

示差型断熱熱量計の熱的危険性評価に対する適用範囲の検討[†]佐藤嘉彦^{*1} 板垣晴彦^{*1}

化学プラントなどにおいて、大量に蓄えられた化学物質の中心部分は、物質の熱移動が遅いため擬似的な断熱状態となる。それは蓄熱による爆発火災事故をもたらす可能性があり、それらの事故を防止するには断熱条件における発熱挙動の把握が重要である。最近、着目している反応の断熱条件における発熱挙動を直接測定できる示差型の断熱熱量計 (DARC) が開発された。しかし、DARC による熱的危険性の評価例は少なく、その適用範囲は十分に分かっていない。そこで、DARC の熱的危険性に対する適用範囲を明確にすることを目的として、反応機構が既知であり、断熱熱量計の性能評価によく用いられているジ-*tert*-ブチルペルオキシド (DTBP) とトルエンの希釈溶液及び DTBP 単体の熱分解挙動を測定し、広く用いられている断熱熱量計 (ARC) との比較を行った。その結果、ARC では評価が困難であった発熱量 100 J/g 未満の微小な発熱を示す反応の熱的危険性評価に、DARC が有効であると考えられた。一方、蒸気圧を有する発熱量の大きい物質の熱的危険性評価には適用すべきではないと考えられた。

キーワード：熱的危険性、断熱熱量計、DARC、ARC、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、適用範囲

1 はじめに

貯槽などに蓄えられた大量の化学物質は、蓄熱しやすいことから、中で発熱反応が進行した時には、発生した熱が外部に逃げずに内部の化学物質の温度を上昇させ、その温度上昇によって反応速度が増していく。それを繰り返すことで最終的に爆発的な反応に至る。近年、大規模な化学プラントでの死傷者を伴う 4 件の爆発災害が断続的に発生しており¹⁻⁵⁾、その 4 件の災害のうち 3 件で、操作等の失敗から化学反応による発熱速度が放熱速度を上回り、爆発的な反応に至ったことが災害のきっかけとなっている。このような爆発災害を防止するためには、化学プロセス内で扱われる化学物質・反応の熱的危険性を事前に把握し、その危険性を顕在化しないための措置を講ずることが必要である。

大量に貯槽に蓄えられた化学物質の中心部分は、物質の熱移動が遅いため、発熱が生じてほとんど冷却されることがなく、擬似的な断熱状態と見なせる。したがって、大量に蓄えられた化学物質の熱的危険性を評価するためには、断熱条件における発熱挙動の把握が重要である。これまでに、断熱条件における化学物質の熱的危険性について、各種の評価手法が開発されている。危険物の輸送に関する国連勧告では、米国土 Sadt 試験、断熱貯蔵試験、等温貯蔵試験、蓄熱貯蔵試験などが例示されている⁶⁾。これらの試験では、微小な発熱を検知するために、多量の試料を要するものが多く、試験時に起こり得る火災や爆発の危険性を考慮すると通常の実験設備で評価を行うことは極めて困難である。

そこで、汎用性に優れ、かつ精密に断熱条件下での化

学物質の熱安定性を評価するための研究が行われ、琴寄らにより自然発火試験装置 (SIT)⁷⁻⁹⁾、Townsendらにより Accelerating Rate Calorimeter (ARC)¹⁰⁻¹²⁾ などが開発されてきた。これらは、いずれも数 mL と比較的少ない試料で、良好な断熱制御性能を持つ温度測定装置であり、その構造の特徴から、SIT は空気による酸化で発熱する自然発火性の評価、ARC は自己反応性物質の熱安定性の評価に広く使用されている。

しかし、ARC では高い耐圧性を持つ剛直な金属製の試料容器の外側の温度を測定して断熱制御をするため、試料から発生する熱の一部が試料容器の温度を上げることに消費される。このため試料容器の熱容量が無視できず、ARC の測定データに影響を与える。そのため実際のプラントで生じる発熱挙動を評価するためには、この影響をなくすように測定データを補正する必要がある^{10, 13)}。この補正は ϕ 補正と呼ばれる。 ϕ 補正を行う際には、見かけの活性化エネルギーを、着目している反応率の範囲及び温度範囲で一定であると仮定する。しかし、複数の反応が重複する反応系では、それぞれの活性化エネルギーは異なるため、 ϕ 補正を行っても実際のプラントで生じる発熱挙動を正確に評価できない。これは、実際のプラントでの危険性を顕在化しないための措置を検討する際に問題となり得る。

その問題を解決し、 ϕ 補正をすることなく、着目している反応の発熱挙動を直接測定できるとされる示差型の断熱熱量計 (Differential Accelerating Rate Calorimeter, DARC) が近年開発された¹⁴⁾。DARC は、熱容量がほぼ同一の試料容器と参照容器の 2 つの容器を有している。両者の温度差がなくなるように、それぞれの容器に設置された補償ヒーターにより容器を加熱することにより、試料容器に消費される熱を補償し、試料から発生する熱がすべて試料の温度上昇に費やされる。そのため、実際のプラントで存在するような混合物など、複数の反応が

[†] 原稿受付 2015年01月05日

[†] 原稿受理 2015年01月30日

J-STAGE Advance published date: February 20, 2015

*1 (独)労働安全衛生総合研究所 化学安全研究グループ

連絡先: 〒204-0024 東京都清瀬市梅園1-4-6

(独)労働安全衛生総合研究所 化学安全研究グループ 佐藤嘉彦*1

E-mail: sato-yoshihiko@s.niosh.go.jp

重複していると考えられる反応系の熱的危険性を正確に評価できることが期待される。しかし、DARCによる化学物質の熱的危険性の評価例は少なく¹⁵⁻¹⁷⁾、その適用範囲は十分に分かっていない。適用範囲について詳細に検討するためには、その装置内でどのような反応が生じているかを把握することが必要である。その検討は、反応機構が既知の反応についての分析を行い、DARCで生じている反応が着目している反応であるかを評価することによって可能となると思われる。

そこで本研究では、DARCの熱的危険性に対する適用範囲を確立することを目的として、反応機構が既知であり、断熱熱量計の性能評価によく用いられているジ-*tert*-ブチルペルオキシド（以下DTBP）とトルエンの希釈溶液及びDTBP単体の熱分解挙動を測定し、一般的な熱的危険性評価に用いられている示差走査熱量測定（以下DSC）及びARCとの比較を行った。また、ガスクロマトグラフィにより反応生成物の分析を行い、DARC内で生じている反応経路を推測した。以上の結果から、DARCの熱的危険性評価への適用範囲を検討した。

2 実験

1) 試料

測定される発熱挙動、反応速度論的パラメータの変化の検討には、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド（東京化成工業、以下DTBP）及びトルエン（和光純薬工業）を用いた。DTBPを試薬のまま測定するとともに、トルエンで5、10、15、20、30、40%に希釈したDTBPを供した。

2) 測定方法

DTBP及びDTBP-トルエン希釈溶液の測定にはEuro-ARC（以下ARC, Thermal Hazard Technologies, UK）及びDifferential Accelerating Rate Calorimeter（以下DARC, Omnical Inc., USA）を用いた。DTBP-トルエン希釈溶液については、ARCによる測定の時には6 g、DARCによる測定の時には5 gの試料をニッケルクロム合金（ハステロイC）製の試料容器に充てんし、測定を行った。DTBPについては、0.34、0.52、0.75、1.0、1.54 gの試料をハステロイC製の試料容器に充てんし、ARC及びDARCによる測定を行った。測定は、Heat-Wait-Searchモード（ARC）及びHeat-Soak-Searchモード（DARC）によって行った。測定モードの呼称は異なるが、両者の測定方法は同一である。測定を開始する温度、待機時間及び昇温幅は、それぞれ80℃、15分及び5℃とした。それぞれの試料で2回ずつ測定し、再現性があることを確認した。ARCとDARCの発熱検知感度はそれぞれ0.02、0.01℃/minとした。ARCの試料容器は、内径約2.54 cmの球形であり、内容積は約8.6 cm³であった。DARCの試料容器は、内径約1.88 cm、高さ約6 cmの円筒形であり、内容積は約16 cm³であった。

また、発熱量の比較を行うために、上記と同じ試料について示差走査熱量計（DSC）による測定を行った。装置にはDSC1（Mettler-Toledo, Switzerland）を用いた。約1 mgの試料をステンレス鋼製耐圧容器に充てんし、

25℃から300℃まで、10℃/minの速度で昇温して、この温度域での熱流束を測定した。得られた熱流束を解析して、発熱量を算出した。それぞれの試料で3回ずつ測定し、その平均値を発熱量とした。

さらに、DSCのような外部から加熱したときの測定後の液相残留物を分析するために、グラム単位の試料の熱量測定が可能な高感度熱流束型熱量計による測定を行った。装置にはC80（Setaram Instrumentation, France）を用いた。約1 mLの試料をハステロイC製耐圧容器に充てんし、20℃から300℃まで、0.5℃/minの速度で昇温して、この温度域での熱流束を測定した。得られた熱流束を解析して、発熱量を算出した。2回測定を行い、結果に再現性があることを確認した。

測定後の気相及び液相については、ガスクロマトグラフィ及びガスクロマトグラフィー質量分析法により、その成分分析を行った。無機ガス及び炭素数1及び2の炭化水素の分析には、装置はGC-14B（島津製作所）を使用し、検出器は熱伝導度型検出器（TCD）とした。カラムには長さ2 m、内径3 mm、材質がステンレス鋼の無機ガス分析用パックドカラム（SHINCARBON ST 50/80、信和化工）を使用した。カラム温度を40℃で3 min保持した後、昇温速度20℃/minで200℃まで加熱してから、200℃で4 min保持した。気相における炭素数3以上の炭化水素の分析には、装置はGCMS-QP2010（島津製作所）を使用し、検出器には質量分析器（MS）を使用した。気化室及びインターフェイスの温度、スプリット比はそれぞれ150℃、5とした。気相の生成物の分析には、長さ25 m、内径0.52 mm、膜厚5 µmの100%ジメチルポリシロキサン無極性キャピラリーカラム（HiCap-CBP、島津製作所）を用い、カラム温度を、35℃で5 min保持した後、昇温速度5℃/minで200℃まで昇温してから、200℃で5 min保持した。50-200の質量数についてスキャンモードで質量分析を行った。液相の生成物の分析には、長さ30 m、内径0.25 mm、膜厚0.25 µmの100%ジメチルポリシロキサン無極性キャピラリーカラム（HiCap-CBP、島津製作所）を用いた。カラム温度を、35℃で5 min保持した後、昇温速度5℃/minで250℃まで昇温してから、250℃で15 min保持した。50-200の質量数についてスキャンモードで質量分析を行った。

3 結果及び考察

1) DTBP-トルエン混合溶液

図1にDTBP-トルエン希釈溶液についてのDARCの測定結果及びARCのφ補正後の結果を示す。ARCの測定結果のφ補正は、Huff法¹⁸⁻²⁰⁾によって行った。φ補正時に使用する試料の平均比熱は、ARCで測定された温度範囲の平均温度における、それぞれの物質の比熱の文献値^{21,22)}をDTBPとトルエンのモル比で比例配分することにより求めた。試料容器の平均比熱は、ARCで測定された温度範囲の平均温度におけるハステロイCの比熱の文献値²³⁾を用いた。DARCの測定結果において、30%及

表 1 DTBP-トルエン希釈溶液について ARC 及び DARC で得られた発熱開始温度、最終到達温度、自己発熱速度の最大値及び断熱温度上昇

DTBP 濃度 [%]	発熱開始温度 [°C]		最終到達温度 [°C]		$(dT/dt)_{\max}^{*1}$ [°C/min]		断熱温度上昇 [°C]	
	ARC ^{*2}	DARC	ARC ^{*2}	DARC	ARC ^{*3}	DARC	ARC ^{*2}	DARC
5	130	110	149	149	0.03	0.06	19	39
10	124	115	186	173	0.16	0.63	62	58
15	118	115	214	198	0.84	7.45	96	83
20	118	115	238	245	3.50	66.4	120	130
30	114	110	280	301	31.9	91.4	166	191
40	113	105	313	326	58.4	89.6	200	221

*1 自己発熱速度の最大値

*2 補正値を示す

*3 実測値を示す

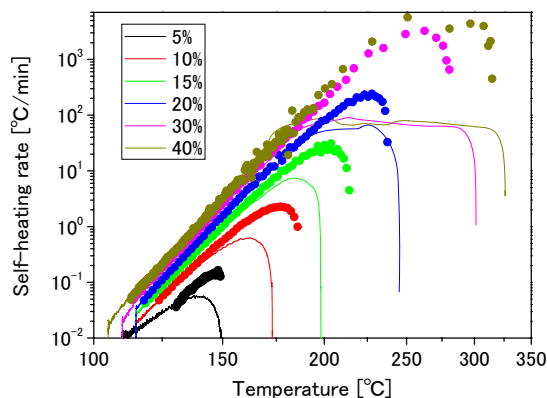


図 1 DTBP-トルエン希釈溶液についての DARC の測定結果及び ARC の ϕ 補正後の結果 (線: DARC の測定結果, 点: ARC の補正結果)

び 40%DTBP-トルエン希釈溶液の発熱速度が、約 200 °C 以上において約 100 °C/min でほぼ一定になっているが、これは DARC のヒーターの最大昇温能力が 100 °C/min 程度であることに由来するものである。表 1 には、DTBP-トルエン希釈溶液についての ARC 及び DARC で得られた発熱開始温度、最終到達温度及び断熱温度上昇を示す。これらの値は 2 回測定した結果の平均値を示している。なお、発熱開始温度、最終到達温度及び断熱温度上昇は ARC の ϕ 補正後の結果を示し、自己発熱速度の最大値は ARC の実測値を示している。実測された発熱開始温度は、全体的に ARC の方が高く測定された。これは、もっぱら装置の測定感度に依存している。 ϕ 補正後の ARC の測定結果と、DARC の測定結果は、発熱初期ではよく一致し、ARC の ϕ 補正結果を低温側に外挿すると、DARC で実測された発熱開始温度が予測できる。

表 2 DTBP-トルエン希釈溶液について ARC 及び DARC で得られた発熱量、活性化エネルギー及び前指数因子

DTBP 濃度 [%]	発熱量 [J/g]				活性化エネルギー [kJ/mol]		前指数因子 [1/min]	
	ARC	DARC	DSC	C80	ARC	DARC	ARC	DARC
5	30	60	143		247	148	1.96×10^{29}	3.28×10^{16}
10	102	93	207		159	152	7.20×10^{17}	1.09×10^{17}
15	162	138	291		158	156	5.48×10^{17}	9.17×10^{17}
20	209	228	332	328	161	155	1.53×10^{18}	1.83×10^{17}
30	304	355	505		159	155	9.47×10^{17}	1.94×10^{17}
40	384	427	620	615	160	155	1.04×10^{18}	2.48×10^{17}

最終到達温度及び断熱温度上昇については、5%DTBP-トルエン希釈溶液では ARC の感度不足のため断熱温度上昇の値が一致しなかった。10% 及び 15%DTBP-トルエン希釈溶液では ARC により得られた最終到達温度が高く、断熱温度上昇が大きくなる傾向が見られた。これは、DARC の試料容器と参照容器の重量が完全には一致していないため、わずかに試料容器の熱容量の影響が表れたものと考えられる。一方、20% ~ 40%DTBP-トルエン希釈溶液では、DARC により得られた最終到達温度が高く、断熱温度上昇が大きくなった。

表 2 には、ARC の ϕ 補正結果及び DARC の測定結果により得られた断熱温度上昇から、式 (1) により発熱量を算出した結果を、DSC 及び C80 の測定結果と併せて示した。

$$\Delta Q = C_p \cdot \Delta T \quad \text{式 (1)}$$

ここで ΔQ は発熱量、 C_p は DTBP-トルエン希釈溶液の平均比熱、 ΔT は断熱温度上昇である。なお、DTBP-トルエン希釈溶液の比熱は、ARC の ϕ 補正後の結果及び DARC の測定結果の平均温度における、それぞれの物質の比熱の文献値^{21, 22)}を DTBP とトルエンのモル比で比例配分することにより求めた。また、DTBP の熱分解反応が 1 次反応であるとして反応速度論的解析を行った際の活性化エネルギー及び前指数因子を併せて表 2 に示した。

断熱条件では系内の温度と反応物濃度、発熱速度と反応速度が等価であるため、発熱速度は式 (2) で表される^{10, 11)}。

$$\frac{dT}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot C_0^{n-1} \cdot \left(\frac{T_f - T}{\Delta T}\right)^n \cdot \Delta T \quad \text{式 (2)}$$

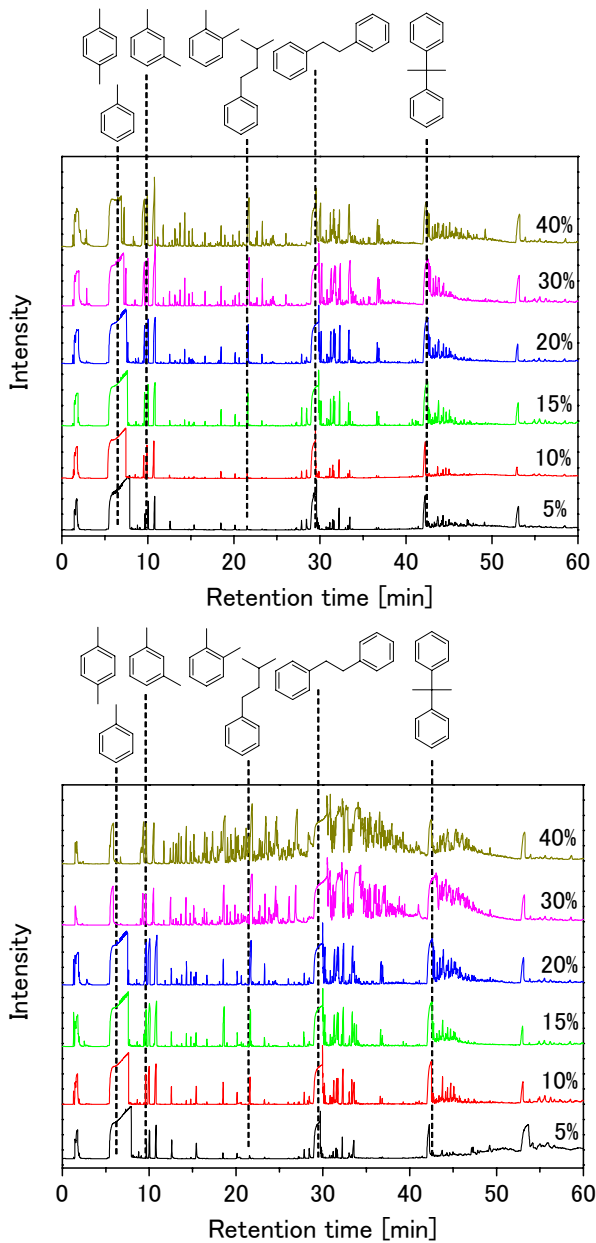


図2 測定後の残留物をGC/MSにより分析した際のトータルイオンクロマトグラム（上：ARC測定後残留物，下：DARC測定後残留物）

ここで、 T , t , A , E , R , C_0 , n , T_f 及び ΔT は、それぞれ温度、時間、前指数因子、活性化エネルギー、気体定数、反応物の初期濃度、反応次数、最終到達温度及び断熱温度上昇を示す。擬0次反応速度定数 k^* を式(3)のように定義すると、式(2)は式(4)のように表される^{10, 11)}。

$$k^* = \frac{dT/dt}{\left(\frac{T_f - T}{\Delta T}\right)^n \cdot \Delta T} \quad \text{式(3)}$$

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

式(4)は、温度の逆数に対して k^* の対数をプロットすると、そのプロットの傾きと切片から活性化エネルギーと前指数因子を求めることができることを意味する。

DTBPの熱分解は1次反応で進行することが知られているため²⁴⁾、式(4)の濃度項は無視して、傾きから活性化エネルギー、切片から前指数因子を算出した。それぞれの結果を比較すると、5%DTBP-トルエン希釈溶液では、発熱速度はARCの測定限界付近となり、発熱量、活性化エネルギー及び前指数因子の値が大きくなるが、DARCでは感度良く測定できており、活性化エネルギー及び前指数因子の値のずれも小さい。また、Kerstenら²⁵⁾が各種の断熱熱量計による評価によって得た活性化エネルギーである154.5～161.8 kJ/mol及び前指数因子 $2.0 \times 10^{17} \sim 2.0 \times 10^{18} / \text{min}$ に近い値となっている。このことから、微小な発熱を示す反応性物質の熱的危険性評価にはARCよりもDARCが有効であるといえる。10%～20%DTBP-トルエン希釈溶液では、発熱量、活性化エネルギー及び前指数因子について、ARCとDARCの評価結果はほぼ一致した。30～40%DTBP-トルエン希釈溶液では、活性化エネルギー及び前指数因子はおおよそ一致したが、発熱量は、DTBPの濃度が高くなるとともに、DARCの方が大きくなった。これは、ARCとDARCで生じている反応の律速反応は同一であるが、DARCの方がより反応が進行していることを示唆している。

測定後の残留物をGC/MSにより分析した際のトータルイオンクロマトグラムを図2に示す。図2に示すように、DTBPの濃度が高くなるとともに、各種芳香族化合物のイオンピークが増大した。これらの芳香族化合物は明らかにトルエンに由来するものであり、DTBPの分解によって発生したラジカルによって、希釈剤のトルエン同士が反応していることを示している。

5%～20%DTBP-トルエン希釈溶液では、ARCとDARCの残留物を比較すると、ほとんど生成物の組成に変化は見られなかった。すなわち、両者において中で起こっている反応及び反応の進行度がほとんど同じであると考えられる。30%、40%DTBP-トルエン希釈溶液では、ARCとDARCの残留物を比較すると、DARCの残留物の方が残留したトルエンが少なくなり、トルエン同士が結合した化合物であるビベンジルなどが多く存在した。同濃度の希釈溶液において、発熱量は、DTBPの濃度が高くなるとともに、DARCの方が大きくなっているため、発熱量の増加は、トルエン同士の結合反応と関係があると考えられる。トルエン同士が結合した化合物の1つとしてビベンジルに注目し、その結合反応が発熱反応であるかを検討した。DTBPから生成したラジカルにより、トルエン上で水素引き抜き反応が起こり、トルエン同士が結合してビベンジルが生成する反応を、図3に示す反応式として仮定した。

ここで、それぞれの物質の生成熱には文献値²⁶⁻²⁹⁾を用い、図3の反応式からその反応熱の理論値を計算すると-249.0 kJ/molとなり、発熱反応であることが分かった。すなわち、DARC内でトルエンの結合反応が増大することにより、DARCで測定される発熱量が大きくなったと考えられる。一方、40%DTBP-トルエン希釈溶液について、C80での測定後の残留物をGC/MSにより分析した結果、

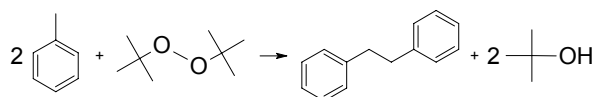


図3 反応熱の推算の際に考慮したトルエンからビベンジルが生成する反応式

その生成物の組成は DARC のものより ARC のものに近かった。従って、30%、40%DTBP-トルエン希釈溶液において DARC 内で生じている反応は、他の熱量計内で生じている反応よりも進み過ぎていると考えられる。このことから、自己反応性物質の濃度が高い場合、DARC で測定される断熱温度上昇及びそれから推測される発熱量の結果は、過大となる可能性があると考えられる。

2) DTBP

図4にDTBPについてのDARCの測定結果及びARCの ϕ 補正後の結果を示す。ARCの測定結果の ϕ 補正は、Huff法¹⁸⁻²⁰⁾によって行った。 ϕ 補正時に使用する試料の平均比熱は、ARCで測定された温度範囲の平均温度における、DTBPの比熱の文献値²¹⁾を用いた。試料容器の平均比熱は、ARCで測定された温度範囲の平均温度におけるハステロイCの比熱の文献値²³⁾を用いた。DARCの測定結果において、試料量1.00g及び1.54gの時の発熱速度が、約200℃以上において約100℃/minでほぼ一定になっているが、これはDARCのヒーターの最大昇温能力が100℃/min程度であることに由来するものである。表3には、DTBPについてのARC及びDARCで得られた発熱開始温度、最終到達温度及び断熱温度上昇を示す。これらの値は2回測定した結果の平均値を示している。なお、発熱開始温度、最終到達温度及び断熱温度上昇はARCの ϕ 補正後の結果を示し、自己発熱速度の最大値はARCの実測値を示している。ARCによって測定された発熱開始温度がDARCによる発熱開始温度よりも高くなることはDTBP-トルエン希釈溶液の時と変わらないが、最終到達温度及び断熱温度上昇は、DTBP-トルエン希釈溶液の時の傾向と異なった。具体的には、 ϕ 補正後のARCの最終到達温度及び断熱温度上昇は、0.34gの試料量の結果以外はおおむね一致したが、DARCで測定された最終到達温度は、 ϕ 補正後のARCでの結果より低くなり、断熱温度上昇は小さくなった。また、試料量が0.34g及び0.52gにおいて、DARCで測定された自己発熱速度は、試料量が0.75g以上における自己発熱

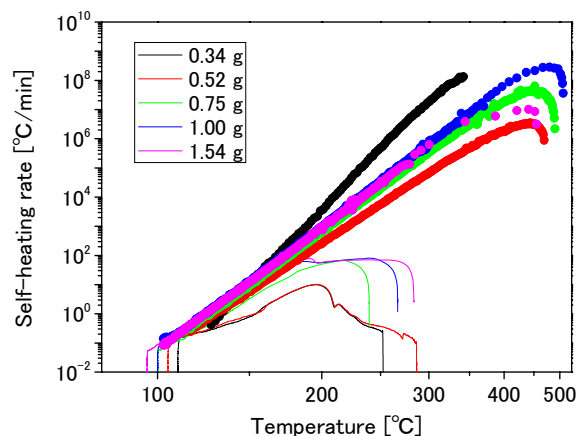


図4 DTBPについてのDARCの測定結果及びARCの ϕ 補正後の結果(線:DARCの測定結果,点:ARCの補正結果)

速度より小さくなり、緩和した発熱挙動を示した。

表4には、ARCの ϕ 補正結果及びDARCの測定結果により得られた断熱温度上昇から発熱量を算出した結果を示す。なお、DTBPの比熱は、ARCの ϕ 補正後の結果及びDARCの測定結果の平均温度における比熱の文献値²¹⁾を使用した。また、DTBPの熱分解反応が1次反応であるとして反応速度論的解析を行った際の活性化エネルギー及び前指数因子を併せて表4に示す。発熱量は、断熱温度上昇の測定結果からもわかるように、ARCによる評価結果は0.34gの試料量の結果以外はおおむね一致したが、DARCによる評価結果はARCの評価結果よりも小さくなった。この結果は、DARC内でDTBPが完全に反応していないことを示唆している。また、活性化エネルギー及び前指数因子については、DARCで測定された試料量0.34g及び0.52gの結果から評価された活性化エネルギー及び前指数因子は、他の評価結果から大きく異なった。また、飯塚らによって行われたARCによるDTBPの測定では、活性化エネルギーは150.4～153.4kJ/mol、前指数因子は $1.2 \times 10^{16} \sim 4.5 \times 10^{16}$ /minとされており³⁰⁾、DARCで測定された試料量0.34g及び0.52gの結果から評価された活性化エネルギー及び前指数因子は、それらとも大きく異なる。この結果は、試料量が少ない時にDARCで生じている反応は、他の条件で生じている反応と異なっていることを示唆している。

測定後の残留物をGC/MSにより分析した際のトータルイオンクロマトグラムを図5に示す。また、1.54gの

表3 DTBPについてARC及びDARCで得られた発熱開始温度、最終到達温度、自己発熱速度の最大値及び断熱温度上昇

DTBP 重量 [g]	発熱開始温度 [°C]		最終到達温度 [°C]		$(dT/dt)_{\max}^{*1}$ [°C/min]		断熱温度上昇 [°C]	
	ARC ^{*2}	DARC	ARC ^{*2}	DARC	ARC ^{*3}	DARC	ARC ^{*2}	DARC
0.34	127	110	342	252	0.04	9.84	215	142
0.52	115	105	469	286	0.19	10.1	354	181
0.75	109	100	490	240	1.69	69.0	381	140
1.00	103	100	507	267	15.0	80.6	404	167
1.54	103	95	454	283	52.3	79.8	351	188

*1 自己発熱速度の最大値

*2 補正値を示す

*3 実測値を示す

表4 DTBPについてARC及びDARCで得られた発熱量、活性化エネルギー及び前指数因子

DTBP 重量 [g]	発熱量 [J/g]		活性化エネルギー [kJ/mol]		前指数因子 [1/min]	
	ARC	DARC	ARC	DARC	ARC	DARC
0.34	486	298	220	62	4.96×10^{25}	3.17×10^5
0.52	862	380	136	72	1.01×10^{15}	4.43×10^6
0.75	937	294	152	126	1.34×10^{17}	1.09×10^{14}
1.00	1001	351	159	143	1.03×10^{18}	1.94×10^{16}
1.54	841	395	154	139	3.45×10^{17}	9.68×10^{15}

DTBPを測定した後の気体生成物をGC-TCDで分析した際のガスクロマトグラム及びGC/MSで分析した際のトータルイオンクロマトグラムをそれぞれ図6, 7に示す。ARCでの測定後の残留物には、未反応のDTBPが0.34 g及び0.54 gの試料量の時にはわずかに存在したが、0.77 g以上の試料量の時にはほとんど検出されなかった。また、他の主要な生成物にはtert-ブタノールを中心としたアルコール類、オキシラン類及びその派生物などであった。一方、DARCでの測定後の残留物には、未反応のDTBPが多く存在した。特に、0.34 g及び0.54 gの試料量の時には、多くの未反応のDTBPが存在した。他の主要な生成物には、オキシラン類、アルコール類、ケトン類及びその派生物などであった。ARCでの測定後の残留物と比較すると、アルコール類が少なくなる一方、ケト

ン類は他種類のものが検出された。また、ARCでの測定後の気体生成物はメタンが主成分であったが、DARCでの測定後の気体生成物は、メタンの他にエタンが同程度生成していた。さらに、ARCでの測定後の気相に残存するDTBPより、DARCでの測定後の気相に残存するDTBPの量はきわめて多かった。

飯塚らにより、液相でのDTBPの熱分解の反応経路が提示されている³⁰。それによれば、DTBPの熱分解により、メタン、エタン、オキシラン類、アルコール類及びケト

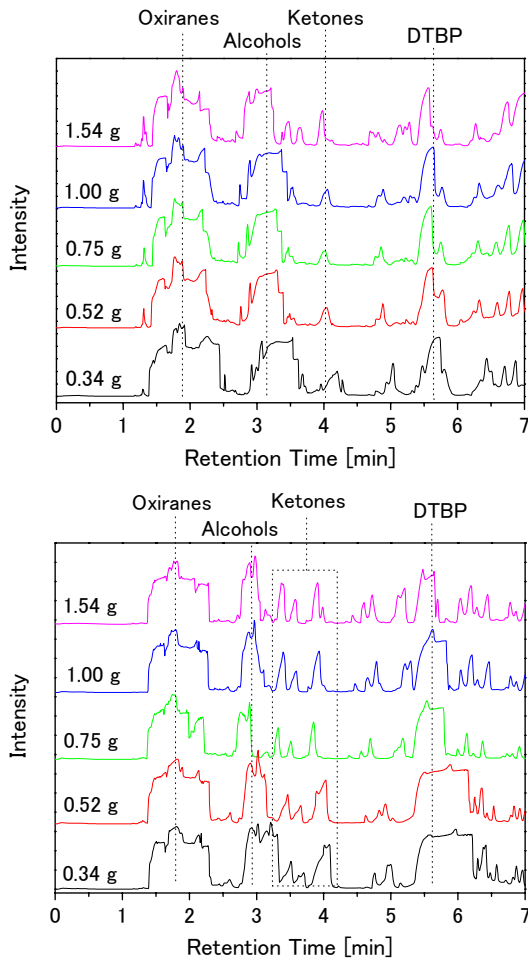


図5 測定後の残留物をGC/MSにより分析した際のトータルイオンクロマトグラム（上：ARC測定後残留物，下：DARC測定後残留物）

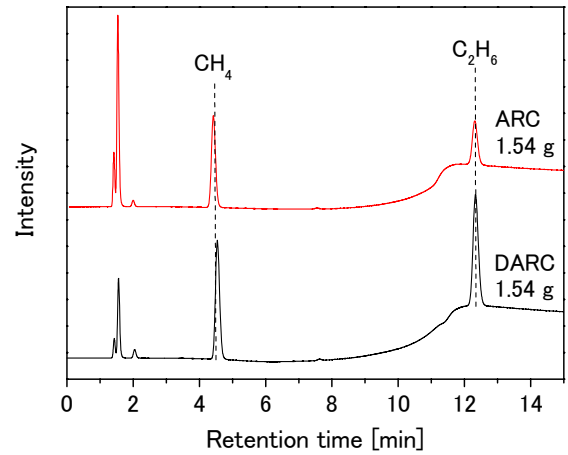


図6 測定後の気体生成物をGC-TCDで分析した際のガスクロマトグラム

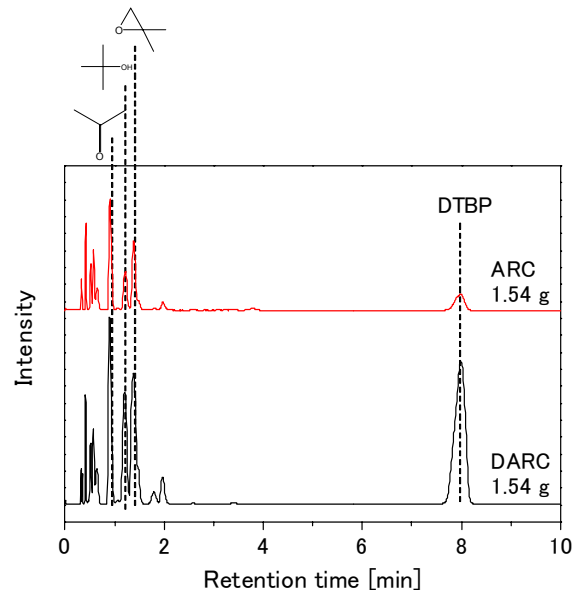


図7 測定後の気体生成物をGC/MSで分析した際のトータルイオンクロマトグラム

ン類が生成する。一方, Cafferata により, 気相での DTBP の熱分解の反応経路が提示されている³¹⁾。それによれば, DTBP の熱分解により, エタン及びアセトンが生成する。液相での熱分解による生成物と比較すると, メタン, オキシラン類及びアルコール類は生成しない。

DARC 測定後の生成物には, ARC 測定後の生成物と比べて, エタン及びケトンが多く存在する一方, アルコール類の存在量が少なかった。これは, DARC 測定時の DTBP の熱分解では, ARC 測定時の熱分解と比べて気相での DTBP の熱分解がより進んでいたことを意味すると考えられる。また, DARC 測定後の気相及び液相中の残留物には, ARC 測定後のものと比べて未反応の DTBP が多く存在していた。このことは, 測定中に試料容器内で DTBP の一部が気相に移行していたことを示していると考えられる。これを確かめるために, DTBP の蒸気圧から, 測定終了時に気相にある DTBP の量を推測した。ARC 及び DARC の試料容器内の気相における DTBP の重量 m は, 式 (5) で表される。

$$m = \frac{p \cdot V \cdot M}{R \cdot T} \quad \text{式 (5)}$$

ここで, p は DTBP の蒸気圧, V は ARC, DARC の試料容器の内容積 (ARC : 8.6 cm³, DARC : 16 cm³), M は DTBP の分子量 (146.23), R は気体定数, T は測定終了時の温度である。DTBP の蒸気圧は, Indritz らにより提示されたクラシウス-クラペイロン式³²⁾を外挿して求めた。なお, この計算では DTBP の分解によって発生するガスによる圧力及び液体の DTBP の容積を無視した。式 (5) によって計算した, 測定終了時に ARC 及び DARC 試料容器内で気相にある DTBP の重量を, ARC 及び DARC で測定された温度範囲と併せて表 5 に示す。

計算の結果, ARC での測定終了時の温度において, 気相の DTBP 量は充てん量の 11 ~ 17% であるのに対し, DARC での測定終了時の温度において, 試料量 0.34 g 及び 0.52 g の時は全量が蒸発していると推定された。また, 試料量 0.75 g ~ 1.54 g の時も, 53 ~ 68% の DTBP が気相に移行していると考えられた。この傾向は, GC/MS の分析によって, ARC での測定後の残留物には未反応の DTBP がほとんど存在しなかったのに対し, DARC での測定後の残留物には未反応の DTBP が多く存在したとよく一致した。以上のことから, ARC 測定時の容器内の圧力では DTBP の大半は蒸発せずに液相で分解するが, DARC 測定時の容器内の圧力では DTBP のほとんどが気相に移行し, 気相で分解していたと考えられる。このように, DTBP のほとんどが気相で分解すると, 液相に比べて密度が小さいため, 発生した熱の熱伝導も悪くなると思われる。このことが原因で, DARC で測定された 0.34 g 及び 0.54 g の試料量の時の DTBP 熱分解の発熱速度は, その他の試料量の時の発熱速度よりも小さく検出されたと考えられる。

式 (5) に示すとおり, 気相における DTBP 量は試料容器の内容積の大きさにのみ依存する。そこで, DARC で

表 5 推測された ARC, DARC 測定終了時の気相の DTBP 量

	充てん量 [g]	測定温度範囲 [°C]	測定終了時の気相の DTBP 量 [g]
ARC	0.34	127-145	0.059
	0.52	115-160	0.078
	0.75	109-178	0.107
	1.00	103-196	0.143
	1.54	103-211	0.179
DARC	0.34	110-252	0.570
	0.52	105-286	0.835
	0.75	100-240	0.491
	1.00	100-267	0.679
	1.54	95-283	0.809

表 6 気相に移行する DTBP の割合が 15% になるときの試料容器の内容積

	充てん量 [g]	試料容器の内容積 [cm ³]
DARC	0.34	0.4
	0.52	0.6
	0.75	0.8
	1.00	1.1
	1.54	1.7

気相に移行する DTBP の量が ARC での気相への移行割合と同等 (15%) になるときの試料容器の内容積を試算した。この時, DTBP の大半は液相で分解するため, 最終到達温度は ARC の補正結果から 400 °C を大きく超えることが予想される。DARC の測定温度の上限は 400 °C であるため, 測定終了時の温度を 400 °C と仮定した。この計算でも, DTBP の分解によって発生するガスによる圧力及び液体の DTBP の容積を無視した。式 (5) によって計算した, 気相に移行する DTBP の量が ARC での気相への移行割合と同等 (15%) になるときの試料容器の内容積の試算結果を表 6 に示す。以上のように, 試料容器の内容積を極めて小さくしないといけないことが予想される。また, DTBP の常温での密度は 0.8 であり³³⁾, いずれの条件でも充てんする DTBP の容積の方が計算された試料容器の内容積よりも大きくなり, 測定自体が不可能と考えられる。従って, 蒸気圧を有する発熱量の大きい物質の熱的危険性評価には, DARC を適用すべきではないと考えられる。

4 まとめ

反応機構が既知であり, 断熱熱量計の性能評価によく用いられている DTBP とトルエンの希釈溶液及び DTBP 単体の熱分解挙動を測定し, 一般的な熱的危険性評価に用いられている DSC 及び ARC との比較を行った。また, ガスクロマトグラフィにより反応生成物の分析を行うことにより, DARC 内で生じている反応経路を推測した。

その結果, DARC では, ARC では評価が困難であった 5%DTBP-トルエン希釈溶液についても十分に測定が可能であり, 活性化エネルギー及び前指数因子の値のずれも

小さかった。よって、発熱量 100 J/g 未満の微小な発熱を示す反応性物質の熱的危険性評価に、DARC が有効であると考えられる。

一方、30%、40%DTBP-トルエン希釈溶液については、活性化エネルギー及び前指数因子はおおよそ一致したが、発熱量は、DTBP の濃度が高くなるとともに、DARC の方が大きくなった。測定後の生成物の比較を行った結果、DARC 内で生じている反応は、他の熱量計内で生じている反応よりも進み過ぎており、異なった反応を検知していることが原因と考えられる。よって、自己反応性物質の濃度が高い場合、DARC で測定される断熱温度上昇及びそれから推測される発熱量の結果は、過大となる可能性があると考えられる。

また、DTBP を測定した結果、DARC による発熱量は ARC による発熱量よりも小さくなり、DARC で測定された試料量 0.34 g 及び 0.52 g の結果から評価された活性化エネルギー及び前指数因子は、試料量が 0.75 g 以上の評価結果と大きく異なった。これは、測定中に DTBP の大半が容器中で気相に移行し、気相での分解を測定していることによると考えられた。気相への移行の割合を小さくするために試料容器の内容積を小さくしようとすると、試料の充てんができず、測定が不可能となることが予想された。従って、蒸気圧を有する発熱量の大きい物質の評価には、DARC を適用すべきではないと考えられる。

以上をまとめると、DARC を用いた分析により、ARC では評価が困難である微弱な発熱を示す反応について、熱的危険性の指標となる発熱開始温度や、最大の発熱速度に至る時間を高精度に評価できる。さらに、その新たなデータを蓄積し、公開していくことによって、化学物質の蓄熱に伴う爆発災害リスクを評価するための基礎的情報としての活用が期待できる。また、近年連続して発生している化学反応による発熱が蓄積することによって発生する爆発火災事故の災害調査において、事故の原因を正確に究明するための強力な評価手法となると思われる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、独立行政法人産業技術総合研究所の松永猛裕博士の特別な計らいにより示差型断熱熱量計 DARC の使用許可を頂いた。また、独立行政法人産業技術総合研究所の秋吉美也子氏には DARC を用いた実験に協力いただくとともに、測定結果について貴重なコメントをいただいた。さらに、査読者の方々には、本原稿に対して貴重なコメントをいただいた。ここに深謝致します。

文 献

- 1) 東ソー株式会社 南陽事業所 第二塩化ビニルモノマー製造施設爆発火災事故調査対策委員会. 南陽事業所 第二塩化ビニルモノマー製造施設爆発火災事故調査対策委員会 報告書; 2012.
- 2) 三井化学株式会社 岩国大竹工場 レゾルシン製造施設 事故

調査委員会. 三井化学株式会社 岩国大竹工場 レゾルシン製造施設 事故調査委員会報告書; 2013.

- 3) 株式会社日本触媒 事故調査委員会. 株式会社日本触媒 姫路製造所アクリル酸製造施設 爆発・火災事故調査報告書; 2013.
- 4) 三菱マテリアル株式会社四日市工場爆発火災事故調査委員会. 三菱マテリアル株式会社四日市工場高純度多結晶シリコン製造施設爆発火災事故調査報告書; 2014.
- 5) 内閣官房, 総務省消防庁, 厚生労働省, 経済産業省. 石油コンビナート等における災害防止対策検討関係省庁連絡会議報告書; 2014.
- 6) United Nations. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria, Fifth revised edition. New York and Geneva: United Nations; 2009.
- 7) 琴寄崇, 内藤道夫. 自然発火試験装置の構造と性能. 産業安全研究所研究報告. 1979; RR-27-2.
- 8) Kotoyori T, Maruta M. An adiabatic self-ignition testing apparatus. *Thermochim. Acta.* 1983; 67: 35-44.
- 9) Kotoyori T. Critical Temperatures for the Thermal Explosion of Chemicals. Amsterdam: Elsevier; 2005.
- 10) Townsend DI, Tou JC. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter. *Thermochim. Acta.* 1980; 37: 1-30.
- 11) Center for Chemical Process Safety, Guidelines for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design. New York: Center for Chemical Process Safety of the American Institute of Chemical Engineers; 1995.
- 12) Stoessel F. Thermal Safety of Chemical Processes, Risk Assessment and Process Design. Weinheim: Wiley-VCH; 2008.
- 13) 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; 1989-I: 61-81.
- 14) Wu F. A new era of $\phi \equiv 1$ differential accelerating rate calorimetry. *Proc. of Asia Pacific Symposium on Safety APSS2009.* 2009: 376-379.
- 15) Kimura A, Otsuka T. Performance evaluation of differential accelerating rate calorimeter for the thermal runaway reaction of di-*tert*-butyl peroxide. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013; 113: 1585-1591.
- 16) Iwata Y. Thermal decomposition behavior of di-*tert*-butyl peroxide measured with differential adiabatic calorimeter. *Chem. Eng. Trans.* 2013; 31: 835-840.
- 17) Iwata Y. Evaluation of thermal decomposition hazards by differential adiabatic calorimeter. *Sci. Tech. Energetic Materials.* 2013; 74: 160-165.
- 18) 菊池武史. ARC 測定データの実装置への適用方法. *安全工学.* 2001; 40: 100-107.
- 19) Huff JE. Emergency venting requirements. *Plant/Ope. Prog.* 1982; 1: 211-229.
- 20) Huff JE. Emergency venting requirements for gassy reactions from closed-system tests. *Plant/Ope. Prog.* 1984;

- 3: 50-59.
- 21) Diogo HP. Standard enthalpy of formation and enthalpy of vaporization of di-1,1-dimethyl peroxide. Reevaluation of the standard enthalpy of formation of the di-1,1-dimethylethoxy radical. *J. Chem. Thermodyn.* 1995; 27: 597-604.
- 22) Dreager JA. The methylbenzenes II. Fundamental vibrational shifts, statistical thermodynamic functions, and properties of formation. *J. Chem. Thermodyn.* 1985; 17: 263-275.
- 23) Haynes International. HASTELLOY® C-4 alloy Brochure. H-2007C. 2004.
- 24) Batt L, Benson SW. Pyrolysis of di-tertiary butyl peroxide: temperature gradients and chain contributions to the rate. *J. Chem. Phys.* 1962; 36: 895-896.
- 25) Kersten RJA, Boers MN, Stork MM, Visser C. Results of a Round-Robin with di-tertiary-butyl peroxide in various adiabatic equipment for assessment of runaway reaction hazards. *J. Loss Prev. Process Ind.* 2005; 18: 145-151.
- 26) Coleman DJ, Pilcher G. Heats of combustion of biphenyl, bibenzyl, naphthalene, anthracene, and phenanthrene. *Trans. Faraday Soc.* 1966; 62: 821-827.
- 27) Roux MV, Temprado M, Chickos JS, Nagano Y. Critically evaluated thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2008; 37: 1855-1996.
- 28) Diogo HP, Minas da Piedade ME, Simoes JAM, Nagano Y. Standard enthalpy of formation and enthalpy of vaporization of di-1,1-dimethylethyl peroxide: Reevaluation of the standard enthalpy of formation of the di-1,1-dimethylethoxy radical. *J. Chem. Thermodyn.* 1995; 27: 597-604.
- 29) Wiberg KB, Hao S. Enthalpies of hydration of alkenes. 4. Formation of acyclic tert-alcohols. *J. Org. Chem.* 1991; 56: 5108-5110.
- 30) Iizuka Y, Surianarayanan M. Comprehensive kinetic model for adiabatic decomposition of di-*tert*-butyl peroxide using BatchCAD. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003; 42: 2987-2995.
- 31) Cafferata LFR, Manzione CJ. Kinetics and mechanism of gas-phase thermolysis using headspace-gas chromatographic analysis. *J. Chromatogr. Sci.* 2001; 39: 45-48.
- 32) Indritz D, Stone J, Williams F. Vapor pressure of di-*tert*-butyl peroxide. *J. Chem. Eng. Data.* 1978; 23: 6-7.
- 33) 東京化成工業. Di-*tert*-butyl peroxide 安全データシート. 2013.

Application range of a differential-type adiabatic calorimeter in a thermal hazard evaluation

by

Yoshihiko SATO^{*1} and Haruhiko ITAGAKI^{*1}

In order to prevent accidents involving fire and explosions due to the accumulation of heat during the self-decomposition of stored chemical materials, it is important to understand the thermal behavior of stored materials under an adiabatic condition. Recently, a differential-type adiabatic calorimeter (DARC) has been developed. However, the application range of the DARC in a thermal hazard evaluation is not fully understood. Therefore, in order to understand the application range of a DARC in a thermal hazard evaluation, the thermal behavior of di-*tert*-butyl peroxide (DTBP)-toluene solution and DTBP decomposition were measured. The results measured by the DARC were compared with those of an Accelerating Rate Calorimeter (ARC). As a result, the DARC is considered to be effective in a thermal hazard evaluation for a small exothermic reaction of less than 100 J/g, which is difficult to evaluate by ARC. In contrast, a DARC should not be used for the thermal hazard evaluation of the material that has a large reaction heat and vapor pressure.

Key Words: thermal hazards, adiabatic calorimeter, DARC, ARC, di-*tert*-butyl peroxide, application range

*1 Chemical Safety Research Group, National Institute of Occupational Safety and Health, Japan