

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 17 日現在

機関番号：37116

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K09178

研究課題名(和文)労働衛生管理のためのCHEMCADによる混合有機溶剤の気液平衡関係の活用

研究課題名(英文)Development of prediction system of vapor-liquid equilibria for multicomponent organic solvents in the workplaces using CHEMCAD

研究代表者

石田尾 徹(Ishida, Toru)

産業医科大学・産業保健学部・講師

研究者番号：90212901

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：有機溶剤を対象にUNIFACモデルの適用の可能性を検討した。その際、CHEMCADとエクセルのマクロを利用し、多数の混合有機溶剤の気液平衡関係を迅速に計算可能なプログラムを開発した。まず、安衛法の有機溶剤47種における全ての組み合わせ1176系の計算を行い、ラウール則とUNIFAC式における気相モル分率の差異を求めた。その結果、個々の飽和蒸気圧からのみでは蒸気濃度を予測できない系が全体の約半数存在することがわかった。本研究で開発した計算システムを用いれば、気液平衡関係の非理想性を迅速に計算でき、今後新たな化学物質が追加された場合、その化学物質との非理想性を迅速に計算可能であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リスクアセスメントが義務化された有機溶剤を対象にUNIFACモデルの適用の可能性を検討した。その際、CHEMCADとエクセルのマクロを利用し、多数の混合有機溶剤の気液平衡関係を迅速に計算可能なプログラムを開発した。本研究で開発した計算システムを用いれば、混合有機溶剤の気液平衡関係の非理想性を迅速に計算でき、容易に視覚化できることが確認された。また、今後新たな化学物質が追加された場合、その化学物質との非理想性を迅速に計算可能であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, the vapor-liquid equilibrium (VLE) for multicomponent organic solvents in the workplaces is estimated by introducing the activity coefficients, which are calculated with the UNIFAC (Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficient) model by using CHEMCAD and macro in EXCEL. First, the VLE (1176 systems) for 47 organic solvents in Ordinance on Prevention of Organic Solvent Poisoning and in Ordinance on Prevention of Hazards due to Specified Chemical Substances (Industrial Safety and Health Law, in Japan) were organized. The results of this study suggest that about 50% of the VLE of two-component systems used in the workplaces nationwide in Japan can be estimated, and the method in this work would be expected to perform risk assessment of organic solvent.

研究分野：労働衛生工学

キーワード：混合有機溶剤 気液平衡関係 平衡蒸気濃度 リスク管理 非理想性 ラウール則 UNIFACモデル CHEMCAD

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

作業環境中で使用されている有機溶剤の約 80%は混合有機溶剤である。その液が理想溶液の場合は、それぞれの溶剤の飽和蒸気圧と液組成のみで、平衡蒸気濃度を推算することが可能である(ラウール則)。しかし、一般には理想溶液とはならない。例えば、代表的な溶剤であるトルエンとメタノールの混合溶液の場合、メタノールの含有率が 5%でもメタノールの気中組成はラウール則の値より 4 倍も大きい。つまり、含有率が 5%未満のため容器に表示されていないなくても、作業環境中には 5%未満の溶剤が高濃度で存在する可能性がある。これは極めて危険なことであり、リスクマネジメントの観点からも、蒸発後の気中濃度を定量的に予測することが重要である。また、化学物質のリスクの簡易評価法としてコントロールバンディング法があるが、その中で揮発性による曝露ランクを見積もる必要がある。すでに述べたように、混合された有機溶剤の揮発性は単純ではなく、産業界で使用される有機溶剤の約 80%が混合有機溶剤であることを考えれば、混合有機溶剤の揮発性の情報はリスクアセスメントを行う上で有用な知見を与えられられる。

2. 研究の目的

本研究では、リスクアセスメントが義務化された有機溶剤を対象に UNIFAC モデルの適用の可能性を検討する。その際、CHEMCAD とエクセルのマクロを利用し、多数の混合有機溶剤の気液平衡関係を迅速に計算可能なプログラムの開発を目的とした。

3. 研究の方法

(1) CHEMCAD による気液平衡計算の自動化

本研究では化学工場のプラント設計等に使われる CHEMCAD(江守商事社製)を使用した。ただし、手作業で行う操作をそのままマクロ化して CHEMCAD を実行することは不可能であることがわかった。そこで、CHEMCAD 内のフラッシュインターフェースを利用して、連続的に計算することを試みた。このインターフェースでは、まず、図 1 に示すようにタンクに所定の混合比の 2 成分系混合有機溶剤を供給し、平衡状態での液相モル分率 x に対する気相モル分率 y を UNIFAC 式で求める。次に、供給する混合比を変化させ、異なる液相モル分率に対する気相モル分率を求める。これを繰り返し計算することで、一つの 2 成分系混合有機溶剤の気液平衡関係の計算を完成させる。あらかじめ原料倉庫に有機溶剤該当物質をリスト化し、その中から 2 物質を取り出して供給するように工夫した。以下に 10 物質をリスト化した場合の例を示す。まず、リストの最下位の Acetone を第 1 成分に固定した。そして、最上位の 1,1,1-Trichloroethane を第 2 成分とし、Acetone との 2 成分系混合有機溶剤の気液平衡関係を計算した。次に、リストの 2 番目の Toluene を第 2 成分とし、同様の計算を行った。10 物質のリストでは、合計 9 つの系を計算することになる。計算に必要な分子量と飽和蒸気圧は、CHEMCAD 内の物性値を使用した。濃度を含む得られた情報は、全てエクセル形式で保存するようにし、UNIFAC 式とラウール則の気相モル分率の差異(%)を求めた。最後に、エクセルに取り込んだデータから、2 成分系の気液平衡関係のグラフを自動で作成するマクロを別に作成した。計算とグラフ化を自動で連続して行えるようにするために、このマクロと上述のフラッシュインターフェースを連結させた。

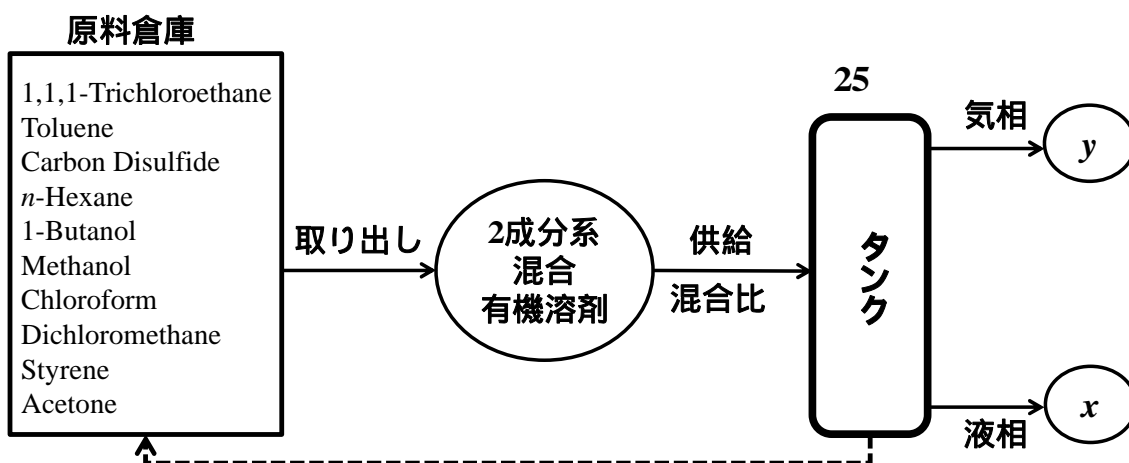


図1 フラッシュインターフェースを用いた計算の概略

(2) リスト化された物質における全ての組み合わせの計算

前述までの方法を応用し、リスト化された物質における全ての組み合わせの計算を行うシステムを検討した。まず、方法(1)と同様にして、リストの最下位の物質を第1成分として固定し、2成分系混合有機溶剤の気液平衡関係をそれぞれ計算した。次に、固定する物質をリストの最下位から1つ上の物質にずらし、固定した物質を含む2成分系混合有機溶剤の気液平衡関係をそれぞれ計算した。この様にして固定する物質を上を移動させることで、原料倉庫にリスト化された物質における全ての組み合わせの計算の自動化を行った。一例として、特化則の特別有機溶剤12種および有機則の溶剤37種の計49種の全ての組み合わせ(${}_{49}C_2=1176$ 系)の2成分系混合有機溶剤の気液平衡関係の計算を行った。

(3) 異性体を含む混合有機溶剤の気液平衡関係の確認

UNIFAC式では多成分の活量係数が推算できるが、基本的に構成要素が同じである異性体はパラメータが同じになる。そのためこれらの異性体を含む混合有機溶剤については異性体を区別することができず、精度よく推算ができるか否かは不明である。そこで本研究では、異性体を含む気液平衡関係についてもUNIFAC式が適用可能であるか実験値と比較検討を行った。実験は、所定濃度の溶液を入れたバイアル瓶を25°Cの恒温水槽で平衡状態になるまで約1時間静置した。平衡状態になった試料のヘッドスペースをガスタイトシリンジで採取し、FID付きガスクロマトグラフで分析した。本研究では作業現場で汎用されている代表的な有機溶剤である、*p*-キシレン、*m*-キシレン、*o*-キシレン、イソプロピルアルコール(IPA)、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、メタノールを用いて実験を行った。

4. 研究成果

(1) CHEMCAD内のインターフェースにおける計算

得られた結果の例を図2および3に示す。図2は、Acetone(1)+Toluene(2)系、図3は、Acetone(1)+*n*-Hexane(2)系の気液平衡関係である。図2の系は理想状態(ラウール則)に近いが、図3の系は非理想性が大きいことがわかる。また、計算とグラフ化は自動で連続して実行できることを確認したが、10物質あたり約30秒要することがわかった。

(2) 安衛法の有機溶剤について

次に、安衛法の有機溶剤における全ての組み合わせ 1176 系の計算では、ラウール則と UNIFAC 式における気相モル分率の差異を求めた。ラウール則と UNIFAC 式での計算値が最も乖離する濃度の 2 つに着目し、次式によりその差異(%)を算出した。

$$\text{差異(\%)} = \frac{\text{UNIFAC 式の気相モル分率} - \text{ラウール則の気相モル分率}}{\text{ラウール則の気相モル分率}} \times 100$$

この差異をそれぞれ 10%未満, 10%以上 50%未満、50%以上の 3 つに分類し表上に可視化した(図 4)。計算不可能の系は、UNIFAC で必要とするグループ間相互作用パラメータの不足により計算を行うことができない系を示している。しかし、UNIFAC モデルの計算では、グループ間相互作用パラメータが必ず必要であるが、CHEMCAD を用いた計算では、パラメータが存在しない場合であっても計算が実行されてしまうことが確認された(1176 系中 25 系)。したがって、本来は計算できない系であっても計算され出力される可能性が考えられる。そのため、このシステムを利用する際には、UNIFAC モデルのグループ間相互作用パラメータの有無を必ず確認しておく必要があると考えられる。最後に、上述した全ての組み合わせ 1176 系の計算では、約 2 時間要することがわかった。

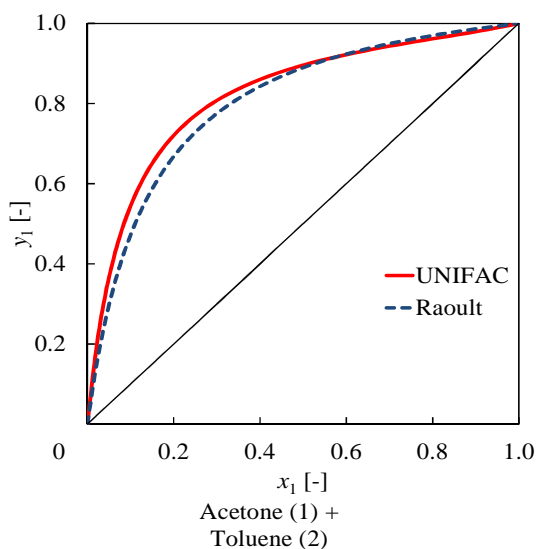


図 2 Acetone(1)+Toluene(2)系
の気液平衡関係

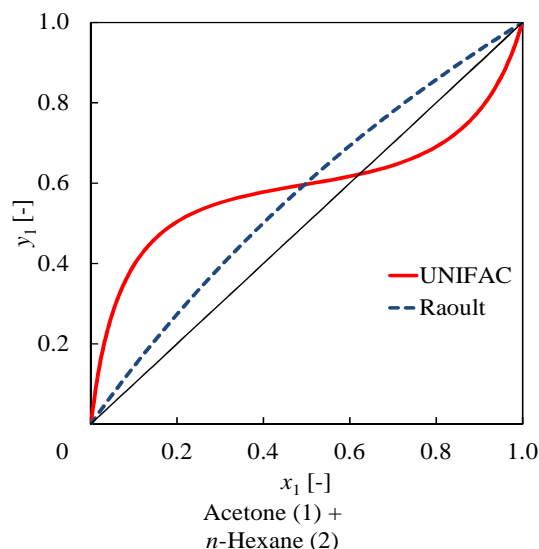


図 3 Acetone(1)+n-Hexane(2)系
の気液平衡関係

(3) 異性体を含む混合有機溶剤の気液平衡関係

実験値は UNIFAC 式から求めた値と近くなったが、UNIFAC 式による計算値は実験値よりも低くなる傾向がみられた。このため、異性体を含む混合有機溶剤の蒸気濃度の推算に UNIFAC 式を使用する際には注意が必要と考えられる。

(4) 結果のまとめ

CHEMCAD 内のフラッシュインターフェースを使用し、CHEMCAD とエクセルのマクロを連結した結果、多数の混合有機溶剤の気液平衡関係を、迅速に計算することが可能なシ

ステムが開発できた。新規の化学物質が登録された場合、原料倉庫に加えることにより、他の化学物質との非理想性を迅速に確認できる可能性が示唆された。

< 引用文献 >

Poling E, Prausnitz M & O'Connell P (2001) : The Properties of Gases and Liquids. 5th ed. McGraw-Hill, New York pp 8.78-8.93

石田尾 徹, 石松 維世, 保利 一 (2004) : 混合有機溶剤作業における労働衛生管理のための気液平衡の推算 . J UOEH 26 : 327-335

Ishidao T, Ishimatsu S & Hori H (2016) : Estimation of equilibrated vapor concentrations using the UNIFAC model for the tetrachloroethylene-chlorobenzene system . J UOEH 38 (1) : 9-16

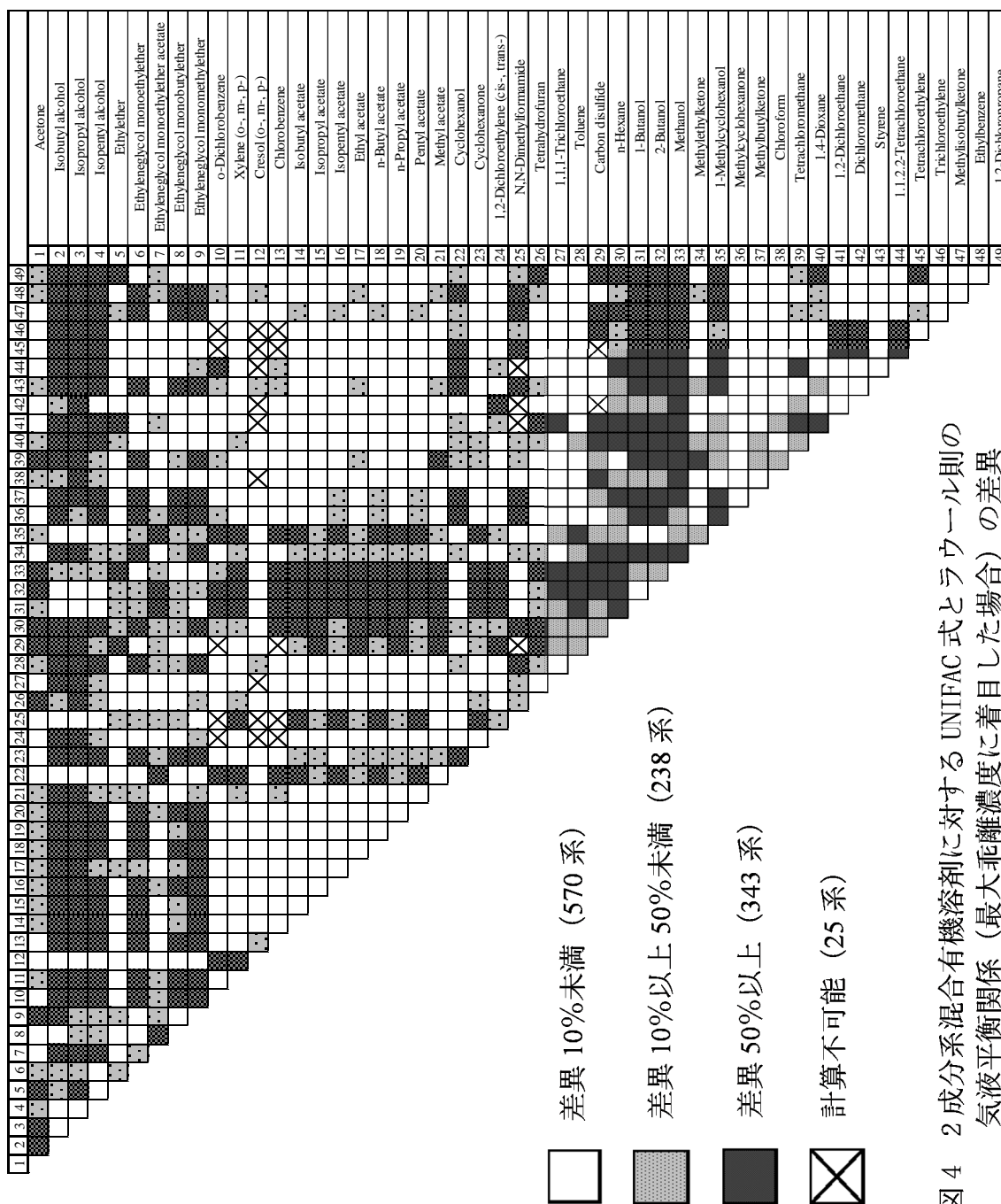


図 4 2成分系混合有機溶剤に対する UNIFAC 式とラウール則の気液平衡関係 (最大乖離濃度に着目した場合) の差異

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 石田尾 徹, 佐野 圭亮, 山本 忍, 保利 一
2. 発表標題 有機溶剤作業におけるリスク管理のためのCHEMCADを用いた気液平衡関係の活用
3. 学会等名 第91回日本産業衛生学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 楢山 優樹, 石田尾 徹, 山本 忍, 樋上 光雄, 石松 維世, 笛田 由紀子, 保利 一
2. 発表標題 混合有機溶剤作業における労働衛生管理のための気液平衡関係の活用
3. 学会等名 第36回産業医科大学学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 楢山 優樹, 石田尾 徹, 山本 忍, 樋上 光雄, 石松 維世, 笛田 由紀子, 保利 一
2. 発表標題 混合有機溶剤作業における労働衛生管理のための気液平衡関係の活用
3. 学会等名 第58回日本労働衛生工学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平松 翔, 石田尾 徹, 樋上 光雄, 山本 忍, 石松 維世, 笛田 由紀子, 保利 一
2. 発表標題 異性体を含む混合有機溶剤の気液平衡関係
3. 学会等名 第58回日本労働衛生工学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐野 圭亮, 石田尾 徹, 保利 一
2. 発表標題 リスク管理のためのCHEMCADによる2成分系混合有機溶剤の気液平衡関係の活用
3. 学会等名 第90回日本産業衛生学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐野 圭亮, 石田尾 徹, 保利 一
2. 発表標題 リスク管理のためのCHEMCADによる混合有機溶剤の気液平衡関係の活用
3. 学会等名 第35回産業医科大学学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐野 圭亮, 石田尾 徹, 山本 忍, 保利 一
2. 発表標題 リスク管理のためのCHEMCADによる混合有機溶剤の気液平衡関係の活用
3. 学会等名 第57回日本労働衛生工学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石田尾徹, 楯山優樹, 山本忍, 樋上光雄, 石松維世, 笛田由紀子, 保利一
2. 発表標題 混合有機溶剤の気液平衡関係の非理想性を迅速に確認できるシステムの開発
3. 学会等名 第92回日本産業衛生学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村桃華, 山本忍, 原邦夫, 竹内靖人, 石田尾徹, 市場正良, 保利一
2. 発表標題 化学物質リスクアセスメント対象物質の導出無影響量とハザードバンドの関係
3. 学会等名 第92回日本産業衛生学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田尾徹, 保利一
2. 発表標題 リスクアセスメント対象物質における混合有機溶剤の気液平衡関係
3. 学会等名 第37回産業医科大学学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考