

化学反応プロセスの安全性評価に関する研究

環境システムコース・環境安全システム工学

96649 高橋元治

1. はじめに

近年、化学プロセスにおける取扱物質やプロセスの多様化に対し、化学プロセスが有する潜在危険性評価が十分に行われていないために事故が増加し、周辺環境への影響も大きくなっている傾向がある。そうした事故の代表例として、1986年にスイスのバーゼルで起きた反応暴走による火災事故があり、事故により排出された大量の化学物質がライン川を汚染している。こうした化学プロセスの事故を低減するために、プロセスが有する潜在危険性を適切に評価し、その危険性を低減する措置を行う必要があるが、実際には化学プロセスの潜在危険性を正確に評価する手法は確立されていない。そこで本研究では、化学プロセスの中でも事故の多い反応工程に着目し、その潜在危険性評価手法を確立する事を目的とする。評価手法を検討するにあたり、ニトロ化反応をモデルとする。ニトロ化反応は安全に関する文献は豊富であるが、生成物が潜在的に熱危険性を有しているため事故が多い。また近年のファインケミカル化で製品が多様化し、開発サイクルが短期化する傾向があるため、文献だけでは不十分である。こうした理由でニトロ化反応は実験的な評価手法が必要とされている。

2. 化学反応プロセスの安全性評価手法について

化学物質自身の安全性評価手法は文献調査・熱化学計算・スクリーニング試験・標準試験という手順でほぼ確立されており、常に潜在危険性を把握した状態で行われている。化学反応プロセスの安全性評価手法も、化学物質自身の安全性評価手法と同様に常に潜在危険性を把握した状態で行うことが望ましいと思われる。

(1) 文献調査・熱化学計算

文献からは、プロセスにおける危険性や過去に起きた事故事例を得ることができ、L.Brethrickによる“Handbook of Reactive Chemical Hazards”が有名である。この本は、多くの化学物質に関する潜在危険性についての情報および参考文献を提供している。また、IChemE(イギリス化学工学会)が監修したCD-ROMデータベースTAD(The Accident Database)は、約9000件の事故事例を登録し、事故日時、起因物質、プロセスなどキーワードによる検索が可能で、事故概要およびそこから得られた教訓などが得られる。本研究では、TADを用いてニトロ化反応の事故事例解析を行い、原因となった要素を調査し、重要なものについて実験的評価を行う。

(2) 実験による安全性評価

通常反応プロセスの潜在危険性は、ラボスケールでの反応実験や反応熱量計による熱量測定により評価されている。しかし反応熱量計を用いてニトロ化反応の潜在危険性を評価する場合、試料量が多いため、異常反応の検討が困難である、あるいは廃棄物処理に手間がかかる等の問題点があり、初めに少試料量の装置で潜在危険性を評価する必要がある。そこで本研究では、まずDSCを用いて反応危険性の予備評価を行う。その結果をもとに主反応の速度論的解析をC80(熱流束熱量計)により行い、また反応熱量計等では行うことの難しい暴走反応時の危険性評価についてARSST(擬似断熱熱量計)

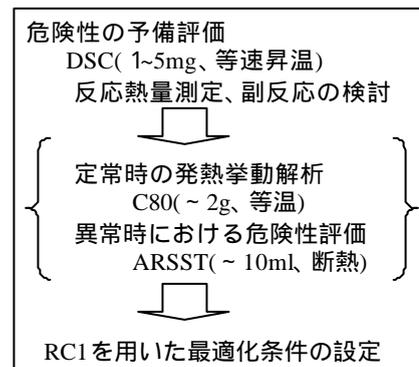


図1. 安全性評価システムの流れ

を用いて行う(図1)。これらの評価によりプロセスが有している潜在危険性を把握した後、反応熱量計を用いて、より正確なプロセス条件の最適化を行う。

3. 事故事例調査

TAD でニトロ化合物による事故を検索すると、53件の事例が該当した。事例を見ると、ニトロ化反応は図2のような事故シナリオが得られる。機械故障等により、冷却不良や攪拌不良になり、反応系の温度上昇を引き起こす。その結果として、副生成物が生成されたり、あるいは生成物が発熱分解したりすることにより暴走反応に到るといものである。ニトロ化反応は、生成物の潜在的熱エネルギーが非常に大きいため、熱的危険性評価が重要であるといえる。また事故原因となっている要素は温度、原料の組成比および攪拌によるものが多かった。そこで本研究では、DSC、C80 および ARSSTで条件設定が可能な温度、原料の組成について実験による評価を行うこととした。

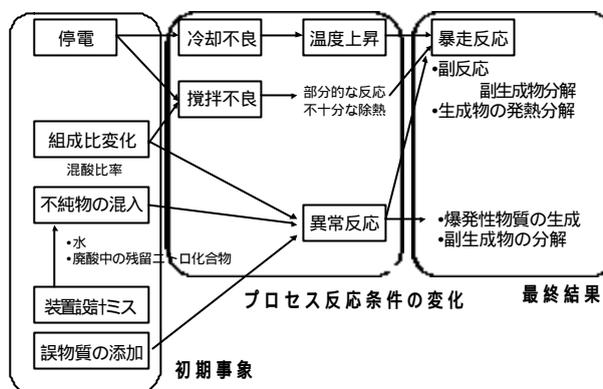


図2. ニトロ化反応の事故シナリオ

4. 試料及び実験

本研究では、トルエンの硫硝混酸によるニトロ化反応をモデルとして取り上げた。実験は以下の手順に従ってDSC、C80 および ARSSTの評価装置としての適用性を検討した。

- (1) Mettler Toledo 社製、TA Instrument 社製 DSC (Differential Scanning Calorimetry)... 試料量 1 ~ 5mg の試料を等速昇温させて発熱挙動を測定する装置。発熱開始温度(T_{DSC})、発熱速度、発熱量(Q_{DSC})が得られる。本研究では腐食性のある硫硝混酸を用いたため金メッキした密封セルを用いた。DSC では、潜在危険性評価の予備的評価として、反応熱および副反応の有無、生成物の反応について検討する。試料は 40~400 、昇温速度 10K/min の条件で測定を行った。また、トルエンのニトロ化は常温で進行するため、トルエンと混酸(D-1)については、試料を液体窒素で急冷し、-50 ~ 100 での測定も行った。
- (2) SETARAM 社製 C80... 試料量は 1 ~ 5g で、等温条件で二つの試料を混合した時等の発熱速度、発熱量が得られる。本研究では腐食性のある硫硝混酸を用いたため、球形ガラス容器をセル内部にいれて実験を行った。反応温度と発熱速度の関係から、Arrhenius プロットにより速度論的解析を行う。速度論的解析を行うことにより、実際の反応条件での発熱速度や未反応原料の蓄積量の予測、断熱時の主反応による危険性の予測が可能である。本研究では 2 種類の混酸濃度について実験を行った。実験条件を表 1 に示す。

表 1.C80 実験条件

No.	初期仕込試料	添加試料(mol 比、硝酸とトルエンが等 mol)
C-1	トルエン 0.3g(3.26×10^{-3} mol)	混酸 1.60g(硫酸 : 硝酸 : 水 = 4 : 1 : 1.36)
C-2	トルエン 0.2g(2.17×10^{-3} mol)	混酸 1.07g(硫酸 : 硝酸 : 水 = 4 : 1 : 4.41)

- (3) Fauske & Associates 社製 ARSST(Advanced Reactive System Screening Tool)... 容積約 10ml のガラス容器で、試料を混合した時に、外部からの加熱により擬似断熱状態をつくり、最高到達温度、および昇温速度が得られる。ARSST を擬似断熱条件で用いることにより、

反応熱量計では評価することの難しい暴走反応時の熱危険性を把握する場合に有用である。実験は水を加えて混酸濃度を変化させて行った。実験条件を表2に示す。

表2.ARSST 実験条件

No.	初期仕込試料	混酸の組成(mol比、硝酸とトルエンが等 mol)
A-1	トルエン 1.5g (1.63×10^{-2} mol)	8.05g(硫酸：硝酸：水=4：1：1.93)
A-2		8.55g(硫酸：硝酸：水=4：1：3.37)
A-3		8.80g(硫酸：硝酸：水=4：1：4.41)
A-4		9.05g(硫酸：硝酸：水=4：1：5.24)
A-5		9.55g(硫酸：硝酸：水=4：1：6.16)

5. 結果及び考察

5.1.DSC による反応熱測定

実験条件及び結果を表3に示す。D-1 からトルエンのニト

ロ化反応熱は 103kJ/mol と計算された。文献によると反応熱量計による測定結果では、 122^{11} kJ/mol であり、この差は少試料量による誤差であると思われる。C80 では、急激な温度上昇や圧力上昇に対応できないので DSC を用いて反応熱を求めることは C80 の条件設定に必要である。次に副反応について検討した。トル

エン - 混酸混合溶液は、反応終了後にはモノニトロトルエン(生成物)、硫酸および水が混合した状態であると推測される。この溶液の DSC(D-2)による発熱反応開始温度は、p-モノニトロトルエン単独(D-3、図3)に比べて約90 低かった。DSC

チャートの比較により、反応終了後溶液の DSC の発熱ピークは、p-モノニトロトルエンの熱分解に相当する 300 から始まる発熱ピークとは一致していない。一方、p-モノニトロトルエン - 硫酸混合系の DSC(D-5、図3)は、210 から発熱が開始している。発熱量、発熱開始温度を比較すると D-2、D-5 の発熱ピークは一致していると考えられる。従って、反応終了後の溶液は、生成物である p-モノニトロトルエンと混酸中に残存する硫酸による発熱反応であり、それは p-ニトロトルエンが単独で熱危険性を示す温度($T_{DSC}=300$)より低い温度で始まる。DSC では、少試料量、短時間での反応熱の予測や、生成物と酸が混在しているときの潜在的熱危険性予測ができた。

表3.DSC 実験条件及び結果

No.	試料	発熱開始温度(T_{DSC})[]	総発熱量 [kJ/mol]
D-1	トルエン+混酸(-50 ~ 100)	0	103
D-2	トルエン+混酸(~ 400)	210	510
D-3	p-モノニトロトルエン	300	183
D-4	p-モノニトロトルエン+混酸	180	534
D-5	p-モノニトロトルエン+硫酸	190	677

総発熱量は、トルエンおよび p-モノニトロトルエンの mol 数を基準とした。

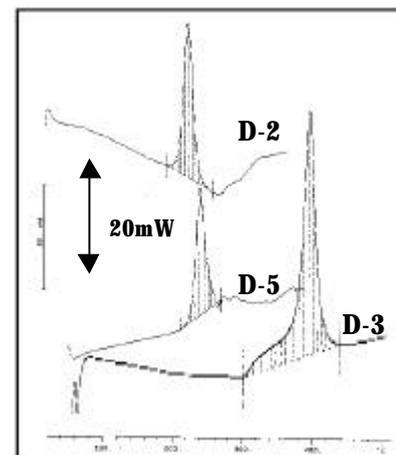


図3.DSC チャート(D-2,3,5)

5.2. C80

結果を図4に示す。それぞれの実験における反応熱は、126.2kJ/mol(C-1)、136.6kJ/mol(C-2)であり、文献値の 122^{11} kJ/mol とほぼ一致している。誤差は 12kJ/mol(C-1)、5kJ/mol(C-2)と DSC に比べて小さくなっている。よって C80 は DSC と比べて高精度な反応熱測定に有効である。また Arrhenius プロットで直線性を仮定すると、活性化エネルギーは、C-1 で $E_a=11.9$ kJ/mol、C-2 では $E_a=19.4$ kJ/mol と計算された。反応系の水の量が少ない時には、高濃度の硫酸により、硝酸がニトロニウムイオンに解離しやすくなる。そのため活性化エネルギーが小さくなり、結果として反応速度が大きくなったと推測される。

5.3.ARSST

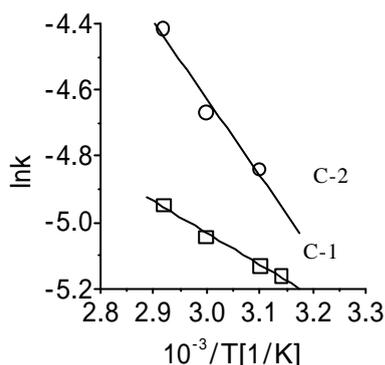


図4.Arrhenius プロット

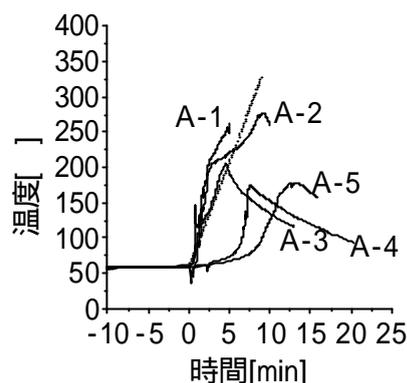


図5.ARSST 実験結果

暴走反応時における危険性評価について、その結果を表4および図5に示す。図5の点線は、擬似断熱条件を追従できる装置の限界(30K/min)である。A-1、A-2については、反応容器から内容物が噴出し、分解反応と思われる気体発生が見られた。また、反応系の水の濃度が高くなるほど暴走反応時において最高温度に達するまでの到達時間が長くなる。図5からは、発熱速度(図の傾き)に着目することにより、装置が断熱条件を追従できる範囲にあるA-4、A-5では異常時の制御可能な判定ができることがわかる。温度 - 時間曲線からプロセスの制御可能な限界を考えることにより制御可能なプロセス条件を予測することができる。ARSSTでは、擬似断熱条件によりプロセスの危険性に関する情報が得られ、また異常時における制御可能なプロセス条件の予測が可能である。

7.まとめ

- (1) 化学物質自身の安全性評価手法をベースに、化学反応プロセスにおける安全性評価手法を提案した。
- (2) トルエンのニトロ化反応をモデルとして、文献調査を行い、DSC、C80、ARSSTについて評価装置としての適用性を検討した。
- (3) TADからニトロ化反応の事故をピックアップし、事故事例の解析を行った結果、ニトロ化反応がプロセス異常になった際、反応系の温度上昇により、副反応物が生成し分解する、あるいは生成物が発熱分解して暴走反応に到るといったシナリオが得られた。また、ニトロ化反応の事故を引き起こす要因は、温度(熱)や原料の組成であった。
- (4) 提案した安全性評価手法にしたがって、トルエンの硫酸によるニトロ化反応の安全性評価を行った。DSCからは、予備評価として短時間、少試料量で反応熱の概算値、生成物であるモノニトロトルエンと系に残存する硫酸の潜在危険性についての情報が得られた。C80からは反応熱が得られた。またArrheniusプロットで直線性を仮定し、反応速度と温度の関係から主反応の速度論的データを得た。ARSSTからは擬似断熱条件により、暴走反応時における最高到達温度およびその温度に達するまでの時間がわかり、異常時の制御可能なプロセス条件での予測ができることがわかった。

参考文献

- 1) C.Y.Chen et al. Process Safety and Environmental Prot., vol76,pp211-216(1998)

表4.ARSST 実験結果

No.	最高到達温度[°C]	最高到達温度に達するまでの時間[min]	備考
A-1	248.8	4.87	噴出
A-2	272.5	9.45	噴出
A-3	202.5	4.67	
A-4	174.6	7.52	
A-5	160.1	15.1	