

博士論文

化学プロセス設計と運転支援のための
統合安全化フレームワークに関する研究

国立大学法人 横浜国立大学大学院
環境情報学府

飯塚 義明
Yoshiaki Iizuka

2015 年 3 月

論文要旨

本論文は、安全な化学プロセスの設計と運転を支援するための仕組みについて、著者が長年熟成した成果をまとめたものである。

化学産業の発展に伴う負の産物である爆発、火災、人的被害や環境破壊などの災害のもととなる“失敗の連鎖”を断ち切る仕組みとして、統合安全化フレームワーク構築について述べている。第 1 章統合安全化フレームワークの概要から第 7 章総括により構成している。

第 1 章では、本論文の背景となる化学産業の発展に伴う爆発火災事故の検証研究によって発展した保安技術の経過を年代ごとに整理した。21 世紀においても重大事故を起こした背景にプラントの安全維持のための PDCA サイクルが効果的に機能していないと推察した。技術革新の加速、世代交代に対する技術伝承の不足、製造設備の劣化、原材料の調達先のグローバル化などプラント安全の維持に“負の影響”を早期に検出し、排除・改善する PDCA サイクルの機能を強化する“化学プロセスの設計と運転支援のための統合安全化フレームワーク”の概要を述べている。機能強化のためのフレームワークは、設計担当者、リスクアセスメント関係者の支援ツールとして“プロセスハザード分析モジュール”と、安全な運転支援のためのチェック機能の保安・RC 査察の目標設定に寄与する“事象事例分析モジュール”と制御システムの機能不全による“初期の危険信号”を検知・分析する“プロセスヒヤリハット分析モジュール”の 3 モジュールを付加したものである。

第 2 章は、化学プロセスハザード分析法について述べている。化学品製造業が多く採用している“失敗の連鎖”を基準とした既存のプロセスハザード分析法の弱点を複雑な化学反応ルートを持つヒドロキシルアミンの蒸留濃縮モデル実験により検証し、安全性が高いと想定した開放系の緩やかな加熱試験が爆発し、化学プロセスは単純な失敗の連鎖の思考分析では評価ミスを起こし得ることを示している。

さらなる高機能化製品を生み出すため、複雑な化学反応ルートおよび物質を採用する分野のプロセス設計およびリスクアセスメント関係者の支援ツールとして、物質のエネルギー暴走反応の起こしやすさを水準とした“新たなプロセスハザード分析法”を提案した。物質の反応性を、爆発性 D1-1、発熱性 D1-2、D2、D3、D4 に区分し、事故防止の防御層は、“ステージⅠ安定操作限界”、“ステージⅡ-1 操作限界、-2 予防安全限界”、および“ステージⅢ防災限界”とし、従来のプロセス安全管理にない“安定操作限界”と、“操作限界”の設定は、最適化検討グループまたはプロセス設計担当の協業が必須であることを述べてい

る。適用性は、仮想の新プロセスモデルとしてヒドロキシルアミノの濃縮精製による爆発物質 D1-1 の対処と、既存プロセスの検証対象は、反応時に吸熱現象を示し、見た目は安全と誤認識する重縮合反応槽の抜き出し操作時のトラブルモード分析から新素材の採用の可否を決定した検証例を述べた。ハザード分析を実施したプラント、プロセスの保安検討の経緯を記録した保安カルテも含め、論理的に分析した資料は、リスクアセスメントの焦点を明確にし、プラントの運転履歴資料として新管理職、スタッフ、運転員への安全操作手順の重要性の伝承にも役立つことが期待できるとした。

第 3 章では、統合安全化フレームワークのサポートモジュールとして、次世代への事故の伝承、および保安 RC 査察の目標設定の情報資料となる“事故事例分析モジュール”について述べている。“事故のタイプ”、“事故進展パターン”、“失敗要素”のふり分け分析から事故対処の方向を示唆するモジュールである。適用性の検証は、「化学物質・プラント事故事例ハンドブック」を情報源とし、1970 年代以降の日本の化学品製造業の事故背景を調べた。安定操作限界以降の独立防御層を設定せず、運転現場のミスが事故へと直結したケースが 80% を超え、現場依存度が非常に高く、近年の重大事故の背景そのものであることを明らかにしている。

第 4 章は、化学プラントの安全維持状況のチェック体制の機能強化ツールとして、既存のヒヤリハット分析のほかに“プロセスヒヤリハット分析モジュール”の構成と適用性の検証結果を述べている。

発端となるプロセス異常を正常な状態に戻す防御層は、第 2 章の設定に準じた。防御層の有効性を評価し、“基本リスク指数 BI”、“制御成功要素指数 SI”、“防御失敗要素指数 FI”を加算したプロセスリスク指数 P_{Risk} の導入により、プロセスの再分析・設計か、運転員の教育強化、設備・システムの点検強化などを選択できるモジュールである。

“プロセスヒヤリハット分析モジュール”の適用性の検証は、以下のケースについて実施している。

- ・ 研究開発において、生成物収率(=選択率)の変動要因の把握が不十分のまま商業化した例として、3 回目の反応操作において暴走反応を起した塩化鉄触媒製造プラントの 2 回目の反応操作
- ・ 設計通りの生産性と品質を保持し、安定していたプラントが pH 計の設置ミスにより設計時には、想定していなかった化学成分の変化から熱暴走に至った溶媒回収プラントの蒸留操作

この章の結論として、プロセス制御システムの機能不全による“初期の危険信号”を分析し、修正課題を抽出できる“プロセスヒヤリハット分析モジュール”は、PDCA サイクル機能の強化に有効であるが、水準値を定めない“成行き

操作”には、本モジュールは機能しないとしている。

第5章は、統合安全化フレームワークの適用性の検証例を述べた。PDCA サイクル強化ツールの“プロセスハザード分析モジュール”、“プロセスヒヤリハット分析モジュール”、そしてサポートツールの“事件事例分析モジュール”を加えたフレームワークの適用性を以下の3パターンにより検証し、PDCA サイクル機能の強化に寄与することを確認している。

- ① 3種類の分析モジュールによる総合評価
- ② 事故分析と改善策
- ③ 事故予兆となるヒヤリハットがない事故分析

検証①は、安全工学実験講座の反応後期のマニュアル違反と過熱によるケース1と、さらに冷却系のポンプ故障が加わったケース2の実験例を用いた。“プロセスヒヤリハット分析モジュール”は、ケース1を検証対象とし、必要とする防御層が不足しており、熱暴走を起こしたケース2を予見し、プロセスハザード再評価が必要と判定され、プロセストラブルモード分析から暴走反応の直接原因となった過熱や、冷却失敗の“物理的要素”だけではなく、発熱速度に影響を与える“化学的要素”の可能性も予測している。

検証②の事故分析と改善策は、VCM 製造施設の塩化水素回収工程の事例を分析し、プロセスハザード分析・再設計が必要と評価された。事故を起こしたプラントの全容は事故報告書に記載がないため、一般的な物質区分Dの回収工程を“プロセスハザード分析モジュール”により分析した。トラブルモード分析から、塩酸供給先の“オキシ化反応プラント”が要求する品質管理が優先すべきであり、この工程において熱暴走に至るケースは特殊としている。

検証③の設計時の評価ミスが防御不能な致命的な事故につながる事例として、タノール回収塔の爆発事故を検証サンプルとし、“プロセスハザード分析モジュール”は爆発物の生成を予測し、D3-1 から区分 D1-2 に発展させない制御対策が重要と述べている。

第6章は、統合安全化フレームワークの第3章“プロセスハザード分析モジュール”のテクニカルガイドラインと位置づけ、安全物性の分析技術に関する研究事例を含めた化学物質のエネルギー放出にかかわる反応特性と制御要素、さらに試験装置の信頼性の向上についても言及している。燃焼爆発特性の分析・評価に関しては、測定技術の発展をまとめ、燃焼限界の測定における点火源の大きさの影響や、プロセスに気液平衡が存在する引火温度、可燃性ガスの自己発火の器壁表面の影響など実用データを得るための注意点を上げ、商業生産プラントにおける燃焼爆発の対策例は、ガス組成比、酸素濃度から安全温度管理を指数化した特許例を紹介している。

また、機能性化学品の新規プロセス開発時の熱暴走ハザードは、DSC(示差走

査熱量計)、ARC(Accelerating Rate Calorimeter)などの熱試験装置の精度、再現性の把握と最適状態を維持するための工夫を提示している。

熱暴走の検討例として、Vilsmeier 錯体の分解反応特性、色素の合成反応、中間体の濃縮工程の 3 例を紹介し、ハザード分析は、化学的または物理的な処理の初期、中期そして後期に該当する試験検体を用い、対象プロセスの状態に最も近い試験装置を組み合わせたデータによる安全設計の必要性を述べている。中間体合成に多用されている Vilsmeier 錯体は調製時に激しい発熱を伴うが、1988 年から 26 年間、熱暴走から反応器の破壊につながる反応へ転移した事例がなく、爆発的な反応に至らない要因を DSC、ARC、RSST (Reactive System Screening Tool) などの密閉下の熱分析と開放下の反応熱量計 RC1 の試験データによる検討経緯を述べている。爆発的な反応に転移しない要因は、合成設備の開放度が影響していることを検証し、安全に運転されているプロセス状態を維持している根拠の把握の重要性にも言及している。

世代交代、設備変更、設備劣化、さらには原材料の調達先のグローバル化など顕在化するハザード群に対して設計者、リスクアセスメント関係者を支援する“プロセスハザード分析モジュール”と、運転部門を支援する“プロセスヒヤリハット分析モジュール”と“事故事例分析モジュール”を組み入れた統合安全化フレームワークは、品質劣化や生産異常からハザードの顕在化を先取りし、プラント安全の PDCA サイクル機能を強化し、保安リスクの軽減に期待できると結論した。

目次

第 1 章	統合安全化フレームワークの概要	
1.1	緒言	1
1.2	産業の発展に伴う爆発火災事故と安全技術の発展・経過の概要	1
1.3	化学プラント安全維持の PDCA サイクルの課題	5
1.4	統合安全化フレームワークの概要	8
1.5	論文構成	11
1.6	結語	11
第 2 章	新たなプロセスハザード分析法の提案と検証	
2.1	緒言	16
2.2	既存のプロセスハザード分析の弱点	16
2.3	新たなプロセスハザード分析法の提案	23
2.3.1	プロセスハザード分析法	23
2.3.2	プロセス保安カルテの様式	34
2.4	適用性の検証	35
2.4.1	新規プロセスのハザード分析	35
2.4.2	既存プロセスのハザード分析	38
2.5	結語	43
第 3 章	事故事例分析手法の開発と検証	
3.1	緒言	47
3.2	事故事例分析手法の開発	47
3.3	事故事例分析	48
3.3.1	事故タイプの分類	48
3.3.2	異常事象の進展と事故パターン分類	48
3.3.3	防御失敗要素の分類	50
3.4	適用性の検証	52
3.4.1	事故タイプの分類	54
3.4.2	事故進展パターンの分類	56
3.4.3	防御失敗要素の分類	57
3.5	結語	58
第 4 章	プロセスヒヤリハット分析法の開発と検証	
4.1	序論	61

4.2	化学プラント事故とヒヤリハット	61
4.3	プロセスヒヤリハット分析法の設計	63
4.3.1	ヒヤリハットタイプの分類と定義	64
4.3.2	基本リスク指数 BI	66
4.3.3	成功要素リスク指数 SI	67
4.3.4	防御失敗要素リスク指数 FI	68
4.4	適用性の検証	68
4.4.1	カテゴリー 1	68
4.4.2	カテゴリー 2.2	72
4.5	結語	73
第 5 章	統合安全化フレームワークの適用例	
5.1	緒言	75
5.2	統合安全化フレームワーク	75
5.3	フレームワークの適用	76
5.3.1	適用事例-1 3 種類分析モジュールによる総合評価	76
5.3.2	適用事例-2 事故分析と改善策	90
5.3.3	適用事例-3 事故予兆のヒヤリハットがない事故分析	97
5.4	結語	100
第 6 章	安全物性の分析技術に関する検討	
6.1	緒言	103
6.2	可燃性ガスおよび可燃性蒸気の燃焼爆発性	103
6.2.1	可燃性ガスおよび蒸気の燃焼限界の既往の研究	103
6.2.2	安全設計データを得るための既往の研究	104
6.2.3	新規物質および混合物質の着火性評価に関する研究	108
6.2.4	工業化実施例	111
6.3	可燃性液体の引火性	114
6.3.1	引火点試験器の検討	114
6.3.2	可燃性液体を扱うプロセスの安全対策に関する検討	116
6.4	自己発火	119
6.4.1	自己発火標準試験	119
6.4.2	スケール効果の検討	120
6.4.3	発火容器材質の影響	122
6.4.4	事例紹介	124
6.5	粉じん爆発	125

6.5.1 発火エネルギー	125
6.5.2 集じん機の小爆発事故解析	129
6.6 凝縮相の爆発と熱的プロセス安全	131
6.6.1 歴史と既往の研究	131
6.6.2 新規合成プロセスの開発段階のハザード分析・評価	134
6.6.3 試験から得られる情報と熱データの信頼性	136
6.6.4 合成プロセスのハザード分析・評価	147
6.6.5 熱暴走ハザード分析手順	161
6.7 結語	161
第7章 総括	170

第1章 統合安全化フレームワークの概要

1.1 緒言

20 世紀の中期から巨大・複雑化した化学プラントの安全管理の精度を向上させる手段として、HAZOP、FTA などを用いたハザード分析やリスク評価の必要性がほぼ半世紀という年月を経て説かれ、物質ハザードおよびプロセスリスク評価に関する多くの研究成果が書籍やハンドブックとして発行されている^{1)~43)}。

化学物質を扱う多くの研究機関や化学品製造業では、これらの豊富な情報を取り入れて安全かつ安心な研究活動および生産活動の推進に努めているが、21 世紀という新たな時代に入って 14 年を過ぎた今日でも、化学品製造業界の爆発や火災、さらには化学物質の漏えい事故が相変わらず多く、多数の死傷を伴う重大事故災害が継続的に発生している。

近年の重大事故の背景として、技術革新への対応不足や製造現場の世代交代に対する技術伝承の不足、設備メンテナンスの不備、ヒューマンエラー等々が理由とされている。2003 年 3 月の経済産業省プレス発表資料、平成 25 年 3 月産業構造審議会保安部会報告書の提言も停電などの異常時に対するリスクアセスメントの実施と人材育成の強化を上げている^{44), 45)}。

著者は、技術革新の速さ、並びに会社組織を構成する年代の変動や製造設備の劣化などの内部的な“負の影響”、さらには、原材料の調達先のグローバルなどの外部的な“負の影響”に対応できる効果的な予防安全策の設定が可能な化学プロセス設計と運転支援のための仕組みづくりを追求してきた。

本論文は、長年熟成した成果を“化学プロセス設計と運転支援のための統合安全化フレームワーク”としてまとめたものである。以下の 7 章から構成している。

- 第 1 章 統合安全化フレームワークの概要
- 第 2 章 新たなプロセスハザード分析法の提案と検証
- 第 3 章 事故事例分析手法の提案と適用性の検証
- 第 4 章 プロセスヒヤリハット分析法の開発と検証
- 第 5 章 統合安全化フレームワークの適用例
- 第 6 章 安全物性の分析技術に関する検討
- 第 7 章 総括

1.2 産業の発展に伴う爆発火災事故と安全技術の発展・経過の概要

17 世紀にイギリスに始まった繊維物の生産規模の拡大に端を発した産業革命により機械化が進み、19 世紀には、産業が必要とする天然資源と消費エネルギーも肥大化し、採鉱産業とエネルギー源である石炭産業が大規模化した。この

大規模な採鉱と採炭産業の負の産物として、岩盤、石炭層などの破壊薬の製造および取扱時の爆発災害、そして採炭鉱山では、噴出したガスおよび粉じんの着火・爆発災害が多発した。

19 世紀の初頭が負の産物である産業災害を削減する研究の黎明期になり、ガスおよび粉じんの燃焼爆発および爆発物の爆発現象の理論的な解明と限界条件の定量化に関する研究が発展した。

第 2 次世界大戦後、合成繊維・衣類産業の普及、自動車、さらには家電製品の製造分野での急速な発展があり、これら産業を支えるエネルギー供給源の火力発電設備の大型化、さらには原子力発電施設の新設・増設、そして、膨張する合成繊維産業、自動車産業および家電産業に加工素材を提供する化学製造業も同様な速度で規模の拡大化がはかられてきた。

一方、キーワードである“急速な大型化と制御システムの複雑化”は、爆発火災および環境破壊などの負の産物の影響範囲の規模を拡大させた。代表的な事例を以下に記述する。

① 高圧ポリエチレンプラントの爆発⁴⁶⁾

1964 年、1500atm、100～300℃の過酷な条件による高密度ポリエチレン製造中、何らかの原因から生成したホットスポットにより異常反応(エチレンの分解)を起し、漏洩したエチレンが圧縮室内で着火爆発した。

② アセチレン水添塔の爆発火災^{47), 48)}

1973 年、エチレン製造プラントの火災事故では、アセチレン水添塔の異常反応による配管破壊がおこり、漏洩したエチレンが着火し、ファイアーボールが発生し、重大なプラント火災に至った。死者 1 名、負傷はなく、関連設備の大半が損傷した。

③ プロピレン重合槽の爆発⁴⁹⁾

同年、ポリピレン製造プラントで爆発火災が発生した。4 名が死亡、重軽傷 9 名、付近住民と消防協力者各 1 名が負傷した。

④ 塩ビモノマーの爆発⁵⁰⁾

同年、塩化ビニルモノマー製造工場で粗製モノマータンクから蒸留塔へ供給する配管途中にあるバルブの破損により大量漏洩したモノマーガスが着火・爆発した。1 名が死亡、重軽傷者 23 名、プラント全域が損傷し、半径 2.2 km の公共施設、民家の窓ガラス、屋根などに被害を受けた。

⑤ シクロヘキサンプラントの爆発^{51), 52)}

1970 年代の国外の代表的な事故事例の一つである。1974 年イギリス、のフリックスボローのカプロラクム製造工場において、仮設配管の破損により漏えいした高温のシクロヘキサン蒸気雲が着火爆発し、従業員 28 名が死亡し、36 名が負傷した。住民も 36 名が負傷した。

化学品製造業の重大事故災害の多くはヒューマンエラー、設備故障に発端原因があったことから、化学産業の多くは、防災対策の資料作成に機械産業や原子力発電事業において採用されていた“負の連鎖”によるプロセスハザード分析やリスク分析思考を導入した。

20 世紀後期からは、医薬、農薬および情報機材原料などを提供する機能性化学品の製造分野が発展し、製品に求められる化学的機能を具現化する手段として、反応性が高く、人・健康および環境への影響度が大きい物質を取扱い、さらに反応方式も複雑化した。この分野は、バッチ方式を主体としている。製造開始、停止、生成物の取り出し、洗浄、乾燥など、人間がかかわる作業が頻繁になり、加えて、同一設備を用いた少量多品種製造プラントのケースも多く採用されるようになった。

プロセスの設計ミス、設備の運用ミス、ヒューマンエラー、さらには設備機器類の故障から意図としていない化学反応の暴走が起これ、取扱量では 2 ケタから 3 ケタ少ないにもかかわらず、石油精製、汎用性素材製造分野に劣らない重大爆発災害や環境汚染トラブルに至っている。

機能性化学品の製造分野のプロセス設計、運転を含めた保安管理のあり方が“機械安全”を規範とした化学プロセスのハザード分析だけでは対処できない状況が生まれてきた。

キーワードは“急速な大型化と制御システムの複雑化”に加えて“想定外の化学反応”である。

過去の代表的な事故事例を以下に記述する。

⑥ 異常反応によるダイオキシンの放散^{53)、54)}

1976 年 6 月、イタリア北部セベソにある化学工場において暴走反応が起これ、破裂板が作動し、猛毒のダイオキシンを含む内容物が大気中に放出された。その結果、化学的なハザード要素により推定 22 万人以上が皮膚炎、神経への障害などの被害を受けた。原因は、暴走反応に対する放散システムの設計ミスと生成物の毒性危害の影響を十分に評価していないことにあった。

この重大災害をきっかけに 1982 年にセベソ指令が制定され、1996 年に「セベソ指令Ⅱ 98/82/EC」として、欧州連合が採択した。この指令の目的は、危険物を伴う大規模災害の予防と災害が発生した際の人間、環境への危害を最小限にする対策を求めることである。

⑦ 5-クロロ-1、2、3-チアジゾール (5CT) の爆発⁵⁸⁾

1980 年 5 月埼玉県 of 化学工場において、反応終了後、受け槽に入れていた反応性の高い生成物が爆発し、2 名死亡、13 名負傷、付近民家 390 棟の窓ガラスを破損させる事故が起こった。原因は、原料および生成物の反応特性を把握できていないことにあった。

この事故を機に日本でも新規に機能性化学品の開発を行う際には、火薬類以外の用途に開発した物質(当時は不安定物質と称されていた)の爆発、着火燃焼性の事前評価に関する研究が盛んとなった。

⑧ シュガーエステル製造プラントの溶媒回収槽の破裂⁵⁵⁾⁻⁵⁷⁾

1987 年ショ糖を脂肪酸によりエステル化したシュガーエステルの製造プラントの溶媒であるジメチルスルホオキシド (DMSO) を回収工程で異常発熱反応を起こし、蒸留缶が破裂し、2 名死亡、蒸留回収槽と架台が破損した。熱履歴により、ショ糖の分解開始温度が低下し、さらにこの酸性生成物(ギ酸、酢酸)により DMSO の分解反応が 50℃以上も低下したことが原因であったことが判明した。

⑨ メタノール精製塔装置爆発⁵⁸⁾⁻⁶⁰⁾

1991 年 6 月界面活性剤製造工程のメタノール精留塔が爆発した。2 名死亡、13 名が負傷、精留塔の破壊、飛散物・爆風によって事業所 319 カ所を破損と近隣事業所 17 社で被害があった。pH 計の異常から酸性になった回収物中の過酸化物が熱的に安定化し、数十パーセントまで濃縮したことが原因であった。

⑩ ヒドロキシルアミンの製造プラントの爆発⁶¹⁾⁻⁶³⁾

2000 年 6 月群馬県のヒドロキシルアミンの精製工場が爆発し、当該工場を中心として半径 1.5km の範囲、死者 4 名負傷者 58 名、全損した建物 11 棟、半壊 7 棟、一部破壊 286 棟、車両や工作物の破壊 55 件と甚大な被害を出した。ヒドロキシルアミンは、当時の消防法危険物および国連危険物輸送のオレンジブックにおいて、自己反応性物質や爆発物として認知されていなかった。しかしながら、同工場では 1998 年 11 月小爆発があり⁶⁴⁾、また 1999 年 2 月には米国最初の商業生産レベルの蒸留工程で爆発し、死者 5 名、負傷 14 名の重大事故あった^{64), 65)}。原因はヒドロキシルアミンの高濃度化であった。

事件事例の⑧、⑨は、意図としない化学反応の顕在化した結果であり、単純な反応速度論的なアプローチによるハザード分析では問題点の抽出が難しいことを示唆している。

事例⑩は、当時の危険物に関する法律(消防法危険物、船舶輸送時の危険物)では対象外の物質であった。新規プロセスではその時代の関連法規ではコントロールできない危険な事象を包含している可能性がある。

1980 年代中期から 2000 年までにプロセスハザード、リスク、および安全性物性の分析・評価の個々の要素技術は、化学プラントの安全維持に必要とされるレベルに達していると思われる。しかしながら、表 1.1 に示すようにごく近年にも化学品製造業が多数の死傷を出す重大事故を起こしている。

平成 25 年度の「産業構造審議会保安部会報告書、産業事故撲滅に向けて」は、今後の対応として、以下のような取り組みの強化を挙げている⁴⁵⁾。

①非定常時におけるリスクアセスメントの実施、製造設備や製造の方法の変更

に伴うリスクアセスメントの徹底

②人材育成として、危険を予知する能力などの養成・向上、人材育成のための教育プログラムの作成ほか

③事故の調査・検証、情報の共有化・活用

表 1.1 2010 年前後の化学工場の重大事故例⁶⁸⁾

発生 年月	場所	概要	作業		死傷者数 (死亡者)
			定常	非 定常	
2007/3	新潟県	セルロース誘導体の粉じん爆発		○	17 (0)
2007/12	茨城県	ナフサ分解炉の熱媒漏洩火災		○	4 (4)
2009/11	山口県	3 フッ化窒素工場の爆発		○	0
2010/1	神奈川県	有機合成釜の反応暴走爆発	○		12 (0)
2011/11	山口県	塩ビモノマー工場の異常反応 漏洩・火災		○	1 (1)
2012/4	山口県	レゾルシン製造工場暴走反応爆発		○	25 (1)
2012/9	兵庫県	アクリル酸製造工場爆発・火災		○	37 (1)
2013/4	神奈川県	溶媒酢酸エチルの漏えい火災	○		0
2014/1	三重県	シリコン製造施設の爆発		○	5 (5)

1.3 化学プラント安全維持の PDCA サイクルの課題

著者は上記「業構造審議会保安部会報告書、産業事故撲滅に向けて」の提言も踏まえ、重大事故が多発している要因背景に化学プラントの安全維持に必要な PDCA サイクルの機能不全が関与していると推察している。

今後の更なる技術革新の加速、世代交代による技術伝承の不足、製造設備の劣化、さらには原材料の調達先のグローバル化などプラント安全の維持に“負の影響”による PDCA 機能不全の拡大が懸念される。

図 1.1 に化学プラントのライフサイクル例を示す。探索研究、プロセス開発、商業製造活動と展開していく、各段階において品質・生産性と安全性の確保に関する検討が進む。商業製造活動では、品質・生産性と安全性の一定水準の維持に PDCA サイクル機能が適用される。

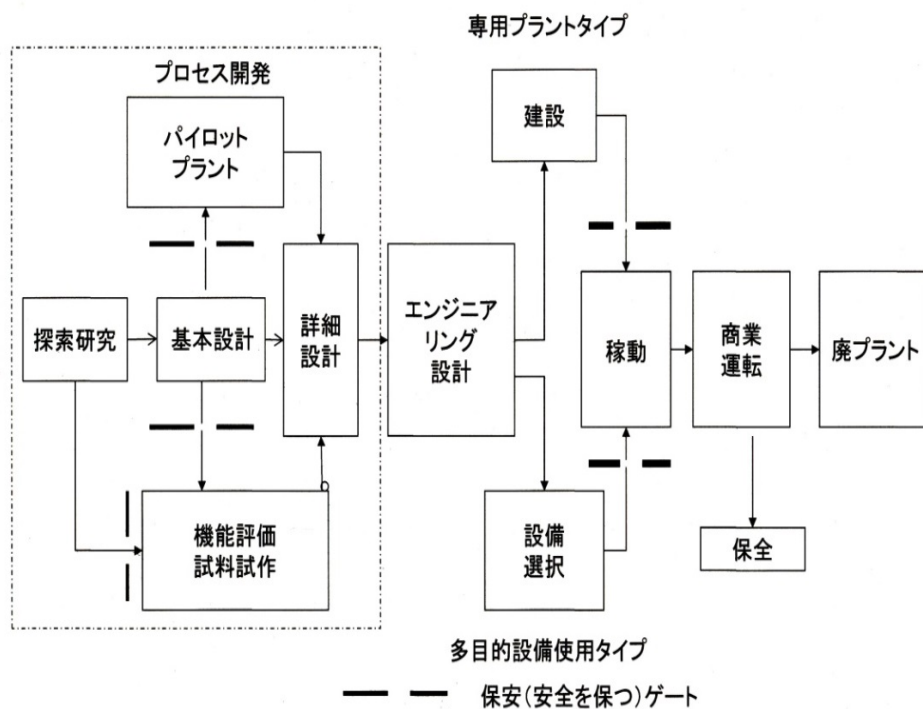


図 1.1 化学プラントのライフサイクル例

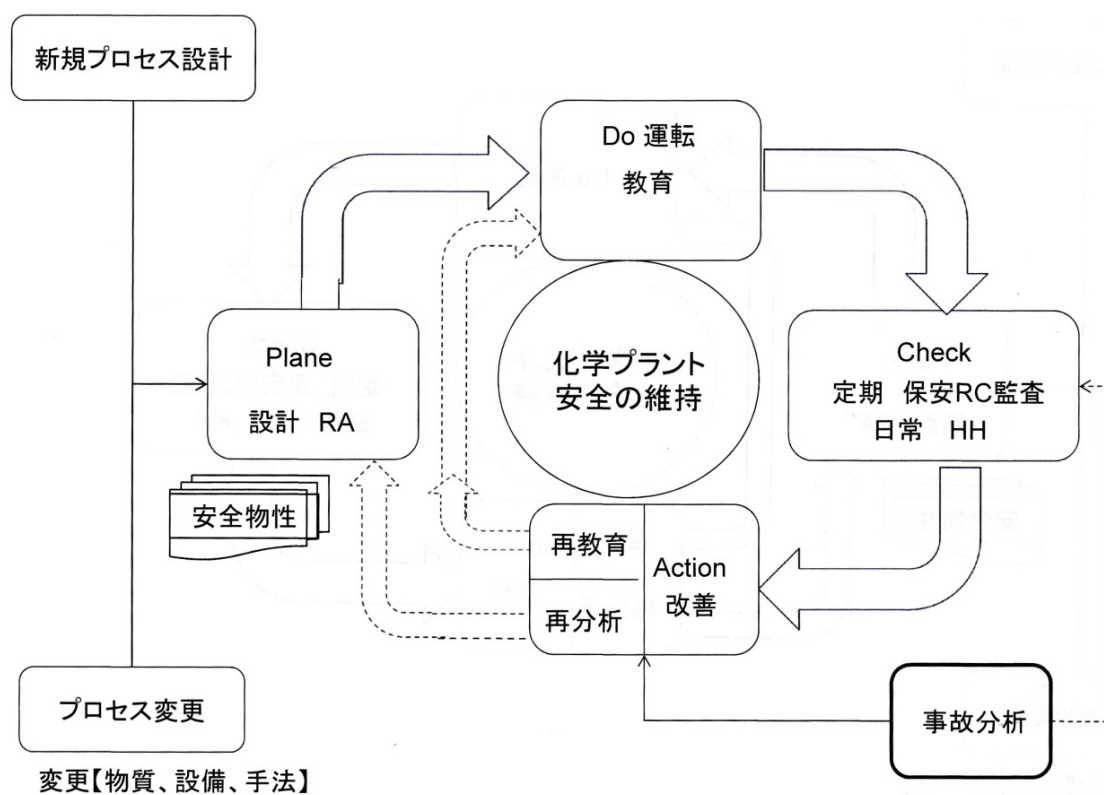


図 1.2 化学品製造業の安全管理例

日本の化学製品製造業の安全管理は、図 1.2 に示す PDCA サイクルが機能しているという認識を持っている企業が多い。商業生産活動において、重大事故が多発する現在の化学品製造プラントの安全の維持に“負の影響”を与える要素と現状の PDCA サイクルの課題を以下に述べる。

(1) プロセス設計・リスクアセスメント (RA)

日本においては、新規化学プロセスや改造に際して、最適化検討グループは、品質、生産性を重視した設計を行い、標準操作手順 (Standard Operation Procedure : SOP) を作成するが、設計した運転・操作の軌道の“ずれ”の発生からプロセストラブル設備破壊につながるエネルギー暴走反応を制御する安全操作手順 (Safety Operation Procedure : SOP) が含まれていないケースが多い。代表例が「産業構造審議会保安部会報告書、産業事故撲滅に向けて」に指摘されている非定常時のハザード・リスク分析の欠落である。

また、プロセス安全設計に必要な安全物性を設計する技術部署が保有する知識レベルをもとにした社内の分析部門や、外部の試験機関に依頼して得た分析データを用いていると“想定外”、実際は“想定出来ていない”ことによる設計ミスから事故に至るケースがある。開発製品の高機能化を目指し、複雑な化学反応方式および物質を採用する分野は、これまで以上に高度のプロセスハザード分析・評価レベルが要求される。

プロセスハザード要素の制御の信頼性は、運転 (操作) 前のセーフティーアセスメント (SA)、またはリスクアセスメント (RA) にて議論される。審査資料も含め、プロセスハザード分析・評価の経緯を簡素化した統一様式で収録していないケースは、時間経過と共に設計思考およびアセスメント内容が風化し、安全技術の伝承不足の要因になっている。

(2) 運転・操作

安定運転・操作を維持する基本的な行動は、運転・操作手順の教育とチェックリストによる確認作業であるが、マニュアルおよびチェックリストの内容は、“How-To” のみが記載されており、その操作の必然性 (安定操作、予防安全) について “Know-Why” の記載が欠落し、誤った指示、誤操作、省略行為から事故につながるケースがある。

一般的な安全教育は、技術講習会、事故事例講習会、さらに一部の化学企業は専用教育センターによって必要とされる最低知識を習得させている。しかしながら、教育センターを保有している日本を代表する化学品製造業が起こした重大事故からみて、一般教育だけでは所属プラントの保安問題を認識させるには不十分と推察される。

(3) チェック

定期的チェックは、全社、事業所、製造部単位で、組織が年度はじめに目標設定し、保安管理の達成度を精査する保安・RC(Responsible Care)査察がある。目標設定の一項目に社内外の事故情報を参考にする企業もあるが、先の「産業構造審議会保安部会報告書、産業事故撲滅に向けて」にも指摘されている事故の調査・検証、情報の共有化・活用と言う面では、事故報告書や事故事例の記載内容から社内、事業所内に水平展開が可能な共通した目標設定に難しいケースがある。

さらに、各事業所、プラントが固有に抱えている保安状況をチェックし、査察を受ける側の重点項目にすることも重要であるが、プラント履歴を整理し、多重防御思考を取り入れ統計処理するシステムは公開されてない。

日常チェックとしては、労働安全も含めたヒヤリハット、危険予知(KY)を実施しているが、品質、生産性、運転時間なども含めそれまでとは異なるプロセス状態の異常を直接体験する操作現場の情報、すなわち制御システム不全により“負の影響”を受けている初期の貴重な危険視号を運転現場の感性すなわち個々の“気づき”に頼っており、組織的なチェック機能を果たせず、“想定外”と言われる事故を起こしている。

(4) 改善

定期的な保安 RC 査察にて示唆された改善項目は、誠実に実行されているが、ヒヤリハットや、公開されていない軽微トラブルは、プロセスハザードの再分析、設計なのか、現場の強化(教育、制御水準の見直し、設備点検)のどちらかを優先するかの判断水準がなく、この場面においても個々の“気づき”に頼り改善策の選定の失敗により類似事故をおこしているケースがある。この典型例が、2000年群馬県のヒドロキシルアミンの製造プラントの爆発⁶¹⁾⁻⁶⁵⁾である。

1.4. 統合安全化フレームワークの概要

以上の課題から化学プラント安全の向上には、経年と共に顕在化する内部および外部の“負の影響”を早期に検出し、排除、改善方向に対して統一水準をもつ新たなモジュールをPDCAサイクル機能に付加した統合安全化フレームワークの創生が必要である。

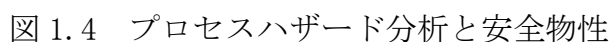
図1.3は、化学プラントの安全維持に必要なPDCAサイクル機能の強化につながる“化学プロセス設計と運転支援のための統合安全化フレームワ”の概要である。以降は、統合安全化フレームワークと略称する。

図中の赤線太枠が既存のPDCAサイクルに欠落している機能の強化のために追加した作業(以降、モジュールと呼ぶ)である。ピンクの太枠の箇所は、機能強

以下に PDCA 毎に強化機能の概要を述べる。



設計した運転・操作の軌道の“ずれ”の発生からプロセストラブル設備破壊につながるエネルギー暴走反応の制御条件の定量化は、“ずれ”を想定したプロセス分析情報をもとにした安全物性データが必須である。



9

の羅列から安全を維持する制御プロセスパラメータは精度面に問題があり、また制御の信頼性を議論する会議（RA、SA）においても焦点がぼけており、実効性が上がらない。より効果的な安全維持のためのプロセス設計は、図 1.4 に示すプロセスハザード分析を考慮した安全物性データから確定される。

図 1.3 と図 1.4 の“PHA”が安全なプロセス設計支援の頭脳部となる“プロセスハザード分析モジュール”である。設備破壊につながるエネルギー暴走反応の起しやすさを物質が保有するエネルギー密度から判定し、エネルギー暴走ルートの防御パラメータを決定する従来にはないハザード分析法である。

このモジュールには安全設計の過程を単純化し、いろいろな状況における運転・操作前の RA、または SA の審議ポイントを集約し、議論の経緯をまとめた“プロセス保安カルテ”の作成も含まれている。

このカルテは、プラント運転現場の新人管理職、スタッフ、運転員に誤操作・誤指示、設備故障・システムエラーから設備の破壊につながるエネルギー暴走反応につながる怖さを伝える教育資料になる。詳細は第 2 章において述べる。

（２） 運転

これまでの教育の他に、プロセスハザード分析・評価の経過と結果をまとめた“プロセス保安カルテ”を用いて、プラント固有の設計経緯や、トラブルも含めた履歴を資料とした教育を行う。

（３） チェック

定期的なチェック機能の保安・RC 査察の目標設定を支援する役割と、事故後の改善の方向性を示す事故事例分析法を開発する。図 1.3 の「事故分析」が該当し、“事故事例分析モジュール”とする。

「業構造審議会保安部会報告書、産業事故撲滅に向けて」にも指摘されている事故の調査・検証、情報の共有化・活用と言う提言も受容する統合安全化フレームワークのサポートモジュールである。詳細は、第 3 章で述べる。

設計時に想定していないプロセス状態の異常を直に体験する操作現場の情報は、制御システムの機能不全による“初期の危険信号”を検知し、対策の立案は、予防安全分析において最も重要要素である。従来、安全性の醸成手段に採用していたヒヤリハットとは別に、PDCA サイクルの機能強化の最重要ツールとした“プロセスヒヤリハット分析モジュール”を開発する。図 1.3 の日常チェックの“プロセス HH 分析”が該当する。詳細は、第 4 章で述べる。

統合安全化フレームワーク構築に際しては、ISO 31000 をベースとしたリスクマネジメントの内部統制の概念から「組織が共有する影響範囲と水準の規定」を取り入れた⁶⁴⁾。

1.4 論文構成

本論文において、第2章はプロセスハザード分析法について、“負の連鎖”に焦点をあてた既存プロセスハザード分析法の弱点と、プロセス設計担当を支援する新たなプロセスハザード分析法の創生について述べる。

第3章は、定期的な保安RC査察の目標設定に役立ち、事故後の対処の方向性を示唆する“事故分析モジュール”の創生と検討事例として近年の日本の化学品製造業の事故分析を行い、失敗原因分析から“負の連鎖”の背景を述べる。

第4章は、統合安全化フレームワークの重要モジュールであり、安全管理体制のPDCAサイクルのチェック機能を強化する“プロセスヒヤリハットリスク分析法”の創生について述べる。

第5章は、化学プロセス設計基準と安定・安全な運転管理のさらなる進化につながる統合安全化フレームワークの適用性の検証として、3件の分析例を述べる。

第6章は、第2章の安全なプロセス設計のためのテクニカルガイドラインの位置づけにある。ハザード分析で特定されたエネルギー暴走反応の制御条件の定量化に関する検討例と、分析法の”How-To”だけではなく、試験・分析法の背景の理解のために、分析技術の発展の歴史、適用範囲、信頼性いわゆる”Know-Why”についての研究事例を、第7章は、本論文の総括を述べる。

1.5 結語

本章では、プロセス安全管理の今後のあり方を整理するために近年の化学品製造業の爆発・火災事故の概要と、安全技術の進展についてまとめた。特筆することは、21世紀に入り10年過ぎた現在も日本を代表する化学会社が、多数の死傷を出す重大事故を起こしていることである。

この背景に技術革新への対応不足や製造現場の世代交代に対する技術伝承の不足や製造設備の劣化、原材料の調達先のグローバル化などプロセス安全の維持に“負の影響”があり、今後さらなる影響拡大が懸念され、既存のPDCAサイクル機能の信頼性を精査した。加えて、平成25年度の「業構造審議会保安部会報告書、産業事故撲滅に向けて」の提言も考慮すると既存のPDCAサイクル機能には、欠落している要素が多いことを見出した。欠落要素を補強する機能として、プロセス設計、RA(SA)関係者を支援する“プロセスハザード分析モジュール”と運転・保安管理のサポートツールとして“事故事例分析モジュール”、制御システムの機能不全による“初期の危険信号”検知・分析する“プロセスヒヤリハット分析モジュール”の3モジュールを付加した“化学プロセス設計と運転支援のための統合安全化フレームワーク”の必要性和概要を述べた。

第1章 参考文献

- 1) 疋田強、爆発、コロナ社 (1969)
- 2) 安全工学協会編集、安全工学便覧、(株)コロナ社 (1973)
- 3) 労働省安全衛生部安全課編集、セーフティー・アセスメントの解説、中央労働災害防止協会 (1978)
- 4) CCPS, Guideline for Hazard Evaluation Procedures, CCPS AIChE (1985)
- 5) 吉田忠雄、田村昌三編集、反応性化学物質と火工品の安全、(株)大成出版社 (1988)
- 6) T. Kletz, HAZOP AND HAZAN Identifying and Assessing Process Industry Hazards , Third Edition, IChemE (1992)
- 7) CCPS, Guideline for Engineering Design for Process Safety, CCPS AIChE (1993)
- 8) 日本学化会編、化学防災指針、(株)丸善 (1995)
- 9) T. Klet, 長谷川和俊訳、化学プラントの本質安全設計-ユーザー優先の装置をつくるために、化学工業日報社 (1995)
- 10) CCPS, Guidelines for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design, CCPS AIChE (1995)
- 11) 田村昌三、若倉正英監修、反応危険-事故事例と解析-、(株)施策研究センター (1995)
- 12) L. Brethrick, 田村昌三監訳、ブレスリック危険物ハンドブック-第5版、(株)丸善 (1998)
- 13) 平石次郎他訳編、化学物質総合安全管理のためのリスクアセスメントハンドブック、(株)丸善 (1998)
- 14) 田村昌三、新井充、阿久津好明、エネルギー物質と安全、(株)朝倉書店 (1999)
- 15) 安全工学協会編、新安全工学便覧、(株)コロナ社 (1999)
- 16) 保安防災指針、(社)日本化学工業会 (1999)
- 17) 井原敦行、柴田義文ほか、電子機器の製品安全技術入門、日刊工業新聞社 (1999)
- 18) 田村昌三編集、化学プロセスハンドブック、(株)朝倉書店 (2000)
- 19) 東京庁警防研究会監修、危険物データブック-第2版、(株)丸善 (2000)
- 20) R. J. Alaimo, Handbook of Chemical Health and Safety, Oxford University Press (2001)
- 21) CCPS, Layer of Protection Analysis, CCPS/ AIChE (2001)
- 22) 大島榮次、最新の危険物ハンドブック、(株)産業技術サービスセンター・フジ・テクノシステム (2002)
- 23) 静電気学会編、最新静電気ハンドブック、(株)オーム社 (2003)

- 24) 松本俊次、プラントのプロセス安全、(社)日本プラントメンテナンス協会 (2004)
- 25) 中央労働災害防止協会編、職場のリスクアセスメントの実際、中央労働災害防止協会 (2004)
- 26) 長谷川和俊、危険物の安全、(株)丸善 (2004)
- 27) 岡田有策、ヒューマンファクターズ概論-人間と機械の調和を目指して、慶応義塾大学出版 (株) (2005)
- 28) 日本プロセス化学会編、医薬品のプロセス化学、(株)化学同人 (2005)
- 29) 安全工学会編、事故・災害事例とその対策、(株)養賢堂 (2005)
- 30) 田村昌三編、化学物質・プラント事故事例ハンドブック、(株)丸善 (2006)
- 31) 菅間正二、生産現場の管理手法がよ〜くわかる本、(株)秀和システム (2006)
- 32) 労働安全衛生総合研究所編、静電気安全指針 2007、(社)産業安全技術協会 (2007)
- 33) CCPS, Guidelines for Safe and Reliable Instrumented Protective System, CCPS/ AIChE (2007)
- 34) 国土交通省海事局検査測度課監修、危険物船舶輸送および貯蔵規則 13 改訂、(株)海文堂 (2007)
- 35) 益永茂樹編集、科学技術からみたリスク、(株)岩波書店 (2007)
- 36) N. G. Anderson、植木達生外 4 訳、プロセス化学-医薬品合成から製造まで、(株)丸善 (2009)
- 37) 日本プロセス化学会編集、プロセス化学の現場-事例に学ぶ製法開発のヒント、(株)化学同人 (2009)
- 38) 河野龍太郎編集、ヒューマンエラーを防ぐ技術、日本能率協会マネジメントセンター (2009)
- 39) 安全工学会監集、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)
- 40) 安全工学会監集、実践・安全工学-シリーズ 2 「プロセス安全の基礎」、化学工業日報社 (2012)
- 41) 安全工学会監集、実践・安全工学-シリーズ 3 「安全マネジメントの基礎」、化学工業日報社 (2013)
- 42) S. Mannan, Loss Prevention in the Process Industries vol.1-3 , 4th Edition: Hazard Identification, Assessment and Control, Butterworth-Heinemann (2012)
- 43) 経済産業省、産業事故調査結果の中間取りまとめ、プレス発表資料、2003 年 12 月 16 日付

- 44) 産業構造審議会保安部会報告書、産業事故撲滅に向けて、平成 25 年 3 月 29 日
- 45) 田村昌三、若倉正英監修、反応危険-事故事例と解析-、22、(株)施策研究センター (1995)
- 46) 通産省出光石油化学(株) 徳山工場事故調査委員会、出光石油(株) 徳山工場第 2 エチレン製造装置事故調査報告書、高圧ガス、11(2)、481-487 (1974)
- 47) 田村昌三編集、化学物質・プラント事故事例ハンドブック、651-655、(株)丸善 (2006)
- 48) 通産省チッソ石油化学(株) 事故調査委員会、チッソ石油化学(株) 五井工場ポリプロピレン製造装置事故調査報告書、高圧ガス、11(2)、500-509 (1974)
- 49) 田村昌三編集、化学物質・プラント事故事例ハンドブック、214-215、(株)丸善 (2006)
- 50) 安全工学会編集、事故・災害事例とその対策-再発防止の処方箋-、11-15、養賢堂 (2005)
- 51) F.P. Lees, Loss Prevention in the Process Industries, Butterworth Hynemann The Fixborough Disaster, Report of the Court Inquiry, HSMO(1975)
- 52) F.P. Lees, Loss Prevention in the Process Industries (2nd ed.), Apprndix3 Seveso(1976)
- 53) 田村昌三編集、化学物質・プラント事故事例ハンドブック、598-602、(株)丸善 (2006)
- 54) 田村昌三、若倉正英監修、反応危険-事故事例と解析-、133、(株)施策研究センター (1995)
- 55) 飯塚義明、DMSO 蒸留事故について、安全工学会第 26 回災害事例研究会、(社)日本化学会館 (2003)
- 56) 田村昌三、若倉正英監修、反応危険-事故事例と解析-、140、(株)施策研究センター (1995)
- 57) 田村昌三編集、化学物質・プラント事故事例ハンドブック、278-279、(株)丸善 (2006)
- 58) 市原市消防局、ライオン(株)千葉工場メタノール精留塔装置爆発火災事故調査報告書(1992)
- 59) 吉田忠雄、中村昌允、長谷川和俊、有機過酸化物によるメタノール精留塔爆発事故、安全工学、35(5)、370-378(1996)
- 60) 田村昌三編集、化学物質・プラント事故事例ハンドブック、638-643、(株)丸善 (2006)
- 61) 危険物保安技術協会、群馬県の化学工場において発生したヒドロキシルアミ

- ン爆発火災事故調査報告書（2001）
- 62) 田村昌三監修、災害分析事例-ヒドロキシルアミン爆発火災事故、安全工学、4(5)、321-327（2001）
- 63) 田村昌三編集、化学物質・プラント事故事例ハンドブック、625-629、(株)丸善（2006）
- 64) リスクマネジメント規格活用検討会 編著、第4版 ISO 31000:2009 リスクマネジメント解説と適用ガイド、一般財団法人 日本規格協会（2012）

第2章 新たなプロセスハザード分析法の提案と検証

2.1 緒言

プロセスハザード分析、リスク評価に関する書籍は、米国化学工学学会 CCPS が出したガイドラインやそのた安全に関する知識・情報は数多くある¹⁾⁻¹⁶⁾。

プロセスハザード分析の手法には、チェックリスト法、What-if 法、JHA (Job Hazard Analysis)、FMEA (Failure Modes and Effects Analysis)、HAZOP (Hazard and Operability)、FTA (Fault Tree Analysis)、ETA (Event Tree Analysis)、さらにこの二つを組み合わせた CCA (Course- Consequence Analysis) などが知られている。基本的な思考は、失敗モードの“負の連鎖”の原因および事象進展を分析している。

本章では、化学品製造業が多く採用しているプロセスハザード分析法の弱点の指摘と PDCA 機能を強化する統合安全化フレームワークの中のプロセス設計担当者とリスクアセスメント関係者を支援する“プロセスハザード分析モジュール”となる新たなプロセスハザード分析法について述べる。

2.2 既存のプロセスハザード分析の弱点

誤操作や設備異常から発現した化学反応が、設備破壊につながるエネルギー暴走反応ルートへと直結するケースは、機械安全を基本としたハザード分析の適用は可能である。例として、酸化プロセスの酸化反応の暴走による燃焼爆発や、重合プロセスの反応暴走がある。

本節では、2000 年群馬県で起こったヒドロキシルアミン（以降、HA で略称）爆発事故^{17)、18)}を参考とし、失敗モードを基本とした既存のプロセスハザード分析の弱点について述べる。

仮想プロセスとして、HA 水溶液の減圧蒸留プロセスのハザード分析・評価として、以下のシナリオについて検討した¹⁹⁾。

・シナリオ 1

典型的な“失敗の連鎖”モードを想定している。減圧蒸留の操作の途中において、排気ポンプが故障し、空気の漏れ込を防ぐため、蒸留設備を密閉状態に保持し、さらに気化器(リボイラー)の温度制御に失敗したケース

・シナリオ 2

プロセス異常がなく、順調に蒸留が進捗したケース

見かけ上は失敗モードがないが、あえてシナリオ 2-1 として過熱モードを入れ、シナリオ 2-2 は大気開放下で緩やかに加熱される状況を想定した。

(1) 分析装置と試料

シナリオ 1 は、密閉下の過熱モードであり、熱的危険性の基本分析ツールとして使用する DSC (Differential Search Calorimeter: 示差走査熱量計) と ARC (Accelerate Rate Calorimeter) が用いた。装置概要を図 2.1 に示す。

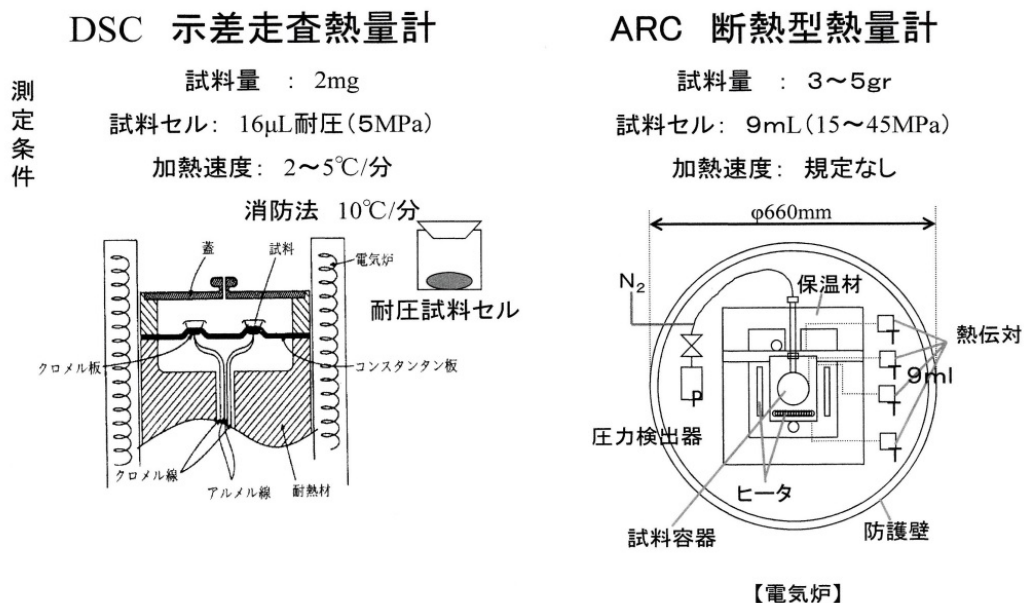


図 2.1 DSC、ARC の装置概要

DSC は、表面を金メッキした SUS 製と金メッキなしの耐圧試料セルを用い、加熱速度は 10 $^{\circ}$ C/k とした。

ARC は、ハステロイ製の試料容器を使用した。試料量 1g ($\phi=4.9$)、50 $^{\circ}$ C から 450 $^{\circ}$ C までを分析温度域とし、5 k 刻みのステップ昇温試験を行った。

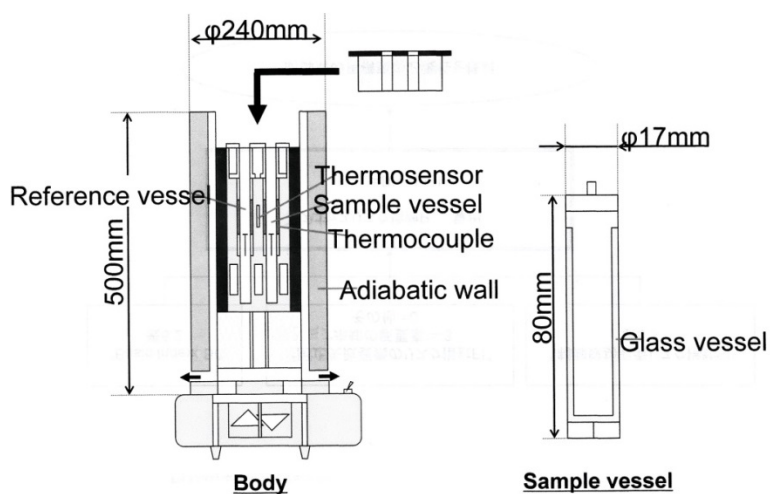


図 2.2 高感度熱量計 C80D

熱分析において問題となる試験容器の化学的な影響を見るため、SUS 製の耐圧容器に硬質ガラス製の内筒を装填した熱量計 C80D を用いた。概要を図 2.2 に示す。試料量 1g、加熱速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{k}$ 、測定終了温度を 230°C とした。

シナリオ 2 の検証実験の装置写真を図 2.3 に示す。容器壁の化学的な影響を小さくするため、試験容器はガラスフラスコを用い、マントルヒータにより加熱し、気化した蒸気、またはガス化した成分は大気に出した。写真(a)は、シナリオ 2-1 の過熱状態のシミュレーション装置である。過熱されやすいように保温を強化した。写真(b)は、シナリオ 2-2 の保温を緩やかにし過熱状態にならない状況で加熱する装置である¹⁹⁾。



図 2.3 50%HA 水溶液の加熱実験¹⁹⁾

300ml のガラスフラスコに市販試薬の 50%wtHA 水溶液 50ml を入れ、 300°C まで加熱した。試験状況は、VTR により記録した。

(2) 結果と考察

・ シナリオ 1

DSC 結果を図 2.4 示す。HA の分解に影響が小さいと期待した金メッキセルでも 48℃から発熱を検知し、複数の発熱ピークが発現した。

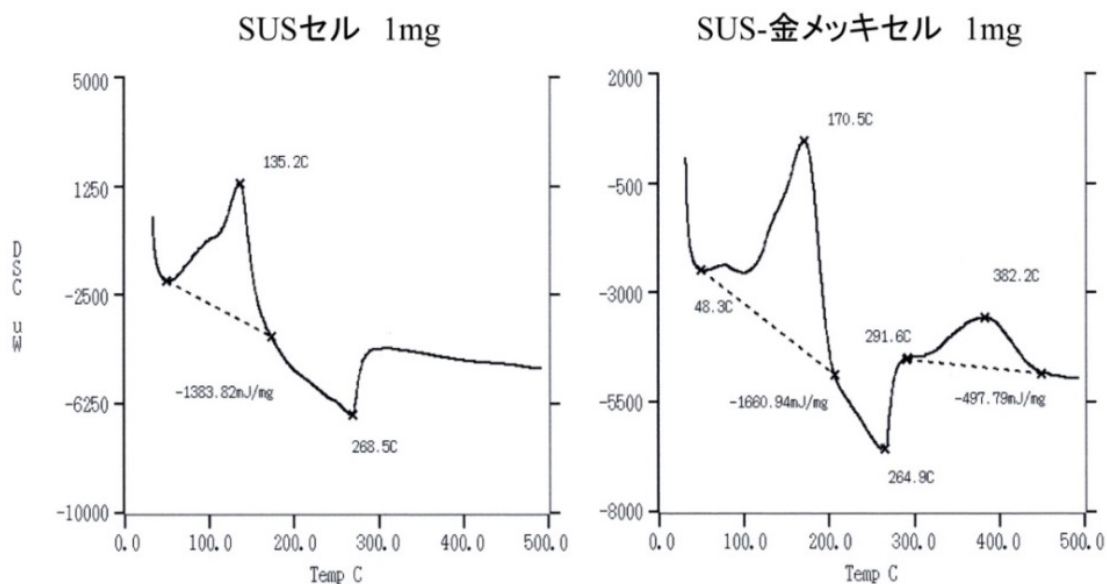


図 2.4 50wt%HA 水溶液の DSC チャート

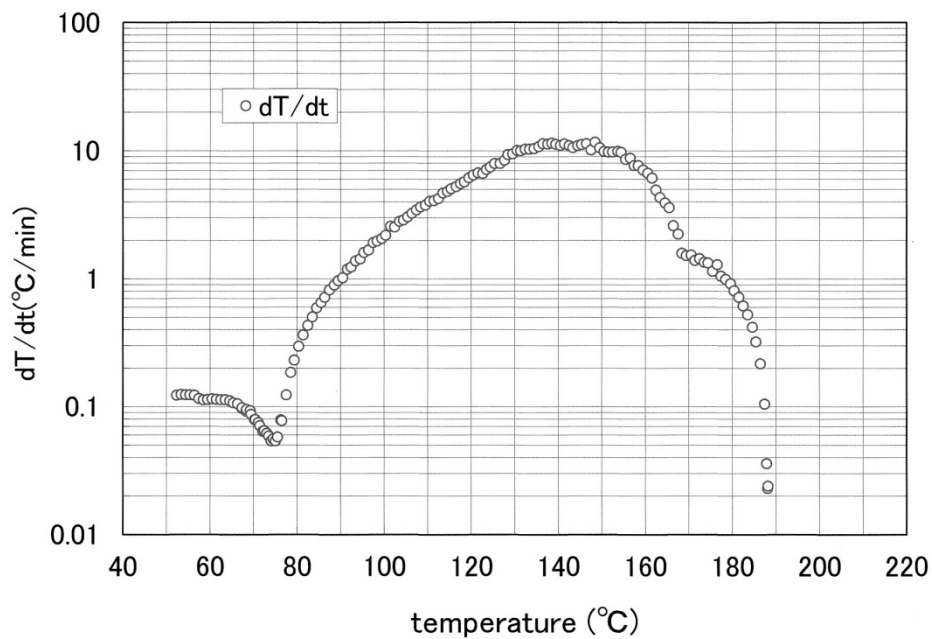


図 2.5 50wt%HA 水溶液の ARC 結果 (発熱速度)

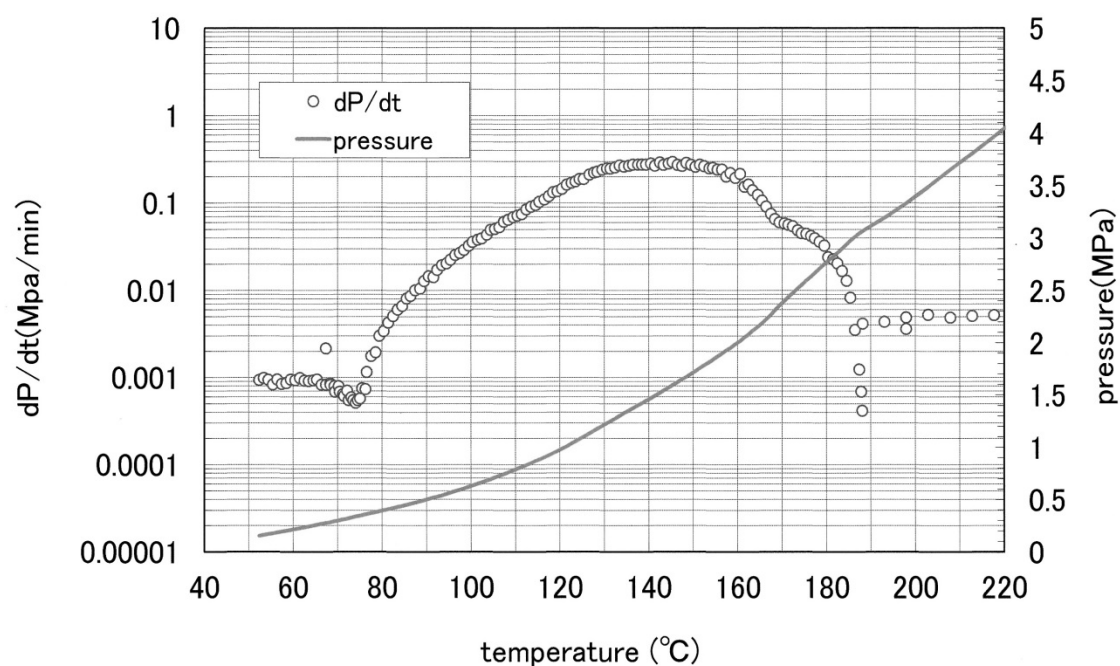


図 2.6 50wt%HA 水溶液の ARC 結果 (圧力変化)

図 2.5 と図 2.6 に ARC 結果を示す。ARC は反応性の低いハステロイ製容器を用いたが、DSC と同様に 50°C から発熱を検知し、複数の発熱現象により自己加速し、190°C まで温度上昇が起こった。その間、容器内の圧力も上昇したが、設備破壊につながる爆発的な現象は記録されていない。

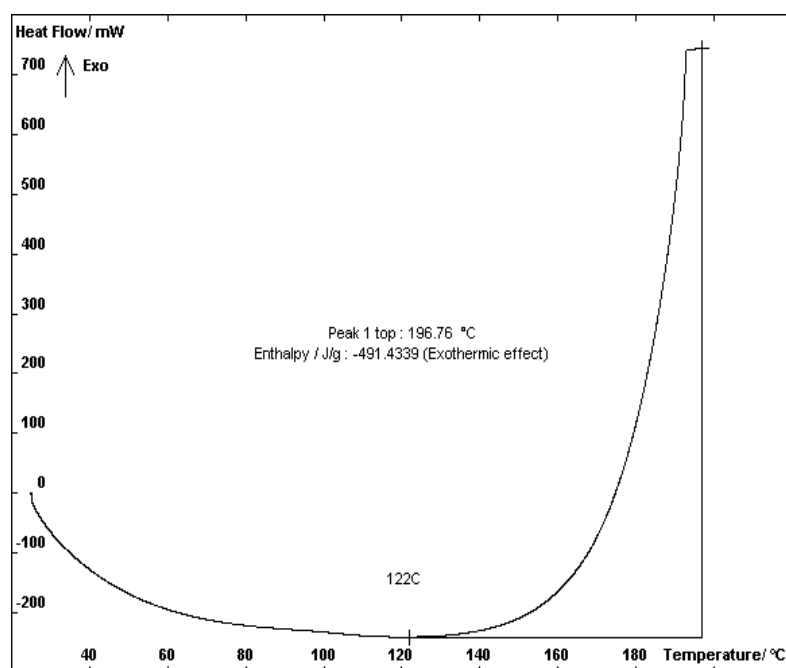


図 2.7 50wt%HA 水溶液の熱量計 C80 測定結果

熱量計 C80D の結果を図 2.7 に示す。ガラス内筒セル中では、100℃以下の発熱ピークはなく、122℃から激しく発熱した。熱速度が大きく、C80D の追従限界をこえたため総発熱量の定量化には失敗したが、ガラス内筒セルは破壊していなかった。

金属セルを用いる DSC や ARC との発熱ピークの違いから HA は、セル表面の材質により反応経路が異なることを再確認した。

以上、失敗モードのシナリオ 1 は、密閉下のガラス容器中の過熱状態が最も熱暴走を起こすルートに近いと結論される。

・ シナリオ 2

失敗モードを過熱のみとし、保温を強化したシナリオ 2-1 の実験は、VTR 画像から急激な発泡現象もなく、30 分後に内容物が消失した。試験終了後のガラス製フラスコ内にアンモニア臭が残っていた。

保温を緩和したシナリオ 2-2 の実験は大気に露出した部分において凝縮し、液体の還流状態が観察された。フラスコ内の液体もきわだった発泡がない状況が続き、加熱開始から 45 分後に発光と轟音を発して爆発した。爆発後のガラス製フラスコは原形を留めず、ザラメ状のガラス破片がマントルヒーターに残っていた (図 2.8)。

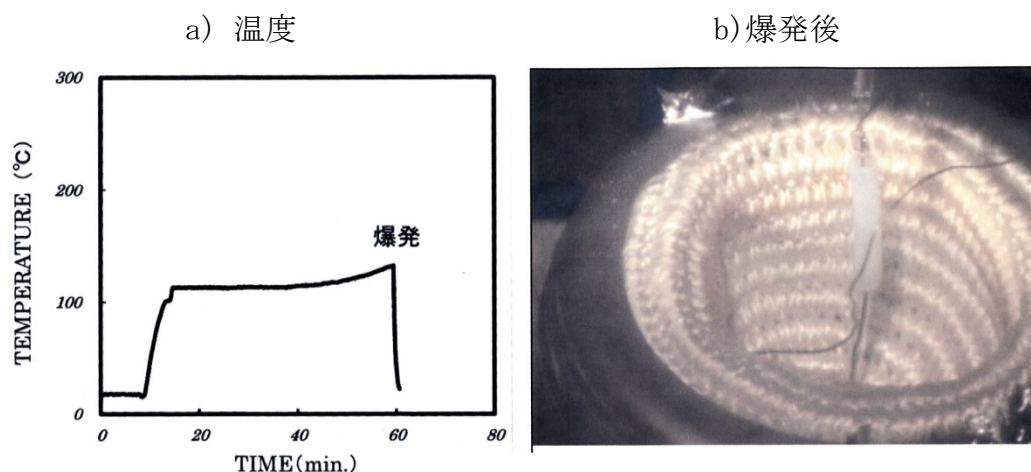


図 2.8 実験 2 の試料温度、爆発後の写真

既存のハザード分析・評価において、最も安全と推定されたシナリオ 2-2 が最悪事象を導き出すルートであった。HA の分解反応は、以下のルートがあると言われている。



実験終了後のフラスコ内にアンモニア臭があったシナリオ 2-1 の実験は、反応(1)、(2)のどちらかが進行し、C80D の熱量計の発熱現象（122℃）と同様の分解反応の発熱が起こっていたと推定している。

ブレスリックの危険物ハンドブックでは、蒸留後期の爆発報告があり¹⁸⁾、1990年代において、HA 濃縮操作が爆発危険性を高めることは専門家の間では知られていたハザードである。

HA に限らず、複数の副反応をもつ物質のエネルギー暴走を起こす反応ルートの解明には、失敗モードを“負の連鎖”としたハザード分析では、想定外の事故を起こす可能性を証明した事例である。

2.3 新たなプロセスハザード分析法の提案

2.3.1 プロセスハザード分析法

統合安全化フレームワークの中で、プロセス設計担当者とリスクアセスメント関係者を支援する“プロセスハザード分析モジュール”である。分析対象となる物質のエネルギー暴走反応の起こしやすさを水準とした分析法である。ハザード分析作業フローを図 2.9 に示す。

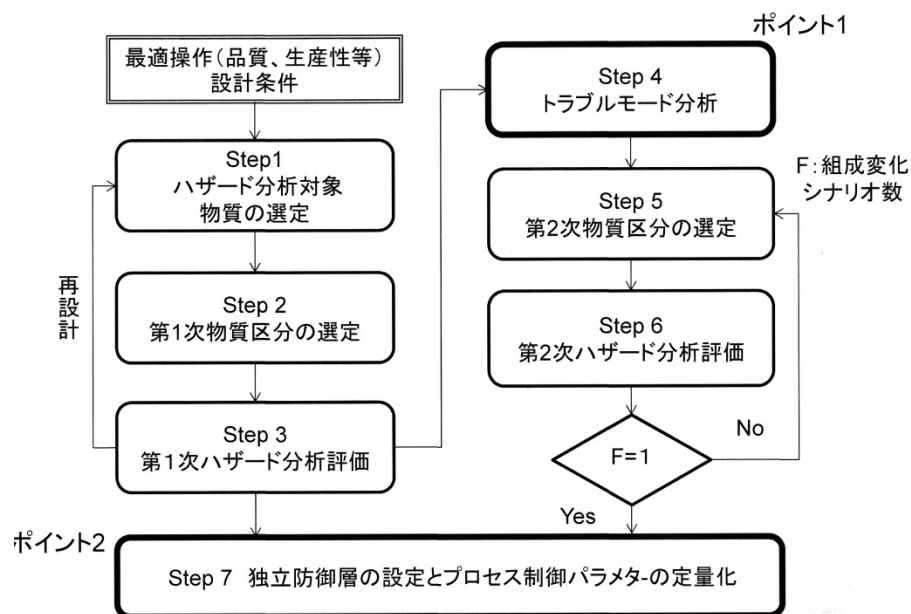


図 2.9 プロセスハザード分析作業フロー

最適生産（品質、生産性など）の観点から設計した標準条件を Step 1 と Step 2 をもとに第 1 次ハザード分析を行い、物質の反応性区分から再設計か、プロセストラブルモード分析（Step 4）を選択し、Step 5 の物質区分から Step 7 防御層の選定と作業を進める。以下、各 Step について詳細説明を加える。

(1) Step 1 物質の選定

設計時の設備に存在する物質の選定作業フローを図 2.10 に示す。

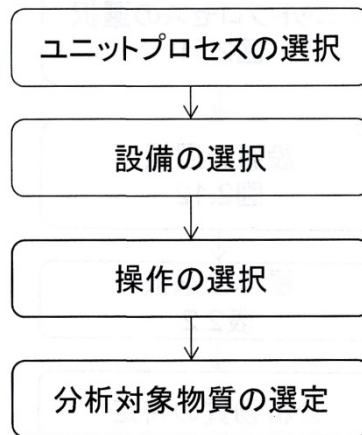


図 2.10 物質の選定作業フロー

①ユニットプロセス

図 2.11 に示す 9 プロセスを仮定する。ユニットプロセスの概要と特徴を表 2.1 に示す。

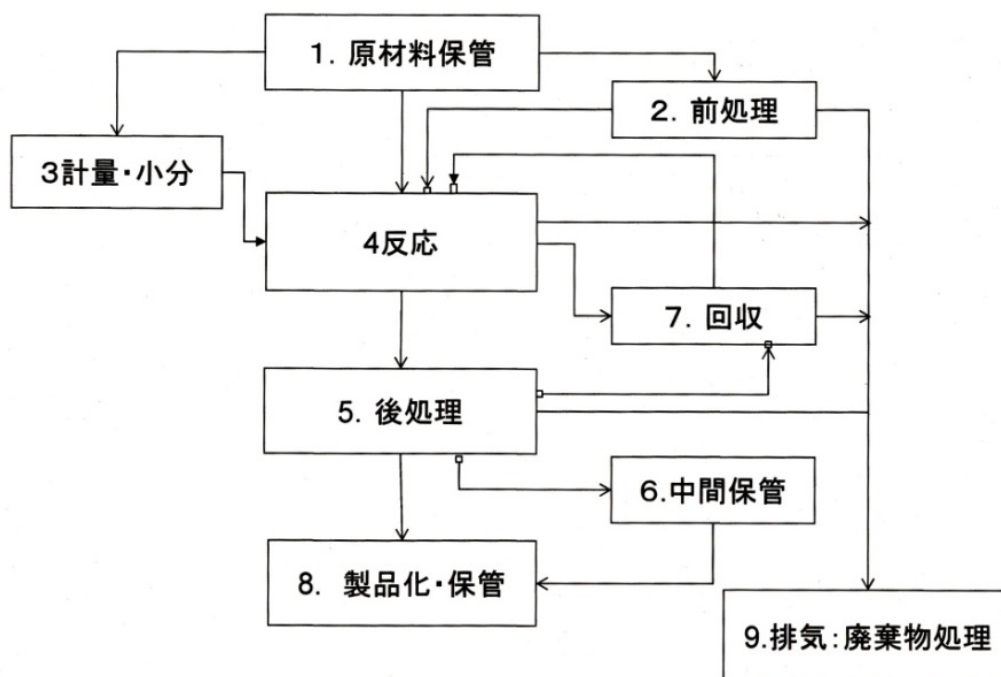


図 2.11 分析対象ユニットプロセス

表 2.1 ユニットプロセスの概要

		プロセスの特徴			
		操作内容	構造式	状態	ハザード
1	原料保管	原材料を受け入れ、貯蔵	×	○	異常反応、引火
2	前処理	乾燥、脱水、精製蒸留、塊砕、混合などの操作	△	○	熱暴走、粉じん爆発、引火
3	計量小分	原料、溶媒、触媒などの添加剤	×	○	引火、粉じん爆発
4	反応	酸化、付加、重合など化学処理	○	○	反応暴走、燃焼爆発
5	後処理	主要生成物の分離・精製	×	○	熱暴走、燃焼爆発
6	中間保管	ホッパーなど製品化前の1次収納	×	△	熱暴走、燃焼爆発
7	再生回収	蒸留精製、洗浄など資源の再利用 再利用先の要求純度水準が優先	×	○	熱暴走、燃焼爆発
8	製品保管	製品の袋詰め、小型容器充填を含めたパック化と保管、積み込み	×	×	可燃物の燃焼爆発
9	廃棄物処理	排ガス吸収・吸着、燃焼処理、 外部委託用ドラム缶充填と保管	○	○	熱暴走、燃焼爆発

ユニットプロセス“1. 原材料保管”、“2. 前処理”、“3. 計量・小分け”、“5. 後処理”、および“7. 再生・回収”は、利用先（下流プロセス、関連プラント）が要求する品質水準の管理を優先する。その他は、ユニットプロセスの処理目的に沿って、品質（純度、不純物）、生産性（収率、操作）および安全性のいずれかを操作管理の優先順位を定める。

② 構成設備、機器類の選定

機器類の分類を図 2.12 に示す。

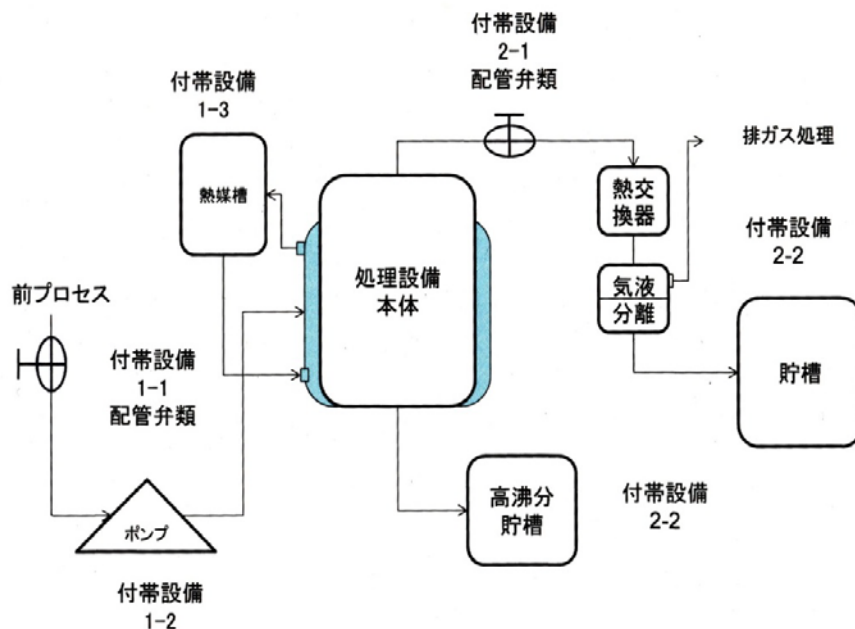


図 2.12 構成設備・機器類

小分類は、以下の要素からなる。

- ・ 設備本体

タンク、各種容器類を指し、設備本体は内容物の反応性と各ユニットプロセスの操作目的に合致した状態を維持管理する条件設定が行われる。想定外の化学的变化および物理的变化を起させない場所である。

- ・ 付帯設備 1-1

本体に直結している設備類である配管、バルブ、その他弁類を指し、物質構成は処理設備本体の処理前の物質に近い。通常は本体と同様の条件で保持・管理されているが、変動幅は大きい。

- ・ 付帯設備 1-2

送液ポンプ、圧縮機などは本体と異なる外部エネルギー（例えば、摩擦熱、圧縮熱、保温加熱）が加わり、安全設計の水準値が本体と異なるケースが多い。物質構成は処理設備本体の処理前の物質と同等とする。

- ・ 付帯設備 1-3

熱媒の調整設備など、設備内の物質はプロセス内容物と異なる。

- ・ 付帯設備 2-1

設備内の物質は、処理設備本体から発生するが、同一組成比ではなく、管理温度も異なる。

・ 付帯設備 2-2

設備内の物質は、処理設備本体から発生するが、同一組成比ではなく、管理温度も異なる。

③ 操作・作業

表 2.2 操作または作業概要と分類

作業					
大分類		中分類			
1	受入	容器・設備の点検、受入、処理条件の設定			
2	処理	プロセス毎の目的作操作・作業	ハザード分析対象物質		
			2-1	前期	原料
			2.2	中期	原料＋処理物質
			2.3	後期	処理物質
		停止	2-4	正常	処理物質
			2-5	緊急	停止時間、異常発生場所を考慮
3	品質検査	検査品の抜出作業、品規格到達度を検査			
4	抜出	処理が終了した物質を次プロセスへの移送作業			
5	洗浄乾燥	運転サイドが責任を持つ無害化作業			

操作または作業内容は、ユニットプロセス毎に物質の受け入れから払出、洗浄までの 5 段階とし、操作概要を表 2.2 に示す。保安事項を入れた作業手順（SOP：Safety Operation Procedure、以降 SOP と略称する。）が必須である。とくに、緊急停止において運転関係者に操作手順を依存させるケースは、ヒューマンエラーを起こす可能性が高く、トラブルシナリオに沿った幾通りもの SOP 作成と自動遮断に移行する支援システムの設置が必須である。

⑤ 分析対象物質の選定

作業①から作業④従って絞り込んだプロセス状況から選定された単一化合物、

混合物の気体、液体、粉体、固体すべてが分析対象となる。分析対象物質の選定を誤ることは致命的である。とくに自己発火、熱暴走をハザードとする緊急停止のケースは、反応速度を加速させる成分の影響も含め、処理操作の初期、中期および後期すべての段階の物質を試験検体とする。

(2) Step2 第1次物質区分の選定

表 2.3 に物質区分を示す。プロセス設備・機器内に存在する単一化合物、均一混合物および不均一混合物が保有する重量当たりのエネルギー密度 J/g と高エネルギー物質 ($>300\text{J/g}$) に変化しやすさを水準区分としている。

表 2.3 物質区分

大区分		小区分			区分基準	
D1	エネルギー密度が高い	1-1	爆発性	a	凝縮相	UN規定物質 クラス1 ²¹⁾
				b	分解爆発ガス	アセチレンガス等
				c	燃焼爆発混合ガス	燃焼限界内の組成
		1-2	発熱性-1		DSC発熱量>300J/g	
D2	正常運転状況では区分1に該当しない	2-1	発熱性-2		100J/g≤DSC発熱量≤300J/g	
		2-2	自然発火		UN規定物質 クラス4.2 ²¹⁾	
		2-3	禁水性		UN規定物質 クラス4.3 ²¹⁾	
		2-4	可燃性固体		UN規定物質 クラス4.1 ²¹⁾	
		2-5	可燃性物質－支燃性物質		燃焼限界外で操作	
		2-6	引火性混合気(気液平衡)		引火条件外で操作	
D3	プロセスの2条件をこえる制御異常によりエネルギー暴走	3-1	可燃性ガス、液体、粉体		UN規定物質 クラス2.1,3 ²¹⁾	
		3-2	支燃性、酸化性液体、固体		UN規定物質 クラス5.1 ²¹⁾	
		3-3	支燃性または酸化性気体		GHS ²²⁾	
D4	その他	4	区分1-3に非該当物質			

区分2以降の物質は、プロセストラブルがない状況下では、設備破壊につながるエネルギー暴走反応を起こさないと定義する。

区分 D1-1-a の凝縮相の爆発性物質は以下の手順から決定する。濃縮プロセスの試験検体の調製は、異常反応による爆発の危険性があり、濃縮率を低い順から調整し、分析に供することが肝要である。

- ・1次評価は、DSC ほか熱分析試験において 500J/g を超えるもの
- ・2次評価は、UN 危険物輸送のクラス1の伝爆性、または爆燃性ありと判定されたもの²²⁾

(4) Step3 第1次ハザード分析・評価

図 2.13 に第1次ハザード分析・評価フローを示す。Box 2において、発熱加速度が大きく、エネルギー暴走反応の進行を中断できない D-1-1 物質か、そのほかの物質かを評価する。

Box 2にて“Yes”と判定された物質は Box3 の評価に移行する。Box 3にて“No”と判定された物質は、濃度、混合比を見直し、Step3 にて再評価する。Box3 にて“Yes”と判定した場合は、独立防御層の“防災限界”を選択する。

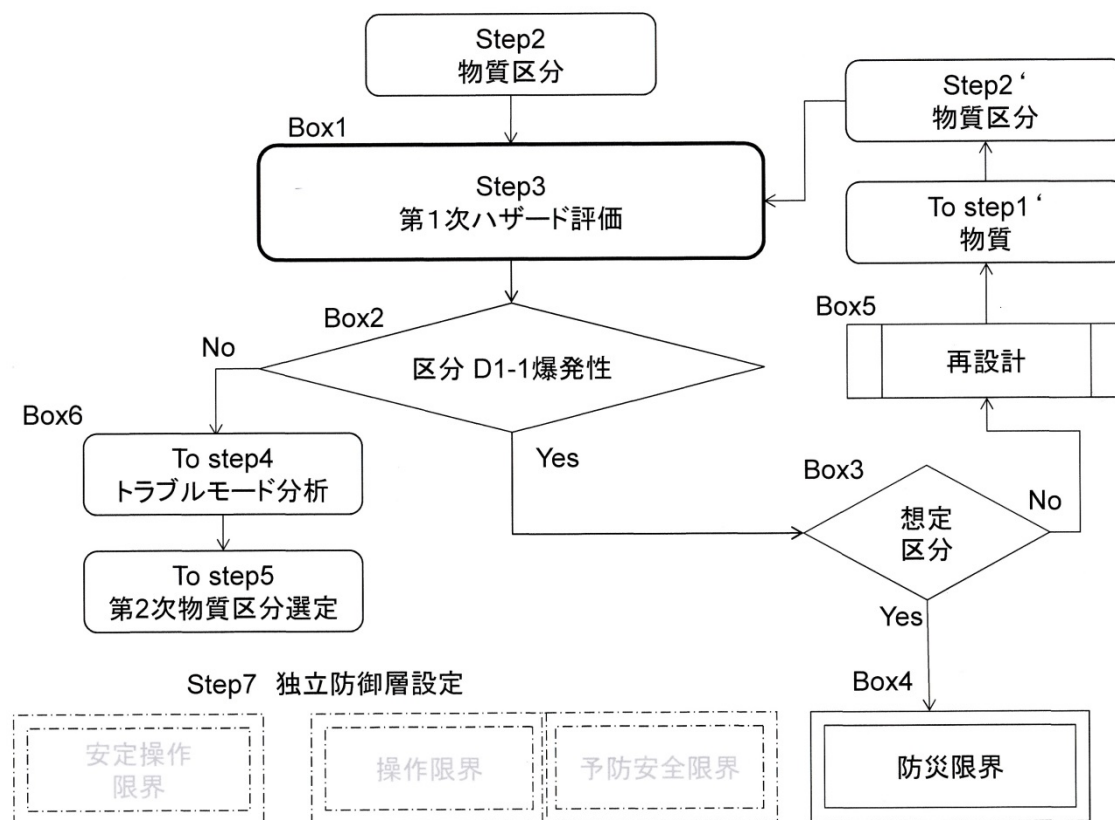


図 2.13 第1次ハザード分析・評価フロー

そのほかの物質は、Step 4 のプロセストラブルモード分析(異常シナリオ作成)、Step 5 第2次物質区分の選定に移る。

(5) Step4 プロセストラブルモード分析

図 2.14 に示すエネルギー暴走反応を起す原因遡及分析法を用いて、プロセストラブルによる変化要素と内容を定める。対象となるプラント、プロセスの設備破壊につながる反応への影響を“化学的要素”と“物理的要素”にわけてエネルギー暴走反応を起す原因の遡及分析法である。“化学的要素”は、エネルギー密度、反応速度を変え、設備破壊に直接つながるため、ハザード分析の優先度が反応加速に關与する“物理的要素”より高い。エラー原因に関する詳細分析は、別途 FTA により実施する。例えば、過濃縮などにより物質区分が D1 に変化するトラブル原因には、過熱や冷却失敗などの“物理的要素”が下位の原因要素として組み込む必要がある。

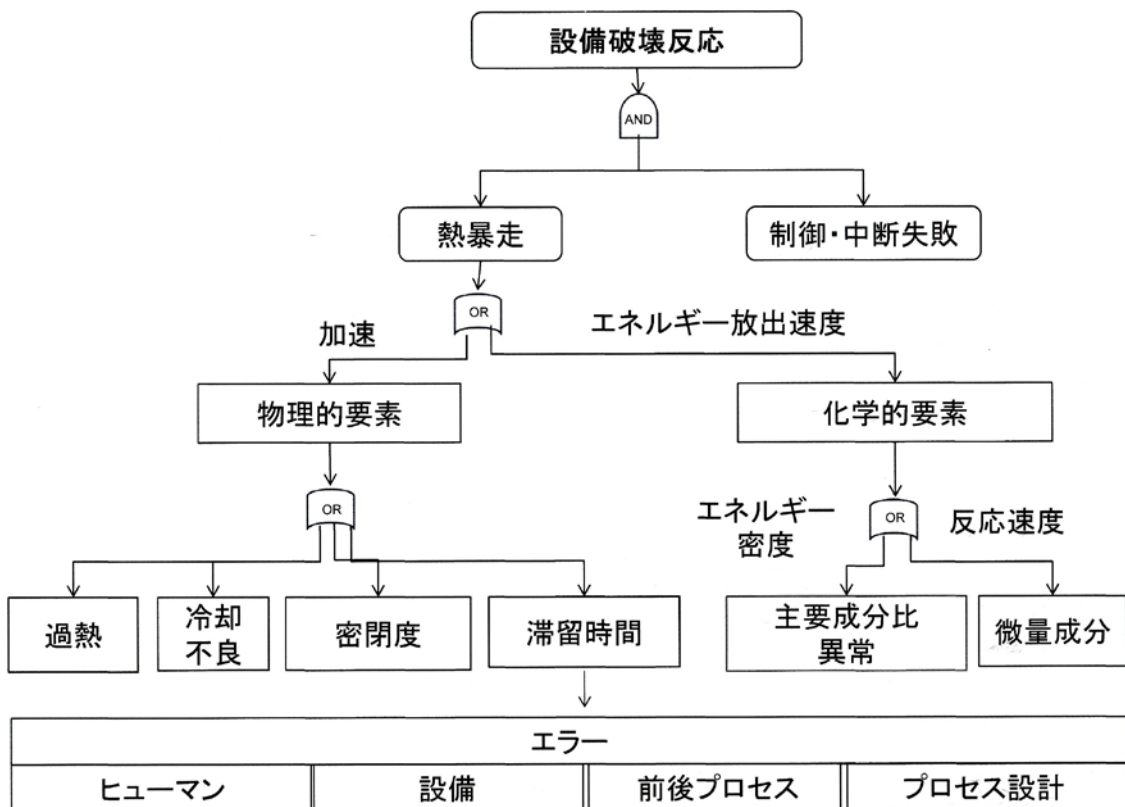


図 2.14 原因遡及型プロセストラブルモード分析

検証試験は、トラブル原因に合致した試験・分析装置を選択する。例えば、区分 D1-2 に該当する物質を扱う“反応プロセス”ほか化学反応を意図的に起させるユニットプロセスにおいては、系内の内容物の発熱対策の失敗(冷却不良による自己発熱型の熱暴走)と過熱の両面からのアプローチが重要である。その他のユニットプロセスは、過熱、密閉度および滞留時間のトラブルモード分析を行う。区分 D2、D3 および D4 は、区分 D1 までに至る“化学的要素”の失敗ルー

トを分析する。

試験データを得た段階において、エネルギー暴走ルートとハザード制御要素を記入した事故シナリオを完成させる。試験法は第6章で述べる。

安全設計においては、3段目の要素から発生する事象のなかで、安定・安全なプロセス制御を可能にする“クリティカルパス”を抽出する。なお、“クリティカルパス”は、反応異常への進展阻止の成功または失敗を決定とする分岐点であり、プロセスの変化を直接可視が可能な要素、または計器による追跡可能な要素を管理できる操作、設備と定義する。

(6) Step5 第2次物質区分

プロセストラブルモード分析において、組成変化が起こると想定されたケースは、表2.3から物質の反応性を再区分する。

(7) Step6 第2次プロセスハザード分析

第2次プロセスハザード分析フローを図2.15に示す。

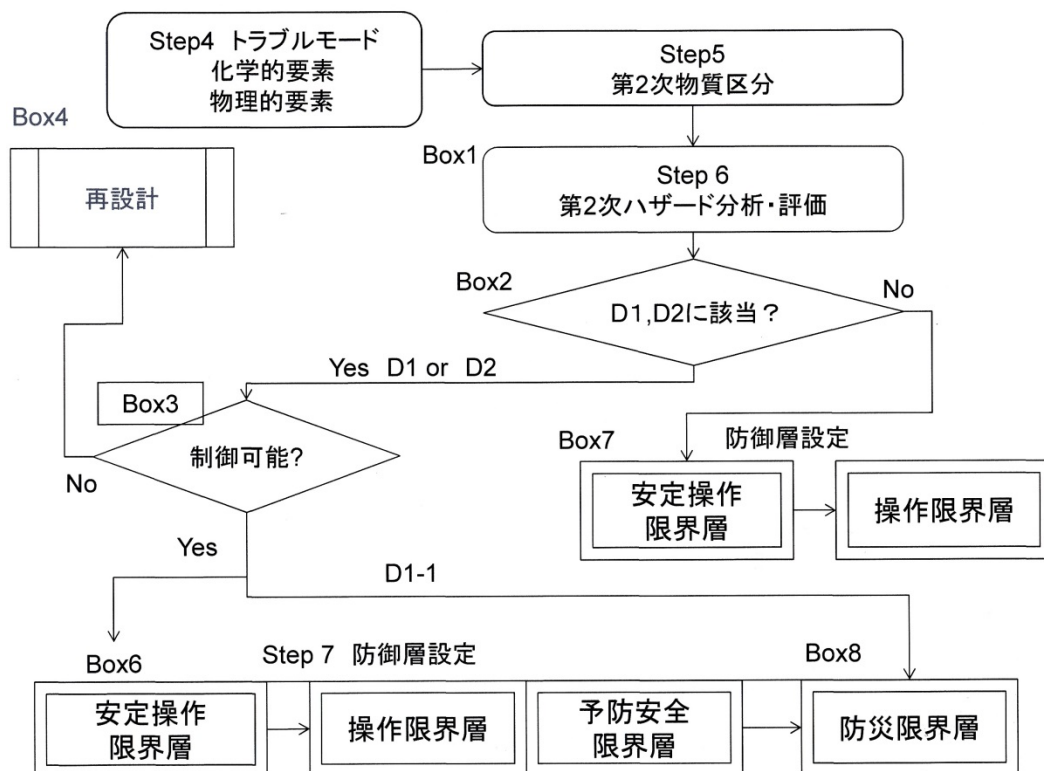


図 2.15 Step6 第2次ハザード分析・評価フロー

Box2にてD1とD2に該当した物質は、Box 3の制御の可否を第2次プロセスストラブルモード分析結果とトラブルモードに該当する検証実験データにより判定する。

Box 6の防御層が設定できないケースは、プロセス設計または、使用設備を変更し、ハザードの再分析を行う。

Box 2において、D1とD2に該当しない物質は、設備破壊につながるエネルギー暴走反応がないため、Box 7の品質・生産性を最終目的とした“安定操作限界”、“操作限界”の防御層の設定に進む。

Box 3において、制御が可能と判定されたケースは、プロセスストラブルモード分析をもとにしたシナリオの検証と限界値の定量化作業に入る。

(8) Step7 防御層の設定

CCPSのガイドラインはハザード事象を確定し、影響度の大きさにより対応策を複数用意する多重防御層の必要性について提言している^{4), 15)}。

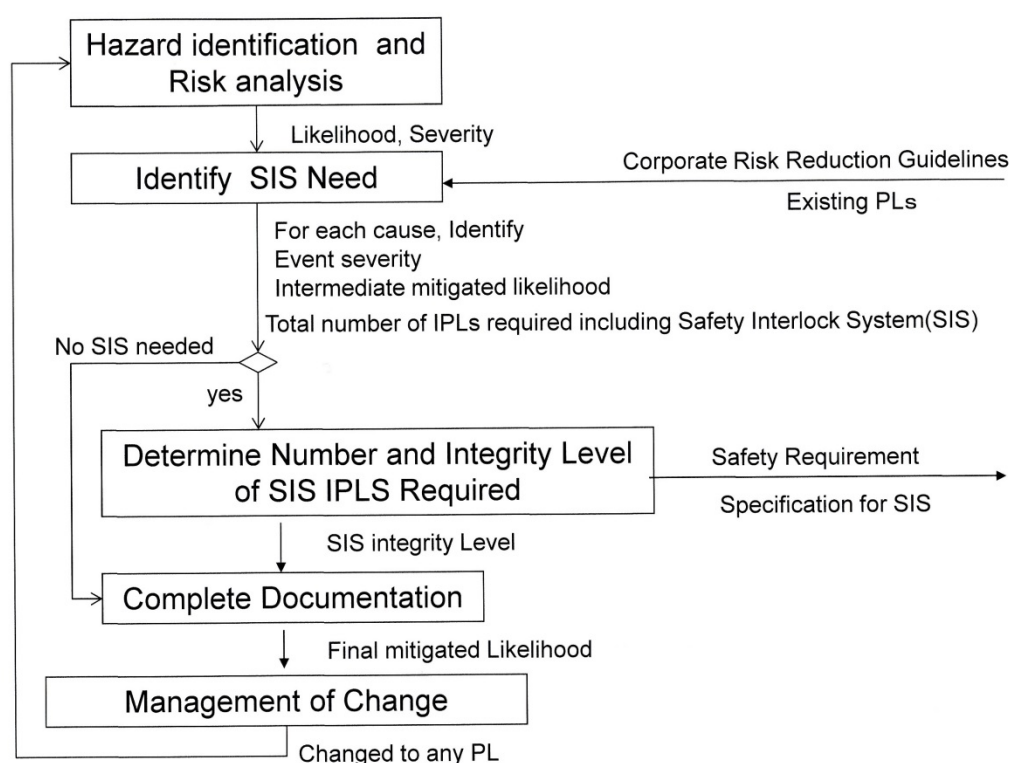


図 2.16 安全なインターロック要件を確立するための道筋²³⁾

図 2.16 は、1993 年の CCPS の「プロセス安全の設計のためのガイドライン」に記載されている設計フローである²³⁾。リスクの軽減効果を上げるためには、より早期の事象に対応する防御層の設定が必要と記載されている²³⁾。本論文に

においては、最適な安定操作領域を維持できている状態をステージゼロとし、プロセス制御要素の変動に対処する軌道修正の程度によって、“安定操作限界”、“操作限界”、“予防安全限界”、“防災限界”の4層を設定した。異常時の運転停止の操作が組み込まれる“操作限界”と“予防安全限界”をステージⅡとした。ステージゼロ、ステージⅠ、ステージⅡ、ステージⅢの独立防御層を定義した。防御層は、第3章の事故事例分析および第4章のプロセスヒヤリハット分析にも採用する。

プロセス制御異常を早期に検知し、対策効果を上げるためには“安定操作限界”と“操作限界”までの防御層の設定に際してプロセスの最適化検討グループまたは担当者との協業が必須である。

① ステージゼロ 安定操作領域

生産性、品質、安全性に関係するプロセスパラメータが最適条件を確保できている状態

② ステージⅠ 安定操作限界

- ・生産性、品質、安全性に関係するプロセスパラメータが想定した最大変動域を確保できている状態

- ・限界目標は、品質（例えば、反応プロセスは選択性、回収・保存プロセスは、不純物濃度）、生産性（例えば、運転時間と収率）、酸素濃度など対象プロセスごとに設定

- ・第1次ハザード分析・評価において、D1-2に該当した物質は、Step 4 プロセストラブルモードの“物理的要素”の過熱、冷却不良、密閉度、および滞留時間のうち2要素を加えた限界層を設定

- ・D2、D3、D4は、Step 4 プロセストラブルモードの“化学的要素”の組成比をプロセス制御パラメータとした限界層を設定

③ ステージⅡ

Ⅱ-1 操作限界

安定運転操作を失敗し、生産性、品質面の限界からプラントの停止を判断する状態を指す。

- ・限界目標は、品質、生産性、酸素濃度など、対象プロセスごとに設定

- ・第1次ハザード分析・評価において、D1-2に該当した物質は、Step 4 プロセストラブルモードの“物理的要素”の過熱、冷却不良、密閉度、滞留時間のうち2要素を加えた限界層を設定

- ・物質区分 D2、D3 および D4 は、Step 4 プロセストラブルモードの“化学的要素”の組成比と、“物理的要素”の過熱、冷却不良、密閉度および、滞留時間のうち1要素を加えた限界層を設定

Ⅱ-2 予防安全限界

予防安全のプロセス制御パラメータが水準値に近づき、安全領域への軌道修正が不可能と判断され停止する状態を指す。

- ・区分 D1-2、D2-1 に該当した物質は、過熱、冷却不良、密閉度および滞留時間のうち 2 要素を予防安全の維持可能なクリティカルパスとして設定
- ・区分 D2-2 から D2-6 に該当した物質は、“化学的要素”の組成比(溶媒などによる希釈)をクリティカルパスとして設定

④ ステージⅢ 防災限界

- ・予防安全限界をこえ、防止剤、消火剤を投入した状態
- ・安全弁、破裂板などの放散システムが作動した状態

2.3.2 プロセス保安カルテの様式

Step 1 から Step6 までの分析経過を表 2.4 に、Step 7 の防御槽の設定内容、分析者のコメントを表 2.5 の様式にまとめ、分析資料も添付し、プロセスの保安カルテとする。実用には、利便性から Excel の採用を推薦する。

表 2.4 ハザード分析要約-1 (プロセス保安カルテ)

プラント名	分析目的						分析年月(西暦)	実施者
	新設	改造 変更	HH	事故	KY		xx年yy月zz日	
Step 1 物質選定	ユニット プロセス		設備		操作		物質	
	No. 別表	No. 別表	No. 別表			プラント固有の略称も可		
Step 2物質区分	別表							
Step 3 1次ハザード 分析	D1-1						その他 Step 4 へ	
	再設計		防災層設定					
Step 4 トラブルモード 分析	物理的要素					化学的要素		
	過熱	冷却 不良	密閉	滞留 時間	成分、組成比		微量成分	
Step 5物質区分	別表							
Step 6 2次ハザード 分析	D1-1				D1-2, D2		D3, D4	
	再設計		防災層設定		安定操作-防災限界		安定操作-操作限界	

表 2.5 ハザード分析要約-2（プロセス保安カルテ）

区分	D1-2~D4	D1-2~D4	D1-2、D2群	D1-1、D1-2、D2群
Step 7 防御層	安定生産限界	生産限界	予防限界	防災限界
	設定目標値	設定目標値	設定目標値	対策
	防御パラメーター1 防御パラメーター2	防御パラメーター1 防御パラメーター2	防御パラメーター1 防御パラメーター2	
コメント				
分析データ				
確認				

2.4. 適用性の検証

新プロセスハザード分析・評価法の適用は、新規プロセスの分析・評価と既存プロセス変更の2例により検証した。

2.4.1 新規プロセスのハザード分析

単純なケースとして、2.2 節の HA の実験を検証材料とし、仮想の蒸留濃縮精製プロセスのボトム液のハザード分析を行った。

(1) Step 1 物質選定

- ① ユニットプロセス： 蒸留
- ② 設備：付帯設備（1）気化器、本体
- ③ 操作：蒸留中期から後期
- ④ 物質：>50%HA 水溶液

(2) Step2 第1次物質区分の選定

50%HA 水溶液の C80 発熱量 $>500\text{J/g}$ 、UN 危険物輸送のスクリーングの爆発物となる構成原子団をもつことから HA は、濃縮率によって区分 1-1-a に該当する可能性が高い。

(3) Step3 第 1 次ハザード分析・評価

第 1 次ハザード分析・評価経過を図 2.16 に示す。出発原料の 50%HA 水溶液が区分 D1-1-a 相当とすると濃縮物も Box 2 にて“Yes”となり、Box 3 に進み、再設計を選定する。再設計の決断がつかないケースは規定された区分の判別試験を行う²²⁾。ハザード分析・評価の要約を表 2.5、表 2.6 に示す。

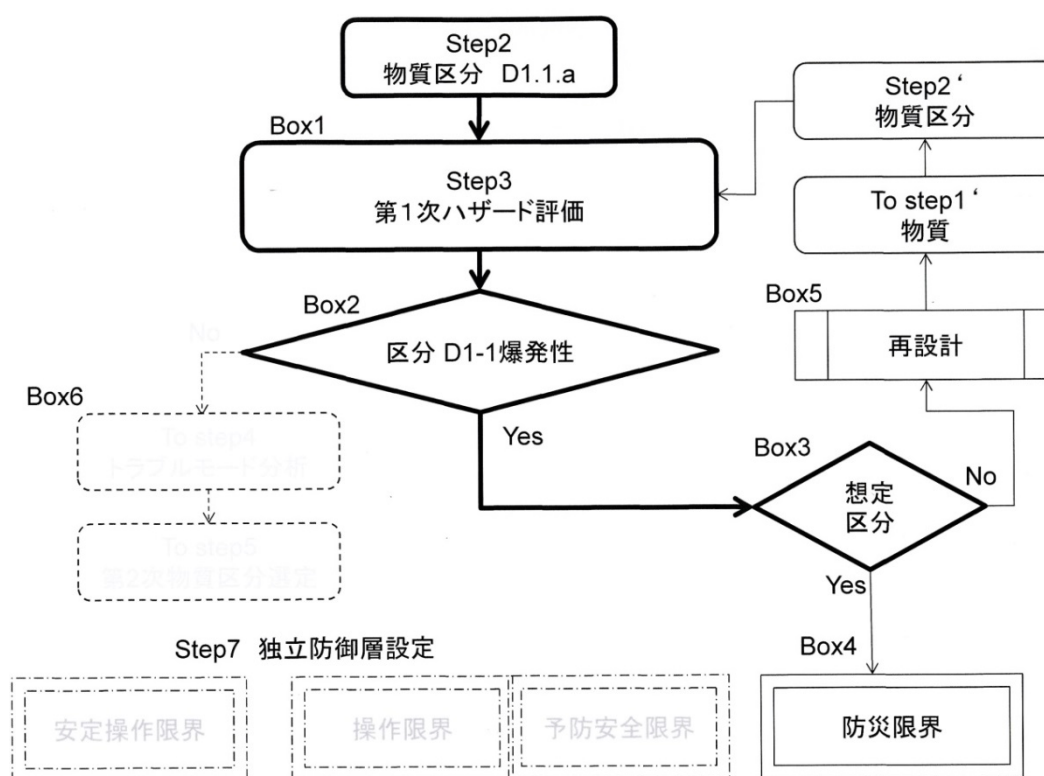


図 2.16 HA 濃縮蒸留プロセスの第 1 次ハザード分析・評価

表 2.5 ハザード分析・評価要約-1

プラント名	分析目的						分析年月(西暦)	実施者			
HA精製蒸留	○	新設		改造		HH	事故		KY	2014年 月 日	Y.I
Step 1 物質選定	ユニット プロセス		設備		操作		物質				
	5	蒸留	1-1	蒸留 塔	2.2	中期	HA				
Step 2物質区分	D1-1-a 爆発性										
Step 3 1次ハザード 分析	D1-1									その他 Step 4 へ	
	○	再設計			防災層設定						
Step 4 トラブルモード 分析	物理的要素								化学的要素		
		過熱		冷却 不良		密閉		滞留 時間	成分、組成比	微量成分	
Step 5物質区分	別表										
Step 6 2次ハザード 分析	D1-1					D1-2, D2			D3, D4		
		再設計		防災層設定			安定操作-防災限界			安定操作-生産限界	

表 2.5 ハザード分析・評価要約-2

区分	D1-2~D4	D1-2~D4	D1-2、D2群	D1-1、D1-2、D2群
Step 7 防御層	安定生産限界	生産限界	予防限界	防災限界
コメント	設計時の物質危険性の評価の失敗であり、プロセス設計担当の反応危険性の認識を強化する必要がある。			
確認				

2.4.2 既存プロセスのハザード分析

ペットボトルなどの原料となるポリエステル縮合重合の既存試作プラントの反応槽を検証対象とした^{24), 25)}。この試作プラントのハザード分析が、本論文のプロセスハザード分析法の開発の原点である。

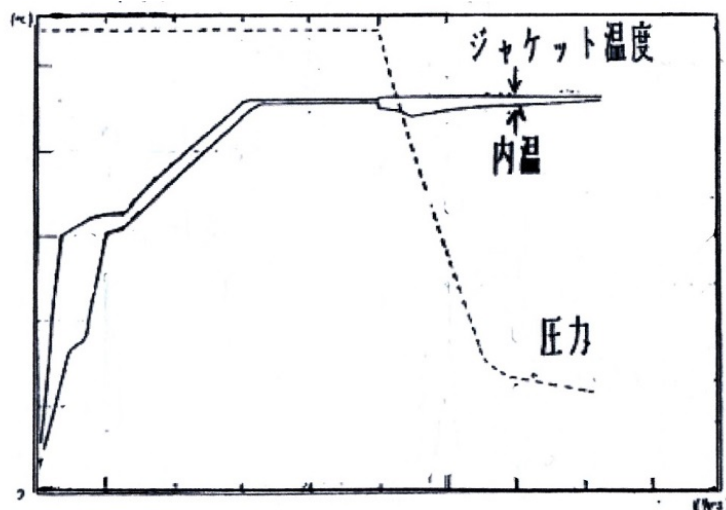


図 2.17 熔融重合槽内温度・圧力^{24), 25)}

ポリエステル製造は「スラリー化工程」、「エステル化工程」、「熔融重合工程」、「チップ化工程」へと続く。図 2.17 は、熔融重合槽の反応時間と槽内温度の経過である。反応終了後は、窒素により復圧する。反応中は、拔出される生成物の気化熱により吸熱状態にあり、一見、安全と誤認されるプロセスである。

熔融重合工程のプロセスハザード分析例を示す。

(1) Step1 プロセスハザード分析対象物質の選定

- ① 分析対象場所：熔融重合反応槽
- ② 操作：反応終了操作後、チップ工程への拔出し前
- ③ 物質：気相部 残存生成物の蒸気、凝相部 ポリマー

本論文では、凝相部ポリマーのみのハザード分析・評価の結果を述べる。

(2) Step2 第1次物質区分の選定

ポリマー： $Q_{DSC} > 300 \text{ J/g}$ 発熱性物質 D1-2 (DSC データは公開されていない。)

(3) Step3 第1次ハザード分析・評価

第1次ハザード分析フローを図 2.18 に示す。物質区分は、発熱性物質 D1-2 であり Box 6 の Step4 に進む。

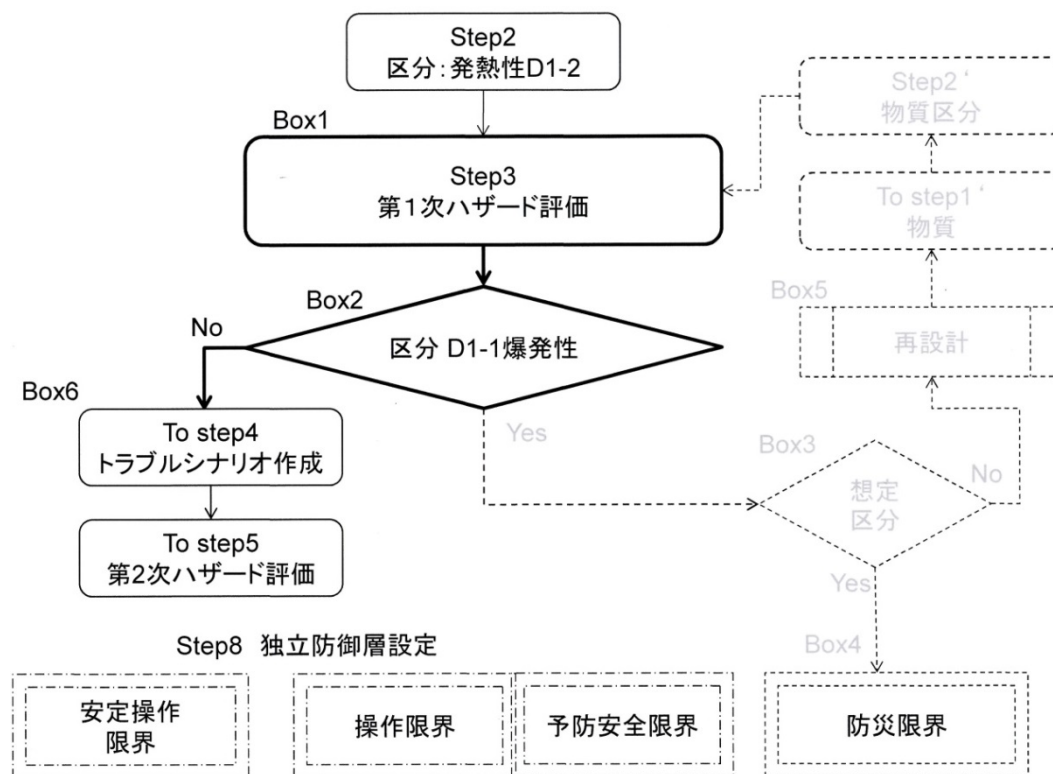


図 2.18 重合反応槽の凝縮相の第1次ハザード分析・評価

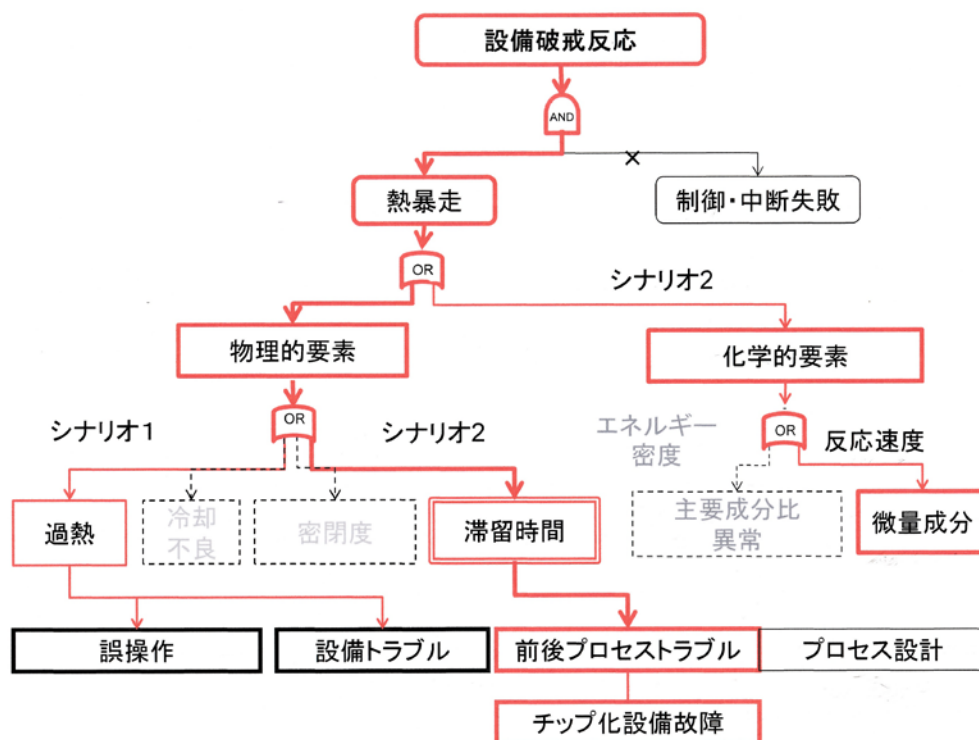


図 2.19 反応槽凝相部のトラブルモード分析結果

(4) Step4 プロセストラブルモード分析

プロセストラブルモード分析の結果を図 2.19 に示す。単純な失敗モードは、吸熱現象から安全と運転員の思考回路を短絡させ、マニュアル違反、または加熱設備の点検不良による過熱である。その他の“物理的要素”は高温の反応槽内に長い時間とどめる可能性をもつ後工程のチップ化設備のトラブルモードと、試作プラントのため“化学的要素”の組成比の変化の影響もトラブルモードに加えた。

(5) Step5 第 2 次物質区分

組成内容に関する情報は公開されていないが、物質区分は発熱熱性 D1-2 のままであった。

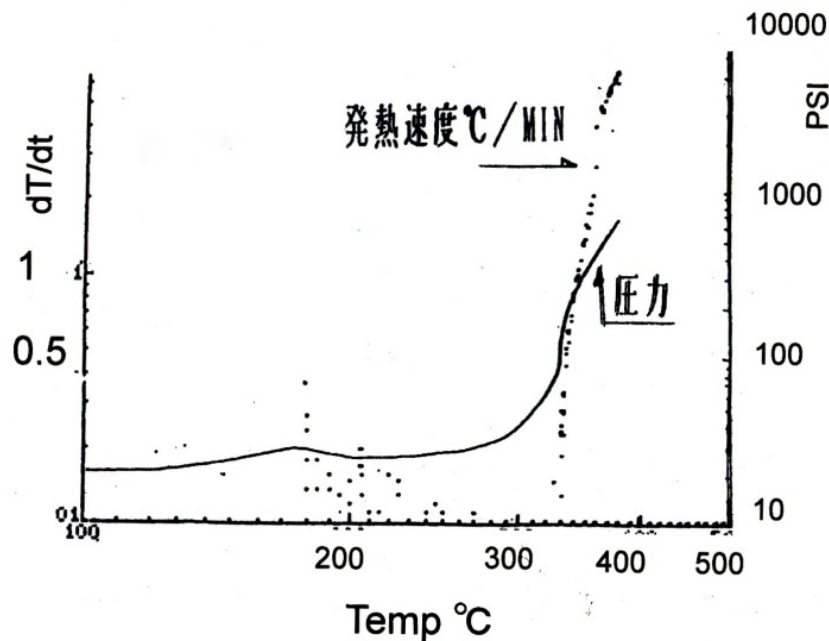


図 2.20 重合物の ARC ステップ試験結果²⁴⁾

温度制御の失敗による過熱モードは、ARC のステップ昇温試験により発熱の有無、発熱加速状況、さらに圧力の変化を調べた。試験検体は既製品を用いた。結果を図 2.20 示す。330℃において、ARC は発熱と認識し、断熱モードに移行した。発熱速度は、10℃/k 近くになり、爆発的な熱暴走ではないが、圧力は 280℃近傍から上昇し始め、発熱ピークトップ 380℃では、約 900psi (6.2MPa) まで上昇した。この発熱現象の発生は、試作プラントはもとより、実操業プラントにおいても致命的な異常発熱反応である。

後工程のチップ化設備のトラブルモードの影響は、重合槽に保留可能な時間

を 280℃（重合時のジャケット温度）の等温試験により検討した。試験検体は、既製品（B 系）と 2 種類の開発品（S 系と I 系）を用いた。

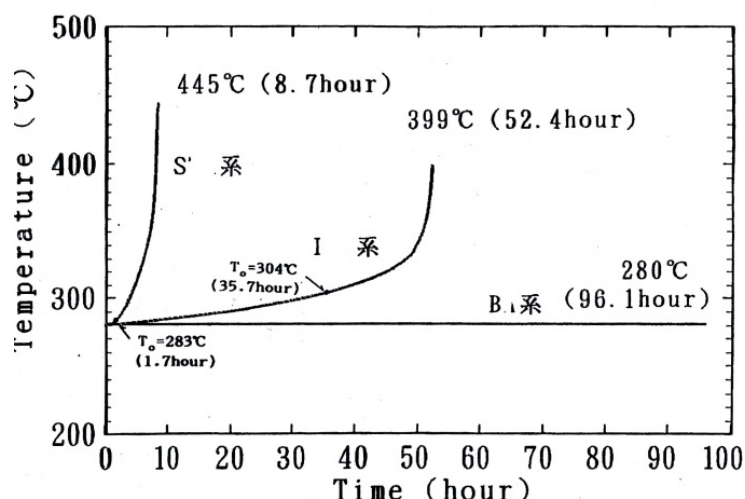


図 2.21 280℃における ARC 等温試験結果 ^{24),25)}

等温試験結果を図 2.21 に示す。既製品（B 系）は 96 時間（4 日）を経過しても発熱を検知しなかった。S 系と I 系は機能性評価において、新材料候補にあがったポリマーである。S 系は、1.7 時間と短時間で異常発熱反応を起こした。I 系も 36 時間後に熱暴走を起こした。

(6) Step6 第 2 次ハザード分析・評価

図 2.22 に滞留時間異常モードの第 2 次ハザード分析結果を示す。

(7) Step7 防御層の設定

異常発熱反応による温度上昇の制御は、外部ジャケットからの冷却が一般的な対策であるが、重合反応槽では外部冷却により壁上に固化したポリマー層が堆積し、伝熱阻害を起こすため緊急対策として成功率が低いと判断した。対応策を以下に決定した。

① 既製品

防御層は、“安定操作限界”とし、ポリマー品質(着色)の許容水準を保持できる温度と時間を設定し、品質保持の時間を過ぎたケースは内容物を抜き出し

② 新材料候補

- ・ ポリマー S 系は、1.7 時間と短時間で発熱反応を起こすため開発中止
- ・ ポリマー I 系も既製品に比べて不安定であり、等温試験が 1 条件とデータの精度面の問題も加味して開発を中止

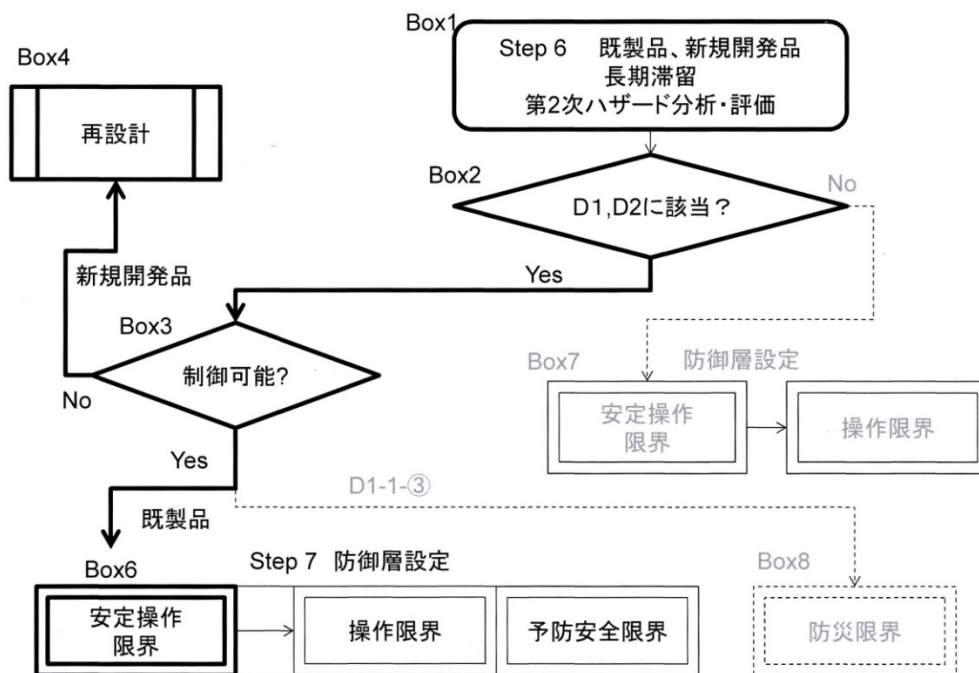


図 2.22 滞留時間異常モードの第 2 次ハザード分析結果

重縮合反応槽のハザード分析・評価の要約を表 2.7、表 2.8 に示す。

表 2.7 ハザード分析・評価の要約-1

プラント名	分析目的							分析年月(西暦)	実施者		
PET縮合重合試 作プラント	新設	○	改造 変更		HH		事故		KY	2014年12月 日	Y.I
Step 1 物質選定	ユニット プロセス		設備		操作		物質				
	4	反応	1-1	本体	4	拔出	PET試作品				
Step 2物質区分	D1-2 発熱性										
Step 3 1次ハザード 分析	D1-1							○	D1-2		
	再設計			防災層設定							
Step 4 トラブルモード 分析	物理的要素							化学的要素			
	○	過熱		冷却 不良		密閉	○	滞留 時間	成分、組成比	微量成分	
									○		
Step 5物質区分	D1-2 発熱性										
Step 6 2次ハザード 分析	D1-1					○	D1-2, D2				D3, D4
	再設計		防災層設定			安定操作-防災限界			安定操作-操作限界		

表 2.8 ハザード分析・評価の要約-2

区分	○	D1-2~D4	○	D1-2~D4		D1-2、D2群		D1-1、D1-2、D2群
Step 7 防御層	安定生産限界		生産限界		予防限界		防災限界	
	品質		抜き出し時間					
	熱媒温度、滞留時間		抜き出し		設定せず		設定せず	
コメント	<ul style="list-style-type: none">・温度異常を検出し、外部ジャケットからの冷却は器壁上に固化したポリマーが堆積し、伝熱障害を起こすために緊急対策としては無意味と判断・既存品 加熱槽の温度管理とポリマー品質の許容水準を保持できる時間 品質保持の時間を過ぎたケースは内容物を抜き出す・新材料候補 I系、B系 通常の熱媒最高温度の280℃において、変質、発熱暴走の危険性あり 開発対象から除外							
分析データ	既存品:ARC ステップ昇温試験(添付資料1)、 既存品、新材料候補:ARC 280℃等温試験(添付資料2)							
確認								

以上、統合安全化フレームワークのプロセス設計担当とリスクアセスメント関係者を支援する“プロセスハザード分析モジュール”は、新規プロセスと既存プロセス変更の2例とも適用することを検証した。

2.5 結語

化学プロセスのハザード分析の重要課題は設備破壊につながるエネルギー暴走を起こす反応ルートの把握にある。化学品製造業の多くが採用している失敗の連鎖を基準とした既存のプロセスハザード分析法の弱点を明らかにするため複雑な化学反応ルートを持つ HA の蒸留濃縮モデル実験を行った。密閉されず、過熱の影響も少なく、見掛け上、安全性が高いと連想する開放系が爆発し、製品の高機能化が進む化学産業において、単純思考の“失敗の連鎖”を基準としたプロセスハザード分析は、評価ミスを起こし得ることを示した。

製品の高機能化へ迅速に対処できるプロセス設計担当およびリスクアセスメント関係者の支援ツールとなる新プロセスハザード分析モジュールを提案した。ユニットプロセス、設備、操作から分析対象となる物質を特定し、物質のエネルギー暴走反応の起こしやすさを“影響度の大きさ”とし、爆発性 D1-1、発熱性 D1-2 からその他 D4 に区分した。標準プロセス設計におけるハザード分析

に加えてプロセストラブルによるハザードへの影響も加味した分析法である。プロセストラブルモード分析では、設備破壊につながるエネルギー暴走反応の起こしやすさに直接影響を与える“化学的要素”と加速性に影響を与える“物理的要素”に分離した思考展開を提示した。

安定生産領域を維持できている状態をステージゼロとし、事故防止の防御層は、“ステージⅠ安定操作限界”、“ステージⅡ-1 操作限界と-2 予防安全限界”、“ステージⅢ防災限界”の3層を設定した。“ステージⅠ安定操作限界”と、“ステージⅡ-1 操作限界”の設定には最適化プロセス検討グループまたは担当者との協業が必須であり、特に、“ステージⅠ安定操作限界”は制御システムの機能不全の兆候を早期に検出する防御層として最も重要であることを述べた。

該当プラントの最新の保安検討情報を伝承する資料として、Step1 から Step7 までの分析経過をまとめ、分析者のコメントも付記したプロセスの保安カルテ様式を提案した。

適用性は、新規プロセス評価の事例としてヒドロキシルアミノの濃縮精製の仮想プロセスを対象とし、既存のプラントは、ポリエステルを試作設備を検証対象とした。2 ケースとも“プロセスハザード分析モジュール”が機能し、プロ設計担当とプラント運転担当に安全維持の方向性を示し、本モジュールがプロセス安全レベルの向上に役立つことを検証した。なお、本モジュールは、完成時の最終チェックであるリスクアセスメント（RA）または安全性評価（SA）に対しても有効な判断材料になる。

また論理的に取り進めたハザード分析の実施結果は、プラントの運転履歴として保管し、教育資料にして新人管理者、スタッフおよび運転員に標準操作手順だけではなく、安全操作手順の重要性を伝えることができる。

第2章 参考文献

- 1) CCPS, Guideline for Hazard Evaluation Procedures, CCPS AIChE (1985)
- 2) T.Kletz, HZOP AND HZAN Identifying and Assessing Process Industry Hazards ,Third Edition, IChemE (1992)
- 3) J. Barton and R. Rogers, Chemical Reaction Hazards second edition, IChemE (1992)
- 4) CCPS, Guideline for Engineering Design for Process Safety, CCPS AIChE (1993)
- 5) T. Grever, Thermal Hazards of Chemical Reactions, ELSEVIER (1994)
- 6) CCPS, Guideline for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design, CCPS /AIChE (1995)
- 7) T.クレッツ著、長谷川和俊訳、化学プラントの本質安全設計 ユーザー優先の装置をつくるために、化学工業日報 (1995)
- 8) Rao V. Kolluru ed., Risk Assessment Handbook for Environmental, Health, and Safety Professionals, McGraw-Hill (1996)
- 9) J.Reason, Human Error, 207-208, Cambridge University Press (1990)
- 10) 田村昌三編、化学プロセス安全ハンドブック、朝倉書店 (2000)
- 11) 松本俊次、プラントのプロセス安全、社団法人日本プラントメンテナンス協会 (2004)
- 12) 安全工学監修、実践・安全工学 シリーズ2「プロセス安全の基礎」、化学日報社 (2012)
- 13) 安全工学監修、実践・安全工学 シリーズ3「安全マネジメントの基礎」、化学日報社 (2012)
- 14) CCPS, Layer of Protection Analysis, CCPS/ AIChE (2001)
- 15) CCPS, Guideline for Safe and Reliable Instrumented Protective Systems, CCPS /AIChE (2007)
- 16) S. Mannan, Prevention in the Chemical Industries vol.1-3 , 4th Edition: Hazard Identification, Assessment and Control, Butterworth-Heinemann (2012)
- 17) 危険物保安協会、群馬県の化学工場において発生したヒドロキシルアミン爆発火災事故調査報告書 (2001)
- 18) 田村昌三監訳、ブレスリック危険物ハンドブック第5版、590-591、(株)丸善 (1998)
- 19) 田村昌三編集、化学プロセス安全ハンドブック、52-56、(株)朝倉書店 (2000)
- 20) 飯塚義明、プロセスの火災・爆発、第28回安全工学セミナースライド、安全工学会 (2006)

- 21) United Nation, Recommendations on the Transport of Dangerous Goods Manual of Test and Criteria, 5th revised edition, UN Geneva(2011)
- 22) GHS Classification Guidance for the Japanese Government, 51-53, 2013 Revised Edition.
- 23) CCPS, Guideline for Safe and Reliable Instrumented Protective Systems, 270-273, CCPS /AIChE (2007)
- 24) 飯塚義明、重合における暴走反応と防止対策、化学工学、61(11), 848-850(1997)
- 25) 飯塚義明、重合における暴走反応と防止対策、「ネガテクノロジー」、(社)化学工学会関東支部、63-72 (1998)

第3章 事故事例分析手法の開発と適用性の検証

3.1 緒言

第1章にて述べたように、個人、設備、化学物質、作業・操作、さらには組織管理などの失敗から安全維持の“負の影響”が増大し、制御システムの機能不全の最終結果としてエネルギー暴走反応を起し、爆発による設備破壊や、化学物質の漏えいによる爆発火災、環境汚染などの災害へとつながっていく。

失敗から学ぶという観点から事故情報は、各社の事故情報管理はもとより、リレーショナル化学災害データベースほか、事故事例の分析に関する書籍がある^{1)~6)}。5W1Hの基本に沿って記述されているが、統合安全化フレームワークが求める事故情報を組織全体が共有するサポートモジュールとしては十分とは言えない。

長谷川と著者は、毒劇物の流出事故に関する研究として、誤操作、設備異常を基点とし、加害要素がプラントから事業所外への漏えいリスクに多重防御的思考を取り入れたリスク分析法を提案した^{7),8)}。この研究は、毒劇物というハザード要素が系外に漏えい・流出し後の被害者への影響を主眼に置いており、予防安全には利用できない。

本章は、個別および集団の事故を分析し、再発防止策として、次世代への伝承および保安RC監査の年間方針の作成にも役立つ“事故事例分析モジュール”の構成と適用性について述べる。

3.2 事故事例分析手法の開発

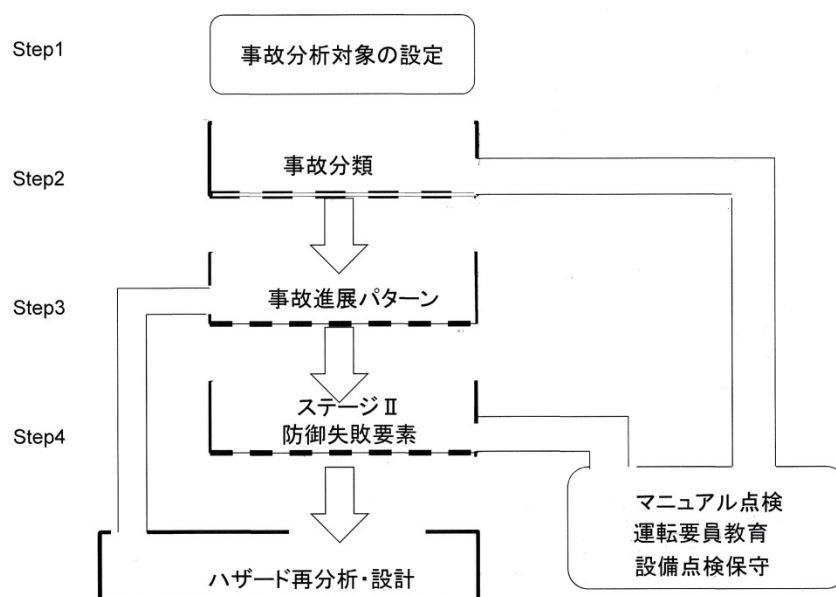


図 3.1 事故事例分析フロー

事故事例分析は、分析対象、事故のタイプ、防御失敗の要素と、順にふるい分ける手法を採用した。分析フローを図 3.1 に示す。

年代、業種、社内外の同業者、プラント、ユニットプロセスなど分析者の要求に沿った分析対象の設定を可能とする。なお、事故事例分析の精度は、プラント全体の情報の把握度に大きく影響し、本モジュールは事故関係部署の使用が最も効果的な成果が得られる。

ISO31000 が求めるフレームワークの範囲の統一に従い、分析対象となるプロセスハザード要素を第 2 章の図 2.1 の Step 1、Step2 により決定し、独立防御層は、ステージゼロの最適操作状態からステージⅢの防災限界までとする。事故事例分析結果の集計様式の例を表 3.1 に示す。

表 3.1 事故集計

年	分析対象 集団	プロセスハザード要素								事故分析				
										防御失敗要因				進展 パター ン
		工程		設備		操作		物質 区分		ゼ ロ	I	II	III	

事故集計は発生した年（必要ならば月も付記）、と分析の対象となる集団を加えた表 3.1 を用いる。分析集団は、分析目的に応じて産業別、全社、事業所、プラントと、大分類、中分類、小分類に区分けする。

3.3 事故事例分析

3.3.1 事故タイプの分類

多くの事故事例の分析情報は、設備内の化学物質のエネルギー暴走反応を発端とするケースと、誤操作や設備材料の腐食から化学物質が漏えい・流出するケースとが混在している。本論文では前者を“プロセス破綻型”、“非プロセス型”と定義する。

図 3.1 の第 1 次ふるい分けでは、“プロセス破綻型”がふるい落とされ、事故に至った内容の詳細分析を行う。ふるい上に残った“非プロセス型”は、生産現場の日々の設備点検、運転員の教育、システム・設備機器類の保全計画の不備から発現する事故である。全社および事業所の保安 SR 査察、日常の運転現場のチェックおよび運転員の強化がリスクの軽減策となる。

3.3.2 異常事象の進展と事故パターン分類

異常事象の進展フローは、CCPS のガイドラインも参考にして⁹⁾、水平方向に

事象が展開するチャート方式で記述する。図 3.2 に事故進展フローを示す。

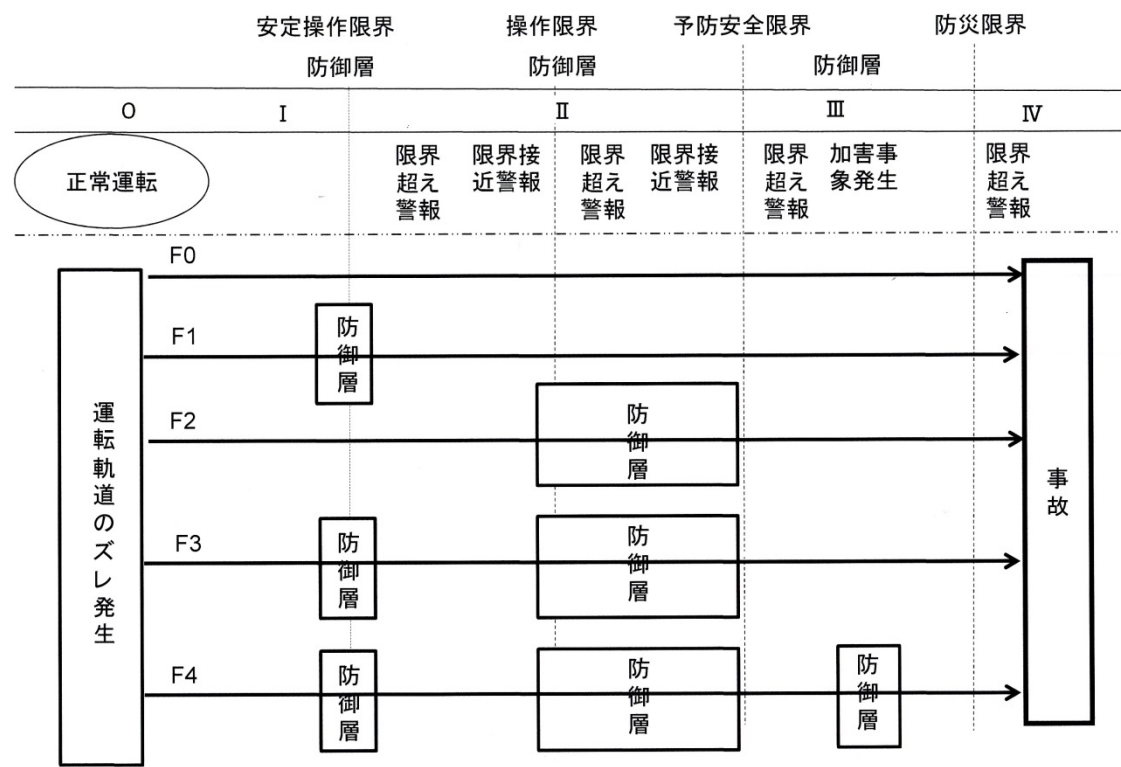


図 3.2 事故進展フローとパターン

表 3.1 に事故進展パターンと事故後の対処を示す。

表 3.1 事故進展分析と事故後の対処

事故進展 パターン	内容	事故後の対処
F0	防御層の設定がなく、正常操作のズレが事故災害へ進展する	ハザード再分析・設計
F1	正常化運転マニュアルまたはシステムの防御層が機能しない	ハザード再分析・設計
F2	運転限界または安全限界のどちらかの防御層が設定されていたが機能しない	ハザード再分析・設計
F3	安定操作限界、操作限界、予防安全限界の防御層は設定されていたが機能しない	失敗要素評価
F4	安定操作限界、操作限界、予防安全限界、さらに防災限界の防御層は設定されていたが機能しない	失敗要素評価

F0 から F3 は、プロセス安全の基本である多重防御化の機能がなく、安全管理面において運転現場の依存度が異常に高い状況である。

日々、機械的に同じ作業をこなすプラントであれば、F0 は兎も角、F1 と F2 の事故進展パターンは事故後の対処も可能であるが、プラント内外の不確実性が高まる傾向にある機能性化学品製造分野では、事故を起こした要素分析と、プロセスハザードの見直しによる多重防御層の再構築がリスク(品質、生産性、安全性)軽減に必須要素である。

従って、事故進展パターン F0-F2 は、図 3.1 の“ハザード再分析・設計”にふり分けされる。

3.3.3 防御失敗要素の分類

リスク軽減と言う観点では、多重防御層の設定という必要条件を満たしているが、内外の不確実性による安全の“負の影響”の対処が十分ではなかったケースが事故進展パターン F3、F4 である。このパターンは、軌道修正に失敗した要素を精査する必要がある。

防御に失敗した要素を表 3.3 に示す。なお、表中には事故後の対処方向も併記した。設計ミス-1 と設計ミス-2 との判別が出来ないケースは、設計ミス-2 として対処する。

表 3.3 防御に失敗した要素

No.	失敗要素	内容	事故後の対処
1	ヒューマンエラー	誤操作、無断変更、点検・チェックの省略など	運転現場の教育強化
2	システム・設備異常	計装機器類の故障、誤作動、設備機器類の故障・誤作動、UTT 異常	運転現場の教育と設備保全の強化
3	設計ミス-1	制御・防御の設定基準の領域を逸脱	判定基準の見直し
4	設計ミス-2	防御手順、システムがない	ハザード再分析・設計
5	外部要素	周辺プラントの事故、自然災害、テロなど	ハザード再分析・設計
6	未知の新要素	設計時に存在しないハザード要素のため 防御マニュアル、システムがない	ハザード再分析・評価

失敗要素の“No.1 ヒューマンエラー”、“No.2 制御システム・設備異常”および“No.3 設計ミス-1”は、プロセス設計とリスクアセスメント RA（または

安全性評価 SA)、においてプロセスに存在するハザードを認識しており、警報・運転停止の基準の見直しや、教育、事前確認、システム・設備の保全の強化により対処は可能である。図 3.1 の第 3 次ふるい分けでは、運転現場の強化にふるい分けられる。

“No.4 設計ミス-2” は、専門家レベルでは認知されているハザードを設計担当者およびリスクアセスメント RA（または安全性評価 SA）関係者が把握していないケースであり、“想定外”と表現されている事故である。当然なことであるが、想定されていないハザードに対する防御層の抑制効果は期待できないため、図 3.1 の“プロセス再分析・設計”にふるい落とされる。

“No.5 外部要素” は、昨今の自然災害に誘発される事故も鑑みると、本論文が対象としている予防安全および防災レベルだけでなく、影響範囲をより拡大したリスク管理が重要になる。

“No.6 未知の新要素” は、制御・防御対象となるハザードを設計された時代の世界レベルの安全科学者においても特定できない失敗要素であり、第 1 章に述べた 20 世紀の事故に該当するケースである。

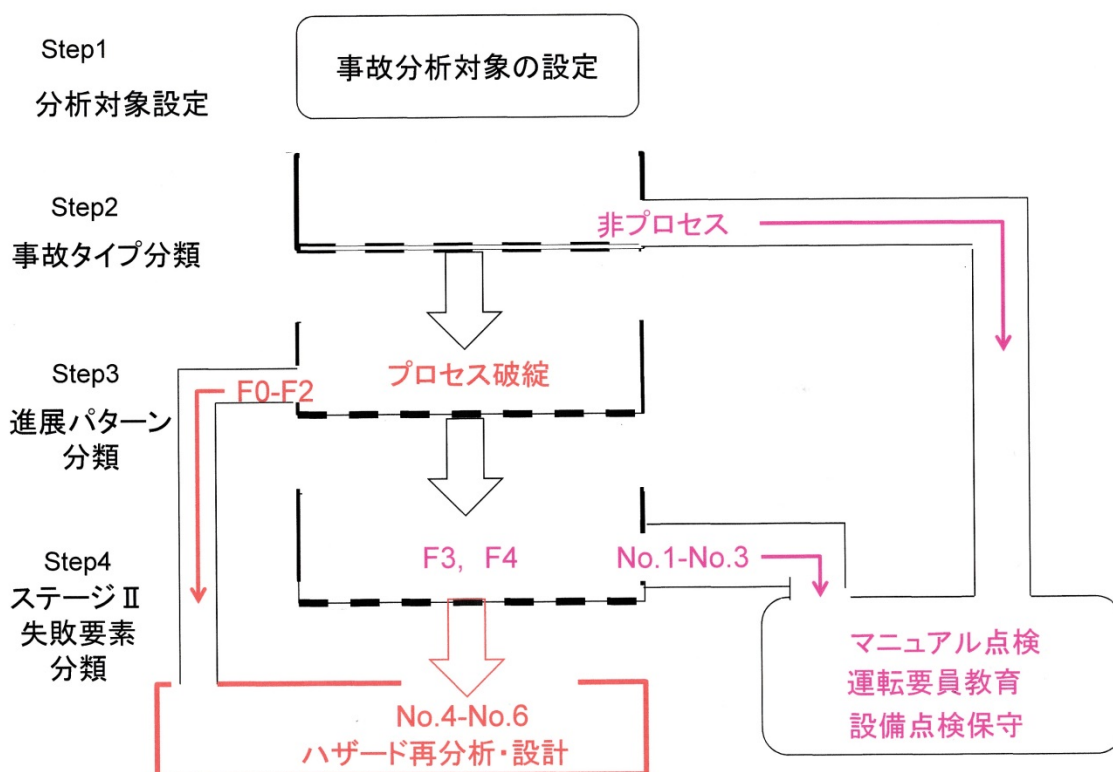


図 3.3 ふるい分け方式“事故分析モジュール”

以上、“事故のタイプ”、“事故進展パターン”、さらに“防御失敗要素の分類”の 3 段階のふるい分けにより事故後の対処を定めた図 3.3 が“事故事例分析モ

ジュール”である。

高機能化製品の開発に際して、評価試料の試作から商業化レベルの生産プラントまでの短期化が求められており、合成プロセスのプロセスハザードの検討不足や、原材料の調達先のグローバル化による不純物の成分比率の変化からこれまでにはない混合危険が顕在化する回収プロセスなどの想定外の事故の発生が危惧される。

リスク軽減には、部分的な設備変更や原材料の調達先の変更などのマイナーチェンジに際しても第 3 章の“プロセスハザード分析”を実施し、さらに第 4 章にて述べる“プロセスヒヤリハット分析”が重要となる。

3.4 適用性の検証

本事故事例分析法には、事故を起こした個別プラント、プロセスの改善策を明らかにするツールと、保安 RC 監査の目標設定の資料とする傾向分析を行うツールでもある。

個別事故事例の適用性の検証は、第 5 章にて述べる。本節では、“現場力の低下”が問題視されている日本の化学品製造業の事故を検証対象とし、“化学物質・プラント事故事例ハンドブック”を情報源とした⁵⁾。

表 3.4 事故分析集計表

発生 西暦	業種	プロセスハザード要素								事故分析						
										防御層				事故バ ターン	事故分類	
										Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ			
		プロセス	場所	操作	物質	起因	正常 化	停止	封じ 込め							
1990	石油	4	反応	1-1	本体	2	反応	3-1	可燃性	1	4	4	4	F0	漏洩	非プロセス
1990	化学	4	反応	1-2	付帯 設備	2	反応	3-2	酸化性	2	4	4	4	F0	熱暴 走	プロセス 破綻
1993	化学	4	反応	1-1	本体	2	反応	1-2	発熱性	1	4	4	4	F0	熱暴 走	プロセス 破綻
1994	精製	4	反応	1-2	付帯 設備	2	反応	3-1	可燃性	2	4	4	4	F0	漏洩	非プロセス
1996	化学	4	反応	1-1	本体	2	反応	1-2	発熱性	1	3	3	4	F3	熱暴 走	プロセス 破綻
1996	化学	4	反応	1-1	本体	2	反応	1-2	発熱性	1	3	3	4	F3	熱暴 走	プロセス 破綻
1998	化学	4	反応	1-1	付帯 設備	1	立上	3-1	可燃性	2	4	4	4	F0	漏洩	非プロセス
2002	精製	4	反応	1-1	付帯 設備	2	反応	3-1	可燃性	2	4	4	4	F0	漏洩	非プロセス

事故事例ハンドブックには、330 件の事故事例が掲載されているが、以下の検索条件による絞り込みを行った。

- ・ 化学的処理を行う事業分野として、石油精製、汎用素材の製造および機能性化学品類製造に該当するもの
- ・ 商用プラントとして運転している案件を対象とし、技術的にも未熟なプロセス開発途中の事例は除外
- ・ 設備保全・工事は製造者と工事関係者の責任体制が不明確なため、除外国上記事で検索した結果、155 件がヒットした。表 3.4 に反応プロセスの集計表を例示する。

事故事例ハンドブックの記載概要をもとにしており、プロセスハザード要素の“場所”、“操作” および“防御層の失敗要素” の分析精度は低い。

図 3.4 に石油精製、汎用素材の製造および機能性化学品類製造の事故進展パターンに件数を記入した。図中の件数は、“プロセス破綻型” と“非プロセス型” の合算値である。

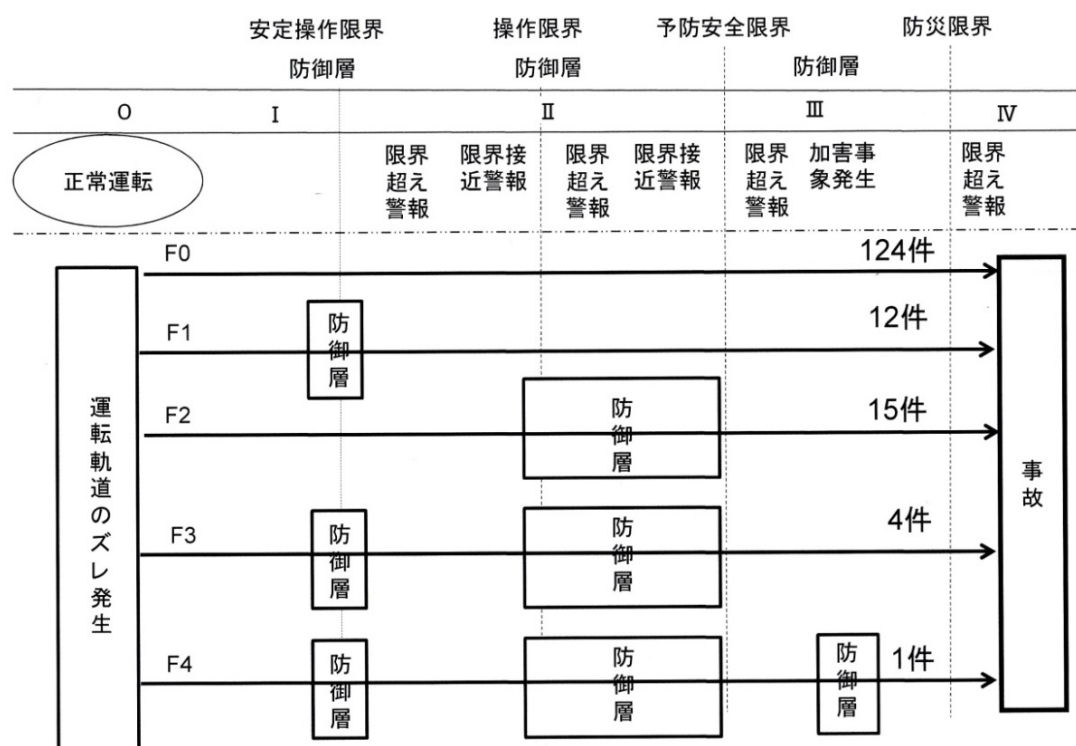


図 3.4 3 分野の正常運転から災害までの異常進展フロー

図 3.5 は、3 分野の事故を 1970 年代、1980 年および 1990 年代に絞り込んだ結果である。全体として 1990 年代まで増加傾向にあり、特に精油精製と機能性化学製造分野は増加している。

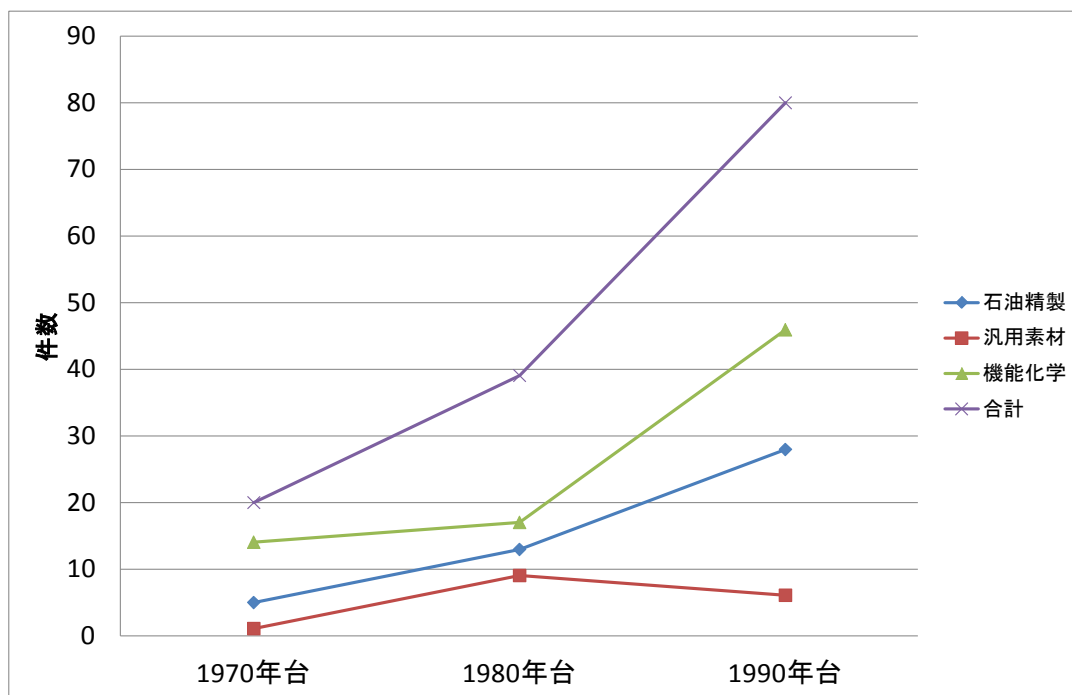


図 3.5 3 分野の年代別の事故発生傾向

3.4.1 事故タイプの分類

3 分野の“プロセス破綻型”と“非プロセス型”の事故タイプの分類結果を図 3.6 に示す。図 3.7、図 3.8 および図 3.9 は、石油精製分野、汎用性素材製造分野、および機能性化学品製造分野の年代と“プロセス破綻型”と“非プロセス型”の事故傾向を示す。

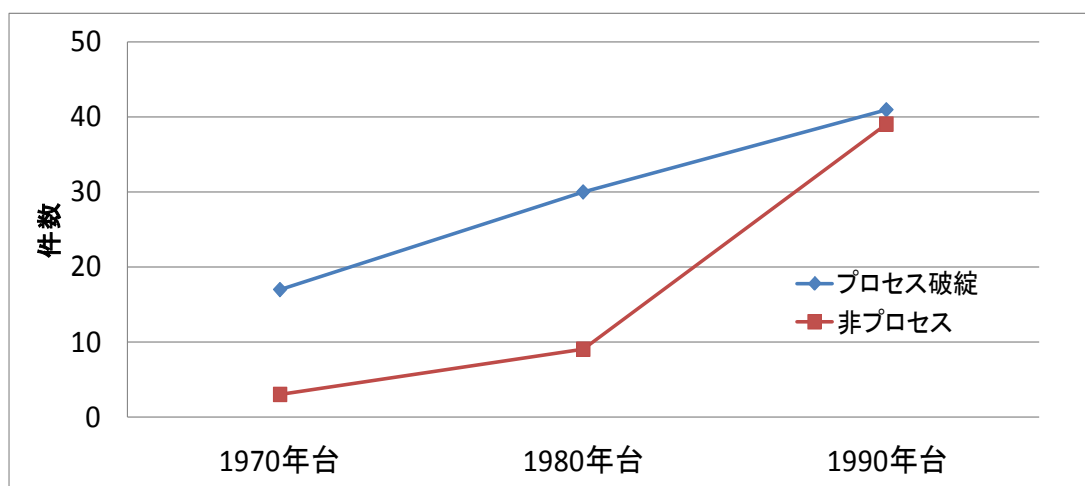


図 3.6 3 分野の年代別の事故タイプ

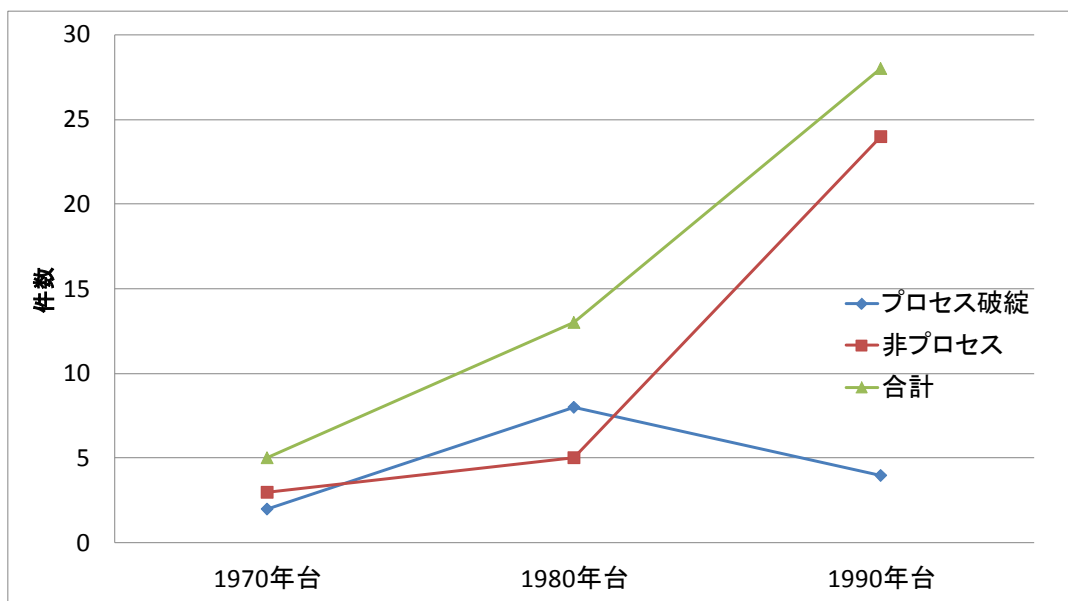


図 3.7 石油精製分野の年代別事故タイプ

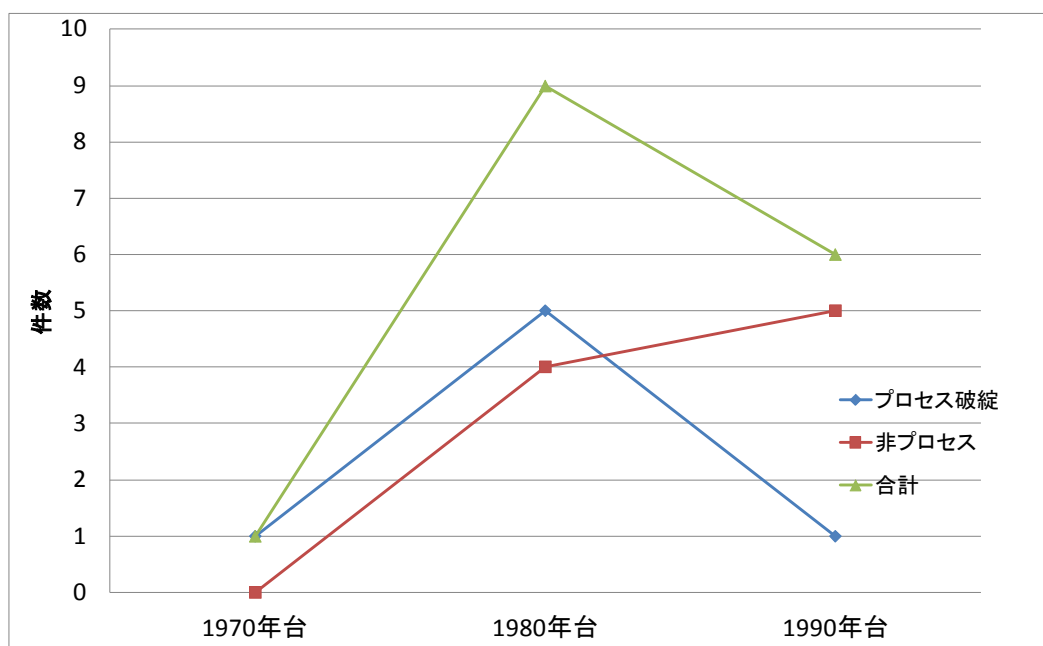


図 3.8 汎用性素材製造分野の年代別事故タイプ

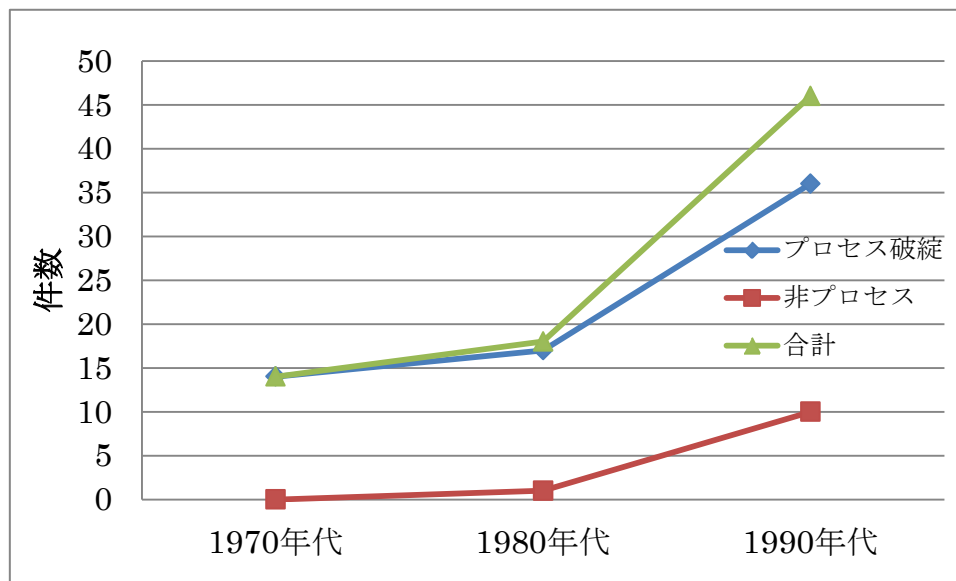


図 3.8 機能性化学品製造事業分

石油精製分野と機能性化学品製造分野は、年代と共に増加傾向にあるが事故内容に相違がある。

石油精製分野は、昨今、課題として取り上げられている現場力が直接問われる“非プロセス型”の事故が 85%（24 件/全 28 件）をこえているのに対して、機能性化学品製造分野は、単純に現場力の低下と断定できない“プロセス破綻型”が 78%（36 件/全 46 件）と逆の傾向を示した。

汎用素材製造分野は、事故の発生件数が少ないが、“非プロセス型”は増加傾向にある。運転員の教育、設備の保全体制の強化が必要である。

3.4.2 事故進展パターン分類

図 3.9 は、安全物性評価の技術およびプロセス安全に関する情報が整備されてきた 1990 年以降の“プロセス破綻型” 44 件について、3 業種の事故進展パターンを整理した結果である。なお、“非プロセス型”は 36 件であった。

最悪パターン F0 が圧倒的に多く、日本の化学品製造業がプロセスの安全管理に対して現場の依存度が非常に高いことを示す。

標準運転マニュアルと安全な状態を保つマニュアルやシステムが不完全なまま現場運転員に頼りすぎている最悪ケースであり、36 件（82%）がプロセスハザードの再分析・設計が必要と分類された。1 件のヒヤリハットは、前処理工程の気化器の燃焼爆発を防御層のステージⅢ（破裂板作動）に留めたケースである。

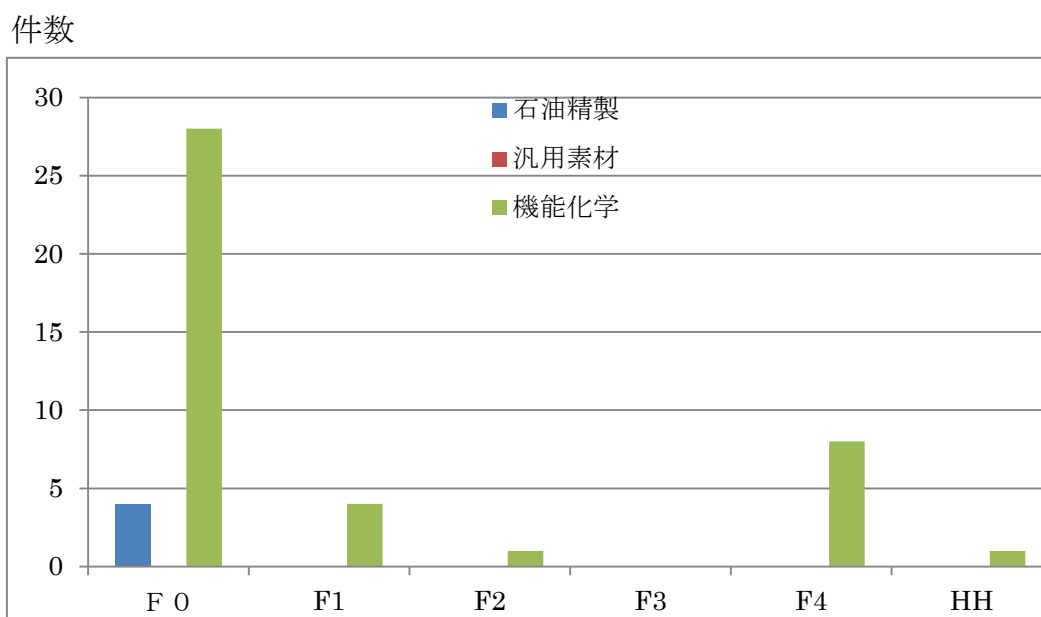


図 3.10 1990 年以降の 3 製造事業分野の事故進展パターンの件数

3.4.3 防御失敗要素の分類

図 3.10 の 8 件の事故進展パターン F3 のプロセスハザード要素と各ステージ（表中 英語表現）の防御失敗要素とステージⅡの失敗要素から判別した結果を表 3.5 にまとめた。8 件の事故進展パターン F3 は必要とする防御層を設定しており、運転員の再教育、限界設定の水準値の見直しが必要と判定された。図 3.11 に事故事例のふり分け結果を示す。

表 3.5 事故進展パターン F3 のプロセスハザード要素と
防御失敗要素の分析結果

プロセスハザード要素				失敗要素				事故の対処
プロセス	設備	操作	物質	Stage 0 起因	Stage I 安定 運転	Stage II 予防 限界	Stage III 防災 限界	
前処理	ホッパー	受入	粉じん	1	1	1	4	教育
前処理	配合槽	貯槽	発熱性	1	1	1	4	教育
反応	付帯設備	反応後	発熱性	1	1	2	4	教育・手順
反応	反応器	反応中	発熱性	1	3	3	4	教育・手順
反応	反応器	反応中	発熱性	1	3	3	4	教育・手順
反応	反応器	反応中	発熱性	2	1	1	1	教育
反応	反応器	反応中	発熱性	1	1	3	4	教育・手順

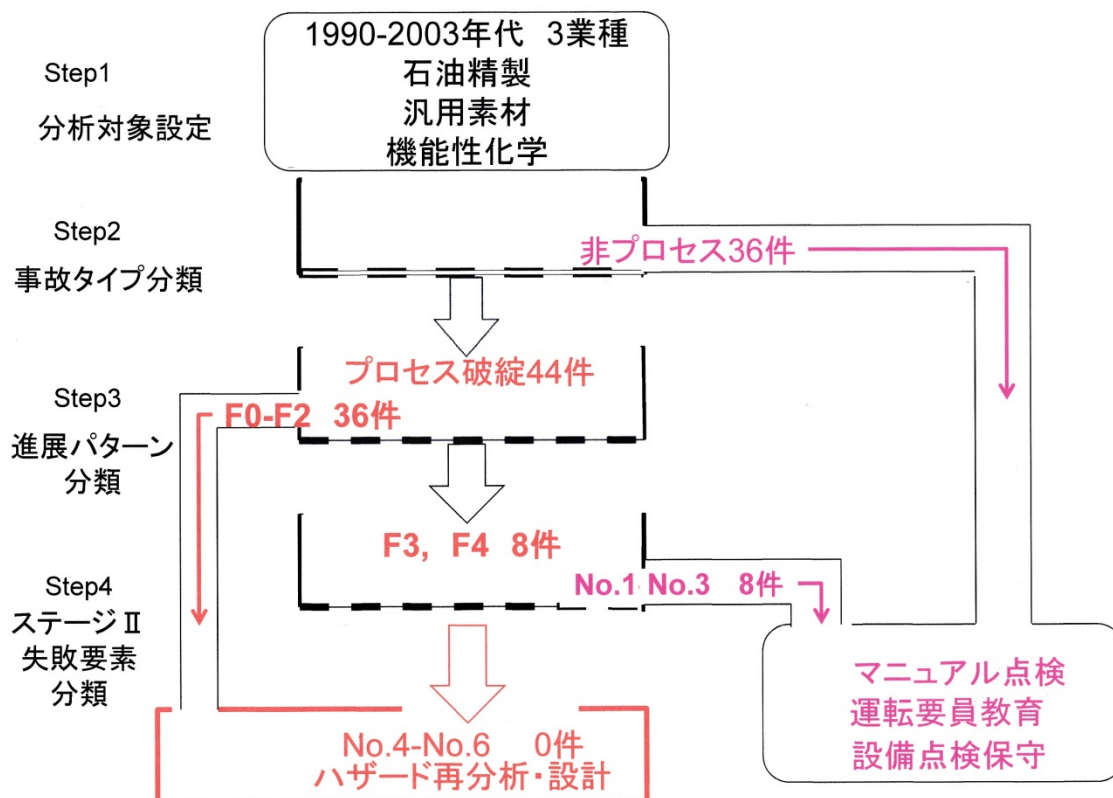


図 3.11 事故のふり分け結果

以上の結果から本事故事例分析モジュールは、日本の化学品製造業が抱えている“失敗の連鎖”の背景として製造現場依存が非常に高いという結果を導き出し、年代ごとに製造業種が抱えている問題点を抽出し、保安 RC 監査の目標に有効なツールであることを検証した。

3.5 結語

次世代への事故の伝承、および保安 RC 査察の目標設定への情報資料となる“事故事例分析モジュール”の構成について述べた。ふり分け方式により問題点を絞り込む分析法を提案した。第 1 次は、事故タイプを化学反応の暴走による“プロセス破綻型”と操作ミスや設備腐食による化学品の漏洩から爆発火災事故を引き起こす“非プロセス型”とを分類した。後者は、運転現場の強化が必要とした。“プロセス破綻型”は、第 2 次分類として、防御層の設定の有無から事故進展パターンを F0 から F4 に分類し、F0、F1、F2 は、運転現場の強化が必要とした。事故進展パターン F3 と F4 は、ステージⅡの失敗要因からプロセスハザードの再分析と製造現場 F の強化に対処法を定めた。

適用性の検証は、「化学物質・プラント事故事例ハンドブック」を情報源とし、

1970 年代以降の日本の化学品製造業の事故の背景を調べた。安定した運転・操作状態を維持する独立防御層を設定せず、運転現場のミスが事故へと直結したケースが 80%を超え、現場依存度が非常に高く、近年の重大事故の背景そのものであることを明らかにした。

以上、“事件事例分析モジュール” が統合安全化フレームワークのサポートモジュールとして役立つと結論する。

第4章 参考文献

- 1) リレーショナル化学災害データ、<http://riodb.ibase.aist.go.jp/riscad/index.php>
- 2) 田村昌三、若倉正英監修、反応危険-事故事例と解析-、(株)施策研究センター (1995)
- 3) 災害情報センター、災害・事故事例辞典、(株)丸善 (2003)
- 4) 安全工学会編集、事故・災害事例とその対策-再発防止のための処方箋、(株)養賢堂 (2005)
- 5) 田村昌三編集：化学物質・プラント事故事例ハンドブック、丸善 (2006)
- 6) 鈴木仁美、有機化学実験室の事故・危険-事例に学ぶ身の守り方-、(株)丸善 (2008)
- 7) Guideline for Safe and Reliable Instrumented Protective Systems, CCPS AIChE, 76-80(2007)
- 8) K, Hasegawa, Y. Iizuka, The Analysis of Expanded Events in the Accidents on Poisonous and/or Deleterious Substances in the Manufacturing Industries, Proceedings of Asia Pacific Symposium on Safety APSS2009, 20-23 Oct. 2009, Osaka, Japan, 425-428
- 9) K, Hasegawa, Y. Iizuka, The Factor analysis of Expansion in the Accidents on Poisonous and/or Deleterious Substance in the Manufacturing Industries, 13th Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, 6-9 Jun 2010, Brugge(Be)
- 10) 南陽事業所 第二塩化ビニルモノマー製造施設 - 爆発火災事故調査対策委員会 報告書、東ソー株式会社 南陽事業所 第二塩化ビニルモノマー製造施設爆発火災事故調査対策委員会 (2012)

第4章 プロセスヒヤリハット分析法の開発と検証

4.1 序論

世代交代による技術力の変化、設備の部分的な改造などにより設計思想とマッチしない状況が発生し、想定外の事故へ進展するケースがある¹⁾。

第1章にて、この設計思想とはマッチしないプロセス内外の不確定要素の“負の影響”を受けた初期の制御システムの機能不全を“危険信号”にとらえ、改善策を選定するPDCAサイクルの機能強化ツールの開発の必要性を述べた。

本章は、PDCAサイクル機能の強化ツールとして“プロセスヒヤリハット分析モジュール”の構成と検証例を述べる。

4.2 化学プラント事故とヒヤリハット

労働安全管理をもとにしたハインリッヒの法則やスイスチーズモデルなど事故とヒヤリハット、軽微トラブルとは確率的な法則を有すると言われている。

著者は、以下のカテゴリーの事故があると考えている。

- ・ カテゴリー1：研究開発において、反応生成物の収率(=選択率)の変動要因の把握が不十分なまま商業化し、生成物の品質、生産性が不安定なプラント
 - ・ カテゴリー2：安定に稼働していたプラントが、設備トラブル、誤操作などから設計時には想定されていない化学組成比が変化し、事故に至ったケース
- カテゴリー1は公開されている事故には、商業化前の開発経緯が記載されていないケースもあり、実態把握が困難なケースが多い。著者が把握している公表事例は、1979年米国で起こった触媒調整槽の爆発事故がある²⁾。3回目の反応操作において、反応暴走を起こし、爆発した事故である。詳細は、4.4節の適用例において説明する。

カテゴリー2には、突然、爆発事故に至るケースと、温度制御異常や生成物の収率低下がまばらに発現し、反応暴走の条件が成立すると爆発するケースとがある。前者をカテゴリー2.1とし、後者をカテゴリー2.2とする。カテゴリー2.1の典型例が、1991年6月千葉県で起こったメタノール精留塔の爆発事故である^{4),5)}。事故の詳細と分析例を第5章において述べる。プロセス制御システムの機能不全による“初期の危険信号”に該当する予兆はなく、“プロセスヒヤリハット分析モジュール”が適用できない典型的なケースである。可燃性混合気(区分2-5)、または引火性液体-可燃性ガス(区分2-6)も現象面で見ると同じカテゴリー2.1に入る。

カテゴリー2.2の温度制御の異常、生成物の収率低下などがまばらに発現するケースは、発熱性物質を保有する設備に多く、“初期の危険信号”の検出が容易である。電子化された運転管理システムを運用し、短時間(パルス)、長時間の

履歴から正常な運転または操作パターンを設定し、制御システムの機能不全による“初期の危険信号”を検出する。

プロセスヒヤリハットの活用は、防御層の信頼度評価を可能にする。典型例を4.4節の適用検証で述べる。

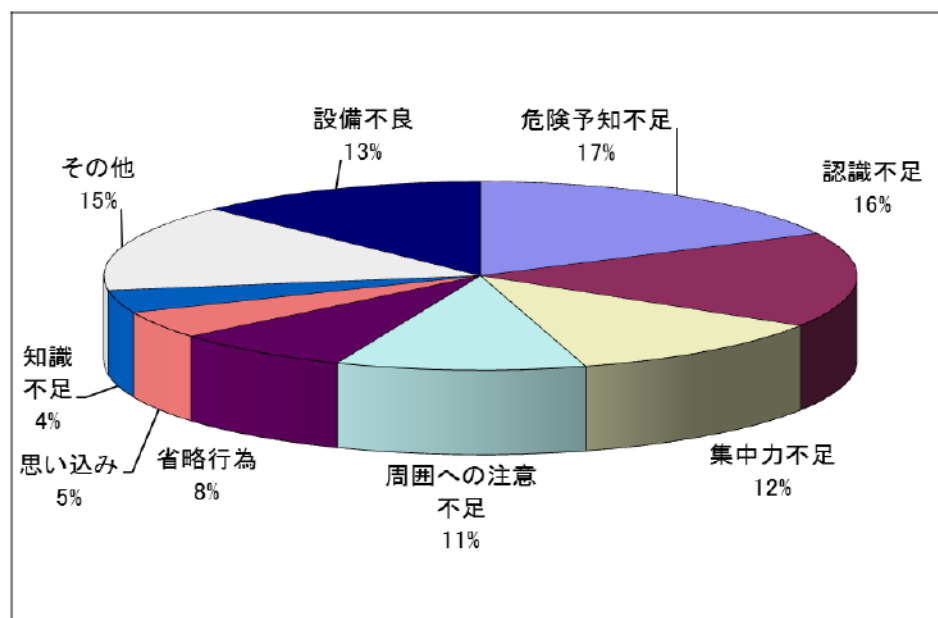


図 4.1 化学実験時の HH の原因

著者が所属していた研究開発部門は、実験時の異常反応や、消火器を用いないボヤ、内容物の噴出など軽微事故の発生件数ゼロを目指していた。“実験室トラブルゼロ”の目標を達成する手段として、労働安全衛生対策のヒヤリハットとは別に実験時のヒヤリハット情報を収集、分析を行った。図 4.1 は、101 件のプロセスヒヤリハットについて、聞き取り調査の結果をまとめたものである²⁾。人的要因が 70%を超えており、保安事故ゼロを目指すには、人的エラーの改善が必須であると判断された。許容される限界の判定水準は、異常反応による収率低下や、温度制御の異常を起こしても内容物を外部に突発的に放出させない状況としている。想定した温度上昇値との差、反応時間の長短、発泡の有無などから“ステージゼロ”を逸脱したと区分された。図 4.1 の各ヒヤリハットのパーセントは、第 2 章で述べた防御層ステージゼロからⅡが混在している。ヒヤリハット報告と分析、改善を通常の研究業務の一環として義務付けられた。改善策は、ヒヤリハットを報告したグループリーダーとヒヤリハットワーキンググループのメンバーによる討議から作成されていた。実験規模の違いや多様な化学反応を扱っている 100 人をこえる研究スタッフが所属していた研究所であったが、労働衛生災害の“赤チンレベル”も含め無災害記録を長年保持した実

績がある。

組織の取り組み次第では、プロセスヒヤリハットは災害リスクの軽減に役立つ有効な情報となる事例であるが、当時の“ワーキンググループのメンバーの思考”に代わる分析・評価手法は、安全関係の書籍や研究論文には見いだされていない。

4.3 プロセスヒヤリハット分析法の設計

プロセス制御システムの機能不全による“初期の危険信号”を把握する独立防御層は、ステージゼロも含めた4層構造とする。

異常事象の進展と独立防御層の効果を図 4.2 に示す。ヒヤリハットをタイプ1からタイプ4と定義する。

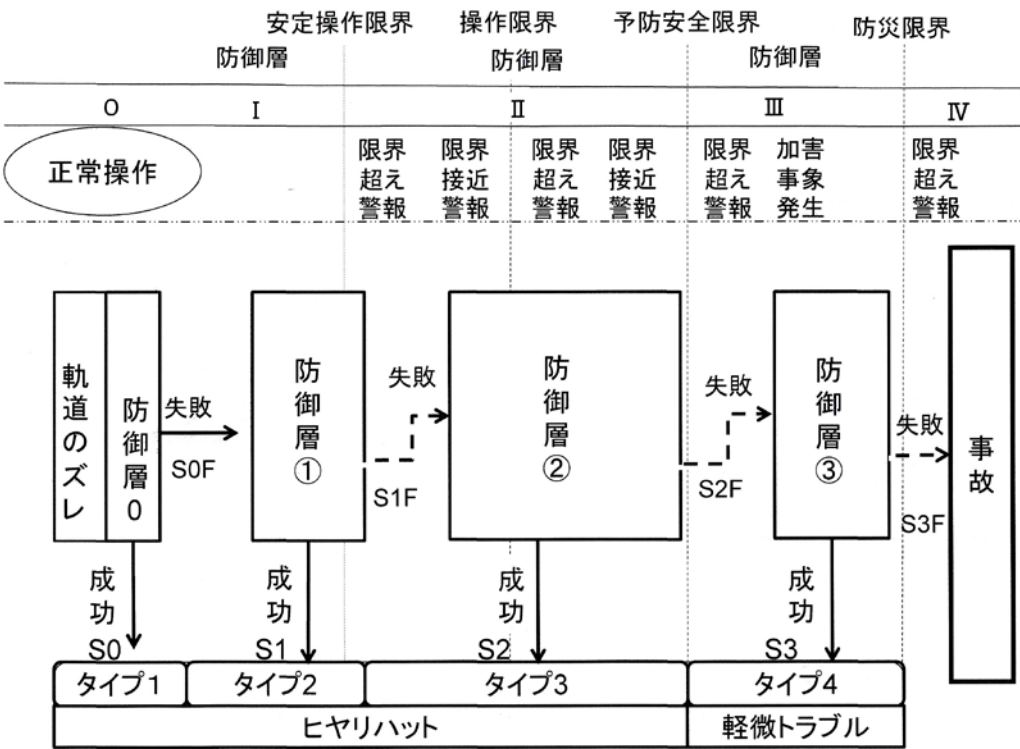


図 4.2 事象進展フロー

図中のかしら文字に S で記載している事象進展の記号は、防御層により軌道修正に成功したルートを示す。S0F、S1F、S2F、S3F は、軌道修正に成功していた事象が、制御失敗要素の発現により次の防御層へ移行するいわゆる“スイスチーズモデル”と称されている失敗ルートを示す。

モジュールの分析フローを図 4.3 に示す。プロセスの健全性を示すプロセスリスク指数 P_{Risk} は、基本リスク指数 BI と防御の成功要素リスク指数 SI と失敗

要素リスク指数 FI の加除方式により算定する。ある意味のスイスチーズモデルの数値化である。

$P_{\text{Risk}} \geq 1$ は、なんらかの要素により規定した水準値からの“ずれた事象”をヒヤリハットとして止めた有効な防御層が 1 以上あることを示している。

一方、 $P_{\text{Risk}} \leq 0$ のケースは、図 4.2 中の SF3 記号の破線で示す事故ルートへ移行の可能性があることを示唆しており、ヒヤリハット事象が報告されたプラントは、操作再開前に、プロセスハザードの再評価を行い、適切な防御層を再設定する必要がある。

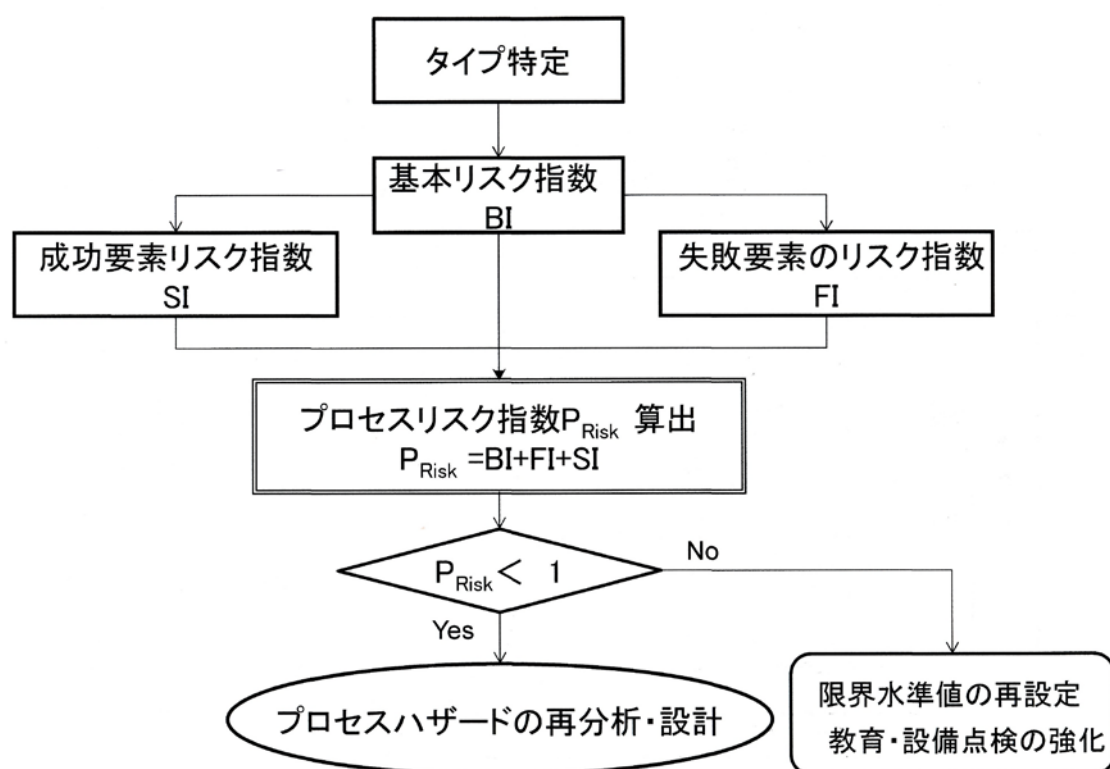


図 4.3 P_{Risk} 分析・評価フロー

プロセスヒヤリハットリスク指数 P_{Risk} が +1、+2 のケースも出来るだけ速やかなプロセスや作業内容の不確定要素の洗い出しが望ましい。防御層の水準値の不適合なケースを週報会、または、月間の保安安全衛生委員会などにおいて議論し、最新の防御層水準値を設定する。見直し作業を新任管理職、技術スタッフに担当させると保安技術の伝承にも役立つ。

4.3.1 プロセスヒヤリハットタイプの分類と定義

ヒヤリハットは、以下に例示した4タイプと定義する。なお、本分析法は、操作の水準値を定めない“成行き操作”には機能しない。

(1) タイプ1

図4.2のS0が該当する。防御層“ステージゼロ”すなわち、運転操作や作業前の点検にて異常を検出し、修正後にプラント運転操作または作業を再開するケースと異常の程度によっては中止するケースである。

タイプ1を最終事象とするには、あらゆる異常状況を想定した作業マニュアルや機器による異常チェックシステムの確立が不可欠である。

(2) タイプ2

図4.2のS1が該当する。“ステージゼロ”にて検知できなかった異常事象の存在の予兆を検知するケースである。典型例は、以下のようなケースがある。

- ① 安定操作の限界を知らせる注意信号が発信されるケース
- ② 反応温度の制御がマニュアル方式で、温度制御に手間取り標準運転時間をこえるケース
- ③ 生成物の収率が平均値を下回るケース

安定操作による高品質の製品と生産性を重視する国内の化学製造業では、タイプ2のヒヤリハット報告を積極的に取り上げ、プロセス検討会などで要因解析を行っているが、このステージの異常事象を災害要因として着眼することはまれである。

(3) タイプ3

図4.2のS2が該当する。“ステージⅠ安定操作限界”の防御に失敗したケースである。以下のケースがある。

- ① 安定操作条件から外れながら操作を継続・終了し、安定操作維持と品質管理面のプロセストラブルと処理されるケース
- ② 安定操作条件から外れたため操作を終了するケース
- ③ 反応やその他の処理条件が予防安全の水準値に近づき、手動または自動的に“軌道ズレ”修正できたケース
- ④ 操作を停止させるケース

このステージにおいても、ケース①とケース②は生産トラブルとしプロセス検討会などで要因解析を行っているが、このステージの異常事象を災害要因として着眼することはまれである。

ケース④はヒヤリハットではなく、製造上の軽微トラブルと格付けし、原因究明を行っている会社も多い。

(4) タイプ4

図 4.2 の S3 が該当する。“ステージⅡ 予防安全限界”の防御に失敗したケースである。異常反応による内容物の噴出や何らかの原因により漏えいした可燃性液体が着火し、小型の消火器 1, 2 本で消火されたボヤなどが代表例である。タイプ4は、重大ヒヤリハットや軽微トラブルではなく、事故として扱われるケースがある。特に、日本での消防法危険物取り扱い施設や高压ガスの製造設備では、監督官庁への軽微な事故として届け出る義務がある。

4.3.2 基本リスク指数 BI

表 4.1 に有効防御層数と基本リスク指数 BI の関係を示す。“ステージゼロ”の操作前の手順マニュアルの確認、および設備点検などの対応も事故発生を阻止する重要な防御層である。国内では、化学プラントの安全および環境保全に対する要求が厳しく、タイプ3までを許容プロセスヒヤリハットとし、防御層数から1を減じた値を基本リスク指数 BI とする。

表 4.1 プロセスヒヤリハットタイプの安全度評価

ヒヤリハット タイプ	防御層数	基本指数 BI	備考
1	4	3	本質安全
2	3	2	安定運転・品質限界
3	2	1	運転・予防安全限界
4	1	0	軽微トラブル

4.3.3 成功要素リスク指数 SI

事故の要因分析は、“軌道のズレ”の発生要因とその後の制御失敗の要因分析に注力している。いわゆる“失敗の連鎖”の要因分析である。

表 4.2 異常事象の進展を止めた成功要素

項目	成功要素	内容	加点
1	想定した防御層が機能	異常時対応に想定された修正のシステム作動、またはマニュアル遵守	0
2	プロセス関係部署との協議・改善	設計時、想定外事象の発生に対してプロセス開発・設計も含め複数の関係部署が討議し、防御層を改善	1
3	運転チーム判断	設計時の想定外事象の発生も含め、担当部署の判断で改善	-1
4	危険条件に達していない	温度、圧力などのプロセス制御・防御パラメータ数値が危険水準に達せずプロセス異常と判断されない	-2

ヒヤリハットの場合、図 4.2 中の防御層“ステージⅢ”までに異常事象の進展を阻止できたと言う事実がある。スイスチーズモデルの数値化とは、異常事象の進展を阻止できた成功要素の信頼度を評価することである。

成功要素と成功要素リスク指数 SI となる加点を定義し表 4.2 に示す。加点は、成功要素の信頼性に焦点をあて、信頼性の低い成功要素は減点する。想定外の異常事象の発現に際して、信頼度が大きく分かれる。

表中の項目 1 は、設計時に想定した失敗事象に防御層が機能したが、未知の要素に起因する想定外の事象には無力なため加点ゼロとする。

項目 2 は、プロセスの異常が想定外であることを認識し、プラント関係者の協議により改善されたケースである。可能なかぎりプロセス安全の有識者の意見を求める。この討議により作成された再発防止策はマニュアルおよび防御システムの追加が期待できるため、項目 2 は加点 1 とする。

項目 3 は、少数メンバーの判断力に依存した対応のため判断ミスにより次のステージに進展させる可能性があり、ポイントは減点 1 とする。

項目 4 は、異常事象が危険条件（温度、圧力などの検出情報種と基準値）に達していないため、表面上はあらかじめ設定された異常時の対策措置によって対処できたように誤審される可能性があり、ヒヤリハットを検出した防御ステージと次の防御ステージも通過する可能性が考えられるため減点 2 とする。

4.3.4 防御失敗要素のリスク指数 FI

ヒヤリハットとして対処できた直前のステージを通過させた防御失敗要素の数値化である。表 4.3 に示す。要素分類は、第 3 章事故事例分析と同一である。

表 4.3 防御失敗要素

項目	失敗要素	内容	減点
1	ヒューマンエラー	誤操作、無断変更、点検・チェックの省略など	0
2	システム・設備異常	計装機器類の故障、誤作動、かくはん機、ポンプなどの故障・誤作動、停電、その他 UTT 異常	0
3	設計ミス-1	制御・防御の設定水準の領域を逸脱	0
4	設計ミス-2	制御・防御の手順、システムがない	-3
5	外部要素	周辺プラントの事故、自然災害、テロなど	-3
6	未知の新要素	設計時に存在しないハザード要素のため制御・防御マニュアル、システムに組み込まれていない	-3

表 4.3 の項目“4. 設計ミス-2”、項目“5. 外部要素”および項目“6. 未知の新要素”が介在したヒヤリハットは、ステージ I 以降の 3 段階の防御体制が無効になる可能性があり、減点 3 とする。その他の防御失敗要素は減点をつけないが、運転員の教育の強化、設備点検の強化、水準値の見直しは必須である。

4.4 適用性の検証

事故事例に関する書籍に記載された内容は、断片的な情報のため、ヒヤリハットのリスク評価に使用できないことが多い。

本節では、4.2 節述べたカテゴリー 1 とカテゴリー 2.2 の代表的な事例の分析結果を述べる。

4.4.1 カテゴリー 1

研究開発において、反応生成物の収率(=選択率)の変動要因の把握が不十分のまま商業化し、生成物の生産性が不安定なプラントの代表例である^{2),3)}。

(1) 概要

1975 年アメリカで発生した塩化鉄触媒製造プラントにおいて、芳香族系ハロ

ゲン溶媒に分散させた鉄粉を原料として、塩素ガスを 140℃で供給して三塩化鉄を調整するプロセスにて発生した事故である。死者 2 名、重軽傷者 48 名と重大な損害を起こした。

(2) 経緯

この事故は、本格プラントを動かして 3 回目の反応操作において発生した。最初の反応操作は、特に問題なく終了した。2 回目は、塩素化の際に、温度調整と終了後の反応終了液の抜き出しに問題があり、安定操作の限界領域をこえていたが、反応を終了させ、生成物を抜き出すことができた。1 回目の反応と異なる状況に至った原因検討を行わず、3 回目の反応操作に入った。

塩素ガスを供給開始した直後から温度制御が不調になり、塩素ガスの供給を停止しても温度は制御できず暴走し、安全弁を作動させたが間に合わず、結局、爆発に至った。この反応は、開発段階においても反応面問題があったが、検討不足のまま商業化規模の運転を行った。

(3) P_{Risk} の算定

温度調整と反応終了液の抜き出しに問題があった 2 回目の反応操作のプロセスリスク指数 P_{Risk} は以下の通りである。

- ・ 基本リスク指数：ヒヤリハットタイプ 3①に該当、BI=1
- ・ 成功要素：「4 危険条件に達していない」が該当、SI=-2
- ・ 失敗要素は、塩素化の反応速度の決定に微量成分の影響を加味していないことから「3 設計ミス-1」が該当、FI=0
- ・ $P_{Risk} = 1 + (-2) + 0 = -1$

有効防御層数は不足しており、事故の発生確率が高く、プロセスハザードの再評価・設計が必須と判定される。この段階において再評価を実施されていれば、この重大事故の発生を抑止できた。プロセスヒヤリハット分析結果を図 4.4 にまとめた。

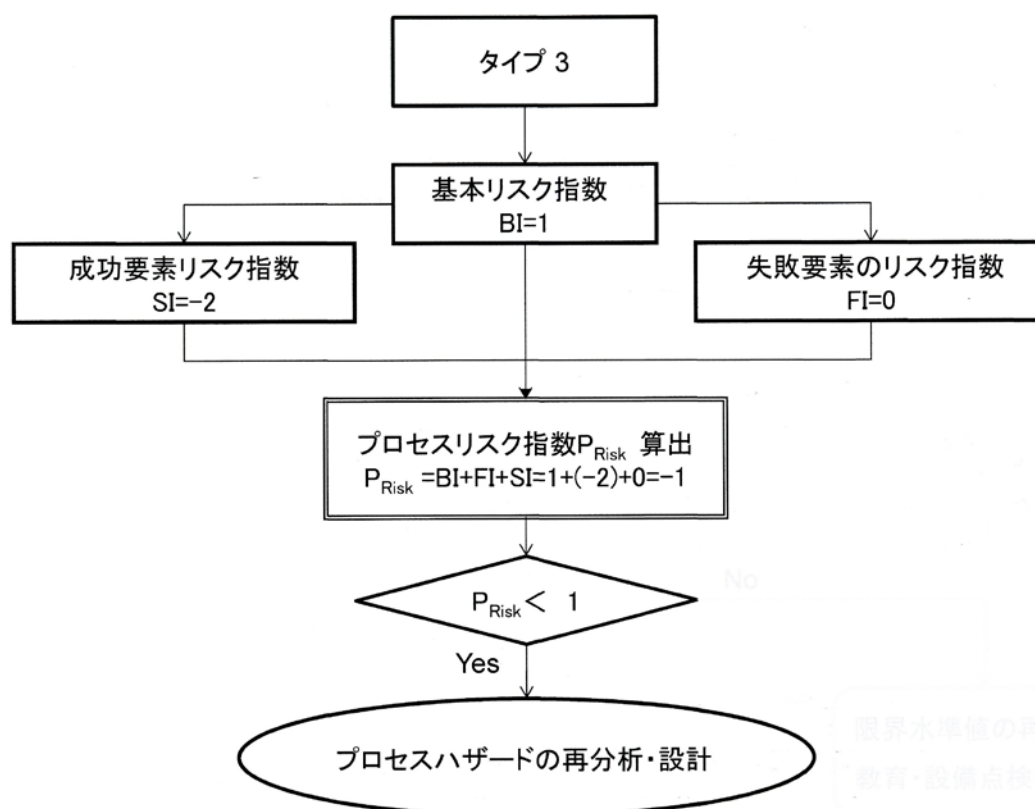


図 4.4 塩化鉄触媒製造のプロセスヒヤリハット分析結果

なお、爆発した 3 回目の反応は、安全弁による放圧の失敗原因にステージ I からステージ III にかけて新たなエネルギー発生反応の併発があった。このため、ステージ I 以降の失敗要素は、“4. 設計ミス-2”に変化した。

発熱性物質の熱暴走が関与するプロセスでは、発熱速度が反応ルートの変化による反応熱の増加、微量成分による反応速度の両方の影響を受ける可能性がある。“ステージ II-2 予防安全限界”、“ステージ III 防災限界”内に維持する水準値の決定は、暴走シナリオの作成の精度が重要となる。

異常反応ルートの設定にプロセス分析モード用いず、単純なプロセス工学的観点から導いた発熱速度式を用いたプロセス設計は、想定外の事故のもとである。

4.4.2 カテゴリー2.2

プラント稼働から 1 年半を過ぎた溶媒の回収時の熱暴走による蒸留塔の破壊事故を検証モデルに用いる³⁾。

(1) 概要

1985 年、染料ケーキ工場の使用後の溶媒を回収する工場で、蒸留缶で熱暴走

反応が起こり、蒸留塔が倒壊し、火災に至った事故である。主要成分は、ニトロベンゼン、メタノール、水である。染料合成において生成した塩酸を含む回収溶媒の中和工程の pH 計の設置異常により過剰の苛性ソーダが溶媒中に混入し、蒸留温度域において異常発熱による熱暴走反応を起こした。

(2) 経緯

プラント稼働から 1 年間は、蒸留缶内の温度差が、1～2℃で運転されていた。定期点検後、蒸留缶内の温度差が最大 30℃と大きく振れるケースが数回観察された。なお、事故直前の蒸留時の温度差は 2℃の正常操作状態であった。

(3) P_{Risk} 分析

① ケース 1

事故直前の蒸留時の温度差が正常状態より大きく振れた時点の蒸留操作とする。プロセスリスク指数 P_{Risk} は以下の通りである。

- ・ 基本リスク指数：ヒヤリハットタイプ 3 が該当、BI=1
- ・ 成功要素：“3. 運転チーム判断” が該当 SI=-1
- ・ 失敗要素：回収蒸留の温度限界をニトロベンゼンと苛性ソーダが共存する発熱反応を考慮していないことから、“4. 設計ミス-2” が該当 FI=-3
- ・ $P_{Risk}=1+(-1)+(-3)=-3$

有効防御層数は完全に不足しており、プロセスハザードの再評価・設計が必須と判定される。分析結果を図 4.5 にまとめた。

② ケース 2

温度変化が 1～2℃の安定状態でも以下に示すように事故発生率が高い。

- ・ 基本リスク指数：ヒヤリハットタイプ 2 が該当、BI=2
- ・ 成功要素：“4 危険条件に達していない” が該当、SI=-2
- ・ 失敗要素：回収蒸留の温度限界をニトロベンゼンと苛性ソーダが共存する発熱反応を考慮していないため “4. 設計ミス-2” が該当、FI=-3
- ・ $P_{Risk}=2+(-2)+(-3)=-3$

③ ケース 3

失敗要素であるニトロベンゼンと苛性ソーダとの反応性を設計に織り込んだケースを最悪パターンとして、pH 計の点検ミスによる苛性ソーダの過剰から温度が“ステージ I 安定操作限界”の水準値を超えたケースでも防御層が不足している。

- ・ 本リスク指数：ヒヤリハットタイプ 3 に該当、BI=2
- ・ 成功要素：“4 危険条件に達していない” が該当、SI=-2
- ・ 失敗要素は、ステージ I の温度異常を pH 計異常と判断せず継続したことに

あり、「1 ヒューマンエラー」が該当、FI=0

• $P_{\text{Risk}} = 2 + (-2) + (0) = 0$

検討不足を補うためには、操作水準（温度、pH などの要素、値）と許容できない上限値（操作停止）を明確に定義する。

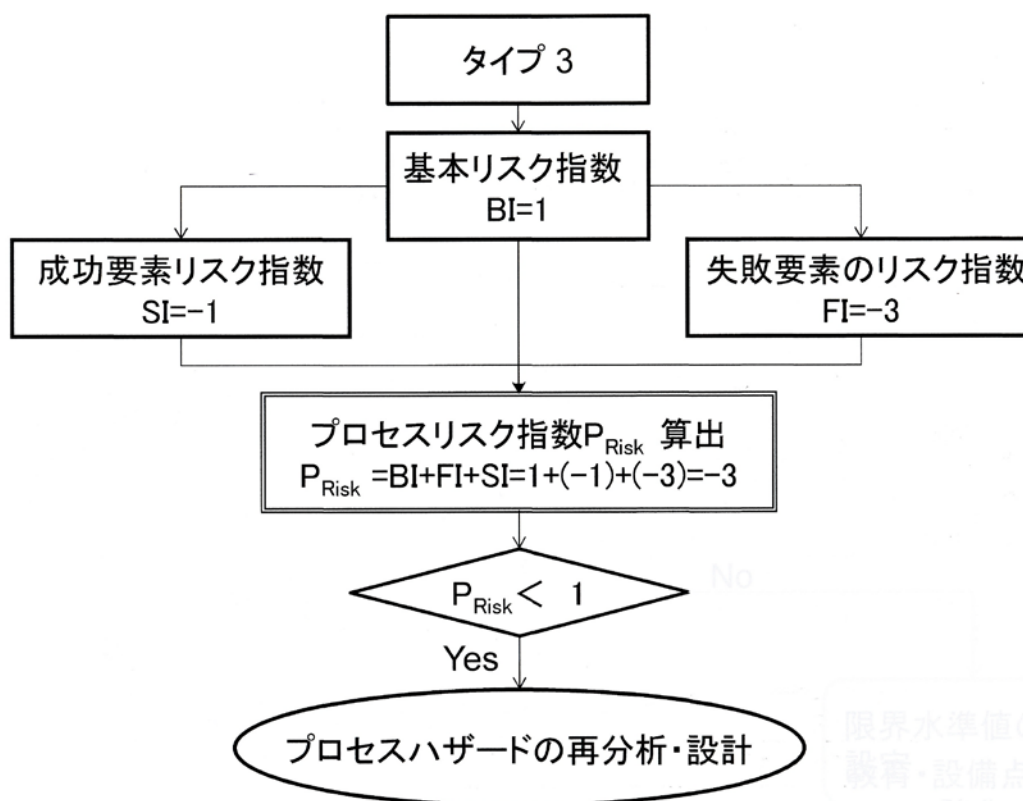


図 4.5 プロセスヒヤリハットリスク分析結果

加えて、長期的には操作履歴を記録し、変化の傾向から設計時に認識されていない要素またミスを検知する仕組みが必要である。長期間の定期的チェックの重点項目は、以下の第 2 章プロセスハザード分析にて定義した物質区分から設定する。

① 区分 1-2 を扱うユニットプロセスは反応速度に影響を与える“化学的要素”の“微量成分”と“物理的要素”の 4 項目に由来する操作温度または操作時間

② 区分 2、区分 3、区分 4 類は、化学的要素の“主要成分比”

これら制御要素を“ステージ I 安定操作限界”の判定水準に組込むことによりプロセス安全のチェック機能を向上させる。

再度、強調するが水準値を定めない“成行き操作”では“プロセスヒヤリハット分析モジュール”は機能しない。

4.5 結語

化学プラントの安全管理の PDCA サイクル機能の強化ツールとして、既存のヒヤリハット分析に代わる“プロセスヒヤリハット分析モジュール”について述べた。発端となるプロセス異常を正常な状態に戻す防御層を設定し、防御層の有効性を評価する手法である。“基本リスク指数 BI”、“制御成功要素指数 SI”、“制御失敗要素指数 FI”を加算したプロセスリスク指数 P_{Risk} の導入により、プロセスの再評価か、現状の再点検（不確定要素の見直し、運転員教育の強化、設備・システムの点検強化）のいずれかを選択できるモジュールを作成した。

“プロセスヒヤリハット分析モジュール”の適用性の検証は、以下のケースについて実施し、事故前のプロセス状態の異常を検出し、本モジュールの運用により事故発生リスク軽減に寄与することを確認した。

- ・ 研究開発において、反応生成物の収率(=選択率)の変動要因の把握が不十分なまま商業化し、3 回目の反応操作において暴走反応をおこした塩化鉄触媒製造プラントの 2 回目の反応操作
- ・ 設備トラブル、誤操作により設計時には、想定されていなかった化学成分の変化から事故に至った溶媒回収プラント

結論として、プロセスヒヤリハットを制御システムの機能不全による“初期の危険信号”とし、軌道修正する“プロセスヒヤリハット分析モジュール”は、PDCA サイクル機能の強化に有効である。

プロセス安全のチェック機能を向上には操作履歴を記録し、変化の傾向から設計時に認識されていない要素またミスを検知する仕組みが必要である。定期的チェックの重点項目は、第 2 章プロセスハザード分析にて定義した物質区分をもとにした制御要素を“ステージ I 安定操作限界”の判定水準に組込むことによりチェック機能を向上させるが、水準値を定めない“成行き操作”には、本分析モジュールは機能しない。

第4章参考文献

- 1) 田村昌三編集: 化学物質・プラント事故事例ハンドブック、12-13、丸善(2006)
- 2) E.S.De Haven and T.J.Dietsche, Catalyst Explosion: A Case History, Plant/Operation Progress, 9-2、p.131 (1990)
- 3) 飯塚義明、保安とヒューマンエラー、セイフティエンジニアリング、20(4)、8-12、財団法人総合安全研究所 (1994)
- 4) 千葉工場 メタノール精留塔爆発事故調査報告書、ライオン株式会社(1992)
- 5) 吉田忠雄、中村昌允、長谷川和俊: 有機過酸化物によるメタノール精留塔爆発事故、安全工学、35、370 (1996)

第5章 統合安全化フレームワークの適用例

5.1 緒言

これまで述べたように、技術革新、時間の経過に伴う会社組織を構成する管理職、スタッフ、運転員の世代交代、設備劣化、さらには原材料の調達先のグローバル化によるハザード要素の顕在化に対して、現在の保安体制は、運転部門への負担が非常に大きい。この負担を設計部門と共有し、化学プラントの安全な状態維持を支援する PDCA サイクル機能の強化の仕組みが、“化学プロセス設計と運転支援のための統合安全化フレームワーク”である。

本章では、統合安全化フレームワークのまとめと適用例を述べる。

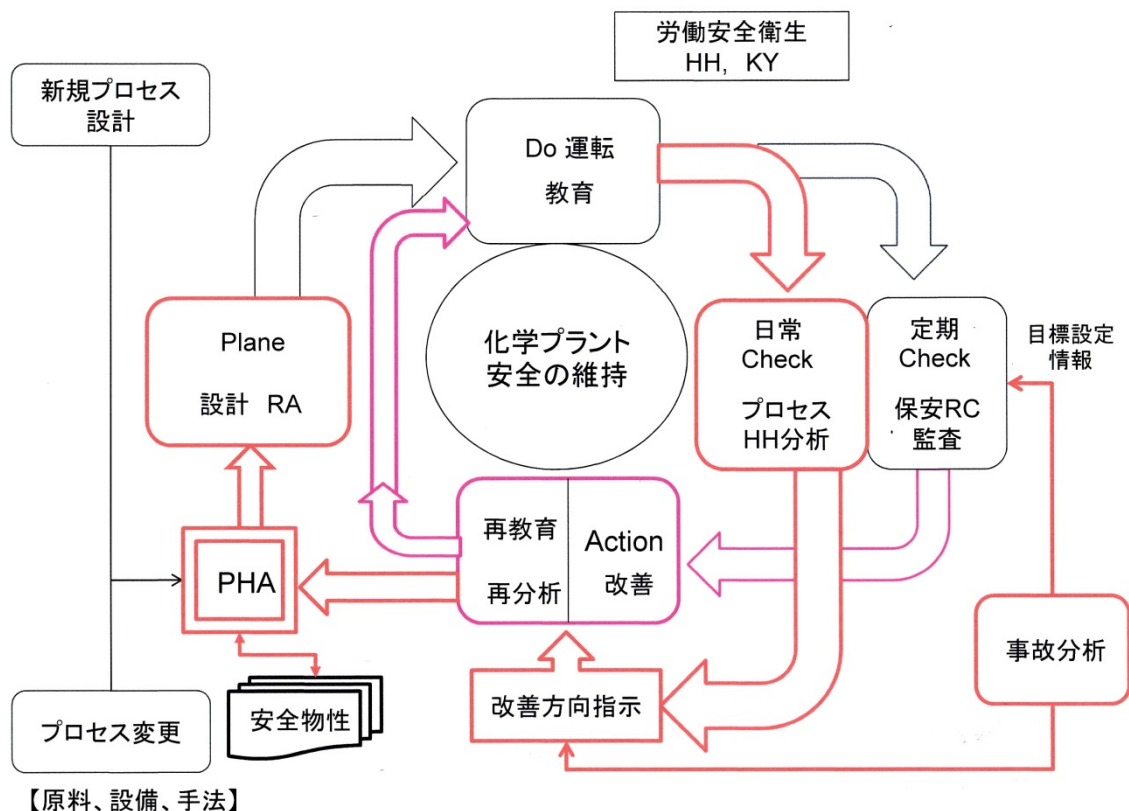


図 5.1 プロセス設計・運転支援のための統合安全化フレームワーク

6.2 統合安全化フレームワーク

“プロセス設計・運転支援のための統合安全化フレームワーク”をあらためて図 5.1 に示す。

“PHA”は、第2章において提案した“プロセスハザード分析モジュール”である。設計担当者が新規および改造時に加えて、製造現場から求められたプロ

セスハザードの再評価を支援するモジュールである。

“事件事例分析モジュール”は、個別の事故原因分析では、再発防止策を定め、後世に事故の背景を伝え、またプラントの安全状態のチェック体制の強化には、定期的な保安 RC 監査の目標設定を支援する事故情報、事故の傾向を提供するサポートモジュールである。

“プロセスヒヤリハット分析モジュール”は、プロセス状態の日常の変化から爆発・火災事故へつながる要素を分析し、プロセス改造や使用原材料の変更、現場運転員の教育、操作マニュアルの改訂など問題点を運転現場が早期に察知できる仕組みである。

この 3 種類のモジュールをもつフレームワークは PDCA サイクルの機能を強化し、重大事故リスクの軽減につながる。

各モジュールの説明は、第 2 章、第 3 章、および第 4 章と重複するため、本章では省略する。

5.3 フレームワークの適用

本節は、以下の課題の検証例を述べる。

- ① 3 種類の分析モジュールによる総合評価
- ② 事故分析と改善策
- ③ 事故予兆となるヒヤリハットの無い事故分析

5.3.1 適用事例-1 3 種類の分析モジュールによる総合評価

このテーマの検証データは、安全工学実験講座のモデル実験結果を用いる。モデル実験は、ヒューマンエラーと設備異常が“たまたま”重複したプロセス異常シナリオの検証実験である¹⁾。

(1) 実験概要と装置

発熱性の化学物質 (D1-2) を保有する反応器において、操作マニュアルには記載していない誤操作から進展する異常事象のシミュレーション実験である。この実験の仮定の合成設備を図 5.2 に示す。ジャケットから温水を循環し、減圧したスチームにより所定の温度まで再加熱する方法を想定している。

想定シナリオを以下に示す。

A) 正常運転

合成反応の後期に収率向上のため反応温度をあげることが多い。本実験では、後期の加熱処理として 60℃から 80℃(ジャケット温度 100℃)に上げ、溶媒の酢酸エチルの還流下において 2 時間とした。

B) 基本失敗モード

- ・ 反応操作の立ち上げが遅れ、勤務時間内に反応を終了させるため、ジャケット温度を 120℃ に上げて反応を加速するマニュアル違反
- ・ オペレータの全員が、反応操作中に現場をはなれ、反応器周辺が無人状態

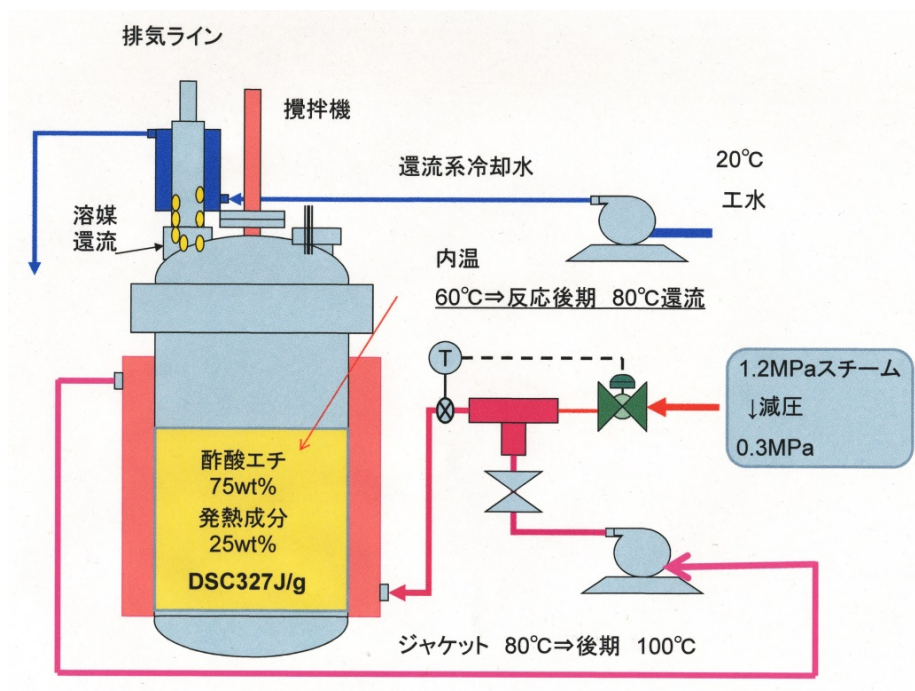


図 5.2 仮想合成設備¹⁾

C) 追加失敗モード 1

スチーム減圧器が故障し、1.2MPa (152℃) のスチームがジャケット内に導入され、オペレータの想定外の過熱状態になる

D) 追加失敗モード 2

冷却系ポンプが故障し、還流系の酢酸エチル蒸気の冷却を失敗

仮想トラブルのシミュレーション実験では、A) から C) までをケース 1 とし、A) から D) までをケース 2 とした。

シミュレーション実験は、300ml のガラスフラスコに試料 180ml (試料充てん率 60%) を装填して、失敗シナリオに沿って加熱した。図 5.3、図 5.4 は、装置の概要図と写真である。

試料は、仮想生成物として過酸化物質 (パーヘキサ 3M) の 25wt%酢酸エチル溶液を用いた。

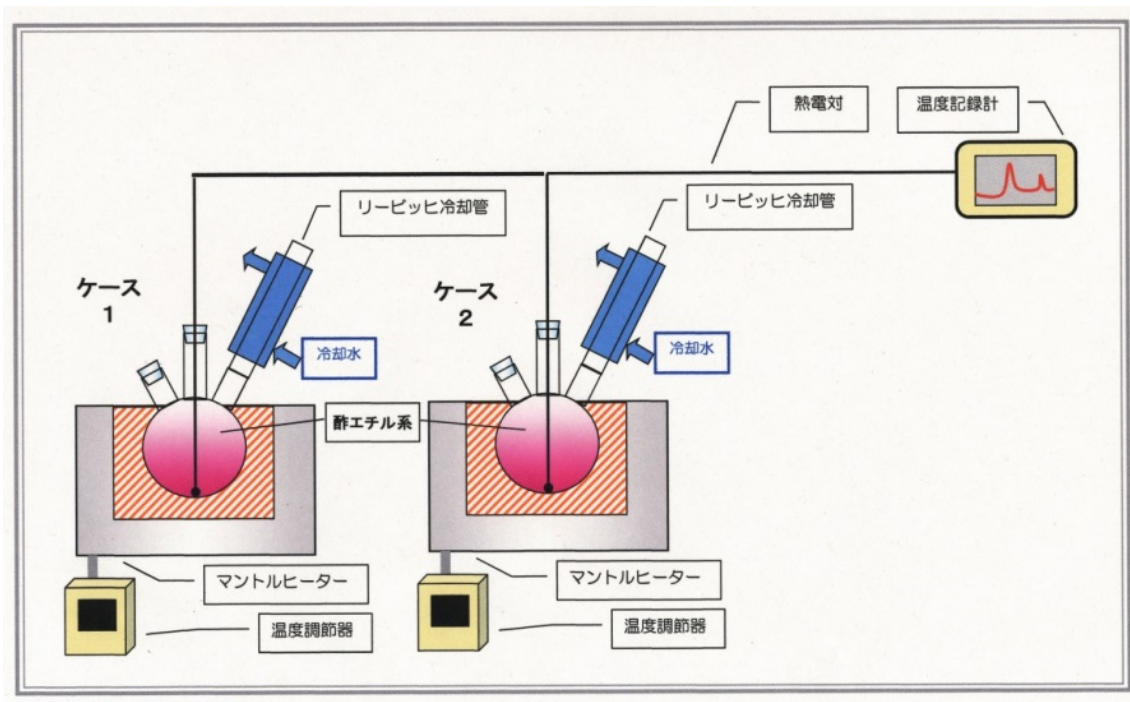


図 5.3 シミュレーション実験装置 ²⁰⁾

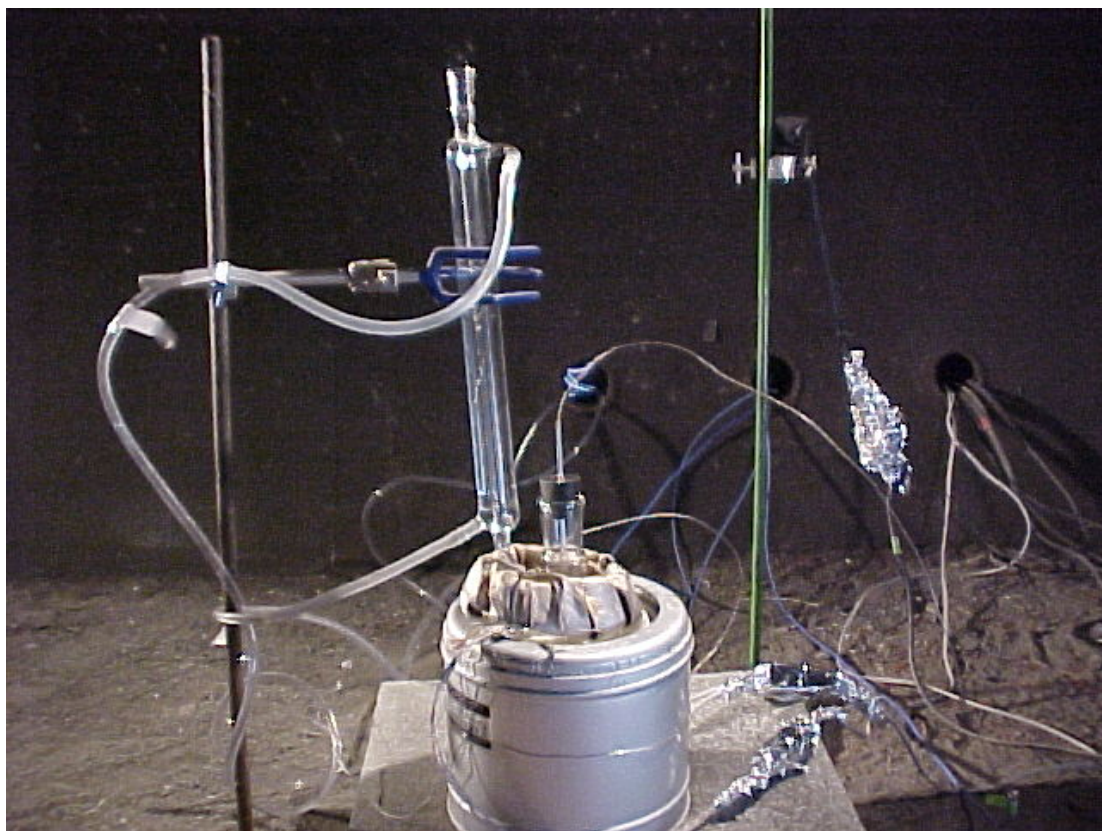


図 5.4 シミュレーション実験装置の写

(2) 結果

図 5.5 はシミュレーション実験時の温度経過とテスト状況の写真である。冷却系に異常がないケース 1 (図 5.5 系列 1) は、目立った熱暴走を起こさず、2 時間の過熱実験終了後の内容物の DSC 発熱量が 30% ($438\text{J/g} \rightarrow 331\text{J/g}$) 低下していた。基本の失敗モード運転 (SOP 無視と現場の無人化) と追加失敗モード (過熱) は、収率低下という生産異常のレベルで済んだプロセスヒヤリハットに該当するケースである。

一方、さらなる追加失敗モードとして冷却水系の故障を想定したケース 2 は、冷却水の供給停止から 10 分後にフラスコ内の酢酸エチル溶媒が蒸発し、気化潜熱と冷却された酢酸エチルによる容器内の冷却効果が無くなり暴走反応を起した。

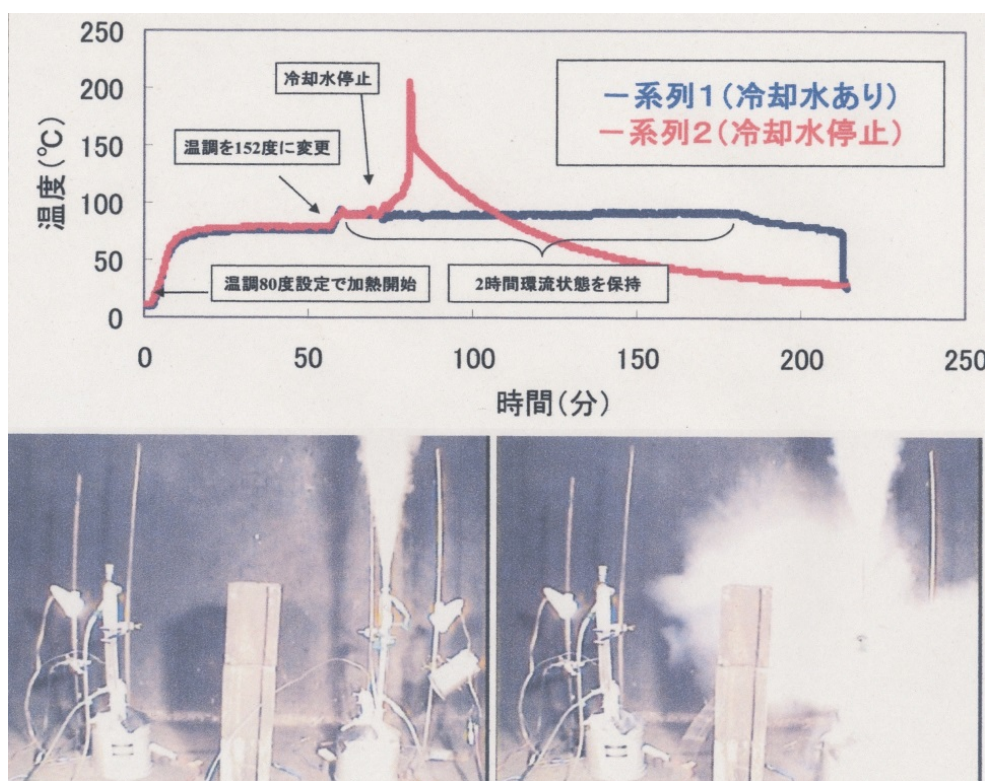


図 5.5 テスト結果

(3) ETA 分析 (Event Tree Analysis)

温度異常を起点とした事象の展開分析として ETA 展開を図 5.6 に示す。過熱による温度警報システムが無い設備においても酢酸エチル蒸気の冷却・還流システムの機能と緊急冷却の 2 点が、熱暴走の分岐点になっていることを示している。トラブル対策は、冷却水を供給するポンプのバックアップ体制（ポンプ異常警報と予備ポンプの設置）の充実がある。バックアップ体制が失敗したことを想定して、緊急冷却システムの強化が考えられる。ヒューマンエラーと設備トラブルという“失敗の連鎖”を断ち切る方策として効果的であり、社内外の関係者を説得できる可能性が高い。

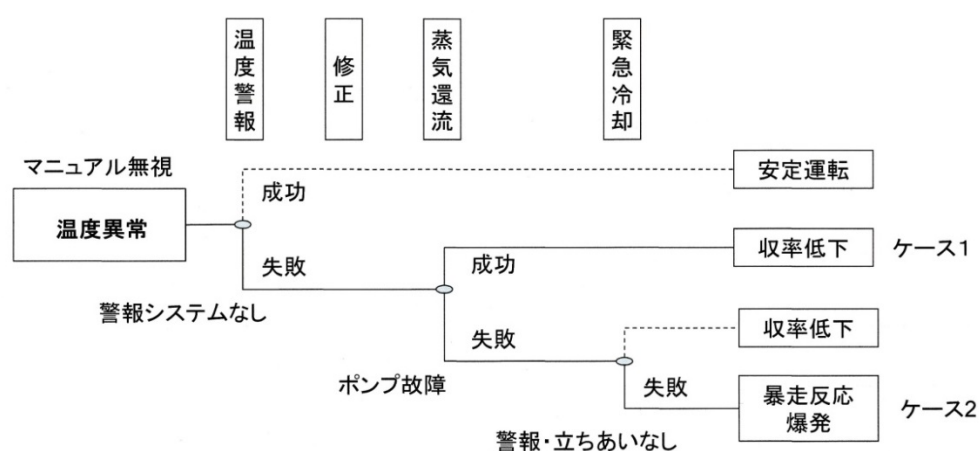


図 5.6 シミュレーション実験 ETA

(4) ケース1のプロセスヒヤリハット分析

運転員のみ真実を知っている SOP 無視を起点とし、熱源の温度制御機能の不良が加わったが、還流系の冷却能力が発熱速度に勝ち、生成物の収率低下で収まったケースである。

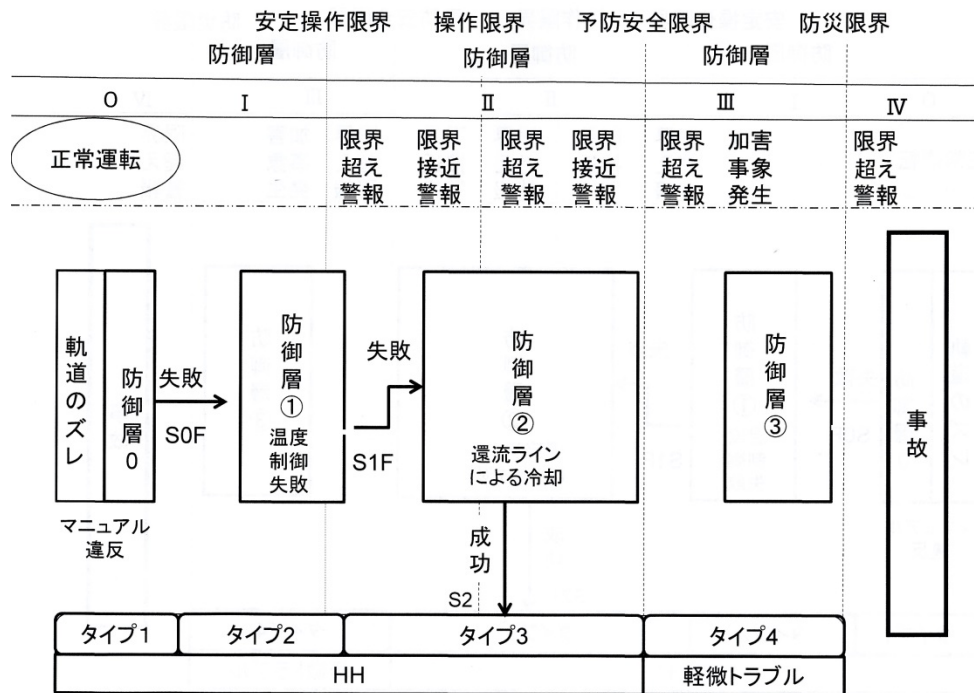


図 5.7 シミュレーション実験ケース1の事象進展

ステージ I 安定操作条件およびステージ II-1 操作限界の水準値が設定されないプロセスでは、収率低下の程度によっては運転管理者が SOP 無視を見過ごすケースであり、図 5.7 に示す事象進展 S0F、S1F を経由したタイプ 3 のヒヤリハットに該当する。プロセスヒヤリハット分析を行うと以下の通りになる。

表 6.1 ヒヤリハットタイプの安全度評価

ヒヤリハット タイプ	防御層数	基本指数 BI	備考
1	4	3	本質安全
2	3	2	安定運転・品質限界
3	2	1	運転・予防安全限界
4	1	0	軽微トラブル

- ・ 基本リスク指数
タイプ3であり、表 6.1 から基本指数 BI=1 となる。
- ・ 防御層Ⅱにおいて止まった成功要素リスク指数
還流系の機能管理(現場にて、状況管理、または冷却出口温度、冷媒循環ポンプ管理など)を設計に織り込められていないが、結果としてステージⅡ-1 にて留まったケースである。表 5.2 項目 4 の SI=-2 となる。

表 5.2 異常事象の進展を止めた成功要素

項目	成功要素	内容	SI
1	想定した防御層が機能	異常時対応に想定された修正のシステム作動、またはマニュアル遵守	0
2	プロセス関係部署との協議・改善	設計時、想定外事象の発生に対してプロセス開発・設計も含め複数の関係部署が討議し、防御層を改善	1
3	運転チーム判断	設計時の想定外事象の発生も含め、担当部署の判断で改善	-1
4	危険条件に達していない	温度、圧力などのプロセス制御・防御パラメータ数値が危険水準に達せずプロセス異常と判断されない	-2

表 5.3 防御に失敗した要素

項目	失敗要素	内容	FI
1	ヒューマンエラー	誤操作、無断変更、点検・チェックの省略など	0
2	システム・設備異常	計装機器類の故障、誤作動、かくはん機、ポンプなどの故障・誤作動、停電、その他 UTT 異常	0
3	設計ミス-1	制御・防御の設定水準の領域を逸脱	0
4	設計ミス-2	制御手順、システムがない	-3
5	外部要素	周辺プラント事故、自然災害、テロなど	-3
6	未知の新要素	設計時に存在しないハザード要素のため制御・防御マニュアル、システムがない	-3

- ・ 失敗要素指数

ステージⅠからⅡへの移行を阻止できなかった失敗要素は、加熱“スチーム減圧器の故障”から表5.3項目2のFI=0となる。

- ・ プロセスリスク指数 $P_{Risk}=1+0+(-2)=-1$

プロセスリスク判断基準値 $P_{Risk} < 1$ と評価され、ハザードの再分析・評価が義務付けられる。この分析結果はケース2の熱暴走を予見している。分析結果のまとめを図5.8に示す。

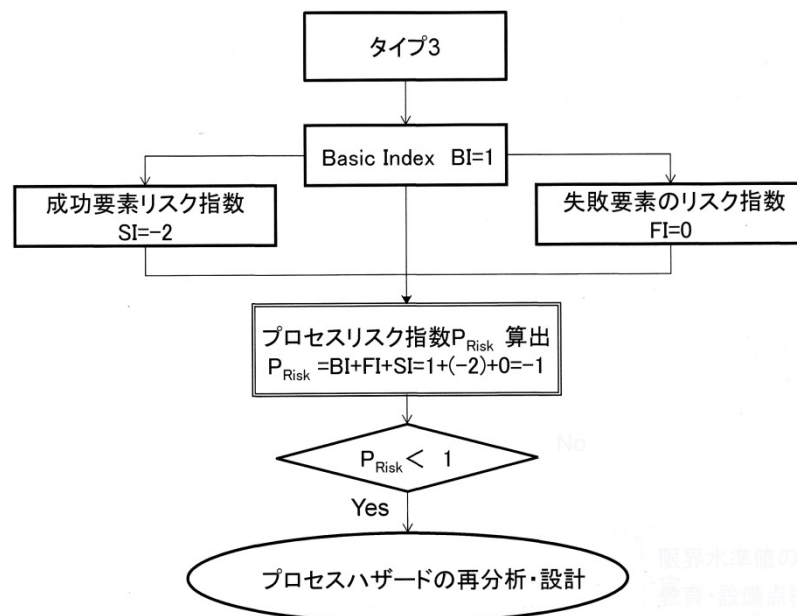


図 5.8 プロセスヒヤリハット分析結果

(5) ケース 2 熱暴走分析

SOP 無視を起点とし、熱源の温度制御機能の不良、さらに還流系の冷媒供給ポンプの故障が加わり、熱暴走を起こしたケース 2 は、冷却した酢酸エチルによる冷却・希釈システムの機能不全の防御層を設定していないためステージⅡをこえると熱暴走を起す。表 5.4 にケース 2 の熱暴走の事故分析結果を示す。

表 5.4 ケース 2 の事故分析結果

コード No.	失敗原因	事故分析								
		軌道修正の失敗要素	防御層				事故 パター ン	事故形態		
			0	I	II	III			設備	
									内	外
1	ヒュー マンエ ラー	誤操作、省略、無断変更 点検・チェックの省略 運転・作業中の立会、作業記録ほか	○	○			F4	異常 反応		
2	システ ム設備 異常	計装機器類の故障、誤作動 攪拌機、ポンプなど故障・誤作動 停電、その他 UTT 異常			○					
3	設計ミ ス-1	設定した制御基準の領域を逸脱								
4	設計ミ ス-2	制御・操作手順、システムがない				○				
5	外部要 素	周辺プラントの事故災害 自然災害、テロなど								
6	新要素	設計時に存在しないハザード要素								

事故後の対処は、図 5.9 に示す。事故タイプの分類は“プロセス破綻”、事故進展パターンは F4 とふり分けされた結果“プロセスハザード再分析・設計”が必要と診断される。

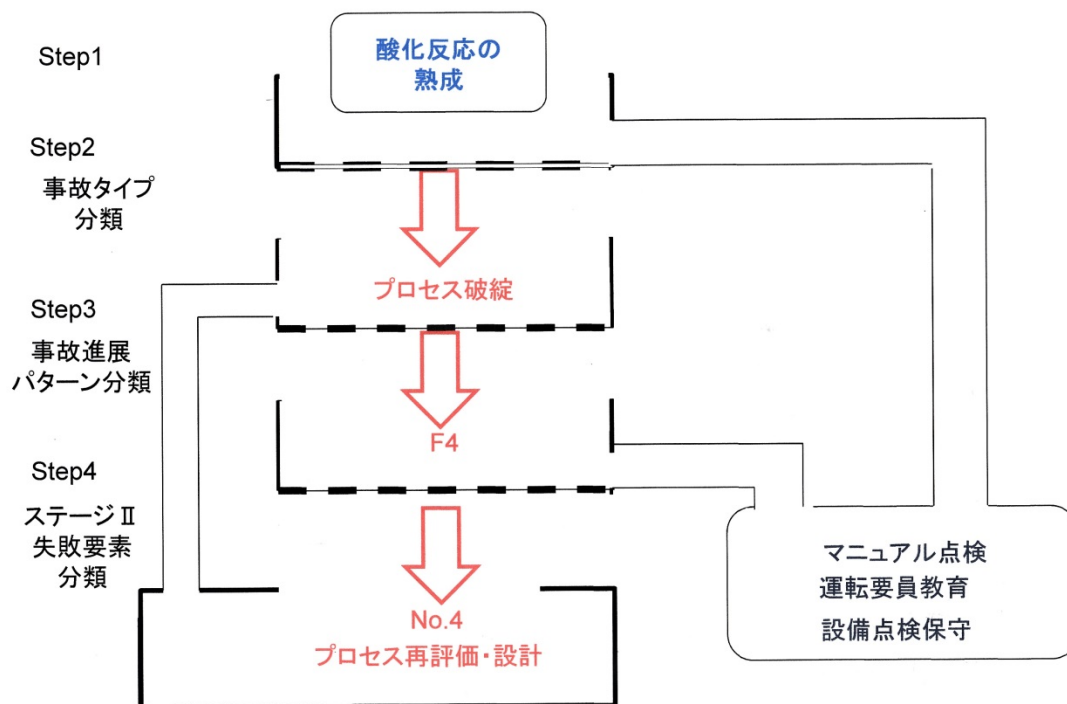


図 5.9 事故分析結果のまとめ

(6) プロセスハザードの再分析

ハザード分析は、図 5.10、図 5.11 に従って実施した。物質は、発熱性物質の区分 1・2 に該当した。

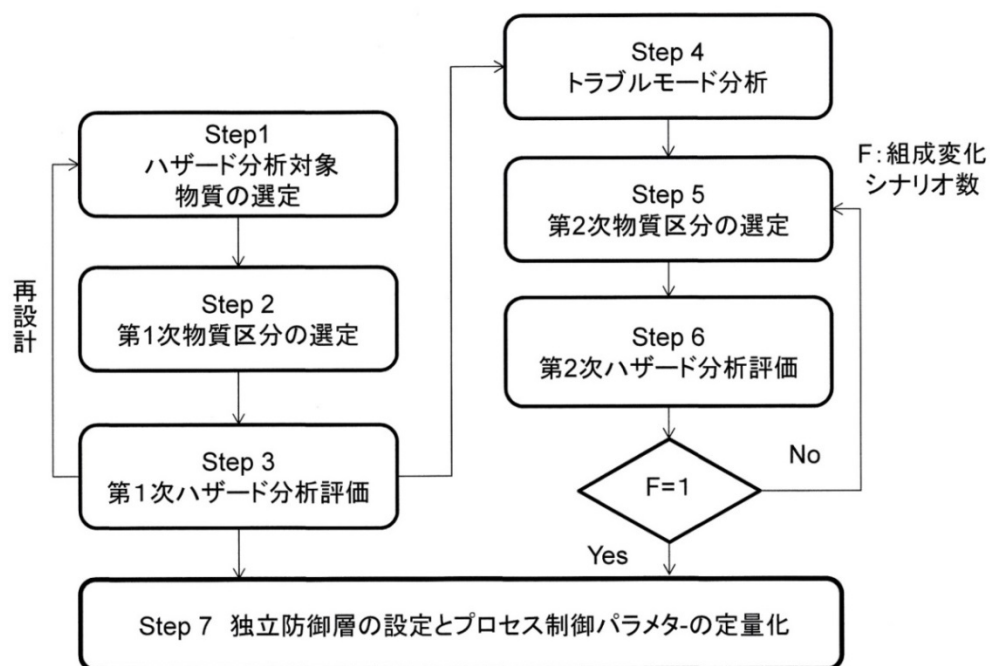


図 5.10 ハザード分析ブロックフロー

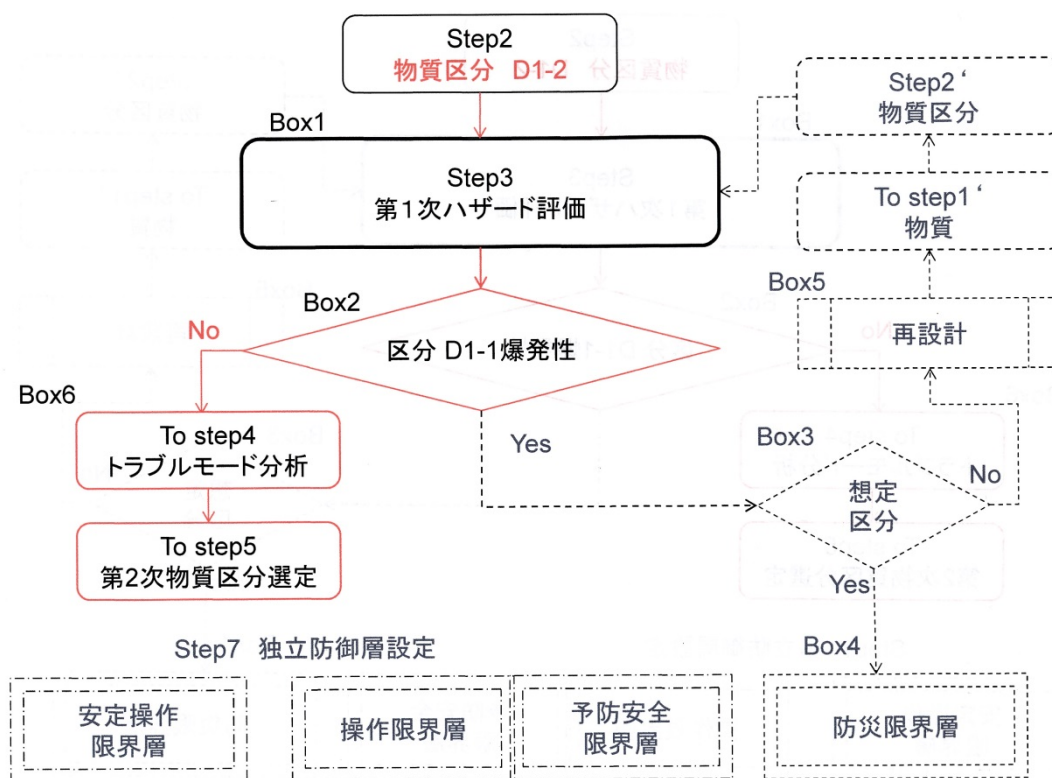


図 5.11 第1次ハザード分析・評価結果

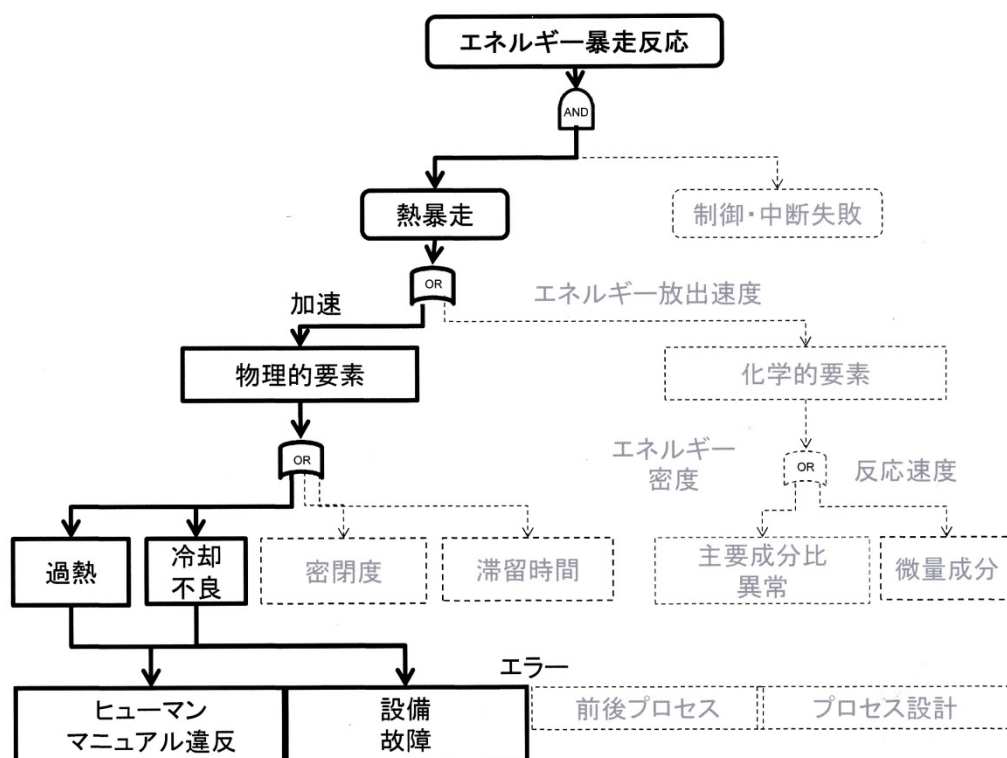


図 5.12 原因遡及型プロセストラブルモード分析

Step4 のプロセストラブルモード分析結果を図 5.12 に示す。シミュレーション実験では、“物理的要素”の“過熱”と“冷却不良”をエラーモードとした。

図 5.13 は、トラブルモードの 2 次分析の結果である。図中の実線が前述した現場対応の強化を課題とするケースである。このほかに前記した還流量の増加要因に“化学的要素”の副反応の併発や分解速度成分の増加が隠れている。暴走原因を過熱モードのみとした対策では、発熱速度の増加により緊急冷却の失敗の原因にもなり、熱暴走の移行確率が高く、想定外の事故として扱われるケースである。

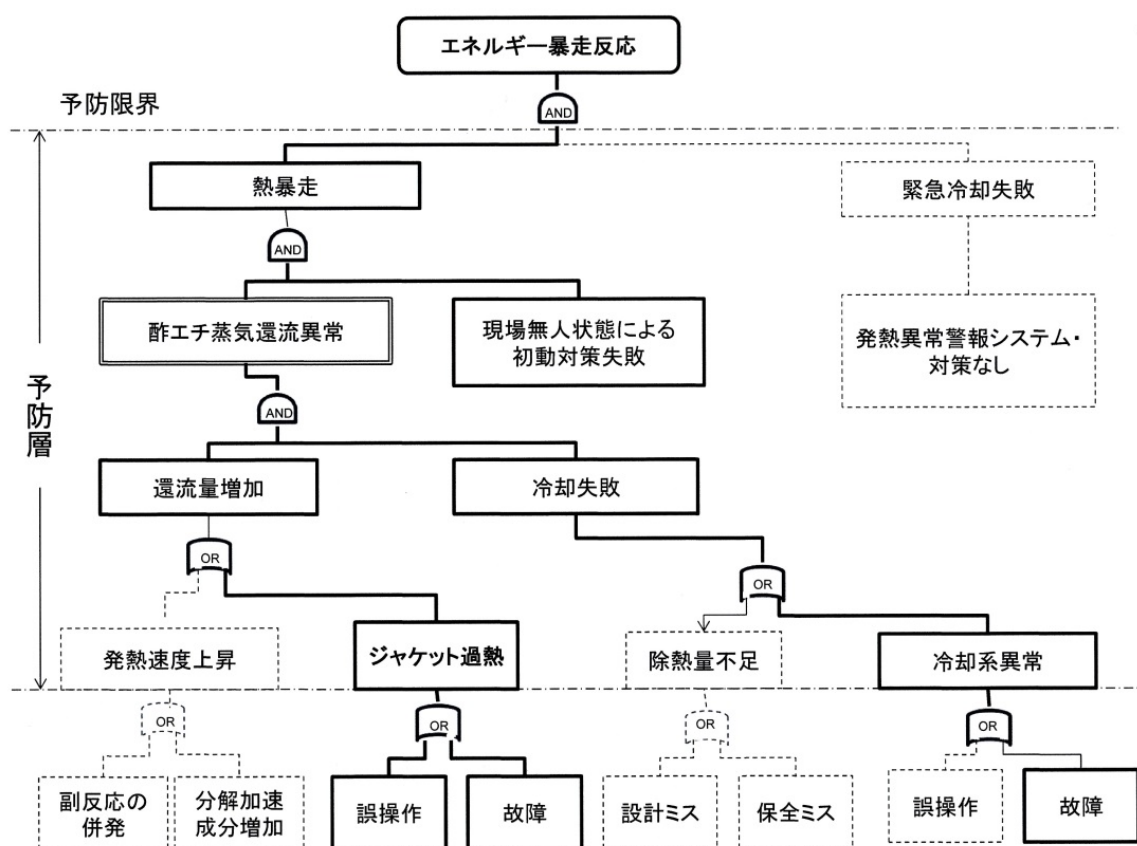


図 5.13 第 2 次プロセストラブルモード分析

図 5.14 は、第 2 次ハザード分析結果である。Box 6 の“安定操作限界”から“防災限界”までの防御設定が必要と判定される。

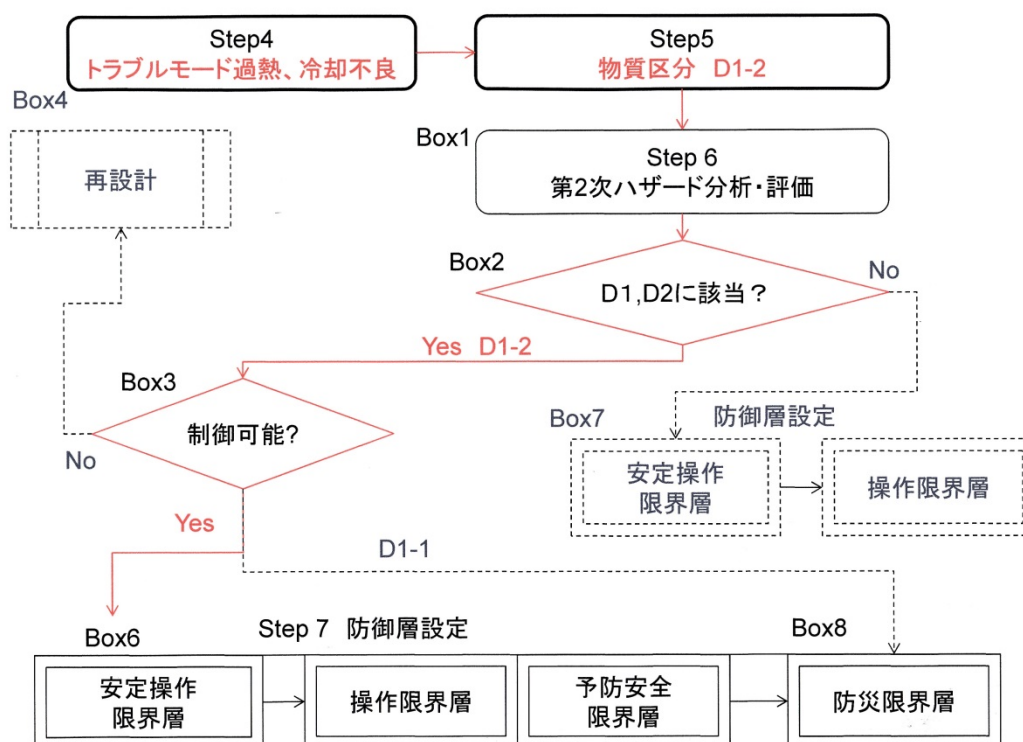


図 5.14 第 2 次ハザード分析

表 5.6 ハザード分析要約-1（プロセス保安カルテ）

プラント名	分析目的						分析年月(西暦)	実施者
酸化プラント	新設	改造	○	HH	事故	KY	2014年10月10日	飯塚義明
Step 1 物質選定	ユニット プロセス		設備		操作		物質	
	4	反応	1-1.	本体	2-3	後期	PHO	
Step 2物質区分	D1-2							
Step 3 1次ハザード 分析	D1-1						○	その他 Step 4 へ
	再設計			防災層設定				
Step 4 トラブルモード 分析	物理的要素						化学的要素	
	○	過熱	○	冷却 不良	密閉	滞留 時間	成分、組成比	微量成分
								○
Step 5物質区分	別表							
Step 6 2次ハザード 分析	D1-1				○	D1-2, D2		D3, D4
	再設計		防災層設定			安定運転-防災限界		安定運転-生産限界

表 5.7 ハザード分析要約-2（プロセス保安カルテ）

区分	○	D1-2~D4	○	D1-2~D4	○	D1-2、D2群		D1-1、D1-2、D2群
Step 7 防御層	安定生産限界		生産限界		予防限界		防災限界	
	収率>90%		収率>85		還流状態			
	熱媒温度 還流時間		熱媒温度 還流時間		冷却系管理 還流量管理		溶媒による緊急冷却	
コメント	<p>還流量の増加要因は、「過熱」と化学的要素の「副反応の併発」や「分解速度成分の増加」がある</p> <p>「化学的要素」の反応時の「副反応」や原料中の「微量成分」の影響は、還流量の増加と言う現象のみ把握できる</p> <p>「化学的な要素」の影響が拡大すると、「防御限界」も破られる可能性がある。確実な対処としては、「酢酸エチルの還流量」の管理がすべてである。異常事象の発展の分岐点として、「酢酸エチルの還流量」の管理を設計および運転マニュアルに特記すべき</p>							
資料	HH		事故		分析データ			
	一式							
確認								

図 5.14 の“化学的要素”の反応時の副反応や原料中の微量成分の影響が拡大すると、“ステージⅢ防災限界”の防御も破られる可能性がある。確実な対処としては、酢酸エチルの還流量の確保がすべてである。異常事象の発展の分岐点として、酢酸エチルの還流量の確保を設計および運転マニュアルに特記すべき“Know-Why”となる。ケース 1 の分析結果をプラントの保安カルテ例として記述した資料を表 5.6 と表 5.7 に示す。

以上、ヒューマンエラーと設備故障が“たまたま”重複したプロセス異常シナリオの検証実験データを“プロセスヒヤリハット分析モジュール”と“事故分析モジュール”によりトラブル内容を精査した。熱暴走に至らなかったケース 1 は、ケース 2 の熱事故暴走トラブルを予見した。

両モジュールから示唆されたプロセスハザードの再分析・設計では、化学反応工程の想定トラブルに“化学的要素”を加える必要性を明らかにし、3 種類のモジュールが、PDCA サイクル機能の強化に貢献することを検証した。

5.3.2 適用事例-2 事故分析と改善策

2011 年 11 月 13 日に起こった VCM 製造施設の爆発火災事故について適用検証を実施する²⁾。

事故の概要を以下に記す。

第二塩化ビニルモノマー製造施設のブロックフローと VCM 精製工程の塩酸塔周りのフローシートを図 5.15、図 5.16 に示す。

オキシ反応系の異常から端を発したトラブル処理のなか、塩酸塔の一時受入タンクから白煙が噴出し、その後、塩酸還流槽を中心とする爆発火災が発生し、従業員 1 名が死亡した。

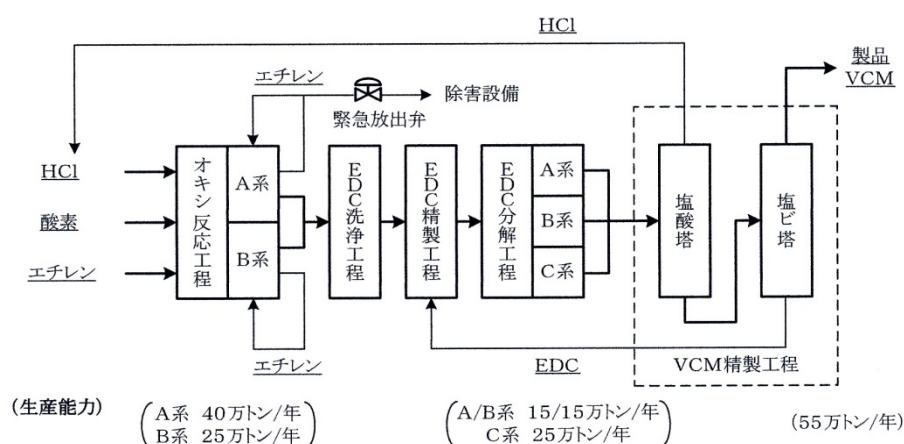


図 5.15 第二塩化ビニルモノマー製造施設のブロックフロー²⁾

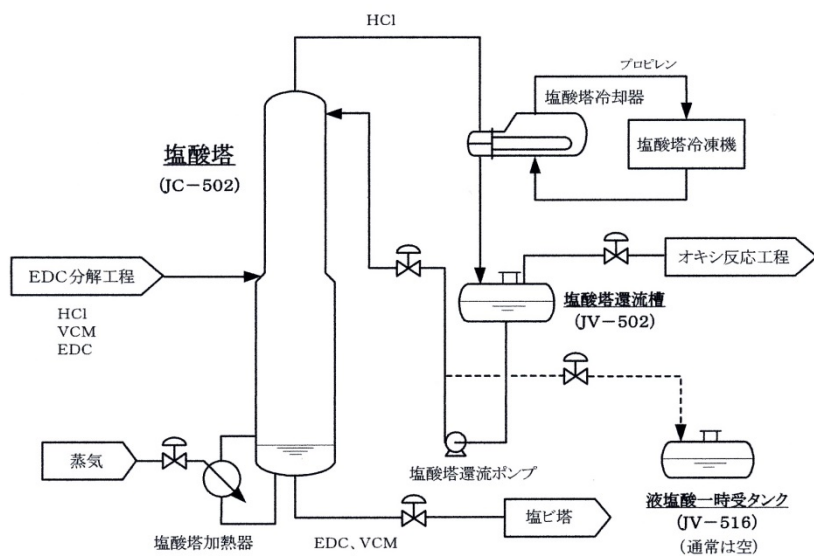


図 5.16 VCM 精製工程 塩酸塔周りのフローシート²⁾

(枠内は4章で詳細説明)

平成23年11月13日(日)

- 3:39 オキシ反応工程A系でエチレンリサイクルラインの緊急放出弁が故障で全開となり、系内圧力の低下を確認
- 3:52 オキシ反応工程A系 インターロック停止
- 3:53 分解炉A系 緊急停止
- 3:54 分解炉B系 緊急停止
以降、塩酸塔塔内温度が不安定になった。
- 5:00過ぎ 塩ビモノマー課第二係係長他が計器室到着
- 5:57 オキシ反応工程B系内の酸素濃度が上昇したためプラントを全停止（オキシ反応工程B系、分解炉C系を停止）
- 6:10頃 塩ビモノマー課第二係係長が液処理等、停止後の作業を運転員に指示
- 11:39 塩酸塔還流槽から液塩酸一時受タンクへの内容液の移液開始
- 15:15頃 液塩酸一時受タンクより異音とともに白煙噴出を確認し、班長は有線ページングにて一斉避難を指示した。塩ビモノマー課第二係係長は計器室から事務所の課長に電話で状況連絡。
- 15:22頃 HCl漏洩発生（ガス検知器作動）、防災センターへ通報、消防車要請
- 15:24頃 塩酸塔還流槽付近で爆発2回、火災発生覚知
塩ビモノマー課第二係係長の所在を確認できず。

図 5.17 事故経過²⁾

報告書に記載されていた事故経過のコピーを図 5.17 に示す。液塩酸一時受タンクの異音発生と白煙噴出は、第二塩化ビニルモノマー(VCM)と塩化水素(HCl)と以下の異常反応が起こったと事故報告書には記載されている。



(1) 事故分析

図 5.17 の事故経過報告から、一時受タンクの異常反応への防御策は存在していなかったと類推できる。事故分析の結果を表 5.8 に示す。

① ステージゼロ安定操作

このステージは、塩酸受けタンクに直接影響しない図 5.17 の 3:52 までの異常事象である。配管により物質移動する連続プラントでは、前後プロセスのトラブルも考慮した設計が基本であり、回収蒸留プロセスでは後工程（オキシ化反応）が要求する品質水準値に対する警報の記載がなく“4. 設計ミス-2”と評価する。

② ステージⅠ安定操作限界

塩酸受けタンクに間接的に関係する蒸留塔内の温度の不安定化が始まった

3:54 までの異常事象である。このステージでも後工程（オキシ化反応）への影響を検討していないため、“4. 設計ミス-2”と評価、なお、5:57 のオキシ反応 B 系の酸素濃度の異常警報を塩酸回収塔との関連性については事故報告書から判断できない。

表 6.8 VCM 事故分析

コード No.	失敗原因	事故分析								
		軌道修正の失敗要素	防御層				事故パターン	事故形態		
			0	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ			設備	
									内	外
1	ヒューマンエラー	誤操作、省略、無断変更 点検・チェックの省略 運転・作業中の立会、作業記録ほか					F0	異常反応	爆発火災	
2	システム設備異常	計装機器類の故障、誤作動 攪拌機、ポンプなど故障・誤作動 停電、その他 UTT 異常								
3	設計ミス-1	設定した制御基準の領域を逸脱								
4	設計ミス-2	制御・操作手順、システムがない	○	○	○					
5	外部要素	周辺プラントの事故災害 自然災害、テロなど								
6	新要素	設計時に存在しないハザード要素								

③ ステージⅡ 安定操作限界、予防安全限界

還流槽ならびに一時受けタンクの異常反応を想定していないため、“4. 設計ミス-2”と評価する。

④ ステージⅢ 防災限界

毒性ガスの緊急対策の有無も含めて、報告書に記載がないため、“4. 設計ミス-2”と評価する。

全ステージにおいて、“4. 設計ミス-2”のため防御層が設定されていない最悪事故パターンの F0 となる。塩酸塔のプロセス見直しが必須と判定される。

事故後の処理のふり分け分析チャートは、事象が単純なため省略する。

(2) プロセスハザード分析・評価

ハザード要素を表 5.9 に示す。事故概要から最初に設備破壊を起した場所は、塩酸回収蒸留工程の付帯設備の一時受けタンクである。第 2 章の 21-26 ページに示す施設分類からタンクの組成は、上流の還流槽、回収蒸留塔の出口と同一成分と仮定できる。正常時の物質区分は、D4 であるが、報告書では、事故発生時 HC 1 : VCM = 40 : 60 (wt.%比) と報告されている¹⁰⁾。

表 5.9 プロセスハザード要素

プロセス	場所		操作		物質	
塩酸回収 蒸留	一時受タンク		移送		塩酸、VCM	
	1-2	付帯設備	2.4	処理	4	その他

事故報告書の記載内容だけでは発災したプラントの全容が把握できないため、一般的な区分 D4 塩酸の回収系のプロセスハザード分析とし、分析結果を以下に記す。

①第 1 次ハザード分析・評価

- ・ Step 1 物質の選定：主要成分 塩酸
- ・ Step 2 物質区分の選定： D4 その他
- ・ Step 3 第 1 次プロセスハザード分析
 - D1-1 ではないと判定され、プロセストラブルモード分析へ
- ・ Step 4 プロセストラブルモード分析
 - 分析フローを図 5.18 に示す。

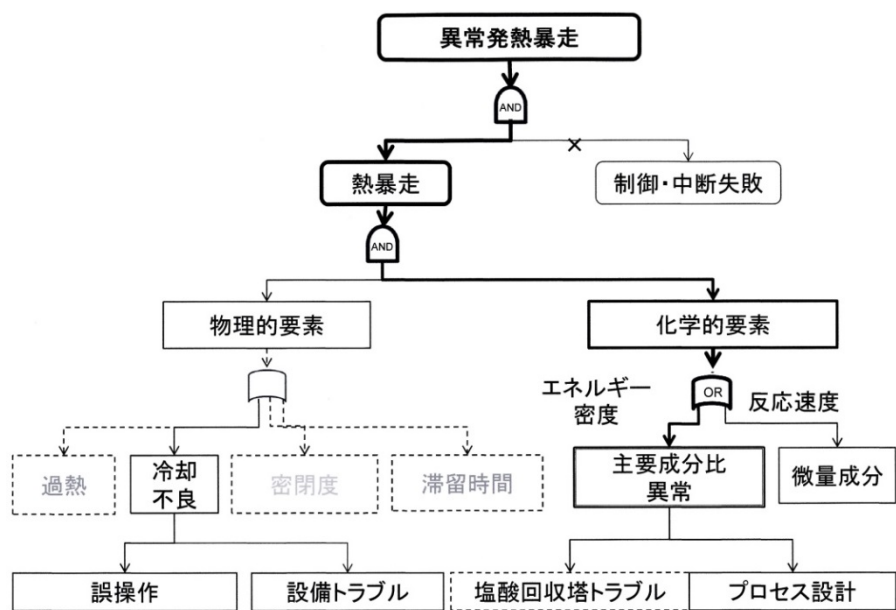


図 5.18 プロセストラブルモード分析

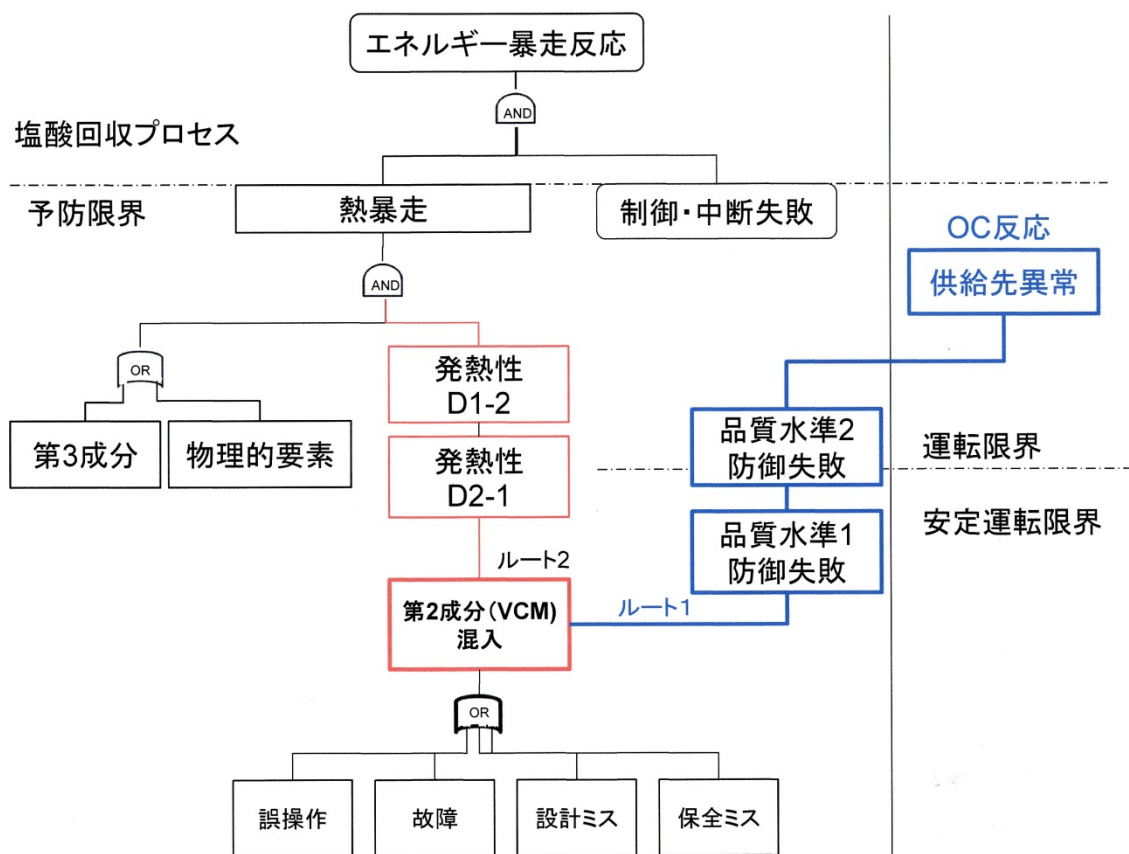


図 5.19 第2次プロセストラブルモード分析結果

図 5.19 の第 2 次プロセストラブルモード分析の結果を示す。塩酸回収プロセスと、回収塩酸の再利用先のオキシ反応プラントを異常発生場所とした。

第 2 章プロセスハザード分析の 25 ページにて述べたようにユニットプロセスの“5. 後処理”、および“7. 再生・回収”は、利用先（下流プロセス、関連プラント）が要求する品質水準の管理を優先する。この基準に従うと通常設計における回収塩酸の品質管理は、供給先の“オキシ反応プラント”の品質水準のルート 1 (青色ライン)が優先し、何らかの警報システムを設定する。

塩酸回収プロセス系の区分 D-4 の塩酸に VCM が混入し、区分 D2-2、D1-2 までエネルギー量が増加し、エネルギー暴走反応を起すルート 2（赤色ライン）が、ルート 1 より上位のハザード対象とすることは標準的なプロセス設計にはないと推察する。

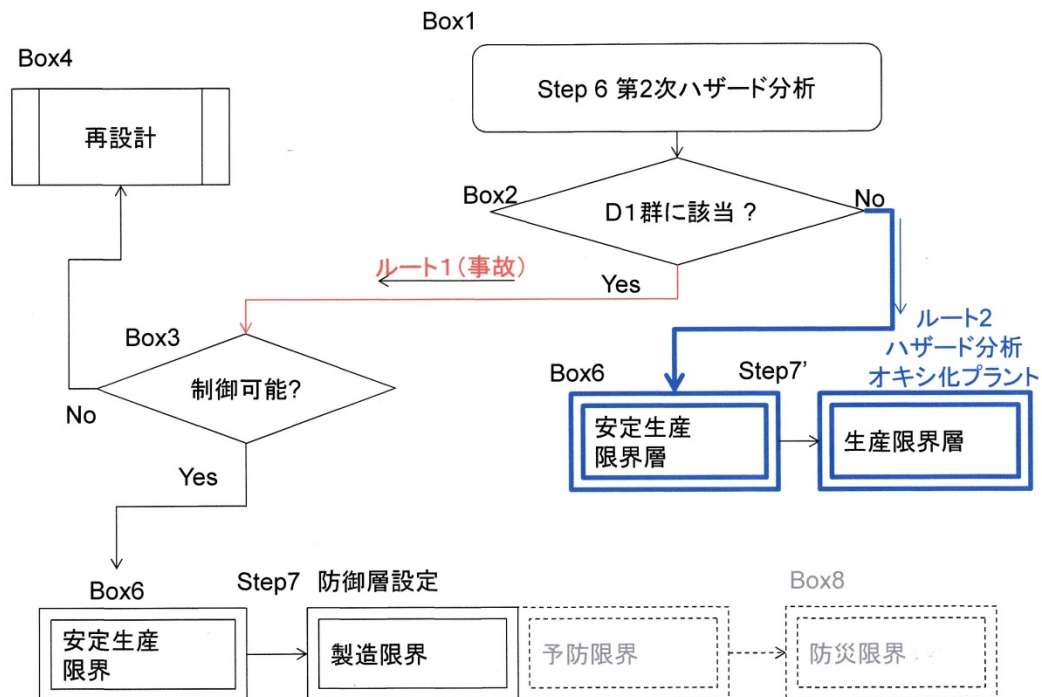


図 5.20 第 2 次プロセスハザード分析・評価

ハザード分析結果を図 5.20 に示す。また、ハザード分析要約-1 を表 5.10 に示す。

繰り返しになるが、標準的なプロセス設計では再利用先の操作性を優先し、プラント全体への影響も含め、品質の管理水準を厳重にし、図中の②事故ルート(赤色ライン)は、非常に稀なケースであると言える。

表 6.10 ハザード分析要約-1（プロセス保安カルテ）

プラント名	分析目的							分析年月(西暦)	実施者	
酸化プラント	新設		改造		○	HH	事故	KY	2014年10月10日	
Step 1 物質選定	ユニット プロセス		設備		操作		物質			
	5	反応	2.2	本体	2.2	後期	塩化水素			
Step 2物質区分	D4									
Step 3 1次ハザード 分析	D1-1							○	その他 Step 4 へ	
	再設計			防災層設定						
Step 4 トラブルモード 分析	物理的要素							化学的要素		
	○	過熱	○	冷却 不良	密閉	滞留 時間	成分、組成比		微量成分	
							VCM混入		塩化鉄	
Step 5物質区分	別表									
Step 6 2次ハザード 分析	D1-1					△	D1-2, D2		○	D3, D4
	再設計		防災層設定			安定運転-防災限界			安定運転-生産限界	

⑨公開情報をもとに著者の理解度からは、プラント全体の設計思想を把握できていないため
事故分析とプロセスハザード分析精度は保障できない

以上、“事故分析モジュール”と“プロセスハザードモジュール”の併用は、
事故の失敗要素と再発防止策の思想を提示する次世代への伝承に有効なである
と言える。

5.3.3 適用事例-3 事故予兆のヒヤリハットがない事故分析

1991年6月千葉県で起こった有機過酸化化物によるメタノール精留塔の爆発事故である^{3,4)}。未知の要素から重大事故に発展した典型的な例である。

事故を起こした界面活性剤の製造工程は、メチルエステルを無水硫酸によるスルホン化、生成物の過酸化水素 - メタノールによる漂白、過剰な硫酸を中和、溶媒メタノールの回収と移行する。事故は回収工程において起こった。界面活性剤の製造工程の漂白処理の過程において、生成した微量の有機過酸化化物が精留塔内で局部的に濃縮され、異常発熱反応を起こした。定常運転時の回収液の有機過酸化化物の濃度は1%以下の低い値であった。

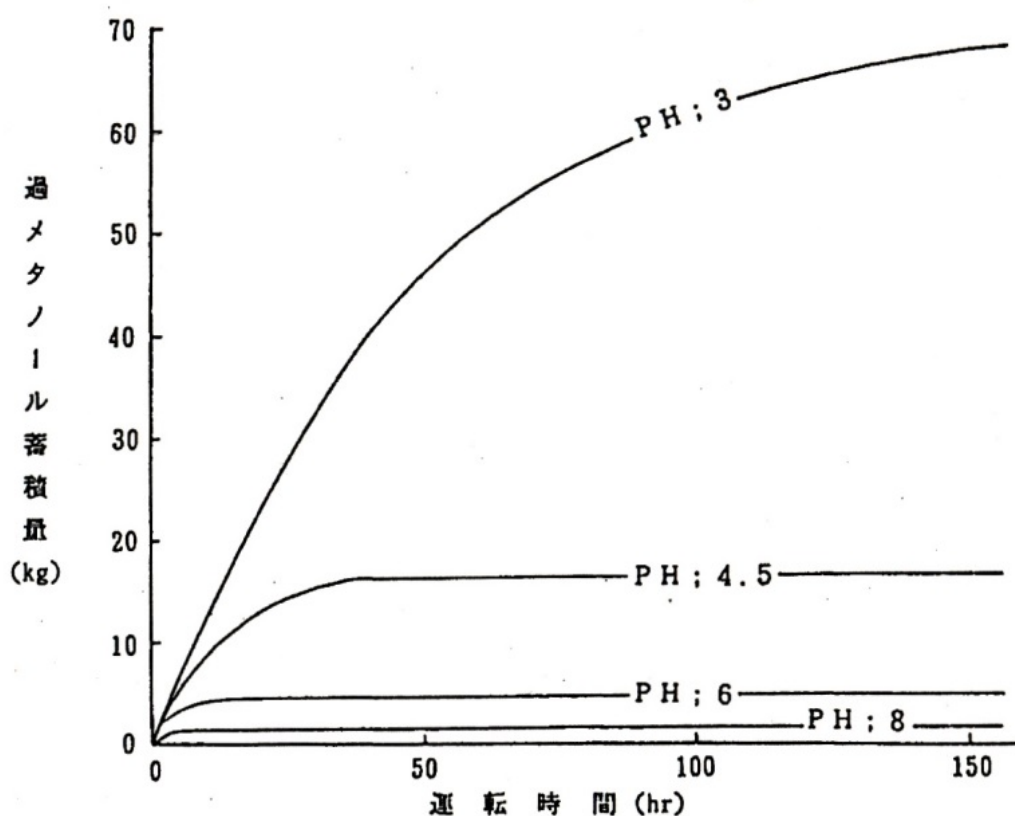


図 5.21 精留塔内での有機過酸化化物の蓄積量推定³⁾

事故当日、中和工程の pH 計の故障から中和が不十分となり、酸性 (pH=3 ~ 5) の回収原液が蒸留工程に送られた。有機過酸化化物は、図 5.21 に示すように酸性下では沸点近くまで安定し、高濃度化しやすい条件で蒸留されたことが主たる原因であった。それ以前の 20 数回の蒸留操作においては、温度異常が一度もないとされている。

事故分析結果を表 5.11 に示す。事故進展パターンは F0 になる。

表 5.11 メタノール回収塔の爆発事故分析

コード No.	失敗原因	事故分析								
		軌道修正の失敗要素	防御層				事故 パター ーン	事故形態		
			0	I	II	III			設備	
									内	外
1	ヒューマンエラー	誤操作、省略、無断変更 点検・チェックの省略ほか					F0	爆 発	爆 発	
2	システム 設備異常	計装機器類の故障、誤作動 攪拌機、ポンプなど故障・誤作動 停電、その他 UTT 異常								
3	設計ミス -1	設定した制御基準の領域を逸脱								
4	設計ミス -2	制御・操作手順、システムがない	○	○	○					
5	外部要素	周辺プラントの事故災害、 自然災害、テロなど								
6	新要素	設計時に存在しないハザード要素								

事故進展パターンは F0 であり、プロセスの再評価が必要と判定される。事故予兆のヒヤリハットが無いいため、設計時のハザード分析の精度がすべてである。プロセスハザード分析を行うと以下ようになる。

第 1 次ハザード分析では、メタノール蒸気と液体が主要成分であり、区分 D3 となる。以下、液相部のハザード分析を述べる。蒸留工程は微量成分が濃縮する可能性をもち、トラブルモード分析では、図 5.22 に示す“化学的要素”の“主要成分比”の異常が分析対象となる。

前処理工程からの影響分析から D3-1 が D2-1、D1-2 へとエネルギー密度が変化する要因を抽出する。化学物質の組成変化は、“スルホン化”、“過酸化水素 - メタノールによる漂白”、“硫酸の中和”の 3 工程が関与している。

アルコール - 硫酸 - 過酸化水素混合系の反応危険性とメタノールの過酸化物であるメチルヒドロペルオキシドの爆発性に関する記載がブレスリックの危険物ハンドブックに見出され^{5),6)}、回収液中に過酸化物の存在が予測される。

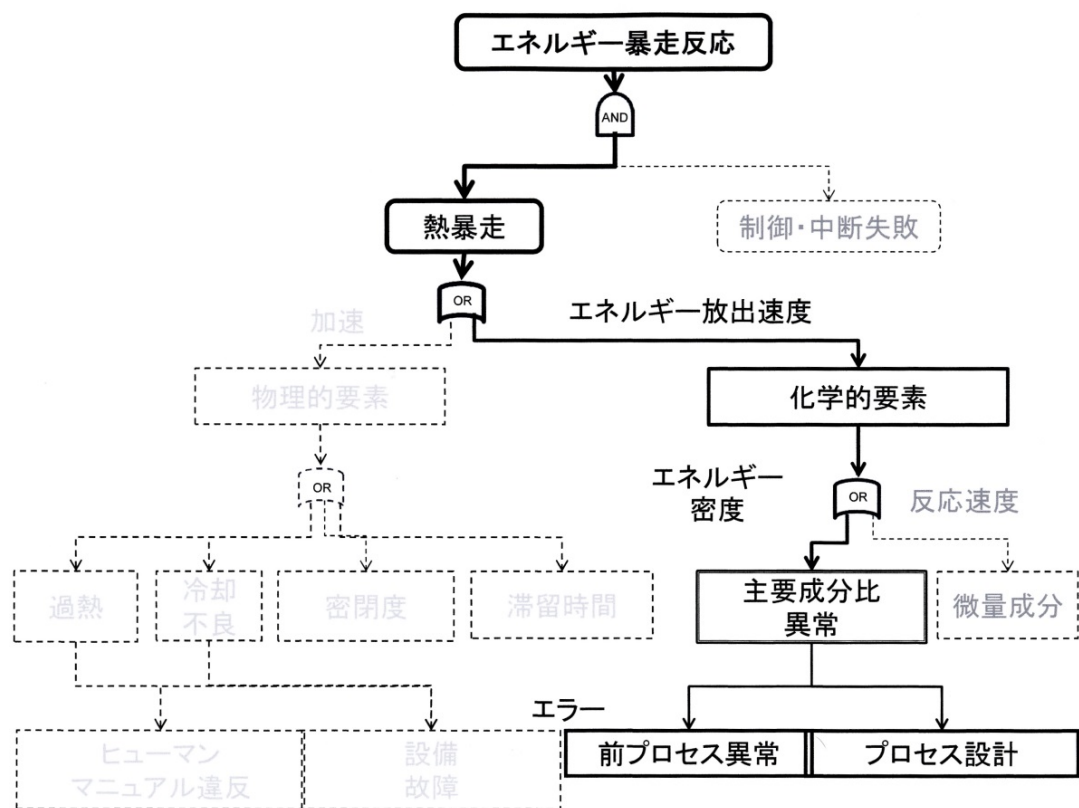


図 5.22 蒸留塔のプロセストラブルモード分析結果

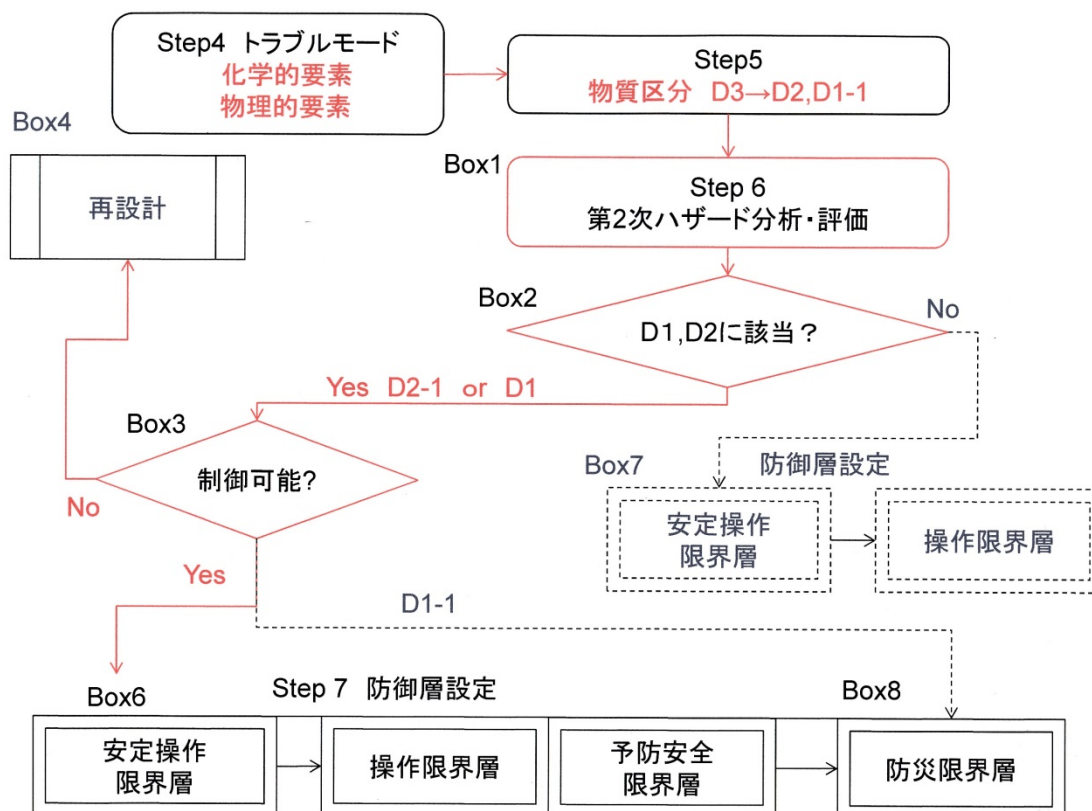


図 5.23 メタノール回収蒸留工程の第 2 次ハザード分析

ハンドブックに記載されている情報から最悪はヒドロキシルアミンと同様の爆発性 D1-1 にまでエネルギー密度が高まる可能性があり、図 5.23 に示すように回収工程の内容物が D3-1 から区分 D1-2 に発展させない制御対策が重要である。

5.4 結語

技術革新、時間の経過に伴う会社組織を構成する管理職、スタッフ、運転員の世代交代、設備劣化、さらには原材料の調達先のグローバル化によるハザード要素の顕在化に対して、現在の保安体制は、運転部門への負担が非常に大きい。この負担を設計部門と共有し、化学プラントの安全な状態維持を支援する PDCA サイクルの機能強化の仕組みが、“化学プロセス設計と運転支援のための統合安全化フレームワーク”である。

本章は、プロセス設計者のための“プロセスハザード分析モジュール”と保安 RC 監査の目標設定を支援する事故情報の発信元となる“事故事例分析モジュール”、プロセス状態の日常の変化から事故へとつながる要素を分析する“プロセスヒヤリハット分析モジュール”の 3 モジュールをもつフレームワークの適

用性を以下の 3 パターンをサンプルとし、PDCA サイクル機能の強化に有効なツールであることを検証した。

① 3 種類の分析モジュールによる総合評価

② 事故分析と改善策

③ 事故予兆となるヒヤリハットがない事故分析

3 種類の分析モジュールによる総合評価は、ヒューマンエラーと設備異常が“たまたま”重複したプロセス異常シナリオの検証実験データをもとに“プロセスヒヤリハット分析モジュール”により熱暴走トラブルを予見できた。

プロセスヒヤリハット分析と事件事例分析結果により示唆されたプロセスハザードの再分析では、本反応工程の想定トラブルに“化学的要素”を加える必要性を明らかにした。

②の事故分析と改善策事故分析のサンプルとした VCM 製造施設の爆発火災事故は“プロセスハザード分析モジュール”の結果は、品質管理のルートが重要視され、基本的なプロセス設計において、事故ルートは非常に稀なケースであることを明らかにした。

“事故分析モジュール”と“プロセスハザードモジュール”の併用は、再発防止策として、次世代への伝承に有効であると結論した。

③はメタノール回収塔の爆発事故をサンプルとした。設計時の評価ミスが防衛不能な致命的な事故を起こすタイプのハザードであり、“プロセスハザード分析モジュール”により爆発物の生成を予測し、D3-1 から区分 D1-2 に発展させない制御対策が必須条件であると判定し、事故予兆のヒヤリハットと言う初期の危険視号を出さないプロセスの事故防止は、設計時のハザード分析精度の向上がすべてであるとした。

参考文献

- 1) 安全工学会、12th 安全工学実験講座 (2013)
- 2) 南陽事業所 第二塩化ビニルモノマー製造施設 - 爆発火災事故調査対策委員会 報告書、東ソー株式会社 南陽事業所 第二塩化ビニルモノマー製造施設爆発火災事故調査対策委員会 (2012)
- 3) 千葉工場 メタノール精留塔爆発事故調査報告書、ライオン株式会社(1992)
- 4) 吉田忠雄、中村昌允、長谷川和俊、有機過酸化物によるメタノール精留塔爆発事故、安全工学、35(5)、370-378 (1996)
- 5) 田村昌三編集、ブレスリック危険物ハンドブック第5版、77、(株)丸善(1998)
- 6) L. Bretheric, P.G. Urban, Bretheric's Handbook of Reaction Chemical Hazards 5th Edition, Butterworth-Heinemann Ltd. (1995)

第 6 章 安全物性の分析技術に関する検討

6.1 緒言

安全物性とは可燃性ガス・蒸気および粉じんの燃焼爆発、物質の分解爆発、反応暴走性など設備破壊につながるエネルギー暴走反応を起す物質特性とする。安全なプロセス設計および運転管理マニュアルの作成、または見直し作業の精度を高めるには、第 2 章のプロセスハザード分析において、特定した物質のハザードを定量化する分析技術の本質の理解が重要となる。

本章は、プロセスハザード分析のテクニカルガイドラインとして位置づける。酸化反応の暴走による混合ガスの燃焼爆発、引火、自己発火、および粉じん爆発、そして凝縮系の熱暴走などの安全物性値の定量化に関する分析技術の発展の概要を述べる。ハザード分析技術の基本と実プロセスへの適用のあり方については、第 2 章において提案した最悪事象の原因遡及分析を織り込んだ検討例を述べる。

6.2 可燃性ガスおよび可燃性蒸気の燃焼爆発性

可燃性ガス・蒸気および粉じんの爆発災害の防止を目的とした研究は、20 世紀初頭から米国鉱山局をはじめ、採炭事業の防災を所轄していた研究機関が中心となり精力的に研究が行われた。その後、大学、政府関係機関および化学品の製造事業者とそれぞれがおかれた状況・要求に応じた研究が遂行され、燃焼科学に関する基本情報は、総説、ガイドライン、成書など多くの書籍として発行されている¹⁾⁻¹⁵⁾。

燃焼科学・技術を応用した多種多様な酸化プラントは、機能性化学物質の中間体の製造技術の一翼を担ってきた。これらの製造プラントは、現在でも稼働しているが、化学プロセスの保安設計のもとになる安全物性の分析技術は、先の専門書にも掲載されていないケースがある。また、プロセス設計書、運転マニュアルには、数値のみの記載が多く、測定データの科学技術の背景、すなわち“Know-Why”が残っていない。

特に、酸化反応プロセスが関係する分野は、完成度も高いが、技術背景が整理・継承されていない可能性もあり、最初のテーマとして取り上げた。

6.2.1 可燃性ガスおよび蒸気の燃焼限界の既往の研究

第 2 章の物質区分は、D1-1（燃焼限界内組成）と D2-14（燃焼限界外組成）に該当する。燃焼限界の定量化に関する研究の歴史の一端を Burges と Wheeler の 1911 年の論文から知ることができる¹⁶⁾。

- ・ 1816 年：燃焼限界測定は炭鉱ガスと空気の混合ガスにローソク火炎を点

火とし限界値の定量化を試行

- ・ 1876 年：密閉容器中で電気スパークを着火源として炭鉱ガスの燃焼限界を測定
- ・ 1898 年：Le Chatelier が混合物の下限界の推定
- ・ 1911 年：Dr. Perman は白熱させた白金線を着火源として、爆発の有無を U 字型の水銀柱の変動値による決定法を提案

なお、Burgess と Wheeler は、これらの情報をもとに直径 16 cm (2L) の球形容器を用いて中心着火方式 (3 mm 径の白金線電極、電気スパーク) によりメタン、エタン、プロパン、n-ブタン、n-ペンタンの燃焼限界を測定し、燃焼下限界 L (vol%) と燃焼熱 C (kcal/mol) と以下の関係が存在すると報告した。

$$L/C=K$$

この経験則は、のちに Zabetakis ほかによって修正され Burgess – Wheeler 則として知られ^{3)、4)}、燃焼限界の推算や燃焼式可燃性ガスの検知管に応用されている¹⁷⁾。

1951 年には Zabetakis ほか恒温槽に試験装置をおさめ、室温から 500F (260°C) までの炭化水素類の燃焼限界を測定する装置を発表した^{18),19)}。米国の燃焼限界を決定する標準的な試験装置とされている。

この試験装置の概要は、以下のとおりである。

- ・ 燃焼筒：内径 19 インチ (約 570 mm)、高さ 48 インチ (約 145 mm) の石英ガラス製
- ・ 着火源：底部より 3 インチ (75 mm) の位置に白金線 20 ゲージ (直径 0.81 mm)、電極の間隙 1/4 インチ (6.4 mm)、出力 1.5kV ネオントランスを電圧 50~70V に落とした交流スパーク
- ・ 恒温槽：容積 268ft³ (7.6m³)、室温~500F (260°C) 範囲をファンで強制的にかくはんし、精度 0.02°C 以内で制御
- ・ ガス調製：流通法式、流通時間 30~60 分
- ・ 判定：火炎が容器の 2/3 以上の伝播を「爆発」、スパーク周辺のみを「不爆」

欧州では、1984 年に Berthold (ドイツ BASF) , Grever (ドイツ Hoechst) ほかにより標準燃焼限界の測定装置が発表された²⁰⁾。この試験装置は、内径 60 mm、長さ 30 cm のガラス製円筒容器と高圧パルス (15kV、0.2-0.5sec.) からなる装置であり、国連危険物輸送の判定試験マニュアルのクラス 2 の引火性高圧ガスの判定試験の基本装置として採用されている^{21),22)}。

6.2.2 安全設計データを得るための既往の研究

以下に燃焼限界の測定法に関する研究例を述べる。

(1) 高温、加圧下

代表例を表 6.1 に示す。

表 6.1 高温、加圧下の燃焼限界

著者	試験目的、結果	測定条件	装置	
			燃焼容器	点火源
内藤ほか ²³⁾	メタン - 空気 - 水蒸気混合気系変性 反応プロセスの燃焼上限値測定 上限値は温度、圧力影響が大きい 600℃付近から自動酸化が起こる	100-400℃ 0-1MPaG	75 mm φ 500 mm H sus 製	0.6 mm ニコロム 加熱線
Scott ほか ²⁴⁾	エチレン - 空気 - 窒素混合気系の燃 焼上限値 U と点火源エネルギー E _i との関係を検討 $U=12.21\log E_i+0.312P+40.9$	室温 1.76-7.03MPa	51 mm φ 356 mm H sus 製	白金溶断に よる綿火薬 炎
内藤ほか ²⁵⁾	OC 法 1,2EDC 化反応系の資料とし てエチレン - 空気 - 窒素混合気系の 燃焼限界と温度、圧力の影響を検討 高温加圧では燃焼上限値が拡大	室温-200℃ 0-1MPaG	内 75 mm φ 500 mm H sus 製	0.6 mm ニコロム 加熱線
橋口ほか ²⁶⁾	エチレン酸化プロセスの基礎資料と して、エチレン - 酸素 - 窒素混合ガ ス系燃焼限界に及ぼす圧力の影響を 検討 酸素中上限値は最大 95%まで拡大	25℃、100℃ 0-MPaG	100 mm φ 150 mm H sus 製	2cm×3 mm P _t 線を 0.7 秒間で溶断 20J
Zakaznov ほ か ²⁷⁾	プロピレン - 酸素混合気系の燃焼上 限値と温度・圧力の影響を検討 圧力の影響： $\varepsilon = -d\log \alpha_{\min}/d\log P$ 温度の影響： $\Psi = -d\log \alpha_{\min}/d\log T$ α_{\min} ：上限値を満たす酸化剤の過剰 量	20,180, 230℃ 0,0.5,0.1 MPa	160mm φ 球形 sus 製	0.2 mm×10 mmニクロム 線を 127v で溶断

このほかに高温・加圧下のエチレンの燃焼限界に関する検討例として、Craven ほか²⁸⁾、池上ほか²⁹⁾がある。さらに、高密度ポリエチレン製造の異常反応対策として、最大 500MPaG までの研究事例がある³⁰⁾⁻³²⁾。

エチレンのような分解爆発性を有する物質の燃焼限界は、点火エネルギーの大きさが影響する。アセチレン、プロピレン、酸化エチレン、ブタジエンなどの吸熱性物質の燃焼限界の定量化に際しては、プロセス状況に合致した点火源

(電気火花、コイル状加熱線、溶断火炎、綿火薬)の選択が重要となる。

(2) 線速度

系内の線速度の変動は乱流度や管壁による冷却、点火源の形態などの因子が影響しあい、燃焼範囲が変化するケースがある。酸化プロセス設計に際しては、状況に応じて検討を必要とするケースもある。表 6.2 に検討例を示す。

表 6.2 燃焼限界に与える線速度の影響

著者	試験目的、結果	測定条件	装置	
			燃焼容器	点火源
Starkman ほか ³³⁾	プロパン - 空気混合気系を中心に燃焼限界と線速度の関係を検討、下限界は狭くなり、上限界 70fps(21.3m/s)までは拡大し、以降、減少傾向にあるが、試験最大 200fps (61m/s) でも燃焼領域がある	室温 <0.1MPa	10 mm φ 耐熱 ガラス製	交流スパーク、 W 電極
Palmer ほか ³⁴⁾	プロパン - 空気混合気系の燃焼限界に与える線速度の影響を最大 58.7m/s ま で観察 下限界は、線速度の影響を受けない 上限界は、52-155cm/s の領域で静止系 (7.75vol%) より 1.25 ポイント拡大	室温 大気圧	64 mm φ 1128 mm L 耐熱 ガラス製	コンスタン加熱線
Meszaros ほか ³⁵⁾	ホルムアルデヒド製造研究時にメタノール蒸発器と反応器間での爆発事故に注目し、燃焼限界と線速度(0.8-3.2m/s)の関係を検討 下限界はわずかに 0.8 ポイント上昇(4.4 →5.2vol%) 上限界は 4.3 ポイント (34.3 →38.6vol%) 上昇 その他に酸素濃度の影響を検討	40-46℃ 大気圧	記載なし	記載なし

(3) 固体充てん物

設備間の配管やダクトの燃焼火炎の伝播を阻止するいわゆるフレイムアレスタの効果について Palmer の研究が有名である³⁶⁾。

固定層および流動層反応器内の酸化触媒を含む固体粒子と燃焼限界および消炎効果に関する研究例の多くは公開されていないが、酸化反応器の設計に際し

て重要な要素である。事例を以下に記述する。

(ア) 固定層

1968年井上ほかは、プロピレンから接触空気酸化による合成研究に関連して、反応原料のプロピレンと反応生成物のアクロレインー空気ー水蒸気混合系の燃焼範囲に与える固体の充てん物の影響を調べている³⁷⁾。常圧、300–400℃に加熱した燃焼管（内径 26 mm、高さ 700 mm）の上部に火花放電を点火源とし、固体の充てん物は、1.4–2.1 mmのガラス玉と触媒担体の 6–8mesh SiO_2 を用いている。

SiO_2 を充てんした燃焼管中では、火炎が伝わらない。また燃焼上限界値は、見掛け上のガス容積と比例関係があるが、下限界値は影響ないと報告している。

多管式固定層の酸化反応器内の着火・燃焼危険性に関する公開事例として、1997年化学工学会関西支部セミナー資料に岩国静也がオキシクロリネーション法による塩化ビニルモノマー製造の安全対策がある³⁸⁾。

多管式の酸化反応器は、円筒状のシェル内に固体触媒を充てした数百本の単管（内径が数 cm）をシェル中軸と平行に設置し、亜硝酸ナトリウムや硝酸カリウムなどの熔融塩を熱媒として用いる。

経年劣化から触媒成型物が破碎・微粒子化し、反応管内の抵抗を増加させ、混合ガスの速度の低下による徐熱の不良から触媒層温度が上昇し、反応速度がさらに上昇という“悪魔のサイクル”に陥り、反応管が赤熱化し、ホットスポットを形成する。反応混合ガスの着火が起こっても反応管のながれ方向へ火炎は伝わらない。この状態を放置するとホットスポットが反応管上部に上昇し、原料の気化器から反応器空間部の可燃性混合気の着火源となるハザード要素がある。

混合器から多管触媒層までの空間が燃焼限界に近い組成比で運転しているプラントもある。濃度制御の失敗から燃焼限界に入る可能性があり、ホットスポット生成と組成制御の失敗が重なると着火・爆発するハザードがある。

事件事例としては、ナフタレンの空気酸化反応によりナフトキノン、無水フタル酸製造プラントがある^{39),40)}。原料は変更されているが、空気酸化反応によりナフトキノン、無水フタル酸製造プラントは現在も稼働している。例示した2件事故の年代と現在の予防策とは、組成、点火源管理、さらに放圧対策の技術のレベルは数段向上し、最悪でも外部に影響をあたえるような爆発事故には至らない設計になっている。

(イ) 流動層型

流動層酸化反応プロセスに関する研究例として 1969年 Howard が発表した

数種類のアルミナ系の粉末（48－100 メッシュ）の存在下のエチレン－酸素－窒素混合気系の燃焼限界に関する論文がある⁴¹⁾。線速度が増加すると流動槽内の気泡サイズが大きくなり、固体粒子による冷却効果が減少するため燃焼組成範囲が増加し、メッシュが大きく（粒径が小さく）なると流動が均一化し、気泡も小さくなり火炎が伝わりにくくなると報告している。

多管式固定触媒層の酸化反応では、原料の可燃性蒸気と酸化性ガスとの混合部と反応器上部間の組成管理が重要であるが、流動触媒層型の酸化反応では、混合部が触媒層にあるため、燃焼および爆発の危険性がない⁴²⁾。

6.2.3 新規物質および混合物質の着火燃焼性評価に関する研究

筆者らは、1980 年中中期に半導体など新素材の開発事業に対応して、新規ガスおよび混合ガスの燃焼特性および着火性や燃焼性を評価する装置を作成した。装置概要を図 6.1 に示す^{43),44)}。

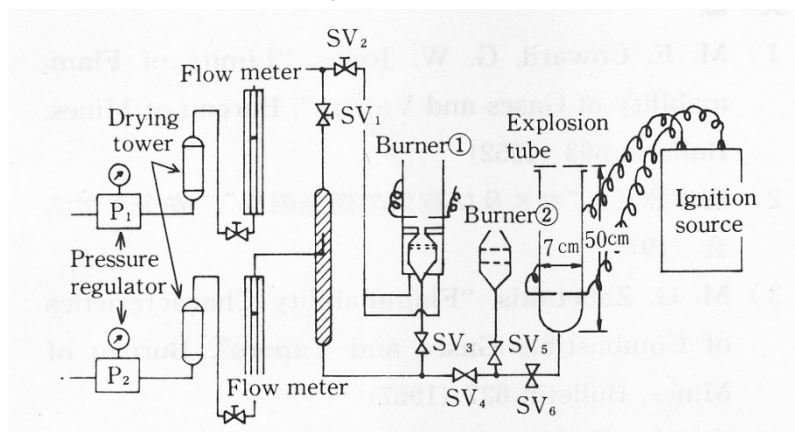


図 6.1 新規ガス状物質および混合ガスの着火性、燃焼爆発性試験装置^{43),44)}

各ガス成分を 1 mm 径のガラスビーズを充てんした予混合器を通して燃焼器に供給した。燃焼器はステンレス製バーナーとガラス製燃焼管から構成されている。図中①の 2 重円筒バーナーは、秋田が国連危険物輸送の可燃性ガスの新規物質の可燃性のスクリーニング法として提案したものである⁴⁵⁾。燃焼器②は燃焼速度 S_u を実験的に求めるバーナーである。

$$S_u = V \sin \alpha$$

ここで、 V は円筒内予混合気の線速度 cm/SEC、 α は内炎の局所傾き角である。

耐熱ガラス製燃焼管は、タイプ a 内径 75 mm ϕ 、長さ 500 mm とタイプ b 長さ 200 mm の 2 タイプで構成している。

タイプ a は、大気圧下の燃焼限界および発火エネルギー測定に供するもので、燃焼管フランジ部の中心に 5 mm 径の穴をあけたろ紙をおき、その上を 5 mm の厚

さのゴムリングで抑え、着火時の発生圧力を放散している。

燃焼の有無は、着火後の火炎が上部に伝わったか否かで判定する。タイプ b は、53kPa (400 mm Hg) から 5.3KPa (40 mm Hg) までの減圧下の燃焼限界を測定する装置である。試験では、燃焼管上部のフランジをすりガラス状にして真空装置関係に用いられるグリースを塗り、10 mmのメタクリル樹脂板をかぶせる。着火・燃焼の有無は、協和電業社製の圧力変換器を用い、試験圧力の変化率 (>10%) から決定した。

点火源は 1.6 kV のネオントランスの交流放電と 2 種類の単一火花放電装置を用いた。点火源②はコンデンサーからの単純放電を得る直流高圧発生装置 (山菱電気(株)製) である。放電電圧が 4 kV で、10mJ、100mJ、1 J の 3 エネルギー条件が出るように設計されている。詳細な発火エネルギーを得るには、付加電圧とコンデンサー容量を変え、放電エネルギー E_i は、放電時の電圧 V とコンデンサー容量 C から以下の計算式より求める。

$$E_i = 1/2 \times CV^2$$

点火源③は、放電時の電圧・電流および時間が変えられる可変型発火エネルギー測定装置 (東北電子産業(株)製) である。放電エネルギー $E_i = [\text{電圧}] \times [\text{電流}] \times [\text{放電時間}]$ から算出した。なお、後年この放電エネルギーの算出は、自動算出方式に変更した。

新規ガスおよび混合ガスの着火・燃焼性の分析装置としての有効性の評価はアンモニア - 空気系混合気を用いた⁴²⁾。

大気流出時の危険性は、バーナー法の燃焼器①により着火しやすさを、燃焼器②では、着火後の火炎の安定性を評価した。着火性の評価は秋田案では、10 mJ のコンデンサーからの直接放電火花を点火源としていた⁴⁵⁾。

点火源 10mJ では着火せず、110mJ より大きいと着火したが、火炎はすべてそのまま下流にながれ、ノズルバーナーには定着する条件は見いだされずアンモニア漏えいによる火災危険性が低いことを示した。

アンモニアは国連危険物輸送指令 (通称、オレンジブック) では、毒性ガスに指定されていることに対応し、この装置が新規物質の漏えい時の火災危険性に対して有効なツールになり得ることを証明した。

一方、廃水タンクなどの密閉設備内では爆発事故事例もあり、閉空間のアンモニア - 空気混合ガスを非着火物質として扱うことは問題がある。閉空間の着火・燃焼爆発性は、ガラス製の燃焼筒で点火エネルギーとアンモニア濃度との関係から評価した。試験結果は、図 6.2 に示す点火方式により燃焼範囲が大きく異なった。本研究までは、最小発火エネルギー 100mJ 以上とされアンモニアは着火しにくいガスとされていたが⁴⁶⁾、放電の方式により 7.5mJ まで小さくなり、閉空間での燃焼爆発の危険性が高いことを明らかにし、新規ガスの使用環境に

おける点火源が規定されないケースでは、点火条件を変えることができる本装置が有効であった。

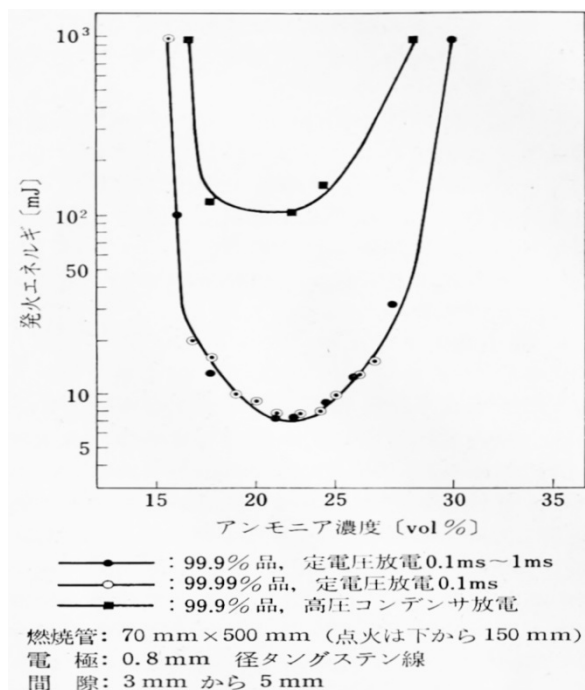


図 6.2 アンモニア—空気混合ガス系の最小発火エネルギー (25℃、常圧) ⁴³⁾

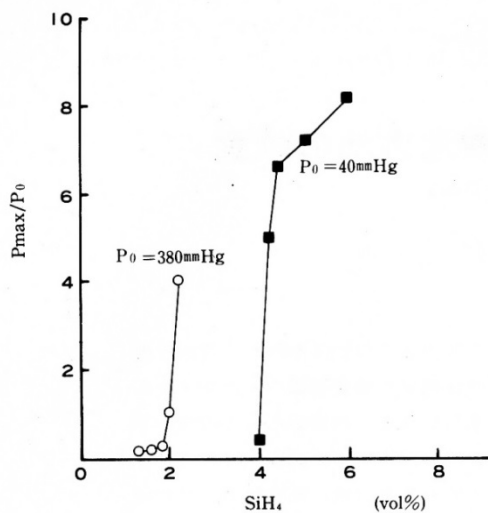


図 6.3 SiH_4 — N_2O 混合ガス系下限界 ⁴⁴⁾

薄膜製造設備内における使用ガスの燃焼爆発性の評価の一環として、 SiH_4 — N_2O 混合ガス系の燃焼限界組成と圧力の関係を調べた結果を図 6.3 に示す ⁴⁴⁾。

380mmHg (50.6kPa)、 SiH_4 濃度 2vol%を超えると点火直後に耐圧ガラス製

燃焼筒が粉々になった。原因は、酸化反応に誘導されて N_2O の分解爆発が起こったと推定した。また、使用条件に該当した圧力 40 mm Hg (5.3kPa) においても燃焼範囲をもつため、Ar や He による希釈が必要と判定した。

6.2.4 工業化実施例

著者らは、酸化プラントの自社技術のさらなる深化(安全性と経済性とのバランス)に必要なツールとして高温、高圧下の試験装置を作成した。試験条件が 1MPa をこえるケースもあり、高圧ガス取締法に適合する燃焼限界試験装置として日本国内では初の旧通商産業省（現在の経済産業省）大臣から特別認定を受けた装置である⁴⁷⁾。

この装置を用いた実施例としては、炭素数 4 以上の脂肪族炭化水素のバナジウム-リン系複合触媒を用いた気相酸化反応により無水マレイン酸を安全かつ経済的に製造する方法を提案した特許がある^{42),48),49)}。

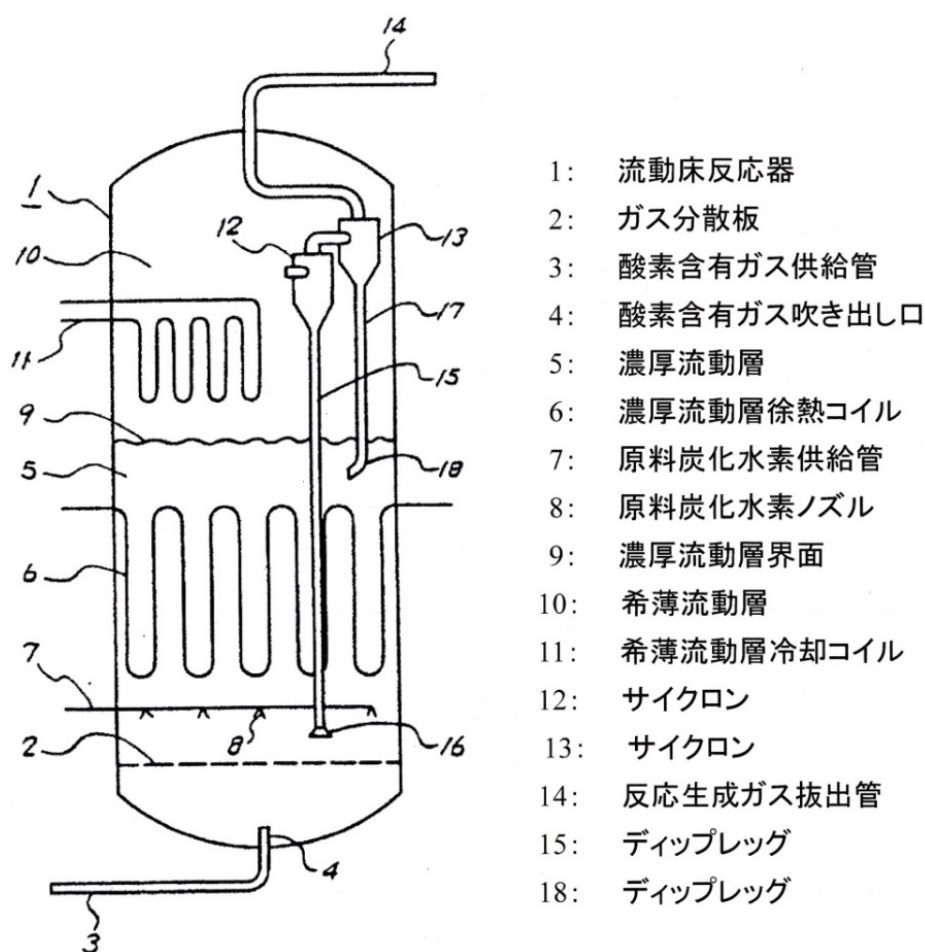


図 6.4 流動床反応器⁴²⁾

図 6.4 に反応器の概略を示す。公開特許公報（A）平 2-1930⁴²⁾と特開 2001-39966⁴⁸⁾、着火・燃焼による爆発危険性が問題となる反応器の気相部（図 6.4 ⑩希薄流動層）を対象としている。物質区分は、D2-4 に該当する。

温度、圧力を変えた運転条件の生成ガスをメイクアップし、未反応 C 4 原料、生成物の無水マレイン酸、一酸化炭素からなる混合可燃物と酸素、窒素、水蒸気、炭酸ガスの濃度比を変え、異なる反応条件における反応生成ガス・蒸気の燃焼上限界を測定した。

残酸素濃度と燃焼上限当量比を算出する実験式を作成し、安全性および経済性を満たす運転管理係数 F を策定した。

$$F = F_L - F_R > 0 \quad (1)$$

$$F_L = C / C_T / C_O \quad (2)$$

$$F_R = 2.319 \times 10^{-5} \times T^2 - 1.688 \times 10^{-2} \times T + 3.288 + (P - 0.15) \times 0.3 \quad (3)$$

F_L は反応生成ガス組成の関数とし、 C は反応生成ガス中の可燃物濃度 (vol%)、 C_O は残余ガス中の酸素ガス濃度 (vol%)、 C_T は量論可燃ガス濃度 (vol%) である。 F_R は反応生成ガスの限界当量比と温度、圧力の関数、 T は、反応生成ガスの温度 (°C)、 P は反応圧力 (MPa) ある。

生成ガスの組成成分結果から安全率を算出し、必要によって希薄層に設置してある冷却設備により温度を調整し、安全を確保した ($F > 0$) 上で、無水マレイン酸の収率を最大に保つ効率的な製造方法を提供するための特許である。

実験式の精度はパイロット試験設備の実ガスの点火試験によって検証した。表 6.3 に点火実験の実施例を示す。管理指数と点火結果はよく一致している。

F_L の変動要素については、第 2 章の最悪事象の原因遡及分析を行っているが、分析結果は公開されていない。最悪シナリオに生成ガス組成の急激な変動要因はなく、触媒の希薄層の温度を中心としたオンタイムに近い運転管理法を確立し、現在も無事故で稼働中である。

表 6.3 実施例 48)

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
・無水マレイン酸	vol%	1.73	1.75	1.77	1.79	1.81	1.83	1.77
・n-ブタン	vol%	0.72	0.73	0.74	0.43	0.44	0.44	0.74
・一酸化炭素	vol%	2.80	2.83	2.86	3.09	3.12	3.16	2.86
・酸素	vol%	6.73	6.56	6.39	5.84	5.66	5.48	6.39
・水蒸気	vol%	16.70	16.88	17.06	17.71	17.91	18.10	17.06
・窒素	vol%	71.32	71.25	71.18	71.14	71.08	17.06	71.18
温度度	℃	400	400	400	420	420	420	420
圧力	MPaG	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
可燃ガス濃度 C	vol%	5.25	5.31	5.37	5.31	5.37	5.43	5.37
酸素濃度 Co	vol%	7.10	6.93	6.75	6.17	5.98	5.79	6.75
量論可燃ガス濃度 Cr	vol%	3.20	3.12	3.04	3.26	3.16	3.07	3.04
式(1)の FL		0.231	0.245	0.261	0.264	0.284	0.305	0.261
式(2)の FR		0.246	0.246	0.246	0.289	0.289	0.289	0.289
FL-FR		-0.015	-0.001	0.015	-0.005	-0.005	0.016	-0.028
点火結果		爆発	爆発	不爆	爆発	爆発	不爆	爆発
想定反応フィード組成と反応成績								
・n-ブタン濃度	vol%	3.75	3.80	3.85	3.64	3.69	3.74	3.85
・n-ブタン転化率	%	80.0	80.0	80.0	87.7	87.7	87.7	80.0
・無水マレイン酸収率	%	48.0	48.0	48.0	51.2	51.2	51.2	48.0
・CO/CO ₂ 比		1.530	1.530	1.530	1.532	1.532	1.532	1.532

6.3 可燃性液体の引火性

可燃性液体の引火性に関する技術情報は、多くの成書に記載されている。比較的、新しい成書としては、長谷川の“危険物の安全”がある⁵⁰⁾。

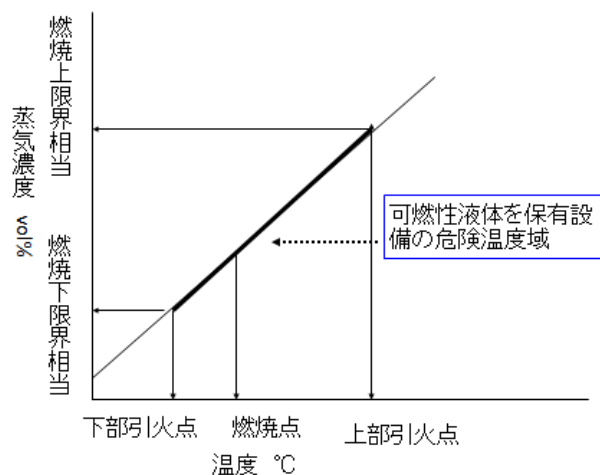


図 6.5 引火点と燃焼限界との相関⁵¹⁾

引火温度の限界と燃焼限界とは、図 6.5 に示す関係がある。引火点は、大気圧、または設備内圧力によって変化する。物質区分は、D2-5 に該当する。本節は、安全工学実験講座のテーマとしていた①試験器間の引火点の相違の確認と②実プロセスで起こしそうな引火事故シナリオの検証実験について述べる。

6.3.1 引火点試験器の検討⁵²⁾

日本工業規格（JIS）引火点器の違いと飽和式の引火点装置により得た引火点の対比を行った。飽和式は、上部引火温度を測定し、燃焼限界との対比も検討目的にした。

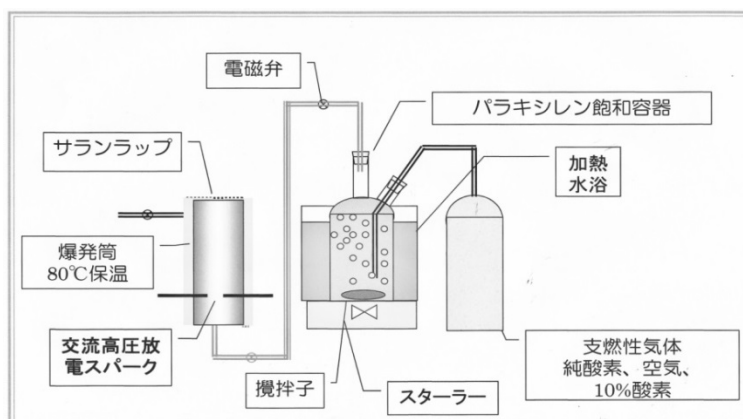


図 6.6 可燃性蒸気飽和型着火型試験装置-1⁵²⁾

パラキシレンを試験体とした。なお、パラキシレンの燃焼限界は 1.1-7.0vol%、大気圧 1atm の引火点は、27℃（タグ密閉式）である。試験装置は以下の 3 機種を用いた。試験器 3 の概要を図 6.6 に示す。

- ① 試験器 1：タグ密閉式引火点試験
- ② 試験器 2：クリーブランド開放式
- ③ 試験器 3：可燃性蒸飽和型着火型試験器

表 6.4 キシレン-空気の引火性試験結果 大気圧 943hPa

温度 ℃	蒸気圧 hPa	組成 Vol%	当量比	試験結果			計算値
				試験器 1	試験器 2	試験器 3	限界
21	6.91	0.97	0.26	非引火		非着火	
22	7.34	1.04	0.28	非引火		非着火	
23	7.79	1.10	0.30	非引火		着火	下限界
24	8.26	1.16	0.31	非引火			
25	8.75	1.23	0.33	非引火			
26	9.27	1.31	0.35	引火	非引火		
34	14.7	2.04	0.55		非引火		
36	16.1	2.27	0.61		引火		
38	17.9	2.52	0.68		引火		
40	19.8	2.8	0.76		燃焼		
45.5	26.2	3.7	1.00				
50	32.5	4.6	1.24				
59.4	49.6	7.0	1.89				上限界
60	51.4	7.3	1.96				
65	63.9	9.0	2.43				

燃焼管は、内径 50 mm φ、長さ 500 mm の肉厚のポリアクリル製である。燃焼管と混合気の導入配管はテープヒータにより 80℃ に保温した。点火源は、初期電圧 15kV、20mA のネオントランスを用い、放電時間を 1 秒間とした。

試験結果を表 6.4 にまとめた。消防法危険物第 4 類の標準試験として採用されているタグ密閉式とクリーブランド開放式の試験データとの違いは、気相部の可燃性蒸気の濃度分布の影響が大きい。キシレンの下部引火温度は下記の式により算出した。蒸気圧は、大江のソフトによる計算値を用いた⁵³⁾。

$$\text{燃焼下限蒸気濃度 } P_{\text{XL}} = 0.011 \times 943 \text{ hPa} = 9.43 \text{ hPa} \quad (1)$$

$$\text{燃焼下限蒸気濃度 } P_{\text{XL}} = 0.07 \times 943 \text{ hPa} = 9.43 \text{ hPa} \quad (2)$$

飽和型着火試験の下部引火温度は、燃焼下限界から算出値とよく一致してい

るが、上部引火温度は、燃焼上限界から算出値より高い温度でも着火した。これは燃焼管の保温に問題があったと考えられる。Zabetakis ほか^{16)・17)}が用いたような恒温槽に燃焼管部を保持することで問題は解決する。

可燃性液体の燃焼・爆発対策の一環として、下部引火点を基準値とする場合は、可燃性蒸気飽和型の試験装置のデータが有効である。

6.3.2 可燃性液体を扱うプロセスの安全対策に関する検討⁵⁴⁾

気液平衡によって気相部の燃焼・爆発性が左右されるプロセスは、可燃性蒸気が発生する設備から冷却、排ガス処理設備までの温度管理が重要である。

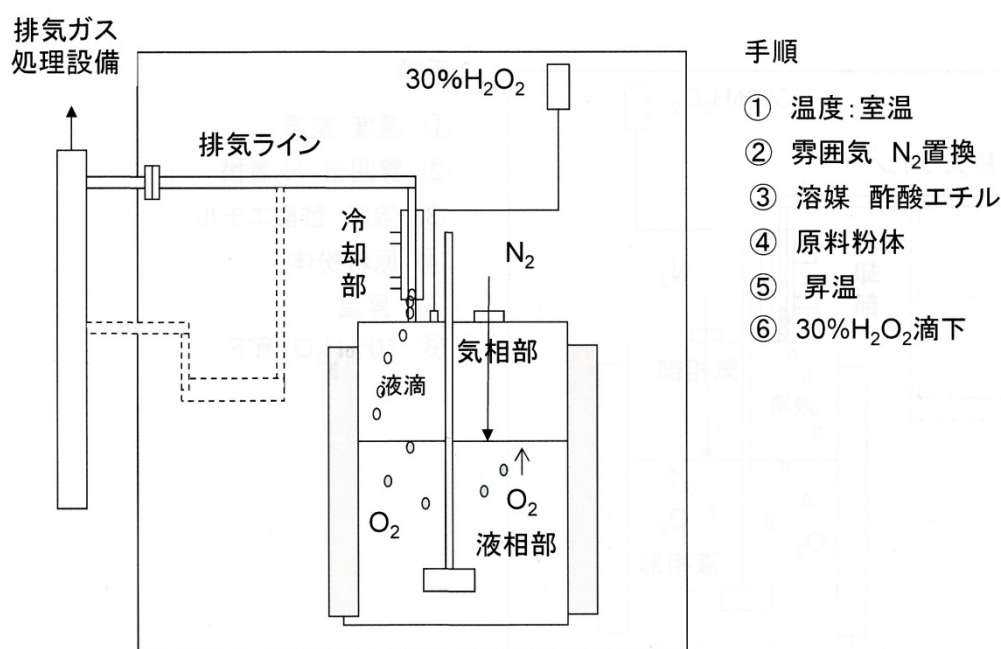


図 6.7 過酸化水素を用いた液相酸化反応モデル

図 6.7 は、過酸化水素を用いた液相酸化反応をモデルとした例である。気相部の酢酸エチル - 酸素 - 窒素系混合ガスの燃焼危険性 (区分 2.6) に焦点をあてる。過酸化水素を用いた液相酸化反応では、副反応として酸素ガスが生成する。このため、反応器から排ガス処理系に至る配管の燃焼爆発予防に窒素ガスを導入する必要がある。図 6.8 は、気液平衡状態の設備の引火・爆発ルートである。

最悪シナリオは、過酸化水素の過剰滴下 (マニュアル違反、または設計ミス) と希釈用の窒素ガス供給系の異常が加わり、さらに系内の酸素濃度の管理を怠ったケースである。

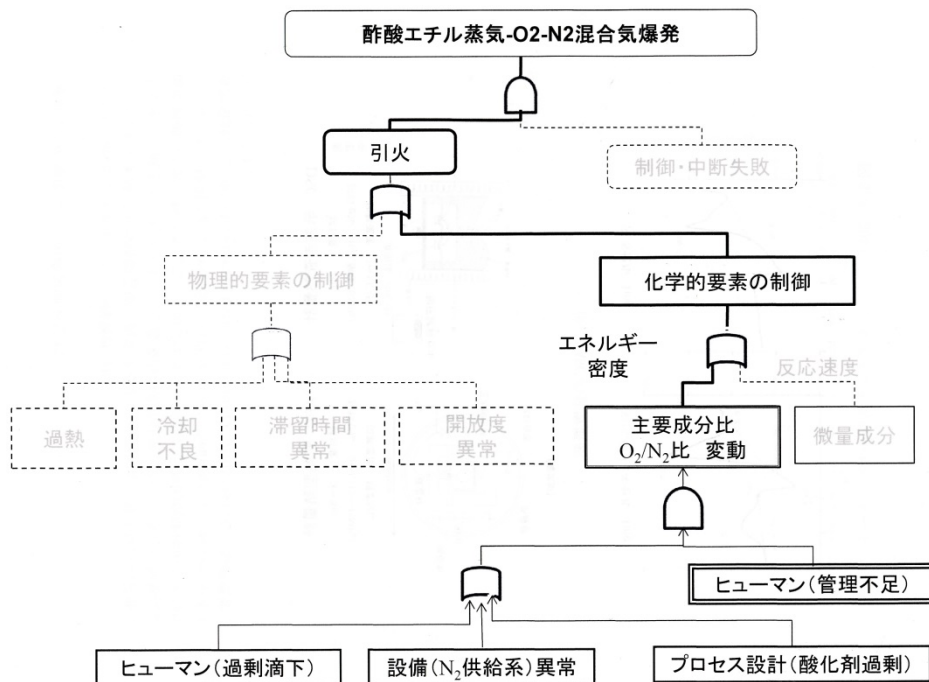


図 6.8 気液平衡状態の設備の引火・爆発ルート

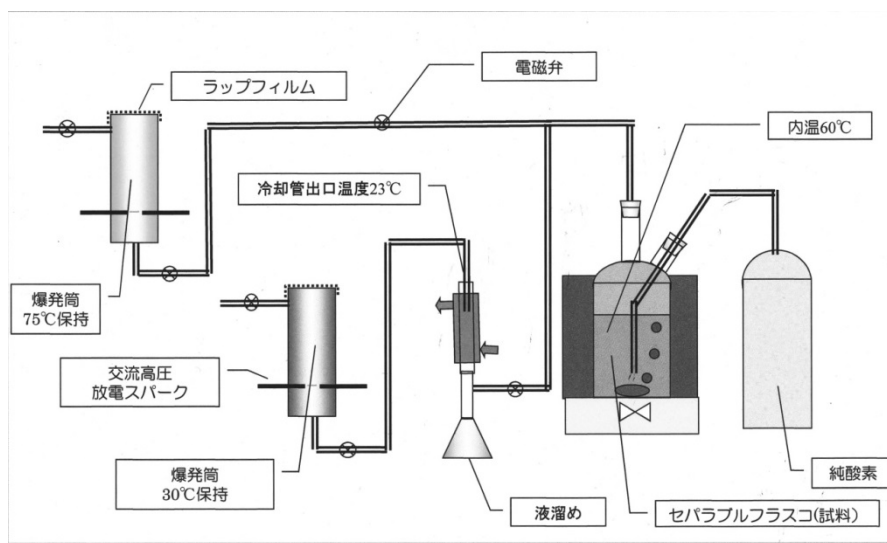


図 6.9 飽和可燃性蒸気の着火試験装置-2⁵⁴⁾

第 12 回安全工学実験講座では、この最悪シナリオを反応器の気相部と冷却系以降の排ガス処理系にあてはめた検証実験を行った⁵⁴⁾。

図 6.9 は、実験装置である。反応器に見立てた飽和器 (60℃) に純酸素ガスをバブリングさせ、酢酸エチル飽和蒸気-酸素系混合ガスを反応器気相部に相当する燃焼管 (凝縮防止のため 75℃保温) と 23℃に冷却したガスを別の燃焼管 (凝

縮防止のため 30℃保温) に導入した。燃焼管は、直径 50 mm ϕ 、高さ 500 mm のアクリル製である。燃焼管上部は、空気の進入防止のため、薄いフィルムで覆った。表 6.5 に実験結果を示す。

表 6.5 酢酸エチル飽和蒸気-酸素系の着火・爆発性試験

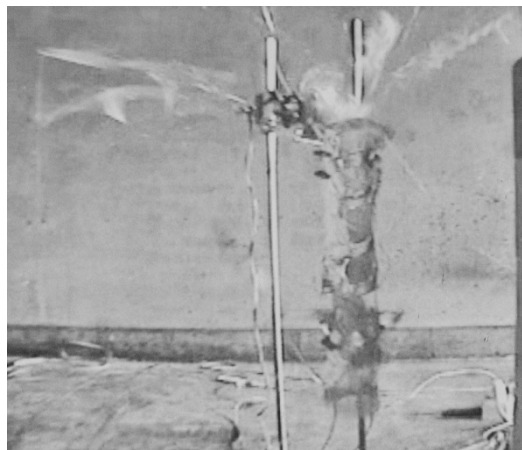
大気圧 950hPa

飽和温度 ℃	換算蒸気濃度 vol%	雰囲気	着火の有無
60 (反応器気相部想定)	59.3	酸素	非着火
23 (冷却管の出口想定)	12.3	酸素	着火・爆発

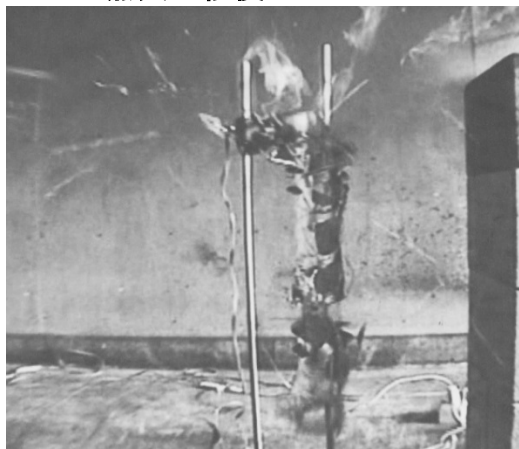
点火前



点火 1 秒後



点火 2 秒後



点火試験後

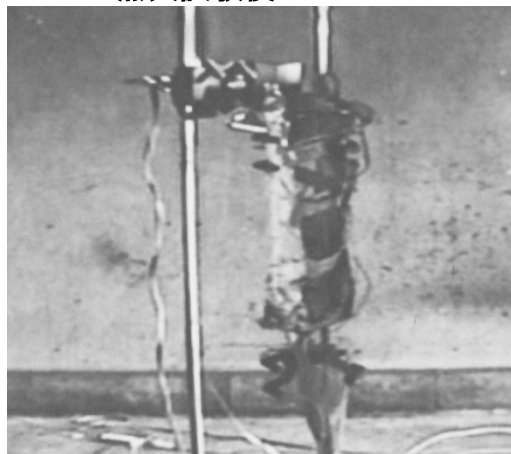


図 6.10 23℃、冷却出口混合気の着火・爆発状況

60℃の反応器気相部に相当する混合気は着火せず、純酸素系の上部引火点をこえていた。23℃に冷却された酢酸エチル-酸素混合気は、着火直後に轟音を発してアクリル製の燃焼管は、点火源の上方 5 cmから下部まで完全に破壊した。図 6.10 に動画の一部を示す。薄いフィルムを軽にかぶせた程度の密閉度であっても、想像以上の破壊現象を示した。

反応器上部の器壁は、触媒を含む飛沫が乾燥した堆積物の“蓄熱ホットスポット型”の着火源が考えられる。高温ほど、ホットスポットの生成確率は高まるが、逆に酢酸エチル-酸素混合気は、燃焼上限界を越しており、着火危険性がないことを示すケースである。雰囲気の不活性化（窒素置換など）というマニュアル違反でも 60℃の反応器の気相部は、爆発事故が起こらないという油断につながるケースであり、マニュアル違反が、冷却後の排ガス処理系において、致命的な“想定外”？の爆発事故を引き起こす。

爆発予防の“クリティカルパス”は、図 6.8 の“ヒューマン（管理不足）”、すなわち酸素濃度管理である。

6.4 自己発火

自己発火は、物質が電気火花、火炎などの外部からの着火源がない状況下で、発熱反応が進行し、最終的には火炎が発生する現象である。発火は、限界温度と発火に至るまでの誘導期がハザード分析の対象となる。初期の発熱反応は、酸化熱、分解熱、発酵熱が考えられる。熱発火は、熱移動が容易な環境では **Semenov** の理論⁷⁾、また物質移動がない系は **Frank-Kamenetskii** の理論⁷⁾ によって基本的な発火限界式が定義されている。

これらの発火限界理論は、今日でも保安対策の指標として幅広く用いられているが、自己発火特性をプロセス設計に適用する場合、単純な要素の組み合わせでは決定できない。

本節では、可燃性ガスおよび蒸気の自己発火試験装置と自己発火現象の技術情報と、実プロセスへ適用する際の問題点を述べる。

6.4.1 自己発火標準試験

発火しやすさをあらわすパラメータである発火温度と発火遅れ時間を決定する試験法は、1948年に G. S. Scott, G. W. Jones により提案された⁵⁵⁾。電気炉中に 250ml の耐熱ガラス製の三角フラスコを置き、試料を滴下して、火炎の発生の有無から判定し、試験体がガス状の場合は、ドライアイスまたは液体窒素により液化した。172 種の炭化水素化合物の発火温度を測定した。

ASTM は液状石油生成物の自己発火測定の方法として採用した⁵⁶⁾。なお ASTM は 1978 年に発火容器を 200ml の三角フラスコから 500ml 球形に変えている⁵⁷⁾。

標準試験法によって得た発火温度は、消防法危険物第 4 類分類などの物質の発火危険度を評価するパラメータとして使用されている。

特定の化学プロセス設計に自己発火に関する限界設定には、①容器サイズと容器形態（含む、表面積 S /体積 V 比）、②混合ガス組成比、③圧力、④微量成分（加速剤、抑制剤）、⑤容器表面の触媒効果、ガス、蒸気、粉じん、固体などの可燃物の物理的状态が、発火温度と発火遅れ時間に影響をあたえるため、すべてのパラメータの影響を把握することが必須である。以下に、研究例を示す。

6.4.2 スケール効果の検討

Semenov の第 6 章の「連鎖反応の器壁による開始と抑制」に記載されているように、自動酸化および自己発火反応が、器壁の影響を受けることは以前から周知のことである⁵⁸⁾。

シェル社の Slooja は 1960 年に炭化水素の高温酸化反応における自動酸化および自己発火現象についていくつかの研究論文を報告している⁵⁹⁾⁻⁶²⁾。

1964 年に容量が異なる石英ガラス製容器を用いて、自動酸化（原論文では、Pre-flame と表現している）と自己発火温度に対する容器表面積 S と体積 V の影響を報告している⁵⁹⁾。

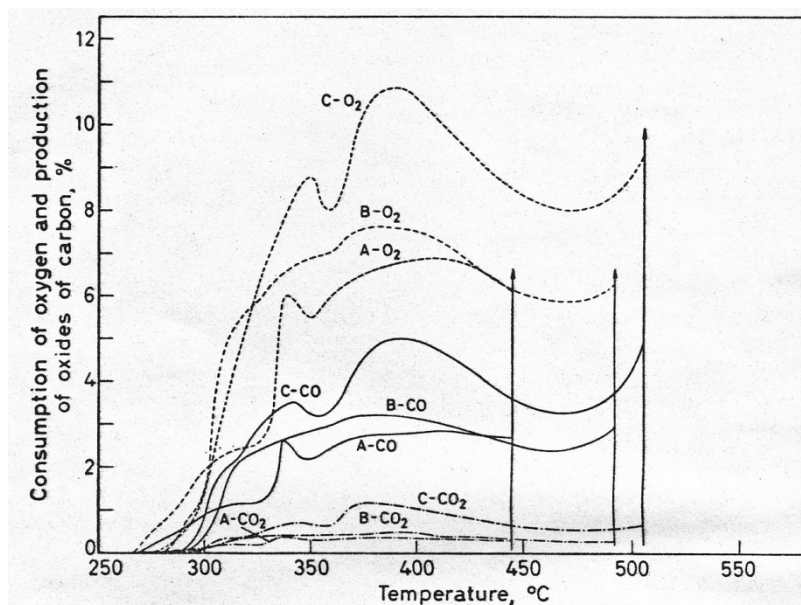


図 6.11 ヘキサン-空気系の自動酸化と S/V の影響⁵⁹⁾

参考例として、図 6.11 に 43ml 石英ガラス製容器中のデータを転載した。図中の A は $S/V=1.4 \text{ cm}^{-1}$ の球形、B は $S/V=2.0 \text{ cm}^{-1}$ の円筒形、C は $S/V=3.3 \text{ cm}^{-1}$ の三角フラスコを示す。A- O_2 、B- O_2 、C- O_2 は酸素消費量示し、-CO と - CO_2

は、一酸化炭素と二酸化炭素の生成量を示している。少量容器では、壁による反応開始と抑制効果の両方に影響している。

3ml という小型容器では、S/V が小さいと最低発火温度は高温側にずれるが、発火遅れ時間と S/V 比は一樣な傾向を示さなかったとも報告している。

1980 年、米国 Loss Prevention vol.13 にクールフレイムと自己発火に関する特集が載った^{63)・66)}。

炭化水素の自己発火温度は、容器容量 10^{15} cm^3 ($10 \times 10^9 \text{ m}^3$) 中では、 75°C に収束すると言われていた⁶⁴⁾。Cofee はベンゼン、アセトン、メタノール、無水イソ酪酸、ペンテン、エーテル類の 6 種類の化合物の発火温度を 35 cm^3 、 200 cm^3 (D-2155)、 1000 cm^3 (D-2883)、 1200 cm^3 のガラス製容器で測定した。

図 6.12 は Beerbower の法則の検証を試みた結果を転載したものである。6 種類の化合物の発火温度は 75°C に収束する傾向があったと報告している⁶³⁾。

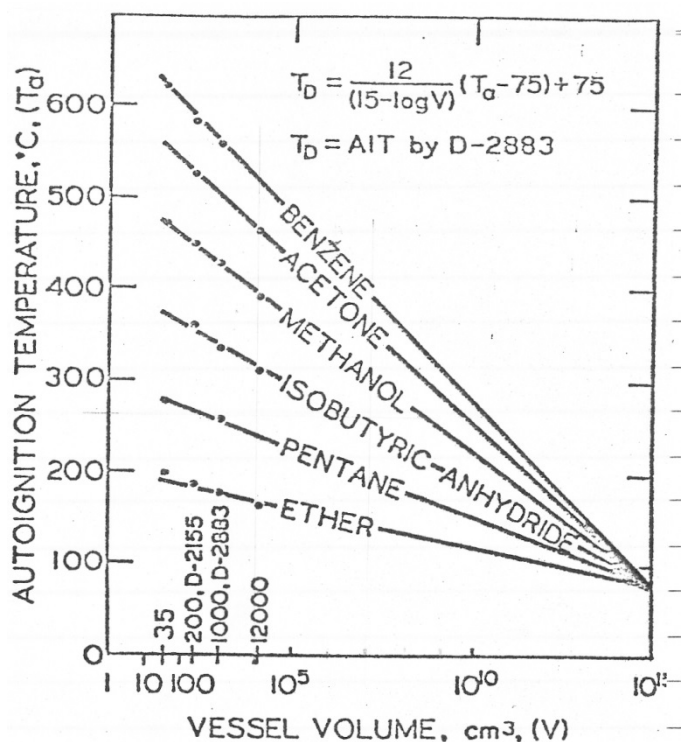


図 6.12 最低発火温度の規模効果⁶³⁾

発火容器壁の影響が小さいケースでは、Beerbower の法則に従った規模効果による発火温度の推算も可能である⁶³⁾。

Afeens と Sheinson は、発火温度がドイツ標準基準とアメリカ標準標とでは、最低温度が $45 \sim 110^\circ\text{C}$ の誤差があるが、発火遅れ時間は、クールフレイム発生時間とホットフレイム発火時間との関係は、図 6.13 に示すように温度に対して

同一線上にのると述べている⁶⁵⁾。

クールフレイム発生も含めた発火遅くれ時間と温度の関係については D'Onofrio がグリコール類の 2 段発火の検討を行い、発火遅れ時間については、Afeens と Sheinson の提案を支持している⁶⁶⁾。また、発火温度と規模効果については、75℃に収束する傾向はないが、規模効果として以下の関係式は成立すると報告している。

$$AIT = m \log V + C$$

以上、ガラスのような表面の反応活性の低い材質であれば、複数の試験容器の発火温度データから算出した自己発火温度を設備のプロセス設計に織り込むことは可能である。

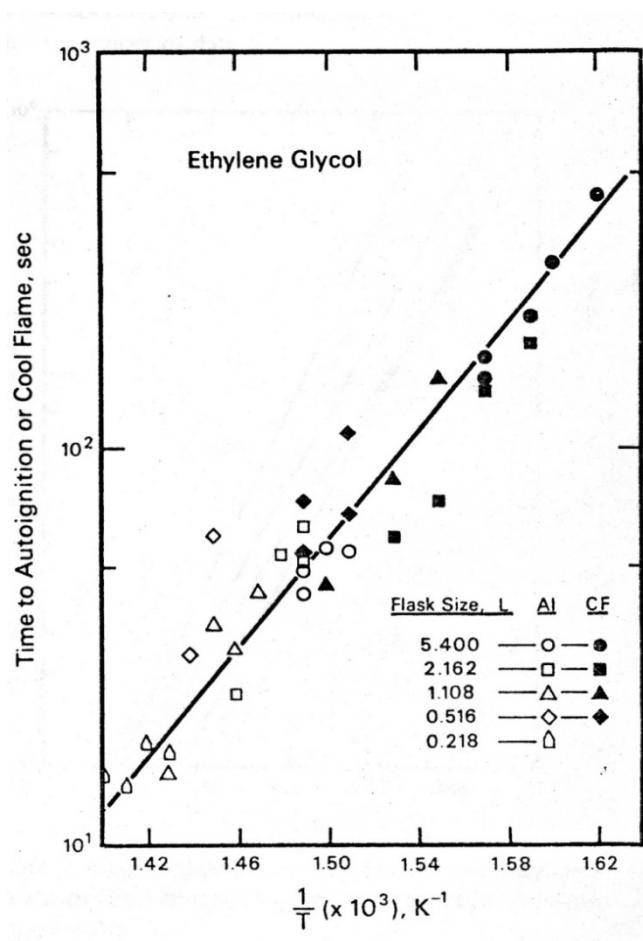


図 6.13 エチレングリコールの発火遅れ時間⁶⁶⁾

6.4.3 発火容器材質の影響

1950 年 White ほかは、アセトアルデヒド - 酸素 - 窒素系混合ガスの発火温度をガラス管およびアルミニウム管中で測定し、表 3.6 に示すように伝熱速度が二

桁も大きいアルミニウム容器の方が低温で発火すると報告している⁶⁷⁾。A. White らは、アセトアルデヒド - 酸素 - 窒素系混合ガスの燃焼限界をガラス製とアルミニウム製の 50.8 (2in) の燃焼管で実施し、燃焼限界に対して影響がないと報告している⁶⁸⁾。

表 6.6 容器材質の影響⁶⁸⁾

	管径 cm		
	2	4	5.1
ガラス	196°C	188°C	188°C
アルミニウム	176°C	—	—

自己発火に関しては、壁からの熱放散より壁表面の化学的効果が大きいケースがあることを意味している。

また、1978 年 Tsjolkovskij らは、常圧下のエチレン - 酸素混合ガス系の自己発火温度を内径 50 mm の鉄製容器とその表面をホウ酸により被服した容器を用いて測定した。両容器とも、酸素濃度に対して W 型の発火温度を示し、未処理容器とホウ酸処理容器とでは後者容器の方が 30~40°C 低くなると報告している⁶⁶⁾。

Baunerle ほかは、メタン-酸素系の加圧下の発火遅れ時間に与える触媒効果を検討した。触媒成分の存在は遅れ時間を短縮化し、算出した活性化エネルギーは、表 6.7 に示すような値を示したと報告している⁷⁰⁾。

表 6.7 メタン高濃度組成の発火遅れ時間 294-363°C

	充てん物				
	KaO	Co-Mo	SiO-Al ₂ O ₃	SiO-MgO	NiO
活性化エネルギー KJmol ⁻¹	527	644	662	727	発火遅れ なし

高温下の酸化反応では、容器材質および器壁付着物が酸化反応速度を促進させるか、または減速させるかの両面の影響をあたえることが明らかとなった。

6.4.4 事例紹介

図 6.14 は、高温・加圧下の反応生成ガスの燃焼上限界を試験した結果の一例である。組成 C は、点火源作動時間 1 秒以内で圧力が上昇し、着火・燃焼現象が起こった。組成 A は、点火直後の圧力変化はなく、「不爆」と判定されるが、38 秒後に圧力上昇が観察された。

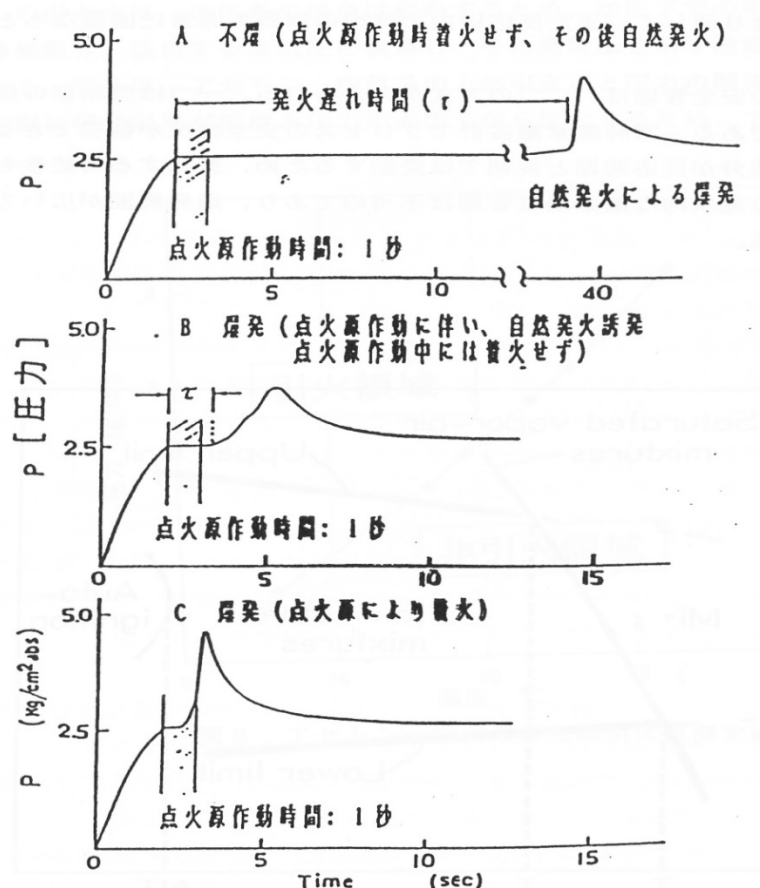


図 6.14 着火爆発と自己発火爆発

これは自己発火による現象である。高温、加圧下にある設備、酸化反応器の気相部や関係配管などは、電気放電スパークで着火・燃焼しない混合ガスも自己発火の危険性がある。

これまでに述べたように自己発火温度および発火遅れ時間をプロセス設計に適用する場合は、可燃物に混在している微量成分、スケール効果に加えて対象設備・機器の材質、触媒などの付着物の反応性をも考慮する必要がある。保安対策としては、最も対処が難しく、複雑な因子をもつハザードである。

6.5 粉じん爆発

1785 年イタリア、トリノの製粉工場で小麦の微粉末の粉じん雲による爆発事故があった。当時は可燃性ガスを含まない物質が爆発をおこしたとは認識されていなかった¹³⁾。この時代、炭鉱の爆発事故はあったが、原因は噴出ガスの着火によるものと認識されていた。

粉じん爆発に関する研究は、この事故から 100 年後に、採炭事業の防災の一環として始まった。1960 年 Henry ほかは、粉じん爆発性の試験装置の標準化および危険性評価に関連した安全物性と危険度指数に関する基本概念が確立した¹¹⁾。米国鉱山局からは、粉じん爆発に関する報告書が多くだされている。古くは 1973 年 Palmer の著書 *Dust Explosion and Fires* がある。これらは、粉じん爆発の研究の発展の理解には貴重な書籍である¹³⁾。日本では、(社)日本粉体工業会粉じん爆発委員会が編集した書籍がある^{14), 15)}。個別の粉じんの爆発特性データ以外は、上記の書籍から基本プロセスに必要な予防策や爆発防止策に関する情報を得ることができる。

防災に必要なデータのなかで、粉じん雲の爆発性と可燃性ガスおよび蒸気との大きな違いは、最小発火エネルギーが可燃性ガスおよび蒸気に比べると、100 倍をこえるところにある。

本節は、粉じん雲の爆発予防策の根幹をなしている発火性に関する研究例を中心に粉体を扱うプロセスの粉じん爆発危険性について述べる。物質区分は、D2-5 に該当する。

6.5.1 発火エネルギー

最小発火エネルギーの定義と物理的な解説は、(社)日本粉体工業技術協会粉じん爆発委員会が編集した粉じん爆発火災対策の第 4 章に記載があるので本論文では割愛する⁷¹⁾。

(1) 歴史

最小発火エネルギーについて、1975 年 Eckhoff の “Towards Absolute Minimum Ignition Energy for Dust cloud?” という論文が *Combustion and Flame* に掲載された⁷²⁾。発火に必要なエネルギーが放電時間に大きく依存することは、1972 年の Palmer の著書にも記載されていた⁷³⁾。

Eckhoff は、放電回路に可変抵抗をいれた発火エネルギー試験装置を作成し、スパーク放電時間と発火エネルギーの関係を調べ、これまで知られていた発火エネルギーより 1/3 から 1/10 低い値を得たと報告した⁷⁴⁾。気中に放出されたスパークは 1 μ sec. から 3 μ sec. 間に放射熱射量が 1/5 に低下し、また、放電時の 30% が衝撃波により損失がこの要因としている。さらに、短時間スパーク (く

1 μ sec.) 近傍の粉じんは、衝撃波により吹き飛ばされ、起爆力を弱められると考え、1976 年、短時間 (1 μ sec.) スパークと長時間 (0.1~1msec.) スパークにより 5 mm×4 mmの紙片の移動距離を計測した⁷⁴⁾。短時間 (<1 μ sec.) スパークは、紙片の移動距離が放電エネルギー量(10~300mJ)に大きく影響し、一方、長時間 (0.1~1msec.) スパークでは、紙片の移動はないと報告している。なお、気中に放出されたエネルギー損失については、さらなる研究が必要としているが、この論文以降の進展は、著者は把握できていない。

日本では、1982 年に石浜ほかの最小発火エネルギー試験装置の開発とスパーク放電時間と最小発火エネルギーに関する論文がある⁷⁵⁾。幌内炭粉じんの最小発火エネルギーは、従来の約 1/3 に低下したと報告している。

これらの研究が発表されて以降のスパーク放電による発火エネルギーの測定は、放電時間を変化させる手法が主流となっている⁷⁶⁾。

発火エネルギーを安全管理の制御要素としてプロセス設計に採用する場合は、粒子径はもとより、水分、形状、残存溶媒量、さらには有機物でも粉砕からの経過時間も考慮する必要がある、最小発火エネルギー E_i >プロセス保有エネルギー E_p から安易に安全と判断すべきではない。

(2) 静電気スパークの発火性を基準とした作業安全性評価

着火源として静電気スパークのみと限定できる貯槽・サイロなどへの充てん・排出作業の評価フローを Siwek ほかが 1995 年に発表した⁷⁷⁾。

危険性の判断基準は、以下の評価基準値から対策が決定される。

- ①粒子径<1 mm、
- ②粒子の電気抵抗 $>10^{10} \Omega \cdot m$
- ③最低発火エネルギー <3mJ
- ④貯槽の容積 $>0.2m^3$
- ⑤搬入速度制限 $2 kg \cdot s^{-1}$

判定フローの詳細な内容は、Siwek ほかの研究論文、または(社)日本粉体工業技術協会粉じん爆発委員会が編集した粉じん爆発火災対策の第 6 章に掲載されており⁷⁸⁾、本論文では説明を省略する。

著者が、注目したのは、Siwek ほかの研究論文に記載されている参考文献の中で大型サイロの粉体充てん時の帯電による着火危険性について述べている論文である。

大型の穀物サイロやプラスチック樹脂サイロの粉じん爆発は浮遊粉じん雲間において発生する“稲妻のような放電現象”が着火源として考えられていた時期がある。

1977 年 Boshung ほかは、容積 60m³(長さ 5m、幅 4m、高さ 3m)のコンクリート

バンカーに微粉を圧縮空気により高速（約 10 kg/100s.）で送り込み、発生電圧の計測および放電現象の観察を行った。50 種類の粉じん雲は、着火能力が小さいコロナ放電やブラシ放電の発生を確認したが、60m³ 実験規模では、粉じん雲中での“単一の稲妻のような放電”では発生しないと結論している⁷⁹⁾。

1989 年 B. Maurer ほかは、直径 3m、53m³ の接地したステンレス製サイロ中にポリエチレン粒子（直径 3.4mm）の気力輸送を行い、サイロ内の静電気の発生およびスパーク放電現象（Propagating Brush discharge：日本語で沿面放電⁷⁸⁾）が一定の時間間隔で記録・観察されたと報告している^{80), 81)}。その後、このような放電を“コーン放電”と呼ばれている。

1995 年 Glor ほかは、50m³ 規模のサイロへ高分子材料を空気輸送する際の帯電性および着火能力についての研究成果をまとめた。粒子径が大きいほど、着火能力の高い放電が発生すると報告している⁸²⁾。図 6.15 は、Glor ほか論文に掲載されているコーン放電の着火能力に関する資料である。

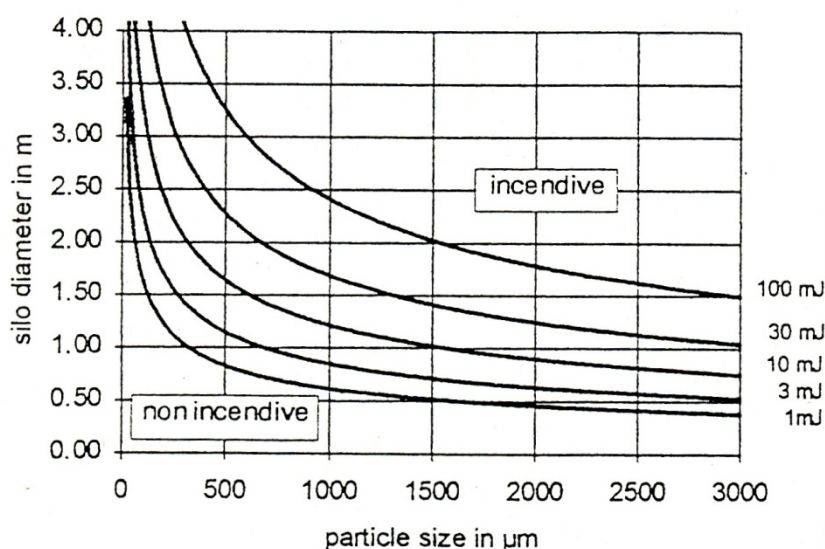


図 6.15 コーン放電火花の着火能力⁸²⁾

ポリエチレンやポリプロレンなどの電気抵抗の高い粒状物質の貯槽サイロは、粒状物質が着火源となる放電が発生させ、付着微粉の粉じん、または残存溶媒蒸気と空気との混合物による着火が爆発の原因とされている。

着火源の排除が不可能なこのようなケースの爆発予防策は、サイロ内の換気を強化し、サイロ内に高濃度の粉じん雲や溶媒蒸気を形成させないことである。

(3) 炭素系の粉じん爆発性に関する検討例

炭素系粉じんは銘柄によっては、図 6.16 に例示したように電気火花では、着火・爆発を起さない⁸³⁾。

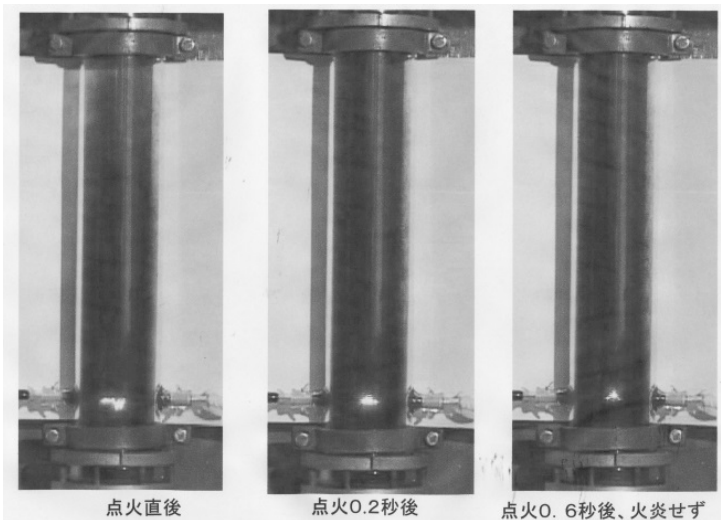


図 6.16 炭素系粉じんの交流放電火花による着火試験⁸³⁾

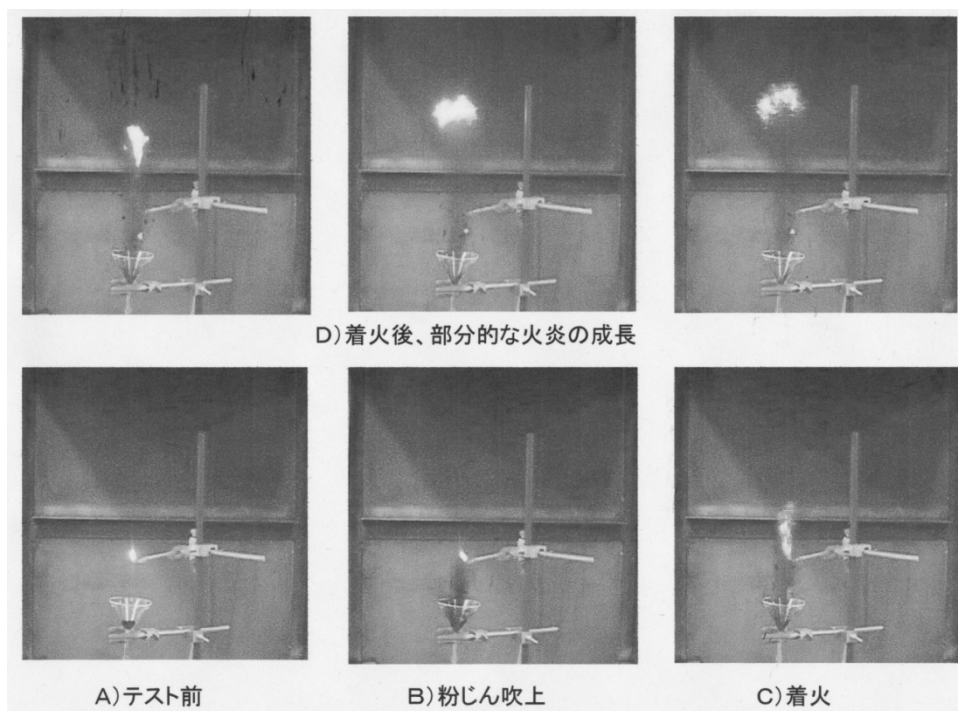


図 6.17 粉じん雲の簡易式点火試験⁸³⁾

図 6.17 は、炭素質物質の着火・燃焼性を調べる簡易的な試験方法である。ガラスローットの底部にグラスウールを詰め、試料微粉 1g のせ、圧縮空気を送り込み、バーナー炎により燃焼火炎の発生の有無を調べた一例である。

着火源をバーナー炎にすると部分的な火炎の成長がある。設備内に付着物の蓄熱発火が想定されるケースでは、粉じん爆発を起す可能性を示唆している。

6.5.2 集じん機の小爆発事故解析⁸⁴⁾

原料樹脂を変性し、より高機能化した素材を製造する工場のブレンドホッパーの集じん機の小爆発事故である。被害としては、集じん機の放散口の設置部が破損しただけで済んだ。

表 6.8 原料樹脂の最小発火エネルギー測定結果(1)、通電時間 100 μ s

点火エネルギー mJ	見かけの粉じん濃度 g/m ³				
	1000	1200	1300	1400	1500
70	0/2	－	－	－	1/1
50	－	－	3/3	－	－
40	0/2	1/3	1/3	－	1/4
30	－	1/1	2/3	－	－
20-25	－	0/2	2/4	3/3	1/3
12-15	－	－	0/2	2/5	0/3
8-10	－	－	－	0/2	0/4

表 6.9 原料樹脂の最小発火エネルギー測定結果(2)、粉じん濃度 1400g/m³

点火エネルギー mJ	パルス電流の通電時間 μ s			
	10	30	50	100
20-25	1/1	1/1	1/1	3/3
12-15	0/2	0/2	－	2/5
10	－	－	3/5	0/2
9	0/2	1/1	－	0/1
8	－	0/2	－	0/1
6	0/2	0/2	1/1	－
5	0/2	－	0/1	－

ホッパーは、原料の均一化を目的とした設備である。運転歴は 3 年で、原料粉体の粒径 90%が 300 μ m の粉体である。建設時の安全データシート(旧 MSDS)は、最小発火エネルギーが、乾燥品 120mJ であり、水分 4%未乾燥品は 120m のエネルギーを加えても非着火であったと記載されていた。設計時は原料の粒子径が大

きく、着火しにくい粉体として設計され、10wt%以下の微粉は、バグフィルタ型集じん機で捕集していた。導電性バグフィルタを使用し、接地されていた。プラントは、断続的であるが3年間はトラブルもなく運転されていた。小爆発を起した年の5月は問題もなく、11月の運転時に発生した。

事故を起こした原料樹脂は、設計時に比べて微粒子を多く含むものであった。バグの払落し操作時、集じん機下部は、 $500\sim 600\text{g/m}^3$ と高濃度の粉じん雲を形成したと推算された。40メッシュのふるいを通過した粉じん雲の最小発火エネルギーを測定した結果が表6.8と表6.9である。最小発火エネルギーは、6mJであった。

安全性データシートに記載されていた数値の試験法は不明であった。本来は、微量でも微粉がプロセスに存在の可能性がある場合は、微粉の最小発火エネルギーを安全対策データとすべきであった。

さらに5月の運転後、定期修理を行った際に誤って導電性がないバグフィルタを数本取り付けていた。11月の運転前の点検も実施されていなかった。運転前の設備点検のマニュアルにバグフィルタの導電性のチェックがなかった背景は、粗粒子で着火しにくい粉体、イコール“安全”と誤認されていたところにあった。

以上、粉じん爆発対策の基本は、粉じん粒子の大きさと着火性を指標として予防策を施す。可燃性ガス系と異なり均一粉じん濃度を維持・管理する技術はない。また、除電対策のミス、回転物の接触による機械的火花などの着火の発生を事前に知るてだてもない。このための未然防止策としての放圧、消火システム、および耐圧設備などがある。

これらの対策は炭じん、農産物、樹脂類を基準にした対策であった。医薬原体、情報材料など高機能性化合物は、粉じん爆発下限の 10^{-3} を下回る濃度で人体に影響をあたえる可能性が高く、これまでの予防策では最悪ケースとしての暴露被害のレベルが想定できない。人体、環境影響も含めたトータルリスクの削減には雰囲気酸素濃度管理の強化が重要となる⁸⁴⁾。

6.6 凝縮相の爆発・熱的過程安全

凝縮相のエネルギー暴走を起こす物質は、第2章の表2.3の区分D1-1-a、D1-2、D2-1が該当する。

6.6.1 既往の研究

1980年5-クロロ1, 2, 3-チアジアゾール（通称5CT）の爆発事故を境に日本国内の産官学が新規プロセスの反応危険性の評価に注目した⁸⁵⁾。日本化学工業協会は、1982年9月に「不安定物質の災害防止に関する指針」を発行した⁸⁶⁾。指針に記載されている評価手順を図6.18に示す。

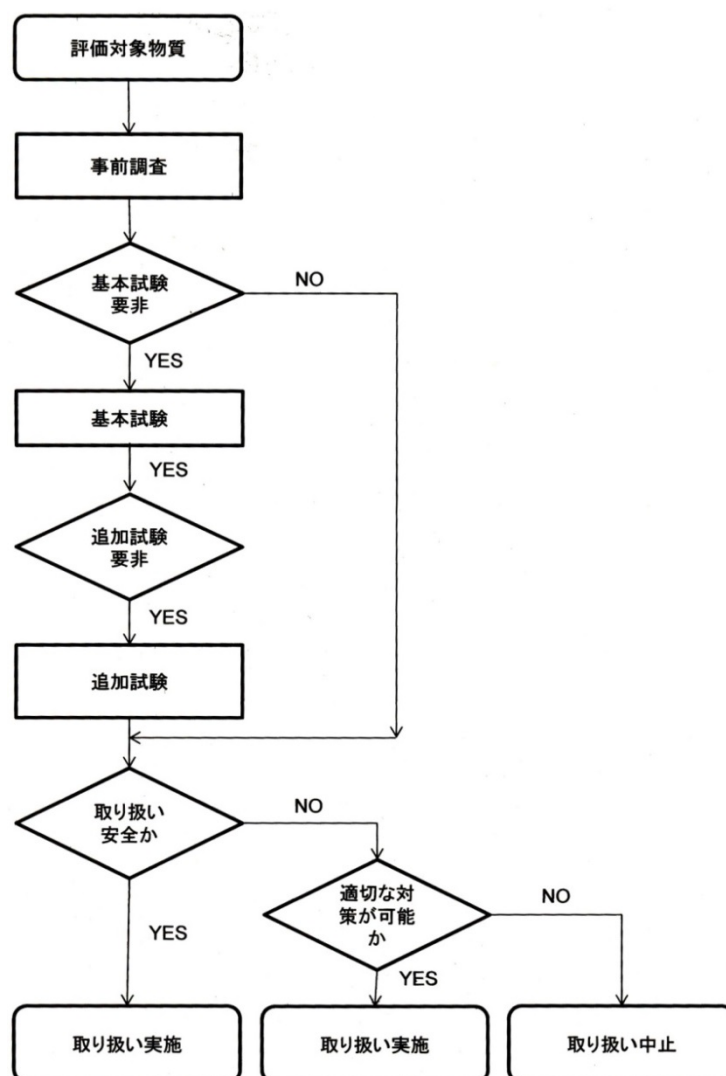


図 6.18 日化協不安定物質の評価の手順⁸⁶⁾

(ア)事前調査

- ・ Bretheric の反応危険性のハンドブック^{87),88)}、事故報告から過去の類似化合物も含め事故事例を検索
- ・ 危険性データ調査
- ・ 爆発性物質の特有な原子団、酸素バランス
- ・ CHETAH(The ASTM Computer Program for Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation)および REITP-2 などの計算による予測

(イ)基本試験

- ・ 熱感度試験として DTA, SC-DSC, 高圧 DSC など
必要に応じて、デュワー瓶試験、自然発火試験などの蓄熱試験
- ・ 着火・燃焼性試験として小ガス炎、赤熱鉄棒、国連燃焼試験
- ・ 機械感度試験として、落つい試験、摩擦試験感

(ウ)追加試験

国連危険物輸送専門委員会に提案された方法を推薦している。なお、国連危険物輸送専門委員会に提案された試験法（以降、UN 試験法と略称）と判断基準書の最新は、第 5 版が 2011 年 12 月に発行されている⁸⁹⁾。このテストマニュアルの改訂作業には、GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals : 化学品の分類および表示に関する世界調和システム)のメンバーも参加しており、現在の物質の固有の反応特性を判定する国際標準法となっている。

以下に、凝縮相のプロセスハザード分析・評価に役立つ書籍を記す。

- ・ 田村昌三編 “化学プロセス安全ハンドブック”⁹⁰⁾
- ・ J. Barton, R.Rogers 共著 “Chemical Reaction Hazards -A Guide Safety⁹¹⁾
- ・ J. Barton, R. Rogers 編著、長谷川和俊ほか訳、反応暴走-安全な化学プロセス開発のために⁹²⁾
- ・ T. Grewer 著 “Thermal Chemical Reaction”⁹³⁾
- ・ 米国化学工学会 CCPS “Guideline for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design”⁹⁴⁾
- ・ F. Stoessel 著、三宅淳巳監訳 “Thermal Safety of Chemical Processes Risk 化学プロセスの熱的評価”⁹⁵⁾
- ・ 東京消防庁編、吉田忠雄・田村昌三監集 “化学薬品の混触危険ハンドブック”

このなかで、“Guideline for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design”に掲載されている図 6.19 の CCPS のフローチ

チャートは、ボックス 3、4、7 と進行していくルートが爆ごう性物質、爆燃性物質、さらに熱暴走ハザードへとプロセス全体のハザード分析・評価の理解に役立つ。

爆発性物質(爆ごう性、爆燃性)は、物質の固有のハザードであるが、発熱性物質による熱暴走は、自己発火現象と同様に微量成分の混入または濃度増加により、設計外の異常反応を起すケースがある。

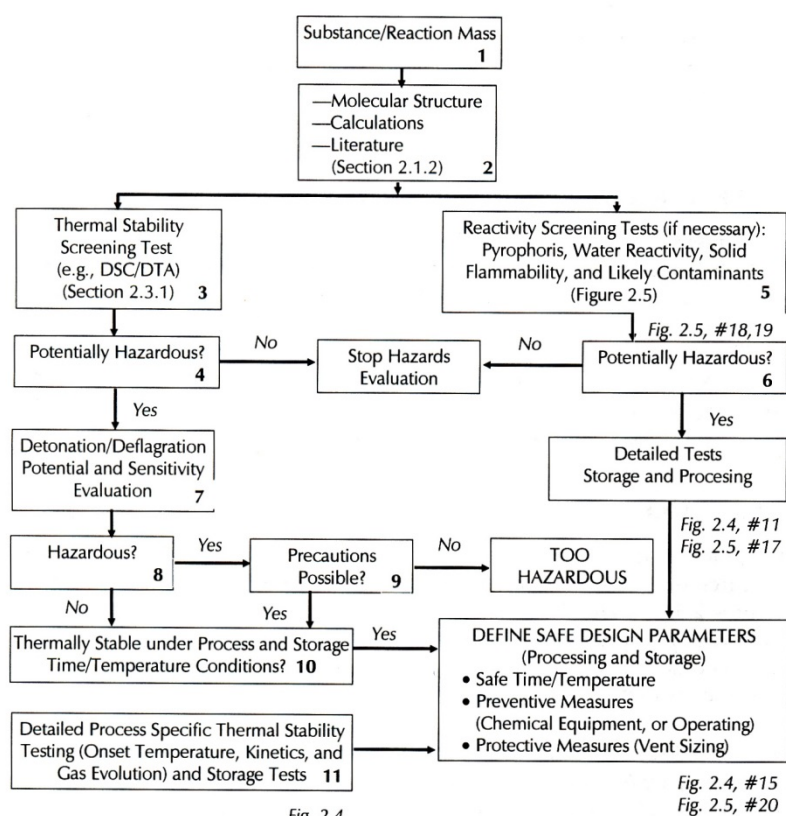


図 6.19 CCPS 事前ハザード評価のフローチャート 91)

典型例として、第 5 章の統合安全化フレームワークの適用性の検証にて述べた 1975 年アメリカで発生した塩化鉄触媒製造プラントの爆発事故がある 97)。反応器壁に付着していたわずかな成分により反応速度が上昇、反応経路も変化し、発熱速度が増大し、冷却システム、さらには放圧システムも機能せずに重大爆発事故に至ったケースである。

“熱暴走反応”の予防策は、温度管理のみに重点を置きがちであるが、オンタイムで監視できない 1wt%未満の微量化学成分の変動が、“思わぬ事故”へとつながる可能性を示唆している事例である。

6.6.2 新規合成プロセスの開発段階のハザード分析・評価

図 6.20 に新たな機能性化学品の研究開発から製品製造までの経過例を示す。開発品が製品になるまでには、10 グラム以下の実験室規模の機能評価用の試作から数キロレベルの最終プロセスの生産性の製造テストまでの経過をたどる。目的物質、原料、溶媒、そして合成方式を変更し、できるだけ短期間に商品化が求められる。

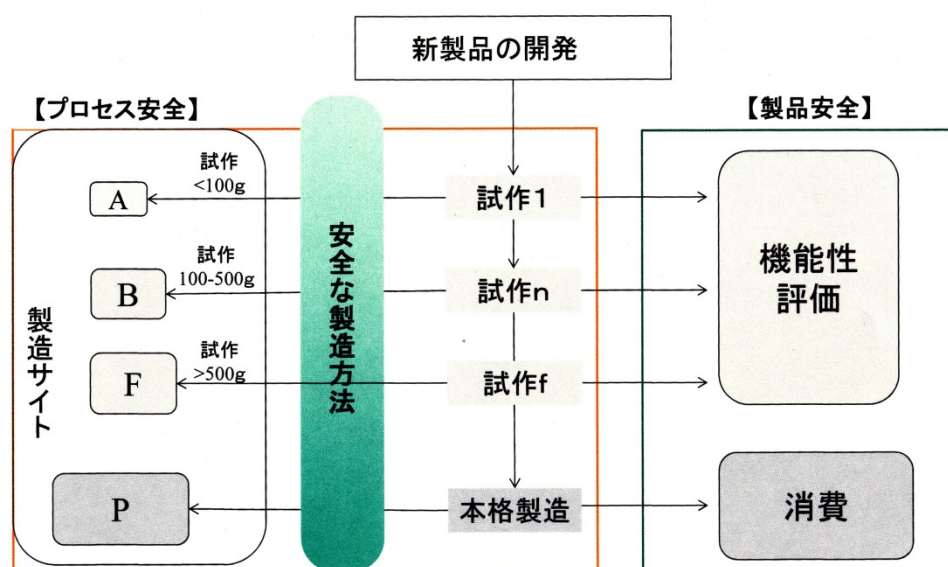


図 6.20 新機能性化学品の研究開発の流れ

図 6.21 は、著者が作成し、2nd. IUPA-Workshop ほかで発表した機能性化学品製造プロセスのハザード分析フローである^{98),99)}。製品の機能性評価と合成ルート確定までの初期段階は、ハザード分析試験に提供される試験検体の量は限られている。新規製品候補を絞り込む段階では、特殊な目的に供する製品以外は、爆発性および爆燃性物質は、構造式、CHETAH の判定基準に従った。

(ア)爆発性および爆燃性ハザード：物質区分は D1-1-a

- ・2000 年前は、CHETAH の分解熱 $>1200\text{J/g}$ 、弾動臼砲試験の試料量の可変方式で評価、爆燃性試験(トレインテスト)のいずれかの試験結果で「爆」と判定された物質は、開発対象になるプロセスから除外し、最終製品候補の場合、プロセス開発検討が中止された。
- ・2000 年以降、密閉セル DSC (SC-DSC と以降は略称) 発熱量 $Q_{\text{DSC}} \geq 500\text{J/g}$ 、動臼砲試験の試料量の可変方式試験、爆燃性試験(トレインテスト)のいずれかの試験結果で“爆”と判定された物質を対象プロセスから

除外し、最終製品候補の場合、プロセス開発検討を中止した。

現在は原料、中間体、生成物の単独の密閉セル DSC 試験結果をもとに発熱量 $Q_{DSC} \geq 500 \text{ J/g}$ は、開発段階に応じて以下のようなアドバイスをしている。初期の開発段階（100g までの試作）、消防法危険物 5 類 SC-DSC 判定ラインの 10%（SC-DSC 誤差と判定線の信頼性）以下の物質は、合成プロセスの必要性を検討要請。

(イ) 1 kg 試作前には、追加試験として、2011 年第 5 版 UN オレンジブックの試験法と判断基準⁸⁹⁾に準じ、弾動臼砲と燃焼試験を行い、どちらかの結果が「爆」と判定された化合物が最終製品の場合、製造をあきらめるか否を「事業責任者」が判断するように進言している。原料および中間体は、溶液で希釈した状態で扱うようにアドバイスしている。

(ウ) 熱暴走ハザード

著者は、2000 年までの異常発熱反応や暴走反応などのハザード分析は、原料、単離する中間体および生成物を対象物質としてきた。構成する構造式、CHETAH、などの計算予測をもとに発熱性が大きい物質（ $300 \text{ J/g} > Q$ ）を含むプロセスは、初期の合成ルートの開発途中から DSC を中心とした熱分析を実施していた。

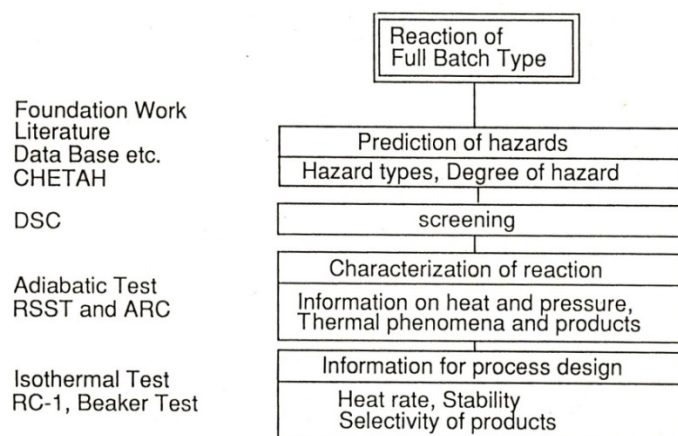


図 6.21 プロセスハザードの分析フロー^{98,99)}

なお、図 6.21 の分析フローには、判定基準値を設定していない。理由は、分析データとプロセス制御の両方の誤差にある。特に、プロセス制御の誤差は、試作規模や社外への委託生産も含めると制御の振れ幅の固定は不可能に近い。

一方、ハザード分析・評価に使用する試験装置のデータの再現性と実規模へ

の適用誤差の定量化は、ハザード分析・評価の担当部署の責任において対処すべき課題である。

以下、実験室規模の試験データから得られる化学反応に関する情報とデータの信頼性、さらに設備破壊につながるエネルギー暴走反応の分析事例を記述する。

6.6.3 試験から得られる情報とデータの信頼性

(1) SC-DSC 熱挙動に関する研究

実プロセスから採取した試験体は、溶媒により発熱物質が希釈されているケースがあり、発熱物質の重量当たりの発熱量を換算することが妥当か否かを精査した研究例である¹⁰⁰⁾。

熱分解生成物がビフェニルと窒素になると言われていたアゾベンゼンを発熱試験体として用いた。結果を図 6.22 に示す。ビフェニル希釈系は、試料が少なくなるとアゾベンゼン当たりの発熱量が増加した。この原因として DSC サーモグラムのデータ処理の誤差と分解による生成物の相違が考えられた。0.6mg から 2 mg までのアゾベンゼン単独系は、発熱量の誤差は 10%以内であったが、発熱開始温度は一致していない。さらに、予想に反してアゾベンゼン量 0.6g を境に発熱ピーク形状および発熱量に違いが出た。

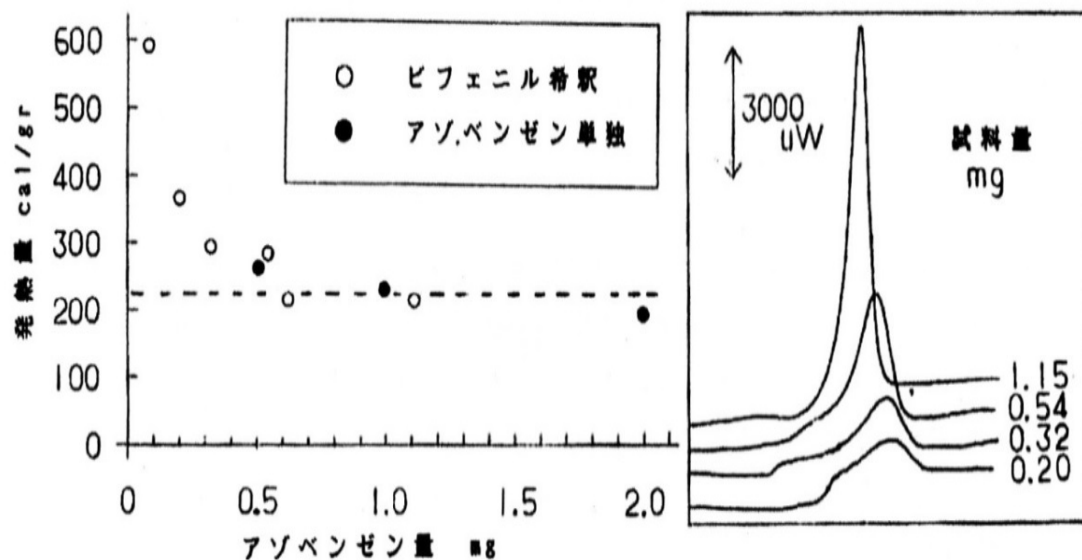


図 6.22 アゾベンゼンの DSC 試験結果¹⁰⁰⁾

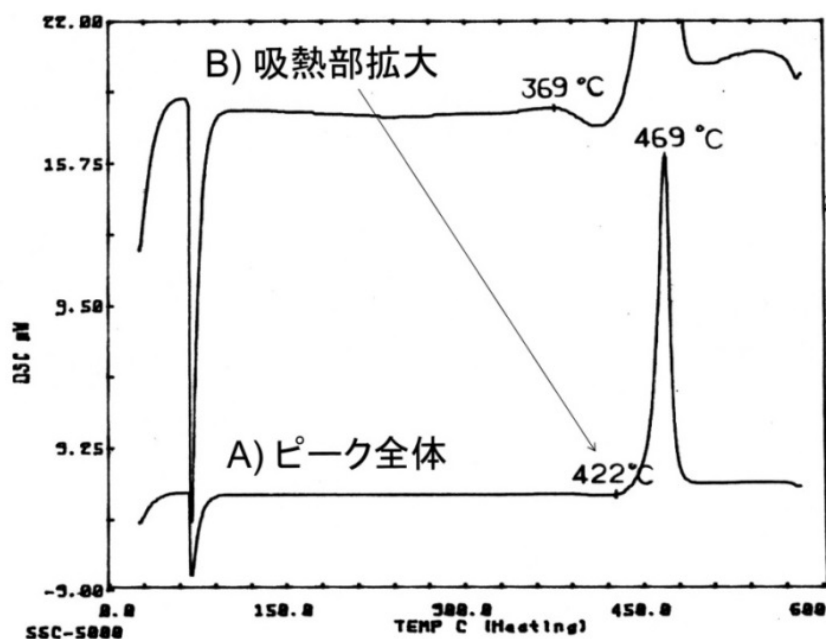


図 2.23 アゾベンゼン DSC チャート 100)

Baton らの論文からアゾベンゼン試薬はトランス体で市販されているが、加熱されるとシス体になり、その活性化エネルギーは、96KJ/mol、異性化熱は、47.8KJ/mol の吸熱現象であること、シス体は分解しやすいことなどが判明した¹¹⁾。図 6.23 の B は、発熱ピークを拡大した DSC チャートである。発熱ピーク直前に異性化による吸熱現象を 369°C から確認できる。

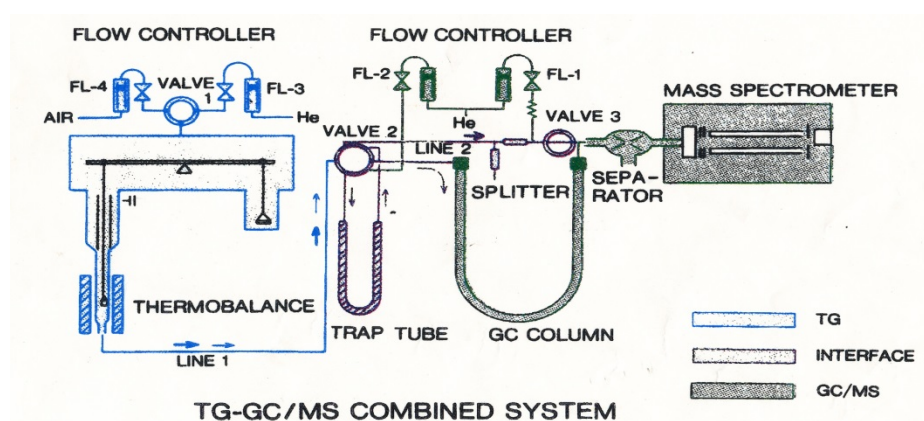


図 6.24 熱天秤・GC ・MS システム 97)

図 6.24 に示す分析装置（島津製作所製 GC-MS: Gas Chromatography Mass Spectroscopy）を用いて、分解生成物を調べた。図 6.25 に示すように Baton らの論文では報告がないベンゼンとメタンを検出した。詳細な反応機構は未検

討であるが、以下のような反応の生成比率により発熱量が変化すると推定している。

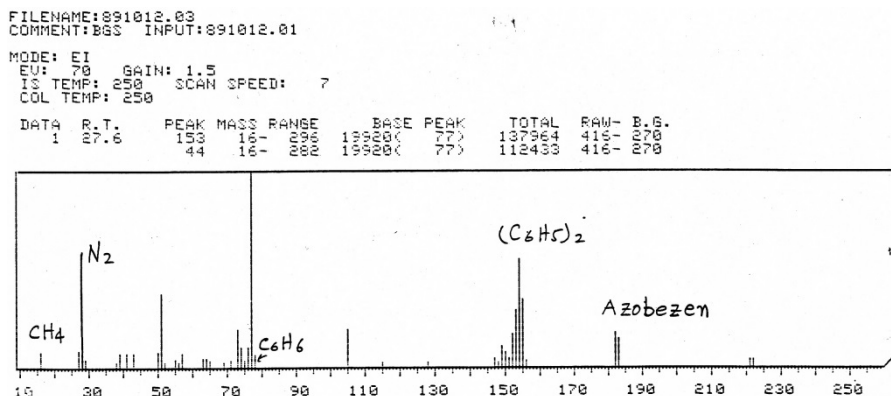
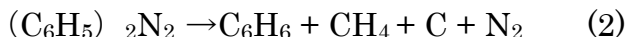
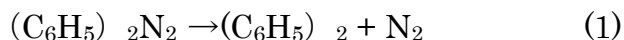


図 6.25 GC-MS 分析結果 100)

DSC 熱データは単に熱量や吸発熱現象の開始温度を見るだけではなく、発熱ピーク形状からセル内で起こっている化学反応を知る手がかりになることを検証した例である。

(2) ARC データの信頼性に関する研究

ARC は、熱的危険性(Thermal Hazard)評価の主役として、1980 年にダウ・ケミカル社の Townsent と Tou によって論文発表があった 102)。

著者の所属していた研究室も、1989 年に DSC の上位のハザード分析装置として、ARC1000 を購入し、ARC の特性評価を行った 103)-106)。評価項目は、以下の要素を中心とした。なお、ARC ほかに断熱型熱量計は物質区分の D1-2 と、D2-1 であり、D1-1 は精度の高いデータが得られないことと、装置破壊の可能性もあるため特殊な事情がない限り使用しない。

(ア) ボンプ

- ① 熱容量の小さいが、耐圧の低いチタン製ボンプ
- ② 耐蝕性、耐圧性あるが熱容量が大きいハステロイ製ボンプ
- ③ 中間的な特性があるステンレス製

(イ) 最適な試料量

(ウ) 試験雰囲気

(エ) キャリブレーション (オフセットの校正) の間隔

容器はステンレス 316 製ボンプ、雰囲気は N_2 を標準とした。分解生成物の分

析を行う実験においては Ar または He を使用した。キャリブレーションは、季節変動による外気温の影響もあり、各測定前に実施することにした。

装置の固有の信頼性評価の標準としてメーカーが推奨した 20wt%ジターシャルペルオキシド（以下、DTBP と略称する）のトルエン溶液を基準にして DTBP 濃度、試料充てん量など ARC 断熱速度式に与える因子について検討した。

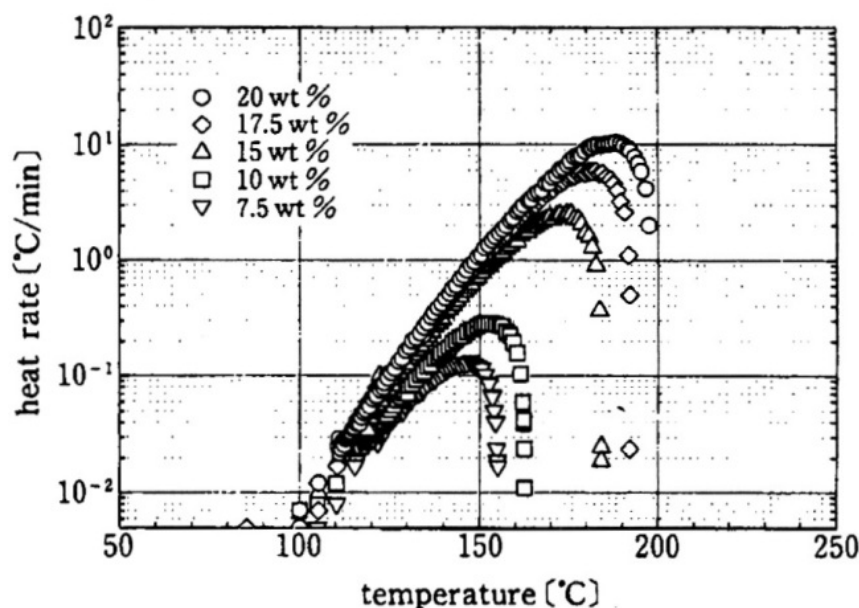


図 6.26 試料 5.9g の ARC 結果¹⁰²⁾

試料充てん量 5.6 g を固定し、DTBP 濃度の影響をみた。発熱挙動を図 6.26 に、表 6.10 に結果をまとめた。メーカーが推薦していた 20wt%トルエン溶液の Φ 補正した断熱温度上昇は、その他の試料に比べて 20~30°C (3~5%) 低い値を示した。断熱温度上昇 ΔT_{AB} は、熱損失係数 Φ と測定値 ΔT との積算値であり、熱損失係数は、 $\Phi = (\text{試料重量} \times \text{比熱}) / (\text{容器重量} \times \text{比熱})$ の計算式により決定する。

メーカーが基準試料として推奨した 20wt%トルエン溶液の断熱温度上昇値が異なる結果となった原因を検討した。

断熱下の n 次反応を前提すると発熱速度 dT/dt と温度 T との関係は以下のようになる。

$$dT/dt = k^* \{(T_f - T) / \Delta T_{AB}\}^n \times \Delta T_{AB} \times C_0^{n-1} \quad (1)$$

ここに、 T : 絶対温度、 t : 時間、 T_f : 発熱終了温度、 k : Arrhenius 型速度定数、 n : 反応次数、 C_0 は初期濃度、 T_{AB} : 断熱温度上昇である。

表 6.10 ARC 結果まとめ¹⁰⁵⁾

DTBP [wt%]	Φ^{*1} [-]	T_o^{*2} [°C]	ΔT^{*3} [°C]	ΔT_{AB}^{*4} [°C]	MaxRATE ^{*5} [°C/min]
20	6.8	111	86.1	585	10.3
17.5	7.7	116	75.5	581	5.95
15	9.0	116	67.5	607	2.50
10	13.5	116	46.2	623	0.29
7.5	18.1	121	33.7	610	0.13

*1 Φ :DTBP100%換算値の熱損失係数、*2 T_o : onset temperature(発熱開始検知温度)、

*3 ΔT : 温度上昇 (発熱終了温度～発熱開始温度、単位は文献のオリジナルに従い°C)

*4 ΔT_{AB} : 断熱温度上昇 $\Phi \times \Delta T$ (単位は文献のオリジナルに従い°C)

*5MaxRATE: 最大発熱速度

(1)式に $k^*=C_0n^{-1}$ とすると、以下のように表せる。

$$dT/dt=k^*(T_f-T)^n/\Delta T_{AB}^{n-1} \quad (2)$$

$$\Delta T_{AB}=\Delta T \times \Phi \quad (3)$$

Φ :熱損失係数= $1 + (\text{容器重量 } g) \times (\text{容器比熱 } Jkg^{-1}K^{-1}) / (\text{試料重量 } g) \times (\text{試料比熱 } Jkg^{-1}K^{-1})$ である。

DTBP-トルエン溶液は、 $n=1$ 、 $k^*=k$ となり、(2)式は以下ようになる。

$$dT/dt=k(T_o+\Delta T-T) \quad (4)$$

$$k=(dT/dt)/(T_o+\Delta T-T) \quad (5)$$

(5)式を用いて、測定結果から反応速度定数 k が算出し、速度定数 k と温度の逆数 $1/T$ との関係から活性化エネルギーと、頻度因子を求めることができる。

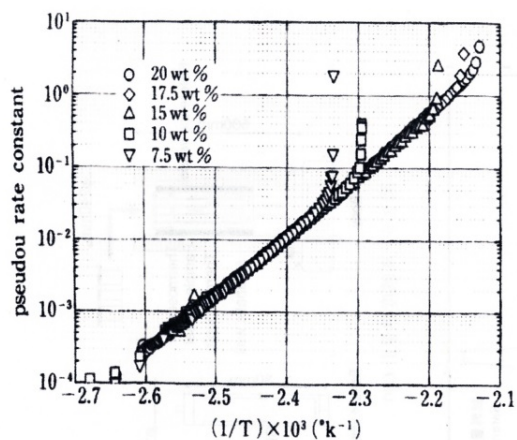


図 6.27 断熱反応速度定数と温度 $1/T$ の関係¹⁰⁵⁾

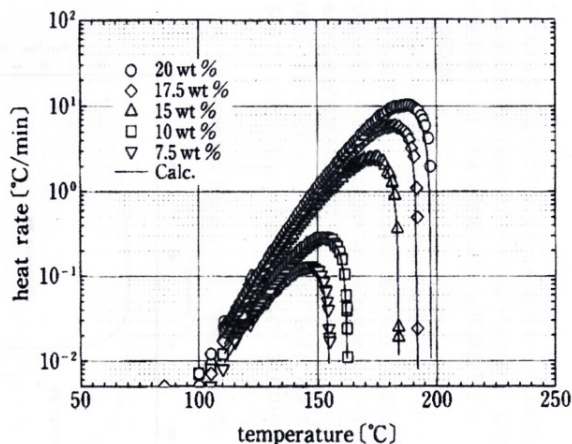


図 6.28 発熱速度の実測値と計算値¹⁰⁵⁾

図 6.27 は、各 DTBP 濃度の測定値から算出した結果である。頻度因子 $5.4 \times 10^{17} \times \text{min}^{-1}$ と活性化エネルギー 157kJ/mol であった。

図 6.28 の実線は、(4)式にそれぞれの DTBP 濃度の温度上昇値を入れて算出した結果である。実測データは計算値と一致している。

通常は、1 から 2 点の測定データをもとに発熱危険性を評価する。1 点の測定結果から異なる濃度の発熱速度は、下記の式(6)により算出する。

$$\frac{dT}{dt} = A \exp(-E/RT) \cdot (T_0 + \Delta T \Phi_1 / \Phi_2 - T) \quad (6)$$

メーカ推薦の基準試料の 20wt%DTBP - トルエン溶液の ΔT_{AB} 値で計算し、結果を図 6.29 に示す。

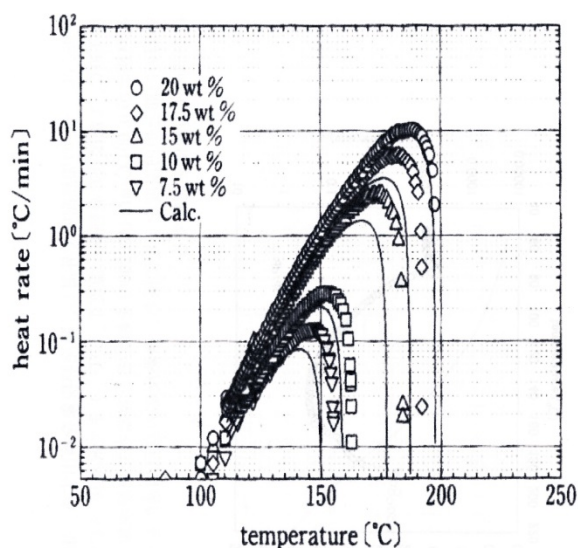


図 6.29 20wt%DTBP の断熱温度上昇から算出した発熱速度 ¹⁰⁵⁾

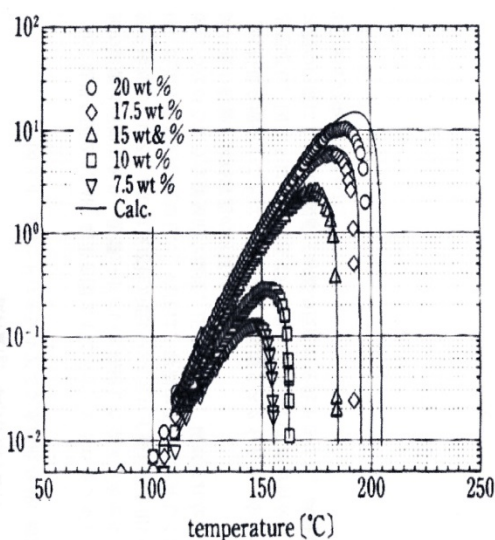


図 6.30 10wt%DTBP の断熱温度上昇から算出した発熱速度 ¹⁰⁵⁾

10wt%DTBP - トルエン溶液の ΔT_{AB} 値により算出した結果を図 3.30 に示す。20wt%DTBP - トルエン溶液の ΔT_{AB} を用いた発熱速度は、DTBP 濃度が薄い試料では、温度上昇速度が実測値より低くなっている。

一方、図 6.27 の 10wt% TBP の ΔT_{AB} を用いて算出した 17wt% DTBP-トルエン溶液と 20 wt% DTBP - トルエン溶液の発熱速度は実測値を上回っている。

20wt%DTBP - トルエン溶液 5.6g の断熱温度からの推算値が過小評価した原因は、当時の ARC1000 の断熱制御の追従限界 5°C/min と関係している。なお。温度単位はオリジナル論文に準じ $^\circ\text{C}$ を使用した。試料充てん量 5.9g の 17wt% DTBP - トルエン溶液と 20wt%DTBP - トルエン溶液の最大発熱速度が、 5.9°C/min と 10.3°C/min であり、2 試料は追従限界をこえて断熱制御に失敗したこと

になる。

ARC1000 の断熱追従限界を満たす 20wt%DTBP - トルエン溶液の試料の充てん量は、メーカー推奨値より少なくする必要があった。

表 6.11 20wt%DTBP - トルエン溶液の試料量の影響 ¹⁰⁶⁾

試料量 [g]	Φ ^{*1} [-]	T_o ^{*2} [°C]	ΔT ^{*3} [°C]	ΔT_{AB} ^{*4} [°C]	MaxRATE ^{*5} [°C · min ⁻¹]	Arrhenius parameter	
						E ^{*6} kJ/mol	A ^{*7} Min ⁻¹
6.03	6.62	115	79.5	526	11.6	165.6	5.83×10^{18}
5.9	6.8	111	86.1	585	10.3	164.8	6.03×10^{18}
4.0	7.7	111	77.8	599	4.16	161.3	2.23×10^{18}
2.8	8.6	116	69.0	593	0.29	161.9	2.52×10^{18}
1.2	13.5	120	39.8	537	0.14	165.2	6.18×10^{18}

^{*1} Φ : DTBP100%換算値の熱損失係数、^{*2} T_o : onset temperature(発熱開始検知温度)、

^{*3} ΔT : 温度上昇 (発熱終了温度～発熱開始温度、^{*4} ΔT_{AB} : 断熱温度上昇 $\Phi \times \Delta T$ 、

^{*5}MaxRATE: 最大発熱速度、^{*6}E: 活性エネルギー、^{*7}A: 頻度因子

表 6.12 10wt%DTBP - トルエン希釈系の試料量 ¹⁰³⁾

試料量 [g]	Φ ^{*1} [-]	T_o ^{*2} [°C]	ΔT ^{*3} [°C]	ΔT_{AB} ^{*4} [°C]	MaxRATE ^{*5} [°C · min ⁻¹]	Arrhenius parameter	
						E ^{*6} kJ/mol	A ^{*7} Min ⁻¹
5.9	13.5	116	46.2	623	0.29	154.8	2.80×10^{17}
2.8	17.2	121	31.8	547	0.10	158.9	9.81×10^{17}
1.2	26.9	121	21.0	563	0.04	158.9	9.30×10^{18}

^{*1} Φ : DTBP100%換算値の熱損失係数、^{*2} T_o : onset temperature(発熱開始検知温度)、

^{*3} ΔT : 温度上昇 (発熱終了温度～発熱開始温度、^{*4} ΔT_{AB} : 断熱温度上昇 $\Phi \times \Delta T$ 、

^{*5}MaxRATE: 最大発熱速度、^{*6}E: 活性エネルギー、^{*7}A: 頻度因子

断熱制御が可能な発熱速度 5°C/min を下回る試料の充てん量の試験を行ない、反応速度式、断熱温度上昇値について検討した ¹⁰⁶⁾。

20wt%DTBP - トルエン溶液の試料充てん量の影響を表 6.11 に示す。また、10wt%DTBP - トルエン溶液の試料充てん量を変えた結果は表 6.12 に示す。

20wt%DTBP - トルエン溶液の 1.2g (表 6.11)、10wt%DTBP - トルエン溶液 2.8g (表 6.12) は、最大発熱速度が追従限界 (5°C/min) を下回ったが、断熱温度上昇 ΔT_{AB} 値は低下傾向を示した。原因は、昇温ステップ 5°C による発熱開始

の認識誤差のほかに、容器の空間容積の増加により分解生成物のアセトンやブタノールの気化潜熱が影響している。

ARC は、かくはん停止、断熱環境という最悪シナリオを想定した実験である。断熱状態での発熱速度を(7)式により算出することは前記している。

$$dT/dt = A \exp(-E/RT) \cdot (T_0 + \Delta T \Phi_1 / \Phi_2 - T) \quad (7)$$

筆者ほかは、BTBP 溶媒希釈系の分解反応は、頻度因子 $A = 2.858 \times 10^{17}$ 、活性化エネルギー $E = 154.7 \text{ kJ/mol}$ を最適としたが¹⁰⁶⁾、最大の断熱温度上昇値 ΔT_{AB} の確定できず、真の dT/dt の決定には至っていない。

プロセス異常による発熱速度の増加に対処する冷却能力の設定には、ARC による断熱速度式を用いる場合、より精度を上げる工夫が必要である。

AICH(米国化学工学会)の DIRES (Design Institute for Emergency Relief Systems) プロジェクトでは、緊急時の圧力放散設備の設計手法、試験装置が開発され、より精度の高い発熱速度を得ることが可能になった¹⁰⁷⁾とされているが、熱暴走に至る異常シナリオに沿った試験検体の選択が重要である。

著者は、基準装置の VSP (Vent Sizing Package) を開発した米国 Fauske and Associates 社が後続機種として開発した RSST(Reactive System Screening Tool)を購入し、発熱速度式の向上をはかったが、複雑な反応が併発する可能性があり、実プロセスへの適用したケースがなかった。

熱暴走を冷却や、内容物の放出などにより中断する対策をプロセス設計に組み込むには、熱情報だけではなく反応機構の検討も必要になる。

(3) ARC の熱挙動に関する研究

(2)項では、DSC 発熱ピーク挙動から、セル内で起こっている反応の変化を読み取りできると述べたが、図 6.31 は、化合物 A の同一試料の DSC (2mg) と ARC (4g) の発熱挙動である¹⁰⁸⁾。DSC と ARC の熱挙動は 200℃以下の低温域が大きく異なる。

DSC のデータを判断基準とすると、200℃をピークトップとした吸熱現象があり、150℃前後において、温度制御に失敗しても吸熱現象(吸熱反応)により加速する危険性はないと判断される。評価案件は、1kg の試作前のハザード分析ということもあり、また、DSC も 200℃を超えると大きな発熱現象 ($Q_{DSC} > 200 \text{ J/g}$) へと進展していたため、ARC を用いて自己加速性と温度上昇に伴う圧力変化を検討した事例である。

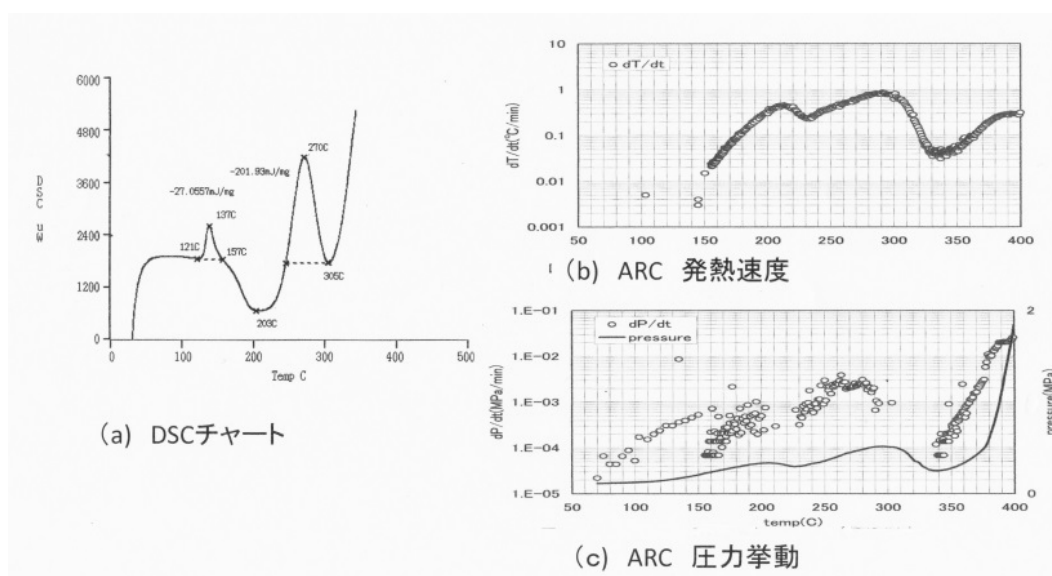


図 6.31 DSC 発熱挙動と ARC 発熱および圧力挙動¹⁰⁸⁾

DSC の熱挙動と異なり、150℃から自己の発熱により加速し、吸熱現象もなく温度が上昇した。350℃をこえると、急激な圧力上昇現象へと進展していく熱暴走反応としては危険なタイプであることが判明した。

開発の途中のために詳細な検討を行っていないが、DSC 分析では検出しにくい自己触媒型の反応が関与していることが判明した。DSC 試験において、高温域に熱暴走が想定される発熱ピーク ($>300\text{J/g}$) が存在するケースは、ARC などの自己加速型の熱分析の実施を推奨する事例である。

(4) 自己触媒型反応の誘導期 TMR に関する研究

反応区分が D2-1 の物質を設備内に一定温度で保持できる時間の把握は、保安対策において重要なプロセスパラメータである。

誘導期 TMR (Time to maximum Rate の略称、以降この略称を使用する。) と温度の関係は、デュワー瓶試験や蓄熱貯蔵試験などの実験で求めるケースがある。医薬や農薬などの機能性化学品の開発では、中期から後期でも 1kg 前後の試作ケースが多い。試験検体を確保するための試作を別に行う必要があり、このステージのデュワー瓶試験や蓄熱貯蔵試験などの分析は、不可能に近い。

単純な n 次発熱反応型であれば、30g 前後の検体により ARC など断熱試験での精査された速度データから TMR の算出も可能である。

自己触媒型の熱暴走反応は、設計温度の前後の等温試験データから加速的な発熱反応に移る温度と時間の関係を明らかにする必要がある。著者は三宅ほかとの共同研究により自己触媒型の反応ハザードの TMR の定量化に関する研究を行った¹¹⁰⁾。

表 6.13 CHP (80wt%) の ARC 等温試験結果 ¹⁰⁹⁾

保持温度 (k)	$\tau_{\text{obs}}(\text{min})^{*1}$	$\tau(\text{min})^{*2}$
364	2750	550
370	1510	300
374	833	167
379	563	113
383	454	91

τ_{obs}^{*1} : ARC 等温試験結果、 τ^{*2} : τ_{obs}/Φ により補正した値

表 6.13 は 80wt% CHP(Cumen Hydroperoxide の略称)の ARC の等温試験結果である。

より少量の試験検体での評価の可能性を DSC 等温試験で検討した。断熱時の自己発熱の計算予測は、0 次を仮定して、Grever により提案された以下の断熱時の温度上昇予測式から算出した。

$$dT/dt = (Q/\rho C_p) (\mu + \beta) A \cdot \exp(-E/RT)$$

結果を ARC データと対比して図 6.32 に示す。ARC の結果とでは、TMR および温度依存性も異なっている。この要因として、DSC の材質 SUS-304 の影響の可能性が考えられた。

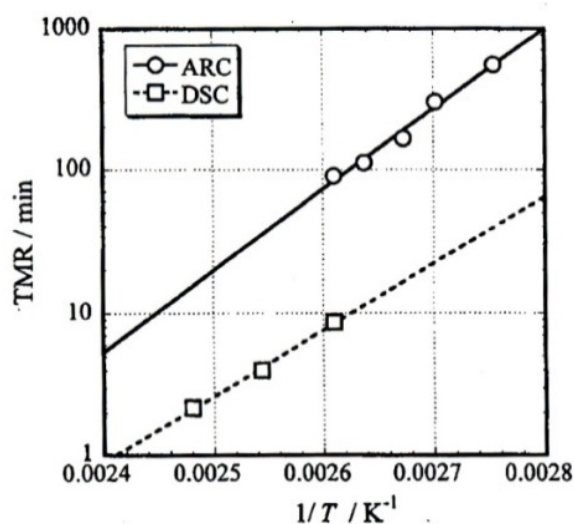


図 6.32 DSC と ARC の TMR 対比 ¹⁰⁹⁾

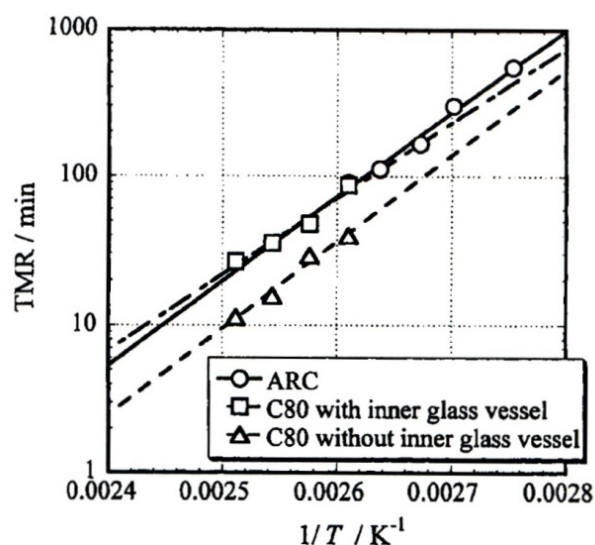


図 6.33 C80 の等温試験結果 ¹⁰⁹⁾

熱量計 C80D を用いて金属壁の影響を検討した。C80D の概要は、第 2 章 16 頁に記述した。実験は、ガラス内筒を装填した容器とガラス内筒なしの容器に試料 2g を用いて行った。図 6.33 に結果を示す。第 2 章のヒドロキシルアミンと同様に CHP も金属の影響が出ている。

図 6.33 は試料量を 1 g、2 g、3 g と変化させて TMR への影響を調べた結果である。試料量の影響は、実験誤差の範囲で一致している。触媒成分が凝縮相に保持され、反応が凝縮相において進行することを示す。

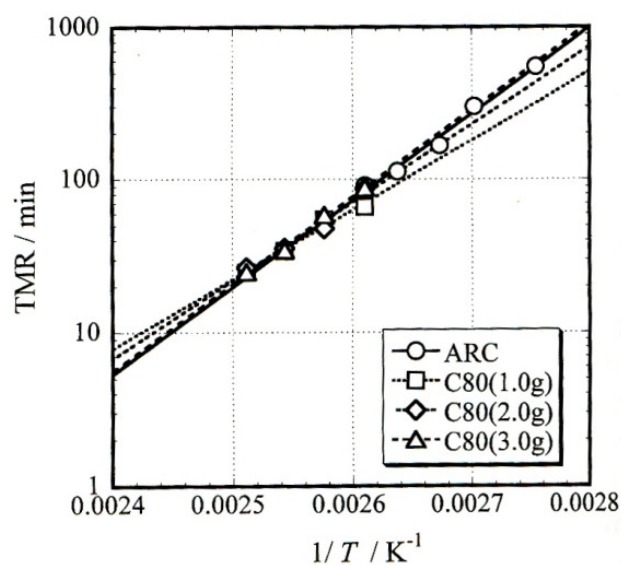


図 6.34 試料量の影響 ¹⁰⁹⁾

ARC の等温試験データの再現性を得るためには、ARC 設置場所の温度管理や測定前の機器調整が重要である。

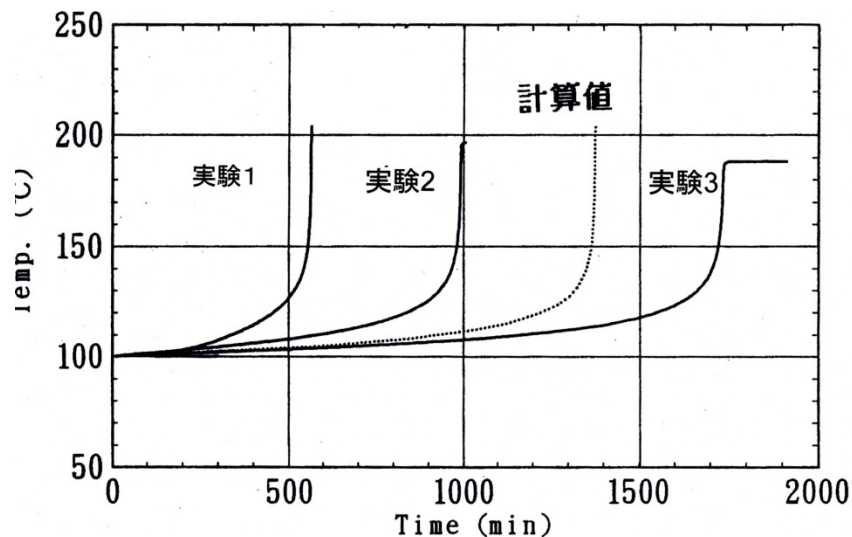


図 6.35 等温試験の失敗例 (20wt%DTBP)

CHP の論文とは、直接の関係は無いが、図 6.35 に 20wt%DTBP の等温試験の失敗例を示す。

実験 1 は加熱炉の温度分布が発生し、オフセット値の校正に失敗したケースである。実験 2 と実験 3 は、試験前のオフセット値の校正を実行せず、さらに夜間から 24 時間の等温試験結果である。

ARC の等温試験データの再現性は炉のメンテナンスおよびオフセット値の校正の重要性に対して ARC 管理者の意識の高さに左右されることを示す例である。

以上の結果を総合すると、小規模試験において、自己触媒型反応の誘導期 TMR を得る試験装置としては、10g 前後の少ない検体量で、しかも安定した結果を提供できるガラス内筒を装填した C80D が最適であると結論される。

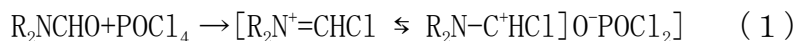
6.6.4 合成プロセスのハザード分析・評価

物質区分 D1-2、D2-1 に該当する物質の熱暴走ハザード分析では、第 2 章 24 頁に述べたように初期、中期、および後期の各段階の試験検体の選択が重要である。なお、本論文では、化学反応を目的としたプロセスにおいて熱暴走したケースを“暴走反応”とし、その他のプロセスは、“異常発熱反応”と定義する。

(1) Vilsmeier 反応工程の暴走反応

色素合成分野で知られている Vilsmeier 錯体は、オキシ塩化リン (POCl_2) と N,N ジメチルホルムアミド (以降、DMF と略称する)、N,N ジメチルホルムアニド

(以降、MFA と略称する) のようなホルムアミド類とから生成する¹¹⁰⁾。



一般的には、安価な DMF 系の錯体を用いられ、合成条件は 50 から 70℃付近で実施されている。後述する熱分析データでは、操作温度において錯体の変質による発熱現象を検出しているにもかかわらず事故事例は、1988 年から 2014 年の 26 年間に於いて、暴走反応による噴出トラブル 2 件を把握しているが、反応器が爆発した情報はない。

本項では、爆発的な反応を起さない要因検討のまとめを述べる。著者ほかは DSC、ARC の密閉下の試験装置に加えて非密閉・定温型の反応熱量計 RC1 を用い、DMF 系錯体と MFA 系錯体の発熱性を検討した^{98)、99)、111)、112)}。

図 6.36 に DSC 結果を、図 6.37 に ARC 結果を示す。1K/min の外部加熱方式の DSC では、DMF 系と MFA 系錯体の暴走反応の危険性は同等と評価される。

一方、試料の自己発熱により加速する ARC では、DMF 系錯体は、70℃から発熱が検知され、MFA 系錯体は 100℃付近から検知されている。

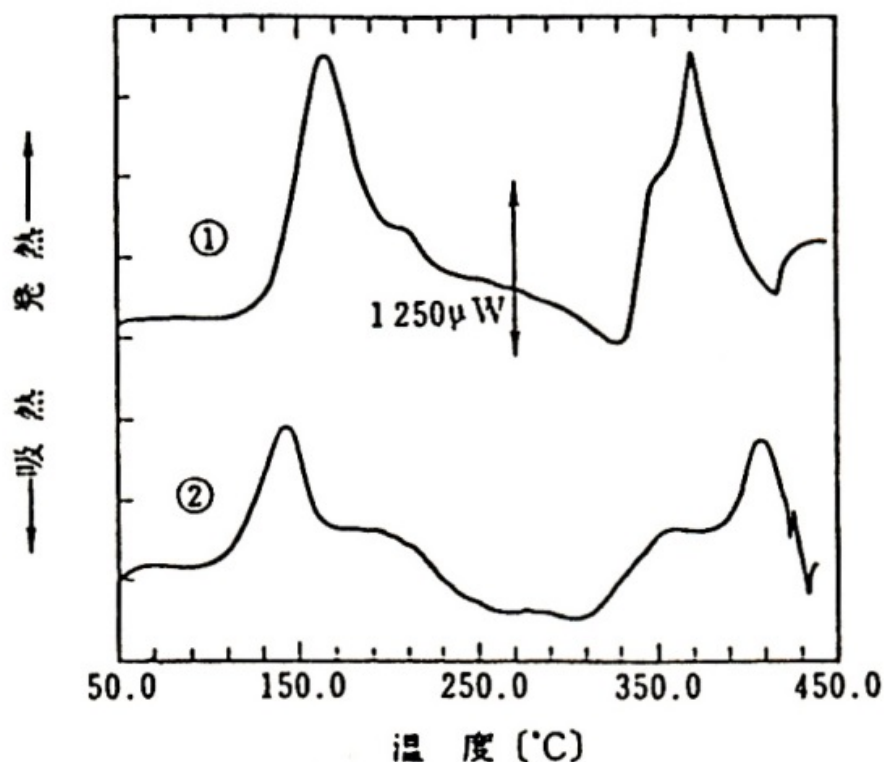


図 6.36 DMF 系、MFA 系錯体の DSC 結果:①DMF 系、②MFA 系^{98, 111)}

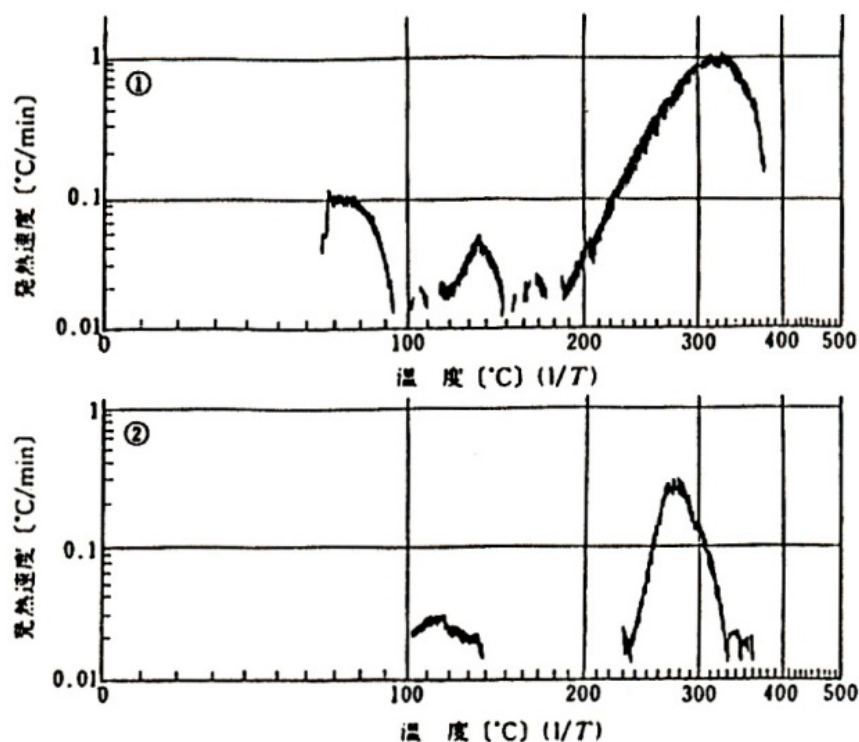


図 6.37 Vilsmeier 錯体の ARC 結果：①DMF 系、②MFA 系^{98), 111)}

反応の収率向上の観点から反応温度を 50~70°C とし、熱媒は 90°C 以下の温水ジャケット方式が通常である。DMF 系では、事前に錯体を調整するタイプか、反応基質を含む DMF 溶液に POCl_3 を過剰に滴下するタイプのどちらでも、かくはん異常が最悪シナリオとなる。異常シナリオとしてかくはん機の停止による断熱、密閉下でだけであれば、図 6.37 から MFA 系錯体は操作温度域 50~70°C (323~343K) において直ちに暴走反応へと進展しないため、DMF 系錯体より安全性が高いと言える。

かくはん機は正常に作動していたが、熱媒ジャケットに問題が発生し、断熱状態に至ったケースをシミュレートした試験として、断熱型熱量計 RSST (Reactive System Screening Tool) を用いた^{99), 110)}。

図 6.38 と図 6.39 に装置概要を示す。RSST (米国 FAUSKE 社製) は、暴走反応時の圧力放出ベント設計データを得る装置として設計された。耐圧容器の内容量は、350ml のステンレス 316 製である。試料セルは非常に薄い球形のガラス製である。容量は 13ml、試験体の温度分布を小さくするためマグネチックスタラーを内装している。

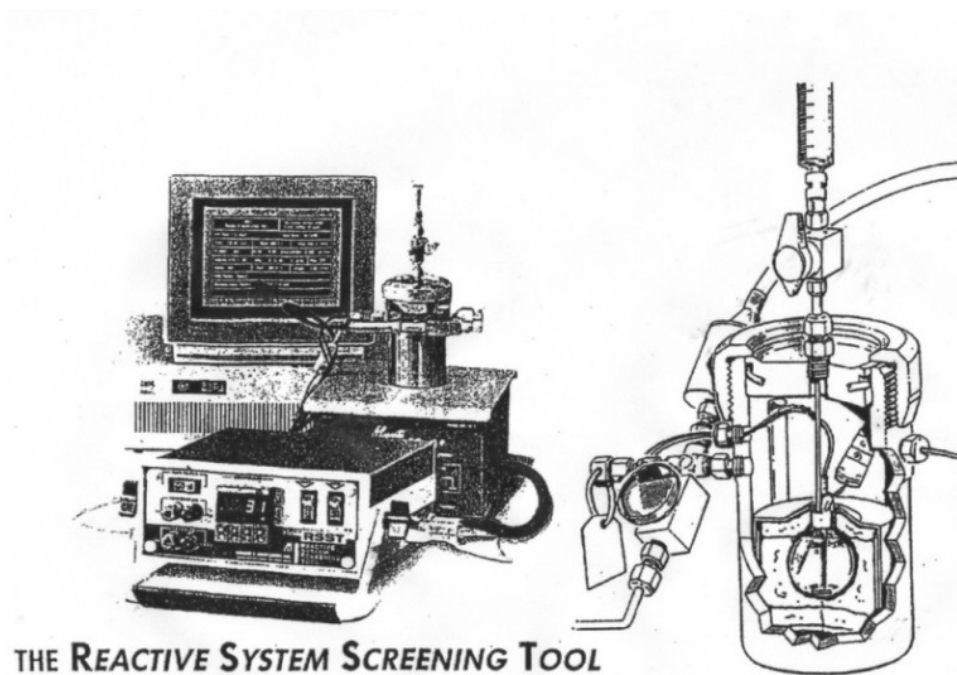


図 6.38 装置概要 99), 110)

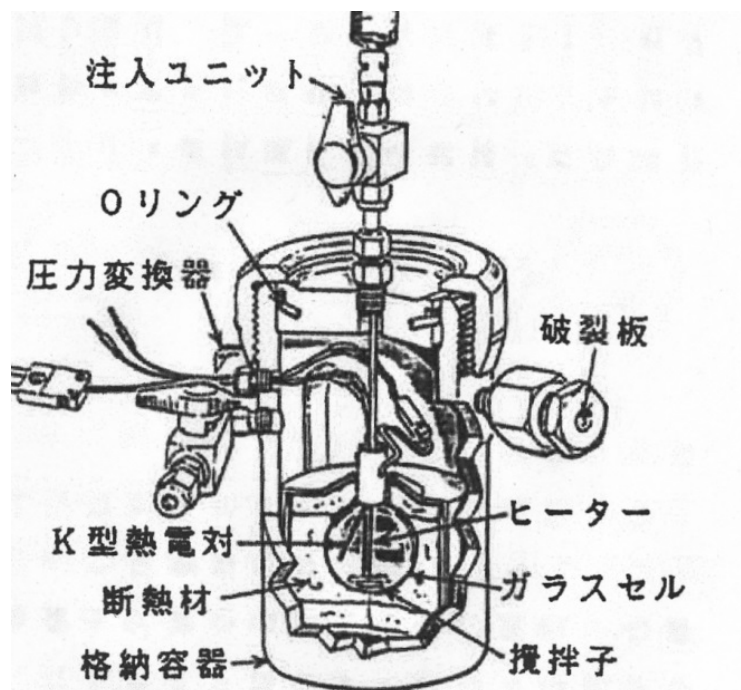


図 6.39 試験容器の概要 99), 110)

図 6.40 は、DMF 錯体の密閉下の熱挙動と圧力挙動を断熱型熱量計 RSST により分析した結果である。なお、温度単位は、オリジナルデータが無いため、摂氏のままで表示した。

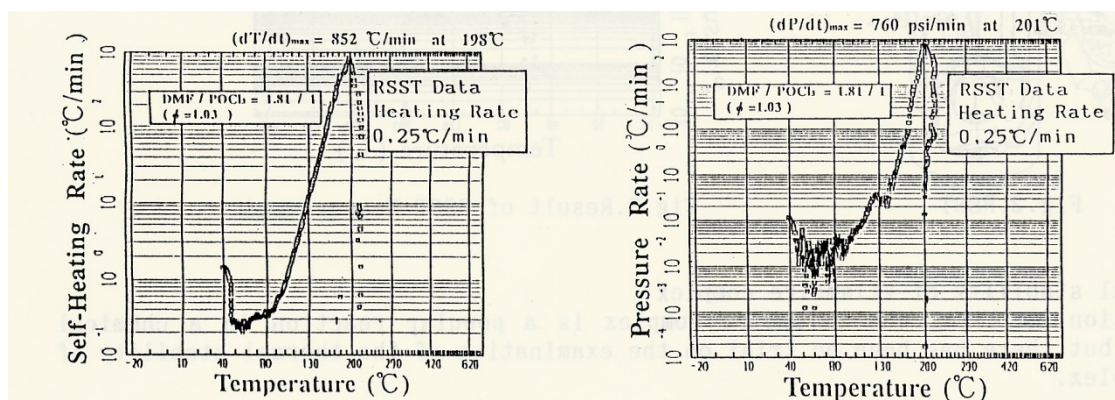


図 6.40 DMF 錯体の RSST 試験結果 99), 111)

熱損失係数 ϕ は、実プロセス並みの 1.03 である。密閉下では、圧力上昇を伴う激しい反応暴走を記録した。

錯体の事前調整タイプと、反応基質 DMF 溶液に POCl_3 を滴下し、反応終了後も錯体が残っているタイプの暴走反応ハザードを検討した。表 6.14 は、DMF と POCl_3 との過剰率の影響を対比した ARC データである¹¹²⁾。反応の中期から後期かけて、熱暴走ハザードが高いことを示している。

表 6.14 DMF/ POCl_3 比と発熱性(ARC)⁹⁹⁾

DMF/ POCl_3 Mol. ratio	Onset temp. K	(d T/dt) max (k/min)	(d P/dt) max (psi/min)
0.5/1	354	0.63	2.14
1/1	356	5.05	69.2
3.15/1	344	24.0	1285
3.33/1	339	42.5	3075
6.4/1	339	6.69	394
11.3/1	334	0.24	0.8
14.4/1	334	0.07	1.2

ホルミル化反応プロセスにおいて、作業時間の関係から夜間、無人状態で内容物を保温、かくはんを継続するケースがある。

DMF 系錯体は、かくはん機の正常状態であっても、操作温度域 50-70°C (323-343K) おいて、排ガス系のトラブルによる密閉状態が成立すると容器破壊につながるエネルギー暴走反応へ発展することを示唆している。

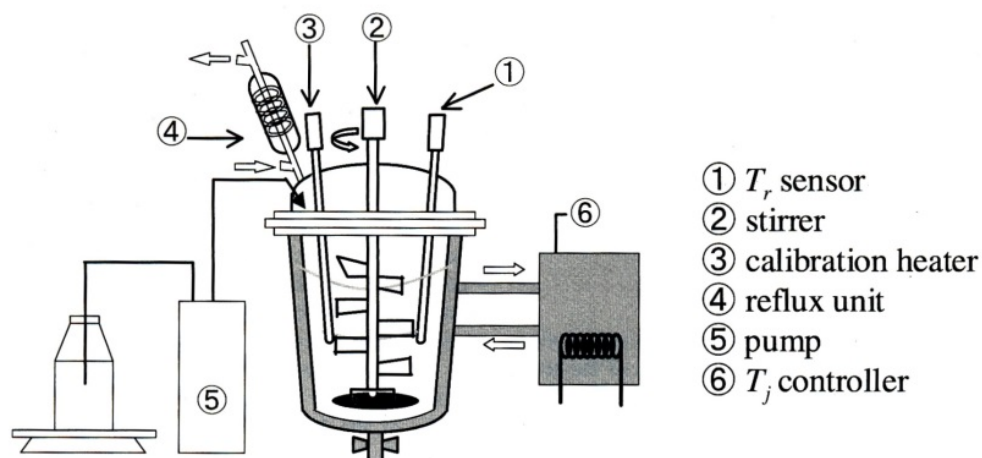


図 6.41 反応熱量計 RC1 の概要 ¹¹²⁾

これまでは、最悪シナリオとして、密閉下の容器内の熱現象について述べてきたが、通常は刺激性のある HCl ガスや POCl_3 蒸気（沸点 105.8°C ）を排出する設備を設けており、反応器は大気圧下にある。大気圧下における錯体の熱現象を Mettler-Toledo 社製の RC1 を用いて観察した ¹¹²⁾。

図 6.41 に反応熱量計 RC1 の概要を示す。反応器は 0.8L のガラス製である。

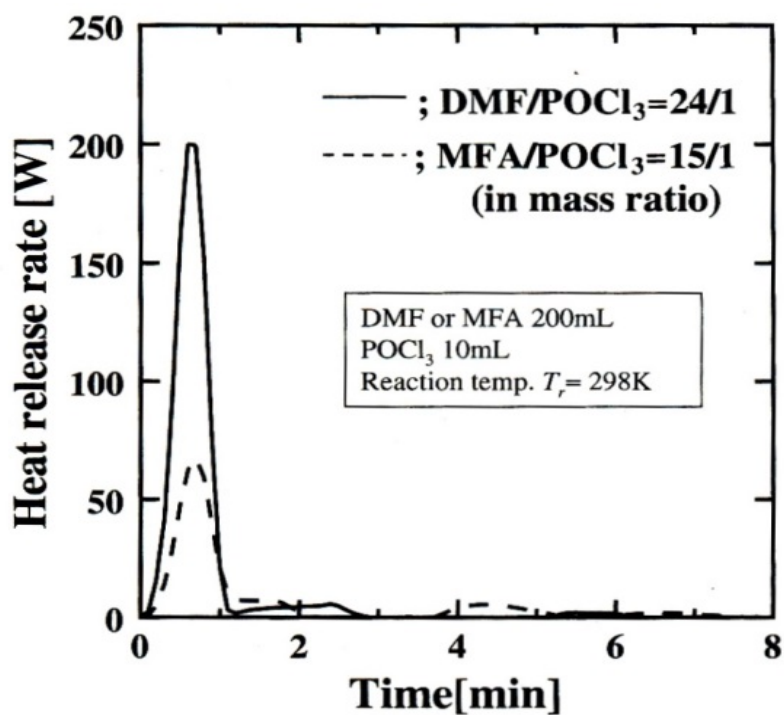


図 6.42 DMF/POCl_3 系 MFA/POCl_3 系錯体の調整時の熱挙動 ¹¹²⁾

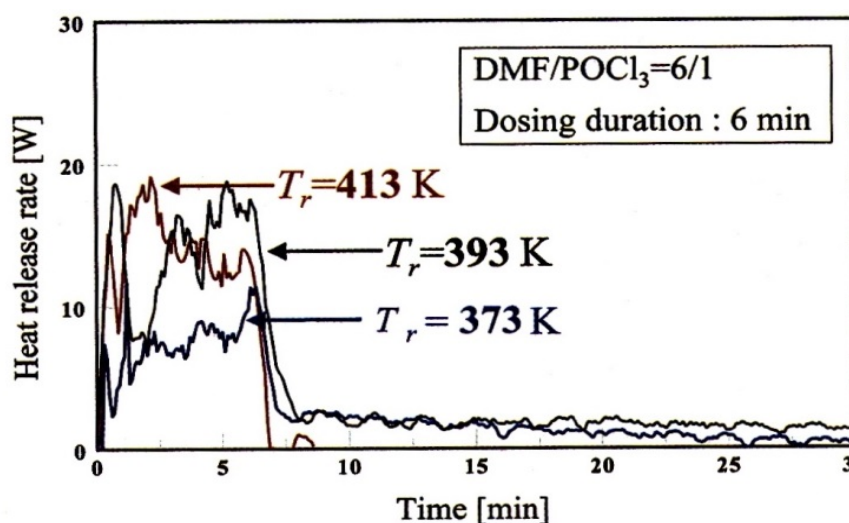


図 6.43 高温下の発熱現象(RC-1)¹¹²⁾

図 6.42 は錯体の調整時の熱挙動である。発熱現象には希釈熱や微量の水分による分解熱を含んでいるため、RC1 により得られた数値は、真の錯体生成熱として扱うことは出来ない。MFA/POCl₃系錯体の発熱が、DMF/POCl₃系に比べて穏やかであり、MFA/POCl₃系は錯体の調整時も温度の制御が容易である。

図 6.43 は、DSC、ARC、および RSST などの密閉系の分析装置では、激しい発熱分解を起す温度域の RC1 の熱現象である。発熱速度は、温度が高いほど POCl₃ の滴下速度に依存しているが、発熱量 Q は $393\text{K} > 373\text{K} \geq 413\text{K}$ と 393K がピークになる。原因として、ジメチルアミンほか軽沸物の生成反応が併発し、軽沸物の気化潜熱により 413K の発熱量が低下したと推測され、開放下での最悪シナリオは、過熱による内容物の噴出トラブルが想定される。図 6.44 は、試験結果および考察から求めた Vilsmeier 反応の暴走シナリオである。

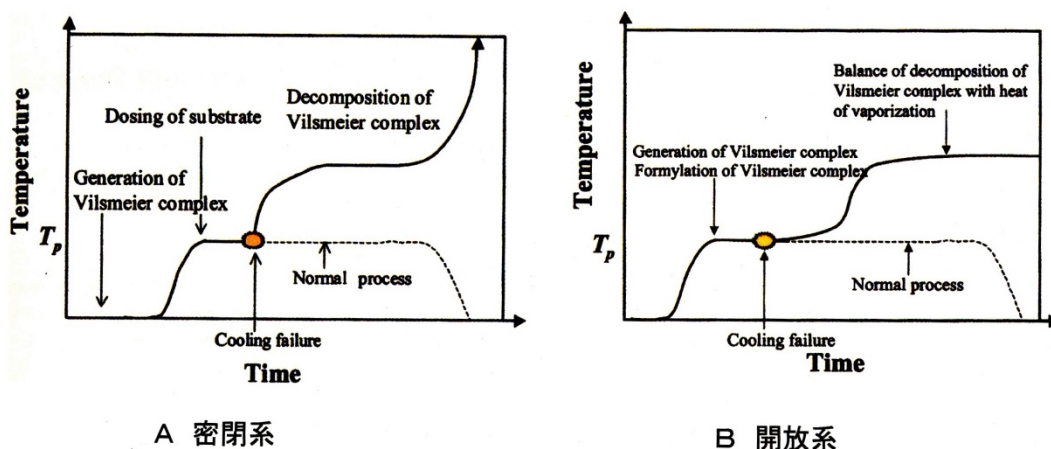


図 6.44 Vilsmeier 反応の暴走シナリオ¹¹²⁾

これまでの検討を第 2 章の原因遡及型によるプロセストラブルモード分析フローを図 6.45 に示す。熱暴走に影響をあたえる“クリティカルパス”は、安定運転状態の維持に“温度制御”、熱暴走の加速に“系内の密閉度”があり、この 2 要素の失敗がかさなると反応器の破壊につながる反応へ転移することが判明した。図 6.45 の熱量計 RC1（赤字、枠）で検証した大気圧下のデータから、26 年間、設備破壊につながる致命的な反応暴走に至らない重要要素は、塩素系の刺激臭の対策である排気設備の保全に注力した結果と推定している。

既存プラントの安全な状態を維持している条件を分析(安全運転の know - Why)することは、プロセスハザード分析において重要な要素である。

著者は、安全に運転されている既存プラントの再評価として、安全な運転状態を維持している要素分析も指導している。

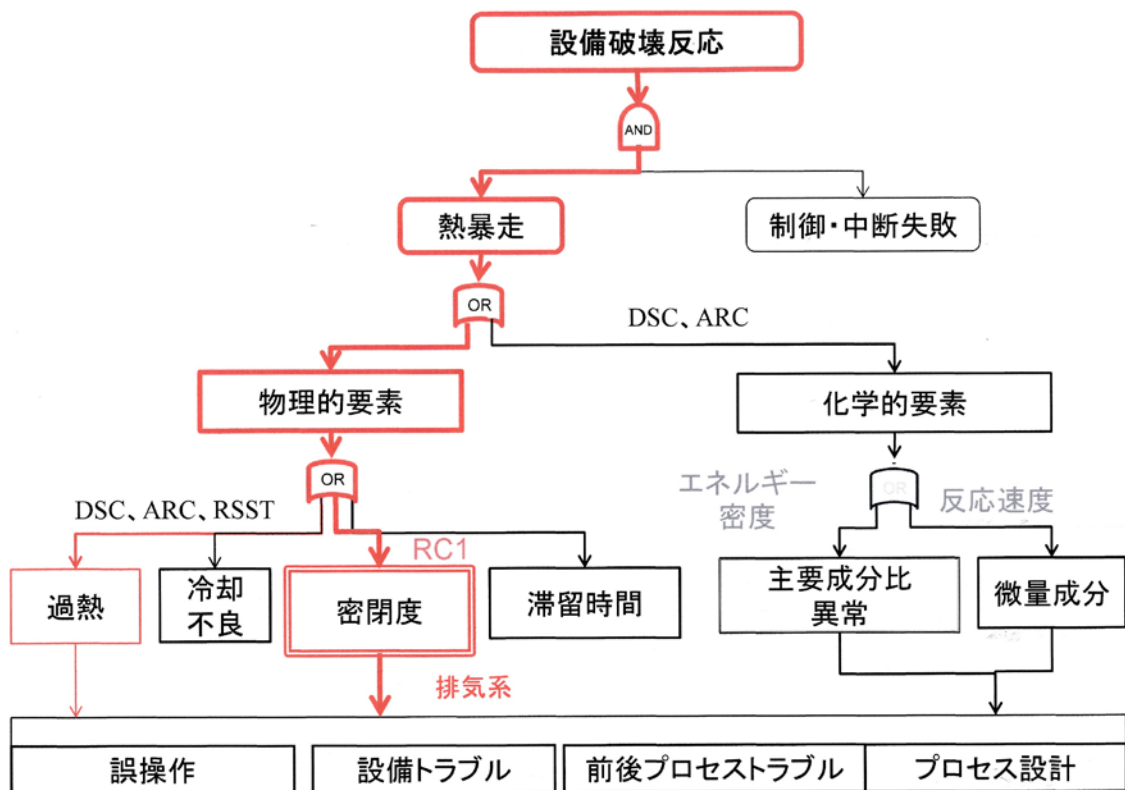


図 6.45 原因遡及型によるトラブルモード分析

(2) 色素の合成反応に関する研究

ごく初期段階の機能性を評価する試料の試作前の熱暴走ハザード分析・評価例である⁹⁹⁾。

反応手順フローを図 6.46 に示す。無溶媒系で反応基質 A が充てんされている反応器にトルエンスフオン酸エステル(Reactant B、以降原料 B と略称する)を滴下する合成反応である。合成を担当している研究室からの情報では、原料 B を滴下途中から発熱が激しくなると伝えられていた。

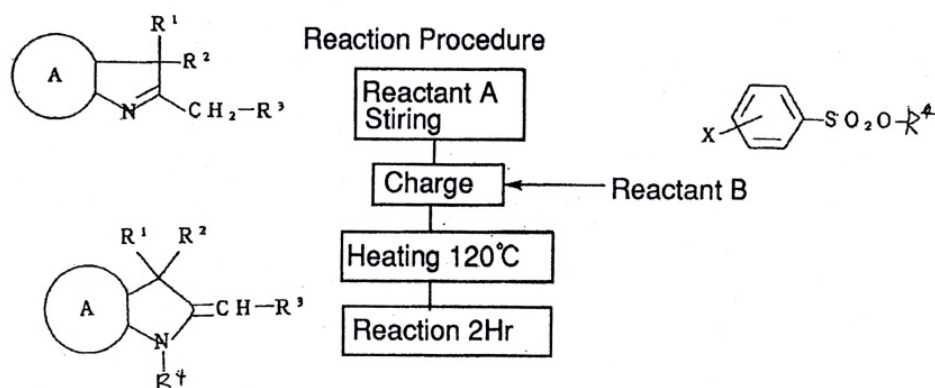


図 6.46 反応手順のフロー⁹⁹⁾

反応操作時のハザード分析は、当時の研究室の定法に従い異常反応が起こる段階と原因物質の特定を目的とし、各成分の DSC 試験を行った。DSC の結果を図 6.47 に示す。

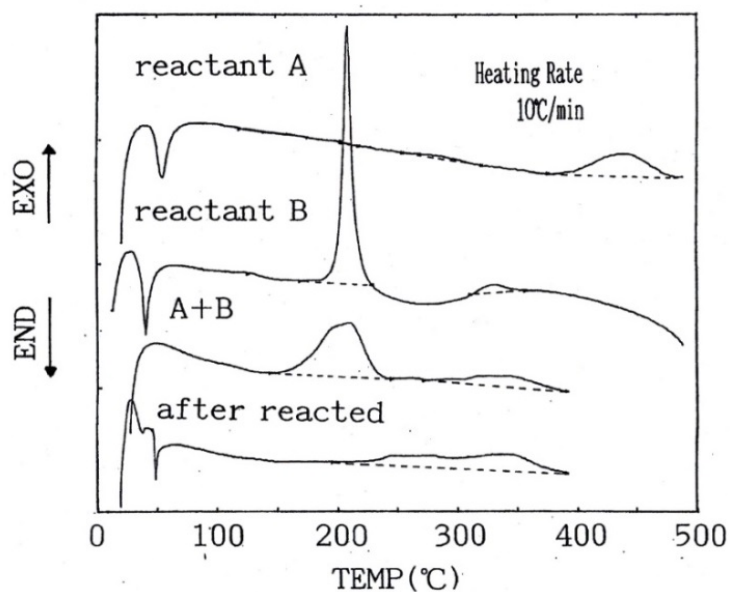


図 6.47 DSC 結果⁹⁹⁾

図 6.47 から、120℃を超えた温度域で、原料 A と原料 B との混合物と原料 B の発熱現象と、反応終了後の試料の発熱状況から、反応後期の熱暴走の可能性は小さいと判断した。

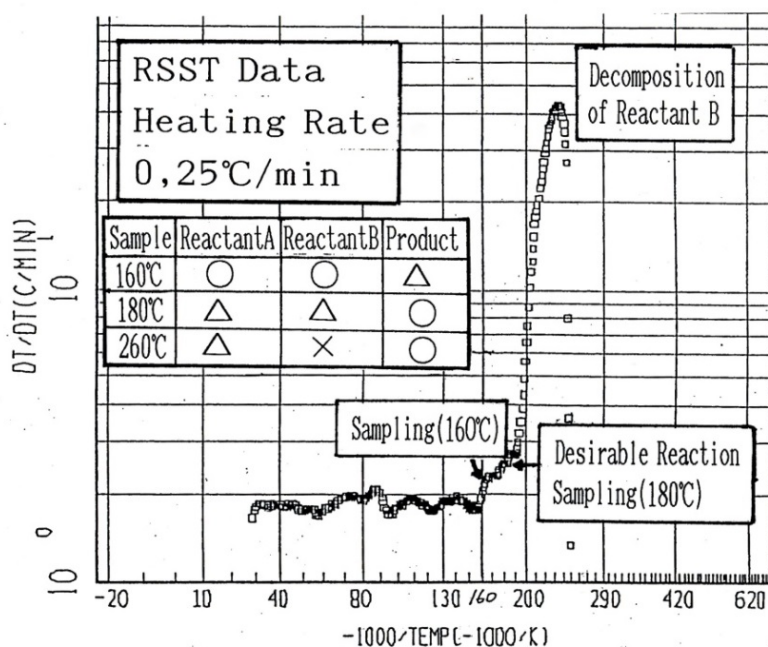


図 6.48 RSST 試験結果⁹⁹⁾

かくはん機が正常な状況に近いモデル試験として、断熱型熱量計 RSST を用いた。

以下の 3 回の実験を行った結果を図 6.48 に示す。

(ア)全発熱挙動を知るために、室温から 260℃まで

(イ)発熱直後（約 160℃）に冷却

(ウ)急激な発熱速度の現象に転移する直前（約 180℃）冷却

断熱的に進行する発熱現象と転移する直後の内容物を採取し、液体クロマトグラフィグラフにより分析を行った。結果を図 6.48 中の表にまとめた。

発熱速度の強度は異なるが、図 6.46 の原料混合物の熱挙動に似ている。

- ・ 160℃では、反応生成物がわずかであるが検出され、原料 A と原料 B は残っていたことから検知した発熱は、目的反応の初期と想定
- ・ 180℃では、両原料が存在し、生成物に該当するピークが大きくなっていることから反応中期と想定
- ・ 発熱速度が急激に上昇した後の試料には、原料 B のみが消失し、40℃/min をこえる発熱現象は、原料 B の熱分解によると判明

この反応について、合成研究室に確認したところ、原料 A と B との比率が転

化率へ影響し、系内に未反応の原料 **B** の存在が前提であった。反応の中期での暴走反応の可能性がある、この試作を中止としたケースである。

ハザード分析・評価を実処理プロセスに近い状況を想定した試料の選択と試験装置の組み合わせが重要であることを示した事例である。

(3) 中間体濃縮工程^{114), 115)}

中間体製造工程で見いだされた自己触媒型の熱暴走に関するハザード分析事例である。反応終了液を次工程の溶媒に交換するため濃縮操作が組まれていた。

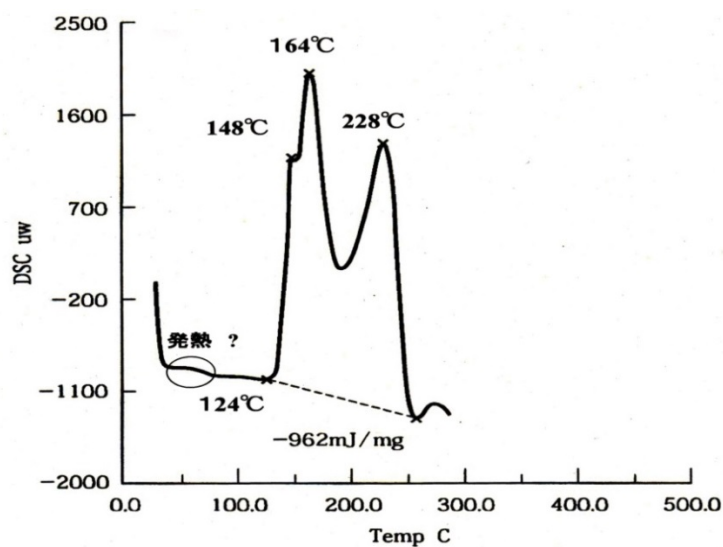


図 6.49 濃縮物の DSC 結果^{114), 115)}

20℃の水浴槽中で溶媒がなくなるまで濃縮した試料の DSC 試験を実施した。完全濃縮した試験検体は区分 D1 であるが、化学構造式から D1-2 と判定した。結果を図 6.49 に示す。124℃から鋭く、大きな発熱ピークがある。濃縮時の水浴槽の温度は 40℃、制御の振れ幅が 2℃以内あり、異常発熱反応が発生する危険性は問題ないとして処理される。

合成研究室からのヒアリングから濃縮度をあげ、溶媒交換の回数を減らすと次工程の反応物の収率が低下すると伝えられていた。DSC チャートでは、50℃付近からゆるやかな発熱ピークがある。

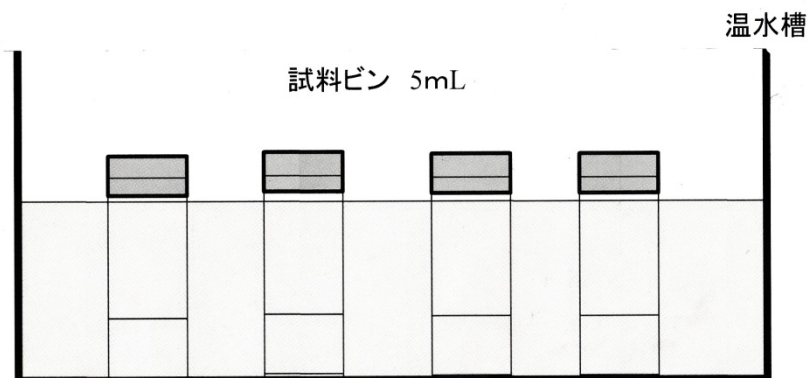


図 6.50 定温試験装置

著者が所属していた研究室の定法に従い⁹⁹⁾、熱情報に頼らない定温法により温水浴中に 5ml のガラス製の試料容器に試料 1ml を装てんし、組成の変化率を調べた。Neat 試料は、DSC の試料調整と同条件により溶媒がなくなるまで濃縮した。装置概要を図 6.50 に示す。試験結果を図 6.51 に示す。

Neat 試料は、40℃でも 4 時間後に 2%純度が低下している。60℃は 6 時間後に 50%まで低下している。図 6.49 の DSC のなだらかな発熱ピークは何らかの変質反応が起こっているものと一般の研究者も認識できるが、このベースラインの変化を発熱として判定するためには、測定前の空の DSC セルによるベースラインのチェックが必要である。

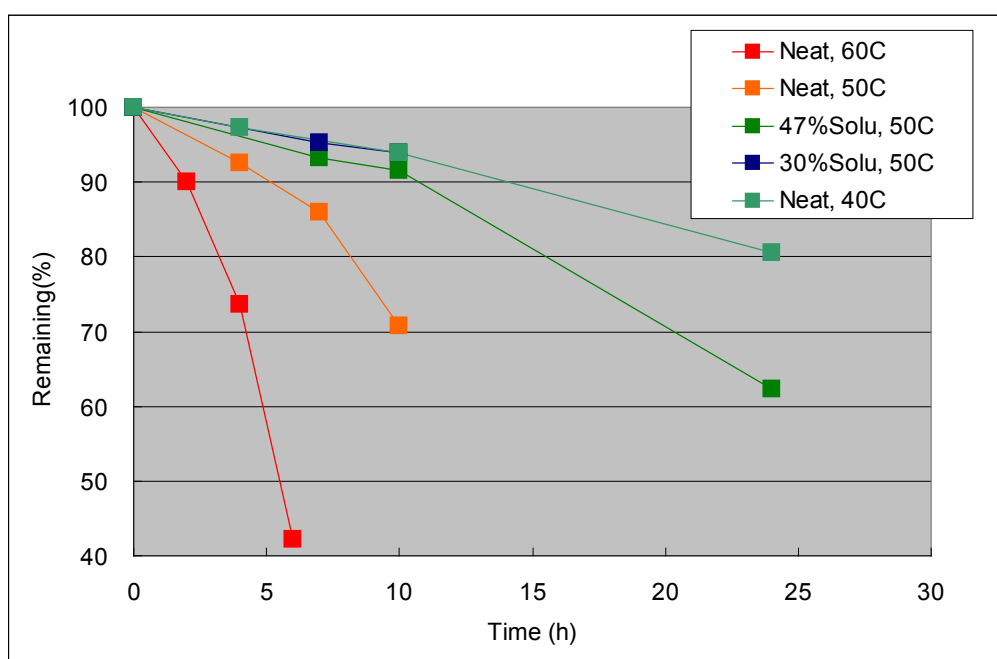


図 6.51 定温試験結果^{113), 114)}

試料の純度変化に対して温度依存性が大きいことから自己触媒反応の可能性も考慮して、ARC 等温試験を実施した。図 6.52 に試験結果を示す。熱暴走までは長時間を要したが、80℃に温度上昇した後、圧力発生を伴う急激な発熱反応へ転移した。

ハザード分析・評価を実施した案件は、一回のみの 1kg の試作であったため、予定した濃縮・溶媒交換の操作変更はしなかったが、本格的な生産規模のプロセス設計では異常発熱反応に影響を与えるプロセスパラメータとして、前工程の加速物質の混入または反応副生物の可能性もあり、濃縮操作の誘導期が 50 時間より短縮する可能性があり、異常発熱反応のメカニズムの把握が必要であると伝えた。

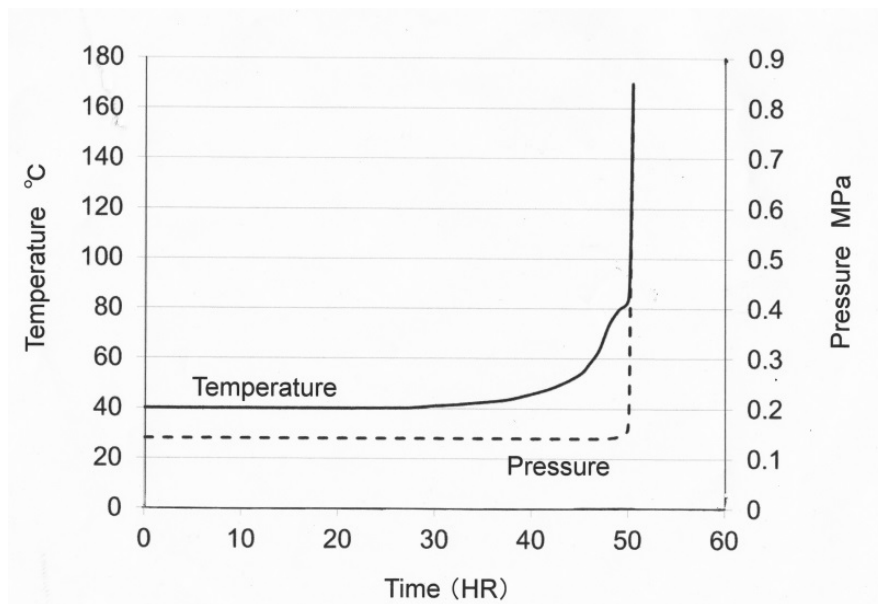


図 6.52 濃縮物の ARC 等温試験結果

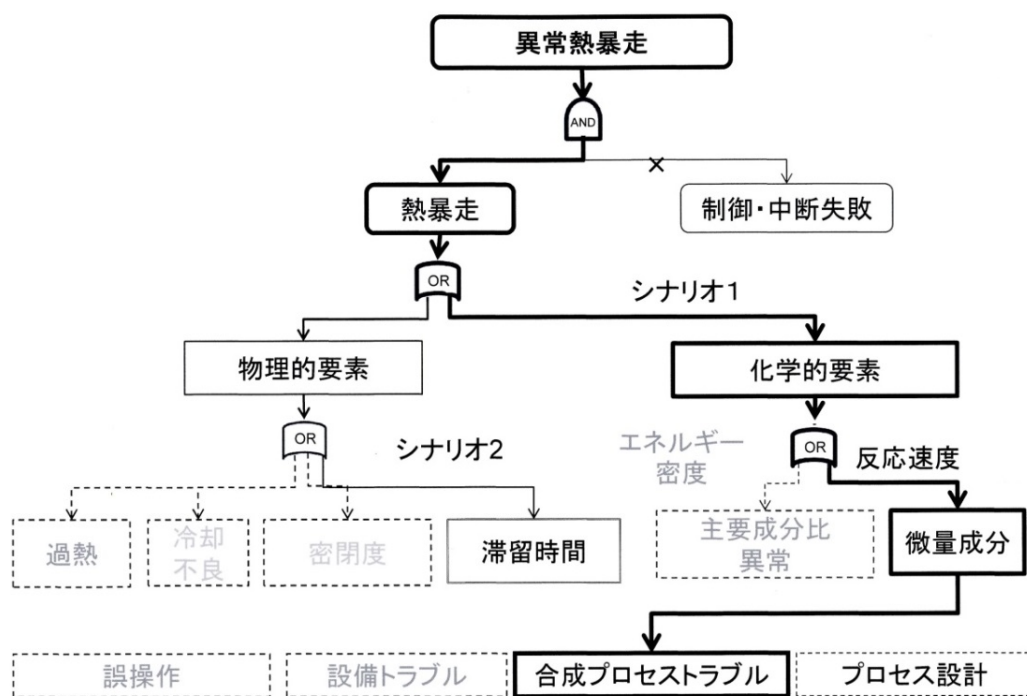


図 6.53 原因遡及型によるトラブルモード分析

熱的危険性の一般的な評価において、 TMR_{ad} (Time to Maximum Rate under adiabatic condition) が 24 時間をこえれば安全という判断もあるが、反応の途中や終了物さらに濃縮物は、微量成分の影響により発熱誘導期が短縮する可能性を有し、安易に濃縮期間 < 24 時間イコール安全と判断できない。図 6.53 に示す

微量成分の存在のプロセストラブルモード検討が必要である。

6.6.5 熱暴走ハザード分析・評価手順

以下に、初期の研究開発の段階に対して有効な熱安定性の評価手順を示す。

- (ア) 試験検体を 20℃前後水浴槽中でロータリーエバポレータなどにより濃縮し、DSC 試験を行う。
- (イ) 試験検体の作成の濃縮も一種のストレス操作であり、濃縮時は実験者の被害防止策をこうじる必要がある。
- (ウ) 異常発熱暴走の前触れ事象の把握を目的とした定温試験は、発熱量 $800\text{J/g} < Q_{\text{DSC}} < 100\text{J/g}$ の検体を評価対象とし、加熱は温水浴槽を用いる。

なお、商業化生産に近い実プロセス条件(使用原料のグレード、設備、温度など)が決定された段階では、設備破壊につながるエネルギー暴走ハザードの存在の把握に熱と圧力のデータで得られる ARC ほか断熱状態に近い試験の実施は必須である。

6.7 結語

安全なプロセス設計および運転管理マニュアルの作成、または見直し作業の根幹の一つが、安全物性の分析技術・評価法の理解である。

本章では、プロセス設計、運転のための統合安全化フレームワークの第 2 章“プロセスハザード分析モジュール”のテクニカルガイドラインとして位置づけ、安全物性の分析技術について述べた。

燃焼現象の分析技術は、歴史が古く 1995 年には完成し、多管型気相酸化プラント、液相酸化プラント、流動層酸化プラントなどの機能性化学物質の中間体の製造技術の一翼として支えてきた。

これらの酸化プラントは、現在においても稼働しているが、実プラントの保安技術についてまとめた著書は少ない。酸化プラントの燃焼爆発や自己発火に対応する保安技術を継承する一助になればと思い取り上げた。

工業化プラントの安全対策例として、流動床式の酸化プラントの反応生成ガスの特許事例を示した。

可燃性液体の気液平衡により引火危険性が左右されるプロセスの安全状態の維持には、系内酸素濃度管理が必須であるとした。

粉じん爆の防災技術も古く、試験法および安全対策に関する研究は、ほぼやり尽くされている。可燃性ガスや蒸気の着火エネルギーの 2 桁以上の違いと農産物、炭じん、プラスチックなど人の健康に影響が少ないため、除電と放散システムにたよった対策が主流となっている。

医農薬など、人の健康に影響およぼす粉体を扱うプロセスにおいては、小爆発であっても、重大な災害につながるおそれもあり、雰囲気中の酸素濃度の管理が絶対的な保安対策であると述べた。

熱暴走ハザードについては、データの信頼性の検討例を DSC と ARC について述べた。特に、ARC データから得た断熱速度式の信頼性を上げるために複数の実験を必要とする事例検討を述べた。

プロセスハザード分析例は、高機能性化学品の開発に焦点をあて、Vilsmeier 錯体の暴走反応、色素合成の暴走反応、中間体の濃縮工程の異常発熱暴走について述べた。Vilsmeier 錯体は調製時に激しい発熱を伴うが、1988 年から 2014 年の 26 年間に於いて、暴走反応から反応器の破壊につながる反応へ転移した事例がなく、爆発的な反応につながらない要因を DSC、ARC、RSST などの密閉下の熱分析と開放下の RC1 試験データにより検討した経緯を述べた。爆発的な反応に転移しない要因は、合成設備の開放度が影響していることを検証し、安全に運転されているプロセス状態を維持できている根拠の把握の重要も言及した。また、熱暴走ハザード分析手順として、合理的な熱安定性の分析・評価の手順を示した。

第3章 参考文献

- 1) H. F. Coward, G. W. Jones, Limits of Flammability of Gases and Vapors, U. S. Bureau of Mines, Bulletin No. 503(1952)
- 2) 柳生昭三、ガスおよび蒸気の爆発限界、安全工学協会 (1977)
- 3) M.G. Zabetakis, Flammability Characteristics of Combustion Gases and Vapors, Bulletin No.627(1965)
- 4) 橋口幸雄訳、可燃性ガスおよび蒸気の爆発危険性、高圧ガス保安協会 (1977)
- 5) N.N. Semenov 著、管孝男、松田秋八訳、化学反応速度論下、岩波書店 (1964)
- 6) Leis, B.& von Elbe, G., Combustion, Flame and Explosion of Gases Academic Press, New York & London(1961)
- 7) 疋田強、秋田一雄、燃焼概論、(株) コロナ社 (1971)
- 8) 熊谷清一郎、燃焼、岩波全書 (1976)
- 9) 平野敏右、ガス爆発予防技術、(株) 海文堂出版 (1983)
- 10) 大竹一友、藤原俊隆、燃焼工学、(株) コロナ社 (1985)
- 11) Dorsett, Henly, G. Jr., Murray Jacobson, John Nagy, Laboratory Equipment and Procedure for Evaluating Explosibility of Dusts, Bureau of Mines Report of Investigations 5624(1960)
- 12) J. Nagy, W.M. Portman, Explosibility of Coal Dust in an Atmosphere Containing a Low Percent of Methane, Bureau of Mines Report of Investigations 5815(1961)
- 13) K. N. Palmer, Power Technology Series: Dust Explosion and Fires, Chapman and Hall Ltd(1973)
- 14) 社団法人日本粉体工業会粉じん爆発委員会編、粉じん爆発火災対策、(株) オーム社(2006)
- 15) 社団法人日本粉体工業会粉じん爆発委員会編、実務者のための粉じん爆発火災対策、(株) オーム社 (2009)
- 16) M.J. Burgess, R.V. Wheeler, The Lower limit of Inflammability of Mixture of the Paraffin Hydrocarbon with Air, J. Chem. Soc.,99, 2013-2030(1911)
- 17) TIIS ニュース、基礎講座：燃焼範囲、No245, 3-6(2011)
- 18) M.G. Zabetakis, G.S. Scott, Limits of Flammability of Paraffin Hydrocarbon in Air, I&E.C., 2120-2124(1951)
- 19) M.G. Zabetakis, S. Lambiris, G. S. Scott, Flame Temperatures of Limit Mixtures, 7th Symp.(International) on Combustion,

- Butterworths Sci. Pub.(London),484-487(1959)
- 20) W. Berthold, D. Conrad, T. Greuer, Entwicklung einer Standard Appareatur zur messung von Explosions grenzen (Development of a Standard Apparatus of Explosion limits), Chem.-Ing. Tech., 56(2), 126(1984)
- 21) ISO-101516-1996
- 22) 国土交通省 海事局検査測定課危険物係、国海査第263号3の3(2002)
- 23) 内藤道夫、高温高压下におけるメタンの爆発限界について、安全工学、3(3)、188-193(1964)
- 24) G.S. Scott, M.G. Zabetakis, Flammability Characteristic of Ethylene, Bureau of mines Report of investigation 6659(1965)
- 25) 内藤道夫、高温高压下におけるエチレンの爆発限界、安全工学、4(4)、269-273(1965)
- 26) 橋口幸雄、小河原徳治ほか2、エチレンの爆発限界におよぼす圧力の影響、東京工業試験所報告、61(11)、493-500(1966)
- 27) V. F. Zakkaznov, L. A. Kursheva, Explosion Limits for Propylene-Oxygen mixtures at Elevated Temperature and Pressure, KHIM. PROM., 6, 427-429(1978)
- 28) A.D. Cravan, M.G. Foster, The Limit of Ethylene in Oxidation, Air and Air-Nitrogen Mixtures at Elevated Temperatures and Pressure, Combustion and Flame, 10(1), 95-100(1966)
- 29) 池上達也、滝沢秀人、大谷亮、エチレン-空気-窒素系の爆発限界、安全工学、18(5)、260-263(1979)
- 30) G. Luft, R. Neuman, Seibsterfall und FremdgeZodeter Zerfall von Verchtetem Athylen (圧縮エチレンの自己分解と着火分解)、Chem. Tng. Tech., 50(8), 620-622(1978)
- 31) 渡辺博正、武久正昭、エチレンの分解爆発に関する研究(1)、安全工学、11(6)、328-333(1972)
- 32) 渡辺博正、武久正昭、エチレンの分解爆発に関する研究(2)、安全工学、12(3)、174-178(1973)
- 33) E. N. Starkman, L. P. Haby, A. G. Cattneo, A Study of Free Flames in Turbulent Streams, 4th Symposium on Combustion(International), 4, 670-673(1953)
- 34) K.N. Palmer, P.S. Tonkin, The Flammability Limits of Moving Mixtures of Propane and Air, J. appl. Chem., 11, January, 5-7(1961)
- 35) S. Meszaros, The Explosiveness of Gas-Phase Methanol-Air

- Mixtures in the Flow System, Per. Roly. CE., 22(1), 93-100(1978)
- 36) K. N. Palmer, The Quenching of Flame by Perforated Sheeting and Block Flame Arrestors, Proc. Symp. on Chemical Process Hazards, Inst. Chem. Eng. Pub. (London), 497-503(1959)
- 37) 井上英武、伊藤博夫、プロピレン、アクロレインの爆発性、工.化.誌、71(5)、615-618(1968)
- 38) 岩国静也、塩化ビニルモノマー製造のオキシクロリネーションとその安全対策、セミナー化学反応プロセスの実際とその安全対策、大阪化学技術センター、化学工学会関西支部、23-27 (1997)
- 39) 田村昌三編集、ナフタレン酸化反応装置の反応器の爆発、化学物質・プラント事故事例ハンドブック、118-119、(株)丸善 (2006)
- 40) 田村昌三編集、ナフタレン酸化反応設備の可燃性混合気生成による爆発、化学物質・プラント事故事例ハンドブック、121-122、(株)丸善 (2006)
- 41) W. B. Howard, Flammability Limits of Fluidized Bed Mixture, Loss Prevention (C.E.P), 4, 6-11(1969)
- 42) 飯塚義明、大竹正之、無水マレイン酸の製造、公開特許公報 (A)、平 2-1930(1990)
- 43) 飯塚義明、泉峰雄、アンモニア-空気-系の着火・燃焼性に関する実験的研究、安全工学、25(3)、132-137(1986)
- 44) 飯塚義明、可燃性ガス燃焼限界の測定方法の改良、Mitsubishi Chemical R&D Review, 1(1), 76-80(1987)
- 45) 秋田一雄、危険物質の危険性評価のための実験および解析報告書第3章 -気体の爆発・燃焼詳細試験、25 (1984)
- 46) 北川徹三、小林義隆、遠藤瞭、楠木英吾、アンモニアの爆発危険性、工化誌、69(7)、1263 - 1267 (1966)
- 47) 飯塚義明、火災・爆発予防総論、第20回安全工学セミナー 危険現象・予防対策講座、安全工学、6-9 (1998)
- 48) 飯塚義明、井原達也、無水マレイン酸の製造法、特開 2001-39966(2001)
- 49) 飯塚義明、沢木至、泉峰雄、無水マレイン酸の製造法、特開 2001-192377 (2010)
- 50) 長谷川和俊著、危険物の安全 4章、33-45、(株)丸善 (2004)
- 51) 飯塚義明、プロセスの火災・爆発、第25回安全工学セミナー 危険現象講座、5-6 (2003)
- 52) 第9回安全工学実験講座、(株)日本カーリット赤城工場、安全工学会 (2010)
- 53) <http://e-data.jp/vpcal2/i/>

- 54)第 12 回安全工学実験講座、(株)日本カーリット赤城工場、安全工学会
(2013)
- 55)G. S. Scott, G.W. Jones, Determination of Ignition Temperature of
Liquid and Gases, *Analytical Chemistry*, 20(3), 238-241(1848)
- 56)ASTM D-2155-66, Standard for Test Method for Auto-ignition
Temperature of Liquid Petroleum Products(1976)
- 57) ASTM E659-1978, Standard for Test Method for Auto-ignition
Temperature of Liquid Chemicals
- 58)N.N. Semenov 著、管孝男、松田秋八訳、化学反応速度論 (上)、182-186
岩波書店 (1963)
- 59)K. C. Salooja, Influence of Surface to Volume Ratio of Quartz Reaction
Vessels an Pre-flame and Ignition Characteristics of Hydrocarbon,
Combustion and Flame, 8, 203-213(1964)
- 60)K. C. Salooja, Studies of Oxidation Processes Leading to Ignition of
Butane, Butenes, Cyclobutane, *Combustion and Flame*, 11, 320-328
(1967)
- 61)K. C. Salooja, Combustion Studies of Olefins and of their influence on
Hydrocarbon Combustion Processes, *Combustion and flame* , 12,
401-410(1968)
- 62) K. C. Salooja, Ignition Behaviors of Mixture of Hydrocarbons, 12,
597-602(1968)
- 63)R. D. Cofee, Cool flame and Auto-ignitions, *I.C.P. Loss Prevention*, 13,
77-82(1980)
- 64)A. Beerbower, Paper presented to ASTM committee D-2, Technical
Div., J., (June 26, 1974)
- 65)W. A. Affens, R. S. Sheinson, Auto-ignition: The Importance of the
Cool flame in the Two-stage Process, *I.C.P. Loss Prevention*, 13,
83-88(1980)
- 66) E. j. D'Onofrio, Cool Flame and Auto-Ignition in Glycols, *I.C.P. Loss
Prevention*, 13, 89-97(1980)
- 67)A.G. White, E. Jone, Ignition of Acetaldehyde-Air and Acetaldehyde-
O₂ Mixtures , *J. Soc. Chem. Ind.*, 69(July), 206-209(1950)
- 68)A. G. White, E. Jones, Limits for the Propagation of Flame in
CH₃CHO-O₂-N₂ Mixtures, *J. Soc. Chem. Ind.*, 69(July), 209-212(1950)
- 69)T. I. Tsjolkovskij, M. P. Muljava, V. U. Shevchuk, Self-Ignition of
Ethylene-Oxygen Mixtures under Atmospheric Pressure, *DOP. UKR.*

- B. No. 9, 823-827(1978)
- 70) G. L. Baunerle, J. L. Loot, C. M. Sliepcerich, Oxidation of Methane at Elevated Pressure Ignition delay, J. fire & Flammability, 5(April), 136-150(1974)
- 71) 社団法人日本粉体工業会粉じん爆発委員会編、粉じん爆発火災対策、102-104、(株)オーム社(2006)
- 72) R.K. Eckhoff, Towards Absolute minimum Ignition Energies for Dust cloud?, Combustion and Flame, 24, 53-64(1975)
- 73) K. N. Palmer, Power Technology Series: Dust Explosion and Fires, 203-207, Chapman and Hall Ltd(1973)
- 74) R.K. Eckhoff & G. Enstad, Why are “Long” Electric Sparks More Effective Dust Explosion Initiation than “Short” Ones? , Combustion and Flame, 27, 129-131(1976)
- 75) 石浜渉、榎本平治ほか、粉じん爆発の着火エネルギーに関する研究-実験方法と火炎放電特性の影響 I -, 安全工学、21 (5)、273-279(1982)
- 76) 社団法人日本粉体工業会粉じん爆発委員会編、粉じん爆発火災安全研修テキスト 実務編、152-154(2009)
- 77) R. Siwek, C. Cesana, Ignition Behavior of Dust: Meaning and Interpretation, Process Safety Progress, 14(2), 107-119(1995)
- 78) 社団法人日本粉体工業会粉じん爆発委員会編、粉じん爆発火災対策、167-169、(株)オーム社(2006)
- 79) P. Boschung, et al., An Experimental Contribution to the Question of the Existing of Lightning-Like Discharge in dust Clouds, J. of Electrostatics, 3, 303-310(1977)
- 80) B. Maurer, et al., Test Rig Reproducible Generation of Discharge from Bulk Polymer Granules, J. of Electrostatics, 23, 25-34(1989)
- 81) M. Glor, et al., Discharges from Bulk Polymer Granules the Filling of Silos-Characterization by Measurements and Influencing Factors, J. of Electrostatics, 23, 35-43(1989)
- 82) M. Glor, B. Maurer, R. Rgers, Recent Developments in the Assessment of Electrostatic Hazards Association with Powder Handling, Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, 1, 219-230(1995)
- 83) 飯塚義明、活性炭粉末の爆発とその試験方法、第 113 回講演会資料、1-7 (2001)
- 84) 飯塚義明、危険性評価の実例、粉じん爆発・火災研修会【中級】、一般社

- 団法人 日本粉体工業技術センター教育部門 (2013)
- 85) 田村昌三・若倉正英編、5-クロロ-1,2,3-チアジアゾールのアミノ化の反応中の爆発、反応危険-事故事例と解析-,133、(株)試作センター(1995)
- 86) 不安定物質の災害防止に関する指針、日本化学工業協会 (1982)
- 87) L. Bretherick, Handbook of Hazards, Second Edition, Butterworth(1972)
- 88) 田村昌三監訳、ブレスリック 危険物ハンドブック、第 5 版、(株)丸善 (1998)
- 89) United Nation, Recommendations on the Transport of Dangerous Goods Manual of Test and Criteria, 5th revised edition, UN Geneva(2011)
- 90) 田村昌三編、化学プロセス安全ハンドブック、(株)丸善 (2000)
- 91) J. Barton, R. Rogers, Chemical Reaction Hazards -A Guide Safety-, 2nd Edition, IChemE(1997)
- 92) J. Barton, R. Rogers 編著、長谷川和俊ほか訳、反応暴走-安全な化学プロセス開発のために、化学工業日報社 (2002)
- 93) T. Grever, Thermal Chemical Reaction, ELSEVIER(1994)
- 94) Guideline for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design, AIChE CCPS(1995)
- 95) F. Stoessel 著、三宅淳巳監訳 “Thermal Safety of Chemical Processes Risk 化学プロセスの熱的リスク評価、(株)丸善 (2011)
- 96) 東京消防庁編集、吉田忠雄・田村昌三監、化学薬品の混触危険ハンドブック第 2 版、日刊工業新聞社 (1997)
- 97) E.S.De Haven and T. J. Dietsche, Catalyst Explosion: A Case History, Plant/Operation Progress,9(2)、131 (1990)
- 98) 飯塚義明、反応危険性評価法における問題点、安全工学、28(5)、312-317 (1989)
- 99) Y. Iizuka, M. Wakakura, Hazard Evaluation of Chemical Reaction, 2nd IUPA-Workshop on Safety in Chemical Production, Yokohama/Japan, Prep. 221-227(1993)
- 100) 飯塚義明ほか、熱安定性評価に関する考察 (第 1 報)、第 23 回安全工学研究発表会、岩手、予稿集 119-122 (1990)
- 101) D. Barton et al., The Thermal Decomposition of Azobenzene, CAN. J. CHEM., 61, 1712-1718(1983)
- 102) D.I. Townsend, J. C. Tou, Thermal Hazard Evaluation by Accelerating Rate Calorimeter, Thermochimica Acta, 37, 1-30(1980)

- 103) 藤田明弘ほか、熱安定性評価に関する考察 (第4報)、第25回安全工学研究発表会、北九州、予稿集 29-30 (1992)
- 104) 藤田明弘ほか、熱安定性評価に関する考察 (第4報)、第25回安全工学研究発表会、北九州、予稿集 29-30 (1992)
- 105) 飯塚義明ほか、熱安定性評価に関する考察 (第6報)、第27回安全工学研究発表会、横浜、予稿集 59-60 (1994)
- 106) 飯塚義明 ほか、ARC データを用いた断熱速度式の信頼性に関する研究、安全工学、39(2)、91-97(2000)
- 107) Y. Iizuka, and M. Surianarayanan, Comprehensive Kinetic for Adiabatic Decomposition of Di-tert-butyl Peroxide using BatchCAD, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 2987-2995(2003)
- 108) 田村昌三編集、化学プロセス安全ハンドブック、(株)丸善、88-96 (2000)
- 109) 未発表
- 110) A. Miyake et al., Predication and Evaluation of the Reactivity of Substance using Microcalorimetries, thermochimica acta, 352-353, 181-188(2000)
- 111) 日本化学会編集、新実験化学講座、14(II)、688、(株)丸善 (1977)
- 112) Y. Iizuka, A. Fujita, The Thermal Stability of the Vilsmeier Complex, 7th International Symposium on Loss Prevention and Safety Protection in the Process Industries, Taormina, Italy, 4-8 May, 76・1-12(1992)
- 113) A. Miyake et al., Thermal Hazard Evaluation of Vilsmeier Reaction with DMF and MFA, Org. Proc. Res. & Dev., 6(6), 922-925(2002)
- 114) Y. Iizuka, M. Wkakra , Hazard Evaluation of Chemical Reaction, 2nd IUPAC-Workshop on Safety in Chemical Production, Yokohama(1993)
- 115) 飯塚義明、事故が起こる理由、第6回リガク&テクニス・ジョイント・セミナー 大阪 (2011)
- 116) 安全工学会監修、実践・安全-物質安全の基礎、341-343、化学工業日報社 (2012)

第7章 総括

本論文は、著者が安全な化学プロセスの設計と運転を支援する仕組みづくりについて長年熟成した成果をまとめたものである。

化学産業の発展に伴う負の産物である爆発、火災、人的被害や環境破壊などの災害のもととなる“失敗の連鎖”の背景を考察し、負連鎖を断ち切るための仕組みは、従来の失敗原因の追究だけではなく、安全に稼働しているプラントの成功理由の弱点を抽出する分析法も組み入れた統合安全化フレームワークの提案を含め7章から構成している。

第1章では、安全技術の今後のあり方を整理するために近年の化学品製造業の爆発・火災事故の概要と、安全技術の進展についてまとめた。特筆すべきは、プロセス安全技術が成熟した21世紀に入っても日本を代表する化学会社が、多数の死傷を出す重大事故を起こしている。

この背景に経年とともに顕在化するプラント内部および外部のプロセス安全の維持に“負の影響”を早期に検出し、排除・改善するPDCAサイクルが機能していないと推察し、PDCAサイクルの機能強化を可能とする“プロセスハザード分析モジュール”、“事故分析モジュール”、“プロセスヒヤリハット分析モジュール”を加えた“化学プロセスの設計と運転支援のための統合安全化フレームワーク”の概要を提示した。

第2章は、化学品製造業が多く採用している“失敗の連鎖”を基準とした既存のプロセスハザード分析法の弱点を複雑な化学反応ルートを持つヒドロキシルアミンの蒸留濃縮モデル実験により検証した。その結果、最も安全性が高いと想定した開放系の緩やかな加熱試験が爆発し、化学プロセスにおいて単純思考の“失敗の連鎖”では、評価ミスを起こし得ることを示した。新規製品のさらなる高機能化を生み出すため、複雑な化学反応および物質を採用する分野のプロセス設計担当者およびリスクアセスメント関係者の支援ツールとして、物質のエネルギー暴走反応の起こしやすさを基準にした“プロセスハザード分析モジュール”を構築した。モジュールの適用性は、爆発性の高いヒドロキシルアミンの蒸留工程と、吸熱現象を伴い見かけ上は安全と誤認識する縮合重合工程の2件のケースにより検証した。

第3章では、統合安全化フレームのサポートモジュールとして、次世代への事故の伝承、および保安RC査察の目標設定の情報を提供する“事故分析モジュール”の構成について述べた。

適用性の検証は、「化学物質・プラント事故事例ハンドブック」を情報源とし、1970年代以降の日本の化学品製造業の事故の背景を調べた。安定した操作状態を維持する独立防御層を設定せず、運転現場のミスが事故へと直結したケース

が 80%を超え、現場依存度が非常に高いことが判明し、近年の重大事故の背景そのものであることを明らかにした。

第 4 章では、化学プラントの安全管理の PDCA サイクルの機能強化ツールとして、既存のヒヤリハットとは別に“プロセスヒヤリハット分析モジュール”の創生について述べた。軌道修正に成功した要素の信頼性と失敗した要素から設計部門にプロセスの再分析・設計を依頼するケースと、運転現場がマニュアル修正、運転員の教育強化、および設備・システムの保全強化のケースが特定できるモジュールである。検証事例は、研究開発において検討が不十分なまま商業プラントで起こるプロセスヒヤリハットと、設備異常を機にプロセス状態が変動し、事故へつながるプロセスヒヤリハットについて述べた。プロセス制御システムの機能不全による“初期の危険信号”を分析し、修正課題を抽出できる“プロセスヒヤリハット分析モジュール”は、PDCA サイクル機能の強化に有効であるが、水準値を定めない“成行き操作”には機能しない。

第 5 章は、統合安全化フレームワークの適用性の検証例を述べた。PDCA サイクルの強化ツールである“プロセスハザード分析モジュール”、“事故分析モジュール”、“プロセスヒヤリハット分析モジュール”を加えたフレームワークの適用性を以下の 3 パターンにより検証した。

- ① 3 種類の分析モジュールによる総合評価
- ② 事故分析と改善策
- ③ 事故予兆となる HH 現象のない事故分析

それぞれの事故パターンにおいて、フレームワークが有効に機能することを検証した。

第 6 章は、第 2 章“プロセスハザード分析モジュール”のテクニカルガイドラインと位置づけ、燃焼爆発は、測定技術の発展をまとめ、燃焼限界の測定における点火源の大きさの影響や、プロセスに気液平衡が存在する引火温度、可燃性ガスの自己発火の器壁表面の影響など実用データを得るための注意点を指摘した。

商業生産プラントでの燃焼爆発の対策例として、ガス組成比、酸素濃度から温度管理を指数化した特許例を紹介した。

また、機能性化学品の新規プロセス開発時の熱暴走ハザードについて議論を進め、DSC(示差走査熱量計)、ARC (断熱型熱量計 Accelerating Rate Calorimeter) などの熱試験装置の精度、再現性の把握と最適状態を維持するための工夫を提示した。

さらに熱暴走の検討として、Vilsmeier 錯体の分解反応特性、色素の合成反応、中間体の濃縮工程の 3 例を紹介した。色素・顔料や農薬の中間体合成に多用されている Vilsmeier 錯体は調製時に激しい発熱を伴うが、1988 年から 2014 年の

26 年間において、暴走反応から反応器の破壊につながる反応へ転移した事例がなく、爆発的な反応につながらない要因を DSC、ARC、RSST などの密閉下の熱分析と開放下の RC1 試験データにより検討した経緯を述べ、爆発的な反応に転移しない要因は、合成設備の開放度が影響していることを検証し、安全に運転されているプロセス状態を維持している根拠の把握が重要であることにも言及した。第 7 章は本論文を総括した。

以上、新規製品のさらなる高機能化を生み出すため、複雑な化学反応および物質を採用する分野のプロセス設計担当者およびリスクアセスメント関係者の支援ツールの“プロセスハザード分析モジュール”と、時間の経過と共に技術者の世代交代による技術の伝承不足、設備の部分的な変更、設備劣化、さらには原材料の調達先のグローバル化などから顕在化するハザード群に対して運転部門を支援する“事故事例分析モジュール”、“プロセスヒヤリハット分析モジュール”を組み入れた統合安全化フレームワークは、品質劣化や生産異常からハザードの顕在化を先取りし、プラント安全の PDCA サイクルの機能を強化し、保安リスク軽減に期待できると結論する。

発 表 論 文 等 一 覧

■ 学術雑誌発表論文

1. 飯塚義明, 泉峰雄, アンモニア - 空気系の着火・燃焼性に関する実験的研究, 安全工学, 25(3), 132-137 (1986)
2. 飯塚義明, 藤田明弘, 秋葉佳代子, 富田由佳, A R C データを用いた断熱速度式の信頼性に関する研究, 安全工学, 39(2), 91-97 (2000)
3. A.Miyake, M.Sumino, Y.Oka, T.Ogawa, Y.Iizuka, Predication and evaluation of self-reactive substance using microcalorimetries, Thermochimica acta, 352-353(2000)
4. M.Surianarayana, Y.Iizuka, A.Miyake, A.Itoh, T.Ogawa, Modeling of adiabatic decomposition of ammonium nitrate under pressure using Bath CAD, Kayaku Gakkaishi, 63 (6), 316-322(2002)
5. A.Miyake, M.Suzuki, M.Sumino, Y.Iizuka and T.Ogawa, Thermal hazard evaluation of Vilsmeier reaction with DMF and MFA, Organic Process Research & Development, 6, 922-925 (2002)
6. Y.Iizuka and M.Surianarayana, Comprehensive kinetic model for adiabatic decomposition of di-tert-butyl peroxide using Batch-CAD, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 2987-2995 (2003)

■ 国際会議発表

1. Y.Iizuka and M.Wakakura, Hazard Evaluation of Chemical Reaction, Proc. 2nd IUPAC Workshop on Safety in Chemical Production, Yokohama (1993)
2. Y.Iizuka and A.Fujita, The thermal stability of the Vilsmeier complex, Proc. 7th Int'l Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Taormina, Italy (1992)
3. K.Maruyama, K.Akiba and Y.Iizuka, The thermal behavior analysis of an epoxidation reaction by RC1, Proc. 8th Int'l Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Antwerp (1995)

■ 国内学会発表

1. 飯塚義明, 秋場佳代子、藤田明弘、泉峰雄、熱安定性に関する考察 (1)、23 回 安全工学研究発表会、岩手 (1990)
2. 藤田明弘、秋場佳代子、泉峰雄、飯塚義明、熱安定性に関する考察 (2)、23 回 安全工学研究発表会、岩手 (1990)
3. 藤田明弘、秋場佳代子、泉峰雄、飯塚義明、熱安定性に関する考察 (3)、24 回 安全工学研究発表会、東京(1991)

4. 藤田明弘、秋場佳代子、泉峰雄、飯塚義明、熱安定性に関する考察 (4)、
25 回 安全工学研究発表会、小倉(1992)
5. 飯塚義明、秋場佳代子、藤田明弘、泉峰雄、熱安定性に関する考察 (6)、
25 回 安全工学研究発表会、小倉(1992)
6. 村山謙二、秋場佳代子、藤田明弘、飯塚義明、マレイン酸エポキシ化反応における
反応危険性、27 回 安全工学研究発表会、横浜(1994)
7. 村山謙二、飯塚義明、熱量計 C-80D による廃液の混合危険性評価、
29 回 安全工学研究発表会、横浜(1996)
8. 高瀬正樹、三宅淳巳、小川輝繁、富永浩次、飯塚義明、化学物質の貯蔵・乾燥工程
における熱的危険性評価、29 回 安全工学研究発表会、横浜(1996)
9. 片岡芳男、三宅淳巳、小川輝繁、飯塚義明、DMSO 系廃溶剤の蒸留工程における
熱的危険性評価、31 回 安全工学研究発表会、東京(1998)
10. 飯塚義明、オーガナイズセッション、化学産業の安全技術の方向性 “多用化し
た化学プロセス危険性評価”、31 回 安全工学研究発表会、東京(1998)
11. 角野元彦、三宅淳巳、小川輝繁、飯塚義明、自己触媒反応を示す化学物質の
熱的危険性評価、第 29 回 安全工学シンポジウム、東京(1999)
12. 飯塚義明、特別講演 粉じん爆発について、第 34 回農薬製剤・施用
シンポジウム、日本農薬学会、神戸 (2014)

■ 総説，解説，著書等

1. 飯塚義明，反応危険性評価法における問題点，安全工学，28(5)，
312-317 (1989)
2. 飯塚義明，新規プロセスにおける爆発安全対策，ペトロテック，13，
(1990)
3. 飯塚義明，重合における暴走反応と防止，化学工学，61(11)，(1997)
4. 日本粉体工業技術協会編（分担執筆），「粉じん爆発・火災安全対策」
（第 4,5 章担当）(1999)
5. 飯塚義明，粉じん爆発について，化学と教育，50(2)，(2002)
6. 飯塚義明，安全工学実験講座の確立，安全工学，44(1)，37-43 (2005)
7. 飯塚義明，工場における爆発・火災防止への取り組み、Material Stage,
5(5), 85-90(2005)
8. 飯塚義明，粉じんの種別危険性と対策（その 2）—化学合成品/医薬
原料—，粉体技術，(2009)

■ 特許

1. 大竹正之、飯塚義明、無水マレイン酸の製造方法，特開平 2-19370
2. 飯塚義明、井原達也、山内康之、澤野守、沢木至、無水マレイン酸
の製造方法、特開 2001-39966

3. 清水 和博、飯塚義明、藤田明弘、N-メチルー 2-ピロリドンの精製、特開平 8-27105
4. 沢木 至、飯塚義明、泉峰雄、無水マレイン酸の製造方法、特開 2001-192377
5. 加藤雄一、斉藤秀史、飯塚義明、村山謙二、精製プロピオール酸の製造方法、特願 2000-128037

謝辞

本論文は、安全な化学プロセスの設計と運転を支援する仕組みづくりとして、長年熟成した成果をまとめたものです。

指導教員の三宅淳巳教授には、基礎研究の取り組みおよび論文作成にあたり暖かい激励とご指導を頂き、本論文の完成に至りましたことに感謝の意を表します。

藤江幸一教授、大谷英雄教授、野口和彦教授、岡泰資准教授には、本論文の審査にあたって、論文構成ほか適切なご助言、ご指導を受けましたことに感謝申し上げます。

熊崎美枝子准教授には、基礎研究の取り組みにあたりご助言を頂き感謝申し上げます。

論文審査資料および論文提出にご協力頂いた三宅研究室の学生諸氏に御礼を申し上げます。

三菱化学(株)において、30 余年、化学プロセス安全に関する業務の継続と、日本屈指の試験設備の整備・拡充に際し、ご配慮を頂きました故丹羽丹元副社長、故山口光男元常務、故小野田武元専務には、深く感謝の意を捧げます。

研究の取り組みの初歩をご指導頂き、化学プロセス安全に関する研究への道に導いて頂いた荒川鐵太郎元常務、岡ミチオ元部長には、心より感謝の意を表します。

また、現職時代の研究室メンバー、基礎研究に際して共同研究を容認頂いた小川輝繁名誉教授と卒業生諸氏に感謝いたします。

爆発事象や熱暴走の怖さを広く世の中に伝える機会を与えて頂いた安全工学会普及委員会と試験場所の提供を含めて講座の共同運営に参加して頂いた㈱日本カーリット社危険性試験所の関係者に感謝申し上げます。

最後に、私事ながら、30 余年の激務を心身共に支え続けてくれた妻サト子に深く感謝の意を表します。