

DTBP および TBHP と金属水酸化物の反応における速度論解析

日大生産工(院) ○板橋 佑和

日大生産工 吉野 悟 古川 茂樹

1. 緒言

有機過酸化物は分子内にペルオキシ基を有する有機化合物で、主にラジカル開始剤として工業的に幅広く利用されている。ペルオキシ基の結合エネルギーは低く、常温でも容易にラジカルを生成することから自己反応性物質として危険物第5類に指定されている。有機過酸化物の多くは異物と接触することで発熱分解する性質を有しており、1950年から2010年の混合危険の事故事例で有機過酸化物が原因の事故は60件中16件発生している。本研究では事故事例の中で、化学プロセス中の配管および反応容器などの劣化により発生した錆が、有機過酸化物と反応して火災・爆発事故に至る事例に着目した。

有機過酸化物と錆の混合による事故を防止し、貯蔵・運搬・製造・廃棄の各プロセス全体の安全性を高めるためには、あらかじめ有機過酸化物と錆の混合危険性を把握しておく必要がある。これまでに、有機過酸化物と金属の反応性に関する論文は複数報告¹⁾されているが、錆および金属塩との反応、金属の性質と有機過酸化物の反応性の関係性については明らかになっていない。そこで本研究では有機過酸化物と金属水酸化物の反応性の検討を行った。

金属水酸化物との反応性を検討するモデル物質として Fig. 1 に示す両末端にアルキル基を2つ有する **1** Di-*tert*-butyl peroxide (DTBP) および1つ有する **2** *tert*-Butyl hydroperoxide (TBHP) に着目した。本研究では、DTBP および TBHP と金属および金属水酸化物の反応性の検討を目的とし、示差走査熱量測定 (DSC) による金属水酸化物存在下における DTBP および TBHP の熱挙動の解析と小澤法による速度論解析を行った。

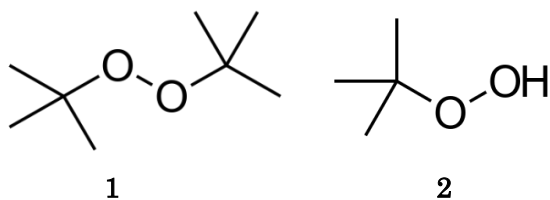


Fig. 1 Chemical structure of model substance

2. 実験方法

試料はDTBP(純度98%, 東京化成工業製)およびTBHP(純度70%水溶液, 和光純薬工業製)を用いた。混合する金属として鉄粉および水酸化鉄III(どちらも関東化学社製)を用いた。鉄粉および水酸化鉄IIIは粒径を125 μm-150 μmに揃えた。DSCはパーキンエルマー社製DSC 4000を用いた。試料1 mgに対し金属水酸化物をそれぞれ0.1 mg秤量して封入した。本研究では、有機過酸化物とDSCのSUSセルとの反応を防ぐため、セルとの反応が報告²⁾されているTBHPの熱分析にはガラスセルを用いた。ガラスセルはガラスアンプル(メトラー・トレド社製)を加工し、無機ボンド(スリーボンド社製)を用いて接着して30°Cで8 h乾燥させた後に測定を行った。なお、ガラスセルの内容量は約45 μLであった。DSCは測定範囲30°C-350°C昇温速度5 K min⁻¹の条件で測定した。

速度論解析では、以下の小澤法³⁾の式(1)を用いた。縦軸および横軸にそれぞれ昇温速度の対数と温度の逆数をプロットし、傾きから見かけの活性化エネルギー(E_a)を算出した。

$$\log \beta = -0.4567 \frac{E_a}{RT} + \text{const.} \quad (1)$$

ここで β : 反応速度定数, T : 温度(K), R : 気体定数, A : 頻度因子である。

3. 結果および考察

DTBP および DTBP/Fe, DTBP/Fe(OH)₃ の DSC 曲線 Fig. 2 に示す。DTBP は二段階の発熱を示し、発熱開始温度(T_{onset})は120°Cで、発熱ピーク温度(T_p)は186°Cであった。DTBP/Fe および DTBP/Fe(OH)₃ の T_{onset} はそれぞれ120°Cと123°Cで、DTBP(120°C)と大きな変化はなかった。また T_p はどちらも186°Cで、DTBP(186°C)と変化はなかった。DTBP および DTBP/Fe, DTBP/Fe(OH)₃ の熱分析結果から、Fe および Fe(OH)₃ が DTBP の熱挙動に与える影響は小さいことが示唆された。したがって DTBP は Fe および Fe(OH)₃ と反応しないと考えられる。

TBHP および TBHP/Fe, TBHP/Fe(OH)₃ の DSC 曲線を Fig. 3 に示す。TBHP は緩やかな発

Kinetic analysis of the reaction of DTBP and TBHP with metal hydroxides

Yuto ITABASHI, Satoru YOSHINO and Sigeki FURUKAWA

熱ピークを示し、 T_{onset} は109℃で T_p は164℃であった。TBHP/FeおよびTBHP/Fe(OH)₃の T_{onset} はそれぞれ100℃と89℃で、TBHP(109℃)よりも最大で20℃低温側にシフトした。TBHP/FeおよびTBHP/Fe(OH)₃の T_p においてもそれぞれ152℃、155℃とTBHP(164℃)よりも10℃以上低温側にシフトした。以上のことからTBHPとFeおよびFe(OH)₃の相互作用が示唆された。特にTBHP/Fe(OH)₃は T_{onset} が単体よりも大幅に低下したことから、TBHPの熱分解に与える影響が顕著であると考えられる。

ここでTBHPおよびTBHP/Fe(OH)₃の見かけの活性化エネルギーを検討するために速度論解析を行った。Fig. 4にTBHPのozawaプロットを示した。Fig. 4は横軸と縦軸にそれぞれ反応率20%-60%の温度の逆数および昇温速度の対数をプロットした。各直線の傾きの平均値からTBHPの E_a は201 kJ mol⁻¹と算出した。TBHP/Fe(OH)₃も同様に反応率20%-60%の直線の傾きから、79 kJ mol⁻¹と算出した。TBHP TBHP/Fe(OH)₃の E_a が、TBHPよりも100 kJ mol⁻¹以上低下したことから、Fe(OH)₃によるTBHPの分解反応の促進が示唆された。

4. まとめ

DTBPおよびTBHPと金属水酸化物の反応の検討を目的として、FeおよびFe(OH)₃存在下におけるDTBPおよびTBHPの熱挙動の観察とTBHPおよびTBHP/Fe(OH)₃の速度論解析を行った。その結果、DTBPの発熱挙動には変化が観察されなかった。TBHPの発熱挙動はFeおよびFe(OH)₃の混合により顕著な変化を示した。速度論解析により、TBHP/Fe(OH)₃の E_a がTBHPよりも低下したことから、FeおよびFe(OH)₃はTBHPの分解速度に影響を及ぼすことが考えられる。今後、TBHPと金属の反応性の把握に向けて、詳細な発熱挙動および発熱挙動に寄与する金属の化学的性質、反応機構の解明を進めていく。

参考文献

- 1) 例えば, Wei Meng, et al., *J Loss Prev Process Ind.*, Vol. 25, p. 203-208, 2012
- 2) T. Uchida et al., *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 93, p. 47-52, 2008
- 3) 小澤武夫, 日本金属学会, Vol. 10, p. 797-804, 1985

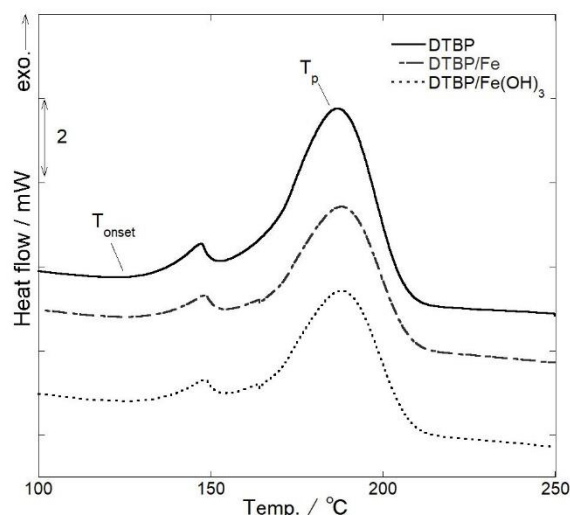


Fig. 2 DSC curves of DTBP and DTBP/Fe DTBP/Fe(OH)₃

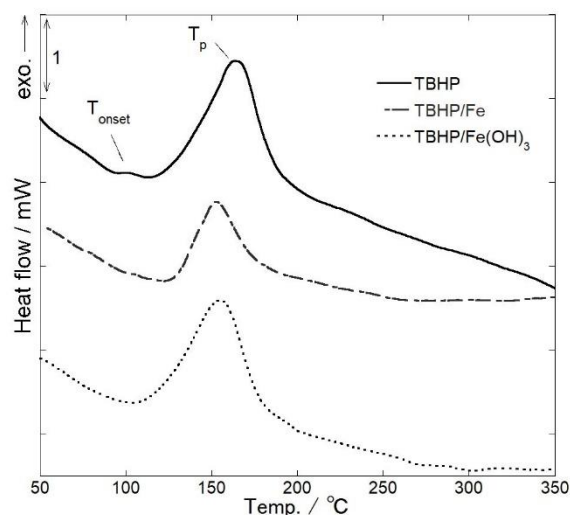


Fig. 3 DSC curves of TBHP and TBHP/Fe TBHP/Fe(OH)₃

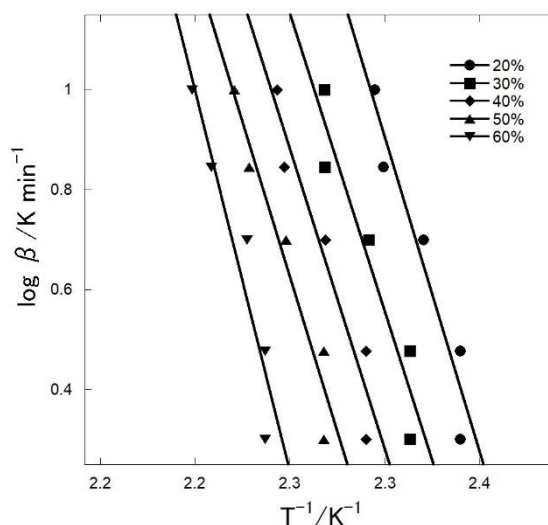


Fig. 4 Ozawa plots of TBHP