

## エチリデンノルボルネン製造中の火災

【1973年10月18日、神奈川県川崎市】

小林光夫（東京大学大学院 新領域創成科学研究科）

田村昌三（東京大学大学院 新領域創成科学研究科）

1973年は石油化学関連の一連の爆発火災事故が続いた。この事故もその中の一つである。火災に到る経緯をよく見ると、自社開発技術に基づく装置を無事運転するために何をすべきかの反面教師的な姿が見えてくる

1973年10月18日、日本石油化学株式会社が自社開発した製造装置で、試運転から生産運転に移行して間もなく、大きな火災事故が起こった。運転員2名が死亡し、2名が重傷を負った。同装置は同年7月に完成し、8月に試運転を行い、規定通りの製品が得られることを確認して試運転を終了した。9月に全面的な再整備を行い、10月から商業生産を始めた矢先の事故であった。幸い設置場所が臨海工業地帯の内部であり、開発1号機のさほど大きくなかったこともあり、外部には被害をもたらさなかった。

製品のエチリデンノルボルネン（ENB）はエチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）ゴムの第3成分に使われるジエンでブタジエンとシクロペンタジエンを原料として何段階かの反応を経て合成される。事故は主要反応であるENB前駆体のビニリデンノルボルネン（VNB）を合成する反応槽で起こった。反応槽は後工程の精製系のトラブルで、一時的に反応を停止する作業中であった。反応は無触媒の液相発熱反応であり、攪拌機の付いた液封型の反応槽で行われていた。停止するとき反応槽内液の温度を下げることも、組成を変えることもなく攪拌を停止した。停止から約2時間経過後に反応槽上部で火災が発生した。小さな火災が出た後、やや大きな火災が上がり、さらに大きな音とともに反応槽とその周辺が火に包まれた。

事故の直接原因は安易に攪拌を停止したことにあるが、何故それに到ったかについて運転指示書のあり方、教育あるいは情報の伝達で非常に教訓的なものがあった。

なお、発災した装置は廃棄された。後日、同じプロセスによる装置が、失敗の経験を生かして再設計され、運転指示書も新たに別立地で再建された。今や世界のシェアの50%以上を生産している。

### 1. 事象

1973年10月18日15時19分頃川崎臨海工業地帯で、一見爆発かと思われる音を伴った反応器の火災事故があった。発災した装置はEPDMゴムの中でも耐熱、耐油性に優れた製品の第3成分に使われるENB（EBHとも呼ばれる）を生産する装置で、7月に完成し、8月の試運転、9月の手直し、整備工事を終えて、商業生産に入ったばかりであった。技術は

親会社である日本石油の研究所が開発し、基本設計は自社で行った。世界でも 2 番目か 3 番目の製造装置で、3,000 トン / 年の生産能力の小型装置であった。

ENB はその異性体の VNB を合成してから、2 重結合の位置を移動させて生産される。事故は VNB を合成する反応槽で起こった。2 種類の原料を使うが、その一つのジシクロペンタジエンを熱分解して得られるシクロペンタジエンとブタジエンを液相で混合するとジエンとジエンが結合し、各種の 2 量体や 3 量体が見られるが、その中に VNB も合成される。

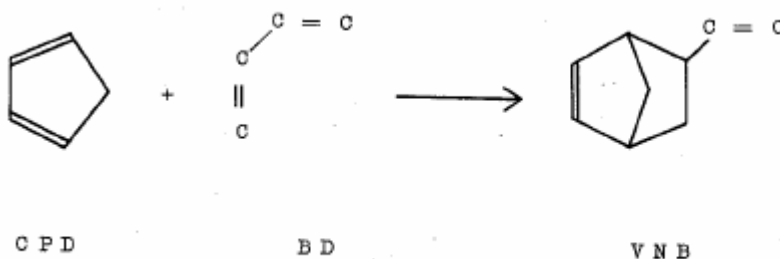


図 1 化学反応式

VNBの収率をできるだけ向上させ、分離しにくい物質を減らすため運転条件は 115℃, 21kg/cm<sup>2</sup>Gで行われる。空気の混入を防止するため液封型の反応槽で、冷却と混合のため攪拌機と冷却コイルが設置されていた。この反応はディールズ・アルダー反応といわれている無触媒反応で温度と組成だけが制御因子である。

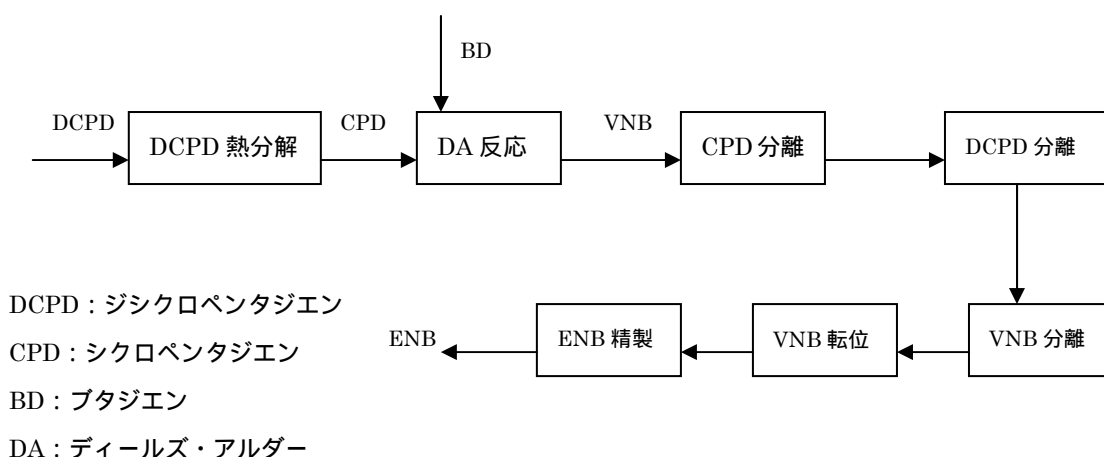


図 2 プロセス概要

事故当日、図 2 に示すプロセス概要の CPD 分離系のトラブルのため、VNB 合成を行う DA 反応槽も停止することになった。原料供給停止後、間もなく攪拌を停止した。反応槽出口の圧力調節弁を手動で閉にした。反応槽圧力は供給停止の影響で一時的に低下したが、圧力の上昇が見られたので、調節弁のバイパス弁を開けて圧を逃がした。同じような操作

をもう一度行った。その後しばらくして圧力が急上昇し、反応槽上部に設けた安全弁が作動した。間もなく反応槽上部で火災が発生した。最初は安全弁入口フランジから突然炎が吹き出し、さらに反応槽上部で軽い音とともに少し大きな炎が上がった。数秒後、いきなり大きな炎が反応槽全体を包んだ。その時ドシーンという少し大きな音がしたが、近くに設けられていた建物のスレート屋根やガラスに損傷は認められなかったので、爆発には該当しない。

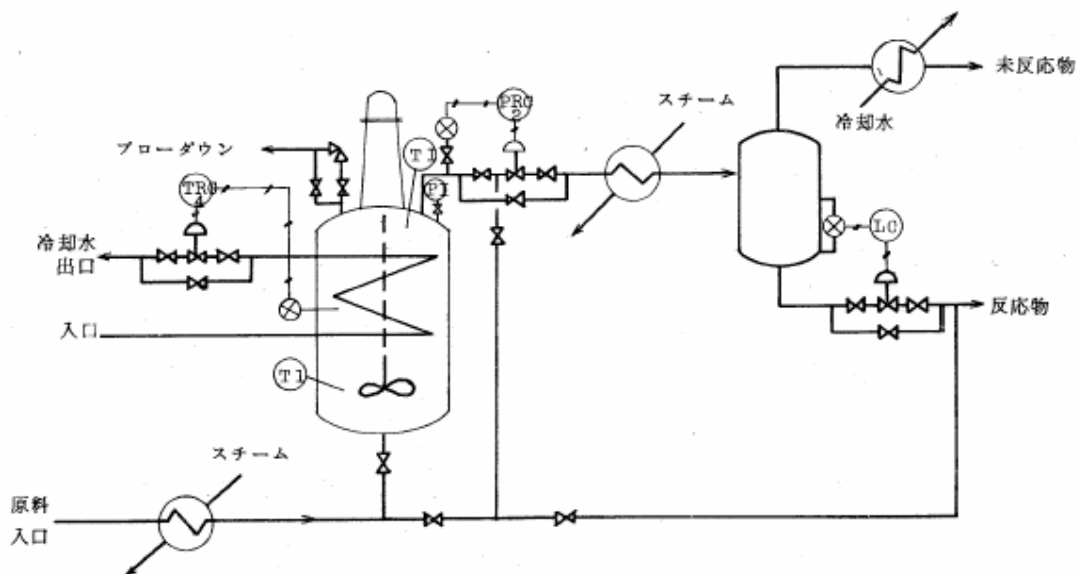


図3 反応槽回りフローシート

## 2. 経過

11時30分にCPD分離系の不調から、VNB反応槽を午後から停止することに決定した。それに従い、13時5分から停止作業が開始された。反応槽への供給の停止、張り込み予熱器のスチームの停止などが行われた。13時30分に反応槽の停止作業が終了した。間もなく反応槽の攪拌機停止と反応槽出口の圧力調節弁出口ブロック弁を閉にした。この操作で反応槽内の液は完全に閉じこめられた。

反応槽圧力は原料供給停止後一時的に降下したが、14時10分頃上昇し停止前の21kg/cm<sup>2</sup>Gを超えたので、圧力調節弁出口ブロック弁を少し開けて圧を逃がした。14時15分にも同じ操作をした。

14時50分から圧力は上昇を始め、14時55分頃に21kg/cm<sup>2</sup>Gを、15時10分頃には22kg/cm<sup>2</sup>Gに達した。その後圧力は急激に上昇し、10分で35kg/cm<sup>2</sup>Gになった。温度計は150でチャートが振り切れていた。

15時20分頃に反応槽の安全弁が作動するような音が聞こえ、安全弁の出口弁の温度は高いように見えた。間もなく火災が発生した。15時25分頃に公設消防隊が到着し、燃焼中のガスは消火せず燃やし、周囲の冷却注水を行った。19時36分に、鎮火の確認がされた。

### 3 . 原因

暴走反応により反応槽内の温度と圧力が上がり、温度的に弱いテフロンガスケットを使用していたフランジ部から高温のガスと液が吹き出したと結論づけられた。

この原因は発熱反応のポテンシャルを持っている、言い換えるとモノマーが未だ十分に反応槽内の液をそのまま残して、反応しない温度にまで冷却させることなく攪拌を停止したことにあり、さらに圧力が上がった場合の逃げ道である出口の調節弁ブロック弁を閉にして、反応槽内部液を封じ込めたことが原因であるとされた。

上記は結果としての現象論で、真の要因ではない。温度と反応槽内の組成だけで制御している無触媒の反応で、モノマーが残って温度が平常運転と同じなら、さらに発熱反応を続ける。そのうえ、攪拌をやめれば反応熱の除去ができなくなるので温度が上昇し暴走に到ることは、化学者や化学工業に従事するエンジニアならば知らなければならない常識である。結局この常識が、当日の停止方法の指示にも運転指示書にも明示されていなかったようだ。教育とか誰が運転指示書を作ったのかも重要であろう。運転課の管理職あるいは工場全体が組織的にこの重要な部分を意識してチェックできなかったかが一番の問題であろう。研究側からは危険情報について本社あるいは工場の技術部門に連絡したと聞いた。少なくとも研究側では危険性を承知していたようだ。社内の連絡が悪いのか、あるいは受けての感受性が悪いのか何れかではないだろうか。できるならば、研究側が反応に関する安全マニュアルの基本部分を作成し、工場側に懇切に説明できていれば防止できた事故ではなかったかと思う。

同様に安全弁が作動していたにも拘わらずに、圧力が上がった。これも暴走反応に到る初期の吹き出し量が確保されていれば、吹き出し圧力の設定が臨界圧力以下ならば、ブタジエンの蒸発熱で冷却できる可能性がある。安全弁の吹き出し量と吹き出し圧の選定も事故の隠れた原因になっている可能性も考えられる。

### 4 . 原因解明のプロセス

暴走反応の危険は研究段階で分かっていたはずである。完全断熱で均一状態との前提でのシミュレーションによる温度・圧力上昇は確認できた。計器室に残っていた記録と事故現場の調査から、実際に反応器で温度が上がった証拠が見つかり、暴走反応説が裏付けられた。安全弁の取付部のテフロンガスケットが殆ど消失していた。また、攪拌機取付座の、マンホール部も破損していた。一部に残ったガスケットをメーカーに鑑定依頼したところ、マンホール部では 360 ~ 370 ℃ に加熱されたことが、攪拌機の取付座では 450 ℃ 以上の高温に曝されたことが分かった。

### 5 . 対策

事故調査報告書には開発技術の新規装置であり、技術開発のあり方の指摘がある。安全

管理体制や教育への対策もあり、技術内容に関する指摘もある。ここでは技術開発のあり方について記されたことを紹介する。

「新技術開発にあたっては、セーフティー・アセスメントの手法を確立しておくことが必要である。研究所における研究開発段階、プロセス設計段階、プラントの詳細設計段階、建設段階、試運転段階および本運転の各段階毎に、プロセスの安全性の確保に十分な配慮が払われるとともに、一つの段階から次の段階に移行する際の引渡しのルールおよび引渡し後のフォローアップ体制が確立される必要がある。

また、運転マニュアルについては、あらゆる場合を想定して作成する必要がある。」

運転面、設備面で調査報告書に書かれている一般的な表現を、この事故ないし似た事故に適用して具体的な形で考えると以下のようなよう。

- a. 運転面では、暴走反応に到る可能性を洗い出し、作業方法を定める。例えば、攪拌は反応が起こらない温度に低下するまで絶対やめてはならない。
- b. 暴走反応の初期あるいはその前に制御できるような設備を設ける。コイルあるいはジャケットによる冷却能力は想定された危機時の要求能力より大きくする。150%とか200%に。冷却水とは別の冷却機能を持たせる。蒸発潜熱で冷却できるものなら、その使用を考える。最後の手段として全量ブローダウン（装置内や容器内の流体を系外に抜き出すことをいい、液なら別の容器に、蒸気やガスなら燃焼設備に抜き出すことが多い。）して安全な状態にする。
- c. 電源の2重化を考慮する。

## 6. 教訓（知識化）

- a. 情報の出し側が情報を発信しても、それで情報が伝わるわけではない。伝わるか否かは全て受け側に掛かっている。本当に必要な情報は何回でも発信し相手側の行動やその結果までチェックする。例えば運転マニュアルの記述内容を確認する、相手側の理解した内容を書かせてみる。
- b. 新規開発の装置では、安全が完全に確保するまでの時間が掛かる。1ヶ月、2ヶ月程度の試運転では全ての弱点や研究開発、プロセス設計の見落としが分かるわけではない。関係者が協力してフォローする必要がある。

## 7. 失敗の影響

直接的な被害は、人的被害として死亡者2名、重傷者2名であり、物的損害では反応槽周辺全壊し、被害金額は3億円と推定された。実際は装置を廃棄して数年後に別の場所で装置を建設した。営業開始が遅れたことや新たな設備投資を考えれば実害は大きい。

## 8. よもやま話

後年、運転マニュアルを大改訂し、安全設備を強化した装置を建設した。近年アメリカ

にも同じ装置を建設し世界シェアの50%以上を占めている。

失敗の経験を生かして、設備と運転法を変更して成功した例であろう。

ついでながら、暴走反応とは発熱反応が制御できなくなることと言い、最終的には爆発や火災になる。暴走の防止とは、要するに反応を抑えることで、その手段としては、反応速度を低下させるため冷却する、触媒反応なら触媒を取り去る、反応物質をなくす等が考えられる。反応速度は一般的に10 上がると2倍になるとされている。どのような手段が取れるかは、物質と反応の特徴でいろいろと選択する。例えば冷却なら、大きな熱交換器を設置する、蒸発潜熱を使う、固定床の触媒反応なら内容物をブローダウンする、あるいは不活性ガス、例えば高圧窒素、で置き換えるとかで防止可能である。

#### 参考文献

- ・ 神奈川労働基準局 エチリデンノルボルネン製造装置火災事故調査報告書(1974)
- ・ 高圧ガス協会 川崎・横浜コンビナート保安調査報告書 Page88-89(1983)
- ・ 北川徹三 ビニリデンノルボルネン製造中の火災、爆発事故の解析 Page 251-253(1980)
- ・ 田村昌三、若倉正英 エチリデンノルボルネン製造中の発火 反応危険 - 事故事例と解析 - Page 35(1995)
- ・ 川崎市危険物安全研究会 事故事例、今すぐ役に立つ危険物施設の事故事例集 (FTA 付) Page17-19(1997)
- ・ 化学工業協会 事故災害事例 ENB プラントの爆発火災、事故災害事例と対策 化学プラントの安全対策技術4 Page323-324(1979)