

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-501620

(P2014-501620A)

(43) 公表日 平成26年1月23日(2014.1.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 3 K 35/30 (2006.01)	B 2 3 K 35/30 3 4 0 A	4 H 1 2 9
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z	
C 1 0 G 9/20 (2006.01)	C 1 0 G 9/20	
C 2 1 D 1/76 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 0 1 Z	
C 2 2 C 30/00 (2006.01)	C 2 1 D 1/76 G	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く		

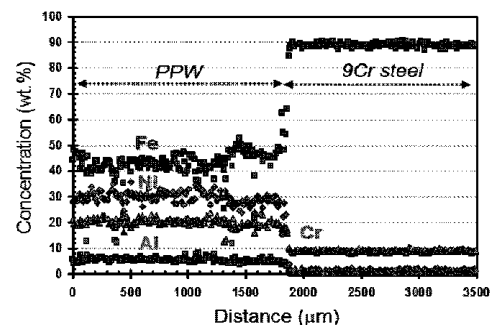
(21) 出願番号	特願2013-534985 (P2013-534985)	(71) 出願人	390023630
(86) (22) 出願日	平成23年10月17日 (2011.10.17)		エクソンモービル リサーチ アンド エ
(85) 翻訳文提出日	平成25年6月18日 (2013.6.18)		ンジニアリング カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/056528		EXXON RESEARCH AND
(87) 国際公開番号	W02012/054377		ENGINEERING COMPANY
(87) 国際公開日	平成24年4月26日 (2012.4.26)		アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O
(31) 優先権主張番号	61/405, 427		8801-0900, アナンデイル, ルー
(32) 優先日	平成22年10月21日 (2010.10.21)		ト 22 イースト, 1545, ピー. オ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ー, ボックス 900
(31) 優先権主張番号	13/271, 856	(74) 代理人	100100158
(32) 優先日	平成23年10月12日 (2011.10.12)		弁理士 鮫島 睦
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100068526
			弁理士 田村 恭生
		(74) 代理人	100138863
			弁理士 言上 恵一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 製油所プロセス炉用のアルミナ形成バイメタル管ならびに製造および使用方法

(57) 【要約】

i) カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として15.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成されている外管層と; ii) 5.0~10.0重量%のAl、20.0重量%~25.0重量%のCr、0.4重量%未満のSi、および少なくとも3.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層であって、アルミナ形成バルク合金を外管層の内面上にプラズマ粉体溶接することによって形成される内管層と; iii) 内管層の表面上に形成された酸化物層とを含む、製油所プロセス炉における、より具体的には炉放射コイルにおける炭化水素原料の移送のためのバイメタル管が提供される。

FIGURE 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

i) カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として 15.0 重量%未満の Cr を含む低クロムスチールから形成されている外管層と; ii) 5.0 ~ 10.0 重量%の Al、20.0 重量% ~ 25.0 重量%の Cr、0.4 重量%未満の Si、および少なくとも 35.0 重量%の Fe を含み、残余が Ni であるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層であって、前記アルミナ形成バルク合金を前記外管層の内面上にプラズマ粉体溶接することによって形成される内管層と; iii) 前記内管層の表面上に形成された酸化物層であって、アルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの組み合わせを含む酸化物層とを含む、製油所プロセス炉の放射コイルを通しての炭化水素原料の移送のためのバイメタル管。

10

【請求項 2】

前記外管層が、T11、T22、T5 および T9 スチールから選択される低クロムスチールである、請求項 1 に記載のバイメタル管。

【請求項 3】

前記内管層が 0.01 重量%未満のカーボンをさらに含む、請求項 1 または 2 に記載のバイメタル管。

【請求項 4】

前記内管層が、Ga、Ge、As、In、Sn、Sb、Pb、Pd、Pt、Cu、Ag、Au およびそれらの組み合わせから選択される 0.1 重量% ~ 2.0 重量%の少なくとも 1 つの元素をさらに含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のバイメタル管。

20

【請求項 5】

前記内管層が、Re、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au およびそれらの組み合わせから選択される 0.1 重量% ~ 2.0 重量%の少なくとも 1 つの元素をさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のバイメタル管。

【請求項 6】

前記内管層が、Sc、La、Y、Ce およびそれらの組み合わせから選択される 0.01 重量% ~ 2.0 重量%の少なくとも 1 つの元素をさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のバイメタル管。

【請求項 7】

前記内管層が、Al、Si、Sc、La、Y、Ce およびそれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つの元素の 0.01 重量% ~ 2.0 重量%の酸化物粒子をさらに含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のバイメタル管。

30

【請求項 8】

前記内管層が、Mn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、およびそれらの組み合わせから選択される 0.01 重量% ~ 4.0 重量%の少なくとも 1 つの元素をさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のバイメタル管。

【請求項 9】

前記内管層が、Ni₃Al、NiAl、シグマ相、およびそれらの組み合わせから選択される 0.1 重量% ~ 30.0 重量%の少なくとも 1 つの金属間化合物析出物をさらに含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のバイメタル管。

40

【請求項 10】

前記内管層が、酸化物、炭化物、窒化物、炭窒化物、およびそれらの組み合わせから選択される 0.01 重量% ~ 5.0 重量%の少なくとも 1 つの包接体をさらに含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のバイメタル管。

【請求項 11】

i) 外管層を提供する工程であって、前記外管層がカーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として 15.0 重量%未満の Cr を含む低クロムスチールから形成される工程と; ii) 内管層を前記外管層の内面上にプラズマ粉体溶接する工程であって、前記内管層が、5.0 ~ 10.0 重量%の Al、20.0 重量% ~ 25.0 重量%の C

50

r、0.4重量%未満のSi、および少なくとも35.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成される工程と；iii)酸化物層を前記内管層の表面上に形成する工程であって、前記酸化物層がアルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの組み合わせを含む工程とを含む製油所プロセス炉の放射コイルを通しての炭化水素原料の移送のためのバイメタル管の製造方法。

【請求項12】

前記内管層の表面上への前記酸化物層の形成が、石油化学または精製プロセス装置において炭化水素プロセス流れに曝されるときに前記アルミナ形成バルク合金の使用中にその場で起こる請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記内管層の表面上への前記酸化物層の形成が、前記バイメタル管材料を制御された低酸素分圧環境に暴露することによって使用前に起こる、請求項11に記載の方法。

【請求項14】

前記制御された低酸素分圧環境が、製油所プラントスチーム、石油化学プラントスチーム、ガス状 H_2O ： H_2 混合物、およびガス状 CO_2 ： CO 混合物から選択される、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記制御された低酸素分圧環境が、 CH_4 、 NH_3 、 N_2 、 O_2 、He、Ar、炭化水素およびそれらの組み合わせから選択される1つ以上の他のガスをさらに含む、請求項13または14に記載の方法。

【請求項16】

前記制御された低酸素分圧環境温度が500～1200であり、そして前記制御された低酸素分圧環境暴時間が1時間～500時間である、請求項13～15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

前記内管層を、ポストアニーリング、焼戻し、レーザー溶融およびそれらの組み合わせから選択される方法によって密度を高くする工程をさらに含む、請求項11～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

前記内管層の表面粗さを、機械研磨、電解研磨、ラップ仕上げおよびそれらの組み合わせから選択される方法によって低減する工程をさらに含む、請求項11～17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

製油所プロセス炉の放射コイルのためのバイメタル管を提供する工程であって、前記バイメタル管が、i)カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として15.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成されている外管層と；ii)5.0～10.0重量%のAl、20.0重量%～25.0重量%のCr、0.4重量%未満のSi、および少なくとも35.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層であって、前記アルミナ形成バルク合金を前記外管層の内面上にプラズマ粉体溶接することによって形成される内管層と；iii)前記内管層の表面上に形成された酸化物層であって、アルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの組み合わせを含む酸化物層とを含む工程を含む、製油所プロセス炉の放射コイルを通しての炭化水素原料の移送からの腐食、コーキングおよび/または汚れの低減方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、腐食、コーキングおよび汚れを低減するために製油所プロセス炉における、より具体的には炉放射コイルにおける炭化水素原料の移送のためのバイメタル管の組成物、製造方法および使用方法を提供する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

典型的な製油所プロセスにおいては、貯蔵重質原油は、脱塩装置を通ることにより精製プロセスでの第1工程として汚染物質（たとえば、砂、塩および水）を取り除かれる。きれいな粗原料は次に、脱塩原油を一連の熱交換器に通すことによって加熱される。原油は次に、原油をより高い温度に加熱する炉を通される。油、天然ガスもしくは製油所燃料ガス燃焼炉であっても電気加熱炉であってもよいこの炉は、原油を加熱し、常圧蒸留塔に注入される。極度の加熱により、燃焼ガス（炉燃料ガス）および他のガス状軽質分、液体生成物、および常圧残油留分への原油の物理的分裂が生じる。

【0003】

重質残油を大量に含有することが、重質油の特徴である。常圧残油は、さらなる精製にかけなければならない。常圧塔に続いて、残油は、別の一連の熱交換器およびその後別の炉でさらに加熱され、減圧蒸留塔に送られ、そこで軽質減圧ガスオイルおよび重質減圧ガスオイルが残油から分離される。減圧塔の底部近くに残った残留タール状流体、減圧残油は、(i) アスファルトとして求められるか、(ii) コーキングなどの、さらなる処理を受けるかのどちらかであり得る。様々なコーキングプロセスにおいて、残油は、軽質沸点生成物が残油中の芳香族コアから熱分解し、オーバーヘッド蒸留され、そして固体コークスが残るように850～950°F(454～510)の高温に加熱される。

【0004】

遅延コーキング法は、コーキング法の最も広く商業的に実施されているものの1つである。残油は、炉中の長い管を通して流れることによってコーキング温度に加熱され、その後高い円筒形の断熱ドラムの底部に流れ込んだ後にこの高温で反応する。揮発性生成物は分留装置へと取り出され、コークスがドラム中に蓄積する。分留装置からの重質液体生成物は、炉にリサイクルして戻される。ドラムがコークスで一杯になると、供給は第2ドラムに切り替えられる。コークスが、高圧水で中心に穴をあけそしてまた高圧水で残りを取り除くことによってドラムから掘り出されることで、ドラムが次のコークス蓄積サイクルを受け入れる準備ができる。

【0005】

Fluid Coking(商標)では、残油は、容器(すなわち、反応器)中のコークス粒子の熱い流動床へ吹き付けられる。揮発性生成物は分留装置へと取り出される一方、コークス粒子は容器の底部から取り出され、別の容器(すなわち、バーナー)に移され、そこでコークスは、プロセスに熱を供給するために空気で部分的に燃やされる。コークスは次に、反応器に再循環して戻される。このプロセスは、プロセスを加熱するために必要とされるよりもはるかに多くのコークスを生成するので、流動性コークスは、反応器の底部で抜き出される。

【0006】

FLEXICOKING(商標)では、第3容器(すなわち、ガス化装置)がFluid Cokingプロセスに追加される。このガス化装置において、コークスは、水素、一酸化炭素、窒素、および硫化水素を含有する低BTUガスを生成するために正味還元条件下でスチームおよび空気でガス化される。硫化水素は、脱着を用いて除去される。残りの低BTUガスは、製油所内および/または近くの発電所においてクリーン燃料として燃やされる。

【0007】

ビスプレーキングは元々、重質燃料油用途向けに残油粘度を下げるために用いられる低転化熱プロセスである。今日、それは、最低重質燃料油規格を超える残油を使用することが多く、15～30%の輸送機関沸点範囲液体を得るのに十分なだけ転化させ、それでもなお重質生成物は重質燃料油規格を満たす。このプロセスは、コークス形成を許容することができないので、重質燃料油規格よりもむしろ、転化率を制限することのあるコークス誘導期間内にあることが要求される。ビスプレーカー反応器は、煙管が後に続く浸漬装置ドラム付きの遅延コーカーと類似してよい。しかし、ドラムの容積は、全体液体生成物が

10

20

30

40

50

流れて通る状態で滞留時間を制限するために、はるかに小さい。あるいは、ビスブレーカー全体は、炉内に巻かれた長い管であってもよい。アップセットにより、コークスが形成されビスブレーカー壁上に蓄積するため、定期的なデコーキングが必要となる。

【0008】

製油所プロセス炉は、様々な使用 (service) における炭化水素原料、たとえば、常圧塔への原油原料、減圧塔への供給のための常圧塔からの粗残油などを加熱するために広く用いられている。おそらく最も苛酷な使用は、遅延コーカーへの原料の加熱である。コークスの堆積は、用いられる高温およびコーカー原料の残留性のために、いずれの製油所プロセス炉においても問題となり得ると同時に、コーカー予熱炉および減圧塔炉全体を通じて、放射チュービングの内壁上へコークスが堆積する傾向が著しい。

10

【0009】

使用にかかわらず、コークス堆積物の形成は望ましくない。コークス堆積物は、流れの制限による管中の圧力増加を、およびコークス堆積物の断熱効果による高い管壁温度をもたらし得る。より高い圧力およびより高い温度は両方とも、管の早期破損をもたらす。さらに、定期的に管の使用を止め、高温で管を通過する空気または別の酸化剤での酸化により堆積コークスを焼き払うことによってコークス堆積物を除去することが多くの場合必要である。この定期的な焼き払いにより、苛酷な熱サイクリングがもたらされ、これもまた管の寿命を低下させる。

【0010】

コーカーチューブ炉は、遅延コーキング法の心臓部である。ヒーターが本方法における熱のすべてを提供する。典型的には、1炉当たり2～4個のパスがある。管は、側面上に水平に取り付けられ、合金ハンガーで所定の位置に保持される。複数のバーナーが、管と反対の放射壁の底部に沿ってあり、垂直上向きに燃やされる。最高部管 (roof tube) は火炎衝突と放射および対流の両方による過熱とを有する可能性が少ないので、丈の高い炉が有利である。普通はヒーターの放射セクションだけが、遅延コーカー用の油を加熱するために用いられる。コーカーヒーターの上部対流セクションが、分留装置に行く油を予熱するためにまたは他の使用 (たとえば、スチーム発生) のために幾つかの製油所において用いられている。

20

【0011】

多くの製油所プロセス装置において用いられる直火式ヒーターの放射セクション管は、管表面の内側および/または外側上が汚れ得る。外管汚れは、ヒーターが油焚きであるときに起こる。油燃焼の間、燃料油中に存在するカーボン、硫黄および金属を含有する固体粒子状物質が形成される。この粒子状物質は、外管表面上に時間とともに集まるであろう。原油および常圧蒸留残油を加熱する直火式ヒーターは通常、最も高いレベルで内部が汚れる。これらの流体で、汚れは、(i) 流体中の固形分の存在、(ii) 高分子量化合物を形成する熱分解および (iii) その場での腐食生成物のために起こる。すべてのこれらの物質は、結局管壁へ付着しかつ「コークス」を形成することになる。原油よりも軽質の液体もまた、内部堆積物を形成し得る。たとえば、液体ナフサを加熱する直火式ヒーターは、腐食生成物および/または管壁に付着する長鎖分子を形成する重合反応のために内部管が汚れ得る。内部管汚れは通常、ヒーター運転および熱効率に大きい影響を及ぼす。

30

40

【0012】

これらの形成物/ファウラント/コークス堆積物は、放射管金属温度 (TMT) の上昇をもたらし得る。コークスはヒーターチューブの内側にできるので、金属と「より冷たい」プロセス流体との間の断熱バリアが形成され、TMTの上昇をもたらす。コーキングが介入なしに起こり得る場合、高いTMTの結果として (金属強度の低下による) 管破壊が起こり得る。これを回避するために、内部コークス堆積物付きヒーターは、管上で冶金的制約を上回らず、そして管破壊が回避されるように減少した速度 (したがって低下した効率および生産性) で運転することができる。ファウリング運転のヒーターは、きれいな管状態を超える規定TMT上昇に対応するように設計される。その限界に達したとき、ファウラントを除去するための対策を講じる必要がある。多くの場合これは、ヒーターが清掃

50

のためにシャットダウンされなければならないことを意味する。内部汚れの二次影響は、圧力損失の増大であり、これにより生産能力および処理能力が制限される。ファウリング運転のヒーターはまた、圧力損失の規定増加に対応するように設計される。ほとんどの場合、TMT限界は、圧力損失限界の前に到達される。コークスがヒーターチューブ中にできると、それは、管の外側上に高温をもたらす管の内部を断熱する。良好に運転されると、コーク炉は、管のデコーキングが必要とされる前に18ヶ月間運転可能であり得る。管冶金学に依存して、温度が外側表面熱電対で1250°F(677℃)に近づくと、炉は、スチーム破砕されなければならない、および/またはスチーム-空気デコーキングされなければならないか、または冷却され、水力もしくは機械的ピッグ法によってきれいにされなければならない。

10

【0013】

通常の使用中に、直火式ヒーターチューブの内面は、重質原油、残油および他の石油留分の流れへの長期暴露の結果として浸炭硫化、ナフテン酸腐食および他の形態の高温腐食を受ける。浸炭は高温劣化の形態であり、これは周囲からのカーボンが金属中へ拡散するときに起こり、一般に1000°F(538℃)を超える温度で、炭化物をマトリックス中にそして粒界に沿って通常形成する。被浸炭材料は、硬度の増加および多くの場合靱性のかなりの低下を受け、炭化物の増加容積のために内部クリープ損傷を示すポイントまで砕けやすくなる。反応性硫黄を含有する原油および炭化水素留分は、500°F(260℃)よりも上の温度でカーボンスチールおよび低/中合金スチールに対して腐食性であり、硫化鉄を形成する硫化腐食を引き起こすであろう。形成されるこの硫化物スケールは多くの場合、硫化物誘発汚れと言われる。ナフテン酸性成分を含有するものは、400°F(204℃)よりも上の温度でカーボンスチールおよび低/中合金スチールに対して腐食性であり、金属を直火式ヒーターチューブの表面から直接取り去る。直火式ヒーターチューブの内側面上の腐食は、石油流れ中に見いだされる様々な粒子が粗化表面に付着することがあるので、汚れを増進し得る不均一な表面を生み出す。腐食表面はまたファウラント・レイダウンのための「より適した」表面を提供し得ることも示唆される。

20

【0014】

製油所プロセス炉の放射コイルは、入口パイプセクションと出口パイプセクションとを有する。複数の本質的に真っ直ぐの水平パイプセクションが、少なくとも2つの垂直バンクに配置される。垂直バンクは平行であり、水平方向に離して間隔を置いて配置される。複数の曲管掃引返しバンドが、直管バンクの両端で垂直バンクに配置される。各バンドは、その隣接垂直バンク中の一对の直管セクションを接続する。返しバンドは、水平と垂直との間で傾斜し、返しバンドによって接続された対における直管セクションの1つは他方に対して高い位置にある。管側流体流路は、入口パイプセクションから、交互に並んだ一連の直管セクションと返しバンドとを通過して出口パイプセクションへ提供される。コイルは、第1および第2垂直直管バンクと対向返しバンドバンクとを好ましくは含み、ここで、直管セクションおよび返しバンドは、最上および最低パイプセクションと返しバンドとを除けば、隣接セクションと上方および下方バンドとから等しく間隔を置いて配置される。隣接管バンクの両端での返しバンドは、概して水平-らせん流パターンを提供するように逆に傾斜させることができる。コイルは、第1および第2ネスト化パスを好ましくは含み、ここで第1および第2パスの流体流路はそれぞれ、その前記垂直バンク中に交互に並んだ一連の直管セクションを含み、第1および第2バンク中の第1パスの直管セクションは、それぞれの第2および第1バンク中の第2パスの直管セクションの反対側に水平に間隔を置いて配置される。各垂直管バンク中の第1および第2パス直管セクションは、上から下へ、一つ置きに交互に並べることができる。

30

40

【0015】

製油所プロセス炉における、より具体的には、減圧塔炉における複数の本質的に真っ直ぐで水平の放射コイルは、高められた耐腐食性、クリープ強度および破断延性のためにT9およびT5などの低クロムスチールでできている。製油所プロセス炉に使用される放射コイルの典型的な組成を表1に示す。

50

【 0 0 1 6 】

【 表 1 】

製油所プロセス炉における放射コイルの典型的な組成

ベース金属, R	合金	UNS No.	合金組成 (重量%)
カーボン スチール	1018	G10180	残余Fe, 0.6-0.9Mn, 0.14-0.20C
	4130	G41300	残余Fe, 0.35-0.60Mn, 0.80-1.15Cr, 0.27-0.34C
低クロム スチール	T11	K11562	残余Fe: 1.25Cr: 0.5Mo, 0.5Si, 0.3Mn, 0.15C, 0.045P, 0.045S
	T22	K21590	残余Fe: 2.25Cr: 1.0Mo, 0.5Si, 0.3Mn, 0.15C, 0.035P, 0.035S
	T5	S50100	残余Fe: 5Cr: 0.5Mo, 0.5Si, 0.3Mn, 0.15C, 0.04P, 0.03S
	T9	J82090	残余Fe: 9Cr: 1.0Si, 0.35Mn, 0.02C, 0.04P, 0.045S

10

【 0 0 1 7 】

製油所煙管用のリストされた材料はすべて、カーボンスチールか、クロムスチールの総重量を基準として、約 15 . 0 重量%未満、好ましくは約 10 . 0 重量%未満のクロムを含有する低クロムスチールかのどちらかである。これらの材料の腐食防止は、管表面上の防護 Cr_2O_3 薄膜に依存する。しかし、これらのスチール中のクロム濃度は、そのような防護薄膜を形成するのに十分に足りるものではなく、むしろスピネルおよびマグネタイト型酸化物および硫化物からなる複合的な腐食スケールを形成する。この腐食スケールにより、粗面、高い表面積、ならびにコークスおよびコークス前駆体が固着する多くの表面部位がもたらされる。

20

【 0 0 1 8 】

リストに挙げられた低クロムスチールは、析出強化および / または粒子微調整のためのバナジウム、ニオブおよびチタンなどの少量の炭化物形成物を含有してもよい。これらの合金化元素はまた、低クロムスチールの変態硬化および溶接性に影響を及ぼす。3つの一般型の耐クリープ性低クロムスチールは、Cr - Mo スチール、Cr - Mo - V スチールおよび変性 Cr - Mo スチールである。Cr - Mo スチールは、チュービング、パイピング、熱交換器、過熱器チューブ、および压力容器のために石油精製所、化学工業および発電所において広く使用されている。これらのスチールの主な利点は、Mo および Cr 添加による改善されたクリープ強度ならびに Cr による高められた耐腐食性である。Cr - Mo スチールのクリープ強度は主として、2つのソース：カーボン、モリブデン、およびクロムによるフェライトマトリックスを強化する固溶体、ならびに炭化物による析出硬化に由来する。クリープ強度は一般に、Mo および Cr の増加とともに増加するが、必ずしもそうは限らない。クリープ強度への Cr および Mo の影響はむしろ複雑である。たとえば、T 2 2 スチールは T 5 スチールよりも高いクリープ強度を有する。

30

【 0 0 1 9 】

合成原油は、ピチューメン、シェール、タールサンドまたは超重質油の処理から生じ、そしてまた製油所操作で処理される。これらの原料は、典型的な製油所が処理するには余りにも重質であり、かつ、汚染物質を含んでいるため、これらの合成原油は、追加的な汚れ問題を呈する。材料は多くの場合、生産サイトで前処理され、それから合成原油として製油所に出荷される。これらの原油は、タールサンドの場合になど、微粒子ケイ素質無機物質を含有することがある。直火式ヒーターチューブ内にポリマーファウラント堆積物を形成する傾向がある反応性オレフィン物質を含有し得るものもある。

40

【 0 0 2 0 】

現在、製油所操作のための直火式ヒーターチューブにおける腐食および汚れを低減するために利用可能な様々な表面改質技法が存在する。それらのほとんどは、薄膜コーティングをベースとしており、アロナイジング、ヘキサメチルジシロキサン (HMDS) および液相シリケートコーティングを含む。アロナイジングは、拡散合金化法であり、高温で金属表面に適用される。結果として、約 100 μ 厚さのアルミニウムに富む層が金属表面上

50

にできる。しかし、このコーティングは、そのような比較的薄いコーティングの全てに特徴的であるように、層中に空洞、欠陥および金属間脆性相が存在するために機械的完全性および熱安定性が乏しく、信頼性が低い。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

それ故、現行技術に関連した欠点を有しない、製油所処理操作における直火式ヒーターチューブでの腐食および汚れを顕著に低減する必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0022】

本開示によれば、製油所プロセス炉、より具体的には炉放射コイルを通しての炭化水素原料の移送のための有利なバイメタル管は、i)カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として15.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成されている外管層と；ii)5.0~10.0重量%のAl、20.0重量%~25.0重量%のCr、0.4重量%未満のSi、および少なくとも35.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層であって、アルミナ形成バルク合金を外管層の内面上にプラズマ粉体溶接することによって形成される内管層と；iii)内管層の表面上に形成された酸化物層であって、アルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの組み合わせを含む酸化物層とを含む。

10

【0023】

本開示のさらなる態様は、i)カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として10.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成されている外管層と；ii)5.0重量%~8.0重量%のAl、20.0重量%~24.0重量%のCr、0.3重量%未満のSi、および少なくとも40.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層であって、アルミナ形成バルク合金を外管層の内面上にプラズマ粉体溶接することによって形成される内管層と；iii)内管層の表面上に形成された酸化物層であって、アルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの混合物を含む酸化物層とを含む、製油所プロセス炉、より具体的には炉放射コイルを通しての炭化水素原料の移送のための有利なバイメタル管に関する。

20

30

【0024】

本開示の別の態様は、i)外管層を提供する工程であって、前記外管層がカーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として15.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成される工程と；ii)内管層を外管層の内面上にプラズマ粉体溶接する工程であって、内管層が、5.0~10.0重量%のAl、20.0重量%~25.0重量%のCr、0.4重量%未満のSi、および少なくとも35.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成される工程と；iii)酸化物層を内管層の表面上に形成する工程であって、酸化物層がアルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの組み合わせを含む工程とを含む、製油所プロセス炉、より具体的には炉放射コイルを通しての炭化水素原料の移送のためのバイメタル管の有利な製造方法に関する。

40

【0025】

本開示のさらに別の態様は、i)カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として10.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成されている外管層を提供する工程と；ii)内管層を外管層の内面上にプラズマ粉体溶接する工程であって、内管層が、5.0重量%~8.0重量%のAl、20.0重量%~24.0重量%のCr、0.3重量%未満のSi、および少なくとも40.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成される工程と；iii)酸化物層を内管層の表面上に形成する工程であって、酸化物層がアルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの組み合わせを含む工程とを含む、製油所プロセス炉、より具体的に

50

は炉放射コイルを通しての炭化水素原料の移送のためのバイメタル管の有利な製造方法に関する。

【0026】

本開示のまたさらに別の態様は、製油所プロセス炉のための、より具体的には炉放射コイルにおけるバイメタル管を提供する工程であって、バイメタル管が、i)カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として15.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成されている外管層と；ii)5.0～10.0重量%のAl、20.0重量%～25.0重量%のCr、0.4重量%未満のSi、および少なくとも35.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層であって、アルミナ形成バルク合金を外管層の内面上にプラズマ粉体溶接することによって形成される内管層と；iii)内管層の表面上に形成された酸化物層であって、アルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの組み合わせを含む酸化物層とを含む工程を含む製油所プロセス操作での炭化水素原料の移送のための製油所プロセス炉における、より具体的に炉放射コイルにおける腐食、コーキングおよび/または汚れの有利な低減方法に関する。

10

【0027】

本開示のまたさらに別の態様は、製油所プロセス炉のための、より具体的には炉放射コイルにおけるバイメタル管を提供する工程であって、バイメタル管が、i)カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として10.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成されている外管層と；ii)5.0重量%～8.0重量%のAl、20.0重量%～24.0重量%のCr、0.3重量%未満のSi、および少なくとも40.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層であって、アルミナ形成バルク合金を外管層の内面上にプラズマ粉体溶接することによって形成される内管層と；iii)内管層の表面上に形成された酸化物層であって、アルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの組み合わせを含む酸化物層とを含む工程を含む製油所プロセス操作での炭化水素原料の移送のための製油所プロセス炉における、より具体的に炉放射コイルにおける腐食、コーキングおよび/または汚れの有利な低減方法に関する。

20

【0028】

バイメタル管用の開示される組成物ならびに本開示の製造および使用方法のこれらのおよび他の特徴および特性、ならびに有利な用途および/または使用は、以下の詳細な説明から、特にそれに関連する図と併せて読まれるときに、特に明らかとなるであろう。

30

【0029】

関連技術分野の当業者を、本明細書の主題を製造および使用することを支援するために、添付図面に言及する。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】外側9Cr(T9)スチール層と内側アルミナ形成プラズマ粉体溶接(PPW)層とを明らかにするバイメタル管の断面走査電子顕微鏡(SEM)画像を示す。

【図2】本開示のアルミナ形成バイメタル管の各主要元素のエネルギー分散型x線分光法(EDXS)濃度ライン分布を示す。

40

【発明を実施するための形態】

【0031】

本明細書での詳細な説明およびクレーム内のすべての数値について、示された値は「約」または「およそ」によって修飾されるものであり、当業者によって予期されるであろう実験誤差およびばらつきを考慮に入れている。

【0032】

本開示は、製油所プロセス炉の放射コイルのためのアルミナ形成バイメタル管の組成物、製造方法および使用方法を提供する。本開示はまた、製油所プロセス炉、より具体的には炉放射コイル、およびコーキングの傾向があり得る、炭化水素プロセス流れを移送する

50

または搬送するための製油所プロセス炉の他の構成要素における、高温腐食およびコーキングに抵抗するための、安定した、耐久性のある表面を達成するための新規組成物および方法を提供する。本開示はまた、直火式ヒーターチューブにおいて、製油所プロセス炉、および汚れる傾向があり得るプロセス流れを移送するまたは搬送するために使用される他の構成要素における、高温腐食および汚れに抵抗するための、安定した、耐久性のある表面を達成するための新規組成物および方法を提供する。

【0033】

非限定的で例示的な形態においては、本開示は、i)カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として15.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成されている外管層と；ii)5.0重量%~10.0重量%のAl、20.0重量%~25.0重量%のCr、0.4重量%未満のSi、および少なくとも35.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層であって、外管層の内面上にPPWプロセスによって形成される内管層と；iii)内管層の表面上に形成された酸化物層であって、アルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの混合物から実質的になる酸化物層とを含む製油所プロセス炉における、より具体的には炉放射コイルにおける炭化水素原料の移送のためのバイメタル管であって、炭化水素原料が流れるバイメタル管を提供する。酸化物層は有利にはアルミナである。

10

【0034】

代替的かつ例示的な形態においては、本開示は、i)カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として10.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成されている外管層と；ii)5.0重量%~8.0重量%のAl、20.0重量%~24.0重量%のCr、0.3重量%未満のSi、および少なくとも40.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層であって、外管層の内面上にPPWプロセスによって形成される内管層と；iii)内管層の表面上に形成された酸化物層であって、アルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの混合物から実質的になる酸化物層とを含む製油所プロセス炉における、より具体的には炉放射コイルにおける炭化水素原料の移送のためのバイメタル管であって、炭化水素原料が流れるバイメタル管を提供する。

20

【0035】

本明細書に開示されるバイメタル管は、以下に詳細に説明される、酸化物層、内管層および外管層を含む。

30

【0036】

酸化物層

一形態においては、酸化物層は、単分子層または多層であり、アルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネルおよびそれらの混合物からなり、アルミナ形成バルク合金を構成する元素から形成されるいくつかの不純物酸化物を含むてもよい。有利な一酸化物層は実質的にアルミナである。アルミナ層は有利には、アルミナ形成バルク合金の総重量を基準として、5.0重量%~10.0重量%のAl、20.0重量%~25.0重量%のCr、0.4重量%未満のSi、および少なくとも35.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金からできている。酸化物層の厚さは、少なくとも1nm~100μm、または少なくとも10nm~50μm、または少なくとも100nm~10μmの範囲であってもよい。

40

【0037】

アルミナ形成バルク合金の表面上の酸化物層は、石油化学または精製プロセス装置において炭化水素プロセス流れに曝されるときにアルミナ形成バルク合金の使用中にその場でできる。あるいは、アルミナ形成バルク合金の表面上の酸化物層は、バイメタル管材料を制御された低酸素分圧環境に曝することによって使用前にできる。

【0038】

別の形態においては、本明細書に記載されるアルミナ形成バルク合金の表面上の酸化物層はまた、アルミナ形成バルク合金を制御された低酸素分圧環境に曝することによってアル

50

ミナ形成バルク合金上に形成されてもよい。制御された低酸素分圧環境は、空気のそれを下回る熱力学的な酸素分圧を有するガス状環境である。制御された低酸素分圧環境の非限定的な例は、製油所または石油化学プラントスチーム、ガス状 $H_2O:H_2$ 混合物およびガス状 $CO_2:CO$ 混合物である。制御された低酸素分圧環境は、アルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、およびそれらの混合物をアルミナ形成バルク合金上に含む安定した酸化物層の形成をさらに可能にし得る、 CH_4 、 NH_3 、 N_2 、 O_2 、 He 、 Ar および炭化水素などの他のガスをさらに含有してもよい。それ故、防護酸化物層は、石油化学および製油所プロセス装置における炭化水素プロセス流れへのアルミナ形成バルク合金の暴露前に形成されてもよい。制御された低酸素分圧環境の非限定的で例示的な温度範囲は、 $500 \sim 1200$ 、または $600 \sim 1100$ であってもよい。非限定的で例示的な暴露時間は、1時間 ~ 500 時間、または1時間 ~ 300 時間、または1時間 ~ 100 時間の範囲であってもよい。

【0039】

内管層

一形態においては、アルミナ形成バルク合金は、 5.0 重量% ~ 10.0 重量%の Al 、 20.0 重量% ~ 25.0 重量%の Cr 、 0.4 重量%未満の Si 、および少なくとも 35.0 重量%の Fe を含む。本開示のアルミナ形成バルク合金組成物は、製油所プロセス炉において炭化水素流れに曝されるときに直火式ヒーターチューブの腐食およびコーキングを軽減するためのパイメタル管としての使用のための先行技術合金組成物と比べて著しい利点を提供する。特に、アルミナ形成バルク合金組成物中の Si と組み合わせた Fe および Cr 含有量が両方とも、カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として 15.0 重量%未満の Cr 、もしくは 10.0 重量%未満の Cr 、もしくは 7.5 重量%未満の Cr 、もしくは 5.0 重量%未満の Cr を含む低クロムスチールを使って亀裂のないパイメタル管を製造するのに有益であることが予想外にも見いだされた。

【0040】

一形態においては、アルミナ形成バルク合金は、アルミナ形成バルク合金の総重量を基準として少なくとも 35.0 重量%の鉄、または少なくとも 40.0 重量%の鉄、または少なくとも 43.0 重量%の鉄、または少なくとも 46.0 重量%の鉄を含む。アルミナ形成バルク合金中の鉄の存在は、本開示の亀裂のないパイメタル管を製造するためのカーボンスチールまたは低クロムスチールとの改善された熱的および機械的相溶性を提供する。クロム含有量がカーボンスチールまたは低クロムスチール中で低下するにつれて、アルミナ形成バルク合金中の鉄含有量は増加する必要がある。非限定的な例として、アルミナ形成バルク合金中の鉄含有量は、本開示の亀裂のないパイメタル管を製造するために $9Cr(T9)$ スチールに対しては少なくとも 35.0 重量%である。別の非限定的な例として、アルミナ形成バルク合金中の鉄含有量は、本開示の亀裂のないパイメタル管を製造するために $5Cr(T5)$ スチールに対しては少なくとも 40.0 重量%である。さらに別の非限定的な例として、アルミナ形成バルク合金中の鉄含有量は、本開示の亀裂のないパイメタル管を製造するために $2.25Cr(T22)$ または $1.25Cr(T11)$ スチールに対しては好ましくは少なくとも 43.0 重量%である。アルミナ形成バルク合金中の鉄含有量がより高いことにより、本開示の亀裂のないパイメタル管を製造するための低クロムスチールとの熱的および機械的相溶性が改善する。

【0041】

アルミナ形成バルク合金は、 5.0 重量% ~ 10.0 重量%のアルミニウム、または 5.0 重量% ~ 9.0 重量%のアルミニウム、または 5.0 重量% ~ 8.0 重量%のアルミニウムを含む。アルミナ形成バルク合金は、 20.0 重量% ~ 25.0 重量%のクロム、または 20.0 重量% ~ 24.0 重量%のクロム、または 20.0 重量% ~ 23.0 重量%のクロムをさらに含む。アルミナ形成バルク合金はまた、 0.4 重量%未満のケイ素、または 0.3 重量%未満のケイ素、または 0.25 重量%未満のケイ素を含んでもよい。アルミナ形成バルク合金中の過剰量のケイ素（たとえば、 0.5 重量%超のケイ素）は、それがプラズマ粉体溶接法によって形成されるときにカーボンスチールまたは低クロムス

チール上に凝固誘発亀裂を促進することがある。一形態においては、アルミナ形成バルク合金は、0.1重量%未満のカーボン、または0.08重量%未満のカーボン、または0.05重量%未満のカーボンを含んでもよい。カーボンは炭化物析出物の形態としてアルミナ形成バルク合金中に存在することができ、これによりアルミナ形成バルク合金が長期間高温に曝されるとき、アルミナ形成バルク合金のクリープ強度が得られる。

【0042】

たとえば、Ga、Ge、As、In、Sn、Sb、Pb、Pd、Pt、Cu、AgおよびAuなどの、合金化元素は、これらの元素が表面カーボン転移反応に対して非触媒的であるので、コーキングの低減をもたらす。たとえば、Re、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、AgおよびAuなどの、合金化元素は、コーティング完全性、安定性および耐久性を増加させ、アルミナ層が5.0重量%~10.0重量%のAl、20.0重量%~25.0重量%のCr、0.4重量%未満のSi、および少なくとも35.0重量%のFを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金からできるときに欠陥のないアルミナ層を提供する。一形態においては、本明細書に開示されるアルミナ形成バルク合金は、Ga、Ge、As、In、Sn、Sb、Pb、Pd、Pt、Cu、Ag、Auおよびそれらの組み合わせから選択される0.1重量%~2.0重量%の少なくとも1つの元素を含む。別の形態においては、本明細書に開示されるアルミナ形成バルク合金は、Re、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Auおよびそれらの組み合わせから選択される0.1重量%~2.0重量%の少なくとも1つの元素を含む。

10

【0043】

アルミナ形成バルク合金は、Sc、La、Y、Ceおよびそれらの組み合わせから選択される0.01重量%~2.0重量%の少なくとも1つの元素をさらに含んでもよい。さらに別の形態においては、アルミナ形成バルク合金は、35.0重量%の鉄、6.0重量%のアルミニウム、22.0重量%のクロム、および0.5重量%のイットリウムを含んでもよく、残余はNiである。さらに別の形態においては、アルミナ形成バルク合金は、40.0重量%の鉄、5.5重量%のアルミニウム、21.0重量%のクロム、および0.3重量%のイットリウムを含み、残余はNiである。アルミナ形成バルク合金は、Al、Si、Sc、La、Y、Ceおよびそれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの元素の0.01重量%~2.0重量%の酸化物粒子をさらに含んでもよい。さらに別の形態においては、アルミナ形成バルク合金は、35.0重量%の鉄、6.0重量%のアルミニウム、22.0重量%のクロム、および0.5重量%の Y_2O_3 を含み、残余はNiである。またさらに別の形態においては、アルミナ形成バルク合金は、40.0重量%の鉄、5.5重量%のアルミニウム、21.0重量%のクロム、および0.3重量%の Y_2O_3 を含み、残余はNiである。アルミナ形成バルク合金は、Mn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、およびそれらの組み合わせから選択される0.01重量%~4.0重量%の少なくとも1つの元素をさらに含んでもよい。前述の元素は、析出強化および/または粒子微調整を提供し、それがプラズマ粉体溶接法によって形成されるときにアルミナ形成バルク合金の変態硬化および溶接性に影響を及ぼす。

20

30

【0044】

有利な一形態においては、アルミナ形成バルク合金は、0.34重量%のSi、20.70重量%のCr、5.66重量%のAl、41.40重量%のFeを含み、残余はNiである。さらに別の有利な形態においては、アルミナ形成バルク合金は、0.17重量%のSi、21.28重量%のCr、5.67重量%のAl、41.55重量%のFeを含み、残余はNiである。さらに別の有利な形態においては、アルミナ形成バルク合金は、0.20重量%のSi、22.10重量%のCr、6.90重量%のAl、36.30重量%のFeを含み、残余はNiである。別の有利な一形態においては、アルミナ形成バルク合金は、5.0重量%~10.0重量%のAl、20.0重量%~25.0重量%のCr、0.4重量%未満のSi、および少なくとも35.0重量%のFeを含み、残余はNiである。またさらに別の有利な形態においては、アルミナ形成バルク合金は、5.0重量%~8.0重量%のAl、20.0重量%~24.0重量%のCr、0.3重量%未満

40

50

の Si、および少なくとも 40.0 重量%の Fe を含み、残余は Ni である。

【0045】

アルミナ形成バルク合金は、Ni₃Al、NiAl およびシグマ相を含むが、それらに限定されない、金属間化合物析出物を 0.1 重量% ~ 30.0 重量% でさらに含んでもよい。アルミナ形成バルク合金は、酸化物、炭化物、窒化物および炭窒化物包接体を含むが、それらに限定されない、包接体を 0.01 重量% ~ 5.0 重量% でさらに含んでもよい。これらの金属間化合物析出物および包接体は、Fe、Ni、Cr、Al および Si を含むが、それらに限定されない、アルミナ形成バルク合金の構成元素から形成される。金属間化合物析出物と酸化物、炭化物、窒化物および炭窒化物包接体とは両方とも、高温クリープ強度を改善し得る。

10

【0046】

本開示のアルミナ形成バルク合金は低い気孔率を有し、このことは製油所プロセス炉において、より具体的には炉放射コイルにおいて炭化水素原料に曝されたときの耐腐食性および耐コーキング性の改善に寄与する。アルミナ形成バルク合金は、2.0 容積% 未満の気孔率、または 1.0 容積% 未満の気孔率、または 0.5 容積% 未満の気孔率、または 0.1 容積% 未満の気孔率を有する。アルミナ形成バルク合金における過度の気孔率は、製油所プロセス炉において炭化水素原料のガス状分子のための通路として機能してガス状分子をアルミナ形成バルク合金内部へ移動させる。ガス状分子の移動は、アルミナ形成バルク合金における腐食および機械的強度の劣化を引き起こす。したがって、最小限の量の気孔率を含むアルミナ形成バルク合金を達成することが有利である。

20

【0047】

有利な形態においては、アルミナ形成バルク合金の低い気孔率は、粉体プラズマ溶接 (PPW) 法によって形成されることがある。PPW は、溶射のようなコーティング技術ではなく、溶接オーバーレイ技術である。PPW で、金属粉体は溶融させられ、ベース管の内面上にプラズマトーチで溶接される。1.0 ~ 3.0 mm、1.5 ~ 2.5 mm、または 1.75 ~ 2.25 mm の厚さを有する金属オーバーレイは、ベース管に強く接合し、ほとんど穴のない層を提供する。アルミナ形成バルク合金は、より高密度材料を達成するために任意選択的にポストアニールされ、焼き戻され、レーザー溶融されてもよいまたはそれらの組み合わせであってもよい。

【0048】

対照的に、プラズマ、HVOF およびデトネーションガンなどの従来の溶射コーティング法は一般に、より気孔率の高いコーティング金属層をもたらす。従来の溶射コーティングは、融解または軟化粒子が基材への衝突で適用されるプロセスによって製造される。コーティングは多くの場合、冷たい表面を高速で打つことから平らになる、小さい小球の迅速な凝固から生じる網様または層状粒子構造を含有する。すべての粒子がまったく同じサイズであり、そして同じ温度および速度を達成することを保証することは困難である。したがって、溶射プロセス中に衝突時の個別粒子の条件のばらつきは、過度の気孔率を含む、不均一構造をもたらす。

30

【0049】

本開示の一態様にしたがって、本明細書に開示されるアルミナ形成バルク合金から形成されている直火式ヒーターチューブの壁の内部表面は、40 マイクロインチ (1.1 μm) 未満、または 20 マイクロインチ (0.5 μm) 未満、または 10 マイクロインチ (0.25 μm) 未満の平均表面粗さ (Ra) を有することがある。様々な形態において、本明細書に開示される複数の直火式ヒーターチューブの内面は、上述の表面粗さを有することがある。そのような表面粗さは、コーキングをさらに低減し得る。直火式ヒーターチューブの内径内の平滑表面は、管を通して流れる炭化水素原料のコーキングを低減し得る。

40

【0050】

表面粗さを低減する例示的で非限定的な手段には、機械研磨、電解研磨、ラップ仕上げおよびそれらの組み合わせが含まれてもよい。コーテッド金属の表面粗さを低減するという追加の利益がある。利益の 1 つは、ファウラント堆積の連続的肥大をもたらす、ファウ

50

ラントの線形成長速度から、有限厚さに達し、そして次に肥大を停止する漸近成長速度にシフトすることである。

【0051】

外管層

本開示の別の態様に従って、アルミナ形成バイメタル管の外管層は、カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として15.0重量%未満、または10.0重量%未満、または7.5重量%未満、または5.0重量%未満でクロムを含有する低クロムスチールから形成されてもよい。有利な一外管層は、低クロムスチールから形成される。そのような低クロムスチールの非限定的な例としては、表1にリストされるようなT11、T22、T5およびT9が挙げられる。したがって、本開示のアルミナ形成バルク合金は、低い気孔率および亀裂のない冶金的接合を確保するためにPPW法によって低クロムスチールの内部表面に適用されてもよい。使用中にまたは炭化水素原料への暴露前に、耐腐食性および耐コーキング性を提供する、防護アルミナ層がアルミナ形成バルク合金の表面上にできる。

10

【0052】

他の例示的な実施形態

したがって、本開示は、i)カーボンスチール、または低クロムスチールの総重量を基準として15.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成されている外管層と；ii)5.0~10.0重量%のAl、20.0重量%~25.0重量%のCr、0.4重量%未満のSi、および少なくとも35.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層であって、外管層の内面上にPPWプロセスによって形成される内管層と；iii)内管層の表面上に形成された酸化物層であって、アルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの混合物から実質的になる酸化物層とを含む、製油所プロセス炉での、より具体的には炉放射コイルでの使用のためのバイメタル管であって、炭化水素原料が流れるバイメタル管を提供する。

20

【0053】

代替的形態においては、本開示はまた、i)カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として10.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成されている外管層と；ii)5.0重量%~8.0重量%のAl、20.0重量%~24.0重量%のCr、0.3重量%未満のSi、および少なくとも40.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層であって、外管層の内面上にPPWプロセスによって形成される内管層と；iii)内管層の表面上に形成された酸化物層であって、アルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの混合物から実質的になる酸化物層とを含む、製油所プロセス炉での、より具体的には炉放射コイルでの使用のためのバイメタル管であって、炭化水素原料が流れるバイメタル管を提供する。

30

【0054】

本開示はまた、製油所プロセス操作での炭化水素原料の移送のための製油所プロセス炉における、より具体的に炉放射コイルにおける腐食、コーキングおよび/または汚れの低減方法を提供する。本方法は、i)カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として15.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成されている外管層と；ii)5.0~10.0重量%のAl、20.0重量%~25.0重量%のCr、0.4重量%未満のSi、および少なくとも35.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層であって、外管層の内面上にPPWプロセスによって形成される内管層と；iii)内管層の表面上に形成された酸化物層であって、アルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの混合物から実質的になる酸化物層とを含む、製油所プロセス炉での、より具体的には炉放射コイルでの使用のためのバイメタル管であって、炭化水素原料が流れるバイメタル管を提供する。

40

【0055】

代替的形態においては、製油所プロセス操作での炭化水素原料の移送のための製油所プ

50

ロセス炉における、より具体的に炉放射コイルにおける腐食、コーキングおよび／または汚れの低減方法は、i)カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として10.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成されている外管層と；ii)5.0～8.0重量%のAl、20.0重量%～24.0重量%のCr、0.3重量%未満のSi、および少なくとも40.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層であって、外管層の内面上にPPWプロセスによって形成される内管層と；iii)内管層の表面上に形成された酸化物層であって、アルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの混合物から実質的になる酸化物層とを含む製油所プロセス炉での、より具体的には炉放射コイルでの使用のためのバイメタル管であって、炭化水素原料が流れるバイメタル管を提供する工程を含む。

10

【0056】

本開示はまた、i)外管層を提供する工程であって、前記外管層がカーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として15.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成される工程と；ii)内管層を外管層の内面上にプラズマ粉体溶接する工程であって、内管層が、5.0～10.0重量%のAl、20.0重量%～25.0重量%のCr、0.4重量%未満のSi、および少なくとも35.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成される工程と；iii)酸化物層を内管層の表面上に形成する工程であって、酸化物層がアルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの組み合わせを含む工程とを含む、製油所プロセス炉における、より具体的には炉放射コイルにおける炭化水素原料の移送のためのバイメタル管の製造方法を提供する。

20

【0057】

代替的形態においては、製油所プロセス炉における、より具体的には炉放射コイルにおける炭化水素原料の移送のためのバイメタル管の製造方法は、i)カーボンスチール、またはクロムスチールの総重量を基準として10.0重量%未満のCrを含む低クロムスチールから形成されている外管層を提供する工程と；ii)内管層を外管層の内面上にプラズマ粉体溶接する工程であって、内管層が、5.0～8.0重量%のAl、20.0重量%～24.0重量%のCr、0.3重量%未満のSi、および少なくとも40.0重量%のFeを含み、残余がNiであるアルミナ形成バルク合金から形成される工程と；iii)酸化物層を内管層の表面上に形成する工程であって、酸化物層がアルミナ、クロミア、シリカ、ムライト、スピネル、またはそれらの組み合わせを含む工程とを含む。

30

【0058】

利点および用途

製油所プロセス炉において、より具体的には炉放射コイルにおいて炭化水素原料に曝される直火式ヒーターチューブの腐食、汚れおよびコーキングを低減するための金属表面は、本明細書に開示されるアルミナ形成バルク合金で構築されてもよい。

【0059】

本開示の開示されるバイメタル管の利点としては、とりわけ、製油所処理操作での直火式ヒーターチューブにおける腐食の低減および／または汚れの低減ならびに製油所プロセス炉操作での直火式ヒーターチューブにおける腐食の低減および／またはコーキングの低減の1つ以上が挙げられる。より具体的には、本明細書に開示される組成物の利点としては、精製処理施設、製油所プロセス炉での直火式ヒーターチューブにおける、より具体的には炉放射コイルにおける、ならびに合成燃料プロセス（たとえば、石炭液化、石炭ガス化およびガストゥリキッド）などの他の付随および関連産業および、腐食およびコーキングする傾向があり得る、炭化水素プロセス原料を移送するまたは搬送するために用いられる他の構成要素における浸炭および硫化腐食の低減ならびにコーキングの低減が挙げられるが、それらに限定されない。本開示はまた、製油所プロセス炉において遭遇される炭化水素原料流れを含むが、それらに限定されない、プロセス流れに関連した腐食およびコーキングの低減に関する。それはより具体的には、アルミナ形成バイメタル管を用いる製油所プロセス炉での直火式ヒーターチューブにおける腐食およびコーキングの低減方法に関

40

50

する。

【0060】

本明細書に記載される本開示のバイメタル管は、以下の非限定的なタイプの用途および使用に利用されてもよい。本開示のアルミナ形成バルク合金から恩恵を受けるであろう直火式ヒーターチューブの表面としては、使用中の任意の時間に炭化水素プロセス流れと接触する装置、反応器系および単位装置が挙げられる。精製プロセス用途においては、これらの装置、反応器系および単位装置としては、製油所処理施設での常圧および減圧蒸留パイプスチル、コーカーおよびビスプレーカーならびに、腐食および汚れる傾向があり得る、プロセス流れを移送するまたは搬送するために用いられる他の構成要素が挙げられるが、それらに限定されない。石油化学プロセス用途においては、これらの装置、反応器系および単位装置としては、水蒸気分解装置炉における放射コイル、対流コイルおよび移送ライン交換器(TLE)ならびに、腐食およびコーキングする傾向があり得る、炭化水素プロセス流れを移送するまたは搬送するために用いられる他の構成要素が挙げられるが、それらに限定されない。

10

【0061】

試験方法

化学組成は、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)によって測定されてもよい。EPMAは、化学分析の追加能力を持った走査電子顕微鏡法(SEM)と基本的に同じものである。EPMAの最重要点は、波長分散型分光法(WDS)による正確な、定量的な元素分析結果を取得する能力である。分析の空間スケールは、試料の詳細な画像を生み出す能力と組み合わせて、材料をその場で分析し、そして複雑な化学変動を単相内で分析することを可能にする。あるいは、化学組成は、エネルギー分散型X線分光法(EDXS)によって測定されてもよい。

20

【0062】

粗さは、算術平均粗さ(Ra)として通常表される。平均線からの不規則さの粗さ成分の算術平均高さが、試料長さL内で測定される。標準カットオフは、4.8mmの測定長さで0.8mmである。この測定は、ANSI/ASME B46.1「表面性状-表面粗さ、波形および形状(Surface Texture - Surface Roughness, Waviness and Lay)」に従い、これは、本開示に従って表面粗さを測定するのに用いられた。

30

【0063】

下記は、本開示の実施例であり、限定的なものと解釈されるべきではない。

【実施例】

【0064】

実施例1: 9Cr(T9)低クロムスチールでできた亀裂のないアルミナ形成バイメタル管

5.00インチOD×4.25インチID×12.0インチLのサイズの9Cr(T9)煙管の小断片を調製し、この管の内部表面をPPWプロセスのために機械加工した。アルミナ形成PPW粉体「M」をアルゴンガス原子化法によって製造した。粉体を、PPWプロセスの間流れやすいようにできるよう一定サイズに篩い分けした。粉体「M」の化学組成は、重量%単位で残余Ni: 22.93Cr: 6.68Al: 33.76Fe: 0.36Siであった。バイメタル管を、PPW法によって9Cr煙管の内部表面上へ粉体「M」を適用することによって製造した。

40

【0065】

得られたバイメタル管は、i) T9低クロムスチールの9.5mm厚さの外管層と; ii) アルミナ形成バルク合金から形成されている2.0mm厚さの内管層と; iii) 内管層の表面上に形成された50nm厚さの天然アルミナ薄膜とを含んだ。外側9Crスチール層および内側アルミナ形成PPW層を明らかにするバイメタル管の断面画像を図1に示す。

【0066】

50

E P M A によって測定されたアルミナ形成バルク合金の化学組成は、重量%単位で残余 N i : 2 0 . 7 0 C r : 5 . 6 6 A l : 4 1 . 4 0 F e : 0 . 3 4 S i であった。S i 濃度は 0 . 4 重量%未満であり、F e 濃度は少なくとも 3 5 . 0 重量%であり、C r 濃度は 2 0 . 0 重量% ~ 2 5 . 0 重量%であったので、亀裂のないアルミナ形成バイメタル管が製造された。S E M による詳細な顕微鏡検査により、P P W プロセスによるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層の柱状粒子構造が明らかになった。A l に富む N i₃ A l または N i A l 型粒子、窒化アルミニウム包接体および C r に富む炭化物析出物も微細構造において観察された。図 2 は、本発明のアルミナ形成バイメタル管の各主要元素の E D X S 濃度線プロフィールを示す。アルミナ形成バルク合金から形成されている内管層 (P P W と表示される) は、約 6 重量%の A l 、 2 1 重量%の C r 、 および 4 2 重量%の F e を示し、残余は N である。E D X S は E P M A ほど正確ではないが、アルミナ形成バルク合金から形成されている内管層が 5 . 0 ~ 1 0 . 0 重量%の A l 、 2 0 . 0 重量% ~ 2 5 . 0 重量%の C r 、 0 . 4 重量%未満の S i 、 および少なくとも 3 5 . 0 重量%の F e からなり、残余が N i であるという結果をなお提供する。各データ点の散乱は、P P W 層中の金属間化合物析出物、C r に富む炭化物析出物、および窒化アルミニウム包接体の存在のためである。

10

【 0 0 6 7 】

実施例 2 : 9 C r (T 9) 低クロムスチールでできた亀裂のないアルミナ形成バイメタル管

5 . 0 0 インチ O D × 4 . 2 5 インチ I D × 1 2 . 0 インチ L のサイズの 9 C r (T 9) 煙管の小断片を調製し、この管の内部表面を P P W プロセスのために機械加工した。アルミナ形成 P P W 粉体「O」をアルゴンガス原子化法によって製造した。粉体を、P P W プロセスの間流れやすいようにできるように一定サイズに篩い分けした。粉体「O」の化学組成は、重量%単位で残余 N i : 2 4 . 2 0 C r : 6 . 2 5 A l : 3 2 . 2 0 F e : 0 . 1 4 S i であった。バイメタル管を、P P W 法によって 9 C r 煙管の内部表面上へ粉体「O」を適用することによって製造した。

20

【 0 0 6 8 】

得られたバイメタル管は、i) T 9 低クロムスチールの 9 . 5 mm 厚さの外管層と ; i i) アルミナ形成バルク合金から形成されている 2 . 0 mm 厚さの内管層と ; i i i) 内管層の表面上に形成された 5 0 nm 厚さの天然アルミナ薄膜とを含んだ。外側 9 C r スチール層および内側アルミナ形成 P P W 層を明らかにするバイメタル管の断面画像を図 1 に示す。

30

【 0 0 6 9 】

E P M A によって測定されたアルミナ形成バルク合金の化学組成は、重量%単位で残余 N i : 2 1 . 2 8 C r : 5 . 6 7 A l : 4 1 . 5 5 F e : 0 . 1 7 S i であった。S i 濃度は 0 . 3 重量%未満であり、F e 濃度は少なくとも 4 0 . 0 重量%であり、C r 濃度は 2 0 . 0 重量% ~ 2 4 . 0 重量%であったので、亀裂のないアルミナ形成バイメタル管が製造された。S E M による詳細な顕微鏡検査により、P P W プロセスによるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層の柱状粒子構造が明らかとなった。A l に富む N i₃ A l または N i A l 型粒子、窒化アルミニウム包接体および C r に富む炭化物析出物がまた微細構造において観察された。

40

【 0 0 7 0 】

実施例 3 (比較例) : 9 C r (T 9) 低クロムスチールでできた亀裂のあるアルミナ形成バイメタル管

5 . 0 0 インチ O D × 4 . 2 5 インチ I D × 1 2 . 0 インチ L のサイズの 9 C r (T 9) 煙管の小断片を調製し、この管の内部表面を P P W プロセスのために機械加工した。アルミナ形成 P P W 粉体「N」をアルゴンガス原子化法によって製造した。粉体を、P P W プロセスの間流れやすいようにできるように一定サイズに篩い分けした。粉体「N」の化学組成は、重量%単位で残余 N i : 1 9 . 8 2 C r : 7 . 3 6 A l : 3 9 . 3 0 F e : 0 . 2 5 S i であった。バイメタル管を、P P W 法によって 9 C r 煙管の内部表面上へ粉体「

50

N」を適用することによって製造した。

【0071】

得られたバイメタル管は、i) T9 低クロムスチールの 9.5 mm 厚さの外管層と；ii) アルミナ形成バルク合金から形成されている 2.0 mm 厚さの内管層と；iii) 内管層の表面上に形成された 50 nm 厚さの天然アルミナ薄膜とを含んだ。外側 9 Cr スチール層および内側アルミナ形成 PPW 層を明らかにするバイメタル管の断面画像を図 1 に示す。

【0072】

EPM A によって測定されたアルミナ形成バルク合金の化学組成は、重量%単位で残余 Ni: 17.07 Cr: 5.04 Al: 39.48 Fe: 0.21 Si であった。Si 濃度は 0.3 重量%未満であったが、Fe 濃度は 40.0 重量%未満であり、Cr 濃度もまた 20.0 重量%未満であった。Fe および Cr のより低い濃度のために、得られたアルミナ形成バイメタル管は、標準貫入試験後に「ブローホール」亀裂様の欠陥を示した。この結果により、Si 濃度がアルミナ形成 PPW 層中で 0.3 重量%未満であったが、Fe および Cr 濃度が両方とも、本開示の亀裂のないバイメタル管を製造するためにはそれぞれ、少なくとも 40 重量%および 20 重量%であるべきであることが裏付けられる。

【0073】

実施例 4: 9 Cr (T9) 低クロムスチールでできた亀裂のないアルミナ形成バイメタル管

5.00 インチ OD x 4.25 インチ ID x 12.0 インチ L のサイズの 9 Cr (T9) 煙管の小断片を調製し、この管の内部表面を PPW プロセスのために機械加工した。アルミナ形成 PPW 粉体「N+O」をアルゴンガス原子化法によって製造した。粉体を、PPW プロセスの間流れやすいようにできるように一定サイズに篩い分けした。粉体「N+O」の化学組成は、重量%単位で残余 Ni: 22.01 Cr: 6.81 Al: 35.75 Fe: 0.22 Si であった。バイメタル管を、PPW 法によって 9 Cr 煙管の内部表面上へ粉体「N+O」を適用することによって製造した。

【0074】

得られたバイメタル管は、i) T9 低クロムスチールの 9.5 mm 厚さの外管層と；ii) アルミナ形成バルク合金から形成されている 2.0 mm 厚さの内管層と；iii) 内管層の表面上に形成された 50 nm 厚さの天然アルミナ薄膜とを含んだ。外側 9 Cr スチール層および内側アルミナ形成 PPW 層を明らかにするバイメタル管の断面画像を図 1 に示す。

【0075】

EPM A によって測定されたアルミナ形成バルク合金の化学組成は、重量%単位で残余 Ni: 22.10 Cr: 6.90 Al: 36.30 Fe: 0.20 Si であった。Si 濃度は 0.4 重量%未満であり、Fe 濃度は少なくとも 35.0 重量%であり、Cr 濃度は 20.0 重量% ~ 24.0 重量%であったので、亀裂のないアルミナ形成バイメタル管が製造された。SEM による詳細な顕微鏡検査により、PPW プロセスによるアルミナ形成バルク合金から形成されている内管層の柱状粒子構造が明らかになった。Al に富む Ni₃Al または NiAl 型粒子、窒化アルミニウム包接体および Cr に富む炭化物析出物がまた微細構造において観察された。

【0076】

出願人は、合理的に予測することができる開示主題のすべての実施形態および用途を開示するように試みてきた。しかし、依然として等価物である、予測できない、ごくわずかな修正形態が存在し得る。本発明は、その具体的な、例示的な実施形態に関連して記載されてきたが、多くの変形態態、修正形態、および変形形態が、本開示の精神または範囲から逸脱することなく前述の説明を踏まえて当業者に明らかであろうことは明白である。したがって、本開示は、上に詳述された説明のすべてのそのような変形態態、修正形態、および変形形態を包含することを意図する。

【0077】

10

20

30

40

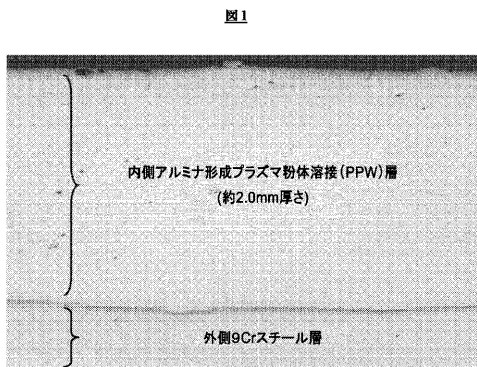
50

すべての特許、試験手順、および優先公文書などの、本明細書に引用される他の公文書は、そのような開示が本発明と矛盾しない程度までおよびそのような援用が許されるすべての権限のために参照により完全に援用される。

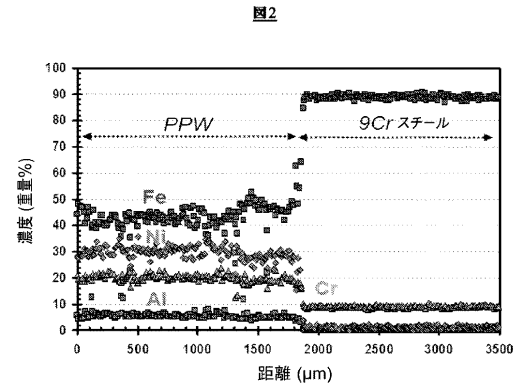
【 0 0 7 8 】

数に関する下限および数に関する上限が本明細書に挙げられるとき、任意の下限から任意の上限までの範囲が考慮される。

【 図 1 】



【 図 2 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 11/56528
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - B21D 39/00 (2012.01) USPC - 29/516 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - B21D 39/00 (2012.01) USPC - 29/516 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Patents, Non-Patent Literature. search term limited Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) USPTO-PubWEST; Google. Search terms: alumina, aluminum, bimetal, bimetallic, corrosive, furnace, inner, outer, pipe, plasma, powder, PPW, refinery, steel, tube, tubular, weld		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2010/0015564 A1 (Chun et al.) 21 January 2010 (21.01.2010) Abstract, para [0002], [0027], [0033]-[0038], [0045]	1-3, 11-15, 19
Y	US 4,679,294 A (Lomax et al.) 14 July 1987 (17.07.1987) col 1 ln 21-25	1-3, 11-15, 19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 February 2012 (15 February 2012)		Date of mailing of the international search report 28 FEB 2012
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 11/56528

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: 4-10, 16-18
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 2 2 C 30/02 (2006.01)		C 2 2 C 30/00	
C 2 2 C 30/04 (2006.01)		C 2 2 C 30/02	
C 2 2 C 38/18 (2006.01)		C 2 2 C 30/04	
B 2 3 K 31/00 (2006.01)		C 2 2 C 38/18	
B 2 3 K 10/02 (2006.01)		B 2 3 K 31/00	B
		B 2 3 K 10/02	5 0 1 A
		B 2 3 K 35/30	3 4 0 Z

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI , NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(74)代理人 100132252

弁理士 吉田 環

(74)代理人 100138885

弁理士 福政 充睦

(72)発明者 チャンミン・チュン

アメリカ合衆国 0 8 8 0 1 ニュージャージー州アナンデイル、ソウグラス・ウェイ 6 番

(72)発明者 デイビッド・サミュエル・ドイチュ

アメリカ合衆国 0 8 8 2 2 ニュージャージー州フレミントン、チェリービル・ホロー・ロード 7 6 番

(72)発明者 バンス・エイ・マックレイ

アメリカ合衆国 2 2 1 2 4 バージニア州オクトン、メドウランド・ドライブ 1 0 8 7 5 番

(72)発明者 ジェイムズ・イー・フェザー

アメリカ合衆国 2 2 0 1 5 バージニア州バーク、ハロウヒル・レイン 9 4 6 1 番

F ターム(参考) 4H129 AA06 CA10 DA03 FA01 FA13 FA20 NA40 NA41