固体有機化合物の自動酸化反応 活性化エネルギーの分類について — 粉体有機物の自然発火の予測を目的として —

Grouping the Activation Energy for Autoxidation of Solid Organic Compounds — Predicting the Spontaneous Heating —

田 中 達 夫*

Tatsuo TANAKA

Key Words : Dust Explosion, Spontaneous Heating, Powder Organic Compound, Oxidation, Activation Energy

1. まえがき

粉塵爆発や粉体層の自然発火を計算によって予測するため¹⁾に必要な物性の中で、最も入手しにくいのが酸化反応速度のアレニウスパラメータ、すなわち活性化エネルギーと、頻度因子あるいはそれに反応熱を乗じた発熱項である。著者ら²⁾はかつて液体有機化合物に対するこれらの値を多くの文献値の整理により、酸化によって引き抜かれる水素とのC-H結合エネルギー $D[R-H]$ (kJ/mol)と活性化エネルギー E (kJ/mol)との間に直線的な関係が成り立ち、次式で表されることを報告した。

パラフィン系等飽和化合物

$$E = 0.75D[R-H] - 251 \quad (1)$$

オレフィン系(芳香族化合物もほぼ同じ)

$$E = 0.38D[R-H] - 87 \quad (2)$$

一方粉体すなわち固体有機化合物については上述の $D[R-H]$ による推算は全くなされていないし、第一、酸化しやすい固体の多くに対して基本的な $D[R-H]$ はほとんど未知であるため、この方向からの推算は一層困難である。著者ら³⁾は最近54種の固体有機物の酸化実験を行った結果を表示し、20余種の基本的構造によってこれらのパラメータを分類した。しかし特定の物質についてもう少し具体的に、しかも有機化学の素人でもこれらの物性値の推算を可能にさせる必要がある。

2. 分子構造と活性化エネルギー

既往の研究が発表した基本的な $D[R-H]$ の数値²⁾をまとめた結果によると、飽和化合物に対して370~440 kJ/mol, 不飽和(主に $>C=C<$, またはベンゼン核を持つ)化合物に対し290~360kJ/molの範囲にあるが、著者等³⁾が実験を行った固体化合物の分子構造に適合する $D[R-H]$ はほとんど知られていず、類推の可能なものを含めて図1に示すごとく漸く数種類に留まった。縦軸は活性化エネルギー E (kJ/mol)で共通的な分子構造を分子式で、それらのデータの範囲とともに示した。R, R'等はアルキル基である。直線(1), (2)はそれぞれ液体に対する式(1)と式(2)を示すが、この式が比較的適合する3級のC-H結合やフェニル基または $C=C$ 化

図1 C-H結合エネルギー対固体有機物の酸化反応の活性化エネルギー：溶液の場合(1), (2)との比較

平成4年1月8日受付

* (〒005札幌市南区澄川5-12, 2-27) TEL 011-583-1586

化合物に比較して、1級、2級の飽和化合物は2倍前後過大な E を持つ。そこで実験に用いられた化合物の共通の分子構造式をパラメータとし、横軸に引き抜かれるHの結合するC-Hボンドの種類、すなわち1級、2級、3級に分類し、縦軸に E をプロットしたのが図2である。ただし棒グラフは同じ構造をもつ複数の物質のデータの範囲を示し、括弧内の数値は実験を行った物質の種類の数を示す。丸印は1種類のデータである。

2, 3の例外はあるが、破線で囲んだグループは比較的分子構造が良く似たもの同士である。たとえばいちばん上の2級のグループは酸化還元に対してきわめて安定な4, 5, 6員環化合物であり、その次の1~3級にまたがるグループはモノカルボン酸、ジカルボン酸であるから酸化しにくいのは当然であろう。その次のグループは切断するC-H結合の隣にカルボニル基 $>C=O$ があるのが特徴である。下から3番目は

C一つの $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array}$ が共通で、その下は2重結合を含み反応性が高く、さらに1番下は $>C=O$ を含む鎖状若しくはフェニル基を含む高分子化合物で分類される。全体としてみると、このように構造式がよく似たものの分類では、1→3級の方向に E は右上がりの傾向にある。

3. 結 び

良く似た分子構造と脱離するHのついているCの結合の種類(1~3級)から、酸化反応の活性化エネルギーの大小その値を推定する方法を探った。ただし用いた有機物質は自然発火の可能性をもつもの、すなわち分子内にOを持つものが多く含まれている。粉塵爆発や自然発火は経験的な技法に頼るところが多い分野であるが、最近は基礎的、解析的な研究も注目されつつあり⁴⁾、そのためには活性化エネルギーの推算が必須

図2 酸化反応活性化エネルギーの分子構造による分類

である。今後多くのデータの蓄積を必要とするが、それらの分類のための一助となることを期待する。

使用記号

$D[R-H]$: C-H解離エネルギー (kJ/mol) E : 酸化の活性化エネルギー (kJ/mol)

引用文献

- 1) 梁華, 田中達夫 : 化学工学論文集, 13, 63(1987)
- 2) Liang, H. and T. Tanaka : *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 2232(1988)
- 3) *idem* : *ibid.*, 29, 329(1990)
- 4) Lemkowitz, S. M. : private communication T. U. Delft (1990)

★ 四分法の原稿を募集中!!

会誌がお手もとに届くと、まず「四分法」という方が多いようです
この人気ある四分法に気軽にご投稿されませんか……………
長さは575字以内で内容はできるかぎり粉に関連したものが望ましいのですが、
限定はいたしません。写真付の原稿も受付けます。ご投稿を心よりお待ちしております。