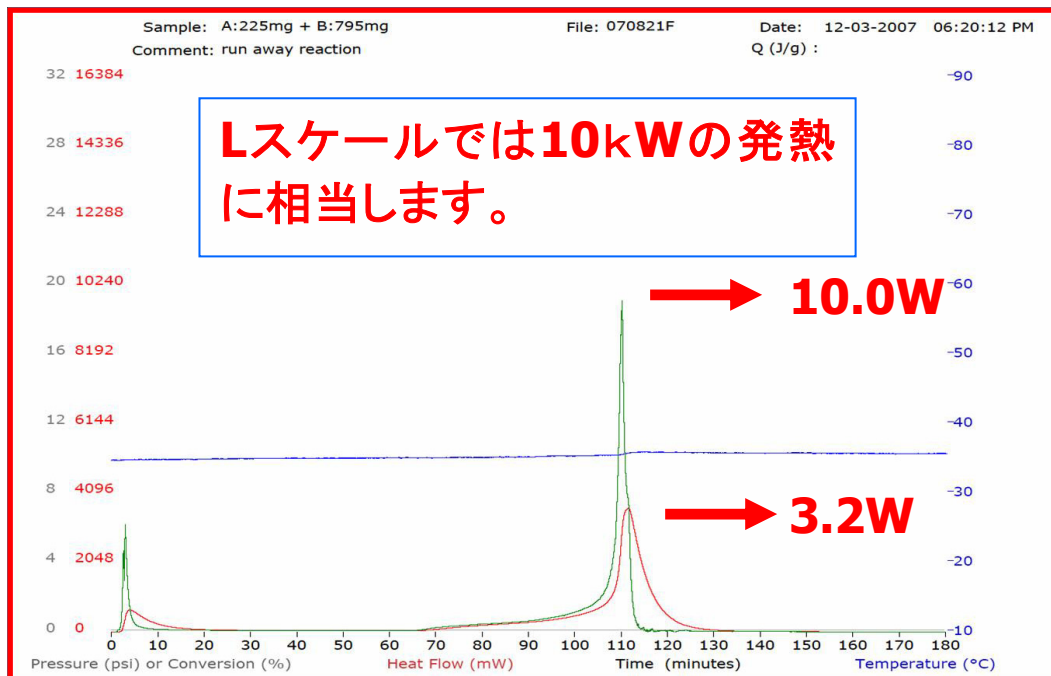


## Technical Note テクニカルノート No.TN-33 28Jan '08

Title: どのくらいまで大きな発熱反応が測定できるか？



この測定は溶媒の苛性ソーダ液の容量が約 0.8m L です。Lスケールの反応熱量計では800m Lであった場合を想定すると、1Lのリアクター内部で発生する最大発熱速度は10kWに相当します。Lスケールでは冷却が追いつかず、測定サンプルが噴出すことになるでしょう。

この測定データは粉末アルミニウムAと溶媒として苛性ソーダ溶液を加えたときの反応プロセスです。アルカリ水溶液中でアルミニウムにより水が還元されるプロセスで非常に大きな発熱反応を伴います。SuperCRCはカタログ仕様では2000mWまで測定できると記載されています。

実際に測定してみると3200mWまで発熱ピークが飽和することなく、測定ができてしまいます。時定数補正をすると3200mWのピークは10W近い発熱速度となっています。

SuperCRCの感度が10 $\mu$ W、最大ピークが10Wですから、熱量測定範囲が10の6乗桁のレンジを持っていることとなります。

ただしこの場合、測定サンプルが反応開始から反応終了まで等温状態が維持される保証はありません。しかし発熱ピークを積分すると、正しく発熱量を検出していることが確認できます。I

この反応は熱的な自触媒反応であり、反応開始からある誘導時間(ここでは108minぐらい)を経過すると、急激に発熱速度が大きくなります。この大きな発熱反応に伴い、リアクタ(バイアル)の中のサンプル温度は等温状態を維持できなくなり、サンプル温度が10 $^{\circ}$ C、20 $^{\circ}$ Cと上昇するため、熱的な自触媒効果で反応が熱暴走します。

SuperCRCはこのような熱暴走プロセスになったとしてもリアクターからサンプルが噴出すことさえなければ、正常に発熱反応の発熱量を測定することができます。

逆に言えば、サンプルを多く入れすぎて、反応が熱的な自触媒効果のある状態で測定してしまう危険があります。反応速度論的な評価をする場合、反応中の測定サンプルが等温である前提がくずれていることとなります。

熱暴走をさせることなく、測定サンプルをほぼ等温条件を満足するように測定するにはどうしたら良いでしょうか？

測定サンプル系の容量にもよりますが、大雑把な基準として、吸・発熱ピークが概ね500mW以下で測定すれば、反応のピーク時にバイアル内部の温度は10 $^{\circ}$ C以下、約数 $^{\circ}$ Cの温度上昇に留まると推測されます。

なお高速型SuperCRCeの場合は、300mW以下で測定すべきです。この理由はテクニカルデータ TN-30で説明しています。

このテクニカル・ノートについてのご質問は下記までどうぞ

株式会社パルメトリクス さやま研究室 04-2941-3090 [info@palmetrics.co.jp](mailto:info@palmetrics.co.jp) まで