

α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯與苯甲醛之 熱危害反應探討

陳建榮、薛公邑、黃靖如、林聖壹

摘要

苯乙烯單體 (styrene monomer) 廣泛地被使用在石化工業中並成為現今生活中不可或缺之物質。本研究針對苯乙烯單體在一般儲存中，受空氣中氧氣之氧化形成苯甲醛 (benzaldehyde)，其與苯乙烯衍生物 [α -甲基苯乙烯 (α -methylstyrene, AMS) 與反- β -甲基苯乙烯 (trans- β -methylstyrene, TBMS)] 混合反應於昇溫與恆溫條件下之放熱失控行為進行探討。針對苯乙烯衍生物分別加入苯甲醛進行相關效應探討，研究其放熱行為分析及不相容性，以微差掃描熱卡計 (differential scanning calorimetry, DSC) 進行昇溫實驗並以多頻道微量熱卡計 (thermal activity monitor III, TAM III) 進行恆溫實驗。根據本實驗結果顯示，應注意二聚合反應之放熱起始溫度隨苯甲醛之加入可能提前，熱聚合反應雖有提高溫度的現象，但其升高之熱量並不足影響其儲存過程的安全，反而更需擔心其氧化物苯甲醛是否影響苯乙烯聚合後之品質，研究結果可使製程人員瞭解化學物質於儲存過程中應控制其溶氧量，避免在儲運過程裡所可能造成的危害。本研究並做氧化物苯甲醛的加入後之熱力學與動力學之探討。

關鍵詞：苯乙烯、苯甲醛、 α -甲基苯乙烯、反- β -甲基苯乙烯、微差掃描熱卡計、多頻道微量熱卡計。

陳建榮：修平技術學院通識中心講師，雲林科技大學工程科技研究所博士生

薛公邑：修平技術學院化學工程與生物科技系講師

黃靖如：雲林科技大學環境與安全衛生系學生

林聖壹：雲林科技大學工程科技研究所博士生

投稿日期：970606 接受刊登日期：970806

Thermal Decomposition of α -Methylstyrene and Trans- β -methylstyrene with Benzaldehyde

Jiann-Rong Chen, Gong-Yih Shiue, Jing-Jiu Huang,
Sheng-Yi Lin,

Abstract

Styrene monomer (SM) is widely used in petrochemical industries and it becomes a necessary material in daily life. SM may mixing with oxygen to oxidize as benzaldehyde in storage circumstance. Benzaldehyde was contacted with SM and its derivatives that involves α -methylstyrene (AMS) and trans- β -methylstyrene (TBMS) to confer reaction in exothermic runaway behaviors. Differential scanning calorimetry (DSC) and thermal activity monitor III (TAM III) were employed to determine the thermokinetics and safety index of AMS and TBMS mixed with benzaldehyde, respectively. The exothermic onset temperature (T_0) occurred at high temperature and the total heat of reaction (Q_{total}) was increasing in styrene comparing with benzaldehyde solutions. The above reaction did not result in potential thermal hazards in the polymerization process, except for degrading its product quality.

Keywords: Styrene monomer (SM), Benzaldehyde, α -methylstyrene (AMS), trans- β -methylstyrene (TBMS), differential scanning calorimetry (DSC), thermal activity monitor III (TAM III).

Jiann-Rong Chen, Lecturer, General Education Center of HIT.

Doctoral program student, Graduate School of Engineering Science and Technology, National Yunlin University of Science and Technology (NYUST).

Gong-Yih Shiue, Lecturer, Department of Chemical Engineering & Biotechnology, HIT.

Jing-Jiu Huang, Student, Department of Safety Health and Environment Engineering, NYUST.

Sheng-Yi Lin, Doctoral program student, Graduate School of Engineering Science and Technology, NYUST.

一、前言

針對苯乙烯單體 (styrene monomer) 和苯乙烯製造過程中衍生物之 α-甲基苯乙烯 (α-methylstyrene, AMS) 與反-β-甲基苯乙烯(trans-β-methylstyrene, TBMS), 在儲存過程裡, 因為苯乙烯有可能會與氧反應產生苯甲醛, 本文探討苯甲醛 (benzaldehyde) 與苯乙烯衍生物 α-甲基苯乙烯與反-β-甲基苯乙烯混合後之放熱現象變化。

苯乙烯單體是生產聚苯乙烯 (polystyrene, PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯樹脂 (acrylonitrile butadiene styrene resin, ABS)、丙烯腈-苯乙烯樹脂 (acrylonitrile-styrene resin, AS)、苯乙烯-丁二烯樹脂 (styrene-butadiene resins, SBR)、熱可塑性彈性體 (thermoplastic elastomer, TPE)、熱可塑性橡膠 (thermoplastic rubber, TPR) 及不飽和聚酯 (unsaturated polyester resins, UPR) 等產品之原料【Brighton, et al., 1979】。其中 PS 佔 63%-66%, ABS/AS 用佔 11-21%, SBR 乳膠佔 11%-12%, 其他方面佔 6%-8%。苯乙烯是國際流動性高的商品, 其衍生物生產地非常分散, 有能力輸出苯乙烯之地區有美國、西歐、日本、韓國, 需靠輸入來滿足之地區如台灣、中國大陸、東亞諸國【尤浚達, 2005】。

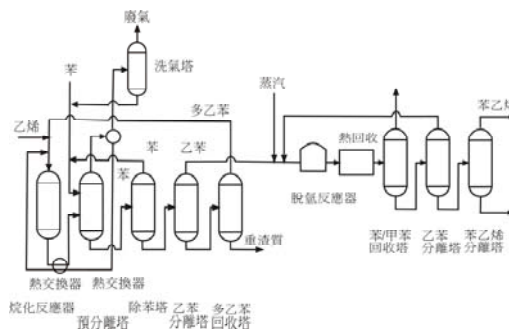


圖 1 苯乙烯製程圖【尤浚達, 2005】

α-甲基苯乙烯為一種中間化學物, 廣泛用在塑化劑、樹脂製品之製造及聚合生產製程。精煉的 α-甲基苯乙烯使用於改良某些聚合物, 例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) terpolymer)、合成樹脂、橡膠及保護塗料的衝擊力及耐熱性; 例如: 汽車配件、滑雪板。α-甲基苯乙烯是一種具有芳香味之無色液體, 閃火點為 46°C (114.8°F), 當曝露於熱、火花或火焰便具有危害; 火焰可能產生刺激或有毒氣體, 刺激眼睛、皮膚與上呼吸道。α-甲基苯乙烯是一種易燃液體, 伴隨空氣形成易燃混合物, 工作當中必須避免明火、局部過熱、摩擦靜電及其它著火源【Sunoco Chemicals Technical Guidance Manuals: Alpha-Methylstyrene (AMS) Handling】。

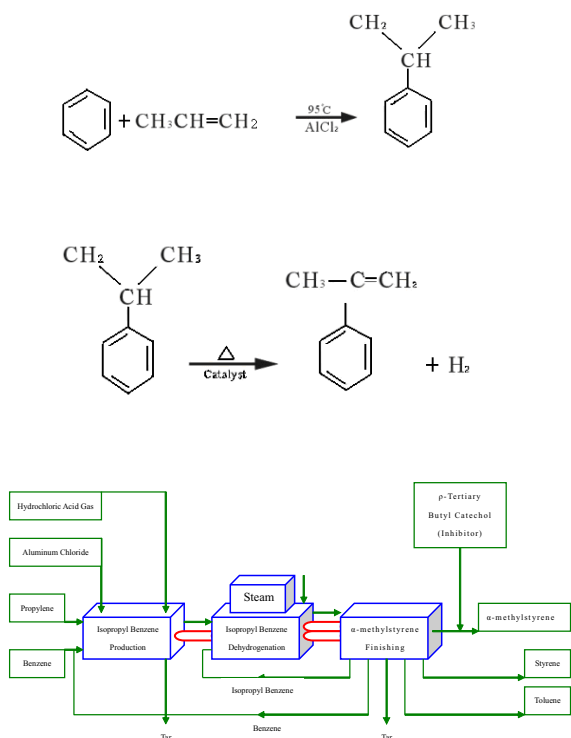


圖 2 α -甲基苯乙烯製程圖 【Amos,

et al., 1952】

反- β -甲基苯乙烯 (trans- β -methylstyrene, TBMS) 是一種可燃液體，閃火點為 52°C (125.6°F)。工作當中必須遠離熱、明火以及強氧化劑。皮膚接觸會造成皮膚過敏反應；如果穿過皮膚可能有害。眼睛接觸會造成嚴重的刺激。如果吸入可能有害；物質會刺激黏膜與上呼吸道【Sigma-Aldrich, Material Safety Data Sheet (MSDS)】。

若苯乙烯未添加抑制劑，很容易因受熱誘導引起自發性之聚合反應，或者與氧

反應生成苯乙烯-氧共聚合體、苯甲醛與甲醯等（如圖 3），因苯乙烯未添加抑制劑會與氧反應，導致形成苯甲醛與甲醯時，對於苯乙烯製程與運送儲存，將會造成其熱、動力學之變化。故本研究選用苯乙烯類化合物具有立體障礙因素之 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯，藉由 α -甲基苯乙烯探討位於乙炔 ($\text{C}=\text{C}$) 其第一位置具有甲基，將其二聚合與熱聚合反應分離出來，使其方便觀察二聚合與熱聚合反應，並確認苯乙烯熱聚合反應機構。另外，同樣選用苯乙烯類化合物具有立體障礙因素反- β -甲基苯乙烯，藉由反- β -甲基苯乙烯探討乙炔 ($\text{C}=\text{C}$) 其第二位置具有甲基，將其二聚合與熱聚合反應分離出來，使其方便觀察二聚合與熱聚合反應，並確認苯乙烯熱聚合反應機構。再探討反- β -甲基苯乙烯是否具有與 α -甲基苯乙烯有類似的行為【European Chemical Industry Council, 2000】。

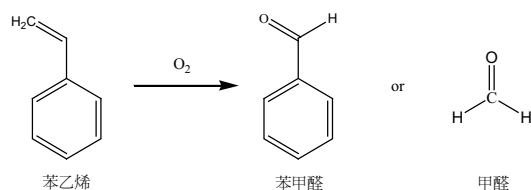


圖 3 苯乙烯氧化形成苯甲醛與甲醯

【European Chemical Industry Council, 2000】

國內外苯乙烯及其化合物傷亡案例，見表 1，表 2。

表 1 國內苯乙烯及其化合物傷亡案例

【財團法人工業技術研究院 環境與安全衛生技術發展中心 重大事故資料庫，<http://w3.itri.org.tw/accident/>】

日期	地點	傷亡情形	災害類型	化學物質
05/07/1994	高雄縣大發工業區 明諦實業 股份有限公司	1 死	爆炸、火災 (可燃性氣體爆炸)	苯乙烯
07/08/1995	高雄縣林園工業區 中美和石油化學 股份有限公司	—	火災	聚苯乙烯半成品
01/26/1996	嘉義縣新港鄉 台灣化學纖維 股份有限公司	1 死	爆炸 (可燃性氣體爆炸)	丙烯腈-丁二烯- 苯乙烯共聚物
07/27/1997	高雄縣大社鄉 國喬石油化學 股份有限公司	—	粉塵爆炸	丙烯腈-丁二烯- 苯乙烯共聚物
01/21/1998	高雄縣岡山交流道	0 死 4 傷-	洩漏、火災爆炸	苯乙烯
10/06/1999	嘉義縣民雄鄉 樺正實業 股份有限公司	1 傷	爆炸 (侷限空間氣體爆炸)	苯乙烯
08/15/2001	雲林縣麥寮鄉	1 傷	無洩漏	苯乙烯
05/21/2004	高雄縣大寮鄉 大發工業區 東締遊艇工廠	—	火災	苯乙烯
05/17/2005	高雄縣路竹鄉	1 傷	洩漏	苯乙烯

表 2 國外苯乙烯及其化合物傷亡案例

【美國化學安全與危害調查局<http://www.chemsafety.com/cir>】

日期	地點	傷亡情形	災害類型	化學物質
10/16/1966	加拿大	11 死 10 傷	爆炸	苯乙烯
06/27/1998	美國	1 傷	洩漏	1. 乙基苯 2. 苯乙烯

06/23/1999	美國	300 人撤離 2 死 4 傷	火災(蒸氣雲爆炸)	1. 苯乙烯 2. 丁二烯
07/25/1999	中國	-	爆炸	1. 苯乙烯 2. 三氯乙烯
09/13/1999	美國	300 人撤離 22 傷	洩漏	1. 苯乙烯
02/05/2000	中國	-	洩漏	1. 苯乙烯
03/14/2000	加拿大	800 人撤離	洩漏	1. 乙醇 2. 苯乙烯
03/27/2000	美國	1 死 71 傷	洩漏、火災、爆炸	1. 丁二烯 2. 環己烷 3. 苯乙烯
10/31/2000	法國	-	洩漏	1. 異丙醇 2. 過氧化丁酮 3. 苯乙烯
04/04/2001	中國	864 名學童中毒	洩漏	苯乙烯
04/17/2001	中國	人員無傷亡	洩漏	苯乙烯
10/29/2001	美國	100 戶家庭強制疏散	洩漏	苯乙烯
02/10/2003	中國	12 座行政村的萬餘村民 的飲水安全受到威脅	洩漏	苯乙烯
03/12/2003	南韓	1 死	爆炸	苯乙烯
04/08/2004	中國	8 傷	洩漏	苯乙烯
06/07/2004	加拿大	-	洩漏	苯乙烯
09/18/2004	荷蘭	-	火災	苯乙烯
10/13/2004	美國	-	火災	苯乙烯
11/16/2004	中國	-	洩漏	苯乙烯
06/30/2005	美國麻薩 諸塞州	-	火災	苯乙烯
08/05/2005	美國	-	火災	苯乙烯
08/09/2005	美國	-	火災	苯乙烯
08/17/2005	中國	-	洩漏	苯乙烯
08/28/2005	美國	-	火災	苯乙烯

災害發生的原因種類相當多，可以將其概分為人為因素、設備因素、環境因素，以及其它等因素，根據行政院勞工委員會的統計資料和有關研究顯示，其中人為因素所佔比例最高。分析上列的苯乙烯災害事故原因加以預防，可進一步避免災害發生，彙整上述的原因有下列因素：

1. 人為因素：人操作順序不當、安全衛生管理缺失、不正確的動火程序、不安全動作、不正確判斷、防護設備使用不當、工作機具使用錯誤、未能確實執行工作前之安全檢查、操作程序錯誤等，此多屬於不安全的動作或行爲。
2. 設備因素：機械故障、破裂/腐蝕、儀錶控制系統故障、壓力過高、過熱、異常反應、未能定期實施檢查維修工作、設計不良等。而在設備所引起之災害中，又以化學設備所佔比例最高，易引起化學災害之設備包括，鍋爐/加熱器、反應器、儲槽、壓力容器、混合攪拌機械、管線及附屬設備、泵及壓縮機、其它塔槽等。
3. 環境因素：則包括外界氣候、溫度、溼度等影響所造成之災害，以及不充份或不適當的照明、通風不良、機器設備佈置不當等不安全的環境因素。【行政院災害防救委員會 (National Disasters Prevention and Protection Commission, R.O.C.)】。

二、實驗設計

1. 藥品

苯乙烯($C_6H_5-CH=CH_2$) 99wt%、 α -甲基苯乙烯($C_6H_5C(CH_3)=CH_2$) 99wt% 及反- β -甲基苯乙烯($C_6H_5-CH=CH-CH_3$) 99wt%，苯甲醛(C_6H_5-CHO) 99wt%，取自Sigma-Aldrich，保存於4°C冰櫃。

2. 儀器

- (1). 微差掃描熱卡計 (型號：Mettler Teledo DSC 821°)

以微差掃描熱卡計對 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯加苯甲醛後進行昇溫實驗，藉由所得到之熱譜圖 (thermo curve) 獲得基本的熱力學分析數據，由放熱起始溫度 (exothermic onset temperature, T_0)、熱焓值及熱譜曲線等資料，可瞭解苯乙烯單體、 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯在受熱的環境下之熱危害特性。



圖 4 微差掃描熱卡計【徐章家，1994】

- (2). 多頻道微量熱卡計 (型號：Thermal Activity Monitor 3101/3102, TAM III)

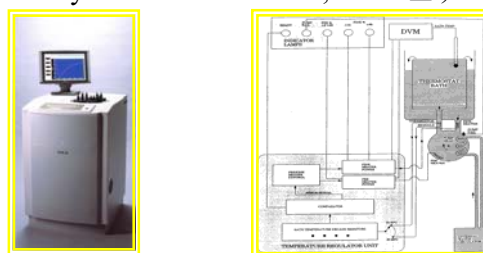


圖 5 多頻道微量熱卡計【Thermometric, 2006】

以多頻道微量熱卡計對苯乙烯單體、 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯做恆溫熱掃描分析，由熱譜圖獲得恆溫熱流、反應熱焓值等基本的热力學數據，另可求得熱流上昇速率、到達最大反應熱流時間 (time to maximum rate, TMR)、活化能 (activation energy, E_a) 等動力學數據。

三、結果與討論

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

α -甲基苯乙烯 (α -methylstyrene, AMS) 與 α -甲基苯乙烯加苯甲醛後之昇溫熱譜圖，見圖 6，其實驗數據見表 3。反- β -甲基苯乙烯 (trans- β -methylstyrene, TBMS) 與反- β -甲基苯乙烯加入苯甲醛之昇溫熱譜圖，見圖 7，其實驗數據見表 4。

由微差掃描熱卡計 (differential scanning calorimetry, DSC) 熱譜圖，圖 6 及表 3 所顯示， α -甲基苯乙烯未加入苯甲醛的放熱起始溫度約 138.2°C ，加入氧化物苯甲醛後放熱起始溫度提前約為 124.9°C ，由此可知 α -甲基苯乙烯在儲存過程裡如有氧化物苯甲醛之生成，在製程溫度上小心控制，避免因苯甲醛存在於製程中，導致達到放熱起始溫度。由圖 7 及表 4 顯示反- β -甲基苯乙烯未加入苯甲醛的放熱起始溫度約 89.7°C ，加入氧化物苯甲醛後放熱起始溫度卻延後至 109°C ，由此

可知反- β -甲基苯乙烯在儲存過程裡如有氧化物苯甲醛之生成對製程並不會影響其安全性。

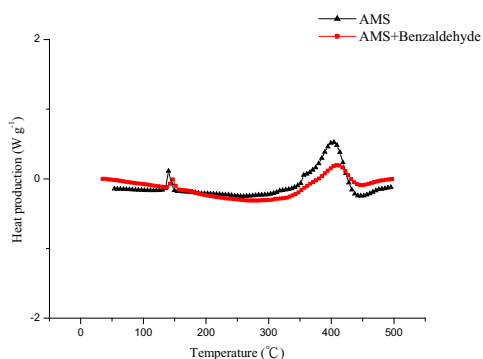


圖 6 α -甲基苯乙烯與 α -甲基苯乙烯加入苯甲醛後之昇溫 (4°C min^{-1}) 熱譜圖

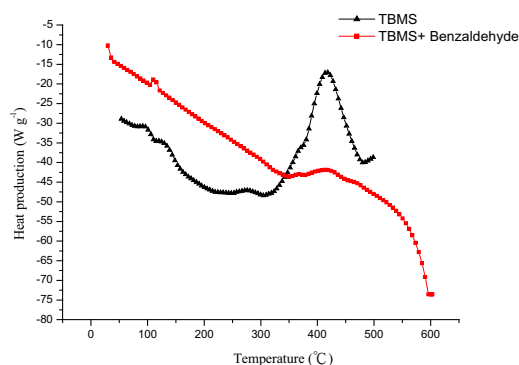


圖 7 反- β -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯加入苯甲醛之昇溫 (4°C min^{-1}) 熱譜圖

表 3 α -甲基苯乙烯與 α -甲基苯乙烯加入苯甲醛昇溫掃描 ($4^{\circ}\text{C min}^{-1}$) 實驗數據

樣品	重量 (W , mg)	二聚合反應			熱聚合反應			總放熱量 (Q_{total} , J g^{-1})
		放熱起 始溫度 (T_0 , $^{\circ}\text{C}$)	反應熱 (ΔH , J g^{-1})	放熱尖 峰溫度 (T_{max} , $^{\circ}\text{C}$)	放熱起 始溫度 (T_0 , $^{\circ}\text{C}$)	反應熱 (ΔH , J g^{-1})	放熱尖 峰溫度 (T_{max} , $^{\circ}\text{C}$)	
α -甲基苯乙烯	6.9	138.2	19.5	142.2	360.2	264.8	405.8	284.3
α -甲基苯乙烯	2.3	124.9	19.1	126.8	276.2	370.2	393.4	389.3
+ 苯甲醛	2.2							

表 4 反- β -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯加入苯甲醛昇溫掃描 ($4^{\circ}\text{C min}^{-1}$) 實驗數據

樣品	重量 (W , mg)	二聚合反應			熱聚合反應			總放熱量 (Q_{total} , J g^{-1})
		放熱起 始溫度 (T_0 , $^{\circ}\text{C}$)	反應熱 (ΔH , J g^{-1})	放熱尖 峰溫度 (T_{max} , $^{\circ}\text{C}$)	放熱起 始溫度 (T_0 , $^{\circ}\text{C}$)	反應熱 (ΔH , J g^{-1})	放熱尖 峰溫度 (T_{max} , $^{\circ}\text{C}$)	
反- β -甲基苯乙烯	5.1	89.7	42.6	109.0	388.5	249.3	439.9	291.9
反- β -甲基苯乙烯	2.6	109.0	17.1	112.3	352.7	221.6	530.8	238.7
+ 苯甲醛	2.5							

2. 多頻道微量熱卡計 III (thermal activity monitor 3101/3102, TAM III)

以多頻道微量熱卡計進行實驗，本實驗選擇 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯及 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯混合苯甲醛為實驗樣品，得到其熱力、動力參數及考慮反應所需時間因素，恆溫圖譜如圖 8 至 11 所示。實驗數據如表 5,6。

由多頻道微量熱卡計 III 維持一絕佳恆溫環境，偵測樣品 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯分別混合苯甲醛，以恆溫 80、90、100°C 下的放熱現象，並維持放熱環境之穩定，比較 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯和加入苯甲醛後的放熱現象。由圖 8 至 11，表 5,6 顯示 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯反應最大的熱流會隨著溫度的上昇而增加，溫度愈高反應過程會出現較陡峭的波峰；相反的溫度愈低反應波峰較晚出現也較為平緩，相對的如果以 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯和加入苯甲醛後可發現在同一恆溫溫度下，加入苯甲醛後的 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯它的尖峰時間與反應時間都相繼縮短，但加入苯甲醛後的 α -甲基苯乙烯與反- β -

甲基苯乙烯之熱能以每公克所釋放出的熱能卻降低，顯現出苯甲醛會加快 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯的反應時間，但在總熱能的釋放並不會隨之提高。

以多頻道微量熱卡計 III 實驗結果，套用阿瑞尼士方程式(Arrhenius equation) 計算其活化能 (activation energy, E_a) 分別為， α -甲基苯乙烯其活化能為 5.8 (kJ mole^{-1})、 α -甲基苯乙烯混合苯甲醛其活化能為 19.6 (kJ mole^{-1})、反- β -甲基苯乙烯其活化能為 14.2 (kJ mole^{-1})與反- β -甲基苯乙烯混合苯甲醛其活化能為 10.4 (kJ mole^{-1})。

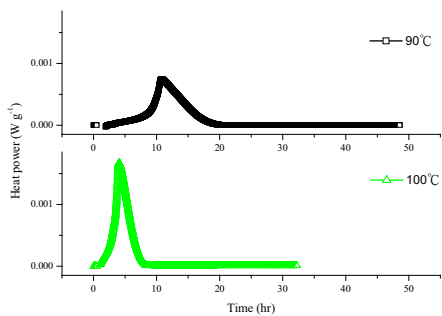


圖 8 α -甲基苯乙炔於恆溫 (90 與 100°C) 之多頻道微量熱卡計圖譜

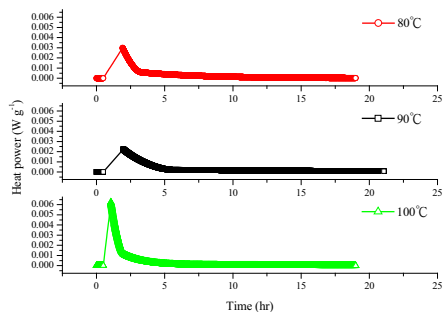


圖 10 反- β -甲基苯乙炔於恆溫 (80, 90 與 100°C) 之多頻道微量熱卡計圖譜

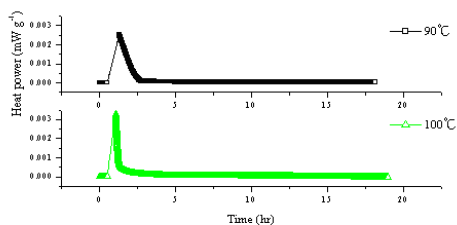


圖 9 α -甲基苯乙炔混合苯甲醛於恆溫 (90 與 100°C) 之多頻道微量熱卡計圖譜

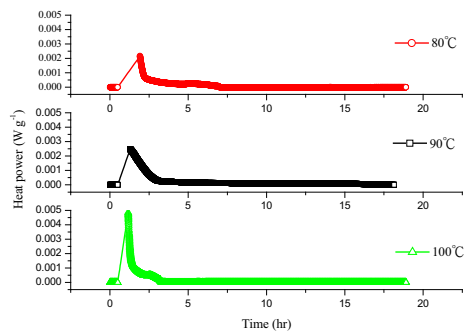


圖 11 反- β -甲基苯乙炔混合苯甲醛於恆溫 (80, 90 與 100°C) 之多頻道微量熱卡計圖譜

表 5 α -甲基苯乙烯與 α -甲基苯乙烯混合苯甲醛恆溫之多頻道微量熱卡計實驗數據

日期	樣品	重量 (g)	容器	溫度 (°C)	到達尖峰時間 (TMR) (hr)	反應時間 (hr)	熱能 (J g ⁻¹)
970222	α -甲基苯乙烯	(0.5440 g)	Glass	90	11.2	20.1	15.3
970222	α -甲基苯乙烯 + 苯甲醛	(0.2710 g) (0.3225 g)	Glass	90	1.2	2.4	10.3
970218	α -甲基苯乙烯	(0.5296 g)	Glass	100	4.9	8.4	16.1
970218	α -甲基苯乙烯 + 苯甲醛	(0.2731 g) (0.3181 g)	Glass	100	1.1	1.9	7.4

表 6 反- β -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯混合苯甲醛恆溫之多頻道微量熱卡計實驗數據

日期	樣品	重量 (g)	容器	溫度 (°C)	到達尖峰時間 (TMR) (hr)	反應時間 (hr)	熱能 (J g ⁻¹)
970224	反- β -甲基苯乙烯	(0.5363 g)	Glass	80	1.9	12.3	20.5
970224	反- β -甲基苯乙烯 + 苯甲醛	(0.2776 g) (0.3215 g)	Glass	80	2.3	8.3	19.1
970222	反- β -甲基苯乙烯	(0.5435 g)	Glass	90	1.8	8.5	24.7
970222	反- β -甲基苯乙烯 + 苯甲醛	(0.2736 g) (0.3259 g)	Glass	90	1.4	7.3	14.2
970218	反- β -甲基苯乙烯	(0.5378 g)	Glass	100	1.2	5.3	23.3
970220	反- β -甲基苯乙烯 + 苯甲醛	(0.2766 g) (0.3207 g)	Glass	100	1.2	4.9	12.6

四、結論

1. 根據本實驗結果可得知苯乙烯受氧化反應後，形成之苯甲醛與其衍生物 α -甲基苯乙烯或反- β -甲基苯乙烯混合將影響其本身之熱反應。
2. 由微差掃描熱卡計 (differential scanning calorimetry, DSC) 熱譜圖之圖 6 與表 3 顯示， α -甲基苯乙烯加入氧化物苯甲醛後放熱起始溫度會提前，由此可知 α -甲基苯乙烯在儲存過程裡如有氧化物苯甲醛之生成必須在製程溫度上小心控制，避免因苯甲醛存在於製程中，導致達到放熱起始溫度。由圖 7 與表 3 顯示反- β -甲基苯乙烯加入氧化物苯甲醛後放熱起始溫度會延後，由此可知反- β -甲基苯乙烯在儲存過程裡如有氧化物苯甲醛之生成對製程並不會影響其安全性。
3. 由多頻道微量熱卡計 III 以恆溫 80、90 與 100°C，比較 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯和加入苯甲醛後的放熱現象。由實驗得知 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯反應最大的熱流會隨著溫度的升高而增加，溫度愈高反應過程會出現較陡峭的波峰，相較如果以 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯和加入苯甲醛後可發現在同一恆溫溫度下，加入苯甲醛後之 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯其尖峰時間與反應時間都相繼縮短，但加入苯甲醛後之 α -甲基苯乙烯與反- β -

甲基苯乙烯之熱能以每公克所釋放出之熱能卻降低，顯現出苯甲醛會加快 α -甲基苯乙烯與反- β -甲基苯乙烯的反應時間，但在總熱能之釋放並不會隨之提高。

4. 以多頻道微量熱卡計 III 實驗結果，套用阿瑞尼士方程式 (Arrhenius equation) 計算其活化能 (activation energy, E_a) 分別為， α -甲基苯乙烯其活化能為 5.8 (kJ mole^{-1})、 α -甲基苯乙烯混合苯甲醛其活化能為 19.6 (kJ mole^{-1})、反- β -甲基苯乙烯其活化能為 14.2 (kJ mole^{-1})與反- β -甲基苯乙烯混合苯甲醛其活化能為 10.4 (kJ mole^{-1})。

五、建議

1. 未來建議可採用氣相層析 (gas chromatography, GC) 與熱重分析儀 (thermogravimetric analysis, TGA)，推估氧化物苯甲醛的加入後之熱力學與動力學方程式之研究探討，得知其反應的變化及其熱力學與動力學數據，藉此求得相關活化能方程式。
2. 以 TAM III 恆溫或不同溫度如 70、75、85、95°C 以多變數得知其變化情形，再以高溫灰化爐 (blast furnace)，持續進行不同溫度狀態下之反應變化，求其相關熱力學與動力學數據。
3. 未來可以苯乙烯其它之衍生物鄰-甲基苯乙烯 (ortho - methylstyrene, OMS)、間-甲基苯乙烯 (meta-methylstyrene, MMS)

與對 - 甲基苯乙炔 (para-methylstyrene,PMS)以等比例混合苯甲醛或甲醛做為探討。

參考文獻

- [1]Brighton, C. A., Pritchard, G., A. Skinner, 1979, Styrene Polymers: Technology and Environmental Aspects, Applied Science Publishers, Ltd., London, UK, pp. 1-14.
- [2]尤浚達, 2005, 石化工業年鑑, 工研院產經中心出版, 頁 4-9。
- [3]杜逸興、高振山, 1997, 「製程反應失控案例分析」, 化工技術, 第 42 卷, 第 1 期, 頁 15-27。
- [4]Sun, Q., Farneth, W. E., and Harmer, M. A., 1996, “Dimerization of α -Methylstyrene (AMS) Catalyzed by Sulfonic Acid Resins: A Quantitative Kinetic Study”, *Journal of Catalysis*, Vol. 164, pp. 62-69.
- [5]Amos, J. L., Coulter, K. E., and Tennant, F. M., α -Methylstyrene, Chapter 15 of *Styrene, Its Polymers, Copolymers, and Derivatives*, eds. R. H. Boundy and R. F. Boyer (Hafner), Rheinhold, New York, USA (1952).
- [6]Sigma-Aldrich, Material Safety Data Sheet (MSDS).
- [7]財團法人工業技術研究院 環境與安全衛生技術發展中心 重大事故資料庫, <http://w3.itri.org.tw/accident/>。
- [8]美國化學安全與危害調查局, <http://www.chemsafety.com/cir>。
- [9]行政院災害防救委員會 (National Disasters Prevention and Protection Commission, R.O.C.), <http://www.ndppc.nat.gov.tw/>。
- [10]徐章家, 1994, 微差掃描熱卡計 (METTLER DSC25) 標準操作方法 (技術手冊), 經濟部技術處 財團法人工業技術研究院 環境與安全衛生技術發展中心。
- [11]Thermometric AB and Scitech Software AB, Sweden 2006.
- [12]European Chemical Industry Council, 2000.