

1. 緒 論

森 崎 繁*

1. Introduction

by Shigeru MORISAKI*

Abstract: Chemical industries in Japan have begun extensively to produce so-called fine-chemicals such as pharmaceuticals, functional resins, pesticides and so on. The production of these chemicals is usually carried out by a varied and small quantity type process to enhance value of the chemicals. As a result, chemicals with complicated structures have a tendency to be synthesized in a same reaction vessel, and then some different kinds of processes are often used as a multipurpose system for the production of these chemicals. Therefore, the potential hazards of the chemicals including raw materials, intermediates, and finished goods may be increased in connection with unsuitability of installations and difficulty of operation.

In recent years, explosions or fires broke out at times in the batch processes for fine-chemicals in Japan, killing some workers and causing extensive damage to plants and buildings on the site. For the prevention of these accidents in batch processes, it is critical to evaluate the potential hazards of chemicals themselves, and to investigate safety measures on manufacturing facilities and operating system on the basis of safety knowledge of the chemicals.

In this specific report, different kinds of experiments were carried out with relatively large amounts of sample to investigate the thermal hazards such as runaway reaction or thermal decomposition for the purpose of prevention of explosion or fire in batch processes of reactive substances. The contents of the research are briefly outlined below.

- 1) Introduction
- 2) Study on nitration with a twin-type calorimeter
Reaction heat of nitration of benzene and heat of formation of nitro group were evaluated with a twin-type calorimeter using a few grams of samples, and also the effect of sulfuric acid on the nitration was investigated.
- 3) Evaluation of reaction hazard by Accelerating Rate Calorimetry (ARC)
Nitration of benzene and amination of *p*-chloronitrobenzene were carried out with ARC to clarify the danger by considering adiabatic condition in these reactions.
- 4) Evaluation of runaway reaction with a 1 liter reaction vessel
5-t-butyl metaxylene was nitrated in a 1 liter reaction vessel to see the process of runaway reaction, and the effect of concentration of nitric acid on the nitration was also examined.
- 5) Evaluation of reaction hazard in a bench scale batch plant
Nitration of benzene was carried out using a 20 liter reaction vessel to see the effects of feed rate of mixed acid and of concentration of sulfuric acid on the heat-rate or the temperature rise in the reaction system.

* 化学研究部, Chemical Safety Research Division

6) Evaluation of thermal hazard in distillation process

To evaluate the thermal hazard of distillation process, chlorinated aromatic amines were tested by a spontaneous ignition apparatus to investigate the effects of metal ions and of evolved hydrogen chloride on the distillation.

7) Analysis of case histories in batch processes

The case histories of 297 accidents in batch processes were analyzed according to their accident types, reaction types and so on, and 12 case histories were cited as typical.

1. 緒 論

1.1 研究の背景

ファインケミカルの製造を中心とするバッチプロセスは、その使用の容易さ、融通性などにより、中小規模の化学工業などにおいて反応、蒸留、溶解などの工程に広く活用されている。このようなバッチプロセスは、連続プロセスに比べて安全上の問題が多く、このプロセスにおける爆発・火災災害の事例は、毎年10件ほど報告されている。その件数はあまり多くはないが、一旦事故が発生した場合には、企業内や社会に与える影響は非常に大きく、その災害防止対策は決して疎かにできない。また、今後ますます新規化学物質の開発・利用が盛んになることが予想され、バッチプロセスの安全対策の重要性が一層大きくなるものと思われる。

これらのバッチプロセスにおける危険性の特徴としては、大部分の化学反応が発熱的であり、したがって、系内で発生する熱量との関係により、系内に熱が蓄積されると、反応物や生成物が沸点以上に加熱されたり、中間体や生成物が熱分解を引き起こすことが考えられる。このような場合には、系内の圧力が増大し、爆発、火災、破裂などを引き起こす潜在危険性が大きくなっていく。

よく知られているように、化学反応による発熱速度は、温度に関して指数関数的に増加するのに対して、冷却速度は、温度に関して一次的である。したがって、冷却水や攪はん機が停止したり、反応物の粘度が急激に上昇するような場合は、熱収支のバランスが崩れ、前述のような危険性、いわゆる暴走反応やそれに伴う熱爆発の危険性が生じてくるものと考えられる。

この章では、バッチプロセスにおいて生じる暴走反応など熱的危険性が生じる要因について記述し、安全対策を立てる上での参考をしたい。

バッチプロセスにおいて行わせる主反応および副反

応、それら化学物質の融点、蒸気圧、沸点などについては、あらかじめ把握されているのが普通であるが、暴走反応などを防止するためには、主として次のような事項についてあらかじめ検討しておくことが望ましい。

(1) 熱化学要因

① 主反応および副反応の反応開始温度および反応熱

② 反応が暴走した時の系内の断熱温度上昇および最大発生圧力

③ 生成物などの分解反応が生じる可能性およびその時の分解熱および温度範囲

(2) 反応速度要因

① 主反応の発熱速度

② 暴走反応が生じた時の最大の反応速度に達するまでの時間

③ 発熱速度に影響を与える要因の把握

— 反応物質の供給量、供給速度の変化

— 不純物の残存、混入による影響

— 攪はん機による熱効果

(3) 伝熱要因

① 反応物質の比熱

② スケールアップ時の伝熱効果

③ 系内の粘度変化、スラリーの生成などによる熱容量の変化

(4) 設備・操作要因

① 冷却方式の妥当性

② 電源停止時の危険予測

③ 圧力放出装置の有効性

④ 緊急冷却またはブローダウン方式の妥当性

⑤ 危険性予測に関する教育・訓練および操作

以上のように、バッチプロセスの安全を確保するためには、化学物質の反応危険性のみならず、冷却能力など設備面から見た安全対策、および誤操作の防止など操作面から見た安全対策の3点から総合的に検討を加える必要がある。しかし、反応や蒸留時の災害を防止するためには、基本的には化学物質の反応や分解特

性を把握しておくことが重要である。これらの危険性に関するデータは、単一物質のみならず、混合系について実験的に求める必要があるため、熱分解手法のみならず攪はんが可能なより規模の大きい実験装置へとスケールアップする必要がある、これらのデータから実規模状態での危険性を予測することが理想的であろう。

1.2 この特別研究で取上げた課題

個々の反応性物質の熱安定性に関する特別研究は、すでに昭和56年-57年度において実施しているが（産業安全研究所特別研究報告，SRR-83-1，昭和58年），本特別研究（昭和60-61年度）においては、反応や蒸留工程における災害防止を目的として、実験時の取扱量を増やしたり、バッチプロセスを実際に操作するなどして、反応性物質などを製造する際のプロセスの危険性を評価するための事項について検討されている。

具体的には次のような項目について実験が行われ、各方面から検討がなされている。

(1) 緒論

(2) 双子型熱量計を用いたニトロ化反応の研究

双子型熱量計を用いて、ベンゼンのニトロ化反応を数グラムの試料量について実施し、反応熱、ニトロ基の生成熱などの測定を精密に行うとともに、硫酸の影響などについて検討した。

(3) 断熱測定装置（ARC）を用いた反応危険性の評価

ARCを用いて、ベンゼンのニトロ化反応およびp-クロロニトロベンゼンのアミノ化反応を行わせ、断熱状態になった時の各反応の危険特性について検討を加えた。

(4) 1リットルの反応容器による暴走反応の危険性の評価

1リットルのガラス製反応容器を使用して、5-*t*-ブチルメタキシレンのニトロ化反応を行わせることにより、暴走反応の過程を再現し、硝酸濃度の影響などについて検討を加えた。

(5) バッチプラントによる反応危険性の評価

20リットル反応容器により、ベンゼンのニトロ化反応を行わせ、混酸の供給速度、硫酸濃度などによる発熱速度および温度上昇に与える影響を評価し、ニトロ化反応において暴走反応が発生する条件について検討した。

(6) 蒸留工程中における危険性評価

塩素化芳香族アミン類を例にとり、蒸留工程中の危険性を自然発火試験装置により実験し、金属イオンが発熱速度に与える影響、塩化水素の遊離による圧力上昇などについて検討した。

(7) バッチプロセスにおける災害事例の解析

日本で発生した297件のバッチプロセス災害を整理し、反応別、物質別、原因別などについて分類するとともに、主要な災害事例を掲げた。

前記したように、バッチプロセスの安全を確保するためには、化学物質および化学反応の危険性の評価、機器・設備の適正化および操作の適正化の3つの要因を満足する必要がある。この特別研究報告においては、化学物質および化学反応の危険性を中心に検討されており、全体的に見ると安全対策としては不十分であるが、これらのデータを通してバッチプロセスの安全に少しでも寄与することを期待するものである。

（平成元年6月12日 受理）