

Research Report of the Research Institute  
of Industrial Safety, RIIS-SRR-88, 1989.  
UDC 66.095.81/614.833

## 4. ニトロ化反応暴走事故の再現実験

琴 寄 崇\*

### 4. Reproducing Experiment of a Runaway Incident of Nitration Reaction

by Takashi KOTOYORI\*

**Abstract:** A reproducing experiment of a runaway incident of a nitration reaction was carried out, in which 5-*tert*-butyl-*m*-xylene (hereinafter referred to as BX) was nitrated to 2,4,6-trinitro-5-*tert*-butyl-*m*-xylene (hereinafter referred to as TNBX) in the scale of 1/2,000 amount.

Firstly mixed acid is prepared in the reaction vessel by mixing 195ml of 98% sulfuric acid and 250ml of 98% nitric acid. Then, in accordance with the progress of incident, 49ml of BX is added with agitation onto mixed acid over 3.5 hours. After that, the agitator motor is switched off, but addition of BX is not interrupted, as the result, 28ml of BX is added into the vessel without agitation over 2 hours before the restart of agitation (Fig. 3).

As soon as the agitation is restarted, the temperature of the reaction system rises at once by *ca.* 30 K to about 50°C. It is confirmed by calculation that this temperature increment is due to the heat of the proper trinitration reaction of 24g of BX. After temperature levels of about 50°C has been kept for 1 minute, the system begins a rapid heating phenomenon with a rate of temperature rise of *ca.* 220 K/min, evolving violently yellowish-brown smoke of NO<sub>2</sub>. After the maximum temperature of 127°C has been recorded, a cooling state lasts for about 5 minutes, next a slow heating phenomenon again begins (Fig. 4)

Then the heating behaviours of TNBX itself or (TNBX + mixed acid or others) systems are tested at 130°C (Fig. 5). (TNBX + mixed acid) system shows a heating rate of 1 K per 3 min at 130°C. It is shown that concentrated nitric acid is a powerful oxidizing agent, compared to concentrated sulfuric acid.

After that, the exothermic decomposition behaviour of TNBX itself is examined as a whole with DSC (Fig. 6). Total calorific value of TNBX was found to be 1,043 cal/g. This value sufficiently corresponds to those of high explosives.

Based on the above experimental facts, the progress of the incident has been revealed as follows: When a large amount of BX and mixed acid are suddenly mixed at room temperature in the vessel, the temperature of the reaction system rises to several tens degrees C, since the proper trinitration reaction immediately occurs. But, if excess nitric acid still exists, oxidation reaction of *tert*-butyl group in TNBX molecule begins at these temperature levels by nitric acid with the evolution of NO<sub>2</sub> gas, and the temperature of the system rises to the levels of one hundred and several tens degrees C. After that, at such temperature levels, the more exothermic oxidation reaction of methyl group or benzene ring in the molecules of the above-stated partially oxidized nitration products continues by nitric acid, and ultimately some explosion phenomena may arise in the vessel.

\* 化学研究部, Chemical Safety Research Division

**Keywords;** Runaway reaction, trinitrocompound, nitration, agitation, explosion, mixed acid, nitric acid.

#### 4.1 緒言

工場生産規模におけるニトロ化反応暴走事故は、国の内外を問わず、これまで数多く生じてきたであろうが、この種の事故の概要が比較的詳細に公表された事例として、2,4,6-トリニトロ-5-tert-ブチルメタキシレンの製造工程における災害がある<sup>1)</sup>。

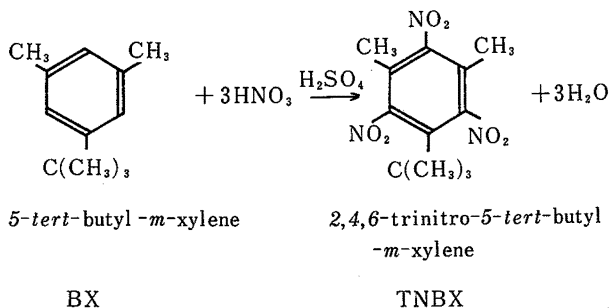
本特別研究において、ニトロ化反応暴走現象に関する一連の研究を実施するに当たり、ニトロ化反応暴走現象なるものの実際の状況を体験・把握するため、内容積 1 l のガラス製反応容器を用いて、1/2,000 量のスケーラにて、上記事故を再現する実験を試みた。本章においては、この実験にて得られた幾つかの知見を記す。

#### 4.2 事故の概要

本例は、常圧（大気開放条件）下におかれたバッチ式反応釜を用いて混酸によるニトロ化反応を実施中、攪拌が止まっていたにもかかわらず、被ニトロ化物である 5-tert-ブチルメタキシレンの滴下が続く、反応釜内でこのものと混酸が二相に分離していた際に、突然攪拌が開始されたため急激な反応が始まって、究極的に釜内にて発火爆発が生ずるといった経過を辿ったものである。

##### (a) ニトロ化工程の概略

2,4,6-トリニトロ-5-tert-ブチルメタキシレン（以下 TNBX と記す）は、



なる工程により、5-tert-ブチルメタキシレン（以下 BX と記す、比重 0.866）をニトロ化して合成され、製品は合成香料として用いられる。

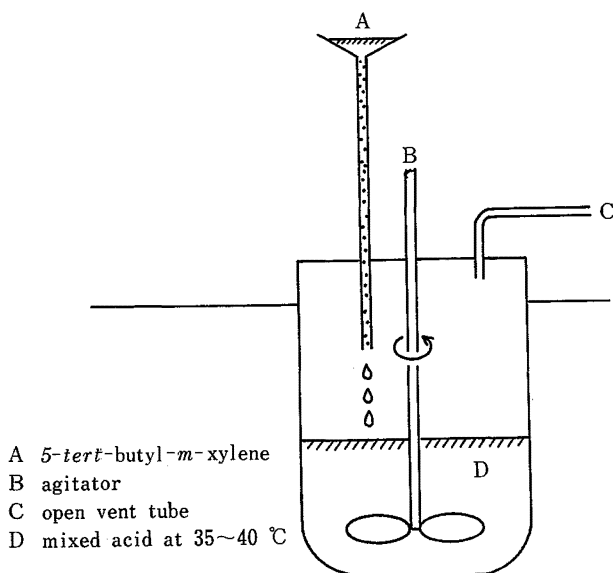


Fig. 1 Schematic structure of the reaction vessel  
 ニトロ化反応釜の図式的構造

反応釜（2階の床に設置、2 m<sup>3</sup>）に混酸〔98%硫酸（d=1.84）720kg に98%硝酸（d=1.52）750kg を加えた混合物（d=1.6~1.7）〕を用意し、攪拌下 BX 360kg を14~15時間かけて、滴下しつつニトロ化を行わせる（Fig. 1）。釜ジャケットを用いる水冷操作ならびに BX の滴下速度を加減することにより、反応温度を30分ごとにチェックしつつ35~40℃に保つ。BX 滴下終了後、98%硫酸300kg を新たに加え、60℃に3時間あまり保ってニトロ化反応を完結させた後、釜内容物の温度を常温にもどす。

##### (b) 事故経過

当日13時より作業員はニトロ化釜に混酸を用意し、13時30分から BX の混酸中への滴下作業を始めた。18時30分に釜内容物の温度が37℃であることを確認した。ついで18時50分ごろ温度チェックに来たところ、釜内温度が34℃となっているのを見て、彼は攪拌機が回っていないことに気づき、急いで BX 滴下用コックを閉め、ついで一旦攪拌機用モーターのスイッチを入れたが、このような場合に突然攪拌を開始すると激しい反応をひき起こすことは教えられていたので、直後、1秒くらいでスイッチを切った。その後、釜の様子をうかがっていると、20秒くらいして釜の排気口から

シューッという音とともに黄褐色の煙が出始めたので、階下に降りて釜下部にあるブローダウン用のバルブを開けようとしたが、その時には黄色い煙が立ちこめていてとてもバルブに近付けず、もう一人の作業員にも声をかけ待避することにした。数分くらいすると排気口からキーンという激しい音とともに大量の白煙が噴出してくるようになった。18時55分ごろ、釜はついにドカーンと爆発し、釜内部は炎上した。爆発に伴い釜蓋は15mほど飛び、釜本体は階下に落ちこんだ (Fig. 1 及び 2)。

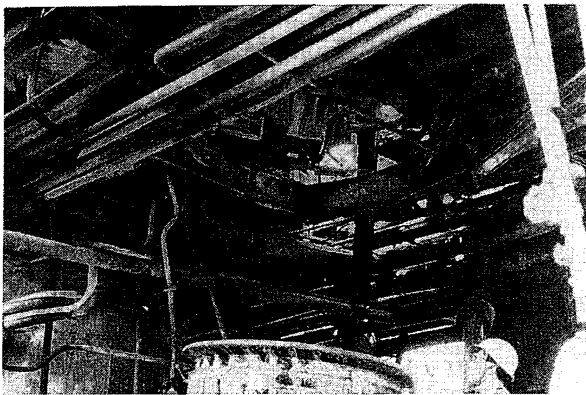


Photo. 1 The vessel propelled down onto the ground floor  
階下に落ち込んだ釜本体

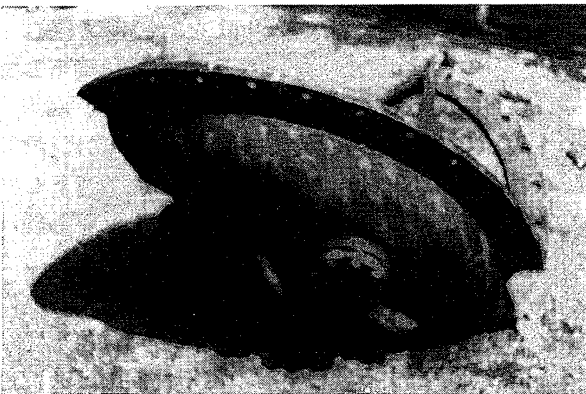


Photo. 2 The vessel lid blown away  
吹き飛んだ釜蓋

(c) 推定事故原因

直接の原因は、攪拌機のモーターが停止している間に BX の滴下が続いたため、釜内は、比重の差により混酸の上に TNBX の結晶が浮き、その上に BX が層状

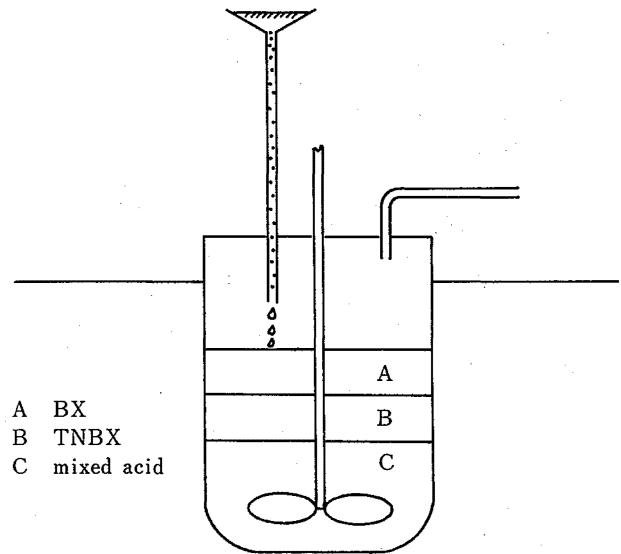


Fig. 2 BX was being added onto TNBX,  
while the agitator was not running  
攪拌停止中、BXの滴下が続く、  
TNBX層の上方に推積

に乗っている、という状況になっていたところへ (Fig. 2)、突然攪拌が開始されたので、一時に大量のニトロ化反応が始まり、換言すれば、発熱反応速度、すなわち単位時間及び単位体積当たりのニトロ化モル数、が急激に増大して釜内容物の温度が上昇し、ニトロ化反応のほか、混酸による酸化反応、TNBXの発熱分解反応などが誘発され、ついにはTNBXそれ自体の発火爆発が引き起こされたことによるものと推定される。

さて、その日作業員は、BXニトロ化作業のほか、BX水洗作業をも同時に担当していた。ところが、水洗缶用の攪拌機のスイッチと事故の起きたニトロ化釜用のそれとは操作室のパネル盤上に隣接して取り付けられていたため (Fig. 3)、作業員は事故発生時より約2時間ほど前に両者を取り違えてしまったらしく、その結果、40~50kgのBXが事故時まで攪拌なしのまま釜内に入っていたと推定されたのである。

問題のスイッチはON、OFFいずれの場合も同一位置にもどり、ONかOFFかを区別するには釜をみるかアンメーターをみるしかない、というまぎらわしいものであって、パイロットランプすらもついていなかった。

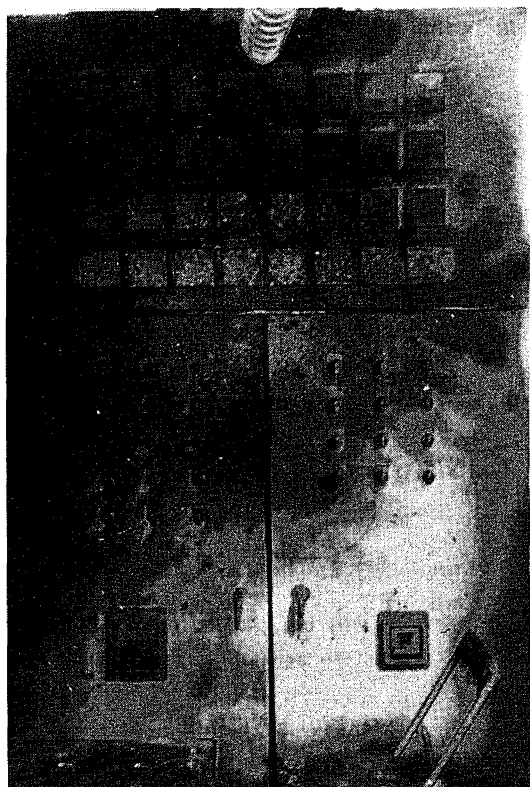


Photo.3 The panel board lay-out of the agitator-switches for the nitration vessel and that for the BX-washing vessel  
ニトロ化釜用の攪拌機のスイッチと水洗缶用のその配置状況

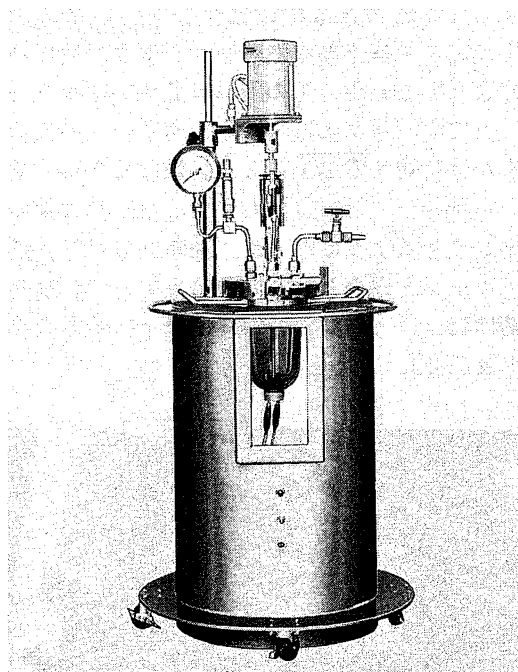


Photo.4 A glass reaction vessel with an inside volume of 1 litre  
1リットル容量のガラス製反応装置

#### 4.3 本事例において確認したい幾つかの疑問点

(a) ニトロ化反応暴走時の昇温速度はどの程度のものであろうか。それと関連して、昇温経過はどのようなものであろうか。反応系の温度は最高何度くらいまで上昇するのであろうか。

(b) TNBXは混酸によって酸化発熱反応を起こすであろうか。その際の昇温速度はどの程度のものか。

(c) TNBX自体の発熱分解性状はどのようなものであろうか。果して、爆発的に分解する可能性があるであろうか。

#### 4.4 実験及び結果

##### 4.4.1 1l規模における再現実験

4.3節において列挙した疑問点を明らかにすべく、内容積1lの、表面に透明電熱皮膜を施した、耐圧ガラス工業(株)製の簡易化学反応装置 (Photo. 4) を用い、1

/2,000量のスケールにて、上記のニトロ化反応暴走事故の再現実験を行った。

##### (a) 反応の要領

98%硫酸195ml, 98%硝酸250mlを常温にて混合すると約38℃の混酸が得られる。これにBXを滴下して行くと直ちに反応して発熱するので、空冷下、滴下速度を加減して(約5秒/滴)、液温を38~40℃に保つ。事故経過に従い、3.5hrsかけてBX 49mlを滴下した後、攪拌を停止し、さらに2 hrs BX 28mlを滴下し続ける。

##### (b) 攪拌停止時の様子

攪拌下ニトロ化反応中は反応液は濁った黄色を呈するが、攪拌を停止すると、下層の澄んだ混酸と淡黄色不透明のTNBX層(油層)に分かれる\*1。

攪拌停止中、TNBX層になおもBXを滴下して行くと、初期にはBXはTNBX中に溶解するが、やがてTNBXがBXによって飽和してしまうと、BX液は褐色に変化しつつTNBX層上に堆積するようになる。しかも、これら混酸上の油相の温度は混酸のそれより高い。つまり、混酸(中の、恐らく硝酸)はTNBX等の油相中を拡散して行き、主としてBXを酸化することがわ

\*1 TNBXの融点は30℃くらいなので、37℃ではTNBXは液状を呈している。従って、「攪拌停止時、TNBXは結晶として混酸の上に浮いていたであろう」という事故直後の推定は正確ではないことになる。

かった。すなわち、攪拌が行われれば、硝酸は、硫酸の共存下、 $\text{NO}_2^+$  (ニトロニウムイオン) を生じてBXのニトロ化反応に主としてあずかることになるが、攪拌が行われないと、硝酸は、硫酸とは独立に、BXに対して酸化剤として働くことになると考えられる (4.2節の実験C及びD参照)。

(c) 攪拌再開 (反応暴走の試み)

攪拌停止後、なおBX滴下を継続して、2時間経った攪拌再開直前においては反応容器内の諸物質は Fig. 3 に図式的に示すようにほぼ4層に分かれて相互に堆積するに至る。

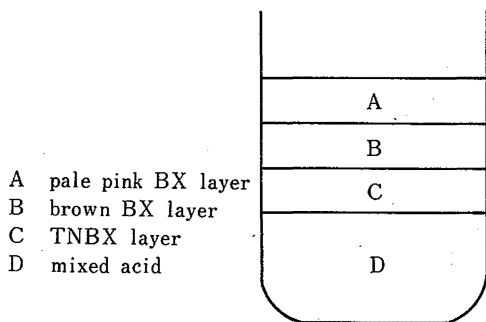


Fig. 3 The situation inside the vessel immediately before the restart of agitation  
攪拌再開直前における反応容器内の堆積状況

	Specific heat (c) (cal/g·K)	Mass (m) (g)	Heat capacity (cm) (cal/K)
H <sub>2</sub> O	1	22	22
TNBX	0.5	121	60
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.33	360	119
HNO <sub>3</sub>	0.41	350	144
			total 345 cal/K

Table 1 Total heat capacity of the reaction mixture immediately after the trinitration of 24g of BX  
24gのBXがトリニトロ化した直後の反応混合物の総熱容量

攪拌開始と同時に液温は直ちに約30K上昇してほぼ50℃となる。

なお、ニトロ化反応を24kcal/molと仮定すると\*2、24gのBXが正常にトリニトロ化してTNBXを生ずる場合の総発熱量は  $(24/162) \times 3 \times 24,000 = 10,666$  calとなる。このカロリー数を、Table 1に示した反応直後に容器内に存在する諸物質の総熱容量 (345cal/K) で割ると、この反応による予想昇温幅は約31Kとなり、上記実測値にほぼ一致することから、反応暴走初期においては本来のトリニトロ化反応が速やかに生ずることがわかる。

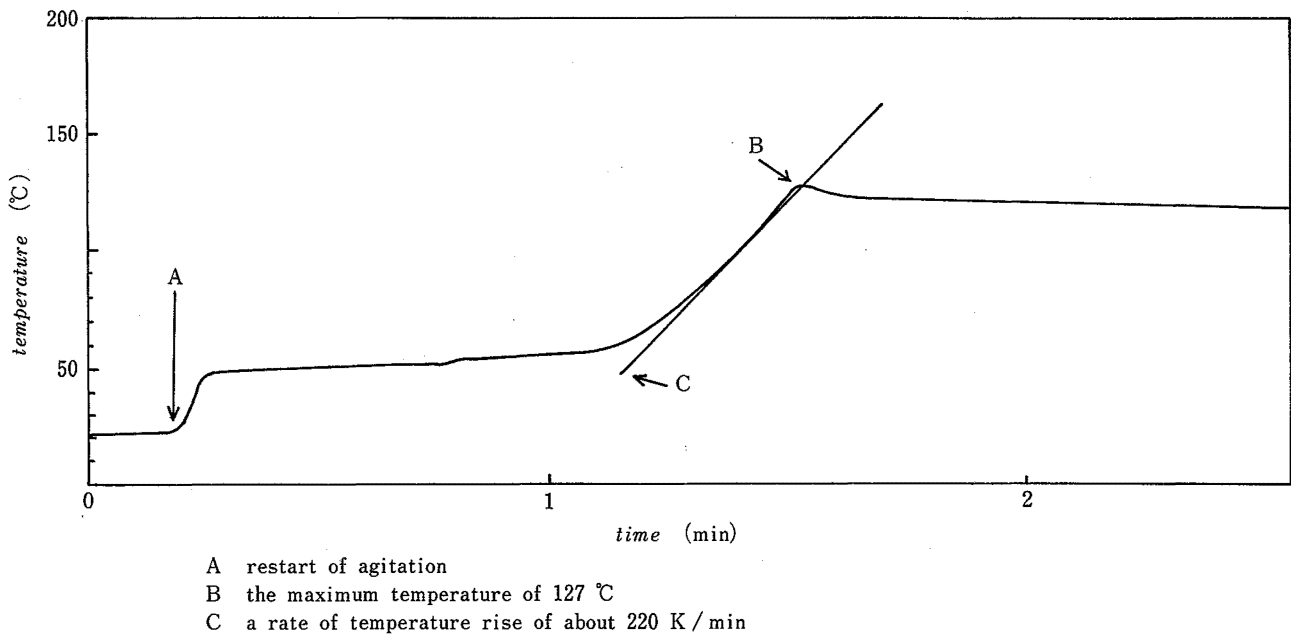


Fig. 4 The temperature record of the runaway reaction system  
反応暴走時の昇温曲線

\*2 トリニトロ化の際の反応熱はモノニトロ化等のそれらに比して一般に小さくなる。

さて、系は、約50℃の温度を保ったまま約1分経過してから、黄褐色の煙(NO<sub>2</sub>)を猛烈に発生しつつ\*<sup>3</sup>、約220K/min程度の急速発熱を開始して、最高温度127℃を記録した後、しばらく放冷状態を示すが、約5分経った後、再び緩やかな昇温現象を呈するようになる(Fig. 4)。

なお、この温度レベルは、反応量が大ならば(断熱条件下におかれるならば)、さらに上昇するであろうと考えられるところであるが、1/20,000量にスケールを下げても、最高到達温度はやはり130℃程度であることを勘案すると、約130℃というこの温度レベルは、放熱効果の関与しない、本質的な到達温度であると考えられる。

#### 4.4.2 TNBXの密封セルSIT

上記1/規模のニトロ化反応暴走事故の再現実験において、反応系は最大130℃程度まで昇温することが示された。そこで、4.3節にて列挙した本再現実験において明らかにすべき疑問点の順序に従い、この温度レベルに加熱された時、TNBXないし(TNBX+混酸)系はどのような昇温挙動を示すであろうかが次の実験課題となる。

TNBX純品\*<sup>4</sup>、またはTNBXと他物質が共存した場合の発熱性状を、断熱条件下130℃にて密封セルを用いるSIT<sup>2,3)</sup>によって、測定した結果をFig. 5に示し、以下に図中にある5種の発熱曲線についての説明を記す。

A: ニトロ化反応暴走直後にサンプリングした、混酸にまみれたままの、TNBX約2g。このものは約1K/3minの昇温速度を示す。

B: (TNBX純品2g+新混酸数滴)。この系もAとほとんど同一の昇温性状を示す。

以上A及びBの実験は、トリニトロ化反応の暴走により約130℃に昇温した時点での釜中の状況を模したものであるが、事故釜中においては、TNBX量に対して相対的にはるかに多量の混酸が存在していたため、実際の昇温速度はここに得られた実験値よりも相当大であったと考えられる。

C: (TNBX純品2g+98%硝酸数滴)。この系の昇温速度は反応開始直後においては遅いが、やがて加速してAやBよりも速やかに昇温するようになる。

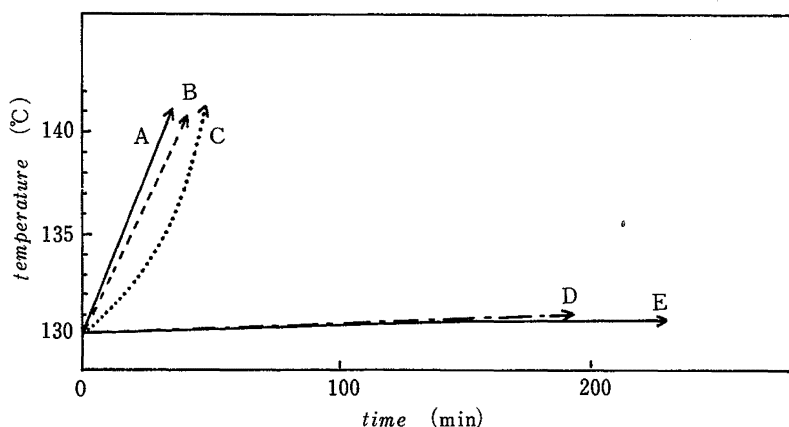
D: (TNBX純品2g+98%硫酸数滴)。この系の昇温速度は極めて遅い。

以上C及びDの実験から明らかになったことは、濃硫酸は有機物に対する酸化能力が濃硝酸に比して極めて弱いこと；一方、濃硝酸は強力な酸化剤であること；すなわち、混酸といっても、それを形成する二成分のうち、有機物に対する酸化反応に主としてあずかるのは硝酸であること；である。

E: TNBX純品2g。このものは130℃程度の温度レベルではほとんど分解せず、従って昇温現象もみられないことがわかった。

#### (e) TNBX純品の発熱分解性状

4.3節において最後の疑問点として挙げた「TNBX自体の発熱分解性状」は全体としてどのようなものなのか、Dupont社製910型DSCを用いて測定してみたところ(Fig. 6)、TNBXの発熱開始温度は294℃、発熱ピークの数、鋭く立ち上がった形状の、1箇所のみであって、そのピーク温度は346℃、全発熱量は1,043



- A ca. 2g of TNBX smeared with mixed acid
- B 2g of TNBX + several drops of new mixed acid
- C 2g of TNBX + several drops of 98% nitric acid
- D 2g of TNBX + several drops of 98% sulfuric acid
- E 2g of pure TNBX

Fig. 5 The heating behaviours of TNBX and its TNBXの発熱性状

\*<sup>3</sup> 硝酸を作用させた時、NO<sub>2</sub>ガスが発生するならば、それは硝酸が酸化反応を行っていることの証左である。

\*<sup>4</sup> 当所において正常な条件において合成したもの。GC-MSにより MW=297であることを確認済。

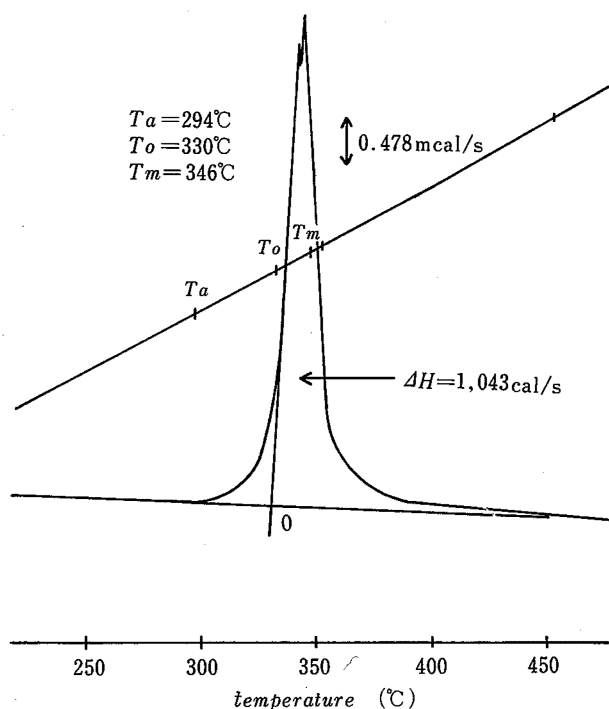


Fig. 6 DSC of pure TNBX in Ar at 500psi  
TNBX純品の発熱分解性状

cal/gであった。ちなみに、同一装置、同一条件にて、1,3,5-トリニトロベンゼンの発熱量が1,100 cal/g、2,4,6-トリニトロフェノール Na 塩のそれが808 cal/g、なる結果が得られていることから、TNBXの上記の発熱量は化合爆薬類のそれらに優に匹敵する数値であることがわかる。従って、TNBX 自体には、300°C近くまで熱せられることがあると、爆薬のように激しくかつ強力なエネルギーをもって爆発する十分な可能性が存在することが明確にされたことになる。

以上の諸実験事実をまとめて次のように整理することができる。TNBX そのものは、130°Cでは全く分解せず、約290°Cに達して初めて発熱的に分解し始めるという、比較的安定な物質であるといえるが、混酸が共存するとその挙動は一変し、約50°Cにおいて既に、TNBX 分子中に存在する。恐らく *tert*-ブチル基等の、酸化されやすい原子団に対する、酸化反応が始まり (TNBX+混酸) 系は急速に昇温するに至る。一方、この同じ系は、130°Cにおいては、3分で約1 K程度の速度で昇温する挙動を示すことから、この位の温度レベルになると、TNBX 分子中のメチル基や、更に

は、ベンゼン核に対する酸化分解反応も開始されるように考えられる。すなわち、ニトロ化反応の暴走といっても高温領域に至るまでニトロ化反応のみが生じて昇温するのではなく、(被ニトロ化物+混酸)の混合系の温度が50~60°Cに達すると、混酸中の硝酸によるニトロ化生成物の酸化(燃焼)反応が始まり、その結果、究極において系の温度が二百数十°Cに達すると、酸化TNBXの発火爆発反応が生ずるに至るものと考えられるのである。

#### 4.5 結言

ニトロ化反応を実際に暴走させてみたところ、反応系の温度は、一般に想像されているほど、大幅に上昇するものではないことが示された。本例の場合、それは攪拌再開後1~2分してから最大130°Cに達する程度であった。ともかく、釜内に過剰のBXと混酸を共存させておいて突然反応を開始した場合、系は直ちに本来のトリニトロ化反応をおこすことによって数十°C程度に昇温するが、なお過剰の硝酸が存在すると、続いて、二酸化窒素ガスの発生を伴う、硝酸によるニトロ化生成物中の *tert*-ブチル基等の酸化反応が始まることにより、百数十度の温度に昇温した後、引き続きこの温度条件下で、上述のように部分的に酸化された、ニトロ化生成物の硝酸による、メチル基やベンゼン核に対する、更なる酸化発熱反応が続行し、場合によっては、究極的に釜内において発火爆発現象がもたらされる場合も生じ得る、というような過程を経ることが明らかにされたといえる。

ニトロ化反応促進のためには硝酸に硫酸が共存していることが必要であるが、ニトロ反応の暴走をおこさせるためには反応系内の硝酸濃度はできるだけ大なる方がよいといえる。

換言すれば、ニトロ化反応暴走事故を防ぐには、大過剰の被ニトロ化物に対して、硝酸濃度を常に、(ニトロ化反応に必要な最小限濃度←→ゼロ濃度)の間に抑えることにつきていえる。

すなわち、最も安全なニトロ化のあり方としては、大過剰の被ニトロ化物に対し、少量の混酸を攪拌下添加してニトロ化を行わせた後、系内の硝酸がニトロ化反応に費やされることによってその濃度がゼロに近付いたことを見極めたのち、再び少量の混酸を添加する、という風に作業を実施することによって、このような進め方なら、反応の暴走は起こりようがないこと

になる。

本例におけるように、トリニトロ化物を合成する等のために、止むを得ず、大過剰の混酸中に少量の被ニトロ化物を添加する作業を行う場合には、攪拌機の停止警報装置を設置すると共に、それと連動する原料滴下停止装置を設置したり、あるいは遠隔操作方式の緊急排出設備を設ける等の、十分なコントロール体制を調えることが必要となる。

(平成元年 6 月 12 日 受理)

#### 参考文献

- 1) 原 省吾, “攪拌のミスによる爆発”, MOL, 昭和55年 8 月号, p.42.
- 2) 琴寄 崇, “化学薬品類の限界発火温度”, 産業安全研究所研究報告, RIIS-RR-87, p.103.
- 3) T. Kotoyori, “Critical Ignition Temperatures of Chemical Substances”, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2, 16 (1989).