

硝酸アンモニウムの熱分解におよぼすアミンの影響*

原 泰毅・長田 英世**

硝安の吸湿、固化防止剤として高級脂肪族アミンが使用されているが、硝安の熱反応性におよぼすこれらアミンの影響として、オクタデシルアミン-硝安系の反応について示差熱、熱天秤、落槌試験や起爆試験等の方法を用いて検討し、次のような結論を得た。

- (1) 遊離のアミンを硝安と混合するとアンモニアを発生し、アミン硝酸塩が生成する。
- (2) アミン硝酸塩は硝安より低い温度(200°C)で発熱分解する。この分解反応の主反応は脱硝反応である。
- (3) アミン硝酸塩を添加した硝安の分解は、まずアミン硝酸塩の分がおこり、次いでアルキル基の空気酸化や硝安または硝酸との反応が生起するものと考えられる。
- (4) アミン硝酸塩の硝安に対する混合危険性は他の有機物と同程度である。
- (5) アミンの酢酸塩、塩酸塩も示差熱分析では、硝酸塩と同程度の反応性を示す。

1. 結 言

硝酸アンモニウム(硝安)は一般に単独では爆発しやすいものではないが、強い酸化剤であるから酸化されやすい有機物等の混入で、発火、爆発をおこしやすくなる。

また硝安は吸湿性、固結性を有し、その防止剤のひとつとして脂肪族高級アミンの塩類が使用されている。筆者らも硝安の吸湿および固化現象について検討し、またアミン塩の吸湿、固化防止に対する効果およびその防止機構等について前報¹⁾に報告したので、本研究は引き続きこれらアミン塩の硝安の熱分解性におよぼす影響を熱分析、感度試験等で検討したもので、その結果を報告する。

2. 実 験

2-1 試 料

硝安は市販の一级試薬を2回再結晶し、100~150メッシュに粒度をそろえて使用した。オクタデシルアミンは市販の特級試薬を使用した。

オクタデシルアミン塩類はアミンのメタノール溶液をpHメーターを用いて当量より微量過剰の酸で中和したのち、溶媒および過剰の酸を減圧下、湯浴上で留去、乾燥して得た。

2-2 熱 分 析

示差熱、熱天秤装置は島津製作所製 DT-10 型(白

金製円筒型試料容器 6φ×18hmm)、同熱天秤 TB-10 型(石英製皿型試料容器 13φ×7hmm)を使用した。

2-3 落槌試験および起爆試験

落槌試験は落槌重量 5k で、試料約 70mg をずばくはく包んで常法で行なった。

爆粉留管による起爆試験は爆粉として DDNP を使用し、内径 20mm、肉厚 4mm、長さ 100mm の鋼管を用いて行なった。

3. 結果および考察

3-1 オクタデシルアミンの熱挙動

Fig. 1 にオクタデシルアミンの熱分析図を示した。50°C 付近の吸熱は融点で 140°C からのわずかな吸熱に続き、酸素中においては 200°C、空気中においては 260°C から発熱ピークが現われる。しかし重量減少は雰囲気ガスに無関係に 140°C から始まるが、酸素中では初期の重量減少速度は小さい。オクタデシルアミンの沸点は 172~173°C (2.5mmHg)²⁾ で、ずっと高温であるが、140°C からの重量減少をとまなう吸熱は、アミンの蒸発によるものだと考えられる。また酸素中で重量減少がおそいのは、試料表面に酸化皮膜が形成され、アミンの蒸発をおさえいているためだと考えられる。

次に酸素中および空気中における発熱は、酸素によるアミンの酸化反応によるもので、発熱ピークの始まる温度が酸素中と空気中で大きな差があるのは、この酸化による発熱と蒸発による吸熱の相対的な差が示差熱に現われるから、酸素分圧の差によって酸化の進行

昭和47年1月27日受理

* この論文を「硝安に関する研究第3報とする」

** 九州工業大学工業化学科、北九州市戸畑区仙水町

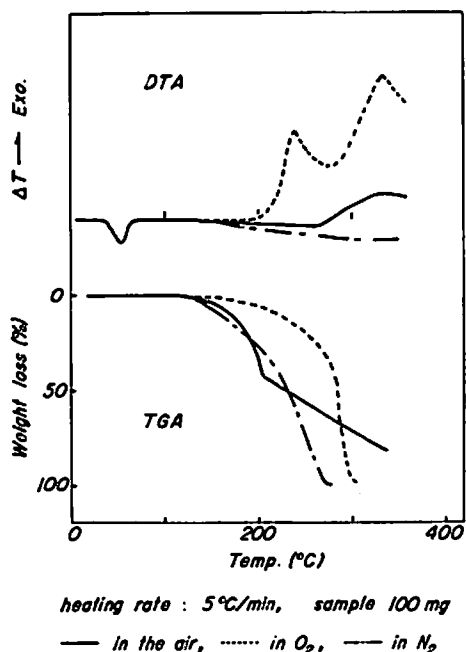


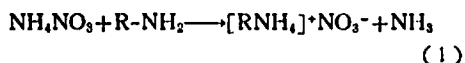
Fig. 1 DTA, TGA curves of Octadecylamine

度が相違したそれによって蒸発量が異なり、酸素中では上記のような酸化皮膜の形成によって蒸発がおさえられ、その結果より低温側から発熱ピークとなって現われるものだと考えられる。

3-2 アミンと硝安の反応

硝安にアミンを混合した場合の示差熱分析図をFig. 2に示した。図には硝安の融点以上を示し、硝安の転移が見られるこれより低温部分の図にはほとんど相違が見られないので省略した。アミン混合比を増すと硝安の融点である170°C以上になると発熱ピークが現われ、また硝安の分解が主反応だと考えられる第2段目の発熱ピークも低温側にずれ、アミン添加量10%の場合270°C付近で反応が終了する。

一方、遊離のアミンを硝安に添加するとアンモニア臭がする。これはこの試料を加熱するとFig. 1に示したオクタデシルアミンの融点(40°C)付近からさらにはげしくなり、アンモニアを発生していることがわかる。アンモニアの塩基としての強さは $PK_a=9.245$ (25°C)³⁾で、オクタデシルアミンの塩基性 $PK_a=10.60$ (25°C)⁴⁾よりも小さいので、溶融状態または室温でも微量の水分の影響などで、アンモニアとアミンの交換反応即ち



の反応でオクタデシルアミンの硝酸塩が生成しているものと考えられる。

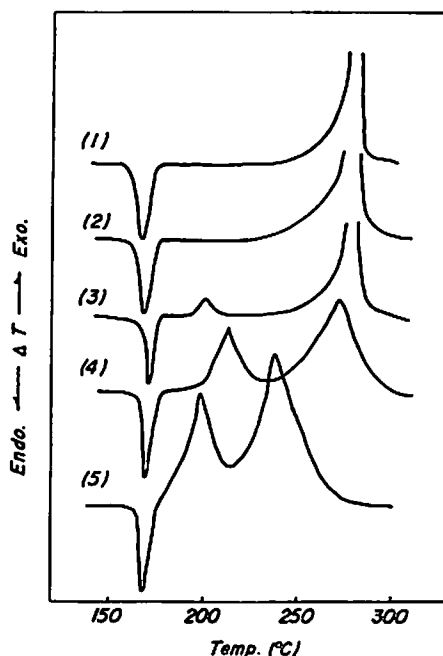


Fig. 2 DTA curves of amine-NH₄NO₃ mixtures

そこでオクタデシルアミンと硝安の等モル混合物を100°Cまで加熱した試料と、アミンのメタノール溶液に希硝酸を加えてpHメーターで当量点まで中和したのち、減圧下に溶媒を除去して乾燥して得た試料の元素分析を行ない、その結果をTable 1に示した。

Table 1. Elemental analysis of amine and amine nitrate

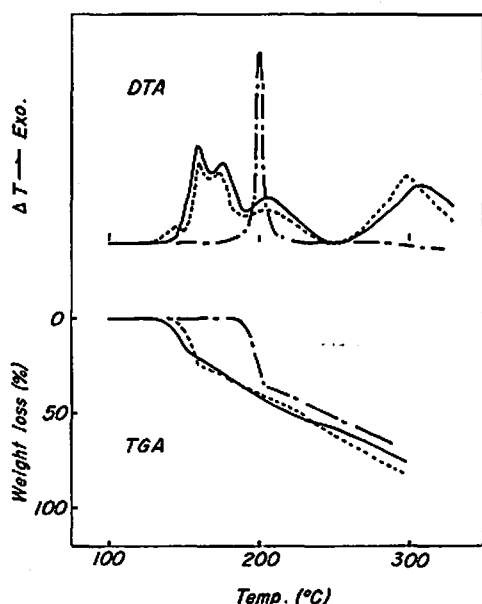
	C	H	N
Octadecylamine			
Found	79.32	15.16	5.27
Calcd. for C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	80.21	14.59	5.20
Octadecylamine nitrate			
Found (1) from amine-HNO ₃	64.08	12.25	8.44
(2) from amine-NH ₄ NO ₃	57.02	11.63	10.86
Calcd. for C ₁₈ H ₃₇ NH ₂ · HNO ₃	65.01	12.13	8.43

アミンを硝酸で中和して得た方は計算値と良く一致しているが、アミンと硝安を加熱して得たものの方はあまり良く一致しなかった。窒素が計算値より2.4%も大きいことから、アミンは融点以上に加熱されているから液体であるが、硝安の方が固体であるか

ら、液相固相の不均反応で(1)式の反応が完全に進行していないためだと考えられる。

3-3 アミン硝酸塩の反応性

オクタデシルアミン硝酸塩の反応性を示差熱、熱天秤で検討すると、Fig. 3 のように酸素中と空気中では130°Cから重量減少をとともう発熱反応に入り、250°Cまで続いたのち、さらに300°C付近にピークを持つ発熱が現われる。



heating rate: 5°C/min, sample 100 mg
— in the air, ---- in O₂, - · - in N₂

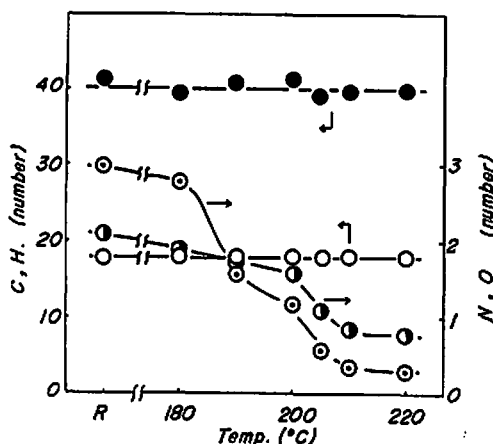
Fig. 3 DTA, TGA curves of amine nitrate

次に窒素中では200°Cにするどい発熱ピークが見られるとともに急激な重量減少がともなう。この後、示差熱ではわずかに吸熱側にずれ、重量減少もゆるやか

Table 2. Elemental analysis of heated amine nitrates in N₂

heating temp. (°C)	H (%)	C (%)	N (%)	O* (%)
room temp.	12.48	64.85	8.82	14.25
180	12.71	64.91	8.19	14.19
190	13.49	70.27	8.07	8.17
200	13.84	71.92	7.43	6.81
205	14.09	77.04	5.63	3.24
210	14.62	79.12	4.26	2.00
220	14.72	79.36	4.23	1.69

* O=100-(H+C+N)



●: H, ○: C, ◐: N, ⊙: O
R: room temperature.

Fig. 4 Composition of amine nitrate heated in N₂

である。

窒素中で種々の温度まで加熱した試料の元素分析結果を Table 2 に示した。またこの結果からオクタデシルアミンの炭素数 18 が変化しないと仮定して他の元素の数を計算して Fig. 4 に示した。これによると水素の数はほとんど変化なく、Fig. 3 の示差熱の 200°C 付近の発熱ピークに相当する温度で窒素と酸素の数が減少し、加熱前の分子式 C₁₈H₄₁N₂O₃ に対し、220°C に加熱した試料の分子式は C₁₈H₄₀N_{0.82}O_{0.29} となり、ほぼ HNO₃ が減少したことになり、この温度領域での主反応は脱硝反応であろう。

しかし理論的な脱硝反応にくらべて、窒素減少量が多く (-N=1.18), また酸素は逆にまだ残っている (-O=2.71) ことから、定量的な脱硝反応ではなく、アルキル基とアミノ基の切断や、分解生成した二酸化窒素や硝酸によるアルキル基の酸化反応やニトロ化反応などが併起するものと考えられる。

空気中および酸素中では第一段の反応が酸素の影響で促進され、また脱硝反応が 220°C で終了するとすれば 250°C 以後の発熱反応は空気中の酸素によるアルキル基の酸化反応によるものと考えられる。

次に窒素中での脱硝反応の過程を赤外分光分析によって検討した。種々の温度まで加熱したアミン硝酸塩の IR 図を Fig. 5 に示した。加熱前のものには 2925, 2850, 1470, 720 cm⁻¹ のメチルまたはメチレンの吸収の他に、-NH₃⁺ (3000 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹), NO₃⁻ (1380~1360, 840 cm⁻¹) の吸収が見られる。試料を加熱すると、これら -NH₃⁺, NO₃⁻ の吸収強度が小さくなるとともに 1635, 1270, 860 cm⁻¹ にいずれも

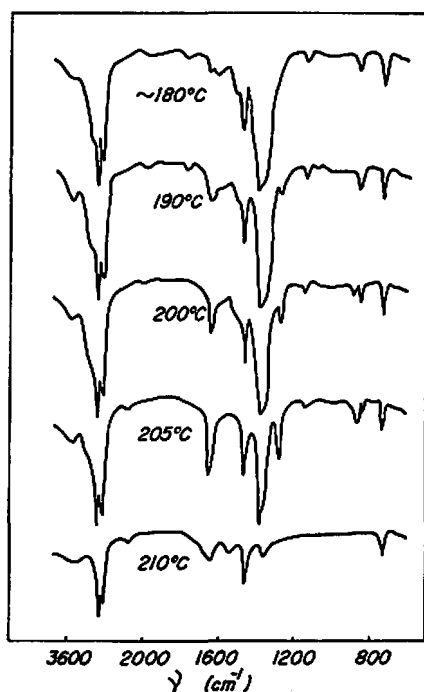


Fig. 5 IR spectra of amine nitrate heated in N_2

Table 3. Wave number of nitro compound (cm^{-1})

R-NO ₂	ν_{as}	ν_s
-C-NO ₂	1570~1500	1370~1300
-N-NO ₂	1630~1550	1300~1250
-O-NO ₂	1650~1600	1300~1250

ニトロ基 (-NO₂) の吸収が現われ、これらも 210°C では小さくなる。

したがってアミン硝酸塩の分解途中で出現するのはニトロ化合物であるが、これにはアルキル基がニトロ化されたもの (-C-NO₂)、ニトラミン (-N-NO₂)、硝酸エステル (-O-NO₂) と三種の化合物が考えられる。これらのニトロ基の吸収を Table 3 に示したが、ここで得れた中間生成物の吸収は $\nu_{as} > 1600 cm^{-1}$ 、 $\nu_s < 1300 cm^{-1}$ であるから -C-NO₂ 化合物ではなく、ニトラミンまたは硝酸エステルであろう。

しかし IR から明確なニトロ基の吸収ピークが認められるが、元素分析値からは明確な分子式は得られず、分解生成物の一部としてニトラミンまたは硝酸エステルを含んでいるものと考えられる。

3-4 アミン硝酸の混合危険性

3-2 において、Fig. 2 にアミン-硝酸混合物の示差熱を検討したが、実際に工業的に使用されているアミ

ン添加量はほぼ 0.05% であり、この程度ではほとんど硝酸の分解に影響ないと思われる。しかし両者を混合する際は部分的に濃度が高くなることも考えられるので、添加量 10% の試料の示差熱、熱天秤を種々の雰囲気中で測定し Fig. 6 に示した。120°C 付近からの吸熱は硝酸の II → I 転移によるもので、160°C 付近からの吸熱は硝酸の溶解によるものである。なお 100°C 以下の硝酸の転移は省略した。

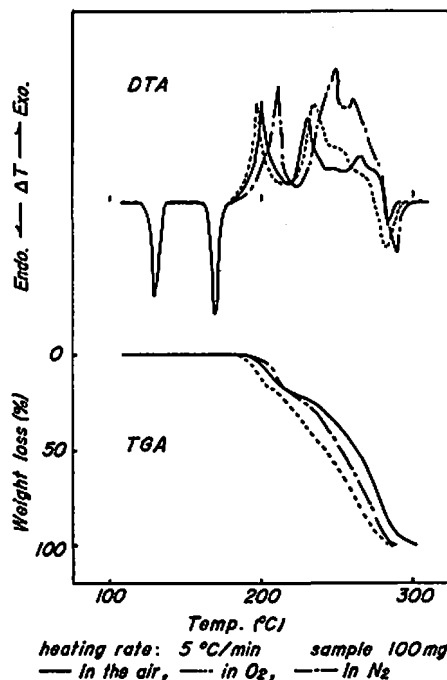


Fig. 6 DTA, TGA curves of 10% amine-NH₄NO₃ mixture

200°C からの第一段の発熱反応は前述のようにアミン硝酸塩の分解にもとづく反応であり、高温測定の発熱ピークは硝酸の分解や、アミンの酸化反応によるものだと考えられるが、いずれも酸素の影響は小さい。

Table 4. Drop hammer test of NH₄NO₃ containing amine nitrate

Temp. (°C)	21					40				
	height (cm)					height (cm)				
amine content (%)	20	30	40	50	70	20	30	40	50	70
1	0/6	3/6	2/6	—	—	1/6	2/6	—	—	—
5	—	0/6	2/6	3/6	—	—	1/6	5/6	—	—
10	—	—	—	0/6	0/6	0/6	2/6	—	—	—
20	—	—	—	0/6	0/6	—	—	—	—	0/6

次に発火に要する活性化エネルギーを、発火待時間の測定より求めた。即ち一定温度に加熱した電気炉に示差熱の試料容器を挿入し、発熱ピークの現われるまでの時間 (τ) と温度の逆数の関係⁶⁾ を測定し、Fig. 7 に示した。これより硝安については 5.3 kcal/mol, 10% アミン添加硝安は 4.6 kcal/mol, アミン硝酸塩

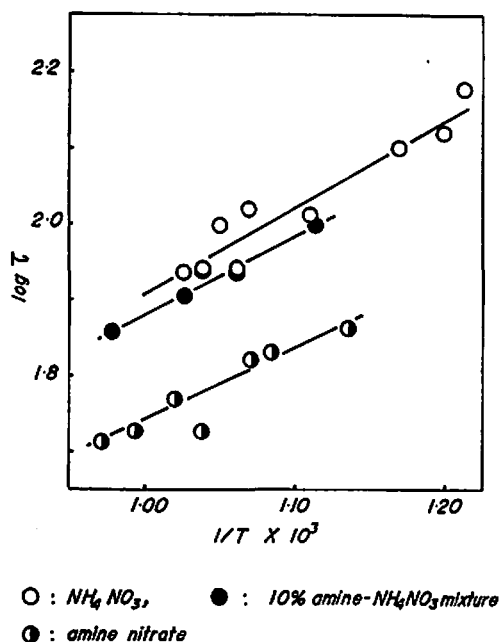


Fig. 7 $\log \tau$ vs $1/T$

Table 5. Initiating test in a closed tube

DDNP (g)		2.0	1.6	1.3
additions (%)	non	△△△	△△△	×××
R-NH ₂	0.05	△△△	△△△	×××
	0.1	△△△	△△△	△××
	1.0	○○○	○○○	×△×
R-NH ₃ ⁺ NO ₃ ⁻	0.05	△△△	△△△	×××
	0.1	△△△	△△△	×××
	1.0	○○○	○○○	×××
light oil	0.05	△△△	△△△	×××
	0.1	△△△	△△△	×××
	1.0	○○○	○○○	△△○
stearic acid	0.05	△△△	△△△	×××
	0.1	△△△	△△△	×××
	1.0	○○○	○○○	×××

○ : complete explosion, △ : partial explosion,
 × : non explosion, R- : $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ -

は 4.3 kcal/mol となって、ほとんど差が認められなかった。しかしアミン硝酸塩は他に比べて低温で分解するから発火待ち時間そのものは他に比べて短かった。

次にアミン添加硝安の落槌試験の結果および、爆粉雷管による起爆試験の結果を Table 4, Table 5 に示した。この結果アミンあるいはアミン硝酸塩の添加によって硝安の感度が特に鋭感になることはなく、一般の有機物との混合系と同程度の感度を示した。

3-5 アミン酢酸塩および塩酸塩の反応性

オクタデシルアミンの酢酸塩、塩酸塩の示差熱、熱天秤図を Fig. 8 に示した。酢酸塩、塩酸塩ともに硝酸塩にくらべて反応性は小さく、空気中では酢酸塩は、150°C から蒸発による重量減少を示し、260°C から徐々に酸化を受ける。塩酸塩も窒素中では重量減少をとまう吸熱ピークが現われるので、これは蒸発によるものと考えられるが、空気中では 260°C 付近から酸化による緩慢な発熱ピークが現われる。

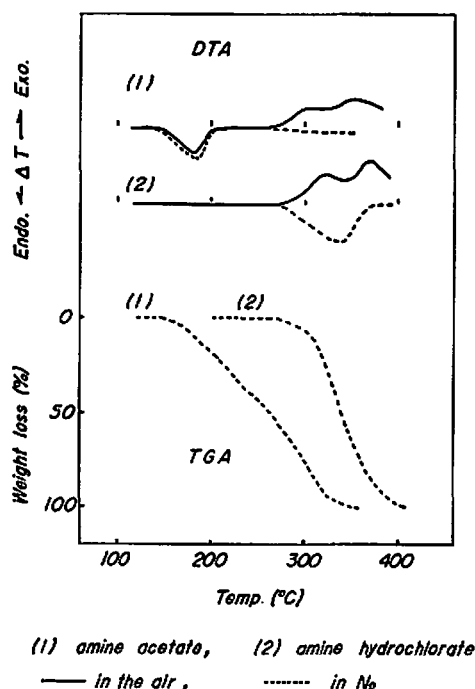
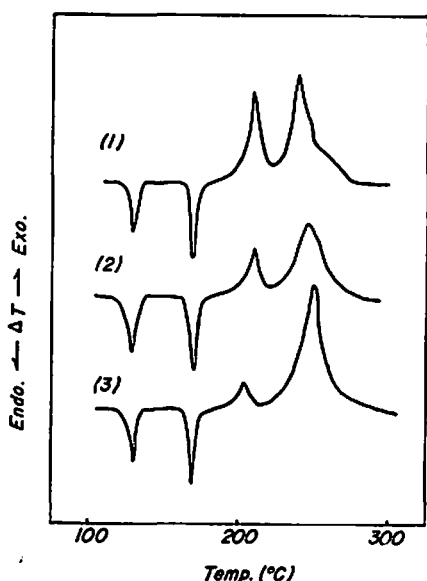


Fig. 8 DTA, TGA curves of amine salts

次にこれらの塩を硝安に添加すると、Fig. 9 に示したように前述の硝酸塩を添加した場合と殆んど同じ傾向を示した。即ち 200~220°C, 230~270°C の2つの発熱ピークが現われ、低温側の反応は硝酸塩の場合と同様に酸の解離に関係した反応であり、高温側の反応は硝安の分解およびアミンと硝安の反応や、アミンの



(1) 10% nitrate, (2) 10% acetate,
(3) 10% hydrochlorate
Fig. 9 DTA curves of amine salts- NH_4NO_3 mixtures

空気酸化反応などを含む反応であると考えられる。以上の様に酸の相違によっては、混合系の反応性に大きな差は認められなかった。

4. 結 論

以上の実験結果から次のような結論が得られる。

(1) 遊離のアミンを硝安と混合するとアンモニアを発生し、アミン硝酸塩が生成する。

(2) アミン硝酸塩は硝安より低い温度 (220°C) で発熱分解する。この分解反応の主反応は脱硝反応である。

(3) アミン硝酸塩を添加した硝安の分解は、まずアミン硝酸塩の分解が起こり、次いでアルキル基の空気酸化や硝安または硝酸との反応が起こり、全体として純硝安の分解より低温で終了する。

(4) アミン硝酸塩の硝安に対する混合危険性はそれほど大きなものでなく、他の有機物と同程度である。

(5) アミンの酢酸塩、塩酸塩も示差熱分析では、硝酸塩と同程度の反応を示す。

終りに本研究の起爆試験をして頂いた旭化成化学工場の方々に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 原泰毅, 児玉多朗, 長田英世, 工火協投稿中
- 2) 化学大辞典編集委員会編, “化学大辞典—5” 共立出版 (1961) p. 130
- 3) 日本化学会編, “化学便覧, 基礎編 II”, 丸善 (1966) p. 1054
- 4) *ibid.*, p. 1055
- 5) L. J. Bellamy; “The Infra-red spectra of complex molecules” Methuen and Co. Ltd. London (1964) p. 298
- 6) 原泰毅, 長田英世, 工火協 31, 236 (1970)

The Effect of the Amine on the Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate

by Y. Hara and H. Osada

The higher fatty amine has been used as the inhibitor of hygroscopicity and agglomeration in ammonium nitrate. In this study the effects of the amine on the thermal decomposition of ammonium nitrate were studied by differential thermal analysis, thermogravimetric analysis, drop hammer test, and initiating test in a closed tube. Several results were obtained as follows;

- (1) Ammonia is produced by mixing the amine with ammonium nitrate.
- (2) The amine nitrate decomposes at a lower temperature than ammonium nitrate on heating. The main reaction of the decomposition of the amine nitrate is the dissociation into amine.
- (3) In the amine nitrate-ammonium nitrate system, amine nitrate decomposes

at first and then the alkyl group of the amine is oxydyzed by the air or nitric acid which formed from the thermal dissociation of ammonium nitrate.

(4) The dangerous property when mixing the amine with ammonium nitrate is the same as that of other organic compounds.

(5) Acetate and hydrochlorate of the amine are similar to the reactivity of the nitrate in the DTA curves.

(Department of Industrial Chemistry, Kyushu Institute of Technology, Sensui, Tobata, Kitakyushu, Japan)

ニ ュ ー ス

技術の遺産を保存

—江戸の花火から粒子加速器まで—

経済大国への成長とともに、日本の科学技術の底力が、あらためて見直されているが、東京・上野の国立科学博物館は、わが国の科学技術の発展を跡づける実験装置や産業機械などを精力的に集めて保存することを決め、来月から5年計画で調査を始める。さし当り、担当教授の定年退官にともなつて廃棄処分されるはずだった東大理学部の強収束シンクロトロンや、政府が買上げて破砕処分にしつつある古い織機、江戸時代からあつたロケット式の花火「竜星」などの保存が検討されている。

アメリカやイギリスなどの先進国では、科学技術史上の記念碑的な実験装置などは、科学博物館にどんどん収容するしきたりになつており、たとえば、アメリカのスミソニアン博物館には、米国初の人間衛星船マーキュリーや、最初の大規模核融合実験装置ステラレーターなどが保存されている。日本でも昭和10年頃ごろ、科学技術史上の資料を保存しようという運動が始められたが、太平洋戦争で中断され、戦後は、急速な地域開発や経済成長、技術革新などで、古い貴重な資料は失われていった。

「このままだと、わが国の科学技術発展を裏付ける資料はすべて消えてなくなる」と心配した科学博物館工学研究室の青木国夫室長らが中心となり、107万余円の初年度予算もつて、埋もれた資料や廃棄寸前のものを発見し、文化遺産として系統的に保存することにした。

たとえば、東大の強収束シンクロトロン。昭和32年2月、宮本梧棧教授らが苦心して作りあげたもので、強収束の装置としては米国コーネル大学のものについて世界で2番目に完成したという先駆的なものだった。この装置での実験を基盤として東大原子核研究所の大型電子シンクロトロンが作られたという、いわば記念碑的な存在。ところが、今月末の宮本教授の定年退官にともない廃棄処分されることになつてた。

また、明治以降、わが国の繊維産業をささえた織機やねん糸機も、昨年の日米繊維交渉後の換短のため、政府が111億円を投じて約5万台を買上げ、打ちこわすという作業が進んでいる。「技術史上重要な古いものほどこわされていく。代表的なものを選んで保存したい」と青木室長。

そのほか、わが国古来の技術的遺産も残したいという。たとえば「竜星」といういなか花火。竹の筒に火薬をつめ、火をつけて打上げる、という構造は、現代のロケットと原理的にはまったく同じ。海外からロケットの技術がはいつて来るまえに、同じアイデアの花火が日本にもあつたことを示す証拠とするため、いまでも例祭のたびに打上げている埼玉県秩父郡吉田町の吉田神社と折衝する。

また、ギリシャ時代にアルキメデスが発明したというラセン・ポンプと同じものが、江戸時代から最近まで滋賀県などで使われていたというので、それを探して保存したい、と青木室長らはいっている。

(昭和47年3月27日 朝日新聞)