

# 反応副生成物等に係る反応暴走の事故の注意事項

高圧ガス保安協会

## 1. 目的

高圧ガス事故の類型化調査報告書（平成 28 年 3 月 高圧ガス保安協会）では、最近の 4 年間で死者 1 人以上、重傷者 2 人以上、または負傷者 6 人以上の人身被害を出した爆発、火災事故の実例が事故区分ごとに報告されている。

このうちコンビナートで発生した、爆発、火災事故の 3 件は、多数の死傷者（爆発事故の合計で、死者 2 人、重傷者 3 人、軽傷者 24 人）と広域被害を伴う大災害であった。

これらの事故では、反応暴走が生じた結果、急激な圧力上昇に伴って、最終的に塔、貯槽が破裂し、爆発、火災に至っている。

一方、過去の反応暴走の事故事例を見ると、原因の半数は反応副生成物等が反応器内に存在し、想定しなかった反応が起きて反応暴走に至っている。

そこで、本年度は、高圧ガス事故（喪失、盗難を除く災害。）のうち、反応副生成物等に係る反応暴走の事故を解析し、事故の未然防止、再発防止のための注意事項を示すことを目的とする。

## 2. 反応暴走の解説

### 2.1 反応暴走の定義<sup>(1),(2)</sup>

反応暴走とは、以下のような回帰不能な反応事象を経て、反応容器の破壊、反応容器内の物質の噴出などに至る結果をいう。なお、反応暴走は反応工程だけではなく、貯蔵中にも、時にはタンクローリーなどの輸送中にも発生する。

- (1) 反応熱の除熱不足により、非定常な分解、重合などの発熱反応が生じる。
- (2) 予期せぬ不安定な物質が生成して蓄積し、急激な分解反応が生じる。
- (3) 非定常な触媒反応により、系内の温度と圧力が急上昇する。

反応は物質の温度、圧力、組成などを制御して運転しているが、この制御を逸脱すると反応暴走を起こすことがある。反応暴走は、急激な温度上昇または熱分解を伴う。

暴走の危険性のある反応は、分解、重合などの発熱反応である。発熱を伴う反応は、冷却、原料物質の供給速度の制御、反応抑制剤の供給などの制御システムで、所定の反応温度が維持されている。しかし、制御不能または制御条件からの逸脱で温度が上昇すると、反応速度が増大する。その結果、単位時間の発熱量が増大して、温度が急上昇する。さらに、温度上昇に伴う液相の蒸発により、気相の圧力上昇を伴う。この温度上昇と圧力上昇の相乗作用によって反応が加速され、さらに急激な温度と圧力の上昇がある。また、反応容器内の物質の温度がある温度以上に上昇すると、熱分解が起こり、圧力の上昇は極めて大きくなる。

温度と圧力が急上昇すると、反応容器が破裂したり、反応容器の弱い部分が破損して、内部の物質が噴出する。それが可燃物であれば、火災、爆発事故になるケースが多い。また、有毒物質が噴出すれば、広範囲にわたって健康被害が発生する。

反応暴走の原因には、次のようなものがある。

- 1) 原材料、生成物などの取扱い物質の異常
  - ・原材料の配合比率の不適正
  - ・装置内への空気の混入
  - ・物質の異常混合（混合危険）
  - ・微量不純物の混入
- 2) 装置、機器の異常
  - ・プラント用役の不調または停止
  - ・機器の故障、破損
  - ・計装システムの故障
  - ・計装システムの誤作動
- 3) 運転と操作のミス
  - ・誤操作
  - ・バルブの粗暴な開閉操作
- 4) 保全、工事の不良

反応暴走に至るすべてのシナリオを把握し、その現象をシミュレートして、事故を防止する対策を講じなければならない。そのためには、まず反応器内に存在するすべての物質についての熱物性、分解生成物、高温での反応、生成物との反応、混入する可能性のある物質による異常反応などの情報を把握しなければならない。

## 2.2 反応暴走の事故<sup>(1)</sup>

HSE（Health and Safety Executive；イギリス環境安全庁）の Barton らは、1962年から1982年にかけてバッチプロセスで発生した236件の反応暴走事故の解析を試みている。それらの事例はいずれもイギリス国内で発生し、HSEに報告されている。

Barton らがまとめた反応暴走の事故の反応別の発生比率を表1に示す。その後、反応の危険性に関する研究が進み、重合、ニトロ化などに対する安全対策により事故は減少した。しかし、反応の潜在危険性が低下した訳ではなく、研究開発時または運転条件変更時に事故が起きることもある。また、事故の発生要因に、その後も大きな変動はないことが認められている。

表1 反応暴走の事故の発生比率<sup>(1)</sup>

反応名	事故件数	発生比率 (%)
重 合	45	35
ニトロ化	33	24
スルホン化	12	9
ハロゲン化	9	7
水 素 化	7	5
加 水 分 解	6	4
酸 化	4	3
そ の 他	18	13

### 3. 反応暴走に係る主な化学反応<sup>(2),(3)</sup>

2.2 で示した様に、反応暴走に係る主な化学反応として、重合反応などがある。以下に、反応暴走に係る主な化学反応と、製造される物質の例を示す。

表 2. 反応暴走に係る化学反応と物質の例

反応名	概要	物質の例
重 合	重合は、単位化合物の分子が2つ以上結合して単位化合物の整数倍の分子量を有する物質を生成する化学反応である。重合反応は発熱反応であり、化学反応プロセスの異常反応に伴う事故のうち、およそ半数が重合反応に関連するものと報告されている。	ポリエチレン ポリプロピレン ポリスチレン
ニ ト ロ 化	ニトロ化は、有機化合物の分子にニトロ基 ( $-\text{NO}_2$ ) を導入する反応である。この反応は発熱反応であり、反応の制御ができなくなると、爆燃さらには爆轟に至るまで加速されることがある。	ニトログリセリン ニトロベンゼン ニトロセルロース
スルホン化	スルホン化は有機化合物の分子にスルホン酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) を導入して、スルホン酸を生成する反応である。一般にスルホン化は高温で行う発熱反応であり、冷却や原料の添加速度などによる反応の制御が必要である。	スルホン酸メチル
ハロゲン化	ハロゲン化は、1つ以上のハロゲンを有機化合物中に付加または置換により導入する反応で、ハロゲンの種類により、フッ素化、塩素化、臭素化およびヨウ素化に区別される。この反応は発熱反応である。	ジクロロエタン クロロベンゼン
水 素 化	触媒を用いた不飽和結合への水素添加反応、水素化脱硫反応、水素化分解反応などがある。 反応の発熱自体は大きくないが、大量の水素と活性な触媒の使用、高温と高圧の条件で行われるため、反応暴走が起こる危険性が高い。	エチレン シクロヘキサン
加 水 分 解	水が作用して起こる分解反応。	アクリルアミド ポリビニルアルコール
酸 化	酸化は一般には電子を奪われる変化をいうが、本来はある物質と酸素との結合、あるいはある物質から水素を奪う反応をいう。酸化反応は発熱反応であるため、反応速度を適切に制御しないと燃焼に至る危険性が高い。	エチレンオキシド プロピレンオキシド

## 4. 反応副生成物等に係る反応暴走の事故の抽出

### 4.1 反応暴走の事故

まず、高圧ガス事故事例データベース（1965年～2015年）から、反応暴走に係る事故を抽出した。

高圧ガス事故事例データベースの事故概要の欄を「反応」で検索した事故について、さらにそれを「暴走」、「急激」、「高温」、「高圧」、「上昇」、「異常」、「重合」のいずれかに該当する事故で絞り込み、個別に事故概要を確認して抽出を行った。その結果、35件の反応暴走の事故が抽出された（別添1）。反応暴走の判断は、2.1に示した反応暴走の定義及び石災法の反応暴走の定義を参考として、事故概要の内容より個別に行った。

#### （石災法の反応暴走の定義）

製造等施設設備に係る温度、圧力、流量等の異常状態で通常の制御装置の作動又は操作によっても制御不能なもの等であって、「爆発」、「火災」、「噴出・漏えい」及び「破裂・破損等」の事象の発生を防止するために、直ちに緊急の保安上の措置を必要とするもの。

### 4.2 反応副生成物等に係る反応暴走の事故

抽出した35件の反応暴走の事故について、さらに、反応副生成物等に係る反応暴走の事故に関する抽出を行った。反応副生成物等については、リスクアセスメント・ガイドライン（Ver.2）説明会資料、「高圧ガス事故におけるハザードの抽出」（平成28年2月 高圧ガス保安協会）のハザードリストを参考とし、表3のように分類した。

表3 反応副生成物等の分類

①	反応副生成物
②	腐食生成物
③	触媒（残留触媒）
④	金属片
⑤	シール材料
⑥	その他（コンタミ）

その結果、反応副生成物等に係る反応暴走の事故は12件抽出された（別添2）。その概要を表4に示す。反応副生成物等の分類の結果、反応副生成物が最も多く（5件）、次に触媒（残留触媒）（3件）、それ以外に金属片、シール材料、薬剤、腐食生成物がそれぞれ1件ずつある。

5章以降では、反応暴走の事故として抽出された35件のデータと、そのうちの反応副生成物等に係る反応暴走の事故12件のデータを分析し、反応副生成物等に係る反応暴走の事故に関する注意事項について検討していく。

表 4 反応副生成物等に係る反応暴走の事故

	事故名称	反応副生成物等の分類	具体的な反応副生成物等
1	エチレン漏えい着火	反応副生成物	エチレンの分解反応に伴う高温カーボンの生成
2	反応器内での分解反応によるエチレンガス漏えい・火災		デッドスペースへのポリマーの付着と堆積
3	反応器の破裂板作動によるエチレンガス漏えい		付着ポリマーの剥離に伴う反応開始剤の吸着
4	熱暴走反応による容器の爆発		夏期の高温によるポリマーの生成
5	触媒再生器の酸素吹込み配管の溶融・火災		バルブの有機物付着に伴う過酸化物の生成
6	ポリエチレン反応器分解反応	触媒	触媒（残留触媒）
7	重合器火災		触媒（残留触媒）
8	重合樹脂製造装置の破裂板作動		触媒（残留触媒）
9	PE重合器デコンポジション	金属片	軸受けの破損に伴う金属破片の発熱
10	反応器火災	シール材料	パッキン交換に伴うパッキン材料の残留
11	異常反応による破裂板の作動	薬剤	高濃度薬剤と四フッ化エチレンの重合反応
12	塩化ビニルモノマー製造施設の爆発	腐食生成物	タンクの腐食生成物

## 5. 反応副生成物等に係る反応暴走の事故の分析

### 5.1 反応暴走の事故におけるガス種

反応暴走の事故について、ガス種ごとに分類した結果を図1及び図2に示す。図1に示すように、反応暴走の事故35件において、炭化水素が最も多く、24件〔エチレン（14件）、酸化エチレン（2件）、四フッ化エチレン（2件）、プロピレンなど（4件）、炭化水素（2件）〕となっている。

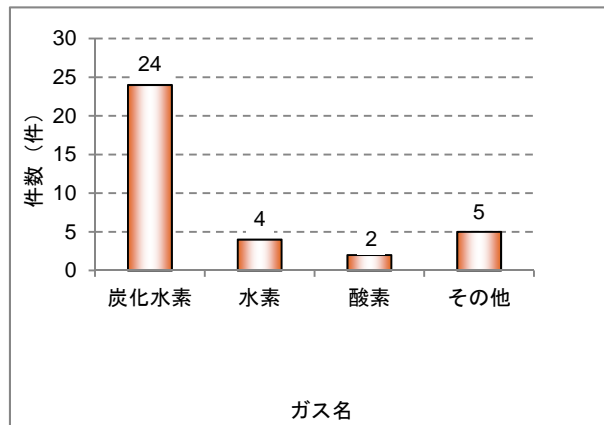


図1 反応暴走の事故におけるガス種（35件）

反応副生成物等に係る反応暴走の事故 12 件においても同様に、炭化水素が最も多く、9 件 [エチレン (7 件)、四フッ化エチレン (2 件)、その他 (3 件)] となっている。エチレンに係る 7 件は、いずれも反応器内のエチレンが、デコンポジション (急激な分解反応) したことに起因している。

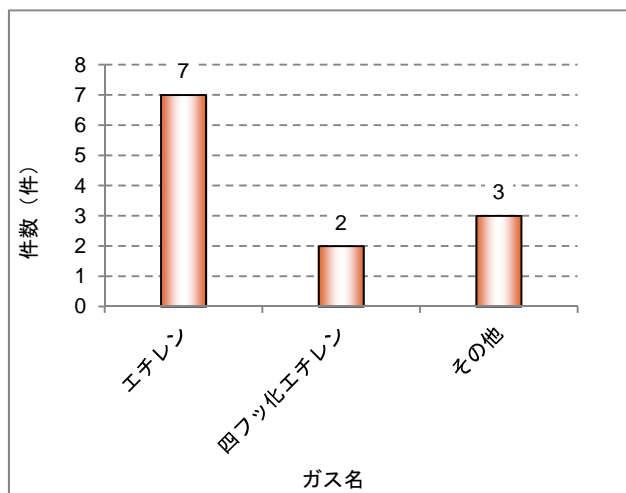


図 2 反応副生成物等に係る反応暴走の事故におけるガス種 (12 件)

## 5.2 反応暴走の事故における設備

反応暴走の事故について、設備の内訳を図 3 及び図 4 に示す。図 3 に示すように、反応暴走の事故 35 件において、反応器などの事故が最も多く 28 件あり、80% を占める。反応器などは、反応器、重合器、塔、槽、釜、オートクレーブである。また、その他は、中間タンク、回収タンク、コールドボックスである。

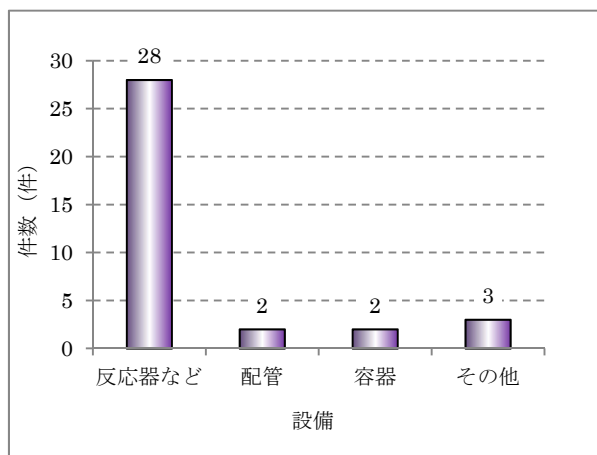


図 3 反応暴走の事故における設備 (35 件)

反応副生成物等に係る反応暴走の事故 12 件においても同様に、反応器が最も多く 11 件で、容器が 1 件となっている。反応器 11 件の内訳は、ポリエチレンの反応器が 6 件と最も多く、次いで四フッ化エチレンの重合槽が 2 件、その他が 3 件となっている。

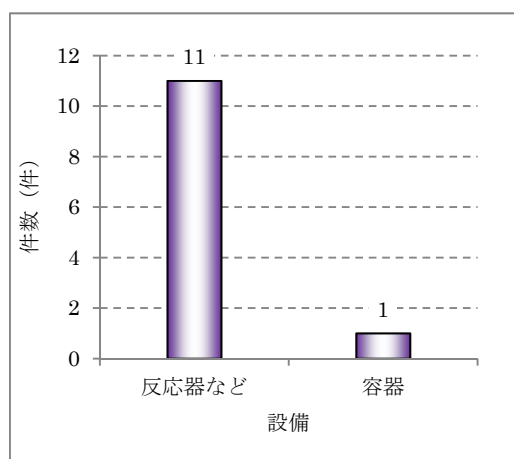


図 4 反応副生成物等に係る反応暴走の事故における設備 (12 件)

### 5.3 反応暴走の事故における取扱状態

反応暴走の事故について、取扱状態の内訳を表 5 に示す。反応暴走の事故 35 件において、運転中が 21 件 (60%)、その他が 14 件 (40%) となっている。運転中は定常、その他は非定常とみなせる。その他 14 件は具体的に、スタートアップ 7 件、停止中 4 件、緊急シャットダウン 2 件、残液回収中 1 件である。反応暴走の事故は、運転中により多く発生している。

一方、反応副生成物等に係る反応暴走の事故 12 件において、運転中が 5 件、その他が 7 件となっており、反応副生成物等に係る反応暴走の事故はその他でより多く発生している。

表 5 反応暴走の事故に係る取扱状態 (35 件)

	反応暴走 (35 件)		反応副生成物等に係る 反応暴走 (12 件)	
	件数	割合	件数	割合
運転中(定常)	21	60%	5	42%
その他(非定常)	14	40%	7	58%
合計	35	100%	12	100%

### 5.4 反応暴走の事故における事故原因

反応暴走の事故について、事故原因の内訳を図 5 及び図 6 に示す。図 5 に示すように、反応暴走の事故 35 件において、操作基準等の不備、誤操作など、点検不良が上位の事故原因を占めている。反応副生成物等に係る反応暴走の事故 12 件においても、同様の傾向となっている。

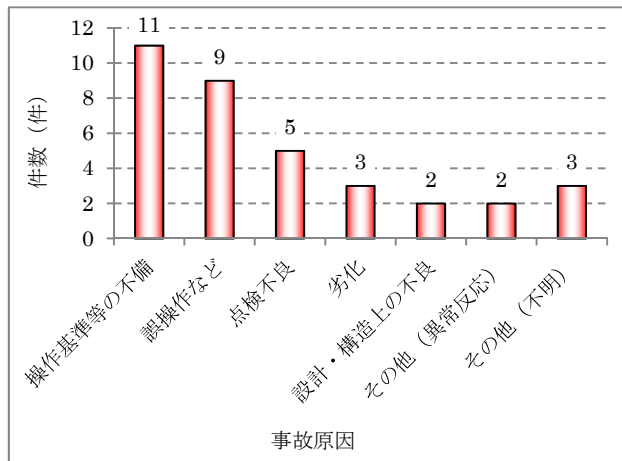


図5 反応暴走の事故における事故原因 (35件)

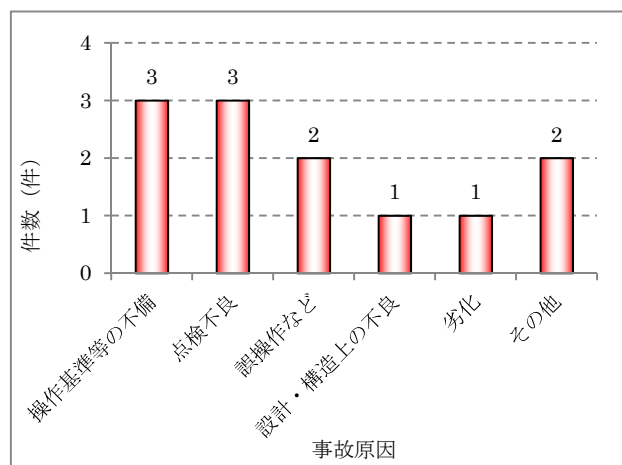


図6 反応副生成物等に係る反応暴走の事故における事故原因 (12件)

### 5.5 反応暴走の事故における反応

反応暴走の事故について、反応の内訳を図7及び図8に示す。反応暴走の事故35件において、分解反応が17件であり、約半数を占めている。

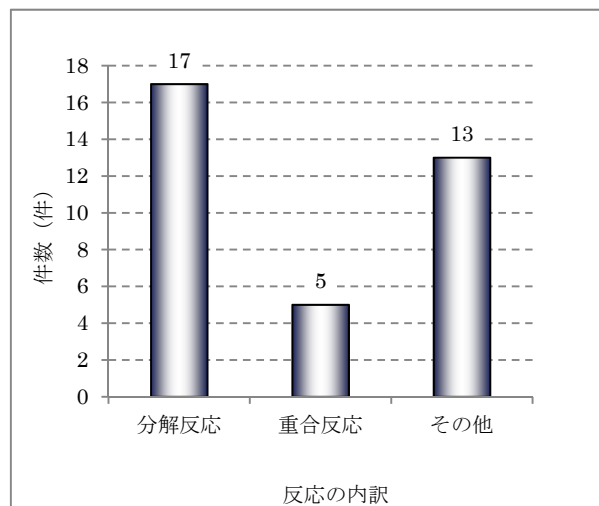


図7 反応暴走の事故における反応 (35件)



反応副生成物等に係る反応暴走の事故 12 件においても、分解反応が 7 件であり、過半数を占めている。分解反応 7 件はすべて、ガス種がエチレンである（図 2 参照）。

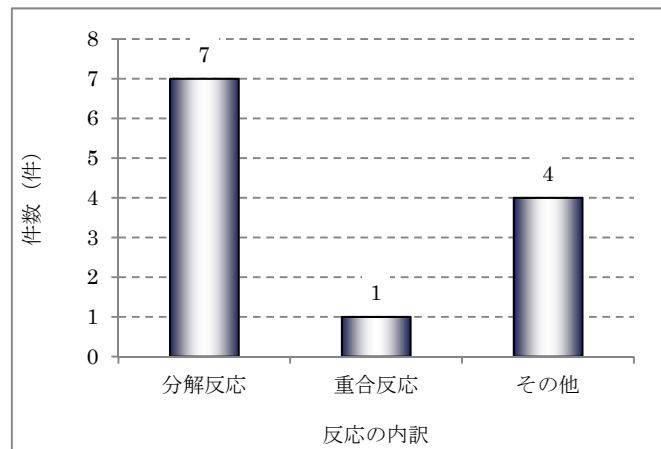


図 8 反応副生成物等に係る反応暴走の事故における反応 (12 件)

#### 6. 高圧ガス事故事例データベース以外の反応暴走の事故

高圧ガス保安法以外の事故データベースでも、反応暴走の事故は報告されている。ここでは、データベースの掲載ホームページと事故名称を、表 6 で紹介する。

表 6 高圧ガス事故事例データベース以外の反応暴走の事故

	データベースの掲載ホームページ	反応暴走の事故の事例
1	厚生労働省 職場の安全サイト 労働災害事例 <a href="http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/SAI_FND.aspx">http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/SAI_FND.aspx</a>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・黄りんの精製作業中、硝酸液で反応暴走が起きて、反応器が爆発</li> <li>・医薬品中間物を製造中、異常反応により反応容器の内圧が急上昇し、容器が破裂</li> <li>・爆薬の精製工程において、異常反応で爆発</li> </ul>
2	総務省 消防庁 災害情報一覧 <a href="https://www.fdma.go.jp/bn/2017/">https://www.fdma.go.jp/bn/2017/</a>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・株式会社日本触媒姫路製造所爆発火災（第 1 2 報）（2014/9/29）</li> </ul>
3	国立研究開発法人 産業技術総合研究所 RISCAD <a href="https://riscad.aist-riss.jp/">https://riscad.aist-riss.jp/</a>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・製油所の脱硫装置で爆発（2004/4/21）</li> </ul>
4	危険物保安技術協会 危険物総合情報システム <a href="http://www.khk-syoubou.or.jp/hazardinfo/guide.html">http://www.khk-syoubou.or.jp/hazardinfo/guide.html</a>	事例は省略
5	European Commission JOINT RESEARCH CENTER EMARS <a href="https://emars.jrc.ec.europa.eu/?id=4">https://emars.jrc.ec.europa.eu/?id=4</a>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・Runaway Accident（2006/6/2）</li> </ul>
6	高圧ガス保安協会 <a href="http://www.khk.or.jp/activities/incident_investigation/hpg_incident/other.html">http://www.khk.or.jp/activities/incident_investigation/hpg_incident/other.html</a>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高純度多結晶シリコン製造施設における熱交換器チャンネルカバーの開放作業中の爆発火災（2014/1/9）</li> </ul>

## 7. 反応副生成物等に係る反応暴走の事故の注意事項

4章では、反応暴走の事故と反応副生成物等に係る反応暴走の事故について、ガス種、設備、取扱状態、事故原因、反応に注目して分析を行った。反応暴走の事故は、エチレンを取り扱う反応器において、エチレンの分解反応に伴い起こることが多い。そして、エチレンの分解反応が起こる原因が、反応副生成物等である場合が多い。

反応副生成物等に係る反応暴走の事故を未然に防ぐためには、表4に示した具体的な反応副生成物等が、事業所の設備で発生する可能性を事前に把握し、発生防止に努める必要がある。以下に、注意事項を示す。

### 7.1 反応副生成物（5件）

プロセスガス（物質）の反応操作は目的とする物質を生成する手段であるが、目的とする物質（反応主生成物）以外に、目的としない反応副生成物ができる。反応副生成物が、すべてわかっている訳ではない。不明の反応副生成物ができることを前提として、反応操作が行われているのが、実状である。反応副生成物の実体の多くは、ポリマー（有機化合物）である。ポリマー以外の反応副生成物としては、エチレンの分解反応に伴う高温カーボンがある。

ポリマーは固体であり、プロセスガスから遊離して、機器に付着し、堆積する。不明のポリマーは構造が不明であるから、特性も不明である。高温で発熱、乾燥すると発熱などの特性が、予期せぬプロセスガスとの異常反応を引き起こし、制御不能な反応暴走に至る。高温カーボンも、同様である。

ポリマーへの注意事項を、以下に示す。

- (1) 反応操作における温度制御、攪拌、触媒の投入などを適切に行い、ポリマーの生成を制御する。
- (2) ポリマーは、反応器、タンクなどのデッドスペースに残留、付着、堆積する。反応器、タンクなどに、デッドスペースを設けない。
- (3) 除去運転を行い、プロセスガスでポリマーを流し、除去する。
- (4) ポリマーの除去作業を、定期的に行う。
- (5) 残留したポリマーは、乾燥すれば発熱する。除去作業時と再運転時に、予期せぬプロセスガスとの異常反応を引き起こす。
- (6) ポリマーの物性が不明な場合、爆発危険性が懸念される場合などは、機器を水没させて除去作業を行う。

### 7.2 反応副生成物以外（7件）

反応副生成物等の「等」は、反応副生成物以外の「物」である。これらは、下記の（1）～（6）で具体的に示す。これらへの注意事項は、上記の反応副生成物への注意事項において、（1）を除き、（2）～（6）と同じである。以下、（1）の代替としての注意事項を、項目（1）～（6）に示す。

#### (1) 触媒（残留物）（3件）

プロセスガス、触媒、反応生成物は、反応操作の終了時に、反応器から完全に除去されるべきである。しかし、特に固体の触媒が、触媒投入口などに局所的に残留し、再運転時に予期せぬプロセスガスとの異常反応を引き起こす。残留物としての触媒を除去し、洗浄する手順を定め、確実に実行する必要がある。

#### (2) 薬剤（1件）

重合槽に設置した管（チューブ）による温水洗浄の際に、通常より高濃度の薬剤を使用し、管の

閉塞部分が局所的な高温になり、四フッ化エチレンが重合反応した特異な事故である。温水中の薬剤も高濃度になれば、反応に寄与するという当然の知見を、再認識する必要がある。

### (3) 金属片 (1 件)

金属片とは、部品の破片と摩耗粉である。反応器内に攪拌機などの回転体を設置している場合は、破壊と摩耗を予測し、定期的な点検と交換を行う必要がある。金属片はプロセスガスによる流動と、金属部品との衝突によって発熱し、プロセスガスとの異常反応を引き起こす。

### (4) シール材料 (1 件)

ガスケット、パッキンなどのシール材料 (またはその破片) が取り替え後に残存する。取り替え後は、完全な除去と洗浄が必要である。パッキン材料は、プロセスガスと異常反応し、発火する。

### (5) 腐食生成物 (1 件)

腐食生成物は、鉄錆、酸化鉄、硫化鉄、スケール、スラッジなどである。タンクのスペース、行き止まり配管、予備管台などで、腐食は優先的に進行し、腐食生成物が堆積する。腐食生成物は、乾燥すると発熱し、プロセス流体との異常反応を引き起こす。また、腐食生成物は、プロセス流体の反応触媒となる場合がある。根本的な対策は、デッドスペースを設けないことである。

### (6) その他 (コンタミ)

上記の(1)~(5)は固体であり、実体が把握されている。正体不明の「物」が、プロセス流体との異常反応を引き起こす場合がある。これをコンタミネーション (contamination)、略してコンタメという。和訳は、汚濁物である。

## 8. おわりに

高圧ガス保安法に係る反応暴走の事故のうちで、反応副生成物等に係る反応暴走の事故 12 件に着目した結果、反応副生成物のほかに、触媒などの残留物、破損した軸受などの金属片、シール材などが抽出され、それらに係る事故の注意事項について述べた。

しかしながら、反応副生成物等に起因していない (または特定されていない) 反応暴走の事故も 23 件あり、ここでは調査と解析の対象としていない。今後は、これらの反応暴走の事故についても調査と解析を行い、反応暴走の事故の防止に努めることが望まれる。

### <参考文献>

- (1) 安全工学会 監修、新井 充、佐藤吉信、高木伸夫、野口和彦、若倉正英 編、“実践・安全工学シリーズ 1「物質安全の基礎」”(化学工業日報社)、2012 年
- (2) 田村昌三、化学プロセス安全ハンドブック (普及版)、(朝倉書店)、2012 年
- (3) (初心者のための) 化学物質による爆発・火災等のリスクアセスメント入門ガイドブック (厚生労働省)、2016 年