クメンヒドロペルオキシドの熱分解特性[†]

三宅淳巳・内田剛史・小川輝繁

横浜国立大学工学部 物質工学科^{††}

小野有三

三井東圧化学(株) 大阪工業所技術部^{†††}

液体有機過酸化物の一種であるクメンヒドロペルオキシド (CHP) の熱分解特性に関する検討を行うため、熱分析、断熱貯蔵試験及び等温貯蔵試験を行ない、分解反応時の熱的挙動について実験的に検討した。また反応試料の分析により、分解機構の考察を行った。

これらの結果から、CHP の分解は濃度により反応機構が異なり、濃度の高いものは CHP の熱分解反応だけでなく、これによって生ずる酸の影響により酸分解反応も並行して生じることが明らかとなった。

また密閉型容器を用いた等温貯蔵試験により分解ガスの発生圧力を測定したところ、温度上昇が見られない領域においても圧力増加がみられ、分解反応が進行していることが認められた。これより CHP の熱分解に関しては、試料温度だけでなく発生圧力も考慮した危険性評価が必要であることが明らかとなった。

緒 言

反応性、選択性の面できわめて優れた有機過酸化物は重合開始剤や架橋剤として工業的に広く使用されているが、この優れた反応性がゆえに潜在的な危険性をも合わせ持っており、比較的低温で分解し、熱に対して不安定であるため、製造中や貯蔵中、輸送中の事故例が数多く報告されている^①。

固体の自然発火現象については Frank-Kamenetskii, Thomas 等の理論により予測する手法が確立されているが、液体の場合には、熱移動現象が熱伝導だけでなく対流によっても行なわれるため、発熱によって生じる対流の影響を無視することはできない。対流によって攪拌され系内の温度がほぼ均一とみなせるならば Semenov の理論を適用して解析することが可能であるが、固体についての理論は熱伝導のみに注目しており液体への適用には問題がある^{②③④}。

本報では、液体有機過酸化物の自然発火や反応暴走過程の検討を目的とし、液体有機過酸化物の一種であるクメンヒドロペルオキシド (以下 CHP) の熱安定性に関する

実験的検討を行った。先ず示差走査熱量計 (DSC)、断熱貯蔵試験 (AST) によって発熱パラメータを測定し、さらに等温貯蔵試験 (IST) によって熱発火限界温度の測定と反応生成ガスによる圧力変化の測定を行い、各試料の危険性を評価するとともに、これらの試料濃度による影響を調べ、反応暴走にいたる過程の熱的挙動と反応機構に関して検討を行ったので報告する。

1. 試 料

用いた試料はクメン法フェノール製造プロセスの濃縮過程における CHP/クメンの混合物であり、CHP 濃度は 35, 48, 68, 80 wt.% である。以下それぞれ CHP 35, CHP 48, CHP 68, CHP 80 と記す。含有不純物としての水分、全有機酸及びフェノールはいずれの試料もそれぞれ 1.0 wt.%, 100 µg/ml, 20 µg/ml 未満である。

CHP の熱分解反応では 2-フェニル-2-プロパノール、アセトフェノン、さらに 2-フェニル-2-プロパノールの分解によって生成する α -メチルスチレンが生成物の大半を占めることが知られている。また主たる生成ガスはメタンである^{⑤⑧⑫}。熱分解時の生成物はこれらの他にも有機酸等が考えられるが、詳細な反応機構は明らかになっていない。

[†] 1994 年 11 月 5 日受理

^{††} 〒 240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156

^{†††} 〒 592 高石市高砂 1-6

2. 熱分析

メトラー社製示差走査熱量計 (DSC 27 HP 及び TA 4000) を用い、各試料の熱分解時の反応パラメータを求めた。試料容器にはステンレス製の密封型セルを用い、大気中常圧下、昇温速度 10°C/min で測定した。

得られた各試料の DSC 測定結果を Fig. 1 に示す。DSC 曲線がベースラインより発熱側へ移動したときの温度を分解開始温度とすると、これらはいずれも 112°C 付近であり、CHP の分解は濃度によらずほぼ同時期に開始されることがわかる。ピーク温度は CHP 80 を除きほぼ同一の 198°C を示した。

一方、Arrhenius 式に従う n 次反応の反応速度式を、各時刻における試料の反応率を用いて表わすと、次式のようになる⁴⁾¹³⁾。

$$da/dt = A \exp(-E_A/RT)(1-a)^n/a^{n-1} \quad (1)$$

式中、 a は時刻 t における試料の反応率、 da/dt は時刻 t における試料の反応速度、 A は頻度因子、 E_A はみかけの活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度、 $(1-a)$ は試料の未反応率、 a は初濃度、 n は反応次数である。DSC の発熱曲線において反応率及び反応速度はそれぞれ、

a : 時刻 t 、温度 T における時刻 t までの (発熱量/総発熱量)

da/dt : 時刻 t 、温度 T における (発熱速度/総発熱量)

となる。そのため反応の進行に伴う各反応率ごとにそのときの試料温度と発熱量、発熱速度を求め、温度の逆数に対して $da/\{dt \cdot (1-a)^n\}$ の対数値をプロットし、このプロットが最も良好な 1 次近似式となるような反応次数 n を求めて代入すれば、そのときの直線の傾きから活性化エネルギー、切片から頻度因子を決定することができる⁹⁾¹³⁾。この一連の操作を実行する熱分析曲線解析用ソフトウェア (Mettler GraphWare TA 72) を用いて得られた各 CHP の反応パラメータを Table 1 に示す。

Table 1 より、活性化エネルギー、頻度因子は濃度によって異なる値を示し、高濃度 (68, 80 wt.%) と低濃度 (35, 48 wt.%) では反応機構が異なっていることを示唆する結果となった。一般に CHP の熱分解反応は、低濃度では 1 次反応、高濃度では 2 次反応となるとされているが¹²⁾、DSC 曲線の解析結果からも濃度による反応次数の相違が確認された。また濃度によって反応機構が異なるにも関わらず CHP 濃度を 100% に換算した場合の各試料の発熱量が同等であるのは、DSC では反応が完結するまで温度を上昇させるため濃度の違いによる反応経路には関係なく、熱分解により最終的に同一組成

Fig. 1 DSC curves of CHPs

の物質が生成しているため、濃度に比例した発熱量が得られたものと考えられる。

3. 断熱貯蔵試験

3.1 試験装置及び方法

実際の化学プロセスは、そのほとんどが分解熱や反応熱が外部へ移動する非断熱系であるが、このような系において発熱速度が放熱速度を上回ると系の温度は次第に上昇し、最終的に反応暴走に至る可能性がある。特に大量の反応性化学物質を貯蔵する場合や反応器の攪拌が停止した場合には、熱の除去が行なわれにくくなり、発生した熱が蓄積し、系の熱的平衡に破綻を生じるおそれが大きくなる。このような場合の蓄熱及び自然発火の危険性評価には断熱試験が有効である。断熱制御では試料容器内外の温度差を無くして反応系内外の熱の授受を無くし、これにより試料の熱分解や反応によって生じた熱が試料自らの温度を上昇させることにのみ消費されるため、等温試験に比べ蓄熱の危険性をより厳しく評価することが可能となる。

ここではオランダ応用科学研究所 (TNO) で開発された断熱貯蔵試験装置¹⁵⁾を基本とし、それを改良した装置を用いて断熱状態での発熱挙動及び反応速度パラメータの算出を行った。試験装置を Fig. 2 に示す。試験装置は内側より、内容積 200 ml のステンレス製試料容器、加熱用ジャケット及び恒温槽の三重構造である。ここでは試料容器の内外に取り付けた測温抵抗体 (Pt-100) により試料容器内外の温度差 (ΔT) を検出し、PID 式温度調節器を用いて試料容器外側の温度が試料容器内温度と同じになるように加熱容器のヒーターに電力を供給し、雰囲気温度が試料温度に比べ、同等または -0.1°C 以内で追従するように設定し、決して外部から試料へ熱が入らないように制御した。また試料容器内中央に設置

Table 1 Reaction parameters of thermal decomposition of CHPs obtained by DSC and adiabatic storage test

Sample	DSC			AST	
	Heat of reaction [Jg ⁻¹]	Activation energy [kJ mol ⁻¹]	Frequency factor ln A	Activation energy [kJ mol ⁻¹]	Frequency factor ln A
CHP 35	620 (1770)*	101	21.0	108	24.5
CHP 48	860 (1800)*	128	28.2	111	25.8
CHP 68	1280 (1880)*	191	44.8	115	26.9
CHP 80	1360 (1700)*	208	50.4	116	27.4

*corrected values of heat of reaction of each concentration of CHP to 100% CHP.

1. Oven
2. Heating jacket
3. Heater
4. Fan
5. Stainless vessel
6. Sample CHP
7. Silicone cap
8. Pt-100
9. PID controller
10. Hybrid recorder
11. Personal computer

Fig. 2 Arrangement of adiabatic storage test (AST)

した測温抵抗体により試料温度をモニターすると共に、各温度データをパソコンに記録した⁹⁾¹³⁾。

尚、断熱試験においては100℃から140℃の範囲において系の断熱状態が保たれるように、熱物性値がCHPと同等とみなし得るクメンを用いて温度センサ、ヒーターの補正を行い、活性化エネルギーを算出した。

3・2 試験結果及び考察

初期温度100℃、試料量150gで行なった実験より得られた断熱昇温曲線をFig. 3に示す。試料濃度が高くなるにつれ発熱速度も速くなり、CHP 35では130℃に達するのに12時間かかっていたものが、CHP 48では9時間、CHP 68で6時間、CHP 80では5時間であった。

断熱貯蔵試験では反応初期の誘導期における濃度変化

Fig. 3 Self-heating curves of CHPs measured with AST

はわずかであるため零次反応とみなすことができ、以下の反応速度式に置き換えられる¹⁰⁾。

$$C_p \rho dT/dt = QA \exp(-E_A/RT) \quad (2)$$

ここで、 C_p , ρ , Q はそれぞれ定圧比熱、密度、反応熱である。温度 T 付近の微小温度範囲では dT/dt が一定値とすると(2)式を積分して次式を得る⁷⁾。

$$\ln \Delta T/\Delta t = -E_A/RT + \ln(QA/C_p \rho) \quad (3)$$

Δt は試料温度が T から ΔT 上昇するのに要する時間である。この式により断熱昇温曲線から各試料温度における発熱速度を求め、アレニウスプロットによって求めた反応パラメータをTable 1に示す。

これより、濃度による活性化エネルギーの違いはほとんど見られず、DSCの場合とは異なり、本試験の測定領域では反応機構に相違はないと考えられる。これはDSCで求められた活性化エネルギーは熱分解反応全体の値であるのに対し、断熱貯蔵試験では反応の初期部分を対象としているためである。熱発火限界温度は発熱反応の初期段階の発熱速度に大きく依存するため、反応の初期における発熱速度式を求めることのできる断熱貯蔵試験は有用である。

Fig. 4 Temperature-time curves of CHPs measured with IST at the ambient temperature of 120°C

4. 等温貯蔵試験

4.1 試験装置及び方法

等温貯蔵試験は一定雰囲気温度における試料の熱分解挙動を観察する試験法で、試料量、温度制御の点で熱分析よりも実際の反応系に近く、また断熱貯蔵試験に比べ実プロセスの熱収支に近い状態を得られる試験法である。試験装置は基本的に断熱貯蔵試験と同等であるが、終始雰囲気温度を設定温度の $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内に保つように等温状態を制御する¹⁶⁾。ここでは試料容器として開放型と密閉型の2種類を使用して実験を行った。開放型容器では断熱試験同様耐熱性シリコン栓により蓋をし、内径1 mmのテフロン管により発生ガス及び蒸気を大気放出して試料容器内圧力を一定に保った¹¹⁾。一方、反応に伴う生成ガス量を測定するために内容積180 mL、耐圧30 kgf/cm²のステンレス製密閉型の試料容器を用いた。密閉型容器では、容器上部に接続したステンレス管の他端に取り付けたひずみゲージ式圧力変換器（共和電業製PE-50 KF）により発生ガス圧力を実時間で計測した。これらにより、試料量150 gでの種々の雰囲気温度における試料温度と圧力の経時変化を測定した。尚、予備実験の結果より、120°Cにおける容器内試料の温度分布は、試料中央の測温点から、円周方向では $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以下、鉛直方向では $\pm 1^\circ\text{C}$ 程度であった。

4.2 開放型容器の試験結果

CHP 48の試験結果をFig. 4に示す。試料温度は反応による発熱と系外への放熱のバランスで決まるが、雰囲気温度により異なる典型的な試料温度の経時変化パターンが認められた。雰囲気温度が140°Cの場合には発熱速度が放熱速度を上回り、急激な温度上昇が見られ、1時間以内に160°Cに達したためこの時点で試験を中止

Fig. 5 Temperature-time curves of CHP 48 measured with IST at various ambient temperatures

した。

雰囲気温度120°Cの場合の等温貯蔵試験結果をFig. 5に示す。試料濃度が35, 48 wt.%では試料温度は雰囲気温度到達後に数度の温度上昇が見られたが、その後は発熱と放熱が釣りあった状態が続き、それ以上の発熱反応は見られなかった。一方濃度が68, 80 wt.%の場合には、雰囲気温度到達後、数度の温度上昇の後一定温度を保ち、見かけ上発熱速度と放熱速度が等しい状態が数時間続いた後、発熱速度の増加による急激な温度上昇が見られた。これはCHPの濃度が高くなるほど発熱量が大きくなるため、発火に至る雰囲気温度が低下したものと考えられる。

4.3 密閉型容器の試験結果

密閉型容器を用いた場合の結果をFigs. 6, 7に示す。雰囲気温度120°CでのCHP 35は試料温度は1°C上昇したまま一定であったのに対し、圧力は120°Cに到達後ゲージ圧で1.5 kgf/cm²を1時間程度保っていたが、次第に上昇し12時間後には4.5 kgf/cm²に達した。一方CHP 80は雰囲気温度120°Cにおいて2°C程度昇温後約2時間平衡状態が続き、発熱速度の増加によって温度は加速度的に上昇した。しかしその約4時間後には試料の消耗によって、135°Cから温度は降下を始めた。反応の初期段階での圧力は0.6 kgf/cm²と一定で上昇はみられないが、試料温度が120°Cに到達してから1時間経過後に上昇を始め、試験開始7時間後に25 kgf/cm²に達したところで安全弁が作動して測定は中止した。尚、Fig. 7に示した昇温曲線はFig. 5に示した開放容器中のCHP 80の昇温曲線と比較し緩やかな発熱挙動を呈しているように見えるが、これは密閉容器の熱容量が開放容器に比べて著しく大きいことによる熱損失のためであり、異なる容器でのデータとは直接的な比較はできない。

Fig. 6 Pressure, temperature-time curves of CHP35 measured with IST at the ambient temperature of 120°C

試料温度を 120°C と仮定すると、クメンの蒸気圧と空気の熱膨張によって圧力は初期状態から約 0.7 kgf/cm² 増加する⁵⁾。120°C での CHP 80 の圧力はこの値と等しいことから、反応初期には分解ガスは発生していないことが分かる。またガス発生メカニズムは逐次反応のように、ある中間生成物の生成によって始まることが予想される。

密閉容器内の発生ガス圧力は Fig. 6 のように試料温度が上昇しない状態でも増加し、さらに試料温度が上昇するが発火に至らず、その後温度が下がるような条件では圧力は急激に上昇して 10 kgf/cm² を越え、条件によっては 20 kgf/cm² を越えることがある。このため貯蔵試験では、従来のような開放系での試料温度から求められる熱発火限界温度のみで評価することには危険があり、反応物質及び生成物質の濃度変化や発生圧力等も考慮した評価法の確立が必要である。

5. 分解生成物の定量分析

5.1 分析方法

貯蔵試験終了後の反応試料を用いて反応生成物の分析を行った。CHP の初期濃度、反応率による分解生成物の生成割合を測定し、反応経路の考察を試みた。分析は CHP、フェノール、全有機酸の 3 種類について行った。CHP 濃度は遊離ヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定して求め、フェノール濃度は試料中のフェノール分を水相に抽出・分離後 pH = 10 に調製し、4-アミノアンチピリン溶液とフェリシアン化カリウム溶液で発色させ、吸光度測定により求めた。また全有機酸は試料中の有機酸をエタノール性水酸化カリウムを用いた電位差滴定により、蟻酸に換算して求めた。

Fig. 7 Pressure, temperature-time curves of CHP80 measured with IST at the ambient temperature of 120°C

Fig. 8 Effect of concentration of CHPs on reaction products

5.2 分析結果及び考察

CHP の反応量と各生成物との関係を Fig. 8 に示す。図中、縦軸は全有機酸及びフェノールの生成量、横軸は CHP 初期濃度からの反応量を示している。CHP 濃度の異なる各試料とも、反応量が増加するに従って生成物の量も増加している。CHP 濃度が 35, 48 wt. % の低濃度試料と 68, 80 wt. % の高濃度試料の 2 つに大別すると、低濃度では CHP の反応量に比例して全有機酸、フェノールとも緩やかに増加している。これに対し、高濃度の場合には反応量が 20 wt. % を越えたあたりから急激に全有機酸、フェノールとも増加し、反応が促進している状況がうかがえる。CHP からフェノールが生成する反応は酸性下において

なる式が考えられ¹²⁾、著しい発熱を伴う。高濃度 CHP の熱分解反応ではこのフェノール生成反応が増大していると考えられる。これは高濃度 CHP での大量の有機酸の生成によるものである。逆に低濃度では有機酸の生成量も少ないためフェノールの生成量は少なくなっている。以上の結果から、CHP は濃度によって反応機構が異なると推定され、特に反応が進むにつれてその違いが顕著に現れる。このフェノール生成反応の発熱量は 286 kJ/mol であり、CHP の分解時の発熱量 266 kJ/mol に比べても同等の値である。反応の進行と共に CHP 濃度が低下し、かつ単位質量あたりの発熱量も同等であるにも関わらず発熱速度が増加しているのは、分解反応速度が増加しているために他ならない。従って高濃度 CHP は低濃度のものに比べ濃度の効果だけでなく、熱分解反応で生ずる有機酸によって酸分解反応が誘起され、これに基づく自触媒反応による分解反応速度の増加という危険性も合わせ持っていることが明らかになった。

結 言

濃度の異なる CHP を用いた各種熱安定性試験及び試料分析の結果、以下のことが明らかになった。

(1) 示差走査熱量測定 (DSC) により、CHP の発熱量は濃度に比例した値を示した。また、反応速度解析の結果から、濃度による反応機構の相違が示唆された。

(2) 断熱貯蔵試験により熱分解初期過程の発熱挙動を観察したところ、反応量が少ないため CHP 濃度によらず同一の熱分解反応を呈し、分解反応初期の活性化エネルギーとして 110 kJ/mol を得た。

(3) 開放型容器を用いた等温貯蔵試験の結果、CHP の濃度が低下するにつれ熱発火限界温度は上昇した。また密閉型容器では、試料の温度上昇が検知されない温度領域でも生成ガスによる圧力上昇が認められ、反応の進行が確認された。そのため試料温度の追跡から求められる熱発火限界温度だけでなく発生圧力による危険性の評価も必要であることがわかった。

(4) 反応前後の試料分析により CHP 濃度による反応機構の違いが明らかとなった。高濃度では有機酸の生成による酸分解反応によりフェノール生成反応へと移行し、自触媒的に反応が進行するため、試料量が減少しても発熱速度が増加することがわかった。

Nomenclature

A = frequency factor $[\text{mol}^{1-n} \text{ l}^{n-1} \text{ s}^{-1}]$
 a = initial concentration $[\text{mol l}^{-1}]$

C_p = specific heat $[\text{J mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}]$
 E_a = apparent activation energy $[\text{J mol}^{-1}]$
 n = reaction order $[-]$
 Q = molar heat of reaction $[\text{J mol}^{-1}]$
 R = gas constant $[\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
 T = temperature $[\text{K}]$
 T_a = ambient temperature $[\text{K}]$
 t = time $[\text{s}]$
 α = fraction reacted $[-]$
 ρ = density $[\text{g cm}^{-3}]$

Literature cited

- 1) Bowes P.C.: Self-heating; evaluating and controlling the hazards, Elsevier (1984)
- 2) Frank-Kamenetskii D. A.: Diffusion and heat transfer in chemical kinetics (2nd ed.), translated by Appleton J. P., Plenum Press (1969)
- 3) Hara Y., H. Nakamura, T. Jin-nouchi, K. Matsuyama and M. Shimizu: *J. Ind. Explos. Soc. Japan*, **52**, 350-355 (1991)
- 4) Hirota K.: Hannou Sokudoron, Tokyo Kagaku Dohjin (1966)
- 5) Japan Soc. Mech. Eng.: Dennetsu Kogaku Shiryo (4th Ed.) (1986)
- 6) Kitagawa T.: Bakuhatu Saigai No Kaiseki, Nikkan Kogyo Shimbunsha (1980)
- 7) Kotoyori T.: *J. Loss Prev. Process Ind.*, **2**, 16-21 (1989)
- 8) Matsuyama K. and M. Yamada: *J. Ind. Explos. Soc. Japan*, **52**, 82-95 (1991)
- 9) Mettler Graph Ware TA72.2/5; Software for thermal analysis operating instructions (1990)
- 10) Miyake A., T. Ogawa and I. Fukuyama: *J. Ind. Explos. Soc. Japan*, **46**, 74-80 (1985)
- 11) Ogawa T., H. Itagaki, J. Nabeshima, H. Sakai and S. Suyama: *J. Hazardous Materials*, **23**, 73-87 (1990)
- 12) Research Group of Organic Peroxides: Organic Peroxides, Kagaku Kogyosha (1972)
- 13) Saitoh Y.: Bussitsukagaku Notameno Netsubunseki No Kiso, Kyoritsu Shuppan (1990)
- 14) Semenov N.N.: Some problem of chemical kinetics and reactivity, Vol. 2, translated by Bradley J. E. S., Pergamon Press (1959)
- 15) United Nations Committee of experts on the transport of dangerous goods: Transport of dangerous goods—tests and criteria—(2nd Ed.), New York (1990)
- 16) Verhoeff J.: Experimental study of the thermal explosion of liquids, Ph.D. Thesis, Technical University of Delft (1983)

Thermal Decomposition Characteristics of Cumene Hydroperoxide

Atsumi Miyake, Takashi Uchida and Terushige Ogawa

Department of Safety Engineering, Yokohama National University,
Yokohama 240

Yuzo Ono

Technical Department, Osaka Factory, Mitsui Toatsu Chemicals Inc.,
Takaishi 592

Key Words: Thermal Decomposition, Cumene Hydroperoxide, Adiabatic Storage Test, Isothermal Storage Test, Reaction Rate, Reaction Mechanism

In order to investigate the thermal decomposition characteristics of cumene hydroperoxide(CHP), thermal analysis(DSC), adiabatic/isothermal storage tests and chemical analyses were carried out.

It was found that the thermal stability of CHPs was strongly influenced by their concentration and the thermal decomposition of concentrated CHPs were stimulated with the organic acids which were produced during the decomposition process of CHPs.

From the results of isothermal storage tests in closed vessels, pressure rises were observed and the thermal decomposition proceeded, even in the range where temperature rises were not observed. Pressure monitoring of gas evolution should also be carried out for evaluation of thermal stability of CHPs.