Research Reports of the National Institute of Industrial Safety, NIIS-RR-99 (2000)
UDC 544.421: 544.45

液・液不均一系における酸無水物の加水分解反応速度の評価

藤本康弘*

Hydrolytic Rate of Acid Anhydrides in Heterogeneous Reaction

by Yasuhiro FUJIMOTO*

Abstract : The Reaction Calorimeter RC 1 has been used to evaluate reaction hazards in laboratories under the batch process conditions-reaction temperature, type of reaction, etc. For the better result of evaluation, the conditions for evaluation are usually attempted to be the same as ones in actual chemical plants as well as possible. But all of the reaction conditions in actual plants may not be safe and available for laboratory evaluation. Some reactions may bring explosions or burnings easily, and may be too toxic to protect normally. In such cases, less hazardous model reactions are useful if their physical and chemical characteristics are roughly similar to the actual reactions. Results using the model need not to show the actual magnitude of reaction hazard, but need to show the trend of the hazard, that is, the evaluation result using one model reaction will be usefull for a variety of reactions.

Neutralization of acetic acid and sodium hydroxide was used as a model reaction for the evaluation of the effect of mode and rate of stirring on the thermal behaviors of exothermic chemical reaction-nitration. The neutralization is rather fast reaction (reaction rate constant of AcOH in benzene and NaOH in water : $k \approx 58 \times 10^{-3} s^{-1}$ at 300 K), so it seems suitable for a model of fast reactions, nitration etc.

In this paper, the rate of hydrolysis of acid anhydrides was evaluated as a candidate of the model reaction with moderate rate. The hydrolytic rates of three anhydrides-acetic anhydride ($C_4H_6O_3$), propionic anhydride ($C_6H_{10}O_3$), and butyric anhydride ($C_8H_{14}O_3$) were measured. The hydrlytic rates were $k=2.8 \times 10^{-3} s^{-1}$ for hydrolytic rate of acetic anhydride at 300 K and $k=1.1 \times 10^{-3} s^{-1}$ for propionic anhydride at 300 K. The rate for butyric anhydride was too small to measure. The hydrolytic rates for diluted anhydrides with benzene were $k=1.3 \times 10^{-3} s^{-1}$ for acetic anhydride at 300 K and $k=0.54 \times 10^{-3} s^{-1}$ for propionic anhydride at 300 K. The experiments show that the hydrolysis of acetic anhydride can be useful for the model with moderate rate reaction.

The re-start experiment of stirring for acetic anhydride of benzene solution was conducted. The operating condition of stirring rate was 40 rpm while dosing acetic anhydride of benzene solution into water, then incresed to 180 rpm. The reaction rate after increasing stirring rate was $k=3.2 \times 10^{-3} s^{-1}$ at 320 K. It is about 50% higher than the rate in the other experiment in which the stirring rate is 180 rpm throughout dosing and aging. This result is a little different from the similar experiment with neutralization. The rate of re-start was about ten times higher than the normal rate in the neutralization experiment. This shows the severity of the re-start hazard is sensitive to the reaction rate.

Keywords ; Reaction calorimeter, RC 1, Reaction rate, Neutralization, Hydrolysis, Acid anhydride

*化学安全研究部　Chemical Safety Research Division

1．はじめに

化学工場等における爆発・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，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り爆発・火災事故に至った例が少なくない。

化学物質を取り扱う際の爆発火災危険性としては，少なくとも，まず物質そのものが含有しているエネルギー的な危険性の大きさ，及びその物質を用いて行う反応操作に伴う反応危険性の２つに注目する必要がある。物質そのものが含有するエネルギー的な危険性の大きさの評価（熱危険性評価）方法としては，種々の熱分析装置を用いて実験的に評価する方法[1)]が一般的に知られているほか，例えば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，反応装置のスケールアップに絡むものや，停電等による装置の停止に絡むもの等，反応操作に起因して生じた反応の暴走に由来するものが多く見られる。

例えば，黄燐工場において，硝酸による燐の精製反応中に爆発を生じた事故があったが，この原因としては，反応容器の除熱能力が不足していて反応のスケールアップに伴う発熱量の増加に対応できなかった，あるいは反応温度の制御方法が適切ではなかったこと等が考えられ，反応操作あるいはその工程の危険性の事前評価が不充分だったと推察された。

しかし，このような反応暴走の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，評価手法すら必ずしも確立されているとは言えない状況である。

例えば，RC１等の反応熱量計を用いた試験が，評価手法としては有効と考えられるが，実験室内で実際の反応工程で用いられている種々の反応の危険性評価を行おうと考えた場合，反応によっては，その毒性や発火・爆発の危険性の高さからそれぞれに反応に合わせた安全装置あるいは除害装置が必要になってくる。また，バッチ反応工程等，反応の種類が頻繁に変更される工程を評価する場合を考えると，複数のそれら安全装置，除害装置が求められることにもなりかねず，手軽に反応の危険性を事前に評価するわけにはいかなくなってくる。そこで，比較的毒性が低く，また制御の容易な反応を実際の反応のモデルとしてとりあげ，その反応について，反応熱量計を用いて実験室で評価するのが現実的な手段である。そのためには，反応速度の大小や粘度，比重，比熱等の物性が実際の反応に近く，また多相反応なら相分離等もある程度評価できるような反応を各種準備しておくことが望ましい。そこで，ある反応がどのような反応系のモデルとして危険性評価に利用できるかどうかを評価していくことは，反応熱量計を用いた危険性評価手法を今後有効に活用していくために必要欠くべからざるものである。

我々はこれまでに反応熱量計RC１を用いて，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評価した例[3)]や，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の評価例[4)]を報告してきた。本報においては，これまでモデル反応として利用してきた酢酸と水酸化ナトリウムの中和反応に替わるものとして酸無水物の加水分解反応に注目し，その反応の基礎データとして反応速度の評価を行った。

酸塩基の中和反応は，分解反応等の副反応の心配がない組み合わせを選ぶことが容易であり，また廃液処理等の取り扱いも簡単であり，モデル反応としては優れたものである。しかし，欠点としては，その反応速度がかなり速く，またそのコントロールも非常に困難という点があげられる。産業現場において利用されている化学反応には，中和反応のように反応速度の速いものばかりではないので，より速度の遅いモデル反応も求められる。今回酸無水物の加水分解反応に注目したのは，酸無水物の有機鎖の大きさをいろいろ選ぶことで，あるいはまた適当な触媒を利用することで，その加水分解反応の反応速度をある程度自由にコントロールすることが可能と考えられたためである。

ここでは，酸無水物として，無水酢酸，無水プロピオン酸，酪酸無水物の３種類を選択した。この３者の比較で，酸無水物の部分－(C＝O)－O－(C＝O)－が関与する反応の速度はその有機鎖の大きさから，一般的に（速）無水酢酸＞無水プロピオン酸＞酪酸無水物（遅）となることが予測できる。

実験は，まずそれぞれの酸無水物を原液のまま水と反応させた場合を評価し，さらに触媒効果を期待して無機酸（塩酸），無機塩基（水酸化ナトリウム）を水に適当に溶解しておいた場合の反応速度の変化を調べた。また，酸無水物をベンゼンに溶解させて有機層とし，水層と充分に攪拌しながら反応させた場合と，有機層添加時に攪拌を弱めて２層分離させた場合での反応速度の評価も行った。

2．実験と結果

2.1　実験装置

実験は，メトラー・トレド社の反応熱量計 RC 1 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を循環して冷却する低温タンクのふた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）により温度制御を行い，反応温度を一定に保つようにして実験を行った。データの解析により反応熱量，発熱速度，断熱温度上昇等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ので，実験には細心の注意を払う必要がある。

2.2　酸無水物の加水分解

まず最初の実験は，酸無水物の加水分解反応の RC 1 を用いたときの基礎データの収集を目的として，3 種類の酸無水物について，その加水分解反応速度定数及び活性化エネルギーを測定した。

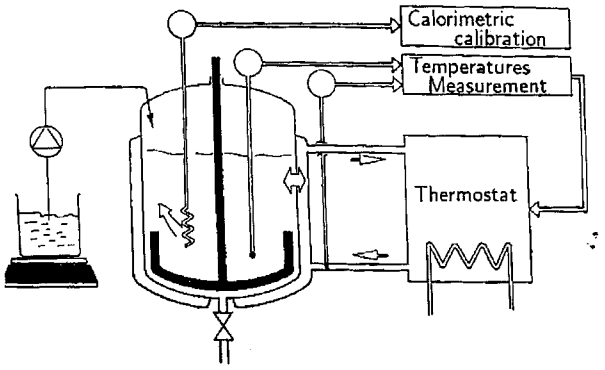

Fig. 1　Schematic showing of reaction calorimeter RC 1.
反応熱量計 RC 1 の概要

反応条件は **Table 1** に示したとおりで，反応容器の温度制御を反応温度一定のモードにして，水を入れた反応容器に酸無水物を滴下し，発生する反応熱の時間変化を測定した。なお，滴下する酸無水物自体の温度は，室温（～300 K）である。また，各酸無水物の分子量は無水酢酸 102.1，無水プロピオン酸 130.1，酪酸無水物 158.2 で，この実験で添加した各酸無水物の重量はそれぞれ一回あたり 30.6 g，39.0 g，47.5 g となる。

320 K における各酸無水物の発熱曲線は，**Fig. 2** のようになる。この実験から，無水酢酸，無水プロピオン酸の加水分解反応に対して，酪酸無水物の反応はこの条件下では非常に遅く，モデル反応としては適さないことが明らかになったので，以下の検討は無水酢酸と無水プロピオン酸の 2 種類についてのみ行った。

RC 1 の結果を用いた反応速度の評価は，以下の考え方で行なった。まず，一般的にある化学反応について，任意の時間 t 経過後の濃度を C，時間 $t=0$ における濃度を C_0 とすると，1 次反応を仮定した場合は以下の式が成り立つ。

$$C = C_0 \times exp\ (-kt) \qquad (1)$$

ここで，発熱量が酸無水物の濃度と比例しているとすれば，

Table 1　Basic experimental conditions for hydrolysis.
加水分解反応の実験条件

Water	:	800 ml
Anhydride	:	0.3mol
Dosing rate	:	0.3mol/10min
Stirring rate	:	180 rpm
Temperature	:	300～340K

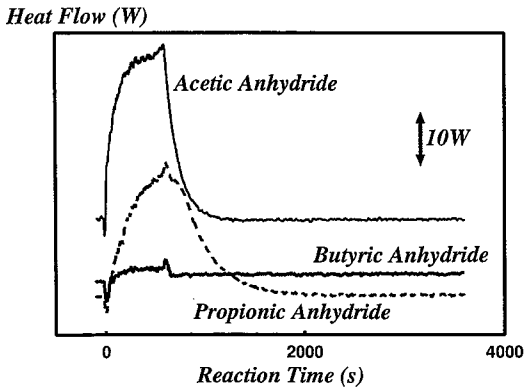

Fig. 2　Heat flow profile curves of hydrolysis of anhydrides. (T＝320 K)
酸無水物の加水分解反応による発熱挙動

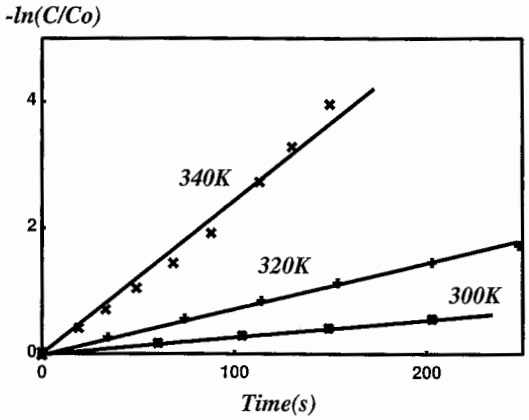

Fig. 3　Hydrolytic rate for acetic anhydride.
無水酢酸の加水分解反応速度

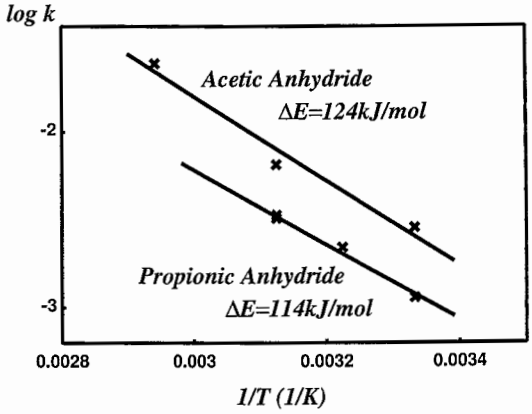

Fig. 4　Arrhenius plots for hydrolysis of anhydrides.
加水分解速度のアレニウスプロット

$$-ln\left(\frac{Q}{Q_0}\right)=kt \qquad (2)$$

となる。したがって，*RC* 1 の測定結果である発熱挙動のデータ（*Heat Flow Profile*）について，酸無水物の添加が終了した時点を $t=0$ として，任意の t から t=∞までを積分してそれぞれの発熱量 Q を求め，$-ln\left(\frac{Q}{Q_0}\right)$ を時間 t に対してプロットすることで，反応速度定数 k を求めることができる。

実際に無水酢酸の加水分解反応でプロットしたものが **Fig. 3** である。340 K のデータは直線からのずれが多少大きいものの，おおむね良好な直線近似ができ，式(1)，(2)によって反応速度の評価が可能と思われる。

さらに，反応速度定数をいくつか反応温度を変えて測定して Arrhenius Plot（**Fig. 4**）で評価すれば，活性化エネルギーΔE を求めることもできる。今回の実験からは，無水酢酸の加水分解反応で ΔE～120 kJ/mol，無水プロピオン酸の加水分解反応で ΔE～110 kJ/mol という値が得られ，両者がほぼ同じであった。

以上の実験から，RC 1 を用いた酸無水物の加水分解反応速度の評価方法がほぼ確立したので，以下反応速度をコントロールするための触媒の検討や不均一系での反応の評価を行った。

2.3　添加物の影響

ここでは，酸無水物の加水分解反応に対する触媒効果が期待できる物質として，無機酸（塩酸），及び無機塩基（水酸化ナトリウム）をあらかじめ水層に加えておいて加水分解反応速度の変化を評価した。例えば無機酸は酸無水物によるアルコールのエステル化反応の触媒として用いられているものである。これらの添加量で加水分解の反応速度をコントロールできれば，酸と塩基の中和反応では評価できなかったいろいろな反応速度での攪拌等の影響評価が可能になる。

反応は，水中に事前に **Table 2** に示した酸塩基を入れておく以外の条件は 2.2 の実験と同一条件で行った。また酸無水物としては，無水プロピオン酸を用いた。

RC 1 の測定結果をみると，塩酸の添加によっても反応速度定数には変化がみられず（**Fig. 5**），また水酸化ナトリウムは中和熱が大きすぎて加水分解反応の速度変化が隠れてしまい（**Fig. 6**），いずれも反応速度をコントロールするという目的に沿うものではなかった。

2.4　不均一系液・液反応

希釈しないで無水酢酸等を水中に添加した場合はすぐ溶解してしまう。中和反応を利用して不均一反応を検討した場合と同様に，ベンゼン溶液にすることで不均一系での反応に酸無水物の加水分解反応を応用することを試みた。反応条件としては，**Table 3** に示すように酸無水物 0.3 mol をベンゼンに溶解して 200 g の溶液とし，10 分間で添加してその発熱量を測定した。

反応速度は，希釈しないで反応させた場合と比較して当然ながらかなり遅くなり，反応速度定数の大きさでみると無水酢酸の場合で約 4 割，無水プロピオン酸の場合で約 2 割の値となった。無水プロピオン酸のベンゼン溶液を用いた場合は，以後の攪拌の影響を評価

Table 2　Extra conditions for tests for catalytic effect.
酸塩基の添加実験の追加条件

Additives	:	HCl 1, 10 mol%
	:	NaOH 0.1, 0.8 mol

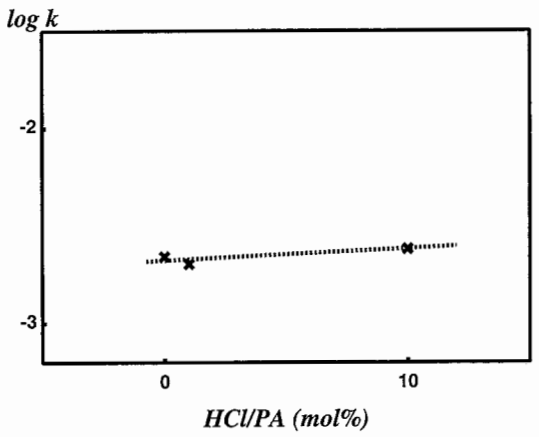

Fig. 5 Catalytic effect of HCl for hydrolysis of propionic anhydride (T=310 K).
プロピオン酸無水物の加水分解反応に対する HCl 濃度の影響

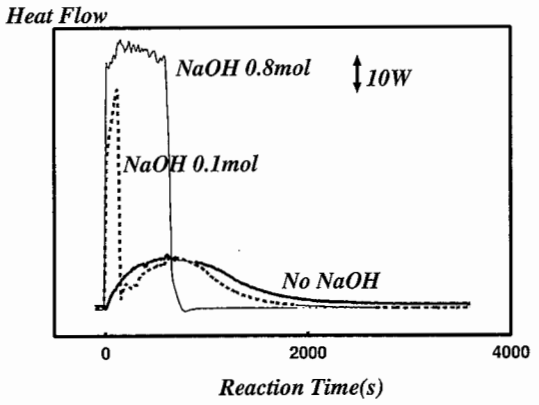

Fig. 6 Catalytic effect of NaOH for hydrolysis of propionic anhydride (T=310 K).
プロピオン酸無水物の加水分解反応に対する NaOH 濃度の影響

する実験に用いるには反応時間がかかりすぎ，モデル反応としての利用は現実的ではない（**Fig. 7, 8**）。

反応速度定数の値を，これまでモデル反応として利用してきた酸塩基の中和反応と比較すると，次のようになる。たとえば反応温度 300 K の場合で，酢酸のベンゼン溶液 200 g（0.5 mol-Bz）と水酸化ナトリウムの水溶液 1 L（1.0 mol-NaOH）を混合した場合，その反応速度定数は，$57.7\times10^{-3}s^{-1}$であるのに対して，酸無水物のベンゼン溶液 200 g（0.3 mol－$(RCO)_2O$）を水中に混合させた場合の加水分解反応速度定数は，無水酢酸の場合で $1.3\times10^{-3}s^{-1}$，また無水プロピオン酸の場合で $0.5\times10^{-3}s^{-1}$である。無水酢酸を希釈せず水中に添加した場合の速度定数でさえも $2.8\times10^{-3}s^{-1}$であり，中和反応と比較すると加水分解反応の速度は，おおむね数%のレベルと言える。

Table 3 Extra conditions for heterogenetic hydrolysis.
不均一系での加水分解の実験条件

Benzene	:	upto 200g with Anhydrides
Dosing rate	:	200g/10min

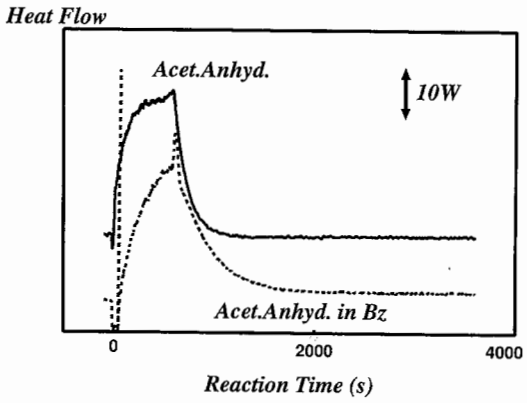

Fig. 7 Heat flow profile curves for hydrolysis of undiluted acetic anhydride and diluted one with benzene.
ベンゼンで希釈した無水酢酸の加水分解時の発熱挙動

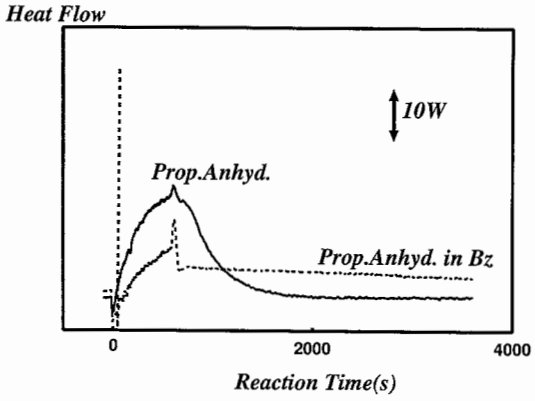

Fig. 8 Heat flow profile curves for hydrolysis of undiluted propionic anhydride and diluted one with benzene.
ベンゼンで希釈した無水プロピオン酸の加水分解時の発熱挙動

なお，それぞれの無水物を用いたときの加水分解反応の活性化エネルギーは，無水酢酸の場合で $\Delta E\sim80$ kJ/mol，無水プロピオン酸の場合で $\Delta E\sim80$ kJ/mol，とほぼ同じ値になった。この値は，希釈せずにそのまま用いて反応させた場合と比較して，ほぼ 7 割程度となる。

次に，攪拌を弱めて 2 層分離させてから再混合して反応させる実験を無水酢酸のベンゼン溶液を用いて試みた。無水酢酸 0.3 mol をベンゼンに溶かして 200 g とした溶液を添加する際には攪拌の回転数を下げて

Table 4　Extra conditions for heterogenetic hydrolysis II.
不均一系での加水分解の実験条件 2

Benzene soln.	:	upto 200g with Anhydrides
Dosing rate	:	200g/10min
Stirring rate	:	40 → 180 rpm

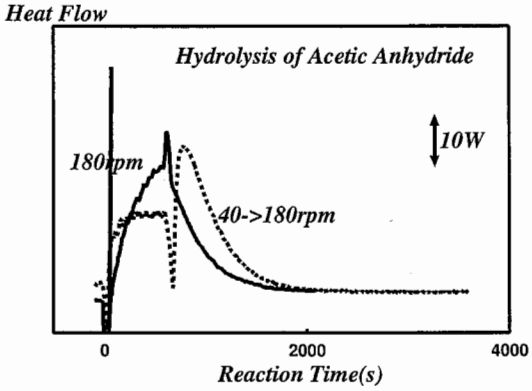

Fig. 9　Heat flow profile curves for hydrolysis of diluted acetic anhyderide with benzene.
ベンゼンで希釈した無水酢酸の加水分解時の発熱挙動の攪拌速度の影響

(40 rpm) 2 層分離させる。添加が終わってから回転数を上昇させて一気に攪拌し (180 rpm)，反応させた。反応条件は **Table 4** に示す。

この場合の反応速度定数は，320 K で $k=3.2\times10^{-3}s^{-1}$ と得られ，回転数をはじめから 180 rpm にして添加した場合の反応速度 $k=2.4\times10^{-3}s^{-1}$ と比べると，その増加の割合は 5 割程であり，それほど大きくはない (**Fig. 9**)。

実際，酸塩基の中和反応をモデル反応として同様の 2 層分離からの再攪拌の影響を過去に実験[3]しているが，その時の Heat Flow Profile の曲線 (**Fig. 10**) と比較することで，反応速度が遅ければ 2 層分離後の再攪拌時の急激な反応の進行による危険性が緩和されていることが分かる。

3．まとめ

液・液不均一系の反応において攪拌が停止した状態で 2 層になり，その後に攪拌されることで反応が急激に開始して暴走反応状態におちいる事態を想定し，攪拌時の混合状態に及ぼす液の物性値の影響を検討するためのモデル反応として，酸塩基の中和反応より反応速度が穏やかな酸無水物の加水分解反応の利用を考え，その反応速度の評価を行った。

まず，無水酢酸，無水プロピオン酸，酪酸無水物を

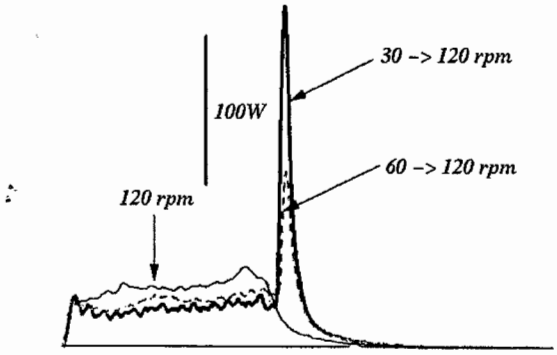

Fig. 10　Heat flow profile curvesfor neutralization of diluted acetic acid with benzene onto NaOH aq.
酢酸のベンゼン溶液を水酸化ナトリウム水溶液に添加した時の発熱挙動の攪拌速度の影響

水中に添加する実験を反応危険性評価装置-RC 1 を用いて行い，その出力から反応速度を評価する方法を検討し，一次反応を仮定することで，反応速度定数や活性化エネルギーを求められることを確認した。例えば無水酢酸の活性化エネルギーは，ΔE～120 kJ/mol となった。

つぎに，酸無水物をベンゼンで希釈して水に添加したときに 2 層分離する状態で，その加水分解反応速度を評価した。その結果無水酢酸の加水分解反応であれば，ベンゼンで希釈した溶液を用いても現実的な速度で反応が進行し，攪拌時の混合状態の危険性評価試験用のモデル反応として利用可能であることが分かった。例えば，酸塩基の中和反応と酸無水物の加水分解反応のそれぞれをモデル反応として，2 層分離後の再攪拌時の急激な反応の進行による危険性を評価すると，反応速度が遅いと再攪拌時の危険性が緩和されることが分かった。

今後は，本モデル反応を，事故を起こした反応のモデルとして利用する再現実験を検討するとともに，ガスを発生する等，違ったタイプのモデル反応の検討を行う予定である。

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，労働省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－，労働省産業安全研究所研究報告，RIIS-RR-90, pp.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，労働省産業安全研究所研究報告，RIIS-RR-95, pp.73～79 (1996)
4) 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 (2), 労働省産業安全研究所研究報告, RIIS-RR-96, pp.45～49 (1997)
5) 若倉正英, 反応熱量計による危険性解析, 安全工学, 28-5, pp. 318～323 (1989)

(平成 12 年 3 月 10 日受理)