

ARC[®] 測定データの実装置への適用方法

住友化学工業(株) 生産技術センター
菊池 武史

The Use of the ARC[®] to Estimate Safe Handling and Transportation Temperatures

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Process and Production Technology Center
Takeshi KIKUCHI

In industrial chemical production it is important to have the quantitative information about safe handling, storage and transportation temperatures for the given process. An adiabatic decomposition temperature for 24 hrs (ADT₂₄) is the temperature at which TMR (time to maximum rate) is 24 hrs derived from adiabatic measurements. A self-accelerating decomposition temperature (SADT) is the lowest ambient air temperature at which a self-reactive substance undergoes an exothermic reaction in specified commercial package in a period of seven days or less. In this article, the methodology of using the ARC[®] to obtain ADT₂₄ and SADT values are described together with the correction procedures of the ARC[®] data.

はじめに

ARC[®](Accelerating Rate Calorimeter)は、世界的にみても最も広く使用されている断熱熱量計である。測定原理は、まず、容量約9cm³の球形の金属製容器内に数gの固体もしくは液体試料を仕込み、熱電対と圧力センサーを取り付ける(第1図)。これを装置に接続したのち、室温付近から適当な温度ステップ(通常5 間隔)で自己発熱の探索を行う。この一連の操作を加熱、待機、探索と呼び、自己発熱を検知するか、測定可能上限温度(約400)に達するまで自動的に繰り返し実行される。制御装置に内蔵されたアルゴリズムにより自己発熱を検知した場合は、自動的に断熱制御に入る。断熱制御とは、雰囲気温度が試料容器温度に追従するように自動制御することを行う。すなわち、試料が発熱する間、雰囲気温度は試料温度とほぼ等しく保たれながら上昇していくため、試料には一切外部から熱が加わらない。これが自己発熱と称する所以である。断熱条件(系と雰囲気間で熱移動が無い状態)は、火災等による外部入熱条件を除けば、プロセスの最悪の状態と考えられる。このように、ARC[®]の最大の特徴は、密閉試料容器内で試料を断熱的に分解させ、しかも、測定条件をうまく調節すれば分解反応を完結できる点にある。

ARC[®]が反応性化学物質等の熱暴走危険性評価に有

効な断熱熱量計であることは、すでに世界的に実証されており、関連する文献の数は数百にのぼる。特に、実際に発生した事故の挙動をモデル化するために適用された事例が多く、事故の未然防止という観点からみても、実装置の安全対策検討に際して、以下のような非常に有用な情報を与えてくれる。実際、ASTM(米国材料試験協会)のE-27委員会によって、標準試験法の一つとして規定されている¹⁾。

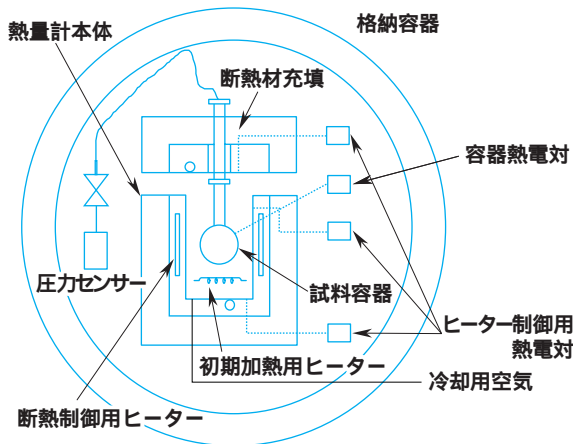
- ・ 不純物の触媒作用や安定剤の減少による発熱開始温度の低下
- ・ TMR(暴走までの残り時間)に基づいた滞留時間、運転温度、警報・インターロック設定温度等の決定
- ・ 熱暴走、分解時の最大ガス発生速度の推定
- ・ 外部火災、混触危険、自己触媒反応等の評価
- ・ 断熱系の反応速度解析

ARC[®]の測定対象は、化学、医学、石油化学にとどまらず、爆薬、推進薬、リチウムイオン電池等の分野への応用が広がっている。ARC[®]の概要、および関連する断熱系の理論式や測定、評価例については、当社に初めて導入された直後の1989年に詳しく紹介した²⁾。本稿では、その後の検討結果を含め、ARC[®]測定データを実際のプロセスに適用する場合に参考となる項目について紹介する。

ARC[®]にも問題があり、現時点では完璧に機能する攪拌装置が開発されていないため、試料内に温度

分布が生じるとともに、多相に分離する試料では測定結果に影響を及ぼす可能性がある。また、高精度の断熱制御を実施しているため、定期的な熱電対の更新や校正等を含め日常の点検、整備が非常に重要になる。なお、ARC[®] は当初、米国 CSI 社が製作、販売していたが、その後同社は解散し、現在は米国 ADL 社等が事業を引き継いでいる。

第 1 図 ARC[®] 概略図



測定データの 補正方法

ARC[®] では、耐圧に優れる金属製試料容器を使用するため、試料容器の熱容量が無視できなくなり、試料の発熱の一部は試料容器を加熱するために消費される。したがって、測定データを実装置に適用する際には、データを補正して試料容器の影響をなくす（ $= 1$ に補正する）ことが必須である。ここでは、次式で定義される熱補正係数である²⁾。

$$= 1 + [Mw \cdot CpW / (Ms \cdot Cps)] \quad (1)$$

M : 質量(g) Cp : 定圧比熱(J・g⁻¹・K⁻¹)
添字 W : 試料容器 添字 S : 試料

海外の報告書では、実測値をそのまま記載していることが多いので、それらを参考にする場合は注意を要する。以下に、当社で採用している補正方法を示す。

1. Huff 法による 補正^{3,4)}

ここでは主に以下の仮定を用いている。

- ・ 試料容器外面の境膜伝熱係数は小さく、また、断熱制御により試料容器表面温度と雰囲気温度の差が小さいため、試料容器から雰囲気への熱損失は無視できる
- ・ 密閉試料容器を使用するため、蒸発による熱移動は分解熱に比べて小さいから無視できる

- ・ 見掛けの活性化エネルギーは、着目している反応率の範囲、および温度範囲で一定とする
- ・ 初期濃度が与えられれば、濃度項は反応率のみの関数となる。任意温度での反応率は、その温度までの断熱温度上昇 / 全断熱温度上昇となる。これにより濃度変化は温度変化に変換できる
- ・ 定容比熱の代わりに、定圧比熱を用いた誤差は無視できる

具体的な補正手順と関係式は別報を参照されたい⁵⁾。圧力の補正も同様の手順で可能であるが⁶⁾、当社では、発生圧力の評価には後述する BST を使用している。

本補正方法を適用する際の注意点としては、

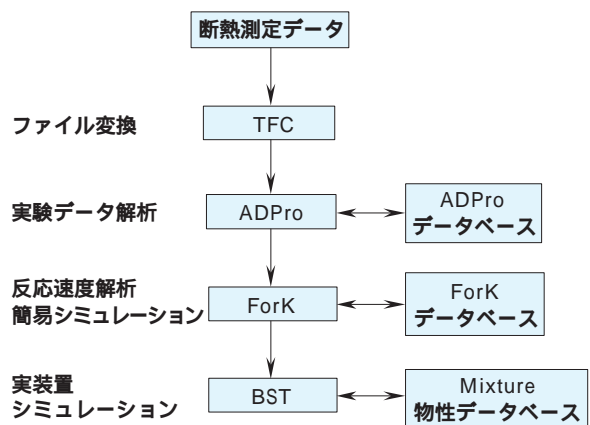
- ・ ARC[®] の実測温度上昇速度が約 10K / min (断熱制御用ヒーターの限界) を超える部分については、補正結果の信頼性はない
- ・ 補正後の温度が測定温度範囲を超える部分は、反応機構が変化しないということが判明している場合にのみ適用できる
- ・ 活性化エネルギーを一定と仮定しているが、複数の反応が重畳する系では、それぞれの活性化エネルギーが異なるため補正結果に誤差が生じる
- ・ 試料量が少ない場合のように、補正が大きくなると誤差も大きくなる

2. 反応速度解析による 補正⁷⁾

最近、プロセス安全に着目した反応速度解析を、パーソナルコンピュータで実施できるソフトが各種市販されている。そのうち、ロシア ChemInform 社製ソフトは、相互にデータを共有できる複数のソフトで構成され、① 実験データの解析、② 反応速度解析、③ 実装置シミュレーションという一連の操作を効率的に実施できる。本稿で紹介する機能を第 2 図に示す。

- ・ TFC(text file converter) : 測定データを、解析

第 2 図 ChemInform 社製ソフトの構成



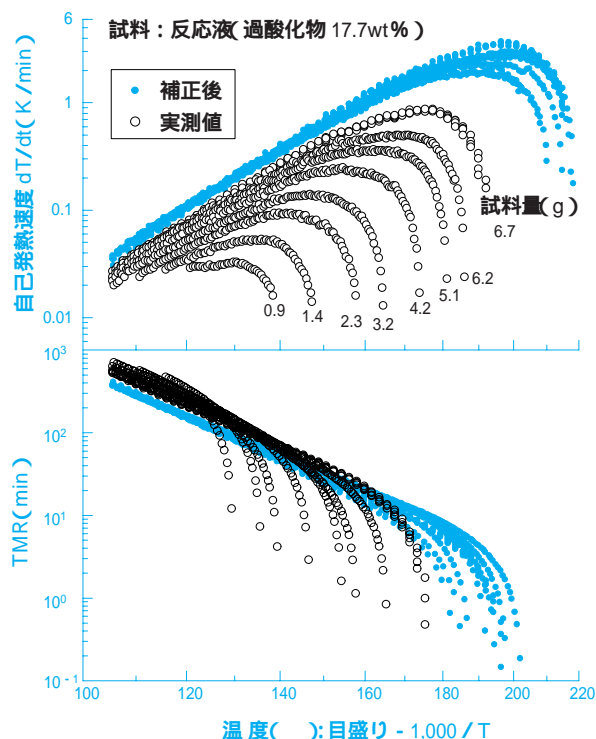
で使用するファイル形式に変換する

- ADPro(adiabatic data processing): ARC[®]等の断熱熱量計測定データを解析する。まず、封じ込められた初期雰囲気ガスの熱膨張圧力を削除する。次に、探索区間(自己発熱を検出するまで)のデータを $\log(P)$ 対 $1/T$ でプロットし、直線回帰したときの切片と傾きから試料の見掛けの蒸気圧と蒸発潜熱を決定する。実測した圧力データからこの蒸気圧を引けば、分解による発生ガス量およびガス発生速度を決定できる
- ForK(formal kinetics): 簡易反応速度解析と簡易シミュレーションの二つの機能を有する。変数は反応率で、物質、濃度等を特定する必要はない。まず反応スキームを、独立反応、併発反応、逐次反応を組み合わせて記述し、それぞれの反応について、N次反応、自己触媒反応、触媒反応から選択する。ただし、反応は液相均一反応とする。次に、ADPro から転送された実測データに対して、非線形最適化(収束計算)を実行して反応速度パラメータを決定する。一方、簡易シミュレーションの機能より、ARC[®]の測定条件(および実測時の値)を入力すれば、ARC[®]実測データと比較して最適化結果を検証できる。また、 $n=1$ を入力すれば補正が可能である
- BST(batch stirred tank): 暴走反応をシミュレーションする。攪拌槽を想定して実装置の熱暴走、圧力発生挙動をシミュレーションできるほか、AIChE / DIERS 手法⁸⁾に準拠した気液二相流放散を考慮した破裂板や安全弁の口径計算、および下流配管の設計が可能である。計算に必要な物性は、内蔵物性データベースによる

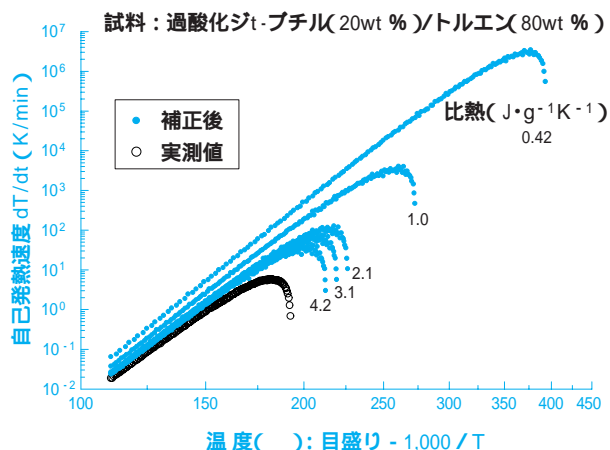
3. 補正例と検証データ

Huff 法による補正例を示す⁹⁾。試料は、単純な分解挙動を示す過酸化物系反応液で、過酸化物濃度は17.7wt%である。試料量が補正に及ぼす影響を見るために、6.7 ~ 0.9gの8段階に変化させて測定した。このときの値は、1.28 ~ 3.68である。自己発熱速度およびTMRの実測値と補正結果を第3図に示す。補正に際して試料の比熱を $2.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、反応次数を1とおいた。高温部分でのわずかなずれを除けば、試料量の影響をうまく排除できている。第4図は、過酸化ジ-t-ブチル20wt% / トルエン80 wt% (試薬)について、反応次数を1とおいて、試料比熱を $0.42 \sim 4.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の範囲で5段階変化させて補正した結果である⁹⁾。比熱が $2.1 \sim 4.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の範囲では補正結果に及ぼす影響は小さいが、比熱が $2.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を下回ると比熱算定誤差の影響が大きくなることわかる。

第3図 Huff法による補正結果(試料量の影響)



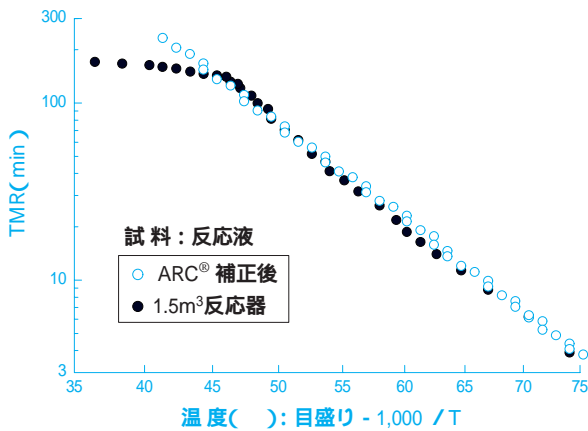
第4図 Huff法による補正結果(比熱の影響)



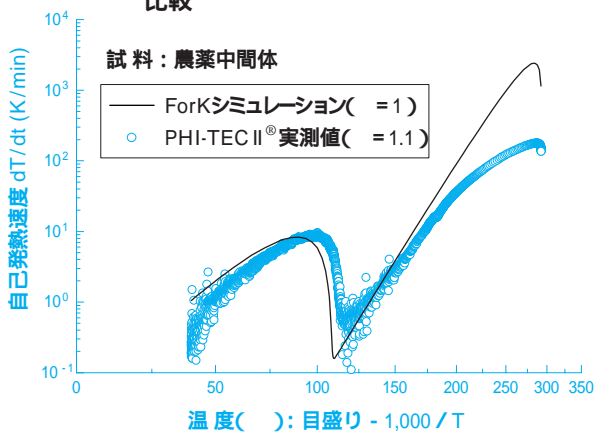
また、過酸化物系反応液について、パイロット反応器での暴走実験とHuff法による補正結果を比較した。反応器容量は 1.5 m^3 で、反応温度は 35°C である。所定の反応終了後、酸性触媒を中和しない状態で、ジャケット加熱により内温を 45°C まで上昇させて暴走反応を発生させた。温度記録から求めた実装置のTMRと、同じ反応液(油相、水相混合物)について、ARC[®]で測定したデータを補正した結果を比較して第5図に示す。全般に両者の一致は良好である。 $35 \sim 45^\circ\text{C}$ にかけて、実装置のTMRが小さくなっている理由は、ジャケット加熱により、断熱ではなく外部入熱条件になっているためである。

一方、第6図は、農薬中間体の反応原料混合物を、

第5図 Huff 法と実装置の比較



第6図 PHI-TEC II®とForK シミュレーションの比較



1 時間等温エージングしたのち、2.5 ステップで探索した測定結果である。ここでは、ForKを用いた反応速度解析による 補正結果と、同一試料についてがほぼ1の条件で測定できる断熱熱量計PHI-TEC II®⁸⁾の測定結果を比較した。図には補正結果のみ示したが、ARC® 実測値では二つのピークは完全に分離している。反応速度解析に際しては、第一ピーク(目的の反応)と第二ピーク(生成物の分解反応)を逐次反応と考え、いずれもN次反応と仮定した。図より、分離したピークの挙動をうまく補正できている。第二ピークの発熱速度が大きい領域でのずれは、PHI-TEC II®の断熱制御用ヒーターの限界(最大約100 K/min)によるものである。

このように、ARC®の値が大きい(試料容器に熱が奪われる)という欠点は、逆に利点ともなり得る。すなわち、

- ・ 発熱速度が大きい試料でも、実測最大発熱速度がヒーターの限界内に収まるように試料量を少なくすれば、反応を断熱的に完結できる
- ・ 発熱量が大きい試料でも、実測最大断熱到達温度が測定可能上限温度以内に収まるように試料量を少なくすれば、反応を断熱的に完結できる

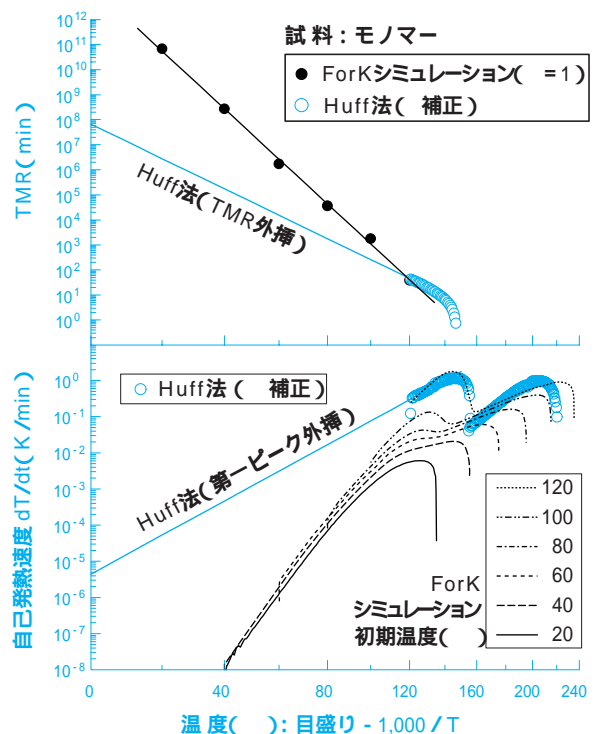
- ・ のちの反応速度解析を容易にするため、試料量を少なくすることにより複数のピークを分離できる

逆に、PHI-TEC II®のように がほぼ1の条件で測定できる装置の利点としては、

- ・ ヒーターの能力範囲であれば、実装置をスケールダウンした条件にて最大発熱速度、および最大圧力上昇速度を実測できる
- ・ 測定可能温度範囲であれば、実装置条件にて断熱温度上昇を実測できる
- ・ 高温域で別の反応が生じないかチェックできる
- ・ ARC® や、他の実験装置を用いて推定した反応速度モデルを検証できる

最後に、液体モノマー(重合禁止剤を含む)について、Huff 法から求めたTMRと、反応速度解析から求めたTMRを比較した。ARC® 測定雰囲気は空気とし、24時間の等温エージング後に5 ステップで探索した。第7図は、Huff 法による 補正後のTMR外挿線と、反応速度解析から求めたTMR(=1)を比較した結果である。反応速度解析では、ForKを用いて、初期温度を20 ~ 120 °Cまで20 刻みで断熱シミュレーションし、各初期温度におけるTMRを求めた。ARC® 発熱検出温度(121 °C)以下での両者のずれが大きい。これは、自己発熱速度で比較した図を見ると、Huff 法による第一ピーク外挿線が、低温側での自己発熱速度を過大評価しているためTMRが小さく出たものである。すなわち、Huff 法で求めたTMRは、測定温度範囲では十分精度があるものの、低温側へ外挿する際には特別な注意を払う必要があることがわかる。

第7図 Huff 法とForKシミュレーションの比較



ADT₂₄(安全面でのプロセス上限温度)

当社が採用している熱安定性評価手順を第8図に示す¹⁰⁾。ここで、ADT₂₄は、ARC[®]補正データ(低温側へのTMR外挿線)において、TMRが24時間となるときの温度で、この温度を安全面でのプロセス上限温度と考える。最高温度(最高操作温度、または加熱媒体温度の高い方)が、ADT₂₄より低い場合は評価を終了する。ただし、滞留時間が24時間に近いか24時間を超える場合は、最高温度をADT₂₄より少なくとも20℃低くするとともに、その温度におけるTMRが滞留時間より大きいことを確認しておく。一方、最高温度がADT₂₄より高い場合は、以下のような温度面での安全対策を検討する。

- ・ 加熱媒体の温度を下げる
- ・ 冷却コイルやジャケットを設置して操作温度を下げる
- ・ 希釈溶媒を、より沸点の低いものに変更して蒸発潜熱による冷却効果を期待する

最高温度がADT₂₄より高く、しかも分解エネルギーが大きい場合はプロセスの変更を検討する必要がある。ただし、薄膜蒸発器のように高温での滞留時間が数分の場合は、ADT₂₄より高い温度でも許容されるが、濃縮後の液をすぐに冷却することが必須である。数週間～数か月の長期間にわたって貯蔵しな

ければならない場合は、断熱測定から求めたADT₂₄の概念は適さず、等温貯蔵試験を実施して安全な貯蔵温度を決定する必要がある。また、製品を輸送する場合は、後述する包装品のSADT(自己加速分解温度)を把握しておく。

一方、装置情報(液量、空間容積、耐圧等)が判明している場合は、ARC[®]測定データとBSTを用いて実装置条件での最大発生圧力P_{max}を推定する。この値が、装置耐圧を超える場合は、圧力防護対策を検討する必要がある。装置情報が不明の場合は、それらが明確になるまで検討を保留する。

1. ADT₂₄の推定方法

ARC等の断熱熱量計を使用せず、密封セルDSCの測定データからADT₂₄を推定できる簡略法を示す¹¹⁾。ここでは、0次反応を仮定した次式²⁾に、E = 50 kJ/mol、q_a = 20 mW/gを代入してTMR(min)を計算する。

$$TMR = C_{ps} \cdot R \cdot T^2 / (60 \cdot q_0 \cdot E) \quad (2)$$

$$q_0 = q_a \cdot \exp[(E/R) \cdot \{(1/T_a) - (1/T)\}]$$

R : 気体定数(kJ・mol⁻¹・K⁻¹)

T : 絶対温度(K)

E : 活性化エネルギー(kJ/mol)

T_a : DSC発熱開始温度(ベースラインから立ち上がり始める温度)(K)

q_a : T_aにおける発熱速度(DSC発熱検出限界)

小さめの活性化エネルギーと0次反応の仮定により、この計算値は安全側の結果を与える。発熱開始温度を決定する際に、発熱ピークの直前に融解等の吸熱ピークが重畳し、両者が明確に区別できない場合は、安全をみて吸熱ピークのピークトップ温度をT_aとする。

断熱測定によるADT₂₄と区別するために、DSC測定データから推定したADT₂₄をT₂₄とおく。(2)式にT = T₂₄、TMR = 1,440minを代入し、実験データで回帰分析した結果、次式を得た。相関係数は0.9998であった¹¹⁾。

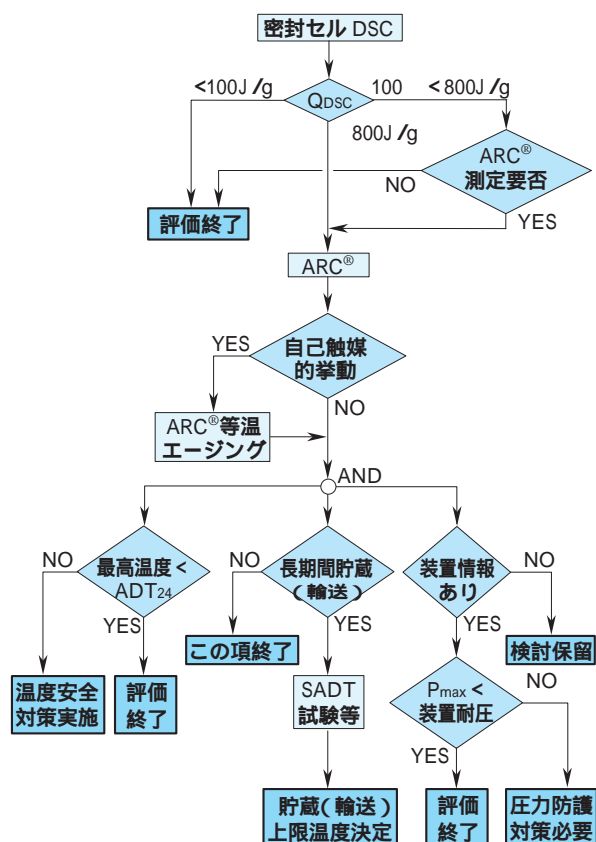
$$T_{24} = 0.65 T_a + 50 \quad (3)$$

ただし、DSCはガラス製またはステンレス製密封セルを用いて、3K/minの昇温速度で測定している。参考までに、いわゆる100ルールを次式に示す。

$$T_{24} = T_a - 100 \quad (4)$$

(3)式の妥当性を検証するために、試料量200gの断熱デュワー瓶(発熱検出限界0.1mW/g)を用いて、180の試料についてADT₂₄を測定している¹¹⁾。得られたADT₂₄を、同じ試料をDSCで測定して求めたT_aに対してプロットすると、対象としたT_a = 50

第8図 熱安定性評価フローチャート



~ 420 の全温度範囲において、すべてのADT₂₄の値は(3)式より上にプロットされた。これは、T₂₄の計算値が、常にADT₂₄より小さくなることを示している(安全側)。一方、100 ルールの場合、高温領域で8点(クロロアニリン系の高沸物)が(4)式より下にプロットされ、100 ルールの適用限界が実証された。

ドイツの指針では、ADT₂₄ - 10、もしくはT_{0.1} - 10を安全な最高操作温度と規定している¹¹⁾。ここでT_{0.1}は、発熱速度が0.1 mW/gのときの温度である。断熱デュワー瓶試験結果を反応速度解析してT_{0.1}を求め、ADT₂₄と比較した結果、T_{0.1}はADT₂₄よりかなり安全側すぎる基準であり、T_{0.5}の方がADT₂₄によく一致した¹¹⁾。しかし、この結果を広く適用するためには追加の検討が必要であると結論づけている。芳香族ニトロ化合物等の発熱分解時の、ADT₂₄の実測値に及ぼす置換基の影響を第1表に示す¹²⁾。

第1表 典型的なADT₂₄実測値¹²⁾

グループ	芳香環へのさらなる置換基	ADT ₂₄ ()
- NO ₂	-	280
- NO ₂	- Cl、 - F	270
- NO ₂	- NH -	220
- NO ₂	- アルキル基	200
- NO ₂	- O -	190
C - O - O -		80
- N = N -		280
- NH - NH ₂		220
= NOH		110
- N N ⁺		80

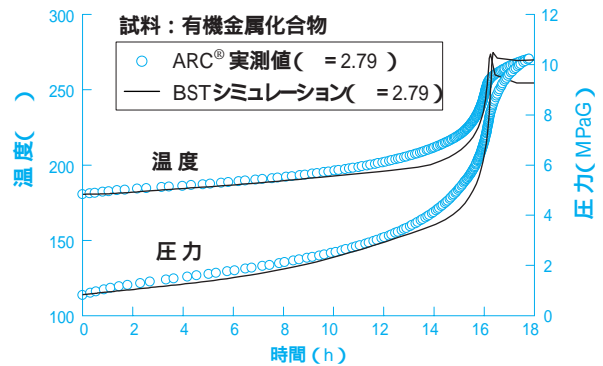
当社では、ADT₂₄以外にも、参考値としてT_{ARC}を採用している。T_{ARC}とは、ARC[®]で実測した発熱検出温度そのものではなく、補正後の自己発熱速度を低温側へ外挿し、0.02 K/min(ARC[®]の発熱検出限界)を示すときの温度と定義する。これは、試料比熱を2.1 J・g⁻¹・K⁻¹と仮定したとき、約0.7 mW/gの発熱速度に相当する。

2. 適用例

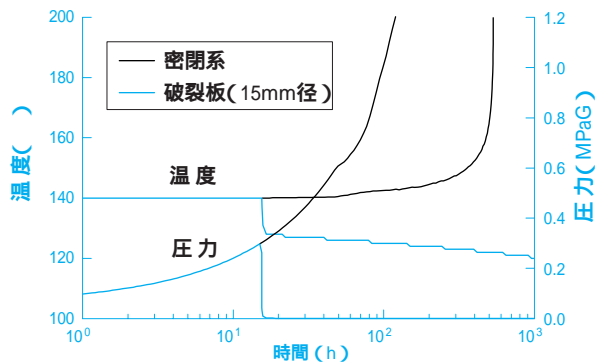
有機金属化合物等では、ARC[®]に試料を仕込む際に空気との接触を避ける必要がある。このため、不活性ガスで置換したバキュームグローブボックスの中に、圧力センサーを取り付けたARC[®]上蓋を搬入して、試料容器を取り付ける等の特別の工夫が必要である。第9図は、この種の物質のARC[®]測定データについて、ForKで決定した反応速度パラメーターを検証するために、BSTを用いてARC[®]測定条件(密閉系)でシミュレーションした結果である。時間、温度、圧力

第9図 BSTシミュレーション

ARC[®]測定条件のシミュレーション



実装置のシミュレーション



ともに、実測値をよく再現しているといえるため、引き続き実装置のシミュレーションを実施した。なお、ForKシミュレーションで求めたADT₂₄は165となった(Huff法外挿ADT₂₄は163)。ちなみにT_{ARC}は173)。いまの場合、滞留時間が24時間を超えるため、安全をみてプロセス上限温度を140に設定した。140におけるTMRは548時間で滞留時間より大きい。

初期温度140、初期圧力59kPaG(蒸気圧)として、断熱下での実装置(容積420ℓ)の圧力挙動をBSTでシミュレーションすると、図に示すように、密閉下でのP_{max}は装置の耐圧をはるかに超えた(ただし、時間軸は対数目盛りで示した)。そこで、圧力防護対策として、設定圧力300kPaGの破裂板の設置を検討した。断熱条件下でのBSTシミュレーションに際して、装置内で発生する気液二相流の形態はチャン乱流と仮定し、破裂板の下流配管長は約20m、背圧は大気圧とした。破裂板の口径を15mmとした場合の計算例を第9図に示した。

SADT

自己反応性物質や有機過酸化物は、長期間高温にさらされると反応が徐々に進行し、反応熱が蓄積して熱爆発に至ることがある。SADTは、実際に輸送

される包装品中の物質が、1週間またはそれ以内に自己加速分解を起こす最低の雰囲気温度として定義される。SADTには、雰囲気温度、反応速度、包装の大きさ、物質および包装材料の伝熱特性等が影響する。SADTの高い物質は熱安定性がよい。国連の危険物輸送に関する勧告によれば、自己反応性物質に該当するのは、50kg包装品のSADT 75の物質である。また、SADT 55の自己反応性物質、およびSADT 50の有機過酸化物については、第2表のような温度制御が必要と定めている¹³⁾。

第2表 SADTに応じた温度管理¹³⁾

SADT	管理温度(温度制御)	警報設定温度
20	SADT - 20	SADT - 10
20 < 35	SADT - 15	SADT - 10
> 35	SADT - 10	SADT - 5

国連では、包装品、コンテナ、およびタンクに応じて米国式SADT試験、オランダTNO式断熱貯蔵試験、ドイツBAM式蓄熱貯蔵試験等を定めているが、次に示すような実施上の制約が多い。

- ・ 比較的大量の試料を扱うため(400 cm³ ~ 220 ℓ) 試験装置が破壊したときの危険性が大きい
 - ・ 発生する可燃性ガスに着火する危険性や、有害な分解ガスが発生することによる環境への影響が懸念される
 - ・ 測定には1回当たり最大で1週間を必要とし、自己発熱を検出するまで5 刻みで繰り返し実施する必要がある
 - ・ 試験終了後の試料は変質して、より不安定かつ鋭感になっている可能性があるため、速やかに処分する必要がある
 - ・ SADTが未知の試料を試験場所まで運搬する必要がある
 - ・ 測定のためにいくつかの商業包装品を犠牲にする必要がある
 - ・ 試験費用が高価なうえ、試験施設が限られている
- このため、少量の試料を用いて比較的短時間に測定できる各種熱量計測定データから、SADTを推定する方法が紹介されているが、ここではARC[®]に限定して示す。

1. Semenov モデル

ARC[®]測定データからSADTを計算するには、通常、次式を使用する²⁾。

$$SADT = T_{NR} - (R \cdot T_{NR}^2 / E) \quad (5)$$

ただし、T_{NR}はSemenovモデルにおける熱暴走限界

温度であり、ARC[®]補正データ(低温側へのTMR外挿線)において、TMR = のときの温度として求める。(min)は包装品の時定数で、次式で計算する。

$$= M_s \cdot C_{ps} / (60 \cdot U \cdot S) \quad (6)$$

U: 総括伝熱係数 (W・m⁻²・K⁻¹)

S: 伝熱面積(m²)

ARC[®]外挿線を使用せず、解析的にSADTを計算することもできる¹⁴⁾。次式で c = 1/e が限界条件となる。

$$c = [E / (R \cdot U \cdot S \cdot T_e^2)] \cdot (1,000 \cdot V \cdot W \cdot H \cdot A / 60) \exp[-E / (R \cdot T_e)] \quad (7)$$

V: 容積(m³)

W: 分子量(g/mol)

H: 分解熱(J/g)

A: 頻度因子

c: Semenovモデルにおける熱発火限界パラメーター

e: 自然対数の底 = 2.7183

T_e: 雰囲気温度(K)

この方法の欠点として、ARC[®]発熱検出温度とSADTの間で融解が生じたり(過酸化ラウロイル、アゾジソブチロニトリル等) 反応機構が変化する場合(アセチルアセトンペルオキシド等)は、SADT推算の精度が低下する。また、t-ブチルヒドロペルオキシド(70wt%)のように、沸点がSADTより低い場合は、標準のSADT試験では蒸発潜熱による冷却が分解熱に勝って暴走は生じず、この挙動をARC[®]データから推定することはできない。さらに、アゾジカルボンアミドのように、複雑な分解や、自己触媒的分解を生じる場合は、ARC[®]データを低温側に外挿するのは困難となる。

改善策として、SADT以上の温度で測定したARC[®]データと、SADT以下の温度で測定した高感度等温熱量計(例えばTAM[®]: Thermal Activity Monitor)のデータでSADTを挟み込む方法が紹介されている¹⁵⁾。計算手順は別報を参照されたい¹⁵⁾。ARC[®]のみから推定したSADTと本法で推定したSADTを、米国式SADT試験と比較した結果を第3表に示す¹⁵⁾。

一方、反応物の消費は、次式の補正項を導入することで表現できる¹⁶⁾。

$$c = [e \cdot \{1 - 2.52 \cdot (N/B)^{2/3}\}]^{-1} \quad (8)$$

B: 無次元断熱温度上昇 = [E / (R・T_e²)](H / C_{ps})

N: 反応次数

log(c)対T_e上に(7)式と(8)式をプロットしたとき、両者の交点の温度がSADTを与える。

2. Frank-Kamenetskii モデル

米国式SADT試験は、高粘性の液体、ペースト状の物質や固体に対しても適用できる。一方、Semenovモデルに基づいたSADT推定方法では、系内の温度

第3表 SADT 推定値と実測値の比較¹⁵⁾

試料	包装	米国SADT試験実測値()	ARC [®] 推定値()	ARC [®] とTAM [®] による推定値()
t-ブチルペルオクトエート(100%)	25 ℓ	39	35	38
アセチルアセトンペルオキシド	25 kg	64	54 *	52
過酸化ラウロイル	25 kg	49	45 *	46
t-ブチルペルベンゾエート	25 kg	57	53	62
過酸化ジ-t-ブチル	25 kg	90	88	83
アソジカルボンアミド	50 kg	115	130 *	109
ジクロロイソシアヌル酸ソーダ二水和物	135 kg	65	45	58
	45 kg	65	51	61
アソジイソブチロニトリル	25 kg	50	60	48
2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)	25 kg	50	36 **	48

* : 修正値¹⁾ ** : 融点のため外挿不可

を均一と仮定しているため攪拌された低粘性液体にし
か適用できない。系内の温度分布を考慮したFrank-
Kamenetskii モデルにおける熱発火限界パラメーター
cは次式で表される¹⁶⁾。

$$c = [E / (R \cdot Te^2)] \cdot (1,000 \cdot r^2 \cdot W \cdot H \cdot A / 60) \cdot \exp[-E / (R \cdot Te)] \quad (9)$$

: 熱伝導率 (W・m⁻¹K⁻¹)

反応物の消費を考慮し、さらに、包装表面の断熱
材の熱抵抗も考慮した場合の限界条件は次式で表さ
れる¹⁶⁾。

$$c = \sqrt{e \{ (1/Bi) + (1/Bi) \} \{ 1 - 2.52 \cdot (N/B) \}^3} \quad (10)$$

Bi : ピオ数 = h・r /

h : 境膜伝熱係数 (W・m⁻²K⁻¹)

: 形状係数 = r・S / V

ただし、Bi は、断熱がない場合のピオ数(系内と
表面の伝熱抵抗の比)で、無限平板で2.39、無限円
筒で2.72、球で3.01とする。形状係数は第4表の値
をとる。log(c)対Te上に(9)式と(10)式をプロッ
トしたとき、両者の交点の温度がSADTを与える。本
法を、200ℓドラム缶に保管した粘性のある合成樹脂
227 kg に適用した例を、米国式SADT試験結果と比

第5表 ARC[®]からのSADT推定例¹⁶⁾

試料	Semenov モデル	Frank-Kamenetskii モデル	
		条件	SADT ()
樹脂1 粘度3,350 mPa・s 米国SADT試験 実測値49	消費無視 (c = 0.3679)	56.0	無限円筒・消費無視・断熱なし(c = 2.0) 34.1 有限円筒・消費無視・断熱なし(c = 2.090) 34.6
	消費考慮 (c = 1.7486)	76.8	無限円筒・消費考慮・断熱なし(c = 7.100) 48.5 有限円筒・消費考慮・断熱あり(c = 6.008) 46.5
	消費無視 (c = 0.3679)	72.5	無限円筒・消費無視・断熱なし(c = 2.0) 49.3 有限円筒・消費無視・断熱なし(c = 2.090) 49.8
	消費考慮 (c = 0.9289)	85.2	無限円筒・消費考慮・断熱なし(c = 4.606) 59.2 有限円筒・消費考慮・断熱あり(c = 3.938) 57.3
樹脂2 粘度29mPa・s 米国SADT試験 実測値71	消費無視 (c = 0.3679)	72.5	無限円筒・消費無視・断熱なし(c = 2.0) 49.3 有限円筒・消費無視・断熱なし(c = 2.090) 49.8
	消費考慮 (c = 0.9289)	85.2	無限円筒・消費考慮・断熱なし(c = 4.606) 59.2 有限円筒・消費考慮・断熱あり(c = 3.938) 57.3
	消費無視 (c = 0.3679)	72.5	無限円筒・消費無視・断熱なし(c = 2.0) 49.3 有限円筒・消費無視・断熱なし(c = 2.090) 49.8
	消費考慮 (c = 0.9289)	85.2	無限円筒・消費考慮・断熱なし(c = 4.606) 59.2 有限円筒・消費考慮・断熱あり(c = 3.938) 57.3

第4表 形状係数¹⁶⁾

包装形状	形状係数	
無限平板	1.0	
球	3.0	
無限円筒	2.0	
等長円筒(L = 2r)	2.78	
有限円筒	天板と底板から放熱(L > 2r)	2.0 + 0.78(2r / L) ²
	天板か底板の一方から放熱(L > 2r)	2.0 + 0.195(2r / L) ²
	天板と底板から放熱(2r > L)	0.88 + 1.90(2r / L) ⁻²
立方体	2.52	
直方体	0.825 + [1.067 + (x/y) ² + (x/z) ²]	

r : 半径もしくは厚さの半分 (m)

L : 円筒の長さ (m)

x, y, z : 直方体の寸法(xが最短寸法)(m)

較して第5表に示す¹⁶⁾。Frank-Kamenetskii モデル
はS/V比が小さな系に適している。

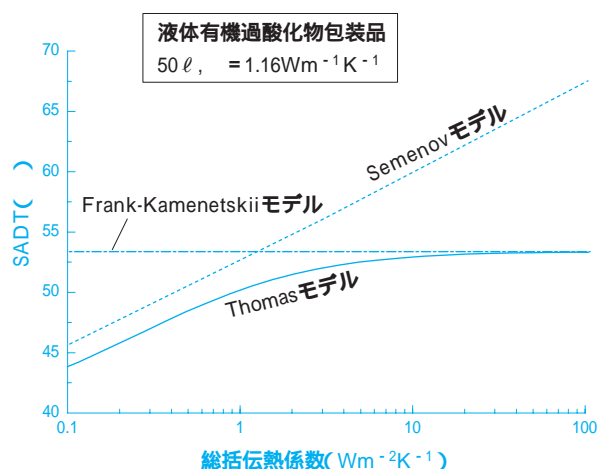
3. Thomas モデル

Semenov モデルは、系内の温度分布を均一と仮定
し、包装表面の対流伝熱のみを考えた。一方、Frank-
Kamenetskii モデルでは表面温度を雰囲気温度と等
しくおき、系内の伝導伝熱のみを考えた。いずれも両
極端の解であり、系内、表面両方の伝熱を考慮する
理論としてThomas モデルがある¹⁷⁾。Thomas モデ

ルはすべての固体と大部分の液体(静止液体、攪拌された粘性液体)に適用できる。

ここで紹介する計算方法は、固体を仮定しているため、対流、放射の影響は無視している。しかしこれらを考慮するとSADTは高めになるので、液体に適用しても安全側の結果を得る。計算手順と計算式は別報を参照されたい⁵⁾。第10図は、液体有機過酸化化物($\kappa = 1.16 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 、密度 $\rho = 436 \text{ kg} / \text{m}^3$)の50ℓ包装品に対するSADTの計算結果であるが、総括伝熱係数の値を変化させてその影響をみている。ただし、等長円筒と仮定し、第4表の $\kappa = 2.78$ より表面積を計算した。図より、Thomasモデルは常に最も安全側の結果を与えるため、一般の用途に適することがわかる。

第10図 ARC[®]データから推定したSADT



おわりに

本稿に示したARC[®]測定データの補正方法、ARC[®]測定データに基づいた安全面でのプロセス上限温度やSADTの決定方法は、数多く開発されている手法の一例を紹介したにすぎない。これらの手法を実装置へ適用する際には、その適用限界を事前に十分把握しておくとともに、常に最新の情報を入手してさらなる改良を検討していく必要がある。さらに、これらの手法を活用する以前に、ARC[®]の測定条件、測定結果等が、評価目的に合致したものであるかを十分吟味しておく必要がある。なお、(株)住化分析セ

ンターでは、対外的にもARC[®]を含む広範囲な危険性評価試験の受注業務を行っており、ご利用いただければ幸いです。

引用文献

- 1) ASTM : E1981-98, 1998
- 2) 菊池 武史 : 住友化学, 1989-I, 61(1989)
- 3) J. E. Huff : *Plant/Ope. Prog.*, 1(4) 211(1982)
- 4) J. E. Huff : *Plant/Ope. Prog.*, 3(1) 50(1984)
- 5) 菊池 武史 : 安全工学, 40(2) 100(2001)
- 6) J. Singh : *J. Loss Prev. Process Ind.*, 7(6) 481(1994)
- 7) CISP : User's Guide, Russia(1998)
- 8) 菊池 武史 : 住友化学, 1995-I, 101(1995)
- 9) 菊池 武史 : 第1回ARCユーザーミーティング, 神奈川県工業試験所, Oct.14, 1994
- 10) 菊池 武史 : 住友化学, 1999-I, 51(1999)
- 11) A. Keller et.al. : *J. Loss Prev. Process Ind.*, 13(1) 7(2000)
- 12) T. Grewer et.al. : *J. Loss Prev. Process Ind.*, 12(6) 391(1999)
- 13) UN : Recommendations on the Transport of Dangerous Goods ; Manual of Tests and Criteria, 2nd ed.(1995)
- 14) H. G. Fisher and D. D. Goetz : *J. Loss Prev. Process Ind.*, 4, Sep., 305(1991)
- 15) M. W. Whitmore and J. K. Wilberforce : *J. Loss Prev. Process Ind.*, 6(2) 95(1993)
- 16) H. G. Fisher and D. D. Goetz : *J. Loss Prev. Process Ind.*, 6(3) 183(1993)
- 17) S. Mores, P. F. Nolan and G. O. Brien : *ICHEME Symp. Series*, No.134, 609(1994)

PROFILE



菊池 武史
Takeshi KIKUCHI

住友化学工業株式会社
生産技術センター
主席研究員