

化学プロセスの安全

第4回潜在的危険性（2）

反応暴走

AS樹脂プラント爆発事故(日本)

1982年8月20～21日

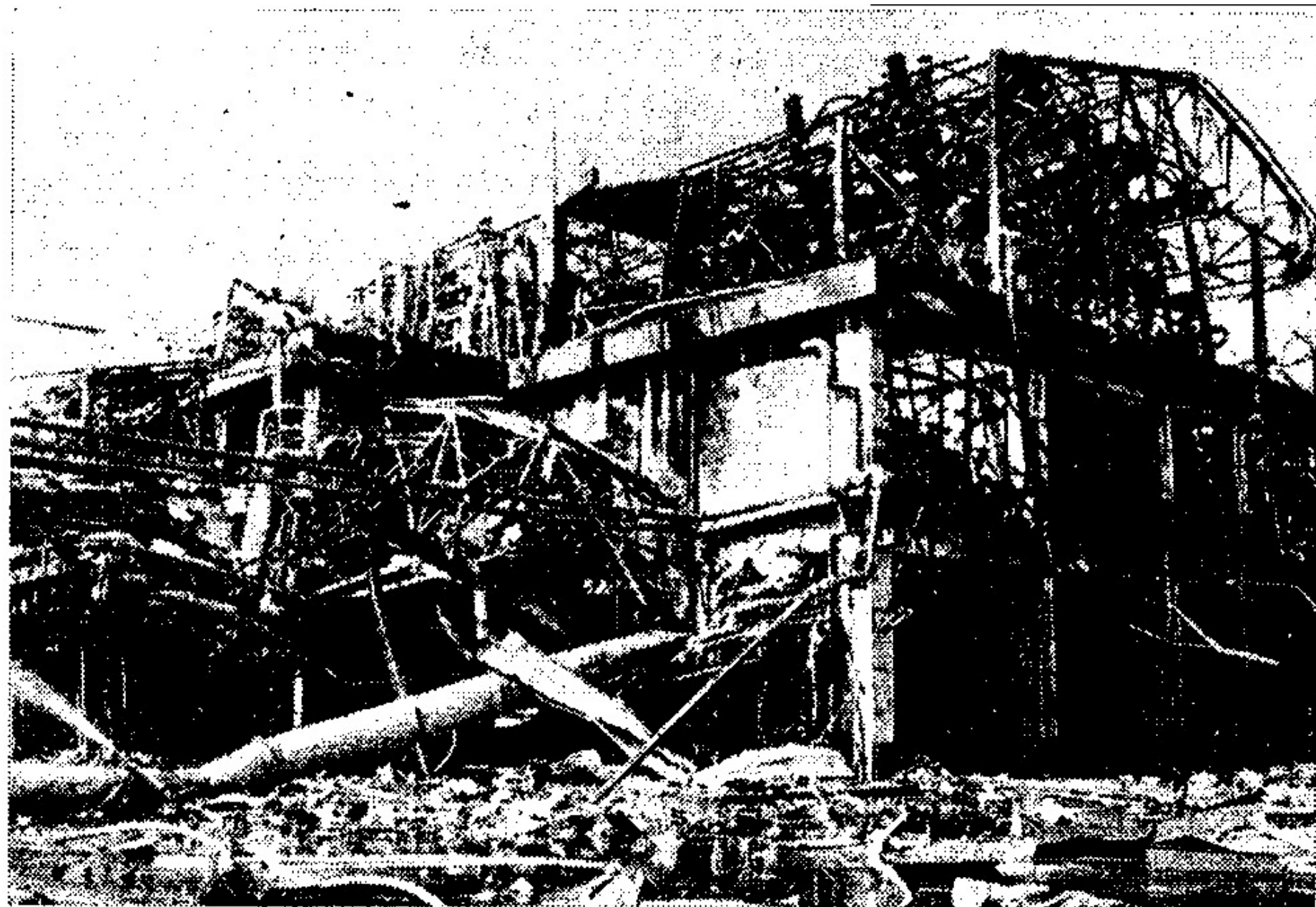
大阪府堺市、ダイセル化学工業(株)堺工場

AS（アクリロニトリル・スチレン）樹脂製造工場

ASおよびABS樹脂、月産1100トンを製造

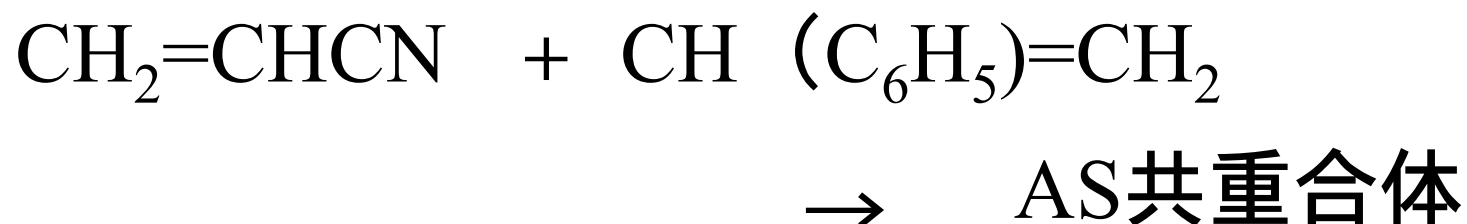
2回の爆発事故

死者6名、重軽症者198名



アクリロニトリルとスチレンの共重合

重合開始剤：過酸化ラウロイル



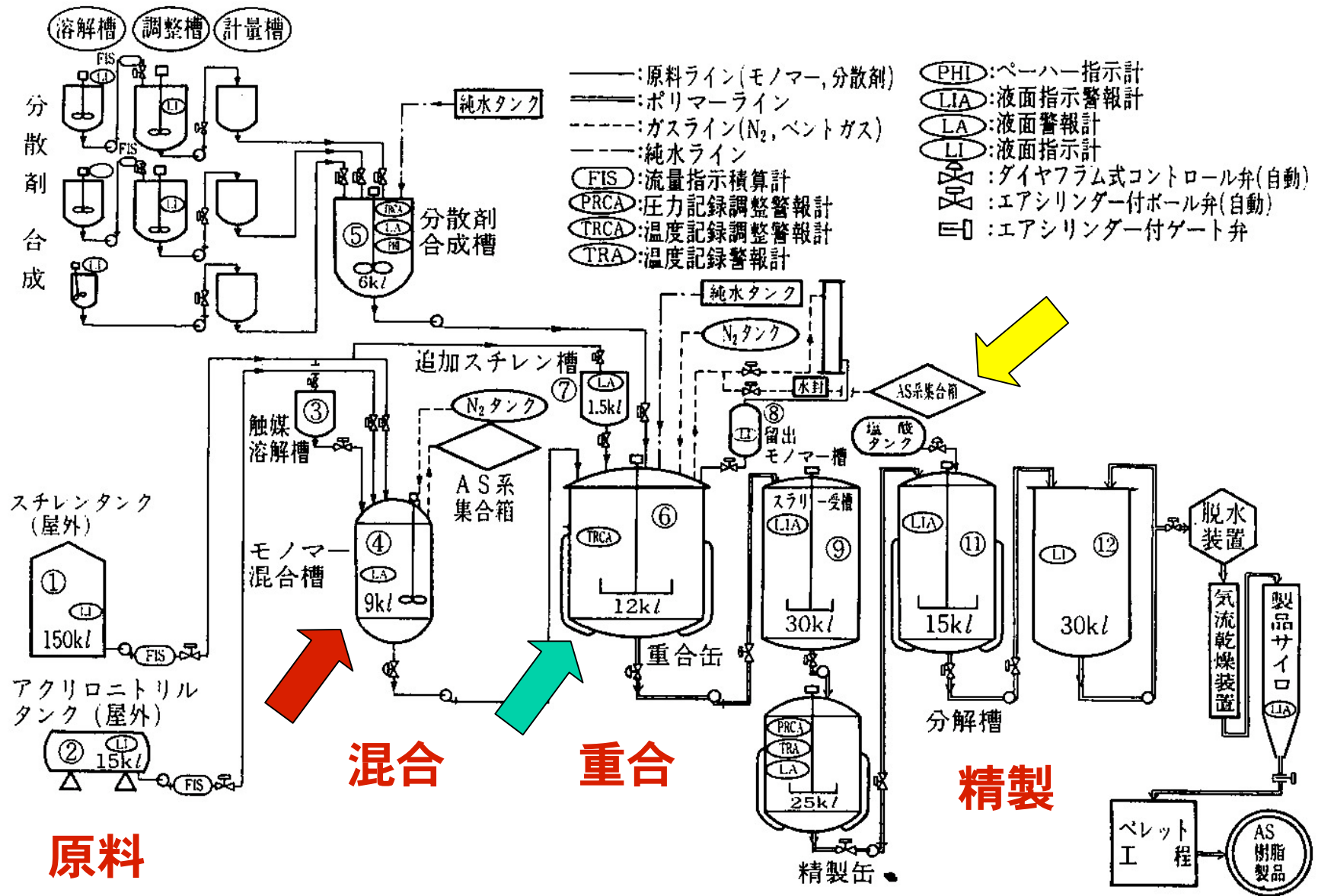
$$\Delta H =$$

...

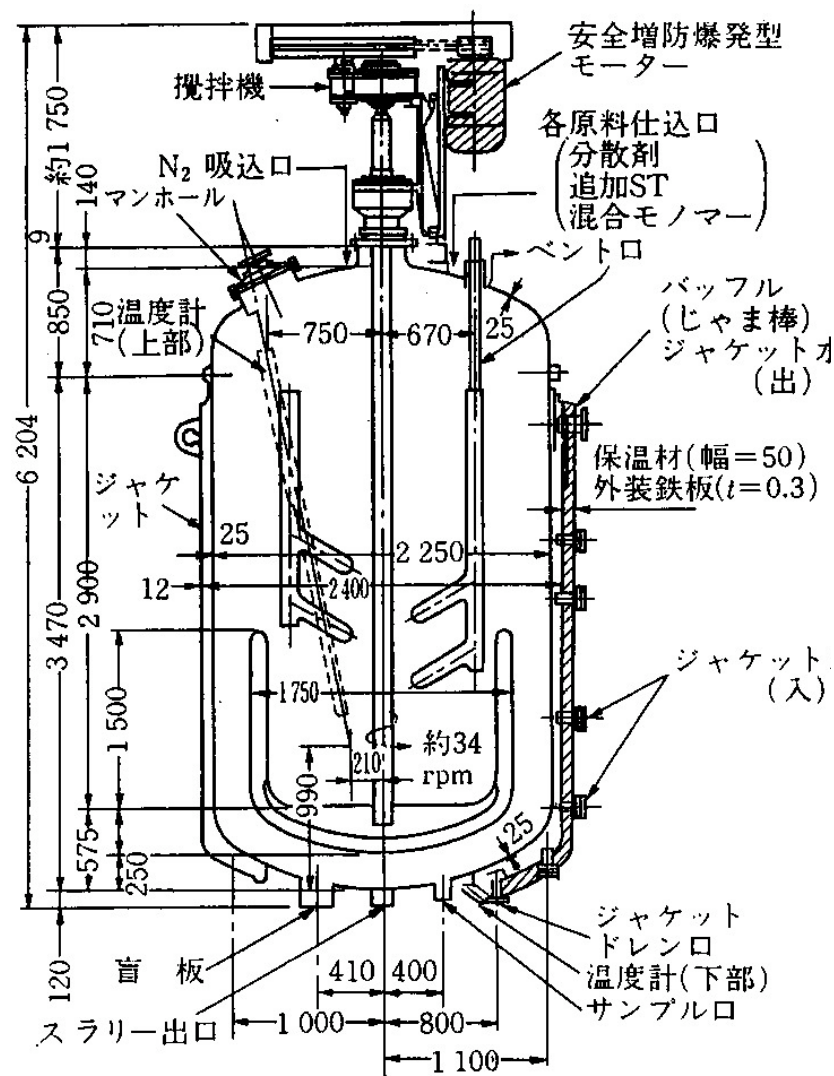
.....

アクリロニトリル：常温で無色の液体、
沸点77.3℃、猛毒, 爆発限界(空気) 3

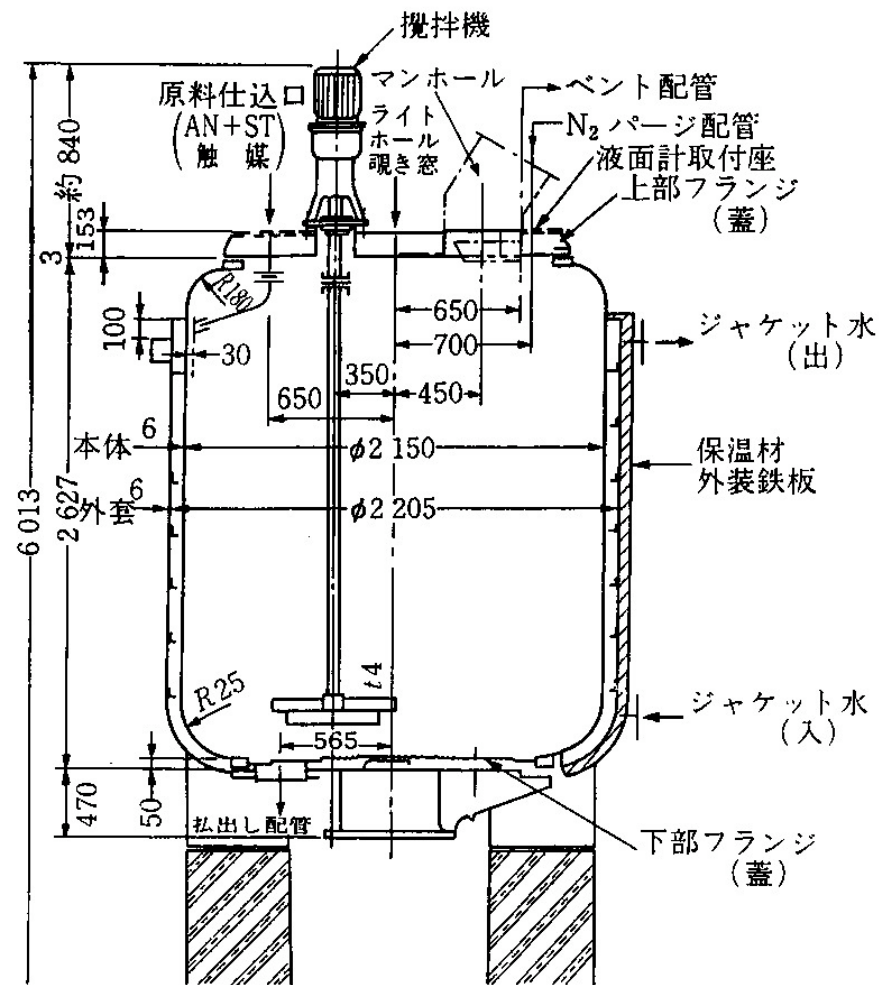
スチレン：常温で無色の液体、沸点145.2℃



AS樹脂製造プラントフローシート



G重合缶



モノマー混合槽

8 月 1 9 日

2 3 : 2 5 停電アラーム E,F系攪拌機、
温水(冷却) ポンプ停止

2 3 : 5 0 C,G系攪拌機、温水(冷却) ポンプ停止
C,G系ジャケット温水から冷却へ、重合缶に
1 立米注水

8 月 2 0 日

0 : 1 0 C,G,重合缶内圧上昇・白煙状ガス噴出
さらに重合缶に 1 立米注水

0 : 2 0 各所のガス検知器作動

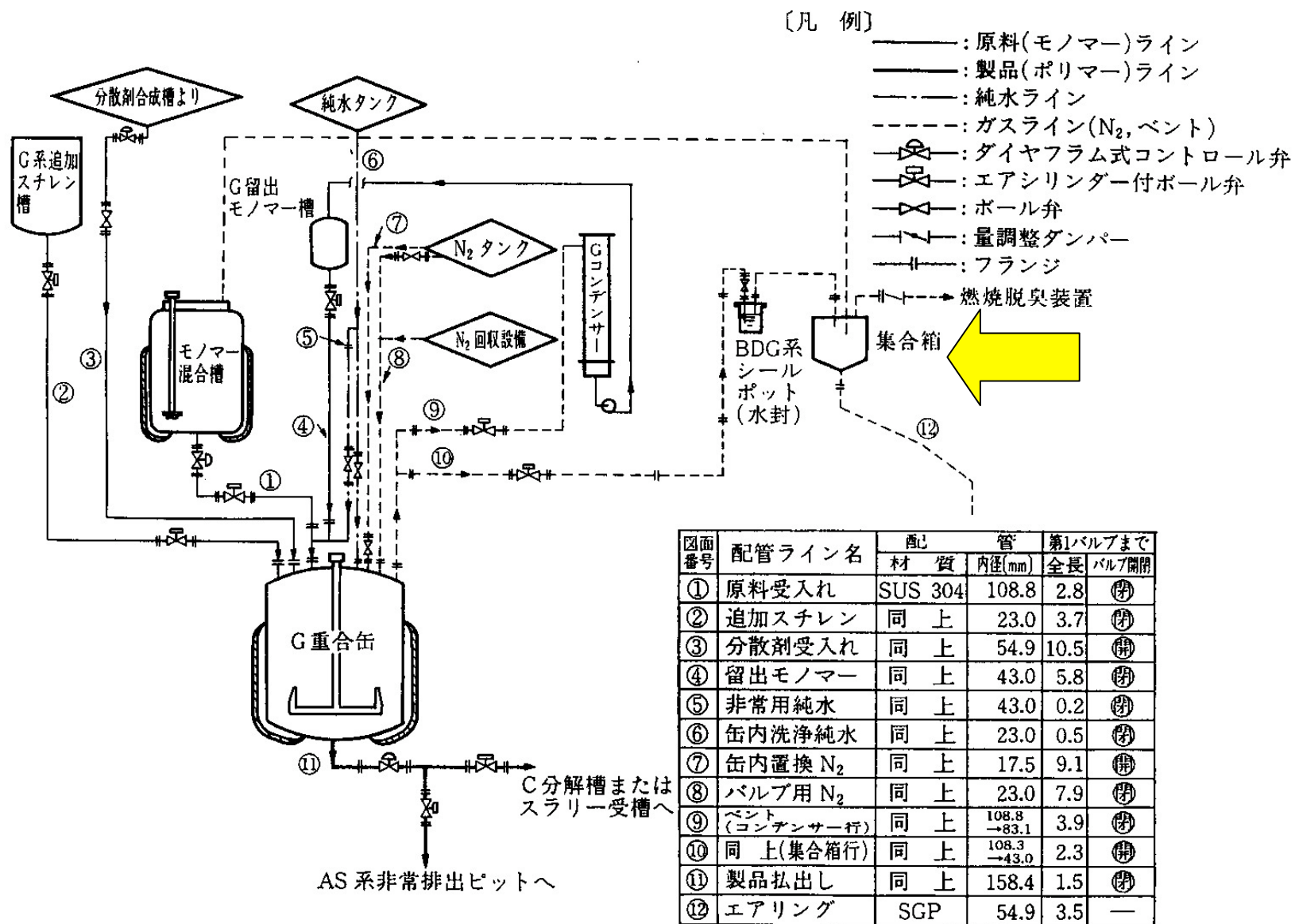
0 : 2 5 脱臭ダクト系で爆発音、火災発生

0 : 3 1 鎮火

- 1 : 0 0 C,G,重合缶仮設電気配線、攪拌再開
- 1 : 1 5 内容物もち状で攪拌機機能せず。分散剤投入。
排出弁から排出困難
- 3 : 0 0 C缶内温度 5 5℃、C缶ジャケット 3 7℃
G缶内温度 5 5℃、G缶ジャケット 3 6℃
- 1 0 : 0 0 G重合缶内容物固化、缶上部温度 7 8 度（上昇傾向）
- 1 7 : 0 0 G重合缶上部温度 9 2～9 3℃、ジャケット通水冷却

8 月 2 1 日

- 1 5 : 3 0 集合箱エアリングラインにポリバケツ設置
- 1 6 : 3 0 モノマー混合槽内内容物透明を確認
- 1 7 : 1 2 異常音、ポリバケツにモノマー状液体、ガス漏洩
- 1 7 : 2 5 放水準備中に爆発

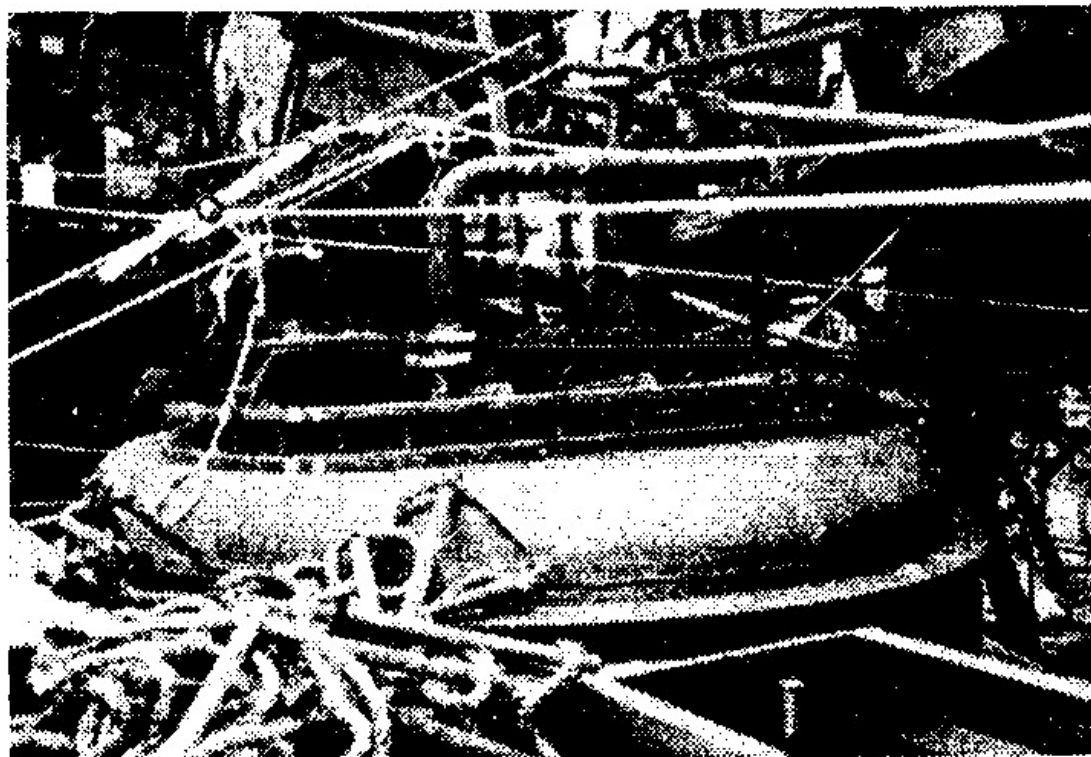


* 直近第1バルブの開閉は、事故後の現場調査結果の状態を示す。

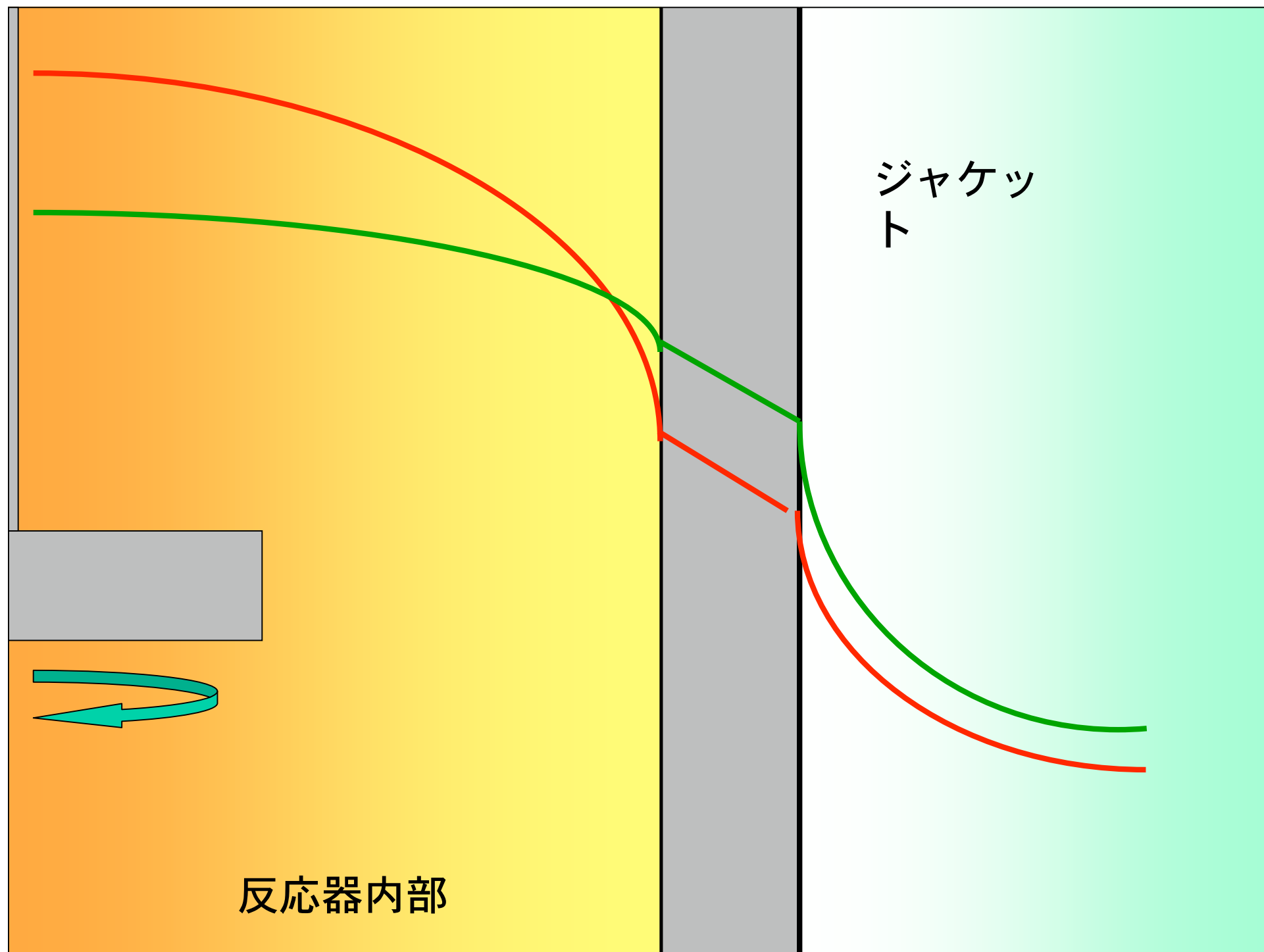
G重合缶周りの配管系統

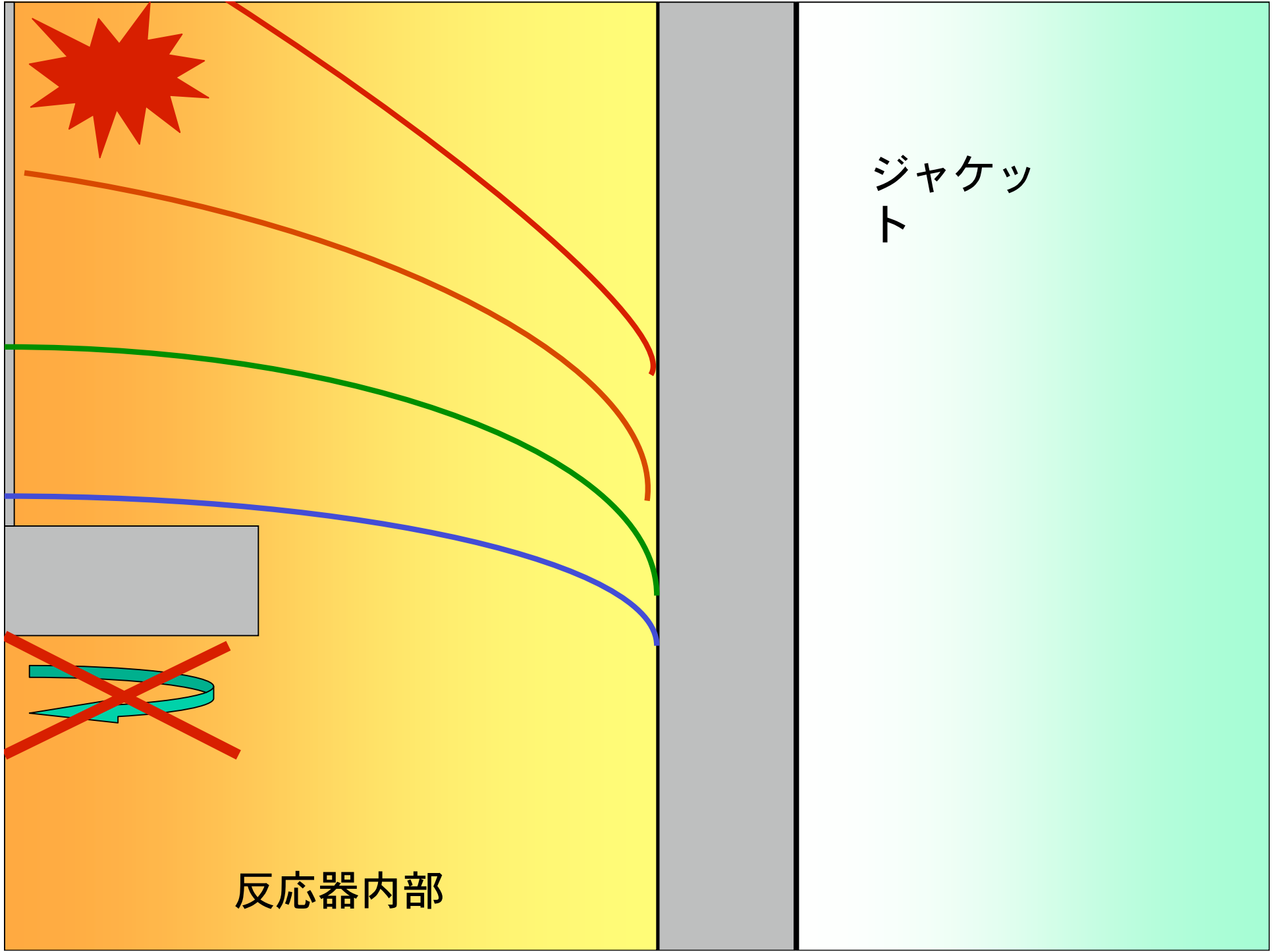


G重合缶の内容物



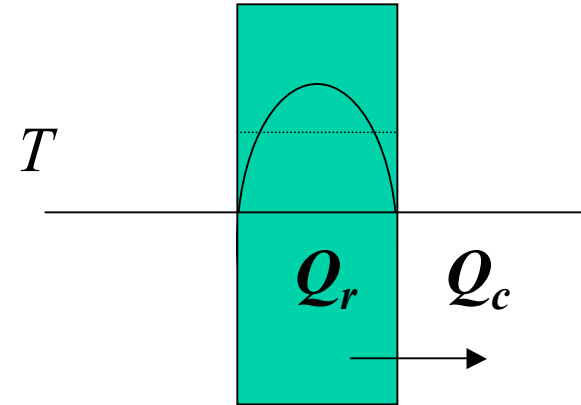
モノマー混合槽





熱爆発 (1)

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q_r - Q_c$$



C : 比熱、 T : 温度、 Q_r : 発熱速度、 Q_c : 放熱速度

$$Q_r = C^n (-\Delta H_r) Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

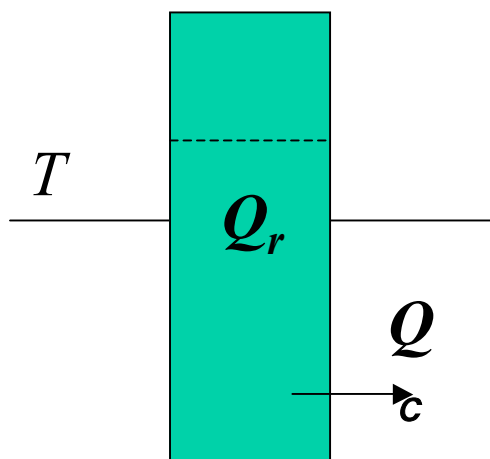
$-\Delta H$: 反応熱、 E : 活性化エネルギー、

$$Q_c = h(T - T_a)$$

h : 総括伝熱係数

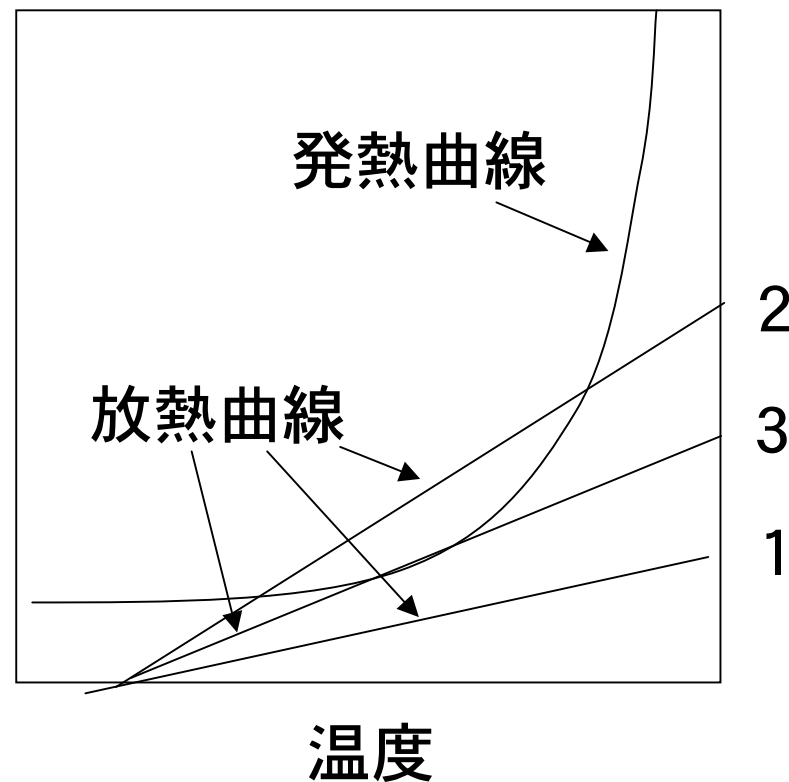
熱爆発 (2)

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = Q_r - Q_c$$



反応器内完全混合モデル

発熱・放熱速度



$$Q_r = C^n (\text{---} H_r) Z \exp \left[- \frac{E}{RT} \right]$$

$$Q_c = h(T - T_a)$$

$$h \sim Nu \sim f(Re, Pr)$$

暴走反応（１）

温度、圧力、組成の制御に失敗

暴走反応の事故シナリオ

急激な温度上昇（反応速度の急激な増大）

液体の蒸発、熱分解

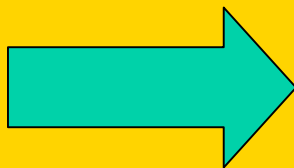
反応器内物質のガス化

圧力・温度の急上昇

反応容器の爆発

可燃物であれば、火災・爆発

有害物質であれば広範囲な健康被害



暴走反応（２）

暴走反応の原因

原材料、生成物等の取り扱い物質の異常
設備・装置の異常
運転操作ミス
保守管理・工事不良

暴走反応事故の防止対策

暴走反応にいたるシナリオの把握
反応性物質の熱物性、反応特性の把握
混入可能性物質との異常反応などの特性把握

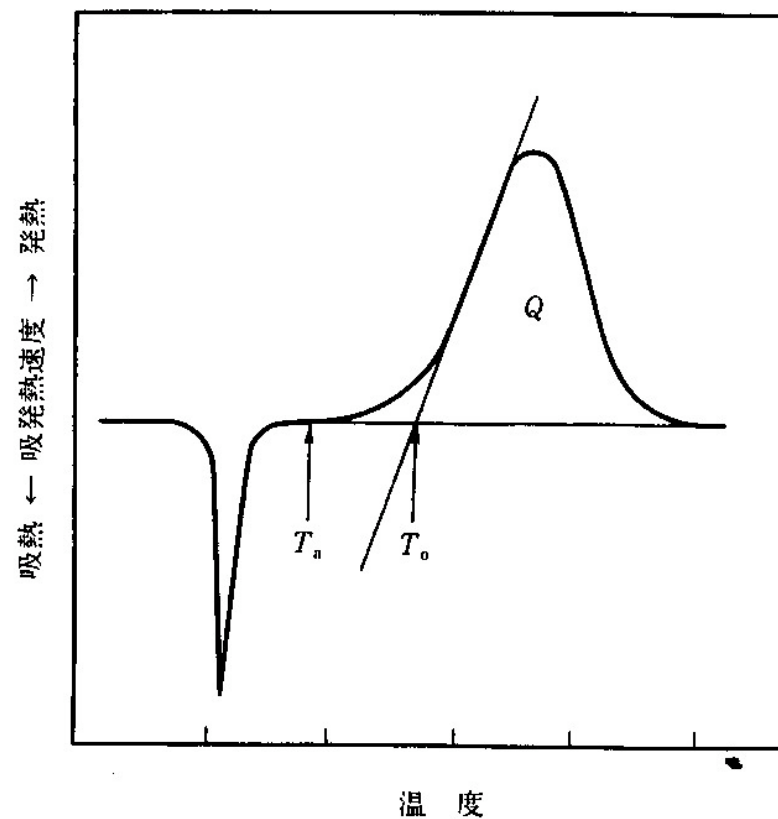
熱データの測定

DTA（示差熱分析）

基準物質と測定対象試料を同時に一定速度で加熱、その温度差 ΔT を測定。

DSC（示差操作熱量測定）

ΔT が零になるように、基準側か試料側に熱を供給吸熱，発熱過程を同時に測定可能



TG（熱天秤）

反応性物質の加熱過程の重量変化を測定

化学反応と潜在的危険性（１）

重合反応(付加重合、開環重合)

- －発熱反応

- －高分子化に伴う高粘度化

 - ⇒ 攪拌不能、伝熱不良

 - ⇒ 制御不能

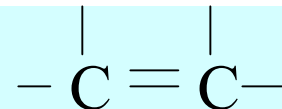
重合反応による事故は極めて多い

（例）触媒量が不十分な場合(反応速度低)

原料モノマーの供給過剰による暴走

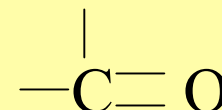
化学反応と潜在的危険性（２）

A-type : ビニル化合物



- ・ 例 塩化ビニル ($-CH_2CHCl-$)、
塩化ビニリデン、スチレン、エチレン
- ・ このグループは化学的，冷却により反応制御

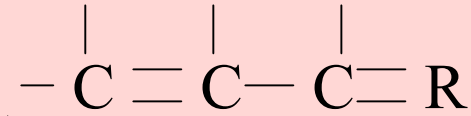
B-type : カルボニル化合物



- ・ 例 アセトアルデヒド、プロピオン酸ビニル，アセトン
- ・ アルカリ，強酸、両性物質などを触媒として
アルドール型縮合反応
- ・ その生成物がさらに反応を助長する触媒作用を持つ。

化学反応と潜在的危険性反応（３）

C-type：共役不飽和化合物



- ・ 例　ブタジエン、アクロレイン、
アクリロニトリル
- ・ ビニル化合物の反応に類似
- ・ 反応抑制剤を使用

D-type：A，B，C以外の自己反応性物質

- ・ 例　ケテン、シアン化水素、酸化エチレン
- ・ アルカリ性物質により反応が促進
- ・ シアン化水素の分解は硫酸の添加で反応抑制

化学反応と潜在的危険性（４）

E-type：自然分解性物質

３重結合を有する物質

$R-O-O-R$ を有する物質

- ・ 例 過酸化水素、エーテルパーオキサイド、酸化エチレン
- ・ 爆発的に自然分解するもの
- ・ 不活性ガスによる希釈、低圧操作
- ・ 熱吸収物質を装置に重点

F-type：水と反応する化学物質

- ・ 例 三塩化りん、三酸化りん、硫酸
- ・ 水と激しく反応して酸を生じる物質
- ・ アルカリ金属のように水と反応して水素,水酸化物を生成