

PSB (Process Safety Beacon) 2018年2月号 の内容に対応	SCE・Net の 安全談話室 (No.140)	化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当:牛山 啓)
	http://www.sce-net.jp/anzen.html	

今月のテーマ:不純物起因の暴走反応
(PSB 翻訳担当:井内謙輔、牛山 啓、竹内 亮)

司会: 今月号は不純物コンタミによる暴走反応がテーマですが、2 件の事故例が示されております。この記事について補足やご意見などがありましたらお聞かせください。

竹内: 1 件目については現在 CCPS で PSB を担当している Hendershot 氏が発表したものですが、事故報告というより事故後にこんなことが起こるということを確認した実験報告に近いもので、有機系残油に水の混入がなければ決まった温度で反応開始するものが、水が混入すると反応開始温度が 100℃低下することがあることを確認した実験レポートです。この事故事例では水分3%が混入していましたが、実験により3%入っていると確かに暴走することが確かめられました。(添付図参照)

渡辺: この事故は水がプロセス内に入るようになっており、システム自体が悪いのではないのでしょうか。

井内: プロセスとベントシステムがつながっているのが怪しいですね。ベントがつながっているとプロセスと呼吸し、プロセスの中で凝縮が起こって遊離水が発生したのだと思います。呼吸を避けるためには、プロセスから常時窒素等のガスを入れ、ベント側からの逆流を避ける工夫が必要です。

山岡: スチームで加温する制御システムが故障して残渣油が高温になったことと、ベントシステム内で残渣油中の水蒸気が凝縮したこととはどういう関係でしょうか。

竹内: 残油に水が混入することを認識していなかったか、認識していたとしてもスチームトレースが 200℃以上あるのでプロセス上問題ないと思っていたようです。ただ、不純物として水が混入することにより反応温度が下がることは誰も知りませんでした。

渡辺: スチームの減圧弁が正常に作動して、スチームトレースの温度をキチンと制御していたら、反応は起こっていないのでしょうか。

澤 : 反応温度は DTA(Differential Thermal Analysis: 示差熱分析)で簡単に調べられます。私も実際にダウ社の農薬プラントでこの経験があり、混入した水分を乾燥機に入れ 20 時間乾燥したところ、120℃では発熱反応は起こらないはずだったのが、実際には爆発が起こって 1 名亡くなりました。事故後 ARC(Accelerating Rate Calorimeter: 断熱熱量計)で測定したらもう少し低い温度から反応することが分かりました。測定法や物質の特性を分かっているという結果になるということを示したものでした。

長安: スチームトレースで温度制御するのは難しいのではないですか。

飯濱: 実際は保温用として使用されていて温度制御はしていないのだと思います。

渡辺: 私のいた所では、トレースの入り口のスチームの圧力を管理(主スチームから減圧、水を少量添加)して温度をキープするということをしていました。実際はトラップのところでは飽和温度になります。

竹内: 今回のケースでは低圧用のスチームのラインに、減圧弁が故障して高圧のスチームがそのまま入ってしまったのではないのでしょうか。

牛山: 普通は減圧後にデスーパーヒーターがあって温度は下げているのだと思いますが、高圧スチームがそのまま入っても配管レーティングの面で安全弁が作動して圧力は一定以上にはならないでしょう。放熱などで飽和温度まですぐ下がるでしょうから、この事例で何故スチーム温度が上がったのか疑問はあります。

長安: 水の混入によって暴走反応温度が 150℃まで下がることが分かっているとすれば、保温用に使用する蒸気としては元圧が 470kPa(約 150℃水の蒸気圧)以下のものを使用すべきだと思います。そうすれば減圧制御系が故障しても暴走反応に至る心配はなくなります。

澁谷: 残油タンクに集められていたので、タンクで反応が進み爆発したのですか。

井内: いや配管が爆発したと記載されています。

山岡: タンク内で反応が進み高温になったとすれば、何故タンクでなく配管が破裂したのでしょうか。

井内： 配管をスチームトレースし、かつ、両端弁で閉め切られ密閉状態にしたことが破裂の原因と思われます。

澁谷： 弁をつける場合は密閉状態にしては駄目ですよという教訓ですね。

牛山： 弁で両端が締め切られる状態になるのは設計上の問題もあったようですね。

澤： つまるところ何度で加熱するべきか決めるために、内部の物質や水分の濃度等しっかり物性を測定しておかねばならなかったと思います。

司会： それでは2番目の事故についてはどうでしょうか。

山岡： この事故が起こった要因は、水のコンタミということですが、本当の要因はタンク車がライニングしていなかったことと、重合防止剤が規定量入っていなかったからで、これは、人為的なミスによる事故という気がします。

竹内： FTA(フォールトトリーアナリシス)で事故を分析してみると原因はたくさん出てきます。ライニングされていないタンク車を使用したこと、重合防止剤が不足していたことも原因ですが、コンタミも原因のひとつです。今回のPSBとしてはコンタミが原因となった事例を紹介したいということだと思います。

井内： 疑問なのは、ずっと使用していたものであれば、当然タンク材質は何を使用し重合防止剤はどれくらい入れるということが規定されているはずで、今回初めて起こった事故ということなら、何か別な起因があるのではないのでしょうか。まったく触れられていないので分かりませんが。

長安： 材質と重合防止剤の不足という二つの要因が重なったのは初めてなのではないですか。

澤： プレコミッショニングのステージでステンレス材はパッシベイト(不動態化)処理後、酸処理することで表面に酸化クロムの皮膜ができ、それが耐食効果を出すのですが、今回この処理がされていない可能性もあります。

三平： この事故はラジカル重合性の高い粗メタクリル酸(MAA)の輸送時に、重合防止剤の添加不足があり、さらにステンレス製タンク車の鉄分が粗製品により溶出して重合開始剤を形成して引き起こされたのだと考えました。タンク車の選定ミスが大きなウエイトを占めていて、管理上の問題と思われました。タンク車など輸送手段の管理は製造部門ではなく、事務系の業務部門(物流等担当)の管轄で行われることが多いので、輸送技術の管理面で抜けが生じたのではないかと思います。輸送品とタンク車の適合材質について運送会社の社員等にしっかり教育していれば防げたと思います。ステンレスは万能の金属と認識されがちで、作業者は大丈夫だと思って進めたのかもしれない。

澤： ライニングしていないというのがパッシベーション処理をしていないという意味ではないのですか。

山岡： 確かにステンレスは不動態皮膜を形成することで耐食性が優れていますが、塩酸や希硫酸のような電離度の高い酸性液に対しては皮膜が溶解するので、ステンレスといえども腐食します。

三平： ステンレスでも腐食により鉄イオンができるので、それが他の微量成分との間で酸化剤と還元剤の組み合わせを形成してレドックス重合開始剤となってラジカル重合を引き起こすことになります。

澤： 数年前のT社の事故でも鉄イオンが触媒となって重合を起し爆発しましたね。

井内： 本来ライニングすることが必要ならば、何故そのタンク車はライニングがされていないかという点が問題ですね。その場合会社として変更管理を行わねばならないのに、徹底されなかったのか不思議で、この会社には変更管理システムがなかったのではと疑われます。

澤： 貨車は他社のものである可能性もありますね。その場合物流部門が手配し、技術的な把握ができる人がいなかった可能性もあります。

三平： 出身会社で以前は物流等を管理する業務部門に製造部門から各製品の製造や品質に詳しいベテランを異動して、荷造りや輸送を担当する協力会社を含めた管理をしていました。今は危険物が多い液体製品の物流は製造部門の管轄として安全管理を強化しています。

司会： 実際にコンタミによる暴走反応やトラブルをご経験されていたら、事例をお話してください。

澁谷： 暴走ではなくコンタミで反応が進まず往生した経験があります。フッ素樹脂の懸濁重合反応に水を使用していますが、ある時どうしても反応が進まなくなってしまう、いろいろ調べても原因が分からず、どうも水がおかしいということで水道局に問い合わせたところ、2系統から受水しており、最近系統を変更したということで、水を詳細に分析してもどんな成分が影響しているか分からず、結局反応開始剤を3倍量投入して対応しまし

た。受水系統を変更した場合は条件を変更しなければならないため、その後は系統を変えるときは必ず連絡してもらおうこととしました。通常分析では捕捉できず、水の微量成分が影響するとは思いませんでした。

渡辺： チーグラナータ3元系触媒での例ですが、定修後バッチ反応を開始したのですが、反応が進まず、開始剤を加えていったところ、突然暴走反応が起こり安全弁が作動しました。どうやら除熱のためのリフラックスコンデンサーが機能し始めたところで、コンデンサーの脱水が不十分であったためその中の水分が反応器に入り、反応が進まなくなり、現場で開始剤の添加を増やしていったことが原因だと思われます。このケースは最初からコンタミしていたのではなく、反応途中でコンタミが起こった例です。

他のケースでやはり反応が進まず、原因を調べると、船で入荷した原料の前荷が規定の洗浄パージを行っていたに拘わらず 10ppm 程度異物が混入していたことが分かりました。開発していた研究室からのスペック上原料の組成には問題なかったのですが、想定外のコンタミ物質が影響したことが判明しました。現場でコンタミしやすい物質をリストアップし、規準化しておく必要性を痛感しました。

同じような例で、溶液重合でスタート後一週間経って、回収溶媒を精製、再使用したところ、副生成物ができ蓄積し、それが溶媒に入って反応を阻害してしまいました。開発部門と情報を共有して対応することが重要ですね。

中村： 溶液重合の反応温度は問題なかったのですか。

渡辺： 反応温度は 30℃くらいで、きちんとコントロールしていました。異常を見つけたのは、リフラックスコンデンサーで冷やしていますが、そのコンデンサーの冷却水量を管理していてその水量が落ちてきたのが分かり、また、時間的にタイムコンヴァージョンを取って変化したのが分かりました。

井内： ベントからのコンタミで異常反応が起き、爆発寸前までいったことがあります。樹脂に無水マレイン酸を加え変性するプロセスですが、ベントには苛性ソーダタンクがつながっていました。苛性ソーダと無水マレイン酸は混ぜると爆発するのはよく知っていました。ある時苛性ソーダがフレアラインに噴出し、ベント配管から逆にマレイン酸タンクに入ってしまった。温度は上昇したものの、間一髪爆発は避けられました。爆発の危険性がある物質同士を同じベント配管に繋がないようにする必要があります。また、ベント連絡配管は、下取りだったため無水マレイン酸タンクに容易に逆流したのですが、ベントは上取りにして機器に接続する必要があります。

牛山： ベント配管を上から接続するのは安全上重要ですね。海外から技術導入したプラントで、ベント管が下から繋いであったため、スタートアップに来た技術指導者に、ベント管を全部上からつなぎ直さない限り、スタートアップはしないと手直しさせられたことがあります。運転中の技術者の安全が確保できないとのことでした。

澤： 暴走反応が起こり始めてから停止する手段というものが何かあるのですか。

山本： アクリルモノマーのような重合の暴走反応ですが、BASF からモノマータンクへ重合禁止剤を注入するシステム (RESTAB™) が実用化されています。可搬式でタンクと重合禁止剤が入った容器をカップラーでつなぎ、ガスボンベ (窒素 94%、酸素 6%) で加圧して注入するものです。注入時の噴流とガスは攪拌の役割もします。重合槽の場合は、重合禁止剤入りの容器を重合槽の上部に常設しておき、暴走反応が起こりそうになったら、すぐに投入できるようにしておきます。タンクと重合槽との間に均圧管をとる必要があります。重合禁止剤を長期保存すると劣化するので、効果を定期的に調べて交換する必要があります。これらは、すべて暴走反応の危険性を予め想定して準備と訓練をしなければなりません。

牛山： 個人的な経験はないのですが、文献で暴走反応対策として、緊急冷却設備や反応物質のダンプシステムを設置するというのを見たことがあります。

三平： PVC の製造ではコンタミによる直接的な暴走反応の経験はありません。バッチ製造方式で原料モノマーを水中に分散させて反応を進め、均一に分散させるために適度な攪拌と最適な分散助剤 (界面活性剤) が必要です。この分散が不良になって反応器上部で塊化したことがあります。原料系の不純物よりも分散助剤側に原因がありました。反応器の温度と圧力に異常が出るので、早く反応停止の処置をして大事に至りませんでした。

山本： コンタミではありませんが、先月の自然災害のときにも話しました重合中に停電で攪拌と冷却システムが停止した場合に暴走反応が起こる可能性があります。その他の事故事例を調べてみますと、次に示すようなヒューマンエラーによるものが多くあります。ヒューマンエラーに対する対策が重要だと思います。①重合開始剤の種類とか量を間違えた場合 (慎重なダブルチェックが必要です) ②重合の温度制御で冷却のタイミン

グがずれた場合 ③重合の温度が下がり過ぎたので、スチームで加熱したら重合が一気に始まった場合（壁面近傍はスチームで高温になる）④モノマーに重合開始剤を入れて、そのまま放置した場合。⑤アクリル酸の溶融に高温のスチームを使用⑥モノマー中の酸素が無くなると重合禁止剤が効かなくなるので、反応工程以外でそのような状況になった時。

長安： 2012年に起きたレゾルシン製造施設での爆発事故も攪拌不足で暴走反応を起こしたものです。他の装置の事情に伴う緊急停止時に、運転員がある事情による判断でインターロック解除を実施し、それに伴って反応器攪拌用の窒素が停止したことに気付かず、しかも反応器の温度計は下部にあったために上部で温度が上がって暴走反応に至ったことに気付くのが遅れて起きた事故です。

司会： 暴走反応でなくても不純物はいろいろな反応への原因となりますね。そのような事例や対策等がありましたらお願いします。

澤： 30%エチレンオキシドを入れた水が暴走反応し始めて、それを入れていた貨車がめちゃくちゃに壊れたことがあります。またポリエーテルポリオールというウレタン原料を造る際、酸化プロピレン(PO)を使用しますが、POを船で輸送中にコンタミしたもので、ポリPOができ、その混入でウレタンフォームを製造する際苦労したことがありました。

渡辺： 蒸留ではメタノールの蒸留時にパーオキシドが塔底に濃縮して爆発に至った例を聞いております。

牛山： 確かに蒸留ではパーオキシドの蓄積で爆発が起こることがありますね。前にも話しましたが、トリフェニルの減圧蒸留をバッチで行っていた際、当初は減圧ブレークを空気でやっていたため、微量のパーオキシドが蓄積したようで、ある時塔内で爆発が起こり、20段くらいのトレーが全て落ちてしまいました。その後は必ず窒素でブレークするように変更しましたが、高温になる有機物蒸留には気を付けないといけませんね。

山岡： プロセス排水を貯めていたタンクで中に溶けていた低沸点の可燃性有機物が原因でタンクが爆発した例があります。最初は有機物濃度を分析して微量なので問題ないということでしたが、排水が増え、放置している間にその有機物が濃縮して蒸気層を形成し、爆発したというものです。

澤： さっきのベントの例と同じように、廃棄物はいろいろ問題を起こしますね。EOが爆発したのも一種の廃棄物だったわけで、他の成分が混ざっていたり、微量成分が蓄積したりトラブルの原因になりますね。

井内： 爆発ではないですが、ブタジエン装置でポップコーンの発生に困っていました。装置を開放した際酸素置換しますが、スタートアップ時に配管のフランジ中に酸素が若干残りそれが触媒となるものです。

三平： PVCの製造プラントでも、残ガス回収系のガスラインに重合物が出来やすかったです。系内に残っている微量の酸素が引き金になってガス層部に重合物ができ、均圧ラインが詰まるトラブルを経験しました。

井内： ブタジエンでは酸素吸収剤を入れても微量の残留酸素が触媒となりポップコーンができました。設備建設後いろいろやってみましたが、完ぺきに酸素を取り除く技術が分かるまで数年くらいの間は毎年悩まされました。

渡辺： ポップコーンは、水、錆、空気のバランスによってできるようです。配管や機器をSUSにしたらできなくなりました。ただ、SUSにしても上流から錆が入ってくることもありますので注意が必要です。重合禁止剤としてはTBC(ターシャリーブチルカテコール)もありますが、ヒドロキシルアミン系が良かったですね。

澤： エマルジョン法ABSでは最初にブタジエンとスチレンを反応させますが、未反応モノマーをバキュームで回収します。回収デカンターにはブタジエン、ポリスチレンのポップコーンができ、デカンター内の洗浄を頻繁にしないとだめですが、その洗浄中に発火し2名死亡した事故が発生したことがありました。

三平： PVCでも停電による攪拌停止などで危険な状態になる際は、最後の手段として重合禁止剤のTBCを使用するようにしていました。私は実際に使った経験はありませんでした。

澤： スチレンでもTBCを重合禁止剤として数～数十ppm入れています。ただ、容器の上部の気相にはTBCがないため、そこにポップコーンが良くできました。

司会： 今回の事例や、お話しいただいたご経験など合わせて、得られた教訓などありましたらお話しください。

竹内： 以前、ビーコンに出ていたCRW(Chemical Reactivity Worksheet)を使用すると混ぜると危険な物質の組み合わせを調べることができますが、これは常温で混合した場合だけです。最初の事例のように温度が上昇したり、第3の物質が混ぜると危険性が変わるので、CRWだけに頼るのではなく、自分たちで取り扱う物質の危

険性を良く調べておくことが大切だと思います。2番目のケースは変更管理(MOC)の典型的な失敗例だと思います。 購買や出荷など直接製造に関係ない人も、変更の危険性を知っておく必要があります。 これも変更管理の難しい点の一つだと感じています。

井内: 確かに MOC がポイントになりますが、MOC をやることが目的ではなく、何が危険かを抑えておくことが重要ですし、それを関係者に伝える仕組みを整備することも重要です。

竹内: おっしゃるように、MOC を実施してそれが機能することが重要です。今回の事件事例で、水分があると反応温度が下がるということは初めて知りましたが、知らないことは MOC もできません。事故が起きてから知るよりも、何か事前に手を打てるのであればやっておきたいと思います。

井内: そのためにも関連する事件事例を集めて、よく研究しておくことが必要です。

渡辺: 想定外のコンタミをなくすために、製造に携わる人が危険物質を抽出し、関係の技術部署とスペック、サンプリング・測定法など一連の資料を作成することが重要です。コンタミとは関連が薄いですが、反応系では温度と時間を良く観察する。また、流量や温度の分布を調べて温度ムラ、攪拌ムラなどができないよう考慮した設計をすることも必要です。

司会: 今回は、コンタミの問題に限らず、変更管理など、皆様の豊富な経験に基づいた幅広いご意見をお話いただきどうもありがとうございました。

キーワード:

不純物、コンタミ、暴走反応、爆発、反応開始温度低下、腐食、触媒、変更管理、重合防止剤(禁止剤)

【談話室メンバー】

飯濱 慶、井内謙輔、牛山啓、小谷卓也、齋藤興司、澤寛、澁谷徹、竹内亮、中村喜久男、
長安敏夫、松井悦郎、三平忠宏、山岡龍介、山本一己、渡辺紘一

以上