

Research Report of the Research Institute  
of Industrial Safety, RIIS-SRR-88, 1989.  
UDC 541.12

### 3. 断熱測定による反応の暴走危険性の評価

安藤隆之\*, 森崎 繁\*

#### 3. Evaluation of Runaway Reaction and Thermal Explosion with Adiabatic Calorimetry.

by Takayuki ANDO\* and Shigeru MORISAKI\*

**Abstract:** The thermal runaway process is characterized particularly by a progressive increase in heat generation rate, temperature and pressure. It begins when heat generation from particular chemicals undergoing exothermic reaction or decomposition becomes greater than cooling capacity of and/or heat loss from facilities.

Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) have been the most common techniques used to study the thermal behavior of chemicals and reaction hazards, as these methods require small sample sizes, typically, a few milligrams, and short analysis times of a few hours at most.

However, it will be advisable to know the thermal hazards of chemicals under adiabatic condition, because, in actual cases, the chemicals may sometimes be under adiabatic condition when, for example, agitation failed or flow of cooling water was lost.

In this report, we have shown the results of two examples of ARC (Accelerating Rate Calorimeter) experiments on aromatic nitration and amination under adiabatic condition.

**Keywords:** Nitration, Amination, Adiabatic Calorimeter, Runaway Reaction, Thermal Explosion

#### 3.1 はじめに

発熱反応を伴う化学プロセスや、化学物質の貯蔵中の危険性は、反応や分解による熱の発生速度と冷却や放熱による熱の除去速度のバランスの問題である。したがって、その危険性は、熱の除去が全く行われない状態、すなわち断熱状態において最大となり、容易に反応の暴走に至ることとなる。

反応が暴走した状態においては、温度や圧力の上昇も大きくなり危険ではあるが、最も危険なことは、反応生成物が熱的に不安定な場合に、これが熱により分解してしまうことである。化学物質の熱分解では、生成ガスのモル数が大きく、また高温ふん囲気下であるため非常に大きい圧力を発生することとなる。

化学反応や化学物質の熱的危険性を評価する際に、少量の試料で安全に測定が可能であり、また、測定に要する時間も短いことから示差熱分析 (DTA)、示差

走査熱量測定 (DSC) 等の手法が用いられることが多いが、これら熱分析は非断熱状態での試験法である。

ところが、実際の化学プラントで攪拌装置が停止した場合や化学物質を大量に貯蔵する場合においては、系が断熱状態になることが考えられ非断熱下での知見のみでなく断熱下でのデータも必要になってくる。すなわち、化学物質の反応や分解において、その反応熱や分解熱のほか、断熱下での発熱開始温度、温度上昇限界、温度上昇速度、発生圧力、圧力発生速度、最大の反応速度に達するまでの時間等が測定できれば、安全上の限界条件が予測でき、実際の設備の構造、操作条件、取扱量等を定める上で大いに役立つものと思われる。

反応を断熱下で行わせるためには、原理的には試料の温度上昇に見合うだけの熱を外部から与え、試料からの発熱が外部に逃げないように制御すればよい。しかし、数グラム以上の試料の発熱反応を調べる場合

\* 化学研究部, Chemical Safety Research Division

は、試料内部に温度勾配がついたり、発熱速度が大きくなって外部からの熱の供給が追いつかなくなったりして、断熱測定を精度よく行うことは、それほど容易ではない。

ここでは、米国のDow Chemical社により開発され同国のColumbia Scientific Industries社が商品化した断熱測定装置であるARC (Accelerating Rate Calorimeter) について、まず同装置の原理、及び、測定によって得られる知見等の概要を説明する。次いで、実際の生産プロセスの例としてニトロ化反応及びアミノ化反応を取り上げ、これらについてARCを用いて反応危険性の検討を行った結果を報告する。

### 3.2 ARCの概要

#### 3.2.1 原理

ARCの主な構成は、断熱を保持するための温度制御部とFig. 1に示すような試料を収納するジャケット部 (外径28cm, 高さ29cm) であり、ジャケットの中心に内容積約9mlの球形の試料容器を設置するようになっている。

試料からの発熱は、試料容器の表面に密着させた熱電対 (Nicrosil-Nisil) により検出する。そして、試料の温度上昇に見合うだけの熱をジャケット内のヒーターにより与えて試料からの熱が外部に逃げないようにする。また、同時にジャケット内の温度勾配もできるだけ小さくなるように制御され、系全体が断熱状態に保たれるように設計されている。

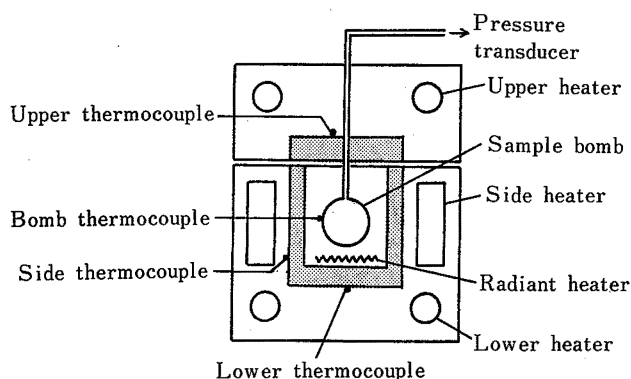


Fig. 1 Structure of the accelerating rate calorimeter  
ARCの概念図

断熱状態での試験法には、一般に反応が開始するまでに非常に長い時間がかかるものが多いが、ARCでは、以下のようにして所要時間の短縮を図っている。

まず、試料温度を容器の下方に設置されている放射熱ヒーターによりあらかじめ初期温度まで加熱しておき、全体が熱平衡に達するまでの待ち時間が経過してから発熱の有無を調べる探索過程に入る。その探索期間において自己発熱開始判定値を超える温度上昇が検出されない場合は、さらに放射熱ヒーターにより試料温度を数度上げ、同様な断熱下での過程を自動的に繰り返す (Fig. 2)。設定した自己発熱開始判定値を超える発熱現象が確認される (このときの温度を  $T_0$  とする) と試料容器の温度とジャケットの温度との差を  $0.05^\circ\text{C}$  以内に保ちつつ系全体の温度が断熱的に上昇していく。このように試料からの発熱が蓄積されるにつれて試料容器の温度が指数関数的に上昇して行き、最大の反応速度を経て断熱的な最高温度 ( $T_f$ ) に達する。

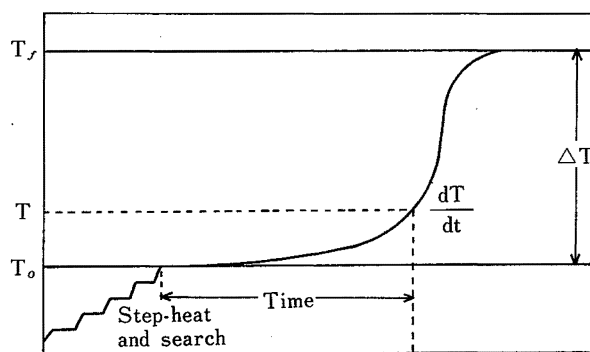


Fig. 2 Heat-wait-search operation of ARC  
ARCの断熱下における加熱 - 待機 - 探索の過程

通常のARC測定では、温度上昇速度が  $0.02^\circ\text{C}/\text{min}$  を超えた時に発熱現象が認められたと判定する。一方、DTAやDSCでの発熱検出感度は  $0.2\sim 1.5^\circ\text{C}/\text{min}$  でありARCの感度が非常に高いものであることがわかる。

なお、ARCでは、これらの熱的データとともに、試料容器内の圧力も圧力変換器によって同時に測定される。これらの発生圧力速度のデータから、実際の化学プラントにおける内圧の急激な上昇に起因する容器の破裂などの災害を防止するための有用な知見を得ることができる。

#### 3.2.2 反応速度因子

断熱下における  $n$  次反応による自己発熱速度は次の式で表わされる<sup>1)</sup>。

$$\frac{dT}{dt} = A \cdot \left( \frac{T_f - T}{\Delta T} \right)^n \cdot \Delta T \cdot C_0^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

ここに、 $T$ ：絶対温度， $t$ ：時間， $A$ ：頻度因子， $T_f$ ：断熱到達温度， $\Delta T$ ：断熱温度上昇， $C_0$ ：初期濃度又は初期重量， $n$ ：反応次数， $E$ ：活性化エネルギー， $R$ ：気体定数，である。

また、(1)式から発熱開始温度  $T_0$  における自己発熱速度  $m_0$  は、

$$m_0 = A \cdot \Delta T \cdot C_0^{n-1} \cdot \exp(-E/RT_0)$$

と表わすことができる。したがって、温度  $T$  における自己発熱速度は、次式のようにも書き表わせる。

$$\frac{dT}{dt} = m_0 \left( \frac{T_f - T}{\Delta T} \right)^n \cdot \exp\left(\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)\right) \dots\dots\dots(2)$$

いま、(1)式について

$$k^* = \frac{dT}{dt} \cdot \left( \frac{\Delta T}{T_f - T} \right)^n \cdot \Delta T^{-1} \dots\dots\dots(3)$$

とおくと、次の式が得られる。

$$\ln k^* = \ln C_0^{n-1} A - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(4)$$

$k^*$  は、 $n$  を適切に選べば実験値として求めることができるので、 $\ln k^*$  を  $1/T$  に対してプロットして直線関係が得られれば、その勾配等から  $E$ 、 $A$  の値を求めることができる。

### 3.2.3 最大の反応速度に達するまでの時間

発熱反応のプロセスにおいて、攪拌機が停止したような場合にどの位の時間で反応が暴走するか、また、冷却システムの故障等で温度が許容範囲を超えて上昇したときにどの位の時間で化学物質の爆発的な分解が生じるかを予測することは重要なことである。

最大の反応速度に達するまでの時間 ( $\theta$ ) は、反応が開始されてから最大の反応速度を示すまでの時間  $t_m$  と、ある温度  $T$  に達したときの時間  $t$  の差で表わされる。

$$\theta = t_m - t = \int_t^{t_m} dt = \int_T^{T_m} \frac{1}{\left(\frac{dT}{dt}\right)} dT \dots\dots\dots(5)$$

(1)式を(5)式に代入し、積分すると次のように  $\theta$  を求めることができる<sup>1)</sup>。

$$\theta = \frac{RT^2 C_p}{EQA} \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

### 3.2.4 試料容器による熱補正

これまでの議論では、試料の反応により生じた熱が

すべて試料を加熱することのみ使われているとしているが、ARCによる実際の測定では、発生した熱の一部が試料容器の加熱についやされることによる影響を無視出来ず、その補正を行う必要がある。

試料と容器について、熱力学的には次の熱平衡が成り立つ。

$$M_s \bar{C}_{vs} \Delta T_{AB} = (M_s \bar{C}_{vs} + M_b \bar{C}_{vb}) \Delta T$$

ここに、 $M_s$ ：試料の重さ， $\bar{C}_{vs}$ ：試料の平均比熱， $\Delta T_{AB}$ ：試料だけの場合の断熱温度上昇， $M_b$ ：試料容器の重さ， $\bar{C}_{vb}$ ：試料容器の平均比熱， $\Delta T$ ：実測の断熱温度上昇である。

したがって、

$$\Delta T_{AB} = \left( 1 + \frac{M_b \bar{C}_{vb}}{M_s \bar{C}_{vs}} \right) \Delta T \dots\dots\dots(6)$$

であり、この  $(1 + M_b \bar{C}_{vb} / M_s \bar{C}_{vs})$  が、試料容器による熱補正係数  $\phi$  である。

(6)式に示されたように、試料量が試料容器の重さに対して非常に大きい場合には、 $\phi \approx 1$  となり補正の必要はないが、ARCでは容器が比較的重い場合、測定結果を実規模の設備に適用しようとする場合には、この補正が重要となる。

たとえば、試料だけのときの断熱到達温度  $T_{is}$  は、

$$T_{is} = T_0 + \phi \cdot \Delta T$$

であり、初期発熱速度  $m_{0,s}$  は、

$$m_{0,s} = \phi \cdot m_0$$

であって、いずれも実測値より大きい。

さらに、試料のみの場合の最大の反応速度に達するまでの時間  $\theta_s$  は、

$$\theta_s = \theta / \phi$$

であって、実測値より短い。

## 3.3 ニトロ化反応

### 3.3.1 目的

ニトロ化反応は、発熱反応である上に生成するニトロ化物の熱危険性が高い場合が多い。

そこで、実際の生産プロセスにおいては、異常事態が発生した場合に備えて、緊急停止装置の設置、操作員への徹底した教育等の設備及び人的な面での対策が十分に施されている。そのため、反応が暴走を始めても、初期の段階で適切な対応がとられ、災害が未然に防がれることが多い。

ここでは、ニトロ化反応をあえて暴走させた場合に、どのような現象が観測されるかを ARC によって

検討した結果を報告する。

先にも述べたとおり、ARCによる測定は、断熱状態において行われる。これは、実際の生産プロセスでは、反応熱の除去が全く行われなくなってしまった極限的状况に対応する。

### 3.3.2 実験方法

反応は、硫硝混酸によるベンゼンのニトロ化とし、仕込み条件は、6章で記述する20l 容器による実験と対応させ、以下のとおりとした。

ベンゼン	1.52%	(22.3 wt%)
硝酸 (61%)	2.12%	(31.0 wt%)
硫酸 (98%)	3.19%	46.7 wt%)

なお、ベンゼン及び硫硝混酸は0℃の水浴中で冷却しておき、測定開始の直前に混合した。

試料容器は、内容積約9mlの Hastelloy C 製のものを用いた。測定時のふん囲気は、大気圧の空気とし、ふん囲気に加圧や不活性ガスによる置換は行わなかった。初期設定温度30℃、待ち時間10分、探索時間10分、自己発熱開始の検出感度を0.02℃/minとした。また、発熱が認められない時の段階的な上昇温度を5℃とした。

なお、ニトロ化合物は、その熱分解時の威力が大き

いため、試料容器の破裂を招くことが多い。そのため、本研究では、300℃を上限として測定を打ち切った。

### 3.3.3 実験結果

Fig. 3は、自己発熱速度の測定結果を示したものである。自己発熱開始温度は、42.6℃となっているが、実際には、より低い温度で発熱が開始している。これは、水浴中での0℃に冷却した状態から加熱によって初期設定温度である30℃に達した時には、既に発熱が始まっており、最初の待ち時間及び探索時間が経過する間に42.6℃まで温度が上昇してしまったためである。発熱開始後、自己発熱速度は、徐々に増大し一旦ピークを持ったのち減少する。このピーク温度の値は、80~120℃の温度領域で自己発熱速度の測定値にばらつきがあるため明確でないが90℃付近と思われる。また、そのときの自己発熱速度の値は3℃/min程度であるが、次第に減少している。160℃で最小となった自己発熱速度は、温度の上昇とともに再び増大し、256.7℃で最大値35℃/minとなる。その間に181.6℃が極大である肩ピークが認められる。なお、約280℃から、再び自己発熱速度が増大する傾向が認められるが、測定を300℃で打ち切った為、それ以上の温度で

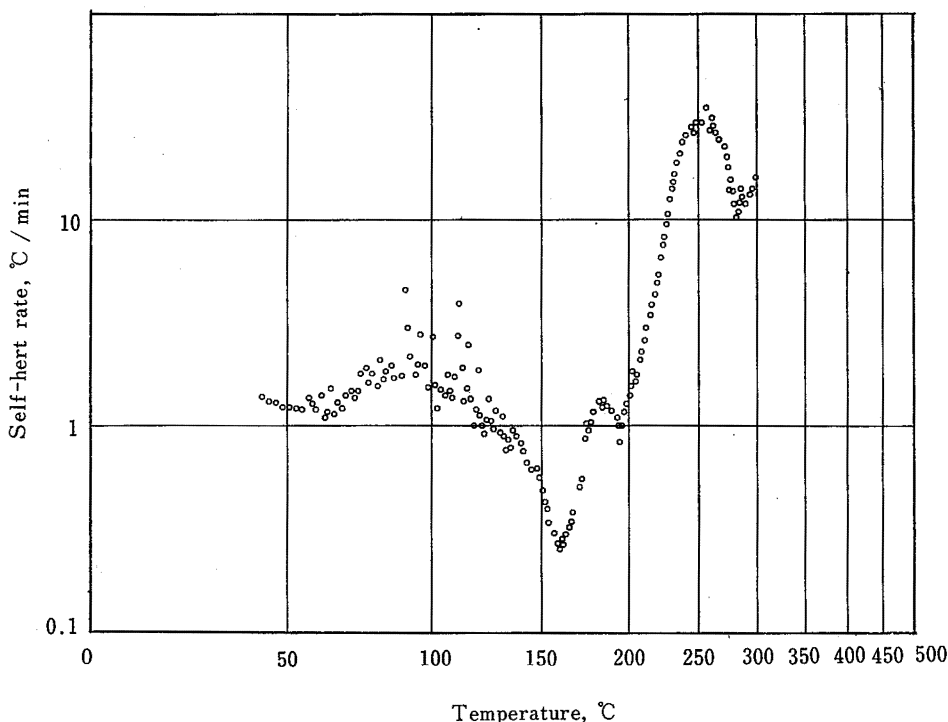


Fig. 3 Self-heat rate of the reaction of benzene with mixed acid by ARC  
ベンゼンと硫硝混酸との断熱下での反応における自己発熱速度

の挙動については不明である。

Fig. 4 は、発生圧力と温度との関係を示したものである。Fig. 5 の圧力発生速度と温度との関係にも示されているとおり、発生圧力は、発熱開始後150℃程度までは0.01~0.1kg/cm<sup>2</sup>/min程度でゆるやかに上昇するが、150~160℃付近では、その圧力上昇速度がその前後より大きくなっている。その後、圧力発生速度は、自己発熱速度と同様な傾向を示して増大し、最終的な発生圧力は140kg/cm<sup>2</sup>にまで達する。

Fig. 6 は、最大の反応速度に達するまでの時間を、試料容器による影響の補正を行わない場合(◇)と、式(6)の熱補正係数φにより補正を行った場合(○)について示したものである。150℃付近を境として曲線の傾きが大きく異なっており、その前後で違った反応が進行しているものと思われる。

Fig. 7, 8 は、それぞれ試料温度及び発生圧力の時間変化を示したものであり、測定開始後11分で発熱が検知され、194分の時点、すなわち発熱開始後3時間で温度が220℃を超えた頃から温度、圧力とも急激に上昇して危険な状態に至っていることがわかる。

#### 3.3.4 考察

Fig. 3 の自己発熱速度のプロットにおいて、発熱開

始から150℃付近までの発熱は、ベンゼンと硝酸を等モルで仕込んでいること、及び、ニトロベンゼンのジニトロ化の反応性がモノニトロ化の反応性と比較して格段に低いことから、主としてベンゼンのモノニトロ化によるものと考えて問題ないと思われる。

一方、256.7℃をピークとする発熱については、生成したニトロベンゼンの、ジニトロ化、熱分解、硫酸によるスルホン化と生成したニトロスルホン酸の分解という3つの可能性が考えられる。

これらのうち、ジニトロ化については、先に述べた理由により可能性は低いものと思われる。

Fig. 9 は、ニトロベンゼン1.2gのARC測定を行ったときの自己発熱速度を示したものであり、ニトロベンゼンの熱分解開始温度は291.2℃となっている。またFig. 10はニトロベンゼン1.19gを、硫硝酸によるニトロ化終了後の硫酸濃度に相当する73%の硫酸2.18gに溶解させARC測定を行ったときの自己発熱速度を示したものである。

Fig. 9 及び Fig. 10 を Fig. 3 と比較すると、Fig. 10 において169.5℃に肩ピークが認められ、また、最大の発熱速度が239.4℃で観測されており、Fig. 3 と類似した傾向を示している。

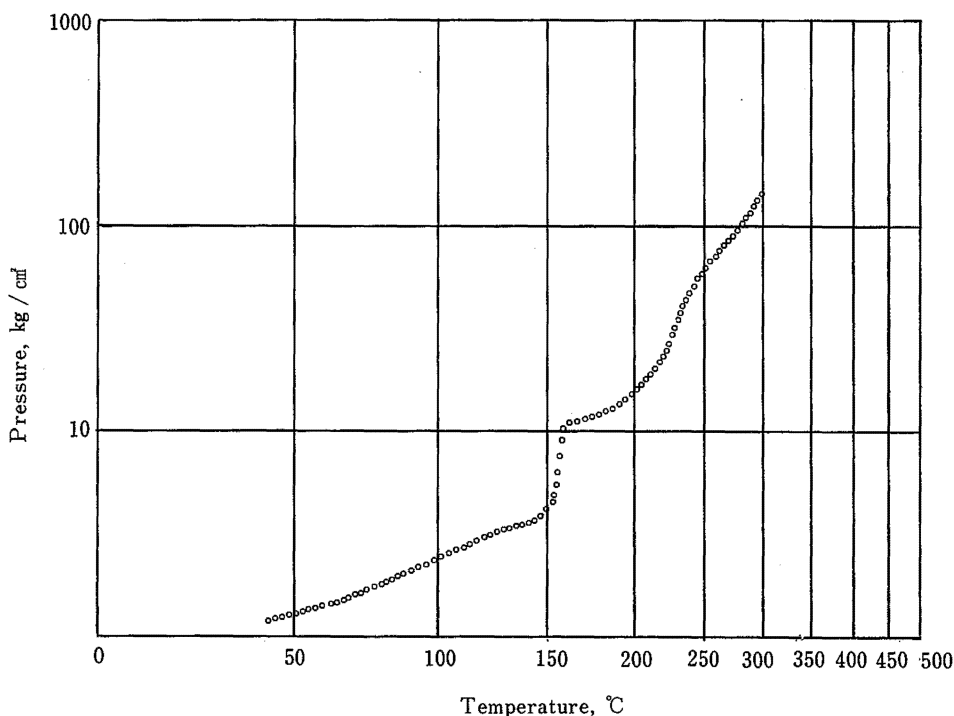


Fig. 4 Pressure increase in nitration of benzene with mixed acid by ARC  
ベンゼンと硫硝酸との断熱下での反応における発生圧力

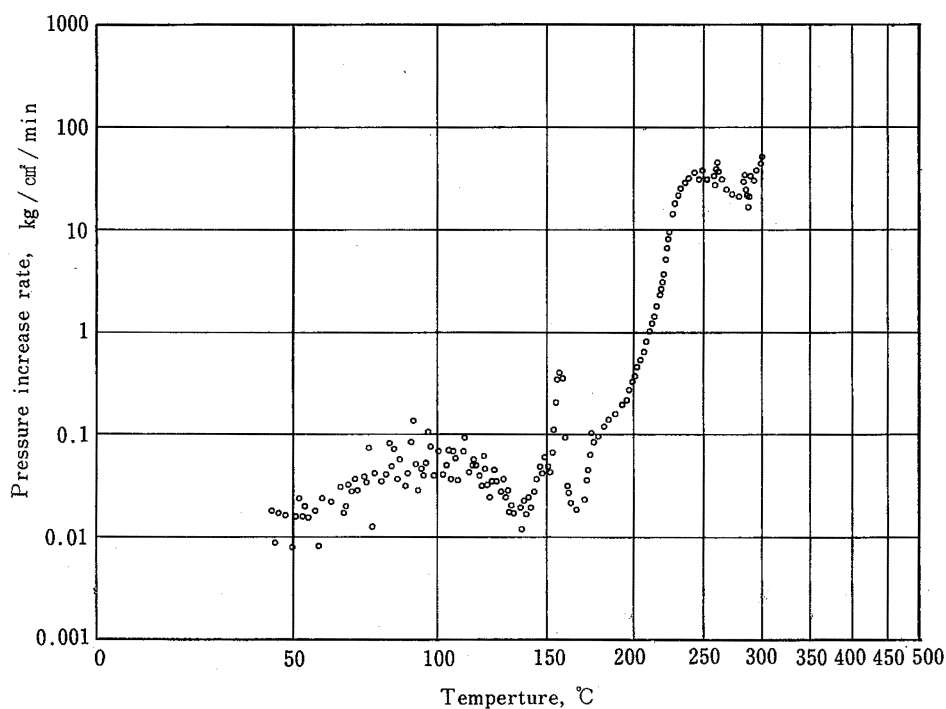


Fig. 5 Pressure increase rate of the reaction of benzene with mixed acid by ARC  
 ベンゼンと硫硝混酸との断熱下での反応における圧力発生速度

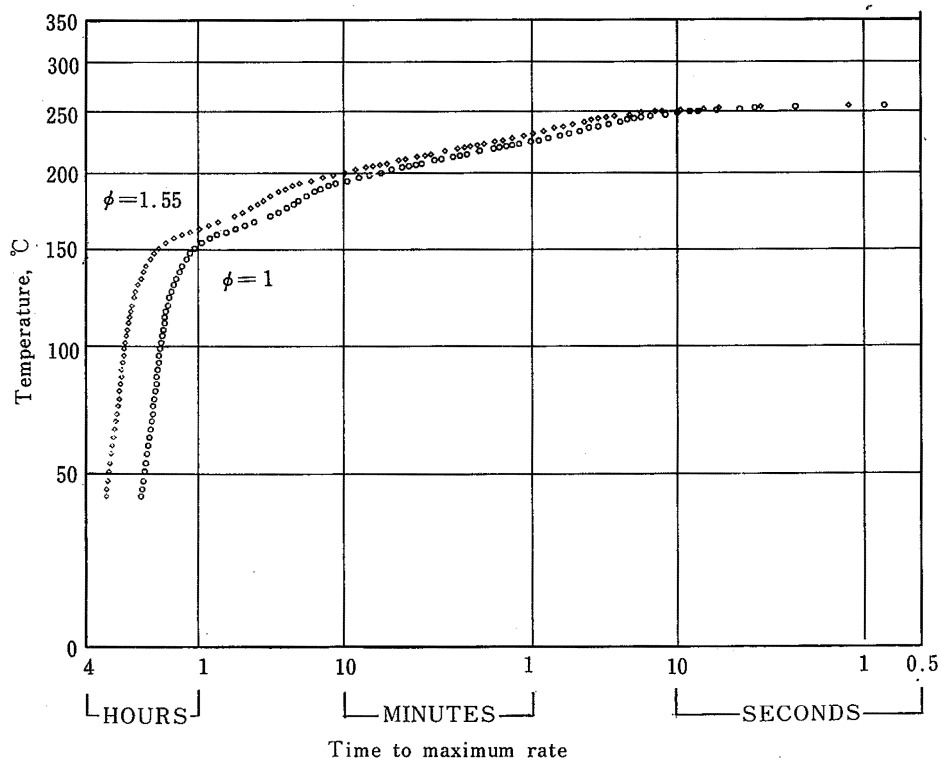


Fig. 6 The time to maximum reaction rate for the reaction of benzene with mixed acid  
 ベンゼンと硫硝混酸との断熱下での反応における最大の反応速度に至るまでの時間

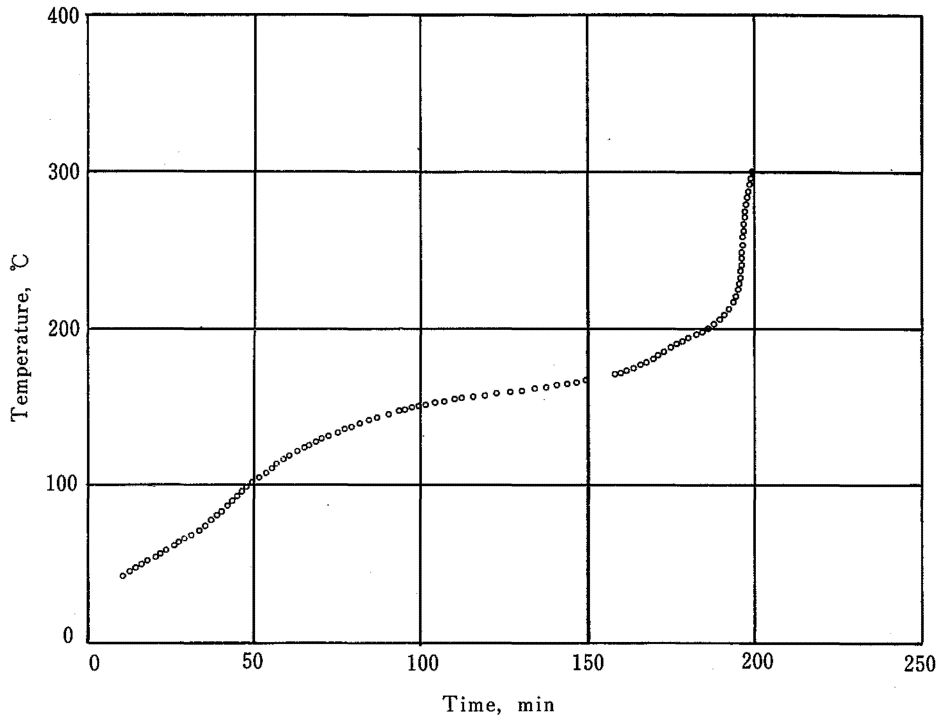


Fig. 7 Variation of temperature against time for the reaction of benzene with mixed acid  
 ベンゼンと硫硝混酸との断熱下での反応における温度の時間変化

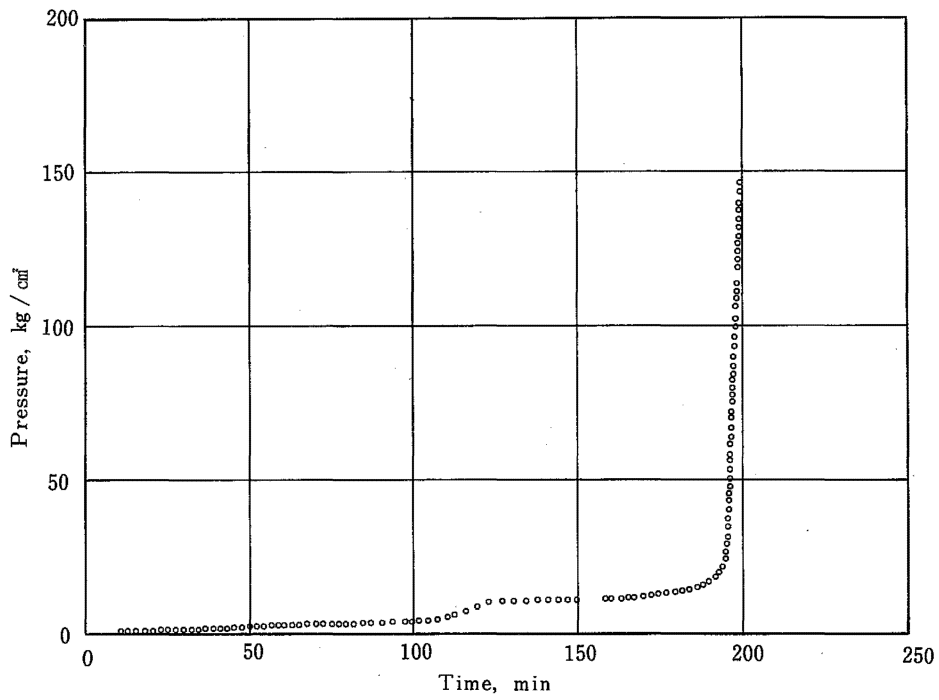


Fig. 8 Variation of pressure against time for the reaction of benzene with mixed acid  
 ベンゼンと硫硝混酸との断熱下での反応における圧力の時間変化

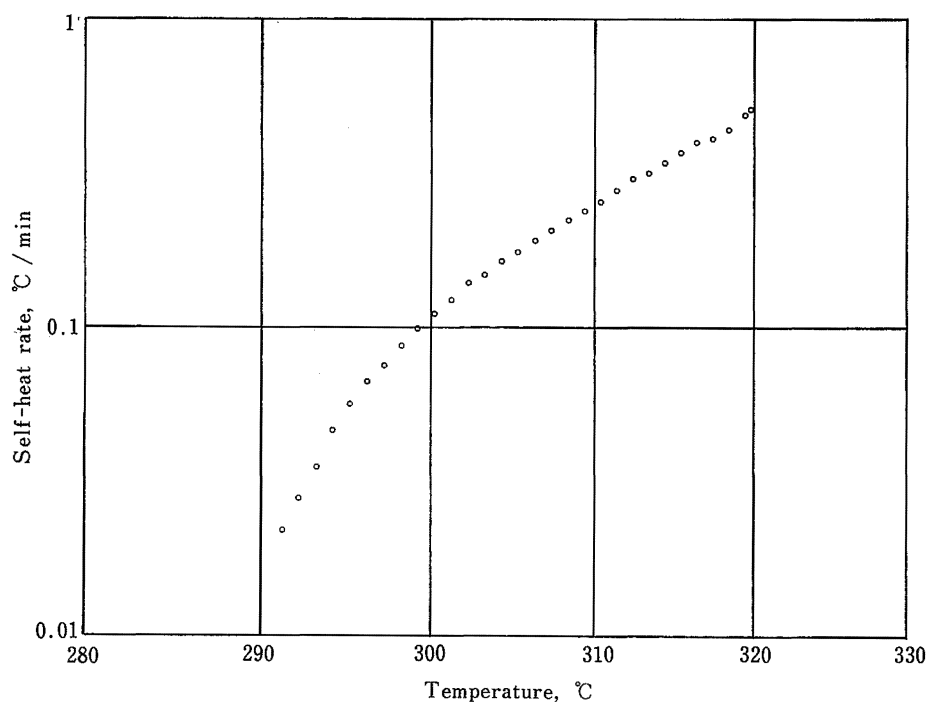


Fig. 9 Self-heat rate curve for the decomposition of nitrobenzene by ARC  
 ニトロベンゼンの断熱下での分解における自己発熱速度

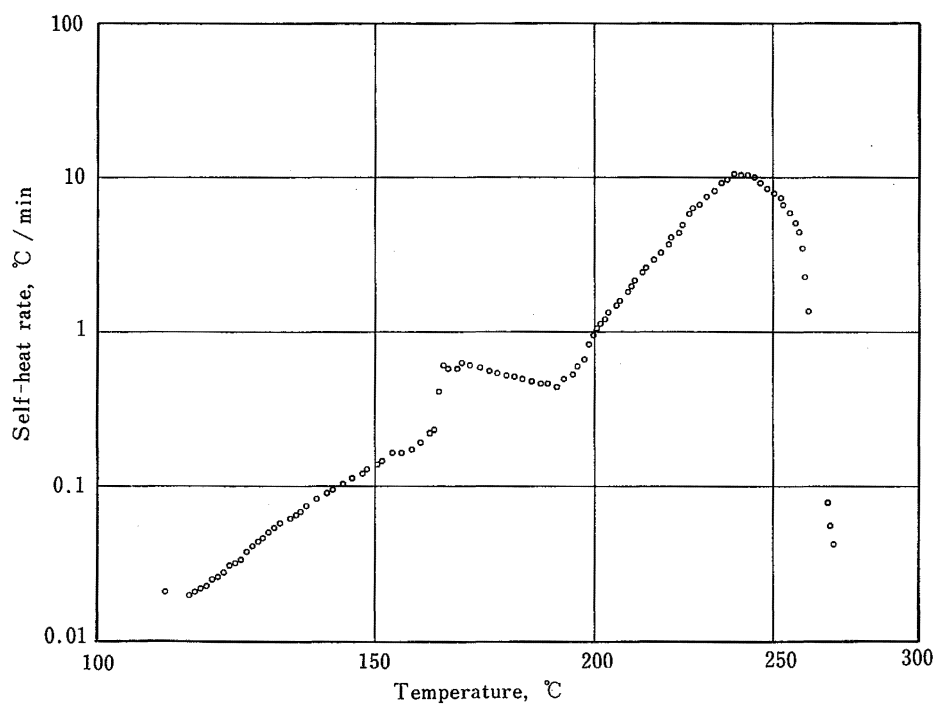


Fig. 10 Self-heat rate of the reaction of nitrobenzene with sulfuric acid by ARC  
 ニトロベンゼンと硫酸との断熱下での反応における自己発熱速度



したがって、先に挙げた可能性のうちでは、ニトロベンゼンと硫酸の反応及びその生成物の分解とによって256.7℃をピークとする発熱が認められていると考えるのが最も妥当であると思われるが、明確とするには反応の各段階での生成物の分析等のより詳細な検討が必要であろう。

また、3.3.3で既述の様に、ニトロ化反応が主となっている150℃以下の温度範囲では、暴走に至るまでの時間が数時間である。一方、生成したニトロ化物の反応ないしは熱分解が主となる150℃以上の温度範囲では、暴走に至るまでの時間が非常に短くなっており、反応が暴走することによる危険性よりも、暴走によって温度が上昇し、より熱的に不安定な反応ないしは熱分解を引き起こされる危険性の方が大きいことがわかる。

### 3.4 アミノ化反応

#### 3.4.1 目的

*p*-クロロニトロベンゼン（以下、PCNBと略称）をアンモニアによりアミノ化し

-ニトロアニリン（以下PNA）を合成する製法が工業的に行われている。

この反応において、原料のPCNBが加圧DSCによる

測定では発熱分解を示さないのに対して、生成物であるPNAは308℃から分解を開始し、600cal/gという大きな発熱量を示す<sup>2)</sup>。アミノ化反応自体が発熱反応であるため、暴走して温度が上昇することにより、熱安定性が原料より低下している生成物PNAの熱分解を引き起こすことが考えられる。

そこで、この反応系の熱危険性をARC測定によって明らかにすることを試みた。

#### 3.4.2 実験方法

32%のアンモニア水4.67gと1.03gのPCNBを試料容器内で混合し、直ちにARC装置にセットして測定を行った。試料容器はチタン製のものを用いた。測定時のふん囲気は、窒素ガスにより5kg/cm<sup>2</sup>に加圧したのちに大気圧に戻す操作を4回繰り返して空気を置換した。初期設定温度、待ち時間、探索時間、自己発熱開始検出感度、段階的な上昇温度及び測定打ち切り上限温度は、3.3のニトロ化の場合と同一とした。

#### 3.4.3 実験結果

自己発熱速度及び発生圧力をFig. 11, 12に示した。発熱は、166℃で開始し、201℃で一旦ピークを示した後210℃付近から再び発熱速度が増大して285℃で最大となる。この間、圧力もFig. 13の圧力発生速度曲線で

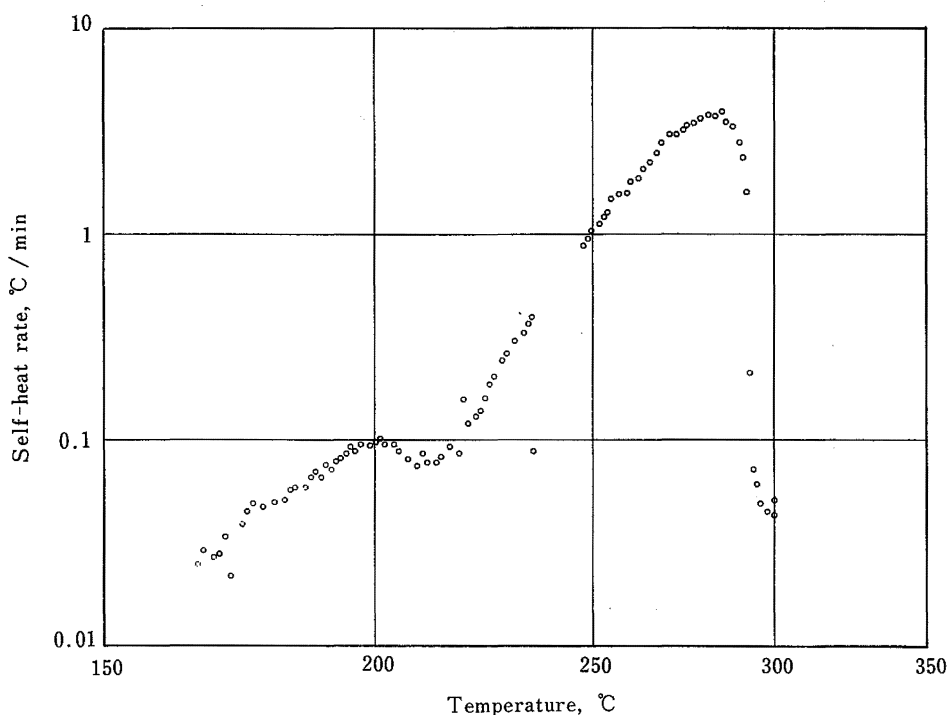


Fig. 11 Self-heat rate of the reaction of PCNB with ammonia by ARC  
*p*-クロロニトロベンゼンとアンモニアとの断熱下での反応における自己発熱速度

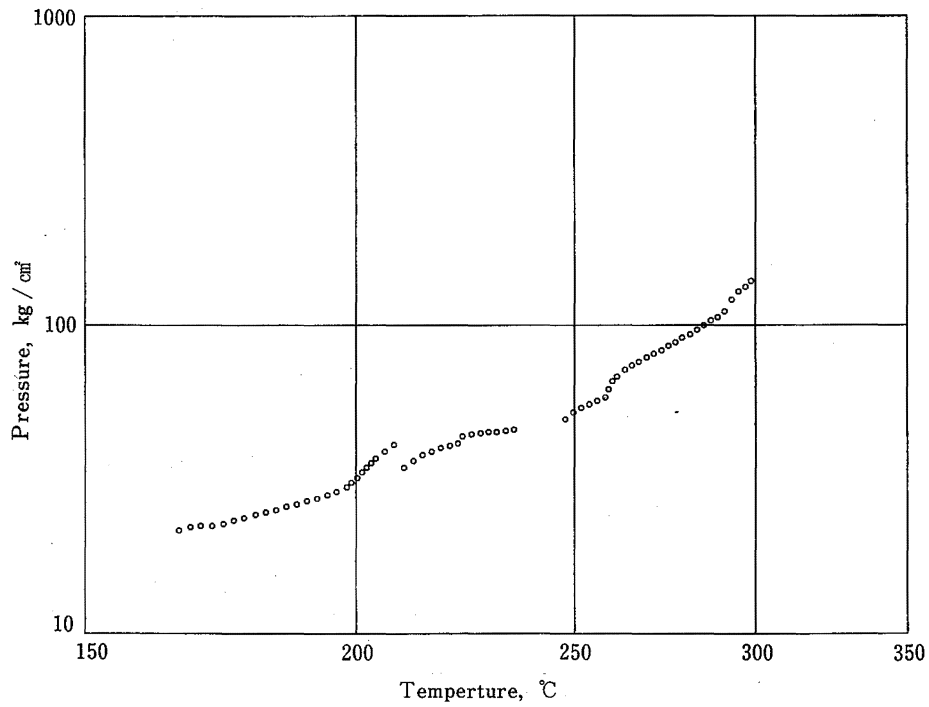


Fig. 12 Pressure increase in amination of PCNB with ammonia by ARC  
*p*-クロロニトロベンゼンとアンモニアとの断熱下での反応における発生圧力

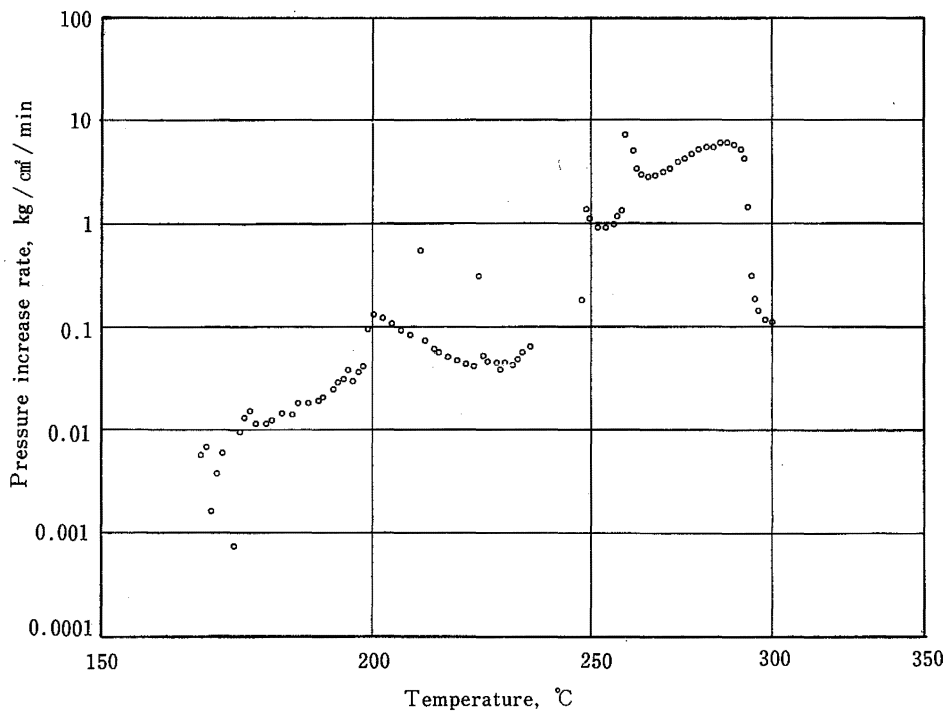


Fig. 13 Pressure increase rate of the reaction of PCNB with ammonia by ARC  
*p*-クロロニトロベンゼンとアンモニアとの断熱下での反応における圧力発生速度

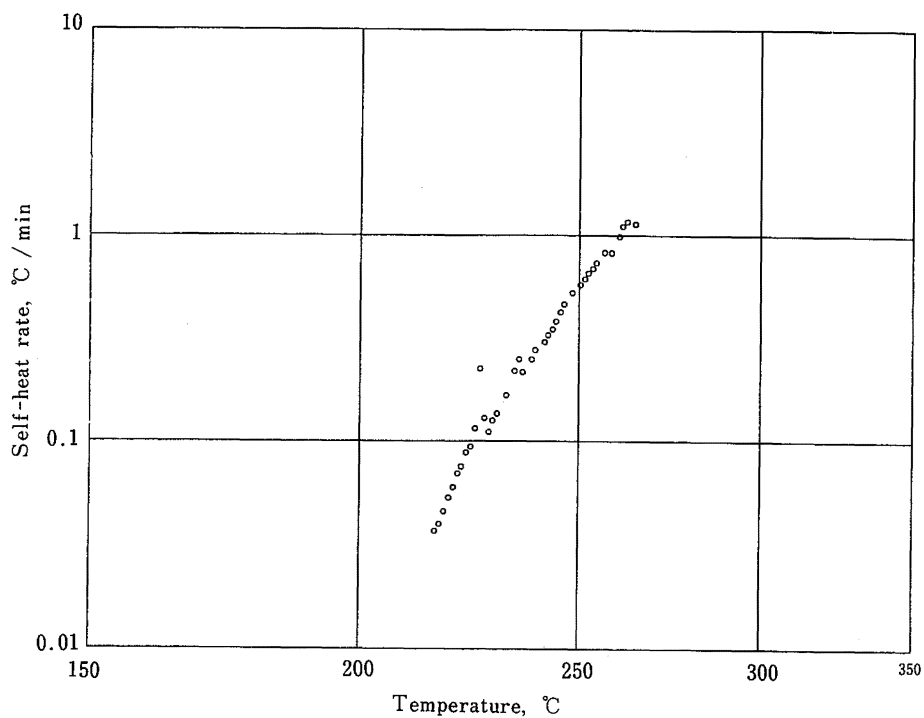


Fig. 14 Self-heat rate for the decomposition of PNA in ammonia in the presence of ammonium chloride  
*p*-ニトロアニリンのアンモニア水+塩化アンモニウム溶液中での断熱分解における自己発熱速度

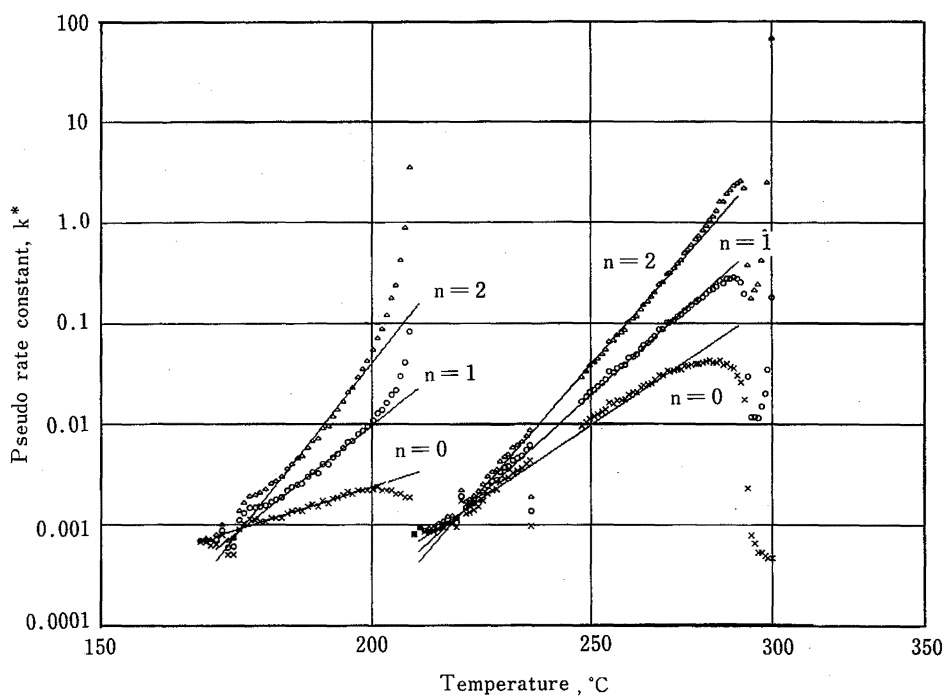


Fig. 15 Relations between temperature and the pseudo-rate constant  $k^*$ , for the reaction of PCNB with ammonia  
*p*-クロロニトロベンゼンとアンモニアとの反応における $k^*$ と温度との関係

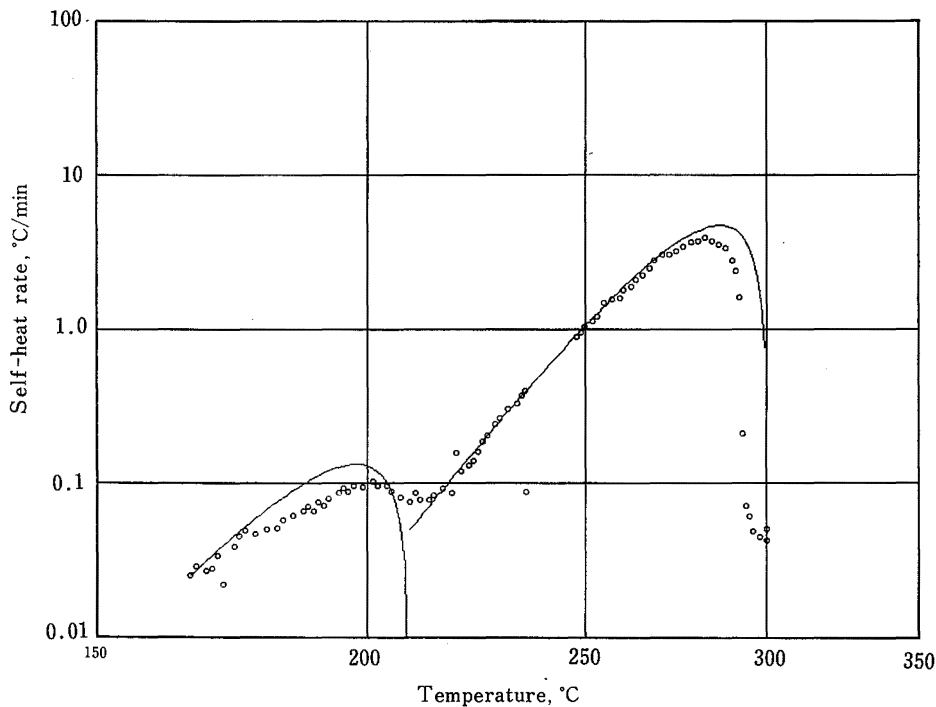


Fig. 16 Comparison of experimental results of self-heat rate for the reaction of PCNB in ammonia with theoretical curves  
 p-クロロニトロベンゼンとアンモニアとの反応における自己発熱速度の実測値と理論曲線との比較

示したとおり、温度と同様に上昇し、測定終了時には  $145\text{kg}/\text{cm}^2$  にも達する。

#### 3.4.4 考察

Fig. 14 は、PNA 生成反応終了時に相当する組成の溶液 (PNA: 1.00 g, 32%アンモニア水3.9 g, 塩化アンモニウム0.34 g) の ARC 測定を行ったときの自己発熱速度を示したものであり、発熱開始温度は  $220^\circ\text{C}$  で PCNB とアンモニア水を反応させた場合とよく一致している。

したがって、Fig. 11 の一段目のピークは、PNA の生成反応、二段目のピークは PNA の分解反応によるものであると結論づけられる。

二つのピークが分離されていないため、一段目のピークの終了温度と二段目のピークの開始温度が正確には決定できず、また、測定を  $300^\circ\text{C}$  で打ち切っているために二段目のピークの終了温度も不明であるが、二つのピークの境界を自己発熱速度が極小を示す  $209.11^\circ\text{C}$  とし、二段目のピークの終了温度を測定打ち切り温度である  $300^\circ\text{C}$  とし、各反応の反応速度因子の推定を試みた。

Fig. 15 は、一段目、二段目の各々のピークについて (3) 式の  $n$  の値を 0, 1, 2 とし  $k^*$  と  $1/T$  との関係を求め

たものである。その直線性の  $n$  による相違はあまり明確ではないが、 $n = 1$  としたときの  $E$  の値は一段目の PNA の生成反応が  $38.9\text{kcal}/\text{mol}$ 、二段目の PNA の分解反応が  $44.7\text{kcal}/\text{mol}$  となる。Fig. 16 は、これらの値を (2) 式に代入して自己発熱速度の計算値を求めたものであり、実測値と類似した傾向を示している。

#### 3.5 まとめ

本研究では、実際の化学プラントで攪拌装置が停止した場合等で、系が断熱状態になってしまったときの安全上の限界条件が予測でき、実際の設備の構造、操作条件及び取扱量等を定める上で有用であると思われる断熱測定について、ARC 装置を例として検討した。

まず、ARC 装置の原理及び得られる測定結果について説明した。次いで、ニトロ化及びアミノ化を例として、それらが暴走した場合の危険性について実験した。

その結果、現場では安全対策が講じられているために生ずることが少ない危険な状態における挙動を観測できることを確認した。

(平成元年 6 月 12 日 受理)

参考文献

- 1) D. I. Townsend, J. C. Tow, *Thermochim. Acta*,  
37,21 (1981)
- 2) 森崎 繁, 安藤隆之, 産業安全研究所安全資料,  
RIIS-SD-87, 1987