

# 化学反応プロセス危険性のスクリーニング評価に関する研究

環境システムコース・環境安全システム工学 26652 丹沢秀樹

## 1. 緒言

化学反応危険性の理解が不十分であるために、化学プラントで深刻な事故が起きることがある。事故が起きると、プラント周辺で人的・物的被害が出るばかりか、広い範囲に有害物質が漏洩し、重大な環境問題を起こすこともある。例えば、1976年イタリアのセベソ事故では暴走反応の結果生成したダイオキシンが漏洩し、風雨により広い範囲が汚染された。推定 22 万人が発疹・かぶれ・吐き気などを訴え、高度汚染された地域住民の間では死産や異常児出産がかなり見られた。このような事故を防ぐためには、化学反応プロセスの危険性評価を行い、適切な対策をとることが必要である。

化学反応危険性評価を行う際、反応熱量計 RC1(Mettler Toledo 社)の利用が有用であることが知られている。RC1 は、実プラントの反応器に類似した 1 - 2 L の反応容器を有し、操作温度、滴下速度、攪拌速度を実際のプロセス条件と同様に制御しながら反応系の熱収支を測定することができる装置である。しかし RC1 では試料量が多いため、測定自体に危険性が伴うこと、暴走反応そのものを起こさせる実験は、安全性の面から極めて難しいこと、また実験終了後の廃棄物が多いことといった問題がある。したがって、RC1 による検討を行う前に、少試料量で安全簡便なスクリーニング試験をすることが望ましい。小型反応熱量計 SuperCRC (Omnical 社)は従来の小型熱量計では再現することが困難であった滴下速度、攪拌速度といったプロセス条件を制御しながらの熱量測定が可能であり、RC1 のスクリーニングツールとしての可能性を持っている。SuperCRC の活用により、RC1 の測定の必要性の判断や、条件の決定などが可能になれば、RC1 による測定数を減らすことができる。本研究では、RC1 のスクリーニング試験方法としての SuperCRC の適用可能性を考察し、SuperCRC を使った危険性評価方法を提案することを目的とする。

## 2. 実験装置

小型反応熱量計 SuperCRC (Omnical 社製)...16 ml の反応器を持ち、等温下で複数の試料を混合したときの発熱速度、発熱量が得られる。グラムオーダーと少試料量でありながら、シリンジを用いた試料混合、磁気攪拌子を用いた攪拌といったプロセス条件の制御下で熱量測定できる点、基準セルと参照セルの相対的な熱流束を測定するため、thermal inertia の効果が少ないと考えられる点、また dynamic correction と呼ばれる応答遅れの補正を行う点が特徴である。

反応熱量計 RC1 (Mettler Toledo 社)...通常、2 L の反応器に温度センサー、熱量校正用ヒーター、攪拌棒などが挿入されており、試料混合や攪拌、反応中の試料添加などのプロセス条件を実プロセス同様に再現しながら反応系の熱収支を精密に計算し、熱量測定を行う。本研究室で購入した RC1 は反応容器が 80 ml と従来より小型になっているが、80 ml 反応器と 2 L 反応器の相関は十分に把握されていない。

## 3. 研究方針

初めに、反応律速を再現しやすい無水酢酸の水和反応をモデルとして、SuperCRC および RC1(80 ml, 2 L)を用いて等温熱量測定・反応速度解析し、各々の解析結果より得られた反応熱、活性化エネルギーを理論値や文献値と比較することにより、両装置の性能確認および特性把握を行う。

次に、反応熱量計のアプリケーション例のひとつであり、これまで小型熱量計では検討が困難だったセミバッチプロセスの危険性評価を試みた。条件によっては暴走反応を起こす典型例であるトルエンのモノニトロ化反応を SuperCRC で測定し、安全条件のスクリーニングを試みる。具体的には、暴走に至る危険要因として、温度と滴下速度の制御に着目

し、これらを変化させたときの SuperCRC の等温熱量測定結果から、系の最高到達温度を予想し、最高到達温度が生成物の発熱分解開始温度に至るかどうかで安全/危険の判断を行う。SuperCRC を用いて予想した安全条件について、スケールアップした場合の安全性評価を RC1 を用いて行う。

#### 4. 試料および実験

##### 4.1 無水酢酸の水和反応

水と無水酢酸を、SuperCRC, RC1(80 ml),RC1(2 L)を用いて、混合、等温保持した。実験条件を表 1 に示す。

Table 1 無水酢酸水和反応実験条件

	仕込試料(水)	滴下試料(無水酢酸)	反応温度
SuperCRC	5 ml	0.1 ml	30, 40, 50, 60
RC1 with 80 ml reactor	50 ml	1 ml	30, 40, 50, 60
RC1 with 2 L reactor	700 ml	14 ml	30, 40, 50, 60

無水酢酸に対して水が大過剰にあるので、反応は疑一次反応式に従うことが想定される。得られた発熱速度 vs 時間曲線から、point- to- point で直線のベースラインを引き、反応熱を求めた。また、熱転化率より反応率 vs 時間曲線を求めて、積分法を用いて 1 次式への fitting を行い、速度定数、活性化エネルギー、頻度因子を求めた。計算は、付属の解析ソフトおよび MS Excel を用いて行った。

##### 4.2 トルエンのニトロ化反応

トルエンと硫硝酸(硝酸/硫酸/水=28/56/16 wt%)を、SuperCRC を用いて混合、等温保持した。実験条件を表 2 に示す。

Table 2 トルエンモノニトロ化反応実験条件

仕込試料(トルエン)	滴下試料(混酸)	反応温度( )	滴下時間(分)
2.4 ml ( $2.2 \times 10^{-2}$ mol)	2.0 ml (硝酸 $1.5 \times 10^{-2}$ mol)	20, 45, 60	30, 45, 60

得られた発熱曲線より、反応率 vs. 時間曲線を求め、滴下曲線と反応率曲線から混酸の蓄積割合を計算し、経時的な断熱温度上昇の変化を求めた。硝酸混合物の発熱分解開始温度まで加熱されると反応暴走に至る可能性があるため、最高到達温度が硝酸/生成物混合系の発熱分解開始温度である 140 ℃ に達するかどうかで安全/危険の判断を行った。

$$MTSR = T_r + X_{accum} \cdot \frac{Q_r}{C_p}$$

$$X_{accum} = X_{dos} - X_r$$

MTSR;ある時刻での反応系の最高到達温度

$T_r$ ;反応温度

$X_{accum}$ ;ある時刻での反応系中の混酸の蓄積率

$X_{dos}$ ;ある時刻での反応系混酸滴下率

$X_r$ ;ある時刻での反応率

$C_p$ ;反応系の熱容量

$Q_r$ ;反応熱

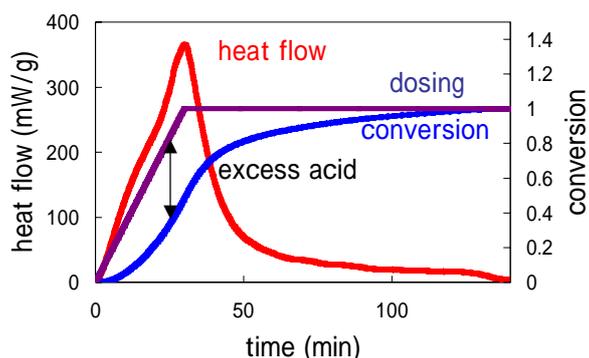


Fig 2 発熱速度、反応率、混酸蓄積の変化

SuperCRC により予想された臨界点付近の安全条件について、RC1 でも同様の評価を行った。この際には、試料混合比はそのままにトルエン 35 ml に、混酸 30 ml を滴下した。

## 5. 結果および考察

### 5.1 無水酢酸の水和反応

測定結果の一例として、SuperCRC により得られた発熱曲線を図 3 に示す。測定された反応熱と、反応速度解析結果を Table 4 に示す。標準生成エンタルピーから無水酢酸の水和反応熱を計算すると、60.6 kJ/mol である。反応熱を比べると、どの装置でも理論値の ±5% 程度に収まっており、RC1 の精度が 5% であることを考えると、ほぼ正確に測定できているといえる。ただし、2 L の RC1 で 60 のとき反応熱が小さいのは、滴下した無水酢酸が十分に余熱されていなかったためと考えられる。

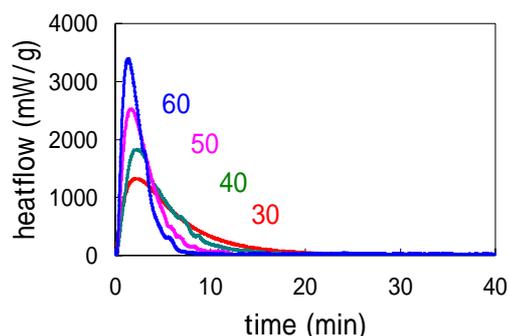


Fig 3 無水酢酸水和反応の発熱曲線

また、活性化エネルギーの文献値は、46.86 ~ 39.75 kJ/mol である<sup>2)</sup>。RC1 の精度を考慮すると、RC1(80 ml)と RC1(2 L)では妥当な値が得られたが、SuperCRC による値はそれらよりもやや低い値となっている。

Table 4 無水酢酸水和反応熱と反応速度解析結果 単位 ; T ( ), H (kJ/mol), k (min<sup>-1</sup>)

Super CRC				RC1 with 80 ml reactor				RC 1 with 2 L reactor			
T	H	k	R <sup>2</sup>	T	H	k	R <sup>2</sup>	T	H	k	R <sup>2</sup>
30	60.6	0.1921	0.9997	30	61.0	0.2143	0.9993	30	58.3	0.2072	0.9996
40	60.6	0.2807	0.9989	40	62.8	0.3290	0.9999	40	58.8	0.3473	0.9999
50	58.8	0.4608	0.9979	50	62.1	0.5584	0.9997	50	56.9	0.5592	0.9999
60	57.5	0.6911	0.9940	60	61.0	0.9026	0.9985	60	55.1	0.9488	0.9993
E <sub>a</sub>		37.1 kJ/mol		E <sub>a</sub>		40.6 kJ/mol		E <sub>a</sub>		42.2 kJ/mol	
ln A		13.05		ln A		14.53		ln A		15.16	
R <sup>2</sup>		0.9947		R <sup>2</sup>		0.9963		R <sup>2</sup>		0.9987	

これは、RC1 では反応容器内に熱電対があるのに対し、SuperCRC では熱流束を検出するペルチェ素子が反応容器の外にあり、熱応答が RC1 より遅いためと考えられる。

以上より、SuperCRC は、反応熱測定の目的ではほぼ RC1 の代用ができるが、反応速度解析に用いる際には、速い反応には追従しきれていないことを考慮する必要があることがわかった。RC1 の 80 ml 反応器は、反応熱測定、反応速度解析の双方の目的で 2 L 反応器と同程度の性能を示すことがわかった。

### 5.2 トルエンのニトロ化反応

SuperCRC の等温測定結果より、反応熱は 145 kJ/mol であった。得られた MTSR の値を表 4 に示す。滴下時間が短くなるほど、反応温度が低くなるほど、MTSR の値が大きくなる傾向がわかる。これは、滴下速度が大きく、反応速度が小さくなると、反応系内の混酸の蓄積量が増えるためである。安全性と同時に生産性も考慮すると、「反応温度 45 °C、滴下時間 45 分 ~ 60 分」のときが、SuperCRC から予想される安全条件である。次に、RC1(80 ml)により、SuperCRC から予想される条件の、スケールアップした場合の安全性を確認した。

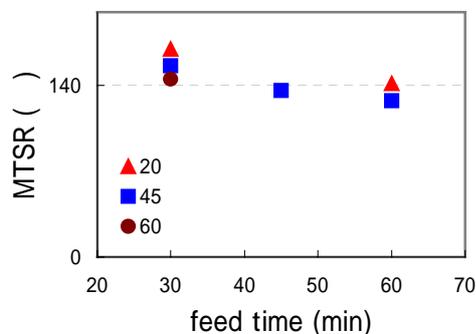


Fig. 4 SuperCRC より得られた MTSR

RC1 による測定では、反応熱は 160kJ/mol となった。SuperCRC では、装置の構造上、滴下する混酸が余熱されるため、副反応である硝酸酸化反応も活発になり、ニトロ化の選択率が RC1 に比べて低くなったものと考えられる。RC1 の等温測定結果から得られた MTSR の値を CRC の結果とあわせて図 5 に示す。RC1 から求めた MTSR は、CRC とほぼ同様の傾向を示し、CRC で安全条件であった「反応温度 45、滴下時間 45 分～60 分」は、RC1 の結果からも概ね安全範囲内であることが確認できた。ところで、SuperCRC の応答遅れ補正機能は、発熱ピークをより鋭い形に直すため、酸の蓄積量を少なく補正していることになり、危険側に見積もる可能性が高くなる。セミバッチプロセスの危険性評価において、安全側に広く見積もる目的で SuperCRC を用いる時には、わざわざ応答遅れ補正をする必要がないと考えられる。実際、SuperCRC の熱量測定結果に応答遅れ補正を行わないで MTSR を求めると、図 6 のようになり、「反応温度 20、滴下時間 60 分」以外では、CRC 由来の MTSR が RC1 のそれより大きくなり、安全側に見積もることになる。「反応温度 20、滴下時間 60 分」では、発熱量に CRC と RC1 で特に差が出た上、反応が遅いため、両装置の応答の差がそれほどでなかったためと考えられる。以上により、RC1 のスクリーニング手法としての SuperCRC の適用可能性が示唆された。

## 6.まとめ

SuperCRC、RC1(80 ml 反応器)両装置の性能・特徴を把握するため、反応律速を再現しやすい系である無水酢酸の水和反応の反応熱測定、反応速度解析を行った。その結果、Super CRC は、反応熱測定の目的ではほぼ RC1 の代用ができるが、反応速度解析に用いる際には、速い反応は追従しきれていないことを考慮する必要があることがわかった。RC1(80 ml)に関しては、反応熱測定、速度解析の双方の目的で従来の 2 L 反応容器と同程度の性能を示すことがわかった。

次に、RC1 のアプリケーション例の一つであるセミバッチプロセスの危険性評価のスクリーニング試験を、トルエンのニトロ化反応をモデルに、SuperCRC を用いて試みた。冷却が失われたときの最高到達温度 MTSR が硝酸/生成物混合系の発熱分解開始温度を越えるかどうかを基準に安全条件(反応温度、滴下速度)の予想を行った。次に RC1 による同様の試験を行い、結果を比較した結果、RC1 のスクリーニング手法としての SuperCRC の適用可能性を示した。また、セミバッチプロセスの危険性評価では、安全の観点からは、SuperCRC は応答遅れの補正をする必要がないことがわかった。

### 参考文献

- 1) Chun- Yu Chen and Chia- Wei Wu, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 9, pp. 309-316, 1996
- 2) S. P Asprey, B.W. Wojciechowski and N. M. Rice and A. Dorcas, Chemical Engineering Science, Vol. 51, No. 20, pp. 4681-4692, 1996

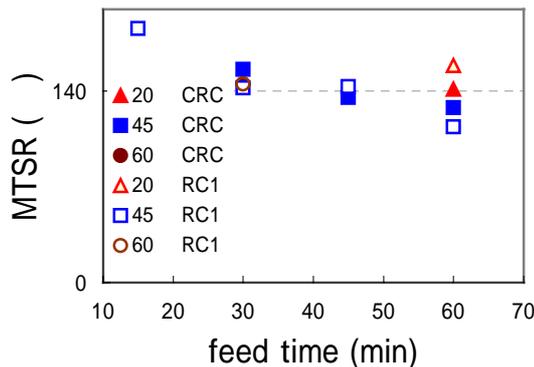


Fig. 5 CRC, RC1 から得られた MTSR の比較

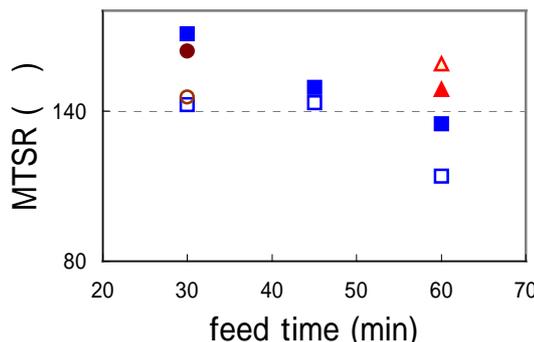


Fig. 6 CRC 応答遅れ補正前と RC1 の MTSR の比較