解説

# 化学プロセス安全管理のための熱測定

# 三宅 淳巳, 伊里 友一朗

# 横浜国立大学 大学院環境情報研究院

(受取日:2015年11月16日,受理日:2015年12月25日)

# **Thermal Technique for Safety Management of Chemical Processes**

## Atsumi Miyake and Yu-ichiro Izato

Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University

(Received Nov. 16, 2015; Accepted Dec. 25, 2015)

Thermal technique has been widely used for thermal hazard analysis of chemical substances and safety management of chemical processes. In this paper, thermal hazard of cumene hydroperoxide with cumene solvent is experimentally analyzed with DSC, Calve-type heat flux calorimeter and high sensitivity thermal activity monitor, and the thermal decomposition mechanism is investigated with Raman spectroscopic analysis. Further, thermal risk diagram of chemical process is shown and layer of protection analysis is described.

Keywords: chemical process safety, thermal analysis, model free simulation, Raman spectroscopic analysis, thermal risk diagram, layer of protection analysis



三宅 淳巳 Atsumi Miyake E-mail: atsumi@ynu.ac.jp



伊里 友一朗 Yu-ichiro Izato E-mail: izato-yuichiro-hk@ynu.jp

#### 1. はじめに

近年、化学や石油化学等のプロセスプラントにおいて死 傷者を伴う深刻な爆発災害が相次いで発生し、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て、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。これ らの事故では、化学物質の管理や化学反応の制御が適切に 行われなかったために、発生するエネルギーの制御ができ ず異常反応や暴走反応から爆発に至ったケースが多い。こ れらの事故を背景として,内閣府の主導により,総務省消 防庁、経済産業省、厚生労働省が参加して「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」が設 置され、2014年5月に取りまとめられた報告書では、重大 災害の原因や背景を分析した上で、種々の提言を行ってい る。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。1-3)

本稿では、災害防止を目的とし、化学プロセスを安全に 管理し、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と評価事例 について紹介する。

#### 2. プロセス安全管理に用いる熱測定技術

熱分析(Thermal analysis)や熱量測定(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その変化や挙動を 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際に生じる変性・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。<sup>45)</sup>

熱測定は,種々の化学的,物理的変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。ほとんどの化学的,物理的変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て,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>6</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に ついて紹介する。

### 3. 熱測定による熱危険性の評価事例

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<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OOH 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の発生、 時には爆発的な反応に至ることもあるため、熱的ハザード 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 80 wt%と溶媒クメン 20 wt%との混合物(以下 CHP80 と略記)について、示差走査熱量測定、熱流束型反応熱量 計、高感度等温熱量計を用いて熱測定を実施し、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 社製カルベ式熱流束型反応熱量計 C80(以 下 C80)を用いて昇温試験を実施した。DSC 試験では内容 積 15 μL 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 試験では内容積 10 mL の SUS316 容器 内に, 試料と SUS の接触を防ぐためにガラスバイアルを設 置し,その中に試料を入れ,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。CHP80 の熱量測 定の一例として, Fig.1 に乾燥空気中における DSC 測定結 果を, Fig.2 および Table 1 に C80 による昇温測定結果を示 す。



**Fig.1** Influence of heating rate on DSC curves of CHP80 under air flow.



**Fig.2** Influence of heating rate on the thermal behavior of CHP 80 with heat flux calorimeter C80 under  $N_2$  flow.

**Table 1**Thermal behavior of CHP 80 under  $N_2$  flow with<br/>C80.

Heating rate [K min <sup>-1</sup> ]	Onset temperature [K]	Max. heat flow [mW g <sup>-1</sup> ]	Peak top tempe- rature [K]	Heat of reaction [J g <sup>-1</sup> ]
0.1	395	166	406	1620
0.125	398	269	407	1520
0.25	406	427	417	1620
0.5	417	833	427	1590
1.0	430	1560	437	1530

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<sup>-1</sup>, C80(air): 119 kJ mol<sup>-1</sup>, C80(N<sub>2</sub>):129 kJ mol<sup>-1</sup> 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, CHP80 は空気中の酸素により酸化分解し,発熱開始温度が 低下し,総発熱量が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 Thermometrics 社製高感度等温熱量計 Thermal Activity Monitor III (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 ℃, TAM 試験の温度条件は 81~84 ℃とした。TAM 試験には 20 mL 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 を防ぐためにガラス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。Fig.3 に C80 による CHP80 の等温測定結果を, Fig.4, Table 2 に TAM による CHP80 の等温発熱測定結果を示す。



Fig.3 Influence of set temperature on the thermal behavior of CHP 80 with isothermal mode of heat flux calorimeter C80 under  $N_2$  flow.



**Fig.4** Influence of set temperature on the thermal behavior of CHP80 with isothermal mode of high sensitivity calorimeter TAM.

Table 2Thermal behavior of CHP 80 with TAM.

Onset temperature [K]	Max. heat rate [ mW g <sup>-1</sup> ]	Time to maximum rate [days]	<i>Heat of</i> <i>reaction</i> [J g <sup>-1</sup> ]
354	1.84	5.62	1340
355	2.18	5.36	1256
357	2.47	4.73	1245

等温測定結果から、CHP80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α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。<sup>4,5)</sup>

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = kf(\alpha) = A(\alpha) \exp\left(-\frac{E(\alpha)}{RT(t)}\right) f(\alpha) \tag{1}$$

ここで、 $\alpha$ は転化率、Aは前指数因子、Eは活性化エネルギー、Rは気体定数、Tは温度、 $f(\alpha)$ は反応モデルである。前 指数因子、活性化エネルギー、反応モデルは転化率によっ て変化するので転化率の関数である。昇温測定を行う場合 は、温度は時間の関数となるが、今回は等温測定なので、 時間に対して定数となる。反応モデルは単純なn次式型反 応モデルから複雑なモデルまで種々のモデルが存在する。 ここで、 $f(\alpha)$ は、一定温度における熱測定データから da/dt vs $f(\alpha)$ をプロットし、そのときの傾きが原点を通るような 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。

速度論解析手法には大きく分けて 2 通りの解析方法があ る。1 つは積分法である。反応を通して前指数因子と活性 化エネルギーが不変であるとし ( $\alpha$ に対して定数),ある反 応モデル $f(\alpha$ )における式(1)を積分し,転化率 $\alpha$ と時間 tの 関係から活性化エネルギーと前指数因子を見積もる方法で ある。

もう一つは微分法である。式(1)をそのままに、ある反応 モデル $f(\alpha)$ において、転化率 $\alpha$ と転化率変化速度  $d\alpha/dt$ の関 係より、速度定数 k (活性化エネルギーと前指数因子)を 求める。式(1)の両辺対数をとると次式を得る。

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right) = \ln A(\alpha)f(\alpha) - \frac{E(\alpha)}{RT(t)}$$
(2)

転化率αは,熱測定から取得する。熱測定では熱流束曲線,熱重量変化速度曲線から転化率を求めることが多い。 具体的に C80 測定データから,αを求める方法は次のとお りである。

$$\alpha = \frac{\int_{t_0}^{t} (S(t) - B(t)) dt}{\int_{t_0}^{t_{end}} (S(t) - B(t)) dt} = \frac{Q_t}{Q_{total}}$$
(3)  
$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{S(t) - B(t)}{\int_{t_0}^{t_{end}} (S(t) - B(t)) dt} = \frac{q(t)}{Q_{total}}$$
(4)

S(t)はシグナル曲線であり B(t)はベースライン曲線であ る。すなわち,分母は総発熱量  $Q_{\text{total}}$ ,分子は時間 t までの 発熱量  $Q_t$ であり,その割合が転化率αである。 $d\alpha/dt$  はその 時間微分であり,時間 t における熱流束 q(t) を総発熱量で 除した形である。式(2)は次のように表される。

$$\ln\left(\frac{q(t)}{Q_{\text{total}}}\right) = \ln A(\alpha) f(\alpha) - \frac{E(\alpha)}{RT(t)}$$
(5)

 $A(\alpha)f(\alpha)$ が測定温度に対して不変であると仮定し,異なる2つの測定温度( $T_1$ ,  $T_2$ )において同転化率 $\alpha$ を与える時間( $t_1$ ,  $t_2$ )における式(5)を求めて,両辺の差をとり次式を得る。

$$\ln\left(\frac{q_{T_2}(t_2)}{q_{T_1}(t_1)}\right) = -\frac{E(\alpha)}{RT_2} + \frac{E(\alpha)}{RT_1}$$

$$\leftrightarrow \frac{q_{T_2}(t_2)}{q_{T_1}(t_1)} = \exp\left\{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right\}$$
(6)
(7)

式(7)の意味するところは、異なる測定温度で得られたそれぞれの熱流束曲線 $q_r(t)$ 上で、同転化率を与える点をそれぞれ結んだ傾きから、活性化エネルギーが求まるということである。また式(7)は、反応機構が変化しなければ、異なる測定温度(等温)で得られた熱流束曲線を別の測定温度における熱流束曲線へ変換が可能であり、 $\ln q$ 対  $\ln t$ の関係において同一の形状を示すことを意味する。これを等温測定データの相似性という。

既往の研究により,異なる温度,濃度下において,CHP80 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,最大発熱速度を与える点を転化率 0.5 と仮定 して解析を行ったところ,Fig.5 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た。これによっ て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。Fig.5 の直線の傾きから活性化エネルギーを 求めと式(5)より残りの反応パラメータを得ることができ る。



Fig.5 Comparison of isothermal measurement of C80 and TAM.

本解析法は,活性化エネルギーおよび前指数因子が反応 の前後で不変であることを前提としており,かつ,詳細な 解析には反応モデル f(a)の決定が必要である。しかし,近 年で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と,Friedman法によるモデルフリー(理 論的に反応モデルを必要としない)解析・シミュレーショ ン手法が簡便であるため多く利用されている。

### 3.3 モデルフリーシミュレーション<sup>7,8)</sup>

モデルフリーソフト AKTS (Advanced Kinetics and Technology Solutions) 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利用されている。予測には 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。

Fig.6 に AKTS による CHP80 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 長期にわたるという結果となった。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。



**Fig.6** AKTS model-free simulation of thermal decomposition of CHP 80.

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。

#### 3.4 反応機構の解析

熱測定は反応に伴う熱の出入りをとらえ,その挙動を 解析する有効なツールであるが,一方,反応進行に伴う化 学種の同定を同時に行うことができれば反応機構の詳細な 解明とプロセスの最適条件設定に有効である。

CHP80 の熱分解反応の発熱挙動および反応機構を解析 するため, Mettler 社製反応熱量計 RC1 と, 経時変化を測定 可能な Kaiser 社製ラマン分光光度計 RXN1(励起光源: 785 nm の半導体レーザー, 焦点距離: 65mm の対物レンズ)を 用いて等温測定を行った。RC1の反応容器はガラス製であ るため直接レーザーを照射し,反応熱量/ラマン同時測定を 行った。試料量は約 150g, 温度条件は 125 ℃とした。Fig.7 に装置の写真を示す。



Fig.7 Raman spectroscopic analysis of CHP80 with reaction calorimeter RC1.

ラマン分光分析により、CHP80の熱分解反応の進行に伴 う分解生成物として、ジメチルフェニルカルビノール (DMPC)、アセトフェノン、フェノール、α-メチルスチレ ンに由来するラマンバンドピークが確認された。ラマン散 乱強度は含有成分の濃度と比例関係にあることより、転化 率を最大濃度に対する比率として求めた。縦軸を転化率、 横軸を時間とし、各物質に特有なラマンバンドピーク面積 の経時変化と発熱挙動を比較したグラフを Fig.8 に示す。 時間経過に伴う各物質の生成、消失等、反応挙動が示され、 CHP の分解終了後も DMPC の分解反応およびα-メチルス チレンの生成反応が進行し続けることが明らかとなった。

以上の熱測定ならびにラマン分光分析より推定した反応 機構を **Fig.9** に示す。



Fig.8 Conversion of thermal decomposition products of CHP80 as a function of time at 125 °C.



Fig.9 Proposed reaction scheme of CHP.

### 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 Fig.10 に示す。<sup>9</sup>

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起し、 やがて反応暴走にいたるという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(TNR: Temperature of no return)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。



Fig.10 Stoessel's thermal risk diagram of chemical process

一方、 $T_p + \Delta T_{ad} \ge T_{NR}$ 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 ( $\Delta T_{ad}$ )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、**Table 3**の値が用いられている。<sup>5</sup>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。

 Table 3
 Typical risk criterion of chemical process.<sup>5)</sup>

Risk	Consequence	Probability	
High	$\Delta T_{\rm ad}$ ' > 200 K	TMR < 8 hrs	
Medium	50 K < $\Delta T_{ad}$ ' < 200 K	8 hrs $<$ TMR $<$ 24 hrs	
Low	$\Delta T_{\rm ad}$ ' < 50 K	TMR > 24 hrs	

#### 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たり、大きなエネルギー を発生させることにより、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。

化学プロセスのリスク低減の為には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、科学的根拠に基づいた独立多重防護階層(independent protection layer)の考え方が進められている。独立多重防護階層は、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。独立多重防護設計の基本的考え方を Fig.11 に示す。<sup>10)</sup>



**Fig.11** Independent protection layer concept of chemical process proposed by AIChE-CCPS.

Fig.11 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。

#### 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や事故が生じた場合、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リングを構築,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。

なお,本稿の一部は公表済みであり,原文を加筆修正したものである。<sup>11)</sup>

#### 文 献

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).

- 内閣府他、「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).
- 3) 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).
- 4) 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).
- 5) 田村昌三編, 「化学プロセス安全ハンドブック」, 朝 倉店 (2000).
- A. Miyake and Y. O'hama, Thermal hazard analysis of cumene hydroperoxide using calorimetry and spectroscopy, *J. Therm. Anal. Cal.* 93, 53-57 (2008).
- 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).
- 8) AKTS Thermal safety software, http://www.akts.com/.
- 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).
- 10) Center for Chemical Process Safety, *Layer of Protection Analysis*, AIChE (2001).
- 11) 三宅淳巳, 熱測定による化学プロセスの安全性検討, SCAS NEWS 38, 3-7 (2013).