

2. 化学プロセスにおける反応暴走危険性の評価手法について*

安藤隆之**, 藤本康弘**, 熊崎美枝子**

2. A Survey on Evaluation Techniques of Reaction Runaway Hazards in Chemical Processes*

by Takayuki ANDO**, Yasuhiro FUJIMOTO** and Mieko KUMASAKI**

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

In this report, we have enumerated the factors to affect the balance of heat generation and dissipation in chemical processes, and compared the importance of each factor.

Subsequently, some evaluation equipments for the characteristics of chemical reactions, the most important factor of all, such as DSC(Differential Scanning Calorimeter), ARC (Accelerating Rate Calorimeter), RC1, and SuperCRC were introduced and the feature of each equipment was compared.

Finally, two examples of the application of evaluation equipments for investigation of reaction runaway accidents which occurred recently in Japan were shown.

Keywords; Runaway reaction, DSC, ARC, RC1, SuperCRC

1. はじめに

反応暴走とは、化学反応系において反応速度が制御不可能なほどに大きくなり、反応系内の温度、圧力などが急激に上昇して、事故や災害に結びつくような危険な状態となることである。

語義からは、反応自体は目的に沿った形で起こっているが、反応温度、攪拌速度、原料供給速度などの制御条件が規定値を逸脱したことにより、反応の過激な進行の制御が不可能となった場合が反応暴走である。しかし、一般には、予期していなかった反応が起きた場合なども含めて、化学反応が制御されない状態で進行するような事態が生じた場合は、反応暴走として扱う。

多くの化学反応で、反応速度定数 k は Arrhenius 式

$$k = k_0 \exp(-E/RT)$$

によって表される温度依存性を示すから、反応速度は温度の上昇に伴って加速的に増大する。

ここで、 k_0 は頻度因子、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

反応が発熱的である場合に、何らかの要因で温度が上昇しはじめると、反応速度が増大し、その反応熱によって更に温度が上昇するという循環によって温度が急激に上昇し、暴走することとなる。このような反応の暴走自体も危険なことであるが、暴走による温度の上昇によって起こる二次的の反応の方が、より大きな危険性を持ち、事故に結びつくことがしばしばある。例えば、暴走による温度の上昇のために生じる製品(反応生成物)や残存原料の熱分解は、大きな危険性を持つことが多い。その理由は、(1) 熱分解によるモル数の増加は、目的の反応によるモル数の変化より大きいことが多く、(2) 熱分解による生成物は原料や製品よりも低分子量で、気体状であ

* 平成 13 年 11 月 第 34 回安全工学研究発表会において一部発表

** 化学安全研究グループ Chemical Safety Research Group

ったり低沸点であったりすることが多いため、熱分解が生じると、反応暴走のみの場合よりもはるかに高い容器内圧力が生じやすいからである。

実際の反応系では、強制冷却や自然冷却によって冷却が行われている。冷却能力が充分であれば、何らかの要因で反応系の温度が上昇しはじめても、冷却速度を増すことによって容易に系を設定温度に引き戻すことが可能である。一方、冷却能力が不足していると、わずかな温度の上昇でも追従できずに反応暴走へと至ってしまう可能性が大きい。

したがって、化学反応が暴走に至る危険性の大小を検討する際には、反応速度や反応熱の大小といった反応そのものの特性のみでなく、冷却能力との兼ね合いを考慮する必要がある。

ここでは、まず反応暴走の可能性を判定するのに必要な因子を検討し、ついで化学反応に関する因子を評価するのに用いられる手法について概観する。最後にそれらの手法を実際の化学反応の暴走による災害の解析に適用した例を紹介する。

2. 反応暴走条件の判定に必要な因子

先に述べたとおり、化学プロセスにおいて行われる化学反応が暴走するか否かは、発熱と放熱とのバランスによって決定される。

したがって、化学プロセスにおける化学反応の暴走危険性を判定するためには、化学反応による発熱に影響する因子のみを検討するのではなく、冷却の効率に影響する因子も同時に検討する必要がある。

Table 1 は、これらの因子を分類して示したものである。化学的因子は、反応熱などの化学反応の性質に関係するものであり、活性化エネルギーなどの反応速度因子と反応熱などの熱力学的因子に分けられる。物理的因子は化学反応を行わせる条件及び物質や熱の移動に関係するものである。

Table 1 Factors required to assess the possibility of reaction runaway.

反応暴走条件の判定に必要な因子

化学的因子	反応速度因子	反応式, 反応次数, 頻度因子 活性化エネルギー等
	熱力学的因子	反応熱等
物理的因子	物性値	密度, 粘性係数, 比熱, 溶解度, 熱伝達率, 体膨張率, 拡散係数 表面張力, 潜熱, 蒸気圧等
	装置特性	伝熱面積, 伝熱係数, 攪拌効率等
	操作条件	反応温度, 冷媒温度, 流入速度, 流出速度等

なお、化学的因子と物理的因子とは独立したのではなく、反応の進行に伴って反応系の組成が変化して比熱が変化したり、逆に溶解度の変化によって反応速度式が変化する等、相互に影響を及ぼし合うものである。

これらの因子のうち、装置特性や操作条件は行う化学反応の特性に合わせて設計、設定するものである。また、物性値は個々の物質に固有のものであり、温度、圧力などの条件を与えれば、その値も定まる。

一方、反応速度因子や熱力学的因子は、化学プロセスの開発の段階で通常の反応温度付近においては測定されていても、反応が制御を失って温度が異常に上昇した場合の挙動や、想定していなかった副反応が生じた場合、さらには原材料や生成物が熱分解に至った場合については明かでないことが多い。

したがって、反応が暴走する可能性について検討するためには、さまざまな条件下での化学反応系の挙動を詳細に検討しておくことが最も重要である。

3. 化学反応の危険性評価のための試験装置

化学反応の危険性を評価する際には、化学物質単独での熱危険性評価用の装置を化学反応に適用する場合と、最初からその目的で設計された装置を用いる場合とがある。

前者の代表的なものが示差走査熱量計 (DSC) や加速速度熱量計 (ARC) であり、後者には反応熱量計 (RC 1) や小型反応熱量計 (SuperCRC) などがある。

3.1 示差走査熱量計 (DSC)^{1), 2)}

DSC (Differential Scanning Calorimetry) に使用する試料容器を実際の反応容器と見立て、原料や触媒を入れて測定することによって、反応による吸発熱の状況や、反応が暴走した場合の危険性をある程度評価することができる。

その際には、溶媒や原料などが試料容器から蒸発するのを抑制するために、密閉容器を使用したり、雰囲気を加圧したりすることが必要となる場合がある。また、実際のプロセスでグラスライニングの反応容器を用いているような系を対象とする場合には、試料容器との反応を避けるためにガラス製、金製あるいは金メッキを施した試料容器等を使用する必要がある。

DSCによる反応危険性の測定では試料の量が微小であるため、予め反応原料の混合物を調製し、そこから少量の試料を分取して試料容器に移す。そのため、反応性の高い系では、測定を開始する前にある

程度反応が進んでしまうことがある。また、混合物が均一な液体とならない場合には、試料を分取する位置によって組成が異なる恐れがある。さらに、DSCでは、試料の攪拌を行うことができないため、測定中に二層に分離したり触媒が沈殿して反応の様相が本来の状態と異なってしまうことがある。

DSCは、極めて少量の試料で簡便かつ安全に発熱開始温度や発熱量の測定を行える装置であるが、化学反応の危険性評価に用いる際には上記の様な点に留意する必要がある。

3.2 加速速度熱量計 (ARC)^{1), 2)}

ARC (Accelerating Rate Calorimeter) の試料容器の容積は約 9 ml と比較的大きく、また耐圧も高いので、実際に近い条件で数g程度の反応原液を断熱条件下で反応させ、反応暴走を起こさせることが可能である。

しかし、ARCにおいても、全ての原料や触媒を予め混合してから試料容器に仕込む必要があり、反応性が高い場合には、測定開始前に反応がある程度進行してしまう恐れがある。

また、内容物の攪拌ができないため、二層に分離したり触媒が沈殿したりする恐れがある。最近のモデルでは攪拌機能を備えたものもあるが、攪拌子を外部からマグネチックスターラーで駆動する方式のものであって、その攪拌能力はそれほど高くない。また、試料容器の重量がさらに大きくなり、必要な熱補正の程度も大きくなってしまう。

ARCによって化学反応の危険性を評価しようとする際には、以上の様な点に留意する必要がある。

3.3 反応熱量計 (RC1)

RC1は、Mettler Toledo社 (スイス) によって開発

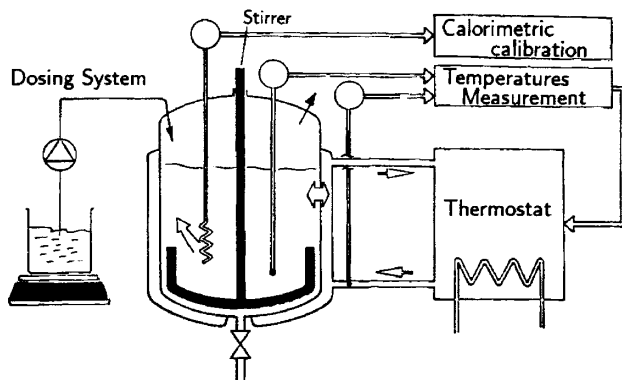


Fig. 1 Schematic showing of RC1.
反応熱量計RC1の概要

された反応熱量計の商品名であり、反応における熱の発生挙動に関する計測を行い、化学プロセスの安全性予測やスケールアップにおける最適化条件の設定などに用いることを目的に開発されたものである。装置の概要をFig. 1に示す。

反応容器は内容積 2 L のガラス製で、熱電対、校正用のヒーターおよび攪拌棒が挿入されている。容器外壁は二重 (ジャケット) になっており、高温タンクと低温タンクの二つのタンクから供給されるシリコンオイルを混合して所望の温度にし、循環させることによって反応液の温度を制御するようになっている。

温度制御方法としては、反応液温度制御、ジャケット温度制御 (ジャケットに流入する前のシリコンオイルの温度を所定の温度に制御する方法) 及び断熱制御の 3 方式が可能である。蒸留オプションを取り付けることによって蒸留や環流などの操作を行うこともできる。

測定データの解析により、反応熱量、熱発生速度、比熱、総括熱伝達係数、断熱温度上昇などを知ることができる。

RC1は、小型バッチ反応器と呼んで差し支えない構成となっており、実プロセスと同様な操作を行うことができる。

一方、反応容器の容量が大きい上に耐圧仕様となっていないため、実験の安全性には十分に留意する必要がある。種々の安全システムが装備されているが、事前にDSC等で予備的試験をおこなっておくことが望ましい。

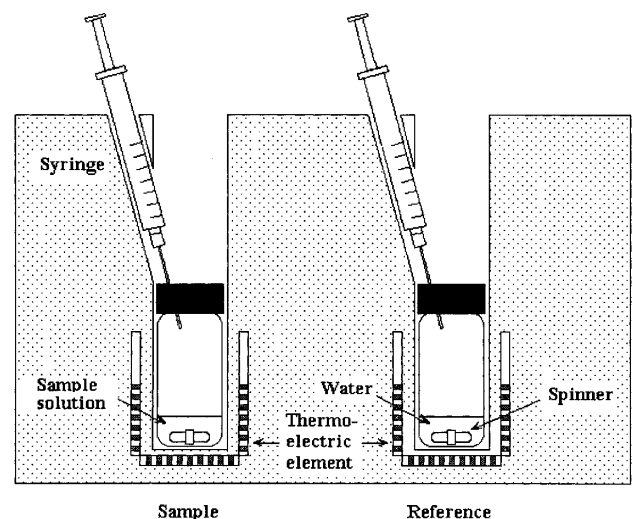


Fig. 2 Schematic showing of RC1.
反応熱量計RC1の概要

3.4 小型反応熱量計 (SuperCRC)

SuperCRCは、OmniCal社（米国）製の小型反応熱量計の商品名であり、試験管サイズの反応容器を用いて攪拌、混合及び反応中の試料添加などで発生する熱流束を測定することができる。Fig. 2 に試験装置の概略を示す。

この装置では、加熱槽中に静置した反応容器中にはほかの化学物質や反応開始剤などを測定途中で注入することができ、内蔵されたマグネチックスターラーによって反応溶液の攪拌が可能であることから、実際の装置と同様な手順で反応による熱発生挙動を計測することができる。RC 1 と同様な目的で開発された装置であるが、試料量が最大 16 mL程度と少量であるため、より簡易に試験を行うことが出来、危険性も少ない。

4. 化学反応危険性の評価例

3. で示した装置を化学反応危険性の評価に用いた例を以下に示す。

4.1 過酸化水素と金属塩化物との反応危険性評価例³⁾

平成 11 年、東京都で過酸化水素水溶液を運送中のタンク車が爆発する事故が発生した。事故を起こしたタンク車は内部が二槽に分かれており、通常はそれぞれの槽に塩化第二鉄水溶液と塩化第二銅水溶液とを入れて運搬していた。過酸化水素を運ぶのは事故当日が初めてであった。過酸化水素水溶液をタンク車に移す前に、塩化第二鉄を運ぶ方の槽に少量入れてみたところ白煙を生じたので止め、塩化第二銅を運ぶ方の槽では異常がなかったため、そちらに積み込んだ。出発してから 2 時間後、高速道路を走行中に白い煙が吹き出し、ついには爆発に至った。

その原因について検討するため、過酸化水素水溶液と塩化第二鉄および塩化第二銅との反応危険性を小型反応熱量計SuperCRCを用いて評価した。

用いた試料は、過酸化水素 31 %水溶液（三菱ガス化学製）である。また、塩化第二銅（二水和物）及び塩化第二鉄（六水和物）は、和光純薬製の特級試薬を水溶液とし、適宜濃度を調整した上で用いた。

測定に用いた過酸化水素水溶液はおよそ 1 gとし、あらかじめ加熱槽中に静置して 20 °C に保持した。注入する塩化第二鉄及び塩化第二銅水溶液は 0.1 g とした。添加は熱流束測定開始より 5 分後とした。また、添加の前後 30 秒間攪拌を行った。

Fig. 3 は、過酸化水素の分解に及ぼす塩化第二鉄と

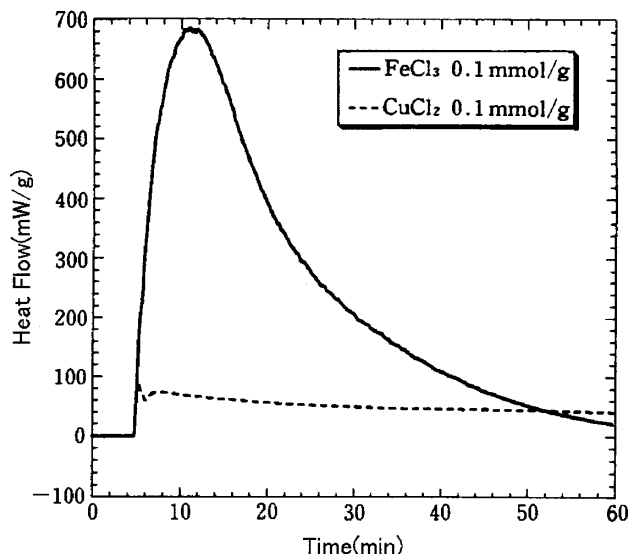


Fig. 3 Effects of metal salts on the decomposition of hydrogen peroxide.
過酸化水素の分解に及ぼす金属塩の影響

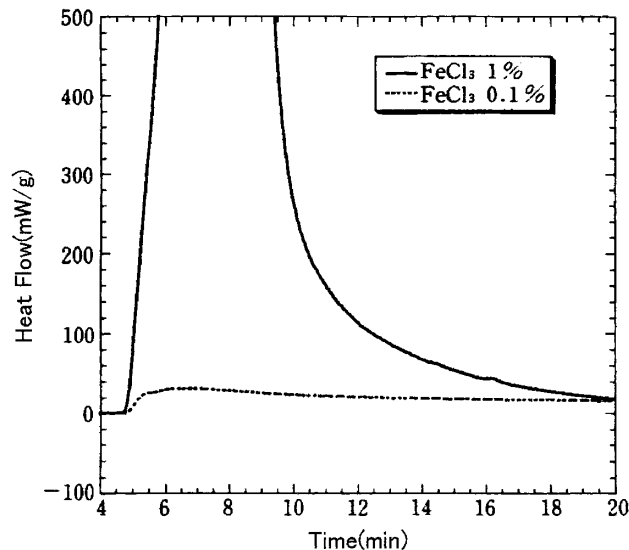


Fig. 4 Effects of ferric chloride concentration on the decomposition of hydrogen peroxide.
過酸化水素の分解に及ぼす塩化鉄(Ⅲ)濃度の影響

塩化第二銅の影響を比較したものである。比較のために、塩化第二鉄と塩化第二銅の水溶液濃度は、いずれも同じ 0.1 mol/gとした。Fig. 3 の縦軸は過酸化水素水溶液質量当たりの熱流束であり、横軸は時間である。塩化第二鉄水溶液を添加した場合は、加えた直後に最大熱流束を記録し、その後はほぼゼロで安定した。一方、塩化第二銅水溶液を加えた場合では、塩化第二鉄と比較して発熱量は小さいがなかなか減少せず、測定中発熱が継続した。

Fig. 4, Fig. 5 は、それぞれ過酸化水素水溶液に

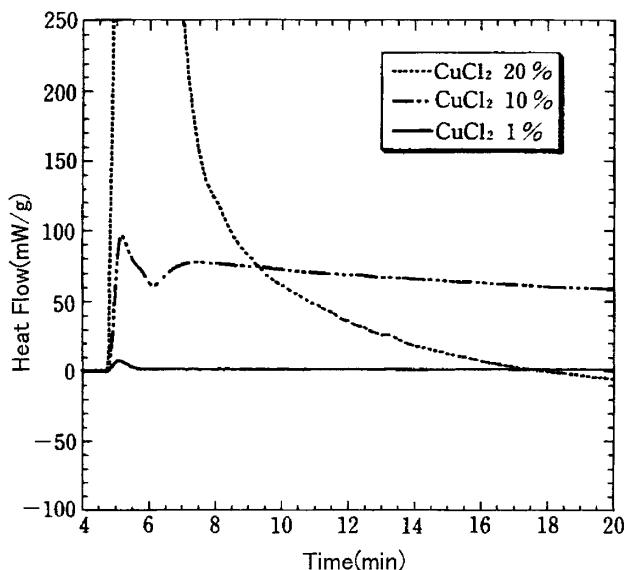


Fig. 5 Effects of cupric chloride concentration on the decomposition of hydrogen peroxide.
過酸化水素の分解に及ぼす塩化銅(Ⅱ)濃度の影響

塩化第二鉄及び塩化第二銅水溶液を加えたときの濃度による発熱挙動の変化を測定した結果である。塩化第二鉄・塩化第二銅のいずれについても反応速度は加える水溶液の濃度に影響されることが分かる。また、塩化第二鉄では1%の濃度で10 W/g以上の熱流束を記録するが、塩化第二銅では同程度の発熱には20%の濃度が必要であることが分かった。

以上のことから、塩化第二鉄は過酸化水素の分解を促進する効果が大きく、低濃度でも大きな発熱を示すのに対し、塩化第二銅は塩化第二鉄より反応性は低いものの、長時間継続して過酸化水素の分解を促して行くことが明らかとなった。

したがって、この事故の場合には、事前に少量の過酸化水素水溶液を塩化第二銅を運ぶ方の槽に入れたときには何事も起きないように見えたが、運送中に徐々に分解反応が進み爆発に至ったものと推定された。

4.2 ヒドロキシルアミンと金属イオンとの反応危険性

平成12年、群馬県においてヒドロキシルアミンの蒸留設備の爆発災害が発生し、大きな被害をもたらした。

ヒドロキシルアミンは鉄等の金属によって分解が促進されることが知られている。この災害の場合にも特殊加工はしてあるもののステンレス製の配管等が用いられており、金属との反応性を検討する必要がある。

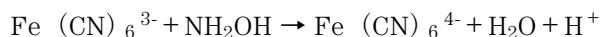
ステンレス製及びガラス製の試料容器を用いた示

差走熱量計(DSC)による測定結果から、ヒドロキシルアミンの発熱分解はステンレス中の鉄等の金属によって促進されることが確認された⁴⁾。

DSCによる測定ではガラス製容器を用いても測定開始前にヒドロキシルアミンに鉄イオン溶液を添加した時点で反応が開始してしまうため、後から鉄イオン溶液を添加することが可能な小型反応熱量計SuperCRCによる検討を試みたところ、鉄イオン水溶液(鉄ミョウバン水溶液)濃度が高いほど発熱速度及び発熱量が大きく危険であることが分かった⁴⁾。

Fig. 6は、添加する鉄の形態の影響を比較するためにヒドロキシルアミン50 wt%水溶液に Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の各1000 ppm水溶液及び鉄粉を加えたときの発熱挙動を小型反応熱量計SuperCRCで測定した結果である⁵⁾。

Fe^{3+} 、 Fe^{2+} を加えた場合には急激な発熱を示したのに対して、鉄粉では微小な発熱が観測されるのみであった。一方、安定な錯体である $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の場合には希釈熱が観測されるのみであったが、投入後の反応溶液が黄色から無色に変わることから以下の酸化還元反応が起きていることが分かる。



この反応は穏やかであり、生成した $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ はヒドロキシルアミン中に安定して存在している。

以上の結果から、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} イオンの場合にはヒドロキシルアミンの分解を大きく促進するのに対して、Fe粉や安定性の高い $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 錯体の場合に

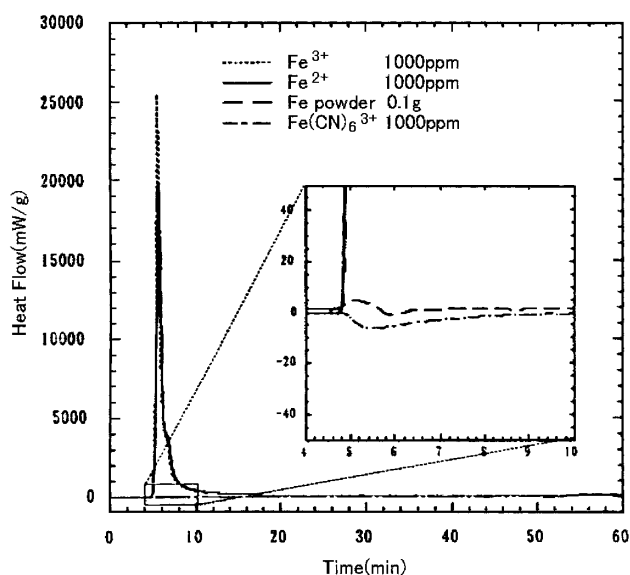


Fig. 6 Effects of ionic state of iron on the decomposition of hydroxylamine(50wt% aq)
ヒドロキシルアミン50wt%水溶液の分解に及ぼす鉄の形態の影響

はほとんど発熱が認められないことが明らかとなったので、この災害の原因として、フリーな鉄イオンの濃度が異常に上昇した可能性を検討する必要があることが判明した。

5. まとめ

化学反応プロセスにおいて反応の暴走が生じるか否かは、化学反応熱による加熱と周囲への放熱による冷却とのバランスによって決まる。

ここでは、両者のバランスに影響する因子を列挙し、それぞれの重要性について検討した。

ついで、最も重要である化学反応自体の挙動を評価するための評価装置の例としてDSC, ARC, RC 1, SuperCRCを挙げ、それぞれの特徴について比較した。

最後に反応危険性評価装置を用いて最近の事故の要因解析を行った例を2つ示した。

1つは過酸化水素と金属塩化物との反応危険性について検討したものであり、もう一つはヒドロキシルアミンと鉄イオンとの反応危険性に関するものである。

参考文献

- 1) 森崎繁・駒宮巧額・内藤道夫, 反応性物質の熱安定性に関する研究－熱分析及び断熱測定－, 産業安全研究所特別研究報告RIIS-SRR-83-1 (1983).
- 2) 森崎繁・安藤隆之, 化学物質の熱危険性の解析と予測, 産業安全研究所安全資料RIIS-SD-88 (1988).
- 3) 松井英憲・安藤隆之・熊崎美枝子, 首都高速道における過酸化水素積載タンク車の爆発, 安全工学, 41-2, 114-118 (2002).
- 4) ヒドロキシルアミン等の爆発危険性と安全な取扱いについて, 産業安全研究所安全ガイドNIIS-SG-NO.1 (2001).
- 5) 熊崎美枝子・藤本康弘・安藤隆之, ヒドロキシルアミン類の分解に及ぼす鉄イオンの影響, 第34回安全工学研究発表会講演予稿集, 79-80 (2001年11月).

(平成14年9月6日 受理)