

液相反応における攪拌条件の発熱速度への影響*

藤本 康弘**

Influence of Stirring on Exothermic Rate of Liquid-liquid Reactions

by Yasuhiro FUJIMOTO**

Abstract: This paper reports the effect of mode and rate of stirring on the thermal behaviors of exothermic chemical reaction. Nitration of benzene is tried first, which is well-known as a typical reaction capable of exothermic runaway. Neutralization reaction is also studied to compare with nitration. A reaction calorimeter RC1 is used to evaluate reaction heat and temperature rise under various operating conditions of stirring rate, cooling capacity and dosing rate.

In the first series of tests, the equi-weight mixture of nitric acid and sulfuric acid is fed into the reactor supplied with benzene. Two modes of stirring are applied: in mode (1), 120 rpm throughout feeding, and in mode (2), 30 rpm while dosing, then increased to 120 rpm. In the later mode, reactants are expected to be separated into two phases before rating up of stirring. No test is tried on dosing benzene into acid mixture because of possible danger.

Heat flow-time profiles are almost same for two modes of stirring. In the later mode, no significant heat generation is detected after increasing the rate, because the substantial reactants may be almost consumed before rating up of stirring.

In the second series of tests, neutralization of aqueous solution of NaOH and acetic acid in benzene was tested under the same modes of stirring as nitration. In these tests, benzene was used as diluent of acetic acid, so as to realize two separated layers of reactants before rating of stirring.

When NaOH is added into benzene solution of acetic acid in the reactor, heat flow profiles are same, as in nitration, for two modes of stirring. On the contrary, heat flow profiles are quite different depending on the stirring mode, if benzene solution of acetic acid is fed into NaOH solution: that is, abrupt and high peak of heat generation is found by increasing stirring rate after dosing whole amount of benzene solution of acetic acid. And the rate of heat generation is higher for slower rate of stirring while dosing.

Those results prove that runaway of exothermic reaction will be possible in a chemical reactor, if the stirring is started or re-started after dosing reactants which may form two or more separated layers in a reactor depending on the difference of specific gravity of each reactant.

Keywords; Runaway reaction, RC1, Nitration, Stirring rate, Neutralization, Heat generation, Exothermic reaction

1. はじめに

化学工場などにおける爆発・火災事故を防止するに

*平成7年12月7日、第28回安全工学研究発表会において一部発表した。

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

は、取り扱っている化学物質の性質を事前に調査し、また必要に応じて適切な危険性評価試験を実施しておくことが必要である。しかし現実には、新規の化学物質を扱う場合などにその危険性を十分に把握しないまま取り扱うことによる爆発・火災事故が少なくない。

化学物質の危険性評価の方法としては、種々の熱分

析装置を用いる方法¹⁾が知られているほか、分子構造に基づく統計的な評価方法²⁾も試みられている。

一方、これまでの事故例を調査してみると、化学工場での大きな事故を引き起こす原因として、例えば以下のような反応装置のスケールアップにからむものや、停電などによる装置の停止にからむものが多い。

・攪拌不良の例

スケールアップ時に攪拌効率の評価が適切でなかったために、未反応物が残って暴走反応に至った。

停電などによる攪拌の停止とその後の不用意な攪拌再開により、反応が急激に進み暴走反応に至った。

・冷却不良の例

スケールアップ時の熱収支の評価が適切でなかったために、発熱を十分に除去できずに暴走反応に至った。

しかし、このような反応暴走に関する危険性評価については、熱危険性評価における DSC (示差走査熱量計) のような有効で低価格の分析装置が普及していないこともあり、評価方法すら十分に確立されていない。

本研究では、反応暴走の危険性評価方法を提案する前段階として、攪拌条件に起因する事故例の多いことに注目し、特に反応薬品の添加中に攪拌が停止して薬品が二層に分離した状態で攪拌を再開した時の危険性を、反応熱量計 RC1 を用いて評価した結果について報告する。

2. 実験

2.1 実験装置

実験は、メトラー・トレド社の反応熱量計 RC1 を用いて行った。装置の概要を Fig. 1 に示す。

反応容器は内容積 2 リットルのガラス製で、熱電対とキャリブレーション用のヒーターが挿入されている。容器外壁は二重 (ジャケット) になっており、ヒーターで加熱する高温タンクと冷媒に循環して冷却する低温タンクの二つのタンクから供給されるシリコンオイルが、コンピューターで所望の温度に混合されて循環することで、反応液の温度をコントロールするようになっている。

温度制御方法としては、反応液温度制御、ジャケット温度制御及び断熱制御の 3 方式が可能である。本報の実験では、このうちの反応液温度制御 (反応温度が所望の温度になるようにフィードバックしながら、ジャケットを流れるシリコンオイルの温度を制御する) とジャケット温度制御 (ジャケットに流入する前のシリコンオイルの温度を所望の温度に制御する方法) により主として温度制御を行った。データの解析により反応熱量、発熱速度、断熱温度上昇などを知ることがで

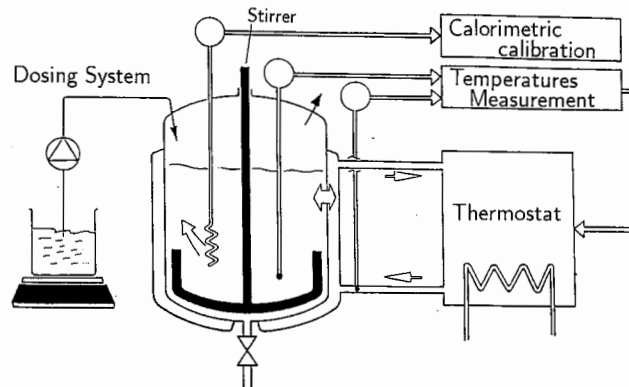


Fig. 1 Schematic showing of reaction calorimeter RC1.
反応熱量計 RC1 の概要

きるので、冷却装置の故障等のシミュレーション実験も可能³⁾である。

また、攪拌速度 (攪拌翼の回転速度) が可変であり (30 rpm ~ 200 rpm), さらに一時的に完全に攪拌を停止させて反応を行うことも可能である。ただし、攪拌停止の場合には、反応容器内の発熱が不均一になる場合があるので、その場合は有意な熱量の計測はもとより、温度の制御もできない。

2.2 ベンゼンのニトロ反応

まず、攪拌停止中または低速攪拌中にベンゼンに硝酸と硫酸の混酸を添加して、そのあと攪拌を高速にした場合のニトロ化反応の発熱状況と、混酸の供給速度を高速にした場合の発熱状況について実験を行った。

反応条件としては、Table 1 に示したように、滴下速度、攪拌速度および反応温度を変えた。

ベンゼンのニトロ化反応の反応熱は実験条件により異なるが、筆者の以前の実験⁴⁾から本実験の混酸の比率 (モル比 硫酸:硝酸 = 0.64 : 1) における反応熱を推定すると、生成するニトロベンゼン 1 mol あたり約 115 kJ (27 kcal) となる。

ここで、断熱温度上昇の最大値を予測するためにベンゼンのニトロ化反応熱を仮に 120 kJ/mol として、また加える混酸中の硝酸のニトロ基が 100% ニトロベンゼンに変換すると仮定すれば、ベンゼンの密度 = 878.7 g/l, モル熱容量 136.1 J/(K·mol), 分子量 = 78.12, 硝酸の分子量 = 63.01 であるので、以下の計算からこの反応における断熱下の反応熱は 37.9 kJ となる。Table 1 の反応は、ベンゼン 11.2 mol と硝酸 0.3 mol との反応であり、反応終了後の溶液はほとんどベンゼンである。そこで、目安としてベンゼン 1 リットルの断熱温度上昇を計算すると 24.8K となる。

Table 1 Conditions of nitration.
ニトロ化反応の実験条件

Benzene	: 1 litre
Mixed acid	: 40g
Dosing rate	: 4~480 g/min
Stirring rate	: 0 and 30~120 rpm
Initial temperature	: 295~325K
Control mode	: Control of jacket temperature

(Mixed acid : 99% sulfuric acid 20g
+99.5% nitric acid 20g)

発生熱 (kJ) = $120 \times (20.0 \times 0.995) / 63.01 = 37.9$

熱容量 (J/K) = $136.1 \times (1 \times 878.7) / 78.12 = 1531$

断熱温度上昇 (K) = $37.9 \times 1000 / 1531 = 24.8$

この計算結果をもとに、仮に急激な反応で断熱的に温度が上昇した場合でも容器内の温度がベンゼンの沸点 (78°C) を超えないように、初期反応温度は最大でも 325 K (52°C) とした。

2.2.1 反応熱の測定

ベンゼン 1 リットルをいれた反応容器内の初期温度を変化させてニトロ化反応熱を測定した結果を Fig. 2 に示す。混酸の滴下速度は 4 g/min である。

Fig. 2 からわかるように、ニトロ化反応熱はいずれの初期反応速度のもとでもほとんど一定の値をとり、その平均値は 29.0 kJ であった。この値からベンゼン 1 リットルあたりの断熱温度上昇を求めると 18.9K となる。

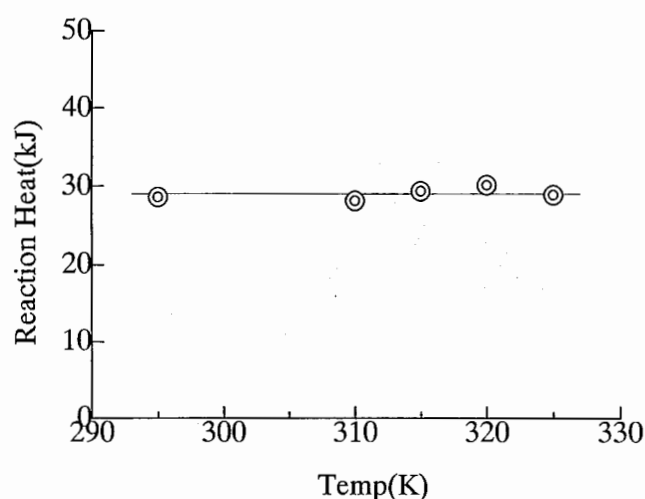
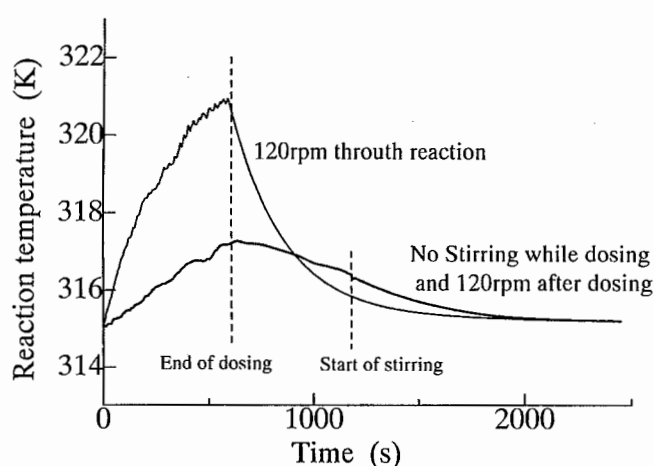
断熱温度制御モードを用いて初期反応温度 310K において同様のニトロ化反応を行って断熱温度上昇を実測したところ、19.5K となり、ほぼ計算値に一致することが確かめられた。

2.2.2 攪拌の影響

ベンゼン 1 リットルを入れた反応容器の攪拌を停止して 4 g/min で 10 分間かけて混酸を添加し、その後 10 分間放置後攪拌速度を 120 rpm として温度上昇を測定した。攪拌速度 120 rpm で攪拌しながら混酸を添加した場合と合わせて、この両者における温度変化を Fig. 3 に示す。

攪拌を止めて混酸を添加した場合と攪拌しながら添加した場合を比較すると、混酸添加中の温度上昇は攪拌した場合の方が大きい。また、攪拌せずに混酸を添加したために二層に分離していることが観察される反応液を、混酸の添加終了後に一気に混合させても特に際立った温度上昇は観測されない。

混酸添加時の状況を観察していると、攪拌を止めている場合でも混酸は沈降している最中に激しい音を立

Fig. 2 Reaction heat of benzene nitration.
初期反応温度とニトロ化反応熱Fig. 3 Effect of stirring while dosing mixed acid.
混酸添加中の攪拌の有無の影響

てながら反応している様子がうかがえ、攪拌を開始する前にほとんどの混酸はベンゼンと反応しているようにも見える。にもかかわらず、攪拌を止めた状態での混酸添加時の反応液温度が低いのは、混酸が沈降する場所と温度測定用熱電対の位置とが離れていて、反応により発生している局所的な発熱を正確に感知できないためと推定される。なお、実験装置の制約上、混酸の滴下位置を温度計測位置に一致させるのは困難である。

そこで次に、攪拌を完全には停止せず、回転数をできるだけ低くした状態 (30 rpm) で混酸を添加した場合について検討した。こうすれば、反応で発生した熱が反応容器内で均一に分散し、より正確に検出できるので、混酸添加中と、添加後に攪拌を早めた時の発熱量を知ることができると考えられる。

測定結果を Fig. 4 に示す。縦軸は発熱速度である。なお、低速で攪拌しながら混酸を添加した反応液中で

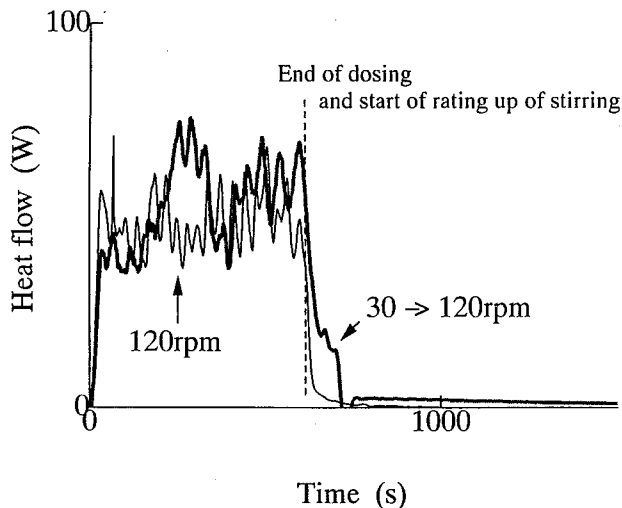


Fig. 4 Effect of stirring rate while dosing mixed acid.
混酸添加中の攪拌速度の影響

は、混酸が下層に分離している。

混酸添加中の発熱状況には、混酸添加中の攪拌速度による大きな違いは見られず、低速で攪拌してもニトロ化反応が進行していることをうかがわせる。

混酸添加後の発熱状況を比較すると、添加時から 120 rpm で攪拌した場合は発熱は直ちに終了するが、低速で攪拌しながら混酸を添加し、添加後に攪拌速度を 120 rpm に増して二層に分離している反応液を混合した場合は、若干ではあるが発熱が見られる。

2.2.3 混酸供給速度の影響

以上述べたように、攪拌せずに、あるいは攪拌速度を遅くしてベンゼンと混酸とが二層に分離した状態にしたのちに攪拌しても、実際の事故のような急激な発熱は観測されなかった。これは、攪拌速度が遅い時にも混酸は添加沈降中にベンゼンと反応してしまい二層に分離した状態の混酸層にはもはやベンゼンとは反応する硝酸がほとんど存在しないためと考えられる。

そこで、未反応のまま二層に分離する状態は、混酸の添加速度を早くすれば擬似的に再現できると考え、混酸の添加速度を 4 g/min (40g を 10 分で添加) から 480 g/min (40g を 5 秒で添加) まで変化させ、反応熱と温度上昇を測定した。

なお、この実験における温度制御は反応液制御モードとした。(反応液温度制御モードはジャケット温度に変えて、反応液の温度が一定になるように制御するモードである。一方、ジャケット温度制御モードは、反応液の温度には関係なく、ジャケットに流入するシリコンオイルの温度を一定とする制御モードであるため、反応液に大きな発熱があった場合、反応液制御モードと比べて反応液温度の最大到達温度が高くなり、また発

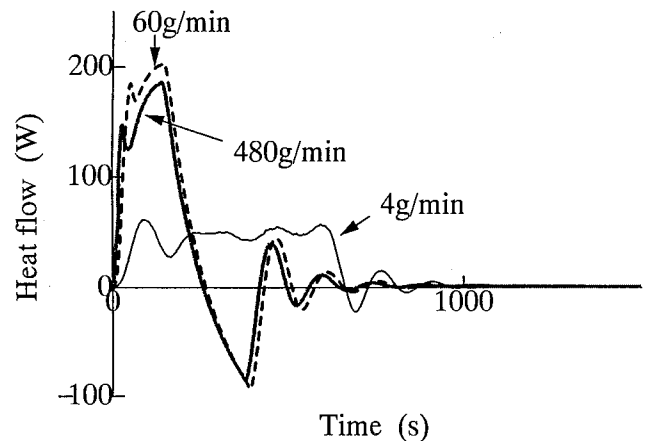


Fig. 5 Effect of dosing rate of mixed acid on exothermic rate of nitration.
混酸の添加速度の影響

熱が終了した後の冷却速度は小さくなる。実験上の危険があり得るので、大きい発熱速度が予測される実験ではジャケット温度制御モードは用いなかった。)

Fig. 5 に発熱速度の時間変化を示す。

いずれの場合も、混酸添加開始直後に急激な発熱が見られる。それぞれの混酸添加速度における最大温度上昇速度を求めると、添加速度が 4 g/min の時は温度上昇速度が 0.01 K/s であるのに対して、480 g/min で添加した時は 0.41 K/s と 41 倍にもなり、添加速度を早めることで発熱速度が著しく増大することが観測された。

なお、図中で縦軸の値が負となっているのは、急激な発熱に対して制御系が急速冷却を行ったため、発熱が終わったあとも冷却による影響が残ったものである。また、添加速度が 60 g/min と 480 g/min の場合についての発熱速度の時間変化を見ると、添加速度 480 g/min の方が最大発熱速度が小さい。これは添加時の局所的な発熱で多量のベンゼンが蒸発し、反応器の蓋の部分(温度制御されておらず、熱量補正計算ができない)で還流するため、発熱量を正確に測定できなかったことによる。

2.3 酢酸と水酸化ナトリウムの中和反応

2.2 節に示したように、攪拌を止めて、あるいは攪拌を遅くしてベンゼン中に混酸を添加した場合、両者は二層に分離するが、この状態で攪拌を速めて両者を混合しても、際立った発熱はみられなかった。混酸を急速に添加すれば(未反応のまま二層になって、その後攪拌して混合した場合のモデル)大きな発熱速度が見られる⁵⁾ことから、二層になる前(添加した混酸が沈

Table 2 Conditions of neutralization.
中和反応の実験条件

Dosing rate	: 20 g/min
Stirring rate	: (1) 30 rpm while dosing then 120 rpm (2) 120 rpm through reaction
Initial temperature	: 300K
Control mode	: Control of jacket temperature
Test 1	
Benzene solution of acetic acid	: 1 litre (acetic acid 1 mol)
Aqueous solution of NaOH	: 200 g (NaOH 0.5 mol)
Test 2	
Aqueous solution of NaOH	: 1 litre (NaOH 1 mol)
Benzene solution of acetic acid	: 200 g (acetic acid 0.5 mol)

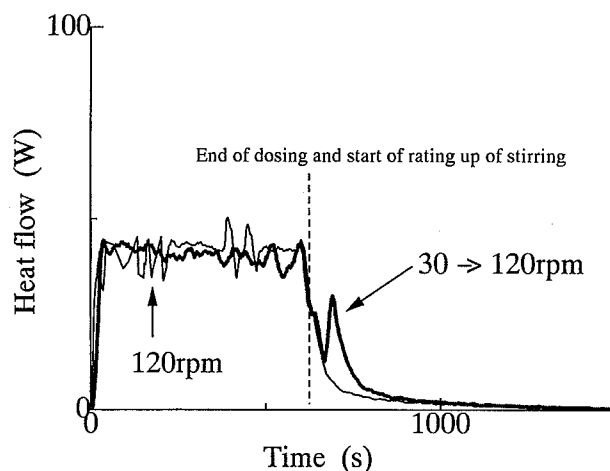
降していく間)に反応が進行してしまい、その後で急速に混合しても、その時点では反応すべき硝酸が残っていないためと思われる。

未反応のままで二層に分離する条件を考えると、反応容器に入れておく液体 (A とする) よりも後から添加する液体 (B とする) の比重の方が小さい場合には、ある程度添加が進んで液体の A の上に液体 B の層ができてしまえば、その以後に添加される液体 B は液体 A に触れずにすむ。

RC1 を用いたニトロ化反応でこの条件を作るには、1 リットルの混酸中にベンゼンを数百ミリリットル添加することになる。しかし、ベンゼンの添加初期に激しく沸騰するベンゼンを充分還流する必要があること、及び、ベンゼンの添加中および添加後に、生成したニトロベンゼンが非常に爆発危険性の大きなジニトロ化物、トリニトロ化物へと変化するおそれが大いという問題があり、RC1 を用いてこの実験を行うことにはかなりの危険が伴うと考えられる。

そこで、ここではニトロ化反応の代わりに、危険な生成物を生じない酸と塩基の中和反応について実験することとし、酸と塩基をそれぞれベンゼン溶液および水溶液として発熱状況を観測した。

酸と塩基の中和反応を行う利点としては、危険な生成物が生じないこと以外にも、酸・塩基の濃度を変えることにより、発生する総熱量を自由にコントロールできること、また、今回は検討しなかったが水溶液中

Fig. 6 Effect of stirring rate while dosing aqueous solution of NaOH.
NaOH 水曜エイ添加中の攪拌速度の影響

の塩濃度や有機溶媒を変えることで、相対的な比重差や相互の溶解度、さらには反応速度もある程度までは自由にコントロールできる可能性があることがあげられる。もちろん中和反応では、実際に危険性を評価したいと思う反応そのものについての等価なデータは得られないが、状況の定性的な再現には有用であると考えられる。

ここでは酢酸のベンゼン溶液と水酸化ナトリウム (NaOH) の水溶液との反応を試みた。以下の実験の条件を Table 2 に示す。2.3.1 節では、酢酸のベンゼン溶液中に NaOH 水溶液を添加する実験 (Test 1) について述べ、また、2.3.2 節では、逆に NaOH 水溶液中に酢酸のベンゼン溶液を添加する実験 (Test 2) について述べる。

水酸化ナトリウムと酢酸の中和熱としては、水溶液中の場合には 56.8 kJ/mol という値が知られている⁶⁾。ニトロ化反応の実験と同程度の発熱 (29 kJ) が生じるように、本実験では、それぞれ 0.5 mol の酸と塩基を反応させることとした。計算上は 28.4 kJ の発熱が期待される。

2.3.1 酢酸のベンゼン溶液に水酸化ナトリウム水溶液を添加した場合

まず、酢酸のベンゼン溶液中に、より比重の大きい NaOH 水溶液を添加する場合について、攪拌速度を遅くして (30 rpm) 添加し二層に分離させた後ただちに攪拌速度を増した (120 rpm) 場合と、攪拌速度を添加時から 120 rpm にして反応させた場合を比較した結果を Fig. 6 に示す。添加後に攪拌速度を増した場合に発熱ピークが見られるが、激しいものではなく、両者に大きな違いはなかった。この結果は、同様な条件下でのベンゼンのニトロ化反応での結果 (Fig. 4) とほぼ

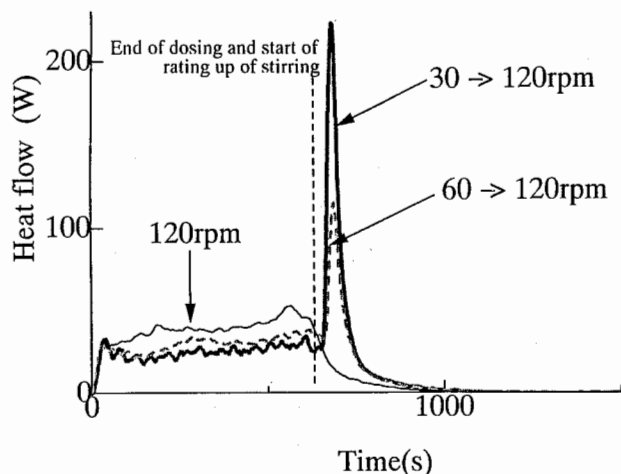


Fig. 7 Effect of stirring rate while dosing benzene solution of acetic acid.
酢酸のベンゼン溶液添加中の攪拌速度の影響

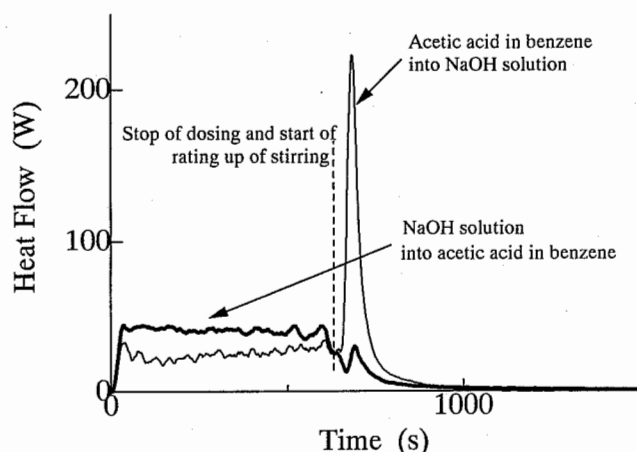


Fig. 8 Comparison between adding of aqueous solution of NaOH into benzene solution of acetic acid and adding of benzene solution of acetic acid into aqueous solution of NaOH.
NaOH 水溶液を酢酸のベンゼン溶液に加えた場合と酢酸のベンゼン溶液を NaOH 水溶液に加えた場合との発熱状況の比較 (添加中 30 rpm, 添加後 120 rpm)

同じである。

なお、実測された総発熱量は、攪拌速度を添加当初から 120 rpm とした場合が 28.7 kJ, 添加時は 30 rpm でその後 120 rpm とした場合が 28.6 kJ であり、計算値 (28.4 kJ) にほぼ一致した。

2.3.2 水酸化ナトリウムの水溶液に酢酸のベンゼン溶液を添加した場合

2.3.1 節の実験とは逆に、NaOH 水溶液中にこれより比重の小さいベンゼン溶液を添加し、添加終了後に攪拌速度を速めた場合について、添加中の攪拌速度の影響を調べた結果を Fig. 7 に示す。

ベンゼン溶液添加中の攪拌速度を 120 rpm → 60 rpm → 30 rpm と低くしていくと、添加中に発生する反応熱量が小さくなり、中和反応が進行しにくくなるのがわかる。一方、添加後に 120 rpm に攪拌を速めると、添加中の攪拌速度が遅いほど発熱量、発熱速度とも大きくなった。

なお、実測された総発熱量は、攪拌速度を添加当初から 120 rpm にした場合は 27.4 kJ, 添加時は 60 rpm でその後 120 rpm とした場合は 27.4 kJ, 添加時は 30 rpm でその後 120 rpm とした場合は 28.9 kJ となり、ほとんど一定であった。また、これらの値は計算値と一致することから、最終的にはいずれの反応条件下でもほぼ完全に酢酸と水酸化ナトリウムの中和が終了していると考えられる。

添加中の攪拌速度が 30 rpm でその後 120 rpm に速める実験で、水溶液にベンゼン溶液に加えた場合とベンゼン溶液を水溶液に加えた場合とを比較すると Fig. 8 となる。このように、酢酸のベンゼン溶液中に水酸化ナトリウムの水溶液を添加した場合、添加中は 30 rpm でその後 120 rpm に速めた時には特に際立った発熱が見られないのに対して、水酸化ナトリウムの水溶液中に酢酸のベンゼン溶液を添加した場合は、添加後に攪拌を速めた時に大きな発熱が見られた。

3. まとめ

発熱化学反応を行わせる反応器において、停電時による攪拌停止とその後の不用意な攪拌再開により反応が急激に進んで暴走反応に至る状況を想定し、攪拌条件が発熱挙動に及ぼす影響をしらべた。得られた結果は次のとおりである。

- 1) ベンゼンのニトロ化反応において、ベンゼンの入った反応容器に、硫酸と硝酸の混酸を添加する場合について実験した。120 rpm で攪拌しながら添加した場合と、30 rpm の低速で攪拌しながら添加して添加後に攪拌速度を 120 rpm に増した場合との反応熱の発生状況を比較したが、大きな違いはなかった。これは、低速で攪拌している場合でも、混酸の添加中に反応が進行してしまうためと考えられる。
- 2) 混酸中にベンゼンを添加する場合の代替モデルとして、酢酸のベンゼン溶液と水酸化ナトリウムの水溶液との中和反応を行った。酢酸のベンゼン溶液中に NaOH 水溶液を添加した場合、攪拌速度が添加当初から 120 rpm の場合と、添加中は 30 rpm でその後 120 rpm に速めた場合とでは、反応熱の発生状況には、ニトロ化反応の場合と同様に明確な違いはなかった。
- 3) 水酸化ナトリウムの水溶液中に酢酸のベンゼン溶

液を添加した場合、ベンゼン溶液を添加中の攪拌速度が遅いほど添加中の発熱量が小さくなり、添加後に攪拌を速めた時の発熱量は、逆に増大した。ベンゼン溶液を水溶液に加えた場合には、添加されたベンゼン溶液が水溶液の上に層を作ってしまうため、攪拌が遅い時には反応が進まず、攪拌を速めた時に一気に反応するものと思われる。

- 4) こうした結果から、二層に分離した反応物が攪拌の開始により混合して、未反応物の急激な反応（暴走反応）を起こす危険性は、反応容器に仕込んだ薬品よりも比重の軽い薬品を添加する場合に高くなるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 森崎繁他，反応性物質の熱安定性に関する研究，産業

安全研究所特別研究報告，RIIS-SRR-83-1 (1983).

- 2) 藤本康弘，化学構造からの熱危険性データの予測 —ベンゼン単環誘導体—，産業安全研究所研究報告，RIIS-RR-90, 59～74 (1990).
- 3) 若倉正秀，反応熱量計による危険性解析，安全工学，28-5, 318～323 (1989).
- 4) 藤本康弘他，反応性物質の製造工程における危険性評価に関する特別研究，産業安全研究所特別研究報告，RIIS-SRR-88, 5～9 (1989).
- 5) 林年宏，20 リットル反応容器による反応暴走実験，安全工学，28-5, 324～329 (1989).
- 6) 日本化学会編，化学便覧（改訂 2 版） —基礎編 II—，949 (1975).

(平成 8 年 5 月 2 日受理)