

# 聚苯乙烯合成工艺热危险性研究

贾学坤<sup>1</sup>, 王文和<sup>1,2\*</sup>, 李志涌<sup>1</sup>, 马宇驰<sup>3</sup>

(1. 重庆科技大学安全科学与工程学院, 重庆 401331; 2. 重庆市安全生产科学研究院, 重庆 401331;  
3. 重庆阁睿斯工程科技有限公司, 重庆 401329)

**摘要:** 为了研究聚苯乙烯合成工艺聚合反应的热危险性, 利用反应量热仪(RC1mx)研究聚合反应过程的热效应; 利用绝热加速量热仪(ARC)测试聚合反应前后混合物料的绝热分解特性, 并开展动力学研究。RC1mx实验结果表明, 聚合反应总放热量为 82.612 kJ, 绝热温升  $\Delta T_{ad}$  为 152.6°C, 最高合成反应温度为 252.6°C, 技术最高温度为 146°C。ARC实验结果表明, 聚合反应混合物料的绝热过程分为 2 个阶段: 第 1 阶段放热在 62~118°C, 绝热温升为 56°C; 第 2 阶段放热在 118~145°C, 绝热温升为 27°C。根据 ARC 实验第 1 阶段绝热分解动力学分析, 得到表观活化能为 120.55 kJ/mol, 指前因子  $A$  为  $36.5 \text{ min}^{-1}$ , 求得失控反应最大反应速率时间。根据 RC1mx 和 ARC 实验结果对聚苯乙烯合成工艺聚合反应进行了热危险性评估。

**关键词:** 安全工程; 聚苯乙烯; 热失控; 反应量热仪; 绝热温升; 绝热加速量热仪; 反应动力学

中图分类号: TQ325.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S2-0246-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.044

## Research on thermal hazards in polystyrene synthesis process

JIA Xue-kun<sup>1</sup>, WANG Wen-he<sup>1,2\*</sup>, LI Zhi-yong<sup>1</sup>, MA Yu-chi<sup>3</sup>

(1. College of Safety Science & Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China; 2. Chongqing Academy of Safety Science and Technology, Chongqing 401331, China;  
3. Chongqing Grandstar Engineering Technology Co., Ltd., Chongqing 401329, China)

**Abstract:** In order to study thermal hazard in polymerization reaction in polystyrene synthesis process, reaction calorimeter (RC1mx) is utilized to study thermal effect of polymerization reaction process, adiabatic accelerated calorimeter (ARC) is employed to test the adiabatic decomposition characteristics of the mixture materials before and after polymerization reaction and to carry out kinetic study. RC1mx test results show that total exothermic heat released from the polymerization reaction is 82.612 kJ, adiabatic temperature lift  $\Delta T_{ad}$  is 152.6°C, the highest synthetic reaction temperature is 252.6°C, and the highest technical temperature is 146°C. ARC experiments show that the adiabatic process of polymerization reaction mixture materials is divided into two phases. The first phase releases exothermic heat in the range of 62–118°C, with an adiabatic temperature rise of 56°C. The second phase release exothermic heat in the range of 118–145°C, with an adiabatic temperature rise of 27°C. According to kinetic analysis on the adiabatic decomposition in stage 1 of ARC experiment, the apparent activation energy obtained is 120.55 kJ·mol<sup>-1</sup>, and the finger-forward factor  $A$  is  $36.5 \text{ min}^{-1}$ , which is used to find the time of maximum reaction rate of the runaway reaction. Based on the results from RC1mx and ARC experiments, thermal hazard in polystyrene polymerization reaction is evaluated.

**Key words:** safety engineering; polystyrene; thermal runaway; reaction calorimetry; adiabatic temperature rise; adiabatic accelerated calorimetry; reaction kinetics

聚苯乙烯是由苯乙烯单体经自由基加聚反应合成的聚合物, 具有优良的绝热、绝缘和透明性, 广泛应用于有机玻璃、ABS 树脂、电子电器和其他工程塑料等领域<sup>[1-4]</sup>。目前, 聚苯乙烯树脂的工业生产方法主要是本体聚合法和悬浮聚合法<sup>[5]</sup>。本体聚合工艺是以苯乙烯为单体, 添加少量的乙苯作溶剂, 采用热引发或引发剂引发的聚合方法<sup>[6]</sup>。本体聚

合法具有产品纯度高、相对分子质量分布宽、电性能和光学性能优越等特点<sup>[7]</sup>。然而苯乙烯并不稳定, 在较低的温度下就会引发聚合, 并释放大量的热量, 因此, 在储存、运输过程中容易发生热失控<sup>[8]</sup>。此外, 聚合反应是典型的强放热反应, 其产物具有高黏度、易形成局部热点等特点, 若条件控制不当或发生误操作, 容易造成反应热失控, 最终导致反应器破

收稿日期: 2024-03-29; 修回日期: 2024-07-07

基金项目: 重庆科技学院研究生科技创新计划项目(YKJXC2220705)

作者简介: 贾学坤(1991-), 男, 硕士生, 工程师, 研究方向为油气化工过程安全, xk\_jia@163.com; 王文和(1980-), 男, 博士, 教授, 研究方向为油气化工过程安全, 通讯联系人, wangwenhe518@163.com。

坏,甚至燃烧、爆炸事故<sup>[9-10]</sup>。近年来,在美国和亚洲曾发生多起苯乙烯聚合热失控事故<sup>[11]</sup>。根据美国化学品安全与危害调查委员会(CSB)对反应性化学品事故的调查报告,热失控事故占有事故的35%<sup>[12]</sup>。2020年5月7日,印度维萨卡帕特南发生一起由苯乙烯热失控及挥发的苯乙烯气体造成的特别重大事故,造成12人死亡,580多人受伤<sup>[13]</sup>。因此,为了确保聚苯乙烯生产的安全性,对苯乙烯的热稳定性和聚合过程进行研究是极其必要的。

苯乙烯聚合工艺引起了许多学者的关注。他们通过讨论苯乙烯聚合过程中温度和压力之间的关系<sup>[14-16]</sup>,研究了聚合反应热失控的敏感性。苯乙烯聚合实验研究包括引发剂、抑制剂、引发方法和单体质量分数。Chen等<sup>[17]</sup>使用微量热仪在50~85℃的低温下对苯乙烯与各种引发剂的本体聚合过程进行了研究。此外,利用差示扫描量热仪(DSC)测量了不同引发剂进行聚合反应的温度-时间曲线,并计算了表观活化能和聚合热。Liao等<sup>[18]</sup>讨论了各种浓度的抑制剂对苯乙烯失控反应的影响,并获得了综合热动力学和安全参数。Wang等<sup>[19]</sup>通过研究热引发和引发剂引发苯乙烯本体聚合反应之间的差异发现,引发剂引起的初始放热温度低于热引发的温度。Zhao等<sup>[20]</sup>利用DSC研究了不同单体质量分数的苯乙烯聚合反应的放热行为,发现单体质量分数越高,聚合过程热失控的风险越大。Zhou等<sup>[21]</sup>利用反应量热仪(RC1e)研究了聚丙烯基醚聚合反应热失控的敏感性,根据相关标准得出热失控的严重程度为2级,风险为3级。Cui等<sup>[22]</sup>利用数值模拟的方法研究了苯乙烯聚合的热失控风险,用计算流体力学(CFD)的方法研究了苯乙烯聚合过程中的热风险,模拟了搅拌速率、冷却温度和冷却介质流速对热失控的影响。Jiang等<sup>[23]</sup>利用动力学模型模拟了苯乙烯聚合的绝热过程,预测了热失控情况下的反应器温度。Jiang等<sup>[24]</sup>使用计算流体动力学方法模拟了苯乙烯聚合过程和失控反应的有效抑制,并研究了叶轮速度和黏度的影响。然而大多数研究通过建立模型数值模拟聚合过程的放热行为,却很少实际测量苯乙烯聚合反应的热危险性。

笔者以苯乙烯本体聚合工艺为研究对象,对由偶氮二异丁腈(AIBN)引发苯乙烯本体聚合的反应机理进行研究;利用差示扫描量热仪(DSC)分析聚苯乙烯合成工艺过程中的物料和聚合产物的热稳定性;此外,还通过绝热加速量热仪(ARC)对绝热条

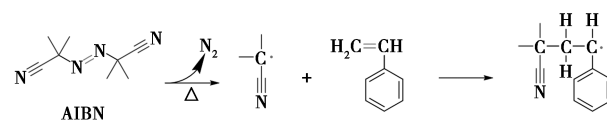
件下苯乙烯的聚合过程进行了研究,并使用全自动反应量热仪(RC1mx)对化学反应过程进行热风险分析,获取了反应热( $\Delta H$ )、绝热温升( $\Delta T_{ad}$ )、合成反应的最高温度(MTSS)和表观活化能等热力学参数,最终确定聚合工艺的危险度。

## 1 实验设计

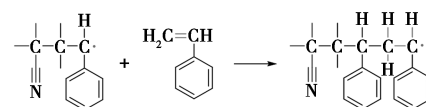
### 1.1 工艺路线

聚苯乙烯合成工艺是自由基聚合反应,包含链引发、链增长和链终止3个基元反应。其中链引发分为2个阶段:一是引发剂(AIBN)受热分解产生初级自由基;二是初级自由基进攻苯乙烯单体,与单体结合形成单体自由基。

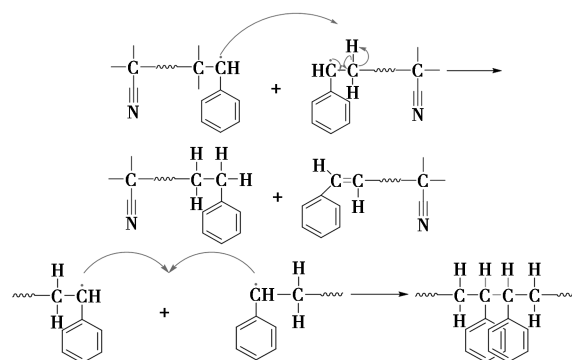
链引发:



链增长:



链终止:



为了更好地研究聚苯乙烯合成工艺的热危险性,采用聚苯乙烯的工业合成工艺,用RC1mx反应量热仪进行聚合过程的放热特性研究,利用ES-ARC绝热加速量热仪对反应物料和聚合产物热稳定性进行绝热实验,测得热失控反应到达最大反应速率的时间,并对工艺进行风险评估。其技术路线图如图1所示。

### 1.2 实验材料和仪器

苯乙烯(AR,纯度 $\geq 99\%$ ,含有15  $\mu\text{g/g}$ 的TBC作为阻聚剂)、乙苯(AR,纯度 $\geq 99\%$ )、AIBN(AR,纯度 $\geq 98\%$ ),上海麦克林生化科技股份有限公司生产。苯乙烯、AIBN和乙苯按原样使用,均未进一步提纯。

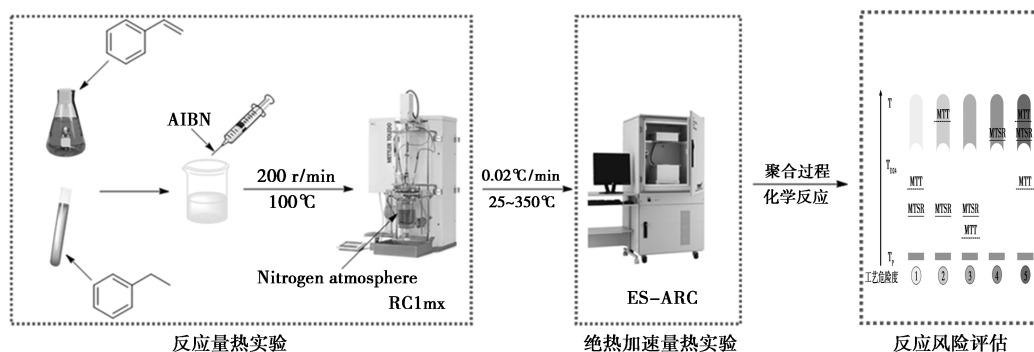


图 1 技术路线图

全自动反应量热仪, RC1mx 型, 瑞士梅特勒-托利多公司生产; 绝热加速量热仪, ES-ARC 型, Thermal Hazard Technology (Bletchley, U. K.) 公司生产。

### 1.2.1 反应量热实验

将 240 g 苯乙烯与 36 g 乙苯混合并投入反应釜中, 利用氮气置换反应釜中的空气, 开启搅拌并设置转速为 200 r/min。保持反应釜的温度为 40°C, 对原料液进行自动校准, 测试反应体系的比热容 ( $c_p$ ) 和传热系数 ( $U$ )。控温后以 1 K/min 的加热速率升温至正常工艺温度 100°C, 搅拌 10 min。随后一次性加入 1.2 g 引发剂 (AIBN) 进行聚合反应, 继续反应 4.5 h 后, 停止反应, 对反应液体系再次进行校准<sup>[25]</sup>, 反应过程中的温度和热量由反应量热仪监控记录。待体系稳定后, 将体系降温至 25°C, 对反应后混合物料进行基本参数测试。结束测试, 对反应混合物料进行取样做物质稳定性测试以及后续的绝热实验。

### 1.2.2 绝热实验

取 2.451 g 苯乙烯、乙苯和 AIBN 的混合物, 采用 H-W-S (加热-等待-扫描) 模式进行绝热实验。测试仪器为 ES-ARC 型绝热加速量热仪, 检测灵敏度为 0.02°C/min, 温度范围为 25~350°C, 升温台阶为 10 K, 等待时间为 30 min, 测试样品池为 1/4 哈式合金小球。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应量热实验分析

通过反应量热仪 (RC1mx) 对聚苯乙烯合成工艺过程中的吸放热情况进行分析<sup>[26]</sup>。本次实验使用 RC1mx 全自动反应量热仪并配有 1 L 玻璃常压反应釜 (AP01)、哈氏合金锚式搅拌器、25 W 哈氏合金加热器和哈氏合金温度传感器。该仪器可自动记录反应的热数据, 如反应釜温度 ( $T_r$ )、夹套内硅油

的温度 ( $T_j$ ) 和反应放热速率 ( $q_r$ ) 等。经全自动反应量热仪测得的数据如表 1 所示。

表 1 实验测试参数与比热容

测试时刻	温度/ °C	传热系数 ( $U_A$ )/ ( $W \cdot K^{-1}$ )	比热容 ( $c_p$ )/ [ $J \cdot (g \cdot K^{-1})$ ]	放热量/ kJ	总投料 质量/g
添加 AIBN 前	70	2.6510	2.0701	—	276
添加 AIBN 后	100	2.1468	1.9520	82.612	277.2

加入引发剂 AIBN 之前, 反应体系在 70°C 左右出现缓慢放热趋势; 体系温度升高至 100°C 时加入引发剂 AIBN, 热流曲线快速上升, 最大瞬时速率达到 96.5 W, 随后热流迅速下降并逐渐趋于规律性平稳。对 AIBN 的稳定性进行分析, 该阶段伴随物料分解的聚合反应同时进行。反应进行 160 min 后, 热流曲线缓慢上升, 随后逐渐下降, 最终在 4 h 到达热平衡状态。这是由于随着反应的进行, 单体分子和引发剂的浓度降低, 苯乙烯的转化率增大, 体系的黏度逐渐变大, 在聚合反应中期, 由于聚合热难以移除, 导致自由基双基终止困难, 使得链终止速率降低, 出现自动加速现象。RC1mx 实验的测试结果与 ARC 的绝热量热实验表现出良好的一致性。聚合反应过程放热数据曲线如图 2 所示。

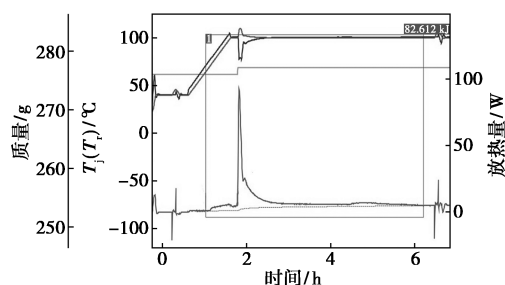


图 2 反应过程的数据曲线

放热过程热流曲线积分如图 3 所示, 通过分析

得出本反应的放热总量。计算可知,升温阶段放热量为 6.555 8 kJ,保温反应阶段放热量为 76.056 2 kJ,聚合反应放热总量为 82.612 kJ,参与反应的原料总量为 241.2 g,因此该反应的比放热量为 344.2 J/g。

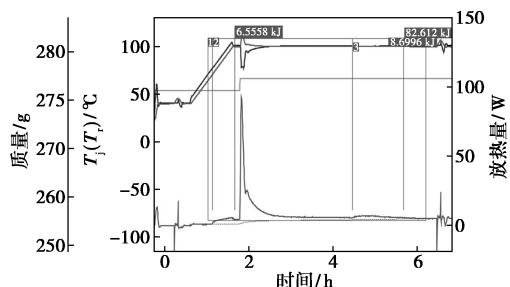


图3 放热过程数据曲线

绝热条件下,反应体系能达到的最高温度与反应物料的累积程度相关,反应物料的累积度越大,反应发生热失控后,体系能达到的最高反应温度越高。通过全自动反应量热仪进行实验得到以下反应数据:聚合反应过程中,工艺温度  $T_p$  为 100℃;该反应物料前期苯乙烯一次性加入反应体系,物料累积度  $X_{ac}$  为 100%,可通过式(2)、式(3)分别计算绝热温升 ( $\Delta T_{ad}$ ) 和目标反应最高温度 ( $MTSR$ )。

$$Q_r = \int_{t_0}^{t_{end}} q_r dt \quad (1)$$

$$\Delta T_{ad} = Q_r / (mc_p) = \left( \int_{t_0}^{t_{end}} q_r dt \right) / (mc_p) \quad (2)$$

$$MTSR = T_p + X_{ac} \cdot \Delta T_{ad} \quad (3)$$

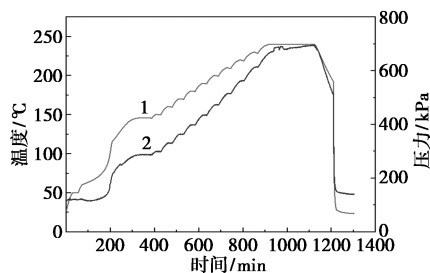
式中: $Q_r$  为总放热量, kJ;  $t_0$  为反应开始时刻;  $t_{end}$  为反应结束时刻;  $m$  为反应体系的质量, g;  $c_p$  为反应的比热容, J/(g·K)。

经计算可知:  $\Delta T_{ad} = 152.6^\circ\text{C}$ ,  $MTSR = 252.6^\circ\text{C}$ 。

## 2.2 绝热实验结果分析

### 2.2.1 聚合过程绝热实验研究

通过绝热量热实验(ARC)获得苯乙烯聚合过程中温度和压力随时间的变化曲线,如图4所示。从图4中可以看出,聚合体系在 62℃左右开始放热,放热结束温度为 145.2℃,测试绝热温升为

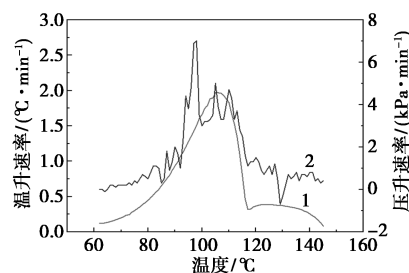


1—温度曲线;2—压力曲线

图4 时间-温度、时间-压力曲线

83.2℃,经过热惯量因子修正后,理想绝热温升为 197.4℃,当反应产生的热量全部用于加热物料体系本身时,瞬间温度可快速达到 259.4℃。放热过程放热量为 408.541 J/g,反应放热量较大,具有较高的潜在爆炸危险性。反应结束冷却回归后有 135.9 kPa 的压力残留,表明反应过程中有不凝性气体产生。

温度-温升速率和温度-压升速率曲线如图5所示。从图5中可以看出,苯乙烯聚合过程分为2段进行:在第1段中,温度区间范围是 62~118℃,温升速率随温度先缓慢升高后快速下降,绝热温升为 56℃,温升速率最大值为 1.996℃/min,压升速率最大值为 7.4 kPa/min;在第2段中,温度区间范围是 118~145℃,绝热温升为 27℃,温升速率的最大值为 0.38℃/min,压升速率的最大值为 3.0 kPa/min。



1—温升速率曲线;2—压升速率曲线

图5 温度-温升速率曲线和温度-压升速率曲线

通过绝热加速量热仪(ARC)实验所测得的数据分别对苯乙烯聚合过程的不同阶段进行线性拟合,确定反应级数和表观活化能。

在绝热条件下,化学反应放热产生的部分热量用于加热容器和周围环境。因此,热惯性系数可定义为:

$$\varphi = (m_s C_{PS} + m_B C_{PB}) / (m_s C_{PS}) \quad (4)$$

反应热计算式为:

$$\Delta H = \varphi m_s C_{PS} \Delta T_{ad} \quad (5)$$

绝热温升计算式为:

$$\Delta T_{ab}' = \varphi \Delta T_{ad} H \quad (6)$$

绝热加速量热仪的温升速率方程为:

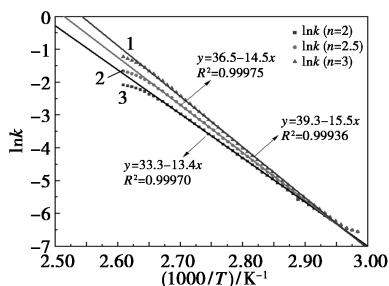
$$k = (dT/dt) / \{ (T_{max} - T_{star}) [ (T_{max} - T) / (T_{max} - T_{star}) ]^n \} \quad (7)$$

由 Arrhenius 方程可得:

$$\ln k = \ln A - (E_a / RT) \quad (8)$$

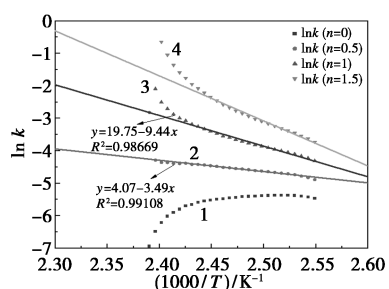
聚合前期热动力学曲线如图6所示。从图6可知,当反应级数为 2.5 时,第1段反应曲线呈现较好的线性关系;聚合中期热动力学曲线如图7所示。从图7可知,当反应级数为 0.5 时,第2段反应曲线

呈现较好的线性关系。其热力学参数如表 2 所示。



1—ln k(n=2); 2—ln k(n=2.5); 3—ln k(n=3)

图 6 聚合前期热动力学曲线



1—ln k(n=0); 2—ln k(n=0.5); 3—ln k(n=1); 4—ln k(n=1.5)

图 7 聚合中期热动力学曲线

表 2 热力学参数

反应阶段	线性关系式	R <sup>2</sup> 值	表观活化能(E <sub>a</sub> )/ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	A/ min <sup>-1</sup>
第 1 段	y = 36.5 - 14.5x	0.999 75	120.55	36.50
第 2 段	y = 4.07 - 3.49x	0.991 08	29.02	4.07

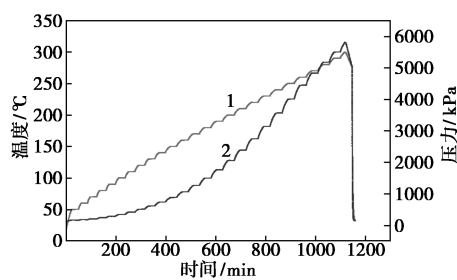
通过对自放热阶段 2 个放热段的不同温升速率表征以及 2 个反应段的活化能拟合结果比较可知,该自放热过程中出现了 2 个反应过程。结合对苯乙烯聚合机理过程的解析,猜测第 1 个阶段为聚合反应前期,引发剂(AIBN)分解产生初级自由基引发苯乙烯单体聚合阶段;第 2 个阶段为聚合中期,由于反应体系黏度增加,导致自由基扩散受到抑制,因凝胶效应而产生自动加速现象。

### 2.2.2 聚合产物热稳定性研究

对反应终点体系物料进行分解动力学分析,获得绝热条件下最大反应速率到达时间( $TMR_{ad}$ ),用于开展可能性评估,并获取绝热条件下最大反应速率到达时间为 24 h 对应的温度( $T_{D24}$ ),进行反应危险度评估<sup>[27]</sup>。绝热加速量热测试过程中的放热量除了被物料吸收,测试体系也会吸收部分热量, $TMR_{ad}$ 计算式为:

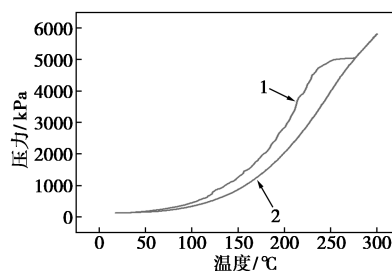
$$TMR_{ad} = (c_p RT_0^2)/(q_{T_0} E\phi) - (c_p RT_m^2)/(q_m E\phi) \quad (9)$$

聚合产物的时间-温度-压力曲线如图 8 所示,温度-压力曲线如图 9 所示。从图 8、图 9 可知,反应体系终点物料在绝热条件下没有分解放热,说明聚合产物较为稳定,结合 DSC 聚合产物的热稳定综合分析,推导  $T_{D24} \geq 300^\circ\text{C}$ 。



1—温度; 2—压力

图 8 聚合产物的时间-温度-压力曲线



1—冷却回归曲线; 2—升温过程曲线

图 9 温度-压力曲线

### 2.3 反应危险评估

聚合反应最大反应速率时间  $TMR_{ad}$ 是指在绝热情况下,以  $MTSR$  为起始温度引发二次分解反应达到最大反应速率的时间,也称为致爆时间,与温度  $T$  的关系满足:

$$\ln t = E_a/RT - \ln A \quad (10)$$

式中: $t$ 为  $TMR_{ad}$ 。由于样品池对绝热参数有较大的影响,因此求得的  $TMR_{ad}$ 需要用惰性因子  $\phi$  来修正:

$$TMR_{ad}' = TMR_{ad}/\phi \quad (11)$$

式中: $TMR_{ad}'$ 为修正后的致爆时间,由式(10)~式(11)可得出修正后反应最大速率到达时间为工艺温度  $T_p$  为  $100^\circ\text{C}$  时对应的时间,即 2.06 min。

Stoessel 定义了技术最高温度  $MTT$ <sup>[28]</sup>。对于常压体系,技术最高温度为反应体系溶剂或混合物料的沸点;对于密闭体系而言,技术最高温度为体系最大承受压力所对应的温度。聚苯乙烯合成工艺聚合反应过程体系敞口,且反应过程体系回流,故技术极限温度取体系回流温度,  $MTT = 146^\circ\text{C}$ 。

依据《精细化工反应安全风险评估规范》GB/T

43200—2022<sup>[29]</sup>对聚苯乙烯合成工艺过程进行危险度分级。结合绝热量热实验数据、反应量热实验数据,得到工艺操作温度  $T_p$  为 100℃、技术最高温度  $MTT$  为 146℃、失控体系最大反应速率到达时间  $TMR_{ad}$  为 24 h 对应的温度  $T_{D24} \geq 300℃$ ,以及失控体系达到的最高温度  $M TSR$  为 252.6℃。得出  $T_p < MTT < M TSR < T_{D24}$  可以确定工艺反应过程的反应安全风险等级为 3 级,存在冲料和分解风险。反应工艺危险度等级评估结果如图 10 所示。

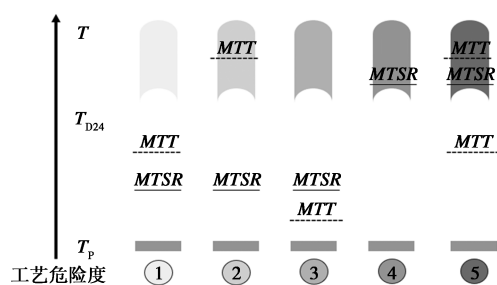


图 10 反应工艺危险度等级评估

### 3 结论

利用绝热温升 ( $\Delta T_{ad}$ ) 对失控反应的严重度进行评估,绝热加速量热 (ARC) 实验测得的  $\Delta T_{ad} = 197.4℃$ ,反应量热仪 (RC1mx) 实验测得的  $\Delta T_{ad} = 152.6℃$ ,失控反应严重度分级为 2 级。由于 RC1mx 进行的是高温等温量热实验,在加料以及保温等过程中存在部分的热量损失,故 RC1mx 测得绝热温升略低于 ARC 测试结果。在反应热失控的情况下, $M TSR$  高于体系沸腾温度,因此反应设备应配备冷却传热装置和安全阀,避免冲料。针对聚苯乙烯合成工艺的热危险性,提出如下建议和措施:

(1)降低引发剂加入聚合反应釜的反应温度,使反应在低温下聚合,防止引发剂分解放热导致反应体系温度急剧升高。

(2)设置反应釜温度超温连锁控制装置及紧急泄放系统,采用安全阀和爆破片串联的形式,当反应体系超压,立即泄放系统的压力。

(3)设置紧急淬灭系统和紧急停止装置,紧急情况下添加聚合终止剂,避免因热失控而造成冲料和爆炸的风险。

(4)苯乙烯和乙苯的闪点较低,有燃爆风险,使用前应将反应釜内空气充分惰化;降低介质在物料输送管道内的流速,且采用防静电管路运输保持良好静电接地,避免静电累积过大,引起火灾和爆燃事故。

### 参考文献

- [1] Xu Q, Jin C, Griffin G, *et al.* Fire safety evaluation of expanded polystyrene foam by multi-scale methods [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 115: 1651–1660.
- [2] Fan F, Xia Z, Li Q, *et al.* Thermal stability of phosphorus-containing styrene-acrylic copolymer and its fire-retardant performance in waterborne intumescent coatings [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 114: 937–946.
- [3] Charchi A, Rezaei M, Hossainpour S, *et al.* Numerical simulation of heat transfer and fluid flow of molten metal in MMA-St copolymer lost foam casting process [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, 210: 2071–2080.
- [4] Tseng C, Chang C, Sung Y, *et al.* Noble metallic nanoparticles reduced by PS-based oligomers through one-step synthesis [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 333: 138–144.
- [5] 刘宏吉. 国内外聚苯乙烯工艺技术分析 [J]. *弹性体*, 2013, 23 (3): 72–77.
- [6] 谢芳宁, 潘勤敏, 孙建中, 等. 苯乙烯本体聚合机理及动力学模型 [J]. *合成橡胶工业*, 1997, (1): 57–61.
- [7] 陈朝阳, 陈利傑. 国内聚苯乙烯生产工艺述评 [J]. *合成树脂及塑料*, 2003, (3): 39–43.
- [8] Liang X, Jiang H, Fang J, *et al.* Thermal analysis of the styrene bulk polymerization and characterization of polystyrene initiated by two methods [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2019, 206: 432–443.
- [9] Kersten R, Boers M, Opschoor G, *et al.* Detection of hazardous reaction products during a thermal runaway [J]. *Process Safety Progress*, 2003, 22: 99–104.
- [10] Zhao M, Fu Z, Shi Y, *et al.* Polymerization mechanism in the presence of 1, 1-diphenylethylene part 2: Synthesis and characterization of PMA and PSt [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2015, 216: 2202–2210.
- [11] Zhao L, Zhu W, Papadaki M, *et al.* Probing into styrene polymerization runaway hazards; Effects of the monomer mass fraction [J]. *ACS Omega*, 2019, 4: 8136–8145.
- [12] Joseph G, Long L, Pe K, *et al.* CSB'S reactive chemical hazard investigation; Description and lessons learned [J]. *Process Safety Progress*, 2003, 22: 113–117.
- [13] Zhao L, Shen Y, Sun Y, *et al.* Thermal hazards analysis of styrene in contact with impurities [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2020, 68: 104315.
- [14] Zhao L, Zhu W, Papadaki M, *et al.* Probing into styrene polymerization runaway hazards; Effects of the monomer mass fraction [J]. *ACS Omega*, 2019, 4: 8136–8145.
- [15] Zhao L, Shen Y, Sun Y, *et al.* Thermal hazards analysis of styrene in contact with impurities [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2020, 68: 104315.
- [16] Ni L, Cui J, Jiang J, *et al.* Runaway inhibition of styrene polymerization: A simulation study by chaos divergence theory [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 135: 294–300.

(下转第 259 页)

- porous materials in combustion systems; A comprehensive and state-of-the-art review [J]. *Fuel*, 2021, 304: 121–134.
- [16] Xu H J. Thermal transport in microchannels partially filled with micro-porous media involving flow inertia, flow/thermal slips, thermal non-equilibrium and thermal asymmetry [J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2020, 110: 104–114.
- [17] Fu D L, Davis M E. Carbon dioxide capture with zeolite materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(22): 9340–9370.
- [18] Loewenstein W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates [J]. *American Mineralogist*, 1954, 39(1/2): 92–96.
- [19] Séverine B, Boutin A, Mellot-Draznieks C, *et al.* A simple model for predicting the Na<sup>+</sup> distribution in anhydrous and NaX zeolites [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(39): 9569–9575.
- [20] Calero S, Gómez-Álvarez P. Effect of the confinement and presence of cations on hydrogen bonding of water in LTA-type zeolite [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(17): 9056–9065.
- [21] Adams D J. Grand canonical ensemble monte carlo for a lennard-jones fluid [J]. *Molecular Physics*, 1975, 29(1): 307–311.
- [22] Snurr R Q, Bell A T, Theodorou D N. Prediction of adsorption of aromatic hydrocarbons in silicalite from grand canonical Monte Carlo simulations with biased insertions [J]. *Phys Chem*, 1993, 97: 13742–13752.
- [23] Smit B. Grand-canonical monte-carlo simulations of chain molecules-adsorption-isotherms of alkanes in zeolites [J]. *Molecular Physics*, 1995, 85(1): 153–172.
- [24] Tylianakis E, Froudakis G E. Grand canonical monte carlo method for gas adsorption and separation [J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2009, 6(2): 335–48.
- [25] Zhang J, Burke N, Zhang S, *et al.* Thermodynamic analysis of molecular simulations of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption in FAU zeolites [J]. *Chemical Engineering Science*, 2014, 113: 54–61.
- [26] Wang H, Qu Z G, Bai J Q, *et al.* Combined grand canonical Monte Carlo and finite volume method simulation method for investigation of direct air capture of low concentration CO<sub>2</sub> by 5A zeolite adsorbent bed [J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2018, 126: 1219–1235.
- [27] Cui Y, Xing Y, Tian J, *et al.* Insights into the adsorption performance and separation mechanisms for CO<sub>2</sub> and CO on NaX and CaA zeolites by experiments and simulation [J]. *Fuel*, 2023, 337: 127–139.
- [28] Won W, Lee S, Lee K S. Modeling and parameter estimation for a fixed-bed adsorption process for CO<sub>2</sub> capture using zeolite 13X [J]. *Separation & Purification Technology*, 2012, 85: 120–129.
- [29] Yang K, Yang G, Wu J. Quantitatively understanding the insights into CO<sub>2</sub> adsorption on faujasite from the heterogeneity and occupancy sequence of adsorption sites [J]. *The Journal of Physical Chemistry, C. Nanomaterials and Interfaces*, 2021, 125(28): 15676–15686.
- [30] 周梦雪. 微介复合孔分子筛上 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 吸附和扩散的分子模拟 [D]. 大连: 大连理工大学, 2021: 23–29.
- [31] 杨正红. 物理吸附 100 问 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [32] Bzda, Axn, Bsda, *et al.* Comparative analysis of calculation method of adsorption isosteric heat: Case study of CO<sub>2</sub> capture using MOFs [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 298: 110–123. ■
- .....
- (上接第 251 页)
- [17] Chen C, Duh Y, Shu C. Thermal polymerization of uninhibited styrene investigated by using microcalorimetry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163: 1385–1390.
- [18] Liao C, Wu S, Su T, *et al.* Thermokinetics evaluation and simulations for the polymerization of styrene in the presence of various inhibitor concentrations [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 85: 65–71.
- [19] Wang W, Fang J, Pan X, *et al.* Thermal research on the uncontrolled behavior of styrene bulk polymerization [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2019, 57: 239–244.
- [20] Zhao L, Zhu W, Papadaki M, *et al.* Probing into styrene polymerization runaway hazards; Effects of the monomer mass fraction [J]. *ACS Omega*, 2019, 4: 8136–8145.
- [21] Zhou J, Yu A, Sueter C, *et al.* Risk assessment of polyarylether polymerization process [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 144: 295–303.
- [22] Cui J, Ni L, Jiang J, *et al.* Computational fluid dynamics simulation of thermal runaway reaction of styrene polymerization [J]. *Organic Process Research & Development*, 2019, 23: 389–396.
- [23] Jiang W, Pan X, Hua M, *et al.* Research on thermal runaway process of styrene bulk polymerization [J]. *Process Safety Progress*, 2018, 37: 276–282.
- [24] Jiang J, Yang J, Jiang J, *et al.* Numerical simulation of thermal runaway and inhibition process on the thermal polymerization of styrene [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016, 44: 465–473.
- [25] 陈网桦, 彭金华, 陈利平. 化工工艺的热安全——风险评估与工艺设计 [M]. 北京: 科学出版社, 2009: 89–103.
- [26] Zhao J, Zhang W, Hu J, *et al.* Research on the risk of thermal runaway in the industrial process of styrene solution polymerization [J]. *Organic Process Research & Development*, 2021, 25(6): 1366–1374.
- [27] Agosti A, Panzeri S, Gassa F, *et al.* Continuous safety improvements to avoid runaway reactions: The case of a chloro-thiadiazole intermediate synthesis toward timolol [J]. *Organic Process Research & Development*, 2020, 24: 1032–1042.
- [28] Zhang L, Xi G, Zhang J, *et al.* Efficient catalytic system for the direct transformation of lignocellulosic biomass to furfural and 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 224: 656–661.
- [29] 应急管理部. 精细化工反应安全风险评估规范: GB/T 42300—2022 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022–12–30. ■