

## 合成洗剤製造装置のメタノール蒸留塔の爆発・火災 【1991年6月26日、千葉県市原市】

新井充（東京大学大学院 新領域創成科学研究科）  
小林光夫（東京大学大学院 新領域創成科学研究科）  
田村昌三（東京大学大学院 新領域創成科学研究科）

1991年6月26日に千葉県市原市にあった運転停止作業中の、ライオン株式会社が新規に開発した界面活性剤「脂肪酸メチルエステルスルホン酸ナトリウム（以下「-SF」と略）」製造プラントのメタノール精留塔で爆発・火災事故が発生した。この爆発・火災事故による人的被害は工場従業員で死者2名、重軽傷者13名であった。物的被害としては発災したメタノール精留塔が破壊し、発災事業所内には爆発に伴う飛散物、爆風で319ヶ所が破損し、近隣事業所17社が被害を受けた。被害金額は消防庁調べでは発災社で884百万円、近隣各社は129百万円とされているが、装置の復旧費、不稼働損などが入っていない模様であり実損害額はもっと大きいものと推定される。

同装置はアルキルベンゼンのスルホン化装置を転用して、天然油脂を原料として「-SF」を生産する装置として発災年の1991年2月11日より生産を開始した。何回かの運転、停止、手直し工事などを行い、6月19日からの運転期間を終了し、停止作業を行っていた6月26日10時15分頃に爆発・火災事故が発生した。爆発事故の大きさはTNT当量で10～50kg、爆発発生圧力は爆発中央部で160kgf/cm<sup>2</sup>以上、爆発部下部で110kgf/cm<sup>2</sup>以上と推定されている。

この爆発・火災事故発生の一つの要因としては、プロセスの研究開発段階で微量の有機過酸化化物であるメチルヒドロペルオキシド（以下MHP）が漂白工程で生成し、さらに後工程の中和工程で分解、減少することを発見できなかったことが挙げられる。そのため、生産運転を停止する作業に入る前の数時間における中和がpH計故障により適正に行われなかった運転中に微量ではあるが通常の濃度以上のMHPを含んだ回収メタノールが当該のメタノール精留塔に供給された。さらに同塔への供給停止後の塔頂から精製メタノールを抜き出す運転と全還流運転を行っている間に、精製メタノールと塔底留出の水との中間沸点を持つMHPが塔内の特定段に数十%濃度に濃縮され、自己発熱分解から熱爆発に至ったと推定された。

MHPという有機過酸化化物の生成が予見できなかったことが一つの主因であり、そのため運転操作においてもpH制御系が生成したMHPの分解をしていたことが把握されていなかった。そのためpH計が故障してpH計による指示が不良になり、中和用アルカリの流量が極端に小さくなり、そのため酸性サイドで運転が行われた。\*そのため、MHPが分解しにくい条件になり、MHPが比較的大量に残存した。それがメタノール精留塔内に通常の停止

作業時より大量に滞留し、全還流運転時等に特定段に濃縮された。\* pH 制御は界面活性剤の品質確保の点から重要な工程であり、pH 制御を適切に行うことが必須であったが、これが適切に行われなかったため、MHP の分解が十分に機能しなかった。その意味においては、pH 制御を適切に行うことができなかつたことも事故の要因の一つである。

発災 2 ヶ月後に新しい分析技法の確立があり、MHP の存在が発見されたが、開発段階では、MHP の存在はとらえられなかった。この爆発・火災事故は新規技術の開発に伴う危険性を予知することの困難さを示した例といえよう。運転技術的に見ると、自動制御を前提とした pH 制御が pH 計電極部の故障により pH 指示値が真値を示さなくなった。そのため、添加するアルカリ量が不足し、酸性サイドで運転された。その状態に何時間も気付かず pH 制御が不適切だったことが問題であろう。このプロセスの pH の安定度は分からないが、水酸化ナトリウム（強アルカリ）で中和しているからには、かなりの変動があるであろうし、また、pH 計電極部は汚れに弱いと考えられる。重要な計器と考えるのであれば、複数基の pH 計を用意すべきであったろう。

- ・ MHP ; 本文中に書いたように過メタノール（英文名 Methyl-hydroperoxide）の略で、メタノールの OH 基に酸素が一つ付加された構造  $\text{CH}_3\text{OOH}$  の有機過酸化物である。漂白工程の副産物であるメチル硫酸と過酸化水素の反応によって生成することが、事故後確かめられた。25%以上に濃縮すると瞬時に分解し、多量の熱を発生するものであり、望ましくない副生物である。

## 1. 事象

1991 年 6 月 26 日、千葉県市原市の臨海コンビナートにある、トイレタリーの大手会社ライオン株式会社千葉工場の界面活性剤装置で大きな爆発・火災事故が発生した。同工場の主力装置はアルキルベンゼンをスルホン化して洗濯用洗剤の原料である界面活性剤を作る装置であり、複数系列を有している。その 1 系列を改造して、天然油脂を原料として抽出された脂肪酸メチルエステルをスルホン化して -SF を製造する自社開発の装置としたが、その自社開発プロセスの一部であるメタノール精留塔が停止作業中に発災した。

発災した装置全体のブロックフローシートを図 1 に示す。-SF の製造プロセスは大きく「反応工程」「漂白工程」「中和工程」「濃縮工程」及び「メタノール精留工程」の 5 工程に分かれており、メタノール精留工程中のメタノール精留塔で発災した。最初の反応工程は原料の脂肪酸メチルエステルを無水硫酸によりスルホン化して脂肪酸メチルエステルスルホン酸を合成する。次の漂白工程では脂肪酸メチルエステルスルホン酸の色調改善のため酸化漂白する。さらに漂白されたメチルエステルスルホン酸は中和工程に送られ水酸化ナトリウムにより鹼化され、-SF になる。ここでは未だ水 - メタノールの溶液である。この溶液は引き続き濃縮工程に送られ、水 - メタノール蒸気とスラリー化した製品 -SF として製品タンクに留出される。ここで分離された水 - メタノール蒸気からメタノールを精製分離し漂白工程で再使用するためメタノール精留工程に送られる。ここでは蒸留により精製

メタノールと塔底水に分けられ、塔底水は系外へ送られる。

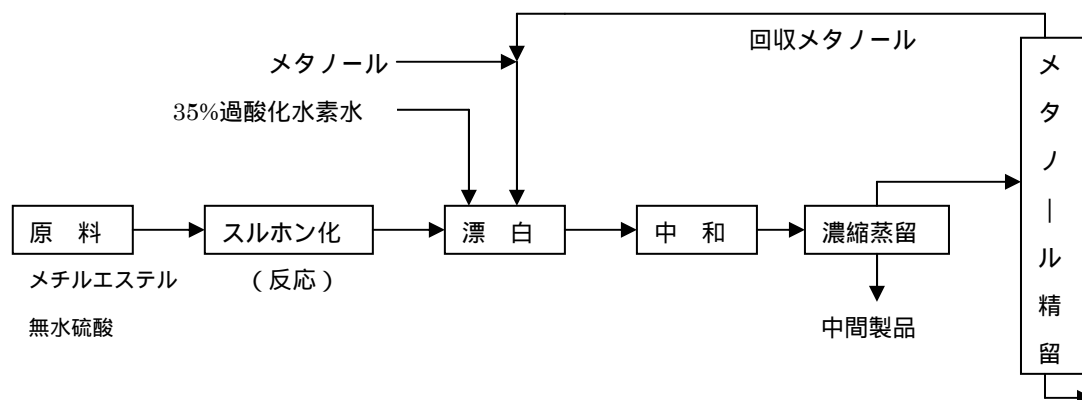


図1 ブロックフローシート

運転は全て連続法、自動制御で行われる。

なお、漂白にメタノールと過酸化水素水を同時に添加するのが本プロセスの特徴で、開発した同社独自の技術として注目されていた。

## 2. 経過

### 2.1. 事故発生に至るまでの運転経過

1990年10月27日に、メタノール精留塔は「水運転」を行った。水運転とはほぼ完成した装置に実液の代わりに水を使用して行う確認運転のことである。

1991年1月9日に装置は消防当局の完成検査を受け合格した。1月14日からメタノール精留塔は「模擬液運転」を行った。模擬液運転とは実液に近い液を張り込んで、実際の運転とほぼ同じ条件で運転し、回転機器、計器等の作動チェックと運転員の習熟のため行う運転をいう。

1月22日から1月31日にかけて、断続的に試運転を行った。

2月11日に最初の「生産運転」を開始し、13日に運転停止を行った。さらに6月まで8回の生産運転を行った。運転習熟とタンク在槽の調整のためと推測される。各運転期間とも何度も運転を中止している。ほとんどが濃縮工程のトラブルが原因のようである。自社開発装置の宿命的なものではあるが、トラブル等による運転停止の多さは気になるところである。

### 2.2. 事故直近の運転経過

6月19日21時35分から、8回目の生産運転を開始した。メタノール精留塔は全還流運転でスタンバイとした。全還流運転とは蒸留塔への供給がなく、塔底リボイラーで加熱蒸発された蒸気を凝縮器で全凝縮させ、系外に抜き出すことなく全量蒸留塔へ還流させる運転を言う。スルホン化工程からスタートし、順次下流の工程をたちあげ、最後のメタノール

ル精留塔への供給開始は 20 日 2 時 30 分頃であった。

6 月 26 日 1 時 20 分頃、中和工程の pH 計の故障が判明した。以降 pH 制御は pH を実測しながら水酸化ナトリウムの供給量を調整する運転となった。この時の pH はいくつかの実測値から弱酸性に偏っていたと推定される。

8 時 29 分からタンク在槽が満杯のため、スルホン化工程から順次停止作業を行った。8 時 45 分頃に pH 計補修のため中和工程を一時停止した。9 時 15 分頃にメタノール精留塔への回収メタノールの供給を停止した。以後メタノール精留塔は全還流運転と還流槽に貯まるメタノールを抜き出す通称ホールド運転が行われた。

10 時 15 分頃にメタノール精留塔上部で爆発が起こった。本体上部と付帯配管類は破片となって飛散した。同時に精留塔付近ではメタノールによる火災が発生した。

### 3 . 原因

爆発に至る過程は以下のように推定される。

「漂白工程で生成した MHP が、中和工程の pH 制御が pH 計故障のため酸性サイドで運転されたため、減少することなく、メタノール精留塔に供給された。停止作業の全還流運転、焚き上げ運転中に精留塔の特定箇所に濃縮された MHP が自己発熱分解を起こし、熱蓄積の結果、熱爆発に至った。」

発災にはいくつかの原因が関連している。運転面で言うと、界面活性剤の品質規格維持での基本である中和工程での pH 制御の不適切が問題であった。pH 計の指示不良により酸性サイドで数時間の運転が行われた。中和用アルカリ供給量が異常に少なくなっていることに気付いて対応を取るまで、副生された MHP が十分に分解されずに停止操作前の精留塔に供給された。MHP の存在が分かっていると、本来の運転条件が守られていたならば、爆発事故は起こっていない。品質上、pH 制御が重要であるならば、pH 計の 2 重化とか、故障の早期検出方法等が検討されるべきであったとも思われる。

次に、MHP の生成とその分解に関する知見が研究開発段階で見いだせなかったことにある。事故調査開始後 2 ヶ月経過して、過酸化物の新しい分析技術が確立して初めて MHP の存在が確認されたことから考えると、MHP の存在を予見することは困難であったかも知れない。過酸化物の存在は当初から判明していたが、プロセスで使用する過酸化水素と有機過酸化物との識別が困難なため、予見困難な原因とも考えられる。

3 つ目の原因としては運転停止操作時の運転方法が考えられる。一般に化学事故の原因としては不純物の濃縮が大きな位置を占めている。蒸留は濃縮操作であり、全還流や焚き上げ操作は中でも濃縮度を上げる。自社開発の 1 号機で、全ての不純物が判明していない可能性があるプラントでの停止方法としては望ましいものとは思われない。塔内の全量と同じタンクに抜き出し、運転再開時に塔に戻す運転を行うことが一般的と思われるが、何らかの工夫があってよかったのではないかと思われる。

以上のように考えれば“ 不可抗力 ”あるいは“ 未知 ”の原因に起因する事故とも言える。

ここで残念なことは、自社開発のプロセスに関して徹底的に技術検証を行うとする姿勢の問題である。例えば、濃縮工程のトラブルに起因する臨時の運転停止が何回も起きている。これに対して、企業あるいは工場全体として対応していたのであろうか。あるいは、メタノール精留塔に温度記録計とサンプル採取口を多数設けてあったらどうであったろうか。メタノール精留塔には事故以前の運転停止時でも MHP が最大 5kg 滞留し、事故時には 30~40kg が滞留していたとされている。事故発生時の塔内温度曲線は図 4 に推定されている。MHP の滞留量が最大 5kg でも温度曲線は水 - メタノール系に不純物として想定した微量のエステル、界面活性剤の蒸留の温度曲線と違った塔内温度分布になる可能性はなかったであろうか。

#### 4. 原因解明のプロセス

原因の解明は難行した。最初に定法通りに発災したメタノール精留塔関係の事実関係を整理することから始まった。ここでは精留塔上部の 4 段から 26 段迄が飛散していることが注目された。さらに運転全体の時間経過が整理された。

ここで、メタノール精留塔の被害図を図 2 に、被災後の状況を図 3 に示す。

さらに爆発威力は爆発中心部では 160kgf/cm<sup>2</sup> 以上、爆発下部では 110kgf/cm<sup>2</sup> 以上であり、TNT 当量は概略 10~50kg と鑑定された。

以上のことから、化学的に考え得る爆発として、気相爆発、液相爆発、固相爆発の可能性について検討された。しかし、各種の運転条件と実験結果から 3 種とも否定された。

爆発性の有機過酸化物は塔内で濃縮、析出すると爆発になる可能性がある。当初はこの可能性が高いと推定し、精留塔内をくまなく点検したが、析出物の痕跡は見つからなかった。

発災 2 ヶ月後に回収メタノール中の過酸化物の内容分析に関する発見があり、当初の原因推定を見直す手がかりになった。過酸化物は 3 種類の分析法で測定され、トータル

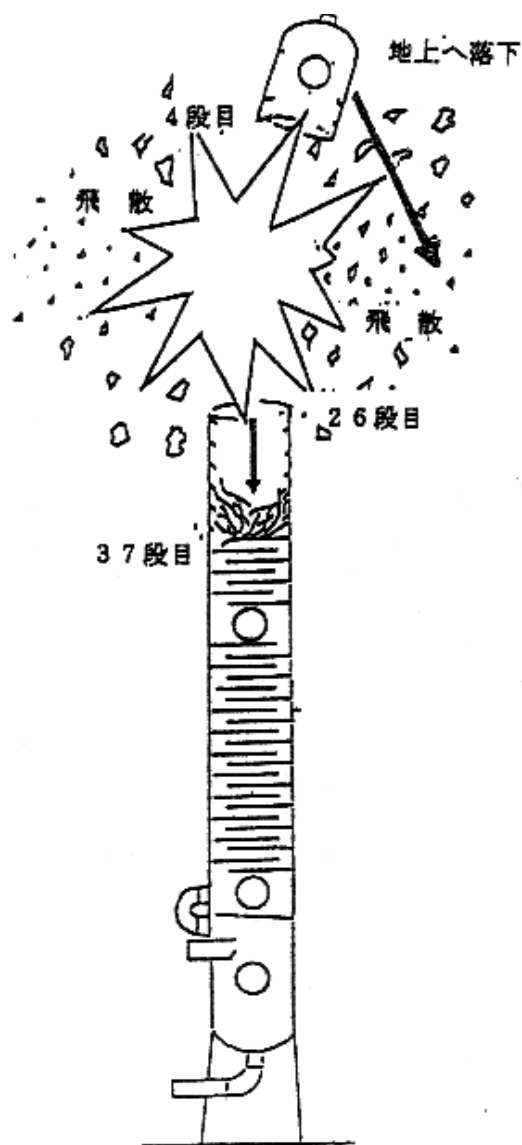


図 2 精留塔の被害図

量はほぼ同じという結果を得ていたが、過酸化水素と有機過酸化物の構成比は確定できなかった。各種過酸化物測定法の調査を続ける内に回収メタノール中にはヒドロペルオキシドが存在することが分かった。同時にガスクロマトグラフィー、NMR とともに帰属不明のピークがあったが、それが過酸化物に由来すること、分子量が 48 であること、官能基の構造が  $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$  であることが分かり、その結果 MHP と同定された。これ以降 MHP に検討対象を絞り、精留塔での MHP の濃縮、MHP の生成および爆発危険性の検討が行われた。

メタノール精留塔回りで取っておいたサンプルの分析を行い、精留塔供給の回収メタノールに 1700ppm、発災時の還流メタノールに 5200ppm、平常運転時の精製メタノールではほぼ“ 0 ”の MHP が存在することが確認された。

MHP - メタノール - 水系で蒸留のシミュレーションを行うと、精留塔内で MHP が濃縮され全還流ないし還流比の大きい状態では数十%濃度まで濃縮される結果を得た。精留塔の点検を行うと、MHP に起因したと思われる塔材質の変色が見られ、その着色位置はシミュレーションでの MHP 濃度の高いところとほぼ一致した。図 4 に概念を示した。

MHP が何処で発生しているかが推定された。プロセスの各所でのサンプルの MHP 濃度を、置き置きサンプルから測定した。その結果、漂白工程出口で最も多く、中和工程では約 1/4 ~ 1/3 に減少し、濃縮工程出口の製品 -SF では検出されず、濃縮工程のもう一つの留出物であるメタノール精留塔供給の回収メタノールに入ることが分かった。MHP の生成についてはいくつかの条件で再現テストを行い、漂白工程で生成する可能性が高いことが確認された。

なぜ以前の停止時に発災しないで、6月26日に発災したかが問題になった。運転状況を見直すと26日深夜より朝方に掛けて pH 計の故障により、正しい pH 値が示されずに自動

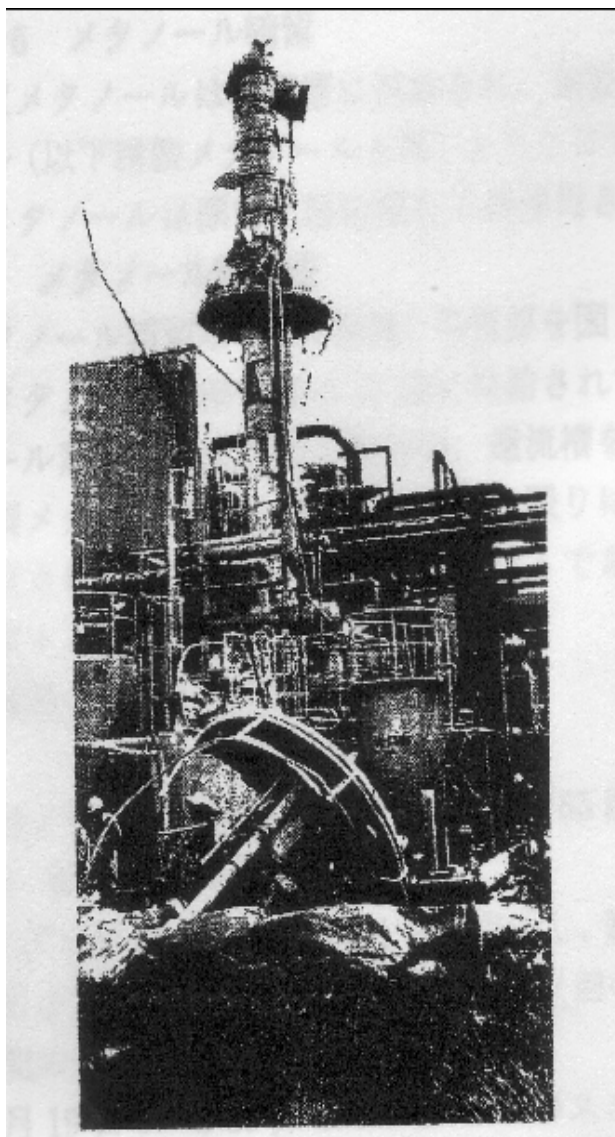


図 3 被災後の精留塔

制御が継続されたため、中和用水酸化ナトリウムの流量が極端に少なく、酸性サイドで運転されていた。文献によれば、MHP は酸性側では生成が抑制されにくいとなっており、通常 pH7 程度であった時に比べ、ほぼ漂白工程で生成した MHP 全量がメタノール精留塔に張り込まれ、前記したように停止時の還流比の大きいあるいは全還流時に精留塔の一部に濃縮したと考えられる。

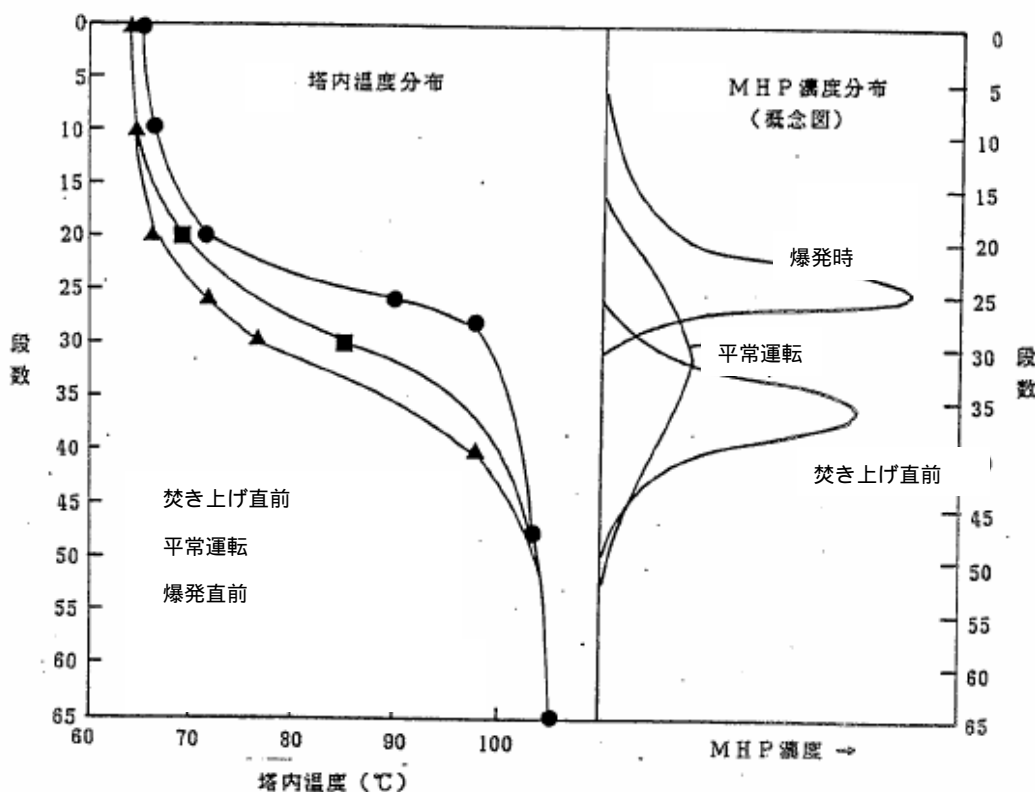


図4 MHP 濃縮と塔内温度分布

塔内には MHP が 30~40kg 蓄積されていたと推定されている。それに対し以前の停止時には蓄積量が最大 5kg で爆発に必要な濃度まで濃縮されていなかったと思われる。

MHP の危険性は各種の熱分析、シミュレーションによって確認された。その結果、濃度が 40%以上になると爆発を起こす可能性のあること、概略 25%以上の濃度では瞬時に分解するとともに、多量の熱量が発生する、濃度 23.5%以上あれば、周囲のメタノール液が MHP の発熱反応により全量気化され、この際発生する圧力は概略 155kg/cm<sup>2</sup> に達することが示されている。さらに、MHP 液が高濃度の場合は、発生圧力が上昇すると推算された。

爆発は以下のように進行したと見られる。MHP が塔内で局所的に濃縮され、発熱分解を開始した。その自己発熱のため反応速度が異常に大きくなり、その結果生じる多量の熱発生、温度上昇を伴う爆発反応を起こし(熱爆発) その熱でトレー上のメタノールを瞬間的に沸騰させ大きな圧力上昇と爆発を生じさせた。

## 5 . 対処

自衛消防隊が発動し、火災は10分後に鎮火した。

## 6 . 対策

再発防止対策として、次のことが指摘された。

### 1 ) MHP 生成防止のためのプロセス改良

各工程で MHP などの副生物が生成しないように条件変更をすると同時に、生成した MHP を除去できる工程を追加する。

### 2 ) 運転操作方法等の改良

MHP がメタノール精留塔に入らないように完全に除去できているか確認するモニタリングをする。各工程で MHP ができているかどうかを調べるため、定期的にサンプリングする。pH 計の維持管理を十分に行い、必要に応じて故障時はプラントを停止する。

### 3 ) 安全管理体制の改良

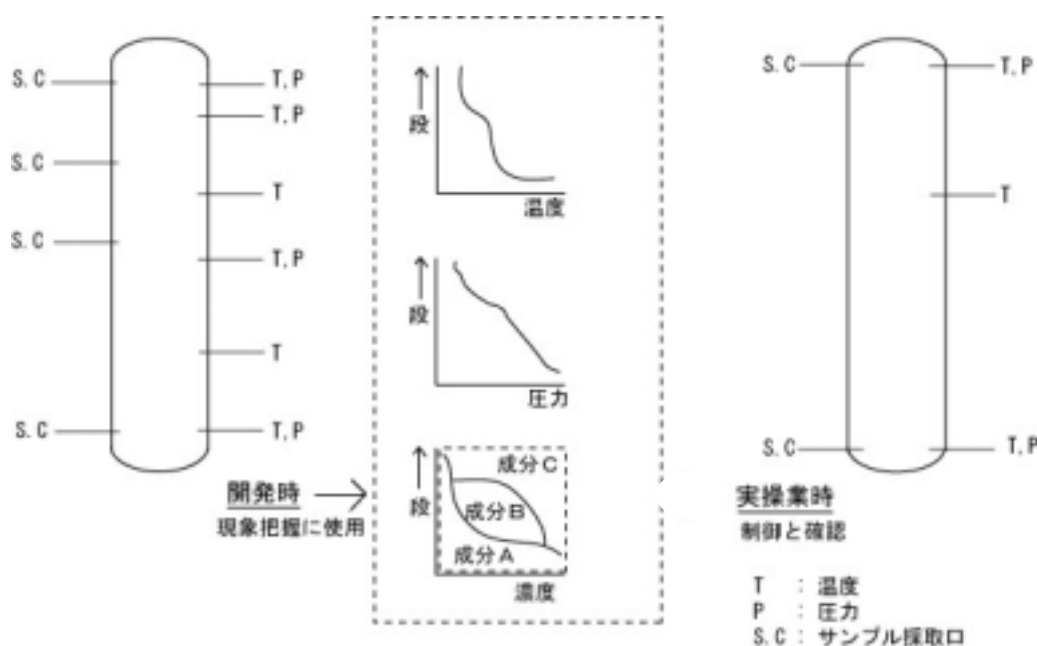
プラントの新設により新製品を生産するに当たっては、開発・設計段階および試運転の各段階で安全性を事前に検討する事前審査制度を導入し、安全管理体制に組み込む。また、運転マニュアルの充実をはかる。

以上の指摘は、発災した装置という観点から見れば当然であろう。新規プロセスの開発の観点から一般的に言えば、自社開発の新技术1号機に対しては、中間生成物を含めた安全対策を考えると、一応の完成をみたプロセス・装置のフォローを継続するとか、その技術的レベルをいかにして上げるかということであろう。先にも述べたように、完成した既存技術ならいざ知らず新規プロセスは予見不能なトラブルがある。取扱い物質とその反応、装置各所の挙動、機械設備、計装の不調など何処に、何が起こるかも知れない。最初に徹底的に調査し、実験し、考え抜くことが最大の改善策であろう。

## 7 . 教訓 (知識化)

- 1 ) 新規開発プロセスでは、十分に検討・解析したつもりでも、決して十分とは言えないことが多い。そのことを踏まえた上で関連した反応、物性などを徹底的に調査、検討する必要がある。時には社外の専門家に相談することも必要である。また、設備も大型化して、連続運転をして初めて分かる事象がある。それに備え、計測器やサンブル採取口など無駄と思えるところまで備えることが望ましい。





新技術の開発時に必要な測定点と実装置の測定点の差

- 2) 中間留分を含む多成分系の蒸留では中間留分が異常に濃縮されることがある。特に全還流運転では外部に抜き出すことがなく、塔内分布がシャープになるため、図4に示されるように予想外の濃度にまで濃縮される。このことを十分に考慮する必要がある。
- 3) 規定された運転方法を維持する必要がある、維持できるような設備と運転管理が重要である。

## 8. 失敗の影響

人的被害としては2名が爆発による飛散物が頭部を直撃して即死し、13名が負傷した。発災社の損害額は8.8億円となっているが、これは損傷した建物・装置などの価格だけであろう。工場全部が停止した不稼動損等を考えると企業全体では大きな額になる。また、工業地帯の近隣17社が罹災した。その直接損は1.3億円になった。臨海工業地帯に位置していたので、幸いなことには一般民家への被害はなかった。

会社設立100周年を期して売り出そうとした新製品の主原料であった。かなりのイメージダウンになったのではないだろうか。

### 参考文献

- ・消防庁、メタノール精留塔運転中の爆発火災、危険物に係る事故事例 - 平成3年、PAGE64-67
- ・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、No.194、PAGE370-378(1996)

失敗知識データベース - 失敗百選

- ・川崎市危険物安全研究会、合成洗剤製造装置のメタノール精蒸塔の爆発火災、今すぐ役に立つ 危険物施設の事故事例集(FTA 付)、PAGE8-10(1997)
- ・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、(1996)