

1. 損傷の説明

アミン腐食はしばしば局部腐食の形態をとり、主としてガス処理プロセスの炭素鋼で起こる。更に炭素鋼は後熱処理がされていない場合のガス処理用アミン中で応力腐食割れにも弱い(H.6.章参照)。ガス処理用アミンは化学溶剤と物理溶剤という 2 つのカテゴリーがある。本資料においては、最もよく使用される化学溶剤である、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)、メチルジエタノールアミン(MDEA)における腐食について取扱う。これらアミンは酸ガス、特に H_2S をプラント流の中から除去するのに使われる。MEA と DEA は CO_2 も除去するが MDEA は H_2S を選択的に除去し CO_2 は存在したとしてもほとんど除去しない。一般に MDEA 中の腐食は不純物が良く管理されていれば MEA や DEA より軽い。ジイソプロパノールアミン(DIPA)は腐食速度のバラツキが大きく腐食速度表が無い。DIPA を使う場合は MEA 以上の腐食速度もありえる前提で、実測する事が望ましい。

アミン処理プロセスの炭素鋼腐食は要因の相互関係の数で左右される。主なものはアミン溶液の濃度、溶液中の酸ガスの量(負荷)、温度。最もよく使われるアミン濃度は、MEA で 20 重量%、DEA で 30 重量%、MDEA で 40~50 重量%。濃度が高いと腐食速度も上がる。

酸ガスの負荷は、酸ガスの mol/活性アミンの mol、で表される。「リッチ」溶液とは高い酸ガス負荷を持つアミン溶液で、「リーン」溶液は低い酸ガス負荷(通常 $<0.1\text{mol/mol}$)。リーン負荷が高いような不十分な再生アミンでは通常腐食の問題が起こる。それはリーン溶液の温度はリッチ溶液の温度より高いことが多いからである。酸ガス負荷を決定するには H_2S と CO_2 の両方を測定する必要がある。更に、負荷を計算する場合は、使用される量または活性なアミンの量だけを考慮しなければならない。 H_2S のみのシステムではリッチ溶液負荷は 0.7mol/mol まで問題ない。 $\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2$ のシステムでは、リッチ溶液負荷はしばしば $0.35\sim0.45\text{mol/mol}$ に制限される。MDEA 装置で特に硫黄プラントのテールガス洗浄における H_2S の選択除去では、溶液負荷は通常これらのレベルより低い。ほとんどの腐食メカニズムと同様に温度が高いほど腐食速度も増加する。

アミン腐食で他に重要な要因はアミン劣化生成物の存在であり、通常「熱安定アミン塩」や HSAS と呼ばれる。これらアミン劣化生成物の働きは 2 種類ある。1 つは酸ガスを吸収する活性アミンの量を減らし結果的に酸ガス負荷が上がる。更にいくつかのアミン劣化生成物そのものが腐食性を持つ。MEA と DEA システムでは、通常は 2.0 重量%が限界の熱安定アミン塩が約 0.5 重量%あるだけで腐食を促進することがある。HSAS >2.0 重量%あると、酸ガス負荷が低くても深刻な腐食が起こる。MDEA でも熱安定アミン塩を形成するが、この装置の場合は腐食に影響する主要因は有機酸不純物(蟻酸塩、蓚酸塩、酢酸塩)である。MEA 装置では HSAS を減らすためにリクレーマー(熱回収器)が良く使われるが、DEA や MDEA の塩はもっと安定しており熱的には回収されない。DEA は MEA や MDEA に比べて劣化速度が遅い。

流速または乱流もまたアミン腐食に影響を与える。高速流や乱流が無ければアミン腐食はある程度均一になる。高い流速や乱流が溶液から酸ガスを放出させ、エルボや圧力低下が起こるバルブなどではより局部腐食的になる。更に高速流や乱流は生成していた硫化鉄の保護被膜を破壊する。流速が要因になるところでは、腐食形態が孔食になる。炭素鋼では通常の流速限界は、リッチアミンで 1.5m/秒 、リーンアミンで 6.1m/秒 である。

炭素鋼が腐食するような環境では、オーステナイトステンレスが良く使われ、温度、アミン濃度、劣化生成物レベルがかなり高い場合でもうまくいっている。ステンレスが良く使われるのは、リボイラー、リクレーマー、高温のリッチーリーン交換機チューブ、減圧弁、と下流の配管・設備である。12%Cr ステンレスが洗浄(吸収)塔の内面に使われうまくいっている。銅合金は加速的な腐食と応力腐食割れを起こすので通常は避ける。

2. 基本データ

表 1 はアミン環境における腐食速度推定に必要なデータを示す。図 1 は腐食速度決定に必要なステップを示す。もし正確なデータが得られない場合は有識のプロセス専門家に相談のこと。

3. アミン腐食速度の決定

炭素鋼における推定腐食速度は、MEA $\leq$ 20 重量%と DEA $\leq$ 30 重量%では表 2-47、MDEA $\leq$ 50 重量%では表 2-48 から得られる。もし更に高い濃度のアミンを使用する場合は、腐食速度に表 2-49 で示す係数を乗ずることにより得られる。

ステンレスにおける腐食速度を推定する場合は表 2-50 から適切な値を選ぶ。注意を要するのはアミン濃度、温度、劣化生成物レベルが極端な場合は、ステンレスの腐食速度は表 2-50 の 200 倍にも達する。

アミンの強度(濃度)がより高い場合は、表 2-47、2-48 の腐食速度に、表 2-49 の係数を乗じて腐食速度を求める。ただし MDEA は 50%を越える事が無い前提。

[参考文献]

1. Avoiding Environmental Cracking in Amine Units, API RP945, 1st Edition, August 1990, Appendix B—"Considerations for Corrosion Control".
2. L.Pearce, S.Grosso, D.C.Gringle, "Amine Gas Treating Solution Analysis a Tool in Problem Solving", Presentation at the 59th Annual GPA Convention, March 17-19, 1990, Houston, TX.
3. P.Liebermann, "Amine Appearance Signals Condition of System", Oil and Gas Journal, May 12, 1980, pp.115.
4. M.S.DuPart, T.R.Bacon, and D.J.Edwards, "Understanding Corrosion in Alkanolamine Gas Treating Plants", Hydrocarbon Processing, April 1993, pp.75.
5. R.Abry and M.S.DuPart, "Amine Plant Troubleshooting and Optimization", Hydrocarbon Processing, April 1995, pp.41-50.
6. H.L.Craig and B.D.McLaughlin, "Corrosive Amine Characterization", NACE Paper No.394, Corrosion/96.
7. R.Hays, and C.J.Schulz, "Corrosion and Fouling of a Refinery MDEA System", NACE Paper No.447, Corrosion/92.
8. A.Keller, B.Scott, D.Tunnell, E.Wagner, and M.Zacher, "How Efficient are Refinery Amine Units?", Hydrocarbon Processing, April 1995, pp.91-92.

9. C.Rooney, T.R.Bacon, and M.S.DuPart, “Effect of Heat Stable Salts on MDEA Solution Corrosivity”, Hydrocarbon Processing, March 1996, pp.95.
10. G.McCullough and R.B.Nielsen, “Contamination and Purification of Alkaline Gas Treating Solutions”, NACE Paper No.396, Corrosion/96.
11. M.J.Litschewski, “More Experiences With Corrosion and Fouling in a Refinery Amine System”, NACE Paper No.391, Corrosion/96.

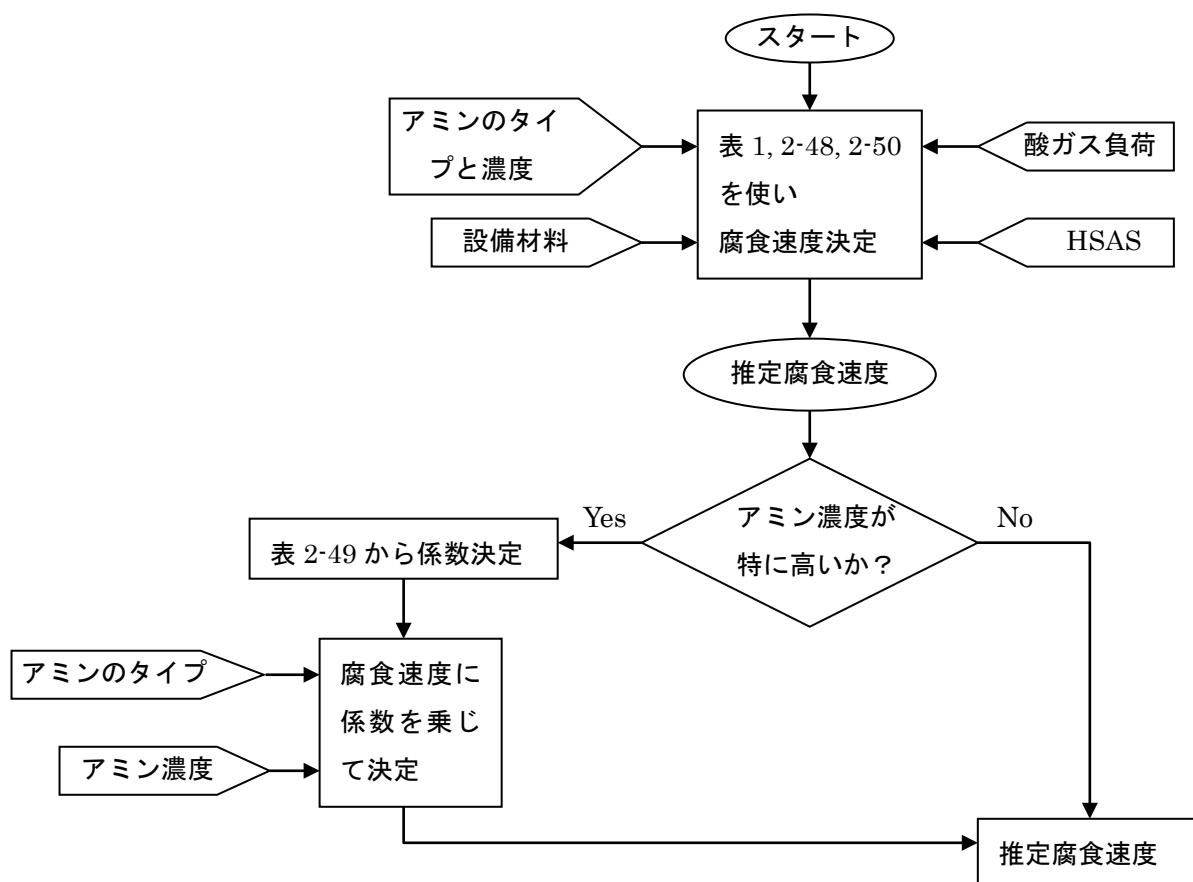


図1 アミン腐食速度決定

表1 アミン腐食の評価に必要な基本データ

基本データ	コメント
使用材料(炭素鋼かステンレス)	設備／配管の使用材料決定。
アミン濃度	設備／配管内のアミン濃度決定。リボイラーやリクレーマーでは水分の蒸発によりアミン濃度が部分的に上がることも考慮する必要がある。
プロセスの最高温度 [°C]	プロセス最高温度の決定。リボイラーやリクレーマーでは材料温度が他の部分より高い可能性もある。
酸ガス負荷 [酸ガス mol／活性アミン mol]	アミン中の酸ガス負荷を決定。もし解析結果が無い場合は有識のプロセスエンジニアに推定してもらうこと。
流れの速度 [m／秒]	設備／配管内のアミン最高速度を決定。
熱安定アミン塩(HSAS)濃度 ・ MEA および DEA ($\leq 2\text{wt}\%$, $2\text{--}4\text{wt}\%$, $> 4\text{wt}\%$) ・ MDEA [wppm] (< 500 , $500\text{--}4000$, > 4000)	MEA と DEA では「HSAS」はアミン劣化物の通常の仲間を代表する。 MDEA では「HSAS」は有機酸汚染を指し、主に、蟻酸塩、蔞酸塩、酢酸塩である。

表2 高アミン強度の場合に乗ずる係数

アミンのタイプ	濃 度 [重量%]	乗 数
MEA	≤ 20	1.0
	21 ～ 25	1.5
	> 25	2.0
DEA	≤ 30	1.0
	31 ～ 40	1.2
	> 40	1.5
MDEA	≤ 50	1.0

表3 全てのアミンにおけるステンレスの腐食速度 (mm／年)

酸ガス負荷 [mol／mol]	温 度 $\leq 150^{\circ}\text{C}$
< 0.1	0.03
0.1 ～ 0.2	0.03
0.21 ～ 0.3	0.03
0.31 ～ 0.4	0.05
0.41 ～ 0.5	0.05
0.51 ～ 0.6	0.08
0.61 ～ 0.7	0.10
> 0.7	0.13

表 4 MEA(≦20 重量%)と DEA(≦30 重量%)における炭素鋼の腐食速度 (mm/年)

酸ガス 負荷 [mol／ mol]	HSAS [wt%]	温 度 [℃]											
		<80		81～100		101～110		111～120		121～130		>130	
		流 速 [m／秒]											
		≦ 6.1	> 6.1	≦ 6.1	> 6.1	≦ 6.1	> 6.1	≦ 6.1	> 6.1	≦ 6.1	> 6.1	≦ 6.1	> 6.1
<0.1	≦2	0.03	0.08	0.05	0.15	0.13	0.38	0.25	0.76	0.38	1.14	0.51	1.52
	2.1～4.0	0.05	0.15	0.05	0.15	0.15	0.51	0.38	1.02	0.51	1.14	0.76	2.03
	>4.0	0.13	0.25	0.05	0.38	0.38	1.02	0.76	1.52	1.02	2.29	1.52	3.05
		流 速 [m／秒]											
		≦ 1.5	> 1.5	≦ 1.5	> 1.5	≦ 1.5	> 1.5	≦ 1.5	> 1.5	≦ 1.5	> 1.5	≦ 1.5	> 1.5
0.1～0.2	≦2	0.03	0.08	0.05	0.15	0.13	0.38	0.25	0.76	0.38	1.14	0.51	1.52
	2.1～4.0	0.05	0.15	0.10	0.30	0.25	0.76	0.51	1.52	0.76	2.29	1.02	2.03
	>4.0	0.13	0.38	0.20	0.64	0.51	1.52	1.02	2.03	1.52	3.05	3.05	3.81
0.21～0.3	≦2	0.05	0.15	0.08	0.23	0.18	0.51	0.25	0.76	0.51	1.52	0.64	1.91
	2.1～4.0	0.10	0.25	0.15	0.51	0.38	1.02	0.51	1.27	1.02	2.03	1.27	2.54
	>4.0	0.20	0.64	0.38	1.14	0.76	1.52	1.02	2.03	2.03	3.05	2.54	3.81
0.31～0.4	≦2	0.05	0.15	0.10	0.25	0.18	0.51	0.38	1.02	0.64	1.78	0.76	2.03
	2.1～4.0	0.10	0.25	0.20	0.64	0.38	1.14	0.76	1.52	1.27	2.54	2.54	3.81
	>4.0	0.20	0.64	0.38	1.02	0.89	1.78	1.52	2.54	2.54	3.56	3.81	4.57
0.41～0.5	≦2	0.08	0.23	0.13	0.38	0.25	0.76	0.38	1.14	0.89	1.78	1.14	2.54
	2.1～4.0	0.15	0.38	0.25	0.76	0.51	1.52	1.14	2.29	1.78	3.30	2.29	3.81
	>4.0	0.25	0.76	0.51	1.02	1.02	2.03	2.29	3.05	3.05	3.81	3.81	4.57
0.51～0.6	≦2	0.08	0.23	0.18	0.51	0.25	0.76	0.64	1.91	1.02	2.54	1.27	3.05
	2.1～4.0	0.15	0.51	0.38	1.14	0.51	1.52	1.27	2.54	2.03	3.56	2.54	3.81
	>4.0	0.25	0.76	0.76	1.52	1.14	2.29	2.54	3.81	3.56	4.57	4.06	5.08
0.61～0.7	≦2	0.10	0.25	0.23	0.76	0.38	1.02	0.76	2.54	1.27	3.05	1.52	3.81
	2.1～4.0	0.20	0.38	0.51	1.02	0.76	1.52	1.52	2.54	2.29	3.56	2.54	3.81
	>4.0	0.38	0.89	1.02	2.03	1.52	2.54	2.54	3.81	3.56	4.57	4.06	5.08
>0.7	≦2	0.13	0.38	0.25	0.76	0.51	1.52	1.02	2.54	1.52	3.05	1.78	3.81
	2.1～4.0	0.25	0.76	0.51	1.52	1.02	2.03	1.78	3.05	2.54	3.81	3.05	3.81
	>4.0	0.51	1.14	1.02	2.03	1.52	2.54	2.54	3.81	3.81	4.57	4.32	5.59

表 5 MDEA(≦50 重量%)における炭素鋼の腐食速度 (mm/年)

酸ガス 負荷 [mol／ mol]	HSAS [wt%]	温 度 [℃]											
		<80		81～100		101～110		111～120		121～130		>130	
		流 速 [m／秒]											
		≦ 6.1	> 6.1	≦ 6.1	> 6.1	≦ 6.1	> 6.1	≦ 6.1	> 6.1	≦ 6.1	> 6.1	≦ 6.1	> 6.1
<0.1	≦0.5	0.03	0.08	0.03	0.08	0.08	0.25	0.13	0.38	0.25	0.64	0.38	1.02
	0.51～4.0	0.05	0.15	0.05	0.15	0.15	0.51	0.38	1.02	0.51	1.14	0.76	2.03
	>4.0	0.13	0.25	0.13	0.38	0.38	1.02	0.76	1.52	1.02	2.29	1.52	3.05
		流 速 [m／秒]											
		≦ 1.5	> 1.5	≦ 1.5	> 1.5	≦ 1.5	> 1.5	≦ 1.5	> 1.5	≦ 1.5	> 1.5	≦ 1.5	> 1.5
0.1～0.2	≦0.5	0.03	0.08	0.05	0.15	0.13	0.38	0.25	0.76	0.38	1.14	0.51	1.52
	0.51～4.0	0.05	0.15	0.10	0.30	0.25	0.76	0.51	1.52	0.76	2.29	1.02	2.03
	>4.0	0.13	0.38	0.20	0.64	0.51	1.52	1.02	2.03	1.52	3.05	3.05	3.81
0.21～0.3	≦0.5	0.05	0.15	0.08	0.23	0.18	0.51	0.25	0.76	0.51	1.52	0.64	1.91
	0.51～4.0	0.10	0.25	0.15	0.51	0.38	1.02	0.51	1.27	1.02	2.03	1.27	2.54
	>4.0	0.20	0.64	0.38	1.14	0.76	1.52	1.02	2.03	2.03	3.05	2.54	3.81
0.31～0.4	≦0.5	0.05	0.15	0.10	0.25	0.18	0.51	0.38	1.02	0.64	1.78	0.76	2.03
	0.51～4.0	0.10	0.25	0.20	0.64	0.38	1.14	0.76	1.52	1.27	2.54	2.54	3.81
	>4.0	0.20	0.64	0.38	1.02	0.89	1.78	1.52	2.54	2.54	3.56	3.81	4.57
0.41～0.5	≦0.5	0.08	0.23	0.13	0.38	0.25	0.76	0.38	1.14	0.89	1.78	1.14	2.54
	0.51～4.0	0.15	0.38	0.25	0.76	0.51	1.52	1.14	2.29	1.78	3.30	2.29	3.81
	>4.0	0.25	0.76	0.51	1.02	1.02	2.03	2.29	3.05	3.05	3.81	3.81	4.57
0.51～0.6	≦0.5	0.08	0.23	0.18	0.51	0.25	0.76	0.64	1.91	1.02	2.54	1.27	3.05
	0.51～4.0	0.15	0.51	0.38	1.14	0.51	1.52	1.27	2.54	2.03	3.56	2.54	3.81
	>4.0	0.25	0.76	0.76	1.52	1.14	2.29	2.54	3.81	3.56	4.57	4.06	5.08
0.61～0.7	≦0.5	0.10	0.25	0.23	0.76	0.38	1.02	0.76	2.54	1.27	3.05	1.52	3.81
	0.51～4.0	0.20	0.38	0.51	1.02	0.76	1.52	1.52	2.54	2.29	3.56	2.54	3.81
	>4.0	0.38	0.89	1.02	2.03	1.52	2.54	2.54	3.81	3.56	4.57	4.06	5.08
>0.7	≦0.5	0.13	0.38	0.25	0.76	0.51	1.52	1.02	2.54	1.52	3.05	1.78	3.81
	0.51～4.0	0.25	0.76	0.51	1.52	1.02	2.03	1.78	3.05	2.54	3.81	3.05	3.81
	>4.0	0.51	1.14	1.02	2.03	1.52	2.54	2.54	3.81	3.81	4.57	4.32	5.59

注) 酸ガス負荷が 0.1 以上の流速は全て表 2-47 と同じ。