

測圧型压力容器試験による有機過酸化物の熱分解挙動

渡辺正俊*, 松永猛裕**, 和田有司***

田村昌三***, 吉田忠雄***

オランダ式の压力容器を改良し、熱分解時の圧力を測定できる測圧型压力容器を試作し、密閉下での有機過酸化物の熱分解時の圧力上昇を測定し、その熱分解時の圧力挙動について述べた。有機過酸化物は1段で分解するものと2段で分解するものがあり、2段で分解する原因は現時点では明らかではないが、分解生成物が再燃焼している可能性がある。22種類の有機過酸化物について試験をおこなったが、その最大上昇圧力および最大圧力上昇速度は、それぞれ一様ではなく広い範囲のばらつきを示した。なかには、発生する圧力はあまり大きくなくても、圧力上昇速度が大きい場合、その危険性の大きいものがあった。密閉下での試験は、熱爆発危険性をより厳しい条件で調べるうえで有用である。

1. 緒 言

压力容器試験は、高反応性化学物質の加熱時の熱分解の激しさを評価する試験で、現在、各種機関の危険性評価試験として取り入れられている¹⁾。

この試験は容器の構造の違いからオランダ式およびアメリカ式の2種類¹⁾²⁾に大別できるが、本質的には変わらない。また、試験方法も機関により若干の違いがあるが、基本的な試験手順としては種々の孔径のオリフィス板が用意してあり、この中からある孔径のオリフィスを用い、半密閉下で加熱昇温し、物質が分解した時に容器上部に取り付けてある破裂板が破裂するかどうかにより分解の激しさを評価する。その激しさの指標は、上部の破裂板が破裂する臨界のオリフィス径である。

この試験法は、簡単であるため広く用いられているが、(1)圧力発生の詳細がよくわからない、(2)揮発性の物質は分解する前に蒸発してしまい、危険性が評価できない、(3)破裂する臨界オリフィス径を調べるのに多くの試験回数が必要であり、しかも実験誤差によるバラツキがでるなどの欠点があった。

植竹³⁾ら、中川⁴⁾およびDe Grootら⁵⁾はこのような問題点を解決するために、压力容器内の圧力変化を直接測定しているが、圧力波形の詳細な検討や従来法との関係については明らかにされていない。

筆者らは、先に圧力測定型の压力容器を試作し、いくつかの物質について試験した⁶⁾。その結果、分解時の圧力変化を測定することができた。また、昇温速度や試料量などの条件による違いを論じることができた。本報告ではこれらの結果を基にし、有機過酸化物に適用した結果について報告する。

2. 実 験

2.1 測圧型压力容器

用いた測圧型压力容器の概観をFig. 1に示す。压力容器は従来のオランダ式压力容器¹⁾と同じサイズである。容器内の圧力および試料温度は従来型容器の破裂板を押さえているふたの部分を改良し、ストレインゲージ式圧力素子および熱電対を装着することにより測定した。また、すべての実験はオリフィスを用いずに密閉下で行った。その場合、実験上の安全のため、従来型压力容器でオリフィス板を装着する部分を31mmφ×0.15mm厚のしんちゅう板(JIS H3100 C-2801P)でふさぎ、その外側に9mmφのオリフィス板を取りつけ、開口部9mmφの破裂板とし、容器内圧力が異常に上昇した場合にそなえた。Fig. 2に用いた計測系を示す。温度測定には熱電対を用いているため、分解時の急速な温度変化を調べられるほどの応答性はない。ここでは、昇温速度および分解開始温度を調べる目的で用いた。

2.2 実験手順

平成2年4月27日受理

*日本パーオキサイド株式会社
〒963 福島県郡山市谷島町2—54
TEL 0249-44-1405

**通商産業省工業技術院化学技術研究所
〒305 茨城県つくば市東1—1
TEL 0298-54-4793

***東京大学工学部反応化学科
〒113 東京都文京区本郷7—3—1
TEL 03-812-2111 (内7293)

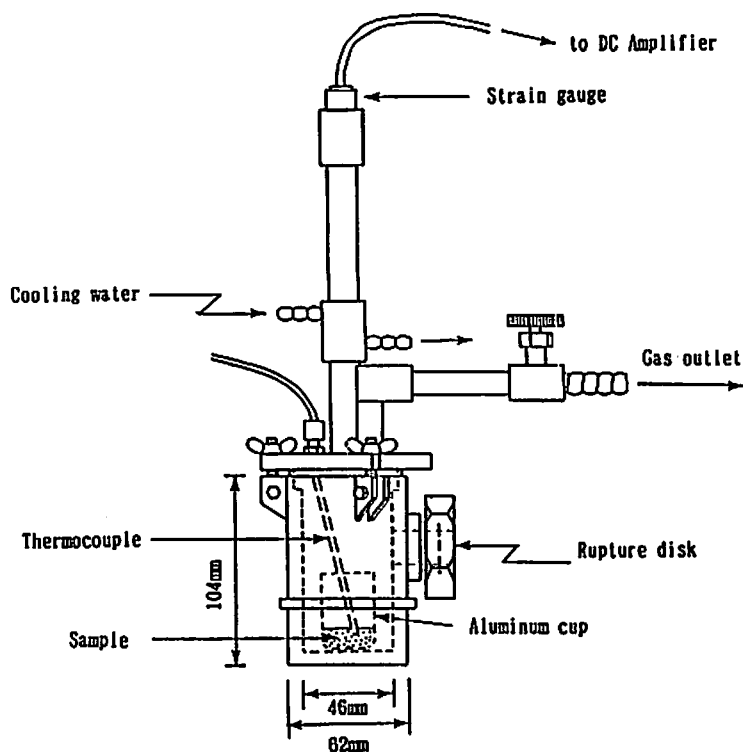


Fig. 1 The confined pressure vessel tester

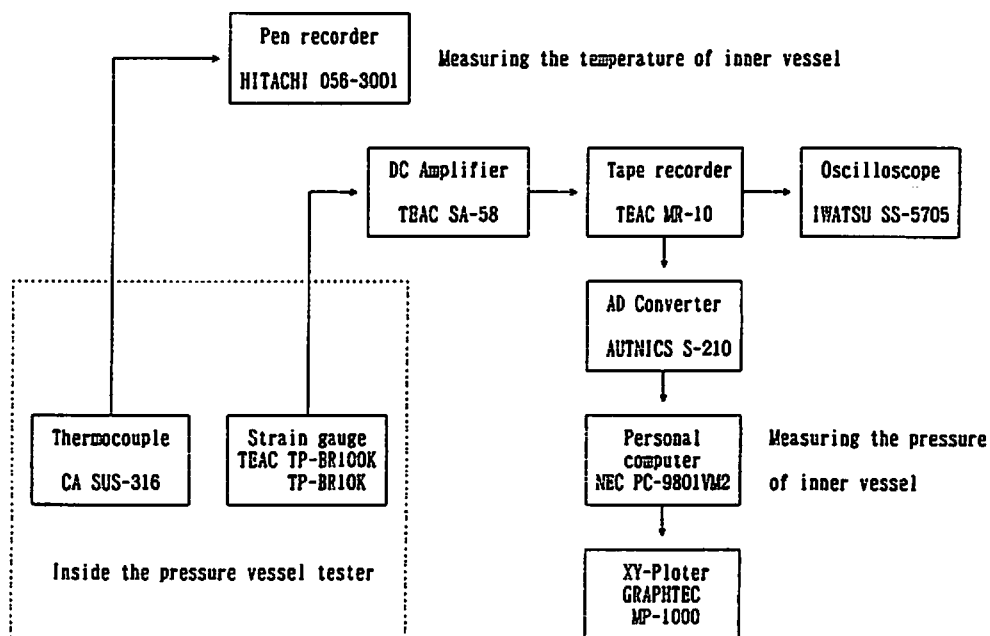


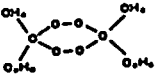
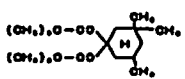
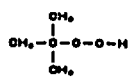
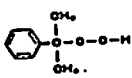
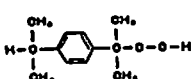
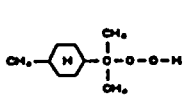
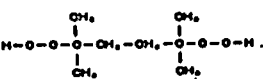
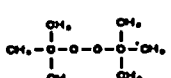
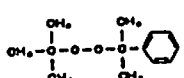
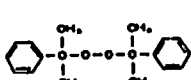
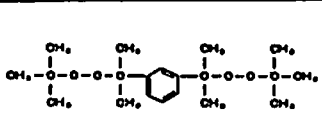
Fig. 2 Measuring pressure instruments of confined pressure vessel test

実験は、以下に示すような手順でおこなった。

- 1) 実験の1時間程度前から、73V、8.9Aにて電気炉を加熱しておく。この条件はシリコンオイル

(和光純薬工業株式会社シリコンオイル、WF-30)5.0 gを試料カップに入れて加熱したとき、30℃/min.で昇温される設定値である。

Table 1 Organic peroxides tested

Compound Name	Molecular Formula	Form	Purity (wt.%)	Active Oxygen (wt.%)
Methyl ethyl ketone peroxide	$\text{HO}-(\text{O}-\underset{\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{O})_n\text{OH} \quad n=1-6$ 	Liquid (solution in DHP ^a)	56.0	10.2
1,1-Bis(<i>t</i> -butylperoxy)- 3,3,5-trimethyl cyclohexane		Liquid	90.1	9.54
<i>t</i> -Butyl hydroperoxide		Liquid	80.6	14.3
Cumene hydroperoxide		Liquid (solution in HC ^b)	82	8.6
Di-isopropylbenzene hydroperoxide		Liquid (solution in HC ^b)	54	4.49
<i>p</i> -Menthane hydroperoxide		Liquid (solution in HC ^b)	52.9	4.91
2,5-Dimethylhexane- 2,5-dihydroperoxide		Powder	78.6	14.1
Di- <i>t</i> -butyl peroxide		Liquid	99	11
<i>t</i> -Butyl cumyl peroxide		Liquid	93.7	7.20
Di-cumyl peroxide		Flake	99.9	5.91
α, α' -Bis(<i>t</i> -butylperoxy)- <i>m</i> -isopropylbenzene		Flake	98	9.3

a) DHP: Dimethyl phthalate, b) HC: Hydrocarbon

Table 1 (Continued)

Compound Name	Molecular Formula	Form	Purity [wt. %]	Active Oxygen [wt. %]
2,5-Dimethyl-2,5-di (t-butylperoxy)hexane		Liquid	90.5	9.97
2,5-Dimethyl-2,5-di (t-butylperoxy)hexyne-3		Liquid	93.7	10.5
Di-lauroyl peroxide		Flake	98	3.9
Di-benzoyl peroxide		Powder	97	6.4
t-Butylperoxy 3,5,5- trimethylhexanoate		Liquid	98	6.8
t-Butylperoxy laurate		Liquid	99.5	5.84
t-Butylperoxy benzoate		Liquid	99	8.21
Di-t-butylperoxy isophthalate		Wet powder with water	81	8.4
2,5-Dimethyl-2,5-di (benzoylperoxy)hexane		Powder	97	6.0
t-Butylperoxy maleic acid		Powder	98.4	8.36
t-Butylperoxy isopropyl carbonate		Liquid	98	8.90

Table 2 Test results by the confined pressure vessel test

Organic peroxide	Test number	Heat rate (°C · min ⁻¹)	Pressure figure	Ta (°C)	Tb (°C)	Pmax (kg · cm ⁻²)	(dP/dt)max (kg · cm ⁻² · s ⁻¹)	Range (kg · cm ⁻² · s ⁻¹)
Methyl ethyl ketone peroxide	4	36	1 or 2	136	146	43	1.4×10 ⁴	1.1×10 ⁴
1,1-Bis((t-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl cyclohexane	4	42	1 or 2	124	134	21	1.5×10 ³	1.0×10 ³
t-Butyl hydroperoxide	2	40	2	104	104	40	31	3.5
Cumene hydroperoxide	4	40	2	175	197	17	37	52
Di-Isopropylbenzene hydroperoxide	2	45	1	177	196	4.8	0.9	0.1
p-Xanthane hydroperoxide	2	46	2	154	171	6.7	5.7	0.8
2,5-Dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide	2	29	1	143	152	68	2.8×10 ³	3.7
Di-t-butyl peroxide	4	40	2	120	120	20	5.6	1.6
t-Butyl cumyl peroxide	2	44	2	146	159	17	2.1×10 ³	89
Di-cumyl peroxide	4	52	2	144	156	10	43	15
α, α'-Bis((t-butylperoxy-m-isopropyl)benzene	5	51	1	154	161	24	3.6×10 ³	1.9×10 ³
2,5-Dimethyl-2,5-di-((t-butylperoxy)hexane	3	45	1	156	164	29	3.5×10 ³	1.1×10 ³
2,5-Dimethyl-2,5-di-((t-butylperoxy)hexyne-3	4	46	1 or 2	136	152	56	1.6×10 ³	1.7×10 ³
Di-lauroyl peroxide	2	44	2	94	94	6.3	56	15
Di-benzoyl peroxide	4	48	1	84	84	24	2.0×10 ⁴	1.8×10 ⁴
t-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoate	2	42	1	120	131	21	2.4×10 ²	93
t-Butylperoxy laurate	2	43	1	123	134	13	2.3×10 ²	0.3
t-Butylperoxy benzoate	2	44	1	115	127	29	5.4×10 ²	3.0×10 ²
Di-t-butylperoxy isophthalate	3	47	1	123	130	40	7.5×10 ²	3.6×10 ²
2,5-Dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane	2	41	2	129	129	21	3.6×10 ²	64
t-Butylperoxy maleic acid	2	42	1	100	100	31	7.7×10 ²	7.1×10 ²
t-Butylperoxy isopropyl carbonate	2	41	2	104	124	31	55	19

2) 熱電対の校正およびストレインゲージによる圧力測定の基準となる基準電圧をDCアンプより発生させてデータレコーダに記録する。

3) 5.0 gの試料をアルミニウムカップに正確に秤りとする。

4) 従来型容器ではオリフィス板を装着する部分に、

9mmφのオリフィス板を用い破裂板を取り付ける。

5) 試料の入ったアルミニウムカップを容器に入れ、ガス漏れを防ぐために、容器とふたの間にバイトンゴムのパッキングを入れ蝶ねで密閉する。

6) 容器を電気炉の上ののせて昇温し、圧力および温度の計測を開始する。

7) 試料が分解したら、容器を下ろしてガス抜き孔のバルブを開くか、または蝶ネジを段階的に注意深く緩めることにより発生したガスを抜き、水中に置いて冷却して洗浄し、次の実験にそなえる。

8) 解析は圧力については、コンピュータに取り込んだ後、最大上昇圧力および最大圧力上昇速度を求め、圧力上昇曲線をX-Yプロッターで出力する。温度については、記録紙上で昇温速度および分解開始温度を求める。

2.3 用いた試料

用いた試料をTable 1に示す。各試料は、入手したそのままの状態ですべて水分や粒度を調整しないで試験した。

3. 結 果

実験結果をTable 2にまとめた。ここで、昇温速度、最大圧力、最大圧力上昇速度、発熱開始温度(T_0)および外挿発熱開始温度(T_b)⁷⁾は行った実験回数中の平均値である。実験回数が少ないため偏差は示さないが、数回の実験で圧力波形および温度曲線はほとんど変わらない。

Fig. 3に得られた圧力波形を示す。試料によっては2段階で分解するものが見られ、最大圧力上昇速度は一意的に決められない場合がある。ここでは、2段階で分解するものについては圧力上昇の大きい方を主たる圧力上昇を示すものとみなし、このピークよりの最大圧力上昇速度を採用した。Fig. 3には採用した最大圧力上昇速度を破線の傾きで示した。

4. 考 察

4.1 熱分解時の圧力上昇波形

Fig. 3に示されるように有機過酸化物が加熱された時の圧力変化は1段で上昇するものと、2段に分かれるものがある。1段で分解する場合は、最初から分解が開始し、その発熱と共に分解が促進され最大圧力に至った後、冷却および生成物の凝縮によって圧力が減少すると思われる。

2段で分解する理由については現在の時点で明かではないが、以下の3つの可能性が考えられる。まず、第1には、圧力容器の構造が原因と考えられる。Fig. 1に示すように上部に細い管を付け、その先端の圧力素子で圧力を測定しているので、容器内と先端部では圧力が均一でない可能性がある。従って、圧力上昇がある条件を満たした時、最初の分解が衝撃として圧力素子に伝わり、その後、内部圧力の上昇が管を通して伝わるのが考えられる。しかしながら、Fig. 3を見ると1段で分解するものも2段のものも圧力上昇はかなり広範囲の時間で起こっているため、

圧力測定位置の構造によるものとは考え難い。第2に考えられる原因としては、試料の温度分布が不均一なため、分解が全体に均一に発生するのではなくて、一部、熱が不均一に過熱されたところより分解反応が進み、その後、全体が分解している可能性が考えられる。しかしながら、多くの場合、第2段目の分解に比べて第1段目の分解の方がはるかに速いこと、および固体より温度分布が均一と考えられる液体の試料でも2段に分解する試料があることを考えるとこの可能性も少ない。第3の可能性は、最初に分解した生成物が2次的に分解または燃焼することである。例えば、Fig. 3のクメンヒドロペルオキシドやp-メンタンヒドロペルオキシドのように液体試料で1段目のピークと2段目のピークが数秒も違うことを考えるとこの可能性は否定できない。

4.2 最大上昇圧力および最大圧力上昇速度

22種類の有機過酸化物について実験を行った結果、最大上昇圧力が10kgf/cm²未満のものはジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド(4.8kgf/cm²)、p-メンタンヒドロペルオキシド(6.7kgf/cm²)、およびジラウロイルペルオキシド(6.3kgf/cm²)であった。また、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロペルオキシド(68kgf/cm²)および2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン-3(56kgf/cm²)の2試料は非常に高い圧力上昇を示した。その他の大部分の試料は20~40kgf/cm²であった。

実験した試料の中で最大圧力上昇速度の遅いもの、すなわち、分解の遅い試料は、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド(0.9kgf/cm²/s)、p-メンタンヒドロペルオキシド(5.7kgf/cm²/s)およびジ-t-ブチルペルオキシド(5.6kgf/cm²/s)であった。また、最大圧力上昇速度が非常に速い、すなわち、分解が非常に速い試料には、ジ-t-ブチルジペルオキシソフタレート(7.5×10³kgf/cm²/s)、メチルエチルケトンペルオキシド(1.4×10⁴kgf/cm²/s)および過酸化ベンゾイル(2.0×10⁴kgf/cm²/s)などがあつた。

最大上昇圧力と最大圧力上昇速度とをプロットした結果をFig. 4に示す。全体として正の相関が見られるが、これは実験した範囲での結果であり、一般的に関連のある量ではない。

熱爆発の危険性を評価するという立場でFig. 4を見ると次のような事が言える。すなわち、圧力上昇が高く、かつ、その上昇速度も速い試料はFig. 4では右上に位置し、危険性の高い部類に属する。試験した範囲では、メチルエチルケトンペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン

Fig. 3 (1)

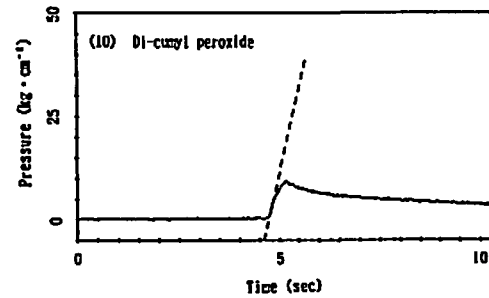
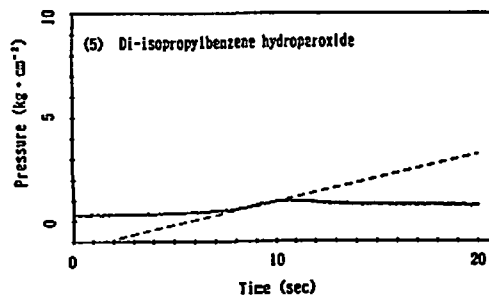
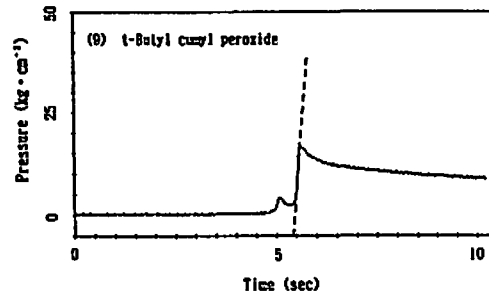
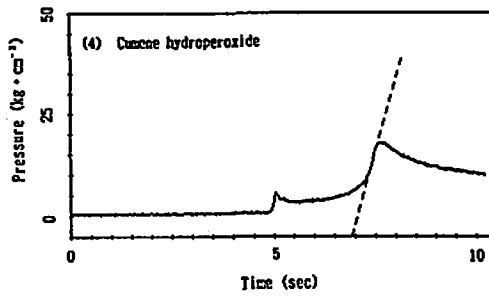
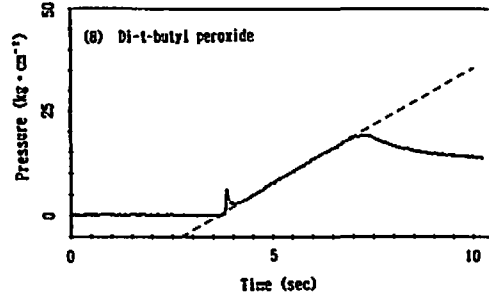
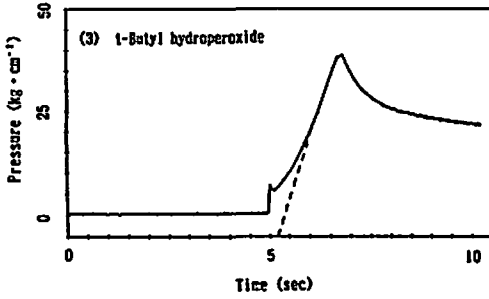
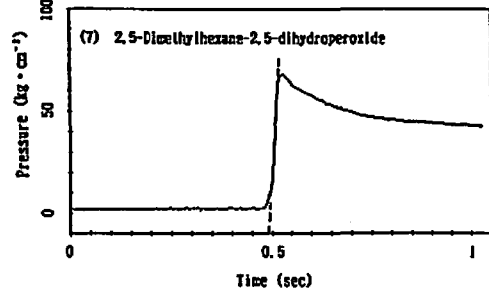
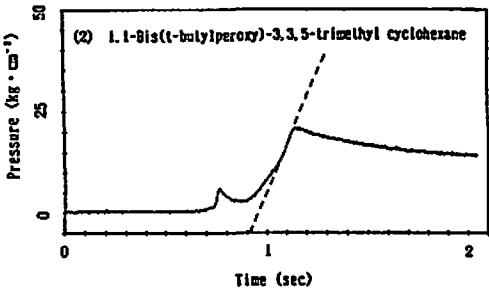
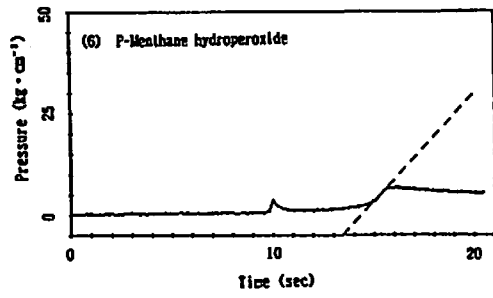
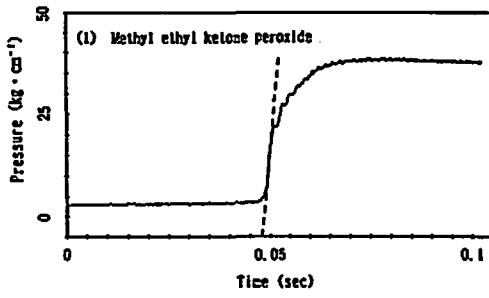
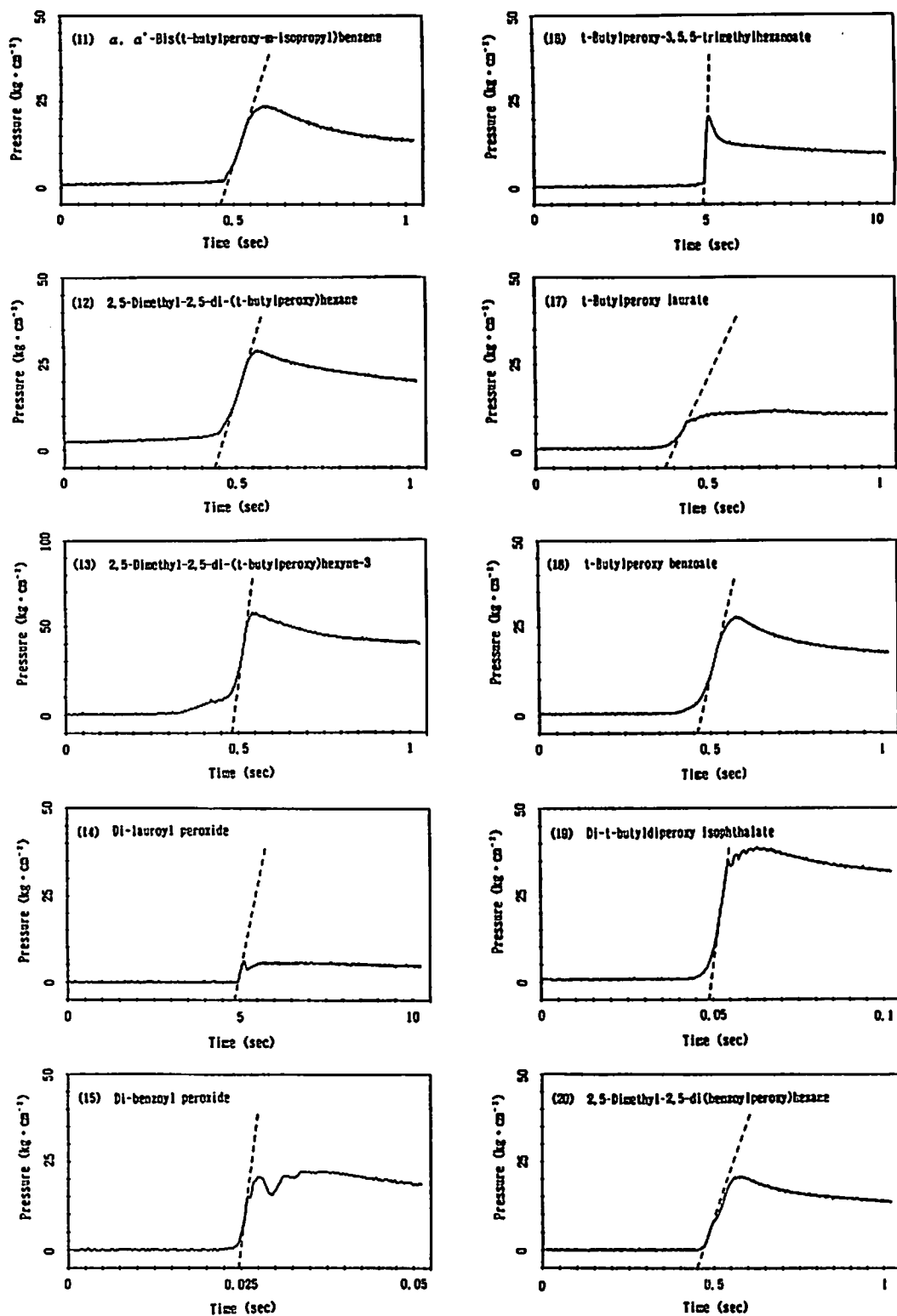


Fig. 3 (2)



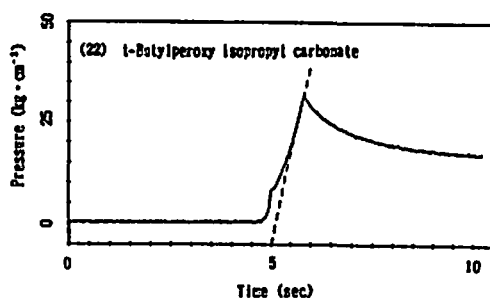
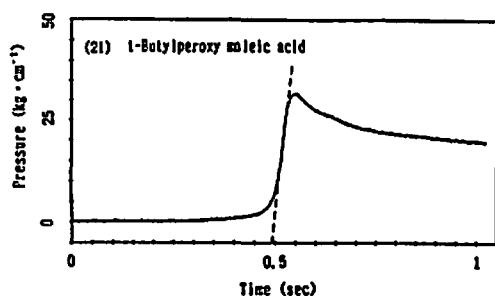


Fig. 3 Pressure-time curves for organic peroxides by the confined pressure vessel test

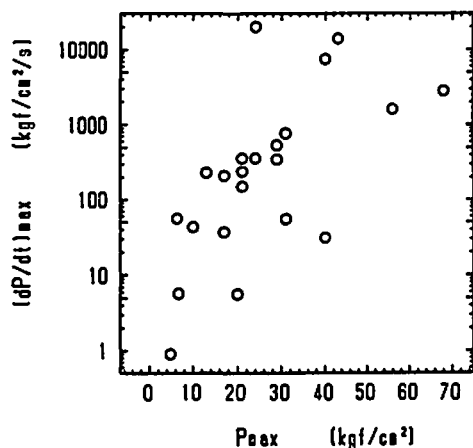


Fig. 4 Plot of $P_{\max}$ vs. $(dP/dT)_{\max}$

ン-3, およびジ-*t*-ブチルジペルオキシソフトラートがこれに相当する。これらの試料の取り扱いには充分な注意が必要である。一方、圧力上昇が低く、その上昇速度が遅い物質は危険性は少なく、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシドおよび*p*-メンタンヒドロペルオキシドがこれに相当する。圧力上昇は高いが、その上昇速度が遅い物質は今回試験した範囲ではないが、このような物質は輸送および貯蔵時に適切なガス抜き孔を設けることによって危険な状態を避けることができる可能性がある。これに対して、圧力上昇がそれほど高くなくても、その上昇速度が遅い試料は高い危険性を持つと言える。試験した範囲では過酸化ベンゾイルがその代表である。このような物質がなんらかの条件で熱爆発を起こした場合、圧力上昇がそれほど高くなくても物質からのガス発生に対して通気孔からのガス放出が間に合わず、容器または貯蔵庫に被害を与えるという可能性は充分に考えられる。

4.3 密閉下での試験の有用性

今回の試験は、従来の試験法でオリフィスの付けられていた部分を密閉用の円板で塞ぎ、また、破裂板の

位置に圧力素子を取り付けた完全密閉の状態で行った。圧力容器試験を完全密閉下で行う利点は以下の通りである。

まず、第1に熱爆発危険性をより厳しい条件下で調べられることである。上記のように通気孔があっても爆発に至るのは最悪の場合である。実際には、有機過酸化物の分解では初期の分解生成物が未反応部分の分解を促進して暴走反応に至る場合も数多く、その場合、通気孔から分解生成物が除々に放出されるので暴走には至らない。同様に圧力容器試験でもジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)のように密閉の試験では非常に大きな危険性を示す物質でも少試料の半密閉では殆ど危険性を示さない物質がある⁹⁾。これも半密閉にしたことにより自触媒型の分解が阻害された結果と考えられる。このように半密閉下で危険性を示さない物質はその条件を守ることで大方危険を回避できるが、最も危険な状態を事前に知るためには従来のオリフィス付きの試験に加えて密閉下の試験を加えることが望ましい。

第2に気化してから分解する試料や分解した生成物が再燃焼する場合などにも有効である。気化してから分解する物質はこれまでの経験では数少なく、今回試験した試料にはこのようなものはない。しかしながら、もし、このような物質を半密閉下で試験した場合、気化した物質の大部分が外部に放出し、本来の危険性が表れない可能性がある。また、先にその可能性が示唆された分解生成物の再燃焼という現象も半密閉下では起こり難くなる。実際、オリフィスを付けた実験では第2ピークは急激に小さくなる⁹⁾。いづれにしても、気相での反応が重要な場合には半密閉下の試験は意味がなく、密閉下での試験が必要になる。

第3に密閉下での試験は半密閉下での試験に比べ、圧力上昇挙動の再現性が非常によい⁹⁾。特に、自触媒型の分解や気相での反応が重要になるような場合には半密閉下では再現性が悪いのに対して密閉下では数回

の実験ではほとんど圧力上昇挙動が変わらない。したがって、密閉下での圧力波形は半密閉下のものより信頼性がある。

密閉下での試験の短所は圧力が高く上がりすぎる物質があることである。圧力容器の強度および試験者の安全を考慮すると使用圧力は50 kgf/cm²以下が望ましい。そのためには試料量を減らしたり、50 kgf/cm²程度で破裂する破裂板を用いればよい。

半密閉下での試験は密閉下の結果と併用することにより、より豊富な情報を与える。すなわち、密閉下では危険性が大であるが、半密閉下では危険性が小さい場合、自己触媒型の分解や気相分解が寄与している可能性を示唆する。その場合、実際の取り扱いにおいては通気孔が不可欠であり、また、限界オリフィス径の情報からどの程度の通気孔を設けるべきかの指針を与える。

4.4 実験上の問題点

今回試作した測圧型圧力容器を22種の有機過酸化化物の試験に適用した際、試験容器について次の事が示された。

まず、Fig. 1に示すように圧力素子は、試料分解時の熱から保護するために容器上部に長い管を施し、更に冷却水によって温度が上昇しないようになっている。しかし、有機過酸化化物のように分解温度が200℃付近までであるものについては、管の放熱が大きく測定中に圧力素子の機能に支障がでるほどの温度上昇はみられなかった。したがって、これまで実験した範囲では特に冷却水を通じる必要はないと思われた。また、長い管を通すことで内部圧力と実際に測定される圧力にずれが生じる可能性も懸念された。しかしながら、筆者らが別に圧力素子を側面に取り付けられるようにした容器を作成し、測定した結果、圧力上昇波形は両者でほとんど変わらなかった⁹⁾。また、試験後のガス抜き孔であるが、試料が分解した後、ここから圧力を放出した場合分解生成物がたまり、その後の試験でのガスもれを起こすことがあった。このため、本実験ではこのガス抜き孔は用いないことが多く、蝶ねじを段階的に注意深く緩めることにより発生したガスを放出させた。この時、内部圧力がそれほど高くなければ危険性はないが、物質によっては70 kgf/cm²近く圧力が上昇するものがあり、発生したガスの放出方法については、今後工夫の余地があると思われた。

5. 結 言

測圧型圧力容器試験を有機過酸化化物に適用し、熱分解時の圧力挙動を調べ、以下に示す結果を得た。

有機過酸化化物は1段で分解するものと、2段で分解するものがある。2段で分解する原因は現時点

では明かでないが、分解生成物が再燃焼している可能性がある。

最大上昇圧力および最大圧力上昇速度は試験した有機過酸化化物で一様ではなく、広い範囲でばらついた。発生する最大圧力はそれほどでなくとも、最大圧力上昇速度が大きいいため、その危険性が大きいものがある。

密閉下での実験は熱爆発危険をより厳しい条件下で調べることができる。

試作機の構造上の問題については、上部に圧力素子を装着し、かつ管を長くした場合には、水冷の冷却装置は必ずしも必要としない。発生ガスの放出には、さらに改良する必要がある。

謝 辞

本実験にあたり、試料を提供して頂きました日本油脂株式会社に厚く感謝致します。また、本研究の1部は火薬工業技術奨励会によった。助成に対して厚く感謝致します。

文 献

- 1) 吉田忠雄, 「化学薬品の安全」, 大成出版社(1982)
- 2) United Nations, "Recommendation on the Transport of Dangerous Goods. Test and Criteria. First edition", ST/SG/AC, 10/11, 58-69 (1988)
- 3) 植竹和也, 崎川範行, 「有機過酸化化物の熱分解(I)」, 安全工学, 17(4), 200(1978)
- 4) 中川 登, 「有機過酸化化物の圧力容器試験-圧力容器試験における圧力変化(I)」, 安全工学, 18(1), 14(1979)
- 5) De Groot, J. J., Groothuizen, Th. M. and Verhoeff, J., "Relief Venting of Thermal Explosion, 3rd International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Preprint, 3-13, p. 944
- 6) 渡辺正俊, 和田有司, 松永猛裕, 伊藤 葵, 田村昌三, 吉田忠雄, 「自己反応性物質熱分解の危険性評価試験-測圧型圧力容器試験の試験容器とその性質」, 安全工学, 27(5), 274(1988)
- 7) ASTM, "Standard Method for Assessing the Thermal Stability of Chemical by Method of Differential Thermal Analysis", ASTM E537-76 (1976)
- 8) 渡辺正俊, 松永猛裕, 飯田光明, 石川 昇, 田中克己, 「測圧型圧力容器試験による圧力測定と限界オリフィス径の推定」, 工業火薬, 投稿中
- 9) 未発表データ

Pressure Profiles of Thermal Decomposition of Organic Peroxides in the Confined Pressure Vessel

by Masatoshi WATANABE*, Takehiro MATSUNAGA**, Yuji WADA***
Masamitsu TAMURA*** and Tadao YOSHIDA***

The modified Dutch pressure vessel was used for measuring pressure profiles of organic peroxides under completely confined condition. Pressure profiles of thermal decomposition of the organic peroxides suggested one or two stage decomposition. The maximum pressure and maximum pressure rising rate of 22 organic peroxides were distributed over wide range. Some of the organic peroxides gave the large maximum pressure rising rates though the corresponding maximum pressures were not so. The confined pressure vessel test is very useful method for estimating hazard of thermal decomposition of unstable materials more severely.

(*Koriyama Factory, Nippon Peroxide Co., Ltd.; 2-54 Tanishima-cho,
Koriyama, Fukushima 〒 963

**Safety Chemical Division, National Chemical Laboratory for Industry; 1-1
Higashi, Tsukuba, Ibaraki 〒 305

***Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University
of Tokyo; 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 〒 113)
