Research Reports of the National Institute
of Industrial Safety, NIIS-RR-97 (1998)
UDC 661.7,614.833,536.44,681.5.015.2

不安定物質の熱分解における活性化エネルギーの評価*

大塚輝人**

Estimation of Activation Energy for Decomposition of Unstable Substances*

by Teruhito OHTSUKA**

Abstract: When a chemical storaged, it's very important to know how fast they decompose and how much heat flow comes from them. But in some cases, the temperature to start decomposition and its melting point are very close, the decomposition temperature measurement will be impossible. In this paper, the method to measure some properties about chemicals like above by measuring with pressure, is proposed. Lauroyl peroxide (LPO) was chosen as an example.

In LPO case, only the decomposition from solid state was occured at the temperature lower than 50°C. So two experiments are performed. One is upper temperature for solid and liquid mixture decomposition. The other one is lower temperature for solid state decomposition.

It is easy to know how much quantity decomposed from pressure. The heat of decomposition was obtasined as the ratio of heat value and decomposed rate.

The results are summarized as follows;

1) The heat of decomposition is 708 J/g in liquid state and 551 J/g in solid state. So the difference between 551 J/g and 708 J/g, 157 J/g, is the heat of melting. And also melting point was obtaind as 53.72°C from the extrapolation of decomposed rate and Temperature.
2) An appropriate model was made and analysed for the decomposition speed with that model from a point of view of heat. According to that model, activation energy of solid state LPO is 281 kJ/mol and 101 kJ/mol in liquid state.
3) Computer simulation was also performed. From that model, regarding the elapse time until finishing the melting as the holding time to ignite, the simulation shows proper time dependency on temperature very close to the experimental result on the literatures. According to that simulation, the temperature equivalent to SADT of LPO is 46.19°C.

Keywords; Melting, Decomposition, Activation energy, Lauroyl peroxide

1. はじめに

化学物質を保管貯蔵する場合，熱分解によってどのような反応速度でどの程度の反応熱が出るかを知ることは，重要なことである。危険予知の観点から見れば，反応速度は災害の可能性，反応熱は災害の規模に対応する要素である。

ところが，融点と熱分解開始温度がきわめて近い物質では，吸熱と発熱が同時に起きるため，反応速度と反応熱の片方すらも見積もることが困難である。また，分解が凝固点降下を引き起こし，反応相が変わることにより，一層反応を加速することも考えられるが，従来の方法では融解前の分解と融解後の分解とを分けて解析，検討することができなかった。このような場合，それぞれの相での反応速度，反応熱を把握することは化学プラントにとって重要である。

本研究では，融点と熱分解開始温度が近い物質の熱

* 平成9年7月4日，第27回安全工学シンポジウムにおいて一部発表
**化学安全研究部 Chemical Safety Research Division

分解を発生した気体による圧力変化と熱流量を同時に測定することにより，反応速度を解析する手法を考案した。例として過酸化ラウロイル（以下，LPO と略す）を試料として用いた。

2. 実　験

本研究にはフランス SETARAM 社製の C80D 熱流量計を主に用いた。試料容器としては，融解実験，低温（ここでいう低温とは物質の融点に比して低温の意味である）実験共に vacuum normal pressure のステンレス製の容器を用いた。容積が 12.5 cm^3で，示差走査熱量計や示差熱分析計に比べ大量の試料を供することができるが，装置感度，装置限界を考慮して，試料量は低温実験で約 5g，融解実験で約 200 mg とした。

C80D による熱流量の測定とともに，圧力上昇を調べるために差圧センサとして差動容量式の SD-133（司測研製）と電圧計，コンピュータを接続して圧力の同時測定を行った。

2.1 融解実験

融解実験は 51°C から 52°C にかけて行った。試料 200 mg をいれた試料容器と，参照用の空の容器とを差圧センサに接続し，各々を真空ポンプで 1 kPa 以下にしたものを，あらかじめ一定温度にしておいた C80D 熱量計にセットして実験を行った。

51°C から 52°C にかけて，LPO を一定温度に保った場合，始め吸熱を呈し吸熱速度は時間とともに大きくなる。しかるのち，融解の終了とともに急激な発熱に転ずる。典型的な熱流量曲線と，同時に測定した圧力上昇の曲線とを **Fig. 1** に示す。融解が始まる頃から圧力上昇が顕著になり，融解が終了して発熱に移る際に昇圧速度は最大となっている。

Fig. 2 は融解が終わって発熱がピークに達した後の圧力から換算された反応量と，反応により出た熱量をプロットしたものである。反応（分解）した物質の量と発熱量（熱流量の積分値）とがほぼ完全に比例していることを示している。反応した物質の量は，圧力増加分を終圧 P_∞と初圧 P_0の差で除したものと試料量の積，すなわち $M_0(P-P_0)/(P_\infty-P_0)$，から計算した。反応した物質の量と発熱量との直線関係の比例定数から，液体の LPO が分解する時の発熱量が 708 J/g と推定できる。その値をもとに，全てが液体から分解したと仮定して計算される発熱量と，実際の発熱量との差から融解熱が 157 J/g と計算できる。

また，発熱ピーク時の反応率 $(P-P_0)/(P_\infty-P_0)$ を横軸に，設定温度を縦軸にプロットしたのが，**Fig. 3** である。一定量の LPO が一定量の分解物質を出すと

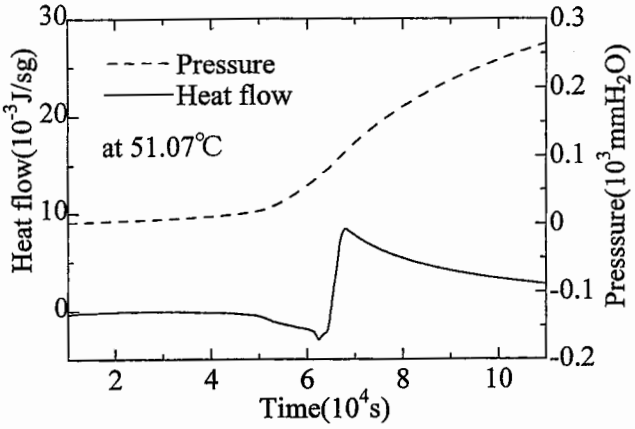

Fig. 1　Typical heat flow and pressure curve of LPO.
典型的な熱流量曲線と圧力上昇

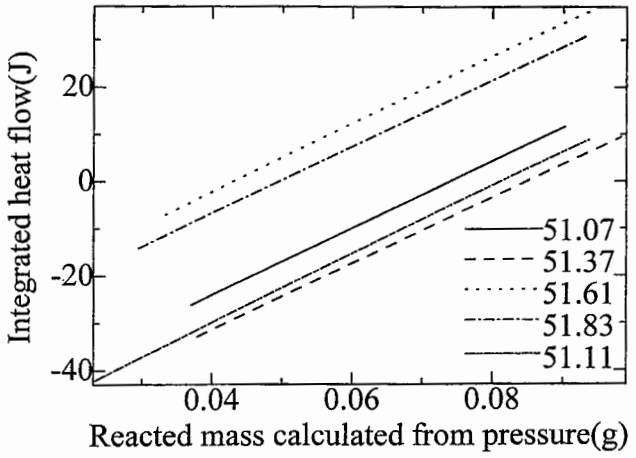

Fig. 2　Reacted mass and heat value (after heat flow peak).
反応量と発熱量（発熱ピーク後）

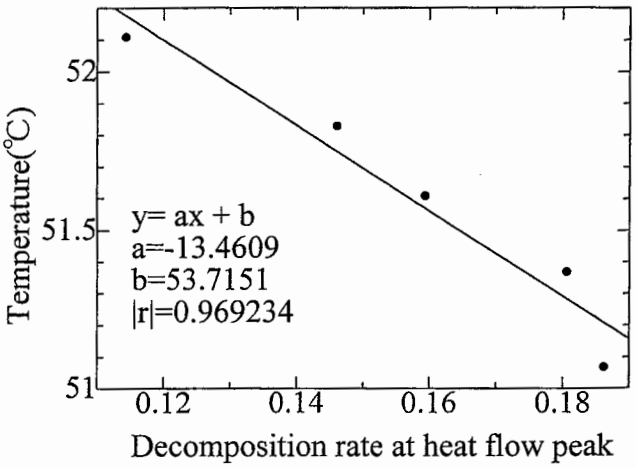

Fig. 3　Reacted rate and temperature (at peak top).
反応率と温度（発熱ピーク時）

すると，LPO の反応率は LPO 固体中の不純物量に比例する。したがって，凝固点降下の式を当てはめると，反応率 0，すなわち純 LPO の融解温度は 53.72°C，分解による LPO の純度低下に起因する凝固点降下度は 13.34°C となる。

LPO は工業的にラジカル開裂を利用した重合開始剤として利用される。具体的な反応は非選択的で単一の反応で表されるものではないが，発熱に関してのみ着目して分解機構を以下のように仮定する。

$$\underset{y}{\mathrm{LPO}_{liq}} + \underset{z}{\mathrm{R}} \xrightarrow{k_{liq}} \mathrm{aR} + \mathrm{gas} + \Delta H_{liq} + \mathrm{etc.} \quad (1)$$

R ：中間生成物（ラジカル）
y ：未反応量$= y_0(P_\infty - P)/(P_\infty - P_0)$
z ：中間生成物（ラジカル）量
k ：反応速度定数

R として $CH_3(CH_2)_{10}$·, gas としては CO_2, etc. としては $CH_3(CH_2)_{10}COO(CH_2)_{10}CH_3$, $C_{22}H_{46}$, $C_{11}H_{24}$などが考えられる。etc. に相当する部分に関しては，ガスクロマトグラフィー質量分析により各々が確認されている。

反応式右辺に現われる a は，ラジカルが完全に触媒的ではなく，ある一定の割合で増殖あるいは減少することを考慮するための定数である。

ラジカル量に比べ LPO 量が非常に大きいと考えることが出来るので，zについて反応速度式を解く場合，y を定数と考えることが出来る。

$$\frac{dz}{dt} = -(1-a)kyz \quad (2)$$

$$z = z_0 \exp\{-(1-a)kyt\} \quad (3)$$

t : 時間

発熱速度は，

$$\begin{aligned} q &= -\Delta H \frac{dy}{dt} \\ &= \Delta H kyz \\ &= \Delta H kyz_0 \exp\{-(1-a)kyt\} \end{aligned} \quad (4)$$

q : 熱流量

となる。

このモデルから，$\ln \frac{q}{y}$を縦軸に，yt を横軸にとってプロットしたのが **Fig. 4** である。この係数が $(1-a)k$ に相当する。この係数に対し，a が各温度で一定だとして，アレニウスプロットを適用すると，$1/T$の係数として活性化エネルギー 101 kJ/mol を得る (**Fig. 5**)。

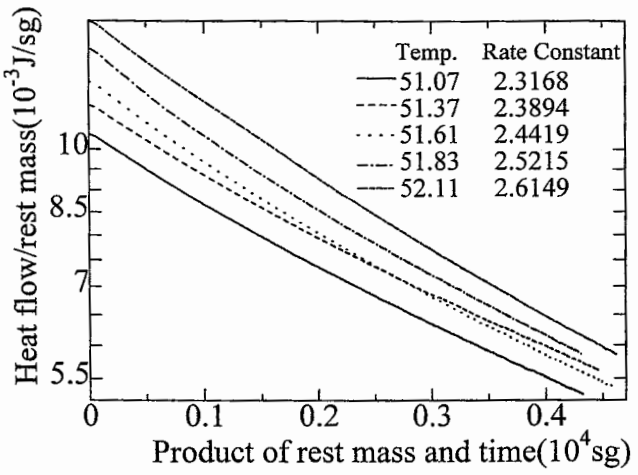

Fig. 4 Product of reacted rate and time and division of Heat flow by reacted rate. (after heat flow peak).
反応率×時間と熱流量／反応率

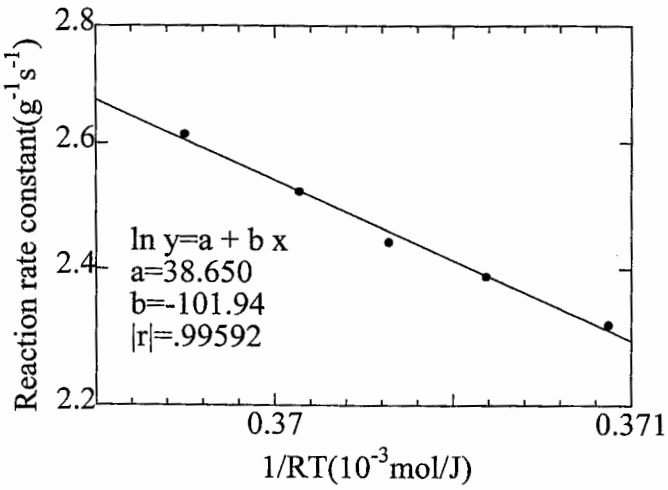

Fig. 5 Arrenius plot for liquid LPO.
液体 LPO のアレニウスプロット

2.2 低温実験

50°C 以下の低温で，試料容器内に LPO 5g を入れ，真空ポンプを用いて試料側，参照側の両方を 1 kPa 以下にした後，C80D 熱量計で一定温度に保持して熱流量を時系列に記録した。この場合，LPO から 2 分子のラジカルが発生する以下のような反応を仮定している。

$$\mathrm{LPO}_{sol} \xrightarrow{k_{sol}} 2R + \Delta H_{sol} + \mathrm{etc.} \quad (5)$$

物質の減少を考慮しない 0 次近似を念頭において，単位質量当たりの熱流量にアレニウスプロットを適用したのが **Fig. 6** である。この傾きから，LPO の固体状態の熱分解の活性化エネルギーが 281 kJ/mol と与えられる。

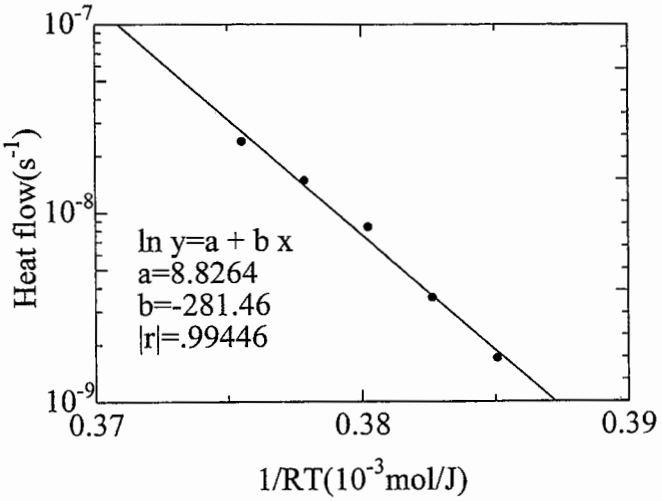

Fig. 6　Arrenius plot for solid LPO.
固体 LPO のアレニウスプロット

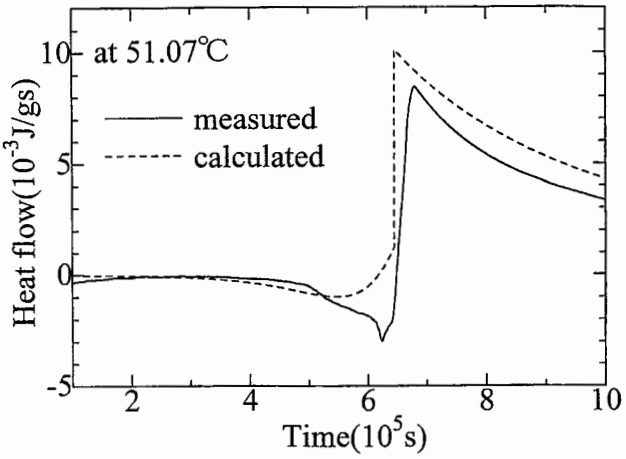

Fig. 7　Typical result of computer simulation.
コンピュータ・シミュレーションの典型的な例（熱流量）

3. 反応シミュレーション

前節までの解析により，必要な定数を得たので数値計算により反応のシミュレーションを試みた。固体の融解には von't Hoff の式

$$\begin{cases} \dfrac{c(x_0-x)}{x_0(T_{m0}-T)}x & (c(x_0-x) < x_0(T_{m0}-T)) \\ x & (c(x_0-x) \geq x_0(T_{m0}-T)) \end{cases} \tag{6}$$

x　：未反応の LPO の総量
x_0　：LPO の初期充塡量
y　：未反応の液体 LPO
T_{m0}：凝固点
T　：設定温度
c　：分解による純度低下に起因する凝固点降下度

を用い，液体部分と固体部分とで各々の相に応じた反応速度を用いて分解を計算し，各々の相からの反応熱を考慮して発熱量を計算した。**Fig. 7** はシミュレーションの一例である。反応シミュレーションでは，生成した不純物による部分融解に関して常に平衡状態を考えているが，融解自体も有限速度であること，試料粒度の不均一さから融解のしやすさがまちまちであること，及び試料容器の熱伝導に有限の時間がかかることを無視している。そのため，融解から発熱に至る部分で，実験の発熱曲線は垂直から傾き，かつ，ピーク部分は後ろにずれた結果となっている。

上記シミュレーションのプログラムにより計算された融解の終了を発熱開始と考えて，発熱開始までの時間 Δt の対数と，温度の逆数の関係が

$$\ln(\Delta t) = 4.7642 \times 10^4/T - 135.88 \tag{7}$$

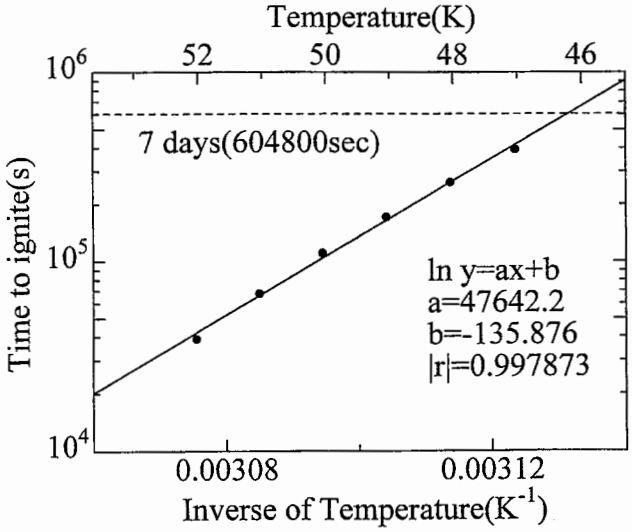

Fig. 8　Inverse of temperature and ignition time.
温度の逆数と発熱開始時間

で与えられる（**Fig. 8**）。これは琴寄[1]による実測の式に近い。また，この式から 7 日間で発熱を開始する温度，すなわち SADT 値は 46.19°C となる。**Table 1** に SADT の既報値を挙げた。他に比べて低めであるが，融解終了が判定基準であることからこの低さは理解できる。しかしながら経過時間内に反応がかなり進行して未反応の物質が減少しているため，発熱量は非常に小さい。

Table 1　Reported SADT values of LPO.
LPO の SADT 値の既報値

SADT	46.19	48.4[1]	47.3[2]	49[3]	46[4]

4. まとめ

本研究では熱流量とともに圧力変化を測定するという手法をLPOに対し適用して，以下の結果を得た。

1) 圧力上昇と発熱量の関係から，液体LPOの分解熱は708 J/gであると推定でき，この値とLPOの全量が融解して反応した場合の反応熱が551 J/gであることから求められる融解熱は157 J/gである。
2) LPOは分解により不純物が生成されるため純度が低下する。その結果凝固点降下が引き起こされ，一定温度であっても融解が進行する。発熱ピークにおいて融解が完了していると仮定すると，その時点における反応率から，分解による純度低下に起因する凝固点降下度が13.34°Cであり，反応率0への外挿により求められる融点は53.72°Cである。
3) LPOの固体での分解における活性化エネルギーは281 kJ/molであり，融解して液体になった場合の活性化エネルギーは101 kJ/molである。
4) コンピュータによるシミュレーションの結果は実験値と良い一致を示し，融解が終了する時点を発熱開始と考えたとき，発熱開始までの時間が7日かかる温度は46.19°Cである。

参考文献

1) 琴寄　崇，“化学薬品類の限界発火温度” RIIS-RR-87., 103, (1988).
2) 李　永富，於　玉華，長谷川和俊，第26回安全工学シンポジウム予稿集，173, (1996).
3) “Recommendation on the Transport of Dangerous Goods, Tests and Criteria”, 2nd edn, 189, United Nations, New York, (1990).
4) Whitmore, M.W. and Wilberforce, J.K., J. Loss Prev Process Ind., 6, 95, (1995).

(平成10年2月6日受理)