

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K01231

研究課題名(和文) 単一パルス高圧衝撃波管によるテトラフルオロエチレン爆発予知のための反応モデル構築

研究課題名(英文) CONSTRUCTION OF COMPREHENSIVE REACTION MODEL FOR PREDICTING TETRAFLUOROETHYLENE EXPLOSION BY HIGH-PRESSURE SHOCK TUBE

研究代表者

高橋 和夫 (TAKAHASHI, Kazuo)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：10241019

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ポリテトラフルオロエチレン(テフロン)の原料モノマーであるテトラフルオロエチレン(TFE)は、反応性が極めて高く、実際の化学プラントにおいてこれまで繰り返し爆発事故が引き起こされてきた。TFEは酸素がなくても自己分解反応により爆発が起こるが、TFE爆発の詳細な反応メカニズムは未だ明らかではない。本研究では、TFEの貯蔵時および運搬時の爆発・火災を未然に予測・防止できるような信頼性の高いTFE自己分解爆発反応モデルの構築し、反応モデルの検証を行った。

研究成果の概要(英文)：Tetrafluoroethylene (TFE), which a raw material monomer of polytetrafluoroethylene (Teflon), has extremely high reactivity, and explosion accidents have repeatedly occurred in their actual chemical plants. TFE explosion is caused by autolysis reaction even without oxygen, but detailed reaction mechanism of TFE explosion is not clear yet. In the present study, a highly reliable reaction model for TFE self-decomposition explosion was constructed as that can predict and prevent explosion and fire at the time of storage and transportation of TFE, so that the reaction model was experimentally evaluated.

研究分野： 燃焼化学，環境化学，反応化学，計算化学，工業物理化学，燃焼工学，安全工学

キーワード： テトラフルオロエチレン 爆発 反応モデル 反応速度 衝撃波管 オクタフルオロシクロブタン ジフルオロメチレンラジカル

1. 研究開始当初の背景

ポリテトラフルオロエチレン (PTEE, テフロン®) は、 $-(CF_2)_n-$ の化学式で表されるフッ素原子と炭素原子のみからなるフッ素樹脂である。化学的に非常に安定で耐熱性・耐薬品性に優れているだけでなく、表面エネルギーが低く摩擦係数の最も小さい物質でもある。これらの特性を活かして、チューブ、ホース、シート、パッキンのような加工用素材は勿論、各種化学薬品の運搬・貯蔵容器など極めて広い分野で応用されている。また我々の身近な生活においては、フライパンなどの調理器具の表面のコート塗装などに使用されており、自身に毒性を持たないことに加えて食品や調味料による侵食に強く、食品の焦げ付きを防ぐ役割を担っている。

このように現在の我々の生活には欠くことのできない PTFE は、テトラフルオロエチレン (TFE, $CF_2=CF_2$) の重合により合成される。しかしながら、TFE は反応性が極めて高く、実際の化学プラントにおいてこれまでに爆発事故が起こっており、直近では 2004 年に発生したダイキン (株) 鹿島工場事故 (負傷者 4 名) が記憶に新しい。

このような事故が繰り返し引き起こされる一因として、TFE の爆発反応の詳細が未だ十分に解明されていないことが挙げられる。TFE は酸素が存在しなくても自己分解反応により爆発に至ると考えられているが、そのメカニズムは次に示すように諸説存在する。

a. 重合反応による熱爆発

TFE の重合は発熱反応であることから、何らかの原因により TFE 貯蔵タンク内で重合反応が開始すると系の温度が上昇し、その結果重合が加速してより大きな発熱を引き起こし、温度上昇が加速されるという正のフィードバックにより熱爆発に至る。

b. 炭素二重結合解離を經由した

不均化反応による熱爆発

適当なエネルギー源のもと、TFE の炭素二重結合が解離して 2 つのジフルオロメチレン (CF_2) ラジカルが生成し、その後フッ素原子の不均化 (発熱反応) が起こって爆発し、最終的に無定形炭素と四フッ化炭素 (CF_4) になる。

c. TFE 二量体を經由した

不均化反応による熱爆発

TFE が二量化してオクタフルオロシクロブタン ($c-C_4F_8$) を形成した後、炭素単結合が解離してジフルオロメチレン (CF_2) ラジカルが生成し、その後は b と同様フッ素原子の不均化 (発熱反応) が起こって爆発する。

TFE 爆発事故後の現場器壁にはすすのようなカーボンが付着していることから、フッ素原子の不均化による熱爆発説が有力視されているが、b および c のどちらのメカニズムで爆発するのかさえ明らかではなく、TFE 爆発予知・防止のためのシミュレーション計算に必要な反応モデルの構築および素反応研究は十分に進んでいないのが現状である。

2. 研究の目的

TFE 自己分解爆発を予知可能な反応モデルを構築するには、未だ明らかになっていない素反応の速度データをまず収集する必要がある。高温化学反応の速度論的研究を行うためには、瞬時に目的とする温度・圧力にすることができ、その後は空間的・時間的に均一な状態が保たれる反応場が必要とある。これを満たす理想的な反応容器として、化学衝撃波管が挙げられる。化学衝撃波管は衝撃波圧縮を用いる反応容器であり、試料気体をナノ秒オーダーの立ち上がりで空間的に均一に昇温・昇圧させることが可能である。また、温度・圧力は簡単な流体の保の保存式から精度よく計算することができる。

本研究の最終目標は、爆発を予知することのできる精度の高い TFE 自己分解爆発反応モデルを構築することにある。そのために、次の 3 つのプロセスにより研究を遂行した。まず (1) TFE 自己分解爆発に関する素反応研究 を化学衝撃波管実験と理論計算により行った。各素反応の速度データが収集できた段階で、実際に (2) TFE 自己分解爆発反応モデルの構築を試みた。そして、最後に高圧衝撃波管を用いた実証実験を実施することにより (3) TFE 自己分解爆発反応モデルの検証 を行った。

3. 研究の方法

(1) TFE 自己分解爆発に関する素反応研究

TFE 分解爆発反応モデルを構築するにあたって、未だ明らかになっていない素反応速度データを得なくてはならない。そこで、まず初めに化学衝撃波管 - ラジカル検出装置を用いて素反応研究を行った。“研究の背景”でも述べたとおり、TFE は二量体を経て CF_2 ラジカルを生成すると考えられているが、定量的な研究は十分でない。そこで、UV 吸収法を用いて CF_2 ラジカルを追跡することにより、 $c-C_4F_8$ から CF_2 ラジカルが生成するまでの速度論的研究を行った。未だ反応速度が明らかでないその他の素反応に関しても、ラジカル吸収法により速度データを決定した。一方、速度データを実験的に得ることができない素反応に関しては、理論計算を行った。具体的には、反応物と遷移状態の構造とエネルギーを分子軌道法により計算し、遷移状態理論、RRKM 理論に基づいた統計的計算を行うことにより求めた。

(2) TFE 自己分解爆発反応モデルの構築

TFE 自己分解爆発反応に関与すると考えられる素反応データを収集して同反応モデルを構築した。速度データに関しては、過去の文献を調査し、最も信頼性の高いと思われる値を採用した。文献値がないものは、(1) で示した実験的および理論的手法を用いて決定した。

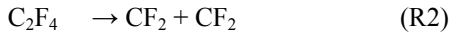
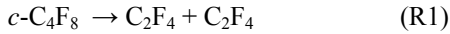
(3) TFE 自己分解爆発反応モデルの検証

(2)で構築した反応モデルを用いて、爆発に至るまでの時間（爆発誘導期, τ ）を各温度、圧力のもとで計算した。一方、高圧衝撃波管を用いて τ を実験的に計測して計算値と比較することにより、TFE 自己爆発反応モデルの妥当性を検証した。

4. 研究成果

(1) TFE 自己分解爆発に関する素反応研究

$c\text{-C}_4\text{F}_8$ の熱分解に伴う吸光係数の時間変動を図1に示す。吸光係数は測定波長域248–282 nmにおいて平均化した値 (α_{ave}) を示してある。時間ゼロは反射衝撃波の到達を意味し、衝撃波の通過に伴って光が屈折すること起因するシュリーレンスパイクが表れている。反射衝撃波通過後、吸光係数の増加が観測された。その時間スケールは、(a) 1407 K では数百マイクロ秒、(b) 1685 K では十マイクロ秒、そして(c) 1982 K では直ちに漸近値に達している。本実験条件下では、 $c\text{-C}_4\text{F}_8$ は反応(R1)および(R2)に示すように、 C_2F_4 を経由して CF_2 ラジカルを生成すると考えられる。



したがって、吸収の漸近値は、反応物 $c\text{-C}_4\text{F}_8$ の4倍量の CF_2 ラジカルに対応していると考えられる。 CF_2 ラジカルが反応(R1), (R2)により生成すると考えると、 CF_2 濃度の時間変化は次の式で表される。

$$[\text{CF}_2] = 4[c\text{-C}_4\text{F}_8]_0 \left\{ 1 - \frac{k_2}{(k_2 - k_1)} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{(k_2 - k_1)} \exp(-k_2 t) \right\} \quad (1)$$

吸光係数は濃度に比例するため、式(1)を観測されたプロファイルにあてはめることで反応(1)および(2)の速度定数 k_1 , k_2 を決定することができ、また漸近値から CF_2 ラジカルの吸収断面積が得られる。

式(1)を用いた解析により、(a) 1407 K のプロ

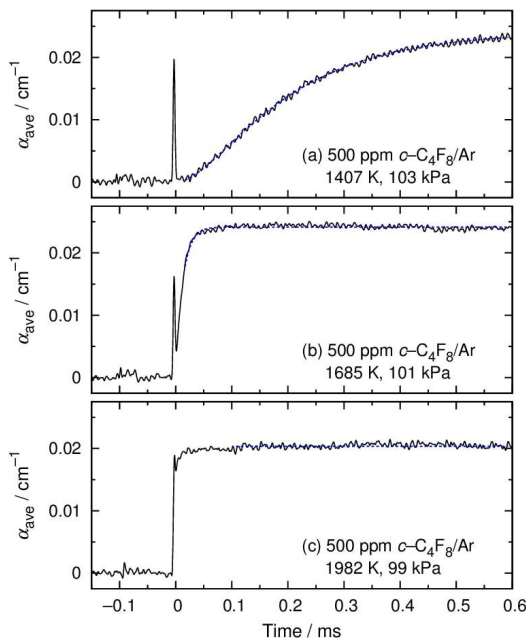


図1. $c\text{-C}_4\text{F}_8$ 熱分解における CF_2 吸光係数の実測プロフィール

フィールからは $k_1 = 1.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ および $k_2 = 6.1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ が得られた。

次に、(b) 1685 K のプロフィールを同様に解析したところ、 $k_2 = 8.1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ となり、 k_1 に関しては本実験の時間分解能（約3マイクロ秒）を上回る速度で進行していることがわかった。より高温の(c) 1982 K のプロフィールからは反応による増加挙動は解像できなかったため、同温度においては k_1, k_2 はどちらも $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 以上であると予想される。

それぞれの条件において求めた吸収断面積を図2に示す。吸収断面積の絶対値およびスペクトル形状ともに文献値とよく一致している。このことから、反応(R1)および(R2)により $c\text{-C}_4\text{F}_8$ の4倍量の CF_2 ラジカルが排他的に生成していることが裏付けられた。

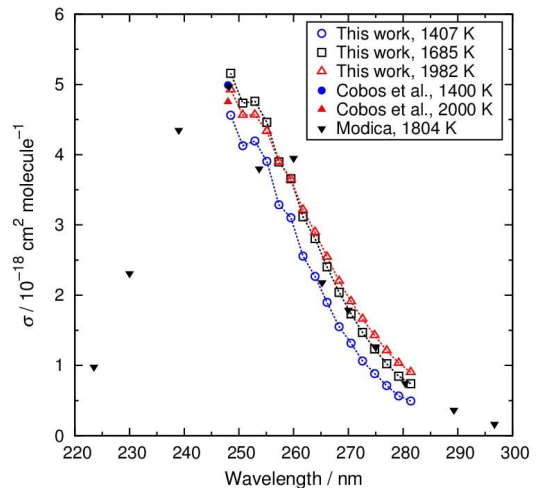


図2. CF_2 ラジカルの吸収断面積

(2) TFE 自己分解爆発反応モデルの構築

本研究で構築した TFE 自己分解爆発反応モデルを表1に示す。基本的な TFE 消費経路は、反応(1)の逆反応によって二量体である $c\text{-C}_4\text{F}_8$ を生成する経路と、反応(R2)によって CF_2 ラジカルを直接生成する経路に分けられる。反応(R1)の逆反応で生成した $c\text{-C}_4\text{F}_8$ は、

表1. TFE 自己分解爆発反応モデル

	Reaction
(R1)	$c\text{-C}_4\text{F}_8 = \text{C}_2\text{F}_4 + \text{C}_2\text{F}_4$
(R2)	$\text{C}_2\text{F}_4 + \text{M} = \text{CF}_2 + \text{CF}_2 + \text{M}$
(R3)	$c\text{-C}_4\text{F}_8 = \text{CF}_2 + \text{C}_3\text{F}_6$
(R4)	$\text{C}_3\text{F}_6 = \text{C}_2\text{F}_4 + \text{CF}_2$
(R5)	$\text{C}_3\text{F}_6 = \text{C}_2\text{F}_3 + \text{CF}_3$
(R6)	$\text{C}_2\text{F}_3 + \text{M} = \text{CF}_2 + \text{CF} + \text{M}$
(R7)	$\text{C}_2\text{F}_3 + \text{M} = \text{C}_2\text{F}_2 + \text{F} + \text{M}$
(R8)	$\text{C}_2\text{F}_2 + \text{CF}_2 = \text{CF}_2\text{CCF}_2$
(R9)	$\text{CF}_2\text{CCF}_2 + \text{CF}_2 = 1,3\text{-C}_4\text{F}_6$
(R10)	$1,3\text{-C}_4\text{F}_6 + \text{CF}_2 \rightarrow c\text{-C}_4\text{F}_8 + \text{C}$
(R11)	$\text{CF}_3 + \text{CF}_3 = \text{C}_2\text{F}_6$
(R12)	$\text{CF}_4 + \text{CF}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_6$
(R13)	$\text{CF}_3 + \text{CF} = \text{CF}_2 + \text{CF}_2$
(R14)	$\text{CF}_4 + \text{M} = \text{CF}_3 + \text{F} + \text{M}$
(R15)	$\text{CF}_3 + \text{M} = \text{CF}_2 + \text{F} + \text{M}$
(R16)	$\text{CF}_2 + \text{M} = \text{CF} + \text{F} + \text{M}$
(R17)	$\text{F}_2 + \text{M} = \text{F} + \text{F} + \text{M}$

反応(R1)により再度 C_2F_4 に戻った後, 反応(R2)で CF_2 ラジカルを生成するか, あるいは反応(R3)により CF_2 ラジカルと C_3F_6 を生成する。 C_3F_6 は反応(R5), (R6)を経由して最終的には CF_3 , CF_2 , CF ラジカルになる。

すなわち, TFE は CF_3 , CF_2 , CF ラジカルに分解し, CF_2 は不飽和結合に付加していくとともに, 各種不均化反応が起こる。これらの付加および不均化反応は発熱反応であるので, 反応が進むと系の温度が上昇して熱爆発を引き起こすと考えられる。

(3) TFE 自己分解爆発反応モデルの検証

(2)で構築した TFE 自己分解爆発反応モデルを用いて, 爆発誘導期(τ)のシミュレーション計算を行った。5% $c-C_4F_8/Ar$ 混合気体を原料として, 10 atm のもとで τ を計算した結果を図3に示す。図3より, 初期温度が 1600 K 以上では 0.01 s 以内に爆発することがわかる。これらの温度プロフィールは, いずれも初期段階で温度が低下している。反応初期では $TFE \rightarrow CF_3$, CF_2 , CF の結合解離反応が支配的であり, これらの反応が吸熱反応であることに起因する。その後, 一転して温度が急上昇して爆発に至るが, これは TFE の分解生成物である CF_n ラジカルが付加および不均化反応し, 熱爆発を起こすことを示唆している。

高圧衝撃波管実験による τ の実測値は, 計算値に比べて総じて短かった。これは, CF_n ラジカルの不均化反応速度データの不確定性と炭素成分の重合反応が不十分であることに起因すると考えられる。

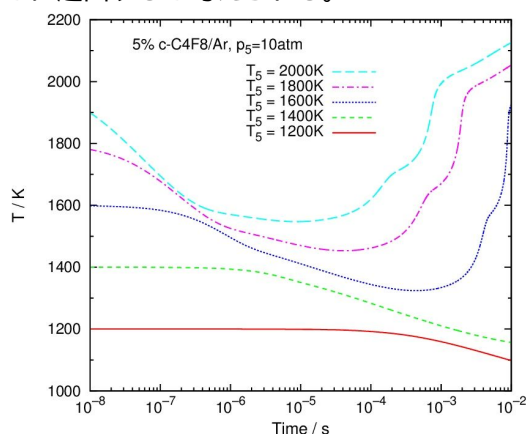


図3. 爆発誘導期のシミュレーション

以上のように, より精度の高い反応モデル構築のためには, 今後速度データを最適化する必要があるものの, 定性的な爆発挙動は実証することができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計8件)

Akira Matsugi (1st out of 2 authors), Kazuo Takahashi (2nd out of 2 authors), Thermal Decomposition of 2,3,3,3- and trans-1,3,3,3-Tetrafluoropropenes, *The Journal of Physical Chemistry A*, **121**, 4881-4890 (2017). 査読有

Kazuo Takahashi (4th out of 4 authors), Kinetic Studies on the Reactions of Atomic Oxygen with Furan, 2-Methylfuran, and 2,5-Dimethylfuran at Elevated Temperatures, *Chemistry Letters*, **46**, 1207-1210 (2017). 査読有

Akira Matsugi (1st out of 4 authors), Kazuo Takahashi (4th out of 4 authors), Time-Resolved Broadband Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy behind Shock Wave, *The Journal of Physical Chemistry A*, **120**, 2070-2077 (2016). 査読有

[学会発表](計18件)

Akira Matsugi (1st out of 2 authors), Kazuo Takahashi (2nd out of 2 authors), High-Temperature Thermal Decomposition of Tetrafluoropropenes, 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (2017).

Kazuo Takahashi (5th out of 5 authors), Shock-Tube and Computational Study on the Reactions of O Atom with Furan, 2-Methylfuran and 2,5-Dimethylfuran, 36th International Symposium on Combustion (2016).

松木亮 (4連著者1番目), 高橋和夫 (4連著者4番目), 衝撃波管/時間分解広帯域キャビティ増幅吸収分光法, 平成27年度衝撃波シンポジウム (2016).

[その他]

吉澤聖也, テトラフルオロエチレン爆発に関する素反応研究 - オクタフルオロシクロブタンと酸素原子との高温反応 -, 2017年度学士學位論文, 2017年03月31日, 上智大学 (東京).

6. 研究組織

(1)研究代表者

高橋 和夫 (TAKAHASHI, Kazuo)
上智大学・理工学部・准教授
研究者番号: 10241019

(2)研究分担者

松木 亮 (MATSUGI, Akira)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・安全化学研究部門・主任研究員
研究者番号: 90634668

久世 信彦 (KUZE, Nobuhiko)
上智大学・理工学部・教授
研究者番号: 80286757

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし