接 触 分 解 装 置 用 材 料 に つ い て

— 20 例の石油精製所の調査より* —

F. A. Hendershot** & H. L. Valentine***

概 括

本論では、流動式接触分解装置材料の品位を高度化するために企画した調査の結果について述べる。対象となるものは、再生塔、反応塔、ライザーの構造材料である。

本 論

接触分解法は、軽油をより望ましいガソリン製品や液化石油ガスに変えるため石油精製所で利用される。この方式においては、張込軽油は再生塔からの熱触媒と接触する。軽油は反応塔を通過し、そこで分解反応が進行し、触媒と炭化水素留分が分離される。分解反応に使用した触媒は、炭素を含んでいるため再生塔にもどされる。適切な量の空気を再生塔に吹き込んで燃焼を制御し、触媒を取り出す。

過去2, 3年の内に再生塔の運転温度は著しく上昇し、そのため材料品位の高度化が要求されている。これら新構造物の挙動を古いユニットのものと比較決定するために、著者らは20例の石油精製所について接触分解装置を調査した。調査した装置は、再生塔、反応塔およびライザーである。データは28例のユニットに関するものであり、その内6例はオルソフロー式、13例はエッソ/ケロッグ式(モデル2, 3, 4)、8例はUOP式であり、1例のみ1945年建設のユニットとして記入されている。

1. 再生塔について

再生塔は、主として、その運転条件が、1,100°F (593°C) から 1,250°F (677°C) にわたっているということのために、構造材料も最も広範囲にわたっている。再生塔材料のデータは表1に示されている。

再生塔のサイクロンは、はじめは炭素鋼であったが、近年ほとんどの場合、より高級な合金鋼にかえられてしまった。一般に、再生塔温度が 1,200°F (649°C) ほどの所では、今日建設されるユニットには、1.25~5%Cr 鋼が使用されている。サイクロン用として、その次によく使われる材料は 304 ステンレス鋼である。1942年に建設

されたモデル2のユニットは、1950年に 304 ステンレス鋼製のサイクロンを備えつけて現在に至っている。これは 1,125°F (607°C) の運転温度までならば、問題は生じていない。

サイクロン材料は、確かに 304 ステンレス鋼に変わりつつある。この材料は、現在あるいは近い将来に予期される一層高い運転温度に耐えられる。Dip-leg を消耗品であると考えて、炭素鋼や 2.25%, 5% Cr 鋼のような耐熱性のそれほどよくない材料で作っている精油所もあるが、普通はサイクロンと同じ材料で作られる。304 ステンレス鋼製サイクロンとともに、dip-leg にアルミナイズした炭素鋼を使用して成功している所、また dust-bowl の 2ft ほど下で dip-leg がひどく侵食されるので、このあたりを耐熱材料でライニングしたと報告している所などもある。300 系のステンレス鋼で製作されたサイクロンや dip-leg については、σ脆性を伴った問題は全然報告されていない。

サイクロンの内張り材料は、1ft³あたり130から160lb. の密度の高い耐熱材料である。多段サイクロンの場合には、第1段は普通内張りされているが、2段、3段は第3段の出口のほかに内張りされていない。ほとんどの場合、耐熱材料は 12Cr 鋼の亀甲金鋼で固定されるが、耐熱材料減損を安価に防ぐものとして、304 ステンレス鋼の金鋼を用いている精油所もある。炭素鋼の亀甲金鋼を使用したため、著しく酸化したと報告されているユニットもある。

サイクロンの吊り金具および抱き金は、材料、設計とも装置によって著しく変わっている。1,200°F (649°C) 以下の温度では 5% Cr 鋼が最もよく使用されるが、より高温の場合は 321 と 347 ステンレス鋼が好まれる。304 ステンレス鋼ロッドを 12% Cr 鋼ロッドと中央部で結合した複合吊り金具を用いている所もある。この装置は膨張特性を改善するものと期待されていたが、3, 4 の事故が 12% Cr 鋼の 304 ステンレス鋼への溶接と関連して起こった。低クロム鋼の吊り金具を用いている精油所では、304 ステンレス鋼の U リンクとピンが用いられている。複合吊り金具は、304 ステンレス鋼のロッド付き U リンクと各 U リンクの間に溶接された 321 か 347 のステンレス鋼安全ストラップを事故に備えて 304 ステンレス鋼で結合する。304 ステンレス鋼の部分が完全である限

* 訳者：横山憲一(日本冶金工業)

** Nickel Alloys International, International Nickel Co., Inc., Brussels, Belgium

*** Huntington Alloy Products Div., International Nickel Co., Inc., Huntington, W. Va.

(原文) A Survey of 20 Petroleum Refineries—Materials for Catalytic Cracking Equipment. *Mater. Prot.*, Vol. 6, No. 10, 43~47 (1967) Oct.

表 1 再生塔の構造材料

No	ユニット	温度 °F	サイクロン 合金鋼	サイクロン 内張り材料	サイクロン 内張り固定 材	吊り金具 抱き金	dip-leg	トリプル バルブ	グリッドま たはエアー リング	充填室 合金鋼	再生塔 内張り材料	内張り 固定材
1	モデル 4	1,125	CSから 304 へ高級化	高密度耐 熱材料 155#/ft ³	CS Hex	5Cr	CS	CS	CS グリッド	1Cr	中 密 度 120#/ft ³	CS Stud
2	オルソフロ- C	1,125	1Cr	高密度耐 熱材料	12Cr Hex	5Cr	CS	CS	CSエアー リング	1Cr	中 密 度 5 in	CS Stud
3	モデル 4 bbl (元) 30,000 (現) 55,000	1,150	304	高 密 度 130~160#	12Cr Hex	5Cr	304	304	CS	304	断熱材料 90#	12 Cr Hex
4	オルソフロ-1958 50,000	1,120	CS	高 密 度	12Cr Hex	複合-304 と 12Cr (接手部溶接 事故)	CS	—	CS	CS	(元) 3in の断 熱材と 1in の 高密度耐熱材 (現) 1-shot, 80#	—
5	モデル 3, 4 120,000	1,200	304	不定形耐火 物 AA22	12Cr Hex	304	304	—	(次回) 17Cr 浸炭 インサート	304	1-shot	V-Stud
6	モデル 2, 3	1,150	(1)CS (2,3)304	高 密 度	12Cr Hex	(1)4~6Cr 1 Mo 2 (2,3)304	304	—	CS	(1)4~6Cr 1 Mo 2 (2,3)304	タ イ ル	25Cr- 12Ni
7	モデル 3	1,150~ 1,200	CS-シリコ ン A201	高 密 度	12Cr Hex	1Cr-304 U リンクとビ ン	CS	CS	CS	1 1/4 Cr	(頭部) Gunite- 12 Cr Shingle でカバー (側壁)タイル	—
8	オルソフロ-1953	1,250	(元)CS (現)304 寿命 4 年	FA-22 AA-22	12Cr Hex	(吊)321, 347 (抱)304	304	—	CSパイプ	304	(元) 2 層 (現) 1-shot	—
9	UOP	1,250	304	—	12Cr Hex	—	304	—	—	2 1/4 Cr	タ イ ル	—
10	オルソフロ-	1,150	CS	(1)高密度 (2)なし (3)出口は 高密	CS Hex	複合- 321-347 安全帯付きの 304 は U リン クにも溶接	CS	CS	CS	1Cr	3in-低密度 lin-高密度	高密度には 12Cr Hex
11	ケ ロ ッ グ (?)	1,100	CS	Green's KS 4 (FA22と) (同程度)	CS Hex	CS	CS	CS	CS	1Cr	3in-低密度 lin-高密度	—
12	モデル 2 1942	1,125	1950 年以後 304	高 密 度	12Cr Hex	321-347	低 Cr 鋼に高 密度材内張り (ダストボー ルの 2ft 下)	—	CSまたは 低 Cr	304(ポリチ オン酸割 れ) (次 回) 2 1/4 Cr	(上部コーン) 1-shot	404 Stud 12Cr Hex
13	モデル 4 1957 60,000	1,150~ 1,200	(元)CS (現) 2 1/4 Cr	高 密 度	12Cr Hex	321-347	CS	—	CSリング	CS 2 1/4 Cr	(元) 2 層 (現) タイル 充填室からリ ングまで	25Cr -12Ni (タイル用)
14	UOP 1962	1,150	2 1/4 Cr	高 密 度	12Cr Hex	ロッドなし 抱き金 5Cr	2 1/4 Cr	バルブ なし	5Cr	5Cr	1-shot	V-Stud 12Cr
15	モデル 4 1955	1,100~ 1,150	CSから 304 へ	高 密 度	12Cr Hex	CSから 321-347 へ	CS (次回)304	—	CS	4in の断熱 材, CS の ライナ (shingle) とともに C S 使用 (次回) 304 ライナー	4in の断熱材 lin の中密材	1 1/4 Cr Stud 12Cr Hex
16	モデル 4 1954 (将来) 1,250	1,200	304	高 密 度	12Cr Hex (次回) 316	304	304	304	CS	304	2 層	CS Stud 12Cr Hex
17	1945 ユニッ ト (?)	1,150	CS	高 密 度	—	12Cr 吊り金具	CS	—	—	CS	—	—
18	オルソフロ- B	1,150	CS	高 密 度	CS Hex 12Cr Hex	(吊) 347 (抱) 12Cr または 304	CS (次回) 12Cr または 304	CS	CS- 頂部 のノズルに 断熱リング 使用	1Cr- 1/2 Mo	—	CS Hex
19	オルソフロ- C	1,175	1 1/4 Cr (次回) 304	高 密 度	CS Hex	321 (Incoloy 800 テスト中)	1 1/4 Cr	304	CS	CS	—	CS Hex
20	UOP	1,150~ 1,200	CS (次回) 12Cr	AA22	12Cr Hex	Inconel 600 (304 に 対 相)	CS	CS	CS	5Cr	Haydite	—
21	UOP 42	1,200~ 1,250	304 (現在まで 5 年)	高 密 度	12Cr Hex (304 が 好ましい)	321	5Cr	—	5Cr	2 1/4 Cr (次回) 5Cr	タ イ ル	25Cr -12Ni
22	モデル 2	1,125~ 1,150	CS	高 密 度	12Cr Hex	5Cr	CS	—	CS-5Cr	CS	1-shot	CS V-Stud
23	UOP	1,200~ 1,250	304	AA22	12Cr Hex 膨脹特性上 304 を考慮	347	アルミナイズ した CS	304 フラッ パー	CS ノズル とともに 5Cr	304	1-shot	CS Stud
24	モデル 4 1954	1,150~ 1,200	304	AA22	12Cr Hex	304	304	304	ミーハナイト	CS	高 密 度	12Cr Hex
25	UOP	1,240~ 1,270	304	AA22	12Cr Hex	304	304	—	1 Mo 2	304	90# cast	304
26	モデル 4	1,145	405	RA22	405 Hex	5Cr	CS	CS	1 Cr 1/2 Mo	CS	3in 断熱材 lin 耐熱材	405 Hex
27	UOP	1,180	1 1/4 Cr, 1/2 Mo	FA22	12Cr	316	1 1/4 Cr, 1/2 Mo	—	1 1/4 Cr	1 1/4 Cr	—	CS

り、安全ストラップには荷重はかからない。

φ相の問題は 304, 321 ステンレス鋼吊り金具のどちらにも生じていない。精油所によっては Inconel 600 を代替材料として使用している所もあるし、Incoloy 800 をテスト中の所もある。

トリクルバルブの材料もサイクロンや dip-leg の材料に応じて変わるが、クロム鋼や 300 系のステンレス鋼が、バルブの固着に関する問題をさけるのに用いられることが多い。

グリッドやエアーリングは、普通は炭素鋼と 5% Cr 鋼で作られる。多孔板やリングに防食法を適用している精油所はほとんどない。しかし、多孔板に浸炭した 17% Cr 鋼インサートの使用を考慮している所はある。また、塔頂部に突き出ている炭素鋼のノズルに断熱リングを使用している所もある。以前には、炭素鋼リングは底部から流出する空気とともに用いられていたが、こうすると炭素鋼リング周辺の燃焼をさそい、事故が早めに起こる。塔頂部から流出する空気に関する設計は満足の行くものである。

再生塔の充填部は、低温運転のユニットには炭素鋼か 1.25~5% Cr 鋼が使用され、高温運転のユニットには 304 ステンレス鋼が使用されるのが普通である。炭素鋼の充填室を断熱材料で内張りし、これに炭素鋼のライナーをかぶせている所もあるが、この次からは 304 ステンレス鋼のライナーを使用すると報告している。1950 年以来、304 ステンレス鋼のサイクロンを使用している精油所では、304 ステンレス鋼の充填室で、ある種のポリチオン酸による割れが発生し、2.25% Cr 鋼に代替する計画があることを報告している。これは本調査中、唯一のポリチオン酸割れの事例である。

再生塔の内張りは、3 から 4 in の断熱材料と 1 in の中密度か高密度のコンクリートを用いた二層式装置がまだ数多く残っているものの、1-shot 式の Hadite-Vericulite のタイプに次第に変わりつつあるようである。二層系のものは合せ面が分離しがちで、事故が起こったときには、亀甲金鋼の大部分が失われたと報告している所がいくつかある。1-shot 式のものを使えば、この種の問題は生じないようである。内張り材料はほとんどの場合、炭素鋼で固定される。

2. 反応塔について

反応塔に使用される合金鋼は、運転温度が 468°C から 538°C の範囲におさまっているため、再生塔ほど複雑ではない。表 2 に反応塔材料が示されている。反応塔の内張りには再生塔と同じ傾向にあり、1-shot 式の耐熱材料が好まれている。二層の内張りには、反応塔の場合、亀甲金鋼の浸炭のため事故が一層起こりやすくなる。内張り層間に形成されたコークスも激しい spalling をひき起

こす。炭素鋼をそのまま反応塔に使っている所もいくつかあったが、二つの精油所では、炭素鋼を保護するために 12% Cr 鋼のクラッド板や shingle 板を使用していた。問題箇所を保護するため、12% Cr 鋼ストリップをそのまま用いているユニットもあった。

内張り材料の固定には、炭素鋼が圧倒的に多く使用され、1 精油所だけ 304 ステンレス鋼 V-Stud を用いていた。耐熱材料の固定材料として一般に認められているものは、12% Cr 鋼の亀甲金鋼である。反応塔のサイクロンは、普通は炭素鋼で作られるが、2.25% Cr 鋼のものもいくつかあり、12% Cr 鋼のものも一つあった。ある精油所では、炭素鋼が硫化されたため、次の代替材料として 304 ステンレス鋼の使用を計画している。サイクロンは、一般に炭素鋼から 5% Cr 鋼で固定されるが、普通は充填室に直接に溶接されるので、単独の吊り金具は必要とされぬものが多い。

サイクロンの内張りには、反応塔の場合再生塔と同様であり、FA 22 や General Refractories RC-1 が普通用いられ、炭素鋼や 12% Cr 鋼の亀甲金鋼で固定される。反応塔の dip-leg はほとんどの場合炭素鋼である。低クロム鋼や 304 ステンレス鋼は、従来指摘されてきたように固着を起こしにくいので、トリクルバルブに用いられることが多い。触媒が急激に変化して反応塔の運転温度が非常に高くなることはないならば一実際ありそうもないが一近い将来、反応塔に高合金鋼の必要とされることはまずない。

3. ライザーについて

表 3 に示されているように、ライザーは炭素鋼で作られるのが普通である。熱触媒のライザーには、1.25~5% Cr 鋼を使用している所がいくつかある。熱触媒用ライザーは、ほとんどの場合、AA 22 や KS 4 のような高密度耐熱材料で内張りされ、12% Cr 鋼亀甲金鋼で固定される。ある精油所では熱触媒用ライザーにタイルを使用し、その他のライザーには、高密度耐熱材を 304 ステンレス鋼亀甲金鋼とともに用いている。Stellite 6 や Colmonoy 6 を溶着した 2 個のバルブを配列する方法は、最もよく利用される。12% Cr 鋼板をそのまま使用し、かつバルブの二重配列法を利用している所もある。これは 2 年周期の耐用計画に応ずる限りでは、いかなる問題も生じていない。この装置における再生塔温度は、1,150°F (621°C) から 1,200°F (649°C) である。

いくつかの精油所では、Colmonoy 1 や Stellite 1 をテスト中ではあるが、普通の材料と比較したこれらの材料の耐用度については、いまだ説明がついていない。明確な問題をかかえていないある企業では、バルブの内面にカーボランダムインサートが使用されている。他の精油所では、炭素鋼の侵食と比較できるようなひどい侵

表 2 反 応 塔 の 構 造 材 料

No.	ユ ニ ッ ト	反 応 塔 温 度 °F	反 応 塔 内 張 材	内 張 固 定 材	サイ ク ロ ン 合 金 鋼	サイ ク ロ ン 支 持 材	サイ ク ロ ン 内 張 材 料	内 張 り 支 持 材	dip-leg
1	モ デ ル 4	920	—	CS	CS	5Cr	1—高密度 2—なし	CS Hex	CS
2	オルソフロ—C	975	4in, 120#	CS Stud	CS	1Cr	1—高 密 2—高 密	CS Hex	CS
3	モ デ ル 4 (元) 30,000 (現) 55,000	910	Pluramelt	—	CS	CS	高 密 度	CS Hex	CS
4	オルソフロ— 1958 50,000	950	Green Cast 12	CS Hex	CS	CS	高 密 度	CS Hex	CS
5	モ デ ル 3—4 120,000	950	CSライナー	—	CS	—	AA 22	12Cr Hex	CS
6	モ デ ル 2—3	900	1-shot	12Cr Hex	CS	CS	—	—	CS
7	モ デ ル 3	925	な し	—	CS—シリコン A 201	1 $\frac{1}{4}$ Cr サポート 4 5Cr 鋼ボルト	高 密 度	12Cr Hex	CS
8	オルソフロ— 1953	950	90%—2 層 10%—1-shot	12Cr Hex	(元) CS (現) 12Cr	—	FA 22	12Cr Hex	1 $\frac{1}{4}$ Cr
9	U O P	950	な し	—	CS	—	高 密 度	12Cr	CS
10	オルソフロ—	920	1-shot, 120#	304 V Stud	CS	CS	高密度 (ステラ イトを試みるも よくない)	CS Hex	CS
11	ケ ロ ッ グ (5)	915	2 層	CS Hex	CS	CS	3in —低密度 lin —高密度	CS Hex	CS
12	モデル 2 1942	950~ 1,000	(元)Pluramelt (次)2層→分離す (現)1-shot	—	2 $\frac{1}{4}$ Cr	321—347	高 密 度	12Cr	2 $\frac{1}{4}$ Cr
13	モデル 4 1957 60,000	900~ 950	1-shot 中密度 120#	耐熱ブロッ ク アンカー	CS	321—347	高 密 度 1 & Dust Bowl	12Cr Hex	CS
14	U O P-1962	900~ 950	12Cr クラッド	—	CS	—	高 密 度	12Cr Hex	CS バルブ 304
15	モデル 4 1955	930~ 940	2 層	CS Stud 12Cr Hex	CS	—	高 密 度	12Cr Hex	CS
16	モデル 4 1954	930	2 層	CS Stud 12Cr Hex	CS	CS	高 密 度	CS Hex (次回) 316Hex	CS
17	(?)1945ユニット	—	12Cr クラッド	—	CS	—	高 密 度	12Cr	CS
18	オルソフロ—B	950	2 層	CS Hex	CS (次回) 304 CSに浸硫あり	CS—347	高 密 度	CS Hex	CS
19	オルソフロ—C	940	12Cr クラッド	CS Hex	CS	12Cr	高 密 度	CS Hex	CS
20	U O P	900	Bare	—	CS	—	高 密 度	12Cr	CS
21	U O P 42	875	問題の部分に 12 Cr ストリップを ほとんどそのまま 使用	—	CS	CS	高 密 度	304 Hex	CS
22	モ デ ル 2	900~ 925	CSそのまま	—	CS	—	高 密 度	CS Hex (次回) 12Cr	CS
23	U O P	900	(頂部) Bare (底部) Brick Cast	12Cr Hex	2 $\frac{1}{4}$ Cr	—	Gen. Ref. RC-1	12Cr Hex	CS
24	モデル 4 1954	940	RA 22	CS	CS	CS	RA 22	CS	CS
25	U O P	940	405	—	CS	CS	—	—	CS
26	モ デ ル 4	975	—	CS	CS	CS	RA 22	405 Hex	CS
27	U O P	905~ 980	12Cr	—	CS	CS	AA 22	12Cr	CS

表 3 ライザーの構造材料

No.	ユ ニ ッ ト	ライザー合金鋼	内 張 り 材 料	パ ル プ 材 料	バルブ facing 材料
1	モ デ ル 4	CS	lin-断熱材料 lin-高 密 度	シングル, CS	高クロム
2	オルソフロ- C	1Cr	高密度-12Cr Hex	CS-プラグ	(元)Cr メッキ (現) Tapco 150 (次回) Metco 34F (ステム)
3	モ デ ル 4 (元) 30,000 (現) 55,000	1 $\frac{1}{4}$ Cr	高 密 度	5Cr	内面に耐熱材-スライド部にステライト
4	オルソフロ-1958 50,000	—	—	—	—
5	モ デ ル 3, 4 120,000	CS	120# 耐熱材料	ダブル, CS	ステライト 6
6	モ デ ル 2, 3	CS	高密度-12Cr Hex	ダブル, CS	Colmonoy 6 (コスト面で, 新 Colmonoy に代替)
7	モ デ ル 3	CS	高密度 (at bands)	ダブル	ステライト #6
8	オルソフロ-1953	CS	高密度-12Cr Hex	CS-プラグ	なし-寿命 2 年
9	U O P	CS	な し	CS-ダブル (熱媒通路に)	Colmonoy
10	オルソフロ-	CS	高 密 度	プラグ-CS	炭化クロム-Tapco 150
11	ケ ロ ッ グ (?)	CS	Green KS 4	プラグ-CS	炭化クロム-American Alloy Corp. Cleveland, Ohio.
12	モデル 2 1942	CS	高密度-12Cr Hex	ダブル, 12Cr スライド, 347H ステム	—
13	モデル 4 1957 60,000	1 $\frac{1}{4}$ Cr	高密度, 12Cr	12Cr-昨年, 1 昨年 (ダブル)	な し
14	U O P - 1962	5Cr	—	(シングル) 900°F-CS 1,100°F-5Cr	ステライト 6
15	モデル 4, 1955	CS	高密度-12Cr Hex	CS, ダブル	Colmonoy 6
16	モデル 4, 1954	950°F-CS 1,200°F-1Cr	高密度-12Cr Hex	CS, ダブル	な し
17	(?)1945ユニット	CS, 1 $\frac{1}{4}$ Cr	(元) Pluramelt (現) 高密度	—	—
18	オルソフロ-B	CS	高 密 度	CS, プラグ	(元) ステライト (CSの bare なみ) (現) Stoddy 100HC
19	オルソフロ-C	1 $\frac{1}{2}$ Mo 鋼	—	—	—
20	U O P	5Cr	AA 22-12Cr Hex	—	—
21	U O P 42	CS	使用ずみ触媒のライザー: タ イル, 他のライザー: 高密度	ダブル-使用ずみ触媒のライザー	Colmonoy 6
22	モ デ ル 2	CS	高密度-CS Hex (8 年)	CS, ダブル	Colmonoy 1 試験中
23	U O P	CS & 5Cr	5Cr 上に CS	CS, シングル (わずか 3 年)	ステライト 6 (ステライト 1 を試験中)
24	モデル 4 1954	CS	RA 22	CS	410
25	U O P	CS	—	5Cr	Colmonoy #1
26	モ デ ル 4	CS	—	—	—
27	U O P	CS	FA 22	—	ステライト #6

食が, ステライトにも見いだされており, Stoddy 100 HC に切りかえられた。オルソフロ-式ユニットのプラグバルブに対しては, Texas Alloys の Tapco 150 や American Alloy Corp. の炭化クロム被覆が利用されて

いる。はじめのクロムメッキしたバルブは, 満足の行くものでないことが判明した。同精油所ではステムも侵食されてしまい, 次には METCO 34F を採用すると述べている。