

11. 有機新素材物質の製造工程における爆発・火災危険性の評価

安藤隆之*

11. Evaluation of Explosion and Fire Hazards in Manufacturing Process of Organic New Materials

by Takayuki ANDO*

Abstract; In manufacturing, transporting, and storage of fine-chemicals such as pharmaceuticals, functional resins, pesticides and so on, the hazard evaluations have been extremely important. These chemicals with enhanced value are usually produced in small quantity with a variety of processes. As a result, the same reaction vessel may often be used to synthesize different kinds of chemicals with different processes. Therefore, the potential hazards of the chemicals including raw materials, intermediates, and products may be increased due to unsuitable reaction condition, mistakes in plant operation, and so on.

To prevent explosions or fires in the fine-chemical industry, it is thus very important to evaluate the potential hazards of chemicals themselves and chemical reactions, and to investigate safety measures on manufacturing facilities and operating system on the basis of the informations on hazardous properties of the chemicals.

In this report, several methods to investigate the thermal hazard such as runaway reaction or thermal decomposition are shown. Then, an example of application of hazard evaluation procedures is presented by considering the cause of a batch plant incident occurred recently in Japan.

Keywords; Thermal Decomposition, Runaway Reaction, Differential Scanning Calorimeter, Adiabatic Calorimeter

11.1 はじめに

最近の先端科学技術の急速な進歩に伴い、多種多様な化学物質が新規に開発され、様々な分野で製造され、また取り扱われるようになってきている。これらの新規開発される化学物質には、医薬品、写真感光材料、農薬など高付加価値のいわゆるファインケミカルズに当たる物が多い。

ファインケミカルズの製造に当たっては、その製造設備が比較的簡単なバッチ式のものが多く、

多くの種類の製品を少量ずつ生産するのが一般的である。したがって、同じ設備を使用して化学的性質の異なる物質の反応や蒸留を行うこととなり、その都度条件を変更する必要がある。

同一条件で連続して大量生産を行う石油化学プラントでは、既に国外で確立されたプロセスを導入したものが多く、また、新規開発のプロセスであっても一旦最適な製造条件を決定すれば変更することは少ない。ところが、ファインケミカルズの製造においては、新規に開発された製品が多く、各企業自体で文献情報や小規模での実験から製造条件を決定する必

*化学研究部 Chemical Safety Research Division

要がある。そのため、スケールアップした時の危険性について十分な検討がなされないまま、実規模での生産に踏み切ってしまう場合が少なくない。また、上述のように多種類の製品を短期間ずつ製造するため、それぞれの製品の製造条件について十分に検討する時間的余裕がない場合も多い。さらに、製品によっては年に数回しか製造しない場合もあり、作業員が操作に未習熟で手順を誤る可能性が高くなる恐れがある。

以上のように、ファインケミカルズ生産には、大量少品種生産の石油化学工業とは異質な危険性がある。

本報告では、まずファインケミカルズの製造時における爆発・火災危険性を評価するために必要となる手法について述べ、ついで実際の事故の原因調査例を取り上げて説明する。

11.2 爆発・火災危険性の評価手法

先に述べたように、ファインケミカルズの製造においては、文献情報を中心に製造条件を決定するケースが多いが、文献に記載されている反応温度などの条件は少量の試料についての合成実験についてのものがほとんどであり、これを実規模にスケールアップする場合には、熱収支などの物理的な因子に十分な注意を払わないと、容器内部で熱が蓄積したり、異常反応が生じたりして反応が暴走してしまう危険性がある。

また、反応や蒸留中に熱的に不安定な物質が生成したり、生成物自体が加熱途中で分解したりして大きな爆発火災災害を引き起こした例が少なくない。

このように、ファインケミカルズの製造工程等で発生する爆発火災災害は熱危険性に起因するものが多いが、暴走反応や不安定物質による危険性が文献に記述されているケースは非常に少ない。したがって、危険性が疑われる反応や分解危険が考えられる化学物質については、あらかじめ少量の試料を用いて反応熱や分解温度及び分解熱などの熱危険要因を把握しておく必要がある。

化学物質の熱危険性の評価に用いられる手法としては、

- (1) 示差熱分析計 (DTA)、示差走査熱量計 (DSC) などによる熱分析
- (2) 断熱貯蔵試験器、暴走反応測定装置 (ARC) などによる断熱試験

などがあげられる。

熱分析は、試料の温度を一定の速度で上昇させて、その過程で試料に生じる変化を測定するものであり、DTA 及び DSC では、試料からの熱の出入りを測定する。熱危険性の評価は、どの程度の温度から発熱を開始するかという感度の指標と、そのときの発熱量がどれほどであるかという威力の指標の両者によって行う。

一方、断熱試験は、試料からの発熱がすべて試料の温度上昇に使われ、他に散逸しないという断熱制御下での試料の発熱性状を測定するものである。系を断熱状態に保つためには、原理的には試料の温度上昇に見合うだけの熱を外部から与え、試料からの発熱が外部に逃げないように制御すればよい。この場合の熱危険性の評価は、発熱開始温度によってなされるが、装置によっては (例えば、ARC)、断熱温度上昇、最大発熱速度、発生圧力なども測定でき、熱危険性のより詳細な検討が可能である。

熱分析は、極めて少量 (数 mg 程度) の試料で安全に測定が可能であり、また、測定に要する時間も短いという利点がある。

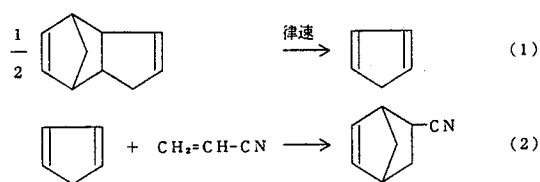
ところが、実際の化学プラントで冷却装置や攪拌装置が停止した場合や、化学物質を大量に貯蔵する場合においては、系が断熱状態に近くなることが考えられ、熱分析などで得られる非断熱下での知見のみでなく、断熱条件下でのデータも必要になってくる。

したがって、熱分析は、熱危険性を簡便に評価するスクリーニング試験として有用であるが、熱分析で危険性を認められたものについては、さらに断熱試験を行うことにより、より実規模に近い状態での熱危険性を評価しておくことが望ましい。

11.3 機能性材料の原料の合成工程における危険性

ここでは、機能性材料の原料であるシアノノルボルネン (CNN) を合成する工程で生じた爆発火災事故について、原因調査を行った結果に基づいて述べる。

この工程では、ジシクロペンタジエン (DCPD) とアクリロニトリル (AN) を同時に加熱することにより、DCPD の熱分解で生成したシクロペンタジエン (CPD) と AN とを Diels-Alder 反応させて CNN を合成する (式 (1) ~ (2))。この際、AN の重合防止剤としてヒドロキノン (HQ) を添加して収率の上昇を図る。反応条件は、両原料を仕込終了後、窒素置換したのち、160°C まで昇温し、その温度で 5 時



間保持したのち、170°に温度を上げて6時間保持し反応を進行させる。

事故は、反応容器が爆発したものであり、容器破片の破壊力学的調査から、破壊圧力は約340 kg/cm²程度と考えられる。

なお、この工程は、生産委託を受けたものであり、災害は、確認実験ののちに現場生産に入ってから2バッチ目で発生した。

事故調査は、

- 目的とする合成反応自体の危険性はどの程度のものであるか
- 反応系中に異物や空気などの予期せぬ成分が混入したときの危険性はどの程度のものであるか
- 原料の仕込割合を間違えた場合の危険性はどの程度のものであるか

の各点について、先に述べた評価手法で検討することによって行うこととした。

11.3.1 実験装置及び方法

DSCによる測定は、TAインストルメント社製の910型加圧DSC装置を用いて行った。データの処理は、ヒューレットパッカード社製HP9000シリーズモデル300ワークステーションによりオンラインで行った。試料容器は、内容積15 μlのSUS製密封容器を使用した。密封時の雰囲気は、原則として大気圧の空気とした。ただし、空気中の酸素の影響を検討しようとする場合には大気圧の窒素中で密封した測定も行った。試料量は2～3 mgとし、昇温速度は、10K/minとした。

ARC装置は、CSI (Columbia Scientific Industries) 社製のものである。試料容器は、内容積約9 mlの Hastelloy C 製のものをを用いた。測定時の雰囲気は、大気圧の空気とし、雰囲気の高圧や不活性ガスによる置換は行わなかった。待ち時間10分、探索時間10分、自己発熱の検出感度を0.02°C/分とし、発熱が認められないときの段階的な昇温温度を5°Cとした。

11.3.2 実験結果

- 目的とする合成反応自体の危険性

Fig. 1は実際の仕込量と同じ比率 (AN : 700 mg,

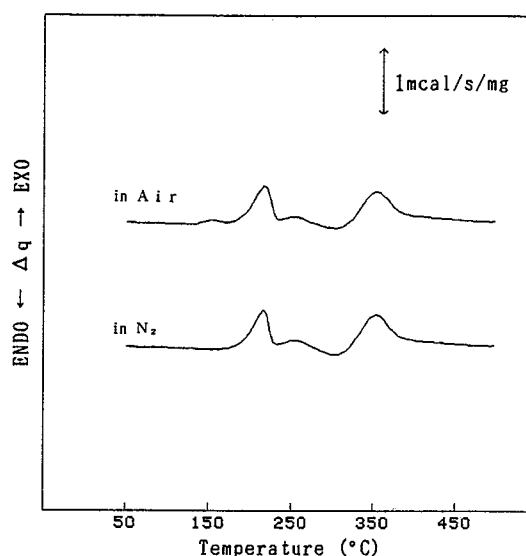


Fig. 1 DSC curves of acrylonitrile/dicyclopentadiene mixture.
AN/DCPD 反応系の DSC 曲線

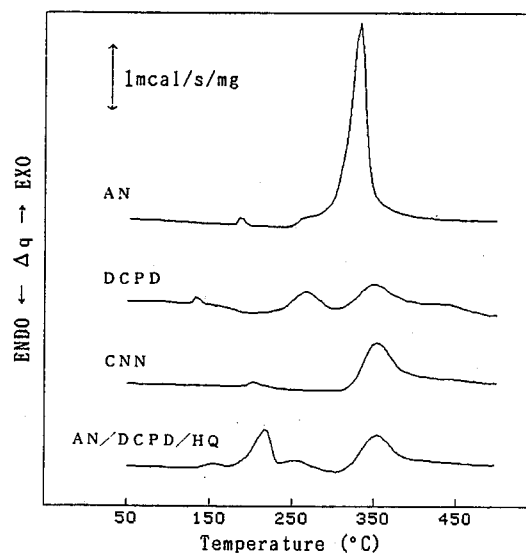


Fig. 2 Comparison of DSC curves of acrylonitrile, dicyclopentadiene, and cyanonornbornene with that of acrylonitrile/dicyclopentadiene mixture.
AN, DCPD 及び CNN の DSC 曲線と AN/DCPD 反応系の DSC 曲線との比較

DCPD : 901 mg, HQ : 0.83 mg) で調製した試料約3 mgについて、空気中及び窒素雰囲気中で測定した結果である。

空気中、窒素中のいずれの場合も類似したDSC曲線を示し、空気中の場合に131°C付近で認められる

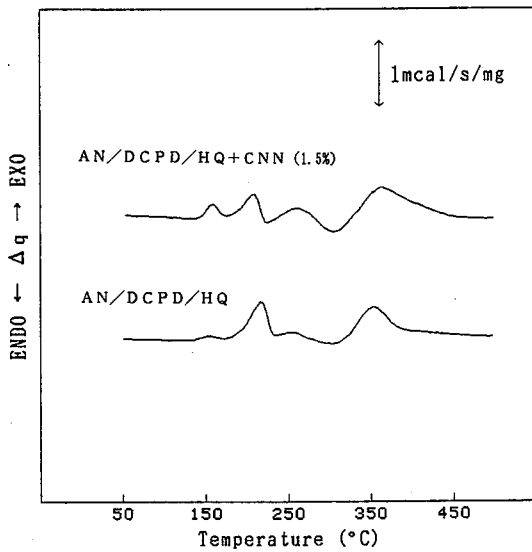


Fig. 3 Influence of the addition of cyanonorbornene on the reaction of acrylonitrile with dicyclopentadiene.
AN と DCPD との反応に及ぼす CNN の添加の影響

小発熱を除けば、互いによく似た3つの発熱ピークを示す。第一段目の150～220°Cのピークは、(1)式のDCPDのCPDへの吸熱分解と、(2)式のCPDとANとの発熱反応が同時に生じているものと思われる。2つの反応熱の差が発熱ピークに表れていると考えられる。第2段目の220～300°Cのなだらかな発熱ピークは、空气中及び窒素中のいずれの雰囲気でも認められている。第3段目の300～450°Cのピークは、CNNの重合あるいはCNNと未反応のANとの反応によるものと思われる。

Fig. 2は、Fig. 1のDSC曲線と各成分AN、DCPD、CNN単独のDSC曲線を合わせて示したものである。DCPDは、150～200°CでCPDへの吸熱分解を示すが、200～300°C及び300～400°Cには2つの発熱ピークが認められており、CPDの重合や分解などが生じていることが考えられる。一方、AN/DCPD/HQの反応系にCNNを添加すると、Fig. 3に示すように、230～300°Cの温度領域の発熱ピークが大きくなっている。したがって、AN/DCPD/HQの反応系の第2段目の発熱は、CPDとCNNとの反応に起因する可能性もある。

Fig. 4, 5は、実際の仕込原料と同じ比率 (AN : 2.23g, DCPD : 2.87g, HQ : 2.53 mg) で調製した試料約3.5gについてARC測定を行った結果を示し

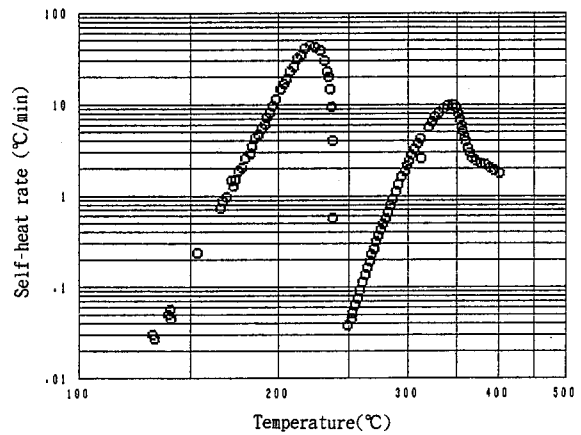


Fig. 4 Self-heat rate of the adiabatic reaction of acrylonitrile with dicyclopentadiene by ARC.
AN と DCPD との断熱下での反応における自己発熱速度

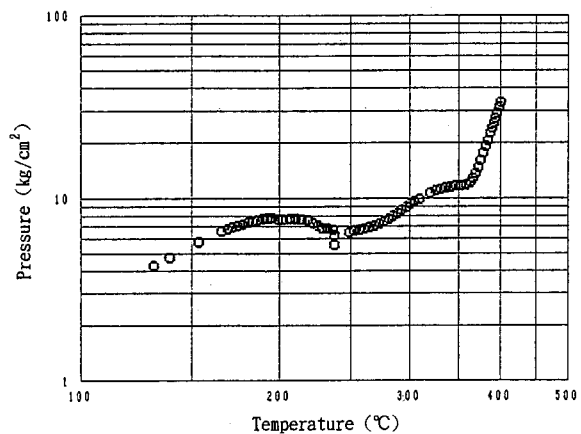


Fig. 5 Pressure increase in the adiabatic reaction of acrylonitrile with dicyclopentadiene by ARC.
AN と DCPD との断熱下での反応における発生圧力

たものである。

Fig. 4に示されるとおり、この反応系における自己発熱は、2つの段階に明瞭に分かれている。

最初の発熱ピークは、CPDとANとの反応によるものであり、131°Cで自己発熱が検知され、224°Cで最大の自己発熱速度となり、その後急速に自己発熱速度が減少する。2段目の発熱は、1段目の発熱とは完全に分離しており、249°Cから発熱を開始し、343°Cで最大の自己発熱速度となり、その後測定打ち切り温度である400°Cを超えるまでゆるやかな発熱が続いている。

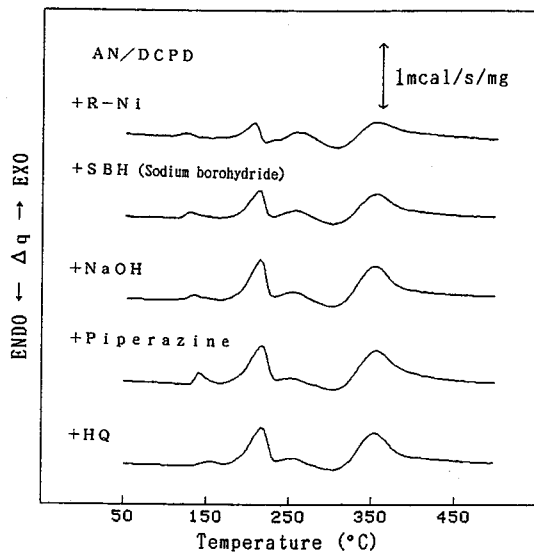


Fig. 6 Influence of added impurities (one compound at a time) on the reaction of acrylonitrile with dicyclopentadiene.
AN と DCPD との反応に及ぼす不純物添加 (1成分ずつ添加) の影響

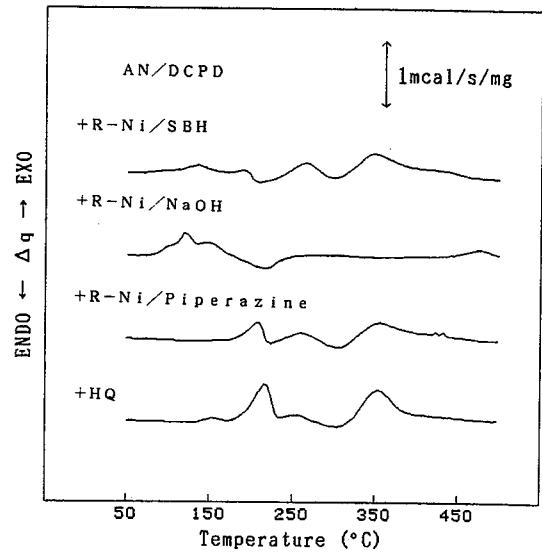


Fig. 7 Influence of added impurities (two compounds at a time) on the reaction of acrylonitrile with dicyclopentadiene.
AN と DCPD との反応に及ぼす不純物添加 (同時に2成分添加) の影響

Fig. 5 は、温度対発生圧力を示したものである。

1 段目の発熱ピークにおいては、発熱速度の最も大きい 180 ~ 200°C での発生圧力が最大 7.7 kg/cm² であり、その後は圧力が徐々に減少している。これは、CNN が生成する反応では、モル数が 3 モルから 2 モルへと減少することに対応するものである。

一方、2 段目の発熱ピークでは、360°C 程度までは、圧力は最大約 12.3 kg/cm² であってそれ程大きくない。しかし、360°C を超えると圧力が急激に上昇し、測定打ち切り温度である 400°C では、35 kg/cm² 程度まで上昇している。これは、2 段目の発熱の初期の段階では CNN の重合、CPD と CNN との反応が起こっているために圧力が余り上昇しないのに対し、後半では、重合物の分解などが生じるために圧力の急上昇が認められるものと考えられる。

発生圧力は、容器の空間部の大きさにより相当変化するが、それほど大きな温度上昇が認められていないことから、実際の事故においても数百 kg/cm² といった大きな圧力の発生はなかったものと考えられる。

以上の DSC 及び ARC の測定結果から、AN/DCPD/HQ の反応系では、目的とする CNN の生成反応がまず起こり、より高温になると生成物の重合、未反応原料の重合・分解、未反応原料と生成物と

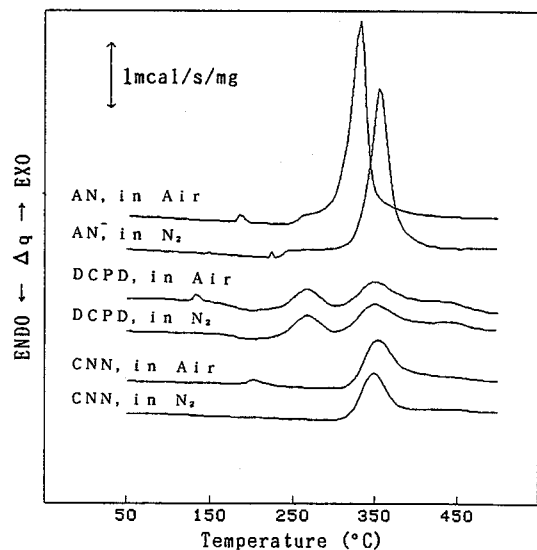


Fig. 8 Influence of oxygen in the air on DSC curves of acrylonitrile, dicyclopentadiene, and cyanonorborene.
AN, DCPD 及び CNN の DSC 曲線に及ぼす空気中の酸素の影響

の反応などの 2 次的反応が生じることが分かる。

ただし、ARC の測定結果から示されるとおり、目的とする生成反応による発熱と、2 次的な反応による発熱とは明確に分かれているために、自己発熱によつ

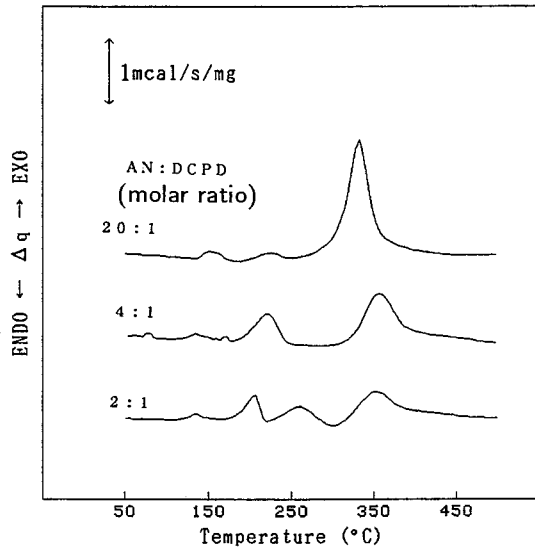


Fig. 9 Influence of excess acrylonitrile on the reaction of it with dicyclopentadiene.
AN と DCPD との反応に及ぼす過剰な AN の影響

て 2 次的反応に移行する可能性はない。

以上から、AN/DCPD/HQ の反応系の熱危険性は、正常な制御下で行われる限りにおいては、それほど大きくないといえる。

b. 反応系中への異物や空気などの予期せぬ成分の混入の影響

Fig. 6, 7 は、製造工程で反応系中に異物が混入した場合を想定し、考えられる異物を混入した場合の DSC 曲線を示したものであるが、特に顕著な熱危険性の増大は認められなかった。

Fig. 8 は、反応系中に誤って空気が入った場合を想定したものであるが、窒素中の場合と比較して、やや発熱量が大きくなるものの、大きな影響は認められなかった。

以上から、反応系中へ異物や空気が混入しても熱危険性の大きな変化は認められないことが分かった。

c. 原料の仕込割合を間違えた場合の影響

Fig. 9 は、原料仕込時の混合割合を間違えた場合を想定して、AN と DCPD の比率を変化させたときの DSC 曲線である。AN の比率が極端に大きくなると、3 段目の発熱が、300°C 付近から大きく認められるようになっている。

Fig. 10, 11 は、上記の AN の比率が増大した極端な場合として、AN 単独での ARC 測定を行った結果を示したものである。

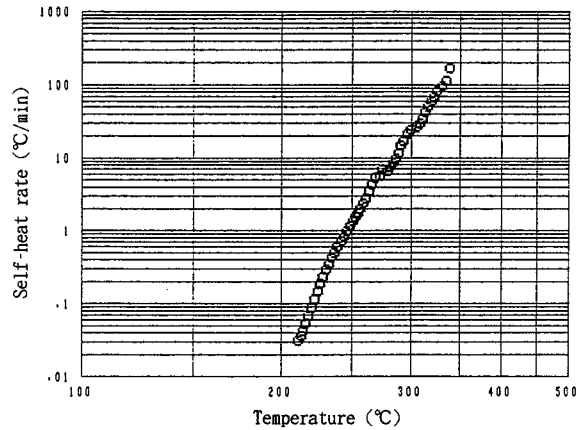


Fig. 10 Self-heat rate of the adiabatic reaction of acrylonitrile by ARC.
AN の断熱下での反応における自己発熱速度

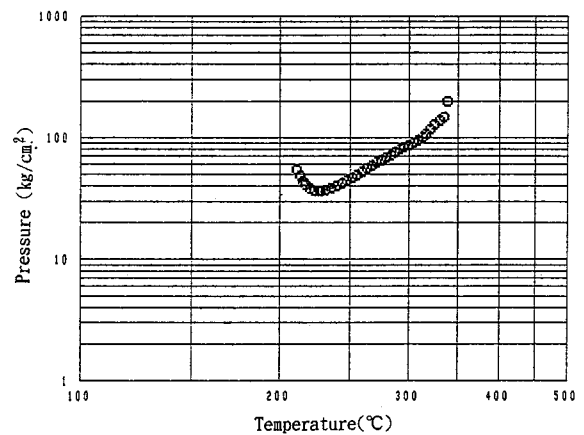


Fig. 11 Pressure increase in the adiabatic reaction of acrylonitrile by ARC.
AN の断熱下での反応における発生圧力

Fig. 10 に示したとおり、211°C で自己発熱が検知され、次第にその発熱速度が増大して、測定打ち切り温度である 350°C に達する。

発生圧力は、Fig. 11 に示すとおり、自己発熱開始後徐々に低下して 226°C 付近で極小となる。その後、徐々に上昇して測定打ち切り温度の 350°C では、約 204 kg/cm² にまで達する。なお、この実験では、測定（断熱制御）打ち切り後も試料温度及び容器内圧力の上昇が続き、試料容器（耐圧 450 kg/cm²）が破裂した。

初期の段階で圧力が低下するのは、AN の重合が起こっているためであると考えられる。また、破裂した試料容器の表面付着物及び周囲の飛散物が黒色の

すす状を呈していることから、最終的にはAN重合物の熱分解が起こり、それによって圧力が大きく上昇したものと考えられる。

この事故例では、調査結果から、正常に終了した1バッチ目と比較して2バッチ目の仕込量が多く、攪拌の効果が容器全体に及んでいなかった恐れが強いことが判明している。このため、反応系中で最も比重の小さいANが反応容器の上部に仕込み時より高い割合で存在したことが推定され、危険な状態に至った可能性が認められる。

11.3.3 考 察

以上で示したように、AN/DCPD/HQの反応は、適切な制御のもとで正常に行われれば、その危険性は決して大きくないが、ANとDCPDとの比率が正常値よりはるかに大きくなると大きな危険性が予測される。

本事故例では、反応原料の攪拌について十分な配慮がなされていなかったために、事故に結びついた可能性があり、実規模のプラントにおいては、化学反応自体の危険性のみならず、物理的な因子についても十分な考慮が必要であることが分かる。

例えば、小規模な実験装置から実規模プラントにスケールアップする際には、熱バランスの変化の十分な検討が必要である。これは、一般に反応容器などを大きくして仕込量を増加した場合には、伝熱による熱の放散速度が相対的に小さくなり、反応熱や

分解熱が容器内に蓄積し、自己加速的に発熱する暴走状態になる危険性があるからである。したがって、大量の物質を取り扱う場合は、反応や蒸留の温度を下げたり、冷却能力を上げる必要がある。また、反応温度を下げるのがどうしてもできない場合は、反応や蒸留による滞留時間をできるだけ短くするなど対策を立てる必要がある。

11.4 ま と め

有機新素材物質のプラントにおける爆発・火災危険性の評価方法について説明し、実際の事故調査への適用例について述べた。

その結果、実規模プラントの操業に際しては、反応熱、反応速度などの化学的因子以外に、攪拌能力などの物理的因子が原因となって事故へと結びつく可能性があり、十分に留意して安全性の検討を行う必要があることが示された。

(平成5年2月5日受理)

参 考 文 献

- 1) 森崎 繁・駒宮功額・内藤道夫, 反応性物質の熱安定性に関する研究, 産業安全研究所特別研究報告, SRR-83-1 (1983).
- 2) 森崎 繁・安藤隆之, 化学物質の熱危険性の解析と予測, 産業安全研究所安全資料, RIIS-SD-88 (1988).