

4. 液・液不均一系のバッチ反応における攪はん速度と発熱速度の関係*

藤本康弘**

4. A New Prediction Method of Heat Release Rate for Heterogeneous Liquid-Liquid Batch Reactions with the Agitation Speed*

by Yasuhiro FUJIMOTO**

Abstract : Some industrial explosions, which occurred on the heterogeneous liquid-liquid reaction process, have been reported. To progress such reaction smoothly, reactants need to be mixed well by mechanical agitation. And it is the failure of controlling the mixing that causes unusual reaction and sometimes leads a runaway situation.

An objective of this study is to simulate accident stories on heterogeneous batch reactions which are caused by the inappropriate mixing condition. The example is a liquid-liquid two-phase heterogeneous reaction of which rate is controlled by only agitation speed for mixing. That is, the faster mixing speed makes the bigger reaction rate. In this case, the accident could be triggered by the faster agitation speed than that in the former successful batch. Such a change might be decided due to improving productivity by the faster reaction. As the result, the reaction temperature could finally achieve to the boiling point and the bubbling could start. After that, the slower agitation couldn't make the reaction rate smaller any more because the bubbling could stir up the reactants instead of the mechanical stirrer.

First of all, to simulate such an accident, the heat release rate in the heterogeneous reaction must be estimated under any mixing condition.

In this paper, in order to predict the heat release rate at any time, the method, which could lead the equation to predict it, was proposed using an empirical equation of time versus particle size with the experimental results from a Reaction Calorimeter RC1. The hydrolysis of anhydride was selected as a model reaction, whose reaction rate is suitable to do it.

It was proposed that the experimental data in the liquid-liquid heterogeneous reaction, in which agitation speed would change time and time again, could be summarized with Qr/ϕ value. The fitted parameters would be useful to simulate the similar reaction. Furthermore, it was also proposed that, when the agitation speed increases instantly, the Qr on the faster speed is predicted from the evaluation of the ratio Qrs with the ratio of the lower and the faster speed, which could support to run the simulation.

Keywords; Reaction calorimeter, RC1, Heterogeneous liquid-liquid reactions, Simulation

* 平成 13 年 11 月 APSS2001において、本研究の一部を発表した。

* 平成 14 年 3 月化学工学会 第 67 年会において、本研究の一部を発表した。

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

1. はじめに

化学プロセスの中でも、液-液不均一反応プロセスにおける爆発災害がこれまでにいくつも発生している¹⁾。それらの災害は、機械的な攪はん操作に何等かの不具合が生じて、プロセス中の反応がスムーズに進まなくなったことを原因のひとつとして、引き続いて反応が暴走状態におちいることによって発生している。したがって、いろいろな攪はん条件における発熱挙動を明らかにすることが、同種災害の再発防止に有効と考えられる。

本研究では、不適切な攪はん条件に起因して生じうる不均一反応下における災害のシナリオを明らかにすることを目的として、いろいろな攪はん速度における液-液不均一反応の反応速度（発熱速度）の時間変化を計算で予測する手法について検討した。当災害事例は、液-液不均一反応プロセスで生じた爆発事故であり、その反応は拡散律速であった。発災プロセスでは、最初から全原料をバッチ反応器に仕込んでおき、2層に分離した内容物を攪はんすることで反応を進行させていた。まず、攪はん速度を速めて、2液間の接触面積を増大させることで、反応速度を大きくし、反応温度が充分なところまで上昇したあとは、攪はん速度をコントロールして、混合状態を変えて反応速度を制御していた。災害は現場での操業開始 2 バッチ目で発生した。その原因としては、成功した 1 バッチ目の反応条件を以下のように変更したことではないかと推定される。

- 1) 反応初期の設定温度を高くした。
- 2) 攪はん速度の制御シーケンスを変更した。
(反応を抑制するために、攪はん速度を緩めたり停止させる時の制御温度をより高く設定した。)
- 3) 反応器への最初の仕込み量を増やした。

以上の結果として、1 バッチ目と異なって、反応温度がより上昇して、溶媒の沸点、もしくは、それに近い温度まで達してしまったのではないかと推定される。一旦沸点に達してしまうと攪はん速度を遅くしたり停止したとしても、バブリングによって、あるいは、沸点まで達しなかったとしても、温度の上昇に伴う熱対流が激しく生じて、反応系内の2層の分散が行われてしまうと考えられる。そのため反応が期待したように減速せず、結果として暴走状態となる。その後のプロセスとしては、内圧と反応温度の上昇が進行し、反応容器の破裂とともに溶

媒による蒸気爆発が生じたというストーリーが考えられる。

以上のストーリーをシミュレートするには、まず攪はん速度の関数として、不均一反応の反応速度を計算する予測式が必要となる。これまで不均一系の反応速度を予測する試みはいくつか行われてきており、例えば、反応速度の最大値を攪はん速度から予測する式が提案されている^{2), 3)}。そこでは、拡散律速を仮定して、2層の界面積と反応速度が比例するという前提で予測が試みられている。また、本研究と目的を同じくして、反応速度の時間変化の予測式を提案している研究⁴⁾も見うけられるが、それは、上記の反応速度の最大値を攪はん速度から予測する式を拡張して時間変化を予測するものであり、ここでは平衡状態での粒子径の予測式を利用している。実際の系では、通常平衡状態に達するまで数時間のタイムスパンがあることを考えると、その拡張には多少疑義がある。

ここでは発熱速度の時間変化予測を行うにあたって、平衡にいたるまでの粒子径の時間変化を示す経験式を拡張して予測を試みた。

2. 実験

2.1 実験装置

実験には、模式図 (Fig. 1) に示すような 2 リットルのガラス製円筒形反応容器を持つ反応熱量計を用いた。容器は、加熱冷却のためのジャケットに覆われており、温度センサー、校正用ヒーター、還流装置が設置されていて、ガラス製のアンカータイプの攪はん翼で内容物が混合され、別途定量ポンプにて薬品の注入が可能となっている。

温度センサーは、反応容器内、ジャケット液出口、及びコンデンサの冷却水の入口と出口についており、その温度データを以後の解析に利用した。

2.2 実験手順

ここでは、不均一反応の分散相として、n-無水酪酸、連続相として水酸化ナトリウム水溶液を選択し、その加水分解反応を検討した。分散相には市販の n-無水酪酸の特級試薬をそのまま 158.2 g 用い、また、連続相は、水酸化ナトリウムを純水に溶解して 3.6 mol/L の水溶液とし、688 g を用いた。反応温度は 300 K とし、槽内が層流状態になる攪はん速度 40 rpm において、まず連続相である水酸化ナトリウム水溶液を導入した。その後、温度が平衡状態に達してから分散相である n-無水酪酸を 10 分間で滴下し

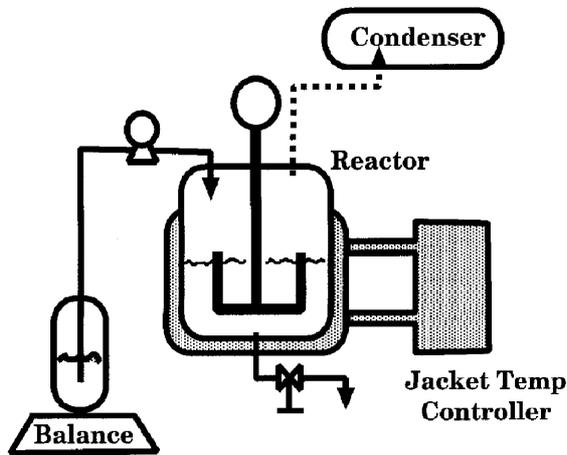


Fig. 1 Schematic showing of Reactin calorimeter RC1.
反応熱量計RC1の模式図

た。そのままの攪はん速度 (40 rpm) で 30 分間混合後、所望の攪はん速度まで 1.0 rpm/s の速度で攪はん速度を増加し、その発熱速度の時間変化を測定した。発熱量の校正のために、25 W のヒーターを用いて反応前 (n-無水酪酸滴下前) と反応終了後の 2 回キャリブレーションを行った。

2.3 実験結果

それぞれの攪はん速度に対して、Fig. 2 に示すようなプロファイルを持つ発熱速度の時間変化の曲線が得られた。共通する傾向として、発熱速度は、最初に鋭いピークを示した後、時間とともに徐々に増加し、なだらかな山を示していく様子が見られた。

3. 考察

3.1 最大発熱速度の評価

最大発熱速度 $Q_{r\max}$ は、拡張ウェーバー数 We' を用いて、以下のように示されることが、提案されている²⁾。

$$Q_{r\max} - Q_0 = kWe'^{\gamma} \quad (1)$$

ここで、 $Q_{r\max}$ は発熱速度の最大値 [W] を示し、 Q_0 は、限界攪拌速度 N_c より小さな攪拌速度条件における発熱速度 [W] を示す。 k 、 γ は定数であり、また拡張ウェーバー数 We' は、次の式で示される。

$$We' = \frac{\rho (N - N_c)^2 L^3}{\sigma} \quad (2)$$

ここで、 ρ は連続相の密度 [kg/m³] を示す。ま

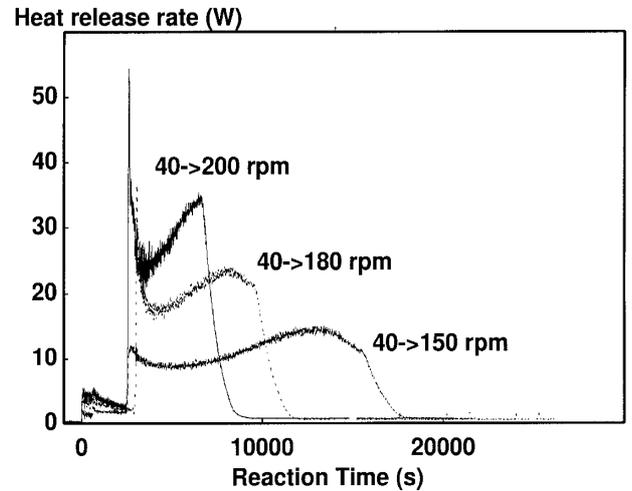


Fig. 2 Time profiles of heat release rate under a variety of agitation speeds, 150rpm, of 180rpm, 200rpm.
いくつかの攪はん速度条件下における発熱速度の時間変化の様子

た、 N は攪はん速度 [s^{-1}] を示し、 N_c は限界攪はん速度 [s^{-1}] を示す。 L は攪拌翼径 [m]、さらに σ は 2 相間の界面張力 [N/m] を示す。

ここで、攪はん槽内の流れが層流状態で、分散相が連続相に分散していかない攪はん速度の最大値を、限界攪はん速度と定義する。この値は、最大発熱速度を攪はんレイノルズ数 (or 攪はん速度) でプロットすることで、その変曲点として、実験的に求めることができる。

Fig. 3 は、今回の実験結果を式 (1) を用いて整理したものである。実験結果は式 (2) に示すような直線で近似され、提案されている式 (3) の有効性を本反応系においても実証することができた。

$$Q_{r\max} = 3.26 \times We'^{0.784} + 6.04 \quad (3)$$

3.2 発熱速度の時間変化の評価

ここでは、基本的な仮定として、全体としての発熱速度が界面積に比例するとして議論を進める。単位体積当りの界面積 A [m^{-1}] は、分散相の体積分率を用いると、式 (4) で示される。

$$A = \frac{6\phi}{d_{32}} \quad (4)$$

ここで、 ϕ は分散相の体積分率 [-] を示し、また d_{32} は液滴のザウター径 [m] を示す。ここで、定常状態でのザウター径、および、定常状態に至るまでの時間変化は、以下の式 (5)、式 (6) の様に示さ

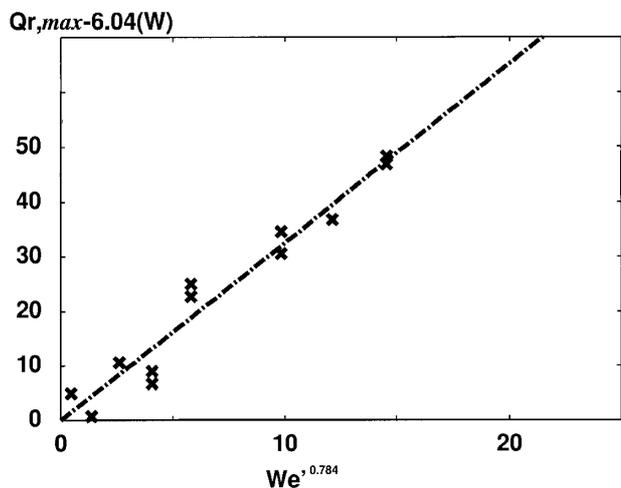


Fig. 3 Maximum heat release rate vs Modified Weber number.
 拡張ウェーバー数と最大発熱速度との関係

れることが知られている⁵⁾。

$$d_{32eq} = k_1(1+k_2\phi_{eq}) We_{eq}^{-\gamma} L \quad (5)$$

$$d_{32}(t) = d_{32}(1+k_3(Nt)^{k_4}) \quad (6)$$

ここで、 d_{32eq} は、定常状態でのザウター径を、また $d_{32}(t)$ は、所定の攪はん速度で攪はんを開始してからのザウター径の時間変化を示す。 L は、攪はん翼の径 [m] を表し、 ϕ_{eq} 、 We_{eq} は、それぞれ定常状態における分散相の体積分率、ウェーバー数を示す。

式 (4) と (5) から、定常状態での発熱速度は、以下の様に誘導される。

$$\begin{aligned} Qr_{eq} &= KA_{eq}V = \frac{K6\phi_{eq}V}{d_{32eq}} \\ &= \frac{K6\phi_{eq}V}{k_1(1+k_2\phi_{eq})L} We_{eq}^{\gamma} \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、 V は反応液の体積 [m³]、また K は定数である。

さらに、定常状態に至るまでの発熱速度についても式 (4) と (6) を用いることで導くことができる。式 (6) を応用するにあたって、攪はん速度としては、 $N-Nc$ を用いている。

$$\begin{aligned} Qr(t) &= \frac{K6V\phi(t)}{d_{32}(t)} \\ &= \frac{Qr_{eq}}{\phi_{eq}} \phi(t) \frac{1}{1+k_3((N-Nc)t)^{k_4}} \end{aligned}$$

したがって、

$$\frac{Qr(t)}{\phi(t)} = \frac{Qr_{eq}}{\phi_{eq}} \frac{1}{1+k_3(N-Nc)^{k_4}} \quad (8)$$

この (8) 式を実験結果にあてはめて、非線型最小自乗によって最適化をおこなって各攪はん回転数での k_3 、 k_4 、 $\frac{Qr_{eq}}{\phi_{eq}}$ を求めた。最適化には、限界攪はん速度を越えてからの測定データを用いた。 k_3 、 k_4 については、定数と見なせる値が、以下のように得られた。

$$k_3 = 1.0 \times 10^{12}, k_4 = -3.3 \quad (9)$$

しかし、 $\frac{Qr_{eq}}{\phi_{eq}}$ の値については、攪はん速度に依存する値が得られた。そこで、式 (7) を式 (2) を用いて拡張することで、以下のように式 (10) を仮定した。

$$\frac{Qr_{eq}}{\phi_{eq}} = K'(N-Nc)^{2\gamma} \quad (10)$$

この式 (10) を先の最適化によって得られた $\frac{Qr_{eq}}{\phi_{eq}}$ の値にあてはめることで、以下の式が得られる。

$$\frac{Qr_{eq}}{\phi_{eq}} = 0.093 \times (N-Nc)^{1.87} \quad (11)$$

3.3 発熱速度の予測

前節で得られた予測式 (9) と (11) を用いることで、本実験で検討している反応系において、任意の攪はん速度での発熱速度と分散相の体積分率との比率の時間変化を計算することが可能となる。

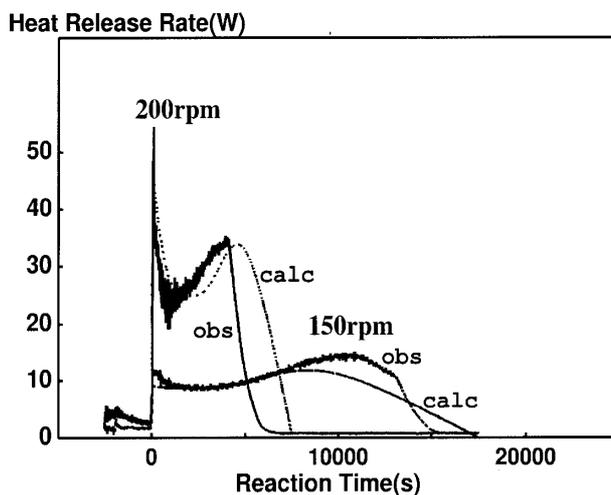


Fig. 4 Simulation of heat release rate profile.
 シミュレーション結果

得られる比率から、実際の発熱速度を得るには、体積分率の関数が必要となるが、ここでは、発熱速度から反応率を計算して各攪はん速度での実験における体積分率の時間変化を計算で求めた。すなわち、全発熱量に対する各時間までの発熱量の比率を、体積分率の代用とした。いくつかの攪はん速度で測定した発熱速度の値から計算した値を式(12)に示す直線で近似することで、比例係数は、 $k(N) = 1.86 \times 10^{-06} + 2.54 \times 10^{-05} \times (N - N_c)$ と求められた。

$$\phi(t) = \phi_0 - k(N)t \quad (12)$$

式(12)を適用することで、攪はん速度一定時の発熱速度の時間変化の予測を行なうことができる。Fig. 4に実験値と計算値を示す。

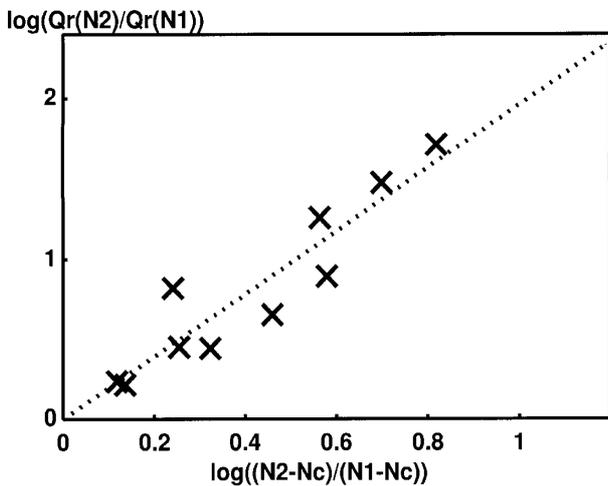


Fig. 5 Heat release rate vs agitation speed ; relationship of their ratios.
攪はん速度の比と発熱量の比の関係

次に、攪はん速度が反応中に急に变化した場合の発熱速度の変化を予測する手法について考察する。ここでは、一つの手段として、式(10)を攪はん速度の関数と考えて、式(13)を仮定する。

$$Qr(n) = K(n - N_c)^{2\gamma} \phi(n) \quad (13)$$

この式で、攪はん速度が急に变化した場合には、体積分率はすぐには変化しないと仮定すると、それぞれの攪はん速度 N_1, N_2 を用いて、(13)の比を与えれば、式(14)が得られる。

$$\frac{Qr(N_2)}{Qr(N_1)} = \left(\frac{N_2 - N_c}{N_1 - N_c} \right)^{2\gamma} \quad (14)$$

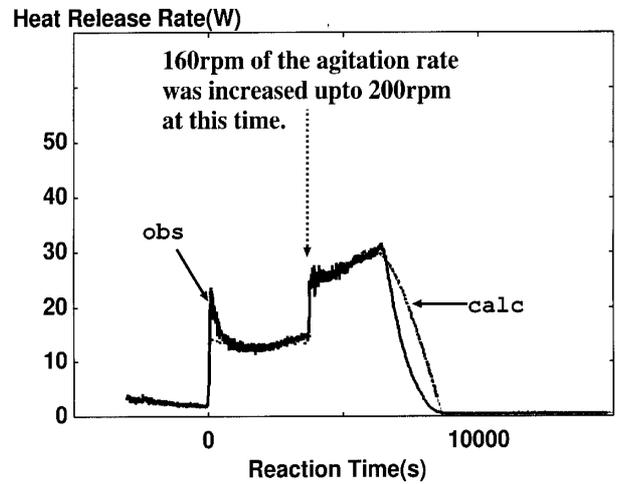


Fig. 6 Simulation of heat release rate profile (2).
シミュレーション結果 (2)

式(14)について、実験値で最適化させてみたところ、 γ として、0.98という値が得られ、式(10)を実験値で最適化して得られた値0.94に近い値を示した。Fig. 5に攪はん速度の比と発熱量の比の関係を示す。

式(14)を用いれば、反応中に攪はん速度が变化した場合にも対応する発熱速度の予測が可能となる。Fig. 6は、その例であるが、計算値は実験値とよく一致している。

4. まとめ

本研究により、バッチ反応系における液-液不均一反応の発熱速度の時間変化を示す実験式を、その攪はん速度を変数として表現できることを示した。今後、スケールアップした系での本実験式の適応性を明かにしていくことで、これまで取り扱いの困難であった不均一反応系の反応速度の制御に有用な指針となることが期待できる。

参考文献

- 1) 田村昌三, 若倉正英 監修; 反応危険-事象例と解析-, 施策研究センター, (1995).
- 2) 宮田栄三郎, 三宅淳巳, 小川輝繁, 上原陽一; 芳香族化合物のスルホン化反応の熱的危険性解析, 安全工学, 37, pp.164-171 (1998).
- 3) Mamiko SUZUKI, Eisaburo MIYATA, Yasushi OKA, Atsumi MIYAKE and Terushige OGAWA; "Prediction of Heat Release Rate in Heterogeneous Liquid-liquid Reactions Using Reaction Calorimeter", Proc.1st Conference

- of the Association of Korean-Japanese Safety Engineering Society pp.190-193, Kyongju (1999).
- 4) 宮田栄三郎, 守屋美紀, 三宅淳巳, 小川輝繁; 液-液不均一反応系反応の熱的危険性評価, 第28回安全工学シンポジウム講演予稿集, pp.105-108, Tokyo (1998).
- 5) M.KURIYAMA, M.ONO, H.TOKANAI and H.KONNO; ``*Correlation of Transient Sizes of Highly Viscous Drops in Dispersion Process in Liquid-liquid Agitation*'', Trans. IChemE., Vol.74, pp.431-437 (1996).

(平成 14 年 5 月 31 日受理)