

液相反応における攪拌条件の発熱速度への影響 (2)*
— エピクロロヒドリンの重合反応 —**

藤本康弘***

Influence of Stirring on Exothermic Rate of Liquid-liquid Reactions (2)*
— Polymerization of Epichlorohydrin —**

by Yasuhiro FUJIMOTO***

Abstract: In the previous paper, nitration of benzene and neutralization were reported with reference to the effect of mode and rate of stirring on the thermal behaviors of exothermic chemical reaction. A reaction calorimeter RC1 was used to evaluate reaction heat and temperature rise under different operating conditions of stirring rate, cooling capacity and dosing rate.

This paper reports influence of stirring rate on the exothermic rate of epichlorohydrin polymerization using the reaction calorimeter RC1.

The polymerization runs under the condition that 60% hydrogen peroxychloride aqueous solution (60% HClO₄) is fed into the reactor supplied with the mixture of epichlorohydrin and water either with isothermal mode or with adiabatic mode both with several stirring rates (from 40 rpm to 120 rpm).

In case of isothermal mode (reaction temperature control mode), as the stirring rate becomes slower, the heat generation while dosing HClO₄ decreases. And the heat generation after the dosing has the maximum value for 60 rpm of stirring rate. Higher concentration of epichlorohydrin is detected in the reactor for 60 rpm of stirring rate than for 120 rpm.

When the control mode is switched into adiabatic mode after dosing HClO₄, for 120 rpm of stirring rate, reaction temperature rises up to 95°C within 20 minutes after dosing. Yet the exothermic reaction can be controlled safely by changing the control mode from adiabatic mode to reaction temperature control mode again when the temperature goes up to over 95°C. For 60 rpm of stirring rate in the same procedure, reaction temperature rises up to 95°C within 15 minutes after dosing, and the reactants cannot be cooled down by changing the temperature control mode. In spite of changing the control mode, the reaction temperature goes up to over 100°C. The reaction is quenched only by adding 300g of water.

Keywords; Runaway reaction, Reaction calorimeter, RC1, Polymerization, Epichlorohydrin, Stirring rate, 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は、取り扱っている化学物質の性質を事前に調査し、ま

* 前報 (NIIS-RR-95, p. 73) を同名タイトル (1) とする。

** 平成 8 年 11 月 30 日, 第 2 回 RC ユーザーフォーラム
ジャパンにおいて一部発表した。

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

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。

化学物質の危険性としては、物質そのものが含有する危険性と、その物質を用いて反応を行う際の反応危険性のふたつに注目する必要がある。

物質そのものが含有する危険性の評価（熱危険性評価）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。

しかるに、これまでの事故例を調査してみると、発熱反応を行わせる工程での大きな事故を引き起こす原因としては、例えば以下のように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など、反応操作に起因するものが多く見られる。

○ 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、反応が急速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対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）に相当する有効で低価格の分析装置が普及していないこともあり、評価手法すら十分に確立されていない。

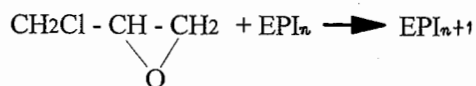
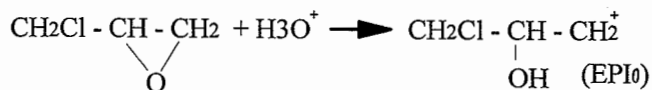
前報³⁾では、反応薬品の添加中に攪拌が停止して薬品が二層に分離した状態で攪拌を再開した時の危険性を、反応熱量計 RC1 を用いて評価した結果を報告した。本報では、攪拌不良のもう一つの事象である攪拌効率の低下が原因とみられる事故例について、RC1 を用いてその危険性の評価を試みたのでその結果を報告する。

2. 事故の概要

スケールアップにともなって、反応溶液が十分に攪拌されなかったことが原因で反応が暴走したと推定される事故の一つとして、以下のような例がある⁴⁾。

この事故は、常圧下でバッチ反応釜を用いて、少量の過塩素酸水溶液を触媒としてエピクロロヒドリンに滴下して重合反応を行っていたところ、滴下終了後に反応釜内の温度が急上昇して内容物が噴出し、爆発火災となったものである。この重合反応の反応式を Fig. 1 に示す。

エピクロロヒドリンの重合体の開発研究を 200 リットル反応釜で行い、これが成功したので次にスケールアップして実験を行うことになった。内容積 600 リットルのガラスライニング反応釜にエピクロロヒドリン約 500 kg、水約 21 kg を仕込み、スチームジャケットで 40°C に加熱したあと、触媒である 60%過塩素酸水溶液 9.6 kg を 2 時間かけて滴下した。



ただし、

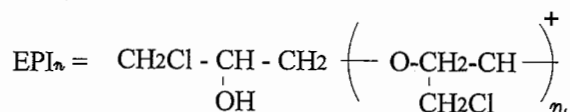


Fig. 1 Polymerization of epichlorohydrin. エピクロロヒドリンの重合反応

発熱反応であるため、滴下中は反応釜ジャケットをスチームから冷却水に切替えて反応温度を 60°C に保持した。滴下終了後、冷却水を止めて放冷したところ、200 リットル反応釜の時は、80°C まで上昇後に温度が低下したのに対し、600 リットル反応釜では、80°C を越えて温度上昇が続き、急いで冷却したにもかかわらず 120°C まで達した。

そこで、事故防止の目的で内容物を取り出そうとして反応釜底部の取り出しバルブを開いたが、内容物が噴出したのですぐにバルブを閉じた。その後直ちに反応釜から数メートル離れた照明のスイッチを切った。その瞬間爆発し、火災となった。

事故原因としては、反応釜の攪拌能力の不足で触媒活性が持続し、冷却停止後も反応が進行したこと、および、温度が異常上昇した時に冷却を再開したが、冷却能力が不足していたことなどが推定される。

3. 実験

3.1 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. 2 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を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

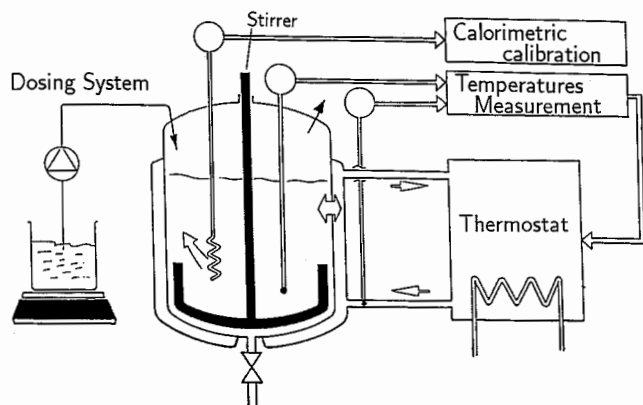


Fig. 2 Schematic showing of reaction calorimeter RC1.

反応熱量計 RC1 の概要

が、コンピューター制御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方式が可能であり、冷却装置の故障等のシミュレーション実験の例⁵⁾がある。

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）と断熱温度制御（ジャケットを流れるシリコンオイルの温度を反応温度と同じになるように制御する）により温度制御を行った。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きる。

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、温度の制御もできず、実験に際してある程度の危険を伴う。

3.2 反応液温度制御下での反応

反応容器の温度制御を反応温度一定のモードにして、攪拌速度を変えた時の重合反応の発熱状況について実験を行った。反応条件は Table 1 に示したとおりであり、攪拌速度のみを変えた。

まず、攪拌速度を 120 rpm に設定した時に得られた熱流束の時間変化を Fig. 3 に示す。この温度では、この反応は過塩素酸添加中に大きな熱量を発生し、添加後もかなりの時間反応が継続することがわかる。

事故原因の一つではないかと推定される攪拌不良の状態を再現するために、他の条件は同じにして、攪拌速度のみを変化させて発熱量の変化を測定した。過塩

Table 1 Conditions of polymerization.
重合反応の実験条件

Epichlorohydrin	: 1 litre
Water	: 40g
60% HClO ₄	: 20g
Dosing rate	: 2 g/min
Stirring rate	: 40~120 rpm
Initial temperature	: 60°C

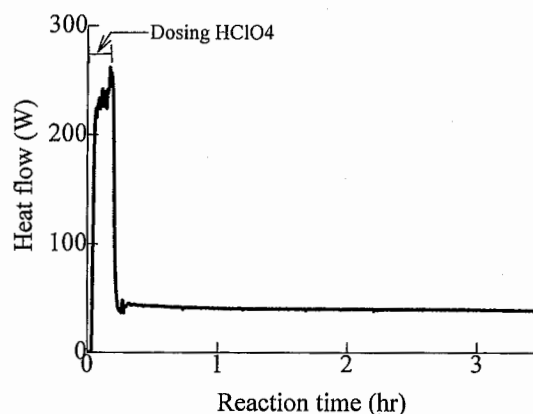


Fig. 3 Heat flow profile for 120 rpm of stirring rate.
120 rpm での発熱 - 時間曲線

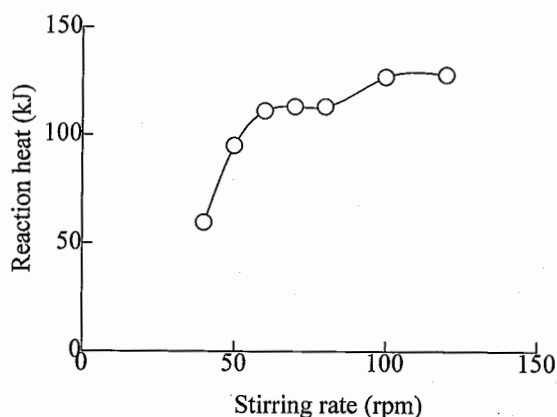


Fig. 4 Effect of stirring rate on reaction heat while dosing HClO₄.
過塩素酸添加中の発熱量に及ぼす攪拌速度の影響

素酸を添加中の発熱量を攪拌速度に対してプロットした結果を Fig. 4 に示す。このように、過塩素酸添加中の発熱量は攪拌速度を遅くすると徐々に減少していき、この反応系では、60 rpm 付近で急激に発熱量が落ち込む様子が観測された。

Fig. 5 は、過塩素酸を添加終了後 30 分経過した時点の熱流束の値を攪拌速度に対してプロットした図である。この重合反応が完全に終了するまでには 30 時間以上を要するため、すべての反応について反応終了後までの全反応熱を測定することが事実上不可能である

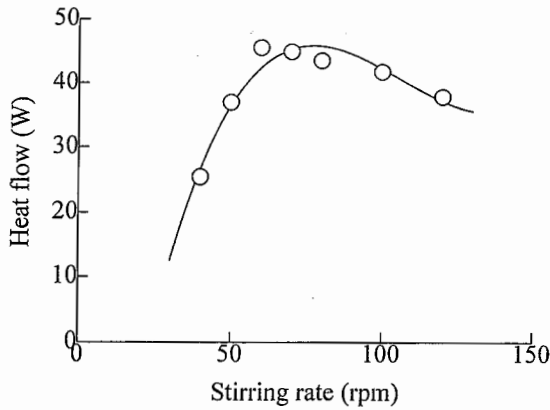


Fig. 5 Effect of stirring rate on heat flow 30 min. after dosing of HClO_4 .
過塩素酸添加終了後 30 分経過時の発熱に及ぼす 攪拌速度の影響

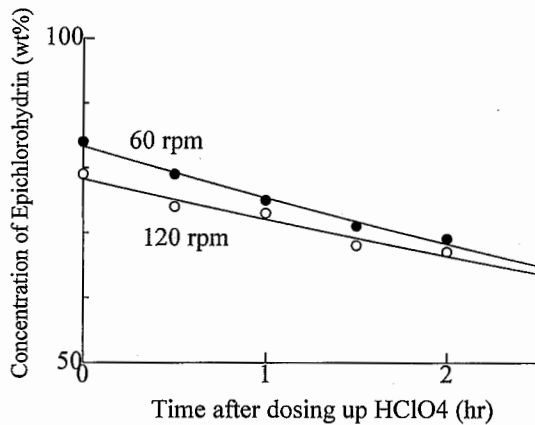


Fig. 6 Concentration of epichlorohydrin.
反応時間とエピクロロヒドリンの濃度

ので、代替指標として、発熱量ではなく過塩素酸添加終了後 30 分経過した時点の熱流束を用いた。

過塩素酸添加終了後の発熱の挙動は添加中とは異なり、攪拌速度を 120 rpm から減少させていくと、徐々にあるが発熱が増加していくことが見てとれ、60 rpm 付近をピークに以後急激に減少している。

攪拌速度が 60 rpm と 120 rpm において、原料のエピクロロヒドリンの濃度をガスクロマトグラフィーで分析したところ、Fig. 6 のように、攪拌速度 60 rpm の方が、エピクロロヒドリンの濃度が高いことが確認できた。

以上の点について定性的な説明を試みると、攪拌速度 60 rpm 以上については、攪拌が遅くなるにしたがって、添加した酸と反応したエピクロロヒドリンのカチオンが容器内に拡散していく速度が遅くなるため、酸を添加してしばらくはカチオンとエピクロロヒドリンとの反応があまり進まず、結果として、添加中の 10 分間における発熱量が減少すると推測できる。この仮

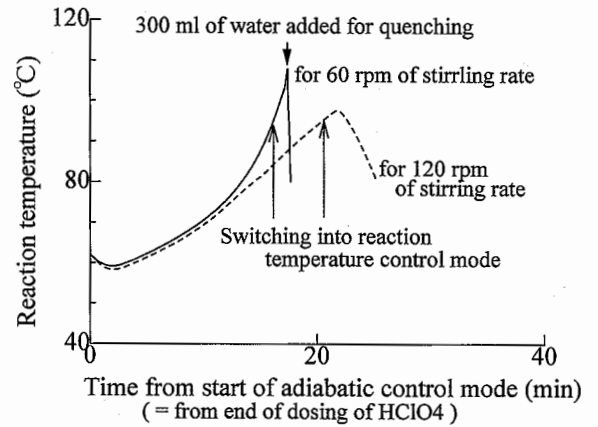


Fig. 7 Reaction temperature in adiabatic control mode.
過塩素酸添加終了後に温度制御モードを断熱制御に切替えた時の反応温度の変化

説は、添加後の熱流束の値が攪拌が遅くなるにしたがって逆に大きくなること、添加後のエピクロロヒドリンの濃度が攪拌が遅い方が高いという事実にも一致する。

攪拌速度 60 rpm 以下で、酸添加中の発熱量も添加後の熱流束も小さくなることについては、熱の拡散速度が重合反応速度（発熱速度）よりもかなり遅くなるために、発生した熱量を完全に熱電対で感知できていないか、あるいは反応種であるカチオン（水中に存在）が上部に溜まったままで、拡散していかないためではないかと推測している。

3.3 断熱温度制御下での反応

反応温度制御モードで反応温度が 60°C に固定した実験では、たしかに攪拌速度が遅くなるにつれて、過塩素酸添加終了後の発熱が増加する様子は見てとれた。しかし、その差は 10% 程度の増加でそれほど大きなものではなく、これが事故の要因と言えるかどうか明確ではない。

そこで、次の実験として、実際に事故例のように冷却を止めた状況をシミュレートする目的で、攪拌速度 120 rpm と 60 rpm の場合について、過塩素酸添加中は反応温度を一定にする温度制御モードに切替えて反応温度の上昇を観察した。反応温度の時間変化を Fig. 7 に示す。

攪拌速度 120 rpm では、約 20 分で 95°C を越えた。その後温度制御を反応温度制御モードに切替えて、設定温度を 60°C にしたところ、反応液の温度は 98°C をピークに下降しはじめ、冷却することができた。

それに対して攪拌速度 60 rpm では、約 11 分で 95°C を越え、同様に反応温度制御モードに切替えたが、温度上昇は止まらなかった。その後 105°C で緊急冷却モー

ド (実験の安全のため、あらかじめ反応温度が 105°C を越えるとジャケットを流れるシリコンオイルが零下 30°C に切り替わるように設定しておいた) に自動的に切り替わった。しかし、それでも温度上昇が止まらなかったため、水道水 300 cc を反応容器に投入して、ようやく温度は下降した。

以上のように、断熱状態においた場合の発熱状況は、攪拌速度の違いによりはっきりと異なる結果が得られた。すなわち、この重合反応は酸添加後に断熱的な条件下におかれると、冷却能力が不十分である条件においては、攪拌効率が悪いと暴走状態になる可能性があることが確認できた。

4. まとめ

発熱化学反応を行わせる反応器において、スケールアップ等で、攪拌が不十分で内容物が良く混じりあわないことが原因で事故を引き起こした可能性のある事故例 (エピクロロヒドリンの重合反応) について、攪拌速度が反応の発熱挙動に及ぼす影響を調べた。得られた結果は次のとおりである。

1) 反応温度制御モードにおいて、反応温度を 60°C の一定に保って反応させた場合、攪拌速度の 60 rpm 以上については、攪拌が遅くなるにしたがって、酸添加中の発熱量は減少していくが、添加後の発熱は逆に徐々に増加していく。これは、添加した酸と反応したエピクロロヒドリンのカチオンが容器内に拡散していく速度が遅くなるため、カチオンとエピクロロヒドリンとの反応が初期にはあまり進行しないためと推測している。添加終了後の発熱は攪拌速度 60 rpm の場合のほうが 120 rpm の場合よりも約 10% 増加している。

攪拌速度 60 rpm 以下では、酸添加中の発熱量も添加後の発熱も小さくなる。これは、熱の拡散速度が重合反応速度 (発熱速度) よりもかなり遅くなるために、熱の発生を熱電対で完全に測定でき

ないか、あるいは反応種であるカチオンが上部に留まったままで拡散していかなくなるためと考えている。

2) 攪拌速度の 120 rpm と 60 rpm における酸添加後の発熱量の違い (約 10%) が実際に断熱状態になった場合の発熱挙動にどれだけ影響があるかを断熱制御モードにおいて検討したところ、攪拌速度 120 rpm では、約 20 分で 95°C を越え、その後温度制御モードを反応温度制御モードに切替えて設定温度を 60°C にしたところ、反応液の温度は 98°C をピークに下降しはじめ、コントロールすることができた。

一方、攪拌速度 60 rpm では約 11 分で 95°C を越え、同様に反応温度制御モードに切替えたが、温度上昇は止まらず、暴走反応の状態を呈した。

3) 以上の結果から、エピクロロヒドリンの重合反応は、攪拌速度が遅く (攪拌効率が悪く) になると、暴走状態になる可能性があることが確認できた。

参考文献

- 1) 森崎繁 他, 反応物質の熱安定性に関する研究, 産業安全研究所研究報告, 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) 藤本康弘, 液相反応における攪拌条件の発熱速度への影響, 産業安全研究所研究報告, RIIS-RR-95, 73~79 (1996).
- 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, 59 (1989).
- 5) 若倉正英, 反応熱量計による危険性解析, 安全工学, 28-5, 318~323 (1989).

(平成 9 年 1 月 20 日受理)