

2024年度 JPECフォーラム

ファウリング解析モデル技術開発

2024年5月14日

ペトロリオミクス技術研究室

1. ファウリング解析モデルの開発概要
2. ファウリング物質の組成分析、凝集状態(共同研究)
3. ファウリング解析モデルの開発

ファウリング解析モデル開発 目的

- ファウリング物質の組成や凝集挙動の分析結果等からファウリング物質の生成機構を解明すること
- ファウリング物質の生成機構に基づき、原油や低炭素原料の成分情報等からCDUやCo-Processingを行う二次装置の熱交換器におけるファウリング挙動が解析可能なモデルを開発すること

ファウリング解析モデルのイメージ

<入力情報(案)>



<出力情報(案)>

・油種単体/油種混合時の熱交換器の汚れ係数変化

・**汚れ進行に影響を与える成分、組成情報**

etc

<活用方法(案)>

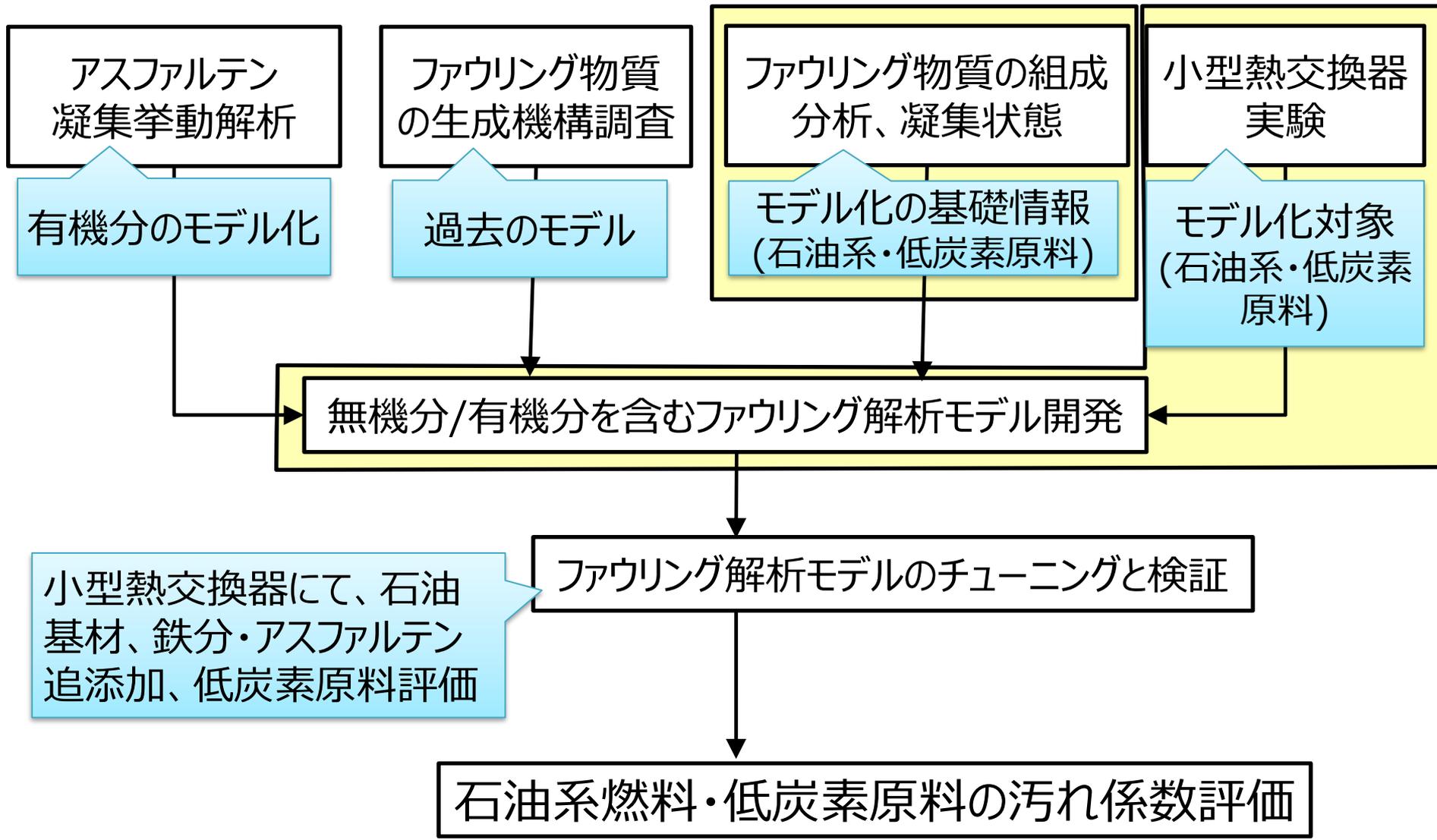
・ファウリングが起こり難い原油組合せの検討

・熱交換器の汚れ防止剤選定検討

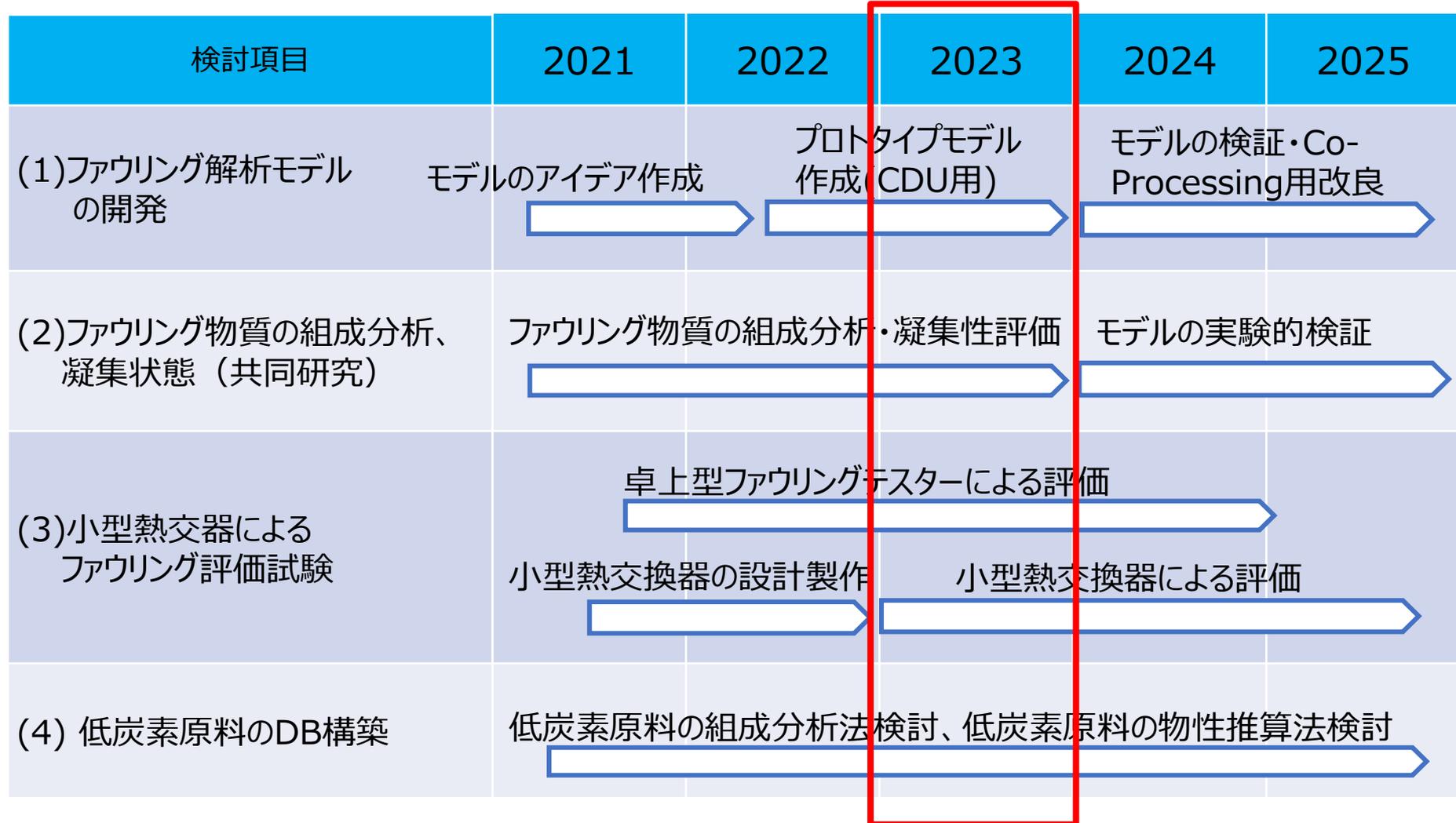
・低炭素原料と重質油の混合油(=Co-Processing原料)の熱交換器における汚れ挙動の検討

・(添加剤メーカー) ファウリング影響因子の推定ができるのなら薬剤選定の効率化に有効

etc



小型熱交換器にて、石油基材、鉄分・アスファルテン追添加、低炭素原料評価



1. ファウリング解析モデルの開発概要
2. ファウリング物質の組成分析、凝集状態(共同研究)
 - ファウリング物質の凝集状態評価
 - ファウリング物質形成への無機物の影響の検討
3. ファウリング解析モデルの開発

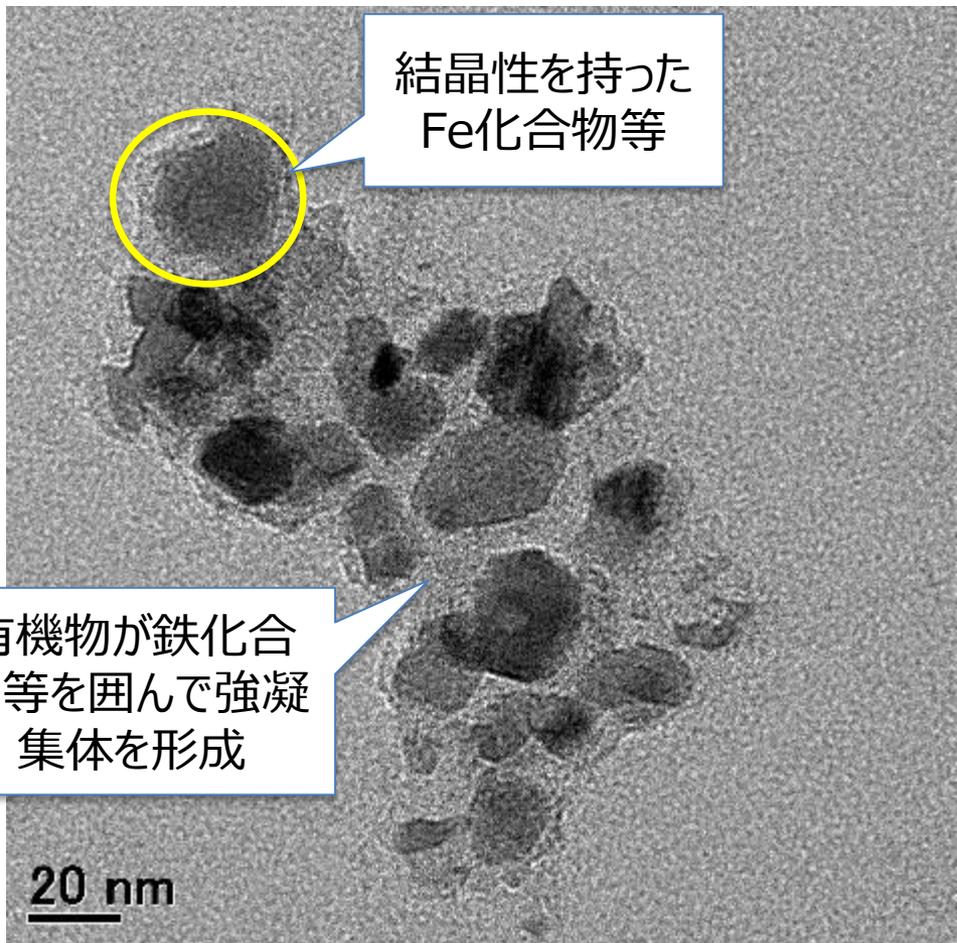
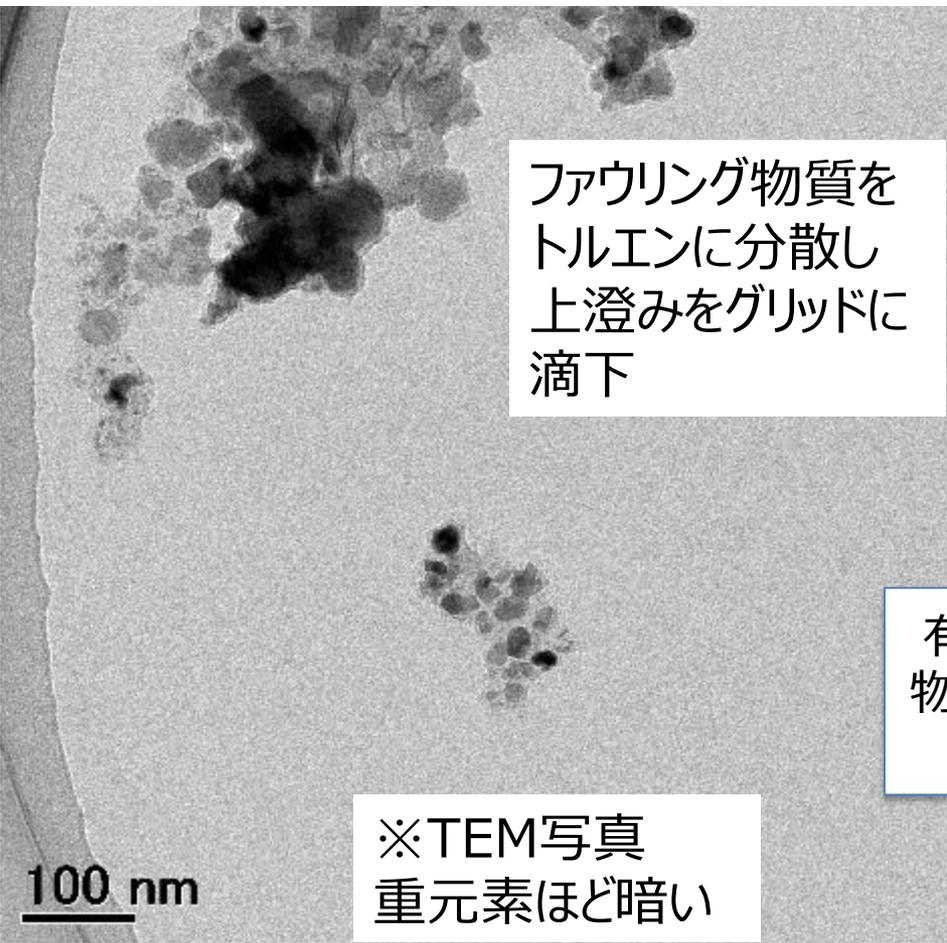
テーマ：ファウリング物質の組成分析、凝集状態

担当：産業技術総合研究所、千葉大学、JPEC

目的：ファウリング物質の組成情報、および、無機分と有機分がファウリング物質の凝集状態に及ぼす影響を把握する。それにより、熱交換器におけるファウリング物質生成機構を解明し、ファウリング解析モデルの基本構想に資する情報とモデルの検証データを修得する。

ファウリング物質の凝集状態評価

ファウリング物質(CDU熱交のShell側)の透過顕微鏡写真による直接観察



重元素(Fe化合物等)の周りを有機物が囲んで100nm程度の大きさで強凝集
さらに有機物を介して凝集体がさらに大きな凝集体を形成

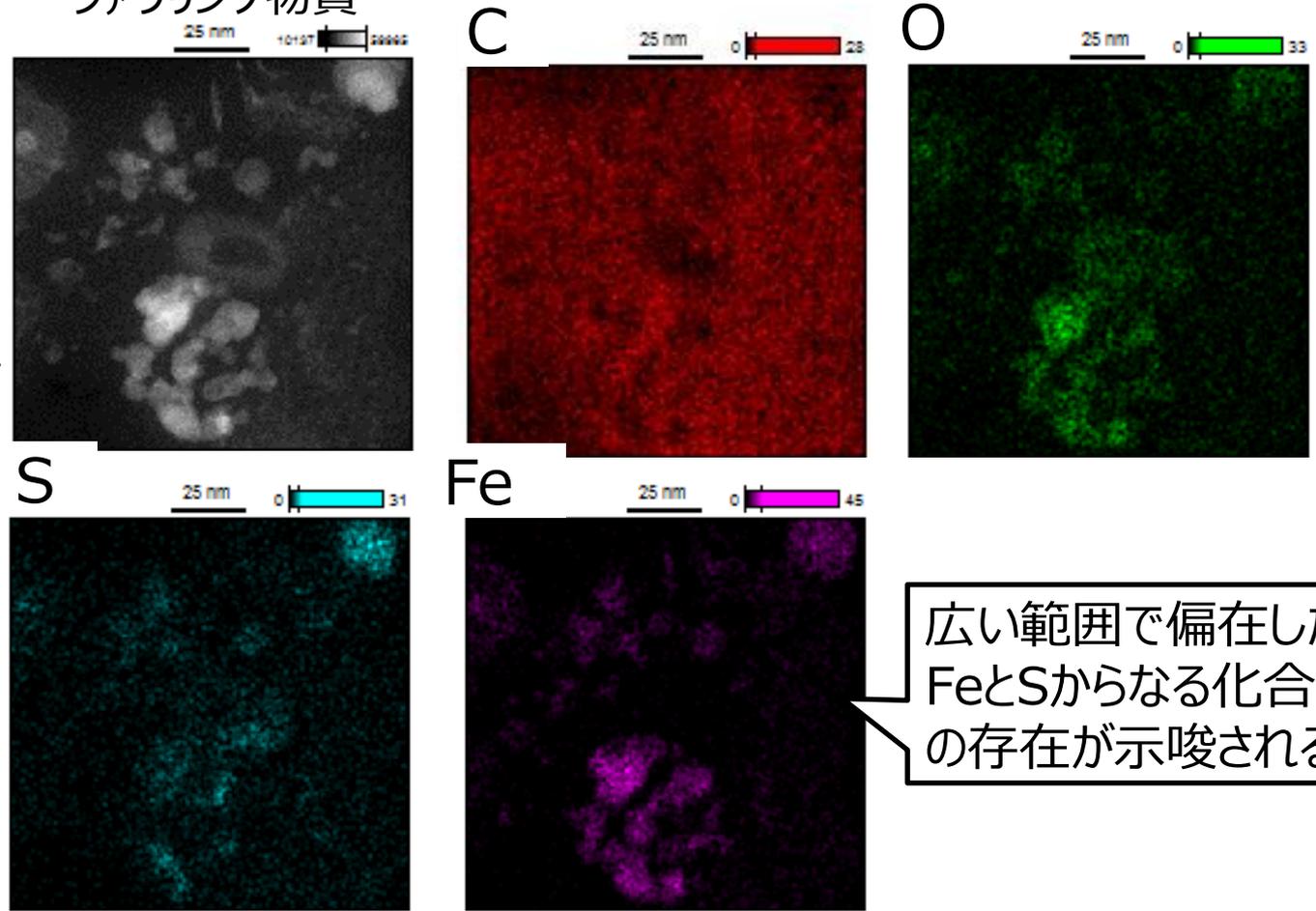
ファウリング物質の凝集状態評価

- 1次粒子は結晶性を持った数十nm程度の無機物
- その無機物は大半が鉄化合物であり硫化鉄が主成分

原油予熱熱交Shell側ファウリング物質の電子顕微鏡観察結果

ファウリング物質

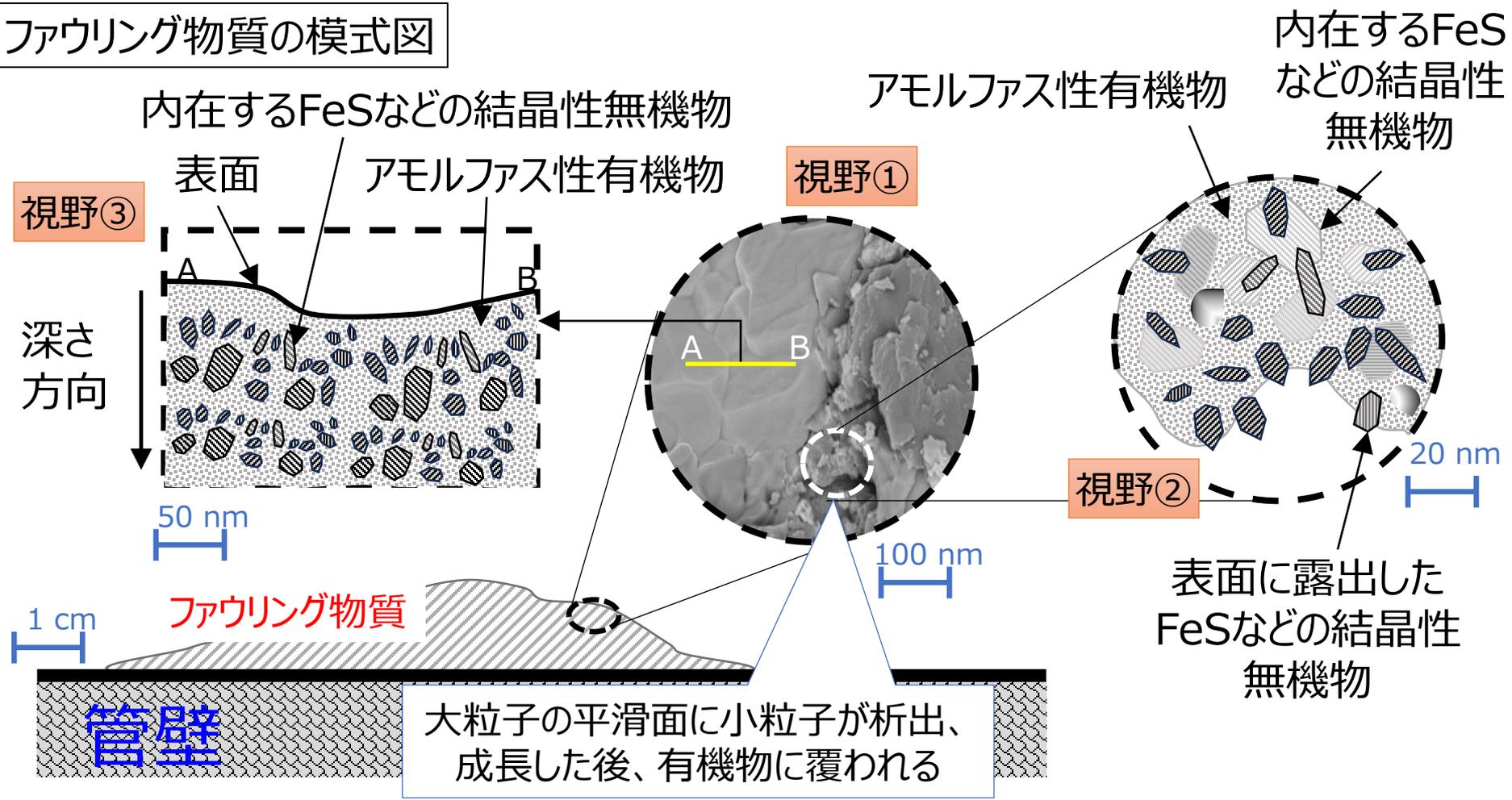
ナノオーダーの
重元素で結晶
性の高い部分
が存在



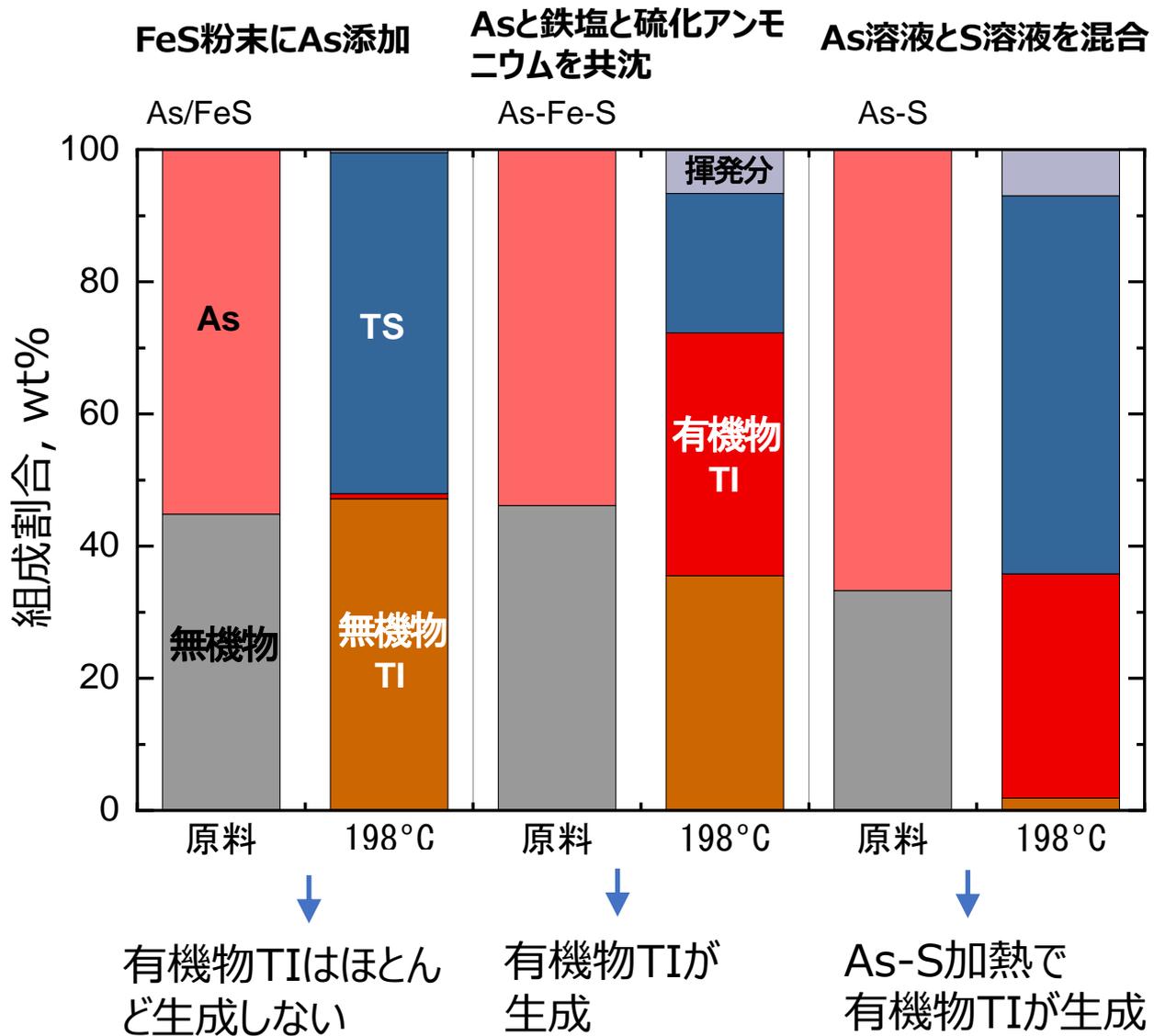
広い範囲で偏在した
FeとSからなる化合物
の存在が示唆される

ファウリング物質の凝集状態評価

ファウリング物質の模式図



	表面	内部
小粒子	露出したFeSなどの無機物	FeSなどの無機物とアモルファス性有機物の混合物
大粒子	平滑なアモルファス性有機物	

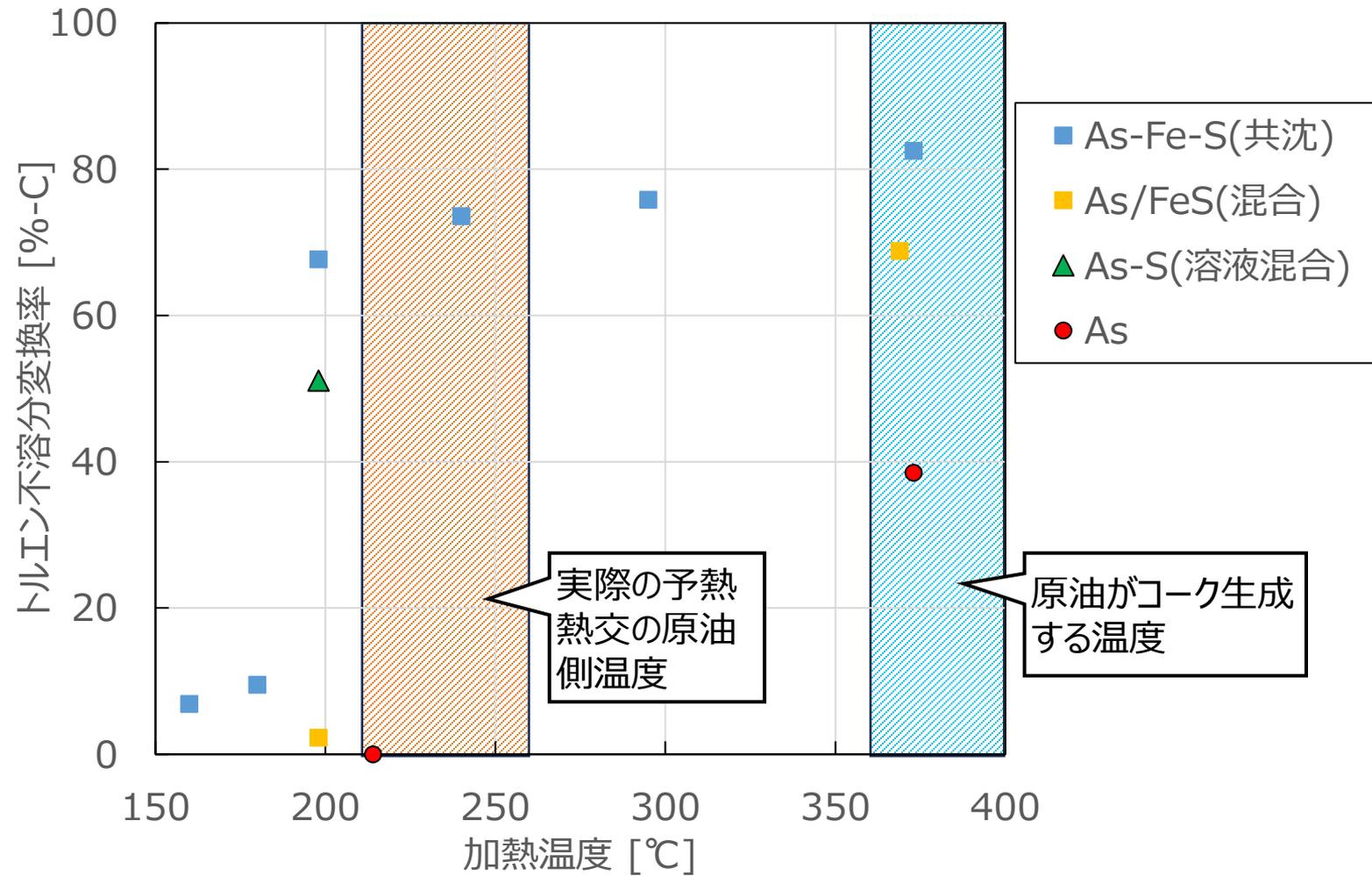


2022年度の**確認事象**
 AsとFeSの混合物から
 200°CにてTIが生成



- FeSとAsの200°C加熱条件では混合状態によってはTI生成が生成
- 無機硫黄とAsの200°C加熱によりTI生成

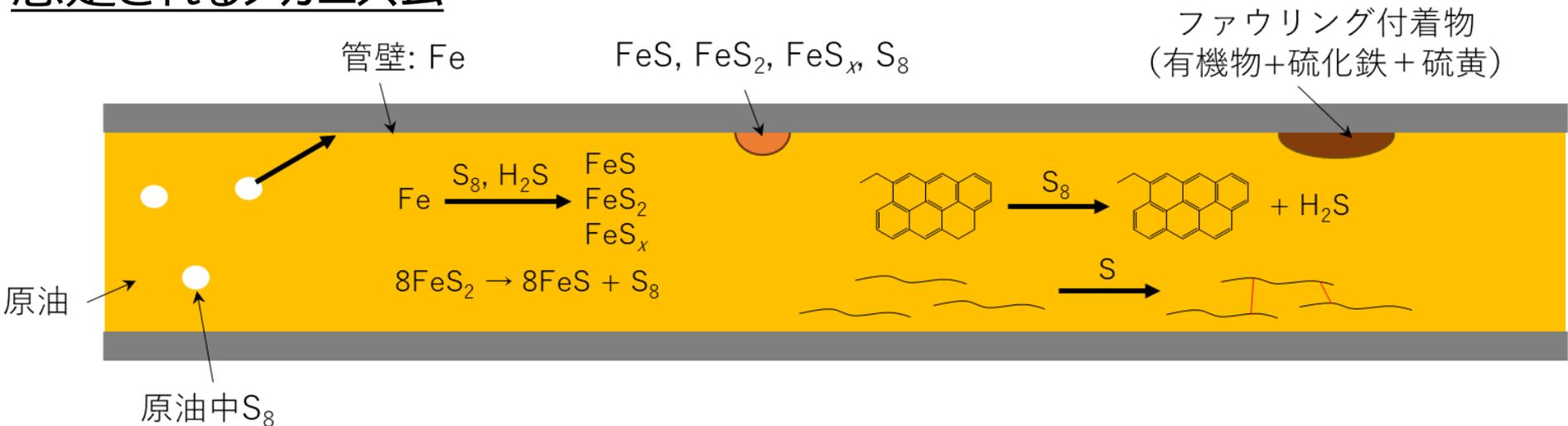
TS : トルエン可溶分 TI : トルエン不溶分



- 198°CでAs-Fe-Sの炭素の60%以上がTIへ転換される
- **無機硫黄によりTI形成が促進される可能性**が高い

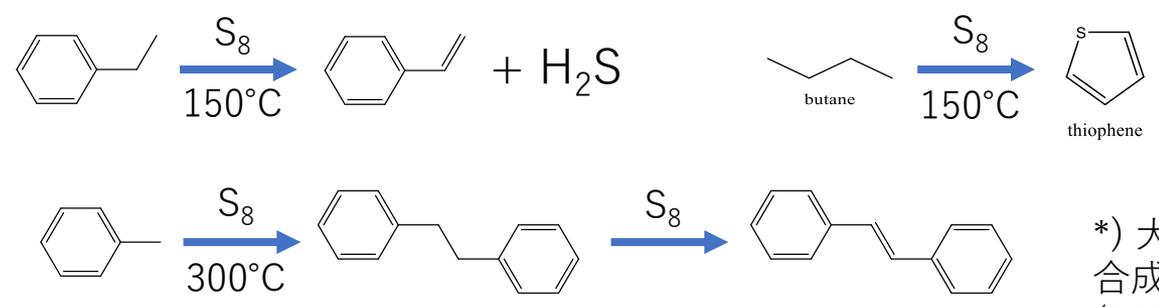
ファウリング物質形成への無機物の影響の検討

想定されるメカニズム



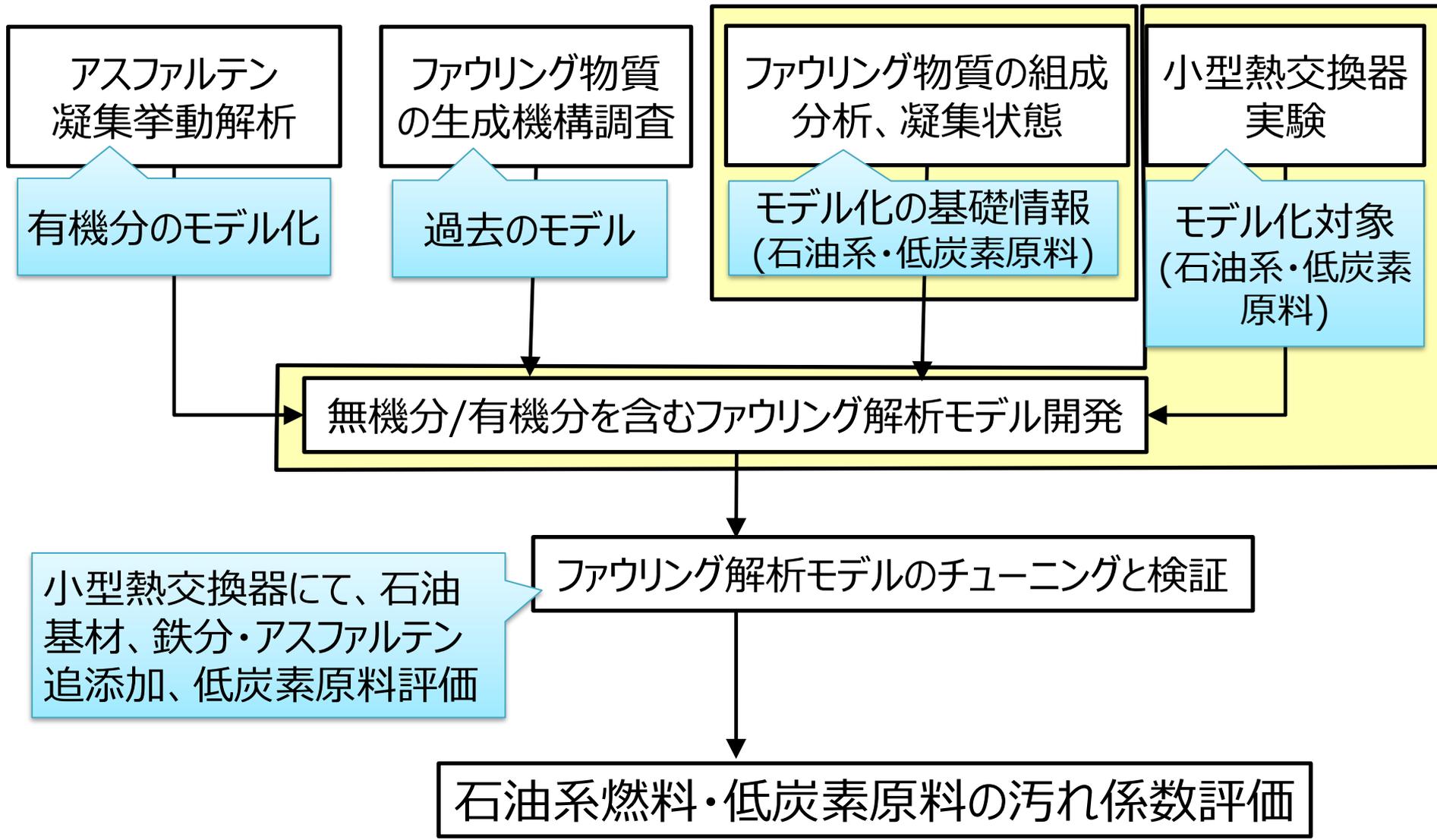
原油中硫黄成分による配管腐食 ➡ 硫化鉄や無機硫黄が生成 ➡ 無機硫黄による脱水素反応や架橋 ➡ ファウリング物質形成

文献情報：単体硫黄によるアルカンと芳香族の反応*)



*) 大饗茂, “有機硫黄化学合成反応編,” 化学同人 (1982) p.8,13.

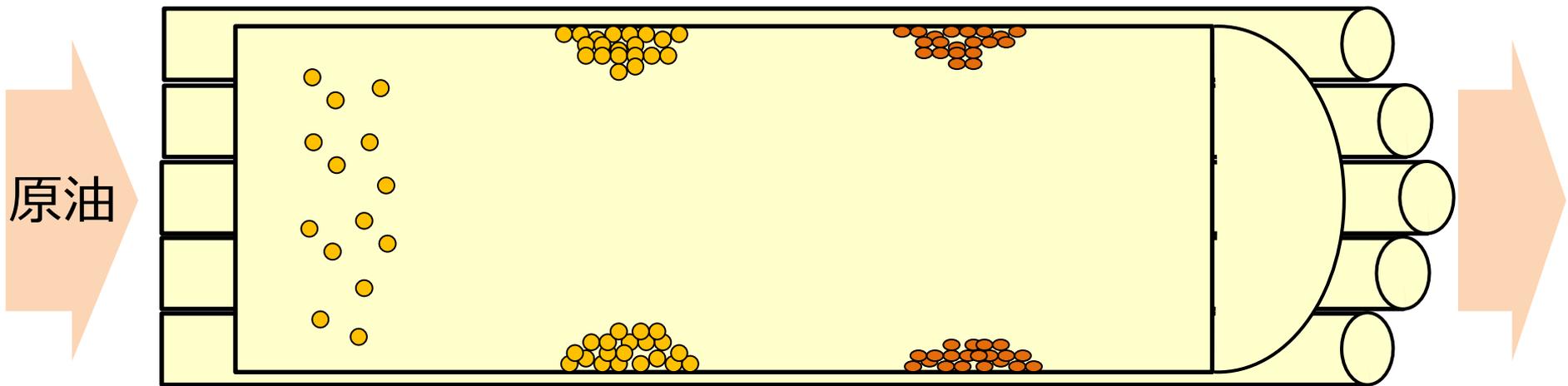
1. ファウリング解析モデルの開発概要
2. ファウリング物質の組成分析、凝集状態(共同研究)
3. ファウリング解析モデルの開発



小型熱交換器にて、石油基材、鉄分・アスファルテン追添加、低炭素原料評価

解析モデルの開発

ファウリング物質の生成過程



①ファウリング原因物質の形成

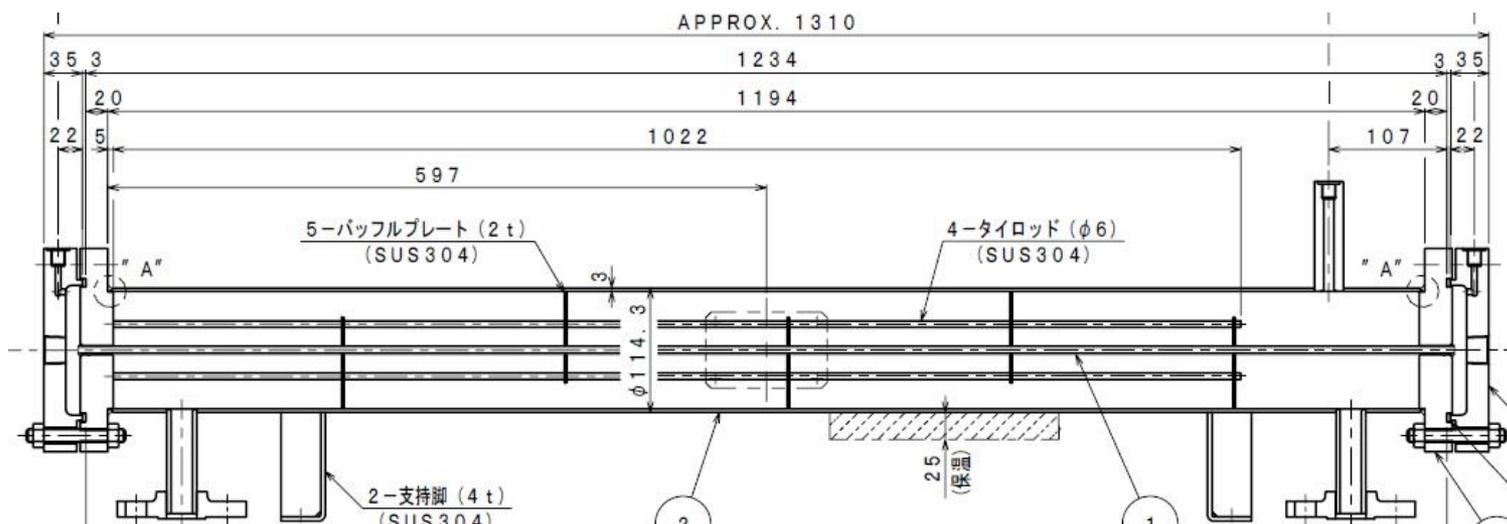
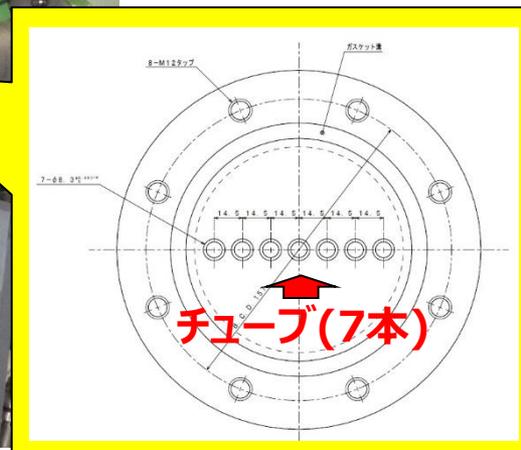
②ファウリング原因物質の付着・堆積
⇒ファウリング物質

③ファウリング物質の熟成

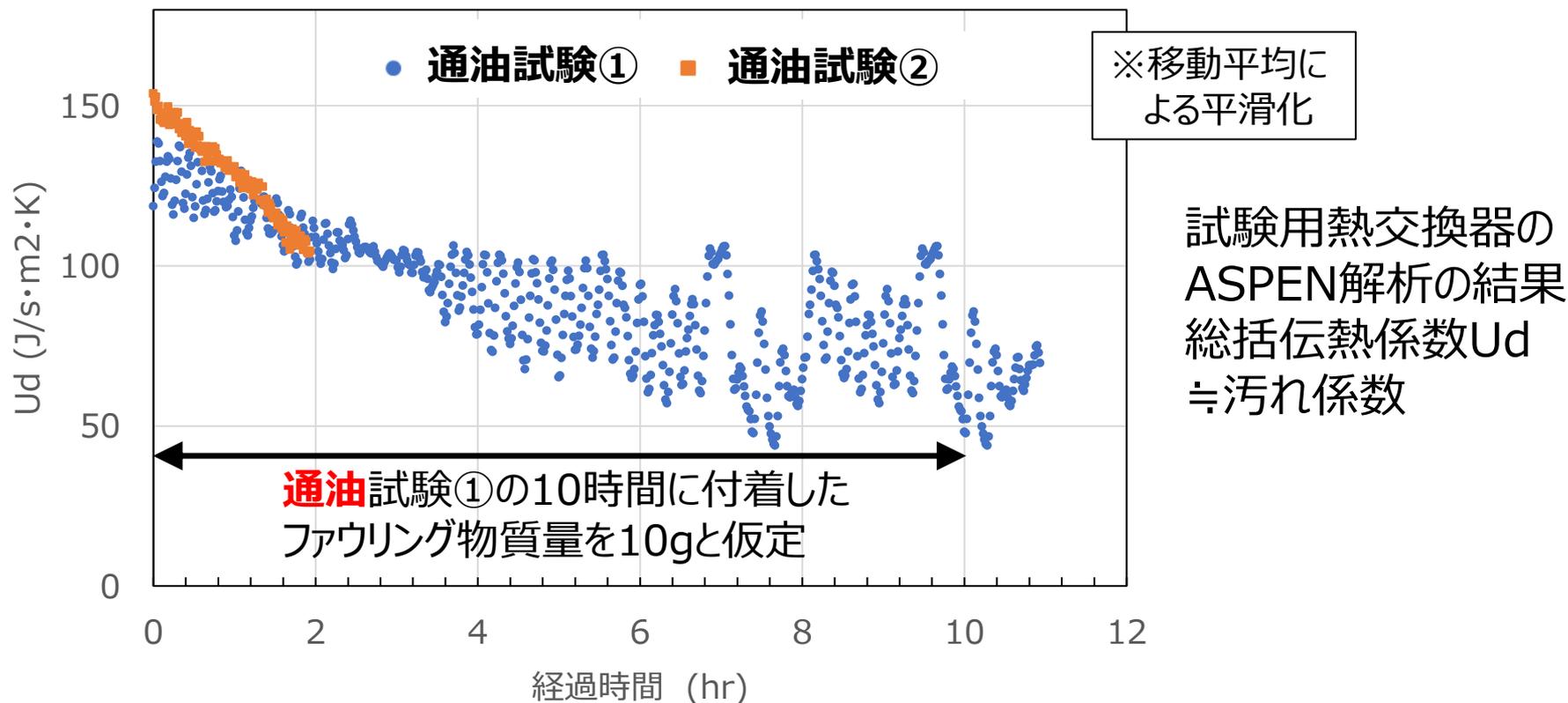
試験用熱交換器による原油の通油試験結果を用いてファウリング解析モデルのプロトタイプを検討

解析モデルの開発 試験用熱交換器仕様

- 設計温度：430℃（トッパー・二次装置両方の温度条件に対応）
- 設計流速（チューブ内）：0.01～1m/sec
- 設計圧力（チューブ内）：0.3MPaG
- チューブ内径：2～6φの範囲で変更可
- 材質（チューブ）：実機に合わせ、SUS・炭素鋼管両方を使用（交換）



試験用熱交換器による総括伝熱係数 U_d 値の履歴



通油試験①と通油試験②の総括伝熱係数 U_d からファウリング解析モデルを検討

通油試験①の原油：ドライスラッジ少

通油試験②の原油：ドライスラッジ多

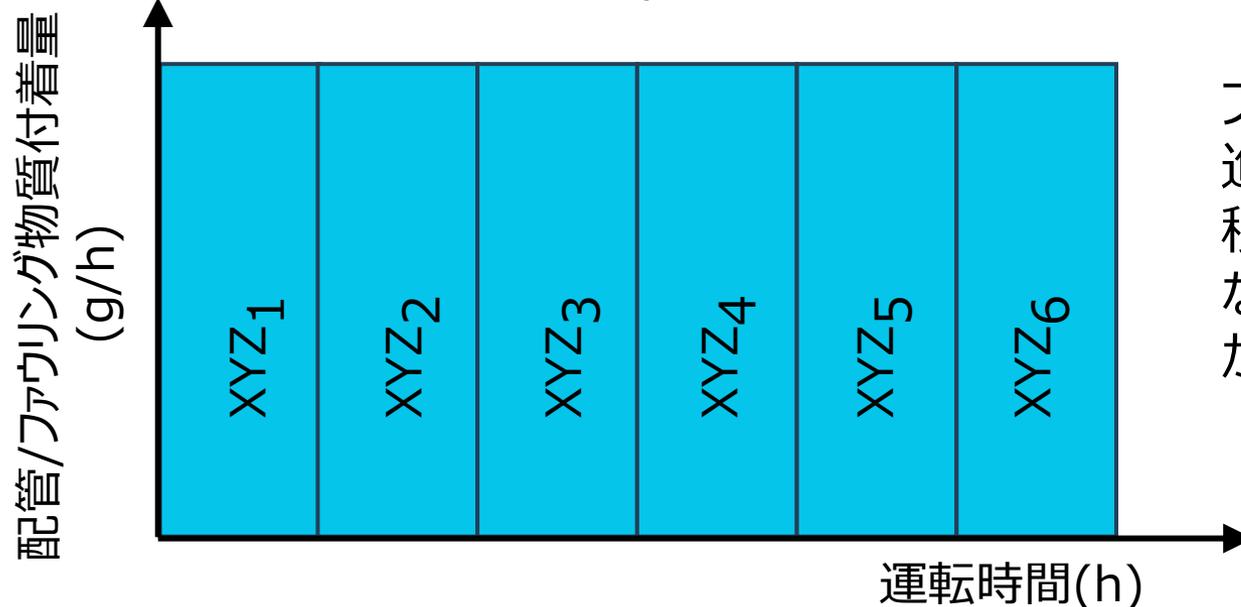
ファウリング解析モデルの基本的な流れ

ファウリング原因物質の生成率 $X(\%)$ (原因物質/流体) ファウリング原因物質の付着率 $Y(\%)$ (付着した原因物質/原因物質) 流量 $Z(\text{g/h})$

配管/ファウリング物質への付着量
 $XYZ(\text{g})$ (付着した原因物質)

時刻区間 n の配管/ファウリング物質への付着量： $XYZ_n(\text{g/h})$

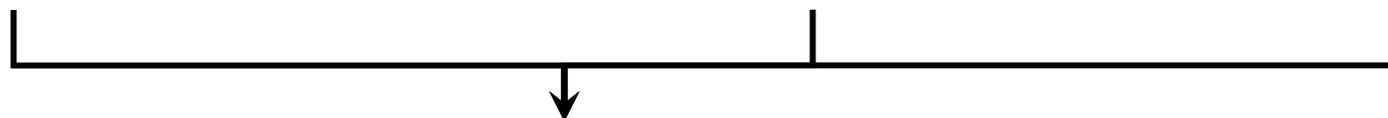
時刻区間 n の配管/ファウリング物質への付着減少率： $k_n(\%)$



ファウリング物質の堆積が進むと管内の有効断面積が狭くなり、流速が早くなるため、ファウリング物質が付着しにくくなる。

ファウリング解析モデルの基本的な流れ

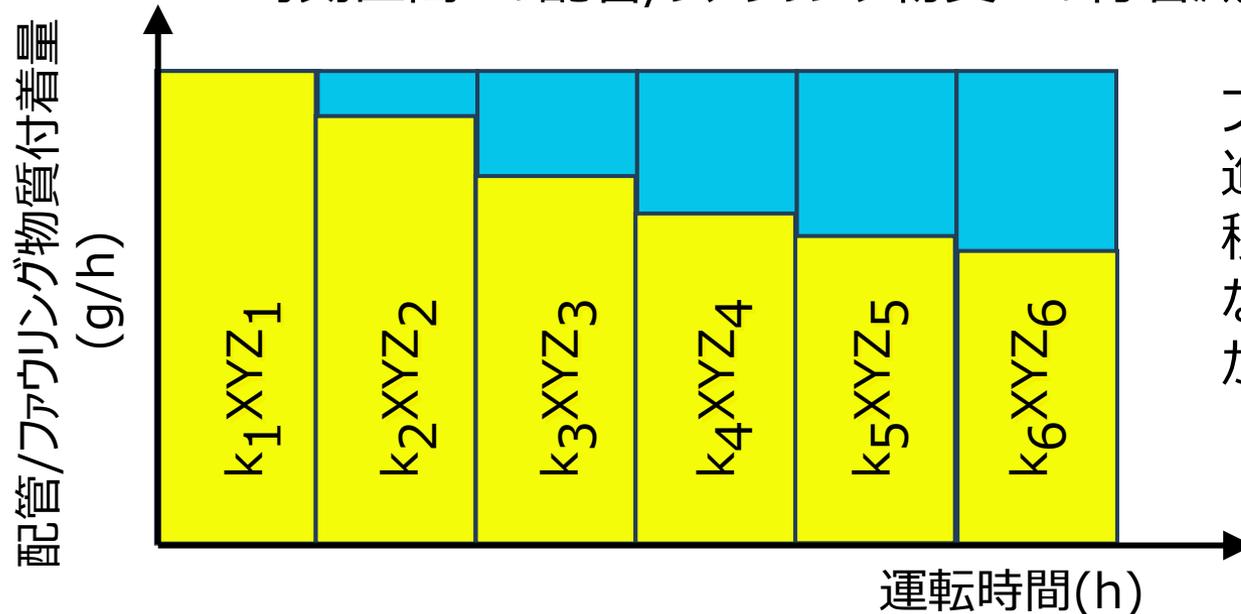
ファウリング原因物質の生成率 $X(\%)$ (原因物質/流体)
 ファウリング原因物質の付着率 $Y(\%)$ (付着した原因物質/原因物質) 流量 $Z(\text{g/h})$



配管/ファウリング物質への付着量
 $XYZ(\text{g})$ (付着した原因物質)

時刻区間nの配管/ファウリング物質への付着量： $XYZ_n(\text{g/h})$

時刻区間nの配管/ファウリング物質への付着減少率： $k_n(\%)$



ファウリング物質の堆積が進むと管内の有効断面積が狭くなり、流速が早くなるため、ファウリング物質が付着しにくくなる。

ファウリング解析モデルプロトタイプではファウリング物質堆積量 $F(g)$ を以下式で求める。

$$F = \sum_{n=1}^N k_n \times XYZ_n \quad (1)$$

$$A_n = \sum_{n=1}^{n-1} k_n \times XYZ_n \quad (2)$$

$$k_n = -10.596 \times A_n^3 + 4.4893 \times A_n^2 - 1.8507 \times A_n + 1.0235 \quad (3)$$

通油試験①

$$XYZ = 0.19g$$

$$Z = 11500g/0.1h$$

$$XY = 1.7 \times 10^{-5}$$

$$F = 10(g) \text{ @ } 10h$$

通油試験②

$$XYZ = 0.35g$$

$$Z = 11500g/0.1h$$

$$XY = 3.0 \times 10^{-5}$$

$$F = 10.0 (g) \text{ @ } 5.5h$$

本検討の前提条件

対象熱交換器：試験用熱交換器

総括伝熱係数の範囲：変動が小さい60～160 J/s・m²・K

ファウリング物質堆積量（仮定）：10g（通油試験①）

流量、流体温度の基本条件を決定し、データを積み重ねファウリング解析モデルを改良する。Shell側（AR）を模擬した運転を実施してファウリング解析モデルを検証する。

課題	主な実施項目	主な成果
ファウリング物質の組成分析、凝集状態 (共同研究)	<ul style="list-style-type: none"> ファウリング物質の分子組成と凝集状態の評価 	<ul style="list-style-type: none"> 模擬ファウリング物質の検討により、単体硫黄が低温(200～250℃)でファウリング生成を促進する結果が得られ、それに基づく作用機構仮説を作成 ファウリング物質の凝集状態、表面観察などの実験結果を鑑みたファウリング物質の模式図を作成
解析モデルの開発	<ul style="list-style-type: none"> ファウリング物質生成機構を基にした解析モデルのプロトタイプの作成 	<ul style="list-style-type: none"> 熱交換器の原油側を対象に解析モデル作成することとし考慮するファウリング原因物質を選定 解析モデルにはと小型熱交換器の実験データを用いてプロトタイプを作成

謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の
補助事業として実施されました。
ここに記して、謝意を表します。