

7. バッチプロセスにおける災害事例と解析

藤本 康弘*

森崎 繁*

7. Case Histories of Accidents in Batch Processes and Analyses

by Yasuhiro FUJIMOTO*

Sigeru MOROSAKI*

Abstract: In this chapter, the case histories of 297 accidents in batch process industries in Japan were classified into several patterns according to their accident types, reaction types, ignition sources and so on. In particular, the accidents in the reaction or distillation process were examined in detail.

The important characteristics of the accidents are summarized below.

- (1) The accidents in batch processes are mostly attributable to explosion and fire, showing about 90% of all the accidents.
- (2) The accidents in the reaction processes break out most frequently in batch processes. This fact may be a remarkable feature for the batch process industries.
- (3) The accidents in polymerization process break out most frequently in batch processes, accounting about 20% of all the accidents. Nitro- and nitroso-compounds and other compounds containing nitrogen cause a high ratio of the accidents.
- (4) Among various kinds of ignition sources, reaction heat is the most frequent ignition source of explosions or fires.

key words: Case history, Batch process

理されている事故の対象およびその分類方法は概略次の通りである。

7.1 はじめに

国内でのバッチプロセス災害の特徴を浮きだたせる為に、化学物質が関与する事故発生の因果関係の整理と分析を行った「バッチプロセス災害の系統的解析」(中央労働災害防止協会調査研究部編)および、「バッチプロセスの安全」(労働省安全衛生部安全課編)の資料を基に、特にこの特別研究で取り上げた反応工程での災害についての解析結果をここにまとめる。

[対象]

- (a) 事故は化学工場内で主として製造中に発生したものを対象とする。
- (b) 事故は、バッチプロセス固有のもの、およびバッチプロセスと連続プロセスに共通したものを対象とする。
- (c) 事故は出典の明らかなものを対象とする。

7.2 災害の分類方法

[分類]

- (a) 事故型式
爆発・火災事故, 火災事故, その他。

「バッチプロセス災害の系統的解析」で分類・整

なお、爆発・火災事故とは爆発事故および爆発を伴う火災事故のこと。

(b) 工程別分類

反応，蒸留，混合，貯蔵・保管，その他

(c) 製品別分類

窒素化合物（ニトロ・ニトロソ化合物，アゾ・ジアゾ化合物，アミン・アミド化合物，その他の窒素化合物），樹脂，酸素化合物（過酸化物，有機酸・酸無水物，その他の酸素化合物），無機化合物，その他。

(d) 反応別分類

重合，スルホン化，ニトロ・ニトロソ化，その他。

(e) 物質別分類

引火性物質，モノマー，可燃性物質，爆発性物質（過酸化物，ニトロ・ニトロソ・硝酸エステル化合物），自然発火性物質，その他。

(f) 着火源

裸火，反応熱，静電気，その他。

7.3 バッチプロセス災害の解析

まず始めに、「バッチプロセス災害の系統的解析」で分類・整理されている事故のデータより，バッチプロセス災害の特徴を化学プラント全体の分類結果との比較などにより明らかにする。次に，バッチプロセスに特徴的と考えられる反応工程での災害を製品別および物質別に分類したデータよりその特徴をさらに詳しく解析する。

[バッチプロセス災害の特徴]

(a) 事故型式

バッチプロセスの事故の型式を Table 1, Fig.1 に示した。バッチプロセスでは爆発・火災事故と火災事故の和が約90%と大部分を占めており，さらに爆発・火災事故の比率が高い。

(b) 工程別分類

バッチプロセスでの事故を工程別に分類したものが Table 2, Fig.2 である。反応工程での事故の発生が顕著である。

(c) 製品別分類

バッチプロセスで事故が発生した工程の最終製品を化学構造に分類した Table 3, Fig.3 をみると，窒素化合物製造時の事故が最も多く，その窒素化合物の内訳をみると，ニトロ・ニトロソ化合物製造中の事故が著しく多い。

事故型式	バッチプロセス	化学プラント
爆発火災事故	158	77
火災事故	101	303
その他	38	171
計	297	551

Table 1. Accident types in the batch processes and chemical plants

事故の型式別分類

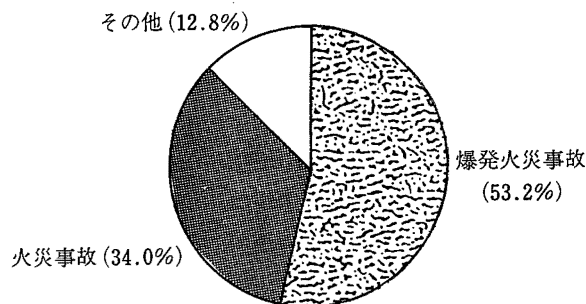


Fig. 1-1 Accident types (Batch process) バッチプロセスの事故

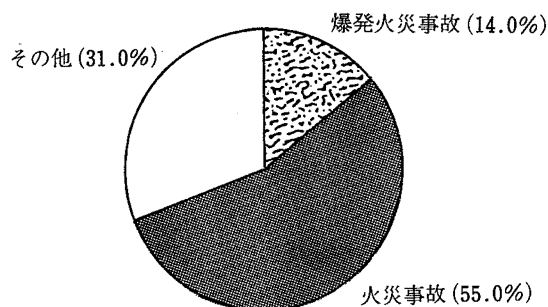


Fig. 1-2 Accident types (Chemical plant) 化学プラントの事故

工程別分類	バッチプロセス
反応	79
蒸留	38
混合	38
貯蔵・保管	37
その他	105
計	297

Table 2. Classification of the accidents by process 工程別事故発生件数

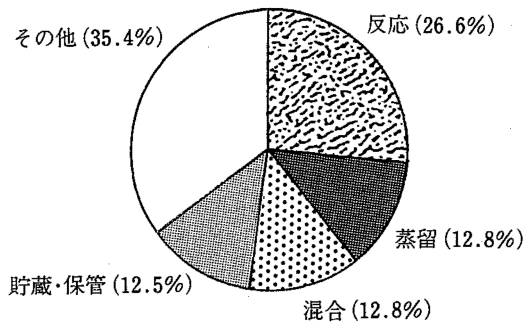


Fig. 2 Classification of the accidents by process
バッチプロセスの工程別事故分類

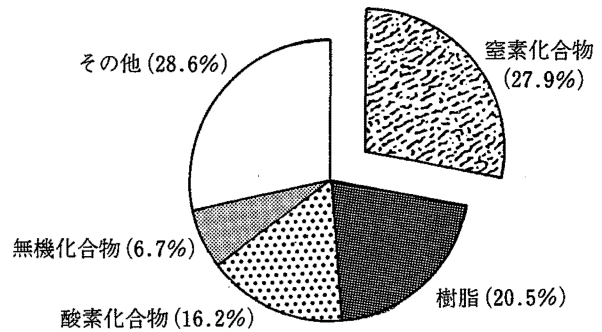


Fig. 3-1 Analysis by final product (Batch process)
製品別分類

(d) 反応別分類

バッチプロセスで発生した事故を、反応別に分類したのが Table 4, Fig. 4 である。重合反応中の事故が特に多い。

(e) 物質別分類

バッチプロセスで発生した事故を、関与した物質で分類したのが、Table 5, Fig. 5 である。バッチプロセスの特徴としては、爆発性物質（過酸化化合物およびニトロ・ニトロソ・硝酸エステル化合物）による事故が多い事が挙げられる。

(f) 着火源

バッチプロセスでの爆発・火災事故および、火災事故における着火源はその多くが反応熱によるのである。(Table 6, Fig. 6)

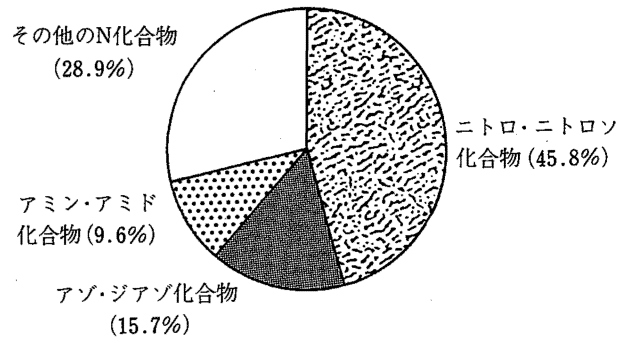


Fig. 3-2 Classification of nitrogen compounds in reaction process
窒素化合物内訳

製品別分類	バッチプロセス
窒素化合物	83
ニトロ・ニトロソ化合物	(38)
アゾ・ジアゾ化合物	(13)
アミン・アミド化合物	(8)
その他のN化合物	(24)
樹脂	61
酸化化合物	48
無機化合物	20
その他	85
計	297

Table 3. Classification of the accidents by final product
製品別事故発生件数

反応別分類	バッチプロセス
重合	26
スルホン化	8
ニトロ・ニトロソ化	7
その他	38
計	79

Table 4. Analysis of the accidents by reaction type
反応別事故発生件数

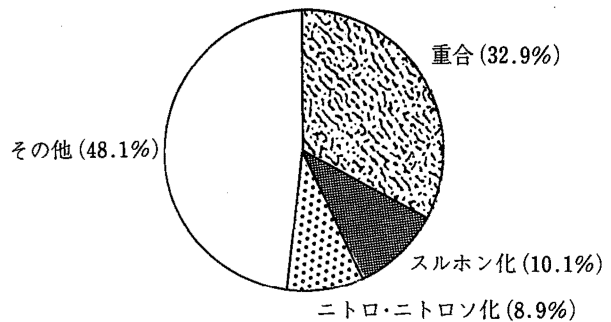


Fig. 4 Analysis by reaction type (Batch process)
反応別分類

[反応工程中の事故の最終製品・物質別分類]

ここまでのバッチプロセス災害の特徴の検討により、バッチプロセスでは反応工程での事故の発生がその大きな特徴であることが判る。そこでここでは、バッチプロセスにおいて特に事故の発生が目立つ反応工程に絞って、反応工程において

物質別分類	バッチプロセス	石油コンビナート
引火性物質	95	335(含モノマー)
モノマー	22	
可燃性物質	66	19
爆発性物質	64	-
自然発火性物質	15	-
その他	35	32
計	297	386

Table 5. Hazardous materials in the batch processes and petrochemical complexes

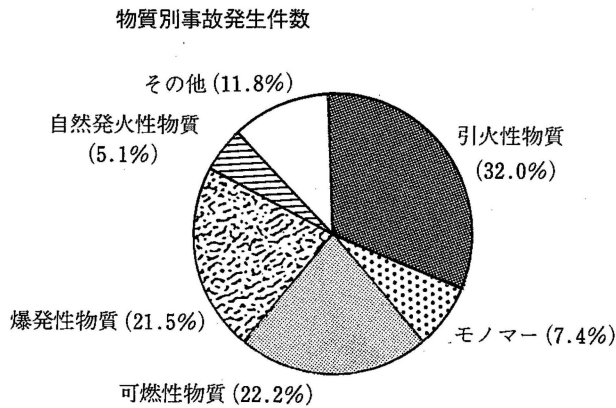


Fig. 5-1 Analysis by hazardous materials (Batch process) バッチプロセスでの物質別事故

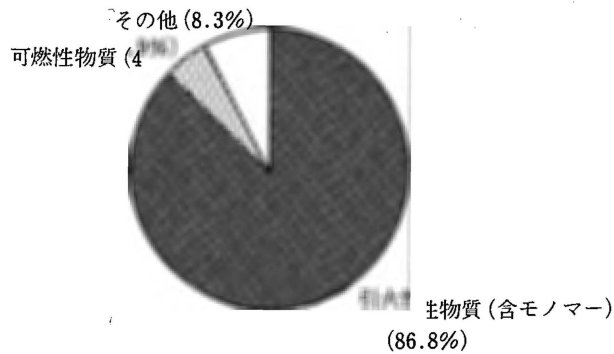


Fig. 5-2 Analysis by hazardous materials (Petrochemical complex) 石油コンビナートでの物質別事故

て最終製品別および物質別に分類したデータから、バッチプロセスの事故の特徴をさらに詳しく解析することとする。Table 7,8 および Fig.7,8 がそのまとめである。

まず、反応工程での事故を最終製品別に分類したデータについて検討する。Table 7, Fig.7 に示した製品グループの中で反応工程での事故件数が多くかつその比率が特に高いのは、窒素化合物およ

着火源	バッチプロセス	化学プラント
裸火	28	106
反応熱	132	80
静電気	21	52
その他	78	39
計	259	277

Table 6. Ignition sources in the batch processes and chemical plants

着火源別事故発生件数

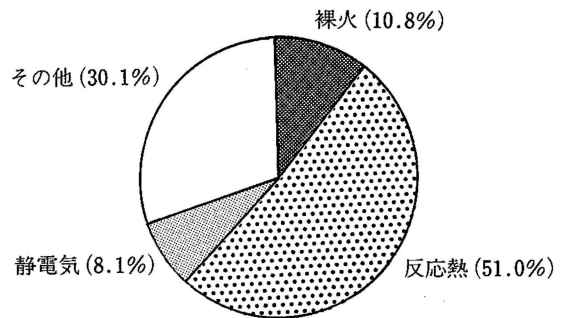


Fig. 6-1 Analysis by ignition sources (Batch process) バッチプロセスの事故の着火源

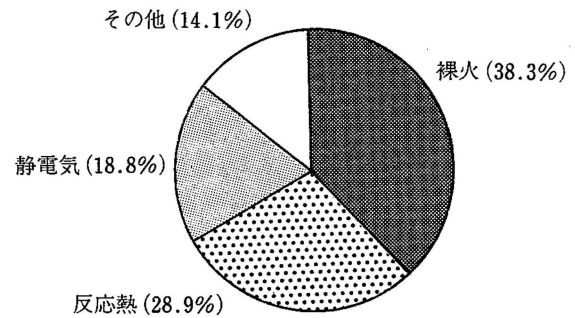


Fig. 6-2 Analysis by ignition sources (Chemical plant) 化学プラントの事故の着火源

び樹脂製造中の事故である。また、窒素化合物の中ではニトロ・ニトロソ化合物製造中の事故が最も多い。また、この窒素化合物製造中の事故は反応工程に限らず、他の工程でも平均して多いことが Fig.7-3 から分かる。対して、樹脂製造中の事故は、反応工程に集中している。樹脂製造における反応の大部分は重合反応であると考えられることから、反応別分類 (Table 4, Fig.4) で、重合反応による事故が多いこととよく一致する。

次に、反応工程での事故を関与した物質別に分類したデータを見る (Table 8, Fig.8)。反応工程において発生件数が多く発生比率の高い物質グルー

ブを拾い上げると、引火性物質、爆発性物質、および自然発火性物質が事故に関与している比率が特に高い。爆発性物質の中では、ニトロ・ニトロソ・硝酸エステル化合物による事故の発生が多い。引火性物質が関与する事故は、反応工程だけでなく蒸留工程でも事故の発生が多い。対して、爆発性物質および自然発火性物質の関与する事故は、反応工程にのみ際だって多い。これは、バッチプロセスでは取り扱う化学薬品に潜在する危険性を十分に把握しないまま製造に踏み切り、反応の暴走等を引き起こす事が多いという事実を裏付けているように思われる。

以上みてきたように、反応工程での事故ではニトロ・ニトロソ化合物が、事故に関与する事が多い。この事実をふまえ、本特別研究ではバッチプロセスにおける反応工程の中でも主たる研究対象反

応として、ニトロ化反応を取り上げている。

7.4 災害の代表例

ここまで、物質別および製品別に反応工程と蒸留工程での特徴をしらべてきたが、爆発・火災事故の具体例を主に反応工程で起こった事故を中心に選んでまとめた事故例を参考までに章の最後に載せた。

各事故例は、事例番号、件名、分類内容、関係化学物質および化学反応式、発生状況、発生原因をわかる限り記入してある。

7.5 あとがき

最近、化学工業において付加価値の高いファインケミカル分野が注目されているが、この分野は主としてバッチシステムによる多品種少量生産と

製品	反応工程	蒸留工程	混合工程	貯蔵・保管工程	その他	計
窒素化合物	24	15	10	10	24	83
ニトロ・ニトロソ化合物	(14)	(5)	(7)	(1)	(11)	(38)
アゾ・ジアゾ化合物	(0)	(2)	(2)	(1)	(8)	(13)
アミン・アミド化合物	(1)	(5)	(0)	(2)	(0)	(8)
その他のN化合物	(9)	(3)	(1)	(6)	(5)	(24)
樹脂	30	2	2	8	19	61
酸素化合物	7	11	5	8	17	48
過酸化物	(0)	(1)	(4)	(5)	(9)	(19)
有機酸・酸無水物化合物	(4)	(3)	(0)	(2)	(6)	(15)
その他のO化合物	(3)	(7)	(1)	(1)	(2)	(14)
無機化合物	2	2	4	2	10	20
その他	17	8	17	9	34	85
計	79	38	38	37	105	297

Table 7. Classification by final products/reaction processes
工程毎の製品別事故発生件数

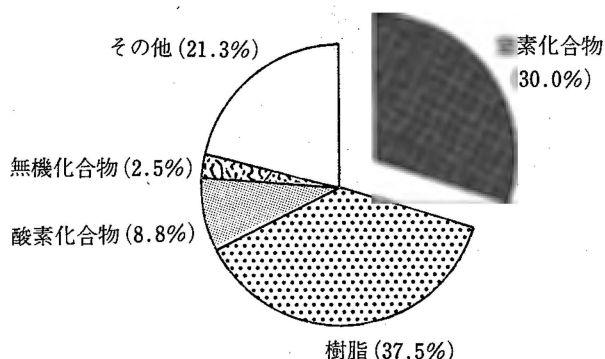


Fig. 7-1 Classification into kinds of product in the reaction process
反応工程での事故の製品別分類

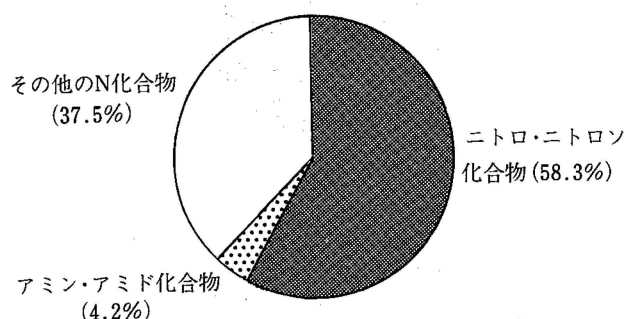


Fig. 7-2 Analysis of nitrogen compounds in the accidents of reaction process
反応工程での事故の製品別分類/窒素化合物

いう特徴を持っており、取り扱う化学薬品に潜在する危険性を十分に把握しないまま製造に踏み切る場合がある。そしてその結果として反応の暴走等を引き起こし重大災害をもたらすケースが少なくない。この章では、特にこの特別研究で取り上げた反応工程での災害について災害事例の解析によってその特徴を浮きだたせようとした。

ここで用いた災害事例の分析結果は、「バッチプロセス災害の系統的解析」でまとめられているものを用いた。また、その解析結果についても参考にさせて頂いている。章末の災害事例は、「バッチプロセスの安全」から引用した。

(平成元年6月12日 受理)

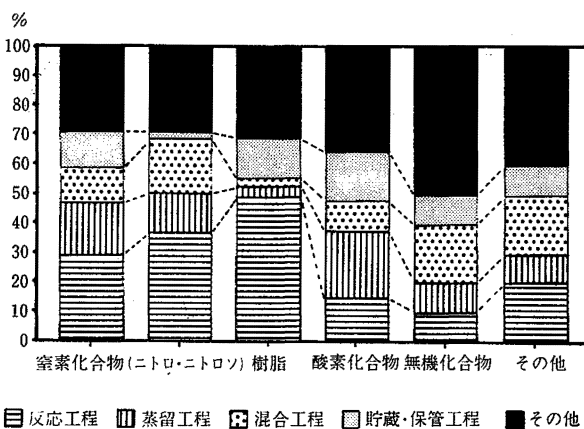


Fig. 7-3 Accident ratio by product in the batch processes
製品毎の各工程での事故比率

物質名	反応工程	蒸留工程	混合工程	貯蔵・保管工程	その他	計
引火性物質	38	28	3	3	23	95
モノマー	2	0	14	4	2	22
可燃性物質	6	3	2	14	41	66
爆発性物質	17	6	9	10	22	64
過酸化物質	(3)	(1)	(3)	(8)	(11)	(26)
ニトロ・ニトロ・硝酸エステル化合物	(14)	(5)	(6)	(2)	(11)	(38)
自然発火物質	6	1	0	2	6	15
その他	10	0	10	4	11	35
計	79	38	38	37	105	297

Table 8. Classification by hazardous materials / reaction processes
工程毎の物質別事故発生件数

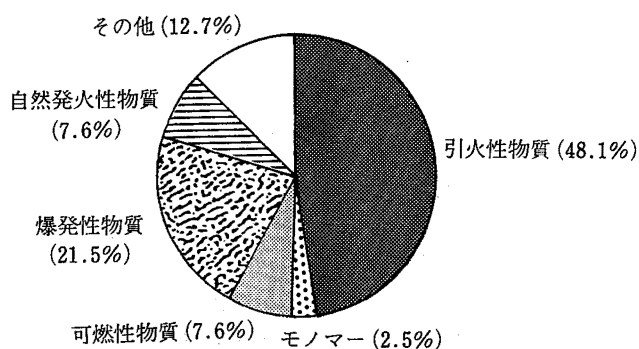


Fig. 8-1 Classification of reaction process by hazardous materials
反応工程での事故の物質別分類

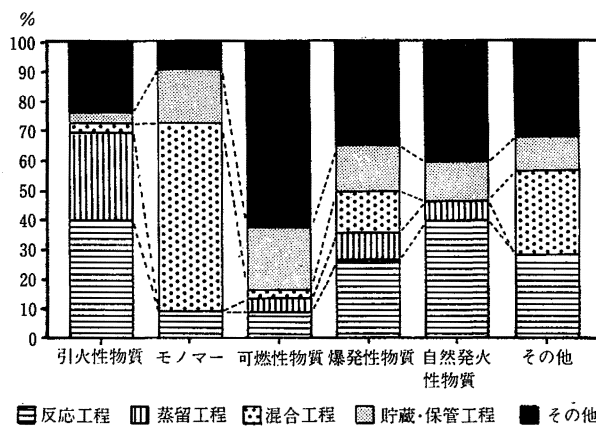


Fig. 8-2 Accident ratio by hazardous material in the batch processes
物質毎の各工程での事故比率

参考文献

1) 中央労働災害防止協会 “バッチプロセス災害の系

統的解析”, (1984)

2) 労働省安全衛生課, “バッチプロセスの安全”, 中央労働省災害防止協会, (1987)

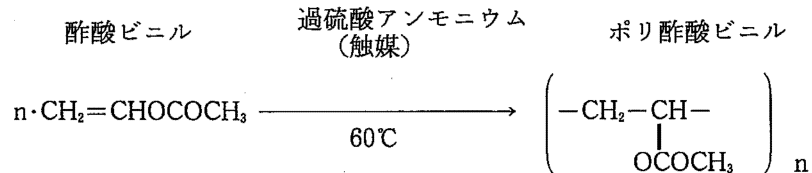
目次 (分類内容・件名リスト)

事例番号	工程	製品	反応	物質	事故要因	着火源
1 件名	反応	樹脂	重合	引火性	操作上	反応熱
: 酢酸ビニル樹脂系接着剤製造の際の暴走反応による爆発火災						
2 件名	反応	ニトロ・ニトロ化合物	ニトロ・ニトロ化	爆発性	操作上	反応熱
: tert-ブチルメタキシレンのニトロ化における爆発						
3 件名	反応	ニトロ・ニトロ化合物	ニトロ・ニトロ化	爆発性	操作上	反応熱
: 2-アミノチアゾールの硝化反応槽の爆発						
4 件名	反応	ニトロ・ニトロ化合物	アミノ化	爆発性	操作上	反応熱
: ニトロアニリン生成工程における暴走反応による爆発						
5 件名	反応	アミン・アミド化合物	アミノ化	自然発火性	操作上	反応熱
: 5-クロロ-1,2,3-チアジアゾールのアミノ化における爆発						
6 件名	反応	エテル化合物	重合	引火性	操作上	反応熱
: スケールアップ後のエプクロルヒドリン重合槽の爆発火災						
7 件名	反応	ハロゲン化合物	ハロゲン化	引火性	設備上	静電気
: クロルベンゼン製造のためのベンゼン仕込み中静電気により爆発						
8 件名	反応	ハロゲン化合物	ハロゲン化	爆発性	操作上	反応熱
: 3-ニトロアニソイルクロリド製造時, 副生した塩化メチルが爆発						
9 件名	反応	スルホン酸・スルフィン酸	スルホン化	引火性	操作上	反応熱
: p-トルエンスルホン酸製造工程における攪拌機停止による爆発火災						
10 件名	反応	スルホン酸・スルフィン酸	スルホン化	爆発性	設備上	反応熱
: ニトロベンゼンのスルホン化工程における反応槽冷却コイルの損傷による爆発						
11 件名	蒸留	アミン・アミド化合物	—	可燃性	操作上	反応熱
: アリールヒドロキシルアミンの加熱による分解爆発						
12 件名	蒸留	アルコール化合物	—	モノマー	操作上	反応熱
: 不純物混入による蒸留中の爆発						

事例番号：1

件名：酢酸ビニル樹脂系接着剤製造の際の暴走反応による爆発火災

関係化学物質／化学反応式：



この反応は、内容積2000lの重合槽に酢酸ビニル900kgと溶媒のメタノール300kgを仕込み、攪拌しながら温水ジャケットで加熱するとともに、触媒の過硫酸アンモニウム0.9kgを水に溶かして投入するものである。

反応温度は60℃に保ち、気化したメタノール蒸気はコンデンサーで凝縮して反応槽に戻す。重合反応は熟成を含めて約7時間で終了する。

発生状況：

酢酸ビニルの重合反応中に停電があり、通電後重合槽内で異常反応が進行して温度と圧力が上昇し、溶媒蒸気が噴出して爆発火災に至ったものである。

- (1)事故当日、触媒を投入してから重合反応温度が所定60℃に近づきつつあった時、主開閉機のヒューズが飛び1～2分間停電した。
- (2)通電後、担当の作業者が反応槽攪拌機のスイッチを入れ、他の作業を手伝うために持ち場を離れたときに、反応槽の温度、圧力が異常上昇した。
- (3)緊急冷却を行ったが間に合わず、メタノール蒸気が反応槽のマンホール蓋、攪拌機シャフト等の隙間から噴出し、何らかの点火源により爆発し、火災となった。

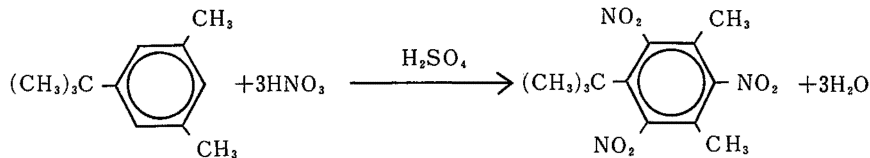
発生原因：

- (1)停電で攪拌機が停止したため、局部的に重合が進行して発熱し、運動再開で攪拌機が回転したことにより、この発熱が反応槽全体に及んで急激な重合反応となった。全体の発熱量が反応槽の除熱能力を大きく上回ったため温度、圧力とも急激に上昇し、爆発火災に至ったものである。
- (2)本来乳化重合用の設備をそのまま発熱量の大きい溶液重合に使用したため、除熱能力がもともと不足していた。
- (3)担当作業者が持ち場を離れていたため、異常発生時の初期対応が遅れた。

事例番号：2

件名：tert-ブチルメタキシレンのニトロ化における爆発

関係化学物質／化学反応式：



この反応は、反応槽（2 m³）に混酸（98%硫酸720kg，98%硝酸750kg）を仕込み、攪拌機を回しながらtert-ブチルメタキシレン360kgを14～15時間かけて滴下し、ニトロ化反応を行うものである。

ジャケットによる冷却操作およびtert-ブチルメタキシレンの滴下速度の調節により反応速度を調整しつつ、30分毎に温度をチェックして反応槽内を35～40℃に保つ。

滴下終了後、98%硫酸300kgを新たに加え、60℃に3時間維持し、反応が完了後、槽内温度を常温に下げる。

発生状況：

- (1)災害発生当日、反応槽に混酸を仕込み、その混酸中にtert-ブチルメタキシレンの滴下を開始した。
- (2)5時間後、反応槽温度が37℃であることを確認した。
- (3)20分後、温度チェックの際に、槽内温度が34℃に下降しているのを見て、攪拌機が停止していることに気がついた。
- (4)このため、作業者は、tert-ブチルメタキシレンの滴下を停止し、ついで攪拌機の運転を再開したが、急に攪拌機を運転すると激しい反応を引き起こす恐れがあることに気づき、再びすぐに停止させた。
- (5)その20秒後、反応槽の排気口から黄褐色の煙が噴出し始めた。このため、槽底のブローダウン用バルブを開けようとしたが煙が立ちこめて近づくことができなかった。
- (6)数分後、排気口から大量の白煙が噴出し、ついには反応槽が爆発炎上し、蓋が15mほど飛び、反応槽本体は階下に落下した。

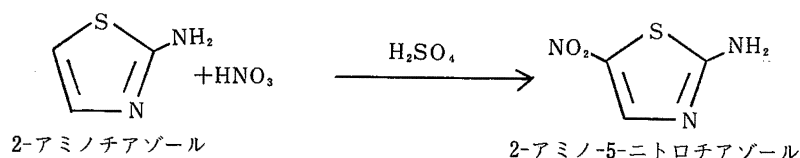
発生原因：

攪拌機が停止したままtert-ブチルメタキシレンの滴下を続け、反応槽内でtert-ブチルメタキシレンと混酸が二層に分離していたところに突然攪拌を開始したので、急激な発熱反応が生じて反応槽が爆発した。

事例番号：3

件名：2-アミノチアゾールの硝化反応槽の爆発

関係化学物質／化学反応式：



内容積500ガロンのジャケット付反応槽に2-アミノチアゾールと混酸（硝酸と硫酸の混合物）を仕込み、ニトロ化反応を行った。反応時間の大部分は、低い温度で行われ、最終段階で90℃に上げ、30分間90℃に保ち、熟成させて反応を完結させる。その後直ちに冷却を行う。

発生状況：

- (1)災害発生当日は、90℃になった時点で30分保持した後冷却するという作業標準通りの作業を行わず、そのまま放冷していた。
- (2)この放冷中に反応槽が爆発し、鉄製の蓋が200フィートも飛んだ。

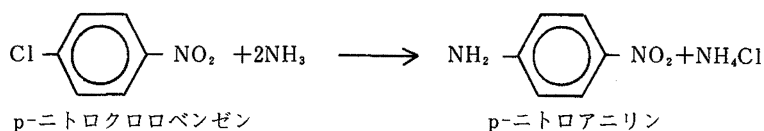
発生原因：

作業標準では、90℃、30分間の熟成反応後に内容物を冷却することになっていたが、これを行わなかった。このため副反応の酸化が進み、攪拌停止状態で断熱的に蓄熱し、ついに爆発火災に至ったものと推定される。

事例番号：4

件名：ニトロアニリン生成工程における暴走反応による爆発

関係化学物質／化学反応式：



発生状況：

- (1)p-ニトロクロロベンゼンとアンモニアの反応により p-ニトロアニリンを製造する工程において p-ニトロクロロベンゼンを計量タンクに送液するポンプは、計量タンクに所定レベルまで液が入るとインターロックが作動して停止するようになっている。
- (2)当日は、たまたまこの送液ポンプが故障していたため、インターロックの付いていない予備ポンプを使用することとしたが、p-ニトロクロロベンゼンの供給が過剰、アンモニアの供給が不足の状態で行われ反応が開始された。
- (3)このため、反応熱による温度上昇過程においてアンモニアの蒸発による圧力上昇が小さく、さらに熱除去のための圧力調整弁（手動）の開放が充分でなかった。
- (4)作業者は、反応槽内圧力が67~70kg/cm²Gであることを認めたが、この間に急激に温度が上昇し、ついにはニトロアニリンの分解温度300℃を超えた。
- (5)このため、分解ガスが急激に発生し、反応槽が破裂するに至った。

発生原因：

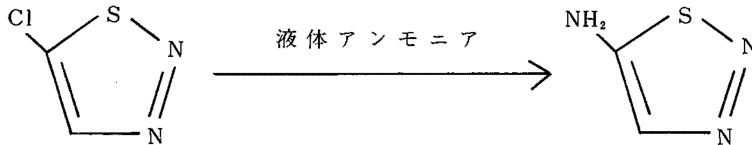
次のような原因が重なって災害に至ったと考えられる。

- (1)原料の仕込を誤ったこと
- (2)圧力調整弁の開放が不十分であったこと
- (3)安全弁が作動しなかったこと。
- (4)反応器の温度計の目盛りが0~200℃の範囲であったため、200℃以上の温度が確認できなかった。
- (5)運転者が反応圧力にのみ気を取られ、ジャケットクーラーを全開するなど必要な応急処置が行われなかったこと。

事例番号：5

件名：5-クロロ-1,2,3-チアジアゾールのアミノ化における爆発

関係化学物質／化学反応式



発生状況：

- (1)5-クロロ-1,2,3-チアジアゾール（以下「CT」と略す）と液体アンモニアから5-アミノ-1,2,3-チアジアゾール（以下「AT」と略す）を製造する過程において、当日は、反応槽の温度（通常0℃前後）が不安定で、このため自動運転と手動運転を繰り返していた。
- (2)ある時点で反応槽の圧力が15kg/cm²Gを超えたため、自動から手動に切り替え、圧力調整弁の開度調整およびCTの供給バルブの閉止を行った。
- (3)作業者は、計器室に戻り、反応槽の圧力を見ると以上に高かったため、液体アンモニアの供給も停止するべく現場に赴いたが、その時点でアンモニア送給用ポンプ圧力は20～23kg/cm²Gであった。
- (4)しばらくして突然この圧力が5kg/cm²G程度に降下すると同時に、反応槽へ送給するCT配管（CT供給ポンプと混合器の間の部分）が爆発し、付近にいた作業者が被災した。

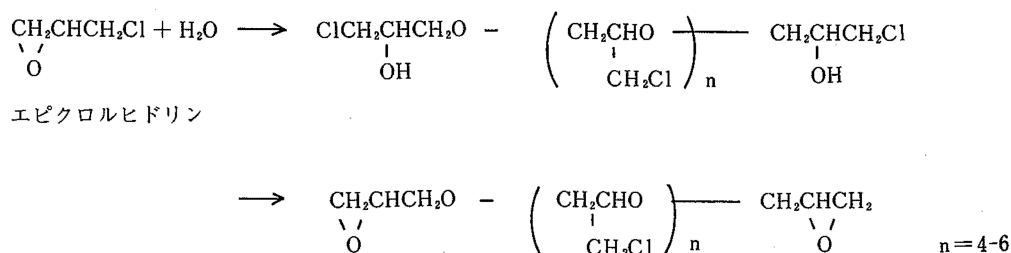
発生原因：

事故発生後混合器の止め弁から塩化アンモニウムが検出されたことから、液体アンモニアとCTの混合器からアンモニアが加温されているCT配管中に逆流したため、CT配管中でAT化反応が進行し、蓄熱効果によりATまたはCTが分解爆発したものと考えられる。

事例番号：6

件名：スケールアップ後のエピクロルヒドリン重合槽の爆発火災

関係化学物質／化学反応式：



発生状況：

エピクロルヒドリンに触媒の過塩素酸水溶液を滴下して重合反応を行っていたが、滴下終了後、重合槽内の温度が上昇し、内容物が噴出して爆発火災となったものである。

- (1)エピクロルヒドリン重合物の開発研究を200L反応槽で行い、これが成功したため、今度はスケールアップして実験を行うことになった。内容積600LのGL反応槽にエピクロルヒドリン約500kg、水約21kgを仕込み、スチームジャケットで55℃に加熱し、触媒の60%過塩素酸ソーダ水溶液9.6kgを滴下した。
- (2)発熱反応であるため、この間反応槽ジャケットをスチームから冷却水に切り替えて温度を70℃に保持した。
- (3)滴下終了後、冷却水を止めて放冷したが、200L反応槽の時は80℃まで上昇後温度が低下したのに対し、600L反応槽ではジャケット通水による冷却を再開しても80℃を超えて温度上昇が続き、120℃まで到達した。
- (4)このため、事故防止の目的で反応槽底部の取り出しバルブを開いたところ、内容物が噴出したのですぐにバルブを閉じた。その後直ちに反応槽から数メートル離れた屋外のスイッチを切った。その瞬間爆発し火災となった。

発生原因：

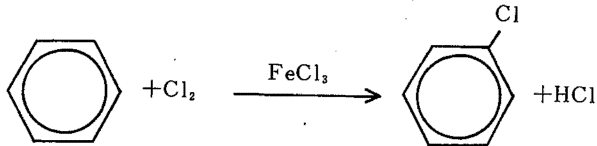
エピクロルヒドリンの気化膨張・噴出とともに、過塩素酸が作用して発火に至ったと考えられる。そこに至った原因としては、

- (1)反応槽の攪拌能力の不足により、触媒活性が持続し、冷却停止後も反応が進行した。
- (2)温度が異常上昇した時、冷却を再開したが、冷却能力が不足していた、ことが考えられる。

事例番号：7

件名：クロルベンゼン製造のためのベンゼン仕込み中静電気により爆発

関係化学物質／化学反応式：



- (1) 冷却コイル付反応槽に乾燥ベンゼン (NaOHまたはCaCl₂で乾燥) をしこみ、これにベンゼンに懸濁させた塩化第二鉄を加え20～45℃で約24～36時間攪拌して塩素化反応を行わせる。
- (2) NaOH水溶液を加えて中和し反応を止めた後、生成物を蒸留する。

発生状況：

- (1)塩素化反応槽でベンゼンを塩素ガスにより塩素化し、クロルベンゼンを製造した後、反応生成物を反応槽底部より抜き出した。
- (2)その後、次の反応を行うため、同じ反応槽に原料のベンゼンを仕込んでいるときに、反応槽が爆発した。

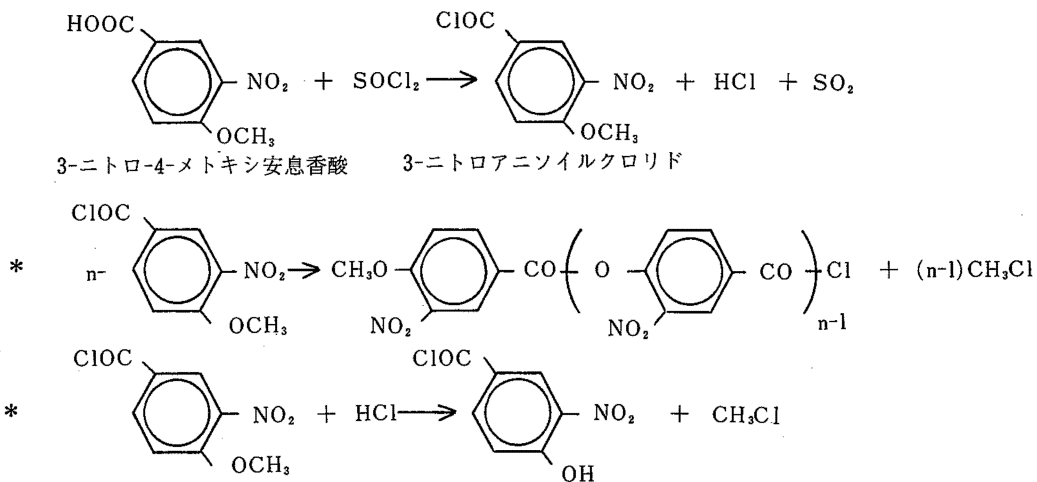
発生原因：

反応槽に取り付けられている塩ビ製およびポリエチレン製のパイプに帯電していた静電気が放電し、これが着火源となってベンゼン蒸気が引火爆発したと考えられる。

事例番号：8

件名：3-ニトロアニソイルクロリド製造時、副生した塩化メチルが爆発

関係化学物質／化学反応式：



- (1)3-ニトロ-4-メトキシ安息香酸をガラスライニング反応槽に仕込み、攪拌しながら塩化チオニル液を加えて40℃で4時間加熱する。
- (2)さらに、100℃まで昇温し、4時間反応を継続させて、3-ニトロアニソイルクロリドを合成する。

発生状況：

本工程に付いては、これまで十分な実施の実績があったにも関わらず、あるバッチの反応が終了後、突然2回の爆音を発して反応槽が爆発した。
 反応の方法、設備に付いては、これまでと特に変わるところはなかった。

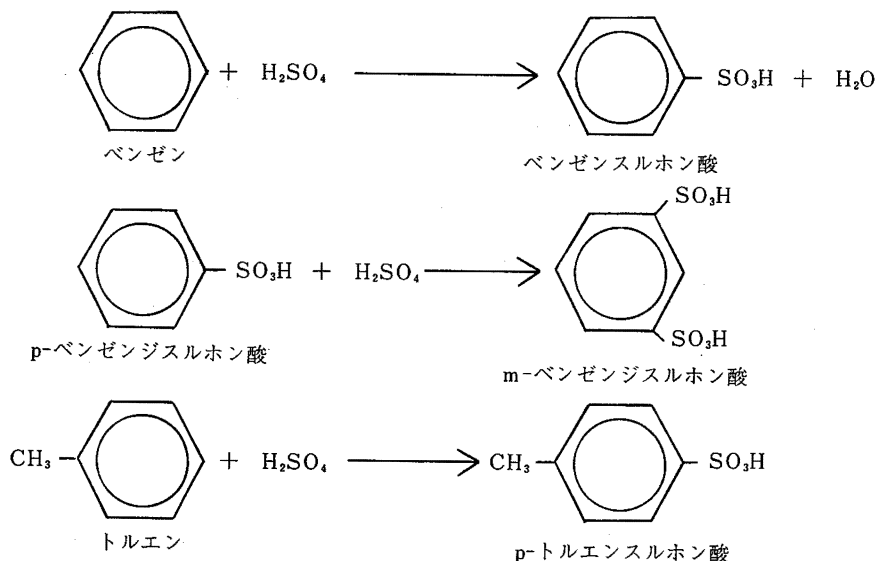
発生原因：

目的生成物である3-ニトロアニソイルクロリドの熱分析により、次のことが分かった。
 (1)175℃～260℃の範囲と300℃近辺に発熱ピークがある。
 (2)175℃～260℃の範囲の発熱は、HCl（塩化水素）の濃度が大きくなるほど低い方で起こる。
 (3)デューワー瓶で貯蔵テストを行うと100℃で発熱する。この間塩化メチルがガス状で飛散する。
 このことから、目的反応がさらに「関係化学物質／化学反応式」欄に記した反応（*）を併発することが分かった。本災害は、反応系のHCl濃度が次第に上がり、このために副反応が起こって蓄熱し、生成した塩化メチルが空気と混合して爆発混合気を形成、何らかの着火源で爆発したと推定される。

事例番号：9

件名：p-トルエンスルホン酸製造工程における攪拌停止による爆発火災

関係化学物質／化学反応式：



発生状況：

この工程は、ベンゼンおよびトルエンをスルホン化し、m-ベンゼンジスルホン酸およびp-トルエンスルホン酸を製造するものである。

- (1)災害発生当日、第2工程終了後冷却に入り、第3硫化のトルエン滴下を開始する温度である110℃を確認してトルエン280kgの滴下を開始し、作業者は他の作業に従事した。
- (2)トルエンは、攪拌しながら約1時間かけて滴下するが、滴下開始から約1時間後に攪拌機が停止しているのを他の作業者が発見した。
- (3)このため電気係員が約30分をかけて修理を行った。この後、作業標準によらず、あわてて攪拌を再開した。
- (4)その直後反応槽のフランジ部分から蒸気が噴出し始めたため、危険を感じた作業者は攪拌機の電源を切った。続いて電気係員がメインスイッチを切るために反応槽から約10m離れた電気室に走っていく途中爆発が起こり、さらに5m離れた隣接工場でも爆発が起こった。

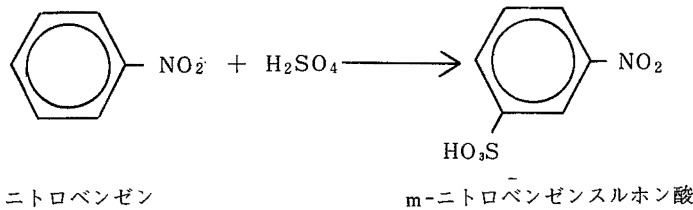
発生原因：

攪拌機の停止した時間は不明であるが、トルエンが未反応のまま槽を形成している状態で攪拌を再開したために、急激に未反応物質が反応し始め、異常反応状態となってトルエン蒸気が噴出し、建物内に充満して何らかの着火源で着火爆発したものと推定される。

事例番号：10

件名：ニトロベンゼンのスルホン化工程における反応槽冷却コイルの損傷による爆発

関係化学物質／化学反応式：



- (1)反応槽に25%硫酸1,670kgをいれ、そこにニトロベンゼン600kgを注加して攪拌しながら反応させる。
- (2)この反応は、約30℃で開始するので、ジャケットに水蒸気を送って加温し、反応液の温度が30℃になったところで水蒸気の送給を止める。
- (3)反応は7時間で終るが、ニトロベンゼンの注加は約3時間で終え、その後1時間は攪拌を続ける。その間反応液の温度が上昇してくるので、80℃以下に抑えるために反応槽のコイルに水を送給する。次いで、槽内温度を105℃まで上げ、さらに3時間ほど反応させて反応を完結させる。

発生状況：

- (1)当日は、ニトロベンゼンの注加を初めて1時間30分ほど過ぎた頃反応槽温度が30～40℃の間であったが、作業者は、反応が急速に進み温度が急上昇することを懸念して槽内コイルに水を通した。
- (2)ところが、温度が急に上昇し始め、まもなく排気塔から異様な発煙が始まった。
- (3)作業者は急いで技術担当員らに連絡をとり、反応槽上部の盲板を外そうとしたが、ボルトが固くて外すことができなかった。
- (4)そのうち、反応槽内部から異常音が聞えてきたので待避したところ、しばらくして反応槽が爆発して蓋が飛んで内容物が吹き出した。
- (5)爆発直前の試料には、11%の水分が含まれていることが確認された。

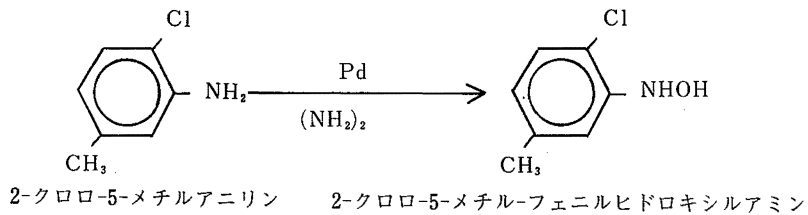
発生原因：

反応槽冷却用のコイル低部に腐食があり、そこから水がもれて反応槽内の硫酸と反応して発熱し、反応液の温度が上昇し、このため反応が急激に進行して内圧が上昇、反応槽の爆発に至ったと推定される。

事例番号：11

件名：アリールヒドロキシルアミンの加熱による分解爆発

関係化学物質／化学反応式：



発生状況：

2-クロロ-5-メチル-ニトロベンゼンをPd触媒の存在下で過剰のヒドラジンをを用いて還元し、2-クロロ-5-メチルアニリンを合成していた。反応は55℃で行われ、発熱反応である。ガスクロマトグラフィー分析により、アミノ化の完結が分かったので、釜の温度を120℃に上げ、減圧で溶媒を留去し始めたところ、爆発が起こった。

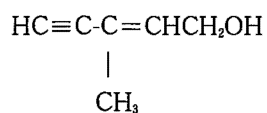
発生原因：

生成物である2-クロロ-5-メチルアニリンがさらに還元されて、2-クロロ-5-メチル-フェニルヒドロキシルアミンが生成していた。このアリールヒドロキシルアミンは特に酸の存在下で激しく分解する危険性を有しているが、ガスクロマトグラフィーではアリールヒドロキシルアミンは分解するため検出できない。

事例番号：12

件名：不純物混入による蒸留中の爆発

関係化学物質／化学反応式：



1'-Pentol; cis-3-methy-Pentene-2-yne-4-ol-1

発生状況：

ビタミンAの中間体である1'-Pentolをジャケットの付いた約200l容量の蒸留釜にいれ、50～70℃で減圧蒸留をしているときに爆発が起こった。このプラントでは事故以前に、1'-Pentolは比較的安定であり、120℃以上の温度でゆっくりした速度で重合することが分かっていた。

発生原因：

この蒸留釜は時々、苛性ソーダ水溶液で洗浄しているが、この苛性ソーダが不純物として釜内に残存していたために1'-Pentolが爆発したものと考えられる。