

## 熱測定による化学プロセスの 安全性検討

横浜国立大学大学院 環境情報研究院 教授 三宅 淳巳



頻発しており、地域社会や産業界のみならず、サプライチェーンに連なる関連企業やステークホルダーにも影響が出、関係省庁からも通達や報告書が出される等、大きな社会問題となっている<sup>1,2)</sup>。そこでは、関連設備の高経年化とともに企業の安全・環境を取り巻く組織の脆弱化ならびに現場力の低下が指摘され、特に現場を預かる技術者、管理者の化学プロセスに対する理解や安全情報の共有が十分でないことが事故の主要な原因と指摘されている。

本稿では、化学プロセスを安全かつ効率的に稼動するために必要な情報群の獲得方法として、プロセスを構成する物質、設備、システム等に関する情報を理解するツールとしての熱測定技術について概説する。

### 2 熱測定について<sup>3,4)</sup>

熱分析 (Thermal analysis) や熱量計 (Calorimetry) に代表される熱測定は、対象物質の温度変化に対する物性変化、分解挙動や反応特性を温度と時間の関数として捉え、主に熱力学や反応速度論をベースにして解析する手法である。示差熱分析 (DTA)、熱重量分析 (TG)、示差走査熱量測定 (DSC)、熱機械分析 (TMA) 等の熱分析手法は一般に動的熱測定と呼ばれ、物質を等速で温度上昇や温度下降

させた時に生じる変性・転移・融解などによる温度と熱量を測定し、物質の性質を解明することを目的としている。一方、伝導熱量計、恒温壁熱量計、断熱熱量計等の熱量計は、一般に、一定温度条件下で単独物質の長期温度変化、または複数の物質を混合、接触した際に生じる反応熱・浸漬熱・吸着熱・溶解熱・混合熱などの熱量を測定し、熱力学的情報を得て物質の性質の解明や劣化寿命予測、品質や安全の管理を行うことを目的としている。

熱測定は、種々の化学的、物理的变化に伴う熱力学的エネルギーに関する情報を得る上で重要な手法である。殆ど全ての化学的、物理的变化には熱の出入りを伴うことから、熱量および熱変化過程を知ることにより、有効な知見を得ることができるため、化学物質や化学プロセスの安全化検討には、これらのツールを目的に応じて取捨選択し、適切な評価を行うことが必要であり、また、熱測定データを基にしたシミュレーションツールを有効に利用することにより、より効率的に評価を行うことができる。

さらに、熱分析装置にその他の計測ツール、たとえばpH計や質量分析装置 (MS)、赤外分光 (IR)、ラマン分光等のプローブを接続してシステム化し、エネルギーの発生挙動と系内化学種の挙動を同時に計測することにより、反応をより詳細に検討することが可能である<sup>5)</sup>。

以下では、これら熱測定技術を活用した反応性化学物質の安全性検討実施例ならびに化学プロセス安全の考え方を示す。

#### 著者略歴

1984年 横浜国立大学大学院工学研究科修士課程安全工学専攻 修了  
1984年 横浜国立大学工学部 助手  
その後、講師、助教授を経て、  
2006年 横浜国立大学大学院環境情報研究院 教授  
現在に至る (工学博士)  
この間、1987年～1989年  
オランダ応用科学研究機構 (TNO) 客員研究員  
2013年～日本学術振興会学術システム研究センター  
専門研究員 (併任)

#### 主な学会活動・受賞歴

火薬学会 (副会長)、日本熱測定学会 (委員)、日本法科学技術学会 (評議員)、安全工学会、日本化学会、化学工学会、環境科学会、火災学会、日本信頼性学会、国際火工品学会 (IPS)、国際燃焼学会 (ICS)、国際熱測定学会 (ICTAC)、英国化学工学協会 (IChemE)、米国化学工学協会 (AIChE) 等

1993年 火薬学会論文賞「硝安の非理想爆轟に関する研究」  
1999年 安全工学論文賞「芳香族化合物のスルホン化反応の熱的危険性解析に関する研究」  
2010年 神奈川労務安全衛生協会 功労賞

#### 主な研究領域

安全工学、化学物質の発火・爆発特性解析、化学プロセスのリスク解析、技術システムのリスク管理、化学物質リスク情報システム

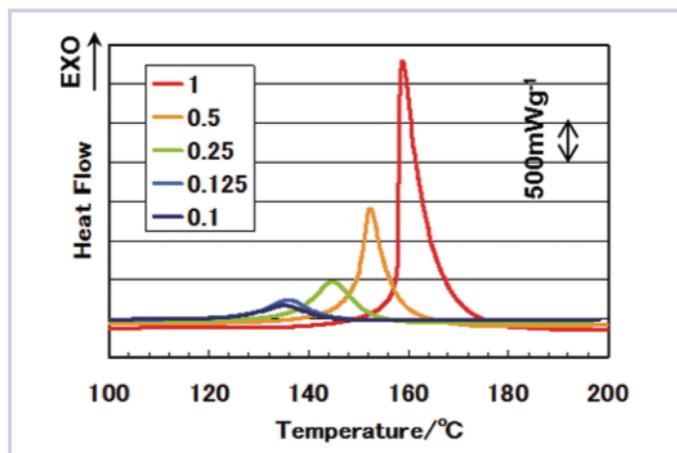


図1 C80によるCHPの昇温測定結果 (N<sub>2</sub>雰囲気)

### 3 反応性化学物質の熱的ハザード解析

クメン法フェノール製造プロセスの中間物質であるクメンヒドロペルオキシド (以下CHP) は、 $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$  なる示性式で示される無色または淡黄色の液体である。有機過酸化物であるCHPは、分子内の酸素-酸素結合が脆弱なため熱エネルギーや衝撃、摩擦といった機械的なエネルギーが与えられると容易に分解してラジカルや熱が発生し、時には爆発的な反応に至ることもあるため、熱的なハザード情報は適切な取り扱いのために不可欠である。ここでは、CHPについて、示差走査熱量計、熱流速型反応熱量計、高感度等温熱量計を用いて種々の熱分析を実施した。測定されたデータから対象物質の熱特性を把握し、装置間で得られるデータにどのような関係があるかを検討した。また試験実施が困難な条件での熱的挙動を予測するために用いるシミュレーションの有用性について検討した。

#### 3.1 各種熱測定による昇温試験

Mettler Toledo社製示差走査熱量計DSCHP827e (以下DSC)、Setaram社製反応熱量計C80 (以下C80) を用いて昇温試験を実施した。DSC試験ではSEIKO社製内容量15 $\mu$ LのSUS303密封型セルを使用し、試料雰囲気は乾燥空気とした。C80試験ではSUS316容器内に試料とSUSの接触を防ぐために硝子内筒を設置し、雰囲気は窒素と空気の2条件とした。それぞれ異なる昇温速度で試験を行い、発熱開始温度、最大発熱速度、総発熱量を求めた。図1、表1にC80によるCHPの昇温測定結果を示す。

昇温測定データよりKissinger法を用いてみかけの活性化エネルギーを求めたところDSC:96 kJ/mol, C80 (air) : 119kJ/mol, C80 (N<sub>2</sub>) : 129kJ/molとなり、DSCのほうが低いことが分かった。また、異なる雰囲気での測定により、CHPは空気中の酸素により酸化分解し

表1 C80昇温測定によるCHPの発熱挙動 (N<sub>2</sub>雰囲気)

試料量 g	昇温速度 K/min	発熱開始温度 °C	最大発熱速度 mW/g	ピーク温度 °C	発熱量 J/g
0.2	0.1	122	166	133	1620
	0.125	125	269	134	1520
	0.25	133	427	144	1620
	0.5	144	833	154	1590
	1	157	1560	164	1530

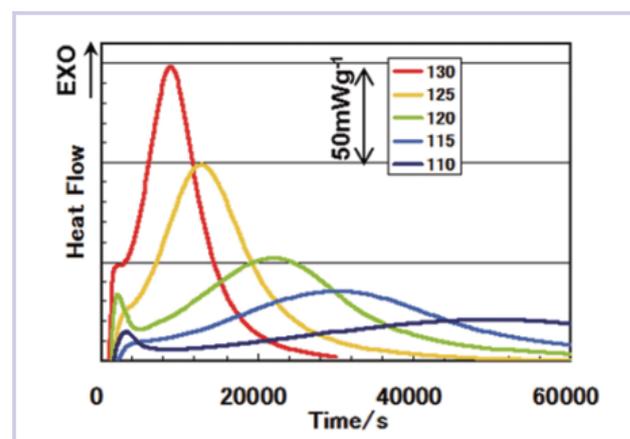


図2 C80によるCHPの等温測定結果 (N<sub>2</sub>雰囲気)

発熱開始温度の低下、総発熱量の増大することが明らかとなった。

#### 3.2 各種熱測定による等温試験<sup>4,6)</sup>

C80およびThermometric社製高感度等温熱量計Thermal Activity Monitor (以下TAM) を用いて等温下での発熱挙動を測定した。C80試験の温度条件は110~130°C, TAM試験の温度条件は81~84°Cとした。TAM試験には20mLステンレス容器を使用し、内側に試料とステンレスの接触を防ぐために硝子バイアルを設置した。異なる温度における等温測定を行うことで速度論的な解析を行い、活性化エネルギーの算出を行った。またC80とTAMの測定値を、等温測定結果の相似性から解析して両者の関係について考察した。図2にC80によるCHPの等温測定

# TALK ABOUT 21

結果を、図3、表2にTAMによるCHPの等温発熱曲線を示す。

等温測定結果から、CHPの分解反応は自触媒的に進行することが示された。一方、等温熱測定試験で得られる温度vs熱流速曲線において、反応進行による転化率 $\alpha$ により反応速度を解析すると、反応速度定数 $k$ はアレニウス型の温度依存性を示すことから、以下の式で表現できる。

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

ここで、 $A$ ：アレニウスの前指数因子、 $E_a$ ：見かけの活性化エネルギー、 $R$ ：気体定数、 $T$ ：絶対温度である。これにより、反応速度が反応率の関数であることから、一定温度において $f(\alpha)$  vs  $d\alpha/dt$  をプロットし、その

ときの傾きが $-k$ あるいは $k$ となり原点を通るような速度論モデルを選定することで、詳細を決定することが可能となる。反応速度パラメータは、測定温度を何点か変えて等温測定をすることによって求めることができ、濃度項を $f(c)$ とすると発熱速度は以下のように表される。

$$q = -\Delta H \frac{dc}{dt} = \Delta H \cdot A \cdot f(c) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\ln q = \ln\{\Delta H \cdot A \cdot f(c)\} - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

上式において右辺第一項は反応率が等しいときは定数となることから、 $\ln q$ 対 $\ln t$ をプロットすると等反応率は右肩上がりの直線となる。また、式(3)の右辺第一項が温度に無関係だとすると次の関係が成り立つ。

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{t_1}{t_2} = \exp\left\{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right\} \quad (4)$$

既往の研究により異なる温度、濃度下において、CHPは転化率0.5付近で最大発熱速度を示すことが知られていることから、ここでは相似性を検討するにあたり転化率0.5に着目し解析を行ったところ、図4に示すように、C80、TAMのいずれの結果においても直線性が見られ、両装置における等温測定データの相似関係が成り立つことが示された。

### 3.3 モデルフリーシミュレーション<sup>6)</sup>

Advanced Kinetics and Technology Solutions製モデルフリーソフトAKTSにより等温条件における熱挙動を予測した。モデルフリーシミュレーションは、反応中の活性化エネルギーが反応率の関数として変化するという考え方に基づいており、詳細な反応速度式の構築が不要という点で簡便な予測手法として注目されている。予測に

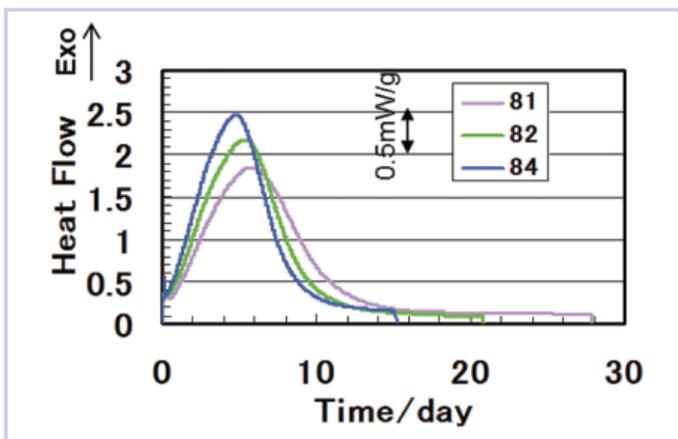


図3 TAMによるCHPの等温発熱曲線

表2 TAM等温測定によるCHPの発熱挙動

温度 °C	最大発熱速度 mW/g	到達時間 days	発熱量 J/g
81	1.84	5.62	1340
82	2.18	5.36	1256
84	2.47	4.73	1245

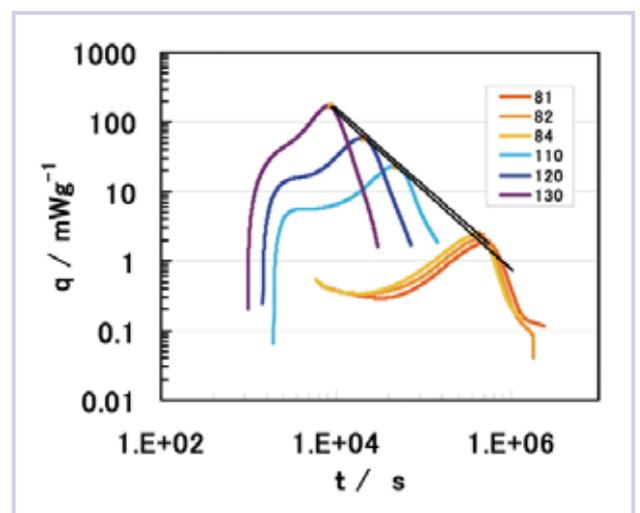


図4 当温測定結果の相似性の比較

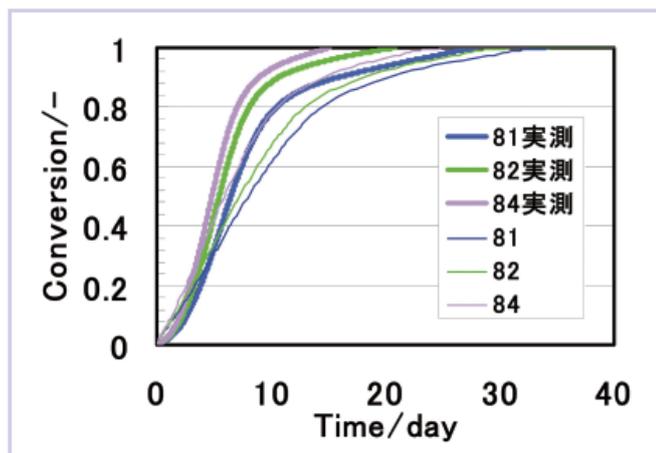


図5 AKTSIによるCHPの分解挙動シミュレーション

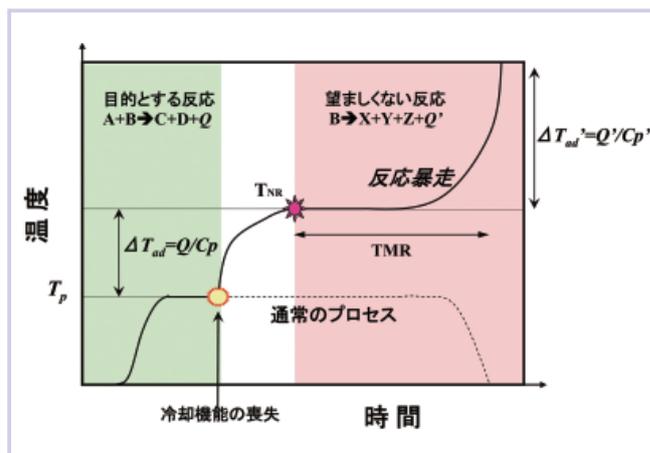


図6 反応プロセスの熱的リスクモデル

はC80から得られた昇温測定データを利用し、C80及びTAM から得られた等温測定データによってその結果を検証した。

図5にAKTSIによるCHPの分解挙動シミュレーションと実測値の比較を示す。シミュレーションにより予測したCHPの分解反応が完了するまでの時間は、実測値よりも長期にわたるといった結果となった。また比較的低い昇温速度で得られたデータを導入した場合に実測値に近い予測がされることが分かった。

以上の検討により、80℃付近の温度領域においてもCHPは自触媒型の分解発熱反応を示すこと、また、実測値を基にしたシミュレーションによる熱挙動の予測は、利用の仕方次第でTAMのような長期にわたる試験の効率化が図れる可能性があることがわかった。

#### 4 反応プロセスの熱的リスク解析

化学反応プロセスにおける最悪シナリオとして、バッチ反応の反応暴走について検討したプロセス温度の経時変化による熱的リスクモデルを図6に示す<sup>7)</sup>。

表3 反応プロセスのリスク評価基準

評価基準	影響度	発生確率
リスク大	$\Delta T_{ad} > 200K$	TMR < 8hrs
リスク中	$50K < \Delta T_{ad} < 200K$	8hrs < TMR < 24hrs
リスク小	$\Delta T_{ad} < 50K$	TMR > 24hrs

反応暴走 (Runaway Reaction) とは、一般に、何らかの原因で反応や貯蔵、蒸留などの工程で熱的な制御が不能となり、(1) 反応温度の過熱による反応内容物の蒸気圧上昇、(2) 過熱による原料や製品の急激な分解、(3) 不安定物質の生成・蓄積とその急激な分解、等を経て、装置の破壊や反応内容物の噴出等に至る現象をいう。

ここでは、反応プロセスのある時点で冷却機能が喪失し、目的とする反応系から逸脱し、望ましくない反応が生じ、やがて反応暴走にいたるといったシナリオを検討対象とした。目的とする反応系では、設定されたプロセス温度 ( $T_p$ ) と、反応熱と内容物の熱容量から求められる断熱温度上昇 ( $\Delta T_{ad}$ ) の和が、

反応系の復帰不能温度、すなわち系内化学物質のいずれかが分解反応を生じる温度 ( $T_{NR}$ ) を下回る場合には暴走の起こらない本質的に安全なプロセスと考えられる。この場合には各パラメータを熱測定により事前評価して適切なプロセス温度を設定することが必要である。

一方、 $T_p + \Delta T_{ad} \geq T_{NR}$  となる場合には反応暴走のリスクがあると考えられ、温度管理等の検討が必要である。この場合、いずれかの物質が分解した際の断熱温度上昇と復帰不能温度に達してから暴走 (熱爆発) に至るまでの時間 (TMR: Time to Maximum Rate) によりプロセスのリスクを検討する。スイス化学工業会の推奨値として、表3の値が用いら

れている。これらのパラメータについても熱測定技術の利用により事前評価を行い、リスク評価を行うことが肝要である。

## 5 化学プロセスのリスク管理

化学プロセスでは、多くの場合、化学反応を伴い、化学物質を別の物質や形状に変化させ、その付加価値を高めている。化学プラントのリスクアセスメントは、取り扱われる化学物質、物質を取り扱うプロセス条件、操作を行なう作業員のヒューマンファクター、プラントを管理する組織の状況や経営状態、会社を取り巻く社会環境等、多くの要因に影響を受ける。

リスク低減の為の安全対策の検討が必要であるが、最近の化学プロセスでは、本質安全に基づく基本設計、基本プロセス制御システム、自動安全計装システム、トラブルを事故に至らせないための物理的防護（圧力開放弁など）、被害を拡大させないための物理的防護（防液堤など）、プラント内緊急対応計画、地域防災計画などからなる独立多重防護層（Independent Protection Layer）による安全設計が進められている。多重防護設計の基本的考え方を図7に示す<sup>8)</sup>。

図7の例では、化学反応器の本質安全設計（IPL-1）、基本プロセス制御システム（IPL-2）、クリティカルアラームや人の介入（IPL-3）、自動安全計装システム（IPL-4）、事故に至らせないための物理的防御（IPL-5）、被害を拡大させないための物理的防御（IPL-6）、プラント内緊急対応計画（IPL-7）、地域防災計画（IPL-8）よりなる安全システムを示しており、このような考え方を基に設計することが世界標準となっている。

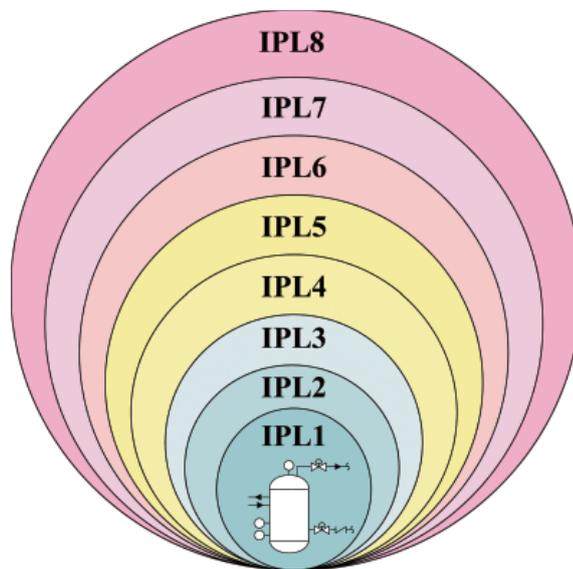


図7 独立多重防護層の考え方

## 6 おわりに

ここ数年、科学技術の急速な高度化・複雑化、企業活動の広域化・国際化などにより災害、事故が生じた場合、その影響は国家や市民生活の安全・安心を脅かす大きな要因となってきている。加えて、企業の社会的責任の拡大や行政の責務実施評価の強化が求められており、同時に、国際条約や国際規格等によって次々と新たな安全管理の強化が国際的にも求められてきている。そこでは個人および組織としてのリスクセンスの醸成が必要とされ、リスク概念を取り入れたビジネスモデルを構築、推進することが求められている。さらに、これまでは地震等自然災害を念頭に置いていた事業継続計画（BCP：Business Continuity Plan）を、産業事故やトラブルに伴う災害にも積極的に展開し、企業自身ならびに周辺地域に対し短時間の内に影響を及ぼす事態が発生した場合でも、停滞することなく事業が継続できる仕組みを平時から構築

しておくことが必要である。今後はそのための包括的・戦略的なリスクマネジメント科学の創生とその実社会への応用展開が強く望まれているが、それらの対策を実効あるものにするために、化学プロセスの適切な理解は不可欠であり、基礎情報獲得のための熱測定技術の高度化は益々重要性を増している。

## 文献

- 1) 経済産業省産業構造審議会保安分科会報告書～産業事故の撲滅に向けて（「産業保安」の再構築）～（平成25年3月29日）
- 2) 益永茂樹、三宅淳巳他、新版増補・リスク学入門5「科学技術からみたリスク」、岩波書店（2012）
- 3) 日本熱測定学会編、熱量測定熱分析ハンドブック（第2版）、丸善（2010）
- 4) 田村昌三編、化学プロセス安全ハンドブック、朝倉書店（2000）
- 5) A.Miyake and Y.O'hama, Thermal hazard analysis of cumene hydroperoxide using calorimetry and spectroscopy, J. Therm. Anal. Cal., 93, 53-57 (2008)
- 6) A.Miyake, K.Nomura, Y.Mizuta and M.Sumino, Thermal decomposition analysis of organic peroxides using calorimetry and model free simulation, J. Therm. Anal. Cal., 92, 407-411 (2008)
- 7) F.Stoessel, 三宅淳巳監訳、化学プロセスの熱的リスク評価、丸善（2011）
- 8) AIChE-CCPS, Layer of Protection Analysis (2001)