

PSB (Process Safety Beacon) 2018年7月号 の内容に対応	SCE・Net の 安全談話室 (No.145)	化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当: 松井悦郎)
	http://www.sce-net.jp/anzen.html	

今月のテーマ: 反応器の冷やし過ぎは暴走反応の原因となるか?

(PSB 翻訳担当: 井内謙輔・松井悦郎)

司会: 今月の事例は 1996 年に英国の染料工場で発生した爆発事故で、反応器を冷やし過ぎたことが、暴走反応の温床を作ったといった内容でした。まず、この事故について調べられた方がおられましたら、その概要について教えて頂けますか?

牛山: 事故を起こした会社は、Holliday Dyes and Chemical という染料会社で、英国では最大手の染料メーカーで 1830 年創業という歴史のある会社です。長年にわたり、アントラキノンおよびナフタレンに基づいた伝統的な染料および化学中間体の品質供給者としての評判を確立しました。多様な製品群は、塩素化、塩化水素化、スルホン化、ニトロ化、シアン化、アミノ化およびジアゾ化を含む多くの種類のバッチおよびセミバッチ反応の技術に基づくものです。この暴走発熱を引き起こしたのは、ジアゾ化反応に関するものでした。

三平: 私も、ニトロシル硫酸の反応について調査してみました。ニトロシル硫酸(NSA=硫酸水素ニトロシル-HOSO₂ONO=HNO₅S)は、硫酸水素ニトロシルとも呼ばれる物質で、分子量 127.08 の白色固体で、この工場では芳香族アミン類をニトロソ化し、次工程でジアゾ化してアゾ染料を作っているのだと思いました。この反応器では反応性の高い NSA を滴下する形のセミバッチ方式が採用されていて、滴下量の制御が重要でしたが、反応熱除去のための冷却制御とともに自動化がされていませんでした。これまでの数百バッチに問題がなかったといっても、手動操作に大きな逸脱が起きた時には、暴走反応を引き起こす可能性があると思いました。

牛山: PSB に示されていた事故の文献をダウンロードしてみたところ、NSA 投入開始時の温度は、40℃弱でしたが、一旦 30℃まで下がった後に、50℃に上がっています。そこで、NSA 投入を中止してバッチの温度を下げた 25℃になった時点で投入を再開しています。その後、バッチの温度は 21℃まで低下した後に、グッと上向きになり、50℃、60℃と上がっています。

竹内: PSB には発熱反応だけでは暴走反応を引き起こさなかったとの記述がありますね。追加の熱源があったのでしょうか?

牛山: グラフには 40℃を超えるあたりに「追加の熱入力?」(Additional heat input?) と記入されています。この辺りで、何か追加の熱源があったと見ている様ですが、現実には何があったかは解明できていない様です。PSB には、ジャケットへの蒸気漏れが例として挙げられていますが、ミスオペで蒸気を入れてしまったとか、バルブが漏れて入ってしまった可能性もある様です。また、何処かから水が入った可能性も否定できないとあります。

竹内: バッチプラントの場合、一つの反応器で様々な製品を製造するので、その切り替えの際に十分な洗浄が必要です。このケースでは、前のバッチで他の製品を製造していて、その後の洗浄が不十分だったり、洗浄水が何処かに残っていたりする可能性もあるのではないかと、思います。

三平: 同じ反応器でいろいろな染料グレードや中間製品を製造することがあるので、コンタミが思わぬトラブルを引き起こすこともあるでしょうね。

金原: バッチ反応であることから、標準書はもとより、運転条件から外れることを防止する為に記録書なども用意されていたと考えます。そのあたりでカバーできなかったのでしょうか。また、異常処置基準も定められていたと考えますが、その教育が不十分であったのかもしれないですね。

飯濱: PSB 記事では NSA の添加作業が手動で制御されていたとの記述ですが、このようなバッチプロセスの場合には通常詳細な作業手順書とチェックリストにより、添加剤の誤投入とか温度設定の間違いを予防する仕組みが設定されているはずですが、事故の経緯が詳しく書いていないため単なる推測になりますが、ベテラン運転員が何らかの理由により不在で、経験不足の運転員が当日の作業を実施していたのかもしれないですね。

金原： ニトロシル硫酸は低温度になり、濃度が高くなると粘度が急上昇したり、凝固することがあります。その原理も良く教育しておいて、条件を外れることの怖さも教えておく必要がありますね。温度が下がって粘度が上がると、熱交換能力が下がったところで、反応が始まると温度制御が不十分になって、短時間で暴走に繋がる危険性があつたのかもしれない。

竹内： PSB からすると、古いプラントの様です。バッチプラントの自動制御が行われるようになったのは、日本では1985年頃に日本火薬が日立のコンピュータ上で展開したものが先陣を切っていたと記憶しています。多品種少量生産のバッチプラントの場合は、当時は殆ど自動化されていませんでした。この事故はその10年後ですから、自動化が進んでいなかったとしても不思議ではありません。

金原： 30-40℃という温度制御範囲は広いと思いますが、その一方で温度の上下限を超えると危険領域があるということとを考慮すると設計面で温度制御への配慮が不足していたのでしょうか。

山本： 発熱反応を伴う反応槽の自動制御は難しいですね。発熱が強い反応では、冷却バルブのON-OFF制御で、通水時間は制御ロジックを組んで決める方法がとられます。ただし、自動制御が安定に働くまでの立ち上げも難しく、運転には熟練の運転員を配して、いつでも手動制御が介入できるようにしています。この場合は、オペレーター室で温度記録計の指示値を見ながらボタンスイッチで冷却ラインの自動弁を操作できるようにしています。この事故では運転員の熟練度まで記述がないのでわかりませんが、熟練度の不足が原因の一つかも知れません。

三平： 私が長く関わったPVCの製造は、大容量の反応器を使った全量仕込みのバッチ式反応を採用しています。原料や反応開始剤のバッチ仕込み量を厳しく管理するとともに、仕込み終了後に反応温度まで最短時間で昇温し、目標温度で冷却に切り替えます。スチームによる昇温は効率がよくても、冷却水導入時に激しいハンマーリングを引き起こすので、温水タンクを設けて大容量の温水を注入・循環して短時間に温度を上げる方法にしていました。冷却への切り替え時に目標反応温度に対して未達やオーバーシュートをさせないように、反応器の温度制御系の計装を工夫して自動化していました。そのポイントでオペレーターが監視をしても計器に手を出すことはほとんどなく、上手く行きました。

金原 私のところでも発熱を伴う重合反応があり、暴走の危険性もありました。特に停電は色々なケースが生じるので、対応を幅広く考えておく必要がありますね。攪拌機や冷媒・熱媒の供給ポンプなどの稼働や、槽内冷却の為に溶媒を強制添加することなど。

司会： 事故事例の内容が良く分かりました。ありがとうございます。ところで、この事例と似たような経験をされた方はおられますか？

竹内： 私は修論でよく似た状態のシミュレーションと実験を行いました。ただ、バッチではなく、固定床流通法の気相発熱反応です。固定床式反応器で、運転中にフィードの温度を一気に下げると反応器入口付近の温度が下がるため、未反応のガスが反応器の奥に入り込みます。奥は入口よりも高温になっている為、そこで一気に発熱反応が起こり、部分的に温度が高くなります。このピークが時間と共に成長しながら反応器出口方向に移動していきます。この現象をTemperature Excursionと呼び、最悪の場合、反応器のメルトダウンを起こします。未反応の原料が後から一気に反応するのは、この事例と同じメカニズムです。

澁谷： 私の場合、フッ素樹脂の重合バッチ反応が進まなかったことがあり、いろいろ検討の結果、重合水に含まれる未知の不純物であると結論しました。追跡調査の結果、工業用水の水源が変わったことが判明しました。重合用水は高度な水処理をしていたのですが、未知の物質を取り切れていなかった為でした。重合が始まる前の誘導期が長くなっており、重合開始剤をどの程度増やせば重合を安全に完結できて、物性も問題ないか検討を重ね、レシピの変更をしました。重合開始剤の増加を決定するまでには慎重な検討を行いましたので、暴走事故は起こしていませんが、変更初期はとても心配でした。逆の場合には重合が暴走する危険性があり、原因が明確にし切れていませんので、工業用水の水源が変わる場合には、必ず連絡を貰えるよう手配しました。

山本： 重合反応で開始剤を分けて多段で投入することがあります。その場合には、前段で重合反応が順調にいかないとはやはりモノマーが多く残っており、後段で開始剤を投入した時に強い発熱が起こる可能性があります。前段の重合反応では、運転員が発熱挙動(温度の上昇速度、通水時間と回数、泡の発生、液の流動状態など)を観察して対応することが重要になります。

齋藤： 冷やしすぎが原因ではありませんが、バッチ反応で何らかの原因で反応が順調に進まず、しばらくして一気に反応が進むことがあり、これは大変危険です。医薬品や農薬の合成では途中のステップでグリニヤ反応

やある種の還元反応などの大きな発熱を伴う反応を行うことがあります。スタート時になかなか反応が順調に進まないことがあります。これをどう処置するかが安全運転のノウハウです。温度の上昇、気泡の発生状況、溶媒のリフラックス量等を確認しつつ反応物添加を調整するのが普通ですが、私が現場にいたころには一応作業手順書はありましたが、作業員の監視と経験とカンでやっていました。バッチ反応では反応の遅延というのはクセ者で、危険な異常反応につながりかねないので十分な注意が必要です。

三平：PVCの製造では分散助剤や攪拌の異常により、反応器の昇温後の温度制御が不安定になり、圧力が上がる経験をしました。反応器内で塊状重合が起きていました。早く降温して反応を止めれば、豆状のポリマーを含むスラリーを抜き出せますが、反応が進んだケースでは器内からスコップを使って人海戦術で取り出しました。

金原：重合禁止剤というのを過信するといけません。その有効期間も使用温度によって大きく変わるので、その知見を予め把握した上で条件を設定する必要があります。かつて、タンクに貯蔵したモノマーが重合を開始して温度が急激に上がった経験があります。タンクの攪拌を十分に行っていなかった為に外気に暖められて温度分布が生じ、かつ液が滞留した為、重禁剤の効果を失ってしまって重合が開始したのです。

山本：重合反応を開始しても温度が上昇しなくて、かえって0.5℃程度下がったので、ジャケットに蒸気を通して加熱したら暴走反応を起こし、爆発と火災に至った事故を失敗事例集で見たことがあります。反応液の設定温度は70℃程でしたが、原因として運転員が必要以上にスチームバルブを開けて昇温した可能性があります。重合槽の温度計は通常一つで、しかもバルクの温度(槽中心部の液温度)を計測するような位置に取り付けています。高温のスチームで重合槽内の液を加熱するとジャケット壁面とその近傍の液はとても高温になりますが、バルクの温度を計測する温度計ではローカルな高温部分の液温を検知できません。重合温度が急に上昇したときには、ローカルな部分で反応が相当進んでおり、冷却が間に合わなくなったのだと思います。

司会：「あなたにできること」の最後は、化学反応がないプロセスでも注意すべきことがあるとされています。この観点から皆さんの経験で何か付け加えることはありますか？

山本：冷やし過ぎで注意しないといけないのは、液体の物質が固化して配管などが閉塞することです。結晶化する物質を含む真空蒸留装置を製作したことがあります。蒸留塔のコンデンサで結晶が析出し、コンデンサを閉塞させたことがあります。濃縮されて純粋になっているので結晶化し易くなっていたのかもしれませんが。このときはコンデンサを2基設置して、一方が稼働しているときに、他のコンデンサはスチームで溶融するようにコンデンサを切り替えて使用できるように改造しました。事前に知っていれば、コンデンサの冷却媒体の温度を結晶が析出しないように、適切な温度に設定できるユーティリティを準備できたかもしれません。蒸留塔に限らず、反応槽にはコンデンサを設置していると思うので、還流液(留出液)に結晶化しやすいものを含む場合は冷媒温度に注意する必要があります。

竹内：凍結で思い出されるのは、経産省のプロジェクトで扱った事故事例です。本来は水が入っていない筈のタンクに水が侵入していて、そこに低温の液化ガスが投入された為に水が凍結し、タンクを破損した事故でした。プロセスで低温の物質を取り扱う場合は、水など凍結の可能性がある物質を混入させないことも重要です。そういえば、デュポン、ラポルテ工場のメチルメルカプタンの事故では水の混入と気温の低下で配管内にハイドレートが生成されて詰まったことが事故の引き金になっていました。

司会：今日は「反応器の冷やし過ぎは暴走反応の原因となるか」というテーマで、非常に広い範囲の議論をしていただきました。有り難うございました。

キーワード：

バッチプラント、発熱反応、未反応原料、暴走反応、爆発、熱源、ニトロシル硫酸、染料、

【談話室メンバー】

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