(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3621098号
(P3621098)
(45)発行日　平成17年2月16日(2005.2.16)　(24)登録日　平成16年11月26日(2004.11.26)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C10G 35/04	C10G	35/04	
B01J 29/068	B01J	29/068	M
B01J 29/12	B01J	29/12	M
B01J 29/60	B01J	29/60	M
C10G 35/095	C10G	35/095	

請求項の数 20　(全 26 頁)

(21)出願番号	特願平6-516163
(86)(22)出願日	平成6年1月4日(1994.1.4)
(65)公表番号	特表平8-505425
(43)公表日	平成8年6月11日(1996.6.11)
(86)国際出願番号	PCT/US1994/000107
(87)国際公開番号	WO1994/016035
(87)国際公開日	平成6年7月21日(1994.7.21)
審査請求日	平成13年1月4日(2001.1.4)
(31)優先権主張番号	08/000,286
(32)優先日	平成5年1月4日(1993.1.4)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者
シェブロン　ケミカル　カンパニー
アメリカ合衆国　９４１２０―７１４１
カリフォルニア州サンフランシスコ，ポスト　オフィス　ボックス　７１４１，マーケット　ストリート　５５５
(74)代理人
弁理士　浅村　皓
(74)代理人
弁理士　浅村　肇
(74)代理人
弁理士　木川　幸治
(74)代理人
弁理士　長沼　暉夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】低硫黄リホーミング法における酸化された鋼の処理

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

耐浸炭性材料を、金属酸化物層を含む炭化水素反応器系の酸化部分に塗布し；

該耐浸炭性材料を該金属酸化物と反応させて浸炭抑制層を形成させ、それにより該金属酸化物を固着させ；

該浸炭抑制層を通して該耐浸炭性材料を拡散させ；そして

該浸炭抑制層を下に有する鋼部分と、該耐浸炭性材料と反応させて、保護層を形成させる：

工程を包含する、炭化水素反応器系の酸化部分の耐浸炭性を向上させる方法。

【請求項２】

前記塗布工程が、銅、錫、砒素、アンチモン、ビスマス、クロム、ゲルマニウム、インジウム、セレン、テルル、黄銅、又はそれらの混合物から成る群から選択される耐浸炭性材料を塗布する工程を包含する、請求の範囲第１項に記載の方法。

【請求項３】

耐浸炭性材料が、錫、砒素、アンチモン、ビスマス又はそれらの混合物から成る群から選択される、請求の範囲第２項に記載の方法。

【請求項４】

耐浸炭性材料が、錫を含む、請求の範囲第１項に記載の方法。

【請求項５】

前記塗布工程が、前記耐浸炭性材料を、メッキ、クラッディング、又はペイントの形で塗

布する工程を包含する、請求の範囲第１項に記載の方法。
【請求項６】
前記ペイントが錫を含む、請求の範囲第５項に記載の方法。
【請求項７】
前記耐浸炭性材料が錫を含み、前記浸炭抑制層が、酸化クロム表面上に鉄スタニドを含む、請求の範囲第１項に記載の方法。
【請求項８】
前記保護層がスタニドを含む、請求の範囲第７項に記載の方法。
【請求項９】
前記炭化水素反応器系がリホーミング用反応器系である、請求の範囲第１項に記載の方法。
【請求項１０】
固着した金属酸化物を含む表面浸炭抑制層；及び
該表面浸炭抑制層を下に有する鋼部分の上にある、下部保護層：
を含む、
金属酸化物を有する炭化水素反応器系の酸化部分を保護するための耐浸炭層。
【請求項１１】
前記表面浸炭抑制層が、銅、錫、砒素、アンチモン、ビスマス、クロム、ゲルマニウム、インジウム、セレン、テルル、黄銅、又はそれらの混合物から成る群から選択される金属を更に含む、請求の範囲第10項に記載の耐浸炭層。
【請求項１２】
前記表面浸炭抑制層が、錫、砒素、アンチモン、ビスマス、又はそれらの混合物から成る群から選択される金属を更に含む、請求の範囲第11項に記載の耐浸炭層。
【請求項１３】
前記表面浸炭抑制層が錫を更に含む、請求の範囲第10項に記載の耐浸炭層。
【請求項１４】
前記表面浸炭抑制層が、酸化クロム表面上の鉄スタニドを含む、請求の範囲第13項に記載の耐浸炭層。
【請求項１５】
前記下部保護層がスタニドを含む、請求の範囲第13項に記載の耐浸炭層。
【請求項１６】
表面浸炭抑制層を下に有する鋼部分上の下部保護層と、固着金属酸化物を含む前記表面浸炭抑制層とを含む炭化水素反応器系の酸化部分上の耐浸炭層を含む炭化水素反応器系中の炭化水素をリホーミングする工程を包含する、炭化水素のリホーミング法。
【請求項１７】
前記表面浸炭抑制層が、錫、砒素、アンチモン、ビスマス、又はそれらの混合物から成る群から選択される金属を更に含む、請求の範囲第16項に記載の方法。
【請求項１８】
前記表面浸炭抑制層が錫を更に含む、請求の範囲第16項に記載の方法。
【請求項１９】
前記表面浸炭抑制層が、酸化クロム表面上の鉄スタニドを含む、請求の範囲第18項に記載の方法。
【請求項２０】
前記下部保護層がスタニドを含む、請求の範囲第18項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
発明の背景
本発明は接触リホーミング、特に低硫黄の条件下における接触リホーミングの改良された技術に関する。更に具体的には、本発明は低硫黄リホーミング法に関して特に重大な問題の発見とその制御に関する。
接触リホーミングは石油工業においては周知であって、芳香族化合物を生成させることに

よりオクタン価の等級を改善するナフサ留分の処理を含む。リホーミング操作中に起こる、より重要な炭化水素反応には、シクロヘキサン類の芳香族化合物への脱水素反応、アルキルシクロペンタン類の芳香族化合物への脱水素異性化反応及び非環式炭化水素の芳香族化合物への脱水素環化反応が含まれる。アルキルベンゼン類の脱アルキル化反応、パラフィンの異性化反応、及び軽質のガス状炭化水素、例えばメタン、エタン、プロパン及びブタンを生成させる水素化分解反応を含めて、多数の他の反応も起こる。水素化分解反応はガソリンの沸点を持つ生成物と水素の収率を下げるので、リホーミング中には水素化分解反応を最少限に抑えることが重要である。

高オクタン価ガソリンの需要があるので、改良されたリホーミング触媒と接触リホーミング法の開発に広範な研究が行われて来た。好結果を収めるリホーミング法の触媒は良好な選択性を有していなければならない。即ち、触媒は、高オクタン価芳香族炭化水素を高濃度で含有する、ガソリンの沸点範囲に入る液体生成物を高収率で生成させるのに有効なものであるべきである。同様に、軽質のガス状炭化水素の収率は低くすべきである。これらの触媒は、ある特定の品質の生成物を生成させるための過度に高い温度を最少限に抑えるために、良好な活性を有すべきである。触媒は、また、その活性と選択性の特性を長期間の運転中にも保持できるようにするために良好な安定性を有するか、又は性能の劣化なしに頻繁な再生を可能とするために十分に再生可能であることが必要である。

接触リホーミングは、また、化学工業にとっても重要な方法である。合成繊維、殺虫剤、接着剤、洗剤、プラスチック、合成ゴム、製剤製品、高オクタン価ガソリン、香料、乾性油、イオン交換樹脂及び当業者に周知の他の色々な製品等、種種の化学製品の製造における使用のための芳香族炭化水素の需要が次第に高まって来ている。

最近、接触リホーミングにおいて重要な技術的進歩が明らかになったが、これは大気孔の（large－pore）ゼオライト触媒の使用を含むものである。これらの触媒はアルカリ又はアルカリ土類金属の存在を更に特徴とするものであると共に、それには１種又は２種以上の第VIII族金属も添入されている。このタイプの触媒は、有利なことに、従来使用されていたものよりも高い選択性と長い触媒寿命を与えることが見いだされた。

許容できるサイクル寿命を持つ選択性の触媒が発見されて、商業化もうまく行くだろうと当然に考えられた。残念ながら、第VIII族金属を含有する高選択性の大気孔ゼオライト触媒は、硫黄の触媒毒作用を異常に受け易いことが続いて発見されたのである。米国特許第4,456,527号明細書を参照されたい。

一般的に言えば、硫黄は石油及びシンクルード（syncrude）の原料油中に硫化水素、有機スルフィド類、有機ジスルフィド類、チオールとしても知られるメルカプタン類、並びにチオフェン、ベンゾチオフェン及び関連化合物のような芳香族環化合物として生ずる。

通常は、硫黄を実質的な量で有する供給原料、例えば硫黄を10ppmより多く含む供給原料を常用の条件下で常用の触媒で水素化処理し、それによって供給原料中の硫黄の大部分の形態を硫化水素に変化させていた。この硫化水素は、次に、蒸留、ストリッピング又は関連技術で除去される。

残留硫化水素とメルカプタンとしての硫黄を除去する１つの常用の方法は、硫黄吸収剤を使用するものである。例えば、米国特許第4,20,997号及び同第4,163,706号明細書を参照されたい。これら米国特許明細書の内容を本明細書で引用、参照するものとする。この形の硫黄の濃度は、適切な吸収剤と条件を用いることによって1ppmより相当に低い濃度まで低下させることができるが、硫黄を0.1ppm未満まで除去するか、又は残留するチオフェンとしての硫黄を除去するのは困難であることが見いだされている。例えば、米国特許第4,179,361号明細書、特にその実施例１を参照されたい。この米国特許明細書の内容を本明細書で引用、参照するものとする。チオフェン硫黄を除去するには非常に小さい空間速度が必要とされ、これには吸収剤が充填された大きな反応容器が必要になる。これらの注意を前もってしていても、痕跡量（traces）のチオフェン硫黄は依然として見いだされることがある。

かくして、水素化処理されたナフサ供給原料から残留硫黄、特にチオフェン硫黄を除去する改良された方法が開発された。例えば、米国特許第4,741,819号及び同第4,925,549号明

細書を参照されたい。これら米国特許明細書の内容を本明細書で引用、参照するものとする。これらの別法は、ナフサ供給原料を硫黄に対する感受性（sensitive）が低いリホーミング触媒の存在下、リホーミング条件の下で分子状水素と接触させ、それによって痕跡量の硫黄化合物をH_2Sに転化し、そして第一の流出液を生成させることを包含する。その第二の流出液は厳しいリホーミング条件下で高選択性のリホーミング触媒と接触せしめられる。従って、硫黄に対して極めて感受性の高い触媒を使用するときは、炭化水素供給原料から硫黄を除去するために、極めて極端なやり方を取ることになる。このような極端なやり方を取ることによって、触媒寿命は相当の期間延ばされる。

高選択性の、大気孔ゼオライト触媒を使用する低硫黄系は初めは有効であったが、僅か数週間後には反応系の運転中止が必要になり得ることが発見された。１つの試験プラントの反応器系では、僅かそのような短い運転期間の後に定期的に詰まり（plug）が起こってしまったのである。これらの詰まりはコーキングに関連したものであることが見いだされた。しかし、触媒粒子内のコーキングは炭化水素の処理では一般的な問題であるけれども、コークス詰まりの形成程度とその速度は予想をはるかに越えるものであった。

発明の概要

従って、本発明の１つの目的は、高感受性のリホーミング触媒と低硫黄リホーミング法の使用に関連していることが見いだされた前記の問題を回避する、低硫黄の条件下で炭化水素をリホーミングする方法を提供することである。

驚くべきことに、低硫黄反応器系のコークス詰まりには金属の粒子と大きさが数ミクロンまでの範囲の金属の飛散物（droplets）が含まれることが見いだされた。この観察は、プロセス硫黄（process sulfur）のレベルが著しく高い常用のリホーミング技術では心配の対象ではなかった、新しい極めて重大な問題が存在すると言うことに、驚きをもって気付かせるものであった。更に詳しくは、系の効果的かつ経済的操業性、更には装置の物理的保全性に対して脅威となる問題が存在することが発見されたのである。また、これら諸問題は低硫黄の条件と、ある程度は水のレベルが低いことに起因して現れることが発見された。

過去40年間、接触リホーミング反応器系は普通の軟鋼（例えば、2 1/4Cr・1Mo）から作られて来た。時が経って、経験は、この系は物理的強度を余り失うことなく約20年間好結果で運転できることを示した。しかし、コークス詰まりの中の金属の粒子と飛散物の発見は、結局は、反応器系の物理的物性を調べなければならないことに通じるものである。極めて驚くべきことに、炉管（furnace tube）、配管系、反応器壁、及び鉄を含有する触媒や反応器中の金属スクリーンのような他の環境因子を含めて、反応器系全体の潜在的に厳しい物理的劣化の兆候となる条件が発見された。最後に、この問題はプロセス炭素の金属への注入に起因して鋼の脆化を引き起こす、鋼の過度の浸炭に関連することが発見された。想像できることであるが、その結果として反応器系の破局的な物理的破壊が起こり得るだろう。

通常のリホーミング技術では、浸炭は、単に、問題又は心配の対象ではないし、またその問題又は心配が低硫黄／低水状態が同時に存在する系にあることも予想されなかった。従って、常法の装置が当然に使用できるとされたのである。しかし、明らかに、常用の系に存在する硫黄は浸炭を効果的に抑制する。常用の方法では、どういう訳か、プロセス硫黄は浸炭反応を妨害するのである。極端に低硫黄の系では、しかし、この本来備わる防護性は、最早、存在しない。

浸炭に関連した問題は、その物理的系の浸炭を以て始まるだけである。その鋼製の壁の浸炭は“金属のダスチング（metal dusting）”（触媒的に活性な粒子の放出と金属の浸食に起因する溶融飛散物）をもたらす。

活性な金属微粒子はその系において追加のコークス形成部位となる。コーキングによる触媒の失活は、一般的には、リホーミングの際に対処されなければならない問題ではあるが、この新しい重要なコークス形成源は、問題を過度に悪化させるコークス詰まりと言う新たな問題を導く。実際、動き易い活性な金属微粒子とコークスの粒子は、コーキングを概ね系全体に転移させることが見いだされた。活性な金属微粒子が実際に自らの上に、また

粒子が系の中に集積する場所のどこにでもコークスを形成させ、結果としてコークス詰まりをもたらし、発熱脱メタン化反応の熱領域を生じさせる。
更に、新しい反応器系は応力を取り除くために熱処理されることが多い。このような方法、例えば空気中で少なくとも1650°F（899℃）において１～２時間加熱する処理では、347ステンレス鋼には厚さが50μｍまでの、また軟鋼にはステンレス鋼の場合より厚い酸化物のスケールがしばしば生成する。浸炭性環境では、これら酸化物のスケールは、コーキングに関して極めて反応性で、かつ浸炭と点蝕（pitting）によりスケール層の下の鋼を汚染することが有り得る。従って、そのような環境における酸化された鋼の使用と、そのような鋼の酸化をもたらす熱処理の使用は避けるべきである。
上記の反応の結果、反応器系には制御不能の速すぎるコークス詰まりが起こり、系は運転開始から数週間以内に中止に追い込まれてしまう可能性がある。本発明の方法と反応器系を使用すれば、しかしながら、これらの問題は克服される。
従って、本発明のもう１つの面は、炭化水素をリホーミング触媒、好ましくはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含み、かつ１種又は２種以上の第VIII族金属が添入されている大気孔のゼオライト触媒と酸化された表面を有する反応器系の中で接触させることを含む炭化水素のリホーミング法に関する。
本発明の更にもう１つの面は、浸炭と金属のダスチングに対して抵抗性を与える手段を含む反応器系にして、アルカリ土類金属を含み、かつ１種又は２種以上の第VIII族金属が添入されている大気孔のゼオライト触媒のようなリホーミング触媒を低硫黄の条件下で使用して炭化水素をリホーミングする方法において、常用の軟鋼系を越える改良をもたらす上記反応器系に関する。ここで、上記の抵抗性は、脆化が約2.5mm/年未満、好ましくは1.5mm/年未満、更に好ましくは1mm/年未満、最も好ましくは0.1mm/年未満であるそのような抵抗性である。

【図面の簡単な説明】

図１は、電気炉で、空気中、1650°F（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（明るくされた反射光:200x、1cm＝50μｍ）である。この顕微鏡写真は、空気中での熱処理で厚さが均一で薄い（５μｍ）、接着性の酸化物の被膜が生成したことを示している。
図２は、電気炉で、空気中、1650°F（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光:1250x、1cm＝８μｍ）である。高倍率では、複雑な酸化物のスケールが示されている。内側の暗いバンドと鋼に隣接する結晶（輝いている部分）はフェロクロマイト（$FeCr_2O_4$）から構成され；外側のより輝いているバンドはマグネタイト（本質的にFe_3O_4）である。鋼表面上のスキャロップ模様（escalloped pattern）は酸化反応の、粒界を優先的に攻撃する傾向に由来する。
図３は、電気炉で、空気中、1650°F（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光:1250x、1cm＝８μｍ）である。浸炭性雰囲気中で1000°F（538℃）において５日間処理された試料ではコークス化は起こらなかった。それにもかかわらず、酸化物被膜のマグネタイトのバンドは、浸炭性環境中では極めて反応性に富むだろう微細な多孔質の鉄金属に完全に変わった。フェロクロマイト（暗い部分）は不変であった。
図４は、電気炉で、空気中、1650°F（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（右側に目盛り尺あり）である。この顕微鏡写真は1000°F（538℃）で５日間試験された試料のSEM電子後方散乱像である。
図５は、電気炉で、空気中、1650°F（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼の試料の写真（倍率約２倍）である。この試料は浸炭性雰囲気に1150°F（621℃）で５時間暴露されたものである。この試料では、酸化表面に大量のコークスが生成したが、酸化されていない表面にはコークスは生成されなかった。
図６は、電気炉で、空気中、1650°F（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼の試料の写真（倍率約２倍）である。この試料は浸炭性雰囲気に1150°F（621℃）で２週間暴露されたものである。錫の保護被膜はコーキングと浸炭に対して保護性能を示し

た。
図７は、電気炉で、空気中、1650°Ｆ（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼の試料の写真である。この試料では、浸炭性雰囲気中、1025°Ｆ（552℃）においてたった24時間後にその酸化表面上にコークスが著しく生成していた。右側のチップは原料347ステンレス鋼である。
図８は、電気炉で、空気中、1650°Ｆ（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の写真である。浸炭性雰囲気中、1200°Ｆ（649℃）においてたった２時間30分後に、酸化表面上に著しいコーキングが起こった。右側のチップは304ステンレス鋼である。
図９は、電気炉で、空気中、1650°Ｆ（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光:200x、1cm＝50μｍ）である。この試料は浸炭性雰囲気に1200°Ｆ（649℃）において２時間30分暴露されたものである。活発にコーキングが起こっている酸化物層の下の鋼表面に金属ダスチングの穴（pit）（中央）ができた。非酸化表面についてはダスチングは起こらなかった。
図10は、図９で説明された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光:1250x、1cm＝８μｍ）である。この試料は1200°Ｆ（649℃）において表面の大部分に沿って浸炭された。クロムに富む酸化物層（灰色の部分）がずっと存在し、コーキングに抵抗した。
図11は、電気炉で、空気中、1650°Ｆ（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光:1250x、1cm＝８μｍ）である。この試料は錫ペイントが塗布されたものである。そのフェロクロマイト層と結晶（暗い部分）は鋼表面にずっと存在していた（輝いている部分、中央）。そのマグネタイト層は一連の鉄スタニド（stannide）（灰色の陰の部分）で完全に置換されていた。若干の、未反応の錫の球体（輝いている部分、上部）が存在していた。
図12は、電気炉で、空気中、1650°Ｆ（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光:250x、1cm＝８μｍ）である。非酸化表面では、錫の保護被膜が鋼と直接反応して一連のニッケル・鉄スタニドを形成していた。
図13は、電気炉で、空気中、1650°Ｆ（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光:1250x、1cm＝８μｍ）である。1150°Ｆ（621℃）において浸炭性雰囲気に２週間暴露された後、錫含有保護被膜中の錫はフェロクロマイト層と結晶の中の鉄を消費し、酸化クロム層に侵入、反応して、下にある鋼の上にニッケル・鉄スタニドの連続層を形成していた。残っている酸化物はエスコレート（eskolaite）（Cr_2O_3）である。
図14は、電気炉で、空気中、1650°Ｆ（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光:1250x、1cm＝８μｍ）である。1150°Ｆ（621℃）で２週間後、鋼の非酸化表面の上により厚いニッケル・鉄スタニドの連続層（暗い部分）が形成された。このスタニドの下の薄いより輝いている層はクロムに富み、ニッケルが乏しい鋼層である。
図15は、電気炉で、空気中、1650°Ｆ（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（右側に目盛り尺あり）である。この新しくスタニド化された試料はフェロクロマイト酸化物層（暗い部分）の上方にスタニド（輝いている部分）の層を有していた。左側に鋼。
図16は、電気炉で、空気中、1650°Ｆ（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（右側に目盛り尺あり）である。浸炭性雰囲気中、1150°Ｆ（621℃）において２週間後、そのスタニドはエスコレート（Cr_2O_3）層（暗い部分）の下に移動、即ちマイグレートした。
図17は、火炎炉（flame　furnace）で、空気中、1650°Ｆ（899℃）において２時間30分熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光:200x、1cm＝50μｍ）である。この処理では、電気炉での処理よりはるかに厚い酸化物のスケールが生成した。スケールの厚さは約40μｍである。
図18は、火炎炉で、空気中、1650°Ｆ（899℃）において２時間30分熱処理された347ステ

ンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光:1250x、1cm＝８μm）である。そのスケールは電気炉での熱処理により得られるスケールよりも複雑である。最外層（輝いている部分）はヘマタイト（Fe_2O_3）である。このヘマタイト層の下にマグネタイトの層（より暗い部分）がある。マグネタイト層の下にニッケルに富む金属の細かい粉塵を伴っているフェロクロマイト・ショット（shot）の層がある。純フェロクロマイトの薄い層（最も暗い部分）は鋼表面（非常に輝いている部分）を被覆している。

図19は、火炎炉で、空気中、1650°F（899℃）において２時間30分熱処理された347ステンレス鋼の試料の写真（約２倍）である。浸炭性雰囲気に1050°F（566℃）において３時間暴露したとき、その試料はその酸化表面で著しくコークス化した。更に、非酸化表面でも若干のコークスが生成した。

図20は、火炎炉で、空気中、1650°F（899℃）において２時間30分熱処理された347ステンレス鋼の試料の写真である。錫ペイントの保護被膜を受けたこの試料には1150°F（621℃）において５日後もコークスがほとんど無かった。

図21は、火炎炉で、空気中、1650°F（899℃）において２時間30分熱処理された347ステンレス鋼の試料の顕微鏡写真（反射光、200x、1cm＝50μm）である。浸炭性雰囲気中、1150°F（621℃）において５日後、錫のみの（plain）ペイントが塗布された鋼表面上の酸化物層（より暗い部分）の上にスタニド層（輝いた灰色の部分）が形成された。酸化物にはスタニドによる脈のような筋が著しく付けられている。スタニド表面には未反応の錫の球がある。

図22は、火炎炉で、空気中、1650°F（899℃）において２時間30分熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光、200x、1cm＝50μm）である。Fe_2O_3変性錫ペイントが塗布された酸化表面では、外側のスタニド層が局所的に破れ、その下の酸化物を露出させていた。これは図20に示される表面である。

図23は、火炎炉で、空気中、1650°F（899℃）において２時間30分熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光、1250x、1cm＝８μm）である。錫のみのペイントで処理された表面には、スタニドの連続層（灰色の部分）が酸化物の下の鋼の上に形成されていた。

図24は、火炎炉で、空気中、1650°F（899℃）において２時間30分熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光、1250x、1cm＝８μm）である。含鉄ペイントが塗布された側は酸化物の下に薄い不連続のスタニドを有していた。

図25は、電気炉で、空気中、1650°F（899℃）において２時間30分熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光、200x、1cm＝50μm）である。熱処理中、この試料の外側を空気に暴露させた。これにより、火炎炉で生成したスケールと同様であるが、それより薄い複雑な酸化物のスケールが生成した。

図26は、電気炉で、N_2中、1650°F（899℃）において２時間30分熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光、200x、1cm＝50μm）である。痕跡量の酸化物しか形成されなかった。

図27は、電気炉で、空気中、1650°F（899℃）において２時間30分熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光、1250x、1cm＝８μm）である。ヘマタイトの外側層（灰色部分）、その下のマグネタイト（灰色部分）、その下の金属微粒子を有するフェロクロマイト（暗い部分）のショットが示される。

図28は、電気炉で、N_2中、1650°F（899℃）において２時間30分熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光、1250x、1cm＝８μm）である。窒素に露出された側では、酸化物と塩化物で満たされている散在するポケット（暗い部分）と粒界に大量にある炭化物、又は多分窒化物が存在する端縁区域が示される。炭化物に富んだ区域の厚さは約15μmである。

図29は、電気炉で、空気中、1650°F（899℃）において２時間30分熱処理された347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光、200x、1cm＝50μm）である。この試料を浸炭性雰囲気に900°F（482℃）において５日間暴露すると、酸化物の表面にコークスが吹き出た。

図30は、図29に示される347ステンレス鋼試料の表面の顕微鏡写真（反射光、1250x、1cm＝８μｍ）である。その酸化物は細かい、多孔質の金属（輝いた白い部分）に還元され、コークス（暗い部分）がこの金属の上に沈着していた。鋼表面（輝いた白い部分）は底の方にある。

好ましい態様の詳細な説明

本明細書中で使用されている冶金学的用語は、アメリカ金属学会（American Society of Metals）の金属ハンドブック（THE METALS HANDBOOK）に記載される一般的な冶金学的意味で与えられるものとする。例えば、“炭素鋼”は、合金形成性元素の（マンガン、珪素及び銅の一般に許容された量以外の）最少量が特定されておらず、炭素、珪素、マンガン、銅、硫黄及び燐以外の元素は偶然に混入する量でしか含まれていない、そのような鋼である。“軟鋼”は炭素を最大約0.25%有するそのような炭素鋼である。合金鋼は、（炭素、及び一般に許容されている量のマンガン、銅、珪素、硫黄及び燐以外の）合金形成性元素を、構成合金鋼に認められている、機械的又は物理的性質に変化をもたらすために加えられる範囲内の特定の量で含有する、そのような鋼である。合金鋼はクロムを10%未満の量で含有している。ステンレス鋼は、その主合金形成性元素としてクロムを少なくとも10%、好ましくは12～30%含有する幾つかの鋼のいずれかである。

本発明の１つの焦点は、リホーミング触媒、特にアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含み、かつ１種又は２種以上の第VIII族金属が添入されている、低硫黄の条件下で硫黄感受性である大気孔のゼオライト触媒を用いて炭化水素をリホーミングする改良された方法を提供することである。このような方法は、勿論、常用の低硫黄リホーミング法より浸炭抵抗性が良好であることをはっきり示さなければならず、しかも触媒毒となり得る硫黄はほとんど含んでいないことが不可欠である。

本発明で扱われる問題に対する１つの解決法は、酸化物のスケールが微細な多孔質のFe、Ni金属に還元されるのを防ぎ、前記の硫黄感受性大気孔ゼオライト触媒のようなリホーミング触媒を低硫黄の条件下で使用してリホーミングしているときの耐浸炭性と耐金属ダスチングを改善するために、酸化されている現存の反応器系を予備処理するものである。

本明細書中で使用されている“反応器系”とは、少なくとも１つのリホーミング用反応器とそれに対応する炉手段及び配管系を意図するものである。この用語は、また、浸炭が１つの問題である低硫黄条件下での他の反応器とそれらに対応する炉及び配管系、又は前記の硫黄感受性大気孔ゼオライト触媒が利用されるそのような系をも包含する。このような系には、炭化水素を脱水素及び熱脱アルキル化するための方法で使用される反応器系が包含される。しかして、本明細書中で使用されている“反応条件”とは、供給原料の炭化水素を所望とされる生成物に転化するのに必要とされるそのような条件を意図するものである。

低硫黄リホーミングに関する前記の問題は、処理時に炭化水素と接触する反応器系の材料を適切に選択することにより効果的に対処することができる。リホーミング用反応器系は、典型的には、軟鋼、又は一般的なクロム鋼のような合金鋼から作られて来たが、これは浸炭とダスチングが重要にはならない場合である。例えば、2 1/4Cr炉管は標準的なリホーミング条件では20年は使える。しかし、これらの鋼は低硫黄のリホーミング条件下では不適当であることが見いだされた。それら鋼は浸炭で約１年以内に急速に脆化していくのである。例えば、2 1/4Cr・1Mo鋼は浸炭され、1mm/年以上脆化することが見いだされた。更に、標準的な冶金処理の実施条件でコーキングと浸炭に耐えると考えられた材料であっても、低硫黄のリホーミング条件下では必ずしも抵抗性ではないことが見いだされた。例えば、インコロイ（Incoly）800及び825;インコネル（Inconel）600;マーセル（Marcel）及びヘイネス（Haynes）230のようなニッケルに富む合金は、過度のコーキング性とダスチング性を示すので、許容できない。

しかし、300シリーズのステンレス鋼、好ましくは304、316、321及び347は、炭化水素と接触する本発明による反応器系の少なくとも色々な部分のための材料として許容できる。それらステンレス鋼は耐浸炭性が軟鋼及びニッケルリッチの合金より大きいことが見いだされたのである。

反応器系のある区域では、局所温度がリホーミング中に過度に高くなってしまうことがある（例えば、900（482）～1250°F（677℃））。炉管や、通常生成するコークス球の内部で脱メタン化の発熱反応が起こり、局所、局所に熱い領域を作る原因となる触媒床が特にそうである。300シリーズのステンレス鋼は、軟鋼及びニッケルリッチの合金よりはなお好ましいが、1000°F（538℃）あたりの温度で若干コーキング性とダスチング性を示す。しかして、300シリーズのステンレス鋼は、有用ではあるが、本発明での使用に最も好ましい材料と言う訳ではない。

446や430等のクロムに富むステンレス鋼は300シリーズのステンレス鋼より浸炭に対して更に一段と抵抗性である。しかし、これらの鋼は耐熱性が望ましいとは言えない（それらは脆化していく傾向がある）。

本発明での使用に300シリーズのステンレス鋼以上に好ましい抵抗性材料には、銅、錫、砒素、アンチモン、ビスマス、クロム、ゲルマニウム、インジウム、セレン、テルル及び黄銅、並びにそれらの金属間化合物及び合金（例えば、Cu－Sn合金、Cu－Sb合金、スタニド類、アンチモニド（antimonide）類、ビスマシド（bismuthide）類等）が含まれる。これらの金属を含有する鋼も、またニッケルリッチ合金であっても、低い浸炭性を示し得る。

酸化性雰囲気に前以て暴露された反応器系は、このような系が前記の硫黄感受性大気孔ゼオライト触媒系を使用する場合は、好ましくない。例えば、応力を取り除くためにそのような反応器系を空気中で加熱すると、酸化物スケールの形成が促進されることがある。このような酸化物のスケールが還元されると、微細な多孔質のFe、Ni金属を形成するが、これはコーキングに関して極めて反応性であり、かつ下にある鋼を浸炭と点蝕とにより汚染する可能性がある。

本発明によれば、これらの前以て酸化された鋼は、耐浸炭性材料で処理して微細な多孔質のFe、Ni金属の形成を予防することができる。これは反応条件下でのコーキング、浸炭及び金属ダスチングを著しく低下させる。このような材料は、また、起こる可能性のある水の放出及び／又は連続保護被膜が酸化物を覆って形成されることによる酸化物の固着により、反応器の壁からの酸素の除去を可能にするだろう。

１つの好ましい態様において、これらの材料はメッキ、クラッド、ペイント（例えば、酸化物ペイント）又は他の被膜として基材構成材料に与えられる。このことは、処理される炭化水素と接触する表面に関してだけ軟鋼のような常用の構成材料をなお使用することができるので、特に有利である。これらの材料の内で、錫は反応器の表面と反応してより高温での耐浸炭性が優れている、剥離とフレーキングに抵抗する被膜を与えるので、特に好ましい。また、錫含有層は0.1ミクロン程度の薄さであって、それでもなお浸炭を妨げることができると考えられる。

加えて、このような反応器系の使用により、錫はFeSを含んでいる硫化された金属表面を攻撃して、硫黄を置換し、H_2Sを放出させることも観察されている。従って、コーキング、浸炭及び金属ダスチングを防ぐために反応器系に錫のような抵抗性材料を適用することは、それをあらかじめ硫化された反応器系に適用して置くと、硫黄感受性触媒を保護することも可能にする。

実施に際して、この抵抗性材料は、これを新たな又は現存の反応器系にペイント様処方物（以後は“ペイント”）の形で適用するのが好ましい。このようなペイントは噴霧、はけ塗り、生子塗り（pig）等で軟鋼又はステンレス鋼のような反応器系の表面に適用することができる。このようなペイントは、還元性雰囲気中で加熱すると反応性の錫に還元され、金属スタニド（例えば、鉄スタニド及びニッケル／鉄スタニド）を形成する分解性、反応性の錫含有ペイントであるのが最も好ましい。

上記のペイントは少なくとも４種の成分（又はそれらの機能上均等なもの）、即ち（ｉ）水素分解性の錫化合物、（ii）溶媒系、（iii）微粉錫金属及び（iv）還元性のスポンジ／分散／結合剤としての酸化錫を含有しているのが最も好ましい。このペイントは沈降を最少限に抑えるために微粉固体を含有しているのがよく、また反応性の錫と反応器系の表面との反応を妨げる非反応性の材料は含有すべきではない。

水素分解性の錫化合物として、オクタン酸錫又はネオデカン酸錫が特に有用である。この化合物自体の市販処方物が入手でき、鋼表面上では一部乾き、ほとんどチュウインガムのような層になっている；この層はひび割れを起こしたり及び／又は裂けたりすることがない。この性質はこの状況で使用されるいかなる被覆組成物にも必要なものである。それは、被覆された材料が水素による処理に先立って何カ月も貯蔵されると考えられるからである。また、各部品をその組み立て前に被覆する場合は、それら部品は建造中チッピングに対して抵抗性でなければならない。上記のように、オクタン酸錫は市販されている。このオクタン酸錫は値段が妥当で、600°F（316℃）程度の低温において、水素中で鉄スタニドを生成させる反応性の錫層に円滑に分解する。

オクタン酸錫は、しかし、ペイント中で単独で使用すべきではない。それは、粘性が十分でないからである。溶媒をペイントから蒸発させたときでも、残った液体は滴り落ち、被覆表面上を流れてしまう。実際、例えば、もし水平の炉管を被覆するためにそのようなペイントを用いるとすれば、それは炉管の底に溜まってしまうだろう。

成分（iv）の錫酸化物スポンジ／分散／結合剤は有機金属錫化合物を吸い取ることができ、しかも還元性雰囲気中で活性な錫に依然として還元される多孔質の錫含有化合物である。加えて、酸化錫は、急速沈降に耐える極微の粒子を作るために、コロイドミルで処理することができる。酸化錫の添加で、指触乾燥性（dry to the touch）となり、流れることに抵抗する（resist running）ペイントが得られる。

成分（iv）は、一般的なペイント用増粘剤とは違って、それが還元されたとき被覆の反応性部分となるように選ばれる。それは、処理後に非反応性の表面被膜を残すだろう典型的なペイント用増粘剤であるフォームド・シリカ（formed silica）のように、不活性ではない。

微粉状の錫金属である成分（iii）は、金属錫を非還元性雰囲気中でも可能な限り低温で被覆されるべき表面との反応に確実に利用できるようにするために加えられる。この錫の粒径は１～５ミクロンであるのが好ましく、この粒径で、錫金属で被覆されるべき表面に対する被覆性を優れたものにすることができる。非還元性の条件は、ペイントの乾燥中及びパイプ接合部の溶接中に生じる可能性がある。金属錫の存在は、被膜の一部が完全に還元されていないときでも、錫金属が存在して確実に反応を起こし、所望とされるスタニド層を生成させるようにする。

溶媒は無毒性で、しかも所望とされるときにペイントを噴霧可能かつ展開可能となすのに効果的なものであるべきである。溶媒は、また、速やかに蒸発すべきであり、かつ水素分解性の錫化合物に対して溶媒相容性を有すべきである。イソプロピルアルコールが最も好ましいが、一方ヘキサン及びペンタンも、必要ならば、有益である。アセトンは、しかし、有機錫化合物を沈澱させる傾向がある。

１つの態様では、錫テン－セム（Tin Ten－Cem）（オクタン酸中のオクタン酸第一錫又はネオデカン酸中のネオデカン酸第一錫）20％、酸化第二錫、錫金属粉末及びイソプロピルアルコールより成る錫ペイントを使用することができる。

この錫ペイントは多くの方法で適用することができる。例えば、反応器系の炉管に個々に又はモジュールとして塗布することができる。本発明によるリホーミング用反応器系は適当な幅、長さ及び高さ（例えば、長さ約10フィート、幅約４フィート及び高さ約40フィート）を有する炉管モジュールを色々な数（例えば、約24個の炉管モジュール）で含んでいることができる。典型的には、各モジュールは適当な直径、好ましくは直径約２フィートの２個のヘッダーを含み、それらヘッダーは約４～10本の、適当な長さ（例えば、約42フィート）を持つＵ字管により接続されている。従って、塗布されるべきモノマーの全表面積は大幅に変わり得、例えば、１つの態様では、それは約16,500ft^2であることができる。

管個々にではなくモジュールにペイントを塗布するのは、少なくとも４つの点で有利である。即ち、（ｉ）モジュールの構成部品は、通常、製造中に極めて高い温度で熱処理されているので、個々に管ではなくモジュールにペイントを塗布することで、錫ペイントの熱破壊が避けられ；（ii）モジュールに塗布することで、管を個々に塗布するより速く、し

かも経費が安くなる可能性があり；（iii）モジュールに塗布することで、製造中にそのスケジュールがより効率的に進み；そして（iv）モジュールの塗布は溶接部の塗布も可能にする。
しかし、モジュールにペイントを塗布するのは、管に個々にペイントを塗布する場合のようには、管を完全にペイントで被覆することはできないだろう。被覆が不十分であるときは、管を個々に被覆することができる。
ペイントは管及びヘッダーに噴霧するのが好ましい。管及びヘッダーが完全に被覆されるように十分なペイントが適用されるべきである。モジュールに噴霧した後、モジュールを約24時間放置、乾燥し、続いて加熱された窒素のゆっくりした流れ（例えば、約150°F（66℃）で約24時間）を適用すべきである。その後、ペイントの第二の被覆を施し、そしてまた上記の方法で乾燥するのが好ましい。ペイントを適用した後、モジュールは小さい窒素圧の下に保持して置くのが好ましいが、その場合設置前に約200°F（93℃）を越える温度に暴露することも、水添試験中を除けば水に暴露することもすべきでない。
鉄保有反応性ペイントも本発明で有用である。このような鉄保有反応性ペイントは、鉄が重量でFe/Snの1/3までの量で加えられている種々の錫化合物を含有しているのが好ましい。
鉄の添加は、例えば、Fe_2O_3の形で行うことができる。錫含有ペイントに対する鉄の添加により注目すべき利点がもたらされる。即ち、特に、（ｉ）鉄はペイントの反応を促進して鉄スタニドを形成し、それによってフラックスとして作用するようになる；（ii）鉄はスタニド層中のニッケル濃度を下げ、それによってコーキングに対して一層良好な保護を与える；及び（iii）鉄は、たとえ下にある表面が十分に反応しなくても、鉄スタニドの抗コーキング保護を生むペイントをもたらす。
低硫黄反応器系における浸炭、コーキング及び金属ダスチングを防ぐ更にもう１つの手段は、反応器系に含まれるクロムに富む鋼に金属の被膜又はクラッドを適用することから成る。これらの金属被膜又はクラッドは錫、アンチモン、ビスマス、ゲルマニウム、インジウム、セレン、テルル又は砒素から成ることができる。錫が特に好ましい。これらの被膜又はクラッドは、電気メッキ、蒸着、及び溶融金属浴中でのクロムリッチ鋼のソーキングを含めて色々な方法で適用することができる。
浸炭、コーキング及び金属ダスチングが特に問題となる反応器系においては、事実上錫の層を有するクロムリッチで、かつニッケルを含有する鋼の被膜が二重保護層を作ることが見いだされた。その結果、浸炭、コーキング及び金属ダスチングに抵抗性のクロムリッチの内層と、同様に浸炭、コーキング及び金属ダスチングに抵抗性の錫の外層ができる。これは、錫被覆クロムリッチ鋼が約1200°F（649℃）のような典型的なリホーミング温度に暴露されるときに、それがその鋼と反応してニッケルリッチの鉄ニッケルスタニドを形成するために起こる。それによって、ニッケルは鋼の表面から優先的に浸出されて、後にクロムリッチ鋼の層が残る。場合によっては、ステンレス鋼から鉄ニッケルスタニド層を除去してクロムリッチ鋼の層を露出させることが望ましいだろう。
例えば、錫クラッドを304グレードのステンレス鋼に適用し、約1200°F（649℃）で加熱するときは、430グレードのステンレス鋼に匹敵する、クロムを約17％含有し、ニッケルを実質的に含有しないクロムリッチの鋼層が得られることが見いだされた。
クロムリッチ鋼に錫金属の被膜又はクラッドを適用するときは、浸炭、コーキング及び金属ダスチングに対して所望とされる抵抗性を達成するために、その金属被膜又はクラッドの厚さを変えることが望ましいだろう。これは、例えばクロムリッチ鋼を溶融錫浴中でソーキングする時間の量を調整することによって行うことができる。このことは、また、得られるクロムリッチ鋼層の厚さにも影響を及ぼすことになる。また、操作温度を変え、或いは生成するクロムリッチ鋼層中のクロム濃度を制御するために、被覆されるそのクロムリッチ鋼の組成を変えることも望ましいだろう。
加えて、薄い酸化物の被膜、好ましくはCr_2O_3のようなクロム酸化物の薄い被膜の適用を含む後処理法により、錫被覆鋼を浸炭、金属ダスチング及びコーキングから更に保護し得ることが見いだされた。この被膜は数μｍ程度の薄さである。このようなクロム酸化物の

適用で、低硫黄のリホーミング条件下でアルミニウムも、更にはアロナイズド（Alonized）鋼のような錫被覆鋼も保護される。
このクロム酸化物層は、クロム酸塩又は重クロム酸塩のペイントの適用、続いて還元プロセスの適用；有機クロム化合物による蒸気処理；又はクロム金属メッキの適用、続いて得られるクロムメッキ鋼の酸化を含めて色々な方法で適用することができる。
低硫黄のリホーミング条件に実質的な時間付された錫電気メッキ鋼を調べると、クロム酸化物層がスタニド層の表面に又はスタニド層の下に生成されると、クロム酸化物層はスタニド層を分解させず、その鋼を浸炭、コーキング及び金属ダスチングに対して更に抵抗性とするようであることが示された。従って、錫又はアルミニウム被覆鋼のどちらかにクロム酸化物層を適用すると、低硫黄のリホーミング条件下で浸炭及びコーキングに対して更に抵抗性である鋼が得られる。この後処理法には、低硫黄のリホーミング条件に長期間暴露された後で修復が必要になっている錫又はアルミニウム被覆鋼を処理するという特定の用途がある。
理論で縛られることを望むものではないが、本発明に対する色々な材料の適合性は、浸炭性雰囲気に対するそれら材料の応答性に従って選択、分類することができると考えられる。例えば、鉄、コバルト及びニッケルは比較的不安定な炭化物を形成し、これは引き続き浸炭され、コークスを形成し、そして粉塵となる。クロム、ニオブ、バナジウム、タングステン、モリブデン、タンタル及びジルコニウムのような元素は浸炭、コーキング及びダスチングに一層抵抗性である安定な炭化物を形成する。錫、アンチモン及びビスマスのような元素は炭化物又はコークスを形成しない。かくして、これらの化合物はリホーミング条件下で鉄、ニッケル及び銅等の多くの金属と安定な化合物を形成することができる。スタニド類、アンチモニド類及びビスマシド類、並びに鉛、水銀、砒素、ゲルマニウム、インジウム、テルル、セレン、タリウム、硫黄及び酸素の化合物も抵抗性である。材料の最後のカテゴリーには、銀、銅、金、白金、並びにシリカ及びアルミナのような耐火性の酸化物が含まれる。これらの材料は抵抗性で、炭化物を形成しないか、又は浸炭性環境中、リホーミング条件下で他の金属と反応しない。
本発明の反応器系の色々な区域（例えば、炉の色々な区域）は高範囲の温度に暴露される可能性があるので、材料の選択と被膜の厚さは、最高温度を受ける反応器系のそのような領域でより良好な耐浸炭性が利用されるように段階付けすることができる。いずれにしても、耐浸炭性被膜は、反応器系に存在する金属酸化物が全保護被膜を消費しないそのような量で使用されるべきである。酸化された表面に何等かの残留酸化物が固着されているのが好ましい。本明細書で用いられている“固着されている”とは、酸化物が、コーキングに関して極めて反応性であり、下の鋼を浸炭及び点蝕により汚染することがある微細な多孔質のFe、Ni金属等を形成しない、そのような、酸化された金属を覆って耐浸炭性塗料の被膜を適用することを意味する。
材料の選択に関し、酸化された、鉄、ニッケル及びコバルトのような第VIII族金属の表面は、コーキングと浸炭に関してそれらの酸化されていない金属表面より更に活性であることが発見された。例えば、347ステンレス鋼の空気焙焼試料は同じ鋼の非酸化試料より著しく活性であることが見いだされた。これは酸化された鋼が再還元され、非常に微小な鉄及び／又はニッケル金属の粒子を生成させることによると考えられる。このような金属は浸炭とコーキングに対して特に活性である。従って、これらの材料を、接触リホーミングで一般に使用されるもののような酸化再生プロセスにおいては、可能な限り避けることが望ましい。しかし、錫で被覆された、空気焙焼300シリーズステンレス鋼は、コーキングと浸炭に対して同じ300シリーズの錫被覆ステンレス鋼の非焙焼試料と同様の抵抗性を与え得ることが見いだされている。
更に、酸化は触媒の硫黄感受性に心配がない系での問題であって、硫黄がその金属表面を不動態化するために用いられることは分かるだろう。このような系で硫黄レベルが不十分になっていれば、金属表面に形成されている金属硫化物は全て酸化、還元後に、微粒状の金属に還元される。この金属はコーキングと浸炭に関して極めて反応性であると思われる。潜在的には、これはこのような冶金学的処理法の破局的な不成功をもたらすか、重大な

コーキングの事象を引き起こし得る。
前記のように、コークス球内部の発熱脱メタン化反応が局所化した熱領域をもたらす場合、触媒床には過度に高い温度が生じ得る。これらの熱スポットも常用のリホーミング反応器系（化学的及び石油化学的処理の他の領域にも）に問題を提起する。
例えば、リホーマーの中央パイプのスクリーンは局所的に摩滅して行き、穴があり、最後には触媒をマイグレートさせることが観察されている。常用のリホーミング法では、コークス球内部でのその形成、燃焼中の温度は、明らかに、プロセス硫黄がコーキング、浸炭及びダスチングを無力化する能力を押さえてしまうほど十分に高い。金属スクリーンは、従って、浸炭され、再生中の粒子間酸化（一種の腐食）による摩滅に対して一層敏感である。スクリーンの開口は拡大し、穴ができるのである。
しかして、本発明の教示は常用のリホーミングのみならず、化学的及び石油化学的処理の他の領域にも適用可能である。例えば、前記のメッキ、クラッド及び被膜は、過度の穴の生成と触媒のマイグレーションを避けるために、中央パイプのスクリーンの製造で使用することができる。加えて、本発明の教示は浸炭、コーキング及び金属ダスチングを被る炉管、例えばコークス炉の炉管に応用可能である。
更に、本明細書で説明されている技術は、過度に高い温度での浸炭、コーキング及び金属ダスチングを制御するのにも利用することができるから、これら技術は約1400（760℃）～約1700°F（927℃）で作動するクラッキング炉でも利用することができる。例えば、このような温度で作動するクラッキング炉で起こる鋼の劣化は色々な金属被膜の適用で制御することができる。これらの金属被膜は溶融、電気メッキ及び塗装によって適用することができる。塗装が特に好ましい。
例えば、鉄保有鋼に適用されるアンチモンの被膜は、これらの鋼を記載したクラッキング条件下での浸炭、コーキング及び金属ダスチングから保護する。事実、鉄保有鋼に適用されるアンチモンペイントは、1600°F（871℃）において浸炭、コーキング及び金属ダスチングに対して保護を与える。
ニッケルに富む鋼合金（例えば、インコネル600）に適用されるビスマスの被膜は、クラッキング条件下で浸炭、コーキング及び金属ダスチングに対してこのような鋼を保護することができる。このことは1600°F（871℃）までの温度で証明されている。
ビスマス被膜は、また、鉄保有鋼にも適用することができ、クラッキング条件下で浸炭、金属ダスチング及びコーキングに対して保護を与える。また、ビスマス、アンチモン及び／又は錫の組み合わせから成る金属被膜も使用することができる。
再び低硫黄リホーミングに目を向けると、本発明に従って発見された問題に対処するために他の技術も利用することができる。これら他の技術は、反応器系に対して適切な材料を選択することと併せて使用することができるか、又はそれらを単独で使用することができる。これら追加の技術の内では、リホーミングプロセス時の非硫黄、抗浸炭、抗コーキング剤の添加が好ましい。これら試剤は処理中に連続添加し、炭化水素と接触する反応器系のそれら表面と相互作用するように機能させることもできるし、或いはそれらを反応器系に予備処理として適用することもできる。
理論で縛られることを望むものではないが、これら試剤は分解と表面攻撃により反応器系の表面と相互作用して、鉄及び／又はニッケルの金属間化合物、例えばスタニド類、アンチモニド類、ビスマシド類、プランバイド（plumbide）類、アルセニド（arsenide）類等を形成すると考えられる。このような金属間化合物は浸炭、コーキング及びダスチングに対して抵抗性であり、下層の金属を保護することができる。
金属間化合物は、また、金属を不動態化するのにH_2Sが用いられる系で形成される金属硫化物より安定であると考えられる。これらの化合物は金属硫化物であるので、水素により還元されない。その結果、それら化合物は金属硫化物より系をそのままにして置く可能性が少ない。従って、供給原料と共に浸炭抑制剤を連続添加することを最少限に抑えることができる。
好ましい非硫黄、抗浸炭、抗コーキング剤として有機錫化合物、有機アンチモン化合物、有機ビスマス化合物、有機砒素化合物及び有機鉛化合物のような有機金属化合物が挙げら

れる。適している有機鉛化合物にはテトラエチル鉛とテトラメチル鉛がある。テトラブチル錫及び水素化トリメチル錫のような有機錫化合物が特に好ましい。
追加の特定の有機金属化合物に、ネオデカン酸ビスマス、オクタン酸クロム、ナフテン酸コバルト、カルボン酸マンガン、ネオデカン酸パラジウム、ネオデカン酸銀、テトラブチルゲルマニウム、トリブチルアンチモン、トリフェニルアンチモン、トリフェニルアルシン及びオクタン酸ジルコニウムがある。
これら抑制剤を反応器系に添加する方法と場所は重要ではなく、それは主として特定のプロセス設計特性に依存する。例えば、それらは供給原料と共に連続的に又は不連続的に添加することができる。
しかし、これら抑制剤の供給原料に対する添加は、それら抑制剤が反応器系の初めの部分に蓄積する傾向があるので、好ましくない。この蓄積は系の他の領域に十分な保護を与えないだろう。
これら抑制剤は建造の前に、運転開始の前に、又は現場（即ち、現にある系）で被膜として与えるのが好ましい。もし、現場で加えるならば、それは触媒の再生後に行うのがよいだろう。非常に薄い被膜を適用することができる。例えば、有機錫化合物を使用するときは、0.1ミクロン程度の薄い鉄スタニド被膜が有効であると考えられる。
これら抑制剤を現存する若しくは新規な反応器の表面に、又は新規な若しくは現存する炉管に被覆する好ましい方法は、水素雰囲気中、約900°F（482℃）の温度で有機金属化合物を分解させる方法である。有機錫化合物については、例えば、これにより管表面に反応性の金属錫が生成する。これらの温度で錫は管表面の金属と更に反応して金属を不動態化する。
最適の被覆温度は個々の有機金属化合物、又は、もし合金が所望とされるならば化合物の混合物に依存する。一般的には、過剰の有機金属被覆剤は、これを霧の状態で系全体にくまなく搬送するように、高水素流量で管に律動的に送ることができる。その流量は、次いで、被覆用金属の霧をして、炉管又は反応器表面を被覆し、それらと反応できるようにするために、少なくすることができる。別法として、有機金属化合物を還元性雰囲気中で分解し、管又は反応器の熱い壁と反応する蒸気として導入することができる。
前記のように、浸炭、金属ダスチング及びコーキングを受け易いリホーミング反応器系は、分解性の有機金属錫化合物を含有する分解性塗料を、反応器系の浸炭を最も受け易い区域に適用することによって処理することができる。このような方法は温度制御された炉において特に有効に働く。
ただし、そのような制御は常になされている訳ではない。有機金属化合物が分解し、沈着物を形成し得る反応器系、特に炉管に“熱スポット”が生ずるのである。従って、本発明のもう１つの面は、温度が精密に制御されておらず、高温の熱スポットの区域を有するリホーミング反応器系に、そのような沈着を避ける方法に関する。
このような方法は、反応器系全体を水素ガスの熱い流れを用いて750～1150°F（399～621℃）、好ましくは900～1100°F（482～593℃）、最も好ましくは約1050°F（566℃）の温度に予熱することを含む。予熱後、気化された有機金属錫化合物と水素ガスを含有する400～800°F（204～427℃）、好ましくは500～700°F（260～371℃）、最も好ましくは約550°F（288℃）の温度のより冷たいガス流を、予熱された反応器系に導入する。このガス混合物は上流へ導入され、反応器系全体にくまなく伝わる分解“波”を提供することができる。本質的には、この方法は、熱水素ガスが、そのより冷たい有機金属ガスが反応器系全体に波として伝わって行くことにつれてその有機金属ガスを分解させる均一に加熱された表面をもたらすことが理由となって、その機能を果たす。有機金属錫化合物を含有するより冷たいガスは熱い表面で分解し、その表面を被覆する。有機金属錫の蒸気は波として動き続け、反応器系の下流のより熱い表面を処理する。これによって、反応器系全体が有機金属錫化合物の均一な被膜を有することができる。また、反応器系全体が有機金属錫化合物で確実、均一に被覆されるようにするために、これらの熱－冷温度サイクルを数回行うことが望ましいだろう。
リホーミング反応器系を本発明に従って運転するとき、ナフサは改質されて芳香族化合物

を生成する。ナフサ供給原料は、好ましくは約70～450°F（21～232℃）、更に好ましくは約100～350°F（38～177℃）の範囲で沸騰する軽質の炭化水素である。このナフサ供給原料は脂肪族、即ちパラフィン系の炭化水素を含有している。これらの脂肪族化合物は、少なくとも一部は、リホーミング反応域で芳香族化合物に転化される。

本発明の“低硫黄”系では、供給原料の硫黄含量は100ppm未満であるのが好ましく、50ppm未満であるのが更に好ましい。大気孔のゼオライト触媒を用いる場合、供給原料の硫黄含量は100ppb未満であるのが好ましく、50ppb未満が更に好ましく、10ppb未満がそれ以上に好ましく、そして5ppb未満が更にそれ以上に好ましい。必要ならば、小過剰の硫黄を除去するために硫黄吸収装置を用いてもよい。

リホーミングの好ましいプロセス条件には、700～1050°F（371～566℃）、更に好ましくは850～1025°F（459～552℃）の温度;0～400psig、更に好ましい15～150psigの圧力；リホーミング反応域に送られる供給原料について0.1～20、更に好ましくは0.5～10という炭化水素に対する水素のモル比をもたらすのに十分な再循環水素流量；及び0.1～10、更に好ましくは0.5～５というリホーミング触媒上を流れる炭化水素供給原料についての時間当たりの液体空間速度が含まれる。これらの温度において、錫は酸化された金属と反応して金属中の酸素を錫で置換する。

この適当なリホーマー温度を達成するためには、炉管を高温に加熱することがしばしば必要になる。これらの温度は、しばしば、600～1800°F、通常は850～1250°F（459～677℃）の範囲であることができ、そして更に多くの場合900～1200°F（482～649℃）の範囲であることができる。

前記のように、低硫黄系における浸炭、コーキング及び金属ダスチングの問題は反応器系の過度に高い局所化したプロセス温度に関連することが見いだされており、そしてこれら問題は反応器系の特に高い温度が特徴である炉管において特に深刻である。硫黄が高レベルで存在する常用のリホーミング技術では、運転終期で1175°F（635℃）までの炉管スキン温度が一般的である。しかし、それでも過度の浸炭、コーキング及び金属ダスチングは観察されなかった。低硫黄系においては、しかし、CrMo鋼では950°F（510℃）以上の温度で、ステンレス鋼では1025°F（552℃）以上の温度で過度の、急速な浸炭、コーキング及び金属ダスチングが起ることが発見された。

従って、本発明のもう１つの面は、リホーミング系の炉管、移送ライン及び／又は反応器の内側金属表面の温度を前記のレベルより低い温度に下げることである。例えば、温度は、熱電対を反応器系の色々な場所に取り付け、使用してモニターすることができる。炉管の場合、熱電対はその外壁、好ましくは炉の最も高温の点（通常は、炉の出口付近）に取り付けることができる。必要なときは、温度を所望レベルに保持するために、プロセスの作動時に調整することができる。

系の表面が所望とされない程の高温に暴露されることを同様に少なくする他の方法がある。例えば、複数の伝熱区域を、温度が通常最高である最終段階に抵抗性（かつ、通常は更にコストが高い）管材料と共に採用することができる。

更に、リホーミング系の反応器間に過熱された水素を加えることもできる。また、より多量の触媒を仕込む方法も使用することができる。しかして、触媒は更に頻繁に再生することができる。触媒再生の場合、それは、触媒を最後の床から抜き取り、再生し、そして第一の床に仕込む移動床法を用いて遂行するのが最良である。

浸炭と金属ダスチングは、また、ある種特定の他の新規な装置の配置とプロセス条件を用いることにより、本発明の低硫黄リホーミング反応器系で最少限に抑えることができる。例えば、反応器系は段階的に企画、対応したヒーター及び／又は管を用いて作ることができる。言い換えると、反応器系中の最も極端な温度条件に付されるヒーターと管は、リホーミング用反応器系の建造に通常用いられる材料、即ち前記のような材料より耐浸炭性が大きい材料から作ることができる。極限温度に付されないヒーター又は管は引き続き常用の材料から作ることができる。

反応器系でこのような段階的企画、設計を採用することによって、低硫黄のリホーミング条件下で浸炭と金属ダスチングに対して十分に抵抗性である反応器系をなお提供しつつ、

系の総合コストを低減することが可能である（耐浸炭性材料は、一般に、常用材料より高価であるから）。更に、このことによって、現存するリホーミング用反応器系を低硫黄の作動条件下で浸炭及び金属ダスチングに対して抵抗性とすべく、その反応器系の適合性の復活がし易くなるだろう。段階的企画、設計により置換又は修正が必要になる反応器系の部分はより小さいだろうからである。

反応器系は、また、少なくとも１つの高温域と１つの低温域と言う少なくとも２つの温度域を用いて運転することができる。この方法は、金属ダスチングにはダスチングが最大である温度と最低である温度があり、それら温度より高い温度及び低い温度ではダスチングは最少限に抑えられると言う観察結果に基づく。従って、“より高い”温度とは、温度がリホーミング用反応器系で通常使用される温度よりも高く、かつダスチングにとって最高の温度よりも高いことを意味する。“より低い”温度とは、温度がリホーミングプロセスが通常実施される、ダスチングが問題になる温度より下になる温度または略その温度であることを意味する。

異なる温度域にある反応器系の部分、部分を作動させることは、反応器系のより少ない部分が金属ダスチングを促す温度にあることになるので、金属ダスチングを減少させるはずである。また、このような設計の他の利点として、反応器系のより高温での作動が部分、部分でなされることから、伝熱係数と装置サイズの縮小能とが改善されることが挙げられる。しかし、金属ダスチングを促すレベルより低い及び高いレベルにある反応器系の作動部分は最少限であると思われ、従って金属ダスチングが起こる温度範囲は完全には回避されない。これは、リホーミング用反応器系の日毎の運転中に起こる温度の変動、特に系の運転停止と開始の際の温度変動、運転を反復しているときの温度変動、及びプロセス流体が反応器系中で加熱されるときに起こる温度変動の故に不可避である。

金属ダスチングを最少限に抑えるもう１つの方法は、過熱された（例えば、水素のような）原材料を用いて系に熱を与え、それによって炭化水素を炉壁を通して加熱する必要を最少限に抑える方法に関する。

プロセスの設計法に関する更にもう１つの方法は、より大きな管直径及び／又はより高い管中速度を持つ以前から存在するリホーミング用反応器系を提供することである。より大きな管直径及び／又はより高い管中速度を用いると、反応器系中の加熱用表面の炭化水素に対する暴露が最少限に抑えられる。

前記のように、接触リホーミングは石油工業では周知であり、それには芳香族化合物を生成させることによってオクタン価の等級を高めるナフサ留分の処理が含まれる。リホーミング操作中に起こるこれらのより重要な炭化水素の反応には、シクロヘキサン類の芳香族化合物への脱水素反応、アルキルシクロペンタン類の芳香族化合物への脱水素異性化反応及び非環式炭化水素の芳香族化合物への脱水素環化反応が含まれる。加えて、アルキルベンゼン類の脱アルキル化反応、パラフィンの異性化反応、及び軽質のガス状炭化水素、例えばメタン、エタン、プロパン及びブタンを生成させる水添分解反応を含めて、多数の他の反応も起こる。ここで、水添分解反応はガソリンの沸点を持つ生成物と水素の収率を下げるので、リホーミング中は最少限に抑えるべきものである。しかして、本明細書中で使用されている“リホーミング”とは、芳香族化合物に富んだ生成物（即ち、芳香族化合物の含量が供給原料のそれより高くなっている生成物）を提供するために、１種又は２種以上の芳香族化合物を生成させる反応を用いることにより炭化水素供給原料を処理することを意味する。

本発明は主として接触リホーミングに関するが、一般的には、低硫黄の条件下における色々な炭化水素供給原料からの芳香族炭化水素の製造に有用である。即ち、接触リホーミングは、典型的には、ナフサの転化を指すが、芳香族化合物に富んだ生成物を提供するために他の供給原料も同様に処理することができる。従って、ナフサの転化が１つの好ましい態様ではあるが、本発明はパラフィン系炭化水素、オレフィン系炭化水素、アセチレン系炭化水素、環式のパラフィン系炭化水素、環式のオレフィン系炭化水素及びそれらの混合物のような種々の供給原料、特に飽和炭化水素の転化又は芳香族化にも有用である。

パラフィン系炭化水素の例は、ｎ－ヘキサン、メチルペンタン、ｎ－ヘプタン、メチルヘ

キサン、ジメチルペンタン及びｎ－オクタンのような６～10個の炭素原子を有するものである。アセチレン系炭化水素の例は、ヘキシン、ヘプチン及びオクチンのような６～10個の炭素原子を有するものである。環式のパラフィン系炭化水素は、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン及びジメチルシクロヘキサンのような６～10個の炭素原子を有するものである。環式のオレフィン系炭化水素の典型的な例は、メチルシクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン及びジメチルシクロヘキセンのような６～10個の炭素原子を有するものである。

本発明は、また、種々の異なるリホーミング触媒を用いる、低硫黄条件下でのリホーミングにも有用である。このような触媒には、限定するわけではないが、耐火性の無機酸化物に担持された第VIII族貴金属、例えばアルミナ担持白金、アルミナ担持Pt/Sn及びアルミナ担持Pt/Re;ゼオライトに担持された第VIII族貴金属、例えばＬ－ゼオライト、ZSM－５、シリカライト（silicalite）及びベーターゼオライトのようなゼオライトに担持されたPt、Pt/Sn及びPt/Re;並びにアルカリ金属及びアルカリ土類金属交換Ｌ－ゼオライトに担持された第VIII族貴金属がある。

本発明の１つの好ましい態様は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含み、かつ１種又は２種以上の第VIII族金属が添入されている大気孔のゼオライト触媒の使用を含む。このような触媒をナフサ供給原料のリホーミングに使用する態様が最も好ましい。

“大気孔のゼオライト”なる用語は有効孔径が６～15オングストロームのゼオライトを一般に指す。本発明で有用な好ましい大気孔の結晶性ゼオライトには、タイプＬのゼオライト、ゼオライトＸ、ゼオライトＹ及びフォージャサイト（faujasite）が包含される。これらゼオライトは７～９オングストロームオーダーの見掛け孔寸法を有する。ゼオライトがタイプＬのゼオライトであるのが最も好ましい。

タイプＬゼオライトの、酸化物のモル比として表される組成は次式：

（0.9～1.3）$M_{2/n}O:Al_2O_3$（5.2～6.9）$SiO_2:yH_2O$

で表すことができる。上記の式において、Ｍはカチオンを表し、ｎはＭの原子価を表し、そしてｙは０から約９の任意の値であることができる。ゼオライトＬ、そのＸ線回折像、その性質及びその製造法は、例えば米国特許第3,216,789号明細書に詳しく記載されており、その内容を本明細書で引用、参照するものとする。実際の式はその結晶構造を変更することなく変えることができる。例えば、珪素対アルミニウム（Si/Al）のモル比は1.0から3.5まで変えることができる。

ゼオライトＹの酸化物のモル比として表される化学式は

（0.7～1.1）$Na_2O:Al_2O_3:xSiO_2:yH_2O$

と書くことができる。上記の式において、ｘは３より大で、約６までの値である。ｙは約９までの値であることができる。ゼオライトＹは同定に上記の式を用いることができる特性Ｘ線粉末回折像を有する。ゼオライトＹは米国特許第3,130,007号明細書により詳細に記載されており、その内容を本明細書で引用、参照するものとする。

ゼオライトＸは式：

（0.7～1.1）$M_{2/n}O:Al_2O_3:$（2.0～3.0）$SiO_2:yH_2O$

で表すことができる合成の結晶性ゼオライト分子篩である。上記の式において、Ｍは金属、特にアルカリ金属又はアルカリ土類金属を表し、ｎはＭの原子価であり、そしてｙはＭが何であるかに、及びこの結晶性ゼオライトの水和度に依存して約８までの任意の値を有することができる。ゼオライトＸ、そのＸ線回折像、その性質及びその製造法は米国特許第2,882,244号明細書に詳しく記載されており、その内容を本明細書で引用、参照するものとする。

大気孔ゼオライトにはアルカリ金属及びアルカリ土類金属が存在しているのが好ましい。そのアルカリ土類金属はバリウム、ストロンチウム又はカルシウムのいずれかであることができるが、好ましくはバリウムである。アルカリ土類金属は合成、含浸又はイオン交換でゼオライトに組み込むことができる。バリウムは酸性度が幾らか小さい触媒をもたらすので、他のアルカリ土類金属より好ましい。強い酸性度はひび割れを促進し、選択性を低下させるので、触媒には望ましくない。

もう１つの態様において、アルカリ金属の少なくとも一部は、ゼオライトの公知のイオン交換法を用いてバリウムと交換することができる。これにはゼオライトを過剰のBa^{++}イオンを含有する溶液と接触させることが含まれる。この態様において、バリウムはゼオライトの0.1～35重量％を構成するのが好ましいだろう。

本発明で用いられる大気孔ゼオライト触媒には、１種又は２種以上の第VIII族金属、例えばニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム又は白金が添入される。好ましい第VIII族金属はイリジウム、及び特に白金である。これらの金属は脱水素環化反応に対して一層選択性であり、また脱水素環化反応の条件下で他の第VIII族金属よりも安定である。白金が使用される場合、触媒中の好ましい白金の重量百分率は0.1～５％である。

第VIII族金属は大気孔ゼオライトに合成、含浸、又は適切な塩の水溶液中での交換で導入される。ゼオライトに２種の第VIII族金属を導入することが望まれるとき、その導入操作は同時に行ってもよいし、或いは逐次的に行ってもよい。

本発明について更に完全な理解を得るために、本発明のある種特定の面を例証している次の実施例について説明する。しかし、本発明はここに述べられる具体的な細部にはいかなる意味でも限定されないことを理解すべきである。

実施例

精製用反応器及び炉系の建造中に空気中で鋼に適用される高温応力解放操作で、酸化物のスケールが生成し得る。このような酸化物のスケールは浸炭性環境中で反応性である。次のパラグラフは典型的な酸化処理（空気中、1650°F（899℃）で１時間又は２時間）で生成するスケールを調べるものである。即ち、これらのスケールは浸炭性環境中でどのように挙動するか；及びこのスケールは保護錫ペイントの直接的適用に対してどのように応答するかを調べるものである。

調べた材料は電気炉で空気中、1650°F（899℃）において１時間熱処理して調製したタイプ347ステンレス鋼の試料であった。これら試料を電気炉と火炎燃焼炉（flame－fired furnace）の両炉において、空気中で最大２時間30分まで処理した。これらの材料をその酸化された状態で調製されたまま調べた。追加の試料を卓上浸炭化装置で850～1200°F（454～649℃）の温度において数時間から１週間の色々な期間にわたり浸炭性条件に暴露した。他の試料には保護錫ペイントを塗布し、硬化させ（還元し）、そして調べた。他の保護された試料を1150°F（621℃）において最大２週間まで浸炭性条件に暴露した。

記載岩石学的鏡検法で分析すると、空気中において高温で生成する酸化物のスケールは厚く、複雑であり得ることが明らかになった。それらは、一般に、３層より成る。その最外層はヘパタイト－Fe_2O_3であり；中間層はマグネタイト－Fe_3O_4であり；最内層はフェロクロマイト－$FeCr_2O_4$である。マグネタイトはクロムを若干含有していることがある。クロマイト層は細かい、ニッケルに富む金属混在物を含有していることがある。浸炭性環境中では、これら酸化物は、大部分、極めて反応性でかつ850°F（454℃）程度の低温でコークス化する微粒、多孔質の鉄金属沈着物に還元されていく。この理由から、酸化された表面は重大なコーキング問題をもたらす可能性がある。

例えば錫ペイントの保護被膜は酸化された鋼表面に直接適用することができる。この錫は酸化物スケール中の鉄と反応して、酸化クロム上に、例えば鉄スタニドのコークス抑制層を形成する。もし、そのスケールが錫を完全に消費するほど厚くなければ、残っている錫は酸化クロム層に侵入して鋼表面と反応する。

次のパラグラフは酸化性及び／又は浸炭性雰囲気に暴露された347ステンレス鋼の試料を調べたときに観察された色々な結果を説明するものである。これらの観察結果を図１～30で更に例証する。上記の及び他の観察結果を以下で説明する。

空気中で1650°F（899℃）において１時間熱処理された347ステンレス鋼の炉管を記載岩石学的鏡検法で調べるのに適した小片に切断した。新しい試料を、記載岩石学的に、そして走査電子顕微鏡で調べるためにエポキシ樹脂の中に配し、研削し、そして磨き仕上げをした。

追加の試料を卓上浸炭化装置で、水素中プロパン７％中のトルエン約１％の雰囲気中で、

1000°F（538℃）、1025°F（552℃）、1050°F（566℃）、1150°F（621℃）及び1200°F（649℃）において色々な期間試験した。これらの試料を次ぎに記載岩石学的鏡検法による分析用に調製した。

もう１つの試料を錫ペイントを用いて錫－不動態化した。このペイントを一晩乾燥させた。この試料を次ぎに窒素中水素４％の雰囲気において200°F（93℃）／時で950°F（510℃）まで昇温、加熱し、20時間保持した。この試料を次ぎに浸炭性雰囲気に1150°F（621℃）において２週間暴露した。１週間後にこの浸炭試験をしばらく中断して試料を調べた。

前記の新しい熱処理鋼の記載岩石学的鏡検法による分析で、空気暴露表面には厚さが均一な薄い（５μｍ）、接着性の酸化物スケールが存在していることが明らかになった（図１）。高倍率では、薄い内層とフェロクロマイトの散在する結晶、及びマグネタイトのより厚い外層より成る混合組織のスケールが示されている（図２）。この酸化物のスケールは鋼表面に粒界に沿って浅く侵入し、スキャロップ模様をもたらしていた。

SEM－EDX分析では、鋼表面はクロムが少なくなり、ニッケルが相対的に富んでいることが示された。従って、この組成は浸炭性環境中では酸化されていない標準のタイプ347ステンレス鋼の組成より一層反応性であろうと考えられる。

その鋼表面の組成の変更は、酸化物のスケールはクロムに富み、ニッケルが少なくなることを例証している。各層についてのCr、Fe及びNiの重量％を以下に述べる。

wt．％	内層酸化物 ($FeCr_2O_4$)	外層酸化物 (Fe_3O_4)
Cr、％	65．0	6．8
Fe	28．6	91．2
Ni	6．8	1．0

この酸化鋼の試料を浸炭性雰囲気中で1000°F（538℃）において５日間暴露した。試料はこの試験でコークス化しなかった。その酸化物スケールのマグネタイト層は多孔質、微粒の鉄金属に完全に変わっていた（図３及び４）。

酸化物スケールが浸炭性雰囲気中で細かい反応性金属に還元される傾向は図５で説明される。1150°F（621℃）で僅か５時間後に、酸化表面は著しくコークス化したのに対して、原料鋼は極く僅かした変色しなかった。

錫ペイントの被膜は、図６に示されるように、酸化表面を含めて全ての表面上の1150°F（621℃）で２週間のコーキングと浸炭に対して保護を与えた。

酸化表面における同様の激しいコーキングは、浸炭性雰囲気に1025°F（552℃）で25時間、及び1200°F（649℃）で２時間30分暴露されたそれぞれの試料にも観察された。

1200°F（649℃）で浸炭性雰囲気に暴露された試料の顕微鏡写真（図９）は、酸化鉄が完全に分解されたことを示すだけでなく、点蝕及び浸炭の攻撃が下にある鋼自体に対して局所的に行われたことも示している。これは酸化物スケール又は酸化物粒子の蓄積が、さもなければコーキングの問題がある抵抗性の鋼を汚染する可能性があることを示している。この試料の原料表面は単に変色しているだけであった。高倍率では、クロムリッチの酸化物がそのまま存在し、鋼に継続してある種の保護を与えることが示される（図10）。

図11及び12は、高倍率では、錫ペイントが酸化鋼表面及び原料鋼表面と還元工程でそれぞれどのように反応したかを示している。図11は酸化鉄層が錫と完全に反応して一連の鉄スタニド化合物を生成させたことを示している。フェロクロマイトの層と結晶がスタニドの下にそのまま存在している。スタニド層の上には幾らか過剰の錫が残っていた。フェロクロマイトのSEM－EDX分析は次の結果を与えた：

Cr、％	58.7
Fe	30.4
Ni	2.3
Nb	4.1

Mo	0.2
Sn	6.9

原料鋼表面には（図12）、厚さ約４μｍのスタニドの滑らかな連続層（２相）が生成していた。

このスタニドは酸化表面上の鋼を直接的には被覆していなかったので、酸化表面に対する保護錫ペイントの直接適用は実際的ではないだろうと思われていた。驚くべきことに、それが非常にうまくいったのである。更に驚くべきことには、浸炭性雰囲気中で1150°Ｆ（621℃）において２週間後に、そのスタニド層がフェロクロマイト層を通してマイグレートしてその下の鋼表面を攻撃し、その結果鋼の直上にスタニドの連続被膜が得られたのである（図13、15及び16）。フェロクロマイトは大部分エスコレート（Cr_2O_3）に還元された。この実験は、また、エスコレートとスタニドは共にコーキングを抑制することも示した。エスコレートのSEM－EDX分析は次の結果を与えた：

Cr、%	72.7
Fe	7.1
Ni	1.3
Nb	15.5
Mo	0.0
Sn	9.2

図14は、原料鋼表面に錫ペイントを直接適用すると、鋼上に滑らかな連続スタニド被膜ができることを示している。この被膜は、浸炭性雰囲気中で1150°Ｆ（621℃）において２週間後に厚さ約15μｍであった。異なる試料ではスタニド層の厚さは若干違うと予想された。しかし、この試料での厚さの変動は、大部分有効な錫とその下の鋼との反応度が色々であることの結果であると考えられる（図12と比較されたい）。

ガス燃焼炉で空気中において２時間30分熱処理された347ステンレス鋼製炉管の試料を、水素中７％のプロパン中、トルエン約１％の浸炭性雰囲気に1050°Ｆ（566℃）で３時間暴露した後に調べた。もう１つの試料は、一つの酸化表面とFe_2O_3を有する含鉄錫ペイントが塗布された４つの原料表面、及び錫のみのペイント－PM300A2－が塗布された他方の酸化表面を有するものであった。含鉄ペイントは50/50H_2N_2中で950°Ｆ（510℃）において還元されたものであった。錫のみのペイントは浸炭性雰囲気に対する暴露前は還元はされなかった。この試料を次に浸炭性雰囲気中で1150°Ｆ（621℃）において５日間処理した。

図17及び18は、この熱処理で前の処理より厚い、更に複雑な酸化物のスケールが生成したことを示している。スケールの厚さは平均約40μｍであった。これはヘマタイト－Fe_2O_3の外層；マグネタイト－Fe_3O_4の中間層；細かい（＜１μｍの粒子）ニッケルリッチの金属を有するフェロクロマイト・ショットの内層；及び純フェロクロマイトの薄い最内層より成るものであった。フェロクロマイト層中の金属粒子の雲状のものは

ブェスタイト（wüstite）

タイプの相の低温分解の結果であると考えられる。この試料においては、鋼表面におけるクロムが少なくなり、ニッケルに富むようになった区域は、酸化試料に関して認められたようには、検出されなかった。これら酸化物のSEM－EDX分析の結果は次に示される通りであった：

wt.%	フェロクロマイト	マグネタイト	ヘマタイト
Cr	48.2	1.2	0.5
Fe	44.7	98.6	99.8
Ni	5.9	0.2	0.0
Nb	0.8	0.0	0.0
Mo	0.9	0.5	0.0

酸化表面は1050°F（566℃）でたった３時間後に著しくコークス化した（図19）。隣接する原料表面にも少しコーキングが起こった。驚くべきことに、しかしながら、錫ペイントは1150°F（621℃）で５日後もコーキングと浸炭に対してほとんど完全な保護を与えた（図20）。

図20の試料の下側は錫のみのペイントが塗布されたものであった。顕微鏡写真（図21）は得られたスタニドがフェロクロマイト層を効果的に被覆し、脈のような筋を作り、反応性のニッケルリッチの金属粒子を封鎖し、下にある鋼を保護していたことを示している。

図20の試料はその上側に微粉状Fe_2O_3を５％含有する色々な含鉄錫ペイントが塗布されていたものである。予想外にも、若干の微粒酸化鉄の存在はペイント中の錫とステンレス鋼との反応を助け、スタニドのより厚い被膜を生成させることが観察された。

図22はスタニドがフェロクロマイトの大部分を効果的に被覆していたことを示す。しかし、スタニド被膜は局所的に破れ、下にあるフェロクロマイトと鋼を浸炭性雰囲気に暴露させていた。これらの場所における活性な被膜は保護スタニドの一部を剥がし、鋼を更に攻撃にさらしてした。

図23の高倍率では、錫のみのペイントがフェロクロマイト層に侵入して鋼上に直接連続スタニド被膜を生成させることができることが示される。図24には、鋼表面に直接若干のスタニドが生成したが、それはほとんどスポット状で、不連続のものであることが示される。

上記の結果は、鋼上の酸化物の厚い層にじかに保護錫ペイントを直接適用することが可能であるが、酸化物はペイント中の錫を覆い隠してしまうほど厚くない方が好ましいことを明らかにしている。しかして、錫を下の鋼自体と反応すべく十分に適用するのが好ましい。これらの結果は、また、酸化物スケール中の大量の鉄により、ペイント処方に酸化鉄を加えることは必要でないことを証明している。

347ステンレス鋼製の炉管試料を空気及び窒素の中で電気炉で２時間30分熱処理し、そして水素中プロパン７％中のトルエン約１％の浸炭性雰囲気に900°F（482℃）において５日間暴露した。

新しい熱処理鋼試料には、その空気暴露表面に厚い複雑な酸化物のスケールが現れていた（図25及び27）。窒素暴露表面には酸化物と塩化物の攻撃の痕跡があり（図26及び28）、そして、もっと奇妙なことには、クロムが散在、富化している炭化物の粒子の中に10μmの端縁域が多数できていた。ある種の炭化物又は多分窒化物も鋼の表面に沿って散在、発生していた。同様の炭化物が空気中で1300°F（704℃）において24時間加熱されたステンレス鋼の試料にも認められた。これらの炭化物はCO_2との反応にその原因があった。

熱処理された鋼の試料を900°F（482℃）において５日間浸炭性雰囲気に暴露した。酸化表面に若干のコーキングとダスチングが観察された（図29及び30）。図30は酸化物が初め細かい多孔質の鉄金属に還元され、次いで浸炭性雰囲気と反応したことを示している。

結論

空気中、高温において鋼上に生成する酸化物のスケールは厚く、複雑であり得る。それらは、一般に、３層より成る。最外層はヘマタイト－Fe_2O_3であり；中間層はマグネタイト－Fe_3O_4であり；最内層はフェロクロマイト－$FeCr_2O_4$である。マグネタイトはクロムを若干含有していることがある。クロマイト層は細かいニッケルリッチの金属混在物を含有していることがある。浸炭性環境では、酸化物は大部分850°F（454℃）程度の低温で著しく反応性で、コークスを生成させる微粒子状の鉄金属に還元されていく。この理由から、酸化された表面は浸炭に由来する重大なコーキング問題をもたらす可能性がある。

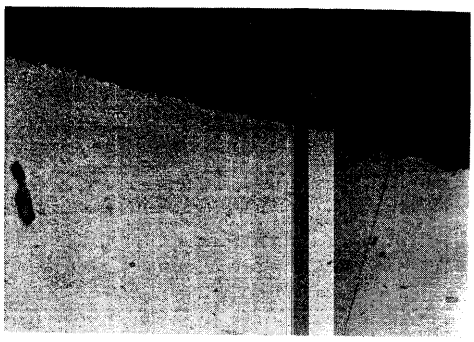
例えば錫ペイントの保護被膜を酸化された鋼の表面に直接適用することによって、その被膜が酸化物スケール中の鉄と反応して酸化クロム上に鉄スタニドの浸炭抑制層を生成させる。スケールが錫を完全に消費するほど厚くなければ、残っている錫は酸化クロム層に侵入して鋼表面と反応する。このようにして鋼上には保護スタニドの連続層を生成させることができる。

以上、本発明を好ましい態様に関して説明したが、種々の変更及び修正を採用してもよいことを理解すべきである。上記の好ましい態様に対するそのような変更及び修正は当業者

には容易に明らかであり、かつそれらは次の請求の範囲で定義される本発明の範囲に入ると考えるべきものである。

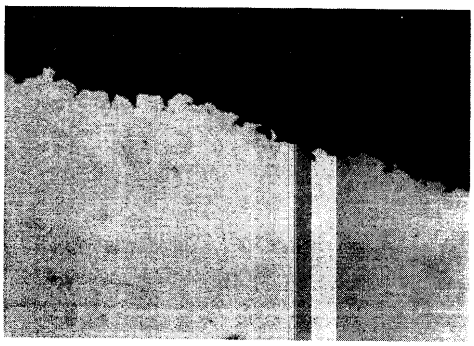
【図１】

FIG. 1



【図２】

FIG. 2



【図５】

FIG. 5

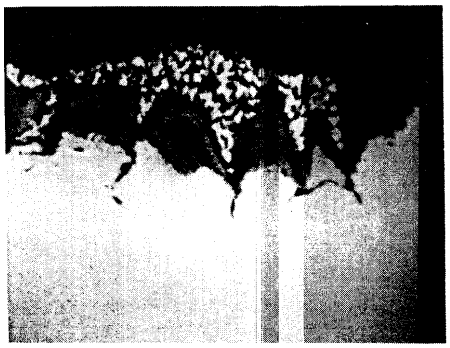


【図３】

FIG. 3



【図４】
FIG. 4



【図６】
FIG. 6



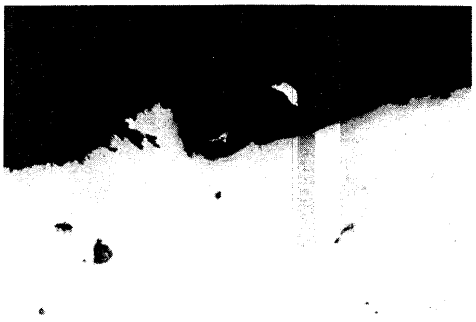
【図７】
FIG. 7



【図８】
FIG. 8



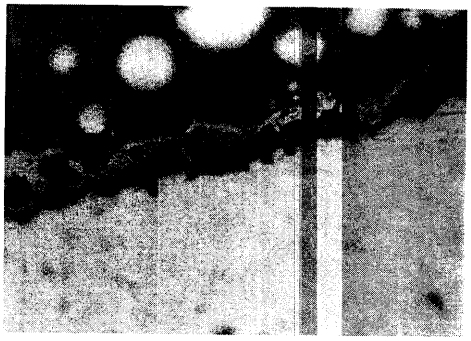
【図９】
FIG. 9



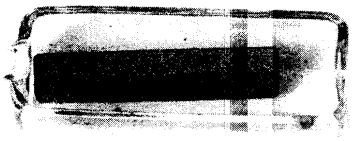
【図１０】
FIG. 10



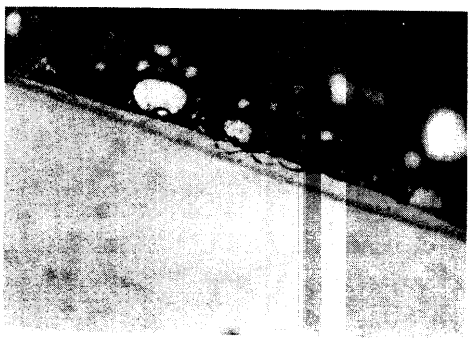
【図１１】
FIG. 11



【図２０】
FIG. 20



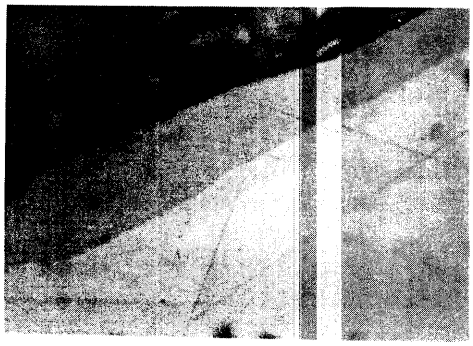
【図１２】
FIG. 12



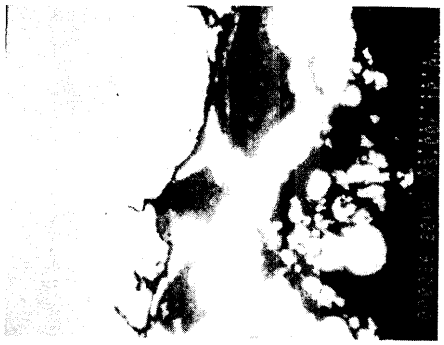
【図１３】
FIG. 13



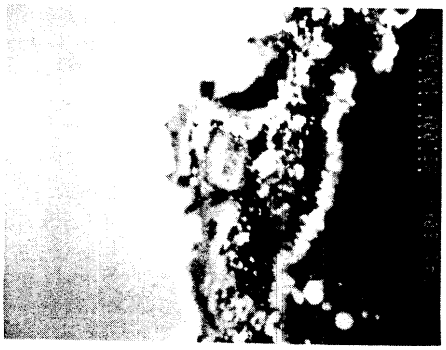
【図１４】
FIG. 14



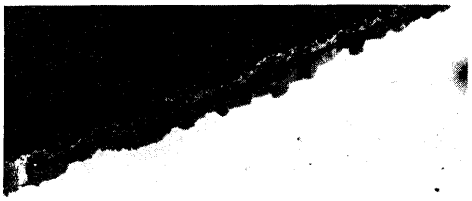
【図１５】
FIG. 15



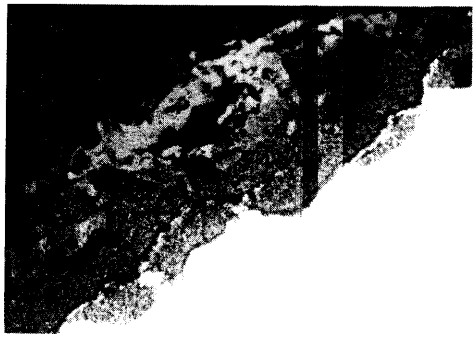
【図１６】
FIG. 16



【図１７】
FIG. 17



【図１８】
FIG. 18



【図１９】
FIG. 19



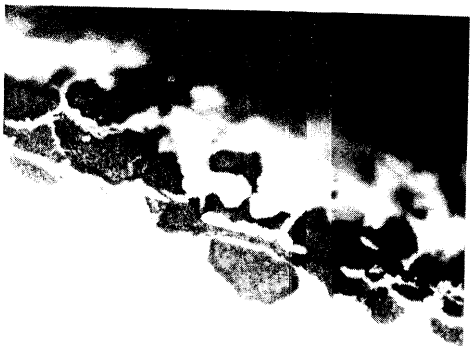
【図２１】
FIG. 21



【図２２】
FIG. 22



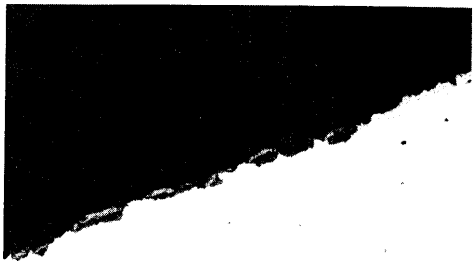
【図２３】
FIG. 23



【図２４】
FIG. 24



【図２５】
FIG. 25



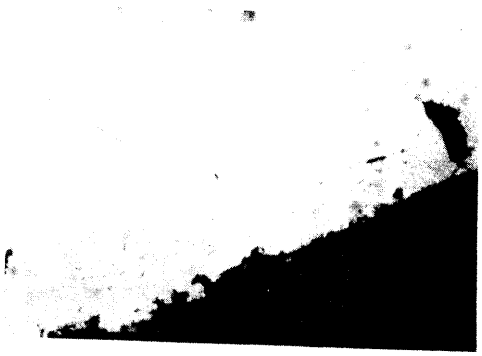
【図２６】
FIG. 26



【図２７】
FIG. 27



【図２８】
FIG. 28



【図２９】
FIG. 29



【図３０】
FIG. 30



フロントページの続き

(72)発明者　ヘイズ，ジョン　ブイ.
アメリカ合衆国　９４５２５　カリフォルニア州クロケット，ドゥペル　ドライブ　１９０
(72)発明者　ムラスキー，バーナード　エフ.
アメリカ合衆国　９４９５０－１３２２　カリフォルニア州フェアーファックス，シェムラム　コート　１８

審査官　近藤　政克

(56)参考文献　国際公開第９２／０１５６５３（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C10G 35/04
B01J 29/068
B01J 29/12
B01J 29/60
C10G 35/095