

(解説)

重油水素化分解・脱硫リアクタの最近の動向

Recent Topics for Heavy Oil Hydrocracking and Desulfurization Reactors



山田雅人*1
Masato YAMADA



八木 裕*1
Yutaka YAGI



中西智明*1
Tomoaki NAKANISHI



原田福三*2
Fukuzo HARADA

Heavy oil hydrocracking and desulfurization reactors are pressure vessels installed in oil refineries and operated at high pressure and high temperature to reduce light oil such as gasoline, diesel, etc., from heavy oil. The main body of a reactor is made from a forged shell ring and the wall thickness is normally more than 200mm. The weight of the largest class reactor is nearly 2,000tonnes. In 1975, a 13,000tonne forging press was installed in the Takasago Works of Kobe Steel, which made it possible to supply large forged shell rings used for reactor bodies. Since 1980, Kobe Steel has been supplying large scale reactors all over the world. The previous report issued in 2000 describes the technology for constructing and fabricating reactors; this report describes some reactor-related topics that have come up since 2000.

まえがき = 重油水素化分解・脱硫リアクタは原油の重質分を原料として、付加価値の高いガソリン、軽油などの軽質油を生産するために石油製油所内に設置される高温・高圧下で運転される反応器（以下、リアクタという）である。リアクタは一般的に肉厚200mmを超え、重量は大きいものでは2,000トン近くになる大形鍛造シェル製の縦型円筒圧力容器である（図1）。当社は1975年に13,000トン水圧自由鍛造プレスを高砂製作所に導入し、リアクタ製造に必須となる大形鍛造シェルの自給が可能になり、1980年には大型鍛造シェル製リアクタの供給を本格的に開始した。リアクタの構造、関連技術については2000年に発行された本誌¹⁾で紹介しており、本稿では主に2000年以降のリアクタを取巻く市場および技術動向について述べる。

を行う装置であり、重質油を軽質、低硫黄の石油製品に転換する。その中でも残渣（ごんさ）油から硫黄分の脱硫を主に行うリアクタは、直接脱硫もしくはRDS（Residue Desulfurization）リアクタと呼ばれる。一方、重質油を分解して軽質油を主に生産する目的のリアクタは、水素化分解リアクタもしくはHydrocrackerと呼ばれる。リアクタの内部構造は触媒の保持方法によって異なり、固定床、移動床、沸騰床、スラリ床などがある²⁾。最も一般的なリアクタは固定床タイプであるが、残渣油に含まれる金属類を効率的に除去する目的から、通常の固定床リアクタの上流側に移動床リアクタが設置されるケースもある。また、残渣油の直接水素化分解にはこれまで、LC-Fining、H-OILなどの沸騰床のプロセスが主に適用されたが、近年、VCC（Veba Combi-Cracking）、HDH-plusなどのスラリ床のプロセスも適用され始めた。

一般的なリアクタの設計条件は圧力20MPa前後、温度450℃前後である。水素侵食および耐熱性からCr-Mo鋼を耐圧部材とし、高温硫化物腐食を防止するために内面はTp347ステンレスなどの溶接肉盛を行って耐食性を担保している。耐圧部材は1990年頃までは2.25Cr-1Mo鋼（ASME SA-336-F22-3）が主に用いられ、1988年から1998年の間には3Cr-1Mo-V鋼（ASME SA-336-F3V、F3VCb）やEnhanced 2.25Cr-1Mo鋼（ASME SA-541-22-3）などの高強度鋼を用いてリアクタの重量削減が行われた。1997年、当社が世界で初めて2.25Cr-1Mo-V改良鋼（ASME SA-336-F22V）製リアクタを米国大手石油会社に納入し³⁾、数年後には2.25Cr-1Mo-V改良鋼がリアクタの主要材料に置き替わった。2.25Cr-1Mo-V改良鋼は水素侵食、水素脆化に対する抵抗力が高く、かつ、高強度でリアクタ重量を従来の材料に比べて最大25%の削減を可能にした。しかしながら、2.25Cr-1Mo-V改良鋼は溶接性が極め



図1 1,900tonリアクタの出荷
Fig. 1 Shipping of 1,900 tonnes reactors

1. リアクタの特徴と市場

リアクタは、高温・高圧下で重質油に水素を添加し、触媒によって反応を促進させて分解、脱硫、不純物除去

*1 機械事業部門 機器本部 機器工場 *2 神鋼テクノ株式会社

て悪く、多くのリアクタ製造会社で問題を起こしている。このため、米国石油協会（API）が中心となり、問題防止のためのガイドラインを提供している。

リアクタの需要は白油化、硫黄規制の強化、超重質油（オイルサンド、オリノコータル）利用により大きなトレンドとしては増加が予想されるが、原油価格や重質原油と軽質原油の油種間価格差、世界経済状況に依存して大きく変動する。とくに2005年から原油価格の高騰と同時に油種間価格差も拡大したために大型の設備投資が活発に行われ、一時はリアクタ供給能力をはるかに超える需要となった。

しかしながら、2008年のリーマンショックで原油価格は一時暴落、計画中の設備投資のほとんどは延期もしくは中止となった。その後、原油価格は回復したものの景気低迷の影響もあり、リアクタ需要は低迷している。一方では近年、ベネズエラのオリノコータルやカナダのオイルサンドが原油埋蔵量として認識され、ベネズエラは世界第1位、カナダは世界第3位の原油埋蔵量となり、今後の超重質油の改質用並びに石炭液化用にリアクタの需要増加も期待される。

2. 設計規格・基準の変遷

2.1 ASME Section VIII, Division 2 の2007年の全面改訂

2007年にASME Section VIII, Division 2⁴⁾が全面改訂された（以下、ASME 2007年度版という）。大きな改訂項目は、以下のとおりである。

- ・リアクタなどで使用される2.25Cr-1Mo-V改良鋼などの高強度材料の許容応力が改訂前より高く設定され、圧力容器肉厚を薄くすることができる。
- ・耐圧部に対する強度計算式が全面的に見直され、ヨーロッパの規格との整合性が図られた。
- ・圧力容器に使用する素材に対する非破壊検査要求項目が増加した。

ASME 2007年度版を2.25Cr-1Mo-V改良鋼製リアクタに適用すると、以前に比べて20~25%程度軽量化できる。

この改訂には、ASME委員会より（社）日本高圧力技術協会協（HPI）にあらかじめ協力依頼があり、当社を含めて国内16社が参加する研究会が立ち上げられた。日本側での担当箇所の最初の素案を2001年12月に作成し、最終案を2003年末にASME委員会へ提出した。

その後、ASME委員会内にプロジェクトチームが組織され、2007年の春にASME 2007年度版の検証のためのβ版が作られた。ASME委員会の依頼に基づき、当社でもASME 2007年度版のβ版でリアクタが設計できることの検証を行った。その結果、ASME 2007年度版で疲労解析の要否を判断する項目および疲労解析を評価する表が、一部の材料を除き、圧力容器運転温度で最大371℃（700°F）までしか対応しておらず、通常運転温度が371℃を超えるリアクタの場合には疲労解析の要否の判断も疲労解析の評価もできなくなり、ASME 2007年度版で設計ができないことが判明した。

この問題を短期的に解決するため、ASME Section

VIII, Division 2 2007年度版が発行され適用が必須となっても、旧版である2004年度版を使用することが可能となるASME Code Case 2575が発行された。当社ではこの間、Code Case 2575を適用したリアクタを3案件、9基製造した。

上記問題を解決するため、リアクタに通常使用される2.25Cr-1Mo-V改良鋼に限定してASME 2007年度版で設計することを可能とするCode Case 2605が2008年10月にASME委員会で承認され、即時に適用可能となった。このCode Case 2605では、発注者が発行するUser's Design Specificationに詳細な運転条件や設計寿命、設計繰返し数を規定する必要がある。また、標準部品やフランジ以外の全ての耐圧部に対して詳細なクリープ疲労解析を実施し、設計寿命や設計繰返し数を満足することを機器製作会社が発行するManufacture's Design Reportで示すことを要求している。

Code Case 2605に従うクリープ疲労解析では、応力集中が発生する構造的不連続部のクリープ損傷を評価する必要がある。リアクタに取付けられる斜角ノズルの応力集中部ではとくに高いクリープ損傷が発生することを確認していることから、設計には特別の配慮が必要となる。

2.2 API（米国石油協会）基準

リアクタの設計や製作における規定としては、前述の米国圧力容器規格（ASME Section VIII, Division 2）のほかに米国石油協会のガイドラインがある。そのうちリアクタに適用されるものがAPI RP934-A⁵⁾およびAPI TG934-B⁶⁾である。

API RP934-Aは高温高圧の水素環境で使用されるリアクタに関する基準であり、成分や強度などの材料に関する要求から溶接方法や熱処理といった製作に関する要求、また、製作中および製作後の検査や試験、さらに出荷準備や提出する図書への要求まで具体的に規定されている。

これらの規定は定期的な会議で見直しが議論されており、近年では、後述する溶接部の再熱割れ問題への対策として、溶接後の高感度超音波探傷試験方法や溶接材料の健全性確認試験方法に関する規定が追加されている。これらの会議には当社も参加してリアクタ製造会社としての改訂提案やデータの提供を行っている。

一方でAPI TG934-Bは、とくに製作が難しいとされるバナジウム添加された改良鋼製のリアクタ製作時に配慮すべき事項をまとめた技術報告である。製造の難しさからバナジウム改良鋼製リアクタの製造会社は世界でも限定されており、2000年代半ばの需要増大時には供給が逼迫し、納期の長期化を招くこととなった。それを機に石油精製業界で当分野への新規参入を求める声が高まり、それを促進する目的で作られたものがAPI TG934-Bである。ここでは、これまで発生した成形時の割れや溶接欠陥等が紹介され、その原因と防止策、推奨される製作手順、さらに新規製造会社の評価方法まで具体的に提示されている。

3. 2.25Cr-1Mo-V改良鋼製リアクタ製造上の課題

3.1 溶接部の低温割れ

2.25Cr-1Mo-V改良鋼は、バナジウム（V）の添加により強度を高めているためバナジウム添加のない従来鋼に比べて溶接部の低温割れ感受性が高く、溶接施工管理には特別な配慮が必要となる。焼鈍前の溶接部は非常にもろく、溶接欠陥を起点に低温割れを起こしやすい。さらに、この種のリアクタの特殊要求として運転開始後に施す補修溶接後の焼鈍の可能性も考慮した長時間のシミュレート焼鈍を与えた試験片での強度保証を要求される。このため、材料製造会社での焼戻し温度を低めにせざるを得ず、納入状態の母材のじん性も一般的に低い。そのため、溶接金属中で発生した低温割れがじん性の低い母材まで進展し、大きな貫通割れを起こす危険性がある。従来鋼では低水素系溶接材料の使用と300℃以上での脱水素熱処理により低温割れを防止できた。しかしながら2.25Cr-1Mo-V改良鋼では、拘束の強いノズル取付溶接などに対してはより高温（650℃前後）での中間焼鈍によるじん性の改善が必須となる。当社は開発段階からこれらの危険性を十分に評価し、脱水素熱処理と中間焼鈍とを使い分けていたが、これらの知見が十分でないリアクタ製作会社では大きなトラブルを起こしており、その一部の事例はC. Shargayらが報告している⁷⁾。これらの事例に基づき、溶接材料製造会社が溶接金属の中間焼鈍条件の違いによるじん性の影響を報告している⁶⁾。さらにAPI RP934-Aでは、中間焼鈍条件をmin.650℃×min.4h保持もしくはmin.680℃×min.2h保持との要求が記載され、当社が自主的に行ってきた条件より厳しい条件が一般化した。

3.2 溶接部の再熱割れ

再熱割れとは、溶接後の熱処理中に不純物などの影響により材料がぜい化して割れが生じる現象である。2008年初めに、主に欧州のリアクタ製造会社で製作中の2.25Cr-1Mo-V改良鋼製リアクタにおいて発生して大きな問題となった⁸⁾。胴体の接合に用いられるサブマージアーク溶接部に、最終的には25基以上の同種の機器でこの再熱割れが発見されたものである。2.25Cr-1Mo-V改良鋼用の溶接材料を製造販売しているのは当社と欧州製造会社の数社のみであり、当社製溶接材料を使用するリアクタ製造会社ではこの問題は発生していない。そのため、この問題に対しては欧州製造会社を中心となって原因調査と対策検討が実施された⁹⁾。Gleeble[®]テストと呼ばれる高温引張試験の結果、問題発生時期以前に使用された溶接材料の620～650℃の温度域での絞りが20%以上であったのに対して、問題発生時期に使用された溶接材料の絞りは10～15%程度と溶接後の熱処理温度域でのぜい化が著しいことが報告されている。また、この原因として鉛、ビスマス、アンチモンといった不純物元素が影響しているとされ、溶接材料の清浄度を管理する指標として以下のKファクターが提案された。

$$K = \text{Pb} + \text{Bi} + 0.03\text{Sb} \leq 1.5\text{ppm}$$

割れの大きさは幅4mm×高さ4mm程度と非常に小

さく、溶接線に垂直方向に生じた横割れであるため、従来の超音波探傷試験では検出が難しい。そこで、新たな探傷方法の確立が必要となり、TOFD（Time of Flight Diffraction）法と呼ばれる超音波探傷法と従来型で高感度の超音波探傷法を組合せた検査手法が開発された⁸⁾。その後この検査手法は、2010年2月よりAPI RP934-Aの付録-Aとして正式採用された。

前述のように、再熱割れの原因調査にあたっては溶接材料の再熱割れ感受性を評価する手法としてGleeble[®]テストが採用されていたが、本試験方法は特殊な試験装置を必要とし汎用性に欠けることが指摘されていた。そこで、リアクタのユーザ、当社を含めたりアクタ製造会社、および材料製造会社が集まり、2010年より1年間のJIP（Joint Industrial Program）と呼ばれる試験方法の標準化プロジェクトが進められた。その結果、汎用の高温引張試験装置で実施可能な新たな評価手法が確立され¹⁰⁾、API RP934-Aの付録-Bとして正式採用されている。

4. 現地組立溶接工事

表1に示すとおり当社は、オイルサンドの産地であるカナダ中西部のアルバータ州において、リアクタの現地組立溶接工事を2000年以降継続して実施してきた。これらのリアクタはカナダ国内の輸送限界を超えることから、当社高砂製作所で輸送可能なサイズにまで部分組立を行ってカナダに輸送し、設置場所やその近辺で完成させたものである。本章では、カナダで当社が最初に経験したS社向けリアクタの現地組立溶接工事を中心に、その概要を紹介する。

(1) S社向けリアクタの製作仕様

表1に示したとおり、2.25Cr-1Mo-V改良鋼製リアクタ2基の組立溶接工事で、リアクタはカナダ国内の輸送制限に従うべく2分割状態まで当社工場で作成し、最終周継手の組立溶接を現地で行った。サイトはアルバータ州エドモントンから北東に約40km離れたフォートサスカチュワンの近郊で、冬季は零下20～30℃におよぶ厳寒地である。

(2) リアクタ半製品の輸送

リアクタ半製品は2分割状態ではあるが長尺重量物である。日本から船で五大湖の一つスペリオール湖の最西端に位置する米国ミネソタ州ダールズまで海上輸送し、ダールズからサイトまではレール地盤の凍結を待って、特別仕立ての貨車で輸送した。

表1 カナダでの現地工事実績
Fig.1 Field fabrication in Canada

Customer		S company	P company	C company
Site		Near Fort Saskatchewan, Alberta	Edmonton, Alberta	Fort McMurray, Alberta
Reactor	Number of equipments	2	1	1
	Inside diameter	4,000 mm	4,572 mm	4,600 mm
	Thickness	206 mm	224 mm	155 mm
	Overall length	36,100 mm	27,432 mm	35,100 mm
	Weight	760 tonnes	734 tonnes	715 tonnes
Period of field fabrication		Nov. 2000 – May 2001	June 2003 – Dec. 2003	Nov. 2005 – Dec. 2006

(3) 現地工事体制

カナダでの外国人の一時就労については、カナダ国籍者や永住権保有者の雇用機会に影響を与えるなどの観点から厳しい審査基準が設けられている。このため、カナダでの一時就労について顧客と共にカナダ人材技能開発省 (HRSDC) と調整を図ったが、当社派遣員による作業が許されたのは溶接のみであった。他方、組立、仕上げ、非破壊検査などの作業は、カナダで過去に十分な職務経験があるとの位置づけで、現地作業員の起用が必須であった。

(4) 搬入機材

現地業者は大形圧力容器の製造に不慣れで設備も十分に有していなかったことから、SAW溶接機、溶接用マニプレータ、ターニングロールなどの主要大物機材は日本より搬入した。

なおアルバータ州では火災・感電に関する安全性について、カナダ規格協会 (CSA) または州の検査当局の安全に関する承認を受けることが義務づけられているため、SAW溶接機やターニングロールなどの電気機器類をはじめ、ヘルメット、安全靴、安全帯などもCSAに検査申請して承認を得る必要があった。

(5) 組立溶接工事

厳寒地のため、客先より提供された工事建屋内でのリアクタ組立溶接工事であった。工事建屋の近くで仮置きされた2分割状態のリアクタ部品は自走式特殊トランスポータで建屋内に搬送され (図2)、ターニングロール上に横置き状態にセットされた後、特殊トランスポータのジャッキ機能でオリエンテーションや真直度調整を行い、最後にターニングロールの芯を合わせて開先合わせを完了した。建屋内のハンドリングは、自走式特殊トランスポータと100トン級クローラクレーンを活用した。

溶接は前述のとおり当社の溶接士が従事し、溶接後熱処理およびその後の非破壊検査、耐圧試験は、当社技術員指導の下に現地業者の手で行われた (図3)。

(6) 今後のリアクタ現地組立溶接工事

カナダでは今後も、N社向けオイルサンド処理用2.25Cr-1Mo-V改良鋼製リアクタ3基の現地組立溶接工事が予定されている。サイトはエドモントン北東部、カナダで最初に現地工事を行ったフォートサスカチュワンの近隣地域で、工事開始は2014年春の予定である。



図2 カナダ現地でのリアクタ上部の移動
Fig. 2 Transportation of top half of reactor at Canadian site



図3 現地工事建屋内での最終溶接
Fig. 3 Welding of final seam inside site fabrication shop

むすび=当社が本格的にリアクタの分野に進出してから30年以上になり、300基あまりの機器を世界中の製油所に供給してきた。その間、大きく増減を繰り返す需要変動や技術要求の変化に対応して製造技術の向上、品質向上、競争力の強化に努め、多くの顧客からの信頼を得ている。

今後も超重質油の改質用などにこの種のリアクタの需要は増加すると予想しており、顧客の新たなニーズに的確に応えることで技術競争力の維持、向上を図っていく。

参考文献

- 1) 能勢士郎ほか. R&D神戸製鋼技報. 2000, Vol.50, No.3, p.95-98.
- 2) Refining Processes Handbook 2011, Gulf Publishing Company.
- 3) Shiro Nose et al. "Fabrication of a hydroprocessing reactor applying 2.25Cr-1Mo-V-Cb-Ca Steel". ASME PVP, 1998, Vol.380, p.301-314.
- 4) ASME boiler and pressure vessel code, Sect.VIII, Div.2, 2007 Edition.
- 5) API recommended practice 934-A, Second edition.
- 6) API technical report 934-B, First edition.
- 7) C.Shargay et al. "Consideration for requiring intermediate stress relief (ISR) for all weld types on 2 1/4Cr-1Mo-V reactors". ASME PVP 2010-25361.
- 8) L. Antalffy et al. "Reheat Cracking in 2 1/4Cr-1Mo-1/4V Reactor Welds and the Development of Ultrasonic Techniques for Their Discovery". Proceedings of 12th International Conference of Pressure Vessel Technology, 2009, p.52-64.
- 9) C. Chauvy et al. "Prevention of Weld Metal Reheat Cracking During Cr-Mo-V Heavy Reactors Fabrication". ASME PVP2009-78144.
- 10) S. Pillot et al. "Standard Procedure to Test 2 1/4Cr-1Mo-V SAW Filler Material Reheat Cracking Susceptibility". ASME PVP2012-78030.