

有機溶媒の反応危険性に関する研究（第1報）  
— エピクロロヒドリンとジメチルスルホキシドの混合液の熱安定性 —\*

安藤 隆之\*\*

Chemical Reaction Hazards of Organic Solvents(1st Report)  
— Thermal Stability of Epichlorohydrin-Dimethylsulfoxide Mixture —\*

by Takayuki ANDO\*\*

**Abstract:** As most of organic solvents used commonly in the chemical industry are inflammable, the potential hazards of the solvents are usually discussed on fire or explosion hazard. However, some solvents show thermal hazards such as exothermic decomposition and/or exothermic reaction with the solute, which are found, for example, in distillation processes.

Distillation is usually regarded as 'physical' process and is not considered so hazardous as other 'chemical' processes such as a reaction process. However, as heat is supplied continuously to distilland for compensating the heat of evaporation, distillation process is inherently with potential hazard which leads to runaway of exothermic reaction. The hazard is especially feasible when the distilling vessel was designed for vacuum processing, because the pressure in the vessel is not supposed to get far above a atmospheric pressure.

In this paper, the exothermic properties of the mixture of epichlorohydrin(ECH) with dimethyl sulfoxide (DMSO) were measured by use of DSC(Differential Scanning Calorimeter) and ARC (Accelerating Rate Calorimeter), and the reaction products were analyzed with DSC-GC-MS (Gaschromatograph-Mass Spectrometer) so as to investigate the hazards of the vacuum distillation process of ECH often found in industry.

The results are summarized as follows:

- (1) The thermal hazard of a mixture of ECH with DMSO is higher than either of ECH or DMSO.
- (2) The exothermic onset-temperature for a mixtures of ECH with DMSO does not depend so much on the content of ECH in the mixture.
- (3) The first exothermic peak in a DSC curve for a mixture of ECH with DMSO is mainly attributed to the formation of mono- and di- chlorohydrins.
- (4) The second exothermic peak in a DSC curve for a mixture of ECH with DMSO is mainly attributed to the decomposition of mono- and di- chlorohydrins formed in the reaction corresponding to the first exothermic peak.

**Keywords;** Distillation, Reaction hazard, Solvent, GC-MS, Differential scanning calorimeter, Accelerating rate calorimeter

\*平成3年6月24日, 第21回安全工学シンポジウムにおいて一部発表した。

\*\*化学安全研究部 Chemical Safety Research Division

## 1. 緒 言

化学工業等において使用されている有機溶媒には引火性の高いものが多いため、その災害発生防止対策を講ずる際にも、引火危険性が第一に問題となることが多い。しかしながら、溶媒によっては、それ自体が熱分解危険性を示すものや溶質との反応危険性を示すものがあり、近年、蒸留工程においていくつかの重大な事故を引き起こしている<sup>1)</sup>。

化学工業における各工程のうちで、蒸留は反応等と比較して一見それほど危険のない工程のように思われがちである。しかしながら、蒸留では蒸発潜熱を補給するために対象物を加熱する操作が必然的に付随し、本質的に危険性が潜在している工程といえる。したがって、蒸留条件（加熱温度、加熱時間、熱媒温度等）の決定に際して対象物の熱安定性の検討が不十分であったり、予期しない成分が混入したりすると、蒸留液中で異常反応等が生じて温度・圧力が上昇し危険な状態に至ることがある。特に、減圧蒸留用の装置では、内部の圧力が大気圧を大きく越えることを想定せずに設計される場合が多いため、圧力の上昇によって容易に破壊されてしまうおそれがある。

ここでは、エポキシ樹脂の原料であるエピクロロヒドリン（以下、ECHと略す。）をジメチルスルホキシド（DMSO）溶液から減圧蒸留により回収する工程を想定して、熱危険性を示差走査熱量計（DSC）及び暴走反応測定装置（ARC）によって測定し、また、DSCとガスクロマトグラフ質量分析計を組み合わせた方法（DSC-GC-MS法）によって反応生成物を分析して反応機構の推定を試みた結果を報告する。

## 2. 実 験

### 2.1 DSCによる熱危険性の測定

実験に用いたECH及びDMSOは、関東化学（株）製の特級試薬である。DSCによる測定には、米国TAインスツルメント社製910型加圧DSC装置を用いた。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、セイコー電子工業（株）製の内容積15 $\mu$ l、耐圧5MPaのステンレス製密封容器を用いた。試料量は1~3mgとし、昇温速度は10K/minとした。

Fig. 1は、ECH、DMSO及び両者の混合液のDSC曲線を示したものである。ECHのDSC曲線では、177 $^{\circ}$ Cから開始するごく小さなピークはあるものの、主たる発熱ピークの開始温度は258 $^{\circ}$ Cである。一方、DMSO

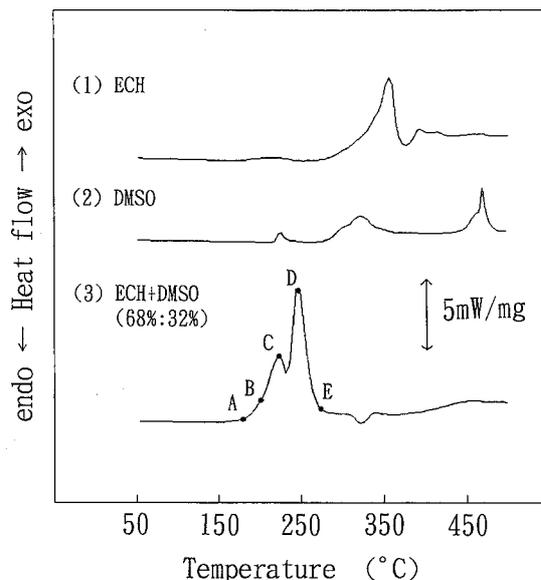


Fig. 1 DSC curves for ECH, DMSO and their mixture (68 wt% : 32 wt%).  
ECH, DMSO 及び両者の混合物 (68 wt% : 32 wt%) の DSC 曲線

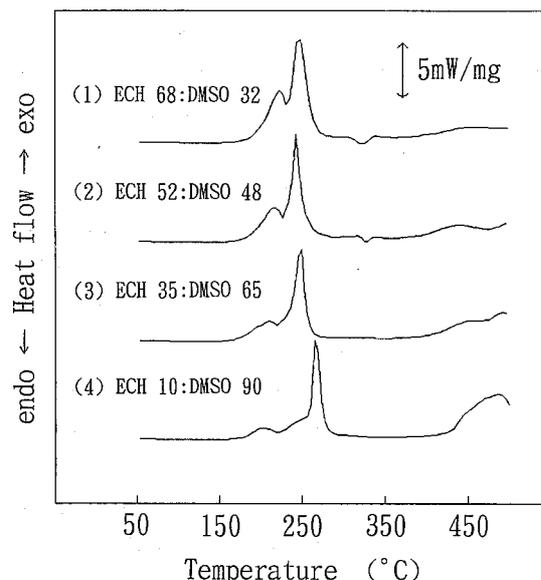


Fig. 2 Effect of ECH content on the DSC curves for ECH/DMSO mixtures.  
ECHの比率がECH/DMSO混合物のDSC曲線に及ぼす影響

のDSC曲線では、216 $^{\circ}$ C付近に小発熱が認められているが、主たる発熱の開始温度は265 $^{\circ}$ Cである。一方、両者の混合液のDSC曲線では146 $^{\circ}$ Cから始まり230 $^{\circ}$ Cと250 $^{\circ}$ Cにふたつのピークを持つ発熱が認められており、ECHとDMSOとが混合されることによって各成分単独の場合よりも熱危険性が增大していることを示している。

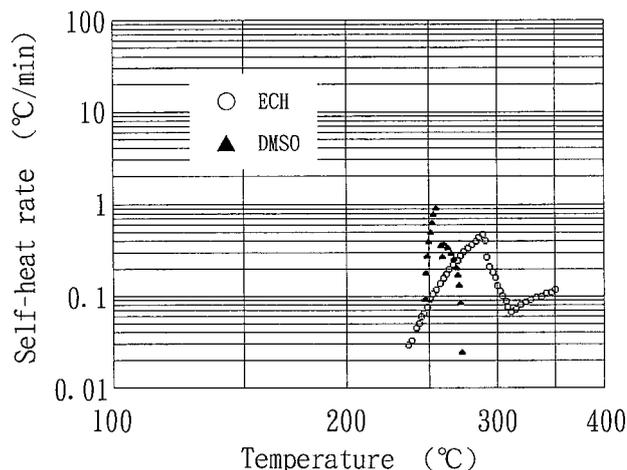


Fig. 3 Self-heat rate for the decomposition of ECH and DMSO by ARC.  
ECH 及び DMSO の ARC による熱分解時の自己発熱速度

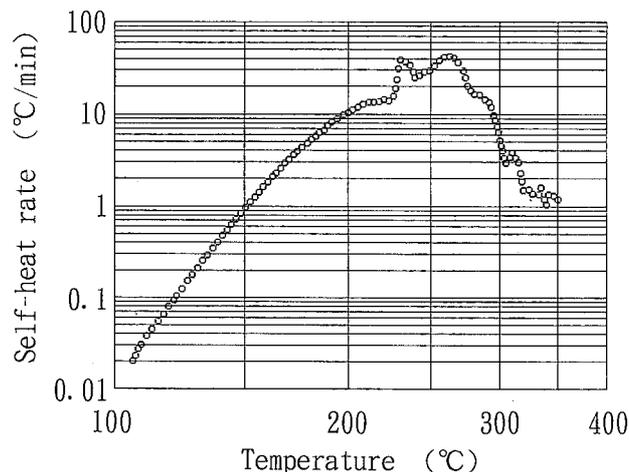


Fig. 4 Self-heat rate for the reaction of ECH/DMSO mixture (68 wt% : 32 wt%) by ARC.  
ECH/DMSO 混合物 (68 wt% : 32 wt%) の ARC による反応時の自己発熱速度

Fig. 2 は、ECH と DMSO の混合比が発熱挙動に与える影響を検討するために、ECH と DMSO の混合割合 (重量比) を 68 : 32, 52 : 48, 35 : 65 及び 10 : 90 と変化したときの DSC 曲線を示したものである。ECH の割合を低くしていくと、ふたつの発熱ピークのうち低温側のピークが小さくなり、高温側のピークがより高温側へ移動していくが、低温側のピークの発熱開始温度は ECH の割合が減少してもあまり変化しない。したがって、蒸留の後期の段階で ECH の含有量が少なくなった状態においても、加熱温度が上昇したときに危険な発熱が生ずる可能性はそれほど減少しないものと考えられる。

## 2.2 ARC による熱危険性の測定

ARC による測定は、米国コロンビア・サイエンティフィック社製の装置を用いて行った。試料容器は材質が Hastelloy C のものを用いた。制御条件は、初期設定温度を 50°C、待ち時間を 10 分、自己発熱検出感度を 0.02°C/min とした。また、自己発熱が検出されないときの段階的な昇温温度を 5°C とした。

Fig. 3 は、ECH 及び DMSO それぞれの単体について ARC による自己発熱速度の測定結果を示したものである。

ECH は、236°C で自己発熱が検知され、289°C でピークを持った後に自己発熱速度が一旦低下し、310°C から再び上昇して測定打ち切り温度である 350°C に達する発熱を示す。一方、DMSO は、247°C で自己発熱が検知され、256°C でピークを持つ発熱を示す。

Fig. 4 及び 5 は、それぞれ混合割合 (wt% : wt%) を 68 : 32, 10 : 90 とした ECH と DMSO の混合液につい

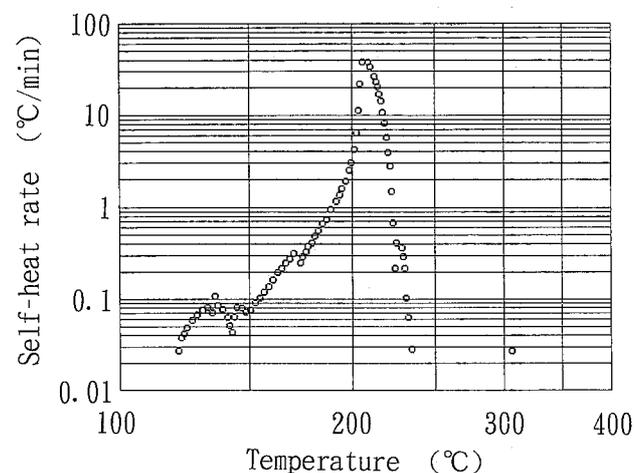


Fig. 5 Self-heat rate for the reaction of ECH/DMSO mixture (10 wt% : 90 wt%) by ARC.  
ECH/DMSO 混合物 (10 wt% : 90 wt%) の ARC による反応時の自己発熱速度

て、ARC による自己発熱速度の測定結果を示したものである。

Fig. 4 の 68 : 32 の組成の混合液では 106°C で自己発熱が検知され、Fig. 5 の 10 : 90 の組成の混合液では 126°C で自己発熱が検知されているが、いずれも Fig. 3 の各成分単独の場合の ARC 測定結果より 100°C 以上低い温度となっており、DSC 測定結果と同様に混合により熱危険性が增大することを示している。

## 2.3 反応生成物の分析

GC-MS による測定は、(株) 島津製作所製 QP-1000A 型装置により行った。GC のカラム充填剤には、PEG20 M (2%, カラム長 1m) を用いた。

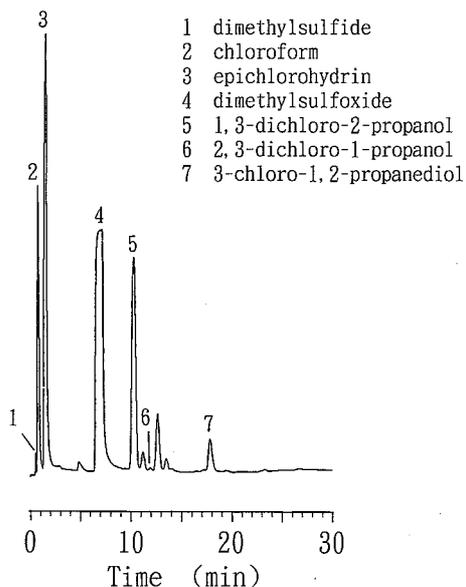


Fig. 6 TIC for the products of reaction of ECH with DMSO at the point "A" in Fig. 1.  
Fig. 1のA点におけるECHとDMSOとの反応生成物のトータルイオンクロマトグラム

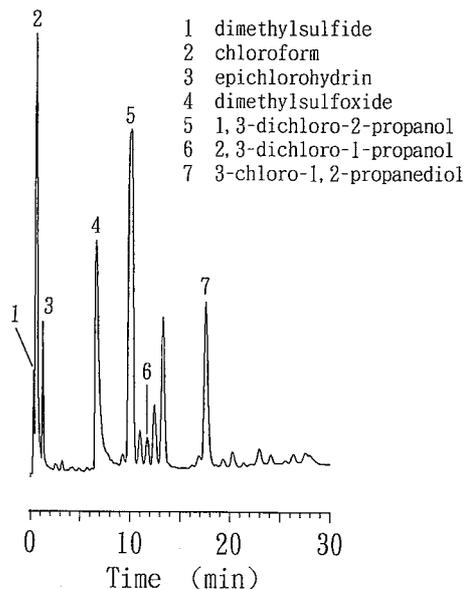


Fig. 8 TIC for the products of reaction of ECH with DMSO at the point "C" in Fig. 1.  
Fig. 1のC点におけるECHとDMSOとの反応生成物のトータルイオンクロマトグラム

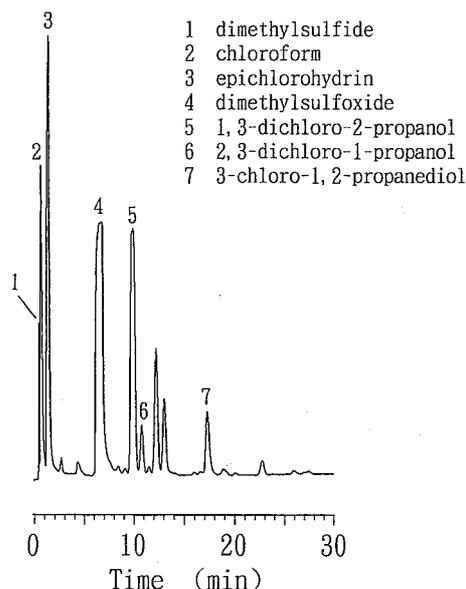


Fig. 7 TIC for the products of reaction of ECH with DMSO at the point "B" in Fig. 1.  
Fig. 1のB点におけるECHとDMSOとの反応生成物のトータルイオンクロマトグラム

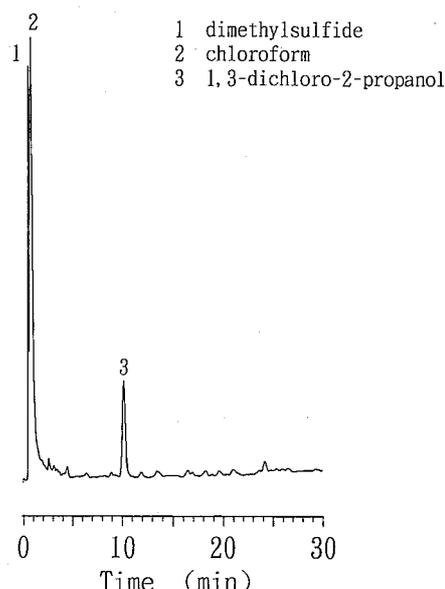


Fig. 9 TIC for the products of reaction of ECH with DMSO at the point "D" in Fig. 1.  
Fig. 1のD点におけるECHとDMSOとの反応生成物のトータルイオンクロマトグラム

分析は、Fig. 1のA~E点 (それぞれ190°C, 210°C, 230°C, 250°C及び270°C) において採取した試料を対象とした。

測定用試料の調製は、DSC測定の途中で所定の温度に達した時点で昇温を停止し、試料容器を取り出して室温まで放冷した後に容器に穴をあけ、クロロホルムを注入して内容物を溶解させる方法により行った。

Fig. 6~10は、Fig. 1のA~Eの各点における反応

生成物のTIC (トータルイオンクロマトグラム) を示したものである。

Fig. 1(3)の1段目の発熱ピークの立ち上がりであるA点における主たる生成物は1,3-ジクロロ-2-プロパノール (13DCP) であり、その他に3-クロロ-1,2-プロパンジオール (3CDP)、硫化ジメチル (DMS)、2,3-ジクロロ-1-プロパノール (23DCP) の生成が認められる。A点からB点、C点へと温度が上昇するにつれて

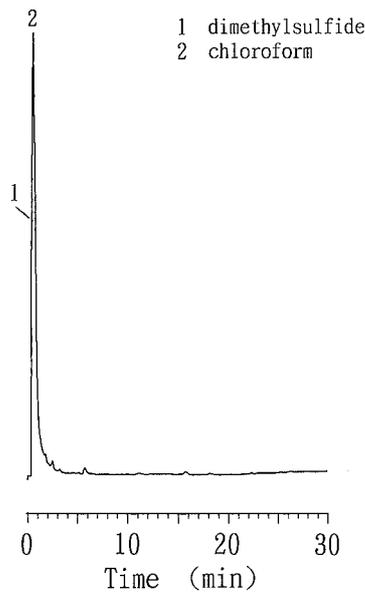


Fig. 10 TIC for the products of reaction of ECH with DMSO at the point "E" in Fig. 1.  
Fig. 1 の E 点における ECH と DMSO との反応生成物のトータルイオンクロマトグラム

13DCP, 23DCP, 3CPD 及び DMS の割合が増大し、同時に DMSO 及び ECH が減少している。

さらに温度が上昇して 2 段目の発熱のピークである D 点に至ると DMSO 及び ECH は検出されず生成物も DMS 及び 13DCP のみとなり、発熱が終了した E 点では DMS のみが残っている。

以上の結果から、DSC 曲線の第 1 段階の発熱は、DMSO によって ECH のエポキシ基が酸化され (DMSO は、酸素原子を失って DMS となる) て開環することにより開始し、モノクロロヒドリン及びジクロロヒドリンが生成することによるものであり、第 2 段階の発熱

は、生成したモノクロロヒドリン及びジクロロヒドリンの熱分解によるものであると推定される。

### 3. 結 言

エピクロロヒドリン (ECH) とジメチルスルホキシド (DMSO) の混合液について、DSC 及び ARC により熱危険性の測定を行い、DSC-GC-MS 法で反応生成物の分析を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) DSC 及び ARC のいずれの方法による測定でも、ECH と DMSO の混合液の発熱開始温度は、ECH 及び DMSO それぞれが単独の場合と比較して明らかに低下しており、混合による熱危険性の増大が認められる。
- (2) ECH と DMSO の混合比率を変化させても、発熱開始温度への影響は小さく、ECH 濃度が低い混合液でも濃度の高い混合液と同等な熱危険性を有する。
- (3) ECH と DMSO の混合液の DSC 曲線における第 1 段階の発熱は、モノクロロヒドリン及びジクロロヒドリンの生成によるものと推定される。
- (4) ECH と DMSO の混合液の DSC 曲線における第 2 段階の発熱は、第 1 段階で生成したモノクロロヒドリン及びジクロロヒドリンの熱分解によるものと推定される。

### 参 考 文 献

- 1) 田村昌三・若倉正英, 反応危険 — 事故事例と解析 —, 施策研究センター (1995).

(平成 4 年 4 月 28 日受理)