

Research Report of the Research Institute
of Industrial Safety, RIIS-SRR-88, 1989.
UDC 547.552/66.048/614.833

6 塩素化芳香族アミン類の蒸留事故原因に関する研究

琴 寄 崇

6. Study on the Cause of Distillation Incidents of Chlorinated Aromatic Amines

by Takashi KOTOYORI*

Abstract; Chlorinated aromatic amines are used as intermediates for synthesis of a variety of medical and pharmaceutical products or agricultural chemicals. Amines of this kind are purified by vacuum distillation after synthesis.

Chlorine-containing organic compounds such as chlorinated aromatic amines have inherent property of partly decomposing, if heated for distillation, *etc.*, to liberate hydrogen chloride (HCl) and give HCl salts of amine proper or dehydrochlorinated amines or tar (*i.e.* amine polymer, high molecular weight-addition products of various amine residues which arise by dehydrochlorination reaction of the amine proper; amine polymer exists partly also in the form of HCl salts). These decomposition products are hereinafter referred to as amine-HCl salts in the lump.

If the normal temperature inside the vessel should have been slightly exceeded, in the process such as distillation, due to failure of temperature control, *etc.*, the decomposition reactions are remarkably promoted. And if operators on duty are not aware of the abnormal situation occurring in the vessel, the inside temperature gradually gets higher, since the dehydrochlorination-polymerization-neutralization reaction proceeds slightly exothermally as the overall process.

On the other hand, HCl thus formed, unless measures such as alkali addition to the crude product have been taken in advance, reacts with metallic structure of the vessel or with metallic catalysts, which have been carried through to the distillation stage together with the crude product, to give metallic chlorides. Since these metallic chlorides, *e.g.* FeCl₃, exerts in most cases powerful catalytic effect on the decomposition reactions of amines of this kind, the reactions are greatly accelerated as the chlorides are formed. In the final stages, the contents in the vessel changes largely into amine-HCl salts and the temperature inside the vessel rises also by a large margin at the same time.

When a temperature of two hundred and several tens degrees centigrade is reached in the vessel, dissociation reaction of amine-HCl salts into free amines and gaseous HCl suddenly commences. In other words, explosive HCl-liberating reactions take place suddenly over a certain temperature level in the vessel, and thus, burst incident of distillation plant or environmental contamination incident due to blowing-off of chlorine-containing contents is brought about (Ref. 1).

Two incidents occurred in Japan from 1973 on to 1975. In each case, the batch distillation vessel burst due to abnormal increase in temperature and pressure in the vessel accompanied by blowing-off of the contents, during vacuum distillation of a substance belonging to chlorinated aromatic amines. Those were 4-chloro-2-methy-aniline (m.p.30° C, b.p. 240° C, hereinafter

*化学研究部, Chemical Safety Research Division

referred to as CMA) in one case, and 3,4-dichloroaniline (m.p. 71.5° C, b.p. 272° C, hereinafter referred to as DCA) in the other case.

The above-mentioned dangers which may happen in vacuum distillation of chlorinated aromatic amines are the ones inherent in amines of this kind. So it is thought to be reasonable to consider these phenomena in the lump. Thus in this paper, firstly the two incidents are outlined; next, phenomena observed in common in distillation incidents of amines of this kind are stated; then a series of experimental informations concerned are showed; finally incident-preventive measures based on those informations are mentioned.

Keywords; Chlorinated aromatic amine, distillation, dehydrochlorination reaction, hydrogen chloride, gas liberating reaction, burst, vessel, incident.

6.1 研究の背景

塩素化芳香族アミン類は医薬品類の合成原料の一種であるが、これらは合成後減圧蒸留によって精製される。その際、蒸留温度管理の失敗等により、槽内が僅かに高温側に傾くことがあると、この種の物質が本来有している、塩酸 (HCl) を脱離する反応が促進され、当該アミンやその脱塩素ないし脱塩酸生成物 (アミンポリマーと呼ばれるアミン残基同士の高分子量付加生成物を含む) 等の塩酸塩からなるアミン塩酸塩類が生成する結果となる。こうして生じた塩酸は、アルカリ共存等の対策がとられていないと、槽の材質や合成に用いられた後蒸留液に随伴してくることのある金属触媒等と反応して金属塩化物 (例えば FeCl_3 や CuCl_2 など) を生ずるが、これら金属イオン類は塩素化芳香族アミン類の脱塩酸分解重合反応に対して強力な促進 (触媒) 作用を示すことが多いため、この反応は大いに加速され、結果として蒸留槽の内容物はほとんどアミン塩酸塩類に変質してしまうまでになる。

一方、この脱塩酸分解重合反応は僅かながら発熱反応なので、作業員らが異常事態の生じたことに気付かずにいると、槽内は次第に高温となっていく。究極において槽内温度が二百数十℃に達すると、これらアミン塩酸塩類は爆発的に塩酸ガスを放出する反応を生じ、槽内圧が高まることにより、蒸留装置等を破裂させ、また塩素含有内容物の噴出による環境汚染事故等をもたらす結果となる^{1)~4)}。

上述のように、この種のアミン類の蒸留の際の爆発に至るまでの反応過程については相当程度理解が深められているものの、なお、

- a. 百数十℃の蒸留温度において Cu^{++} や Fe^{+++} イオンが共存すると、塩素化芳香族アミン類は本当に発熱的に分解するであろうか。もしもそうであるとして、その発熱速度はどの程度のものか、果たして、事故の際の実際の時間経過に一致するものであろうか；
- b. 塩素化芳香族アミン類の塩酸塩は二百数十℃において爆発的に分解して塩酸ガスを放出するが、その反応機構はどのようなものであろうか；
という二つの、実験的に説明を要する、課題が未だ残っている。

そこで本報においては、まず上記二つの課題に応えるためにいくつか行った実験の概要と得られた知見を記し、ついで、それらに基づいて明らかにされたこの種の事故の根底に横たわる化学的諸現象について述べることにする。

6.2 実験及び結果

6.2.1 CMA-金属化合物系の断熱条件下における発熱挙動

塩素化芳香族アミン類の脱塩酸反応は170℃付近から徐々に生じ始めることが知られているが、フラスコ程度の試料量ではこの反応に伴う明瞭な温度上昇は検知されない。

ともかく、この分解反応にかかわる発熱反応としてはアミン類の塩酸塩生成反応 (中和反応) ならびにアミン残基同士の重合反応、一方、吸熱反応としてはアミン類からの塩素ならびに水素原子引き抜き反応等が考えられる訳であるが、overall の過程としてはわずかながら発熱的に推移するのであろう。そこで、もしも系がスケール効果等により断

熱的に保持されているならば、系内は次第に昇温して行く可能性が存在することとなる。

そこで、断熱型の自己発熱過程記録装置を用いて⁹⁾、4-chloro-2-methylaniline (以下、CMA) -金属化合物系について、個々の混合物をガラスセル中に密封し170℃にて断熱条件下におけるそれぞれの発熱挙動を測定した⁹⁾。その結果、CuCl₂のみCMAの発熱的脱塩酸分解重合反応を著しく促進することが明らかとなった (Fig.1)。Cu⁺⁺イオンを含むその他の物質、例えばCuBr₂やCuSO₄、もCuCl₂のそれと全く同様な促進効果を示すことから、実際に触媒効果を有する物質はCu⁺⁺イオンであることがわかる。

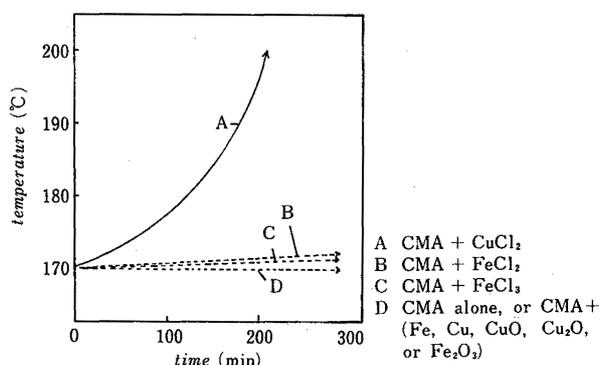


Fig.1 Adiabatic heating curves of CMA-metallic compound mixtures.

CMA-金属化合物系の断熱発熱軌跡

ともかく、170℃程度の蒸留温度レベルにおいてCMAに、このものの事故当時と同様、Cu⁺⁺イオンが共存することがあるならば、槽内温度は次第に上昇して行き、2~3時間内に二百数十℃に到達する可能性は十分存在することが立証されたことになる。記録されたこの昇温速度はCMAの事故における実際の時間経過に極めてよく一致している。

6.2.2 DCA-FeCl₃系の断熱条件下における発熱挙動

一方、同じく塩素化芳香族アミン類に属する3,4-dichloroaniline (以下、DCA)もCMAの場合と全く同様な蒸留事故をおこしたことが知られている²⁾。DCAに対する分解触媒となった物質はFeCl₃であることも明らかにされているので、DCA-FeCl₃系についても、前節と同様、断熱条件下における発

熱挙動を測定することとした。

その結果、事故の発端となった温度レベルである190℃において、DCA-FeCl₃系は事故経過に一致する昇温速度を示すことが確認された。

なお、Cu⁺⁺イオンはDCAの事故の共存物質ではないが、CMAに対して発揮したこのイオンの強烈な触媒効果に鑑み、DCAについてもCu⁺⁺イオンの触媒効果の程度をチェックすることとした。その結果、Cu⁺⁺イオンはやはりDCAの発熱的脱塩酸分解重合反応に対してFe⁺⁺⁺イオンよりはるかに強力な触媒効果を及ぼすことが観察された (Fig.2)。

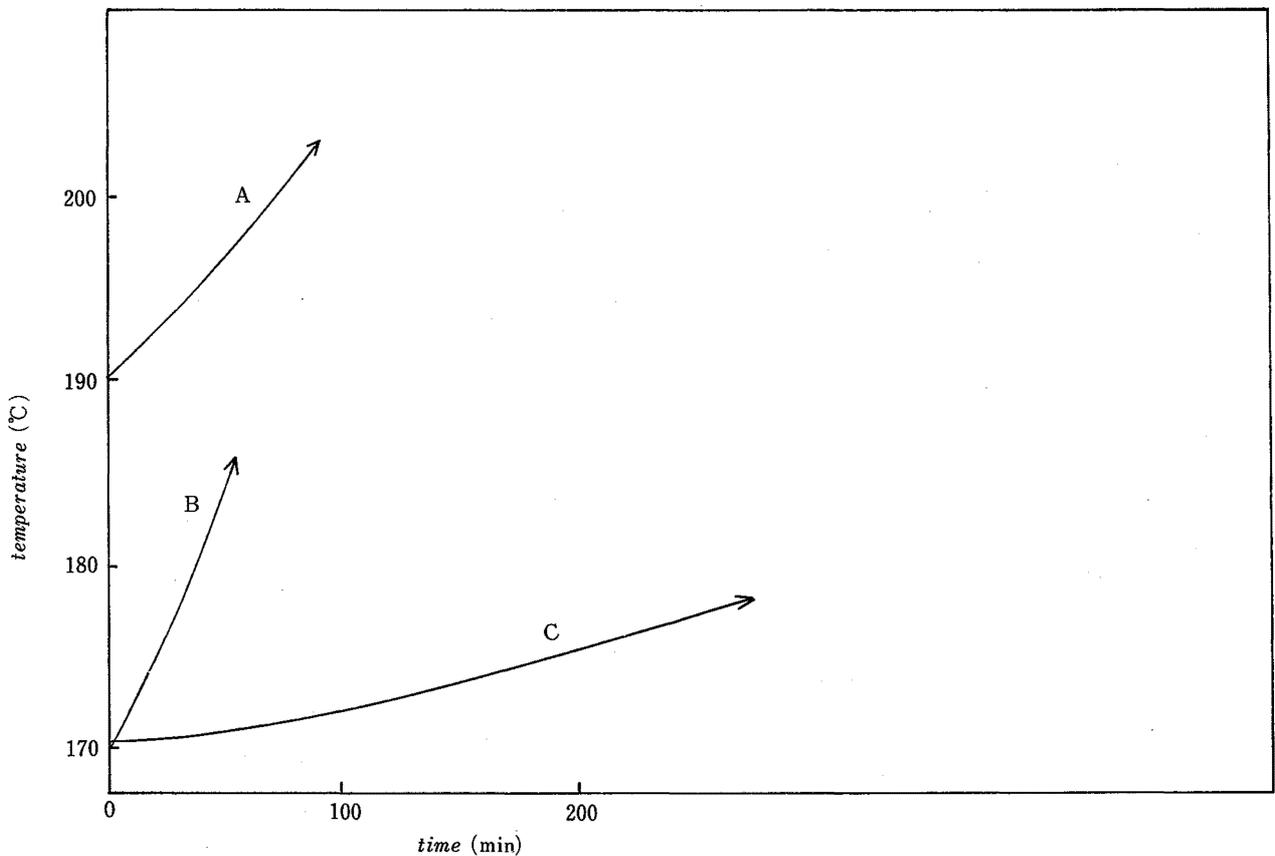
6.2.3 密封ガラスアンプル中における芳香族アミン塩酸塩類の加熱実験

二百数十℃において生ずる塩素化芳香族アミン類の塩酸塩の、爆発的な塩酸ガス発生を伴う、分解反応機構を解明するために、アニリン塩酸塩、o-トルイジン塩酸塩及びCMA塩酸塩のような、簡単な分子構造をもつ芳香族アミン塩酸塩を、各々真空のガラス管内に封じた後、295℃の塩浴に20分間浸漬して加熱する実験を行い、その後、AgNO₃水溶液中においてアンプルを破碎することにより、発生ガス及び加熱後の固体を分析するとともに芳香族アミン塩酸塩類の分解前後の挙動を観察した (Fig.3及び4)。以下にその大要を記す。

アニリン塩酸塩の融点は198℃であるが、これを封入したアンプル底を295℃の塩浴表面に触れさせると、アニリン塩酸塩は融解することなく、直ちに昇華してアンプル内壁のさらに上方の冷所に移動して析出する挙動を示す。そこでアンプル全体を塩浴中に漬け、所定時間後引き上げてみると、アンプル底に淡黄色の液体 (遊離のアニリン) が存在しているのが認められる。そのままアンプルを室温まで冷却すると、この液体は白色の結晶 (分析の結果、アニリン塩酸塩と判明) になる。ついで、このアンプルをAgNO₃水溶液中にて破碎すると、音 (アンプル内が加圧状態にあったことを示す) も泡 (H₂, N₂等の発生を示す) も生ぜず、白色沈殿 (すなわち、AgCl, 塩酸発生を示す) も僅かな量でしかない結果が得られた。

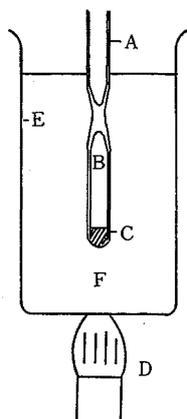
o-トルイジン塩酸塩も、アンプル底を浴面に触れさせた時、昇華することなく泡 (HClガス) を発生しつつ融解する点以外は、アニリン塩酸塩とほとんど同様な挙動を示す。

CMA塩酸塩 (白色) は295℃では融解しないの



- A DCA + FeCl₃
- B DCA + CuCl₂
- C DCA + FeCl₃

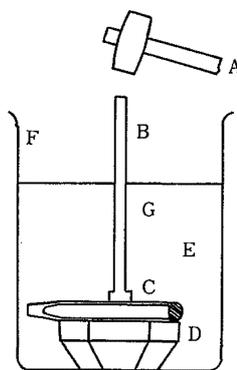
Fig. 2 Adiabatic heating curves of DCA-metallic chlorides mixtures.
DCA-金属塩化物系の断熱発熱軌跡



- A sealed glass ampule
- B the space is vacuum before the heating test and is filled with HCl gas after the melting of the salt.
- C amine-HCl salt melts, when heated, with bubbling, which means liberation of HCl gas, and changes into pale yellow liquid.
- D gas burner
- E stainless steel beaker
- F salt bath

Fig. 3 Heating test of aromatic amine-HCl salts in sealed glass ampules.

密封ガラスアンプル中における芳香族アミン塩酸塩類の加熱実験



- A hammer
- B glass bar
- C sealed glass ampule
- D agate mortar, used as an anvil at the moment of crush, white smoky precipitates are observed in the solution, but no bubble is observed. This means that only HCl gas is formed, and any other gases such as H₂ or N₂ are not formed.
- F glass beaker
- G aqueous AgNO₃ solution

Fig. 4 Crushing experiment of sealed glass ampule in an aqueous AgNO₃ solution.

硝酸銀水溶液中における密封ガラスアンプルの破碎実験

で、浴温を340℃とした後、アンプル全体を塩浴中に漬け、所定時間後引き上げてみると、アンプル底に黒紫色の液が存在しているのが認められた。そのままアンプルを室温まで冷却すると、この液体は黒紫色の固体（分析の結果、CMA 塩酸塩ではなく、高分子量かつ複雑な構造をもつアミンポリマーと判明）となる。ついで、このアンプルをAgNO₃水溶液中にて破砕すると、強烈な音を発すると同時に、透明なAgNO₃水溶液は一瞬にして白色の液（すなわち、AgClの沈殿によって水溶液全体が満たされたことを示す）と化す。ただし、泡はみられない。

つまり、CMA 塩酸塩は340℃に加熱されることによって融解しHClガスを発生するが、一方、一旦遊離したアミンもあまりに高温のため分解重合してタール化し、全体として塩基性が減少すると同時に、核置換の塩素原子まで脱離して（質量分析により確認）HClガスに変化するため、内容物を封じたまま室温に戻した際、ガス状で存在するHClが相当量残存する結果となるものと考えられる。

以上の知見を総合すると、芳香族アミン類の塩酸塩の熱分解に関して次の(a)~(e)項にわたる諸事実が存在することがわかる；

(a) 芳香族アミン塩酸塩類に属する物質は、その融点以上に熱せられると、HClガスを爆発的に発生しつつ、遊離の当該アミンに戻る。

例えば、 $C_6H_5NH_2 \cdot HCl \longrightarrow C_6H_5NH_2 + HCl$

(b) しかし、封じたままアンプルを室温まで冷却すると、一旦遊離したアミンはHClガスを吸収して再び元の塩酸塩に戻る。

(c) この解離反応が生じた時に、密封アンプル中に発生するガス量は、100kgf/cm²オーダーの圧力がもたらされる程のものである。

例えば、2.5ml (= 2 g = 1.13 × 10⁻²モル、比重=0.8と仮定して) のCMA塩酸塩を5 ml のガラスアンプル中に封じて300℃に加熱した時に、アンプル内にて達し得る圧力は次のように計算される：

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1.13 \times 10^{-2} \times 0.082 \times 573}{5 \times 10^{-3}} = 106 \text{atm.}$$

注. アンプル内の正味の空間は実際には、遊離した液体アミンが存在するために、5 mlより少ないので圧力は106atmよりはずっと高くなる可能性がある。

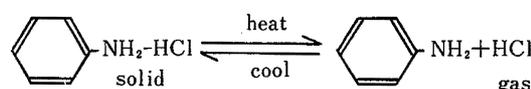
(d) 生成するガスはHClのみであり、H₂やN₂のような、その他のガスは生成しない。

(e) N₂ガスが生じないという事実はN原子が分子骨格の一構成員としてアミンポリマー中に残存していることを示すものである。

かくして、二百数十℃の温度レベルで生ずる、芳香族アミン塩酸塩からのHClガスの爆発的解離反応が蒸留槽の破裂事故をもたらす直接の原因であることが明らかにされたことになる。

6.3 まとめ

アミン塩酸塩として固化していたHClガスが密閉空間において解離することによって突然気化すれば途方もない圧力をもたらすことになる。



揮発性の弱酸または弱塩基の塩は熱時その成分である酸ないし塩基に可逆的に解離する性質を有している。この事実がこの種の事故の根底に横たわる化学的現象である。

(平成元年6月12日 受理)

参考文献

- 1) L. Bretherick, "Handbook of Reactive Chemical Hazards", Butterworths, London, 3rd ed., 1985, p. 1530.
- 2) 琴寄 崇, "塩素化芳香族アミン類の蒸留危険", 安全工学, 21, 107(1982).
- 3) 琴寄 崇, "異常反応に基づく一災害事例の研究", 産業安全研究所技術資料, TN-74-5 (1974).
- 4) T. Kotoyori et al., "Explosion during Distillation of 4-chloro-2-methylaniline", J. Hazardous Materials, 1, 253(1975/76).
- 5) T. Kotoyori et al., "An Adiabatic Self-Ignition Testing Apparatus", Thermochim. Acta, 67, 35(1983).
- 6) 琴寄 崇, "化学薬品類の限界発火温度", 産業安全研究所報告, RIIS-RR-87, p.103(1987).