

高圧ガス事故概要報告

整理番号 2024-188	事故の呼称 スチレンモノマー製造施設触媒充填作業中の火災事故		
事故発生日時 2024年3月27日(水) 15時10分	事故発生場所 大分県 大分市	事故発生事象 1次)火災 2次)	事故発生原因 主)操作基準等の不備 副)
施設名称 スチレンモノマー製造施設	機器 反応器	材質 SPV355	概略の寸法 全長:28m 外径:2.3m 肉厚:43mm
ガスの種類および名称 可燃性ガス(ポリエチルベンゼン) 可燃性毒性ガス(ベンゼン)	高圧ガス製造能力 20,690,229Nm ³ /日 (事業所) 711,174Nm ³ /日 (施設)	常用圧力 4.05MPa	常用温度 230°C
被害状況(人的被害、物的被害) 人的被害:重傷者1名、軽傷者1名 物的被害:なし			
<p>事故の概要</p> <p>シャットダウンメンテナンス中のスチレンモノマー製造施設において、上部、中部、下部から構成されているトランスアルキル化反応器^{※1}(以下、「反応器 A」という)の下部胴板の傷補修を行うため、ゼオライト触媒(以下、「触媒」という)を抜き出し、溶接補修を実施した。溶接補修後、抜き出した触媒を反応器 A に再充填していたところ突然発火し、作業員2名が被災した(図1、2参照)。</p> <p>なお、反応器 A と類似する作業を行う設備として反応器 B および反応器 C がある。これら2基の反応器については、2年に1度、触媒交換作業を実施している。一方、反応器 A の触媒は交換の必要がないため、平成8年以降、触媒交換作業は実施していなかった。</p> <p>以下、事故の概要を時系列で記す(当日の作業については図3参照)。</p> <p>2022年 3月 シャットダウンメンテナンスにおいて反応器 A 下部の胴板内側に4mm程度の傷を確認。</p> <p>2024年 2月26日(月) 反応器 A 上部から窒素吹き込みによる置換作業実施。 3月6日(水) 反応器 A 出口側のベンゼン濃度が0.6vol.%から低下しない傾向が見られたため、置換作業を停止。 3月9日(土) 反応器 A 下部の胴板傷補修を行うために反応器 A の触媒抜き出し作業を実施(表1参照)。 3月23日(土) 触媒抜き出し完了後、反応器 A 下部の胴板の傷を溶接補修。 3月26日(火) 反応器 A の触媒充填作業を開始し、上部の充填作業を完了。 3月27日(水) 08時30分 反応器 A 中部の充填作業前ミーティングおよび危険予知を実施。(協力会社現場監督1名、他協力会社14名) 08時40分 反応器 A 内部の酸素濃度(21%)および有機ガス濃度(0.0028%)</p>			

08 時 45 分	を確認。
09 時 40 分	充填する触媒を準備し、作業の段取りを実施。
10 時 15 分	保護具(全面エアラインマスク、ヘルメット、つなぎ、低帯電タイベック)を着用した作業員 2 名が反応器 A に入槽し、作業を開始。1,250kg のアルミナボール ^{※2} の充填および触媒を均す作業を実施。
11 時 30 分	樹脂製ジャバラホース、サニーホース ^{※3} (図 4 参照)を使用し、反応器 A に触媒 3,500kg 充填。
13 時 00 分	休憩のため作業中断。
13 時 15 分	作業再開のため、反応器 A 内部の酸素濃度(21%)を確認。
14 時 45 分頃	保護具を着用した作業員 2 名が反応器 A に入槽し、触媒の充填作業を再開。
15 時 10 分頃	触媒の充填高さが上がってきたため、サニーホースを取り外し、樹脂製ジャバラホースから直接投入する操作に変更。(操作の変更により、充填速度が上昇し、静電気が発生しやすい状況になったと推測。)
15 時 52 分	突然、音とともに足元から 2~3 秒発火し、反応器 A 内部で作業していた 2 名が被災。
15 時 57 分	公設消防車、救急車が防災センターに到着。
16 時 07 分	救急車現場到着。
16 時 09 分	被災者 2 名を病院へ搬送。
16 時 20 分	公設消防車現場到着、消防指揮本部を設置し、現状確認。
17 時 26 分	鎮火を確認。 消防指揮本部解散。
事故発生原因の詳細 使用済みの触媒を反応器 A に再充填したところ、触媒中に残存していた有機物が槽内で蒸発、拡散し、触媒充填に伴い発生した静電気により燃焼し、被災者が火傷を負ったと推定される。	
1. 槽内置換作業 反応器 A を停止する前に、ベンゼンの循環運転によりベンゼン抜き出しと窒素吹き込みによる置換作業を 9 日間実施した。しかし、反応器 A 出口側のベンゼン濃度が 0.6vol.%から低下しない傾向が見られたため、置換作業を停止した。	
2. 使用済み触媒に含まれる有機物 反応器 A の使用済み触媒をデシケーター内で減圧乾燥したところ、触媒の初期質量に対して、0.8wt.%減少した(減圧乾燥条件:25℃、-97kPaG、19 時間)。触媒には、今回の停止操作で除去できなかった有機物が少なくとも 0.8wt.%程度含まれていたと考えられる。なお、事故発生日(17 時 26 分)の反応器 A 中部の有機ガス濃度は 0.03wt.%であったが、事故時には反応器 A 中部において、局所的に爆発下限界値(以下、「LEL」という)を超えていた可能性がある。	
3. 着火源の調査 事故後のヒアリングにおいて、触媒充填作業中に作業員から静電気が発生していたことが確認された。しかし、作業開始前のミーティングや危険予知活動では、静電気発生の可能性は想定されていなかった。さらに、事故後に静電気の発生状況を確認するため、焼成処理済の触媒を樹脂製ジャバラホースで落下させたところ、高い電	

位の静電気が発生することが確認された。

事業所側で講じた対策(再発防止対策)

1. 使用済みの触媒を再充填する場合は、必ず焼成処理を行う(未焼成の触媒の充填は行わない)こととし、作業標準書に記載した。
2. 反応器 A 下部に充填を行う際、中部および上部に充填済みの触媒から可燃性ガスが降下しないよう、開放していた部分から、強制換気を実施することとした。これにより十分な換気を確保する(図 5 参照)。
3. 触媒を充填する際の入槽作業に際し、以下の事項を作業標準に加えた。
 - (1) 入槽の条件として、酸素濃度および可燃性ガス濃度の測定を行い、酸素が 21% 程度、可燃性ガスが 1%LEL 未満であることを確認する。
 - (2) 作業前にガス検知器で可燃性ガスを検出した場合、入槽者にはガス検知器を携行させ、警報が発報した場合(10%LEL 以上)は、直ちに作業を中止し、槽外へ退避させる。
 - (3) 反応器内に継続使用する触媒充填層がある場合、触媒から発生する可能性のある可燃性ガスの危険性を把握するため、常時、監視口から内部の可燃性ガス濃度をガス検知器で監視し、可燃性ガスの濃度が 1%LEL 以上になったら、作業を中断させ、入槽者を槽外に退避させる。
4. 静電気帯電防止対策として、以下の内容を作業標準に記載した(図 6 参照)。
 - (1) 静電気帯電防止措置がとられたジャバラホースを使用する。
 - (2) 投入サニーホースに胴線を巻き付ける。
 - (3) 触媒充填作業者は低帯電タイベック、帯電防止手袋を使用し、アース線を反応器 A の外まで引く。また、帯電防止長靴を着用する。
 - (4) 充填した触媒床にもアース棒を刺し、帯電に留意する。
 - (5) ホッパーおよび、①～④からのアース線は、1 本に束ね、機器のアースラグ※4 に接続する。
 - (6) 摩擦による帯電防止のため、サニーホースから触媒床表面までの高さは 30～60cm に制限し、1 フレコン※5(フレキシブルコンテナバッグ)当たり 20 分間程度の時間で充填を行う。
5. 触媒充填が終了したら、上部に SUS メッシュシートを敷いて、上部アルミナボールを充填する。
6. 触媒取り出し前に使用済み触媒に含まれる有機物の蒸発を促進し、除去するために、置換用の窒素を加熱する窒素加熱器を設置した(図 7 参照)。

教訓(事故調査解析委員会作成)

- ① ガス設備の修理や清掃を行う際には、作業場所のガスを確実に置換し、作業完了まで継続的にガス濃度を測定するなどして、安全を確保することが重要である。なお、作業場所のガス濃度が、毒性ガスは許容濃度以下、可燃性ガスまたは特定不活性ガスは爆発下限界値の 1/4 以下にならない場合には、作業を中止する。
- ② 事業所は協力会社に作業を依頼する場合、作業環境の安全を確保しなければならない。また、作業場所の安全が確保されている場合であっても、毒性ガスや可燃性ガスを取り扱う作業においては、依頼元の従業員も監視業務などに従事し、作業状況を直接確認することが望ましい。
- ③ 可燃性ガスが滞留するおそれのある環境では、火災防止のため、支燃物や着火

源を確実に排除することが重要である。また、可燃性ガスの静電気による着火事例が多数報告されていることから、ガスを排除した後も、静電気の帯電を防止する対策を講じることが重要である。

事業所の事故調査委員会

事故調査検討委員会を計 5 回(令和 6 年 3 月 27 日から 4 月 8 日)開催し、以下の内容について議論を行った。

1. 事故の状況調査
2. 発生原因の調査
3. 対策の検討(今後の触媒充填作業の方法、静電気対策、恒久対策(置換用窒素の加熱器の設置など))
4. 水平展開(他設備の類似作業への展開について)
5. 各行政への報告状況

備考

【緊急安全対策】

事業所では、事故発生後、一時的な安全性を図るため、①～③の対応を行った。

1. 反応器 A 下部の触媒充填作業については、発災日以降、触媒充填作業を中断した。
2. 反応器 A 中部の触媒充填作業については、約 4,000kg の触媒が未充填であったが、作業中の可燃性ガスの発生リスク回避のため、これ以上の触媒充填作業を中止とした。
3. 反応器 A 中部に充填済みの触媒が運転開始時に浮き上がることを防止するため、触媒表面を 100 メッシュの金網で覆い、反応器と接地させた。さらに、静電気の発生を防止するため、その上から水で湿らせた新品のアルミナボール 1,000kg を充填した(図 8 参照)。

【関連する例示基準】

・コンビナート等保安規則関係例示基準「58. 設備の修理又は清掃」

【他事業所への情報共有】

・本事故について、コンビナート管理者会議(13 事業所出席)において、情報共有を行った。

【用語】

- ※1 トランスアルキル化反応器:ベンゼンとジエチルベンゼンを触媒の存在下で反応させ、エチルベンゼンを生成する反応を行う反応器。
- ※2 アルミナボール:触媒の支持体として触媒上下に充填されるもの。触媒の浮き上がりを防止する用途で使用されている。
- ※3 サニーホース:樹脂製ジャバラホースの先端に取付け、充填した触媒層の高さに応じて長さをカットして使用できるホース(図 4 参照)。
- ※4 アースラグ:配管や容器に一時的にアースをとるために取り付ける金具。
- ※5 1フレコン:今回の場合は内容積 1,045L

キーワード

可燃性毒性ガス、火災、反応塔、入槽作業、触媒の再充填作業、静電気、ガス設備の修理、触媒

関係図面(特記事項以外は事業所提供)



図1 スチレンモノマー製造施設全景



図2 ゼオライト触媒

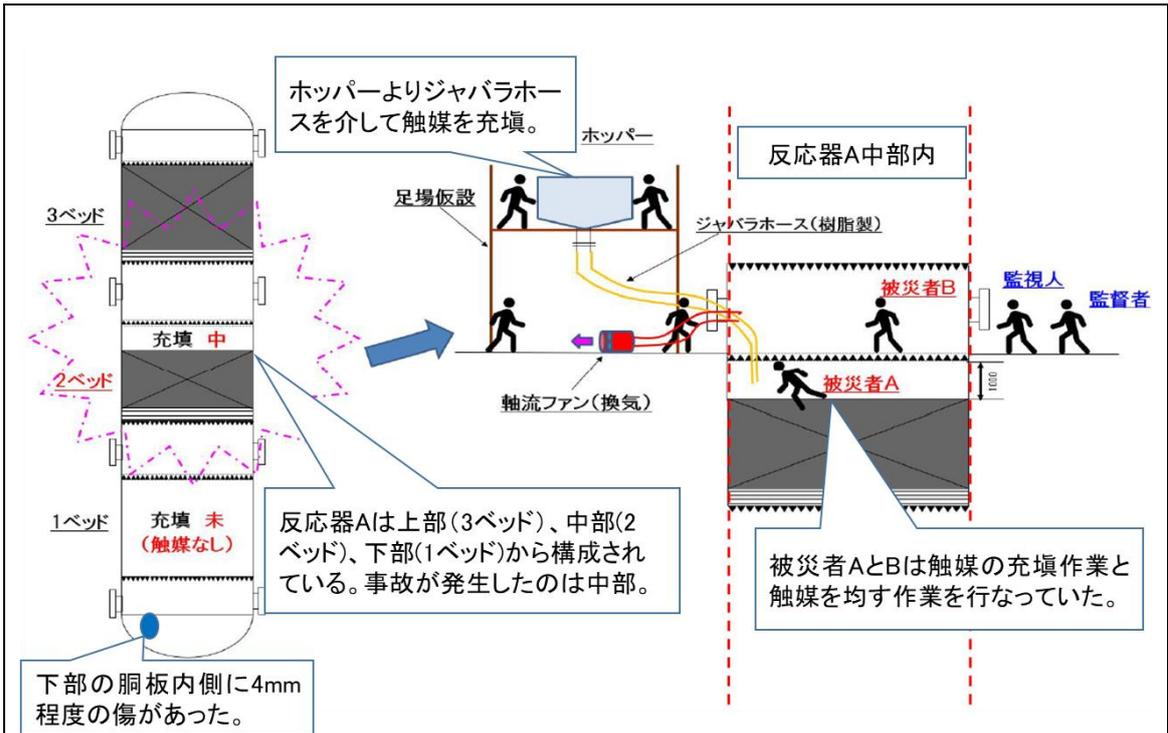


図3 反応器A 中部作業状況

表1 触媒抜き出し作業(2~4は入槽作業)

1	マンホール開放。
2	反応器A 上部グレーチング一部取外し。
3	超強力吸引車にて触媒層上部アルミナボールを拔出。
4	上部アルミナボールと触媒層の境にあるSUSメッシュシート取外し。
5	下部ハンドホール開放。ハンドホールより触媒を手で掻き出してフレコンへ拔出す。



図4 サニーホース

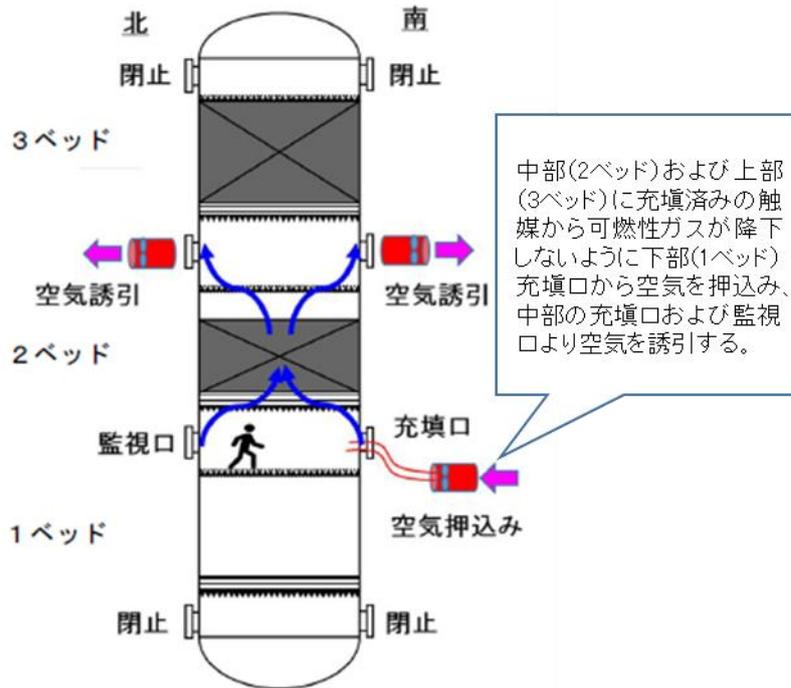


図 5 反応器 A 下部充填時の換気対策

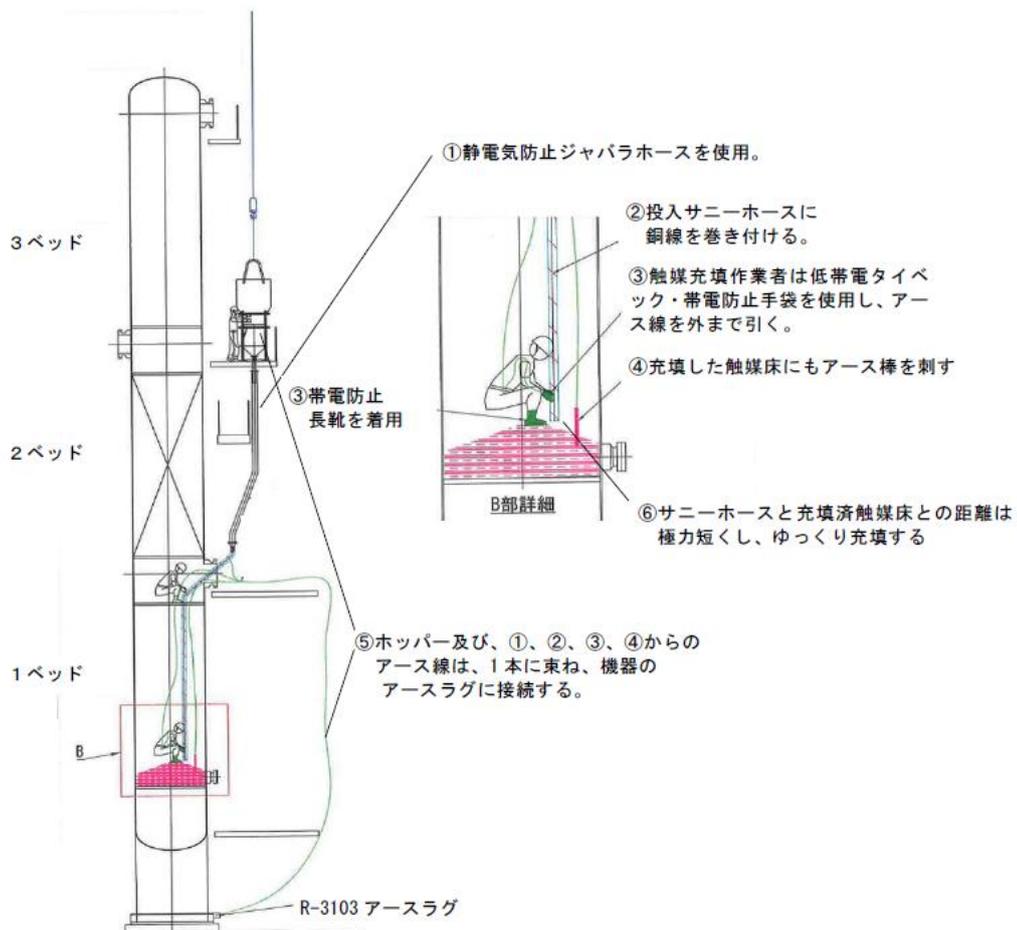


図 6 静電気帯電防止対策



図7 窒素加熱器

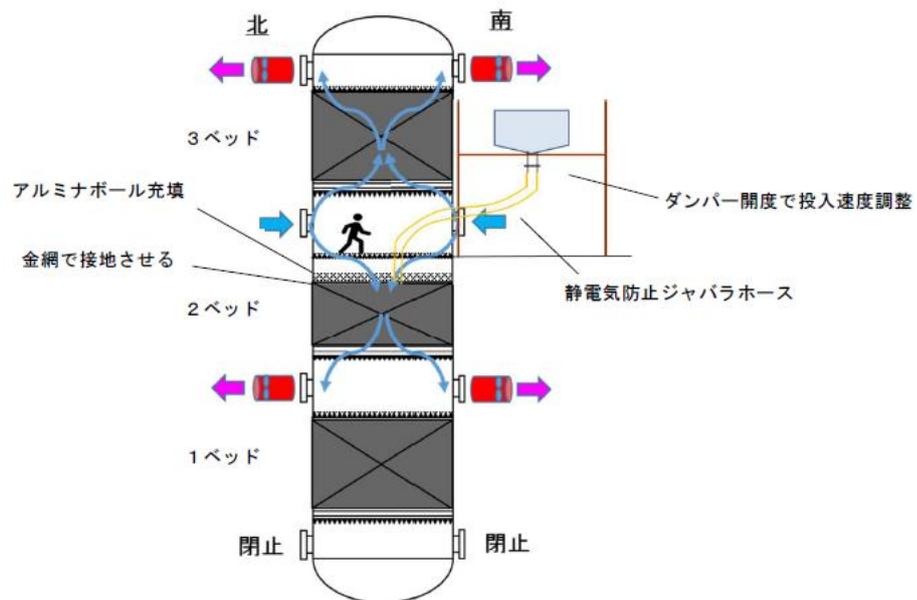


図8 反応器 A 中部アルミナボール充填時の換気対策および投入作業