

JAERI-Tech  
2000-035



JP0050354



硝酸による再処理溶媒の  
急激熱分解の反応特性及び反応機構  
(受託研究)

2000年3月

宮田定次郎\*・高田準一・井田正明\*・中吉直隆\*  
小池忠雄・塚本導雄・渡邊浩二・西尾軍治\*

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の間合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 2000

編集兼発行 日本原子力研究所

硝酸による再処理溶媒の急激熱分解の反応特性及び反応機構  
(受託研究)

日本原子力研究所東海研究所安全性試験研究センター燃料サイクル安全工学部

宮田定次郎\*・高田 準一・井田 正明\*<sup>2</sup>・中吉 直隆\*<sup>3</sup>

小池 忠雄・塚本 導雄・渡邊 浩二・西尾 軍治\*<sup>4</sup>

(2000年3月3日受理)

硝酸によるピューレックス溶媒 (TBP、n-ドデカン) の熱分解の反応特性及び反応機構を明らかにするため、示差走査熱量計 (DSC)、加速速度熱量計 (ARC) 等の熱分析装置ならびにガスクロマトグラフ (GC) 及びガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) 等の分析装置による各種検討を行った。

その結果、ステンレス製の密封セルを用いた硝酸配位の30%TBP/70%ドデカン混合溶媒のDSC測定では、約170℃と約320℃に極大となる発熱ピークが得られ、前者は硝酸と溶媒及びTBPの脱アルキル化により生成した硝酸ブチルとの反応に主に起因し、後者は硝酸とドデカンとの反応により生成したニトロドデカン自身の熱分解に起因することなどを明らかにするとともに、ARCによる検討では、硝酸とTBPとの反応及び硝酸n-ブチル自身の熱分解の活性化エネルギーがそれぞれ123.2及び152.5kJ/molであることなどを明らかにした。また、得られた結果に基づき、本反応の反応機構を推論した。

---

本報告書は、電源開発促進対策特別会計法に基づき、原研が科学技術庁から委託されて実施した「再処理施設セル換気系安全性実証試験」の研究成果の一部である。

東海研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

\* 財団法人放射線利用振興協会

\*2 日揮プラントック株式会社

\*3 日揮株式会社

\*4 財団法人高度情報科学技術研究機構

Characteristics and Mechanism of Explosive Reactions of Purex Solvents  
with Nitric Acid at Elevated Temperatures  
(Contract Research)

Teijiro MIYATA \*, Junichi TAKADA, Masaaki IDA \*<sup>2</sup>, Naotaka NAKAGIRI \*<sup>3</sup>,  
Tadao KOIKE, Michio TSUKAMOTO, Koji WATANABE and Gunji NISHIO \*<sup>4</sup>

Department of Fuel Cycle Safety Research  
Nuclear Safety Research Center  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received March 3, 2000)

This investigation was undertaken to make clear the energetic properties and mechanism of explosive decomposition of Purex solvent systems (TBP/n-Dodecane/HNO<sub>3</sub>) by Nitric Acid at elevated temperatures using a calorimetric technique (DSC,ARC) and a chromatographic technique (GC,GC/MS).

The measurement of exothermic events of solvent-HNO<sub>3</sub> reactions using DSC with a stainless steel sealed cell showed distinct two peaks with maxima at around 170 and 320 °C, respectively. The peak at around 170 °C was mainly attributed to the reactions of dealkylation products (n-butyl nitrate) of TBP and the solvent with nitric acid, and the peak at around 320 °C was attributed to the exothermic decomposition of nitrated dodecanes formed in the foregoing exothermic reaction of dodecane with nitric acid.

---

This work was carried out by Japan Atomic Energy Research Institute under the auspices of the Science and Technology Agency of Japan.

\* Radiation Application Development Association

\*<sup>2</sup> JGC PLANTECH CO.,LTD

\*<sup>3</sup> JGC Corp.

\*<sup>4</sup> Research Organization for Information Science & Technology

By using the data obtained in ARC experiments, activation energies of 123.2 and 152.5kJ/mol were determined for the exothermic reaction of TBP with nitric acid and for the exothermic pyrolysis of n-butyl nitrate, respectively. Some possible pathways were considered for the explosive decomposition of TBP by nitric acid at elevated temperatures.

Keywords: Purex Solvent, Violent Exothermic Reaction, TBP, n-Dodecane, Nitric Acid, DSC, ARC, n-Butyl Nitrate, Activation Energy, Reaction Mechanism

This is a blank page.

## 目 次

1. はじめに	1
2. 試験方法	1
2.1 試薬	1
2.2 試料の調製	2
2.3 熱分析装置及び測定方法	2
2.4 熱分解生成物の分析	3
2.4.1 液体生成物の分析	3
2.4.2 気体生成物の分析	4
2.5 C・H・N元素分析	5
2.6 熱分解試験	5
2.6.1 試験装置	5
2.6.2 試験方法	5
3. 結果	6
3.1 硝酸配位溶媒の熱分解試験	6
3.1.1 熱的制限値 (135℃)以下での溶媒の熱分解試験	6
3.1.2 熱的制限値 (135℃)以上での溶媒の熱分解試験	7
3.2 熱分析装置による検討	8
3.2.1 SC-DSCによる検討	8
3.2.2 ARCによる検討	9
4. 考察	10
4.1 硝酸による溶媒の急激熱分解の反応特性	10
4.1.1 硝酸による100%TBP溶媒の熱分解の反応特性	11
4.1.2 硝酸によるドデカンの熱分解の反応特性	15
4.1.3 硝酸によるTBP・ドデカン混合溶媒の熱分解の反応特性	16
4.1.4 硝酸水溶液共存下での硝酸による溶媒の熱分解の反応特性	18
4.1.5 硝酸ナトリウムによるTBPの熱分解の反応特性	18
4.1.6 硝酸による放射線照射劣化溶媒の熱分解の反応特性	18
4.2 硝酸による溶媒の熱分解の活性化エネルギーと頻度因子	19
4.3 硝酸による溶媒の熱分解の反応機構	20
4.3.1 硝酸ブチルの熱分解及び硝酸による酸化分解の機構	21
4.3.2 主要生成物の生成機構	22
4.3.3 発熱量及びガス発生量と化学反応式	24
4.4 元素分析による検討	25
4.5 開放系と密閉系における硝酸による溶媒の熱分解挙動の違い	26
5. まとめ	26
謝辞	27
参考文献	27

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental Procedures .....	1
2.1 Reagents .....	1
2.2 Sample Preparation .....	2
2.3 Thermal Analyzers and Analysis Methods .....	2
2.4 Analysis of Thermal Decomposition Products .....	3
2.4.1 Analysis of Liquid Products .....	3
2.4.2 Analysis of Gaseous Products .....	4
2.5 Elemental Analysis .....	5
2.6 Experiments of Thermal Decomposition of Solvent with Nitric Acid .....	5
2.6.1 Experimental Apparatus .....	5
2.6.2 Experimental Methods .....	5
3. Results .....	6
3.1 Experiment of Thermal Decomposition of Nitric Acid Saturated Solvents .....	6
3.1.1 Experiment of Thermal Decomposition of Solvent-HNO <sub>3</sub> Mixtures below Thermal Limit(135°C) .....	6
3.1.2 Experiment of Thermal Decomposition of Solvent-HNO <sub>3</sub> Mixtures above Thermal Limit(135°C) .....	7
3.2 Experiment with Thermal Analyzers .....	8
3.2.1 Experiment with SC-DSC .....	8
3.2.2 Experiment with ARC .....	9
4. Discussion .....	10
4.1 Characteristics of Explosive Reaction of Solvent with Nitric Acid at Elevated Temperatures .....	10
4.1.1 Characteristics of Thermal Decomposition of TBP by Nitric Acid .....	11
4.1.2 Characteristics of Thermal Decomposition of Dodecane by Nitric Acid .....	15
4.1.3 Characteristics of Thermal Decomposition of TBP-Dodecane Mixture by Nitric Acid .....	16
4.1.4 Characteristics of Thermal Decomposition of Solvent by Nitric Acid in Aqueous Solution .....	18
4.1.5 Characteristics of Thermal Decomposition of TBP by Sodium Nitrate .....	18
4.1.6 Characteristics of Thermal Decomposition of Radiation Degraded Solvent by Nitric Acid .....	18
4.2 Activation Energy and Frequency Factor of Thermal Decomposition of Solvent by Nitric Acid .....	19



4.3 Mechanism of Thermal Decomposition of Solvent by Nitric Acid .....	20
4.3.1 Mechanism of Pyrolysis of n-Butyl Nitrate and of Its Decomposition by Nitric Acid .....	21
4.3.2 Mechanism of Formation of Major Products .....	22
4.3.3 Stoichiometry and Reaction Heat for Thermal Decomposition of Solvent by Nitric Acid .....	24
4.4 Thermal Stability and C,H,N Content of Products from Thermal Decomposition of Solvent by Nitric Acid .....	25
4.5 Difference of Exothermic Behaviour of Solvent-HNO <sub>3</sub> Mixtures between Open Vessel and Pressure Vessel .....	26
5. Summary .....	26
Acknowledgement .....	27
References .....	27

This is a blank page.

## 1. はじめに

ピューレックス (Purex) 法再処理では、燃料の抽出・精製にTBPとn-ドデカン等の炭化水素が混合した有機溶媒が用いられる。この再処理溶媒は、硝酸や硝酸ウラン等の金属硝酸塩の共存下で、長時間加熱されるとレッドオイル (Red Oil) を生成したり、また135℃ (わが国の再処理施設の加熱工程での熱的制限値) 以上の高温に加熱された場合には激しく熱分解する<sup>1-3)</sup>。特に、レッドオイルは、エネルギー活性が高く米国等の再処理施設で過去に起きた数度の爆発事故の原因と推定されるなど<sup>4-9)</sup>、溶媒が関与する再処理工程の安全性を評価する上で、重視すべき物質とされている。そのために、高温における硝酸による溶媒の熱分解、溶媒と硝酸によるレッドオイルの生成反応、レッドオイルの熱分解などに関して、これまで様々な方面から検討がなされてきた。その結果、溶媒の熱分解については生成物<sup>2, 10-15)</sup>、発熱特性<sup>1, 4)</sup>、反応速度<sup>4, 10, 11, 14)</sup>、反応特性<sup>15)</sup>等が明らかにされ、また、レッドオイルについても生成条件、性状<sup>16, 17)</sup>等が明らかにされている。また最近でも、ロシアのトムスク-7再処理施設で起きた硝酸ウラン水溶液の酸濃度調整槽の爆発事故の原因解明のため、溶媒の熱分解に関して、発熱特性<sup>13-20)</sup>、ガス発生特性<sup>19, 20)</sup>、反応速度<sup>19)</sup>等が勢力的に調べられた。これらの研究により、本反応に関して化学的及び物理的特性がほぼ明らかになったが、反応機構等を含めた反応特性に関しては、十分に解明されていない。

わが国では、現在ピューレックス法による商業用再処理工場の建設が進められており、本反応の解明は再処理施設の安全をより確かなものにするためにも重要である。そこで、日本原子力研究所では科学技術庁の委託を受けて、溶媒と硝酸の異常な化学反応を想定した場合でも、再処理施設の安全性が確保されることを実証するための試験 (再処理施設セル換気系安全性実証試験) を実施している。これまでに、急激熱分解の活性化エネルギー、頻度因子等の反応速度に関する検討<sup>21)</sup>を行うと共に、熱分解ガス発生特性<sup>22)</sup>、主要生成物と硝酸の反応の発熱特性<sup>22-24)</sup>、レッドオイルの合成と化学形同定<sup>25)</sup>等に関する検討を行ない、その結果を報告してきた。

本論文では、本反応の反応特性及び反応機構について検討した結果を報告する。

## 2. 試験方法

### 2.1 試薬

n-ドデカン ( $n-C_{12}H_{26}$ 、以降ドデカンと記す) は、日本鉱業 (株) 製 (GCによる純度98.9%、その他の不純物として $n-C_{11}H_{24}$ と $n-C_{13}H_{28}$ をそれぞれ0.5%と0.6%含む) を使用した。TBP ( $(C_4H_9O)_3PO$ ) は純度98%以上 (DBP (Dibutyl phosphate) は0.15%以下) の市販特級品を使用した。また、硝酸は関東化学 (株) 製の特級試薬 (濃度60-62%、規定度13.6N、比重1.38) を使用した。水は、市販の精製水をミリポア・スーパーQシステム (日本ミリポア社) により比抵抗 $18\Omega \cdot cm$ 以上、有機物濃度 $0.1mg/l$ 以下に精製したものを使用した。

硝酸n-ブチル、2-及び6-ニトロドデカン、リン酸ジブチル=2-ニトロブチル、ならびにリン酸ジブチル=3,3-ジニトロブチルは、合成品<sup>8)</sup>を用いた。ドデカノン類及びドデカノール類、DBP、n-

ブタノール、有機酸、ニトリル類は市販の特級品を用いた。

## 2.2 試料の調製

熱分解試験には、溶媒として純TBP溶媒ならびに硝酸を飽和濃度含む硝酸配位100%TBP及び30%TBP/70%ドデカン溶媒を使用した。

硝酸配位溶媒は、100%TBPまたはTBPとドデカンの混合溶媒に濃度約10mol/lの硝酸水溶液を等量加え、攪拌機により約30分間攪拌後、充分静置させてから2層に分離した下層の水溶液相を分液ロートにより除くことにより調製した。溶媒に配位した硝酸の濃度は、フェノールフタレインを指示薬としてNaOH標準液(1mol/l)により滴定する方法により決定した。

ウランを含む硝酸配位溶媒は、先の方法により調製した硝酸配位溶媒に、TBP1ml当たりウラン元素として0.2gに相当す硝酸ウランを添加(TBP1,000ml当たりの硝酸ウラン添加量は、100%TBP溶媒で約420g、30%TBP/70%ドデカン溶媒で約126gである)する方法により調製した。

硝酸による溶媒の熱分解の反応特性に及ぼす溶媒劣化の影響を調べるために用いた放射線照射劣化溶媒は、パイレックス製の共栓付き三角フラスコに硝酸配位溶媒を入れ、外部から<sup>60</sup>Coのγ線(線量率8.8~14.9kGy/h)を照射するか、またはSUS製の反応容器内でArガスを溶媒液面に通気させながら、高エネルギーの電子線(2MeV)を照射する方法(最大線量2,000kGy)により調製した。照射時の溶媒温度はいずれも室温であった。

## 2.3 熱分析装置及び測定方法

熱分析には、密封セル示差走査熱量計(SC-DSC)及びARC(加速速度熱量計)を用いた。SC-DSC測定は理学電機株式会社製のTAS-300シリーズDSC-8230型または島津製作所製の示差熱-熱重量同時測定装置(DTG-40型)により行った。この場合、前者ではSUS製の密封セル(耐圧50kg/cm<sup>2</sup>)をそのまま使用したが、後者では金メッキしたSUS製の密封セル(耐圧50kg/cm<sup>2</sup>、内容積約11μl)を使用した。測定は、セルに試料1~3mgを空気雰囲気下で封入し、通常昇温速度10℃/minの条件で行なった。硝酸添加の測定では、所定の割合になるように、溶媒と硝酸をセルに直接封入し、封入後は速やかに測定を開始した。

一方、ARC測定は、CSI(Columbia Scientific Industries)社製のARC2,000型により、チタニウム製ポンプ(厚さ0.081または0.06mm、内径2.54cm、重さ6~10g)に、空気雰囲気下で所定量の試料(0.5~5g)をシリンジで直接導入し、密封下で加熱する方法により行なった。硝酸添加の測定では、試料と濃硝酸(13N)を個別にシリンジにより直接ポンプに導入し、導入後は速やかに測定を開始した。検出感度(最小検知発熱速度)は、通常0.02℃/minであった。また、ARCで得られる情報は、通常自己発熱速度(SHR:Self Heat Rate)及びポンベ内の圧力変化速度(PR:Pressure Rate)とポンベ温度との関係である。本試験では、測定時に発生するガスを採取し、ガスクロマトグラフ(GC)またはガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)による分析も行なった。

なお、ARC測定では、検出感度(最小検知発熱速度)が0.02℃/minとSC-DSCに比べて約10倍高く且つ試料量も10倍以上用いることができるので、微弱な発熱の検出とともに容器内の圧力の情報も得られる。また、SC-DSCが非断熱系での情報しか得られないが、ARCは断熱系での情報が得られるので、得られたデータの解析から反応の活性化エネルギーと頻度因子も導出できる<sup>26)</sup>。このよ

うに、ARCは反応の発熱特性だけでなく反応速度に関する情報も得られるので、反応特性の情報を得る手段として有用である。

しかし、ARCには試料温度の補正（ $\phi$ ファクター補正）の問題がある<sup>26)</sup>。つまり、ARC測定は断熱条件下での測定を特質としているが、完全な断熱条件下での測定であるためには、反応で発生した熱の全量を試料自身の加熱に費やすべきであるが、実際には発生した熱の一部がポンベの加熱に消費されるので、予想される断熱条件下での試料の温度上昇と実際の測定温度（ポンベ温度）との間に無視出来ない差が生じると言う問題である。先に述べた $\phi$ ファクターはその差を補正するのに用いる係数である。

$\phi$ ファクターは、ポンベと試料の質量及びそれらの比熱を基に計算されるが、 $\phi$ ファクターによる補正には複雑な計算が必要であり、補正後の値の信頼性も十分には確立されていない<sup>27)</sup>。そのため本試験では、このような影響の少ない $\phi=1\sim 2$ （試料量として約2g以上）での測定を心掛けたが、測定精度を保持するためにはSHRを15°C/min以下にするのが望ましく、少ない試料量で測定せざるを得ない場合が多く、 $\phi$ が2.0を越える場合があった。結果の評価の参考のために、出来る限り結果には $\phi$ 値も表示した。

## 2.4 熱分解生成物の分析

溶媒の熱分解により得られる生成物は、GC、GC/MS及びイオンクロマトグラフ（IC）により分析した。以下に、液体生成物と気体生成物それぞれの分析方法を述べる。

### 2.4.1 液体生成物の分析

#### (1)GCによる分析

検出器として水素炎イオン化検出器（FID）及び炎光光度検出器（FPD）を付置した島津製作所製のGC-7A PFFP型の装置及び横河アナリティカルシステムズ社製のHP5890A型を用いた。GC-7A PFFP型による分析は、カラムとして溶融シリカ・キャピラリカラム（J&W社製 DBP-5、30m）を使用し、Heをキャリアガスとして、昇温条件（初期温度100°C（8min）→3°C/min→260°C）で行なった。また、試料導入部の温度は250°Cで、試料の導入にはスプリット・スプリットレス試料導入装置（島津製作所製SPL-G9型、スプリット比=2/30）を用いた。なお、試料のGCへの注入はマイクロシリンジ（0.5～1 $\mu$ l）により行なった。一方、HP5890A型による分析は、GC-7A PFFP型による分析と同様のカラム、条件（内蔵するスプリット装置を使用）で行った。

また、一部の試料では前処理として高沸点で且つ熱安定性が低いためにGC分析が困難な有機酸、酸素含有有機物、有機リン酸化合物等をメチルエステル誘導体化（ME化）して、GC分析に供した。ME化処理は、N-Methyl-N-nitroso-p-toluenesulfonamide (PTSA) と強アルカリで発生させたジアゾメタンをメチル化剤として用い、自動微量試料エステル化装置<sup>28)</sup>（住友化学工業（株）製）により行なった。

定量分析は、n-ペンタデカン（n-C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>）またはTEP（Triethyl Phosphate）を標準物質として用い、内部標準法により行なった。

#### (2)GC/MSによる分析

GC/MS分析には、横河アナリティカルシステムズ社製のHP5890A型とHP5989A型をそれぞれGCとMSとして構成された装置を用いた。GC部のカラム、操作条件等は先に述べたFIDによるGC分析と同じであった。MS部の操作条件は、電子衝撃イオン化(EI法)では、イオン化エネルギー70eV、イオン源温度250℃、電子増倍管印加電圧1800~2,200Vであり、化学イオン化(CI法)では、反応ガスとしてイソブタンを用い、イオン化電圧240eV、イオン源温度150℃、電子増倍管印加電圧1800~2,200Vであった。

### (3) ICによる分析

IC分析は、液体生成物の中のDBPの定量に用いた。測定には、Waters社製の高圧ポンプ(50型)及び検出器(M430型電気伝導度検出器)を用い、カラムには東ソー(株)製のTSKgel DEAE-2SW(4.6mm I.D. × 250mm)を用いた。溶離液は、緩衝液(pH6.1、0.1N-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 0.1N-Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の4対1混合液)にアセトニトリルを20vol%になるように混合した液を用いた。流速、測定温度及び注入量はそれぞれ0.8ml/min、室温及び20μlであった。

## 2.4.2 気体生成物の分析

### (1) GCによる分析

装置には、島津製作所製のGC-3B T型を主に用い、C<sub>5</sub>以上の炭化水素及び全有機炭素(プロピレン換算)の分析では同社製のGC-4C PTF型を使用した。カラムと測定条件は以下の通りであった。

- ①He、水素(H<sub>2</sub>)、酸素(O<sub>2</sub>)、窒素(N<sub>2</sub>)、一酸化炭素(CO)等の無機ガスは、Porapak Q(50-80 Mesh)2mとMolecular Sieve 5A(60-80 Mesh)2.9mを連結したカラムを用い、カラム温度70℃、注入口温度100℃、検出器(TCD)温度70℃、キャリアガス流量30ml/min(アルゴン)の条件で分析した。
- ②二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)は、カラムとしてPorapak Q(50-80 Mesh)3.5mを用い、カラム温度50℃、注入口温度80℃、検出器(TCD)温度50℃、キャリアガス流量50ml/min(He)の条件で分析した。
- ③C<sub>1</sub>及びC<sub>2</sub>ならびにC<sub>3</sub>及びC<sub>4</sub>の炭化水素は、カラムとしてそれぞれPorapak Q(50-80 Mesh)3.5m及びDimethyl Sulfolane(25%)(Simalite(60-80 Mesh))6mを用い、カラム温度0℃、注入口温度110℃、検出器(FID)温度110℃、キャリアガス流量20ml/min(N<sub>2</sub>)の条件で分析した。
- ④C<sub>5</sub>以上の炭化水素は、カラムとしてSilicone Gum SE-30(20%)(Chromosorb-WAW(60-80 Mesh)3m)を用い、カラム温度(50℃(4min)→6℃/min→230℃)、注入口温度100℃、検出器(FID)温度100℃、キャリアガス流量40ml/min(N<sub>2</sub>)の条件で分析した。
- ⑤全有機炭素(プロピレン換算)は、カラムとしてDiasolid L(100-120 Mesh)1.5mを用い、注入口の温度100℃、検出器(FID)温度100℃、キャリアガス流量40ml/min(N<sub>2</sub>)の条件で分析した。

定量分析では、それぞれの標準ガスの分析結果に基づいて作成した検量線を利用した。また、発生ガス量は反応前後のガスメータのよみから求めた。標準ガスは、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>及びCOは住化精化(株)製を、またHeとN<sub>2</sub>Oは純ガスを窒素で希釈して調製したものをを用いた。また、C<sub>1</sub>~C

4炭化水素は住化精化(株)製、C<sub>5</sub>以上の炭化水素は純物質の液体の一定量を窒素で満たしたガラス容器に注入、気化させて調製したものを用いた。この場合、C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>及びC<sub>7</sub>成分の検量線は、それぞれn-ペンタン、n-ヘキサン及びn-ヘプタンで代表させた。亜硝酸-n-ブチルと硝酸-n-ブチル(以降、硝酸ブチルと略記する)の検量線は、標準物質の測定結果を基に作成した。全有機炭素の基準物質として用いたプロピレンの標準試料は、純物質を窒素で希釈して調製した。

なお、窒素酸化物(NO及びNO<sub>2</sub>)の定量は、JIS K 0104(1984)に従い、光吸収測定法により行なった。窒素酸化物中のNO<sub>2</sub>は保管中に分解するので、分析は試料採取後30分以内に行なった。

## (2)GC/MSによる分析

装置は、島津製作所製のQP1100EX型システムを用いた。GCにはSilicone Gum SE-30(20%)(Chromosorb-WAW、60-80 Mesh)を充填した内径3mm×長さ3.0mのカラムを用いた。分析は、Heをキャリアガスとし、注入部温度100℃、昇温条件(50℃(8min)→6℃/min→260℃)で行なった。また、MSはEI法(イオン化エネルギー:70eV)及びCI法(イオン化エネルギー:240eV、反応ガス:メタンとイソブタン)により、イオン源温度250℃で行なった。

## 2.5 C・H・N元素分析

元素分析(C、H、N)には、柳本製作所製のCHNコーダ(MT-5型)を用いた。測定は、白金製ポートに試料(液体の場合はアルミニウムキャピラリーに封じ込めて測定)2~200mgを入れ、マイクロ天秤で秤量の後、石英製の燃焼管中で完全に燃焼分解させ、試料中のC、H及びN分をそれぞれCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O及びN<sub>2</sub>として熱伝導度検出器(TCD)により測定する方法で行なった。

## 2.6 熱分解試験

### 2.6.1 試験装置

熱分解試験には、耐圧ガラス工業(株)製(本体部はTEM-V1000型を使用)の装置を用いた。装置の詳細は文献<sup>10)</sup>に述べられている。

反応容器は、ガラスオートクレーブ(TAFMAX-V、容量 約1000ml、耐圧 15kg/cm<sup>2</sup>)で、加熱用の透明電導被膜(ネサコーティング)が外部にコーティングされている。反応容器の上蓋(材質 SUS 316)には圧力計、圧力センサー、安全弁(設定圧力 3kg/cm<sup>2</sup>)、攪拌機等が取り付けられている。反応容器以外の接液部の材質はSUS 316またはテフロンであった。

### 2.6.2 試験方法

純TBP溶媒もしくは硝酸を配位したTBPまたはTBPとドデカンの混合溶媒の所定量(約800ml)を反応容器に入れ、溶存空気をHeガスで置換してから、加熱を開始した。昇温速度は約1.25または2.5℃/minであった。

硝酸配位溶媒系の試験では、約145℃近傍から硝酸の熱分解により発生したNO<sub>2</sub>により溶媒は茶褐色を呈し、発泡が確認された。発泡開始後は、初期に配位させた硝酸が消費し尽されるまで温度を145~155℃に保持した。硝酸が消費尽くされると溶媒は無色透明となった。一部の試験では、その後も濃硝酸(約13mol/l)を1~2ml/minの速度で添加しながら加熱を継続した。なお、溶媒

が茶褐色を呈する原因が $\text{NO}_2$ によることは、この溶媒を $0^\circ\text{C}$ 近傍に冷やすとこの色が消えることから確認した。

一方、純TBP溶媒による試験では、溶媒温度がほぼ $145^\circ\text{C}$ に達してから濃硝酸の供給（供給速度 $1\sim 2\text{ml}/\text{min}$ ）を開始し、溶媒温度を $143\sim 165^\circ\text{C}$ に保持しながら約4時間半反応を行なわせた。この場合、硝酸を添加すると溶媒は直ちに茶褐色を呈した。

いずれの試験でも、所定時間反応を行なわせた後、硝酸の供給を停止した状態で溶媒が無色透明になるまで加熱したが、溶媒が無色透明になってから約10分をかけて $10\sim 20^\circ\text{C}$ 昇温させると、溶媒は赤く着色した。この赤色は溶媒が室温に下がっても保持されていた。このことから、レッドオイルが生成したことが示唆される。

反応により発生したガスは、水道水による冷却凝縮器を通してから、ガスメーターによりその量を測定した。試験中は、所定時間毎に分析用の液体及び気体を採取した。液体試料の採取は液体循環ラインに設けたバルブを通して行ない、気体試料の採取はガスメーターの直前に設けたテフロン製のテトラバッグ（容量 $200\text{ml}$ ）により行なった。また、加熱により溶媒から蒸留された成分は、凝縮液として捕集し、分析に供した。

## 3. 結果

### 3.1 硝酸配位溶媒の熱分解試験

#### 3.1.1 熱的制限値（ $135^\circ\text{C}$ ）以下での溶媒の熱分解試験

硝酸による溶媒の熱分解の挙動を調べるため、まず硝酸を配位した100%TBP溶媒（100%TBP/ $3\text{mol}/\ell$   $\text{HNO}_3$ 、以降は100%TBP溶媒系と記す）及びTBPとドデカンの混合溶媒（70%TBP/30%ドデカン/ $\sim 1\text{mol}/\ell$   $\text{HNO}_3$ 、以降は混合溶媒系と記す）を加熱し、主要生成物の経時変化を調べた。その結果を図1及び図2にそれぞれ示す。

100%TBP溶媒系の場合、生成物の大半は硝酸ブチルとDBPであった。これらは約 $80^\circ\text{C}$ から生成し始めるので、この溶媒系の熱分解の開始温度は約 $80^\circ\text{C}$ である。そして、これらの生成量は $100^\circ\text{C}$ 付近から急増した。その他の生成物としては、1-ブタノール（以降はブタノールと略記する）とプロピオン酸が僅かであるが検出され、これらの生成量は $120^\circ\text{C}$ 付近から急増した。また、図1から明らかなように、約 $120^\circ\text{C}$ 以上では、硝酸ブチルの生成カーブの勾配が緩やかになるのに対して、プロピオン酸の勾配が増大するので、この温度近傍から生成した硝酸ブチルの硝酸によるプロピオン酸への酸化が起こっていることが示唆される。

一方、混合溶媒系の場合、図2から明らかなように、 $90^\circ\text{C}$ 付近から硝酸ブチルの他にドデカノンが生成するのが確認された。この温度近傍から、ドデカンの硝酸による酸化が起こっていることがわかる。また、 $110^\circ\text{C}$ 付近からはニトロドデカンも検出され、 $135^\circ\text{C}$ 以下でもニトロ化反応が起こることがわかる。



### 3.1.2 熱的制限値 (135℃) 以上での溶媒の熱分解試験

3.1.1で述べたように、硝酸による溶媒の熱分解は120℃近傍から速度を増し、135℃以上では速度はさらに増大する。この反応は大きな発熱を伴うので、135℃以上では溶媒の温度が急上昇し、反応は自己触媒的に進行するようになる。そのために、このような高温の条件では、熱的制限値以下のような反応生成物の経時変化を調べることは困難である。そこで、少量の試料で且つ密閉系での測定が可能なSC-DSCとARCにより、熱的制限値以上の温度領域での溶媒の熱分解挙動を調べた。その結果は、3.2で詳しく述べる。ここでは、高温での硝酸による溶媒の熱分解の反応特性を考察する上で重要な、100%TBP溶媒系(試料番号 NHR-4)及びTBPとドデカンの混合溶媒系(同 NHR-5)について、硝酸の共存下において温度範囲143℃～165℃で数時間加熱反応させた時の気体生成物と液体生成物を分析した結果を述べる。

#### (1)100%TBP溶媒系(100%TBP/3.15mol/l HNO<sub>3</sub>,NHR-4)

気体生成物の分析結果を、表1に示す。試料No.の欄に示すNHR-4-5G、-6G及び-7Gは分析試料を採取した時の溶媒温度及び反応開始からの経過時間がそれぞれ120℃と60分、140℃と90分及び150℃と150分である試料の分析結果である。

表1から、発生ガスの大半が無機化合物であり、有機化合物が著しく少ないことがわかる。有機成分が少ないのは、冷却器により大半が凝縮・除去されるためである。事実、凝縮液の分析結果は大部分が硝酸ブチルであることを示す。

ガス中の無機成分としてはNO<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>が著しく多かった。NO<sub>2</sub>は、反応性に富むラジカルであるので、溶媒の熱分解では重要な働きをしていると考えられる。また、ガス中の有機成分としては、表2から明らかのように、ブテン、亜硝酸n-ブチル(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONO)、硝酸ブチルが多く、その他に亜硝酸メチル、不飽和炭化水素等が含まれる。ブテンはTBP自身の熱分解により生成したものである<sup>1)</sup>。また、ガスの分析で検出された硝酸ブチルは冷却器での捕集から免れたものが検出されたものであるが、この物質の沸点は比較的低温136℃である<sup>2)9)</sup>ので、開放系では高温になると生成しても大半は蒸留等により溶媒から除去されると考えられる。

液体生成物については、約150℃までの加熱で得られた溶媒のME化物(NHR-4-7LE)のガスクロマトグラム(図3)から明らかのように、主要成分は5種類程度である。それらの定量結果を表3(ピークNo.の詳細は前報<sup>2)5)</sup>)に示す。なお、ガスクロマトグラムに見られるTEPは内部標準物質のピークであり、Me<sub>2</sub>MBP及びMeDBPはそれぞれMBP及びDBPのME化物のピークである。また、ピークNo.48はリン酸ジブチル=3-ニトロブチルのピークである。表3の試料No.の欄に示すCの値は、凝縮液のME化物(NHR-4-CE)のガスクロマトグラム(図4)に見られる主要成分の定量結果を示す。主要成分としてはDBPが最も多く、次に多いのは硝酸ブチルであり、その他ではTBPのモノニトロ化物である。ブタノールは検出限界以下であった。

#### (2)混合溶媒系(70%TBP/30%ドデカン/～1mol/l HNO<sub>3</sub>)

混合溶媒系については、表4と表5にそれぞれ気体生成物と気体生成物中の有機成分の分析結果を示す。また、図5と図6には133℃まで溶媒を熱分解させて得た溶媒のME化物(NHR-5-8LE)と凝縮液のME化物(NHR-5-CE)のガスクロマトグラムをそれぞれ示す。また表6には、主要な液体生成物の定量結果を示す。この溶媒系の場合にも、気体生成物の大部分は無機化合物であり、有機化合物は極めて少なかった。そして無機成分の中では、100%TBP溶媒系の場合と同様に、NO<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>が著

しく多かった。この溶媒系の熱分解でも、 $\text{NO}_2$ ラジカルが重要な働きをしていることがわかる。また、気体中の主要有機成分も100%TBP溶媒系の場合とほぼ同じであった。なお、表4と表5の試料N 0.の欄に示すNHR-5-5G、-7G及び-8Gは、分析試料を採取した時の溶媒温度及び反応開始からの経過時間がそれぞれ112℃と50分、128℃と90分及び133℃と130分である試料についての結果を示す。

図5から明らかのように、主要な液体生成物は保持時間の短い順に硝酸ブチル、カプロン酸メチル、エナメント酸メチル、MBPのME化物、ドデカノン類、ドデカノール類、DBPのME化物、ニトロドデカン類、リン酸ジブチル=3-ニトロブチル（ピークNo.48）等であった。また、表6から明らかのように、これらの生成物の中では、生成量はニトロドデカン類が最も多かった。以下、多い順からドデカノン、DBP、硝酸ブチル、TBPのモノニトロ化物であった。凝縮液の分析結果では、図6から明らかのように、硝酸ブチルとドデカノンの不純物として含まれるn-ウンデカン（ $n\text{-C}_{11}$ ）のピークが大きく、その他にDBPとMBPのME化物のピークが比較的大きかった。表6には、主要生成物の定量結果をまとめて示す。

なお、これらの分析結果からは、TBPとドデカン両物質を由来とする骨格を同時に含む物質の生成は確認できなかった。混合溶媒系の熱分解では、TBPとドデカンは硝酸に対してそれぞれ単独の系における熱分解の場合と同様に振る舞うと考えられる。

### 3.2 熱分析装置による検討

硝酸は強力な酸化剤であり、広範囲の有機化合物を酸化分解する能力を有し<sup>30)</sup>且つこれらの反応は一般的に発熱を伴う。したがって、硝酸による溶媒の熱分解の反応特性を調べる手段として、熱分析装置による測定は有効である。特に、硝酸による溶媒の熱分解は熱的制限値以上の温度では、3.1.2で述べたように、急激に進行し、大量のガスの発生を伴うので、反応挙動を追跡するためには、密閉系での測定が可能な熱分析装置による測定が不可欠である。そこで、本試験ではSC-DSCとARCによる検討も行った。ここではその結果を述べる。

#### 3.2.1 SC-DSCによる検討

まず、TBPとドデカンそれぞれについて硝酸との反応の発熱挙動を調べた結果を述べる。試料として、TBPと硝酸の反応の検討では硝酸を平衡濃度配位した100%TBP溶媒系（100%TBP/ $\sim 4.3\text{mol/l}$   $\text{HNO}_3$ ）を用いた。また、ドデカンと硝酸の反応の検討では、濃硝酸（ $13\text{mol/l}$   $\text{HNO}_3$ ）とドデカンを所定量の割合になるようにセル内に直接導入して調製した試料を用いた。

両試料で得られたSC-DSC発熱曲線（昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ）をそれぞれ図7及び図8に示す。100%TBP溶媒系では、主要な発熱ピークは1つであり、このピークは約 $150^\circ\text{C}$ から現れ、約 $190^\circ\text{C}$ で極大となり、約 $250^\circ\text{C}$ で消失した。このピークの $210^\circ\text{C}$ 付近には小さな肩が幾つか見られた。これに対して、ドデカンと硝酸を混合した試料の場合、主要な発熱ピークは2つ見られ、低温側のピークは $120^\circ\text{C}$ 付近から現れ、約 $170^\circ\text{C}$ で極大となり、約 $230^\circ\text{C}$ で消失したのに対して、高温側のピークは微弱であるが $250^\circ\text{C}$ 付近から現れ、 $290^\circ\text{C}$ 付近で極大となり、 $320^\circ\text{C}$ 付近で消失した。TBPとドデカンでは、後者の方が発熱開始温度は約 $25^\circ\text{C}$ 低いことがわかる。

TBPとドデカンの混合溶媒系（30～80%TBP/70～20%ドデカン/ $1\sim 2.8\text{mol/l}$   $\text{HNO}_3$ ）については、両溶媒の含有率の異なる3種類の試料を測定した。その結果、図9～図11に示すように、いずれの

場合にも2つの大きな発熱ピークが得られた。低温側ピークは125℃付近から現れ、約170℃で極大となり、約250℃でほぼ消失した。これに対して、高温側ピークは250℃付近から現れ、316℃付近で極大となり、約340℃で消失した。そして、この場合のピークが極大となる温度（ピーク極大温度）とピークの極大値は、TBP含有率の影響を受け、TBP含有率が増加すると、低温側ピークではピーク極大値は大きくなりピーク極大温度は高温側にずれるが、高温側ピークではピーク極大値は小さくなり、ピーク極大温度は低温側にずれた。しかし、低温側ピークが出現する温度はTBP含有率には無関係にほぼ一定（約125℃）であった。

以上に述べた結果は、硝酸を飽和濃度含む見かけ上溶媒が均一である試料について得られたものである。再処理工程では、再処理溶媒は硝酸水溶液と接触した状態で取り扱われる場合が一般的である。そこで、硝酸水溶液が共存する場合についても、100%TBP溶媒系を試料に用いて、発熱挙動を調べた。その結果、図12に示すように、発熱はほぼ230℃付近で消失すること、硝酸水溶液の共存しない100%TBP溶媒系の発熱曲線（図7）に見られた210℃付近の肩と混合溶媒系で見られた220℃付近のテイリング（図9や図10）は殆ど見られないこと、発熱開始温度が高温側に約15℃ずれ且つピーク極大温度も高温側に若干ずれること、などがわかった。

また、TBPは硝酸ウラン等の金属硝酸塩によっても急激熱分解を起こす。そこで、溶媒の熱分解における酸化剤としての硝酸と金属硝酸塩との間での違いを調べるため、硝酸塩として硝酸ナトリウム（ $\text{NaNO}_3$ ）を、また溶媒として100%TBP溶媒を用いて、SC-DSCを測定した。その結果、図13から明らかなように、硝酸との反応の場合の発熱曲線と明らかに異なり、200℃以上の高温にならないと発熱ピークが現れないことがわかった。このことは、硝酸との反応で観測される約150℃から約230℃の温度範囲に現れる発熱ピークの原因となる反応には、硝酸根（ $\text{NO}_3^-$ ）が直接攻撃試剤として関与しないことを示唆する。硝酸ウランとTBPの反応のSC-DSC測定でも200℃以下では発熱は見られない<sup>21)</sup>ので、硝酸ウランによる溶媒の熱分解の機構は、硝酸よりも硝酸ナトリウムの場合に類似すると考えらるゝのが妥当であろう。

なお、硝酸ナトリウムの融点は約308℃である。したがって、硝酸ナトリウムによる溶媒の熱分解では、融解した硝酸ナトリウムがTBPと反応するのではなく、TBPに溶解したものが反応に関与すると推定される。実際に、TBPに硝酸ナトリウムを溶解させて溶解度を調べた結果、値は低い室温で約 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 溶解することがわかった。

### 3.2.2 ARCによる検討

ARC測定では、SHR（自己発熱速度）とPR（圧力変化速度）のボンベ温度との関係が得られるが、ここでは各種溶媒系で得られたSHRと温度との関係について、まず述べる。

#### (1)100%TBP溶媒系のARC発熱曲線

系の単純な100%TBP溶媒系では、配位硝酸濃度を広範囲に変えられるため、1.34~4.36mol/lの範囲で4種類の試料を調製し、最高の検出感度（0.02℃/min）でARCを測定した。その時のSHR曲線を図14に示す。硝酸濃度が1.34mol/lの場合を除き、いずれもこの装置での断熱条件での測定値の精度を保証する上限の自己発熱速度（15℃/min以下）に近い10℃/min以上に達した。この反応の発熱が非常に大きいことがわかる。

測定した試料の中では、硝酸濃度の最も低い1.34mol/lの場合にのみピーク極大値が表示可能

なARC発熱曲線が得られた。それによるとSHR曲線に幾つかのピーク極大値が見られるが、その中の約165℃と約200℃で極大となる2つのピークについては、SC-DSC発熱曲線に見られた約150℃から現れ約190℃でピーク極大となる大きなピーク及びそのピークの210℃付近に肩として現れる微弱なピーク（図13）にそれぞれ対応すると考えられる。なお、図14には230℃と250℃の近傍にもシャープなピークが見られるが、これらのピークはこの温度に達するまでに起こった反応で生成したエネルギー活性な物質自身の発熱的な熱分解に起因するピークと考えられる。

ARC発熱曲線から得られた溶媒の熱分解の発熱開始温度は、図14から明らかなように、硝酸濃度の増加とともに低温側に顕著にずれた。このような現象はSC-DSC測定では観測されなかった。ARCの測定感度が非常に高いこと、断熱条件での測定であることなどが理由として考えられる。いずれにしても、硝酸濃度が高くなると、ARC測定での発熱開始温度は100℃以下に下がった。100%TBP溶媒系の場合、SC-DSC発熱曲線から得られた発熱開始温度は約150℃であった（図7）ので、ARC発熱曲線から得られた発熱開始温度は約50℃低い。熱分析から得られる発熱開始温度は測定装置の検出感度に依存するが、SC-DSCとARC両測定法ではこの程度の差は通常見られる<sup>2)6)</sup>。

#### (2)混合溶媒系（30%TBP/70%ドデカン/～1mol/l HNO<sub>3</sub>）のARC発熱曲線

混合溶媒系では、図15に示すように、90～160℃及び180～240℃の温度範囲にそれぞれピーク極大を示すSHR曲線が得られた。これらのピークは、100%TBP溶媒系（1.34mol/l HNO<sub>3</sub>）の場合に見られた2つのピークにほぼ対応するので、2つのピークはほぼ類似する反応に起因すると考えられる。

ARC発熱曲線に見られるピークの極大温度、極大値等はφファクター（試料量、硝酸濃度等により変化する）により変化するので、結果の評価には試料量、硝酸濃度等を考慮する必要がある。これらを考慮した上で、両溶媒系で得られた発熱曲線を詳細に比較すると、以下のことがわかる。すなわち、混合溶媒系では、100%TBP溶媒系の配位硝酸濃度1.34mol/lの場合（図14）と比較して、2つのピーク間でピーク極大値が逆転している。つまり、混合溶媒系では低温側のピーク極大値は大きく、高温側のそれは小さいが、100%TBP溶媒系では逆に低温側のピーク極大値は小さく、高温側のそれは大きい。なお、ピーク極大値に関しては、100%TBP溶媒系に比べて、混合溶媒系では配位硝酸濃度（～1mol/l HNO<sub>3</sub>）が低いので、両者の結果の定量的な比較には問題がある。

図15には、放射線を500～2,000kGy照射した混合溶媒系について得られた結果も示す。この場合には、高温側のピークは殆ど観測されないが、60℃付近の低温領域に新たなピークが見られる。

## 4. 考 察

ここでは、溶媒の急激な熱分解の反応特性についてまず考察し、次にこの反応の活性化エネルギーと頻度因子を考察し、最後に反応機構を考察する。

### 4.1 硝酸による溶媒の急激熱分解の反応特性

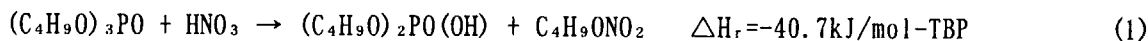
再処理溶媒の硝酸による急激熱分解の反応特性を考察するためには、溶媒の主要成分であるTB

Pとドデカンそれぞれの硝酸との反応の反応特性を考察する必要がある。そこで、ここではまず100%のTBPとドデカンそれぞれについて、硝酸による熱分解の反応特性を考察し、その後で両者の混合物の硝酸による熱分解の反応特性を考察するとともに、その後で溶媒の熱分解における硝酸と硝酸ナトリウムとの間の反応試剤としての違いを明らかにするために、硝酸ナトリウムによるTBPの熱分解の反応特性について考察した後、硝酸水溶液の共存下での硝酸によるTBPの熱分解の反応特性を考察する。そして、最後に溶媒の急激熱分解に及ぼす溶媒劣化の影響を明らかにするため、放射線照射により劣化させた溶媒の硝酸による熱分解の反応特性について考察する。

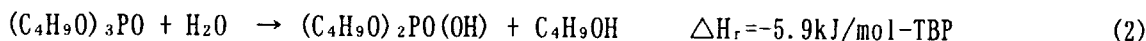
#### 4.1.1 硝酸による100%TBP溶媒の熱分解の反応特性

100%TBP溶媒系のSC-DSC測定では、約190℃で極大となる1つの大きな発熱ピークとそのピークの210℃近傍に肩となって現れる微弱なピークが得られた(図7)。また、ARC測定でも、約165℃と約200℃にピーク極大を持つ発熱曲線が得られた(図14)。発熱曲線に2つのピークが現れることは、少なくとも2種類の異なる発熱反応が含まれることを意味する<sup>27)</sup>。ここでは、これらの2つの発熱ピークの原因となる反応について主に考察する。

この溶媒系の場合、配位硝酸濃度が0.9M以上では、TBPは硝酸とは式(1)に示す脱アルキル化を



まず起こし、硝酸ブチルとDBPを生成する<sup>11)</sup>。本溶媒系の熱分解試験でも、生成物の分析結果(図1)から、脱アルキル化が主たる反応開始過程であることが確認された。これらのことから、熱分析で得られた2つの発熱ピークの原因となる反応には、TBPに加えて硝酸ブチルも重要な反応物質として関与すると考えられる。なお、硝酸濃度の低い硝酸水溶液中では、TBPの反応経路としては式(2)に示す加水分解が重要であり、この場合にはブタノールとDBPを主に生成する<sup>11)</sup>。



硝酸ブチルが関与する発熱反応としては、硝酸との反応がまず考えられる。硝酸ブチルが硝酸と発熱反応を起こすことは、硝酸ブチルと硝酸の反応のSC-DSC測定で約73℃から現れ約169℃で極大となる大きな発熱ピークが得られること<sup>24)</sup>、ARC測定で約50℃から現れ約160℃と約210℃で極大となる発熱ピークが得られた(図16)こと、などから明らかである。そして、この反応がTBPの熱分解で重要な役目を担っていることは、この反応のARC発熱曲線(図16)が100%TBP溶媒系(1.34mol/l HNO<sub>3</sub>)のARC発熱曲線(図14)に類似していることから明らかである。

なお、硝酸ブチルと硝酸の反応のARC発熱曲線(図16)には、約210℃で極大となる大きなピークとそのピークの160℃付近に肩となって現れる微弱なピークが見られた。しかし、ブタノールと硝酸の反応のARC発熱曲線(図17)には、約160℃で極大となるピークは見られるものの、210℃近辺にはピークらしきものは見られなかった。210℃近辺にピークが見られないことは、この温度に達するまでに硝酸がすでに消費尽くされていたことを示すので、210℃近辺の発熱ピークは硝酸ブチル自身の熱分解の発熱に起因すると考えるのが妥当である。事実、硝酸ブチル自身のSC-DSC測定(ARC測定より高い発熱開始温度を与える)では、210℃以上の温度領域に大きな発熱ピークが得られた<sup>24)</sup>。以上のことから、TBPの脱アルキル化で生成した硝酸ブチルと硝酸の反応が、硝酸によるTBPの熱分解のSC-DSC測定で得られた低温側の発熱ピークの主要原因の1つであると結論される。これ以外の原因となる反応については、後で述べる。

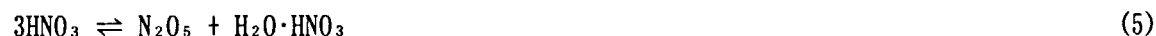
ところで、一般的にブタノールは硝酸共存下では硝酸ブチルに変換される(式(3))と考えられ



ている<sup>1)</sup>。しかし、図17に示したブタノールと硝酸の反応のARC発熱曲線では、硝酸ブチルと硝酸の反応のARC発熱曲線(図16)に見られた主要な発熱ピークである160℃近辺で極大となるピークは極めて微弱であった。このことは、ブタノールと硝酸の反応のARC測定では、硝酸ブチルに変換されてから硝酸と反応するブタノールは非常に少ないことを示唆する。したがって、硝酸存在下におけるブタノールの硝酸ブチルへの変換の速度は比較的遅いと考えられる。

式(1)には硝酸によるTBPの脱アルキル化の発熱量を示したが、これによるとTBP1mol当たり約41kJ/mol-TBPと非常に小さい。このことは、TBPの脱アルキル化はSC-DSCやARCの発熱ピークの主要原因に成り得ないことを示唆する。なお、式(1)の反応熱の算出では、硝酸ブチルの標準生成エンタルピーとして-262kJ/molを用いた。硝酸ブチルの標準生成エンタルピーは報告例が見当たらないので、以下の方法により推定した。つまり、同じ官能基を持ち且つ類似した化学構造を有する単純な有機化合物では、標準生成エンタルピーと有機化合物の骨格となる炭素の数との間に比例関係が成立する(図18)ので、このような比例関係が硝酸エステルでも成り立つと仮定して求めた。推定した値を用いて算出した硝酸ブチル自身の熱分解の発熱量( $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2(\text{N}_2 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6) - 479.6\text{kJ/mol}$ )が、自身のSC-DSC測定で得られた発熱量(948cal/g=473.6kJ/mol)<sup>24)</sup>にほぼ等しいことから、この値は妥当と思われる。

硝酸によるTBPの熱分解では、硝酸ブチルと硝酸の反応が重要な役割を担っていることは先に述べたが、硝酸は80℃近傍から速度は遅いが熱分解し、式(4)~(7)に示すように、反応性に富むNO<sub>2</sub>ラジカルを生じる<sup>30)</sup>。また、硝酸と硝酸ブチルの反応のSC-DSC測定では、約80℃から顕著な発熱



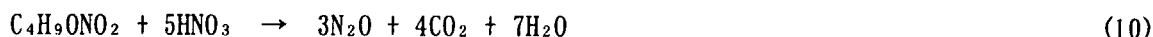
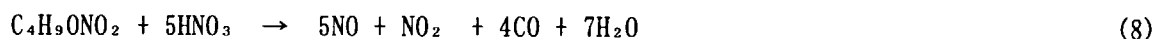
が検知される<sup>24)</sup>。したがって、硝酸と硝酸ブチルの反応には、NO<sub>2</sub>ラジカルが重要な役割を担っていると考えられる。このことは、3.1.2で述べたように、溶媒の熱分解試験で発生したガスの分析で、主要成分がNO<sub>2</sub>ラジカルであったことから支持される。さらに、このラジカルは熱的制限値以下の比較的低い温度でも、硝酸ブチルだけでなくそれ以外の広範囲の有機化合物を攻撃し得る能力を有する<sup>34) 43)</sup>。したがって、硝酸による溶媒の熱分解では、溶媒中に含まれるTBPやドデカン等の化合物もNO<sub>2</sub>ラジカルの攻撃を受けるので、これらの溶媒とNO<sub>2</sub>ラジカルの反応も硝酸ブチルの反応と並行して起こると考えられる。なお、硝酸の熱分解機構は硝酸濃度により異なり、先に示した式(4)~式(6)が一般的に知られている。式(4)は、希硝酸の熱分解機構であり、この場合には亜硝酸から生成するNO(式(7))が反応開始の触媒となる<sup>38)</sup>。また、濃硝酸の熱分解は、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を経由する機構(式(5)及び式(6))により説明される<sup>39)</sup>。

ところで、溶媒の熱分解では、NO<sub>2</sub>ラジカルが重要な役割を担っていることは先に述べたが、このラジカルが反応に関与することは、この反応がガスの発生を伴うことを意味する。そこで、10%TBP溶媒系ならびに硝酸ブチル及びブタノールと硝酸との反応について、ARC測定で得られたSHRとPRの結果を利用して、これらの反応における発熱量とガス発生量の関係を調べた。その時の発

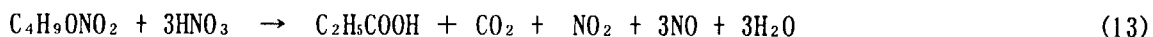
生ガス1mol当たりの発熱量をポンプ温度に対してプロットした結果を図19に示す。硝酸ブチルとブタノールの場合、70℃と150℃の範囲ではブタノールの方が発熱量は大きい、150℃以上では両者の発熱量はほぼ等しい。このことから、150℃以下の温度ではブタノールの場合単位発熱量当たりのガス発生量が少なく、150℃以上では両化合物について単位発熱量当たりのガス発生量はほぼ等しいことなどがわかる。また、100%TBP溶媒系の場合、100～150℃の温度範囲ではほぼ一定の値が保持されており、この温度範囲ではほぼ類似した機構で反応が進行すると推定される。150℃以上では、この値は徐々に上昇し、約210℃では100～150℃の温度範囲での値の約2倍に達する。約210℃にピーク極大を持つピークは硝酸ブチルとTBPのニトロ化物の両化合物自身の熱分解に起因することはすでに述べたが、この温度での値が大きいことはこの反応の単位ガス発生量当たりの発熱量が大きいことを意味する。また、この結果は、硝酸ブチル自身の熱分解でのガス発生量が硝酸による硝酸ブチルの酸化分解でのそれに比べて少ないか、あるいは発熱量が大きいことを意味する。

なお、硝酸ブチル自身の熱分解については、4.1.1で述べたように、発熱量は473kJ/molであり、推論される反応式から計算されるガス発生量は3.5mol-gas/mol-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONO<sub>2</sub> (4.1.1参照) であるので、発生ガス1mol当たりの発熱量は130kJ/mol-gasとなる。これに対して、硝酸による硝酸ブチルの酸化分解の発熱量は両者をほぼ等量含む場合約410kJ/mol-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONO<sub>2</sub>である<sup>24)</sup>。

硝酸による硝酸ブチルの酸化分解の機構は、硝酸濃度、反応温度、反応時間等の反応条件により異なり、式(8)～式(12)に示す機構が報告されている<sup>36)</sup>。



TBPの硝酸による熱分解試験では、図1に示したように、生成物としてプロピオン酸が大量に検出されていることから、この場合には機構として式(13)が考えられ、この式(13)を仮に用い



ると硝酸ブチル1mol当たりの発生ガス量は9mol-gas/mol-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONO<sub>2</sub>となるので、ガス1mol当たりの発熱量は約45kJ/mol-gasとなる。また図19の結果では、100～150℃の温度範囲での硝酸ブチルの硝酸による熱分解の場合、ガス1mol当たりの発熱量は約50kJ/mol-gasとなる。この値は先に求めた値にほぼ等しいので、この場合の硝酸による硝酸ブチルの熱分解に対して式(13)が妥当であることがわかる。なお、図19では、単位ガス発生量当たりの発熱量は、100%TBP溶媒系の100℃以下では急増しているが、これはこの温度領域ではガス発生を伴わない発熱反応が徐々に進行しているためである。また、この溶媒系では240℃付近で発熱量が大きく落ち込んでいるが、これは先に述べたようにTBP自身の吸熱的な熱分解が起こっている<sup>1)</sup>ためである。

また、TBPの脱アルキル化では硝酸ブチルと共にDBPも生成するが、この物質はTBPと同様に硝酸との反応では脱アルキル化によりMBPと硝酸ブチルを与え、この反応の速度もTBPのそれとほぼ等しい<sup>14)</sup>。また、MBPと硝酸の反応についても同様であり、この場合にはリン酸と硝酸ブチルが生成する。したがって、硝酸によるTBPの熱分解は、基本的には硝酸ブチルと硝酸(またはNO<sub>2</sub>ラジカ

ル)の反応、TBP(またはDBP及びMBP)とNO<sub>2</sub>ラジカルの反応ならびに硝酸ブチル自身の熱分解から成ると見なせる。

以上では、硝酸による溶媒の熱分解のSC-DSC測定で観測された190℃と210℃に極大となる2つの発熱ピークの中の低温側の発熱ピークの原因となる反応について考察した。次に、高温側の発熱ピークの原因となる反応について考察する。

ARC測定で得られた高温側ピークは175℃付近から現れ、210℃近傍まで見られたが、175℃以上では溶媒中には硝酸は殆ど残されていない<sup>1)</sup>ので、この場合の高温側の発熱ピークの原因となる反応として、硝酸が直接関与する反応は考えられない。可能性のある反応としては、この温度に達するまでに起こった反応で生成した物質自身の熱分解あるいはその物質の熱分解で生成する反応性に富む物質に起因する反応と考えるが妥当である。

一般的に、熱分解は吸熱反応である場合が多い。しかし、この場合の熱分解は発熱反応でなければならないので、原因となる反応に関与する物質は、硝酸との反応により生成する物質で且つ発熱的に熱分解するエネルギー活性な物質に限定される。このような物質としては、本溶媒系の場合、硝酸ブチル等の硝酸エステル類及びニトロ化物等である。これらの物質自身のSC-DSC測定では、例えば、硝酸ブチルの場合には180℃から発熱が観測され、228℃で極大となる発熱ピークが得られており<sup>24)</sup>、またTBPのニトロ化物であるリン酸ジブチル=2-ニトロブチルの場合には230℃近傍から発熱が観測され、約250℃で極大となる発熱ピークを与える<sup>24)</sup>。これらの物質は、3.1.2で述べたように、硝酸によるTBPの熱分解での主要生成物である。したがって、この場合の高温側の発熱ピークの原因となる反応は、硝酸ブチルやTBPのニトロ化物等のエネルギー活性な物質自身の熱分解と結論される。

以上では、100%TBP溶媒系のSC-DSC測定で得られた約190℃と約210℃に極大値を与える2つの発熱ピークの原因となる反応を推論した。その推論を更に確かなものにするために、100%TBP溶媒系のARC測定時に得られた気体を冷却凝縮させて回収した生成物をGC分析した。その時のガスクロマトグラムを、図20と図21に示す。

図20は、ARC測定で低温側の発熱ピークがほぼ消失する約160℃まで加熱して得られた気体生成物の分析結果を示す。この時の主要生成物の定量結果は、この図の中の表に示す。また、図21には高温側の発熱ピークがほぼ消失する約260℃まで加熱して得られた気体生成物の分析結果を示す。この時の主要生成物の定量結果は表7に示されている。

図20から明らかなように、160℃までの加熱ではブタノールが最も多く生成し、その他に硝酸ブチル、*n*-酪酸、プロピオン酸、プロピオン酸*n*-ブチル、酪酸*n*-ブチル、酢酸*n*-ブチル等が生成していた。これらの中のブタノールや*n*-酪酸、プロピオン酸、プロピオン酸*n*-ブチル、酪酸*n*-ブチル等は、硝酸ブチル自身の熱分解(120℃)<sup>33)</sup>や硝酸ブチルを硝酸の共存する還流条件下で酸化分解<sup>44)</sup>した場合の主要生成物である。したがって、図20の結果は、低温側の発熱ピークが主に硝酸ブチルとTBPの硝酸またはNO<sub>2</sub>ラジカルとの反応に起因するとした先の結論と矛盾しない。

一方、260℃まで加熱して得られた気体生成物の分析では、ブタノールと硝酸ブチルは僅かしか検出されなかったが、*n*-酪酸、*n*-酪酸*n*-ブチル等が大量に検出された。*n*-酪酸と*n*-酪酸*n*-ブチルは、先に述べた硝酸ブチル自身の熱分解(120℃)での主要生成物である<sup>33)</sup>。したがって、これらの結果は高温側の発熱ピークの主要原因の一つとして硝酸ブチル自身の熱分解とした先の結論



と矛盾しない。

先に示した図21のガスクロマトグラムから、260℃までの加熱では、*n*-ブチルエーテル ( $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ) とブテンが大量に生成していたことがわかる。*n*-ブチルエーテルは広く知られているように2分子のブタノールが脱水して生成する。また、ブテンはTBP自身の熱分解で生成するが、この反応自体は吸熱反応であり、DTA測定では250℃付近に大きな吸熱ピークを与える<sup>1)</sup>。また、図21のガスクロマトグラムに現れるメタノールのピークは凝縮液を希釈するのに用いたものが検出されたものであり、アセトンと*n*-ヘキサデカンのピークはそれぞれ装置の洗浄に用いた溶媒と内部標準物質として添加したものが検出されたものである。

なお、ARC測定では、気体生成物が一部配管内に凝縮するために、その精確な量を把握することは不可能であり、分析結果を基に反応機構を定量的に議論するには問題がある。

#### 4.1.2 硝酸によるドデカンの熱分解の反応特性

硝酸とドデカンの反応の発熱開始温度は、SC-DSC発熱曲線(図8)では約125℃であり、TBPと硝酸の反応の場合(図7)の発熱開始温度に近い。したがって、ドデカンも硝酸とは比較的低温から発熱反応を起こす。この反応のARC測定では、図22に示すように、80℃近傍から発熱が検知された。4.1.1で述べたように、この温度では速度は遅いが硝酸が熱分解を起こし、 $\text{NO}_2$ ラジカルを生成する。また、ARC測定で得られたPR曲線がSHR曲線とほぼ類似した温度依存性を示した(図22)ので、発熱曲線の原因となる反応がガス発生を伴うことが分かる。これらのことから、硝酸によるドデカンの熱分解は、一般的な飽和炭化水素の硝酸酸化について報告されている<sup>34)</sup>ように、 $\text{NO}_2$ ラジカルを主要な攻撃試剤とする機構で説明できると考えられる。

硝酸による混合溶媒の熱分解試験では、ドデカン由来の生成物としてドデカノン、ドデカノール、ニトロドデカン等が大量に検出された(図2)。したがって、ドデカンと $\text{NO}_2$ ラジカルとの間での酸化分解及びニトロ化が、硝酸とドデカンの反応のSC-DSC発熱曲線に見られる130℃付近から現れる大きな発熱ピーク(図8)の主要な原因となっていると推論される。

硝酸によるドデカンの熱分解での主要生成物の一つであるドデカノンと硝酸の反応のARC測定では、測定を開始した50℃から大きな発熱ピーク(図23)が現れた。この温度では硝酸は容易には $\text{NO}_2$ ラジカルを生成せず<sup>30)</sup>、またこの時のPR曲線はガスの発生を殆ど伴わないことを示唆するので、この場合のドデカノンと硝酸の反応はドデカノンへの硝酸の直接攻撃と考えられる。

ドデカンと $\text{NO}_2$ ラジカルの反応で生成するニトロドデカンは、300℃近傍に加熱されるとそれ自身が熱分解し、発熱する。ニトロドデカン自身のSC-DSC測定では、例えば、6-ニトロドデカンは316℃で極大となる大きな発熱ピークを与える<sup>24)</sup>。したがって、このピークが硝酸とドデカンの反応のSC-DSC発熱曲線の300℃近傍に見られた発熱ピーク(図8)に相当すると考えられる。図8に示したSC-DSC発熱曲線の300℃近傍に見られる発熱ピークが微弱であるのは、ドデカンに添加した硝酸の量が少なく、ニトロドデカンの生成量が少なかったことによる。

なお、硝酸による溶媒の熱分解では、4.1.1で述べたように、175℃以上では溶媒中には硝酸は殆ど残されていないと考えられるので、この温度以上では硝酸が直接関与する発熱反応は起こり得ない。

#### 4.1.3 硝酸によるTBP・ドデカン混合溶媒の熱分解の反応特性

混合溶媒系のSC-DSC測定では、170℃と310℃の近傍で極大となる2つの大きな発熱ピークが得られた(図9と図10)。ここでは、この発熱ピークを与える反応をまず考察する。

混合溶媒系の熱分解では、TBPとドデカンをそれぞれ単独で硝酸により熱分解した時に起こる反応が含まれるはずであり、それらの主要な反応はすでに4.1.1及び4.1.2で述べた。それらの中で、硝酸ブチル、TBP及びドデカンと硝酸(またはNO<sub>2</sub>ラジカル)の反応は170℃以下で極大となる発熱ピークを与え、また硝酸ブチル自身及びTBPのニトロ化物自身の熱分解はそれぞれ約230℃と約250℃で極大となる発熱ピークを与え<sup>24)</sup>、さらにニトロドデカン自身の熱分解は310℃近傍で極大となる発熱ピークを与える<sup>24)</sup>。したがって、混合溶媒系のSC-DSC測定で得られた2つの大きな発熱ピークについて、約170℃で極大となる低温側の発熱ピークは主に硝酸ブチル、TBP及びドデカンと硝酸(またはNO<sub>2</sub>ラジカル)の反応に起因し、310℃近傍で極大となる高温側の発熱ピークはニトロドデカン自身の熱分解に起因すると推論される。

なお、硝酸ブチル自身及びTBPのニトロ化物自身の熱分解に起因する発熱ピークは、先に述べたように、230~250℃の温度領域に極大となるピークを与える。しかし、混合溶媒系のSC-DSC測定では250℃近傍には明確なピークは現れなかった。これは、混合溶媒系では配位硝酸濃度が100%TBP溶媒系に比べてはるかに低いために、熱分解の過程で生成する硝酸ブチルとTBPのニトロ化物の生成量が少なく、両物質が関与する反応に起因するピークが約170℃で極大となる低温側のピークに埋もれてしまったためと考えられる。このことは、混合溶媒系のTBP濃度が高くなると低温側のピーク上の250℃近傍に弱いピークが肩となって現れる(図11)ことから明らかである。

また、3.2.1ですでに述べたように、先に示した混合溶媒系のSC-DSC測定で得られた2つの大きな発熱ピークについて、これらのピークの大きさとピーク極大温度は溶媒中のTBP含有率の影響を受け、TBP含有率が高くなると両ピークは大きくなり且つ低温側のピークの極大温度が高温側にずれるなどの変化が見られた。そこで、その原因について次に考察する。

一般的に、DSC等の熱分析で得られる発熱曲線では、発熱ピークの原因となる物質の濃度が低下すると、対応するピークの高さが低くなり且つピーク極大温度も低温側にずれ、濃度が高くなるとピークは大きくなり、ピーク極大温度も高温側にずれる<sup>26)</sup>。また、発熱ピークが現れる最低温度(発熱開始温度)は、測定装置の感度と測定時の昇温速度に依存するが、発熱物質の濃度には原則的に依存しない<sup>27)</sup>。したがって、溶媒の熱分解の場合、NO<sub>2</sub>ラジカルが関与する反応に起因する発熱ピークは硝酸濃度が増すと大きくなり、硝酸ブチルやTBPのニトロ化物の熱分解に起因する発熱ピークはそれらの濃度が増すと大きくなると考えられる。混合溶媒の熱分解の場合には、TBP含有率が増すと配位硝酸濃度が増加するので、低温側と高温側の両発熱ピークの極大値が大きくなるのは当然であるが、配位硝酸濃度が増すと硝酸ブチルとTBPのニトロ化物の生成量も増大するので、これらの物質自身の熱分解が原因となって現れる発熱ピークも大きくなるはずである。これらの発熱ピークは、先に述べた2つの発熱ピークの間に見えるので、TBP含有率が増すと結果的に250℃近傍で極大となる発熱ピークが出現することになる。このことは、図11に示した80%TBP/20%ドデカン混合溶媒の場合のSC-DSC発熱曲線から確認される。ただし、この場合にはピーク極大温度は278℃と、予想より若干高い。これは、TBPのニトロ化物には多数の置換異性体があり、それぞれのピーク極大温度が異なると考えられること、TBPのニトロ化物にはジニトロ化物も生成し

<sup>25)</sup>、それ自身の熱分解の発熱ピーク極大温度が260℃以上である<sup>24)</sup>こと、すぐ後で述べるように溶媒の熱分解が水によって抑制されること、等を考慮すると観測されたピーク極大は許容される温度範囲にあるといえる。

先に述べたように、混合溶媒の熱分解のSC-DSC測定で得られた低温側の発熱ピークがTBP含有率の増加とともに高温側にずれる主要な理由の一つとして、溶媒に含まれる微量の水が溶媒の熱分解を抑制することをあげた。この推論の根拠は以下の通りである。つまり、溶媒の熱分解の低温側の発熱ピークは、先に述べたように、NO<sub>2</sub>ラジカルと硝酸ブチルやTBP、ドデカン等との反応が主要原因となって現れるが、このラジカルは硝酸の熱分解により生成する。また、硝酸の熱分解は、先に示した式(3)と式(4)から明らかのように、水により抑制される<sup>31), 39)</sup>。そして、溶媒の熱分析試験では、測定に用いた硝酸配位溶媒は溶媒と所定濃度の硝酸水溶液を混合することにより調製したが、この時硝酸に伴って水も溶媒に移行し、この場合の溶媒に移行する水の量は溶媒に配位する硝酸濃度が増すと増加するので、配位硝酸濃度を増加させるTBP含有率の増加は<sup>43)</sup>結果的に溶媒に配位する水の量を増加させる<sup>44)</sup>ことになる。したがって、溶媒のTBP含有率が増すと、水の含有量が増し、硝酸の熱分解を抑制する効果が増大し、溶媒の熱分解開始温度が高温側にずれるので、低温側の発熱ピークも高温側にずれることになると考えられる。

溶媒の熱分解が水により抑制されることは、先に述べた熱分析結果からだけでなく、ガス発生量や生成ガス組成の変化からも確認されている<sup>2)</sup>。また、本試験でも、TBPとドデカンの混合比率の異なる種々の濃度の硝酸を配位した混合溶媒を調製し、開放状態で一定の出力(200W)のヒーターで加熱する方法により熱分解させ、ガスの発生速度と温度の関係を調べた。その結果、図23に示すように、ガス発生速度が最大となる温度がTBPの含有率の増加とともに上昇し、18%TBP/82%ドデカン混合溶媒系の場合の約135℃から100%TBP溶媒系の場合の約160℃のように、高温側に約25℃ずれることから、このことを確認している。なお、この場合のガスの発生開始温度は、TBPの含有率に依存せずほぼ一定(約125℃)であった。この温度は、特に高濃度の硝酸水溶液(15.7mol/l HNO<sub>3</sub>)と平衡させることにより調製した高濃度の硝酸配位溶媒(g-HNO<sub>3</sub>/g-TBP=0.41、含水量:g-H<sub>2</sub>O/g-TBP=0.046)のDTA測定で得られた発熱開始温度<sup>1)</sup>と一致する。

ところで、図24において、TBP含有率の増加とともにガス発生速度が大きくなっているが、これはTBP含有率の増加とともに配位硝酸濃度が増加し、それに伴ってガス発生量が増加したことによる。これについては、4.3でも述べる。また、図24ではガス発生速度が175℃近傍で急減しているが、このことは175℃以上では溶媒に硝酸が殆ど残されていないことを支持する。

以上では、混合溶媒系の熱分解の反応特性について、SC-DSC測定の結果を基に考察した。混合溶媒系の場合、100%TBP溶媒系の場合に比べて配位硝酸濃度が低いので、先に述べたように、硝酸ブチルとTBPのニトロ化物の生成量が少なく、両物質自身の熱分解に起因する発熱ピークが明確には現れなかった。しかし、3.2.2で述べたように、検出感度の高いARC測定では、90~160℃と180~240℃の温度範囲にそれぞれピーク極大を示す2つの明確な発熱ピークが観測された。そして、この場合の低温側の発熱ピークは硝酸ブチル、TBP及びドデカンと硝酸(またはNO<sub>2</sub>ラジカル)との反応に主に起因し、また高温側の発熱ピークは硝酸ブチル自身とTBPのニトロ化物自身の熱分解に主に起因すると推論した。

#### 4.1.4 硝酸水溶液共存下での硝酸による溶媒の熱分解の反応特性

再処理工程では、溶媒は通常硝酸水溶液の共存下で取り扱われるが、硝酸と水の共沸点は約123℃であるので、開放系では硝酸水溶液が共存する間は、溶媒が123℃以上に昇温されることはなく、溶媒の急激な熱分解が誘起されることはない<sup>22)</sup>。また、密閉系では、溶液がこの温度に昇温されても、水が完全に蒸発してしまうことはないので、硝酸による溶媒の熱分解に対する水の抑制効果は期待できる。しかし、この場合でも140℃近傍から溶媒の熱分解による発熱は見られる<sup>2)</sup>。また、溶媒温度が140℃以下であっても溶媒の熱化学的劣化が進行し、比較的低温から硝酸と発熱反応を誘起し得る生成物を生成する可能性があるため、硝酸水溶液が共存する場合でも、硝酸の共存下で溶媒が長時間加熱されないようにする必要がある。

密閉容器による加熱試験では、溶媒の劣化により生成したガスによる圧力上昇は見られるが、130℃近傍の温度が保持されている限りは、急激な熱分解には至らない<sup>24)</sup>。しかし、この場合にも約140℃以上では急激な熱分解が誘起される<sup>24)</sup>。

#### 4.1.5 硝酸ナトリウムによるTBPの熱分解の反応特性

硝酸ナトリウムによるTBPの熱分解については、3.2.1ですでに述べたように、SC-DSC測定では200℃以上の高温でないと明確な発熱ピークが見られないことから、硝酸による熱分解の場合とは反応の機構が顕著に異なる。ARC発熱曲線でも、170℃以下には明確な発熱ピークは見られない(図14)。硝酸によるTBPの熱分解のARC発熱曲線では、4.1.1で述べたように、ブタノールや硝酸ブチルと硝酸の反応に起因する発熱ピークが100℃近傍から現れるので、硝酸ナトリウムによる溶媒の熱分解の主要経路には、ブタノールや硝酸ブチルが関与しないと考えられる。このことは、表1に示すように、硝酸による熱分解の場合に検出された硝酸ブチルや硝酸ブチル自身の熱分解で生成すると考えられる有機酸のn-ブチルエステルが非常に少ないことから明らかである。また、硝酸ナトリウムによる熱分解の場合には、n-酪酸の生成量が傑出して多い。このことは、硝酸ナトリウムによる反応がTBPの直接酸化分解であることを示唆する。

#### 4.1.6 硝酸による放射線照射劣化溶媒の熱分解の反応特性

再処理溶媒は室温近傍の温度では硝酸に対しては比較的安定であるが、長時間硝酸と接触した状態で放置されると劣化し、硝酸に対して溶媒よりも反応性に富む劣化物が生成し、溶媒の熱分解が促進される可能性がある<sup>24)</sup>。そこで、劣化溶媒の硝酸による熱分解の反応特性の知見を得るため、混合溶媒を予め放射線照射(500~2,000kGy)により劣化してからARCを測定した。その結果、図15から明らかなように、未照射の場合の発熱曲線と比較して、500kGyの照射では発熱は約70℃から検知され且つ80~170℃の温度範囲に現れる低温側のピークは弱いながら現れるが、170~240℃の温度範囲に現れる高温側のピークは検出されなかった。また、2,000kGy照射した場合には測定を開始した50℃からすでに発熱が検知されるが、80℃以上にはピークらしいピークは観測されなかった。高温側のピークが観測されないのは、4.1.1で述べたように、このピークを与える原因が硝酸ブチルやTBPのニトロ化物自身の熱分解であるため、これらが殆ど蓄積されていなかったためと考えられる。硝酸ブチルやTBPのニトロ化物が蓄積されないのは、配位硝酸が照射により溶媒中の一部放射線分解されるとともに、溶媒の放射線劣化により生成した反応性に富む物質と

の反応によっても消費され、硝酸ブチルとTBPのニトロ化物の生成が抑制されたためと考えられる。したがって、十分な量の硝酸が共存する場合には、これらの溶媒劣化物を含む溶媒は比較的低温でも急激な熱分解を誘起する可能性がある。

なお、放射線照射した混合溶媒のARC発熱曲線の50~80℃の温度範囲に見られるピークのおもな原因はドデカノンと硝酸の反応による<sup>24)</sup>。

#### 4.2 硝酸による溶媒の熱分解の活性化エネルギーと頻度因子

溶媒の熱分解の活性化エネルギーと頻度因子は、反応特性を考察する上で重要である。ARC法では内蔵ソフトを用いると、SHR曲線上に現れる各ピークについて、断熱系の反応理論に基づいた解析が可能である<sup>26)</sup>。ここでは、解析の精度を上げるため、ARC解析により得られた結果にカーブフィッティング法<sup>24)</sup>を適用して、熱分解の活性化エネルギーと頻度因子を求めた。

本解析法は、SHR曲線上の極大値を有するピークに適用するのが一般的であり、100%TBP溶媒系の場合この条件を満たすのは配位硝酸濃度が比較的低いか、試料量の少ない場合である。本試験では、配位硝酸濃度が1.34と2.59mol/lの100%TBP溶媒系で得られた結果について解析を行った。これらの溶媒系では、4.1.1で述べたように、SHR曲線に2つのピークが現れるが、両ピークそれぞれについて反応の次数が一次であると仮定して解析を行った。

まず、配位硝酸濃度が1.34mol/lの解析結果を図25に示す。解析で得られた曲線と測定値が良く一致するのがわかる。図25の下方に示す表には、この曲線から求めた活性化エネルギーと頻度因子を示す。これによると活性化エネルギーと頻度因子は、低温側のピークではそれぞれ123.2kJ/molと $6 \times 10^{13} \text{sec}^{-1}$ であり、高温側のピークでは152.5kJ/molと $1.2 \times 10^{16} \text{sec}^{-1}$ である。同表には、低温側のピークについて、高温側のピークの重なりを補正して求めた結果も示すが、ピークの重なりの影響は殆ど見られない。

本溶媒系の場合、SHRとPRは類似した温度依存性を示すことは4.1.1ですでに述べたが、PR曲線に見られるピークについて、同様の方法を適用して活性化エネルギーと頻度因子を求めたところ、図26に示すように、低温側と高温側のピークについてそれぞれ127.9kJ/molと $3.9 \times 10^{15} \text{sec}^{-1}$ ならびに153.2kJ/molと $2.4 \times 10^{17} \text{sec}^{-1}$ を得た。これらの値は先に示したSHR曲線から求めた値にほぼ等しい。これらのことから、両ピークの原因となる反応は異なる反応機構を有するが、いずれもガスの発生を伴うことがわかる。

混合溶媒系の場合、配位硝酸濃度が100%TBP溶媒系の場合よりずっと低いので、ARCのSHR曲線に現れるピークの極大値は一般的に小さいが、硝酸ブチルとTBPのニトロ化物自身の熱分解に起因する高温側のピークの極大値は特に小さく、ピークも非常にブロードである。そのために、混合溶媒系の場合、低温側のピークにしかこの方法を適用できなかった。この時の結果の一例(30%TBP/70%ドデカン/1mol/l HNO<sub>3</sub>)を図27の下方の表に示す。試料量を変えて2度測定したが、得られた活性化エネルギーは100%TBP溶媒系の低温側のピークから求めた値より7~13kJ/mol低かった。混合溶媒系の方が100%TBP溶媒系に比べて硝酸の熱分解を抑制する水分の量が低いためと考えられる。いずれにしても、実験誤差を考慮すると両者の違いは僅かであり、両ピークは同じ反応に起因すると考えてよい。

ここで得られた低温側ピークの解析から求めた活性化エネルギーは、硝酸によるTBPの加水分解

から求めたSteiglitz等の値 ( $107.3\text{kJ/mol}$ )<sup>14)</sup> やキャピラリカラム容器内での硝酸によるTBPの熱分解における発生ガスの圧力変化から求めたNicolesの値 ( $112.0\text{kJ/mol}$ )<sup>10)</sup> より若干大きく、純硝酸の熱分解の活性化エネルギー ( $134\sim 155\text{kJ/mol}$ )<sup>39)</sup> に近い。

すでに述べたように、この低温側の発熱ピークは主に硝酸ブチル、TBP及びドデカンの硝酸（及び $\text{NO}_2$ ラジカル）による酸化分解に起因すると推論した。硝酸ブチルと硝酸の反応のARC測定では、約 $50^\circ\text{C}$ から発熱が検知され、約 $165^\circ\text{C}$ と約 $210^\circ\text{C}$ でそれぞれ極大となる2つの発熱ピークを持つSHR曲線（図16）を得たが、これらの発熱ピークについても、同様の方法により活性化エネルギーと頻度因子を求めた。その結果、図16の下方に示す表から明らかのように、低温側と高温側のピークについてそれぞれ $66.9\text{kJ/mol}$ と $1.3\times 10^7\text{sec}^{-1}$ ならびに $130.1\text{kJ/mol}$ と $1.5\times 10^{14}\text{sec}^{-1}$ を得るとともに、PR曲線のピークの解析からもほぼ同様の結果を得た（図28）。ここで得た硝酸ブチルと硝酸の反応の活性化エネルギーは、100%TBP溶媒系の反応の活性化エネルギーと比較して、低温側と高温側いずれのピークについても小さく、その差はそれぞれ約 $60\text{kJ/mol}$ と約 $23\text{kJ/mol}$ であり、特に低温側のピークの差が大きい。溶媒の熱分解では、硝酸ブチルはTBPの脱アルキル化により生成するが、この脱アルキル化の活性化エネルギーは $107.3\text{kJ/mol}$ <sup>14)</sup> と高いので、100%TBP溶媒系の反応の低温側ピークの原因として硝酸による硝酸ブチルの酸化分解が重要であるとしても、機構的には硝酸ブチルを生成するTBPの脱アルキル化が律速になっていると考えられる。

ところで、溶媒の熱分解の活性化エネルギーについては、開放系での小型試験装置による熱分解試験におけるガス発生速度からも求められている。上で述べたARC発熱曲線の解析で得られた混合溶媒系の反応の低温側のピークから求めた値は、ガス発生速度から求めた混合溶媒系（図24）の値 ( $122.8\text{kJ/mol}$ )<sup>21)</sup> に近いが、100%TBP溶媒系の値 ( $194.4\text{kJ/mol}$ )<sup>21)</sup> より約 $72\text{kJ/mol}$ 低い。ガス発生速度から求めた値は、溶媒の熱分解に関わるガスを生成する主要な反応の中で、反応の律速となる過程の活性化エネルギーを示すと考えられるので、この結果から、混合溶媒系と100%TBP溶媒系とで熱分解の律速過程が異なり、前者では硝酸の熱分解が、また後者では硝酸ブチル等の硝酸エステルやTBPのニトロ化物の熱分解が律速になっていると推論される。なお、溶媒の熱分解で発生するガスにはTBP自身の熱分解で発生するブテン等が含まれるが、TBP自身の熱分解の活性化エネルギーは低く、 $79.4\text{kJ/mol}$ <sup>11)</sup> である。また、小型試験装置による熱分解試験の場合、開放系では溶媒の熱分解が活発になる $140^\circ\text{C}$ 以上では、反応に関与する硝酸、 $\text{NO}_2$ ラジカル、硝酸ブチル等の活性種が反応系外に逃れるために、活性化エネルギーはARC等の密閉系の熱分析装置による測定で得られる値に比べて、一般的に大きい。

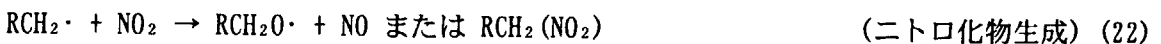
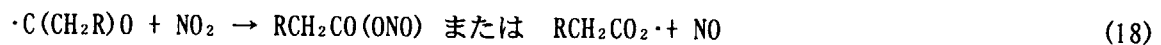
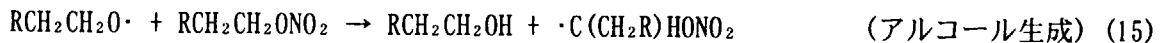
#### 4.3 硝酸による溶媒の熱分解の反応機構

以上に述べたように、TBP溶媒系及び混合溶媒系いずれの溶媒系の場合にも、反応は3つの段階に大別できる。低温側から見ると、まず室温から $175^\circ\text{C}$ までの温度領域であり、ここではTBPの脱アルキル化が開始過程となり、それにより生成した硝酸ブチルの硝酸（または $\text{NO}_2$ ラジカル）による酸化分解ならびに硝酸（または $\text{NO}_2$ ラジカル）とTBP及びドデカンの反応等が重要である。また、 $175^\circ\text{C}$ から約 $250^\circ\text{C}$ までの温度領域では、未反応の硝酸ブチル及びそれまでの反応により蓄積されたTBPのニトロ化物自身の熱分解が重要である。そして、 $250^\circ\text{C}$ 以上の高温では、それまでに蓄積されたニトロドデカンの熱分解が重要である。

これらの温度領域で重要な過程は、硝酸ブチル自身の熱分解及び硝酸（またはNO<sub>2</sub>ラジカル）による酸化分解であり、その他の反応は、硝酸ブチルの反応に比べて安全性を評価する上ではあまり重要でない。そこで、ここでは硝酸ブチル自身の熱分解及び硝酸（またはNO<sub>2</sub>ラジカル）による酸化分解について主に考察し、その後で、溶媒の熱分解の機構を考える上で重要な、主要な中間生成物の生成機構について考察する。

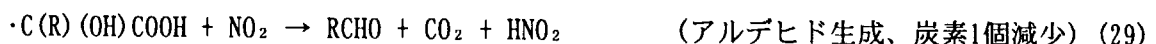
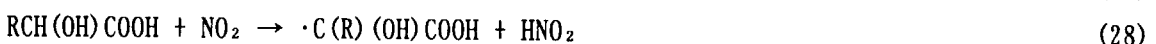
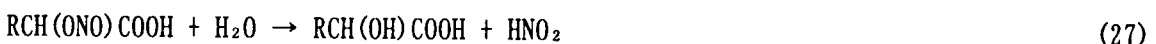
#### 4.3.1 硝酸ブチルの熱分解及び硝酸による酸化分解の機構

硝酸ブチル等の硝酸エステルの熱分解の機構については、液相での硝酸ブチル自身の分解（120℃）<sup>37)</sup>、硝酸エチルの気相での熱分解<sup>40)</sup>等の報告がある。また、関連する反応としてNO<sub>2</sub>ラジカルによるアルデヒドの酸化<sup>33, 41, 42)</sup>等に関する報告もある。これらの情報から、硝酸ブチル自身の熱分解の機構は概ね以下のように示される。



RCH<sub>2</sub>O<sup>•</sup> (反応(15)に戻る)

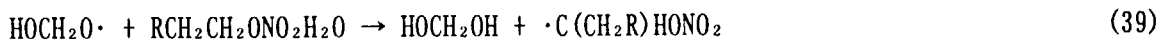
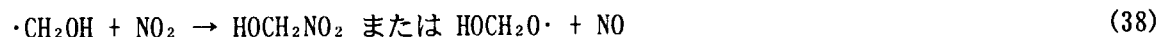
これらの反応で生成したアルコール及びカルボン酸は、以下の機構によりさらに低分子量化される。



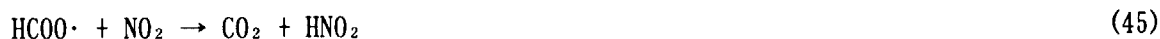
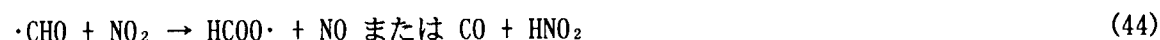
以上の反応を繰り返すことにより、硝酸ブチルはアセトアルデヒド及びホルムアルデヒドにまで酸化分解される。生成したアセトアルデヒドとホルムアルデヒドは、最終的には無機ガスにまで酸化分解される。その反応の主要な機構として、以下が考えられる<sup>33, 41, 42)</sup>。

まず、アセトアルデヒドについて示すと、以下の通りである。





一方、ホルムアルデヒドについては以下の通りである。



以上の反応で生成する亜硝酸は、次のように分解する。



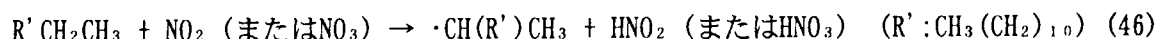
また、硝酸による酸化分解の機構は、式(4)～式(6)で示した硝酸の熱分解により生成する $\text{NO}_2$ ラジカルによる反応が、以上に述べた機構に加わるだけである。

#### 4.3.2 主要生成物の生成機構

以上では、TBPの熱分解に関与する硝酸ブチルの硝酸による酸化分解の機構について考察した結果を述べた。100%TBP溶媒系の熱分解では、硝酸ブチル以外にも、TBPのニトロ化物が中間体として生成するとともに、混合溶媒系の熱分解では、これらの中間生成物に加えて、ドデカノン、各種カルボン酸類、ニトロドデカン、ニトリル類、硝酸及び亜硝酸エステル類が生成する<sup>2,5)</sup>。そこで、以下に、これらの中間生成物の生成機構について考察する。

##### (1) ニトロ化物の生成機構

まず、安全性を評価する上で重要なTBP及びドデカンのニトロ化物の生成機構について述べる。この場合には、一般的な飽和炭化水素のニトロ化に適用されている $\text{NO}_2$ ラジカルと炭化水素ラジカルの結合(式(47)参照)<sup>3,2)</sup>が、試験結果と最も合致する。つまり、この機構では $\text{NO}_2$ ラジカルが必



要であり且つニトロ化物の生成にはラジカル濃度の高い方が有利であるが、試験では、硝酸の熱分解において $\text{NO}_2$ ラジカルが生成する80℃以上でニトロ化物の生成が認められたこと、硝酸の熱分解が活発化する130℃以上でニトロ化物の生成量が急増することなどが、これらの条件に合致する。

なお、ニトロ化物の生成に不可欠な炭化水素ラジカル( $\cdot\text{CH}(\text{R}')\text{CH}_3$ )の生成反応としては、式(46)に示す $\text{NO}_2$ ラジカルによる水素引き抜きを示したが、硝酸の熱分解では $\text{NO}_3$ ラジカルも生成する(式(6))。このラジカルは、 $\text{NO}_2$ ラジカルより水素を引き抜く能力が高い<sup>3,2)</sup>ので、このラジカ



ルによる引き抜きも考慮に入れる必要がある。

これらのラジカルによる水素引き抜きは、ドデカンの場合には末端炭素 ( $\text{CH}_3$ ) を除くほぼ全ての炭素上で起こり得るので、得られるニトロドデカンには最大5種類の置換異性体が含まれる。実際にも混合溶媒系の熱分解試験では、ほぼ全ての置換異性体が検出されている<sup>25)</sup>。

一方、TBPのニトロ化物も同様の機構により説明される。この場合には、ブチル基の水素がニトロ基に置換された4種類の置換異性体の生成が可能であり、実際にも検出されている<sup>25)</sup>。なお、ニトロ基が置換されたブチル基は、TBPより容易に脱アルキル化を起こす<sup>25)</sup>。したがって、TBPのニトロ化物はニトロドデカンに比べて生成量は一般に低い。このことは、TBPの高次のニトロ化物としては同一炭素上に2個のニトロ基が置換したリン酸ジブチル=3,3'-ジニトロブチル以外は検出されなかったことから支持される。この物質は、オキシム ( $\text{R}^n\text{CH}=\text{NOH}$ ) と  $\text{NO}_2$  ラジカルの反応により生成する<sup>32)</sup>。また、ドデカンのジニトロ化物については、多数の置換異性体が得られている<sup>25)</sup>。

## (2) ドデカノンの生成機構

この物質は、混合溶媒系の熱分解生成物として生成量の最も多い物質の一つであり、カルボニル基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) の置換位置が異なる種々の異性体が検出されたが、熱分解で実際に検出されるのは90℃付近からであり、約130℃付近からは生成量が急増する(図2参照)。また、この反応ではガス発生を伴う。これらのことから、ドデカノンの生成機構としては、一般的な飽和炭化水素の硝酸による酸化反応の説明に用いられている  $\text{NO}_2$  ラジカルが関与する機構が適用できる<sup>35)</sup>と考えられる。

## (3) その他の中間体の生成機構

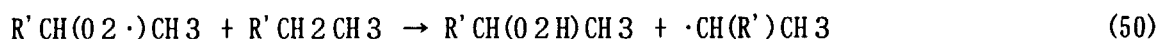
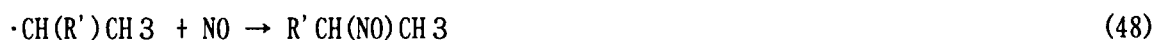
以上に述べたニトロ化物、ドデカノン以外の中間生成物の中で、生成量と種類の多いものに、カルボン酸がある。硝酸による硝酸ブチルの酸化分解ではプロピオン酸以外にn-酪酸、酢酸、蟻酸等の低級脂肪酸が検出されたが、これらの生成物の生成機構は、4.3.1に示した機構で説明できる。ここでは、ドデカンの酸化分解によって得られる炭素数が5以上のカルボン酸の生成機構について述べる。

ドデカンのような直鎖飽和炭化水素の硝酸酸化では、まずアルコールとなり、それからアルデヒド、ケトンを経てカルボン酸に酸化されるのが一般的である<sup>35)</sup>。アルコールやアルデヒドの硝酸酸化は、反応条件、基質の化学構造等により反応機構も異なるので、統一した式で示すことは困難である。しかし、溶媒の熱分解のような、硝酸の熱分解が主要な反応試剤であるラジカルの発生源となる場合、4.3.1で示した過程を適当に組み合わせることにより、対応する中間体の生成及び酸化分解の機構を説明できる。また、これらの中間生成物の中では、カルボン酸は硝酸酸化の困難な物質であり、蓄積され易いので、容易に検出される。

混合溶媒系の熱分解では、種々のカルボン酸が検出される<sup>25)</sup>が、これらはドデカンの酸化分解により得られるドデカノンが酸化されたものである。ドデカンの熱分解で検出されるドデカノンには置換異性体があるが、ドデカノンの酸化はカルボニル基の活性化された $\alpha$ -水素が攻撃されることにより起こり、その結果その部位の主鎖が切断され、最終的に2種類のカルボン酸を与える<sup>3)</sup>。したがって、炭素数の異なるカルボン酸が得られる。

硝酸エステルは反応（式(14)や式(22)）等で生成したアルコキシルラジカル（ $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$ 、 $\text{RCH}_2\text{O}\cdot$ ）が $\text{NO}_2$ ラジカルと再結合するか、アルコールと硝酸との反応（式(3)）等により生成する。また、亜硝酸エステルはアルコキシルラジカルが $\text{NO}$ と再結合する（例えば、式(35)）か、炭化水素ラジカルが $\text{NO}_2$ と反応する（例えば、式(18)）ことにより得られる。

その他にも種々の中間体が検出されているが、それらは主にこれまでに述べてきた反応過程で現れる炭化水素ラジカルを経てもたらされる。例えば、式(48)及び式(49)に示すように、炭化水素ラジカルが $\text{NO}$ や $\text{O}_2$ 等と反応するとそれぞれニトロソ化合物（ $\text{R-NO}$ ）や過酸化ラジカル（ $\text{R}'\text{CH}(\text{O}_2\cdot)\text{CH}_3$ ）を与える。ニトロソ化合物はニトリル（ $\text{RCN}$ ）やオキシム（ $\text{RCH=NOH}$ ）を与え、そしてオキシムはジニトロ化合物（ $\text{RCH}(\text{NO}_2)_2$ ）を与える<sup>35)</sup>。一方、過酸化ラジカルはアルコールやカルボン酸を与え、最終的には $\text{CO}_2$ や $\text{H}_2\text{O}$ にまで酸化分解される<sup>38)</sup>。



また、ARC試験での熱分解生成物の分析では、*n*-ブチルエーテル、酪酸*n*-ブチル、プロピオン酸*n*-ブチル等が検出された（図21参照）。これらの中で、*n*-ブチルエーテルは、4.1.1で述べたように、2分子のブタノールが脱水して生成したものであり、後者のエステルは、式(52)及び式(53)に示す<sup>37)</sup>ように、カルボン酸と硝酸ブチルまたはアルコールが反応して生成したと考えられる。



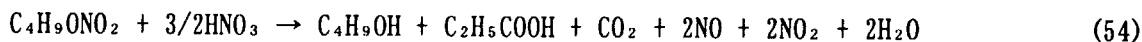
以上に述べた反応で生成したニトロ化物は、特に活性化されたものを除いて130℃近傍の温度では比較的安定である<sup>35)</sup>。亜硝酸エステルは、直ちに加水分解されてアルコールと亜硝酸になる（例えば、式(27)）。

#### 4.3.3 発熱量及びガス発生量と化学反応式

ARC測定で得られたSHRとPRの情報から、硝酸による硝酸ブチルの酸化分解において発生したガス1mol当たりの発熱量は約50~70kJ（130~170℃）であった（図19参照）。この反応の機構として、例えば式(8)~式(12)が考えられるが、これらの反応の発熱量（kJ/mol）はそれぞれ1652、1308、1890、1376及び158であり、これから求めた発生ガス1mol当たりの発熱量（kJ/mol-gas）はそれぞれ97、65、315、140及び40である。したがって、これらの中では式(9)の発熱量がARCの測定結果に最も近い。

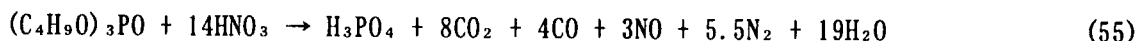
また、100%TBP溶媒系のARC試験において、約160℃まで加熱した時の熱分解生成物のGC分析結果では、硝酸ブチル以外の生成物としてブタノール、プロピオン酸及び酪酸の生成量が多かった（図20参照）。この反応では硝酸による硝酸ブチルの酸化分解が主要な経路となるので、この反応ではブタノールやプロピオン酸が生成する反応も重要と考えられる。プロピオン酸を生成する反応は、式(13)にすでに示した。この反応では、発熱量は479kJ/molであり、また1molの硝酸ブチル当たりガスが9mol発生するので、発生ガス1mol当たりの発熱量は53kJ/mol-gasとなる。一方、ブタノールの生成に関与する反応としては、プロピオン酸の生成を伴う場合には、一例として式

(54)が書ける。この反応の発熱量は831kJ/molであり、発生ガス量は9molであるので、発生ガス1mol当たりの発熱量は92kJ/mol-gasである。



以上のように、硝酸による硝酸ブチルの酸化分解に関して、ARC試験の結果からは、反応(式(9))及び反応(式(13))が妥当と考えられる。いずれにしても、酸化分解は基質の濃度、反応条件等に大きく影響されるので、統一した化学式で表示することは困難である。

TBPの硝酸による完全酸化分解のSC-DSC測定で得られた発熱量は、硝酸量の増加と共に直線的に増加し、TBP1molに対して硝酸約14molの添加で最大(20,000kJ/kg-TBP=5320kJ/mol-TBP)となり、硝酸添加量をそれ以上増しても発熱量は増えなかった<sup>21)</sup>。また、100%TBP溶媒系のARC測定では、図19に示したように、硝酸による硝酸ブチルの酸化分解に起因する発熱ピークが極大となる温度(約160℃)での、発生ガス1mol当たりの発熱量は130~140kJである。これらの知見を基に、この反応の化学式は式(55)のように推論される。



$$\Delta H_r = -5320\text{kJ/mol-TBP}$$

ここで得た反応熱を基に、TBPの標準生成エンタルピー( $\Delta H_f^\circ$ )を算出した結果-1440kJ/molを得た。計算には、以下の標準生成エンタルピー(kJ/mol)<sup>45)</sup>を用いた。つまり、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ (-1279)、 $\text{C}_2\text{O}_2$ (-394)、 $\text{CO}$ (-110.6)、 $\text{NO}$ (90.3)、 $\text{H}_2\text{O}$ (-241.8)、 $\text{HNO}_3$ (-174)。これらの中で、 $\text{HNO}_3$ 以外は気体の値である。

#### 4.4 元素分析による検討

溶媒の熱分解試験で得られた熱分解済溶媒には、TBPやドデカンのニトロ化物が比較的少量含まれる<sup>25)</sup>。これらの生成量は、反応時間とともにほぼ直線的に増加したことから、これらのニトロ化物は加熱に対して比較的安定であると考えられる。このことは、硝酸存在下で溶媒を長時間加熱した場合、ニトロ化物が大量に蓄積したり、場合によっては高次のニトロ化物が生成する可能性を示唆する。実際に、溶媒の熱分解試験でも、ジニトロ化物が検出されている<sup>25)</sup>。ニトロ化有機物の中には、爆発危険性を有するものがある。

そこで、TBP溶媒系を約140℃まで加熱して得られた溶媒及び約195℃まで加熱して得られたスポンジ状の黒色固体の元素分析を行なった。両試料とも、残存する硝酸を十分除去するとともに、固体はジクロロメタン、メタノールの順に洗浄後、乾燥してから分析に供した。その結果を表8に示す。同表に示した理論値は、TBPにニトロ基( $\text{NO}_2$ )が1個導入されたとして求めた値である。

この結果から、窒素と水素の含有量は、約140℃まで加熱して得られた試料では理論値にほぼ等しいが、約195℃まで加熱して得られた固体では他の値に比べて著しく低いこと等が分かる。C、H及びN分を合わせた値は理論値のそれと大きく違わないので、200℃近くまで加熱した試料では窒素と水素が選択的に除かれたと考えられる。これらの元素の中でも、特に、窒素分の低下が著しい。このことは、ニトロ基等の窒素を含む官能基が加熱により選択的に脱離されることを示す。

一般に、有機のニトロ化物は加熱すると亜硝酸を脱離してオレフィンを生成したり(式(56))、硝酸エステルや亜硝酸エステルは、それぞれ式(57)及び式(58)に示すように、容易に熱分解することが知られている<sup>32)</sup>。したがって、部分的にニトロ化された溶媒は、加熱しても爆発の危険性

は低いと考えられる。



#### 4.5 開放系と密閉系における硝酸による溶媒の熱分解挙動の違い

これまでに述べてきたように、溶媒の急激な熱分解は160℃近傍で最も激しくなる(例えば、図24)が、この反応では硝酸ブチル、NO、NO<sub>2</sub>等の活性な物質が重要な働きをする。特に、100%TBP溶媒系では、TBPの脱アルキル化で生成した硝酸ブチルが重要な働きを担っている。しかし、硝酸ブチルの沸点は136℃<sup>36)</sup>と比較的低く且つNOやNO<sub>2</sub>ラジカル等は気体であるので、開放系ではこれらの活性な物質は本来の溶媒の熱分解に関与することなく、大半が反応系外に逃れてしまう。したがって、開放系では、初期に存在した硝酸の極一部しか溶媒の熱分解に利用されないため、熱分解は予想されるより穏やかに進行し、反応系の硝酸が無くなると同時に熱分解はほぼ収束する。報告<sup>1)</sup>によれば、100%TBP溶媒系の熱分解では、開放系の場合の発熱量は密閉系における完全酸化分解の全発熱量の4%以下である。

これに対して、密閉系ではこれらの活性な物質は、容器内に蓄積し、一部は溶媒に溶け込むので、溶媒中の濃度が急上昇し、短時間の内に反応は自己触媒的に進行するようになる。

再処理施設で過去に経験された爆発事故の多くは、このような密閉状態で溶媒が加熱されることにより誘起される自己触媒的な急激な熱分解が原因であると考えられている。したがって、このような溶媒の熱分解に係わる爆発事故を防止するためには、密閉状態にならないようにすることが重要である。

溶媒の熱分解では、大量のガスが発生することはすでに述べたが、開放系であっても条件によっては、溶媒の気化により大量のガスが発生し、ガス流量が排気管の許容量を越えると、見かけ上密閉状態になり、事故に至る可能性がある。このような状態になるのを防止するためには、溶媒量に応じた排気管の断面積を確保する必要がある。報告<sup>20)</sup>では、TBP1kgあたりに必要な換気断面積は0.032cm<sup>2</sup>以上とされている。

硝酸水溶液が共存する場合の溶媒の熱分解に及ぼす開放系と密閉系の影響の違いについては、4.1.4で述べた。

## 5. まとめ

硝酸による再処理溶媒の急激な熱分解の反応特性及び反応機構を解明することを目的として、硝酸を飽和濃度含む100%TBP溶媒系(100%TBP/～3mol/l HNO<sub>3</sub>)及びTBPとドデカンの混合溶媒系(30～80%TBP/70～20%ドデカン/1～2.8mol/l HNO<sub>3</sub>)をモデル溶媒として用いて、示差走査熱量計(SC-DSC)及び加速速度熱量計(ARC)により反応の発熱挙動を調べると共に、ARC測定時に得られる液体及び気体生成物をガスクロマトグラフ(GC)及びガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)により同定・定量した。その結果、以下に述べる諸事実を明らかにした。また、得られた

結果に基づき、反応機構を推論した。

- ① 100%TBP溶媒系の熱分解は約190℃及び約210℃にピーク極大を持つSC-DSC発熱曲線を与え、両ピークはそれぞれ硝酸による硝酸n-ブチルとTBPの酸化分解及び硝酸n-ブチルとTBPのニトロ化物自身の熱分解に起因し、また混合溶媒の熱分解ではこれらのピークに加えて310℃近傍にニトロドデカン自身の熱分解に起因するピークを与える。
- ② 100%TBP溶媒系の熱分解で得られる低温側と高温側の2つのピークの原因となる反応の活性化エネルギーと頻度因子は、それぞれ123.2kJ/molと $6 \times 10^{13} \text{sec}^{-1}$ ならびに152.5kJ/molと $2 \times 10^{16} \text{sec}^{-1}$ である。
- ③ 両溶媒系ともに、ARC測定（検出感度:0.02℃/min）から得られた発熱開始温度は約80℃である。
- ④ 硝酸によるTBPの熱分解は、TBPの脱アルキル化を開始過程とし、主要過程はTBPとTBPの脱アルキル化により生成する硝酸n-ブチルの硝酸（またはNO<sub>2</sub>ラジカル）による酸化分解である。
- ⑤ 硝酸n-ブチル自身の熱分解ならびに硝酸による酸化分解の活性化エネルギーと頻度因子はそれぞれ130.1kJ/molと $1.5 \times 10^{14} \text{sec}^{-1}$ ならびに66.9kJ/molと $1.3 \times 10^7 \text{sec}^{-1}$ である。
- ⑥ 溶媒の熱分解は、微量の水により抑制される。
- ⑦ 溶媒と硝酸の反応で得られた硝化溶媒中の窒素分は加熱（約195℃）により急減する。

## 謝 辞

この論文は、電源開発促進対策特別会計法に基づき、科学技術庁から日本原子力研究所が委託を受けて実施した「再処理施設セル換気系安全性実証試験」の研究成果の一部をまとめたものである。本研究の遂行にあたり、再処理施設セル換気系安全性実証試験検討委員会（委員長金川昭委員長）では、研究計画、試験方法、試験結果等について懇切な検討と御審議を頂きました。ここに、深く感謝を申し上げます。

## 参考文献

- 1) G. S. Barney, T. D. Cooper, [The Chemistry of Tributyl Phosphate at Elevated Temperature in the Plutonium Finishing Plant Process Vessels], WHC-EP-0737, 1994.
- 2) Y. Hou, E. K. Barefield, D. W. Tedder, S. I. Abdel-Khalik, [Thermal Decomposition of Nitrated Tributyl Phosphate], Nucl. Technol., 113, 304(1996).
- 3) M. L. Hyder, [The Reaction of Tri-n-butyl Phosphate with Nitrates], Nucl. Technol., 116, 327(1996).
- 4) M. L. Hyder, [Safe Handling of TBP and Nitrates in the Nuclear Process Industry(U)], WSRC-TR-94-0372(1994).
- 5) T. J. Colven Jr., G. M. Nicoles, T. H. Siddall, [TNX Evaporator Incident January 12, 1953, Savanna River Laboratory], DP-25, May 1953.
- 6) W. S. Durant, L. W. Gray, R. M. Wallace, W. W. F. Yau, [Explosion and other Uncontrolled

- Chemical Reactions at Non-Nuclear Facilities of the Savanna River Plant], 1988.
- 7) J. J. Shefcik, [Safety Aspects of Purex Plant Concentrator Operation], HW-40556 (1955).
  - 8) W. S. Durant, ["Red Oil" Explosions at the Savanna River Plant], DP-MS-83-142 (1983).
  - 9) L. W. Gray, [An Explosion and Fire During Conversion of Liquid Uranyl Nitrate to Solid Uranium Oxide], Nucl. Safety, 19, 91-99 (1978).
  - 10) G. S. Nicoles, [Decomposition of Tributyl Phosphate-Nitrate Complexes], USAEC Report DP-526, (1960).
  - 11) A. J. Moffat, R. D. Thompson, [Basic Studies of Chemical Stability in Extraction Systems], IDO-14543 (1961).
  - 12) M. V. Vladimirova, I. A. Kulikov, A. A. Kuprii, [Thermal Oxidation of Systems of Tri-n-butyl Phosphate + Diluent], Atomnaya Energiya, 71, No. 4, 333-337 (1991).
  - 13) V. A. Adamov, V. I. Andreev, B. N. Belyaev, G. S. Markov, A. E. Ritari, A. Yu. Shilnikov, [Identification of Decomposition Products of Extraction Systems based on Tri-n-butyl Phosphate in Aliphatic Hydrocarbons], Kerntechnik, 55, No. 3, 133 (1990).
  - 14) L. Stieglitz, R. Becker, [Chemical and Radiolytic Solvent Degradation in the Purex Process], Nucl. Fuel Cycle, 2, 333 (1983).
  - 15) A. J. Moffat, R. D. Thompson, [The Chemical Stability of Tributyl Phosphate in Some Nitrate and Chloride Systems], J. Inorg. & Nucl. Chem., 16, 365-366 (1960).
  - 16) D. O. Campbell, J. C. Mailen, [The Red-Oil Problem and Its Impact on Purex Safety], ORNL/TM-10798 (1988).
  - 17) J. G. Watkin, P. L. Gordon, [Investigation of "Red Oil" and Its Stability in Simulated Hanford Tank Wastes (Red Oil Safety Evaluation)], LAUR-93-2809-Rev. 1.
  - 18) J. R. Smith, W. S. Cavin, [Isothermal Heat Measurements of TBP-Nitric Acid Solutions (U)], WSRC-TR-0540 (1994).
  - 19) E. Nazin, S. W. Eisenhawer, S. F. Agnew, V. Korotkevitch, [Analysis of the Thermal Explosion at Tomsk-7], LA-UR-94-4270 (submitted to ACS Symposium on Environmental f-Element Chemistry, April, 1994).
  - 20) Fauske & Associates, Inc., [Tributyl Phosphate-Nitric Acid Reaction and Vent Requirement], FAI/94-68, July 4 (1994).
  - 21) 小池忠雄、西尾軍治、高田準一、塚本導雄、宮田定次郎、渡邊浩二、「再処理施設における溶媒と硝酸の熱分解反応に関する安全性実証試験」、JAERI-Tech 95-005 (1995).
  - 22) 西尾軍治、小池忠雄、宮田定次郎、高田準一、渡邊浩二、「再処理施設における溶媒の熱化学反応に関する安全性実証試験」、JAERI-Tech 95-029 (1995).
  - 23) 西尾軍治、渡邊浩二、小池忠雄、宮田定次郎、「トムスク-7再処理施設で発生した反応性物質を含む溶媒と硝酸の熱分解反応に関する反応速度と反応熱」、JAERI-Tech 96-056 (1996).
  - 24) 宮田定次郎、高田準一、井田正明、中吉直隆、塚本導雄、小池忠雄、渡邊浩二、西尾軍治、「再処理溶媒及びその劣化物と硝酸との反応に関する安全性試験」、JAERI-Tech 99-039 (1999).

- 25) 宮田定次郎、高田準一、中吉直隆、小池忠雄、塚本導雄、渡邊浩二、西尾軍治、  
「レッドオイルの合成と化学形同定」、JAERI-Tech 99-040(1999)。
- 26) 菊池武史、「ARCによる反応性化学物質の熱暴走危険性の評価」、住友化学、1989-I、p. 61.
- 27) T. Grever, 「Thermal Hazards of Chemical Reactions」, Industrial Safety Series,  
4. Elsevier p. 122(1994).
- 28) 志賀周二郎、「自動微量試料エステル化装置の開発」、住友化学、1987-I、p. 84.
- 29) 日本化学会編、実験化学講座、17巻、有機化合物の反応 I (上)、丸善、p. 145(1995).
- 30) H. H. Frank, W. Schirmer, Z. Electrochem., 54, 254(1950).
- 31) 玉虫文一他編、「理化学辞典」、岩波書店、p. 636(1966).
- 32) DOE/DP, 「Tomsk-7 Accident Modeling Summary Report」, March, 1996.
- 33) B. A. Lure, B. S. Svetlov, 「Thermal Decomposition of Liquid Butyl Nitrate」, Z. Fiz. Chem.,  
50, 2240(1976).
- 34) 吉田忠雄、難波桂芳、「脂肪族炭化水素のニトロ化」、工業火薬協会誌、27, No. 3, p. 3(1966).
- 35) G. D. Robertson, Jr., D. M. Mason, W. H. Corcoran, 「The Kinetics of the Thermal Decomposition  
of Nitric Acid in the Liquid Phase」, J. Phys. Chem., 59, 683(1955).
- 36) K. Alcock, S. S. Grimley, T. V. Healy, J. Kennedy, H. A. C. McKay, 「The Extraction of Nitrates by  
Tri-n-butyl Phosphate(TBP)」, Trans. Faraday Soc., 52, 39(1956).
- 37) W. Davis Jr., J. Mrochek, C. J. Hardy, 「The System: Tri-n-Butyl Phosphate(TBP)-Nitric Acid-  
Water. I. Activities of TBP in Equilibrium with Aqueous Nitric Acid and Partial  
Molar Volumes of the TBP Phase」 J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2001(1966).
- 38) T. Suzawa, 「Decomposition of Nitrous Acid in Aqueous Solution」, Science and Industry,  
31, 55(1957).
- 39) 難波桂芳、吉田忠雄、「硝酸酸化」、有合化、24(10), 958(1966).
- 40) D. P. Needham, J. Powling, 「The Flame Decomposition of Ethyl Nitrate」, Proc. Roy. Soc.,  
(London). A232, 337(1955).
- 41) C. A. McDowell, J. M. Thomas, 「Oxidation of Aldehydes in the Gaseous Phase, Part IV-The  
Mechanism of the Inhibition of the Gaseous Phase Oxidation of Acetaldehyde by  
Nitrogen Peroxide」, Trans Faraday Soc., 46, 1037(1950).
- 42) A. E. Pedler, F. M. Pollard, 「The Kinetics of the Reaction between Acetaldehyde and  
Nitrogen Peroxide」, Trans. Faraday Soc., 53, 44(1957).
- 43) P. Gray, A. D. Yoffe, 「The Reactivity and Structure of Nitrogen Dioxide」, Chem. Rev., 55,  
1069(1955).
- 44) W. E. Clark, W. B. Howerton, B. M. Benjamin, W. H. Baldwin, 「The Oxidation and Degradation of  
Short-Chain Aliphatic Compounds by Hyperazeotropic Nitric Acid」, Nucl. Sci. Eng., 66,  
110(1978).
- 45) 化学便覧、基礎編 II、丸善、改訂3版、p. 305(1984).

表1 硝酸配位溶媒 (100%TBP/~3M HNO<sub>3</sub>、NHR-4) の熱分解で発生したガスの分析結果

(単位:vol %)

成分\試料No.	NHR-4-5G	NHR-4-6G	NHR-4-7G	備 考
ヘリウム	92.1	43.4	0.3	GC(PQ+MS5Aカラム TCD)
水素	0.0 (ヘリウムに合量)	( 同 左 )	( 0.04 )	
酸素	0.2	0.0 ( < 0.01 )	0.0 ( < 0.01 )	
窒素	4.8	4.0	8.3	
一酸化炭素	0.1 ( 0.11 )	3.1	5.7	
二酸化炭素	0.5	7.5	29.7	GC(PQカラム TCD)
亜酸化窒素	0.1 ( 0.09 )	1.9	9.5	
一酸化窒素	0.5	0.5	1.5	Zn還元法+フェリ ジアン ** (NO+NO <sub>2</sub> )**-NO <sub>2</sub>
二酸化窒素	1.4	22.9	28.6	ザルマン法(NO <sub>2</sub> )
炭化水素	0.0	0.9	0.7	
合 計	99.7	84.2	84.3	
全有機性炭素 (C <sub>s</sub> )	0.06	1.13	1.21	GC(担体のみカラム FID C <sub>s</sub> H <sub>s</sub> 換算)
全有機性炭素 (炭化水素より 換算)	0.05	1.42	1.37	

( )の数値は、検出感度から有効な分析値まで示した。



表2 硝酸配位溶媒 (100%TBP/~3M HNO<sub>3</sub>、NHR-4) の熱分解で発生したガス中の有機成分の分析結果

(単位:volppm)

成分 \ 試料 No.	NHR-4-5G	NHR-4-6G	NHR-4-7G	備 考
メ タ ン	0	2	10	GC(PQカラム FID)*
アセチレン+エチレン	0	23	54	" *
エ タ ン	0	0	8	" *
ブ ロ パ ン	< 1	< 1	12	GC(DMSカラム FID)
ブ ロ ビ レ ン	< 1	13	13	"
イ ソ ブ タ ン	0	0	0	"
n-ブ タ ン	< 1	1	12	"
シクロプロパン	0	1	6	"
(アセチレン)	( 0 )	( < 1 )	( 14 )	"
1-ブ テ ン	53	4870	98	"
イソブチレン	0	0	0	"
プロパジエン	0	0	0	"
trans-2-ブテン	2	91	14	" (Cy7カラム含量)
c i s-2-ブテン	1	33	< 1	"
1,3-ブタジエン	0	0	0	"
メチルアセチレン	0	0	1	"
(小 計)	( 56 )	( 5034 )	( 228 )	
亜硝酸燃料 (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 換算)	< 10	60	80**	GC(SE-30カラムFID)
n-ペンタン	< 10	< 10	< 10	"
その他のC <sub>6</sub> 成分(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> 換算)	< 10	50	110	"
n-ヘキサン	< 10	< 10	< 10	"
亜硝酸-n-ブチル	< 30	7960	11500	"
その他のC <sub>6</sub> 成分 (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> 換算)	< 10	20	20	〔n-ブチル、 n-ペンタン、 n-ヘキサン〕
n-ヘプタン	< 10	< 10	< 10	"
硝酸-n-ブチル	< 30	1070	4550	"
その他のC <sub>7</sub> ~C <sub>8</sub> 成分 (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> 換算)	190	190	340	〔n-ブチル、 n-ペンタン、 n-ヘキサン、 n-ヘプタン〕
n-ドデカン (C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> 換算)	< 10	< 10	< 10	"
その他のC <sub>9</sub> 以上成分 (C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> 換算)	< 10	< 10	< 10	"
(小 計)	( 190 )	( 9350 )	( 16600 )	
合 計	250	14380	16830	

[註] \* :新条件

\*\* :GC(DMSカラム FIDデータより換算)

表3 硝酸配位溶媒 (100%TBP/~3M HNO<sub>3</sub>、NHR-4) の熱分解で得られた主要液体生成物の定量結果

## 1) FID検出器による定量結果

(定量値: g/l)

化合物名	試料No. NHR-4-							
	1L	2L	3L	4L	5L	6L	7L	C
n-ブタノール	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	3.20
硝酸n-ブチル	10.78	9.93	9.37	11.19	15.65	42.32	47.47	916.7
6,5,4-トリデカン 3-トリデカン 2-トリデカン								
計	-	-	-	-	-	-	-	-
6,5-ジトリデカン 4-ジトリデカン 3-ジトリデカン 2-ジトリデカン								
計	-	-	-	-	-	-	-	-
ヒ-ク (44)	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
ヒ-ク (45)	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.69	ND*
ヒ-ク (46)	0.07	ND*	ND*	0.06	0.09	0.16	4.16	ND*
ヒ-ク (47)	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.06	1.91	ND*
ヒ-ク (48)	0.33	0.18	0.14	0.34	0.59	1.08	27.48	0.05
ヒ-ク (49)	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	1.61	ND*
ヒ-ク (50)	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.89	ND*
ヒ-ク (51)	0.06	0.26	0.31	0.64	1.03	1.04	1.68	ND*
計	0.46	0.44	0.45	1.04	1.71	2.34	38.42	0.05
ヒ-ク (71)	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	4.40	ND*

## 2) FPD検出器による定量結果

(定量値: g/l)

化合物名	試料No. NHR-4-							
	1L	2L	3L	4L	5L	6L	7L	C
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.6	ND*
MBP	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.3	7.8	ND*
DBP	15.2	14.0	15.9	18.3	20.1	33.6	124.8	1.4

- [註] 1) 標準物質の補正係数確認済み (前年度の補正係数採用)  
 2) ND\* は検出限界以下であることを示す。  
 3) ヒ-ク(46)~(50)の定量値は、ヒ-ク(47)の補正係数(f:1.500)により算出。  
 4) ヒ-ク(44), (45), (51)の定量値は、TBPの補正係数(f:1.667)により算出。  
 5) n-ブタノールの定量値は、補正係数(f:1.0)として算出。

表4 硝酸配位溶媒 (30%TBP/70%ドデカン/~1M HNO<sub>3</sub>、NHR-5) の熱分解で発生したガスの分析結果

(単位:vol %)

成分\試料No.	NHR-5-5G	NHR-5-7G	NHR-5-8G	備 考
ヘリウム	92.7	3.6	2.0	GC(PQ+MS5Aカラム TCD)
水素	0.0 (ヘリウムに合量)	0.0 ( < 0.01 )	0.0 ( < 0.01 )	
酸素	0.0 ( < 0.01 )	0.0 ( < 0.01 )	0.0 ( < 0.01 )	
窒素	1.2	3.5	4.3	
一酸化炭素	0.2 ( 0.15 )	1.7	2.5	
二酸化炭素	0.3	13.0	17.1	GC(PQカラム TCD)
亜酸化窒素	0.1 ( 0.09 )	9.8	12.1	
一酸化窒素	2.6	2.4	1.7	Zn還元法(メチル ジアミン ** (NO+NO <sub>2</sub> )**-NO <sub>2</sub> )
二酸化窒素	1.6	49.4	41.1	ザルマン法(NO <sub>2</sub> )
炭化水素	0.0	0.3	0.4	
合 計	98.7	83.7	81.2	
全有機性炭素 (C <sub>s</sub> )	0.05	0.54	0.95	GC(担体のカラム FID C <sub>s</sub> H <sub>8</sub> 換算)
全有機性炭素 (炭化水素より 換算)	0.05	0.61	0.70	

( )の数値は、検出感度から有効な分析値まで示した。

表5 硝酸配位溶媒 (30%TBP/70%ドデカン/~1M HNO<sub>3</sub>、NHR-5) の熱分解で発生したガス中の有機成分の分析結果

(単位: volppm)

成分 \ 試料 No.	NHR-5-5G	NHR-5-7G	NHR-5-8G	備 考
メ タ ン	0	13	27	GC(PQカラム FID)*
アセチレン+エチレン	0	12	32	" *
エ タ ン	0	11	15	" *
プ ロ パ ン	0	4	12	GC(DMSカラム FID)
プ ロ ピ レ ン	0	6	29	"
イ ソ ブ タ ン	0	0	0	"
n-ブ タ ン	0	10	19	"
シクロプロパン	0	1	2	"
(アセチレン)	( 0 )	( 2 )	( 3 )	"
1-ブ テ ン	0	6	22	"
イソブチレン	8	8	2	"
プロパジエン	0	0	0	"
trans-2-ブテン	0	0	0	" (Cyアノ含量)
c i s-2-ブテン	0	0	0	"
1,3-ブタジエン	0	0	0	"
メチルアセチレン	0	0	0	"
(小 計)	( 8 )	( 71 )	( 160 )	
亜硝酸メチル (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 換算)	< 10	80	130	GC(SE-30カラム FID)
n-ペンタン	< 10	10	20	"
その他のC <sub>6</sub> 成分(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> 換算)	< 10	100	400	"
n-ヘキサン	< 10	10	30	"
亜硝酸-n-ブチル	< 30	3580	4990	"
その他のC <sub>6</sub> 成分 (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> 換算)	230	120	320	ジ-ロビ-トリル, ジ-フル-トリル
n-ヘプタン	< 10	< 10	< 10	"
硝酸-n-ブチル	< 30	2160	1520	"
その他のC <sub>7</sub> ~C <sub>8</sub> 成分 (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> 換算)	< 10	410	900	ジ-タン-トリル, 1-ブ-タノール, 硝酸n-ブチル, n-タン-トリル
n-ドデカン (C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> 換算)	< 10	10	10	"
その他のC <sub>9</sub> 以上成分 (C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> 換算)	< 10	< 10	< 10	"
(小 計)	( 230 )	( 6480 )	( 8320 )	
合 計	240	6550	8480	

[註] \* : 新条件

表6 硝酸配位溶媒 (30%TBP/70%ドデカン/~1M HNO<sub>3</sub>、NHR-5) の熱分解で得られた主要液体生成物の定量結果

## 1) FID検出器による定量結果

(定量値: g/l)

化合物名	試料No. NHR-5-							
	1L	2L	3L	4L	5L	6L	8L	C
n-ブタノール	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	3.4
硝酸n-ブチル	1.26	1.26	1.38	1.37	1.48	1.56	1.26	101.54
6,5,4-ドデカン	ND*	ND*	ND*	ND*	0.65	3.14	6.91	1.42
3-ドデカン	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
2-ドデカン	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
計	ND*	ND*	ND*	ND*	0.65	3.14	6.91	1.42
6,5-ニトロドデカン	ND*	ND*	ND*	0.14	6.06	12.63	25.42	1.37
4-ニトロドデカン	ND*	ND*	ND*	0.05	2.94	5.75	7.62	0.49
3-ニトロドデカン	ND*	ND*	ND*	0.06	3.02	6.72	10.01	0.62
2-ニトロドデカン	ND*	ND*	ND*	0.05	2.84	5.68	10.66	0.51
計	ND*	ND*	ND*	0.30	14.85	30.78	53.71	2.99
ピーク (44)	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
ピーク (45)	ND*	ND*	ND*	ND*	0.25	1.14	1.21	ND*
ピーク (46)	ND*	ND*	ND*	ND*	0.06	0.20	0.36	ND*
ピーク (47)	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.13	ND*
ピーク (48)	ND*	ND*	ND*	ND*	0.26	0.84	1.76	0.20
ピーク (49)	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.06	ND*
ピーク (50)	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
ピーク (51)	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.06	0.10	ND*
計	ND*	ND*	ND*	ND*	0.57	2.24	3.62	0.20
ピーク (71)	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

## 2) PPD検出器による定量結果

(定量値: g/l)

化合物名	試料No. NHR-5-							
	1L	2L	3L	4L	5L	6L	8L	C
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
MBP	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.2	ND*
DBP	ND**	0.24**	0.24**	0.32**	2.3	2.5	4.6	1.7

- [註] 1) 標準物質の補正係数確認済み (前年度の補正係数採用)  
 2) ND\* は検出限界以下であることを示す。  
 3) ピーク(46)~(50)の定量値は、ピーク(47)の補正係数(f:1.500)により算出。  
 4) ピーク(44), (45), (51)の定量値は、TBPの補正係数(f:1.667)により算出。  
 5) n-ブタノールの定量値は、補正係数(f:1.0)として算出。  
 6) \*\* HNO<sub>3</sub>のエステル化への影響を避ける為、トリゾンを添加しマスク。

表7 ARC測定（室温～260℃）で得られた熱分解生成物の定量結果

生成物	生成量 ( $\times 10^{-3}$ mol/g)	
	TBP + 3M HNO <sub>3</sub>	TBP + 1.7M NaNO <sub>3</sub>
n-ブタノール	1,805.4	7.3
プロピオン酸	51.8	52.2
硝酸n-ブチル	21.8	—
酪酸	2,388.8	5,708.4
2-ブタノール	47.7	—
酢酸n-ブチル	869.8	86.6
ジ-n-ブチルエーテル	—	—
プロピオン酸n-ブチル	563.1	80.2
酪酸n-ブチル	590.6	44.3

表8 硝酸配位溶媒（100%TBP/～3M HNO<sub>3</sub>）の熱分解試験で得られた硝化溶媒及びその加熱試験後のC、H、N元素分析結果

試料	試料量 (mg)	H (%)	C (%)	N (%)	合計 (%)
A	2.435	8.62	43.23	4.31	56.2
B-1	3.462	2.17	42.02	0.67	44.9
B-2	3.463	1.89	47.91	0.57	50.4
理論値	—	8.35	46.68	4.50	59.5

A : ～143℃まで加熱して得られた硝化溶媒

B : ～195℃まで加熱して得られたスポンジ状固体

理論値 : TBPにNO<sub>2</sub>基が1個導入されたと仮定した場合の値

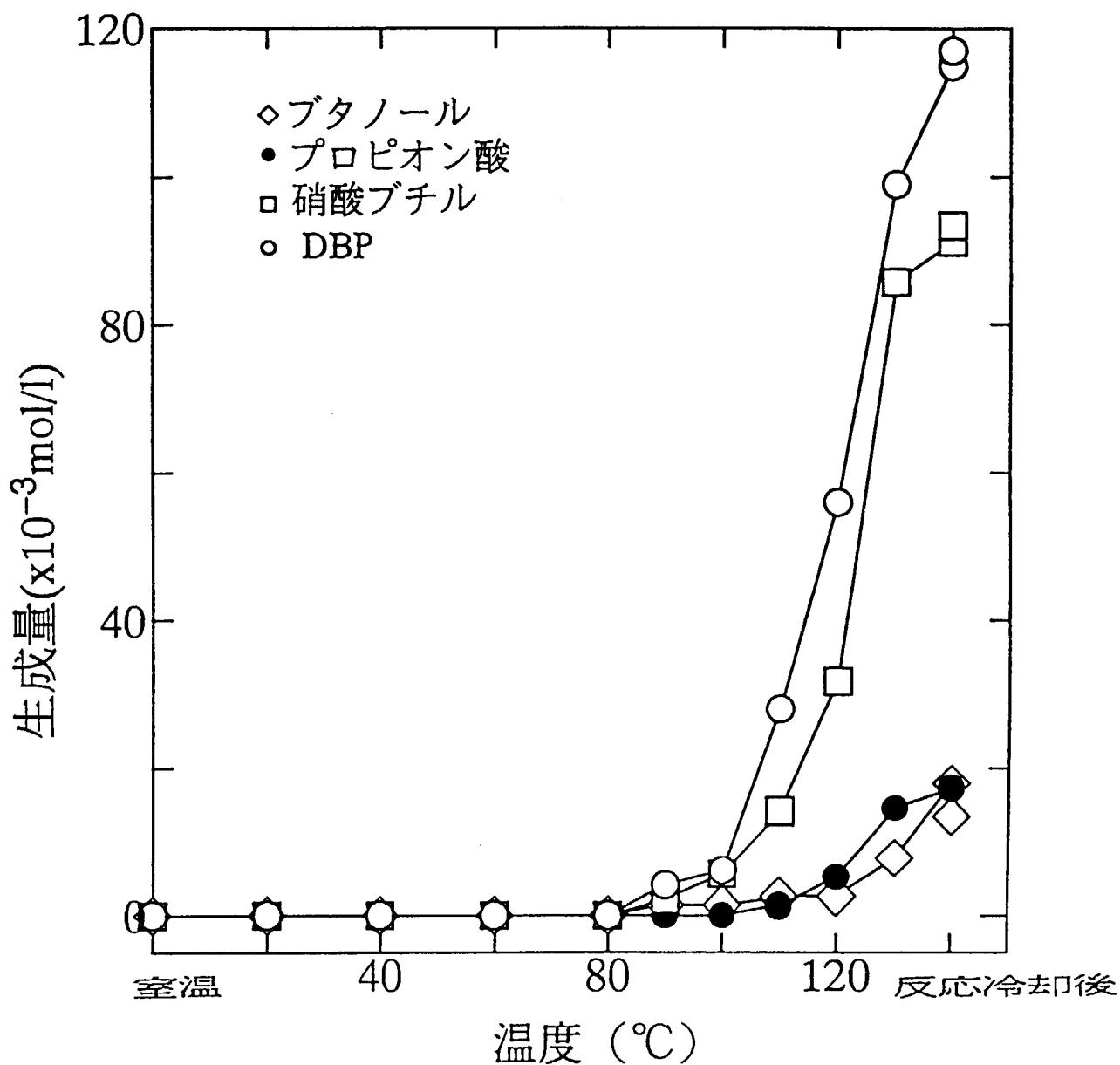


図1 硝酸配位溶媒 (100%TBP/3M HNO<sub>3</sub>) の加熱試験における主要生成物の生成挙動

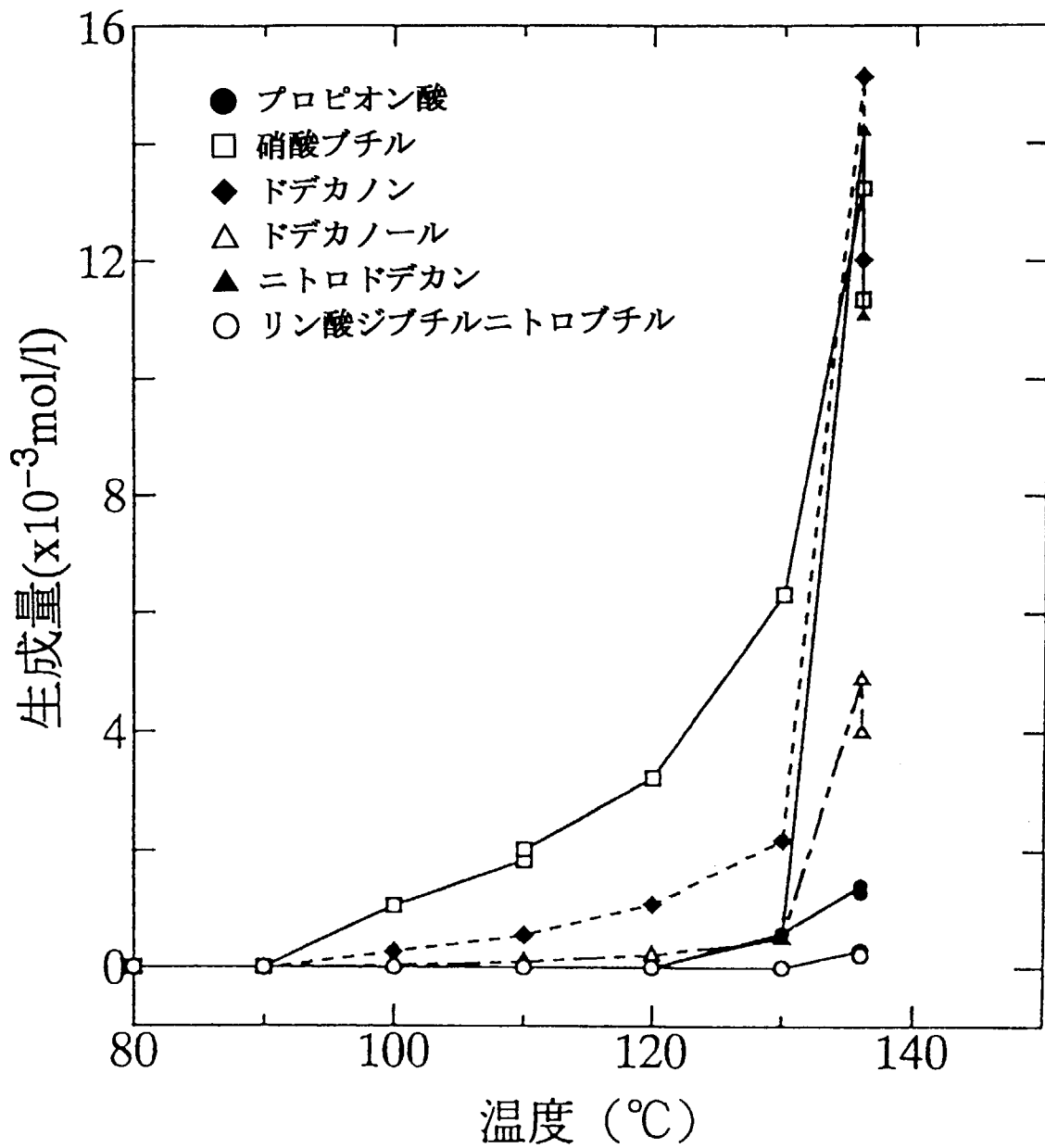


図2 硝酸配位溶媒 (30%TBP/70%ドデカン/1M HNO<sub>3</sub>) の加熱試験における主要生成物の生成挙動 (135°Cで急冷)



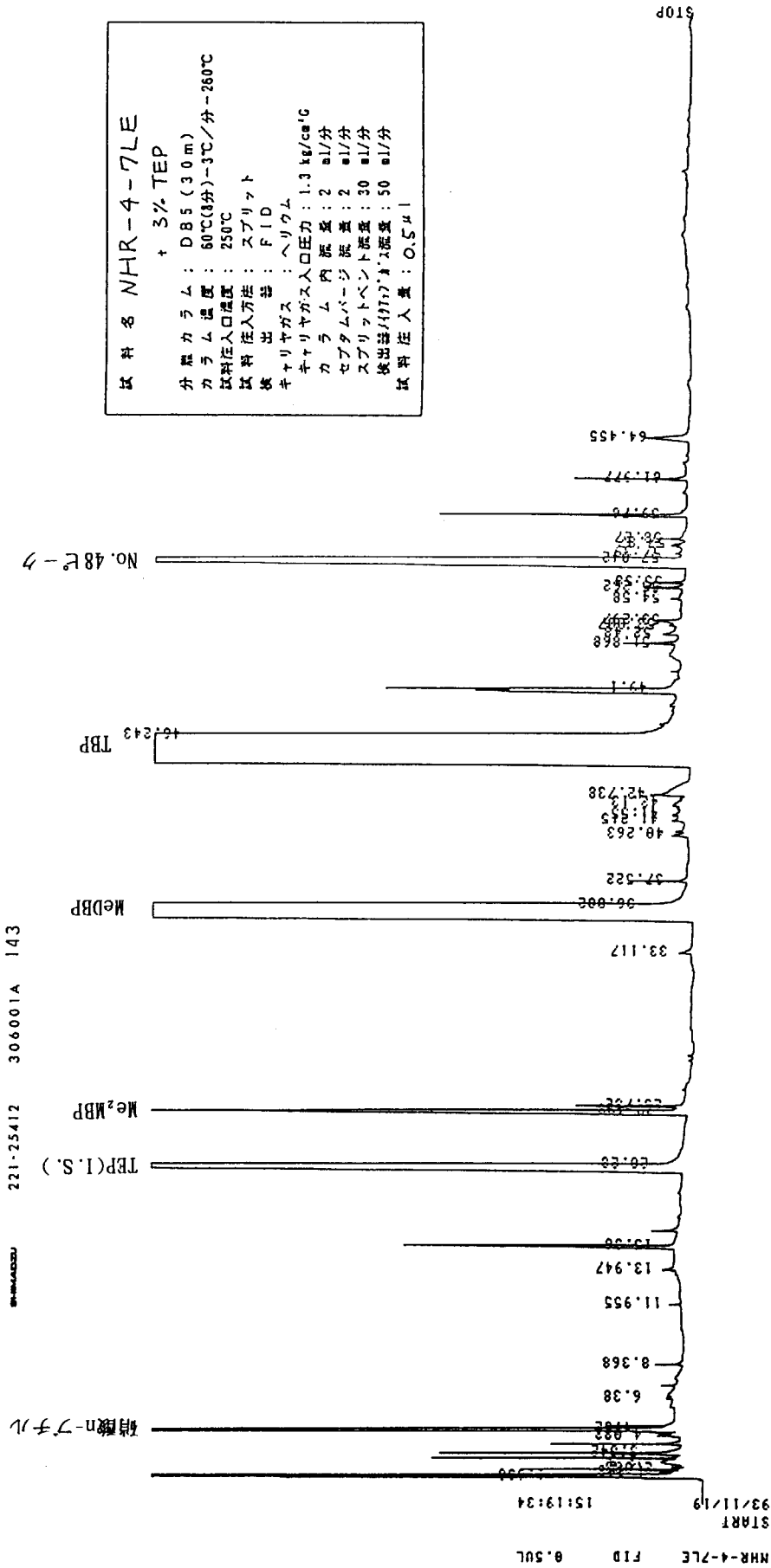


図3 硝酸配位溶媒 (100%TBP/3M HNO<sub>3</sub>、NHR-4) の熱分解試験 (<150°C) で得られた硝化溶媒の GC分析結果 (メチルエステル化処理済)



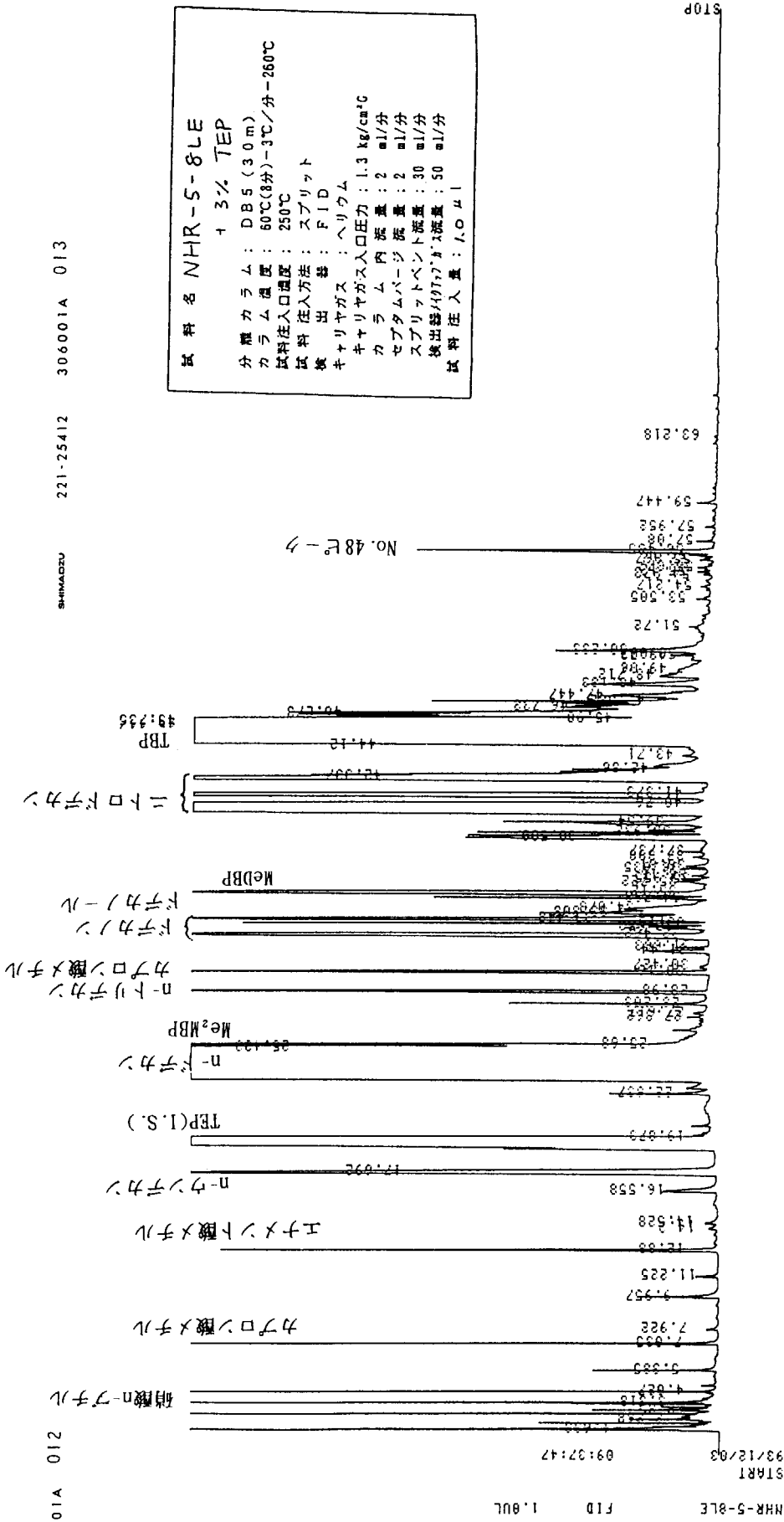


図 5 硝酸配位溶媒 (30%TBP/70%ドデカン/1M HNO<sub>3</sub>、NHR-5) の熱分解試験 (<133°C) で得られた硝酸溶媒のGC分析結果 (メチルエステル化処理済)

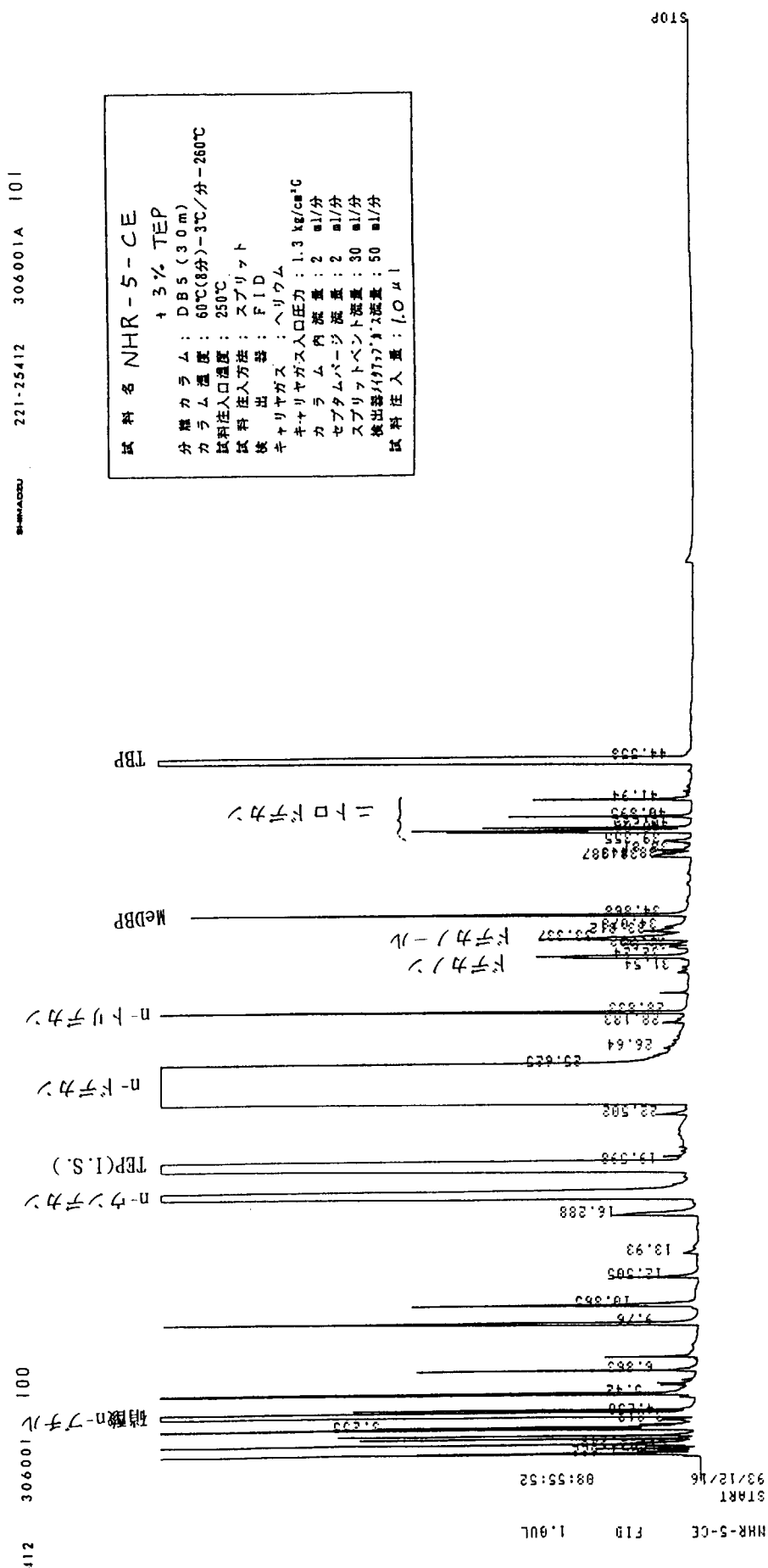


図6 硝酸配位溶媒 (30%TBP/70%ドデカン/1M HNO<sub>3</sub>, NHR-5) の熱分解試験 (<133°C) で得られた凝縮液のGC分析結果 (メチルエステル化処理済)

△

DSC Model : 100%TBP (4.33M)  
 Sample Weight : 2.152 mg  
 Meas File : 951207-1  
 Directory : /100%tbp

Step 1 Target 350.0 C Rate 10 C/m Hold 3min

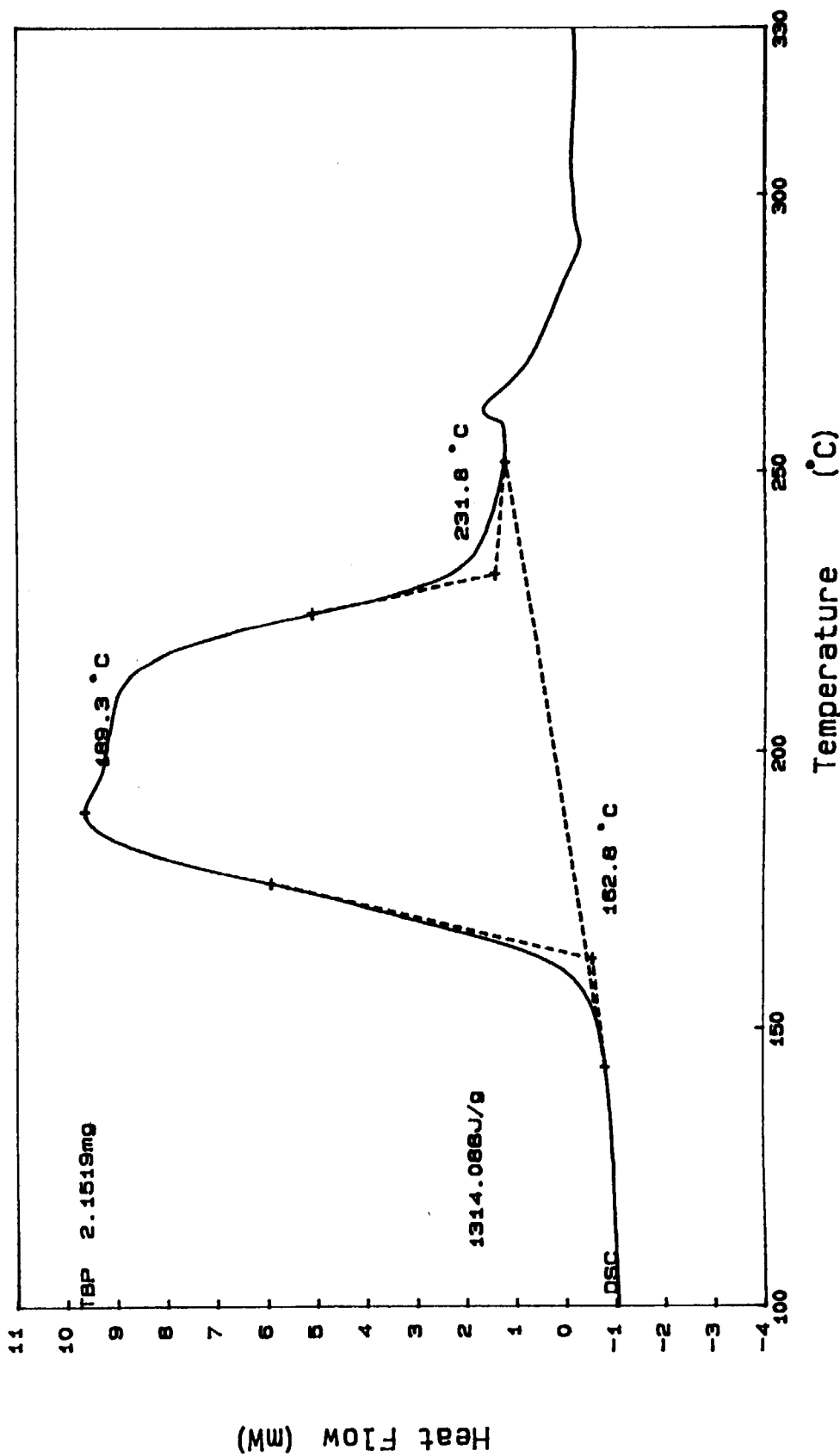


図7 硝酸配位溶媒 (100%TBP/4.3M HNO<sub>3</sub>) のSC-DSC発熱曲線

△

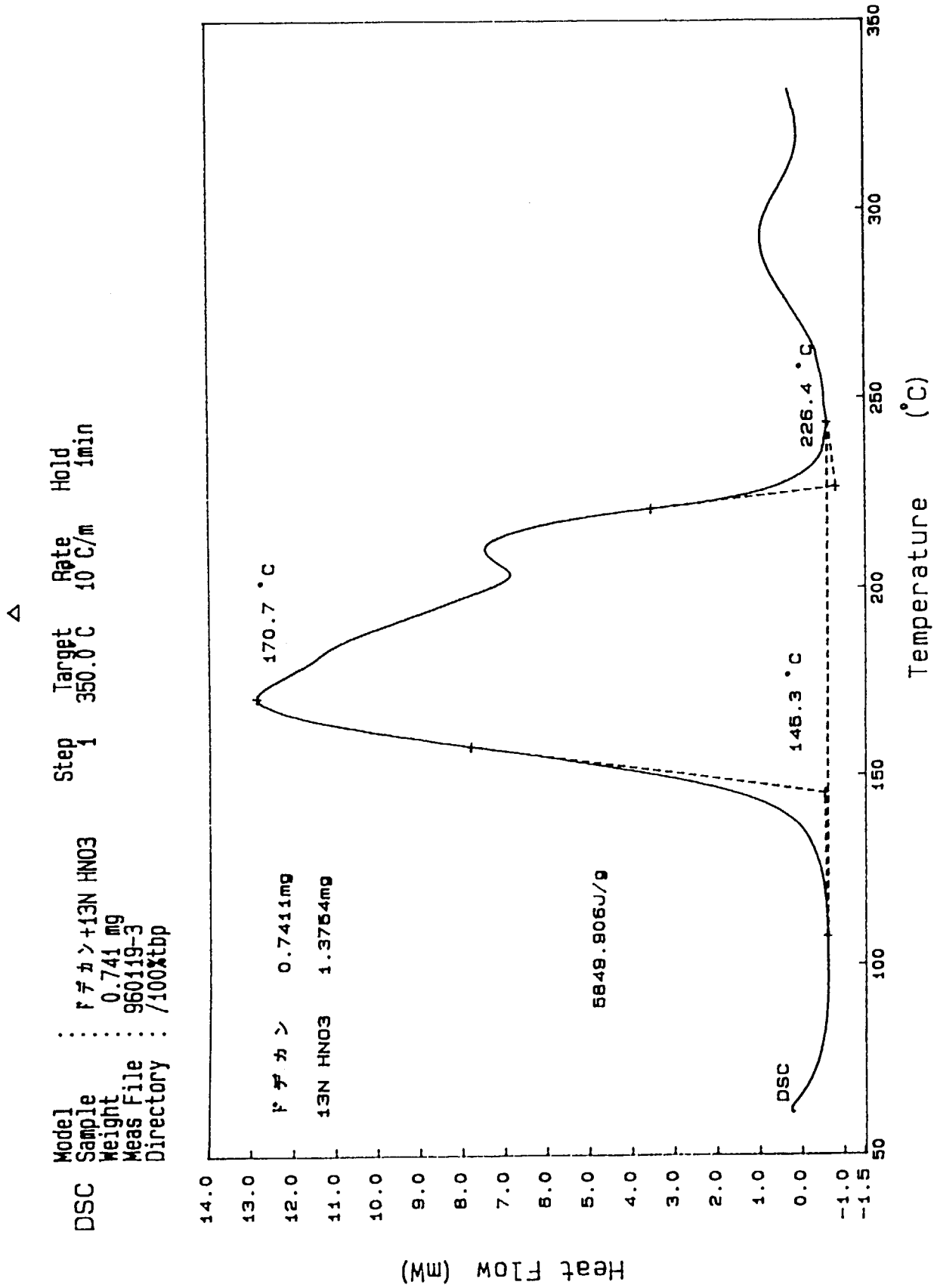
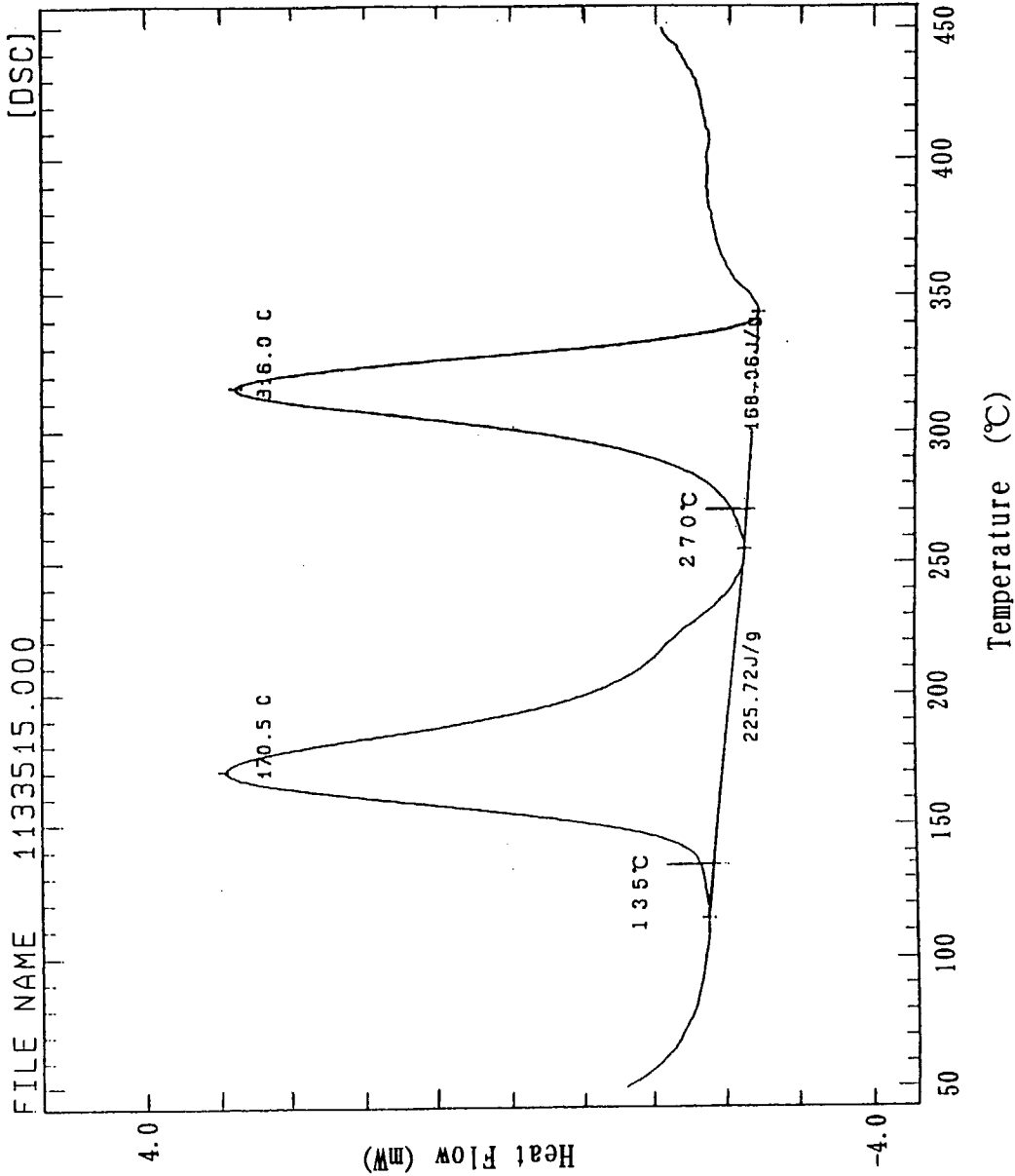


図8 n-ドデカンと硝酸の混合物のSC-DSC発熱曲線

THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 92/02/01

FILE NAME 1133515.000



MEASURING CONDITIONS  
 SAMPLE NAME SOTANO.2  
 SAMPLE SIZE 8.400 mg  
 SAMPLING INT 1.0 sec  
 ACQ. DATE 92/02/01  
 COMMENT  
 AUJY#SUS  
 HEATING PROGRAM  
 RATE TEMP TIME  
 1 10.0 500.0 0

30%TBP-70%ND-0.945MHNO3

ShimadzuTechnoResearch

図9 硝酸配位溶媒 (30%TBP/70%ドデカン/0.95M HNO<sub>3</sub>) のSC-DSC発熱曲線

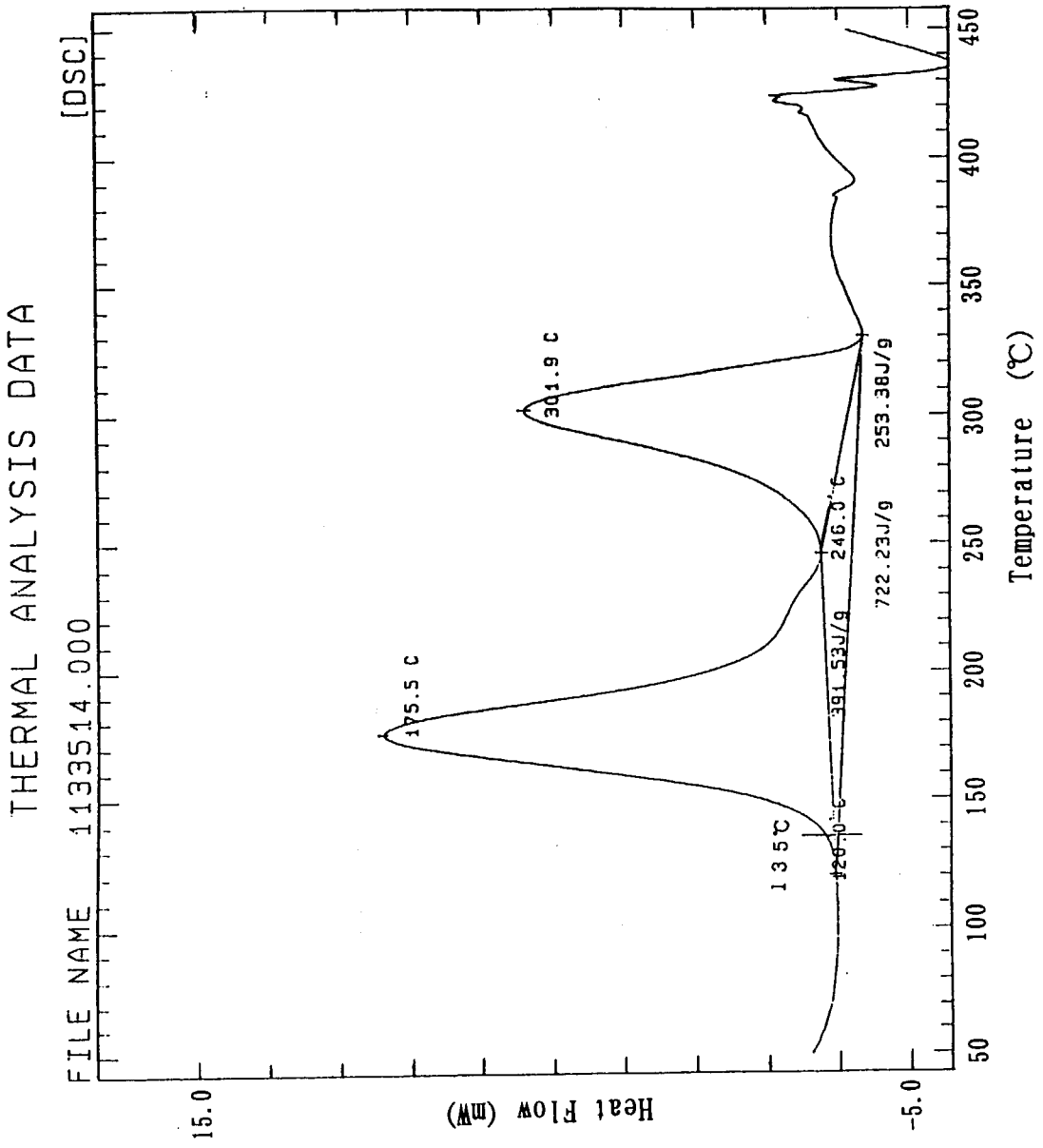
DATE 92/02/01

MEASURING CONDITIONS  
 SAMPLE NAME SOTANO.3  
 SAMPLE SIZE 10.120 mg  
 SAMPLING INT 1.0 sec  
 ACC. DATE 92/02/01

COMMENT  
 Au77#SUS

HEATING PROGRAM  
 RATE TEMP TIME  
 1 10.0 500.0 0

50XTBP-50XND-1.56MHN03



ShimadzuTechnoResearch

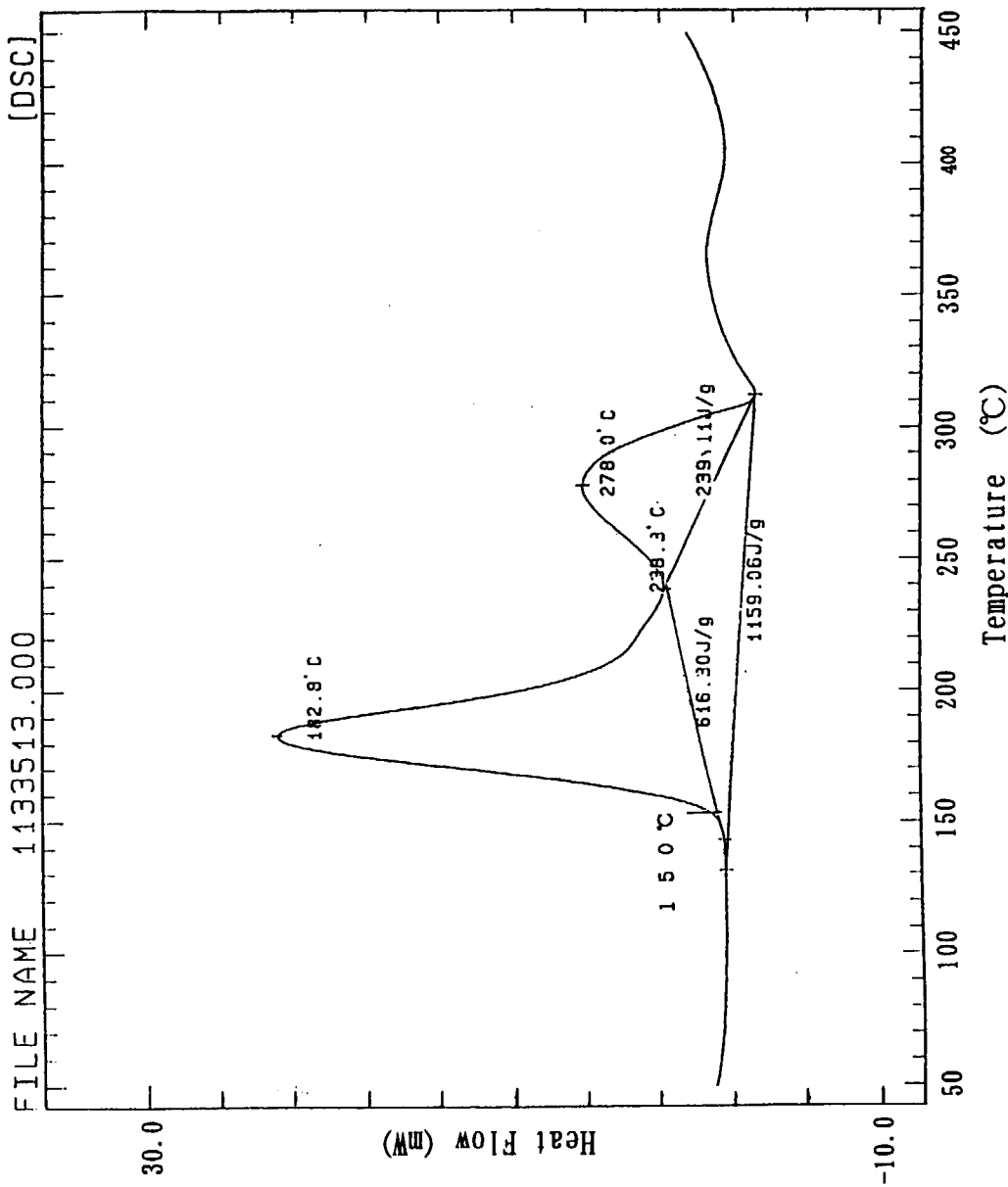
図10 硝酸配位溶媒 (50%TBP/50%ドデカン/1.56M HNO<sub>3</sub>) のSC-DSC発熱曲線



THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 92/02/01

FILE NAME 1133513.000



MEASURING CONDITIONS  
 SAMPLE NAME SOTANO.4  
 SAMPLE SIZE 10.370 mg  
 SAMPLING INT 1.0 sec  
 ACQ. DATE 92/02/01  
 COMMENT  
 AuPtSUS  
 HEATING PROGRAM  
 RATE TEMP TIME  
 1 10.0 500.0 0

80%TBP-20%ND-2.80MHNO3

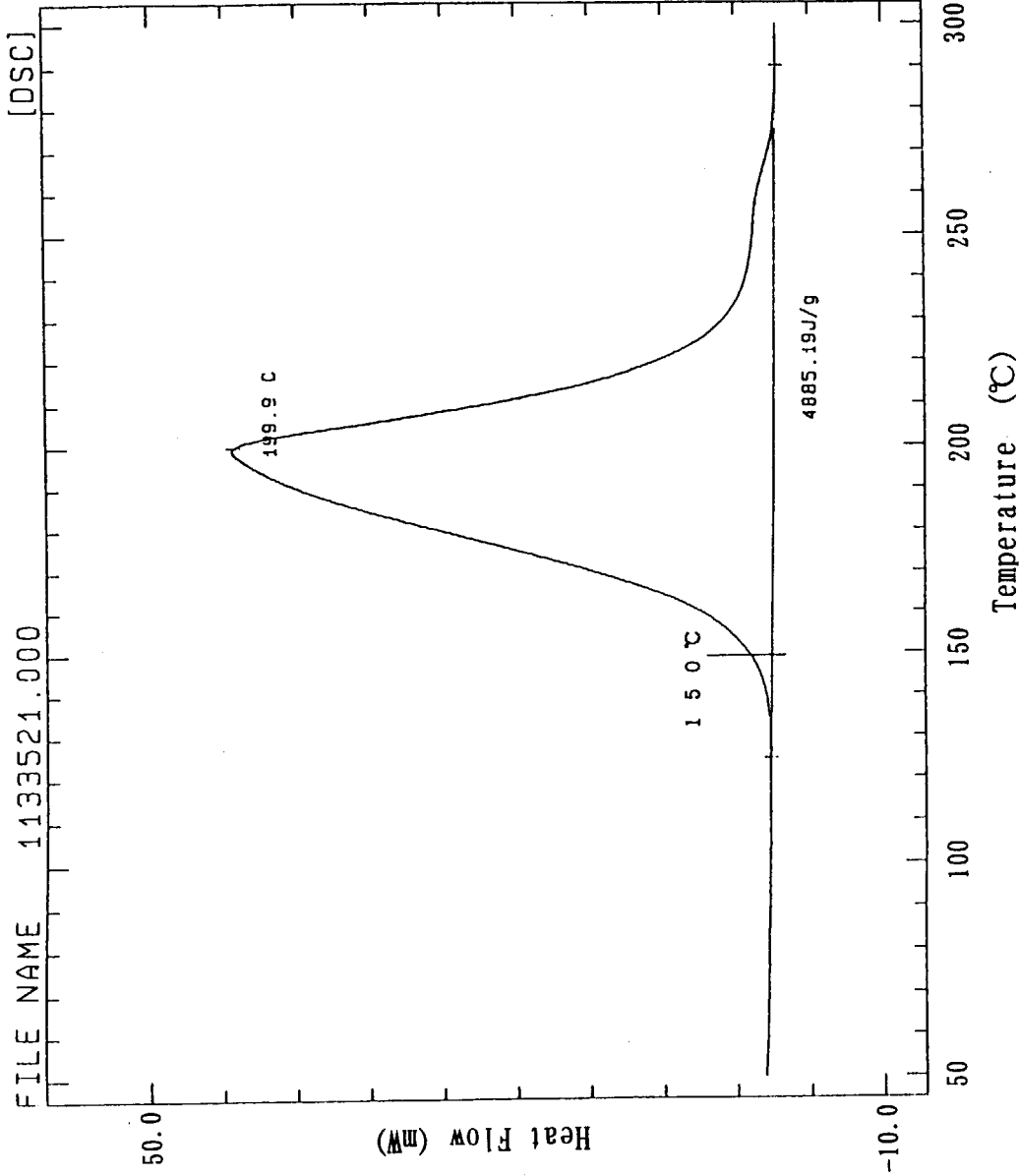
ShimadzuTechnoResearch

図 1 1 硝酸配位溶媒 (80%TBP/20%ドデカン/2.80M HNO<sub>3</sub>) のSC-DSC発熱曲線

THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 92/02/04

FILE NAME 1133521.000



MEASURING CONDITIONS  
SAMPLE NAME SOTANO.9  
SAMPLE SIZE 3.210 mg  
SAMPLING INT 1.0 sec  
ACQ. DATE 92/02/04  
COMMENT  
Au/γ-SUS  
HEATING PROGRAM  
RATE TEMP TIME  
1 10.0 300.0 0

SOTANO.5: 3.21mg  
SOTANO.9: 2.99mg

ShimadzuTechnoResearch

図12 硝酸配位溶媒 (100%TBP/3.15M HNO<sub>3</sub>) の硝酸水溶液共存下での測定で得られた SC-DSC発熱曲線

Sample
Weight
Rate
Heats file
Comments

1. TBP+硝酸ナトリウム  
 2. 064mg  
 10 °C/min  
 970407-1a
2. 100%TBP (2. 75M)  
 2. 083mg  
 10 °C/min  
 951206-4a

Model : Print Out : 97/ 4/ 7-17: 28. 6

DSC



図 1 3 TBPの硝酸及び硝酸ナトリウムとの反応のSC-DSC発熱曲線

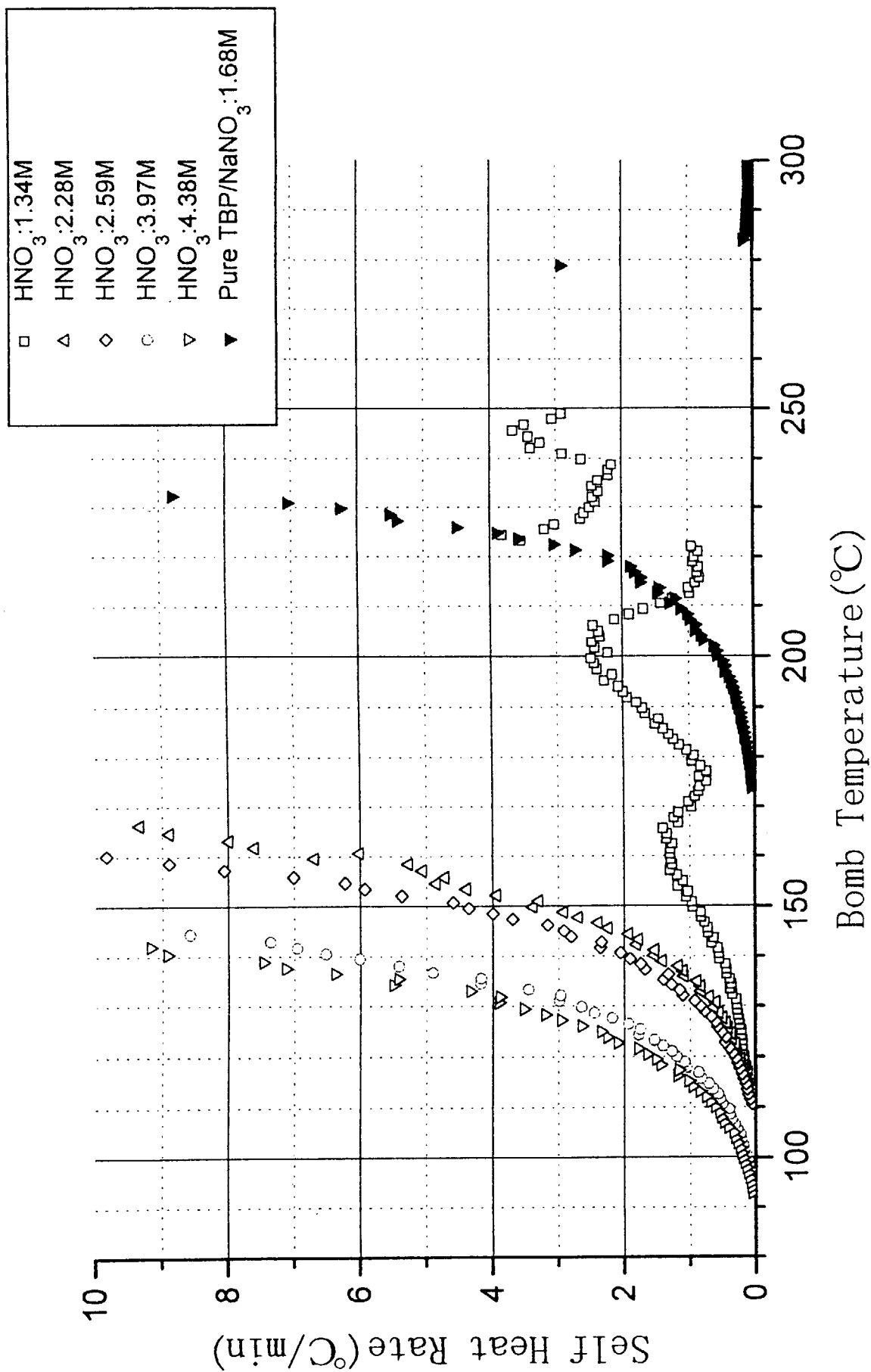


図14 硝酸配位溶媒 (100%TBP/1.34~4.38M HNO<sub>3</sub>) のARC発熱曲線

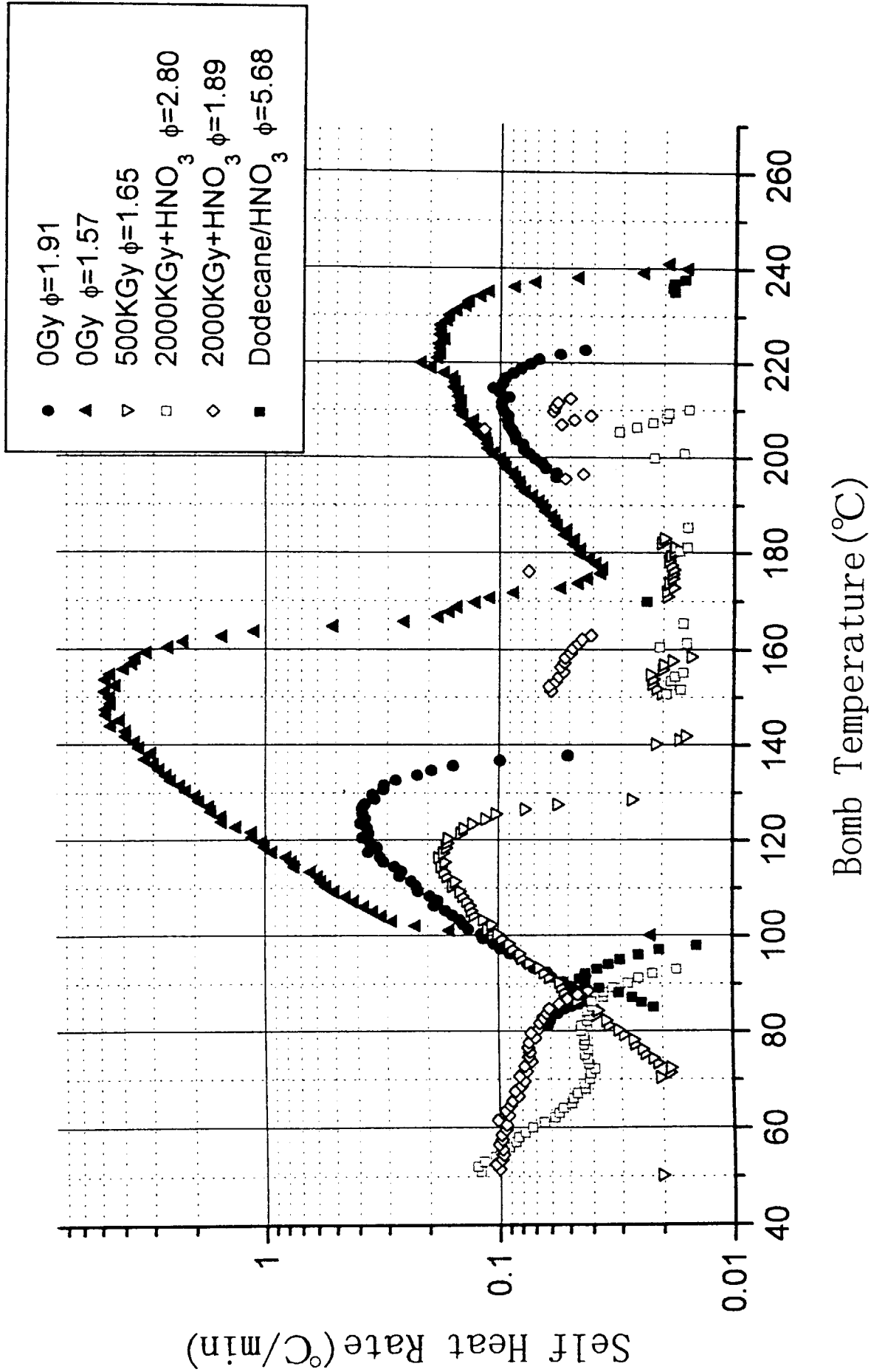
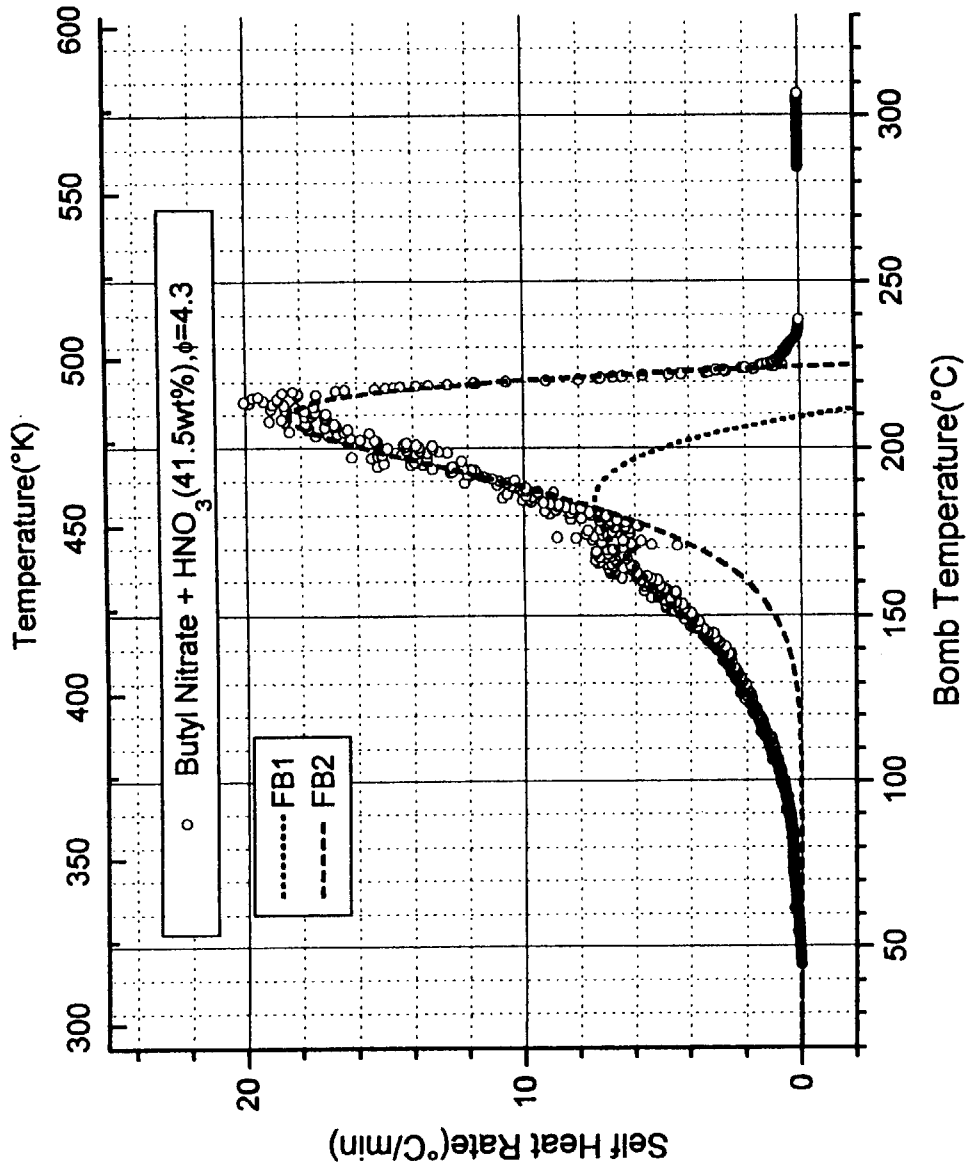


図 1 5 硝酸配位溶媒 (30%TBP/70%ドデカン/1M HNO<sub>3</sub>) のARC発熱曲線



Curve	T <sub>0</sub> °C	T <sub>f</sub> °C	N	E <sub>a</sub> KJ/mol	A /sec
1	45	209	1	66.9	1.3E7
2	178	225	1	130.1	1.5E14

図 1 6 硝酸n-ブチルと硝酸の反応のARC発熱曲線

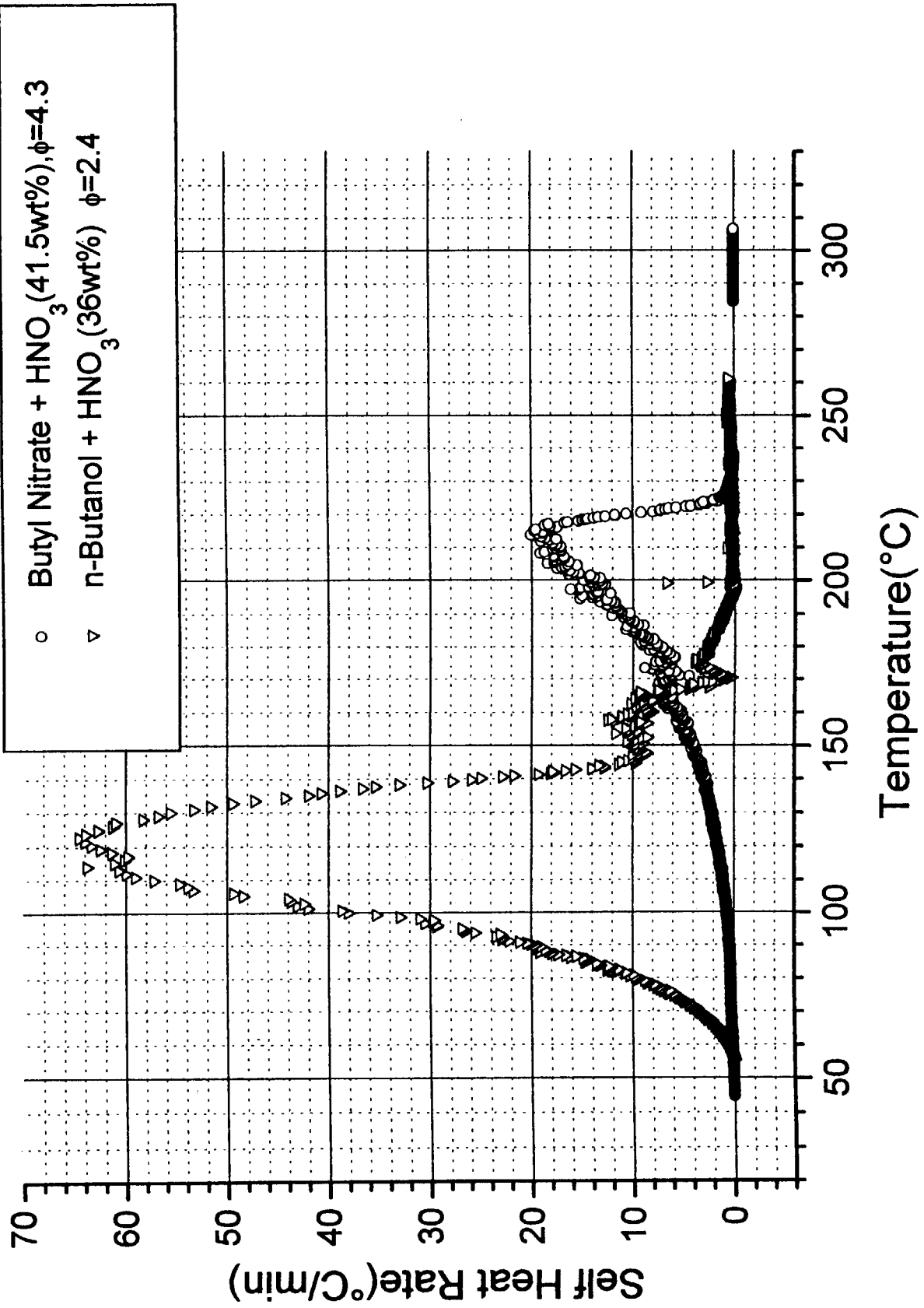


図17 n-ブタノールと硝酸の反応のARC発熱曲線

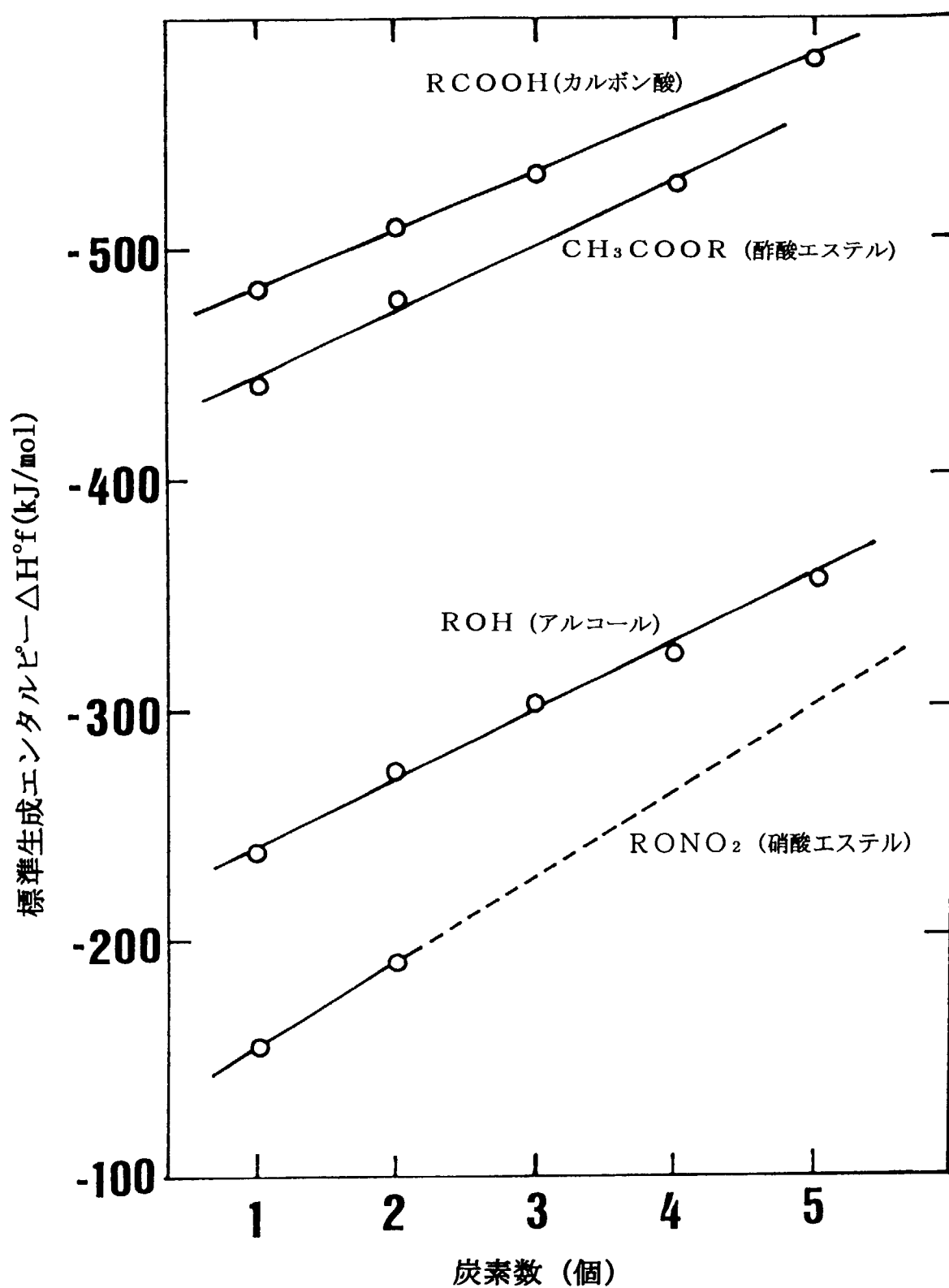


図18 標準生成エンタルピーと有機物炭素数の関係



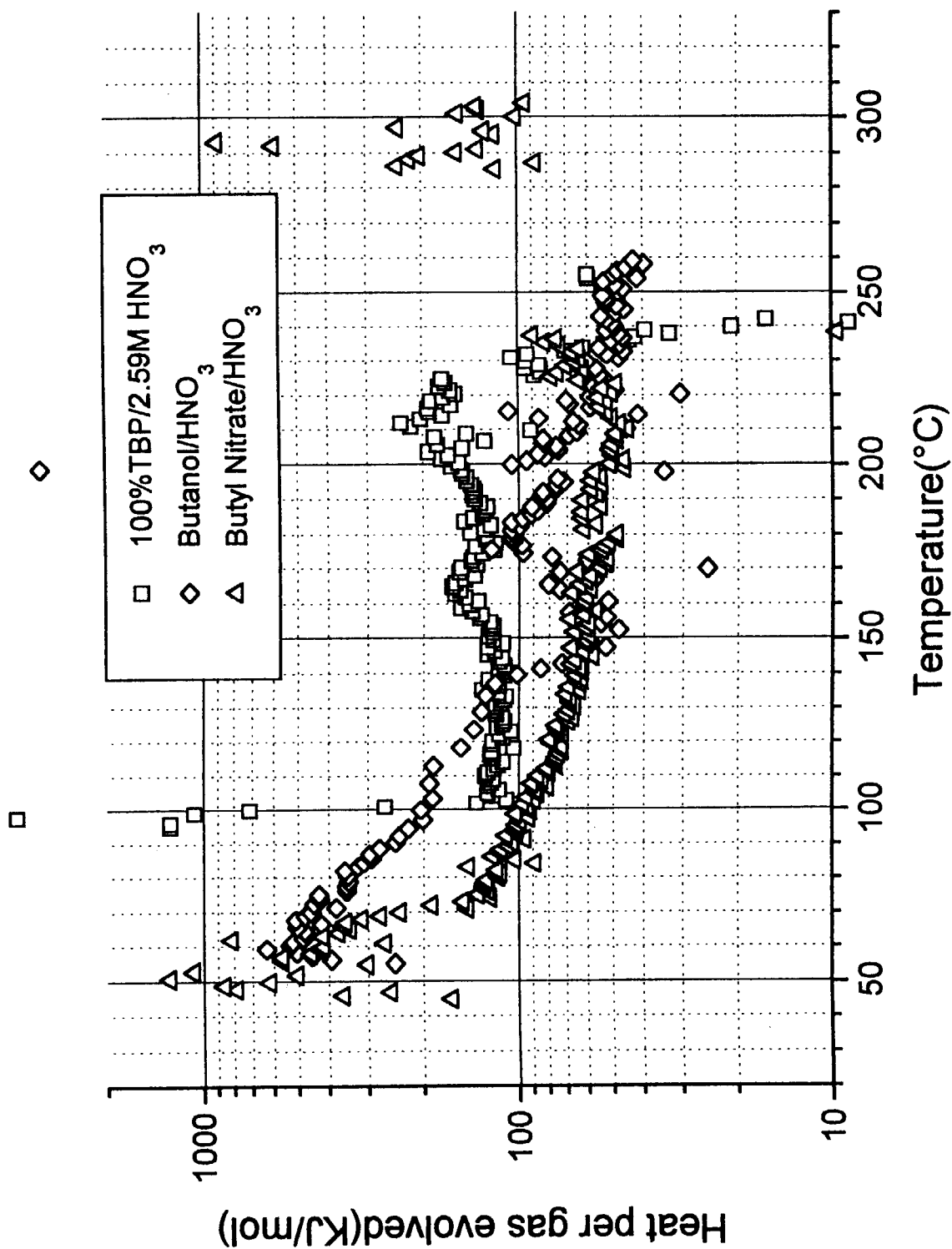


図19 ARC測定で得られたSHRとPRから求めた発生ガス1mol当たりの発熱量のポンプ  
温度依存性

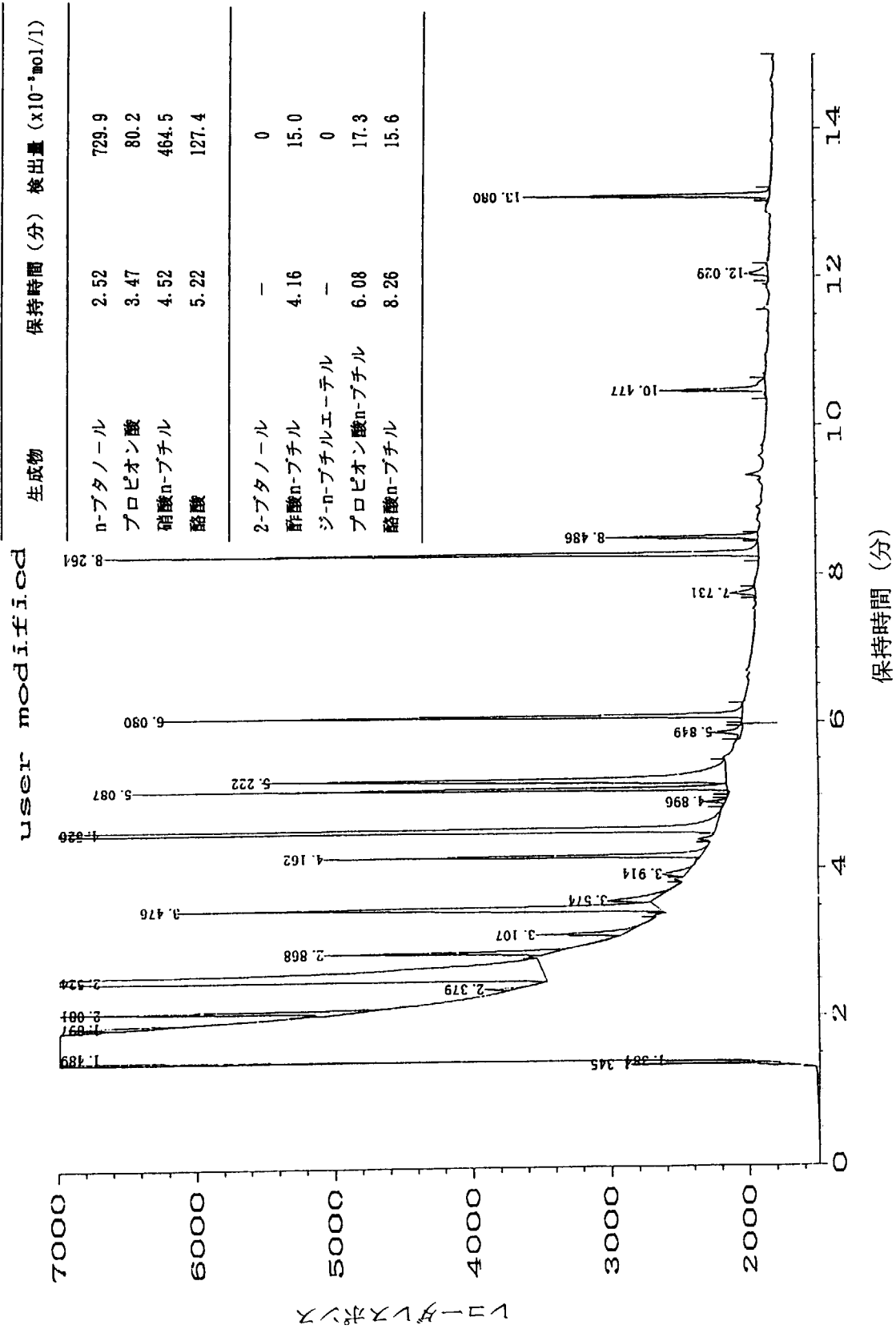


図20 硝酸配位溶媒 (100%TBP/1.34M HNO<sub>3</sub>) のARC測定 (160℃) で得られた液体生成物のGC分析結果



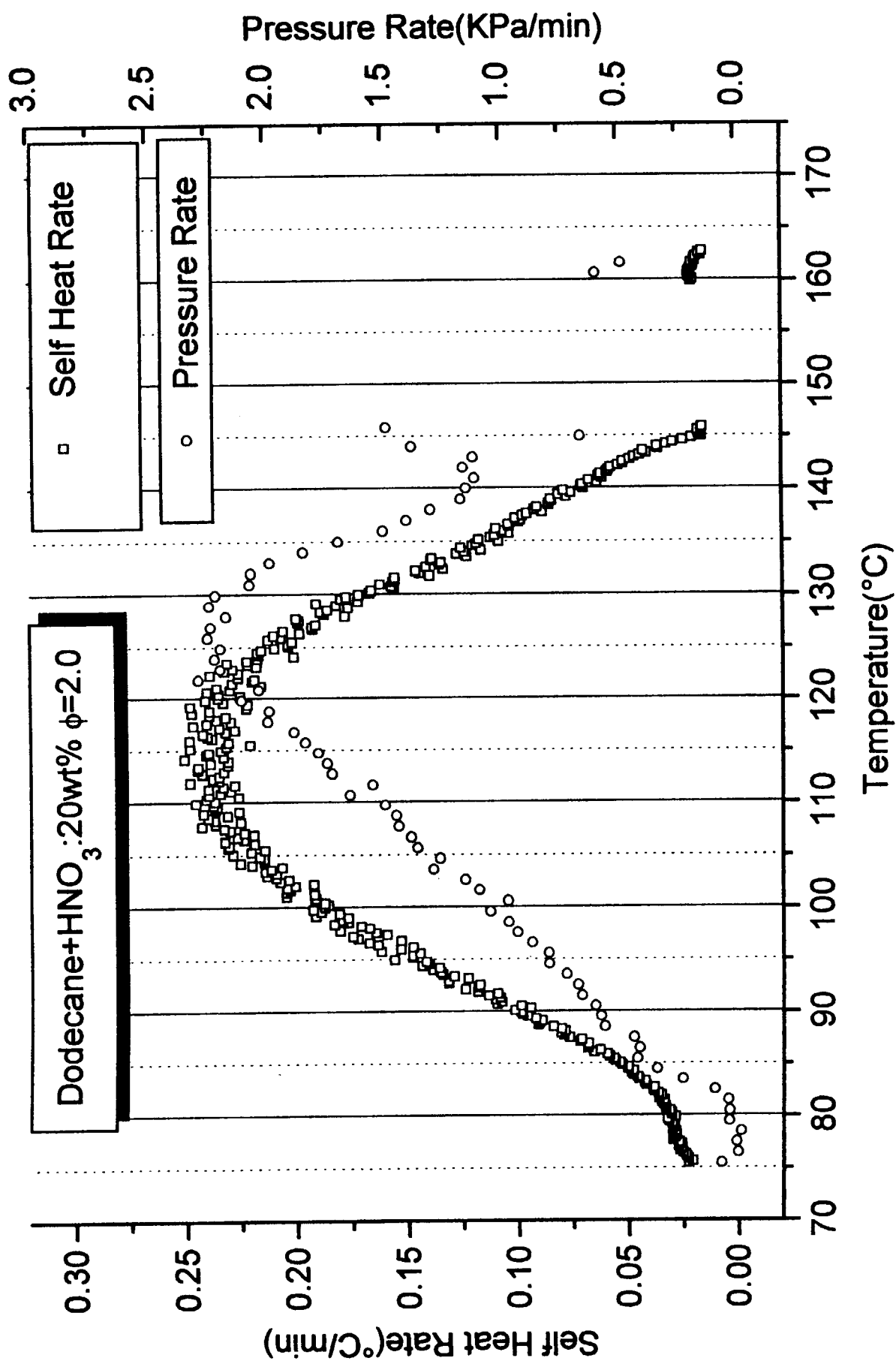


図 2 2 n-ドデカンと硝酸の反応のARC測定で得られたSHRとPR曲線

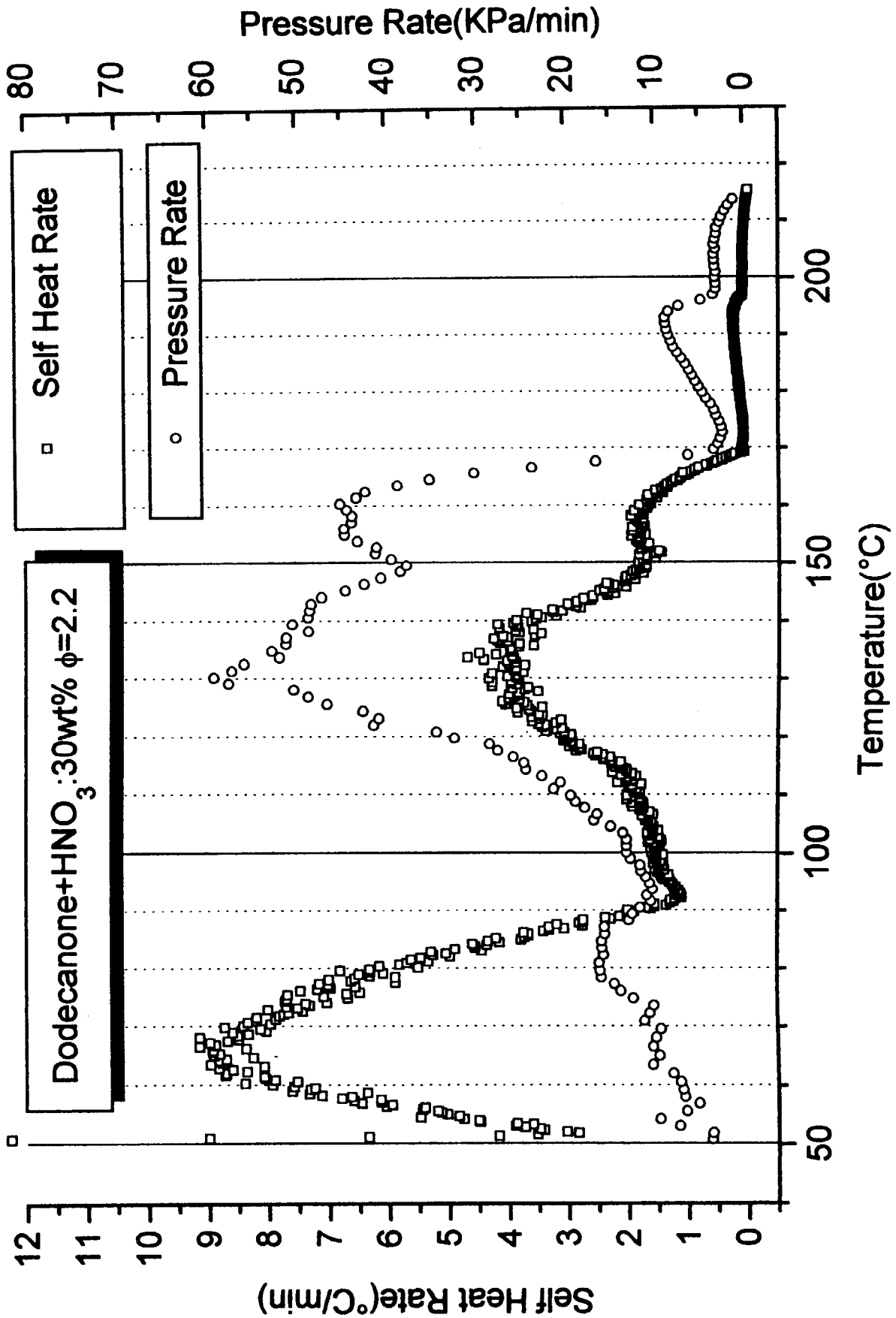


図 2 3 4-ドデカノンと硝酸の反応のARC測定で得られたSHR及びPR曲線

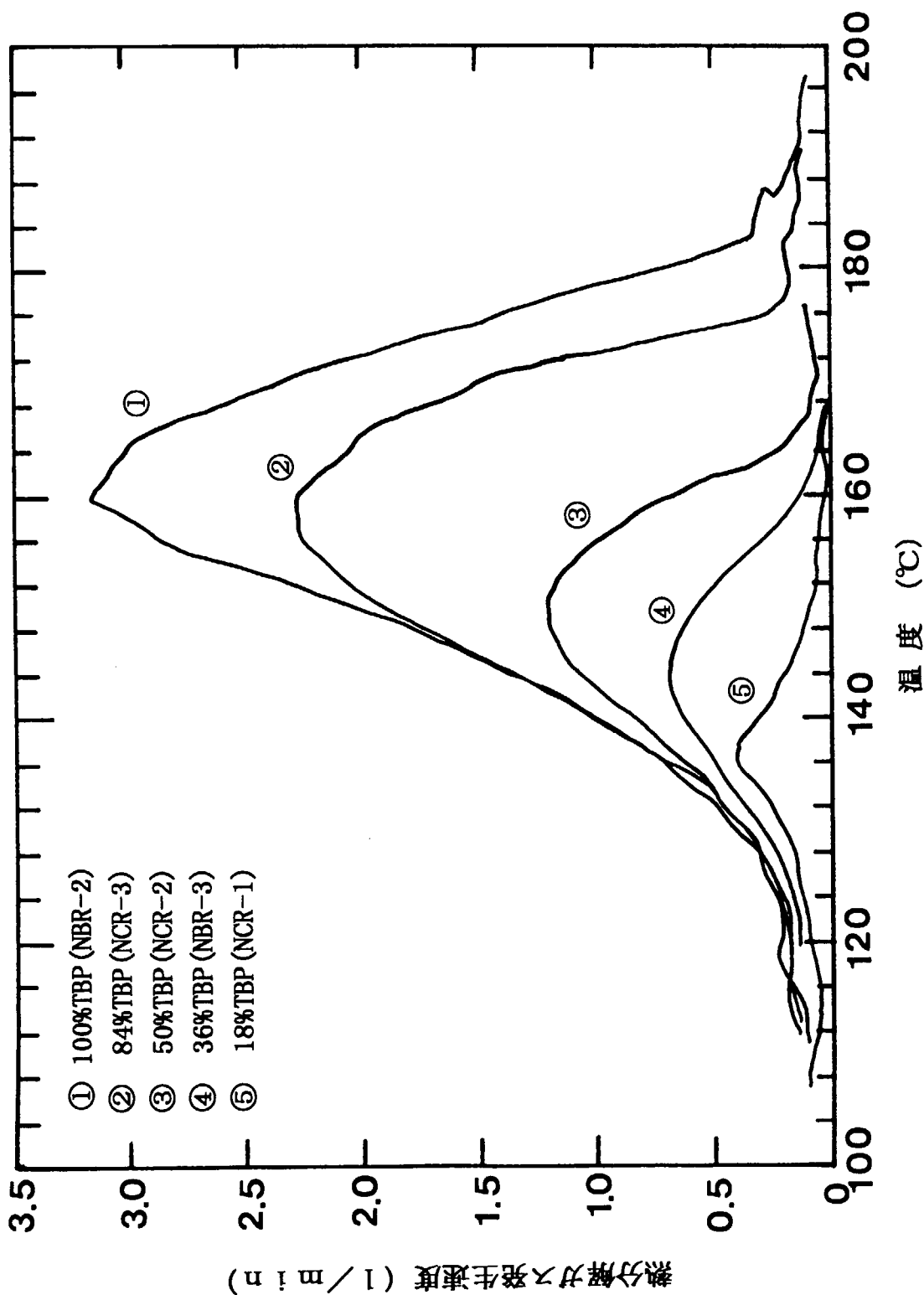


図 2 4 硝酸配位溶媒 (18~100%TBP/92~0%ドデカン/0.723~3.25M HNO<sub>3</sub>) の加熱試験におけるガス発生速度と溶媒温度の関係

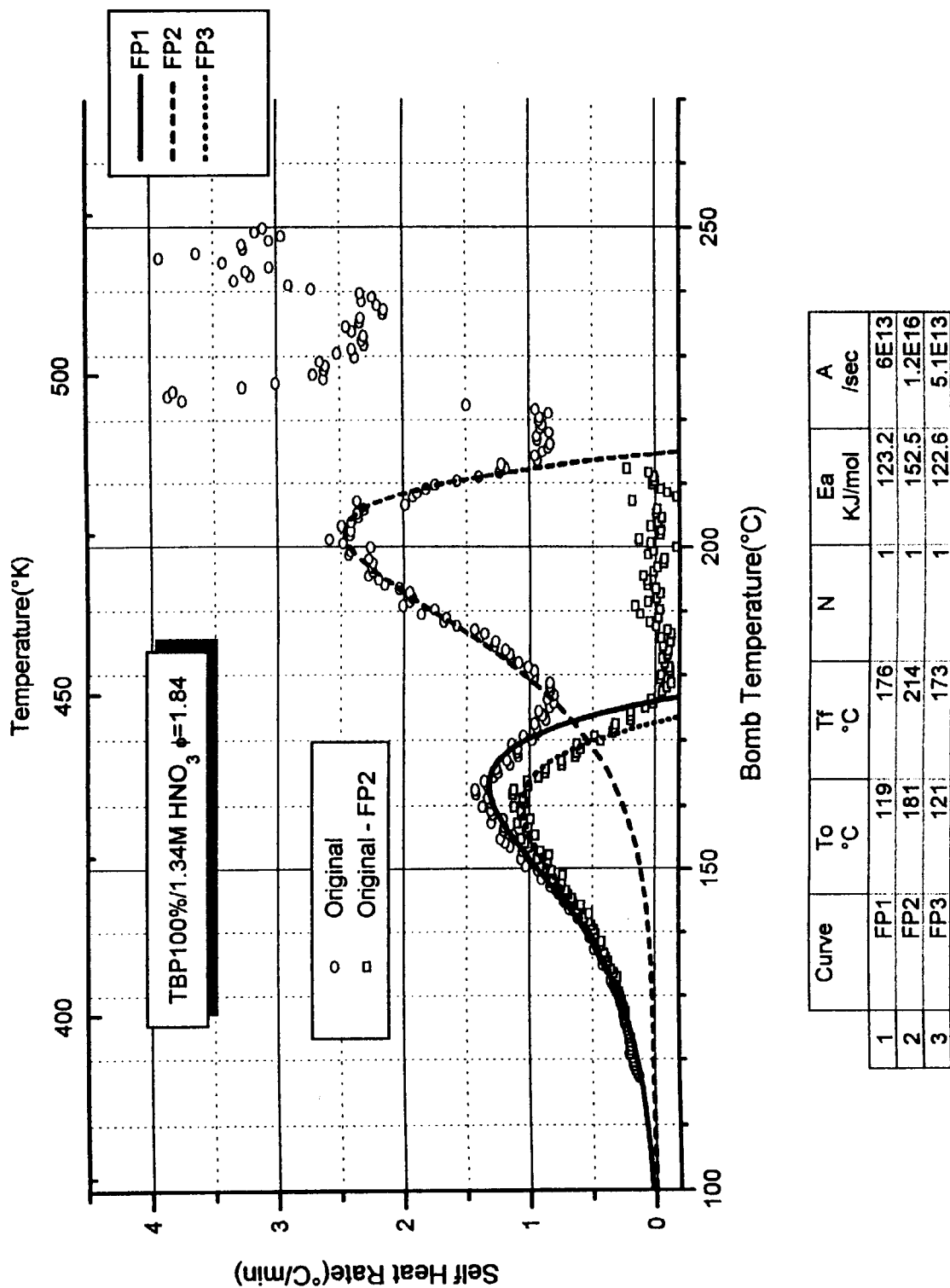


図 2 5 硝酸配位溶媒 (100%TBP/1.34M HNO<sub>3</sub>) のARC発熱曲線から求めたTBPと硝酸の反応及び硝酸n-ブチルの熱分解反応の活性化エネルギーと頻度因子

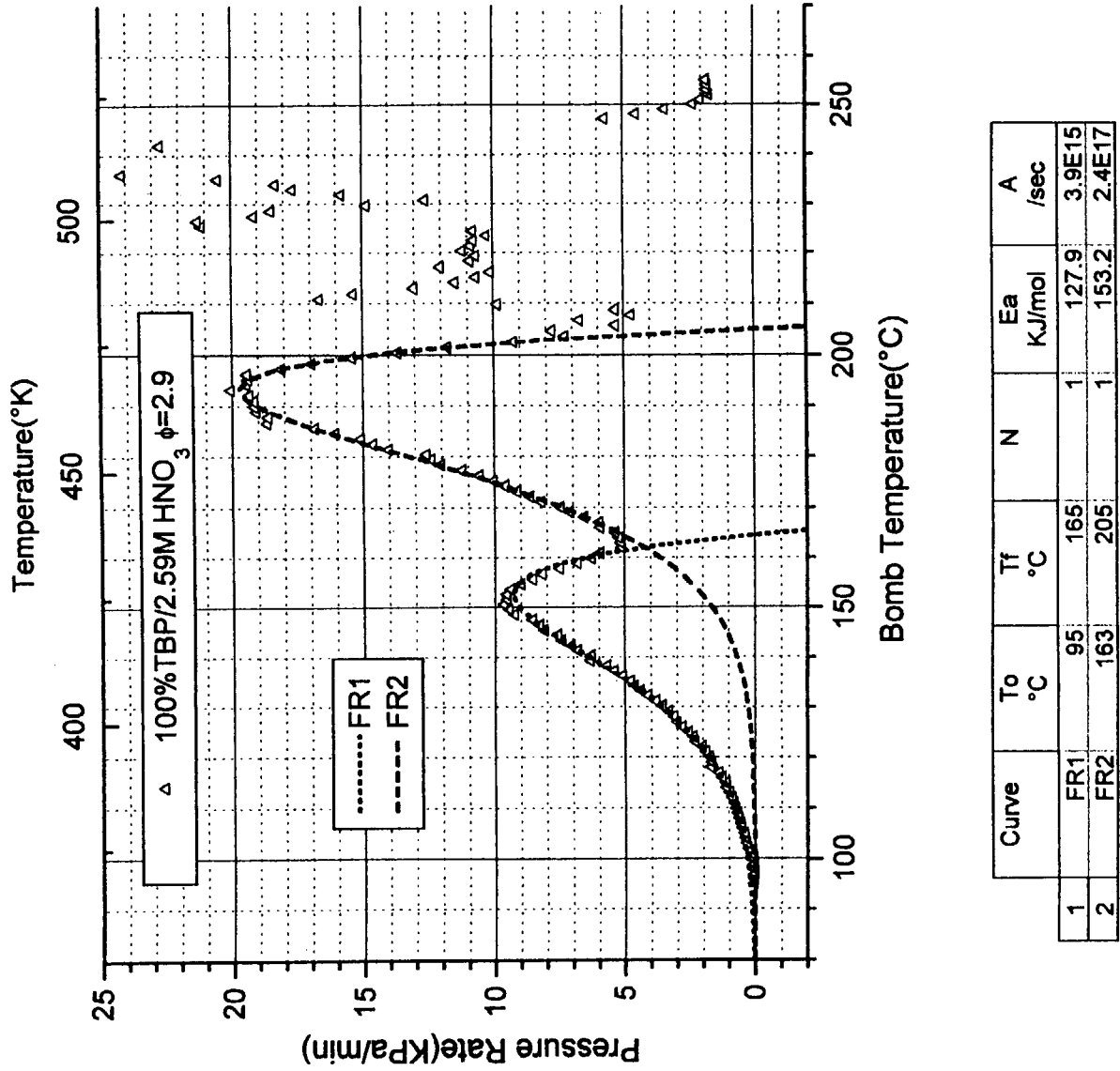


図 2 6 硝酸配位溶媒 (100%TBP/2.59M HNO<sub>3</sub>) のARC測定で得られたPR曲線



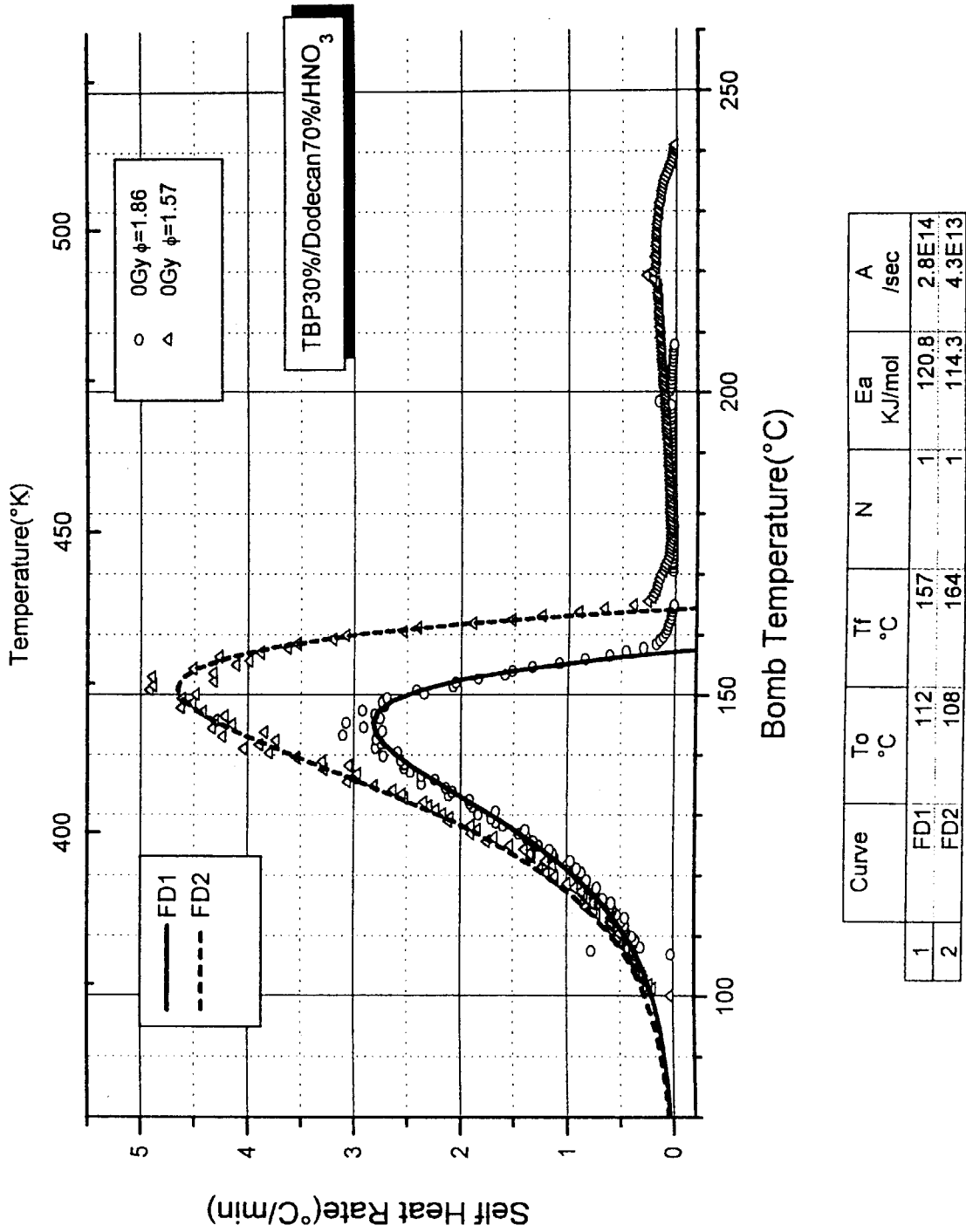


図 2 7 硝酸配位溶媒 (30%TBP/70%ドデカン/1M HNO<sub>3</sub>) のARC発熱曲線から求めた TBPと硝酸の反応の活性化エネルギーと頻度因子

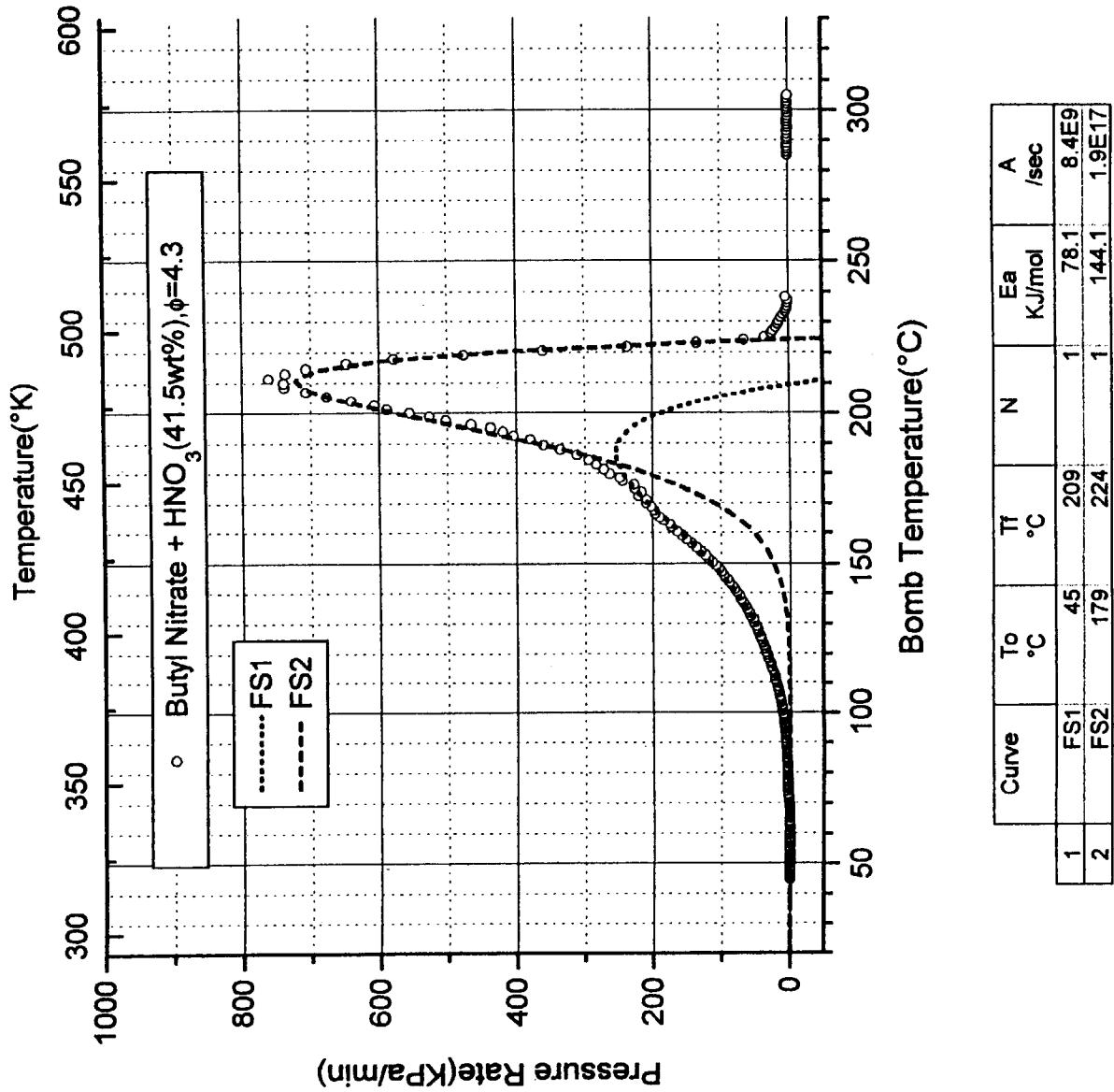


図 2 8 硝酸n-ブチルと硝酸の反応のARC測定で得られたPR曲線

# 国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電流量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>
放射能	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10<sup>-19</sup> J  
1 u = 1.66054 × 10<sup>-27</sup> kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バーン	b
バル	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10<sup>-10</sup> m  
1 b = 100 fm<sup>2</sup> = 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup>  
1 bar = 0.1 MPa = 10<sup>5</sup> Pa  
1 Gal = 1 cm/s<sup>2</sup> = 10<sup>-2</sup> m/s<sup>2</sup>  
1 Ci = 3.7 × 10<sup>10</sup> Bq  
1 R = 2.58 × 10<sup>-4</sup> C/kg  
1 rad = 1 cGy = 10<sup>-2</sup> Gy  
1 rem = 1 cSv = 10<sup>-2</sup> Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 <sup>18</sup>	エクサ	E
10 <sup>15</sup>	ペタ	P
10 <sup>12</sup>	テラ	T
10 <sup>9</sup>	ギガ	G
10 <sup>6</sup>	メガ	M
10 <sup>3</sup>	キロ	k
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h
10 <sup>1</sup>	デカ	da
10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>-18</sup>	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリに分類されている。
- EC関係理事会指令ではbar, barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリに入れていない。

## 換算表

力	N (=10 <sup>5</sup> dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s(N·s/m<sup>2</sup>) = 10 P(ポアズ)(g/(cm·s))  
動粘度 1 m<sup>2</sup>/s = 10<sup>4</sup> St(ストークス)(cm<sup>2</sup>/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm <sup>2</sup>	atm	mmHg(Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 <sup>3</sup>	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 <sup>-4</sup>	1.35951 × 10 <sup>-3</sup>	1.31579 × 10 <sup>-3</sup>	1	1.93368 × 10 <sup>-2</sup>
	6.89476 × 10 <sup>-3</sup>	7.03070 × 10 <sup>-2</sup>	6.80460 × 10 <sup>-2</sup>	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>18</sup>
	9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>
	3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>25</sup>
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>
	1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1

1 cal = 4.18605 J (計量法)  
= 4.184 J (熱化学)  
= 4.1855 J (15 °C)  
= 4.1868 J (国際蒸気表)  
仕事率 1 PS(仏馬力)  
= 75 kgf·m/s  
= 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>
	3.7 × 10 <sup>10</sup>	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 <sup>-4</sup>	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

硝酸による再処理溶媒の急激熱分解の反応特性及び反応機構(受託研究)