Research Reports of the National Institute of Industrial Safety, NIIS-RR-99 (2000)
UDC 66.092-987

高温・高圧下でのエチレンオキシドの分解爆発特性*

水谷高彰**，松井英憲**

Decomposition Explosion Properties of Ethylene Oxide under High Temperature and Pressure*

by Takaaki MIZUTANI** and Hidenori MATSUI**

Abstract : Ethylene oxide (EO) is one of the important materials in chemical industries. There are many literatures on decomposition explosion properties of EO. However the knowledge of decomposition explosion limits and ignition energies under high temperature and high pressure have not been well known.

In this study, stainless steel cylinder (5 cm inner diameter, 13 cm in height, 200 cm^3 in volume) was used for a explosion vessel. The temperature inside the vessel was automatically well controlled by dipping the vessel into an oil bath. Concentration limit of EO diluted with nitrogen for decomposition explosion under high temperature up to 180°C and pressure up to 0.9 MPa was determined using a high voltage electric spark igniter (16 kV, 50 mA, 0.1 s). In higher initial pressure (over 0.5 MPa), pencil lead guided capacitance spark electrode was used for ignition. Minimum ignition energy (MIE) for decomposition explosion was determined using lead guided capacitance spark as well. The energy was evaluated based on the $0.5\,CV^2$.

The experimental results are as follows :

(1) Decomposition pressure limit for pure EO was 15 kPa at 180°C.
(2) No ignition occurred at any temperature and pressure in this experimental conditions, when EO were diluted into less than 40 vol.%.
(3) Higher temperature and lower nitrogen dilution showed lower minimum ignition pressure limit.
(4) The maximum explosion pressure was four to five times as high as initial pressure, and the pressure rising time was 0.4 to 1.5 s under the experimental conditions near the limit.
(5) MIE of EO-nitrogen mixtures steeply increased with the nitrogen dilution.
(6) MIE of pure EO showed the linear relation with the inverse of both initial pressure and temperature.
(7) Estimated MIEs of pure EO at 150°C were about 0.4 J and 0.1 J at initial pressure of 0.1 and 1.0 MPa, respectively.

These results suggest that usual static electricity sparks can not ignite even pure EO and that no explosion occur when EO is diluted with nitrogen less than 40 vol.% at this experimental temperature and pressure conditions.

Keywords ; Ethylene oxide, Decomposition explosion, High temperature, High pressure, Minimum ignition energy

---

*平成 11 年 11 月 26 日，第 23 回安全工学研究発表会において一部発表した。
**化学安全研究部　Chemical Safety Research Division

1．はじめに

近年，ポリエチレンオキシド（以下 PEO と略記）を合成するプラントでは収率の向上や時間短縮のため，エチレンオキシド（以下 EO と略記）の重合反応が高温・高圧下で行われている。しかし，EO は吸熱化合物（生成熱が負）ではないが，単独で分解反応を起こすことが知られている[1~3]。EO の生成熱は，

$$2\,C+2\,H_2+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_2H_4O+51\,KJ \qquad (1)$$

に示すように発熱である。しかしその分解の場合は，この式の逆反応のように各元素まで分解するのではなく，条件によって，

$$C_2H_4O \rightarrow CH_4+CO+134\,KJ \qquad (2)$$

または，

$$C_2H_4O \rightarrow \frac{1}{2}C_2H_4+CO+H_2+33.4\,KJ \qquad (3)$$

のように分解する。式(2)に従うと 134 kJ，式(3)に従うと 33.4 kJ の発熱反応となり，いずれの反応でも分解爆発を生じる。実際の EO の分解爆発時の生成物としては，H_2，CO，C（カーボン），CH_4，H_2O 等が考えられる。

分解爆発性を持った原料の場合，爆発要因を取り除くことが困難なため，PEO を重合する化学プラントでは，脱酸素を初めとする燃焼反応の防止対策に加え，不活性物質を混入し爆発危険性を低減することが一般に行われているが，高温・高圧下における，それらの効果については十分研究がなされていない。

本研究では，EO 重合反応に一般に用いられている条件を中心に，EO の窒素希釈による着火濃度範囲，着火エネルギー等の分解爆発特性に対する加温・加圧による影響を調べることにより，高温（120～180°C）・高圧（～0.9 MPa）下での分解反応危険性の評価を行った。

2．実　験

実験装置の概略を **Fig. 1** に示す。まず，反応容器（円筒型　直径 5 cm 深さ約 13 cm 容積約 200 cm³）を真空ポンプで真空にした後，EO を所定の圧力まで，導入した。次に，必要に応じて，希釈剤として窒素ガスを導入し，スターラーでガスを十分に攪拌した後，圧力を測定し（この全圧を初圧とした）着火実験を行った。温度は 120°C から 180°C の範囲でとし，各ガスを充填する度に，反応容器内の温度がオイルバスと同じ温度で均一になるまで待った。初圧は真空（0 MPa）から 0.9 MPa の範囲，EO 濃度は 0 %から

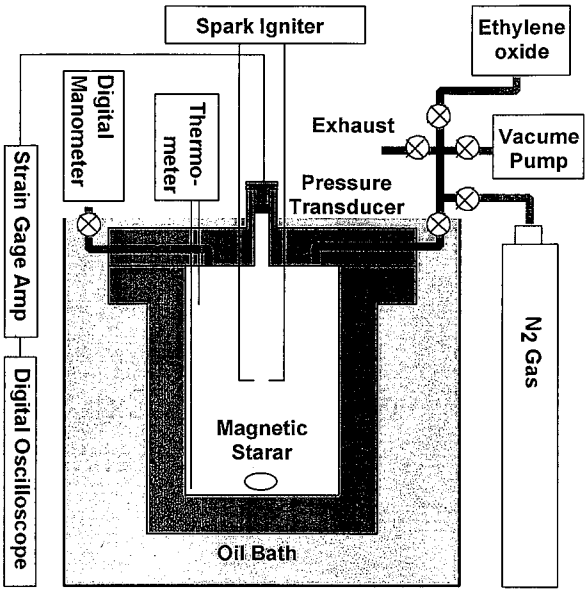


Fig. 1　Scheme of the experimental apparatus.
実験装置の概略

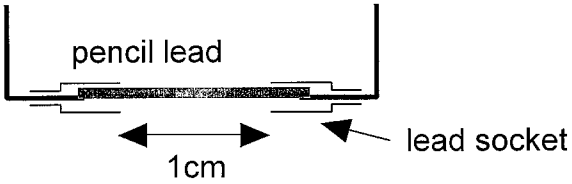


Fig. 2　Pencil lead guided spark electrode.
沿面放電電極

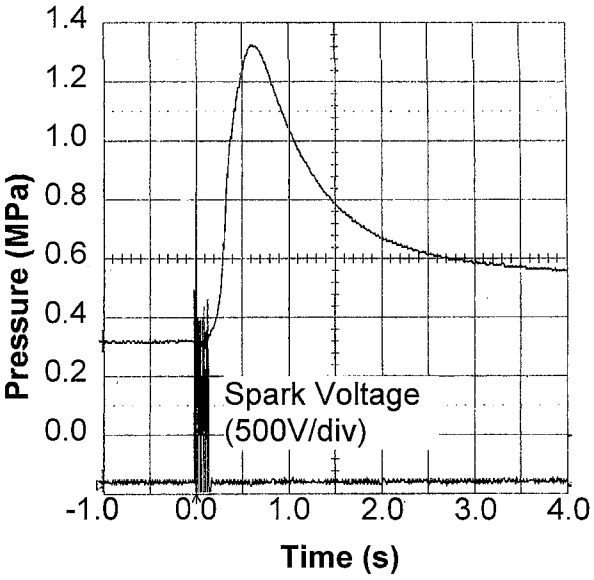


Fig. 3　Profile of explosion pressure and spark voltage.
(120°C,　Initial　Pressure：0.3 MPa,　Ethylene oxide：60%, N_2：40)
爆発圧力及び放電電圧波形

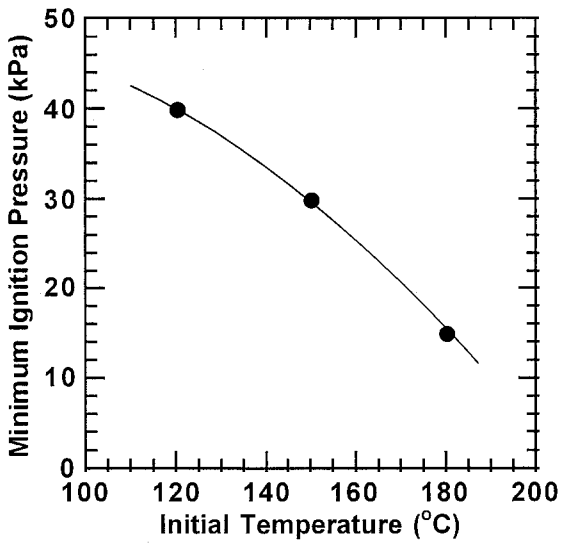


Fig. 4 Minimum ignition pressure of pure ethylene oxide with initial temperature (gap sparks).
EO の最小着火圧力

100%の範囲で行った。着火源には初め，電極間隙（3 mm）によるスパークを用いたが，初圧が高くなるに従い，試料ガスの絶縁破壊電圧が上昇し，放電を起こすことが出来なくなったため，高圧（0.5 MPa 以上）の測定では，電極間に黒鉛（架橋）棒をはさんで沿面放電（lead guided spark, 2 mmϕ×1 cm, **Fig. 2**）を発生させ，着火源として用いた。また，着火のエネルギー源として，電極間の空間放電を利用した測定ではネオントランス（パワーイグナイター，80 J [16 kV, 50 mA, 0.1 s]）を用いた。沿面放電を利用した測定ではコンデンサーの放電を用い，電圧 14 kV，容量 1 μF（98 J，0.5 CV^2より計算）を使用した。最小着火エネルギー（MIE）の測定では沿面放電を利用し，着火のエネルギー源として，コンデンサーの放電（電圧 14 kV，容量 100 pF から 1 μF（9.8 mJ～98 J，0.5 CV^2より計算））を用いた。

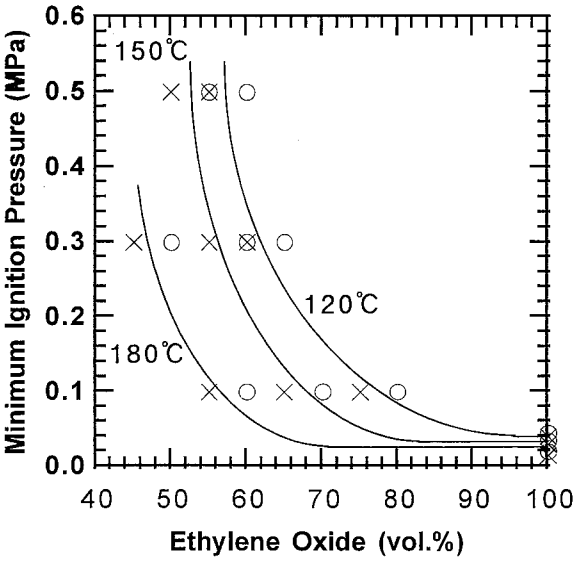
3．実験結果及び考察

3.1 エチレンオキシドの着火濃度範囲

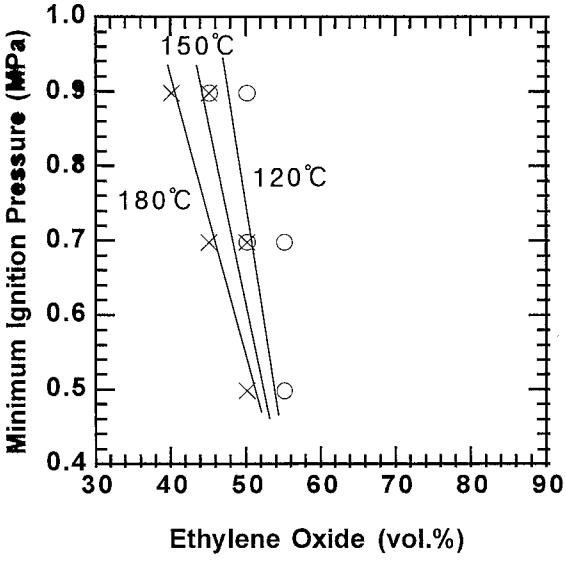
Fig. 3 に測定された圧力波形の測定例を放電電圧とともに示す。EO の分解爆発の最高圧力及び最高圧力到達時間は，今回測定した着火限界付近では，それぞれ初圧の 4～5 倍，0.4～1.5 s であった。

Fig. 4 に空間放電を用いて測定した EO の着火限界圧力を示す。温度の上昇とともに下限界圧力が減少し，180°Cでは大気圧の約 10 分の 1 程度の圧力でも着火，分解爆発が伝播することが分かった。

次に，**Fig. 5** に EO・窒素混合ガスの着火限界圧力を示す。窒素による希釈の効果は，いずれの温度でも窒素濃度が 10%程度では，ほとんど効果が無く，EO 濃度が 50～70%の範囲まで下がってくると急激に効果が現れ，窒素濃度を 10%増加しただけで限界圧力は 2～3 倍に上昇する。また，この希釈の効果が現れ始める EO 濃度は温度が上昇するとともに低下し，その割合はおおよそ 4°Cで 1%の割合である。前述の通り，初圧が上昇するに伴い空間放電を起こすことが難しくなったため，0.5 MPa 以上の実験では沿面放電を用いた（**Fig. 5** の（b））。沿面放電を用いた実験結果でも 0.9 MPa までの範囲では，空間放電を用いた



(a) Low pressure range (gap sparks)



(b) High pressure range (lead guided sparks)

Fig. 5 Effect of dilution with nitrogen on minimum ignition pressure of ethylene oxide/nitrogen mixture.
EO・窒素混合ガスの着火限界圧力

実験結果と同じ傾向が見られ，温度の上昇とともにEOの着火限界濃度の低下が見られた。空間放電を用いた実験結果に比べて，沿面放電を用いた実験結果の方が着火範囲が狭くなっているのは，沿面放電を利用すると，電極の表面に放電を発生させるため，電極（黒鉛棒）によるヒートロスなどが大きくなるためと考えられる。いずれの実験でも今回の実験範囲（EO濃度0～100%，初圧0～0.9 MPa，温度120～180°C）では，初圧0.015 MPa以下，若しくはEO濃度40%以下の範囲で，分解爆発は生じなかった。

3.2　エチレンオキシド分解爆発の最小着火エネルギー

EO・窒素混合ガスのEO濃度，初圧，温度の変化に対し，分解爆発のMIEがどのような影響を受けるか測定した。まず，EO濃度とMIEの関係を**Fig. 6**に示す。沿面放電を用いた場合，温度150°C，初圧0.2 MPaでは，EO 100%の時，MIEは0.4 J程度であり，EO濃度が減少するに従い，窒素ガスの希釈効果によって，MIEは急激に増加する。

次に，EO 100%の場合の初圧とMIEの関係を**Fig. 7**に示す。温度150°Cに対して0.2 MPaでは0.4 Jであり，初圧を下げていくと，大気圧では1.5 J程度となり，着火下限界圧力である0.03 MPaに近づくに従いMIEは増大していった。また，**Fig. 7**の外挿値からEOが圧力1 MPaでも最小着火エネルギーは0.1 J程度と推定される。

ところで，一般に化学反応の活性化エネルギーE_{act}は圧力P・絶対温度Tを用いて，

$$E_{act} = Ae^{\frac{K}{PT}} \tag{4}$$

と表せるから（A，kは定数）E_{act}の対数を計算することにより，

$$\log\ (E_{act}) = \frac{K}{PT} + C \tag{5}$$

となる（$C = \log A$）。MIEをE_{act}に必要最低限のエネルギー，すなわちMIEがE_{act}と線形関係にあると考えると，MIEの対数と圧力及び絶対温度の逆数は直線関係にあると考えられる。**Fig. 7**に示した結果はこのことを裏付けるものであり，今回実験した条件の範囲では，初圧の減少によるMIEの増加は活性化エネルギーの増加に起因していると推定される。

最後に，EO 100%の場合の温度とMIEの関係を**Fig. 8**に示す。絶対温度の逆数の増加とともにMIEの対数が直線的に増加しており，式(5)から今回実験した条件の範囲では，圧力と同様に温度の低下によるMIEの増加は活性化エネルギーの増加に起因していると推定される。

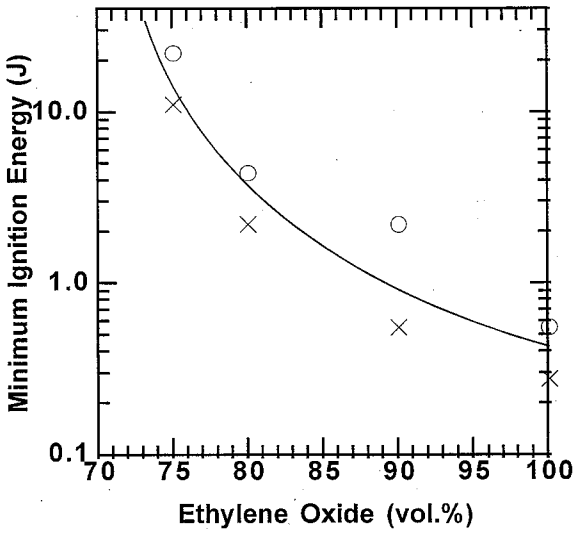


Fig. 6　Effect of dilution with nitrogen on minimum ignition energy of ethylene oxide/nitrogen mixture. (150°C, Initial pressure : 0.2 MPa)
EO・窒素混合ガスのEO濃度とMIE

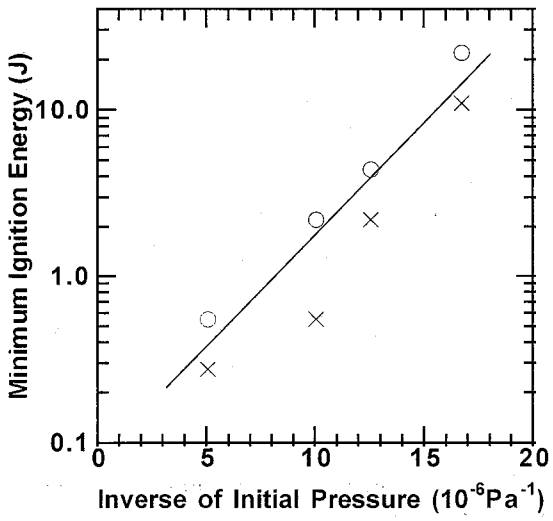


Fig. 7　Initial pressure and minimum ignition energy of ethylene oxide. (150°C, Ethylene oxide : 100%)
EOのMIEに対する初圧の効果

なお，いくつかの条件で空間放電及び沿面放電の電流・電圧を測定し，積分した結果，0.5 CV^2の式から見積もられたエネルギーの約60%程度が電極間で消費されていることが分かった。また，空間放電と沿面放電では着火エネルギーが1 J以上の範囲では殆ど実験結果に差違は見られなかった。ただし，1 J以下の範囲では沿面放電を用いた方が大きなMIEが測定された。これは前述のように，黒鉛棒への熱エネルギー損失によるものと考えられる。

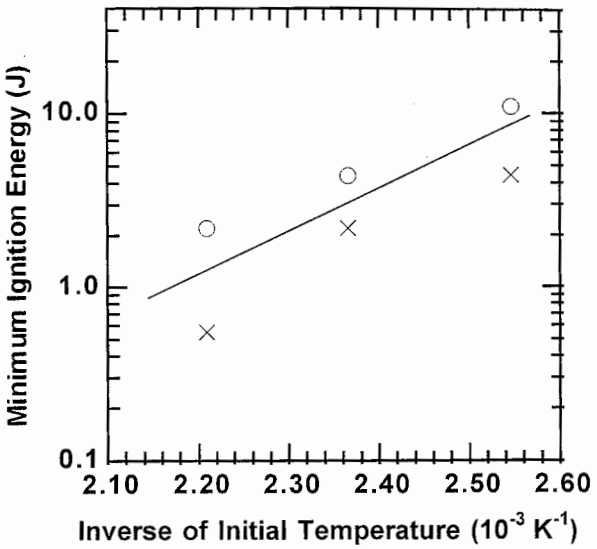


Fig. 8 Initial temperature and Minimum ignition energy of ethylene oxide. (Initial pressure 0.1 MPa, Ethylene oxide：100%)
EO の MIE に対する温度の効果

4．まとめ

本研究により以下のことか明らかとなった。

(1) 今回の実験範囲（EO 濃度 0％～100％，初圧 0 MPa～0.9 MPa，温度 120°C～180°C）では，初圧を 0.015 MPa 以下もしくは，エチレンオキシド濃度を 40％以下にすることにより分解爆発を抑制できる。

(2) 今回の実験範囲では，最小着火エネルギーは 0.1 J のオーダーであり，静電気対策を十分行うことにより分解爆発を抑制できる。

(3) エチレンオキシドの窒素希釈効果は，エチレンオキシドの加圧による分圧の増大以上に大きく，高圧下の分解爆発の抑制に有効な方法である。

(4) 分解爆発の最小着火エネルギーは分解反応の活性化エネルギーに依存しており，今回の実験範囲を超えて高圧・高温になると急激に最小着火エネルギーが小さくなり危険性が増すと推定される。

謝　辞

ライオン株式会社の高木優氏には，問題提起及び測定に関し，多大の御協力を頂きました。この場を借りて感謝いたします。

参考文献

1) 日本化学会編：防災指針，酸化エチレン（丸善）
2) 酸化エチレン保安技術ハンドブック，高圧ガス保安協会（1983）
3) R.K. June and R.F. Dye, Explosive decomposition of ethylene oxide, Plant/Operations Progress, 9 [2], p.67 (1990)

（平成 12 年 3 月 10 日受理）