テトラヒドロフラン過酸化物の生成と分解に関する詳細反応機構 横浜国立大学大学院 環境情報研究院 〇伊里 友一朗 横浜国立大学 先端科学高等研究院 三宅 淳巳

The detailed kinetic model for production and decomposition of tetrahydrofuran peroxide Yu-ichiro Izato, and Atsumi Miyake Yokohama National University

キーワード:過酸化物,詳細反応モデル,テトラヒドロフラン,量子化学計算

Keywords : peroxide, detailed kinetic model, tetrahydrofuran, quantum chemistry calculation

1. はじめに

反応性化学物質が呈する暴走反応およびそれを誘起する反応(ここではハザーダス反応と呼 ぶ)のハザードおよび反応機構に関する研究は古くから取り組まれており、その成果の多くはハ ンドブック等に整理され、プロセス安全設計に大いに貢献してきた。高速で分岐・進展するハ ザーダス反応は実験的な概して計測が難しいが、近年の計算化学手法の進歩によって、信頼性 のある反応機構情報を得られるようになってきた。本研究の目的は、ハザーダス反応の本質的 なメカニズム理解であり、本稿では計算化学手法を用いたハザーダス反応の素反応機構構築例 について報告する。対象ハザーダス反応として、テトラヒドロフラン(THF)過酸化物の生成と 分解反応を選択した。有機過酸化物の生成と分解は典型的なハザーダス反応であり、その本質 的理解によって、さらに高度な反応制御技術開発が期待できる。

2. 計算方法

2.1 反応機構の定式化と反応速度定数算出

量子化学計算は Gaussian 09 を用いて行った。THF 過酸化物(THFPO)の生成と蓄積に関する反応を抽出し、CBS-QB3//M062-X/6-311++G(d,p)/scrf=(solvent=tetrahydrofuran)レベルの量子化学計算を用いて各反応のポテンシャルエネルギーダイアグラムを作成した。THF 溶液中の反応を計算するため連続誘電体モデルによる溶媒効果(IEFPCM)を用いて溶液反応を模擬した。量子化学計算結果から反応速度定数を遷移状態理論により算出した。速度定数算出には GPOP [A. Miyoshi, GPOP software, rev. 2013.07.15m7 See http://akrmys.com/gpop/]を使用した。熱力学データは G4/scrf=(solvent=tetrahydrofuran)レベルの計算結果を基にして算出した。これらを基に 14 化学種、18 素反応から構成される詳細反応モデルを構築した。

2.2 詳細反応シミュレーション

CHEMKIN-PRO を用いて詳細反応シミュレーションを行った。予混合反応器(体積一定)を用いて、表1の詳細反応計算を実施した。初期密度はすべて 1.5 g/mL とした。

No.	組成(molar ratio)	測定条件
1	$THF:O_2 = 1 : 1$	70 °C 等温
2	$THF:O_2 = 9 : 1$	初期温度 70 °C 断熱
3	$THF:O_2 = 83 : 17$	50 – 250 °C 昇温 10 °C /min

Table 1 詳細反応シミュレーション条件



Figure 1. THFPO および C4H7O-OO-C4H7O 分解反応の自由エネルギーダイアグラム



Figure 2. THF/O2の 70 °C 等温保持シミュレーション結果

3. 結果と考察

量子化学計算による THFPO 蓄積・分解反応に関する熱力学検討結果について示す。 CBS-QB3//M062-Xレベルの計算よりTHFPOの生成・分解の熱化学方程式は以下のようになる。 C4H₈O (L/THF) + O₂ (triplet, L/THF) = THFPO (L/THF) + 143.7 kJ/mol (ΔG = -101.7 kJ/mol) THFPO (L/THF) = γ -butyrolactone (L/THF) + H₂O (L/THF) + 314.0 kJ/mol (ΔG = -358.2 kJ/mol) ここで、 γ -butyrolactone (GBL)は THFPO の代表的な分解生成物である。上記熱力学方程式は、 THF 過酸化物の生成と分解反応それぞれが発熱的かつ自発的に進行することを意味する。 THFPO とは THF の酸化過程に生成する比較的安定な中間生成物であることもわかる。ただし、 THF 過酸化物生成の総括反応式は C4H₈O + O₂ → C4H₇O-OOH (THFPO)となるが、直接このよう な反応が生起することは稀である(singlet の C4H₈O と triplet の O₂が反応して singlet の THFPO が直接生成する反応はスピン禁制である)。このため、THFPO の生成は複雑な素反応の組合せ となることが予想されるが、これについては後述する。

Figure 1 は量子化学計算を用いた THFPO 分解および THF のジアルキルパーオキサイド C4H7O-OO-C4H7O 分解反応の自由エネルギーダイアグラムである。C4H7O-OO-C4H7O の方が低 反応障壁であり、反応速度が高いことがわかる。これは THF 過酸化物全体の分解反応を C4H7O-OO-C4H7O が律する可能性を示唆する。これについては、詳細反応シミュレーション結 果を踏まえて後述する。



Figure 2 は計算条件 No.1 の下で計算した 70℃等温貯蔵時における THF/O2 の各化学種の時間 変化である。この計算条件では、THF 過酸化物蓄積挙動を解析するために、溶存酸素量を過大 に見積もっている。計算結果より、すべての THF および O2 が消費され、THFPO が系内に蓄積 することがわかる。またその過程で微小量であるが、系内にはジアルキルパーオキサイド C4H7O-OO-C4H7O が存在することがわかった。

Figure 3 は計算条件 No.2 の下で求めた断熱保持状態における THF/O2 の各化学種および系内 温度の時間変化曲線である。断熱条件下では、反応により温度が徐々に上昇し、ある時間(約 13000 s)を境界に急激な温度上昇が観察された。本稿では、この徐々に温度が上昇する領域を 誘導期と定義する。この誘導期における化学種の変化(Figure 2)をみると、THF と O2 の濃度が 低下し、THFPO が増加していることがわかる。すなわち断熱条件下で、十分な溶存酸素が存在 すれば、過酸化物生成反応の反応熱が蓄熱することによって徐々に系内温度が上昇することが わかった。急激な温度上昇は、系内酸素が消費されつくした時点より THFPO の分解反応によ って引き起こされている。

Figure 4 は誘導期における THFPO 生成の反応ダイアグラムと感度解析結果である。THFPO の律速反応は C₄H₈O-OO· + THF → THFPO + C₄H₇O·の反応である。これは後述のメカニズム における連鎖成長反応である。詳細反応シミュレーション結果を解析することで得られた THF 過酸化物の蓄積挙動に関する描像を以下に示す。まず THF 中に溶存した O₂がまず THF を攻撃 し C₄H₈O + O₂ → C₄H₇O· + HO₂· (連鎖開始反応:Chain initiation)となる。ここで、再結合反応 C₄H₇O· + HO₂· → C₄H₇O-OOH (連鎖停止反応:chain termination)となる。ここで、再結合反応 が連鎖反応も終了するため、このメカニズムのみであると THFPO の蓄積速度は極めて小さい。 しかし、生成した THF ラジカル C₄H₇O· は溶存酸素と結合し、C₄H₇O-OO· となり、これが周囲 に存在する溶媒 THF を攻撃 C₄H₇O-OO· + C₄H₈O → C₄H₇O-OOH(THFPO) + C₄H₇O· する経路を 特定した。このサイクルが回ることで連鎖成長と共に THFPO が蓄積していく。さらに連鎖停 止反応として、C₄H₇O-OO· + C₄H₇O· → C₄H₇O-OO-C₄H₇O も生起し、微量であるが THF のジ アルキルパーオキサイド C₄H₇O-OO-C₄H₇O も系内に蓄積することもわかった。



Figure 5. 暴走反応時における THF 過酸化物生成の反応ダイアグラムと感度解析結果

Figure 5 は、急激な温度上昇部における反応ダイアグラムと感度解析結果である。反応の開始は THFPO \rightarrow C₄H₇O-O· + OH·によって開始すると考えられてきた。しかし、この反応は重要な反応ではあることに変わりはないが、反応のエネルギー障壁ーが比較的高い。Figure 5 の感度解析結果においても、分解の律速反応は C₄H₇O·による THFPO の攻撃反応であることが示された。ここで重要なのは、THFPO を攻撃するラジカル類を生成する反応である。詳細反応シミュレーションの結果より、ジアルキルパーオキサイドの分解 C₄H₇O-OO-C₄H₇O \rightarrow 2C₄H₇O-O·が反応のトリガーを引くことが示された。この反応は活性化エネルギーが THFPO と比較して低く、2 つのラジカルを生成し、連鎖成長の起点となり得る。ここで生成したラジカル類が THFPO を攻撃し、最終生成物である GBL や C₄H₇O-OH を生成する。

計算条件 3 に基づき、DSC 曲線を再現することを達成した。特に発熱開始温度の低温化に C4H7O-OO-C4H7O が影響を及ぼすことがわかった。しかし、発熱開始温度等の予測精度には改 善の余地がある。これは熱力学データの不確かさによると考えられ、今後の課題である。

上記で特定された反応機構を基に、THF および THF 過酸化物の取り扱い条件について考察す る。THFPOの蓄積・分解共に反応エンタルピーが負であり、ギブズ自由エネルギー変化も負で あることから自発的に進展する。そのため酸素の THF 中への溶存がその律速となることが考え られる。THFPOの分解開始は、濃度が高い THFPOではなく微量に存在するジアルキルパーオ キサイド体による寄与も無視できない。これは THFPOの濃度管理などによって発熱開始を制 御することが難しいことを意味しており、THFPOは濃度管理(すなわちエネルギー密度[J/g])に よって、分解に至っても設備等に重大な被害を及ぼさない管理を実施する必要がある。

4. まとめ

THFPO の生成・分解反応に関する詳細反応モデルを構築した。THFPO は THF と溶存酸素か らなる一連の連鎖反応によって生成し、発熱的かつ自発的に進行する。分解開始に対する微量 に存在する C4H7O-OO-C4H7O の寄与も多い。以上の知見より、THFPO 生成による蓄熱も避けつ つ、濃度管理などによって発生エネルギーの総量を管理することが重要である。

奨励賞 伊里 友一朗 殿、一瀬 慶人 殿、大森 皓史 殿

「テトラヒドロフラン過酸化物の生成と分解に関する詳細反応機構」

伊里友一朗(いざと・ゆういちろう)

略歴:

- 2008 年 横浜国立大学工学部 物質工学科卒業
- 2010 年 横浜国立大学大学院 環境情報学府 環境リスクマネジメント専攻 博士課程前期修了
- 2010年 住友化学株式会社入社(2013年9月まで)
- 2015年 日本学術振興会特別研究員 (DC2)
- 2016 年 横浜国立大学大学院 環境情報学府 環境リスクマネジメント専攻 博士課程後期修了

博士(工学)

- 2016年 横浜国立大学 先端科学高等研究院招聘助教
- 2016年 日本学術振興会特別研究員 (PD)
- 2016年 横浜国立大学大学院 環境情報研究院助教(現在に至る)

「粒径及び粒子凝集が粉じん雲中の火炎伝ば挙動に及ぼす影響」

一瀬慶人(いちのせ・けいと)

略歴:

- 2014年 東京大学教養学部 理科一類入学
- 2018 年 東京大学 工学部 化学システム工学科卒業
- 2018 年 東京大学大学院 工学系研究科 化学システム工学専攻入学

「粒径及び粒子凝集が粉じん雲中の火炎伝ば挙動に及ぼす影響」

大森皓史(おおもり・こうじ)

略歴:

- 2007年 京都工芸繊維大学 繊維学部 高分子学科卒業
- 2009年 大阪大学大学院 理学研究科 高分子科学専攻修士課程修了
- 2009年 富士フイルム株式会社入社





