



## ブタジエン製造装置精留塔の空気置換時に塔内火災

| 基本事項              |                            |
|-------------------|----------------------------|
| 事例番号              | 00215                      |
| 投稿日               | 2008/03/26                 |
| タイトル              | ブタジエン製造装置精留塔の空気置換時に塔内火災    |
| 発生年月日             | 1988/10/10                 |
| 発生時刻              | 01:40                      |
| 気象条件              | 天候：晴れ<br>気温：17℃<br>湿度：0.84 |
| 発生場所（国名）          | 日本                         |
| 発生場所（都道府県、州、都市など） | 神奈川県                       |
| プロセス              | 石油化学・化学                    |

| 事故事象 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 事故事象 | <b>概要</b> <p>定期修理のためブタジエン製造装置を停止し、1988年10月7日から第2精留塔のスチーミング、次に窒素ガスによる置換と冷却をした。</p> <p>9日にマンホールを開放し塔底から空気を吹き込み空気置換を始めた。10日1時15分に1回目、1時45分2回目の爆発音が聞こえ原因究明を進めていた。2時5分3回目の爆発音による点検で、精留塔の上のマンホールから火炎が出ているのを発見した。</p> <p>ただちに塔底から吹き込んでいた空気を窒素ガスに切り替え、散水を開始した。同時に自衛消防、市消防に通報し消火活動を行ない4時59分鎮火を確認した。</p> <p>【事故事象コード】火災・爆発</p> |
|      | <b>経過</b> <p>(1) 第2精留塔は内径2.1m、高さ38m、85段のトレー。（フローシート参照）</p> <p>(2) 調査の結果、トレーの変形・脱落は上から38段まで、特に変形量が大きいのは30段までであった。</p> <p>(3) 精留塔塔頂温度のチャートでは、25℃から10分間で38℃に上昇し、10分間保持した後、急激に200℃以上に上昇した。</p>                                                                                                                           |
|      | <b>原因</b> <p>(1) 精留塔のトレーに、通常運転中の副生物であるブタジエンポリマーが付着していた。</p> <p>(2) 空気置換により、ブタジエンポリマーが酸化・発熱反応を起こして高温となり、熱分解による可燃性ガスの発生、およびポリマー内にしみ込んでいたブタジエンが気化しガスが発生した。</p>                                                                                                                                                          |



## ブタジエン製造装置精留塔の空気置換時に塔内火災

|  |  |                                                                                                                                              |
|--|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  | <p>(3) 塔内のある部分に可燃性混合気ができ、ポリマーの高温が着火源となって爆発した。</p> <p>(4) 3回目の定期修理となる今回、装置の停止期間を減らそうとして空気置換を初めて採用した。これまでは注水をしてポリマーが水を含んだ状態をつくり精留塔を開放していた。</p> |
|--|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

| 起回事象・進展事象         |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |          |         |   |           |                            |   |                   |                            |
|-------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|----------|---------|---|-----------|----------------------------|---|-------------------|----------------------------|
| 起回事象              |                   | <p>精留塔のトレーにブタジエンポリマーが付着</p> <p>【起回事象コード】プロセス状態の変動・異常</p>                                                                                                                                                                                                                                                 |    |          |         |   |           |                            |   |                   |                            |
| 起回事象の要因           | 1                 | <p>ポリマー生成防止対策の未実施</p> <p>【要因コード】直接要因＞物質要因＞危険物質・不純物の生成・蓄積</p>                                                                                                                                                                                                                                             |    |          |         |   |           |                            |   |                   |                            |
| 進展事象・進展事象の要因      | 1                 | <p><b>ポリマーの酸化・発熱反応が進行</b></p> <p>【事象コード】プロセス状態の変動・異常</p> <p>要因一覧</p> <table> <tr> <th>No</th><th>要因(テキスト)</th><th>要因(コード)</th></tr> <tr> <td>1</td><td>塔内空気置換の採用</td><td>直接要因＞情報要因＞物質特性・危険性の評価・検討不足</td></tr> <tr> <td>2</td><td>作業方法変更時の安全性の検討不十分</td><td>間接要因＞管理・運営要因＞変更管理制度の不備・不十分</td></tr> </table> | No | 要因(テキスト) | 要因(コード) | 1 | 塔内空気置換の採用 | 直接要因＞情報要因＞物質特性・危険性の評価・検討不足 | 2 | 作業方法変更時の安全性の検討不十分 | 間接要因＞管理・運営要因＞変更管理制度の不備・不十分 |
| No                | 要因(テキスト)          | 要因(コード)                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |          |         |   |           |                            |   |                   |                            |
| 1                 | 塔内空気置換の採用         | 直接要因＞情報要因＞物質特性・危険性の評価・検討不足                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |          |         |   |           |                            |   |                   |                            |
| 2                 | 作業方法変更時の安全性の検討不十分 | 間接要因＞管理・運営要因＞変更管理制度の不備・不十分                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |          |         |   |           |                            |   |                   |                            |
|                   | 2                 | <p><b>熱分解による可燃性ガスの発生とブタジエンの気化</b></p> <p>【事象コード】プロセス状態の変動・異常</p>                                                                                                                                                                                                                                         |    |          |         |   |           |                            |   |                   |                            |
|                   | 3                 | <p><b>爆発性混合気をつくりポリマーの高温が着火源となって爆発</b></p> <p>【事象コード】火災・爆発</p>                                                                                                                                                                                                                                            |    |          |         |   |           |                            |   |                   |                            |
| 事故発生時の運転・作業状況     |                   | <p>装置・機器のシャットダウン中</p> <p>【補足説明】</p> <p>定期修理のため塔内空気置換作業中</p>                                                                                                                                                                                                                                              |    |          |         |   |           |                            |   |                   |                            |
| 起回事象に関係した人の現場経験年数 |                   | 不明・該当せず                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |          |         |   |           |                            |   |                   |                            |

| 装置・系統・機器       |                                                          |
|----------------|----------------------------------------------------------|
| 起回事象に関連した装置・系統 | <p>その他装置＞系統（テキスト入力）</p> <p>【補足説明】《ブタジエン製造装置》ブタジエン精留系</p> |



## ブタジエン製造装置精留塔の空気置換時に塔内火災

|               |                                               |                                               |
|---------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 起回事象に関連した機器   | 静止機器＞塔（蒸留塔、精留塔など）＞蒸留塔、精留塔など<br>【補足説明】ブタジエン精留塔 |                                               |
| 発災装置・系統       | 1                                             | その他装置＞系統（テキスト入力）<br>【補足説明】《ブタジエン製造装置》ブタジエン精留系 |
| 発災機器          | 1                                             | 静止機器＞塔（蒸留塔、精留塔など）＞蒸留塔、精留塔など<br>【補足説明】ブタジエン精留塔 |
| 事故に関連したその他の機器 |                                               |                                               |
| 運転条件          |                                               |                                               |
| 主要流体          | ブタジエン、ブタジエンポリマー、ブタンジエンポリマー分解可燃性物質             |                                               |
| 材質            |                                               |                                               |

| 被害状況     |                     |
|----------|---------------------|
| 被害状況（人的） | 死者：なし<br>負傷者：なし     |
| 被害状況（物的） | 精留塔内のトレー他、損害額：200万円 |
| 被害状況（環境） | なし                  |
| 被害状況（住民） | なし                  |

| 検出・発見      |   |                                           |
|------------|---|-------------------------------------------|
| 事故の検出・発見時期 | 1 | その他（テキスト入力）<br>【補足説明】爆発音を認知               |
|            | 2 | 現場パトロール中に検出・発見<br>【補足説明】班長が現場確認           |
| 事故の検出・発見方法 | 1 | 五感（異音、異臭、振動、目視など）<br>【補足説明】爆発音を認知し班長が現場確認 |

| 想定拡大と阻止        |                                                                        |
|----------------|------------------------------------------------------------------------|
| 重大事故への拡大阻止策・処置 | 空気置換のため塔底へ吹き込んでいた空気を窒素ガスに切り替え、塔頂の散水<br>市消防、共同防災隊および自衛消防隊による冷却放水および塔内注水 |
| 想定重大事故         | 再度の爆発、火災拡大                                                             |



## ブタジエン製造装置精留塔の空気置換時に塔内火災

### 再発防止と教訓

#### 再発防止対策

1. 空気置換を止めて水張り置換方式に変更した。
2. ポリマーの生成が考えられる系では発生を出来るだけ抑制する対策を考える。ポリマー発生の引き金となる酸素をスタート時に出来るだけ除去する。既に実施している亜硝酸ソーダとジエチルヒドロキシルアミンによる洗浄を徹底し、酸化防止剤のTBC（ターシャリーブチルカテコール）の添加を強化する。

#### 教訓

1. ポリマーの生成が考えられるプロセスでは、運転中におけるポリマーの生成を可能な限り抑制するようにする。
2. ポリマーの生成が考えられる機器では、開放時のパージ方法を事前に十分検討する。

### 安全専門家のコメント

#### 安全専門家のコメント

1. 高濃度ブタジエンはポリマーを生成し易い。特にスタート時の酸素、水がイニシエーターとなり発生を促進する。また、このポリマーは酸化され、熱の逃げる場所がない場合には蓄熱し可燃性物質を生成する。再発防止や教訓で述べている通り、そのような知識を生かして危険予知し、作業マニュアルなどに生かすことが重要である。
2. 事例番号00187を参照のこと。
3. 当該事例では、精留塔塔頂温度のチャートで急激に200℃以上に上昇した記録が残っていた。シャットダウン操作では、定常運転では経験しない異常発熱に出会うことがある。
  - (1) 当該事例にあるポリマーと空気による発熱。
  - (2) 窒素雰囲気ですべき触媒に空気が入ったときの発熱。
  - (3) カーボンを含む廃触媒が空気に触れたときの発熱。製油所・工場の運転技術者は1回でよいから、急激に温度上昇するその恐さを実験により体感するとよい。

### 添付資料・参考文献・キーワード

#### 参考資料（文献など）

- ・ 高圧ガス保安協会、ブタジエン製造装置「ブタジエン精留塔の定期点検準備中の塔内火災」、石油精製及び石油化学装置事故事例集、P.123-124、1995年
- ・ 科学技術振興機構、ブタジエン精留塔の定期修理工事準備中の塔内爆発・火災、失敗知識データベース
- ・ 川崎市消防局予防部保安課、ブタジエン製造装置火災概要、川崎市コンビナート安全対策委員会資料



## ブタジエン製造装置精留塔の空気置換時に塔内火災

### ▶ 添付資料



[フローシート](#) (37 KB)

### ▶ キーワード(>同義語)



常圧蒸留塔>CDU,トッパー,トッピング,蒸留塔,PS

### ▶ 関連情報