

PSB (Process Safety Beacon) 2018年8月号 の内容に対応	SCE・Net の 安全談話室 (No.146)	化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当:澤 寛)
	http://www.sce-net.jp/anzen.html	

今月のテーマ:もし、攪拌機が止まったら？

(PSB 翻訳担当:澤 寛、竹内 亮)

司会: 今月号はプラントに設置された反応器の攪拌機に異常が起こった時の処置を間違えると場合によって発熱暴走反応が発生するようなことがあるという事故例がテーマでしたが、まずこの記事についてご意見や疑問などがありましたらお聞かせください。

牛山: この事故は 1993 年 2 月 22 日にドイツのヘキスト A.G.社の Griesheim プラントで発生したものです。PSB にもある様に *o*-クロロニトロベンゼンにメタノールと水酸化ナトリウムを反応させて、*o*-ニトロアニソールを生成するプロセスでした。初めに 2.8m³ のメタノールと 5.8m³ の *o*-クロロニトロベンゼンを投入攪拌し、一旦攪拌を止めて液面を確認した上で、ジャケット冷却で反応温度を 80°C に維持しながらメタノールに溶解した 15wt% の苛性ソーダ 15.8m³ を 5 時間かけて攪拌しながらゆっくりと投入するプロセスでした。

竹内: PSB には苛性ソーダを添加中に攪拌機が作動していなかったと書かれていますね。攪拌機の故障だったのでしょうか？ それとも、ミスオペで始動させなかったのでしょうか？

牛山: 資料には液面確認後、攪拌機を再起動させなかったと書かれています。攪拌されていなかったことで、反応が十分に起こらず、80°C を保つために加熱が必要になっていた訳です。

山本: メタノールに溶解した *o*-クロロニトロベンゼンとメタノールに溶解した苛性ソーダは二相に分離していたという事でしょうか？二相分離状態から攪拌すると液滴の界面積が膨大になり、急激に反応が進みますね。

牛山: そこまでは書いてありませんが、同じプロセスで起こった別の事故では 2 層に分離していたとありますので、おそらくこの事故でも同じ状態であったと思われます。資料には攪拌を開始した時、*o*-クロロニトロベンゼンの転化率は 45%程度だったとあります。全量の反応物を投入済みの 80°C に熱せられたバッチを突然攪拌してしまったのです。そこで一気に反応して、更に高温になった為に二次分解反応も起きてしまったのです。最初の原料投入後、反応器気相中の酸素濃度を 8Vol% 以下に減らすように、3Bar 窒素封入を行うことで二次分解反応は防げたようでこの酸素分圧では二次反応が起こらないとされています。

澤: 安全弁が吹いて反応器が爆発しないで済んで良かった様ですね。

牛山: はい、しかしこの事故で 30 万 m² の地域が汚染され、この会社の 130 年の歴史の中で最悪の事故となり、化学産業のこの分野から撤退することになったとのことでした。

三平: 攪拌機を止めたりしなければそれほど恐い反応とは思えないのですが、36 m³ という大型反応器をマニュアルコントロールで運転していたことに驚きました。医薬の中間体として古くから多量に製造されていた製品なのでしょう。反応器の容量は私が昔経験した PVC 重合用のものと比べてもサイズは大きな方に入ります。

澤: なぜ反応中なのに攪拌機を止めたり、マンホールを開いたり、危険要因を持ちこむ運転をあえてしている理由がよく理解できないのですが。

山岡: 攪拌機を止めたのは、液面を正確に見るための決められた手順だったのではないのでしょうか。問題は液面確認後苛性ソーダの投入を始めるときに攪拌機を再稼働させなかったことと、苛性ソーダを投入する前後の温度管理がなされていないオペレーターの重なったミスだと思います。単なる突発的なミスなのか、このようなミスが発生する職場体質なのか検証して再発防止策を講じる必要があると思います。

金原: この運転条件では当然、爆発混合気を生成するはずで、それを知らないはずでもなく、その取り扱いにはあまりにも慎重さが欠けると感じます。

三平: 攪拌機を停止した理由は山岡さんと同じ意見です。古くからの製造プロセスのために、当初は信頼性の高い流量計がなく、反応開始前のレベル確認を目視で行うためにマンホールを開けていたのでしょう。触媒など助剤の添加もマンホールから行っていたと思われます。PVC の懸濁重合でも昔は水仕込みの途中でマンホールを開けて反応開始剤や分散剤を投入していました。

松井:ジャケットのみで発熱量を制御しているなら、少し反応熱を軽く見積もっているように感じます。

竹内:1980年代にマルチパーパスプラントを調査したことがあります。染料などのバッチプロセスではこの様な設計の反応器も使われていたと思います。多品種を生産する為、投入ノズルが沢山ついていて花魁の簪(おいらんのかんざし)と呼ばれていました。

松井:染料関係の化学反応は古くからこのような形で実施されており、マニュアル運転のままのことも多いようです。

竹内:先月の Beacon では冷やしすぎの問題が出ていましたね。前は冷やしすぎで反応が進まない状況を作り出して、元の条件に復帰したとき暴走反応になってしまった話でした。今回は攪拌が止まった為に反応が進まない状況を創り出して、反応混合物が一気に反応を開始し得る環境を作り出したということで、極めて類似した論理だと思います。

山本:化学物質どうしの反応で化学製品を作る場合は、その化学物質どうしは、ほとんど以前の Beacon(2016年7月)で扱った混合禁忌物質です。安全に製造できるのは、化学物質の量の調整や温度などにより、反応速度をコントロールして、化学物質のもつエネルギーを少しずつ放出させるからです。これを忘れてはいけませんね。

松井:これらの反応の場合何度も何度も同じ反応を繰り返しているの、手順書は十分準備されていたに違いないのですが、何らかの理由で抜けていたようです。人が変わると本質が分からなくなってこのような異常の場合にはどのように対処するか手順を定めて教育することが抜けている。温度が上がらないかといって単純に温度を上げれば良いということを解決策とする前に、反応の専門家と相談して十分な考察の元に行うべき事柄であったと考えます。手動運転自体の問題点と異常事態にどのような対処をするかの記述と教育が欠如しているように感じます。

金原:こういう事態にできるようなチェックリストというか、異常処置基準書のようなものが存在しなかったのでしょうか。

松井:チェックリストというか正常運転範囲から逸脱したとき、この時にはこのように対処するかという風に手順書を作成すべきなのに今回の報告書を見る限りそのような手順書はないように思われます。温度が上がらないというのはすぐわかるはずのことなのにそれを異常としてとらえないで、加温すればよいとするのは不可解です。なぜかという考察なしに温度が上がらないからスチームを入れるという短絡的発想で対処するというのは問題ですね。

金原:バッチ反応の場合、同じ攪拌翼で攪拌した場合、次第に内容量が増えていくことによって、混合状態が変化していることを考えに入れておく必要があります。初期の段階では良く攪拌混合されますが、内容量が増えていくことによって不十分になる可能性があると考えます。

三平:金原さんが言われたように、このセミバッチ式反応では、36 m³の反応器容量に対して最初は 8.6 m³、次第に増えて最終的に 24.4 m³となるので、攪拌については充分考慮する必要があります。初期の低レベルでも最後の高レベルでも安定した攪拌ができるようにしなければなりません。攪拌羽根を多段にするとともに、レベルが羽根の位置に来た際に起こる振動にも耐える必要があります。攪拌軸にはやはり底部の軸受けが要るのではないのでしょうか。

松井:添付資料にはさらにこの事故がドイツの化学産業に与えた影響について列挙されていますが、環境問題を大きくクローズアップさせて結果的にヘキストを化学品製造事業から撤退させる原因となったように記憶しています。

司会:この反応についてはこのあたり終えることとして、次に皆さんのこれまでの仕事で類似した事故や攪拌機に関わる経験についてお話いただけますでしょうか。

牛山:先程の資料によると、住友化学提供の事故リストの1971年から1981年間の事故に、苛性ソーダのメタノール溶液中に *o*-クロロニトロベンゼンを添加して *o*-ニトロアニソールを製造するプロセスで攪拌機を停止後、再起動したら異常反応が発生して9名が負傷したとありました。

竹内:失敗知識データベースの中に、1973年7月18日に和歌山市で発生した「*o*-ニトロクロロベンゼンの反応開始時の攪拌開始の遅れによる爆発」が掲載されています。反応槽にメタノールと水酸化ナトリウムを仕込んで攪拌を行ったが、攪拌機のモータが不調であったため、攪拌を止めてモータを取替えたが、その間に *o*-ニトロクロロベンゼンを仕込んだため、原料が容器内で2相に分離していました。その状態で攪拌機を起動した

ら爆発したとのことです。多分、この事故のことでしょう。

澤：例えば最近日本で発生した高圧ガス関係の事故で、反応槽や中間体貯槽での攪拌が停止したり、一様な攪拌ができていなくて暴走反応が発生したなどの事故がありましたね。

金原：レゾルシンの事故では、きっかけは停電が関係している事故だったのですが、インターロックが適正に作動しており問題なかったのです。しかし、それを解除してしまったために窒素バブリングによる攪拌が停止したのです。インターロックの作動原理をよく教えておくことと、何らかの原因で窒素が流れない場合に発生する事象についても良く考慮しておく必要があります。

澤：攪拌の均一性を達成することが大切ですが多くの事故の場合均一性が達成されなくて、暴走反応に至っています。CCPSの本質安全設計で出てくる例ですが、このようなバッチ反応フィード点で液のリサイクルをとってスタテックミキサーを取り付け、そこでモノマー供給することによって均一分散を可能にして攪拌効率を上げてさらに内容量も減らすような設計ができる例を挙げていますが、参考になるよい実例だと思いました。

金原：東南アジアのタンクで、内部攪拌が不十分なタンクにデッドスペースが生じ、加えて太陽光にさらされてしまったために外部循環による冷却が内部に行きわたらず、局所的に温度が上がってしまった、という経験があります。

大型タンクの場合、攪拌翼のみならず、大容量での外部循環なども考慮しておく必要があります。

三平 PVC のバッチ式重合反応で停電による攪拌停止は冷却不能によりすぐに危険な状態を招くので、昔は内容物を放出しながらモノマーの気化による潜熱で冷却していました。今は重合停止剤を投入することで反応をすぐに止めることができます。

竹内：停電後の再起動は大きな電流を要する機器は簡単にスタートさせないように保持回路を組んでいるのが普通ではないでしょうか？

三平：このプロセスでは攪拌機が停止したままでは、原料の追加供給や加熱昇温ができないようにインターロックを組むことができたはずですが。長年月にわたってマニュアルコントロールでも大過なく運転が出来ていたために慣れてしまったのでしょうか。私が経験した製造プロセスでは、攪拌機停止を必ずインターロックに入れていました。

牛山：参考情報ですが、攪拌再開時の事故事例として失敗事例にもう1件、1970年大阪市で起こった、5-t-ブチルメタキシレンのニトロ化反応時の爆発事故事例が記載されています。小林光夫氏(安全工学誌「化学関連事故のさまざま その2」)によると、攪拌機停止時の事故より攪拌再開時の事故の方が、事例多いとのこと。それだけ攪拌機再開時には安全対策をきちんと講じる必要があるということでしょう。

司会：アジテータの問題点は出尽くしたかと思いますが、次にこういうアジテータだったので良かったというような経験談ありますか？

澤：もともとの反応器に普通についているタービン式のアジテータを高粘度製品を取り扱えるようにツインブレードのバリエーションスピードアジテータに取り替えました。これが素晴らしく攪拌効率のいい攪拌機でした、おかげで、除熱律速の反応器のバッチサイクルタイムを半減させることができました。その結果あまり投資しないのにプラントの能力を倍増してしまいました。ちょうどそのころ IT バブルの時だったので、増やした能力がすべて売り上げ増につながり、会社から大きな感謝状をいただきました。アジテータの選択で大変重要なことだと痛感しました。

山本：従来は、乱流用(低粘度液)の攪拌ではタービンまたはパドル翼を用い、層流用(高粘度)にはヘリカルリボン翼を用いてきました。乱流から層流にかけての領域(中粘度の遷移領域)ではどうかと言うと、乱流用のタービンまたはパドル翼を用いて、混合性能を低下させる場合がしばしばありました。この領域で性能を発揮するのが大型翼(高さ方向に幅広)で、そういった改善例を良く耳にしました。

金原：アジテータの改善ではないのですがコンデンスした液を反応器に戻すラインのノズルの形状を流れがスムーズにいくように接続方向かつ、流れに沿って斜め上向きに変更して改善したことがあります。その改善によって反応器内部の混合が向上し、触媒濃度が均一になることによって反応が安定して、極限条件までトライすることができました。

澁谷：溶液重合で反応進行に伴って次第にポリマーが析出してくる系の重合を開発しました。初期はモノマーガスを含んだ溶液で反応終了時には高濃度スラリーという、反応の場が大きく異なる状況で常に望ましい攪拌を行

うことが、除熱・ポリマー物性両面から求められます。攪拌翼形状・回転数・ポリマー収量と攪拌所要動力との関係でいろいろ苦労しました。非常に大きな所用動力が必要となりましたので、オートクレーブにこれ以上のモーターはつけられないくらいの大きなものを取り付けました。ポリマー物性・1 バッチ収量の両方で目的を達成できたときは、ほっとしました。

竹内：攪拌機の翼が回っていることはどのように確認されていきましたか？攪拌機のシャフトに翼を取り付けるのを忘れてマンホールを閉じてしまったという話も以前ありましたが。

澤：モータの所用動力を測ったり、シャフトの回転速度を測ったりなどして感知することは可能かと思いますが。

山本：攪拌槽には必ず SG(サイトグラス)を2つ(一方は灯とり)付けて、攪拌機を起動したときは必ず SG から槽内の様子を見ることが重要です。

澤：昔スケールをつけないような容器にするためにステンレス以上にガラスライニングの反応器を使うこともあったようですが。

竹内：ところで、今回の PSB の右側の図 2 ですが、初めに CCPS から送られてきた時は攪拌機の回転方向が反時計回りでした。山本さんから逆ではないかとの指摘があり、CCPS に連絡したところ、間違いだったとして訂正と山本さんへのお礼のメッセージが送られてきました。

山本：一般的に、攪拌機の回転はモータ方向から見て時計回りです。攪拌翼の形状は、槽上部の液を軸中心部から引き込み、槽下部で半径方向に吐出させて槽壁で上昇流を起こすようにします。つまり、槽内で大きな軸方向の循環流を起こすことが良い攪拌機とされています。

司会：バッチ反応器や攪拌機の問題点などいろいろ経験がうかがえてよい機会でした。本日はありがとうございました。

キーワード： バッチ反応器、攪拌機、暴走反応、o-ニトロアニソール、停電、手順書、本質安全設計

【談話室メンバー】

飯濱 慶、井内謙輔、今出善久、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、頼昭一郎

以上