

# 化学プロセスの熱安定性評価 —TMR推算への Friedman法の適用—



住友化学株式会社  
生産安全基盤センター  
伊藤 遼太郎

## Thermal Stability Evaluation of Chemical Processes: Application of the Friedman Method for Estimating TMR

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Production & Safety Fundamental Technology Center  
Ryotaro ITOH

To design and develop appropriate operating conditions and the safety system of a chemical production process, it is important to obtain accurate reaction kinetics of the thermal decomposition of the materials dealt with in the process. Thermal analyses using an ARC (Accelerating Rate Calorimeter) have been used to acquire the decomposition kinetics of chemical substances. However, thermal analysis using an ARC is inappropriate in some cases, such as when the latent heat of melting affects the exothermic heat flow or when the heat generation behavior exceeds the adiabatic control limit of the device. In this paper, several examples of applying the Friedman method (model-free kinetic analysis) using sealed cell DSC and C80 data in chemical process which solves several difficulties of reaction kinetics measurement and analysis are introduced.

### はじめに

化学プロセスにおいて災害が発生すると、人的および物的に甚大な被害につながる可能性がある。災害を未然に防止する、あるいは被害を抑制するためには、化学プロセスで取り扱われている物質の危険性を事前に評価し、適切な運転条件や操作手順、安全対策を遂行することが重要となる。

熱安定性評価は、化学プロセスにおいて暴走反応ならびにその後に進展し得る災害が発生するリスクを評価するために必要な検討である。熱安定性評価に用いられる熱分析装置には多くの種類があり、評価対象物質の特性や取扱条件、評価目的に応じて適切な装置を選択し、総合的に安全対策を検討する必要がある。**Table 1**に代表的な試験装置とその特徴を示す<sup>1)</sup>。当社では従来、各種熱量計の特徴を踏まえ、mgオーダー

**Table 1** Characteristics of calorimeter

Method	Temperature range (°C)	Sensitivity	Temperature control			Measurement item		
			Dynamic	Isothermal	Adiabatic	Heat of decomposition	Sample temperature	Pressure
DSC	-100 to 700	○	○	△		○	○	
DTA	RT to 1500	○	○	△			○	
C80	RT to 300	◎	○	○		○	○	○
MS80	RT to 200	◎		○		○	○	○
TAM III	4 to 150	◎	○	○		○	○	○
ARC	RT to 400	○		○	○	△	○	○
Dewar	RT to 250	◎			○		○	

RT: Room temperature, ◎: Excellent, ○: Good, △: Average

Created using data from cited reference<sup>1)</sup>

で簡便かつ安全に化学物質の吸発熱挙動を定量的に評価できる密封セル示差走査熱量測定 (Sealed-Cell Differential Scanning Calorimetry, 以下、SC-DSC) と、gオーダーで断熱に近い条件での発熱挙動を得ることができるARC (Accelerating Rate Calorimeter) を主に活用している<sup>2)</sup>。ARCから得られた測定データに対して反応速度を解析し、断熱条件下での暴走反応誘導時間 (Time to Maximum Rate, 以下、TMR) や、TMRが24時間となる温度 (Adiabatic Decomposition Temperature within 24 hrs, 以下、ADT<sub>24</sub>) を基にプロセスの管理温度を決定している<sup>2)</sup>。

本稿では、反応モデルを仮定せずに反応速度を解析できるFriedman法<sup>3)</sup>に着目し、熱分解反応について物質の相状態を考慮した反応速度解析を実例とともに紹介する。また、Friedman法による反応速度解析を組み込んだ熱安定性評価フローチャートについても紹介する。

## 熱分析データからの反応速度解析

### 1. 反応モデルを仮定した反応速度解析手法

熱分解反応の反応速度は一般にArrhenius型の温度依存性を示し、その反応速度定数 $k$ は、一般的には式(1)と表せる<sup>4)</sup>。ここで、 $A$ は頻度因子、 $E_a$ は見かけの活性化エネルギー、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度である。

$$k=A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

反応速度が熱転化率 $\alpha$ と温度のみの関数で表せると仮定した速度式は以下の式(2)になる。 $t$ は時間、 $f(\alpha)$ は反応モデルである。

$$\frac{d\alpha}{dt}=A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)f(\alpha) \quad (2)$$

反応モデルを仮定した反応速度解析手法では、ARCなどの熱分析データから、妥当な反応スキーム (独立反応、並列反応、逐次反応など) や反応モデル $f(\alpha)$  (n次反応、自触媒反応など) を仮定し、反応速度パラメータを決定する。

当社では、反応モデルを仮定した反応速度解析手法として、二つの方法を主に採用している<sup>2)</sup>。一つ目は、ARC測定データにより得られる温度と発熱速度の関係から適切な反応モデルを仮定した後、回帰近似より反応速度パラメータを決定し、Huff法<sup>5), 6)</sup>による $\phi$ 補正を実施する。得られた補正結果から断熱条件下での発熱速度やTMRを求める手法である。二つ目は、ARC測定データにより得られる温度と時間のプロットに対して、より複雑な反応モデルを仮定し、修正Newton-Gauss法やテンゾル法などの非線形

最適化手法を使用して回帰させ反応速度パラメータを決定する方法である。この解析を支援するツールとして、CISP Ltd.社製のソフトウェアTSS-ARKSの構成の一つであるARKS FKがある。TSS-ARKSについてより詳しく理解されたい方は、文献<sup>1), 2)</sup>などを参照されたい。これらの反応モデルを仮定した反応速度解析の良否は、選択したモデルの妥当性に大きく依存する。

### 2. 反応モデルを仮定しない (モデルフリー) 反応速度解析手法

反応モデルを仮定しない反応速度解析手法としては、等転化率法 (isoconversional method) <sup>7)</sup>がある。等転化率法には積分型と微分型があり、ここでは微分型等転化率法の一つであるFriedman法による反応速度解析について解説する。

頻度因子 $A$ と見かけの活性化エネルギー $E_a$ を熱転化率 $\alpha$ に依存する関数 $A(\alpha)$ 、 $E(\alpha)$ とした場合の反応速度式は以下の式(3)になる。

$$\frac{d\alpha}{dt}=A(\alpha)\cdot\exp\left(-\frac{E(\alpha)}{RT}\right)f(\alpha) \quad (3)$$

ここで、両辺の対数をとると、以下の式(4)になる。

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)=-\frac{E(\alpha)}{RT}+\ln\left(A(\alpha)\cdot f(\alpha)\right) \quad (4)$$

複数条件での等温測定あるいは昇温測定により取得した熱分析データから温度 $T$ と熱転化率 $\alpha$ の関係を抽出し、式(4)に適用することで各熱転化率 $\alpha$ での $E(\alpha)$ と $\ln(A(\alpha)\cdot f(\alpha))$ が得られる。例として、Di-*tert*-butyl peroxide 20 wt%/Toluene 80 wt% (以下、20 wt% DTBP/Toluene) について、複数の昇温測定条件下で測定したSC-DSCデータを基に得た $1/T$ と $\ln(d\alpha/dt)$ の関係をFig. 1に示す。

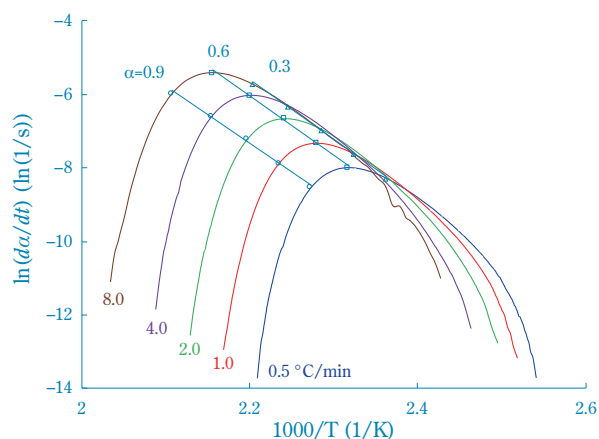


Fig. 1 Friedman plot (20 wt%DTBP/Toluene)

同一の $\alpha$ における $1/T$ と $\ln(da/dt)$ プロットを直線近似すると、傾きが $-E(\alpha)/R$ となる直線が得られる。このプロットはFriedmanプロットと呼ばれる。具体的には、Fig. 1中の熱転化率 $\alpha = 0.9$ に対する各昇温速度における $1/T$ と $\ln(da/dt)$ のプロットから近似直線を導出し、その直線の傾きから $E(0.9)$ 、切片から $\ln(A(0.9) \cdot f(0.9))$ が得られる。同様に各熱転化率でのFriedmanプロットから直線関係を得ることによって、熱転化率 $\alpha$ と $E(\alpha)$ および $\ln(A(\alpha) \cdot f(\alpha))$ の関係が得られる。各熱転化率での $E(\alpha)$ と $\ln(A(\alpha) \cdot f(\alpha))$ の関係をFig. 2に示す。

分解反応の発熱量 $Q$ と試料の熱容量 $C_p$ 、Fig. 2で得られた反応速度パラメータから次式(5)により、任意の初期温度での熱転化率 $\alpha$ と発熱速度の関係が得られる。この関係から、断熱条件下における発熱挙動を予測することが可能となる。

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{C_p} \cdot \frac{d\alpha}{dt} = \frac{Q}{C_p} \cdot A(\alpha) \cdot \exp\left(-\frac{E(\alpha)}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

AKTS AG社製の反応速度解析ソフトウェア (AKTS-THERMOKINETICS Software & THERMAL SAFETY Software, 以下、AKTS) は、Friedman法による反応速度解析を支援するツールである<sup>8)</sup>。AKTS AG社が推奨している本手法の反応速度パラメータの良否判断基準は以下の二つである<sup>9)</sup>。

- (1) Friedmanプロットとその近似直線との相関係数の転化率全範囲における平均値 (以下、平均相関係数 $R$ ) が $-0.990$ 以下である
- (2) 全ての測定条件で得られた反応熱の標準偏差が、平均値の10%を超えない

Friedman法は反応メカニズムが知られていない場合や、反応モデルを仮定した反応速度解析手法では解析が困難な多段階反応の速度パラメータの評価に

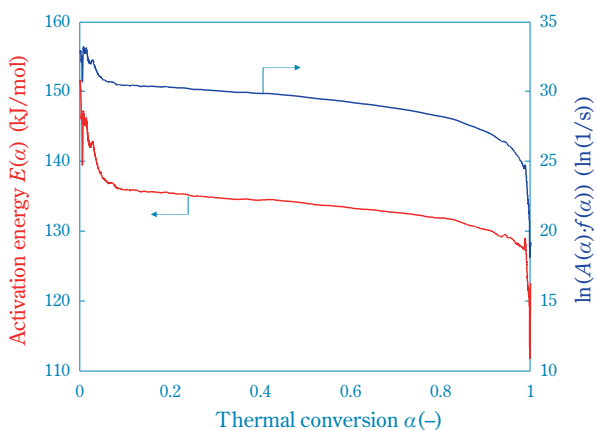


Fig. 2 Reaction rate parameters (20 wt%DTBP/Toluene)

も適用することができる<sup>7), 10)</sup>。反応モデルを仮定した反応速度解析手法における課題点 (仮定したモデルの妥当性によって、反応速度解析の良否が決まること) を考慮しなくて良いことが本手法の利点と考えられる。

## Friedman法の導入背景

ARCは断熱条件下での発熱挙動と圧力挙動を同時に測定できるため、化学プロセスの熱安定性を評価する上で、有用な装置であると考えられる。しかし、一部の物質にはARCの断熱制御ヒーターの加熱能力を超える激しい発熱を伴う分解反応が観測されるものや、測定上限温度を超える温度領域でも発熱が継続するものがある。このような場合、ARC測定データの品質は低くなり、信頼性の高い反応速度パラメータを決定できない。試料量を減らすことで測定可能な条件を得る場合もあるが、試料量が少なくなることによって、補正が大きくなり誤差も大きくなることもある<sup>2)</sup>。また、ARCは断熱追隨にて発熱挙動を測定するため、温度上昇の途中に融点が存在すると融解熱 (吸熱) の影響が発熱挙動中に観測されることがあり、この影響を考慮して反応速度を解析することも困難である。

一方で、ARCでは測定困難な物質であっても、測定条件を工夫することによってSC-DSCやカルベ式熱量計C80を用いて信頼性の高い発熱挙動を得られる場合がある。そこで、ARCでは測定困難な物質や、反応モデルの選択が困難な物質について、SC-DSCやC80から得られた熱分析データを基にFriedman法により反応速度を解析することによって、適切な熱安定性評価が実現できると考えた。

## Friedman法の適用<sup>11)</sup>

Friedman法を適切に実運用するためには、反応モデルを仮定した解析手法とFriedman法とで、測定および解析可能な物質の分解反応についての整合性があることを確認する必要がある。その上で、物質や反応挙動に応じて適切な熱分析装置を選定することを、当社取り扱い化合物を用いて検討した。

### 1. 反応モデルを仮定した解析手法とFriedman法の整合性確認

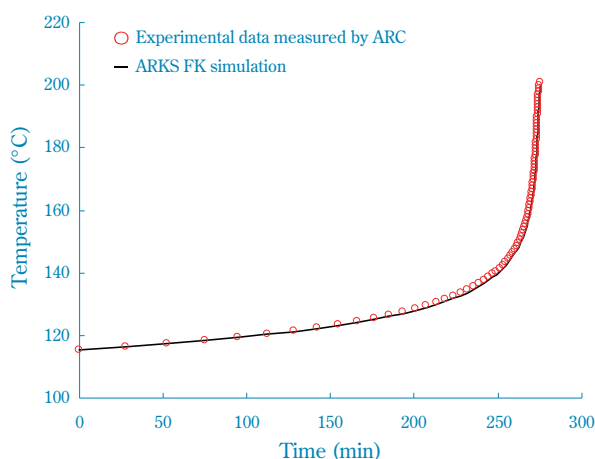
ARCの標準試料である20 wt% DTBP/Toluene<sup>12)</sup>を用いて、ARC測定データをARKS FKにて解析した結果 (以下、ARC/ARKS FK) とSC-DSC測定データをAKTSにて解析した結果 (以下、SC-DSC/AKTS) を比較し、両手法の解析結果の整合性を確認した。

(1) ARC/ARKS FKの解析結果

20 wt% DTBP/TolueneのARC測定データに対しARKS FKを適用して、断熱条件下での温度上昇履歴について実測データと回帰データを比較した結果をFig. 3に、回帰データより得られた反応速度パラメータをTable 2に示す<sup>11)</sup>。Fig. 3よりARKS FKにより得られた回帰データがARCの測定データを良好に再現していること、本解析手法によって得られた活性化エネルギー (163.5 kJ/mol) が既往の検討結果 (154.5–161.8 kJ/mol)<sup>13)</sup>と近い値であることから、信頼性の高い測定・解析できていると考えられる。

(2) SC-DSC/AKTSの解析結果

20 wt%DTBP/TolueneのSC-DSC測定を昇温速度0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 °C/minにて実施した。測定結果をTable 3、Fig. 4に示す<sup>11)</sup>。SC-DSC測定データから



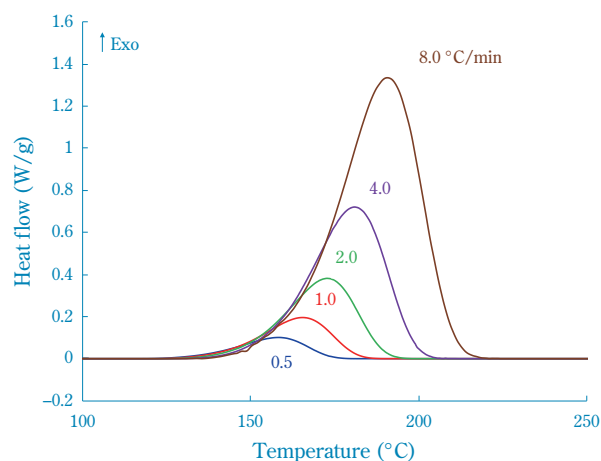
**Fig. 3** Comparison of temperature curves between the experimental data measured by ARC and ARKS FK simulation<sup>11)</sup>

**Table 2** Parameters calculated by ARKS FK (20 wt%DTBP/Toluene)<sup>11)</sup>

Parameter	Unit	Value
Reaction rate constant	ln(1/s)	38.7
Activation energy	kJ/mol	163.5
Reaction order	-	1.06
Heat of decomposition	J/g	248.3

**Table 3** Measurement conditions and results of SC-DSC (20 wt%DTBP/Toluene)<sup>11)</sup>

Sample	Cell	Sample amount (mg)	Heating rate (°C/min)	Heat of decomposition (J/g)
20 wt%DTBP/Toluene	Stainless steel	5.26	0.5	312
		5.06	1.0	304
		4.99	2.0	301
		2.13	4.0	284
		1.03	8.0	286



**Fig. 4** SC-DSC data of 20 wt%DTBP/Toluene<sup>11)</sup>

AKTSにより反応速度を解析した。得られた発熱量の標準偏差12 J/gが発熱量の平均値298 J/gの10%を超えないこと、平均相関係数Rが-0.999であり-0.990以下であることから、前述の熱分析データの適正基準を満たす。従って、20 wt%DTBP/Tolueneは昇温速度0.5–8.0 °C/minの範囲でのSC-DSC測定によって、適切なデータが得られていることが確認された。

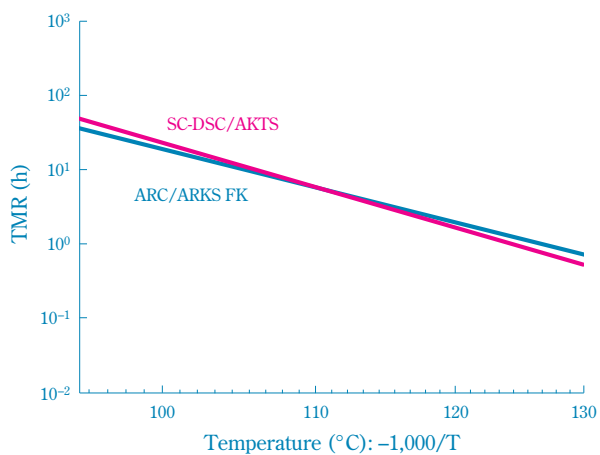
(3) ARC/ARKS FKとSC-DSC/AKTSのTMR比較

ARC/ARKS FKとSC-DSC/AKTSそれぞれから得られたTMRの比較をFig. 5に示す<sup>11)</sup>。

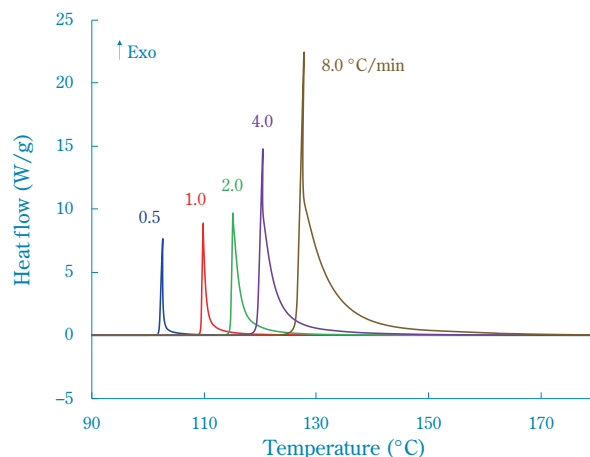
両手法のTMRが近いことから、熱安定性評価結果に整合性があることが確認された。

2. ARC測定が困難な物質へのFriedman法の適用

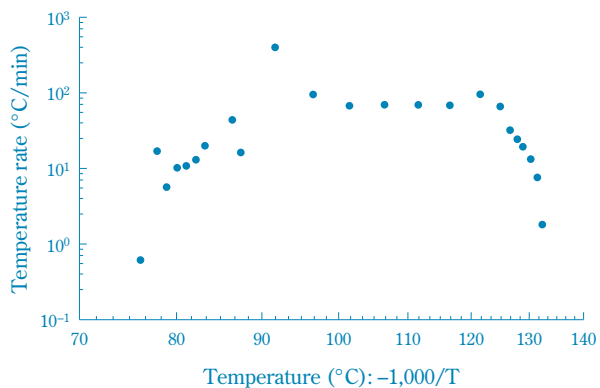
ARCおよびSC-DSCを用いて当社取り扱い液体化合物Aを測定し、Friedman法による反応速度解析を適



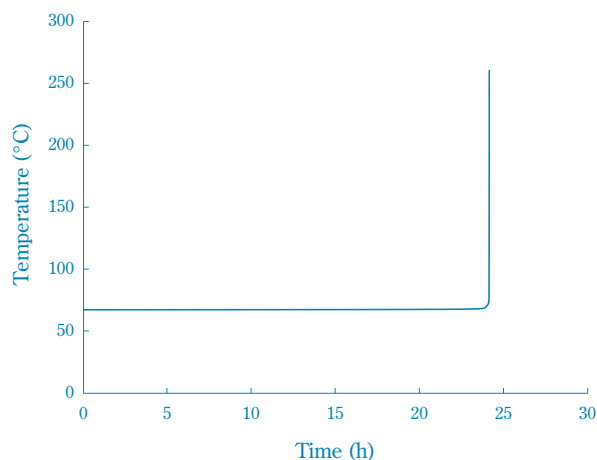
**Fig. 5** Comparison of TMR versus temperature between ARC/ARKS FK and SC-DSC/AKTS simulations<sup>11)</sup>



**Fig. 7** SC-DSC data of compound A<sup>11)</sup>



**Fig. 6** Temperature rate profile versus temperature of compound A<sup>11)</sup>



**Fig. 8** Temperature curve of compound A under adiabatic conditions (simulation)<sup>11)</sup>

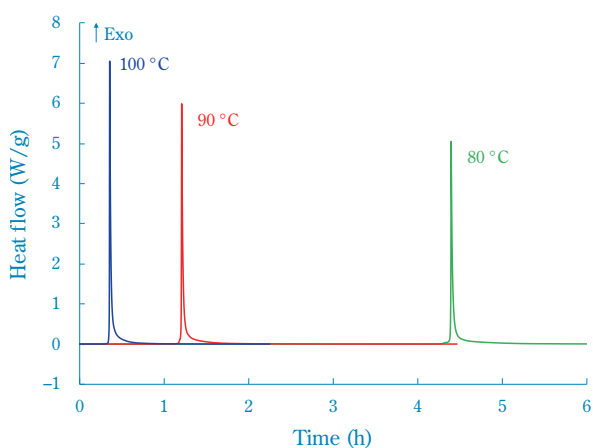
用可能か検討した。化合物AをARCで測定した結果、試料量1 gまで減らしても、当社が所有しているARCの断熱制御ヒーターの能力である10 °C/minを超える発熱速度が観測された (Fig. 6)<sup>11)</sup>。従って、このARC測定データを解析しても、信頼性の高い反応速度パラメータを得られないと判断した。

一方で、SC-DSCでは、発熱挙動の全容が得られていることから、Friedman法による反応速度解析は適用可能であると考えた。SC-DSC測定を昇温速度0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 °C/minにて実施した (Table 4, Fig. 7)<sup>11)</sup>。

SC-DSC/AKTSの結果、SC-DSCで得られた発熱量の標準偏差50 J/gが発熱量の平均値503 J/gの10%を超えないこと、平均相関係数Rが-0.991であり-0.990以下であることから、熱分析データの適正基準を満たす。得られた反応速度パラメータを用いて初期温度をADT<sub>24</sub>である67.5 °Cとした場合における温度上昇曲線を予測した結果をFig. 8に示す<sup>11)</sup>。また、AKTSにより等温保持条件下 (80, 90, 100 °C) の発熱挙動を予測した結果をFig. 9に示す<sup>11)</sup>。一定の誘導期を経て

**Table 4** Measurement conditions and results of SC-DSC (compound A)<sup>11)</sup>

Sample	Cell	Sample amount (mg)	Heating rate (°C/min)	Heat value (J/g)
Compound A	Gold plate	1.36	0.5	554
		0.61	1.0	497
		0.58	2.0	422
		1.25	4.0	522
		1.07	8.0	527



**Fig. 9** Heat flow under isothermal conditions (simulation)<sup>11)</sup>

から急激な温度上昇や発熱速度の増加が観測されることから、化合物Aが自触媒的に分解する物質であることが示唆された。自触媒的に分解する物質は熱履歴が熱安定性に影響を与えるため<sup>7)</sup>、本化合物を取り扱うプロセスにおいては、反応時間の管理も重要となる。

本検討によって、ARCでは適正なデータ取得が測定困難な物質であっても、SC-DSC測定データを基にしたFriedman法により反応速度解析が可能であることがわかった。

### プロセス取扱物質の相状態を考慮したFriedman法の適用

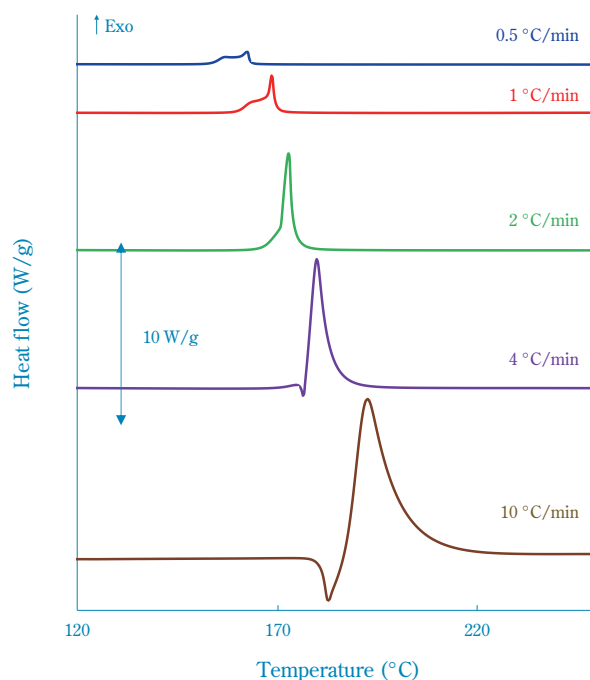
乾燥中の粉体が固体状態で分解反応を開始し災害に進展した事例が知られている<sup>14)</sup>。固体状態での分解反応の速度パラメータを決定することは、安全なプロセス条件を決定する上で重要である。前述のFriedman法の適用例は液相であり相変化していないが、固体状態の熱安定性を評価する際に、発熱挙動中に融解による影響が生じる場合がある。このような物質の場合、ARC測定データから融解の影響を考慮して反応速度を解析することは困難であり、信頼性の高い反応速度パラメータを決定できない。また、一部の物質では、昇温でのSC-DSC測定やHeat-Wait-SeekモードでのARC測定では、液体状態での発熱挙動のみしか得られないこともある。このような場合、実際に取り扱われている固体状態ではなく、液体状態で得られた分解速度パラメータから危険性を評価してしまうことから、危険性が過小評価される可能性がある。既往の検討においても、分解前や分解中に融解が起こる物質の固体状態での発熱挙動を予測するために、液体状態で得られた分解速度パラメータを適用することは正しくない場合があることが指摘されている<sup>15)</sup>。分解前や分解中に融解の挙動を示すDiaminomaleonitrile (DAMN) や当社

取り扱い化合物Bについて、高感度での等温測定が可能なC80を用いて融点未満での発熱挙動を入手し、AKTSを用いて反応速度解析する手法（以下、C80/AKTS）を用いることにより、信頼性の高い反応速度パラメータを得るための検討を行った。

#### 1. 発熱中に融解の影響が現れる場合<sup>16)</sup>

DAMNを10 °C/minの昇温速度でSC-DSC測定した結果、吸熱が観測された後に急激な発熱が観測された。そこで、SC-DSC測定を昇温速度0.5, 1.0, 2.0, 4.0 °C/minにて実施した (Fig. 10)<sup>16)</sup>。

10 °C/minで見られた吸熱ピークは4.0 °C/minでは微小発熱検出後に観測された。0.5, 1.0, 2.0 °C/minでは10 °C/minにおける吸熱検出温度よりも低温側で発熱ピークが観測され、吸熱ピークは観測されなかった。4.0, 10 °C/minで観測された吸熱ピークはDAMNの融点が180 °C<sup>17)</sup>であることから、融解による吸熱ピークであると考えられる。DAMNの分解発熱は、固体状態、融解後の液体状態のいずれにおいても発生することがわかった。この昇温測定データからFriedman法により反応速度を解析した結果、熱分析データの適正基準に合致しない結果となった。これは、4.0, 10 °C/minで観測された吸熱ピークの影響である可能性が高いと考え、固体状態における分解発熱挙動を基に解析する必要があると考えた。そこで、DAMNの融点 (180 °C) 以下でのC80による等温測定 (135, 140, 145 °C) を実施し、固体状態における分解発熱挙動に関するデータを取得した (Fig. 11)。



**Fig. 10** SC-DSC data of DAMN<sup>16)</sup>

C80等温測定データからAKTSにより反応速度を解析した。発熱量の標準偏差46 J/gが発熱量の平均値1045 J/gの10%を超えないこと、平均相関係数Rが-0.993であり-0.990以下であることから、取得した熱

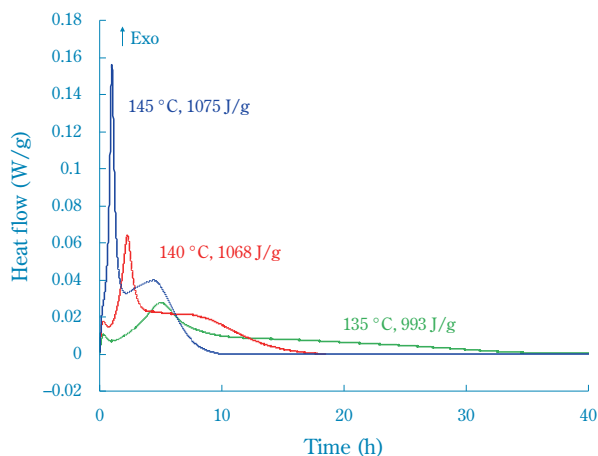


Fig. 11 C80 data of DAMN

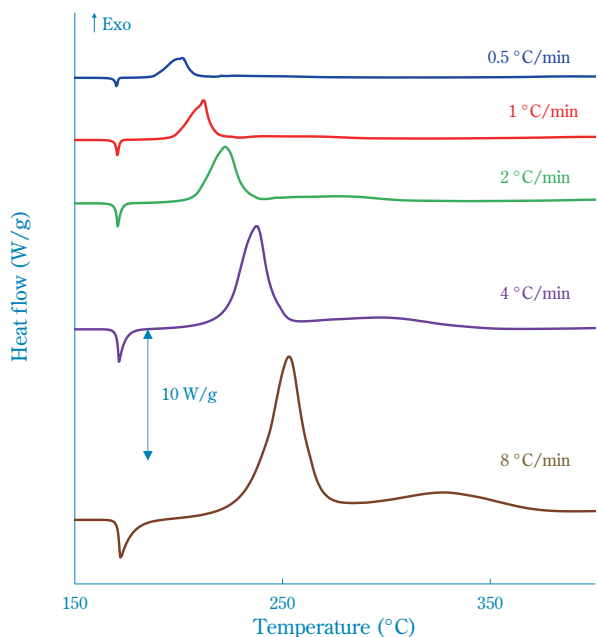


Fig. 12 SC-DSC data of compound B<sup>16)</sup>

分析データは適正基準を満たした。発熱中に融解の影響が現れる物質に対し、融点未満でC80測定データを使用することでFriedman法による反応速度解析が適用できた。

## 2. 融解後に発熱挙動が現れる場合<sup>16)</sup>

当社取り扱い化合物BのSC-DSC測定を昇温速度0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 °C/minにて実施した結果、融点 (170 °C) 以下の温度領域に発熱挙動は観測されなかった (Table 5, Fig. 12)<sup>16)</sup>。一方、融点未満でのC80等温測定 (145, 150, 155 °C) を実施したところ、発熱が観測された。その発熱量は融解後の発熱を測定したSC-DSCの値 (2501-2807 J/g) とは乖離した値 (1529-1565 J/g) となった。(Fig. 13)。従って、化合物Bは固体状態、融解後の液体状態のいずれにおいても発熱分解を起こし、相状態によって発熱挙動が異なることが示唆された。また、固体状態での分解進行を確認するためには、融点未満での等温測定が必要であることが示唆された。

次に、液体状態で得られた反応速度パラメータから融点未満の温度領域での発熱挙動を外挿予測することの妥当性を検証するために、固体状態と液体状態の反応速度パラメータそれぞれから、本化合物の融点 (170 °C) 以下の150-165 °Cにおける等温測定結果を予測した

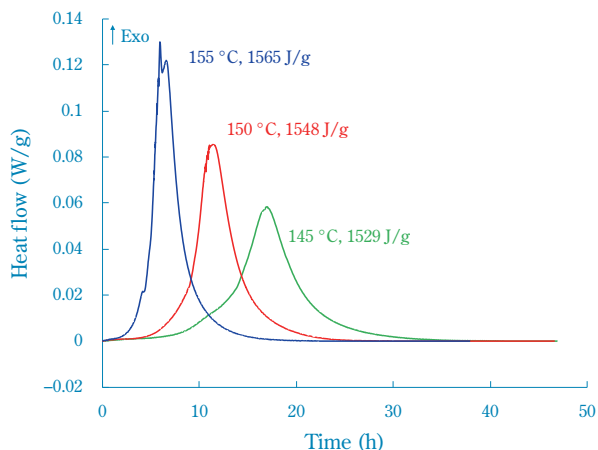


Fig. 13 C80 data of compound B

Table 5 Measurement conditions and results of SC-DSC (compound B)<sup>16)</sup>

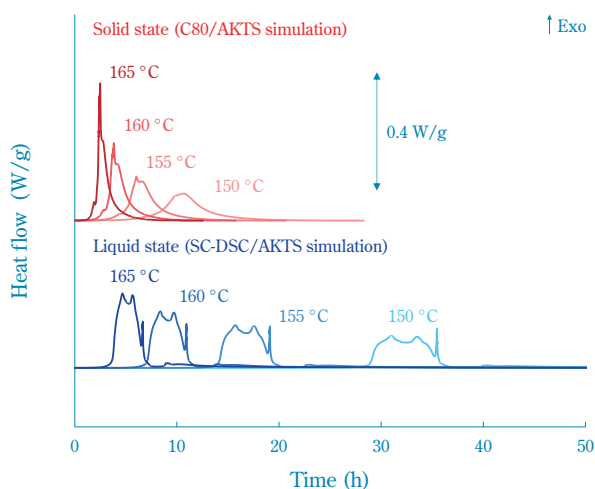
Sample	Cell	Sample amount (mg)	Heating rate (°C/min)	Latent heat of melting (J/g)	Heat of decomposition (J/g)
Compound B	Gold plate	1.82	0.5	-153	2807
		1.62	1.0	-143	2560
		1.59	2.0	-144	2608
		1.10	4.0	-149	2538
		0.96	8.0	-156	2501

(Fig. 14)<sup>16)</sup>。固体状態の反応速度パラメータは、複数条件のC80等温測定データ (145, 150, 155 °C) からAKTSにより反応速度を解析して求めた。発熱量の標準偏差 18 J/gが発熱量の平均値1547 J/gの10%を超えないこと、平均相関係数Rは-0.992であり-0.990以下であることから、熱分析データの適正基準を満たした。一方、液体状態の反応速度パラメータは、SC-DSCの昇温測定結果を基にAKTSにより反応速度を解析して求めた。発熱量の標準偏差121 J/gが発熱量の平均値2603 J/gの10%を超えないこと、各転化率での直線の平均相関係数Rが-0.990であり-0.990以下であることから、熱分析データは適正基準を満たした。

150 °C等温条件下での発熱挙動を予測した結果を比較すると、液体状態の反応速度パラメータを適用した場合には31時間後に発熱挙動のピークが観測されるのに対し、固体状態の反応速度パラメータを適用した場合には発熱挙動のピークが10時間後に観測され、液体状態の反応速度パラメータを外挿した場合に比べ、ピークまでの時間が短くなった。融点以下の他の温度に対する予測結果についても同様にピークまでの時間が短くなるのが観測されるため、液体状態で得られた反応速度パラメータを固体状態に外挿する解析手法では、危険性が過小評価される可能性が示唆された。従って、固体状態の発熱挙動を予測する場合は、融点未満でのC80による等温測定結果を基に反応速度を解析し、反応速度パラメータを決定する必要があることがわかった。

### 3. 当社取り扱い固体混合物Cへの適用事例

化合物Bを主要成分に含む混合物Cの乾燥工程での熱安定性評価を目的として、SC-DSC測定を実施した

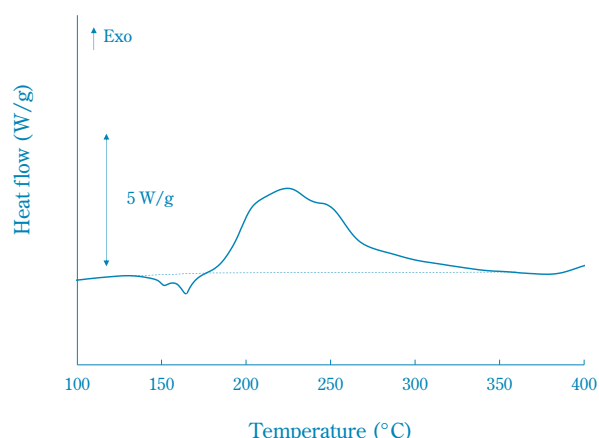


**Fig. 14** Comparison of heat flow under isothermal conditions between SC-DSC/AKTS and C80/AKTS simulations<sup>16)</sup>

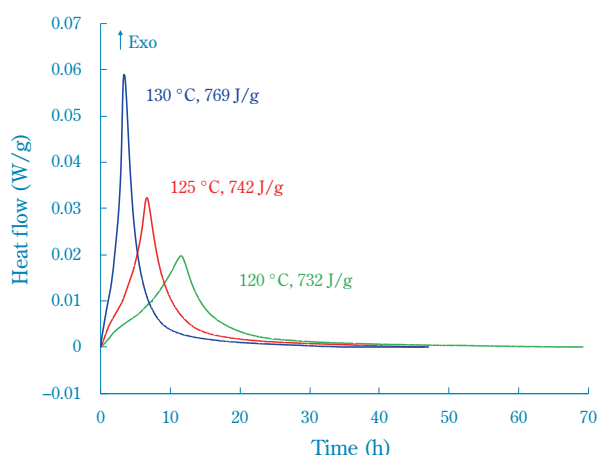
結果 (Fig. 15)、吸熱ピーク後に発熱が観測された。混合物Cの組成から、この吸熱ピークは融解に由来するものと判断されるため、吸熱ピークの検出温度 (141 °C) 未満でのC80等温測定 (120, 125, 130 °C) を実施した (Fig. 16)。

C80の結果、吸熱ピークの検出温度未満の領域においても熱分解反応が進行することが明らかとなった。そこで、吸熱ピークの検出温度未満での複数条件のC80等温測定データを用い、AKTSにより反応速度を解析した。発熱量の標準偏差19 J/gが発熱量の平均値747.7 J/gの10%を超えないこと、平均相関係数Rが-0.995であり-0.990以下であることから、熱分析データは適正基準を満たした。本混合物が融解の影響を受けずに固体状態のまま分解すると仮定した場合の、任意の温度とTMRの関係をFig. 17に示す。

本混合物を乾燥する工程においては、十分に緊急処置が可能なTMRを考慮した管理温度とすることに加え、所定時間を超え長期滞留することが無いように、安全対策を決定することが重要である。

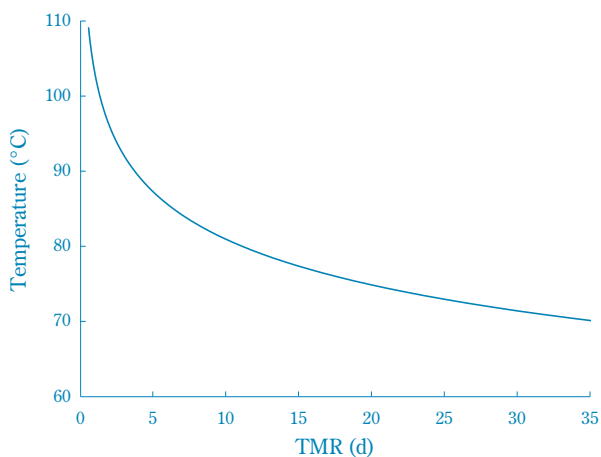


**Fig. 15** SC-DSC data of mixture C (10 °C/min)



**Fig. 16** C80 data of mixture C

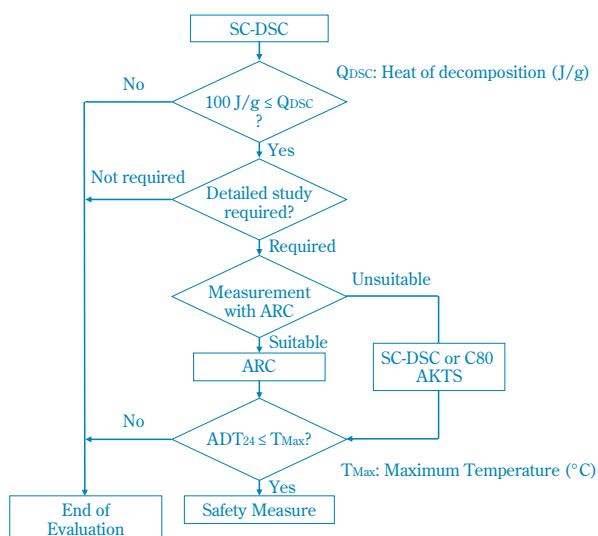




**Fig. 17** Temperature versus TMR of mixture C (simulation)

### 熱安定性評価フローチャートの改良<sup>2), 11)</sup>

従来適用してきた熱安定性評価フローチャートを改良し、AKTSによる反応速度解析を加えた新規熱安定性評価フローチャートの運用を開始している (Fig. 18)<sup>11)</sup>。本評価フローでは初めに、スクリーニング試験としてSC-DSCを実施し、詳細検討の要否を判断する。反応速度パラメータを用いた詳細検討の必要性が判断された場合、SC-DSCの測定結果から断熱条件下での到達温度や最大発熱速度、分解反応の複雑さ、固体状態の反応速度パラメータ取得の必要性を予想し、詳細検討におけるARC測定の適用妥当性を検討する。妥当と判断される場合は、ARC測定結果から反応速度を解析しADT<sub>24</sub>を算出する。妥当ではないと判断される場合はSC-DSCやC80を複数条件で測定し、AKTSにより反応速度を解析してADT<sub>24</sub>を算出する。これらの検討から



**Fig. 18** Thermal stability evaluation flow chart<sup>11)</sup>

得られたADT<sub>24</sub>と最高温度T<sub>Max</sub> (最高操作温度、または加熱媒体温度の高い方)<sup>2)</sup>を比較することにより、追加の安全対策の要否を判断する。

この熱安定性評価フローチャートを適用することによって、これまでARC測定によって反応速度パラメータを決定することが困難であった物質に対しても、反応速度パラメータを決定し、プロセス内での発熱挙動を推測することによって、適切な運転条件や操作手順、安全対策の検討が可能となると考える。

### おわりに

暴走反応による災害を未然に防止するためには、取扱物質の熱安定性を正確に把握し、適切なプロセス条件や安全対策の立案・実行をしなければならない。本稿では、Friedman法を用いた反応速度解析について、プロセス取扱物質の相状態を考慮した測定・解析方法と当社取り扱い化合物への適用事例を紹介した。Friedman法は、反応モデルの仮定が不要であるため、複雑な熱分解反応に対しても実用性が高いと考える。また、熱安定性評価は物質の特性や取扱条件、評価目的に応じて、適切な熱分析試験と解析手法を選択し、総合的に評価することが重要となる。本稿が、暴走反応による災害の未然防止に貢献できれば幸いである。

### 引用文献

- 1) 松永 猛裕 ほか, “化学物質の爆発・危険性ハンドブック”, 丸善出版(2020).
- 2) 菊池 武史, 住友化学, 2001- I, p.62- (2001).
- 3) H. L. Friedman, J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp., 6, 183 (1966).
- 4) 吉田 博久, 古賀 信吉, “熱分析 第4版”, 講談社 (2017), p.151-156.
- 5) J. E. Huff, Plant/Oper. Prog., 1 (4), 211 (1982).
- 6) J. E. Huff, Plant/Oper. Prog., 3 (1), 50 (1984).
- 7) Francis Stoessel, “Thermal Safety of Chemical Processes Risk Assessment and Process Design Second Completely Revised and Extended Edition”, WILEY-VCH (2020).
- 8) AKTS, “AKTS THERMOKINETICS Software DETAILED DESCRIPTION”, <https://www.akts.com/tk/thermokinetics-software-thermal-analysis-isoconversional-model-fitting-dsc-tg-detailed-description/> (参照2022/02/10).
- 9) AKTS, “AKTS THERMOKINETICS Software e-learning”, <https://www.akts.com/tk/thermokinetics-software-thermal-analysis-isoconversional-model-fitting-dsc-tg-e-learning/> (参照2022/03/14).

- 10) M. E. Brown *et al.*, *Thermochim. Acta*, 355, 125 (2000).
- 11) 伊藤 遼太郎, 森 繁樹, *安全工学*, 59 (5), 322 (2020).
- 12) *Thermal Hazard technology, The Accelerating Rate Calorimeter esARC Operations Manual*, (2012).
- 13) R.J.A. Kersten *et al.*, *J. Loss Prev. Process Ind.*, 18, 145 (2005).
- 14) 塩路 保夫, *安全工学*, 30 (5), 350 (1991).
- 15) B. Roduit *et al.*, *Thermochim. Acta*, 621, 6 (2015).
- 16) 伊藤 遼太郎, 森 繁樹, 第53回安全工学研究発表会講演予稿集, 25 (2020).
- 17) 東京化成工業株式会社, “Diaminomaleonitrile 1187-42-4”, <https://www.tcichemicals.com/JP/ja/p/D1335> (参照2022/05/25).

PROFILE



伊藤 遼太郎

*Ryotaro ITO*

住友化学株式会社  
生産安全基盤センター  
研究員