

## 技術資料

## Technical Paper

## エチレン分解炉用 PPW クラッド鋼管の性能

大矢耕二\*<sup>1</sup>, 前田利秀\*<sup>2</sup>

## Performance of Clad Tube Overlaid by PPW (Plasma Powder Welding) for Ethylene Cracking Furnace

Kouji Ohya and Toshihide Maeda

## Synopsis

Heat resistant cast tubes have been used for ethylene cracking furnace. Creep strength, carburization resistance and anti-coking characteristics are required for ethylene cracking furnace tubes. We have developed a novel clad tube, named EST (Ethylene Super Tube), and have been increase the number of installation into the commercial furnaces. TMT (Tube Metal Temperature) and  $\Delta P$  (Differential Pressure) in the practical application was compared with conventional ethylene cracking furnace tubes, followed EPMA analysis of inner surface of the tubes. Results of the practical application trials are concluded as follows.

- (1) EST in commercial furnaces showed lower TMT tangent and lower  $\Delta P$ . The extension of run-length is estimated twice and the increase of ethylene yield is estimated for a few % by superior anti-catalytic coking.
- (2) PPW overlaid layer serviced for 6 years had  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layer with no Fe. The oxide layer is considered to prevent the catalytic coke formation for a long term.
- (3) EST serviced for 6 years showed superior carburization resistance by high Cr content and longer tube life is expected.

## 1. 緒 言

(株)大同キャスティングスのプラズマ粉末肉盛溶接技術 (Plasma Powder Welding: 以下 PPW と略す)<sup>1)</sup> を活用して, 耐食性に優れたごみ焼却炉用スーパーヒーターチューブ (発電用水蒸気加熱ボイラーチューブ)<sup>2)</sup>, 耐摩耗 FCC ノズル, EST (Ethylene Super Tube: 以下 EST と略す) などが実用化されている。

PPW の肉盛溶接プロセスを Fig.1 に示す。PPW 技術は, タングステン電極と被加工物である基材との間にプラズマアークを発生させ, このプラズマアークの中に粉末を投入・溶融させて肉盛溶接する技術である。この PPW 技術を「長尺管内面の全面肉盛溶接」に発展させ, Fig.2 に示す耐コーキング性, 耐浸炭性に優れた, エチレン分解炉用高機能クラッド管 EST を商業炉に導入し, 性能を評価した。

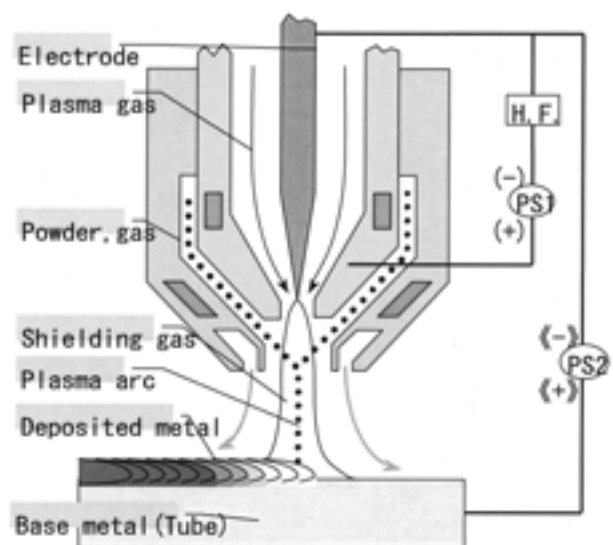


Fig.1. PPW coating mechanism.

2007 年 2 月 5 日受付

\* 1 (株)大同キャスティングス 名古屋工場 (Nagoya Plant, Daido Castings Co. Ltd.)

\* 2 大同特殊鋼(株)プロジェクト II (Project II, Daido Steel Co. Ltd.)

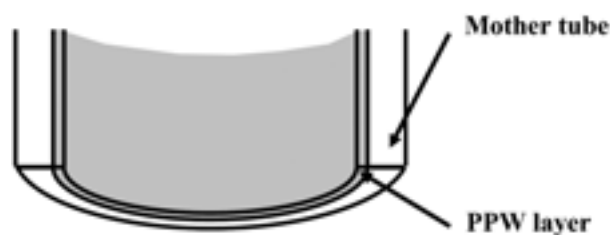


Fig.2. EST for ethylene cracking tube.

エチレン分解炉では、1273～1473 Kに加熱された炉内に、ラジアントチューブを通し、ナフサ、エタンを原料として投入し、管の出口温度 1073～1123 Kで分解反応を行っている。この分解工程では固形炭素（コーク）が発生、管内面に堆積し、管の熱伝達率を低下させ、炉の連続運転を妨げ、エチレン歩留りを低下させている。また、高温ではコークに起因して、分解管への浸炭が急速に進行し、管の残寿命を著しく減少させている。このコークの発生を抑制し、炉の連続運転時間の延長を図ることが長年の課題である<sup>3)～5)</sup>。コークの生成については、金属触媒作用に起因するものと、熱分解に起因するものとの2種類があり、[Fe]、[Ni]、[Co]などの元素が、強い金属触媒作用を持つことが知られ、多くの研究が行われている<sup>6)～8)</sup>。この金属触媒作用に起因したコークを抑制するために、Cr酸化皮膜などによる耐コーキング性および耐浸炭性の改善が提案されてきた<sup>9),10)</sup>。

このコークは、管内面の [Fe] を含んだ酸化物が触媒になって発生するため、触媒となる [Fe] を含有しない 50Cr-50Ni 系の成分がコークの抑制に有効であることは知られている。そこで、耐熱遠心鋳造管の内に、50Cr-50Ni をベースの粉末を PPW 内面肉盛溶接し、管内表層に [Fe] を含まない Cr 酸化物を形成することにより、触媒コーク発生の抑制および母管への浸炭阻止に優れた EST を開発・実用化した。

最初にエチレン分解炉用 EST は、ナフサ原料のエチレン分解炉に導入され、浸炭抑制による分解炉管の長寿命化を達成した。しかし、ナフサ原料の分解において熱分解に起因するコークが生成しやすいため、コーク発生の抑制による炉の連続運転時間の延長の効果は少なかった。

現在、エチレン分解炉用 EST は、エタン原料のエチレン分解炉を中心に導入されている。エタン原料の分解において熱分解に起因するコークの発生は少ないため、触媒コーク発生の抑制に優れた EST は、浸炭抑制による分解炉管の長寿命化に加え、炉の連続運転時間の延長が期待されている。

エチレン分解炉用 EST は、国内 2 社、海外 5 社の商業用エチレン分解炉に導入され、その性能を評価中である。そこで、本報告では、現時点で得られたエチレン分解炉用 EST の耐コーキング性能、エチレン歩留り改善効果および耐浸炭性能について紹介する。

## 2. 耐コーキング性

EST を導入した S&W 型分解炉（国内 2 社の Plant A、Plant B）の模式図を Fig.3(a), (b) に示す。Fig.3(a) の Plant A の分解炉は A～D の 4 コイルで構成されており、EST は C、D コイルに設置され、A、B コイルの耐熱遠心鋳造管と同一の操業条件下で、炉管表面温度 TMT (Tube Metal Temperature) とエチレン歩留りを比較し、耐コーキング性を評価した。Fig.3(b) の Plant B の分解炉は 4 コイルで構成されており、EST は全てのコイルに設置され、炉管差圧  $\Delta P$ 、エチレン歩留りおよび急冷熱交換器のコーク付着状況を比較し、耐コーキング性を評価した。

### (1) 炉管表面温度による耐コーキング性の評価

管内コーク発生量は、TMT の上昇傾きで評価が可能である。管内面へのコーク堆積量が多くなると、熱伝導率が低下するため、TMT の上昇傾きが高くなると考えられる。

各操業（各 Run）における TMT の推移を Fig.4 に示す。縦軸は TMT を表す。EST における TMT は耐熱遠心鋳造管に比べ、低く、TMT の上昇傾きの小さいことが確認された。EST の管内コーク堆積量は、耐熱遠心鋳造管に比べ、少なかったため、EST の TMT は低く、上昇傾きは小さかったと考えられる。

### (2) 差圧による耐コーキング性の評価

管内コーク発生量は、差圧  $\Delta P$  の上昇傾きで評価が可能である。管内面へのコーク堆積量が多くなると、管内径が小さくなり、原料は流れにくくなるため、 $\Delta P$  の上昇傾きが高くなると考えられる。

EST 導入前の操業と EST 導入後の 1～3 回目の操業 (Run1～Run3) における各コイルの  $\Delta P$  を Fig.5 に示す。縦軸は  $\Delta P$  を表す。EST 導入前に比べ、 $\Delta P$  の上昇傾きは小さいことが確認された。EST の管内面へのコーク堆積量が少ないため、 $\Delta P$  の上昇傾きが低くなり、操業時間 Run Length は、EST 導入前に比べ 2 倍以上に延長した。

### (3) エチレン歩留りの評価

管内面へのコーク堆積量が多くなると、管内径が小さくなり、管内流速が上がるため、在炉時間（反応時間）は短くなり、エチレン歩留りは低下すると考えられる。

EST と耐熱遠心鋳造管のエチレン歩留りの推移を Fig.6(a), (b) に示す。Fig.6(a) は、炉管の性質の違いで絶対値評価

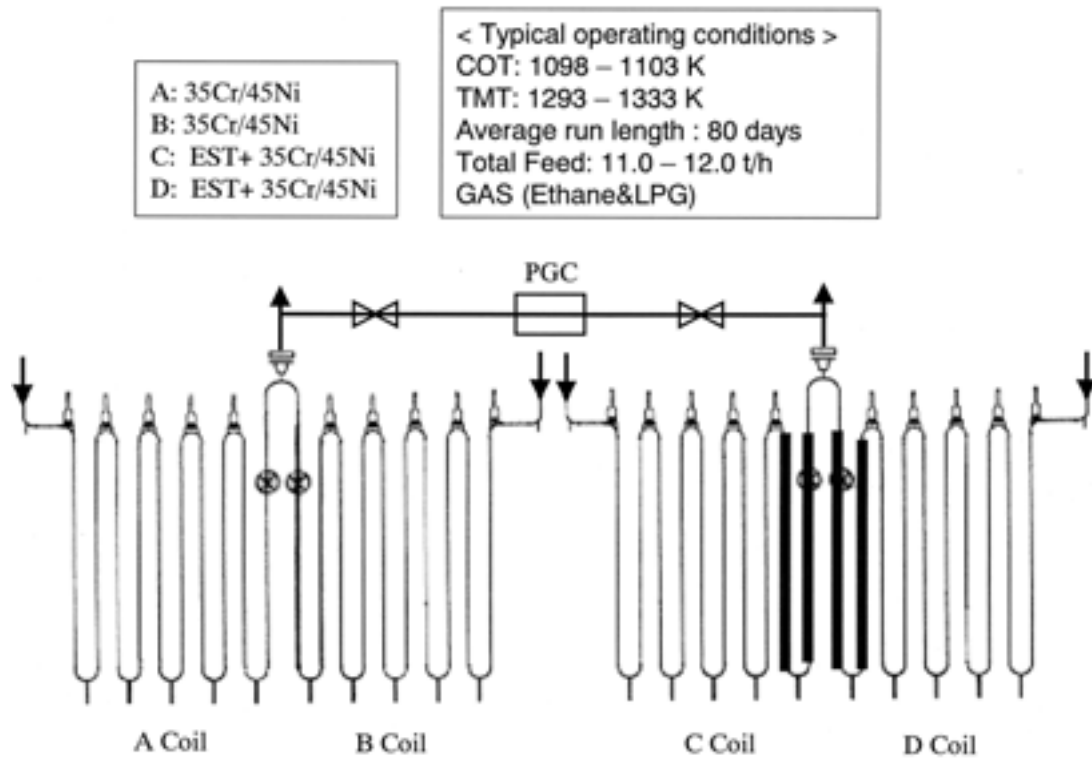


Fig.3. (a) The layout of ethylene cracking tubes applied EST (Plant A).

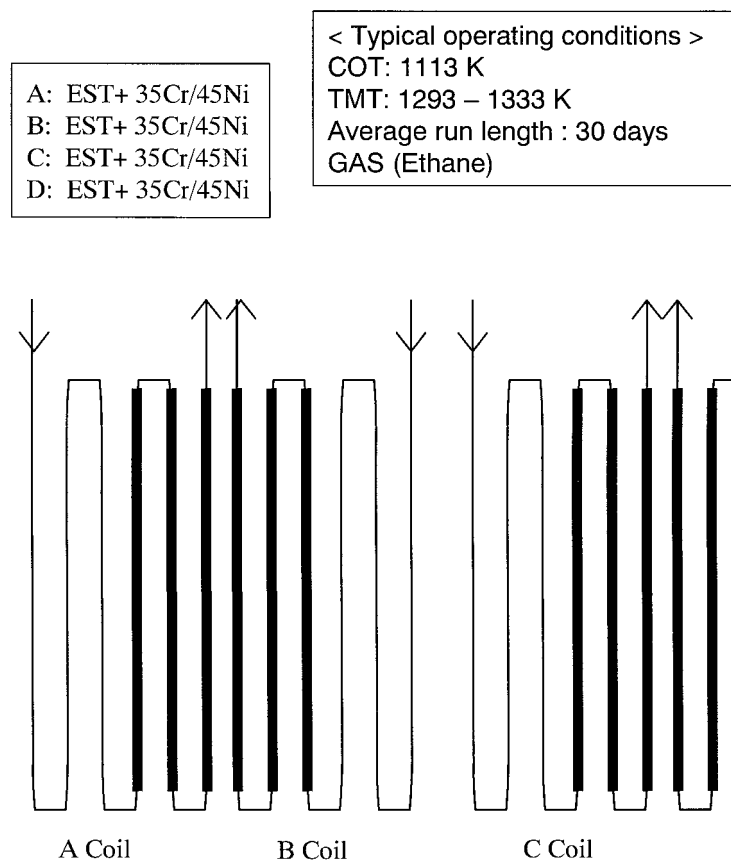


Fig.3. (b) The layout of ethylene cracking tubes applied EST (Plant B).

できないため、縦軸に操業開始時点のエチレン歩留りを100として、エチレン歩留りの推移を指数で表した。ESTにおけるエチレン歩留りの降下傾きは耐熱遠心鋳造管に比べ、小さいことが確認された。Fig.6(b)は、縦軸はエチレン歩留りを表し、絶対値評価とした。ESTにおけるエチレン歩留りは耐熱遠心鋳造管に比べ、1-2%の向上が確認された。ESTの管内コーク堆積量は少なかったため、耐熱

遠心鋳造管に比べ、エチレン歩留りは向上したと考えられる。

#### (4) 急冷熱交換器の評価

分解炉のラジエントチューブを出た分解ガスは1073～1123 Kと高温であり、圧縮系に移送するために急冷熱交換器TLE (Transfer Line Exchanger) で約673 Kまで冷却される。分解ガスを反応停止温度873 Kまで急速に冷却しな

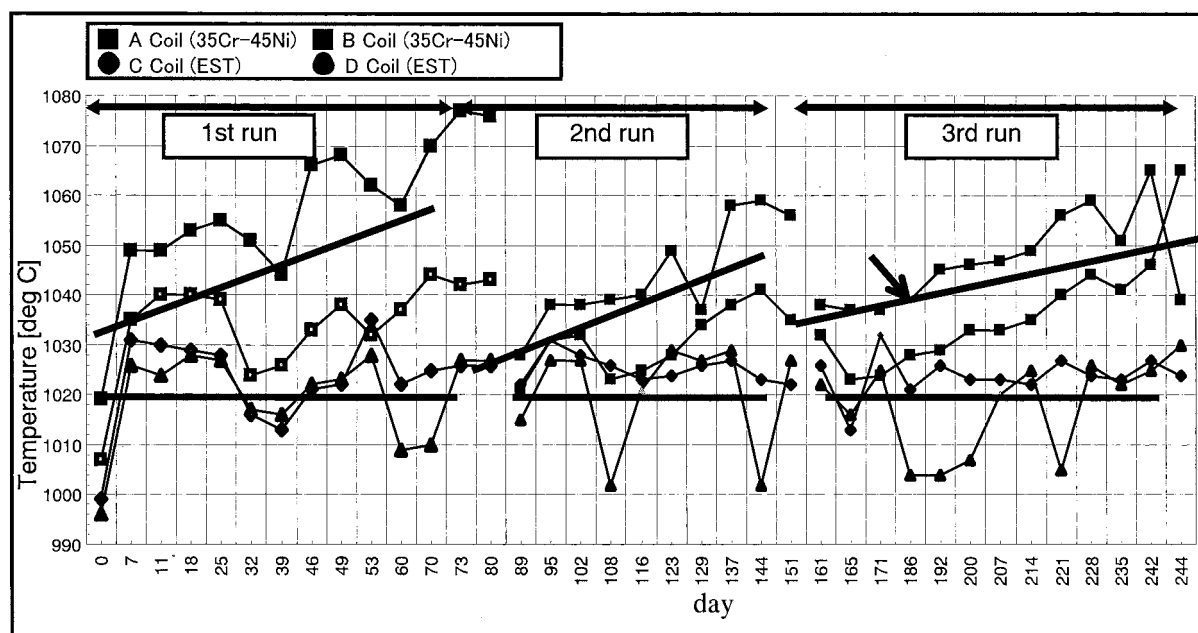


Fig.4. TMT improvement by EST (Plant A).

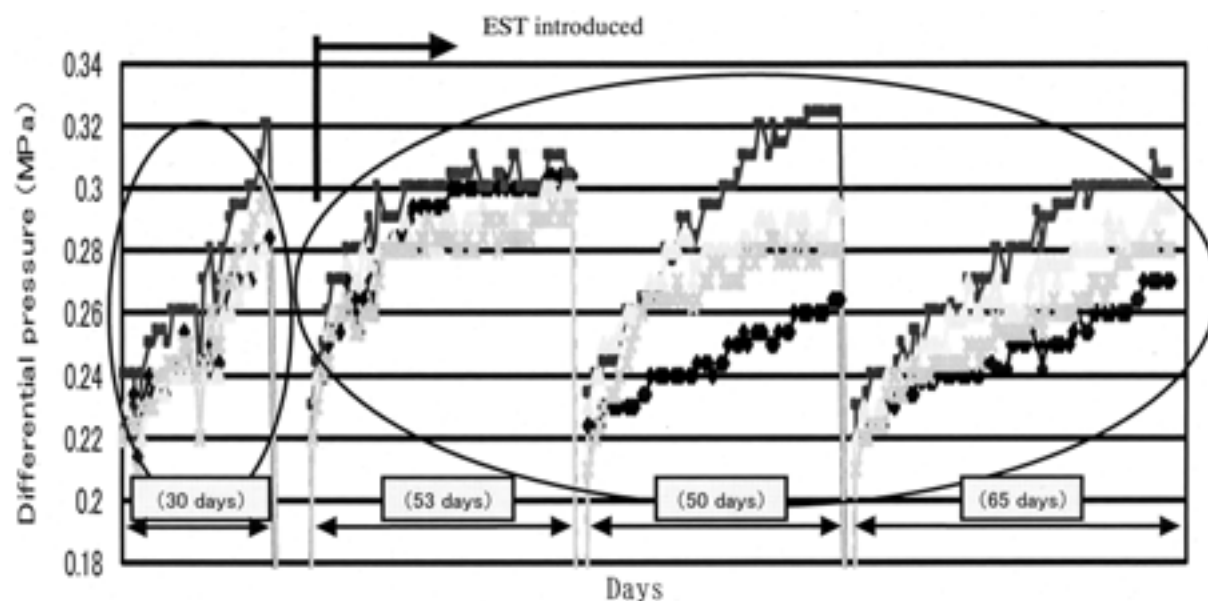


Fig.5.  $\Delta P$  improvement by EST (Plant B).

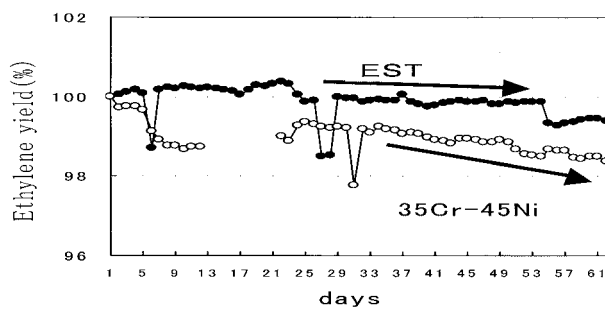


Fig.6. (a) Ethylene yield improvement by EST (Plant A).

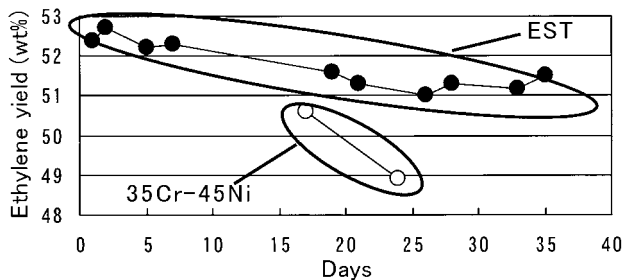


Fig.6. (b) Ethylene yield improvement by EST (Plant B).

いと、反応の促進によりエチレン歩留りは低下すると考えられる。管内コークが発生し、TLEの熱交換器内部に設置された熱交換チューブを閉塞させると、エチレン歩留りの低下につながると考えられる。

Fig.7(a), (b)に1年間使用したTLE熱交換チューブの入口側を示す。熱交換チューブはTLE内部に88本設置されている。TLE熱交換チューブは、EST側で22本、耐熱遠心鋳造管側で40本が閉塞しており、EST側の熱交換チューブの閉塞が少なかったことが確認された。ESTの管内コーク発生量は少なかったため、TLE熱交換チューブの閉塞は減少したと考えられる。

### 3. ESTの管内表面Cr酸化と耐浸炭性

ESTの実炉性能を確認するため、6年間が経過した時点で、抜管によるESTサンプルの採取を実施し、管内表面Cr酸化および耐浸炭性を評価した。

#### (1) 管内表面Cr酸化の評価

6年間使用したESTのコーク除去（デコーキング）後の管内表面には、摩耗などの損傷はなく、ESTの管内表面には緑色を呈するCr酸化層が確認された。

典型的なデコーキング後の管内表面層断面における各元素の濃度分布状態をFig.8に示す。内管表面の酸化層は[Cr]と[O]のみであり、[Fe]は含まれていない。6年間使

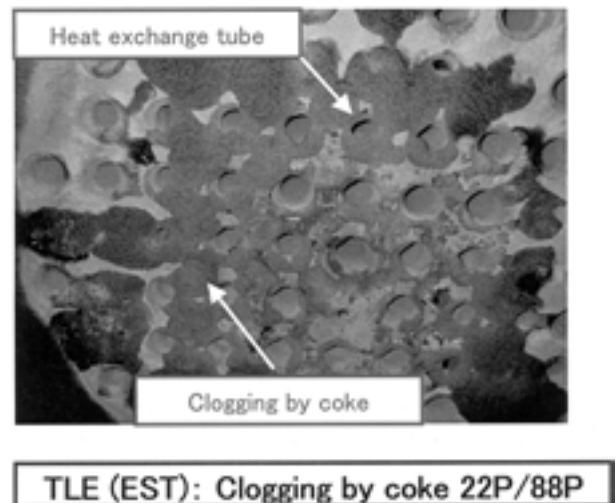


Fig.7. (a) Clogging by coke in TLE (EST).

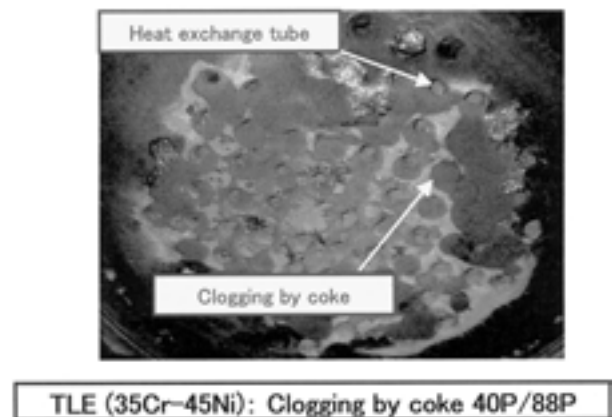


Fig.7. (b) Clogging by coke in TLE (35Cr-45Ni).

用したESTの内管表面には[Fe]を含まない高純度のCr酸化物が形成されており、管内における触媒コークの発生・堆積を抑制したと考えられる。

ESTの管内の表面酸化層の直下には、Cr濃度が低下した約300 μm厚さのCr欠乏層が観察された。安定的な酸化層を形成するには、25%以上のCr含有が望ましいと指摘されている<sup>10)</sup>。6年間使用したESTについて、Cr欠乏層のCr濃度は約25%あり、酸化層が損傷を受けた場合に安定的なCr酸化層は再生すると考えられる。ESTはCr酸化層が損傷を受けた場合、デコーキング処理による、安定的なCr酸化層の再生機能が強く、長期にわたり高純度のCr酸化層の生成および維持が確認され、コークは抑制されたと考えられる。

#### (2) 耐浸炭性の評価

一般に耐熱遠心鋳造管においては、浸炭は管内面表面側から管外面表面側に向かって徐々に進行し、母管の脆化お

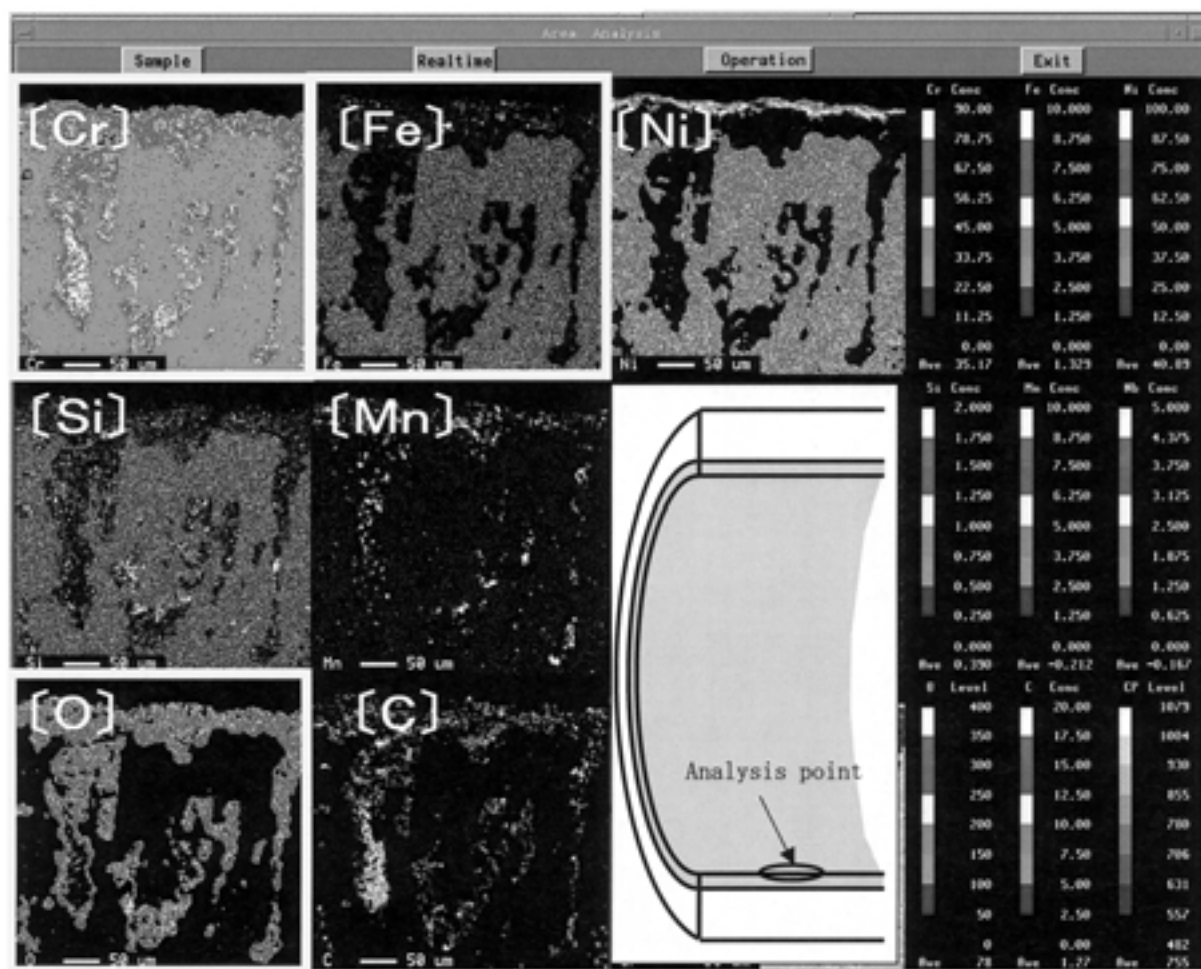


Fig.8. Profile of elements distributions of oxide layer in EST by EPMA.

よびクリープ強度低下につながり、管の残寿命は短くなると考えられる。一方、ESTにおいては、浸炭は管内面表面側のPPW層内に進行するが、[C]の上昇はPPW層内に止まり、母管側への浸炭の進行は認められず、見掛け上、PPW層内で浸炭が停止するというEST特有の浸炭現象が報告されている<sup>11)</sup>。

6年間使用したESTの断面における各元素の濃度分布をFig.9に示す。EST断面における[C]濃度分をFig.10に示す。国内外で得られたデータも併せて示した。6年間使用したPPW層内に[C]の上昇は確認されるが、母管側への浸炭の進行は認められない。長期にわたりPPW層の耐浸炭性が確認された。

## 4. 結 論

本報告では、商業炉に導入されたエチレン分解炉用ESTの耐コーキング性および耐浸炭性を調査・評価し、以下の結論を得た。

### (1) ESTの耐コーキング性

ESTの管内面へのコーク堆積量は、耐熱遠心鑄造管に比べ、少なく、耐コーキング性に優れていた。その結果、炉管表面温度TMTおよびの上昇傾きが低い。また、差圧 $\Delta P$ の上昇傾きは低く、操業時間Run Lengthを2倍以上に延長できる。

### (2) エチレン歩留り

ESTの優れた耐コーキング性により、エチレン歩留りは1-2%向上する。ESTのTLE熱交換チューブの閉塞は少なく、分解反応の促進を抑制することが期待される。

### (3) ESTの管内表面Cr酸化

6年間使用したESTの内管表面には[Fe]を含まない高純度のCr酸化物が形成されており、表面酸化層の直下のCr欠乏層におけるCr濃度は約25%である。長期にわたり高純度のCr酸化層の生成および維持によりコークは抑制されることが考えられる。

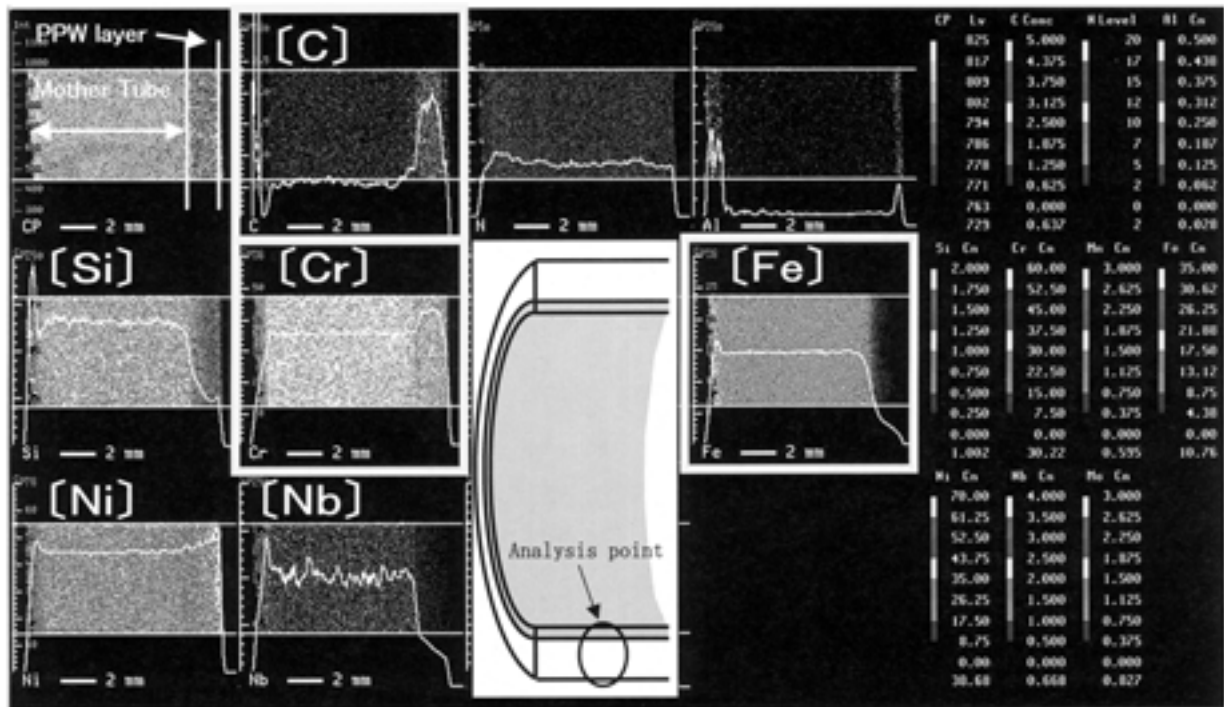


Fig.9. Profile of elements distributions of cross section in EST by EPMA.

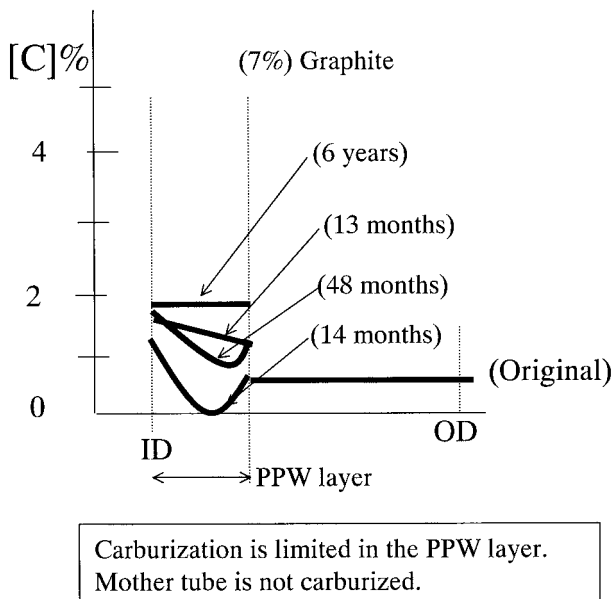


Fig.10. Carburization in EST.

## (4) EST の耐浸炭性

PPW 層は高 Cr 組成のため、浸炭した [C] は Cr 炭化物の形で固定され、浸炭に伴う PPW 層のマトリックス中への固溶 [C] の上昇は抑制される。その結果、PPW 層から耐熱遠心 casting 管への [C] の拡散が抑制され、見掛け上 PPW 層内で浸炭が停止するという EST 特有の浸炭現象を示す。

6 年間使用した EST の浸炭は PPW 層内に進行したが、[C] の上昇は PPW 層内に止まり、母管への浸炭の進行は認められなかった。長期にわたり PPW 層は耐熱遠心 casting 管への浸炭を抑制したことから、EST の導入により、炉管寿命の大幅な向上が期待できる。

## (文 献)

- 1) 加藤哲男, 竹内宥公: 鉄と鋼, 75(1989), 42.
- 2) 竹内宥公: 電気製鋼, 67(1996), 213.
- 3) 近藤洋: CIT Symposium 2000, Technical Paper.
- 4) 山内久雄: 配管技術, 1(1998), 1.
- 5) 森田五生: 配管技術, 1(1998), 12.
- 6) S. Straub, R. Krajak, H. J. Grabke: Materials and Corrosion, 50(1999), 622.
- 7) Lyle F. Albright, James C. Marek: Ind. Eng. Chem. Res., 27(1998), 751.
- 8) Lyle F. Albright, James C. Marek: Ind. Eng. Chem. Res., 27(1998), 755.
- 9) H.J. Grabke: High-Temperature corrosion and protection 2000, 395.
- 10) Steanson B. Parks, C.M. Scillmoller: AIChE Paper, 24b(1995), 1.
- 11) 大矢耕二: 配管技術, 9(2004), 13.