

Research Report of the Research Institute
of Industrial Safety, RIIS-SRR-88, 1989.
UDC 541.126: 614.838: 66.095.81:66-9

5. ベンゼンのニトロ化における反応の暴走 (20リットル反応器を用いた実験)

林 年 宏*

5. Runaway Reactions in Benzene Nitration Process in a Bench Scale Batch Reactor

by Toshihiro HAYASHI*

Abstract: Runaway reactions in benzene-nitric acid-sulfuric acid system have been studied in a 20 liter batch reactor, in order to make some contributions on the safety of chemical processes dealing with exothermic reactions. The experimental facility, shown in Fig.1, was closely simulated to commercial batch plants. Benzene was agitated under constant temperature (50°C) in the reactor, and then mixed acid was either fed continuously by a feed pump or thrown rapidly into the reactor by gravitational force. A 61% nitric acid and a 95% sulfuric acid were mixed to prepare mixed acids of various contents of both components. Reactants in the reactor were dumped by a relief valve into a blow-down tank filled with water if their temperature exceeded a pre-set value. Temperature-time curve was recorded for each test so as to determine a temperature rise rate, which was an average rate of temperature rise from 50°C to relief valve activation temperature or the maximum temperature attained.

Results of tests for continuous feed of mixed acid are shown in Figs. 2 and 3, which show rather slow temperature rise rates and suggest less probability to cause reaction runaway. On the other hand, rapid mixing of mixed acid into benzene often brought to high temperature rise rates, especially for large contents of sulfuric acid in mixed acid (Figs. 4 and 5). The content of sulfuric acid which caused higher temperature rise rates, i. e. more than 100°C/min, depended largely on equivalent ratio of nitric acid to benzene. Such processes with temperature rise rate larger than 100°C/min could be called as "runaway reaction", and any cooling might probably have no effect on controlling such processes, as shown in Fig. 8. Effect of the total amount of reactants or the quantity of raw materials was also tested (Fig. 7).

Based on experimental evidences, a brief discussion was made on preventive and protective methods for reaction runaway, with reference to such items as composition and feed rate of raw materials, monitoring of temperature, cooling and agitation, together with confinement of a runaway reaction in a reactor and suppression of high temperature reactants by dumping.

Keywords; Benzene, Nitration, Runaway reaction, Exothermic, Batch process

5.1 緒言

発熱反応を伴う製造工程においては、製品の収率の向上と安全性の確保のために反応系の温度制御が最も重要な要件となる。特に後者については、温度制御の

失敗から反応が暴走して重大な災害を生ずるおそれがあるため、化学反応による発熱量（発熱速度）をもとに原料の混合比、送給量（送給速度）、冷却系の冷却能力などが設計され、安全かつ安定した運転が志向される。

* 化学研究部, Chemical Safety Research Division

近年、ファインケミカルの分野を中心としてバッチ式（回分式）装置を用いた化学品の製造が盛んに行われているが、こうした製造工程では「多品種少量生産」という特徴が示すように、ひとつの装置を用いて何種類もの反応を日替りで行わせる例も多い。従って、取り扱い物質や反応工程の危険性に関する情報の不足がもとで災害を生ずることがあるほか、同一の設備で各種の反応工程を行わせようとするのが原因で危険な状態を生ずることもある。また、バッチプロセスは、対象とする物質や工程が不特定であると同時に操作手順が単純でないものも多く、連続プロセスの場合のような計算機を導入した制御（いわゆる CRT 制御）を採用しにくく、人間による操作が介在せざるを得ない。このため、原料の配合、操作手順、操作方法などに過誤を生じやすく、こうした人的過誤を計測、制御、装置の強度などの設備面でカバーできないときには災害となる。最近になって、発熱反応を伴うバッチプロセスに計算機制御を導入する試みがなされているが、各種のプロセスに対して汎用性のある制御方式が開発されるまでには時間がかかるであろう。

化学反応の制御は発熱量と除熱量の問題に帰することができるという論議はもっともであるが、人的過誤の存在するプロセスでは設計どおりに運転されないという可能性を考慮に入れることも必要である。過去の災害事例には、熱的な設計のミスというよりも人的過誤が原因で反応が暴走した例が多いことに留意すべきである。

ここでは、混酸（硝酸と硫酸の混合物）によるベンゼンのニトロ化を例にとり、実際のバッチプロセスで起こり得る状態を想定しつつ、反応の暴走、すなわち温度制御が不能となるほどに反応物の温度が上昇する現象について、内容積20lの反応器を用いて実験した結果を報告し、反応の暴走を防ぎ災害へ発展しないようにするための方策を述べる。

5.2 実験方法

5.2.1 実験装置

実験装置の主要部分を Fig. 1 に示す。中二階に設置された反応器は内容積が約20lで、反応物の加温・冷却のためのジャケット（伝熱面積0.34m²、総括伝熱係数400kcal/m²・hr・℃）を有するほか、内部には油圧モータで駆動する攪拌機とバッファ板を備えている。反応器は水冷コンデンサー及びスクラバーを経て大気

に開放されている。原料タンク TK-B 及び TK-C は二階に設置され、それぞれ混酸及びベンゼンを仕込み、重力により反応器に投入するために用いる。原料タンク TK-B の出口弁を開にしてから混酸が反応器に流入するまでの時間は約5秒、混酸全量の投入に要する時間は混酸の量にもよるが約20～25秒である。原料タンク TK-A は一階に設置され、混酸を定量ポンプ（2～10cm³/sec）により連続的に送給する実験に用いるが、定量ポンプの運転開始から反応器内への混酸の流入までの時間は送給速度が10cm³/sec の場合でも約80秒を要するため、混酸を保温（50℃）しておいても、反応器へ流入する時点では混酸温度はほぼ室温となる。

ジャケット液は、それぞれ独立に運転する温水ポンプと冷却ポンプ並びに切替弁により、温水（50～60℃）又は冷却水（気温相当）に切替えることができ、また、それぞれの流量（3m³/hr 以下）は自動又は手動により制御できる。

反応器内の反応物の温度は液相及び気相において計測した。温度計測に用いたセンサーはシース測温抵抗体（白金100Ω、シース外径1.8mm、シース厚さ0.3mm、0.5級）である。この測温抵抗体の感温部を20℃の大気中から50～90℃の温水に浸漬して抵抗値の時間的変化を測定したところ、最終抵抗値との差が0.2Ω（0.5℃に相当）以下となるに要する時間は約6秒であった。このことから、連続的に上昇する温度に対しては数秒の応答遅れではほぼ正確な温度を計測できると考えられたので、この測温抵抗体による計測値を反応器内の温度とした。反応器内の温度が任意の設定値に達すれば、反応器下部の放出弁（空気圧作動、呼び100A）が開となり、反応物を水を張った水槽（ブローダウン・タンク、200l）に排出して反応を停止させる。水槽に落とした廃液は排水ポンプにより別置の中和装置に導き、苛性ソーダにより中和したのち外注処理にまわした。

温度、流量等の計測値は3秒毎に出力され、制御室のパーソナルコンピュータにより監視、記録される。

なお、反応器、コンデンサー及び水槽は厚さ30cmの防護壁内に設置して、万一の事故に備えた。

5.2.2 原料

ベンゼンは工業用ベンゼン（純度100%）を用いた。混酸は1級硝酸（61wt%）と1級硫酸（95wt%）を混ぜて調合した。

実験ではベンゼンに対する硝酸の当量比及び混酸中

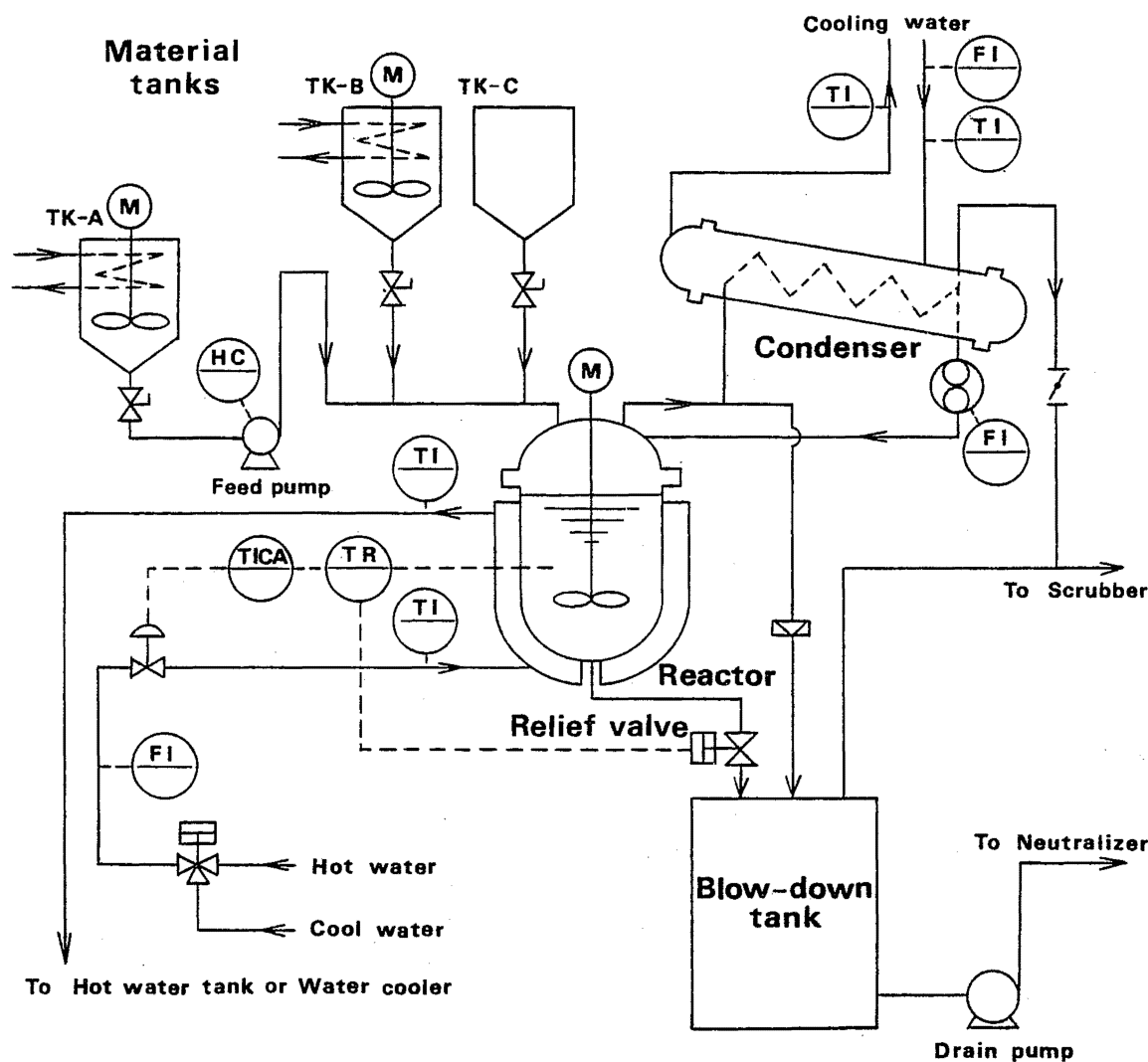


Fig. 1 Schematic showing of the experimental facility.
実験装置の主要部分

の硫酸濃度を変化させたが、ベンゼン、硝酸及び硫酸の仕込量をそれぞれ WB , WN 及び WS (kg) としたとき、硝酸の当量比 EQ 及び硫酸濃度 CS はそれぞれ次のように定義した。ただし、ベンゼン及び硝酸の分子量はそれぞれ 78.11 及び 63.01 (g) とし、原料硫酸は原料硝酸中の水分により希釈されるとした。

$$EQ = 78.11 \times 0.61 \times WN / (63.01 \times WB) \quad (1)$$

$$CS = 100 \times 0.95 \times WS / (WS + 0.39 \times WN) \quad (2)$$

(wt%)

反応器内の温度計位置及び攪拌機プロペラの位置は固定されているので、反応物の液相及び気相の温度を同時に計測し、かつ、混酸投入前に反応器内のベンゼ

ンを攪拌しておくためには、仕込量（ベンゼン量及びベンゼンと混酸の合計量）には制限がある。たとえば、ベンゼンに対する硝酸当量比を一定とする場合は、硫酸濃度を増すと仕込量合計が過大となるために、組成は同じでもベンゼン量を減ずる必要があるなどの不都合が生ずるが、やむを得なかった。なお、以下に示す原料の量は原料タンクに張り込む前の秤量値であり、送給配管による滞れ損失は無視してある。また、原料硝酸の濃度が低いので、式(2)による硫酸濃度を増すにつれて多量の原料硫酸が必要となるが、反応器の大きさの制約から硫酸濃度 CS を 85% 以上とすることはできなかった。

5.2.3 実験方法

実験は混酸の送給方法により二種類に大別されるが、いずれの場合にもベンゼンは予め反応器内に仕込み、50℃に保温して攪拌されている。

最初の実験では、定量ポンプにより混酸を少量ずつ連続的に送給したが、これは工場における通常の反応工程を模したものである。この実験では、ベンゼン量と当量の硝酸が送給されれば混酸送給ポンプを止めるが、攪拌したまま反応は継続させた。

他方の実験では、混酸を一度に投入したときの挙動をしらべた。この実験は、硝酸の当量比及び硫酸濃度を変化させて、実際の工程における原料配合比の過誤、原料投入後の攪拌開始などにおける反応の急速な進行を模したものである。

反応器の材質などの設計上の理由から、多くの実験では放出弁の作動温度は75℃に設定したが、一部の実験では設定温度は95℃とした。反応器内の温度の上昇速度が急激な場合には、放出弁の作動には遅れが生じた。

5.3 実験結果及び考察

反応器内の反応物を攪拌しつつ、硝酸量がベンゼン量と当量になるまで混酸を少量ずつ送給したときの温度変化をFig. 2に示す。冷却水（水道水）による冷却を行った場合には、10cm³/secの送給速度では硫酸濃度を85%としても反応物の温度は低下する一方であり、混酸送給後1時間半を経ても温度上昇の兆候は全く認められなかった。このため図の実験では、ベンゼンの加温に用いた温水をジャケット内に残したまま、温水循環ポンプの運転を止めて反応を行わせた。図に示したように、硫酸濃度が75%以上では、当量の硝酸が送給され終る以前に温度が上昇して放出弁が作動した。硫酸濃度70%では、混酸の供給終了の時点での反応物の温度はベンゼンの当初温度より約13℃低かったが、その後徐々に昇温して遂には放出弁の作動温度に達した。この例からわかるように、反応物の組成が適当な範囲にあれば、ある時点での反応物の温度は低くても、その後温度が上昇する可能性を秘めた場合があり得る。なお、混酸送給速度を2cm³/secとしたときの例では、硫酸濃度75%の場合には、当量の混酸送給後の温度は最高でも52℃に達したに過ぎなかった。

Fig. 3には温度上昇速度と、混酸送給ポンプの運転開始から放出弁の作動までの時間を、硫酸濃度に対し

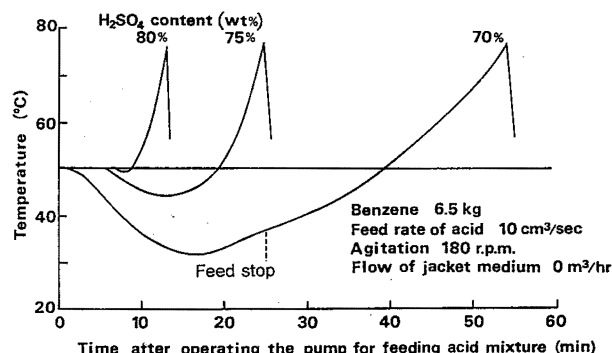


Fig. 2 Typical temperature-time traces for continuous feed of mixed acid with variations of sulfuric acid content. (Feed pump was stopped after supplying equivalent nitric acid to benzene.)

混酸を連続的に少量ずつ送給した場合の温度上昇曲線

をプロットした。温度上昇速度は、一旦低下した温度が50℃を超えてから放出弁が作動するまでの間の平均の昇温速度であり、以下これを単に昇温速度という。後述するように、10℃/min以下という昇温速度は混酸を急速にベンゼンと混合させる場合にも見られるが、混酸を連続的に少量ずつ送給し、かつ攪拌している場合には、ベンゼンの仕込量が増せば混酸の送給による温度低下の度合は減ずるにしても、発熱速度（従って昇温速度）が著しく増大する理由はないので、結果的には温度上昇はゆるやかである。こうした過程では、仮に温度上昇があったとしても、これを検知（あるいは認知）することさえできれば冷却による温度制御は容易であろう。Fig. 2に示すように、これらの実験では75℃に設定した放出弁が作動してはいるものの、反応の暴走とは呼び難い。

温度計測上の不備によるものを除けば、混酸を少量ずつ送給し続けるプロセスでの危険性としては、反応物の温度を設定値に制御するために冷却系がその能力一杯の運転を続けていることを看過した場合、及び、ある程度の量の混酸が予め送給されたのち攪拌を開始した場合が挙げられよう。後者については、硫酸濃度が75%の場合について、他の条件はFig. 2の実験と同じにして、混酸送給量が400cm³に達した時点で攪拌を開始したところ、放出弁の作動までの時間は18.7分に減じ、昇温速度はFig. 3の場合の約二倍（9.1℃/min）となった。送給速度が小さいときには、混酸は

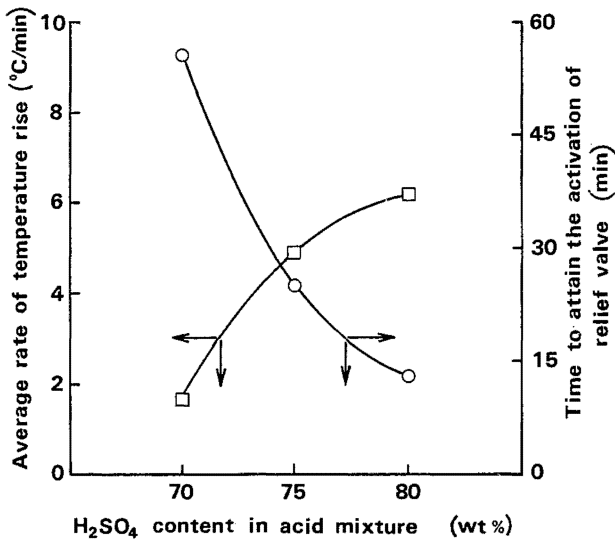


Fig. 3 Average rate of temperature rise (from 50°C to relief valve activation) and the time from feed pump operation to relief valve activation, with variations of sulfuric acid content in mixed acid. (Refer to Fig.2)

硫酸濃度が昇温速度に及ぼす影響

送給管から反応器の内壁を伝って反応物中に入り、比重差により沈降して、攪拌するまではベンゼンと反応せず分離層を形成していたとみられる。こうした状況の極端な場合は、攪拌しつつベンゼン中に混酸を急速に投入することにより模倣することができよう。

Fig. 4 には、攪拌されたベンゼン中へ急速に混酸を投入した場合の代表的な温度-時間曲線を、反応器内の液相及び気相について示した。この実験でも、送給配管による冷却のため、混酸の投入により一次的に温度は低下したが、定量ポンプによる送給の場合に比してその程度は僅かであった。ベンゼンに対する硝酸の当量比が一定のときは、硫酸濃度が大きければAの形となり、硫酸濃度が減するにつれてB, C, Dの形の温度変化を示す。気相の温度計測位置(液面との距離)により異なるであろうが、Fig. 4のA及びDの場合の気相温度の最大到達値はそれぞれB及びCの場合よりも低かった。すなわち、温度制御のための温度計測の位置(液面との相対的な位置関係)の重要性がここでも明らかに示された。

硝酸の当量比と硫酸濃度を変えたときの昇温速度(以下、特に断わらない限り液相の昇温速度をいう)

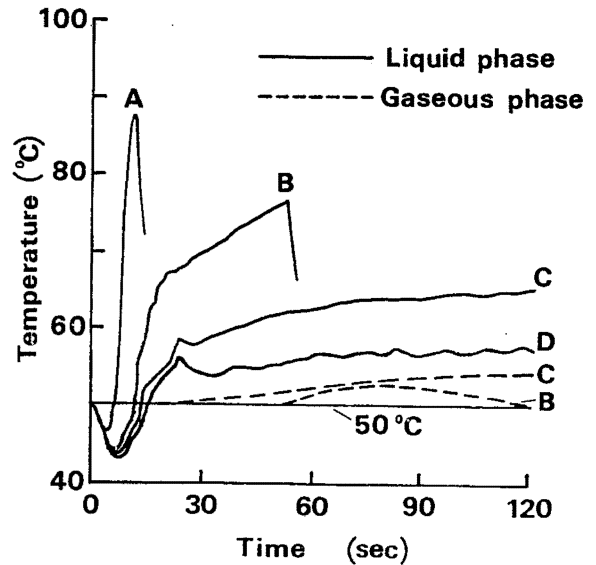


Fig. 4 Typical temperature-time traces for rapid mixing of mixed acid into benzene in the reactor.

混酸とベンゼンを急激に混合した場合の温度上昇曲線

を Fig. 5 に示した。昇温速度は、先に定義したように、温度が50°Cを超えてから放出弁が作動するまでの間の平均の昇温速度であるが、放出弁の作動に至らない場合については、温度が50°Cを超えてから最大値に達するまでの間の平均の昇温速度とした。硝酸当量比が1.0で硫酸濃度が60%を超える範囲(図の破線)については、混酸が全量投入される以前に放出弁の作動温度に達してしまうため、他の場合に比して昇温速度が小さくなったとみられる。Fig. 5 から明らかなように、硫酸濃度の僅かな変動により温度上昇の過程に著しい差を生ずること、また、ベンゼンに対する硝酸の当量比が小さくても硫酸濃度によっては急激な温度上昇が生じ得ることに特に留意すべきである。

Fig. 5の昇温速度とFig. 4の温度-時間曲線に関連づけければ、昇温速度が50°C/min以下であればC又はD、50~100°C/minであればB、これより大きい昇温速度はAの温度-時間曲線に相応する。Fig. 4に関する限り、Bのタイプの温度上昇は、温度上昇の検知とその後の対応、冷却能力などが適切であれば危険状態を回避できるかもしれないが、反応物の量が増した場合には反応が暴走する可能性も大きい。CあるいはDのタイプの温度上昇は、反応物の量によっては反応の暴走もあり得るが、温度の制御はBの場合よりもはるか

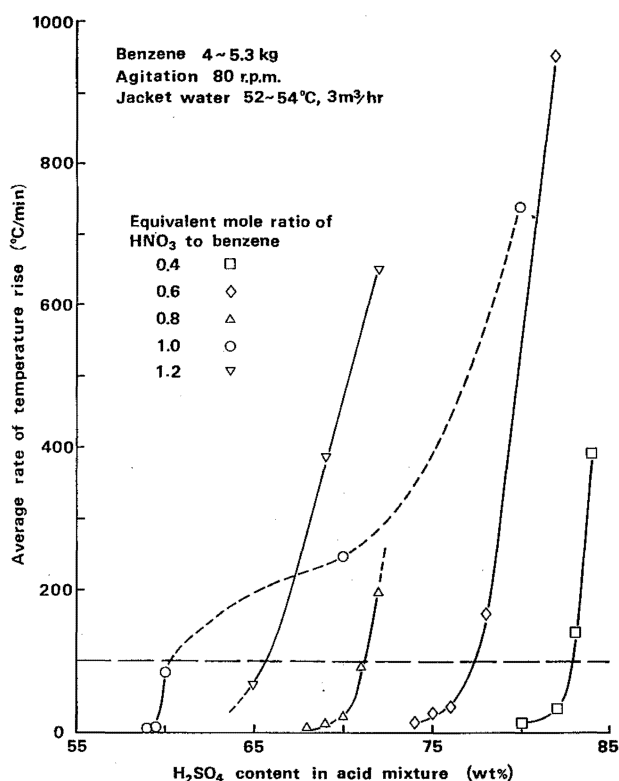


Fig. 5 Relation between average rate of temperature rise and sulfuric acid content, with variations of equivalent mole ratio of nitric acid. Mixed acid is thrown gravitationally into the reactor from material tank TK-B.

硝酸の当量比を変えたときの硫酸濃度と昇温速度の関係

に容易である。一方、Aのタイプのように、昇温速度が数100°C/minを超える温度上昇は、明らかに反応の暴走とみなすべきである。こうした急速な温度上昇が反応器や付属機器に損傷を与え、あるいは反応物の漏噴出をもたらすか否かは、反応物の分解などによる反応の加速、最終的に到達し得る温度、気相部分の空間の大きさや密閉度、反応器等の強度などに依存するが、急速な温度上昇が始まったあとは冷却による温度制御は（後に例示するように）極めて困難とみられる。従って、原料の組成と量の過誤をなくし、原料の送給速度を確実に制御すること、攪拌の手順や攪拌が正常に行われていることの確認が重要になる。場合によっては、反応の暴走が生じ得ることを前提として、反応停止剤の投与、反応物の排出や圧力の放出を安全に行う方策を備えることも必要となる。

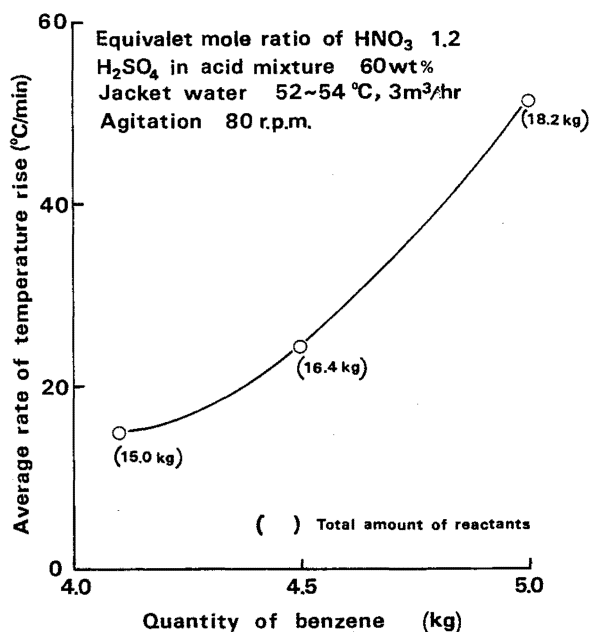


Fig. 6 Effect of amount of reactants prepared in the reactor on rate of temperature rise. 反応物の量が昇温速度に及ぼす影響

反応物の量が昇温速度に及ぼす影響を Fig. 6 に示した。図は、他の条件は同じにしてベンゼンの量だけを変化させた例であり、実験装置の制約上スケール効果を云々するほどの反応物の量の差はないが、ベンゼン量の増すにつれて昇温速度が増大する傾向は明らかである。原料の一方（本実験では混酸）の送給が徐々に行われる場合は、他方の原料（ベンゼン）の多いほど温度の上昇はゆるやかとみられるが、急速に両者が混合され得るプロセスにおいては反応物の量の効果に対して十分な配慮が必要であることが示された。

Fig. 7 は、Fig. 5 をもとに、昇温速度が100°C/min となるときの硫酸濃度を硝酸の当量比に対してプロットしたものである。なお、この図はベンゼン量がほぼ一定（5.0~5.3kg）の場合についてのものである。原料の組成が昇温速度に影響することは先にも示したが、硫酸濃度が小さくても急速な温度上昇をもたらすことからみて、硝酸の当量比についてはこの値が1.0に近いほど反応暴走の危険性が大きいという見方もできよう。

Fig. 8 は、温度上昇の開始後の冷却による対応が無効であることを示す例である。この実験では、混酸の投入後の温度を監視して、ある温度を超えたときに切

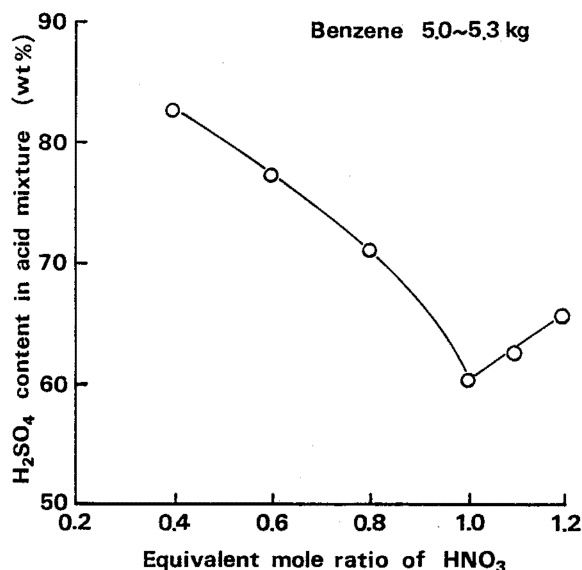


Fig. 7 Relation between equivalent mole ratio of nitric acid and sulfuric acid content when average rate of temperature rise is 100°C/min. (Refer to Fig. 5)
 昇温速度が100°C/minとなるときの硝酸当量比と硫酸濃度の関係

替弁を操作してジャケット液を温水から冷却水に切替えたが、図から明らかなように、最初の昇温過程は冷却の有無には無関係であり、冷却開始後1分以上を経て僅かに冷却効果が見られるに過ぎない。実験に用いた冷却設備では、温水・冷却水の切替弁（三方弁）の位置が反応器ジャケットから離れており、冷却水循環ポンプを予め運転しておいても、弁の切替えからジャケット内が冷却水に置換されるまでには時間がかかる。この設備では、ジャケット入口液温が冷却水の温度に達するまでに約30秒を要し、ジャケット内が冷却水に置換されるまでには1分近くを要したが、Fig. 8からもこの応答遅れが読み取れる。

冷却系の応答性や冷却能力は個々の設備によって異なるとはいえ、一般に、急激な温度上昇が始まったあとでは冷却により対応しようとするのは無理であるとみられ、仮に伝熱計算による設計は可能だとしても、現実的な冷却設備は得られないであろう。Fig. 8に示した実験では、昇温過程は Fig. 4 のBタイプに相応し、昇温速度は100°C/min以下であるが、反応物の量が増せば最初の急激な立上がり部分の温度上昇（昇温速度は数100°C/min）が更に継続するとみられるの

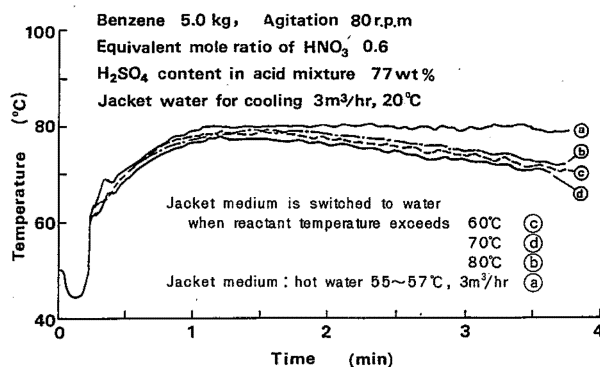


Fig. 8 Temperature-time traces with variations of delayed initiation of cooling by water, which show cooling has no effect on rapid rate of temperature rise. 昇温速度が大きい場合には冷却が無効であることを示す例

で、冷却による危険状態の回避は絶望的である。

5.4 反応暴走の予防と防護

5.4.1 反応暴走の考え方

バッチプロセスにおける反応の暴走は、冷却による温度制御が有効でなくなる程度に急速に反応が進行した状態とみなすことができる。この状態を放置すれば、反応速度が指数関数的に増大して反応器内の温度・圧力が上昇し、結果的には反応器が損傷を受けて反応物が流出・飛散して火災・爆発・中毒などの災害となることは、過去の事例の教えるところである。しかしながら、たとえ反応が暴走したとしても、反応物の組成や量によっては反応器の破損には至らないこともあり得るし、また、反応器の耐圧・耐熱が十分であれば外部には被害が全く及ばないことも期待できる。

ここでは前述の実験結果をふまえて、液相で発熱反応を行わせるバッチプロセスについて、反応暴走の予防及び防護のために重要と思われる項目を列挙するが、反応の暴走の結果として生ずる被害をどの程度の範囲に抑えるかによって対策は当然ながら異なってくる。

5.4.2 反応暴走の予防

(1) 発熱量（発熱速度）

対象となる反応の発熱量は全ての基本である。原料の組成との関係において、発生し得る最大の熱量の評価が必要である。また、温度の変動によって生ずる副反応や気相での分解反応などにも留意が必要である。

(2) 原料組成（配合比）

この実験においては混酸中の硫酸濃度が昇温速度に著しく影響した。原料組成が変動し得る要素（人的過誤も含めて）がある場合には、変動に伴う危険性の増大に留意した組成管理が必要である。

(3) 原料送給速度

原料送給速度は昇温速度に著しく影響するので、その制御と監視が必要である。送給速度が変動し得る場合には、冷却能力との関係で許容される最大値以下となるような限流素子を導入すべきである。また、冷却系及び攪拌機が運転されていないときには原料が送給されないようなインターロックの採用も必要であろう。

(4) 温度の計測と監視

温度の計測において最も重要なのは計測位置であり、最も高温となる部分の温度が常時監視できなければならない。複数のセンサーが必要であり、液面レベルとの関係でどの部分の温度を計測しているかが確認できるとともに、故障に備えて各センサーの出力の平均値を監視する方法がよい。場合によっては気相における分解反応の方が危険であるほか、圧力上昇による反応器の破損という観点からも、気相の温度の監視も重要である。

(5) 冷却系

冷却系の設計に際しては、反応系の各種因子に対してどの程度の変動幅を見込むかが重要であるが、いずれにせよ冷却能力には限度があるので、冷却によっただけでは危険状態を回避できないことを忘れてはならない。昇温速度が数100℃/minにも達すれば、冷却による温度制御はほとんど不可能とみるべきである。

(6) 攪拌

攪拌の停止は反応の進行を抑える方向に働くことが多いが、局所的な温度上昇をもたらすこともあるので、重大な異常事態とみなすべきである。また、原料（この実験では混酸）がある程度送給された時点での攪拌の開始が特に危険であることは、多くの災害事例を通じてよく知られている。攪拌以外の操作も含めて、操作手順の過誤をなくすためのインターロックが必要であるほか、過誤の発見された時点での安全な対応策を各ステップ毎に予め準備しておくことも重要である。

5.4.3 反応暴走に対する防護

数100℃/minの温度上昇をもたらすほどに反応が進行してしまったあとでは、反応器の内部において（たとえば反応抑止剤の投入によって）反応を抑制あ

るいは停止させることは事実上不可能であり、こうした事態に対して反応器類の破損を防ぐために取り得る対策は、次の二項目に限られるであろう。

(1) 封じ込め

プロセスの操業条件の変動から起こり得る最悪の事態（温度・圧力の上昇）に耐えるように、反応器を耐圧・耐熱設計とする。あるいは、反応器の耐圧・耐熱をもとにして原料の組成や量を設定する。いずれの場合も、机上の計算では信頼できる結果を求めることが困難とみられるので、プロセスの設計上は安全度の見込み方が重要となる。

(2) 反応物の排出

反応物の温度を急激に低下させれば、反応の進行を事実上停止させることができる。この実験では、温度上昇を検出して放出弁を開き、反応物を大量の水中に投入することにより危険状態を回避する安全装置を採用した。ブローダウン・タンクの大きさや張り込んでおく液体、放出弁の口径や作動温度などは個々のプロセスに応じた設計が必要であるが、万一に備えての防護策としてはこの方法は有効であると考えられる。

5.5 結言

バッチ式反応器を用いて付加価値の高い製品を製造するという傾向は今後も続くと思われるが、この種のプロセスには企業のノウハウが関係することが多いため、災害が生じて初めてその危険性についての情報が得られるといった状況にある。バッチプロセスは装置の規模が比較的小さいため中小の規模の企業で採用されやすいが、反応の暴走などプロセスの危険性に関する情報提供のないまま、既存の設備をやりくりして操業することが多いため、今後の災害の発生が懸念される。

本報では、実際に工場で運転されているものに近い形のバッチプラントを用いて、ベンゼンのニトロ化における反応の暴走についてしらべた。実験は、内容積20lの反応器内に仕込んだベンゼン中に混酸を送給する方法で行い、反応物の量、混酸の組成と送給速度などを変えて、反応が暴走する限界条件や冷却の効果などをしらべた。熱的な計算や反応機構の検討は行わなかったが、実際のプロセスにおける操作上の人的過誤や設備面の不良が反応の暴走に及ぼす影響について大要を知ることができた。

（平成元年6月12日 受理）