mol·K)； $f(\alpha)$ 为反应模型； E 为活化能，kJ/mol； A 为指前因子， s^{-1} 。

动力学三因子“表观活化能、指前因子和反应模型”是热分析动力学研究的目的，理论上三者是相互独立的变量^[10]。公式(1)做相应的变换，推导可得公式(2)：

$$\ln A_j = \frac{E_j}{RT} + \ln \left[\frac{(d\alpha/dt)_j}{f(\alpha)} \right] = aE_j + b \quad (2)$$

式中： j 为不同的反应模型索引值； A_j 为反应模型 j 对应的指前因子， s^{-1} ； E_j 为反应模型 j 对应的活化能，kJ/mol； a 和 b 为动力学补偿参数， a 的单位是 mol/kJ， b 为无量纲。

公式(2)中当 $f(\alpha)$ 改变时， $\ln A$ 和 E 之间存在着明显的线性关系，一般称之为动力学补偿效应。

1.1.4 热惰性因子

在绝热加速量热实验中，受限于仪器自身结构，样品释放的部分热量被样品容器吸收，从而使得反应进度显著减缓，导致热危险评估结果存在偏差。因此研究人员提出采用热惰性因子(ϕ)即样品和样品容器总热容之比来表示样品的绝热程度^[11]， ϕ 值越接近于1代表仪器绝热性能越好。

$$\phi = \frac{M_s C_s + M_b C_b}{M_s C_s} \quad (3)$$

式中： M_s 为样品质量，g； C_s 为样品比热容，J/(g·K)； M_b 为样品池质量，g； C_b 为样品池比热容，J/(g·K)。

1.2 热动力学计算方法

1.2.1 基于绝热加速量热的无模型动力学

传统的绝热动力学求解方法总是局限于单次量热数据的模型拟合法。根据国际热分析动力学学会(ICTAC)关于动力学求解的建议^[12]可知，以单次量热数据进行动力学求解是存有风险的。因此，本工作考虑采用无模型方法进行绝热量热分析。

无模型方法采取最常用的Friedman方法，其属于一种微分等转化率法，表达式如式(4)所示。

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (4)$$

式中： i 为不同的温控程序； $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$ 表示转化率为 α 时的反应速率对数形式， $\ln(s^{-1})$ ； A_α 为指前因子， s^{-1} ； E_α 为活化能，kJ/mol； $T_{\alpha,i}$ 为温控程序 i 下转化率为 α 时的样品温度，K。通过 $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$ 与 $T_{\alpha,i}^{-1}$ 的线性拟合，可以求解出活化能 E_α 。

不同于DTA和TGA等量热仪，ARC在HWS实验模式下，对于同一样品无法获得多组实验数据，无模型方法不适用于处理ARC量热数据。但由于同一样品在不同热惰性因子下的热分解路径不同，通过公式(5)将温度转换成转化率，可以满足ARC领域中应用无模型方法的条件^[13]。

$$\alpha = \frac{T - T_{\text{onset}}}{T_{\text{final}} - T_{\text{onset}}} \quad (5)$$

式中: T_{onset} 为起始分解温度, K; T_{final} 为反应结束温度, K。

另外, 在 ARC 领域中与 DTA, TGA 等领域应用无模型方法求解动力学时 i 所代表的含义不同。对于 DTA 和 TGA 而言 i 代表不同的温控程序, 对于 ARC 来讲 i 的含义为不同的热惰性因子。所以在 ARC 中应用微分等转化率法求解动力学时, 需要结合公式 (5) 对公式 (4) 进行变换, 变换后如公式 (6) 所示。

$$\ln \left[d \left(\frac{T_{\alpha, \phi_i} - T_{\text{onset}}}{T_{\text{final}} - T_{\text{onset}}} \right) / dt \right]_{\phi_i} = -\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha, \phi_i}} + \ln[A_{\alpha} f(\alpha)] \quad (6)$$

式中: T_{α, ϕ_i} 表示热惰性因子 ϕ_i 下转化率为 α 时的样品温度, K。

因此, 在多组不同热惰性因子绝热量热数据基础上, 根据公式 (6) 便可以在 ARC 中应用微分等转化率求解热动力学。ARC 中应用微分等转化率法流程如图 3 所示。

1.2.2 无模型法和动力学补偿效应求解反应模型

为了解决传统绝热加速量热动力学计算时反应模型选择困难的问题, 在本课题组前期研究中, 提出了一种以 3 组或 4 组不同热惰性因子的绝热数据为基础, 结合微分等转化率法结果与动力学补偿效应求解物质反应模型的方法^[14]。

首先, 在 4 组不同热惰性因子的 HWS 模式实验基础上, 结合公式 (6) 通过微分等转化率法求得 E_{α} 。

其次, 对公式 (6) 进行整理得到式 (7)。在常用的物质分解模型中选择不同的反应模型与相关参数, 计算出在每一个给定 α 下的 $[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ 。利用 $[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ 和 $-1/(RT_{\alpha, \phi_i})$ 之间的线性拟合得到斜率与截距, 斜率代表热惰性因子 ϕ_i 对应的活化能 E_{ϕ_i} , 截距代表热惰性因子 ϕ_i 对应的指前因子 $\ln A_{\phi_i}$ 。

$$\ln \left[\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} \right] = \ln \left[\frac{d \left(\frac{T_{\alpha, \phi_i} - T_{\text{onset}}}{T_{\text{final}} - T_{\text{onset}}} \right) / dt}{f(\alpha)} \right] = -\frac{E_{\phi_i}}{RT_{\alpha, \phi_i}} + \ln A_{\phi_i} \quad (7)$$

结合公式 (8) 所示的动力学补偿效应, 对求解得到的 $(E_{\phi_i}, \ln A_{\phi_i})$ 参数组进行线性拟合, 获得动力学补偿参数 a 和 b 。

$$\ln A_{\phi_i} = aE_{\phi_i} + b \quad (8)$$

根据公式 (9), 利用 Friedman 方法求解的反应活化能 E_{α} 进一步求得指前因子 $\ln A_{\alpha}$ 。

$$\ln A_{\alpha} = aE_{\alpha} + b \quad (9)$$

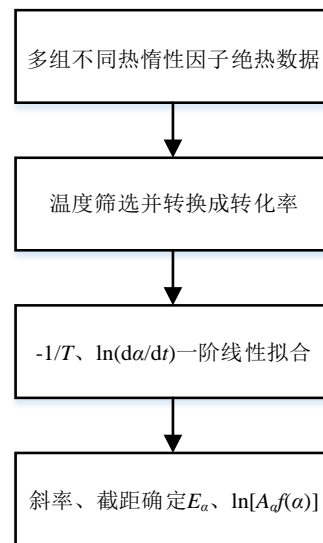


图 3 ARC 应用微分等转化率法流程
Fig.3 The procedure of differential isoconversional method used in ARC

根据公式(10), 可以求解出反应模型 $f(\alpha)$ 的值。

$$f(\alpha) = [A_\alpha f(\alpha)] / A_\alpha \quad (10)$$

最后, 以自反应性物质常用反应模型为基础, 结合公式(11)进行非线性回归。拟合度最佳对应的模型为所求物质的反应模型。

$$SS = \sum_{i=1}^N \left\{ [f(\alpha)_{\text{exp}}]_i - [f(\alpha)_{\text{fit}}]_i \right\}^2 \quad (11)$$

式(11)中: SS 为残差平方和; N 为数据总数; $f(\alpha)_{\text{exp}}$ 为实验求解出的反应模型数值; $f(\alpha)_{\text{fit}}$ 为选取的不同反应模型。

2 实验部分

配置 DCBP 的质量分数为 30% 的苯溶液 (30%DCBP/苯), 将其与 NaOH 质量分数分别为 10% 和 30% 的水溶液 (分别计为 10%NaOH/H₂O 和 30%NaOH/H₂O) 按一定质量比进行混合配置相关溶液。

绝热加速量热仪选用杭州仰仪科技有限公司生产的 TAC-500A。样品池采用哈氏合金小球, 小球质量为 16.5 g, 比热容为 0.43 J/(g K), 容积为 8.6 mL, 实验模式为 HWS 模式, 温升台阶步长为 5 °C, 反应起始温升速率检测阈值为 0.02 °C/min。

3 结果与讨论

3.1 30%DCBP/苯溶液热力学参数计算

在 ARC 的 HWS 实验模式下, 开展 4 组质量分别为 2.00, 2.99, 3.99 和 4.99 g 的 30%DCBP/苯溶液实验, 热力学参数计算结果如表 1 所示。4 组不同热惰性因子的 30%DCBP/苯溶液温度时间曲线如图 4 所示, 图 5 为其对应的 $\ln(dT/dt)$ 与 T^{-1} 关系曲线。由表 1 中数据可知, 30%DCBP/苯溶液在 333.01~338.71 K 开始分解放热, 起始分解温度较低, 属于比较危险的有机过氧化物, 所以在 DCBP 的使用及运输过程中应控制其温度。

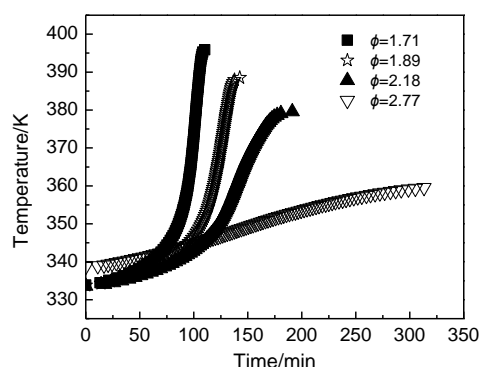


图 4 30%DCBP/苯溶液温度时间曲线
Fig.4 Temperature time curves of 30%DCBP/benzene solutions

表 1 30%DCBP/苯溶液热力学计算结果

Table 1 Thermodynamic results of the 30%DCBP/ benzene solutions

Mass/g	ϕ	$T_{\text{onset}}/\text{K}$	$T_{\text{final}}/\text{K}$	$\Delta T_{\text{ad}}^{\text{a)}/\text{K}$	$dT \times dr_{\text{max}}^{-1} \text{b)}/(\text{K min}^{-1})$
2.00	2.77	338.71	359.56	20.85	0.12
2.99	2.18	331.75	377.69	45.94	0.77
3.99	1.89	331.92	386.65	54.73	1.80
4.99	1.71	333.01	394.02	61.01	2.24

a): ΔT_{ad} is the adiabatic temperature rise, which is calculated by subtracting T_{final} from T_{onset} .

b): $dT \times dr_{\text{max}}^{-1}$ represents the maximum temperature rise rate of the sample during the reaction.

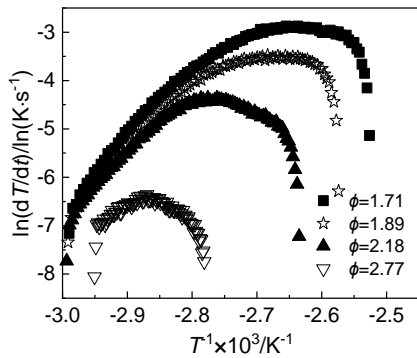


图5 30%DCBP/苯溶液 $\ln(dT/dt)$ 与 $-T^{-1}$ 曲线
Fig.5 $\ln(dT/dt)$ versus $-T^{-1}$ curves of 30%DCBP/benzene solutions

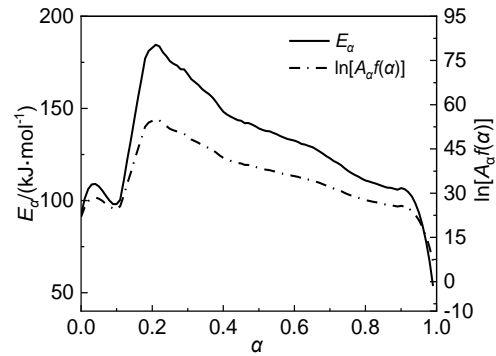


图6 30%DCBP/苯溶液的 E_a 和 $\ln[A_a f(\alpha)]$ 随转化率变化曲线
Fig.6 The changes of E_a and $\ln[A_a f(\alpha)]$ of 30% DCBP/benzene solutions with conversion

采用无模型方法计算热动力学。在4组不同 ϕ 绝热量热实验基础上通过微分等转化率法计算得到30%DCBP/苯溶液活化能,结果如图6所示。根据ICTAC关于无模型方法求解动力学的建议可知,在 α 为0.1~0.9时,通过无模型方法计算得到 E_a ,若 $[(E_a)_{\max}-(E_a)_{\min}]>(10\%-20\%)(E_a)_{\text{mean}}$ [其中 $(E_a)_{\max}$ 、 $(E_a)_{\min}$ 和 $(E_a)_{\text{mean}}$ 分别为 α 在0.1~0.9内 E_a 的最大值、最小值和平均值],则认为该反应为多步反应^[15]。图6表明30%DCBP/苯溶液 E_a 在100~185 kJ/mol变动,说明30%DCBP/苯溶液分解反应为多步反应。

同时,鉴于实验的起始和结束阶段,测量结果受仪器噪声影响较大,热惰性因子愈接近于1,仪器绝热性能愈佳。所以选择热惰性因子最小的那组实验数据进行后续分析。在 ϕ 为1.71的30%DCBP/苯溶液分解实验中,选择 α 为0.2~0.8的量热数据,以表2中14个反应模型为基础求解出14对动力学参数组(E_a , $\ln A_a$)。对动力学参数组线性进行拟合,拟合结果如图7所示,该曲线线性拟合较好,动力学补偿参数 a 和 b 分别为0.336 4 mol/kJ和-7.333 3。

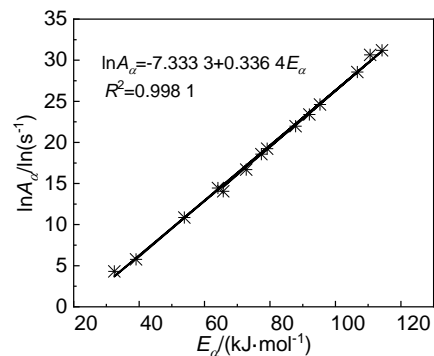


图7 30%DCBP/苯溶液中 $\ln A_a$ 与 E_a 的关系曲线
Fig.7 Correlation between $\ln A_a$ and E_a of 30%DCBP/benzene solutions

表2 动力学求解中常用的物质分解模型

Table 2 Some widely used reaction models in self-reactive chemicals thermal decomposition kinetics

Number	$f(\alpha)$	Description
1	$(1-\alpha)^{0.8}$	n -order model
2	$(1-\alpha)^{1.3}$	n -order model
3	$(1-\alpha)^{0.4}$	n -order model
4	$(1-\alpha)^{0.2}$	n -order model
5	$(1-\alpha)^{1.5}$	n -order model
6	$\alpha(1-\alpha)^{0.4}$	Sestak-Berggen model
7	$\alpha^{0.5}(1-\alpha)^{0.7}$	Sestak-Berggen model
8	$(1-\alpha)+\alpha^2(1-\alpha)^2$	Autocatalytic model
9	$(1-\alpha)^2+\alpha(1-\alpha)$	Autocatalytic model
10	$(1-\alpha)(\alpha+0.5)$	Simple autocatalytic model
11	$(1-\alpha)^2(\alpha^2+0.5)$	Simple autocatalytic model
12	$(1-\alpha)(\alpha^2+0.8)$	Simple autocatalytic model
13	$(1-\alpha)^{0.5}(\alpha^2+0.5)$	Simple autocatalytic model
14	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]$	Avrami-Erofeev model

绝热量热反应模型辨识结果。结合式(9)~式(11)可以计算出 DCBP/苯溶液反应模型 $f(\alpha)$ 的值,以 n 级模型和自催化模型为基础分别拟合 $f(\alpha)$, 拟合结果如图8所示。由图8可知,自催化模型拟合效果最佳,所以可以判断 DCBP/苯溶液的分解反应模型为自催化模型,其 $f(\alpha)$ 表达式如式(12)所示。

$$f(\alpha)_{\text{fitted}} = 3.415 \times [(1-\alpha)^{4.504} + \alpha^{1.912}(1-\alpha)^{2.106}] \quad (12)$$

由于本工作选用 DCBP/苯溶液作为绝热量热实验样品,其中苯作为有机溶剂在测试范围内不参加反应,所以 DCBP 的分解反应模型与 DCBP 苯溶液分解反应模型相同均为自催化模型。关于 DCBP/苯溶液模型辨识结果与文献^[2]中报道的 DCBP 属于自催化反应模型一致。

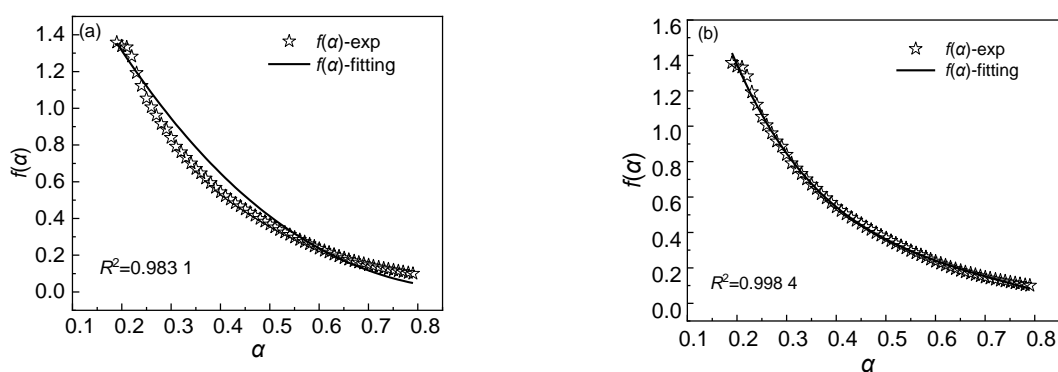


图8 反应模型拟合结果

Fig.8 Fitting results of reaction models
(a): n -order model; (b): autocatalytic model

3.2 30%DCBP/苯/NaOH 热动力学参数计算

为了研究碱对 DCBP/苯溶液热分解特性的影响,将 30%DCBP/苯溶液与 NaOH 质量分数分别为 10%和 30%的水溶液与按质量比为 10:1 的比例进行混合配制成杂质溶液。选择质量分别为 2.00, 3.00, 3.99 和 4.99 g 的混合溶液样品进行 HWS 模式实验,其热力学计算结果如表 3 所示,图 9~图 12 分别为混有不同浓度 NaOH 的 30%DCBP/苯溶液温度与时间曲线及对应的 $\ln(dT/dt)$ 与 $-T^{-1}$ 曲线。

表 3 30%DCBP/苯溶液和不同浓度 NaOH 混合热力学计算结果

Table 3 Thermodynamic results of the 30%DCBP/benzene solutions with different NaOH concentration

Samples	Mass/g	ϕ	$T_{\text{onset}}/\text{K}$	$T_{\text{final}}/\text{K}$	$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	$dT \times dt^{-1}_{\text{max}}/(\text{k min}^{-1})$
30%DCBP/benzene solutions (10:1)	2.00	2.77	332.02	350.56	18.54	0.14
	2.99	2.18	332.08	353.55	21.47	0.16
	3.99	1.89	332.26	364.54	32.28	0.24
	4.99	1.71	333.18	373.94	40.76	0.43
30%DCBP/benzene solutions (10:1)	2.00	2.77	322.05	333.79	11.74	0.09
	3.00	2.18	321.93	354.69	32.76	0.27
	4.00	1.89	322.05	359.22	37.17	0.42
	5.00	1.71	317.06	364.11	47.05	0.63

由表 1 和表 3 中热力学参数计算结果对比可知,NaOH 的加入使得 DCBP/苯溶液分解反应放热更均匀,绝热温升减小,最大瞬时放热降低。碱性物质存在的 DCBP/苯混合溶液热分解反应的最大温度降低是因为加入的是 NaOH 水溶液,导致 ARC 加热过程中一部分热量被水吸收。然而伴随 NaOH

浓度的增大, DCBP/苯溶液起始分解温度降低, 热危险性增大, 更容易引发热失控, 因而在 DCBP 的使用和运输过程中应尽量避免碱性物质与其混合。

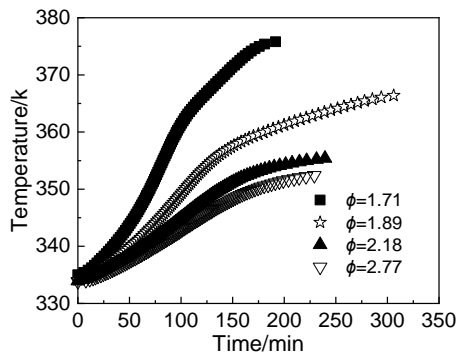


图9 混有 10%NaOH/H₂O 的 30%DCBP/苯溶液温度时间曲线

Fig.9 Temperature-time curves of 30%DCBP/benzene solutions with 10%NaOH/H₂O

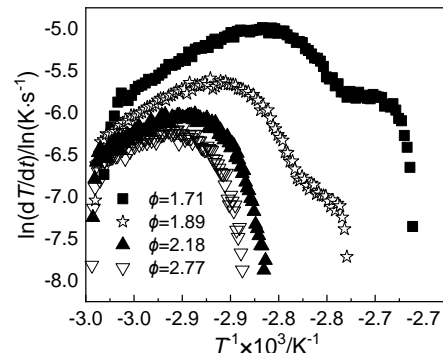


图10 混有 10%NaOH/H₂O 的 30%DCBP/苯溶液 ln(dT/dt)与-T⁻¹曲线

Fig.10 ln(dT/dt) versus -T⁻¹ curves of 30%DCBP/benzene solutions with 10%NaOH/H₂O

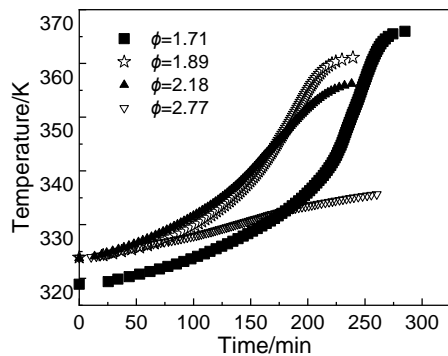


图11 混有 30%NaOH/H₂O 的 30%DCBP/苯溶液温度时间曲线

Fig.11 Temperature-time curves of 30%DCBP/benzene solutions with 30%NaOH/H₂O

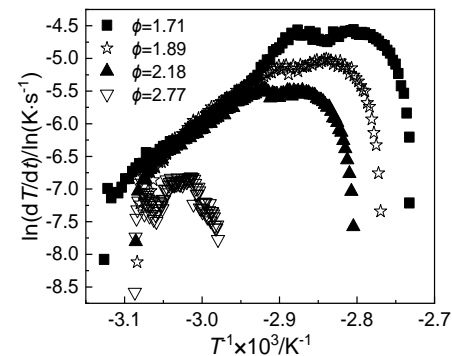


图12 混有 30%NaOH/H₂O 的 30%DCBP/苯溶液 ln(dT/dt)与-T⁻¹曲线

Fig.12 ln(dT/dt) versus -T⁻¹ curves of 30%DCBP/benzene solutions with 30%NaOH/H₂O

基于微分等转化率法求解出混有 10%NaOH/H₂O 的 30%DCBP/苯溶液 E_a 和 $\ln[A_d f(\alpha)]$ 的值, 计算结果如图 13 所示。由图 13 可知, NaOH 的存在使得 30%DCBP/苯溶液的活化能明显降低, 说明 NaOH 对 DCBP/苯溶液的分解反应具有促进作用。

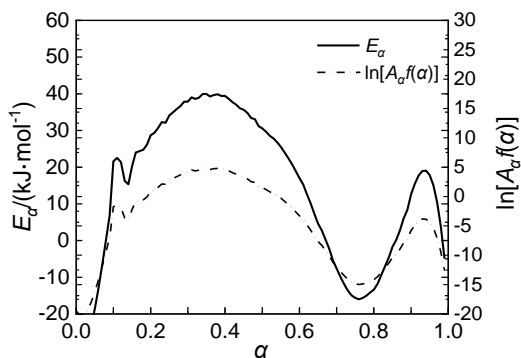


图13 混有 10%NaOH/H₂O 的 30%DCBP/苯溶液 E_a 和 $\ln[A_d f(\alpha)]$ 曲线

Fig.13 The curves of E_a and $\ln[A_d f(\alpha)]$ of 30%DCBP/benzene solutions with 10%NaOH/H₂O

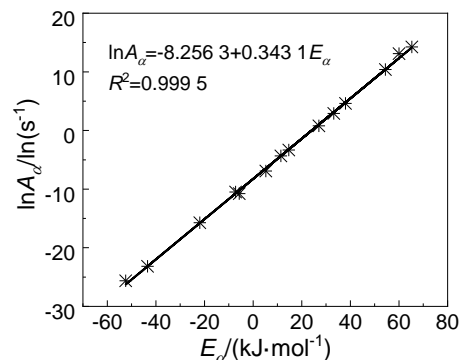


图14 混有 10%NaOH/H₂O 的 30%DCBP/苯溶液 $\ln A_d$ 与 E_a 的关系曲线

Fig.14 Correlation between $\ln A_d$ and E_a of 30%DCBP/benzene solutions with 10%NaOH/H₂O

图14为根据式(7)和式(8)计算出的动力学补偿曲线,由图可知混有10%NaOH/H₂O的30%DCBP/苯溶液 $\ln A_a$ 与 E_a 之间具有明显的动力学补偿效应,动力学补偿参数 a 为0.343 1 mol/kJ, b 为-8.256 3。

然后,以自催化模型为基础拟合混有10%NaOH/H₂O的DCBP/苯溶液反应模型 $f(\alpha)$ 值,结果如图15(a)所示。由图可知,拟合效果与不混有NaOH时的 $f(\alpha)$ 拟合效果相比较差。说明NaOH的加入使得DCBP/苯溶液的反应模型发生了变化,变得更为复杂。采用高斯模型进行拟合,结果如图15(b)所示。由图可以看到拟合效果很好,因此10%NaOH/H₂O的30%DCBP/苯溶液最佳反应模型可以用高斯模型描述,反应模型数学表达式如公式(13)所示。

$$f(\alpha)_{\text{fitted}} = 0.249\ 8 \exp \left[- \left(\frac{\alpha - 0.249\ 3}{0.286\ 5} \right)^2 \right] + 0.373\ 7 \exp \left[- \left(\frac{\alpha - 0.518\ 3}{0.448\ 5} \right)^2 \right] \quad (13)$$

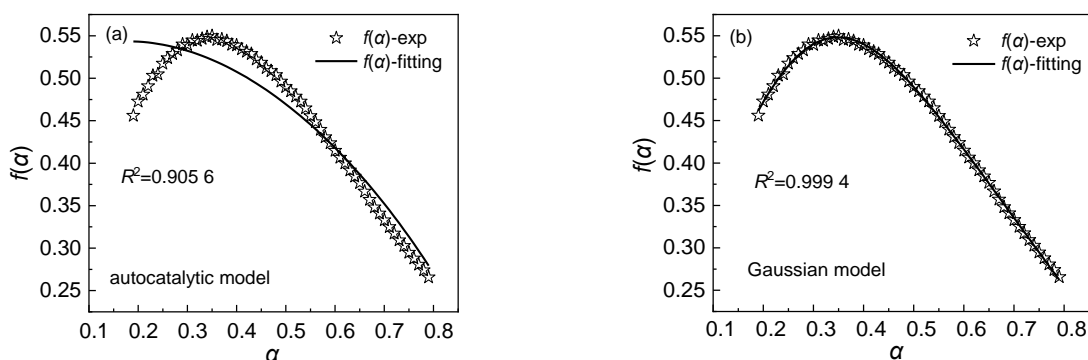


图15 混有10%NaOH/H₂O的30%DCBP/苯溶液的 $f(\alpha)$ 曲线

Fig.15 $f(\alpha)$ curve of 30%DCBP/benzene solutions mixed with 10%NaOH/H₂O

为了验证高斯模型对混有30%NaOH/H₂O的30%DCBP/苯溶液分解反应模型的匹配性,分别以自催化模型和高斯模型去拟合混有30%NaOH/H₂O的DCBP/苯溶液反应模型 $f(\alpha)$ 值,结果如图16所示。对比图16的拟合效果可知,高斯模型拟合效果最佳,自催化模型拟合效果较差,进而可以推断高斯模型对于混有30%NaOH/H₂O的30%DCBP/苯溶液分解反应模型仍然适用。

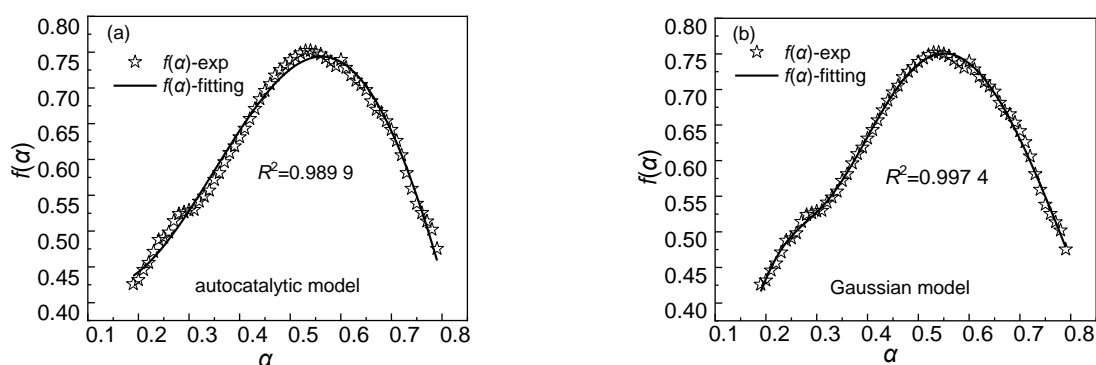


图16 混有30%NaOH/H₂O的30%DCBP/苯溶液的 $f(\alpha)$ 曲线

Fig.16 $f(\alpha)$ curve of 30%DCBP/benzene solutions mixed with 30%NaOH/H₂O

通过上述绝热量热反应模型辨识结果可知,NaOH的存在会使得DCBP/苯溶液分解反应模型发生改变。DCBP属于有机过氧化物,其中的过氧键(O—O)比较脆弱,极不稳定,受热易分解,随温度升高热分解加剧。DCBP/苯溶液发生热分解时,主要是其O—O的断裂,当碱性物质存在时,氢氧根

离子会攻击DCBP的O—O，使得过氧键更容易断裂^[16]，加速自由基的生成，因此NaOH的存在使得DCBP/苯溶液分解的活化能降低，同时使得其反应模型发生变化。

综上所述，本工作中的热动力学计算方法既可以解决传统绝热分析中基于单次量热数据分析带来的风险性，同时也能有效解决无模型方法无法求解反应模型的缺陷，为绝热量热复杂热分解反应动力学计算提供一种新的思路。

4 结论

基于4组不同 ϕ 下的DCBP/苯溶液绝热加速量热实验数据，结合微分等转化率法与动力学补偿效应，对比分析了DCBP/苯溶液与混有NaOH后DCBP/苯溶液的热分解特性，得出碱性物质对DCBP/苯溶液的热分解特性造成的影响有以下几点：

a) 从反应动力学的角度来看，碱性物质如NaOH的加入，会使得DCBP/苯溶液的活化能明显降低说明碱性物质的存在使得DCBP/苯溶液的分解反应更加容易。

b) 从反应热力学的角度来看，碱性物质的存在，使得DCBP/苯溶液的分解速率和绝热温升降低，说明热失控的严重度降低；碱的浓度越大，DCBP/苯溶液的起始分解温度越低，热分解稳定性减弱。

c) 从反应模型的角度来看，DCBP/苯溶液的分解反应为自催化反应，但是碱性物质的加入使得分解反应更加复杂。

d) 从热安全的角度来看，对于DCBP而言，其热分解特性与DCBP/苯溶液一致，因此在DCBP的使用与运输过程中应控制其温度，同时避免DCBP中混入碱性物质。

参考文献：

- [1] 吕家育, 陈网桦, 陈利平, 等. 2,4-二氯过氧化苯甲酰的热分解及等温动力学模型[J]. 化工学报, 2013, 64(11):4054-4059.
LV Jiayu, CHEN Wanghua, CHEN Liping, et al. Thermal decomposition and isothermal kinetic model of bis-2,4-dichlorobenzoyl peroxide[J]. CIESC Journal, 2013, 64(11):4054-4059.
- [2] CAO S R, LIU S H, HUANG A C, et al. Application of thermal ignition theory of di(2,4-dichlorobenzoyl) peroxide by kinetic-based curve fitting[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 133:753-761.
- [3] 孙金华, 丁辉. 化学物质热危险性评价[M]. 北京:科学出版社, 2005:23-25.
- [4] 倪磊, 蒋军成, 张文兴, 等. 含CuCl₂·2H₂O和FeCl₃·6H₂O杂质的过氧化氢异丙苯溶液热危险性与分级研究[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2017, 39(6):136-142.
NI Lei, JIANG Juncheng, ZHANG Wenxing, et al. Thermal hazard and classification research of cumenehydroperoxide mixed with CuCl₂·2H₂O and FeCl₃·6H₂O[J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition), 2017, 39(6):136-142.
- [5] 金满平, 孙峰, 石宁, 等. 水和弱酸对过氧化氢异丙苯热危险性的影响[J]. 化工学报, 2012, 63(12):4096-4102.
JIN Manping, SUN Feng, SHI Ning, et al. Influence of water and weak acid on thermal hazard of cumene hydroperoxide[J]. CIESC Journal, 2012, 63(12):4096-4102.
- [6] 傅智敏, 黄金印, 钱新明, 等. 加速量热仪在物质热稳定性研究中的应用[J]. 火灾科学, 2001, 10(3):149-153.
FU Zhimin, HUANG Jinyin, Qian Xinming, et al. The research of thermal stability of chemicals by accelerating rate calorimeter[J]. Fire Safety Science, 2001, 10(3):149-153.
- [7] ZHAO X Q, WANG H, WU W Q, et al. Kinetic-parameters-free method of determining autocatalytic decomposition from experimental adiabatic data[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 142:250-259.
- [8] ARCADY A K, JASBRI S H, ELENA Y K. Mathematical methods for application of experimental adiabatic data-An update and extension[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2015, 33:88-100.
- [9] WU W Q, GUO Z C, CHEN L P, et al. Synthesis and thermal decomposition of TNPG[J]. Thermochimica Acta, 2020, 683:178396.
- [10] 尹瑞丽, 陈利平, 陈网桦, 等. 两种量热模式下物质热分解的动力学补偿效应[J]. 物理化学学报, 2016, 32(2):391-398.

- YIN Ruili, CHEN Liping, CHEN Wanghua, et al. Kinetic compensation effect under two different calorimetric models for thermal decomposition[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(2):391-398.
- [11] TOWNSEND D I, TOU J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter[J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 37:1-30.
- [12] VYAZOVKIM S, BURNHAM A K, CRIADO J M, et al. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data[J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 520(1/2):1-19.
- [13] DING J, CHEN L X, XU Q Y, et al. Differential isoconversional based kinetic approach for accelerating rate calorimetry[J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 689:178607.
- [14] DING J, ZHANG X C, HU D F, et al. Model-free kinetic determination of pre-exponential factor and reaction mechanism in accelerating rate calorimetry[J]. *Thermochimica Acta*, 2021, 702:178983.
- [15] VYAZOVKIM S, BURNHAM A K, FAVERGEON L, et al. ICTAC Kinetic Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics[J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 689:178597.
- [16] 唐小华, 惠菲, 查飞, 等. 有机过氧化物的稳定性研究进展[J]. *应用化工*, 2019, 48(10):2444-2449.
- TANG Xiaohua, HUI Fei, ZHA Fei, et al. Research progress on the stability of organic peroxides[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(10):2444-2449.

Effect of Alkali on the Thermal Decomposition of 2,4-Dichlorobenzoyl Peroxide in Benzene Solution in Adiabatic Environment

ZHANG Xingci¹, LIN Jichao², DING Jiong¹, HU Dongfang¹, YE Shuliang¹

1. Institute of Industry and Trade Measurement Technique, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China;

2. Shandong Jinte Safety Technology Company Limited, Taian 271028, China

Abstract: In order to study the effect of alkali on the thermal decomposition characteristics of 2,4-dichlorobenzoyl peroxide (DCBP) in benzene solution, the experiments of 30%DCBP/benzene solutions with different thermal inertia factors and 30%DCBP/benzene solutions mixed with NaOH/H₂O were carried out by accelerating rate calorimeter, the thermokinetic calculation was carried out by model-free method, and corresponding reaction models were studied combined with kinetic compensation effect. The results showed that DCBP/benzene solutions began to decompose at 333.15 K. After adding alkali, the activation energy of DCBP/benzene solutions decreased, the reaction model of DCBP/benzene solutions was more complex and the decomposition heat release and heat release rate decreased. With the increase of alkali concentration, the onset temperature of thermal decomposition reaction of DCBP/benzene solutions was lower. The existence of NaOH promoted the thermal decomposition of DCBP/benzene solutions and increased the possibility of thermal runaway, but reduced its severity. In industrial processes such as the use and transportation of DCBP, the temperature should be controlled while avoiding mixing with alkalis.

Key words: accelerating rate calorimeter; 2,4-dichlorobenzoyl peroxide; the kinetic compensation effect; differential isoconversional method; thermokinetics

栏目编辑 蒋新