

過塩素酸カリウムの熱分解反応*

中村英嗣・中村重雄・中森一誠

過塩素酸カリウムの熱分解反応を固定床流通式反応装置を用いた熱分解ガスクロマトグラフィーで検討した。過塩素酸カリウムの等温熱分解反応は3つの段階を経て進行する。初期の分解は結晶片の不安定箇所での部分的酸解を経て進行し、速度式： $\alpha = Ct^4$ に従う。中間期の反応は融液中で生じ、反応の律速過程は KCl 新相の析出過程であると推測され、Avrami-Erofeev 式に適合する。終末期の反応は新相 KCl 界面で起こり、一次反応式に適合する。塩化カリウムおよび α -アルミナを添加すると Avrami-Erofeev 式に熱分解の全範囲で良く適合し、単独およびこれらの添加物を加えた場合の熱分解においては補償則が成立した。

1. 緒言

過塩素酸カリウムは固体の熱分解反応のうちで最も簡単な分解反応式で表わされる反応の代表として、その速度論的研究は Otto¹⁾ 以来、数多くの研究者により行なわれているが、反応速度式、活性化エネルギー、反応機構および添加物効果についての諸結果は一致しておらず、種々の相異った報告がなされている。反応速度式については Otto 等や Solymosi²⁾ は一次反応速度式を、Glasner 等³⁾ は Prout-Tompkins 式を、長田等⁴⁾ は Lewis の自触型速度式を、Ilin 等⁵⁾ は過塩素酸カリウム-塩化カリウム系の熱分解に対して Avrami-Erofeev 式を提出している。反応機構については Bircumshaw 等⁶⁾ や Solymosi は種々の過塩素酸塩の熱分解反応の活性化エネルギーが 60~70 Kcal/mol となることから分解の律速過程は結 Cl-O 結合の切断であるとしているのに反し、Cordes 等⁷⁾ は低温での熱分解反応の活性化エネルギーは 40~50 Kcal/mol で、反応は固体状態での二分子間反応機構に従って進行すると報告している。また金属酸化物添加の際の触媒効果について Rudloff 等⁸⁾ は P 型半導体に属するものが高活性を示すとしているのに対して、長田等はこの傾向は認められないとしている。発熱を伴う熱分解反応およびそれに対する添加物効果を検討する際に反応に供する試料量を微量とすると個々の試料の個性が出て再現性が悪くなり、試料量を多くすると反応

熱の蓄積が起り反応は一時的に断熱条件下で進行すると考えられることも、前述の不一致の原因の一つであろう。著者等の実験によると過塩素酸カリウムの等温熱分解反応を試料量 100mg, 530°C 気体流通系で行なうと反応はほとんど進行しないが、閉鎖系では 3~5 時間で反応の暴走が観察された。本研究は過塩素酸カリウムおよび添加物として反応中に高次の酸化物や複塩を生成しない塩化カリウムと α -アルミナを加えた場合の熱分解反応と活性炭による還元反応を、反応熱の熱分解に及ぼす影響を除くために固定床流通式反応装置を用いて速度論的検討を行なったものである。

2. 実験

2.1 試料調製方法

試料過塩素酸カリウムは市販特級品を水溶液より 3 回再結晶を行ない、乾燥、粉碎したのち分析用標準篩で粒度別に篩分けた。JIS 法による分析では純度は 99.5% で、塩素イオンは硝酸銀による定性反応では検出されなかった。粒度による純度の差異はなく、 α -アルミナを内部標準物質とした粉末 X 線回折によると、粒度の相違による回折線のシフトや広がり認められなかった。添加物は市販一般試薬を適当な温度で乾燥、粉碎して用いた。

2.2 実験方法

反応速度の検討は固定床流通式反応装置を用いた熱分解ガスクロマトグラフィーで行なった。等温反応の場合は試料を石英管に充填し、一定流速で窒素ガスを流して溶融塩分解炉に浸すと試料温度は 3 分以内で所定の温度に到達する。熱分解により発生した酸素ガス(活性炭による還元では炭酸ガス)をガスサンプラー

昭和49年9月6日受理

九州大学工学部化学機械工学科

〒812 福岡市東区大字箱崎3576

* この報文を「ヘロゲンの酸素酸塩の合成と安定化に関する研究(第2報)」とする。

でサンプリングしてその濃度をガスクロマトグラフィーで定量した。予備実験から窒素ガス流速が40cc/min以下および90cc/min以上ではガス流速の反応速度への影響が認められ、以後の実験は40~90cc/minの範囲の流速で行なった。試料量は0.10~0.25gの間では反応速度に影響を及ぼさないで実験の精度から0.15gとし、添加物はこれに一定量加えた。示差熱分析は自作の示差熱分析装置で試料量100mg、昇温速度5°C/minで行なった。X線回折は日本電子製、粉末X線回折装置JDX-5S型を用い、昇温には付属の昇温装置をつけて、顕微鏡観察には日本光学製、微分干渉顕微鏡T型を用い、分解過程の観察の場合にはこれに加熱装置を付加して行なった。

3. 結果

3.1 示差熱分析

図1に示差熱分析の結果の一例を示す。過塩素酸カリウムは295~298°Cで斜方晶系から等軸晶系へ吸熱転移を行ない、約570°Cで融解後600°Cで急激な発熱分解を行なう。結晶転移温度は試料粒径によりほとんど変化しないが、融解およびそれにつづく分解温度は試料粒径に依存し、粒径が小さくなると分解温度は低下する。このことから粉碎は熱安定性を悪くすることおよびこの粉碎の効果は結晶転移を逐ても維持されることが分った。また系にα-アルミナを加えた場合には結晶転移温度は変化しないが、融解開始および分解開始温度は過塩素酸カリウム単独の場合より若干低下する。分解生成物である塩化カリウムを添加した場合は転移温度は変化しないが、融解開始温度は約500°Cで分解開始温度もこれに伴って大きく低下している。従って融解状態では過塩素酸カリウムの熱分解は促進されることが推測できる。活性炭を加えた場合は転移後、約350°Cから融解現象を示さず発熱分解を行なうことから前述の系との分解機構の相違が推測される。

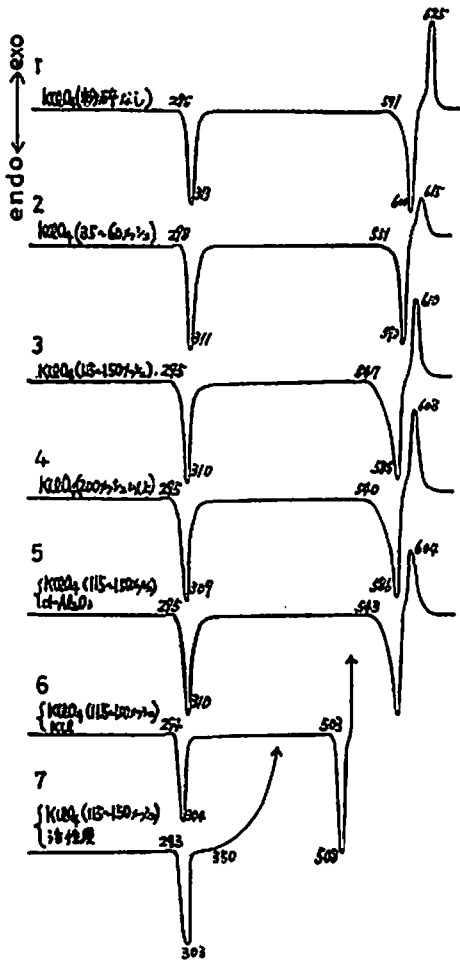


Fig. 1 DTA curves of $KClO_4$ and its mixtures

リウムは295~298°Cで斜方晶系から等軸晶系へ吸熱転移を行ない、約570°Cで融解後600°Cで急激な発熱分解を行なう。結晶転移温度は試料粒径によりほとんど変化しないが、融解およびそれにつづく分解温度は試料粒径に依存し、粒径が小さくなると分解温度は低下する。このことから粉碎は熱安定性を悪くすることおよびこの粉碎の効果は結晶転移を逐ても維持されることが分った。また系にα-アルミナを加えた場合には結晶転移温度は変化しないが、融解開始および分解開始温度は過塩素酸カリウム単独の場合より若干低下する。分解生成物である塩化カリウムを添加した場合は転移温度は変化しないが、融解開始温度は約500°Cで分解開始温度もこれに伴って大きく低下している。従って融解状態では過塩素酸カリウムの熱分解は促進されることが推測できる。活性炭を加えた場合は転移後、約350°Cから融解現象を示さず発熱分解を行なうことから前述の系との分解機構の相違が推測される。

3.2 等温熱分解反応

図2に粒度115~150メッシュ試料を窒素気流中で549~569°Cの間の一定温度で等温熱分解させた場合の酸素濃度(酸素発生速度)の時間変化を示す。図2

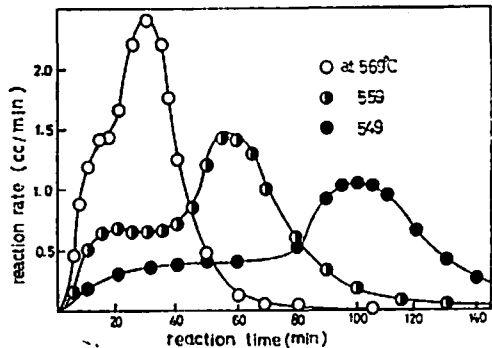


Fig. 2 Reaction rate (Oxygen evolution rate) vs. time curves for thermal decomposition of $KClO_4$

を面積積分したものと窒素ガス流速とから全酸素ガス発生量が求められ、この発生酸素量と試料充填量から計算される酸素量との間で(1)式を仮定すると100±3%で物質収支が成立した。また昇温X線回折では分解終了時および分解過程での生成物は塩化カリウムのみであることを確認している。



過塩素酸カリウムの熱分解速度挙動はいくつかの特徴的様相を呈する。すなわち酸素発生速度-時間曲線は2個のピークを持ち、反応は加速期と減速期をくり

返しており、分解初期のピークはいずれも2段目のピークと比較して小さく、高温度になると接近、消失する傾向がある。また終末期の反応は異常に長く569°Cの分解では90%分解に要する時間と残りが分解し尽す時間との比は約5:6になっている。更に図2から求められる分解率(α)—時間(t)曲線はS字型を呈するが、従来の固相反応にしばしば見受けられる簡単なS字型曲線とは異なり、特に低分解率での偏倚が著しい。

3.3 等温熱分解に及ぼす試料粒径の影響

図3に各粒径の試料を552°Cで等温熱分解させた場合の酸素発生速度の時間変化の一例を示す。曲線はいずれの場合も2個のピークを持ち、一段目のピークについては粒子径が小さくなると期間およびピーク面積は小さくなり、二段目のピークについては粒径の差

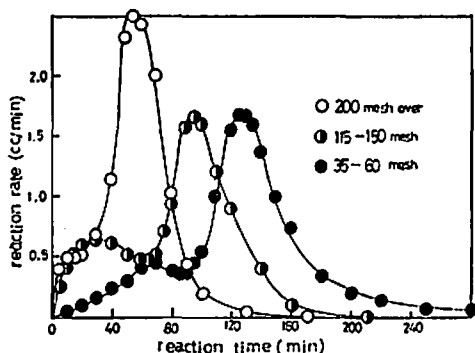


Fig. 3 Effect of particle size on thermal decomposition of $KClO_4$

異によりその面積は若干異なるが、期間にはほとんど差異は認められない。温度が高くなるといずれの試料も一段目のピークは小さくなり、消失する傾向を持つ。従って粒径の熱分解に与える影響は主として初期反応にのみ現われ、中間期および終末期の反応には現われないことが分る。またいずれの粒径の試料も α -t曲線は簡単なS字型とは若干異っており、この偏倚は粒径が大になるに従って顕著になる。

3.4 熱分解に及ぼす添加物の影響

図4に α -アルミナを、図5に反応生成物である塩化カリウムを過塩素酸カリウムに添加して等温熱分解反応を行なった場合の酸素発生速度—時間曲線の一例(過塩素酸カリウムを0.15g、添加物を0.05g秤取した場合)を示す。 α -アルミナ添加の場合、反応は522~552°Cで行なわれ、分解温度は過塩素酸カリウムのみの場合より低く、初期反応の異常なピークは消失し、 α -t曲線は簡単なS字型を示す。塩化カリウム添加の場合、反応は515~534°Cで行なわれ、 α -ア

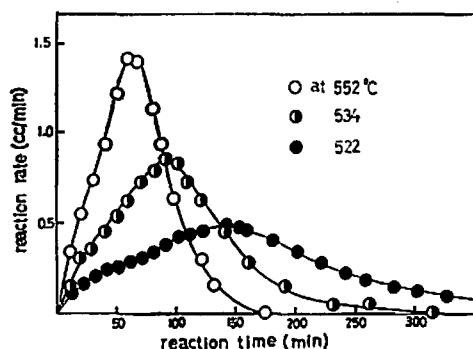


Fig. 4 Reaction rate vs. time curves for thermal decomposition of $KClO_4$ - α - Al_2O_3

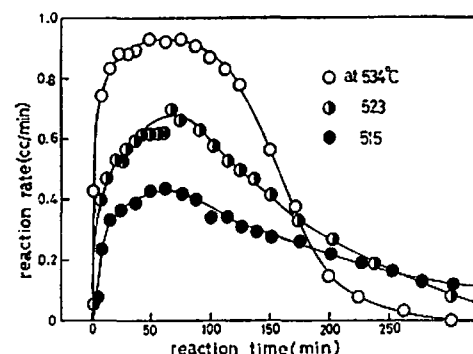


Fig. 5 Reaction rate vs. time curves for thermal decomposition of $KClO_4$ -KCl

ルミナと比較して分解温度はさらに低いが、酸素発生速度—時間曲線も α -t曲線も α -アルミナ添加の場合のそれに類似している。これに反して活性炭による還元の場合は360~420°Cで反応が行なわれ、炭酸ガス発生速度は時間によらず一定であった。

3.5 熱分解過程の顕微鏡による観察

顕微鏡によると粉碎した試料は透明な単結晶状であり(図6-1)、結晶析出時や粉碎時に発生したと思われる凸凹や傷痕が認められ、これらの外観は粒径の相違した試料についても一様に認められ、結晶転移によっても消失せず分解時まで残存する。昇温速度5°C/minでの昇温時には、試料は565°Cで部分的に融解し、融解とほぼ同時に同じ箇所から気泡発生が認められる。595°Cで結晶片が全部融解し、融液中より気泡が発生するが、新相(KCl)は605°Cになりはじめて析出する。新相が析出すると、新相と接触している界面で気泡発生が認められ、この気泡発生は620°Cで停止する。575°Cでの等温熱分解の場合の結果の一例を図6に示す。反応は昇温過程と似た経過をたどり、30分で終了する。分解初期には結晶片の特定箇所融解

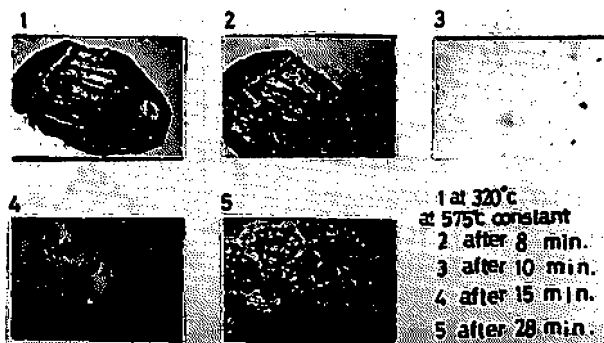


Fig. 6 Optical microscope observation in the course of the thermal decomposition of $KClO_4$

が生じ (図 6-2), これと同時に気泡発生が認められ, この状態が次第に結晶片全体に広がり, 一定時間経過して結晶は完全に融解し, 融液中から気泡が発生する (図 6-3 中の黒点が気泡発生点)。この中から新相が急激に析出し (図 6-4), 次第に成長して行く (図 6-5)

4. 考 察

過塩素酸カリウムの熱分解反応において酸素発生速

度 (熱分解反応速度) 一時間曲線が 2 個のピークに分離することから熱分解反応をただ一種の速度式で表現することは困難と思われる。顕微鏡観察から反応初期には結晶片の局所で融解と酸素発生が同時に生じ, 一定時間経過して試料は完全に融解し, 融液からの酸素発生および新相の析出・成長が, 分解後期には析出した新相との接触面での酸素発生が確認される。

Table 1 Summary of kinetic data

reaction system	rate equation	range of validity of rate equation	E_a (Kcal/mol)
$KClO_4$ only	$\alpha = Ct^l$	$0.02 < \alpha < 0.15$	84
	$1 - \alpha = \exp(-Bt^k)$	$0.15 < \alpha < 0.80$	74
	$-\ln(1 - \alpha) = kt + c$	$0.80 < \alpha < 0.97$	—
$KClO_4 - \alpha - Al_2O_3$	$1 - \alpha = \exp(-Bt^k)$	$0.08 < \alpha < 0.97$	49
$KClO_4 - KCl$	$1 - \alpha = \exp(-Bt^k)$	$0.09 < \alpha < 0.96$	35
$KClO_4 - C$	$\alpha = kt + c$	$0.15 < \alpha < 0.86$	11

この結果から反応の過程を初期・中間期および終末期に分け, 各段階にそれぞれ異った速度式を適用した。これらの結果は添加物を加えた場合とともに表 1 に集約されている。

初期反応では融解核発生を律速と考え融解核発生に冪法則を用いて誘導した(2)式を適用した。(2)式中の C

$$\alpha = Ct^l \quad \left(\frac{d\alpha}{dt} = C^{(l-1)/(l-1)} f(\alpha) \right) \quad (2)$$

は終成長速度を含む温度に依存する定数で, l は成長の次元を含む温度に無関係な定数である。図 7 は分解率の対数と時間の対数とをプロットした結果で, 分解初期には良い直線性を示し, C は温度とともに増大し, l は一定値を取っている。

中間期の反応には酸素発生速度一時間曲線が反応過程で極大値を持つことから Avrami-Erofeev 等が金属の相変化に対して提出した(3)式を適用した。(3)式中

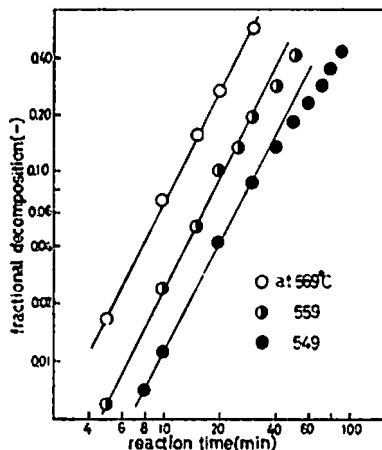


Fig. 7 log-log plots of fractional decomposition and time

のBは線成長速度を含む温度に依する定数で、 k は成長の次元を含む温度に無関係な定数である。図8は中間期の反応の Avrami-Erofeev プロットで 0.15~0.80 の分解率の範囲で直線性を示すが、低温になる

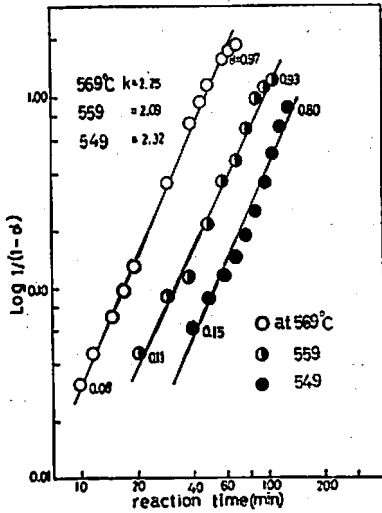


Fig. 8 Avrami-Erofeev plots in the case of thermal decomposition of KClO_4

に従って適合範囲が小さくなり、中央部での直線性も悪くなってくる。Bは温度とともに増大し、 k は2.09~2.32でほぼ一定値を示している。

終末期の反応も中間期の反応と同様に融液中で起こるが、酸素は新相の界面で主として発生し、反応速度は時間とともに単調に減少していることから、新相は既に全体に均一に分散し分解は未分解の融液中の各所

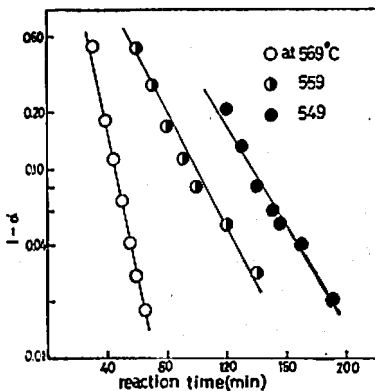


Fig. 9 Plots to first order rate equation in the case of thermal decomposition of KClO_4

で均一な確率で起こると考えて、均一系反応の場合の一次反応速度式(4)にプロットした。図9はこの結果で $-\ln(1-\alpha) = kt + c$ ($d\alpha/dt = k(1-\alpha)$) (4) 分解の末期で良い直線性を示し、特に高温になるにつれて適合範囲は広がっている。

添加物として α -アルミナと塩化カリウムを加えた場合には反応速度は反応中間部で極大値を持つことから中間期の反応と同様に Avrami-Erofeev 式にプロットした。図10, 11はその結果でBおよびkの値は系によって異っているが Avrami-Erofeev プロット

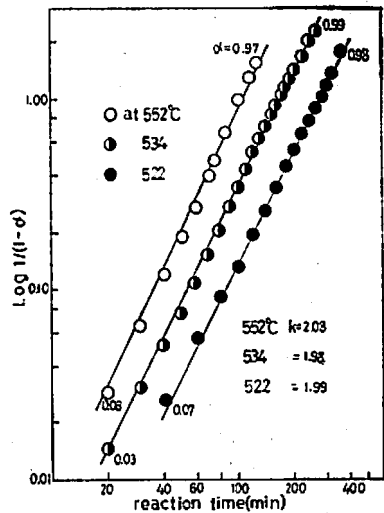


Fig. 10 Avrami-Erofeev plots in the case of thermal decomposition of KClO_4 - α - Al_2O_3

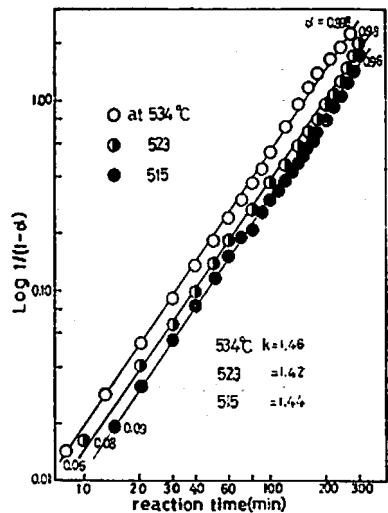


Fig. 11 Avrami-Erofeev plots in the case of thermal decomposition of KClO_4 - KCl

は分解過程のほぼ全範囲で良い直線性を示している。しかし活性炭による還元反応の場合は分解速度は時間に無関係に一定で、零次反応である。

Cordes 等は反応初期の Cl-O_2 結合からの O_2 脱離は固体状態で生起するとしているが、反応温度が低く分解率が極端に小さい場合についての議論で、この結論をそのまま本研究に適用するのは無理だと考えられる。顕微鏡観察からは反応初期には局所的融解と並行して酸素発生が認められることから、反応は融解状態を経て進行するものと思われ、(2)式が初期反応に良く適合することと考え併せると、初期反応の律速過程は融解核の発生および融解過程だと推測される。表1中には(2)式中のCの温度変化より求めた見掛け活性化エネルギーを $(2l-1)/l-1$ 倍して求めた活性化エネルギー (E_a) を記している。長田等⁹⁾は過塩素酸アンモニウムの場合に粉碎は結晶の内部歪を増加させるとしているが本研究の過塩素酸カリウムの場合はこの種の効果は認められなかった。結局粉碎の熱分解に及ぼす影響は粒子表面層に限られ、機械的粉碎はこの表面にエネルギー過剰の不安定箇所を形成し、初期反応の速度を大きくするものと考えられる。

中間期の反応に適用した Avrami-Erofeev 式中の B は温度により変化する定数で、この定数 B の Arrhenius プロットより求めた見掛け活性化エネルギーを $1/k$ 倍して得られた活性化エネルギー (E_a) と傾度因子 (A) の対数とのプロットを図12に示す。 E_a と $\log A$ との間には補償則が成立しているが、系に活性炭を加えた場合にはこの直線上にのらない。過塩素酸カリウムの中間期の反応および α -アルミナと塩

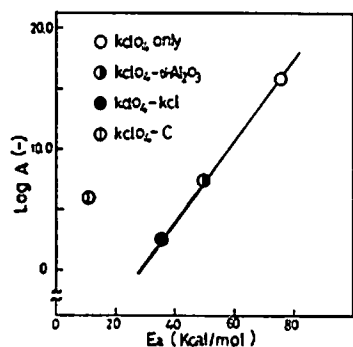


Fig. 12 Compensation effect in the case of thermal decomposition of KClO_4 and its mixtures

化カリウムを添加した場合の反応が Avrami-Erofeev 式にいずれも従うことおよびこれらの間に補償則が成立することから、この3種の系での熱分解の律速過程の類似が推測できる。反応生成物である塩化カリウムを系に添加した場合の等温分解では反応は融液状態で進行しているので、熱分解過程は次の3段階を含んでいるものと考えられる：(i)融液中での Cl-O_2 結合の切断 (ii) KCl 新相の析出 (iii) O_2 ガスの発生。しかしながら反応が相変化等に良く適合する Avrami-Erofeev 式に従って進行し、塩化カリウムの添加で反応速度が大になり、この式への適合性が良くなることから熱分解の律速過程は KCl 新相の析出過程だとするのが妥当であろう。顕微鏡観察によると過塩素酸カリウムの等温熱分解の場合、試料片全部が融解してもかなりの間、新相の析出が認められない。このことが初期反応の後の分解速度を小さくし、Avrami-Erofeev 式への適合性を悪くするものと考えられる。

以上のことから過塩素酸カリウムの熱分解は3種の速度式で表わされ、 α -アルミナおよび塩化カリウムの添加は融解温度を低下させ、熱分解速度式としての Avrami-Erofeev 式の適合性を広くし、この際補償則が成立することが分った。

文 献

- 1) C. E. Otto, J. Amer. Chem. Soc. 45, 1134 (1923)
- 2) F. Solymosi, Mogy. Kem. Foly., 74(4), 145 (1968) (Hung) Chem. Abstr., 68, 117470 (1968)
- 3) A. Glasner and L. Whithead, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2467 (1952)
- 4) 長田英世, 原泰毅, 中島紀昭, 中村英嗣, 工業火薬協会誌, 28 (NO6), 4479 (1967)
- 5) K. G. Ilin, B. I. Khorunzhii and Tr. Novocheb. kassk, Poltekh. Inst., 197, 30 (1969) Chem. Abstr., 74, 25433 j (1971)
- 6) L. L. Bircumshaw and T. R. Phillips, J. Chem. Soc., 4741 (1957)
- 7) H. F. Cordes and S. R. Smith, J. Phys. Chem., 72 (No6), 2189 (1968)
- 8) W. K. Rudloff and E. S. Freemam, J. Phys. Chem., 74 (No18), 3317 (1970)
- 9) 長田英世, 坂本榮治, 工業火薬協会誌, 24 (No5), 236 (1963)

The thermal decomposition of potassium perchlorate*

by Hidetsugu Nakamura, Shigeo Nakamura and Issei Nakamori

The thermal decomposition of potassium perchlorate was studied by gas-chromatography using a fixed-bed flow reactor. The thermal decomposition of potassium perchlorate proceeds through three steps. At the initial stage the decomposition occurs after partially melting at the unsteady site on the crystal surface obeying the rate equation $\alpha = Ct$. At the intermediate stage the decomposition occurs in molten phase and is represented by Avrami-Erofeev rate equation. The rate determining step of this stage is considered to be nucleation and growth of a product phase (KCl). Terminal reaction occurs at the surface of the new phase obeying first order rate equation. When KCl and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ are added to KClO_4 , Avrami-Erofeev rate equation fits in well over entire range of the decomposition.

* Studies on synthesis and stabilization of halogen oxidates. II

(Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyusyu University, Hakozaki, Fukuoka 812)
