

断熱容器を用いたイソシアン酸フェニルの混合危険

日大生産工(院) ○ 松本 洋一

日大生産工 吉野 悟, 小森谷 友絵, 坂本 恵一

1. 緒言

化学工場では2種類以上の化学物質の混合または、水や空気などとの接触により有害物質の漏洩や爆発を伴う事故が起きることがある。1984年インドのボパール化学工場では、イソシアン酸メチル(MIC)と水の混合により急激に圧力が上昇・爆発し、有毒なMICが大量漏洩したことで死者数1万5千人に及ぶ大事故となった。¹⁾多大な健康被害および環境汚染をもたらしたボパール化学工場事故のように化学物質の混合による事故は人々に被害をもたらす可能性がある。

化学物質の混合危険性評価手法のひとつにデュワー瓶試験がある。デュワー瓶試験は操作が簡便である一方で、試料量が多く測定時の危険性および測定後の廃棄物処理などの課題がある。本研究では小スケールデュワー瓶を用いた簡便かつ低コストの新規混合危険性評価手法の検討を目的とし、対象物質はイソシアン酸フェニル(Ph-NCO)とした。今回はPh-NCOに純水、メタノール、エタノールおよび1-プロパノールをそれぞれ混合し温度変化の観察、温度上昇速度および反応熱を求めた。また反応熱が既知である水酸化ナトリウム(NaOH)と塩酸(HCl)の中和熱の測定を行った。

2. 実験

Fig.1に断熱試験装置(デュワー瓶 高さ19.0 cm, 内径1.7 cm, 内容量40 mL)の概略図を示した。中和熱の測定には0.5 MのNaOH水溶液と0.5 MのHCl(和光純薬工業製)をそのまま用いた。HCl(15 mL)をデュワー瓶に投入後、NaOH(15 mL)を滴下しK型熱電対を用いて温度変化を観察し、中和熱を求めた。Ph-NCOの混合危険にはPh-NCO(東京化成工業製、純度:

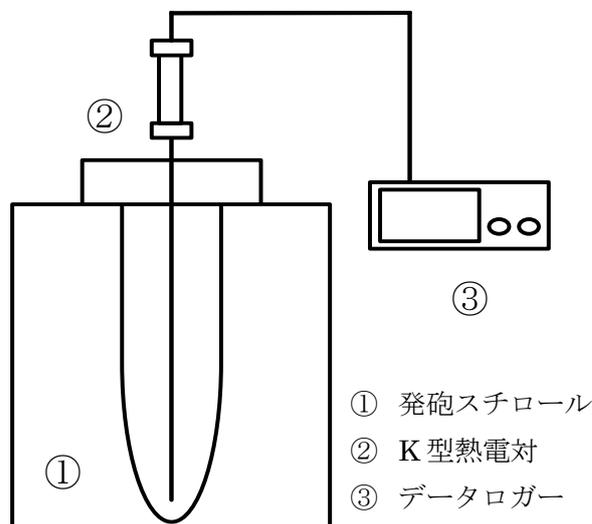


Fig.1 断熱試験装置図

98%),アルコール類(関東化学製、純度:99.5%),純水をそのまま用いた。Ph-NCO(2.38 g)をデュワー瓶に投入後、純水およびアルコール類をそれぞれ任意のモル比で滴下しK型熱電対を用いて温度変化の観察した。Ph-NCO/純水をモル比1/1で混合、Ph-NCO/アルコール類をそれぞれモル比1/1,1/2,1/3で混合したときの最大温度上昇値(ΔT),温度上昇速度および反応熱を求めた。

3. 結果および考察

3.1 NaOHとHClの中和熱

NaOH/HClは混合開始から10 sで急激に温度上昇し、31 sで緩やかな温度上昇が確認された。 ΔT は3.1 °C,中和熱は55.1 kJ mol⁻¹となり、文献値と同等であることが確認された。

Screening of Reactivity of Phenyl Isocyanate Using Dewar Vessel

Youichi MATSUMOTO, Satoru YOSHINO, Tomoe KOMORIYA and Keiichi SAKAMOTO

3.2 純水およびアルコール混合時の温度変化

Fig.2に Ph-NCO と各試料のモル比 1/1 混合時の温度変化を示した。Ph-NCO/純水は混合開始から 688 s まで緩やかな温度上昇が確認され、 ΔT は 0.5 °C、反応熱は 2.62 J となった。Ph-NCO/アルコール類は混合開始から急激な温度上昇が確認された。温度上昇時間メタノール、エタノール、1-プロパノールでそれぞれ 404 s、243 s、237 s となり、 ΔT は 63.9 °C、79.9 °C、105.4 °C となった。これらの結果から Ph-NCO/純水は Ph-NCO/アルコール類と比較すると温度上昇は小さかった。これは Ph-NCO が疎水性のフェニル基を有しており、純水が Ph-NCO と溶液中で分離したためであると考えられる。また Ph-NCO/アルコール類において炭素数増加に伴い ΔT が増加し、 ΔT 到達時間が早くなることから、モル比 1/1 の混合では混合物の疎水性基が温度上昇に影響を及ぼすと考えられる。

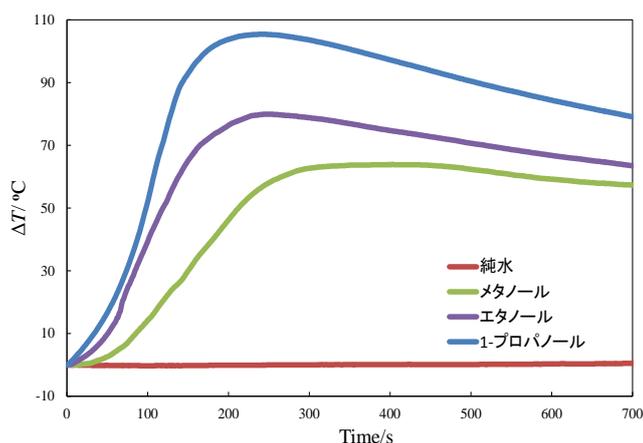


Fig.2 モル比 1/1 混合時における温度変化

3.2 アルコール混合モル比が及ぼす影響

Fig.3 にアルコール混合モル比が温度変化に及ぼす影響を示した。Ph-NCO/メタノールはモル比 1/2, 1/3 の ΔT はそれぞれ 98.6 °C、40.1 °C であり、Ph-NCO/エタノールはモル比 1/2, 1/3 の ΔT は 95.1 °C、24.1 °C となり、Ph-NCO/1-プロパノールはモル比 1/2, 1/3 の ΔT は 121.9 °C、16.7 °C であった。各アルコールのモル比 1/2 の ΔT はモル比 1/1 より高い ΔT を示した。これはアルコール混合量が増加したことで、より多くのイソシアヌ酸フェニルとアルコール類が反応したためであると考えられる。モル比 1/3 の ΔT は、1/1 および 1/2 の混合と比較すると ΔT が低くなった。これは、アルコール混合量増加により熱容量が大

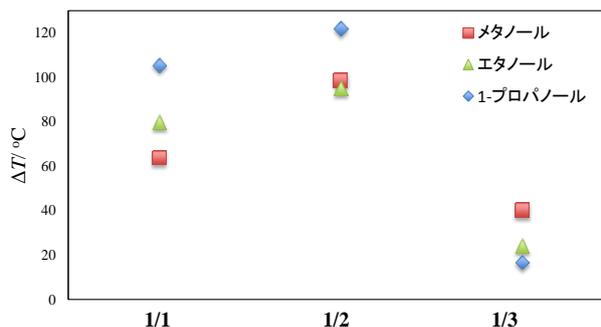


Fig.3 モル比と温度変化の関係

きくなったため温度上昇が小さくなったと考えられる。

3.3 反応熱および温度上昇速度の比較

Table に反応熱および温度上昇速度を示した。モル比 1/1 の混合では炭素数増加に伴い反応熱および温度上昇速度が高くなる傾向を示した。1/2 の反応熱は炭素数増加に伴い高くなり、温度上昇速度は小さくなることが確認された。またモル比 1/3 の結果より、炭素数が多いアルコールは混合量が増加すると炭素数が少ないアルコールより、反応熱および温度上昇速度が小さくなることが確認された。

Table Ph-NCO/アルコールの反応熱および温度上昇速度

Sample	反応熱(J)			温度上昇速度(°C/s)		
	1/1	1/2	1/3	1/1	1/2	1/3
メタノール	339.6	680.7	340.6	0.158	1.616	0.045
エタノール	477.2	780.9	252.3	0.328	1.301	0.089
1-プロパノール	695.1	1156	206.4	0.447	0.864	0.032

4. 結言

小スケールデュワー瓶を用いて反応熱を検出した結果、NaOH/HCl の中和熱は文献値と同等であることが確認された。Ph-NCO は疎水性のフェニル基を有しているため、Ph-NCO/純水は Ph-NCO/アルコールの ΔT より小さくなった。また、Ph-NCO/アルコールの反応熱はモル比 1/2 が最も高い値を示した。

参考文献

- 1) 田村 昌三, 化学物質・プラント事事故例ハンドブック, PP.593-597(2006)