

## 有機溶媒の反応危険性に関する研究 (第2報)

— エピクロロヒドリンとジメチルスルホキシドとの混合液の反応機構 —\*

安藤隆之\*\*

## Study on Chemical Reaction Hazards of Organic Solvents (2nd Report)

— Reaction Mechanism of Epichlorohydrin-Dimethylsulfoxide Mixture —\*

by Takayuki ANDO\*\*

**Abstract:** Although the potential hazards of the solvents are usually discussed on fire or explosion hazard, some solvents show thermal hazards such as exothermic decomposition and/or exothermic reaction with the solute, which are found, for example, in distillation processes.

In our previous report, we measured the exothermic properties of the mixture of epichlorohydrin (ECH) with dimethyl sulfoxide (DMSO), and analyzed the reaction products so as to investigate the reaction mechanism of the mixture, and have concluded that the two distinct exothermic peaks in a DSC curve for the mixture corresponds to the intermediate formation (the first exotherm) and decomposition (the second exotherm) of mono- and di-chlorohydrins.

In this paper, the exothermic properties of the mixtures of mono- and di-chlorohydrins with DMSO were measured by use of DSC, and the effect of addition of water or hydrochloric acid to the mixture of ECH with DMSO was investigated to certify the validity of the reaction mechanism proposed in the previous report.

The results are summarized as follows:

- (1) The second exothermic peak in a DSC curve for a mixture of ECH with DMSO is in the similar temperature range for the exothermic peaks in DSC curves for mixtures of chlorohydrins with DMSO. It is consistent with our conclusion in the previous report that the second exotherm is due to decomposition of the chlorohydrins formed in the first exotherm.
- (2) The first exothermic peak in a DSC curve for a mixture of ECH with DMSO moves toward lower temperature by addition of water or hydrochloric acid. It shows that the first exotherm is not due to some reaction of ECH with DMSO, but is likely to correspond to the decomposition of ECH accelerated with the polar effect of DMSO.

**Keywords;** Distillation, Reaction hazard, Solvent, Differential scanning calorimeter

### 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>。

筆者らは先にエピクロロヒドリン (ECH) とジメチルスルホキシド (DMSO) との混合液の DSC 測定において上記の混合液が二段階の発熱を示すのは、ジクロロ

\* 平成7年12月7日、第28回安全工学研究発表会及び平成9年7月4日、第27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

ヒドリン及びモノクロヒドリンを中間生成物とする二段階の反応が生じているためであると推定した<sup>1)</sup>。

ここでは、ジクロロヒドリンである 1, 3-ジクロロ-2-プロパノール (13DCP) と 2, 3-ジクロロ-1-プロパノール (23DCP) 及びモノクロヒドリンである 3-クロロ-1, 2-プロパンジオール (3CPD) と DMSO との混合液の熱危険性を測定し、さらに ECH と DMSO との混合液への水あるいは塩酸の添加による熱危険性の変化を測定して、先に推定した反応機構の検証を試みた。

## 2. 実験

### 2.1 ジクロロヒドリン及びモノクロヒドリンと DMSO との混合液の熱危険性の測定

実験に用いたクロロヒドリン類及び 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 インストゥルメント社製 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 5 MPa のステンレス製密封容器を用いた。試料量は 1~3 mg とし、昇温速度は 10 K/min とした。

Fig. 1 は、ジクロロヒドリン (DCH) である 13DCP 及び 23DCP が単独の場合と、これらをそれぞれ DMSO と混合した場合の DSC 曲線を示したものである。

13DCP 単独では 313 $^{\circ}$ C でピークを持つ発熱があり、DMSO 単独では主たる発熱のピーク温度は 324 $^{\circ}$ C であるが、両者の混合液では主たる発熱のピーク温度は 238 $^{\circ}$ C となっており、混合によって各成分のいずれよりも発熱ピークが低温側に移動していることが分かる。この傾向は 23DCP においても同様であり、主たる発熱のピーク温度が 277 $^{\circ}$ C から 249 $^{\circ}$ C に低下している。

Fig. 2 は、モノクロヒドリン (MCH) である 3CPD について同様な測定を行った結果を示したものであるが、主たる発熱のピーク温度は 3CPD 単独の場合で 246 $^{\circ}$ C、DMSO と混合した場合で 236 $^{\circ}$ C であり、混合による顕著な影響は現れていない。

Fig. 3 は、クロロヒドリン類と DMSO との混合液の DSC 曲線を、既に報告した ECH と DMSO との混合液の場合<sup>1)</sup>を含めて一つの図に示したものである。ECH と DMSO との混合液における一段目と二段目の発熱のピーク温度はそれぞれ 230 $^{\circ}$ C 及び 250 $^{\circ}$ C であり、クロロヒドリン類と DMSO との混合液における発熱のピーク温度との比較から、二段目の発熱ピークがクロロヒドリン類と DMSO との混合液における発熱ピークに対応するものと考えられる。

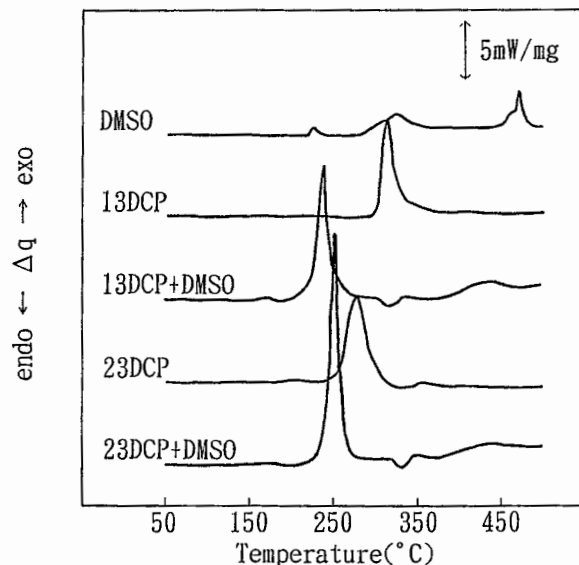


Fig. 1 DSC curves for DMSO, dichlorohydrins, and their mixtures (50 wt% : 50 wt%).  
ジクロロヒドリン/DMSO 混合液の DSC 測定結果

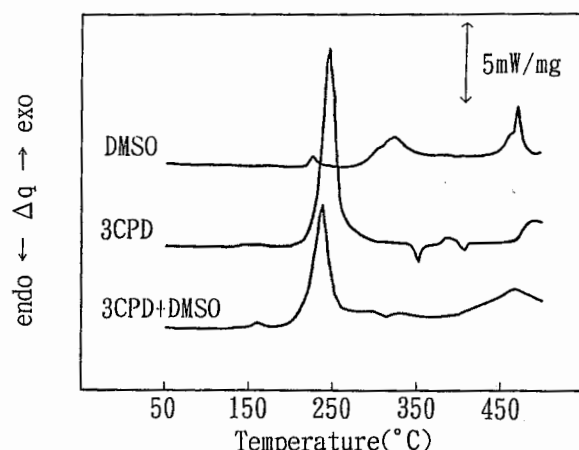


Fig. 2 DSC curves for 3CPD, DMSO and their mixture (50 wt% : 50 wt%).  
3CPD/DMSO 混合液の DSC 測定結果

### 2.2 ECH と DMSO との混合液の熱危険性に及ぼす水または塩酸の添加の影響

DSC による測定及びデータの処理には、米国 TA インストゥルメント社製 2920 型加圧 DSC 装置を用いた。試薬、試料容器及び測定条件については前節と同様である。

Fig. 4 は、ECH と DMSO との混合液 (重量比 33 対 67) に対して、水を 5% または 10% 添加した場合及び 36% 塩酸を 10% 添加した場合の DSC 曲線である。

いずれの混合液も二段階の発熱を示すが、ECH と DMSO との混合液では一段目の発熱のピーク温度が 224 $^{\circ}$ C であるのに対して、水を 5% 添加すると 218 $^{\circ}$ C

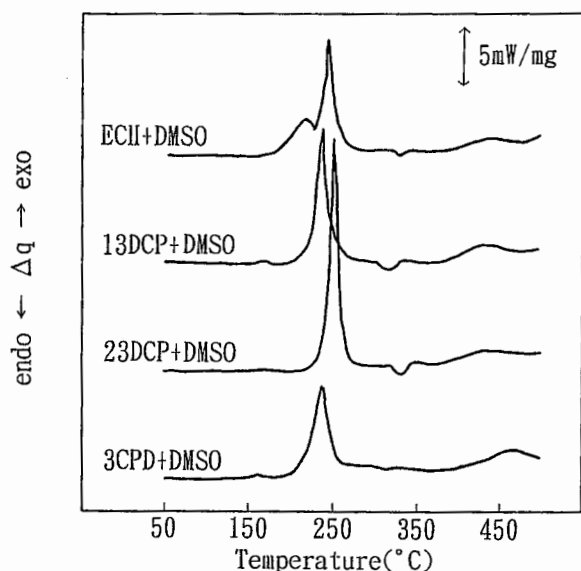


Fig. 3 DSC curve for ECH/DMSO mixture shown together with those for chlorohydrins/DMSO mixtures.

ECH/DMSO 混合液の DSC 測定結果との比較

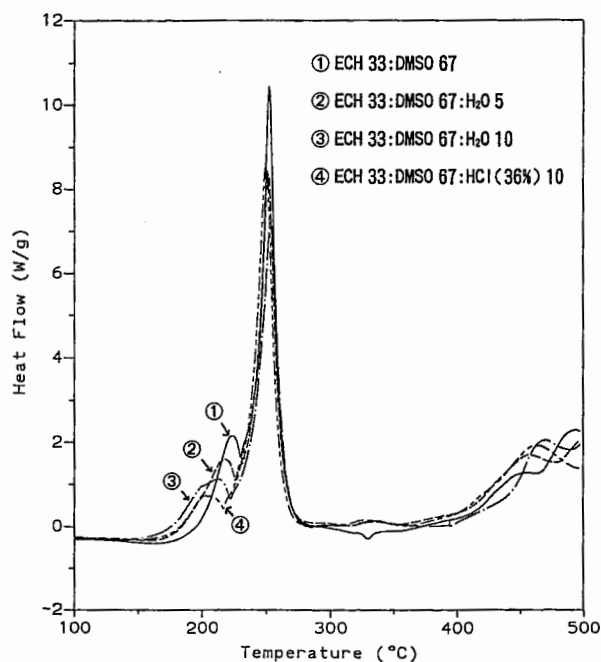


Fig. 4 Effect of addition of water or hydrochloric acid on DSC curves for ECH/DMSO mixture.

水または塩酸の添加による ECH/DMSO 混合液の DSC 曲線の変化

に低下し、水を 10% 添加すると 213°C へとさらに低下する。

また、塩酸を 10% 添加した場合のピーク温度は 204°C まで低下する。塩酸を 10% 添加することは、塩化水素 3.6% と同時に水 6.4% を加えることに相当するが、発熱開始温度及びピーク温度の低下は水を 10% 添加した場合よりも大きく、塩化水素による影響があることが分かる。

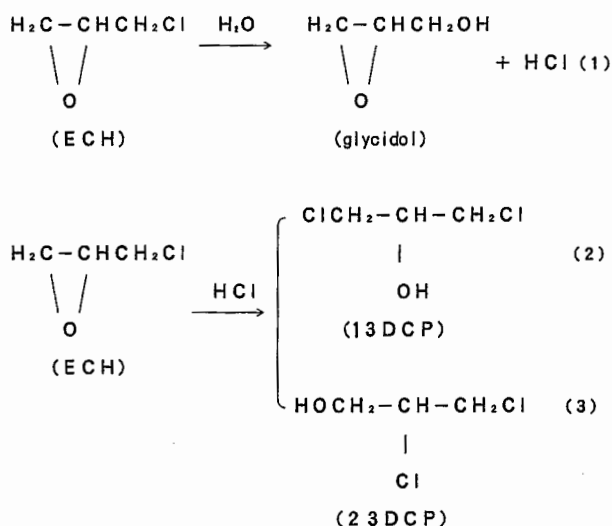


Fig. 5 Reaction scheme for the mixture of ECH/DMSO mixture.

ECH/DMSO 混合液の初期の反応過程

### 3. 考 察

前報<sup>1)</sup>で述べたとおり、ECH と DMSO と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、混合による熱危険性の増大が認められた。また、ECH と DMSO との混合液の DSC 曲線には二段階の発熱が認められるが、前報<sup>1)</sup>では、反応生成物の分析結果から、一段目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であり、二段目の発熱は、一段目で生成したクロロヒドリン類の熱分解によるものと推定した。

2.1 節で示したとおり、クロロヒドリン類と DMSO との混合液の DSC 曲線における発熱ピークは、ECH と DMSO との混合液における二段目の発熱ピークに対応しており、上記の推定を裏付ける結果となっている。

一方、一段目の発熱ピークにおいて、ECH から 13 DCP 及び 23DCP が生成する機構として、前報では ECH と DMSO との反応によるものと推定した<sup>1)</sup>が、Fig. 5 に示した ECH の分解反応が極性溶媒である DMSO 中で促進されて低温側に移動した可能性もある。

一段目の発熱が Fig. 5 の機構によるものであれば、反応系に水を添加すれば反応 (1) が促進され、塩化水素を添加すれば反応 (2) や (3) が促進されることとなり、いずれの場合でも発熱ピークが低温側に移動するものと予想される。

2.2 節で示したとおり、水または塩酸の添加によって ECH と DMSO との混合液における一段目の発熱のピークは低温側に移動する傾向を示しており、上の予想を裏付ける結果となっている。

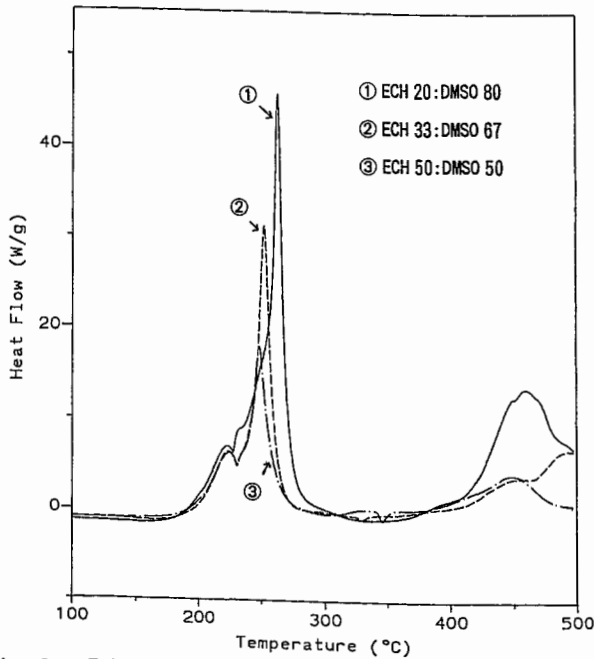


Fig. 6 DSC curves for ECH/DMSO mixtures normalized with the amount of ECH.  
ECHの単位重量当たりで表した ECH/DMSO 混合液の DSC 曲線

さらに、Fig. 6は、ECHとDMSOとを20対80、33対67及び50対50の重量比で混合した液のDSC曲線を、それぞれECHの単位重量(1g)当りに換算して示したものである。二段目の発熱ピークがECHに対するDMSOの割合が大きくなるほど高温側に移動し、ピークも高くなるのに対し、一段目の発熱ピークは、DMSOの割合が変化しても影響を受けていない。したがって、この一段目の発熱ピークは、ECHとDMSOとの反応によるものではないと考えることができる。

なお、Fig. 3に示したとおり、ECHとDMSOとの混合液における二段目の発熱ピークは、各クロロヒドリン(13DCP, 23DCP, 3CPD)とDMSOとの混合液の発熱ピークが重ね合わされたものであり、ECHとDMSOとの混合割合によってFig. 6の二段目の発熱ピークの位置及び高さ変動するのは、混合割合によって各クロロヒドリンの生成割合が変化するためであると考えられる。

以上の結果から、ECHとDMSOとの混合液のDSC曲線における一段目の発熱は、ECHの分解反応が溶媒であるDMSOの極性の影響によって促進されてECH単独の場合よりも低温側に移動したものであると推定される。

#### 4. 結 言

エピクロロヒドリン(ECH)とジメチルスルホキシド(DMSO)とを混合することによって各成分単独の場合と比較して著しく発熱開始温度が低下し熱危険性が增大する理由を解明するために、モノクロロヒドリン及びジクロロヒドリンとDMSOとの混合液の熱安定性を測定し、さらにECHとDMSOとの混合液への水または塩酸の添加の影響を検討した。

その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) ECHとDMSOの混合液のDSC曲線における二段目の発熱ピークと、クロロヒドリン類とDMSOとの混合液における発熱ピークが同じ温度域にあり、二段目の発熱が一段目の発熱で生成したクロロヒドリン類の熱分解によるものであるという前報での推定が裏付けられた。
- (2) ECHとDMSOとの混合液に、ECHの分解を促進する水または塩酸を加えると一段目の発熱ピークが低温側に移動することから、ECHとDMSOの混合液のDSC曲線における一段目の発熱は、ECHとDMSOとの反応によるものではなく、ECHの分解によるクロロヒドリン類の生成が、DMSOの極性効果によって促進されて低温側に移動したものであると推定される。

なお、今後の課題として、以下を行う必要がある。

- (1) ECHとDMSOとの混合比を変化させたときに二段目の発熱ピークが移動する理由を確認するために、一段目の発熱における各クロロヒドリンの生成割合を測定する。
- (2) 極性の効果を確認するために、無極性溶媒とECHとの混合液の発熱挙動を測定する。

#### 参 考 文 献

- 1) 安藤隆之, 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—, 産業安全研究所研究報告, RIIS-RR-95 (1996), 67-71.

(平成10年2月2日受理)