

高圧ガス事故概要報告

整理番号 2006-303	事故名称 反応器出口配管から炭化水素、水素が漏えい(その1)		
事故発生日時 2006-8-7 23時10分頃	事故発生場所 神奈川県横浜市		
施設名称 水素化反応装置	機器名 反応装置 (No.1 および No.2) 反応器出口配管	主な材料 SUS316TP-S	概略の寸法 6×t1.5 (曲げ R30)
高圧ガス名 炭化水素、水素	高圧ガス製造能力 113 m ³ / 日 (No1.)	最高使用圧力 23.5MPa	最高使用温度 500
被害状況 反応器出口配管の曲げ加工部に割れが発生し、炭化水素、水素などが漏えいした (人的被害なし)。			
<p>事故概要</p> <p>水素化反応装置 No.1 および No.2 は、触媒性能、運転条件などの検討を目的として、原料ワックスからナフサ、灯油、軽油を高温、高圧下で製造する反応装置である。</p> <p>これらの装置のそれぞれの反応器に等量の触媒を充填し、チャージ量と水素流量は等しくして、運転温度(約 300 ±)の条件を違えて運転中であった。設定条件により運転を開始し、約 2 週間の運転を行った。</p> <p>8 月 7 日、原料を変更し、新たに設定した条件で運転を開始した。</p> <p>23:10 運転員がパトロール中、No.1 および No.2 装置の反応器周辺で異臭を感知した。</p> <p>直ちに緊急停止操作を開始した。</p> <p>翌日、反応器内の触媒層温度が約 150 まで降下したところで、電熱ヒータを開放し、反応器を点検したが、異常は認められなかった。配管ジョイント部は緩みなどなく健全であった。</p> <p>リークテストの結果、反応器出口配管曲げ加工部に割れが発生し、ガス漏えいを起こしたものと判明した。</p> <p>なお、本件に関し、当事者間に配管の損傷による事故との認識がなく、県への第一報が遅れてしまった。</p>			
<p>事故原因の分析</p> <p>反応生成物(油)は、炭化水素のみで有機酸などは検出されなかったが、生成水には高濃度の塩素イオン(3,400ppm)が検出された。</p> <p>今回使用した水素化分解触媒には約 0.4%の塩素が含まれていたが、事故後の触媒には塩素はほとんど含まれていなかった。</p> <p>事故時、酸素化合物が含まれた原料油を処理していたことから、水素ガスと反応し、水分となって触媒中の塩素を流出させたものと推定した。なお、当該原料油を通常のイオンクロマトグラフ法で分析したが塩素は検出されなかった。</p> <p>割れ部に付着したスケールを分析した結果、塩素を約 1%検出した。</p> <p>割れ部のマクロ写真から、応力腐食割れの特徴が現れていた。</p> <p>反応器内の気液平衡をシミュレーションした結果、当時の運転圧力では、270 以下で水蒸気が凝縮することを確認した。</p> <p>この温度は、反応器出口の配管曲げ部の温度推定値(200 ± 50)とほぼ一致する。</p>			
<p>再発防止対策</p> <p>SUS316 材の装置では塩素と生成水が発生する触媒と原料油を用いた運転は行わない。</p>			

塩素および生成水が発生するような環境下での運転については、装置の材質をSUS316より応力腐食割れの起こりにくいグレードの材質に変更する。
運転に伴うリスクを評価し、反応装置を含めた運転計画全体の安全性を充分検討する。

事故時には、行政機関へ確実に第一報するよう全所員に周知し徹底する。このため、緊急時の連絡体制を見直す。

教訓

その2(整理番号 2007-214)にまとめて記載。

事故調査委員会

備考

写真・図面

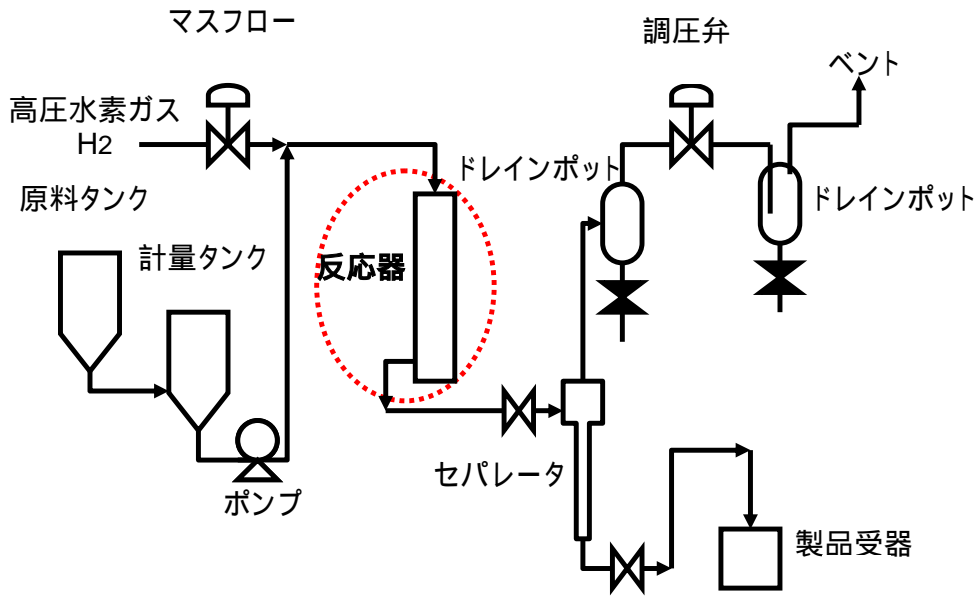


図1 プロセスの概要

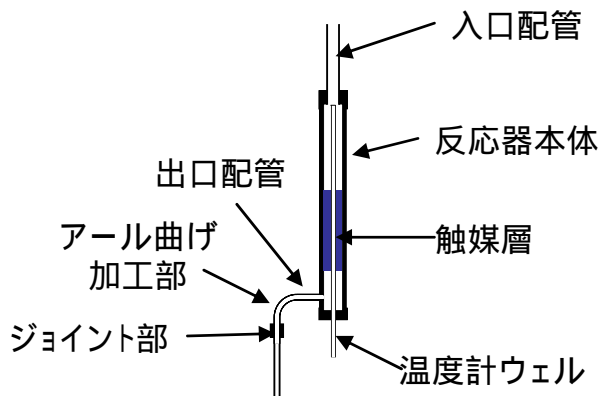


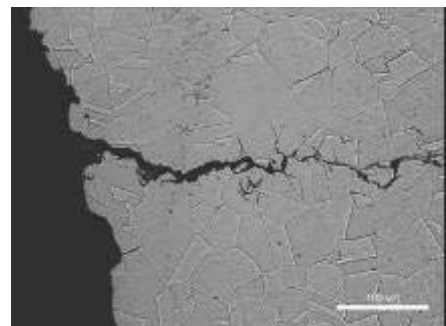
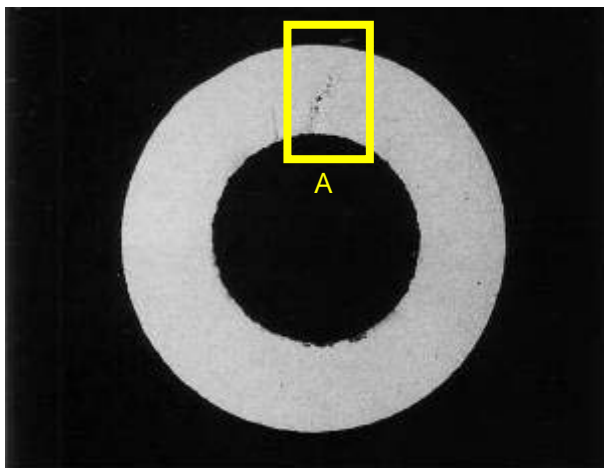
図2 反応器の概要と外観



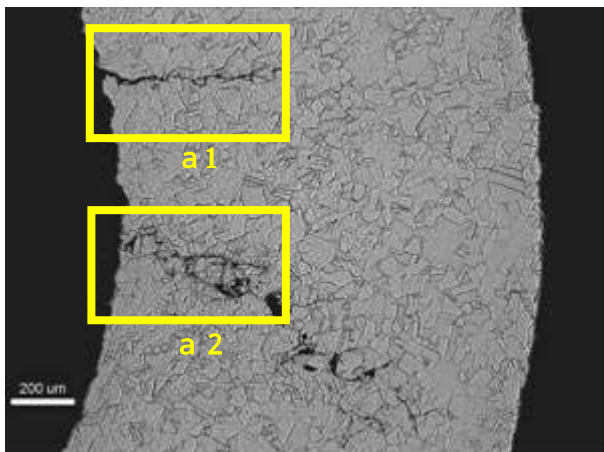
反応器



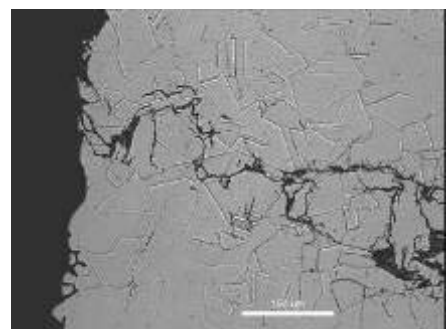
写真1 No. 1 反応器



(a 1 部)



(A 部)



(a 2 部)

写真2 割れのマクロ写真

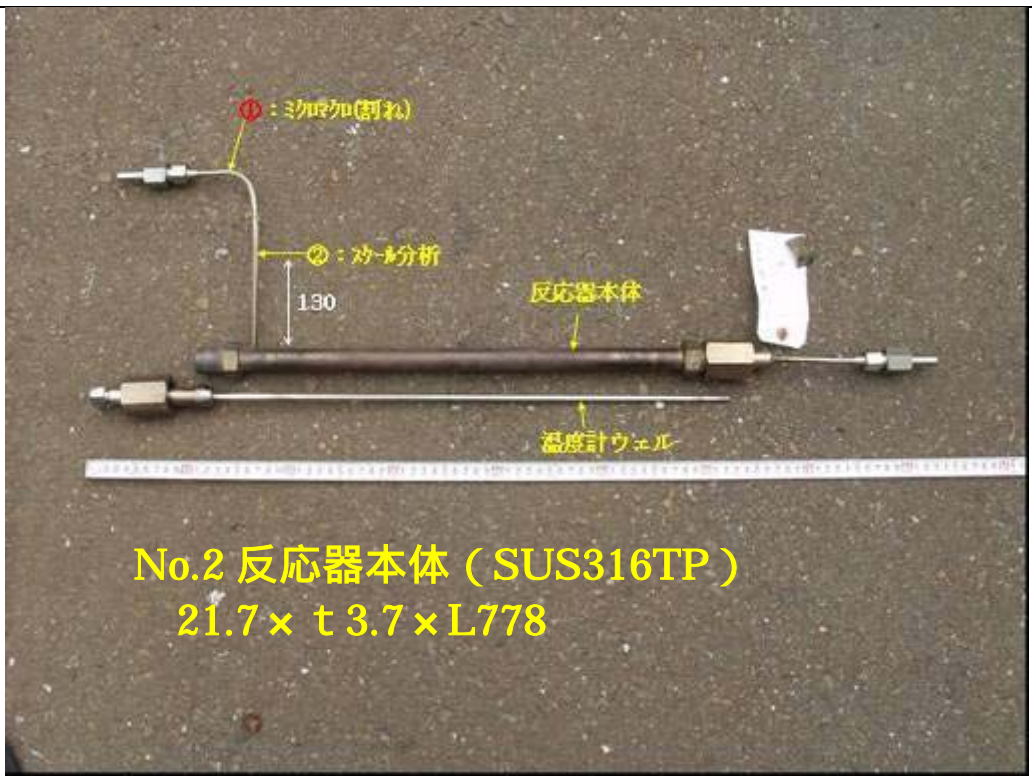


写真3 No. 2 反応器

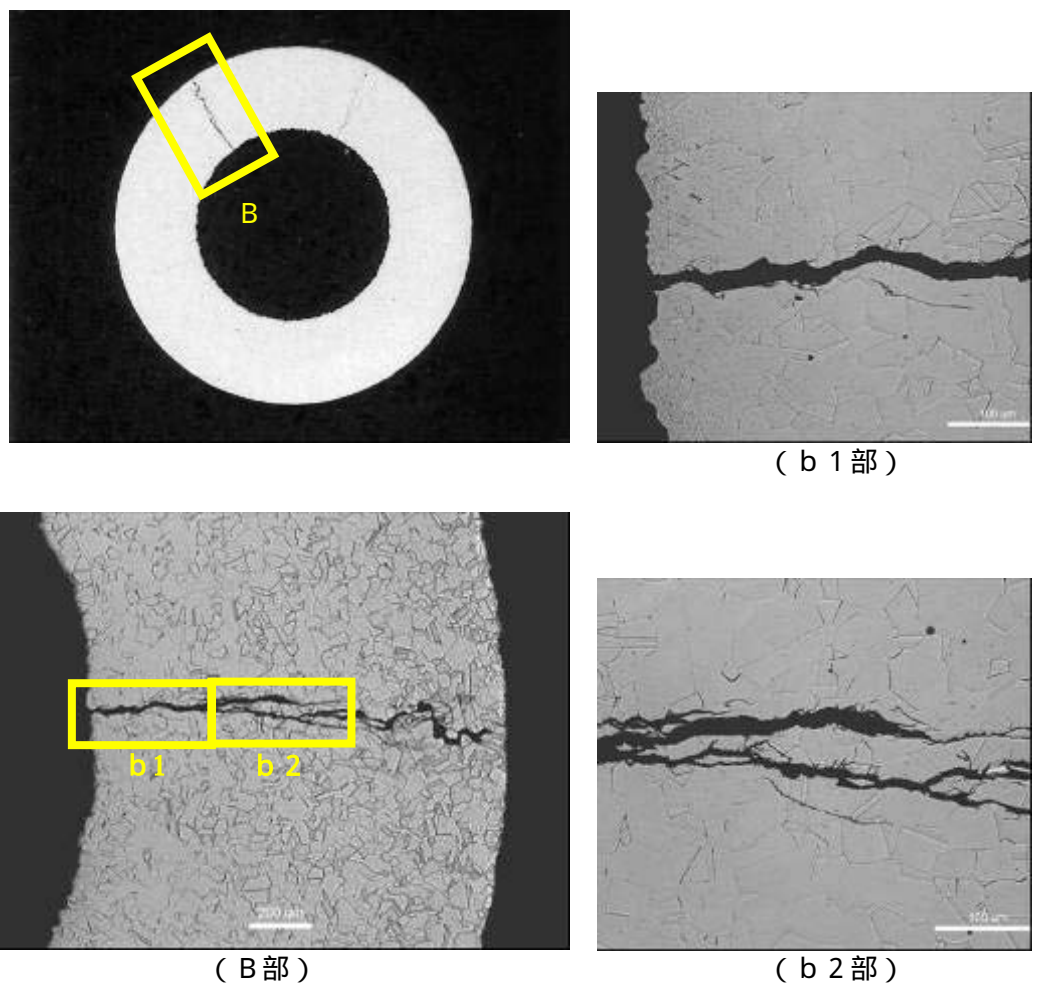


写真4 割れのマクロ写真

高圧ガス事故概要報告

整理番号 2007-214	事故名称 反応器出口配管から炭化水素、水素が漏えい(その2)		
事故発生日時 2007-4-24 23時50分頃	事故発生場所 神奈川県横浜市		
施設名称 水素化反応装置	機器名 反応器出口配管	主な材料 SUS316TP-S	概略の寸法 6×t1.5 (曲げR30)
高圧ガス名 炭化水素、水素	高圧ガス製造能力 240 m ³ / 日 (NoI.)	最高使用圧力 18MPa	最高使用温度 300
被害状況 反応器出口配管の曲げ加工部に割れが発生し、炭化水素、水素などが漏えいした(人的被害なし)。			
事故概要 水素化反応装置において、所定の運転条件下、936時間の運転継続中であった。 23:50 運転員がパトロール中、水素化反応パイロット装置の反応器出口付近でガス臭を感知した。 保温材を除去したところ、配管曲がり部に微少漏えいを発見した。 ガス検知器では検知できない漏れであった。 班長が現場確認の後、直ちに緊急停止操作を開始した。 翌25日、反応器内の触媒層温度が約200℃まで降下したところで、電熱ヒータを開放し、反応器を点検したが、反応器には異常は認められなかった。 次に、反応器の出口配管他を取り外し、点検を行った結果、反応器出口配管曲げ加工部に割れが発生し、漏えいしたものと判明した。			
事故原因の分析 今回使用した触媒には塩素分は含まれていなかった。 原料油には、当初イオンクロマトグラフ法により測定した結果、塩素分0.1ppm(検出下限)以下としていたが、蛍光X線分析の結果、2ppmの塩素が含まれていた。 割れ部に付着したスケールには、塩素分の存在が確認された(EDX分析)。 割れ部のマクロ写真から、内面からの応力腐食割れの形態であった。 反応器内の気液平衡をシミュレーションした結果、当時の運転圧力では、220℃で水蒸気が凝縮することを確認した。 この温度は、反応器出口の配管曲げ部の温度推定値(200 ± 50℃)とほぼ一致する。			
再発防止対策 原料油中にイオンクロマトグラフ法では検出されない想定外の形態で塩素分が存在し、生成水に移行したことが応力腐食割れの原因となった。塩素に生成水が発生するような環境下での運転については、装置の材質をSUS316より応力腐食割れの起こりにくい材質に変更する。 触媒および原料油の成分などの性状を確実に把握する。これにより、運転に伴うリスクを評価する。これらの情報を共有する。 事件事例を周知し水平展開を図る。			
教訓 これら2件の事故は、水素化脱硫反応中に発生する水蒸気が凝縮した水分によって、残留塩素(触媒中または原料油中)が析出され、反応器の出口配管に応力腐食割れが発生したものである。新たな触媒、新たな原料、新たな条件を設定した場合、それらを与える影響を評価し、常に安全を確保して運転を行わなければ			

ならない。

危険性が未知数である運転条件下では、不測の事態に備え、設備の材質をグレードアップするとともに、万が一のときの被害を最小限に抑える対策・工夫が必要である。

今後、輸入原油産地の違いにより、処理すべき原油の性状が大きく変わってくることも懸念され、これにより、未経験の阻害要因が顕在化するなど、今後の運転に際しても安全確保に向けてこれまで以上に細心の注意を払う必要がある。

この事業所では、運転監視、プロセスおよび安全推進の各委員会ごとに、安全を監査する仕組みを作っていたが、事前に予測できなかった原因により事故が発生した。

一般に高圧ガスを扱う事業所における安全確保は、まず、実効性のある保安組織を確立しなければならない。次に、扱っている原料、触媒、装置、生成物および人の持つリスクを全て検討するとともに、これらの実行状況について、査察・監査を安全管理のシステムの中に組み込みチェックを行うことが事故防止に必要不可欠である。

安全確保に向けた取り組みに終りはないことを認識して欲しい。

事故調査委員会

備考

写真・図面

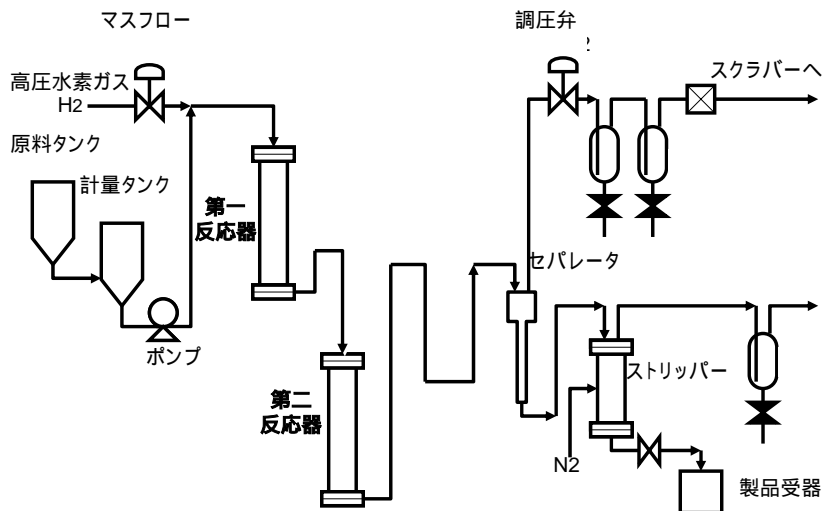


図1 プロセスの概要

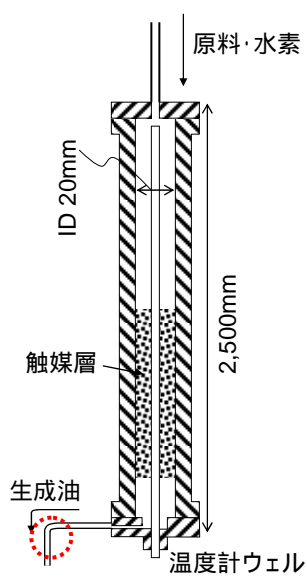


図 2 E 第二反応器模式図

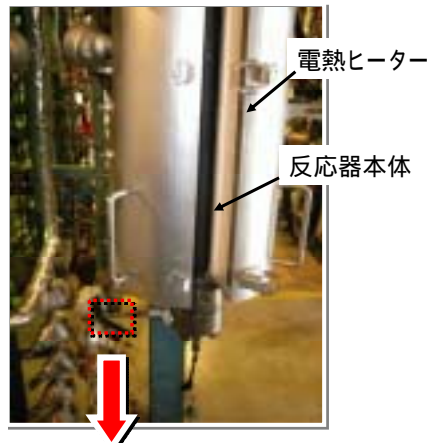
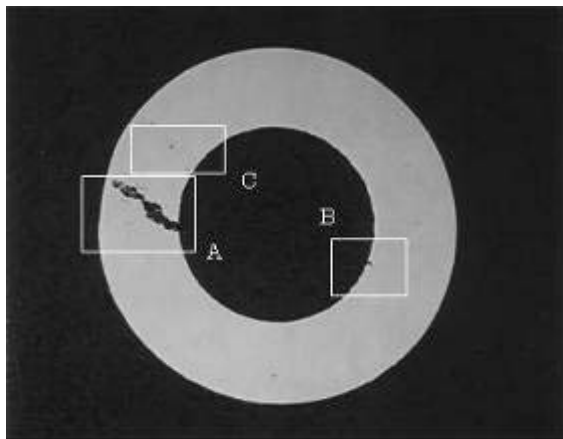
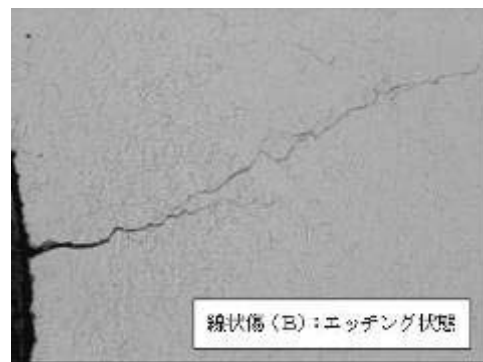


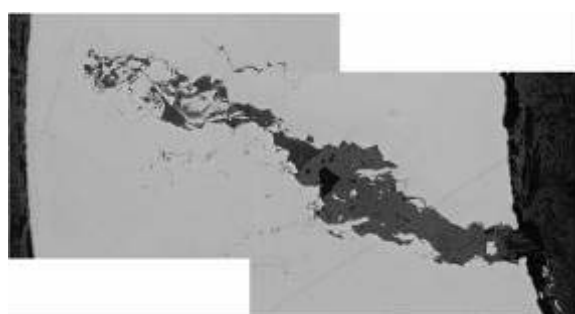
図 3 第二反応器外観



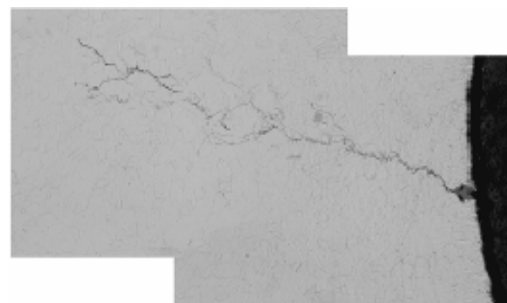
(断面)



(B部)



(A部)



(C部)

写真 1 割れのマクロ写真