

非線形最適化手法による ARC データの反応速度解析

TN486

Analysis of Reaction Kinetics using ARC Data by Nonlinear Optimization

[概要]

ARC¹は、各種製造プロセスの設計をする上で重要な、断熱状態における熱暴走危険性を評価できる装置です。断熱測定によって得られたデータを基に解析を行い、断熱状態における TMR²、ADT₂₄³、発熱時の最大圧力・圧力上昇速度など様々な指標を導くことができます。そのため、数ある熱的分析装置の中でも、製造プロセス下の実際の条件を再現するのに適した評価装置といえます。

ARC データの解析手法は、反応モデルを単純な N 次反応と仮定した解析が一般的に用いられていますが、ADT₂₄ 等を導く上では安全率が大き過ぎる可能性があることが課題でした。

ここでは、より複雑な解析が可能なソフトを用いた ARC データの先進的な解析技術である非線形最適化手法を紹介します。本解析結果によって各種製造プロセスの最適化（安全性・生産性向上）が期待できます。本手法と現行法の比較を Table1 に示します。

- 1 ARC : Accelerating Rate Calorimeter : 暴走反応熱量計
- 2 TMR : Time To Maximum Rate : 暴走 (= 自己発熱速度が最大になる時)までの残り時間
- 3 ADT₂₄ : Adiabatic Decomposition Temperature within 24 hours : TMR が 24 hr となる温度

Table 1 Difference between current method and nonlinear optimization (現行法と非線形最適化手法の違い)

	反応スキーム	反応モデル	計算過程
現行法	単一反応	N 次反応	アレニウスプロットの近似直線により反応速度パラメータを求める
非線形最適化手法	独立反応 併発反応 逐次反応 等	N 次反応 自己触媒反応 触媒反応	非線形最適化により反応速度パラメータを求める

[手順]

Table2 に本手法で適用可能な反応スキーム、Table3 に本手法で適用可能な反応モデルを示します。

STEP 1 : 仮定する反応スキーム・反応モデルを選択します



STEP 2 : 反応を連立常微分方程式で示し、それを数値積分します



STEP 3 : 非線形最適化手法を用いて反応速度パラメータを決定します

Table 2 Applicable reaction schemes (適用可能な反応スキーム)

反応の記述	反応スキーム	備考
A → B	単一反応	A から B へ向かう反応
A → B, E → F	独立反応	互いに影響しない独立した反応
A → B1, B1 → B	逐次反応	A から B1 を経て B に至る反応
A → B, A → C	併発反応	A から B, A から C に向かう反応

Table 3 Applicable reaction models (適用可能な反応モデル)

Formula	Calculation process
$f(x) = (1 - x)^N$	N-order
$f(x) = (1 - x)^{N1} (Z_0 \cdot e^{-Ez/RT} + a^{N2})$	Autocatalytic
$f(x) = x^{N1} \cdot (1 - x)^{N2}$	Proto
$f(x) = (1 - x) [-\ln(1 - x)]^N$	Avrami-Erofeev
$f(x) = (1 - x)^{2/3} / [1 - (1 - x)^{1/3}]$	Jander
$f(x) = (1 - x)^{N1} [-\ln(1 - x)]^{N2}$	Sestak

Note: kinetic "r" = $k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot f(x) \cdot q$

【事例】

p-クロロニトロベンゼン + アンモニア溶液の ARC 試験を実施しました。参考文献 1 によると、p-ニトロアニリンの生成及び分解が生じる逐次反応が予想されます。非線形最適化によるフィッティング結果を Fig. 1 に、現行法と非線形最適化手法との比較結果を Table 4 に示します。なお、この解析は、実測値 $\sigma = 1.45$ で実施しました（については、参考文献 2 を参照）。

Table 4 Comparison between current method and nonlinear optimization
(現行法と非線形最適化手法の比較)

	Current method	Nonlinear optimization	
		Sequential reaction	
Reaction scheme	Single reaction	Sequential reaction	
Frequency factor [ln(1/s)]	23.8	29.1	47.9
Activation energy [kJ/g-mol]	136.3	147.5	238.2
Reaction order [-]	1.0	1.2	2.0
Calorific value [J/g]	385.9	119.1	248.5
ADT ₂₄ []	138.4	153.1	-

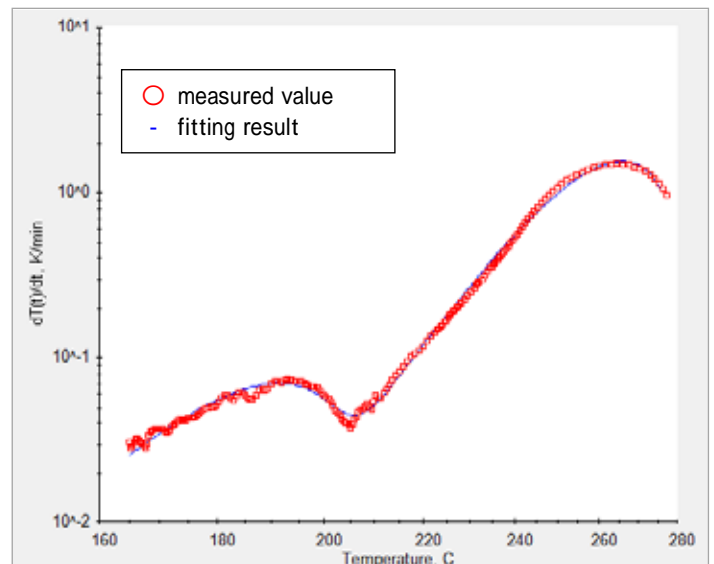


Fig. 1 Fitting results by nonlinear optimization

逐次反応を仮定した非線形最適化により、良好なフィッティング結果を得ることができました(Fig. 1)。ADT₂₄を比較すると、現行法より高温側にシフトしており、例えばプロセス条件緩和による効率化等が考えられます。

【キーワード】

補正 危険性予測 プロセス安全

- 参考文献 1. 安藤隆行, 森崎繁, 断熱測定による反応の暴走危険性の評価, 産業安全研究所特別研究報告, RIIS-SRR-88-3, pp.19-22, 1989
2. 菊池武史, ARC 測定データの実装置への適用方法, 安全工学, Vol.40, No.2, pp.100-107, 2001