

学位論文及び審査結果の要旨

横浜国立大学

氏名	藤田道也
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	環情博甲第2213号
学位授与年月日	令和3年3月25日
学位授与の根拠	学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第4条第1項及び横浜国立大学学位規則第5条第1項
学府・専攻名	環境情報学府 人工環境専攻
学位論文題目	重合性モノマーの反応解析に基づく熱暴走危険性評価に関する研究
論文審査委員	主査 横浜国立大学 教授 三宅淳巳 横浜国立大学 教授 大谷英雄 横浜国立大学 教授 大矢 勝 横浜国立大学 教授 澁谷忠弘 横浜国立大学 客員教授 野口和彦

論文及び審査結果の要旨

本研究の目的は、重合性モノマーの反応機構解明および反応解析に基づく想定プロセス内の異常反応・熱暴走の現象理解である。目的達成に向け反応解析とリスクシナリオ抽出を繰り返し実施するフレームを考案した。特定の化学プロセスにおける重合性モノマーが引き起こす種々反応による熱暴走開始の条件を評価し熱暴走後の現象を理解することで、重合性モノマー取り扱いプロセスにおける高効率・高品質・高安全性の確保に資する。

重合性モノマーは、化学物質の中で複雑過程を有する反応を容易に引き起こす物質群のひとつである。特に、単独で引き起こす自己開始による自発熱重合は熱暴走による爆発、火災、漏洩等の災害を引き起こしてきた。近年では、国連やGHSなどの国際機関にてその熱危険性が懸念され評価法の確立が求められているが、その反応機構や熱力学的変化、反応速度に関する理解は十分とは言えない状況である。重合性モノマーをはじめとする反応性化学物質を取り扱うプロセスの最適化および安全性向上には、分析技術と化学反応理論に基づく現象理解の追究と、特定のプロセス環境下を想定した起こり得るシナリオの特定・評価が不可欠である。

本研究は大きく三つの検討を実施した。重合性モノマーの中でもより複雑な反応を示すことが知られるアクリル酸(AA)、およびAAとは対照的に単純な反応を示すアクリル酸メチル(MA)を解析対象として選定した。第一に、AAおよびMAが呈する化学反応を実験および計算により解析し、熱暴走の発端となる発熱速度に関する情報を得た。特にAAは、自発熱重合の他にイオン反応であるマイケル付加反応を呈することが知られている。そのため、AAを対象とした解析・評価を行うことは複雑反応系の熱暴走危険性を理解する上で重要である。第二に、得られた発熱速度に基づき貯蔵プロセスにおける品質限界および熱暴走限界を定量的に評価した。本論文では、品質限界および熱暴走限界を反応解析結果から定量的に予測されるプロセス運転の停止を判断する温度、圧力、流量、液高、組成などのプロセスパラメータの値と定義した。重合性モノマー貯蔵プロセスは熱暴走に起因する災害事例が多いため、危険性を評価する上で重要である。また、反応や蒸留プロセスと異なり系内を加熱する操作が存在せず、化学反応が熱収支を支配するため化学反応の複雑性に着目する点で有効である。第三に、熱暴走後の現象把握のために熱重合物の生成・熱分解機構に関する解析を実施した。最終的には上記で抽出されたすべてのリスクシナリオとその限界条件の定量情報、防御層を整理し全体としての有効性を検証した。

第一章では、緒論として研究目的および本論文構成について述べ、関連する既往研究について整理した。

第二章では、AAおよびMA反応生成物やその発熱量、kinetics情報を取得するため発熱反応解析を実施した結果について述べた。反応解析により発熱量と反応速度を取得し、これらの積で表される発熱速度式を求めた。取得した発熱速度より、熱および物質収支に基づき任意プロセスにおける最適条件の推定が可能となる。解析においては複数のアプローチを簡易手法から段階的に検討することで複数の反応に対し発熱速度を把握した。密閉セル示差走査熱量測定(SC-DSC)結果からは、AAおよびMAの自己開始による自発熱重合反応、禁止剤および酸素との反応による誘導期を観測し、Friedman plotによりそれぞれ反応速度を算出した。AAとMAを比較すると、酸素との反応に差異があると推測され、酸素はAAではより反応抑制の方向に、MAでは反応開始後に促進する方向に作用すると考えられた。AA

に関してはマイケル付加反応を解析する目的で、実験試料としてラジカル禁止剤を過剰に添加したものを再設定して等温試験を実施し速度式を算出した。速度式はフィッティングにより頻度因子 $2.41 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギー 98 kJ mol^{-1} を示す 2.5 次反応と算出された。また高感度熱量測定により広範な温度条件において AA マイケル付加が示す反応挙動を捉えることに成功し、発熱量を 100 J g^{-1} と実測した。速度式はフィッティングにより頻度因子 $3.45 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギー 78.8 kJ mol^{-1} を示し、反応次数は温度の関数 $n(T) = 3.0 - 750/T$ となった。上記二つの速度式の比較により、高感度熱量測定から得た速度式がより広範な温度条件で良い予測を与えた。さらに、純理論的な詳細反応モデリングにより、AA マイケル付加をシミュレーションし、実験値で検証した結果、速度定数は実験値を再現したが、熱力学データには改善の余地が見られた。結果に基づく AA マイケル付加反応機構は、AA アニオンが起点となることを示した。AA アニオンを捕捉安定化させる添加剤を加えることで、プロセス中における高温逸脱時の AA マイケル付加の緊急停止が可能になる可能性を見出した。このように詳細反応機構解析は、リスクシナリオ特定および対策の考案が可能となるため、化学反応の熱危険性評価に有効であると考えられる。

第三章では、第二章で取得した AA、MA の自発熱重合、および AA マイケル付加の発熱速度より貯蔵プロセスにおける品質限界および熱暴走限界を定量した。本研究では、生産効率および品質の観点でプロセス運転の停止を判断する品質限界と、熱暴走が開始することで安全性の観点でプロセス運転の停止を判断する熱暴走限界といった二つの限界を定義した。AA マイケル付加により貯蔵温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ から $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 逸脱した状態 ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) が 1 か月継続すると、プロセス運転の停止を判断する品質基準として設定した 2 % の劣化が生じることが予測された。AA の熱暴走限界を定量するため、自発熱重合およびマイケル付加の発熱速度を連成した断熱下での温度上昇シミュレーションを実施した。その結果、 $74 \text{ }^\circ\text{C}$ で熱暴走開始までの猶予時間が 24 時間となることが分かった。同様の発熱速度式に基づき自己加速重合温度を予測した結果、 $62 \text{ }^\circ\text{C}$ となった。アクリル酸工業会の指針ではアクリル酸輸送時に $60 \text{ }^\circ\text{C}$ になった場合、輸送容器から退避することが警告されている。よって、この指針の根拠がマイケル付加と自発熱重合の併発による熱暴走であることが示された。また、MA に関しては十分なラジカル禁止剤を添加すれば、MA 沸点 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下では熱暴走に至るまでに 100 時間以上の猶予があることが分かり、熱暴走開始の危険性はラジカル禁止剤含む AA に比べ低いことが分かった。このように、発熱速度式の算出により任意温度の品質劣化限界や熱暴走限界の定量が可能となることが示された。加えて第二章では、より簡易に発熱反応解析やプロセス限界条件定量を実施する手法について検討した。ここでは重合性モノマーに加えて熱危険性が懸念される合計 9 種の化学物質を対象に、測定コストを要する断熱測定法の Accelerating Rate Calorimetry (ARC) における発熱開始温度を簡易的に予測する手法を考案し、有効性を検証した。提案した予測手法では ARC 発熱開始温度の保守的な予測が可能となり有効性が示された。本予測法は、ARC をはじめとする断熱測定法による検討の前段階に行う簡易試験法として利用することが有効であると考えられる。

第四章では、熱暴走限界までの安定状態への復帰に失敗し、熱暴走が生じた際の現象を解析しリスクシナリオを特定した。はじめに小規模熱暴走試験により熱暴走時の自己発熱速度や圧力上昇速度等を測定し、起こりうる熱暴走シナリオを特定した。解析結果に基づいて条件を再設定することで、AA においては容器内の充填率とマイケル付加物の蓄積量が大いほど自己発熱速度、圧力上昇速度が増大し、熱暴走後のリスクを増大させることが分かった。また、充填率の増大は放圧ラインの閉塞を引き起こすことも予想された。一方 MA においては、AA に比して高蒸気圧を有するため熱暴走による未反応モノマー蒸気の圧力上昇による容器破壊シナリオが特定された。複数のシナリオが推定された AA 熱暴走における圧力上昇の原因となる生成物を定性および定量把握するために発生ガス分析、水生成量の定量を実施し、リスクシナリオを特定した。その結果、過熱水の気液平衡破綻型蒸気爆発 (BLEVE) が発生するシナリオに関してマイケル付加物の蓄積がリスク増大につながる事が明らかとなった。最終的に第二章、第三章、第四章で実施した反応解析結果を総括し AA および MA 貯蔵プロセスにおける品質限界、熱暴走限界およびリスクシナリオをイベントツリー形式で整理した。

以上より、代表的な重合性モノマーである AA、MA に対し、貯蔵プロセスにおける異常反応・熱暴走に関する現象理解およびリスクシナリオ特定を、考案した反応解析フレームに則り実施した。発熱反応解析による反応理解に基づきプロセス限界条件を定量し貯蔵プロセスにおける熱暴走危険性を評価し、熱暴走現象解析により熱暴走後のリスクシナリオを特定した。

以上の成果は化学産業における新規プロセス開発における安全性評価に大きく貢献するものであり、本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められ、合格と判定した。

注 論文及び審査結果の要旨欄に不足が生じる場合には、同欄の様式に準じ裏面又は別紙によること。