

2025年度 JPECフォーラム

ファウリング解析モデル開発

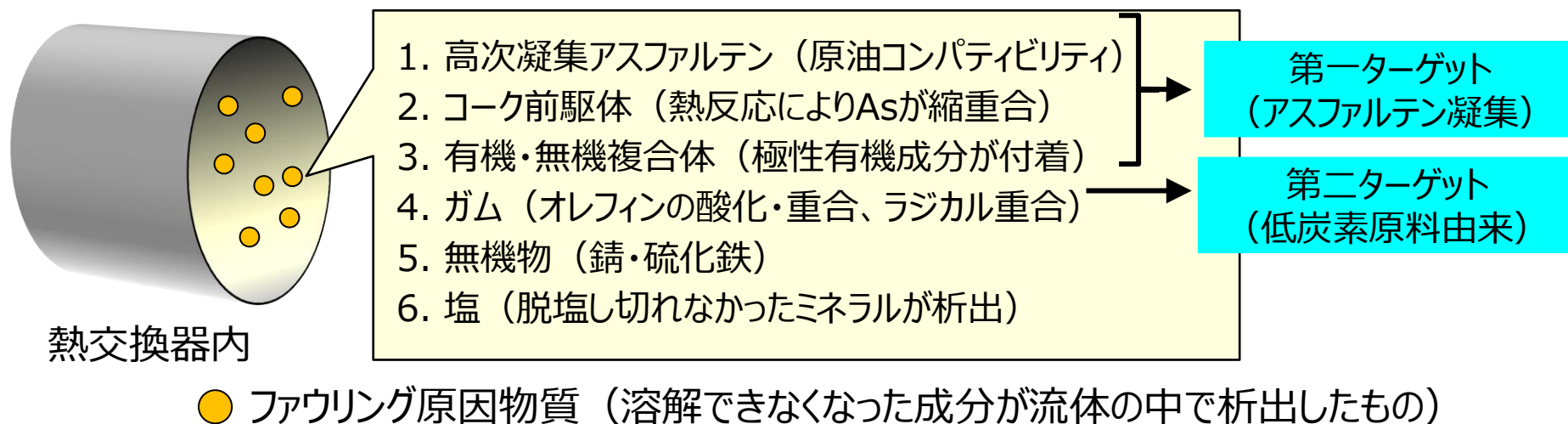
2025年5月13日

JPEC 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開発の目標
- 2．ファウリング解析モデル開発の概要
- 3．試験機によるファウリングデータの採取
- 4．ファウリング形成機構の検討
- 5．まとめ

1. ファウリング解析モデル開発の目標

- 分子レベルでのファウリング物質生成機構に基づき、原油や重質油の熱交換器におけるファウリング状態をシミュレーションする技術(ファウリング解析モデル)の開発を目指す。
- ファウリング原因物質の生成を下図のように仮定し、分析情報やファウリング試験の結果よりモデルを構築する。

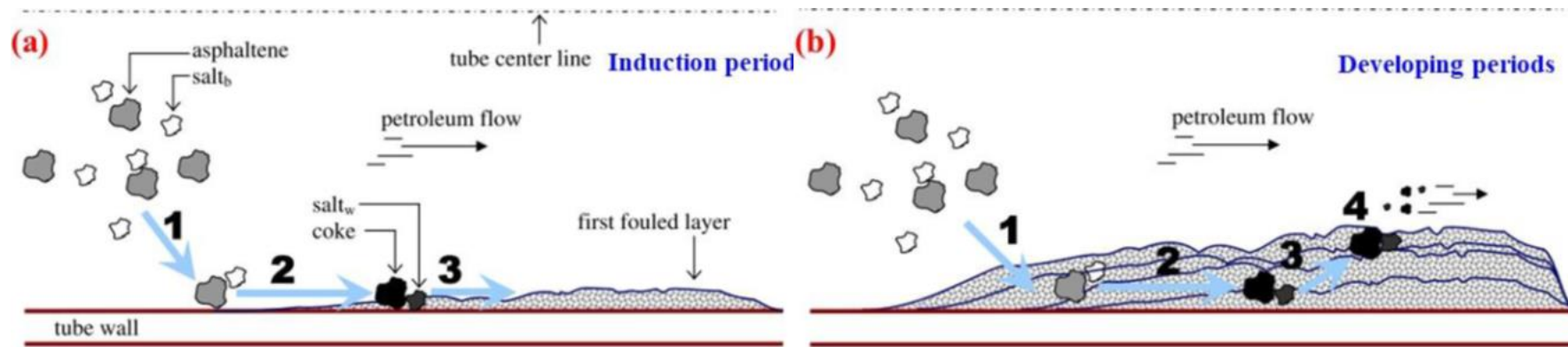


アスファルテン凝集が関与する1～3の機構モデル（原油対象）を開発し、低炭素原料にも拡大していく

2. ファウリング解析モデル開発の概要

① ファウリング生成機構と解析モデルのコンセプト

- ファウリング生成機構の仮説に基づき、油種・熱交換器運転条件の違いによるファウリング現象の差異を解析するモデルを構築する。



Bayat et al. *Energy Conversion and Management* 2012 Dec 1;64:344 50.

- | | |
|------------------|-----------------------------|
| 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が配管表面に付着 |
| 3. 配管表面でのコーク生成 | 4. 1～3の繰返しにより配管にファウリング物質が堆積 |

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 , g/h

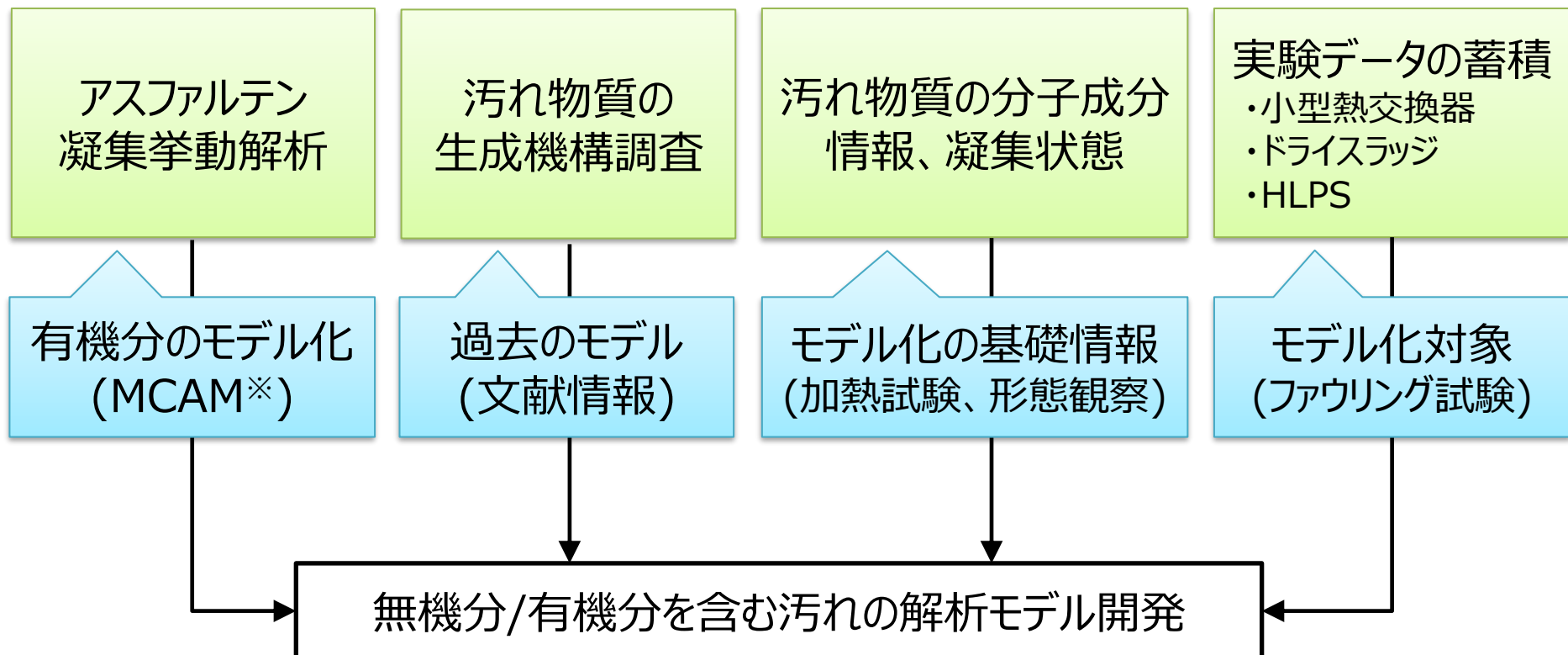
HSPによる溶解/凝集/析出
シミュレーション(MCAM)の活用

配管へのファウリング物質付着量
 XYZ , g/h (付着した原因物質)

小型熱交換器の実験
データからチューニング

2. ファウリング解析モデル開発の概要

② ファウリング解析モデル開発に必要な情報



※Multi Components Aggregation Model

3. 試験機によるファウリングデータの採取

① 試験機について

- 実機熱交換器：複数の油種がタンク内で混合、比較的短い周期で油種が変化
⇒油種の影響を評価することが困難なため、ラボ・ベンチサイズファウリング試験が必要

試験機の種類と特徴

試験機	卓上型ファウリングテスター (HLPS)	小型熱交換器
特徴	・実機と形状の乖離大(内径数mmの二重管型) ・流速が遅い(層流状態) ・試験油の供給はワンパス方式	・形状が実機に類似(多管型) ・実運転に近い条件での試験が可能 ・流速が調整可能(層流～乱流状態) ・試験油の供給はマルチパス方式

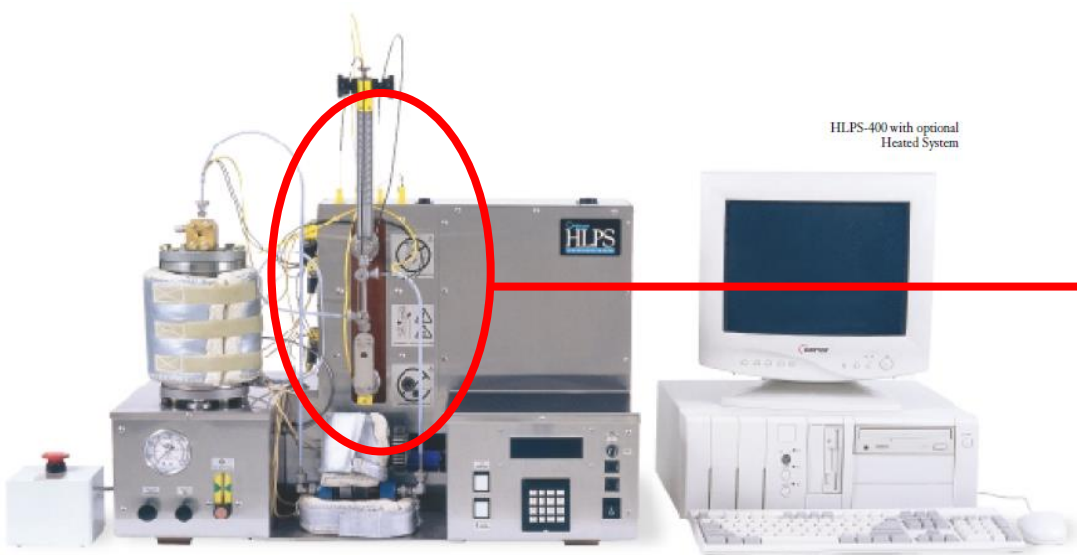


- 解析モデル用は小型熱交換器の試験データより算出したU値をベースに構築。
- HLPS装置によりファウリング影響因子を評価し、小型熱交換器の試験条件を決定する。また、小型熱交換器で試験できない条件を補完する。
(小型熱交換器の結果との類似性も確認する)

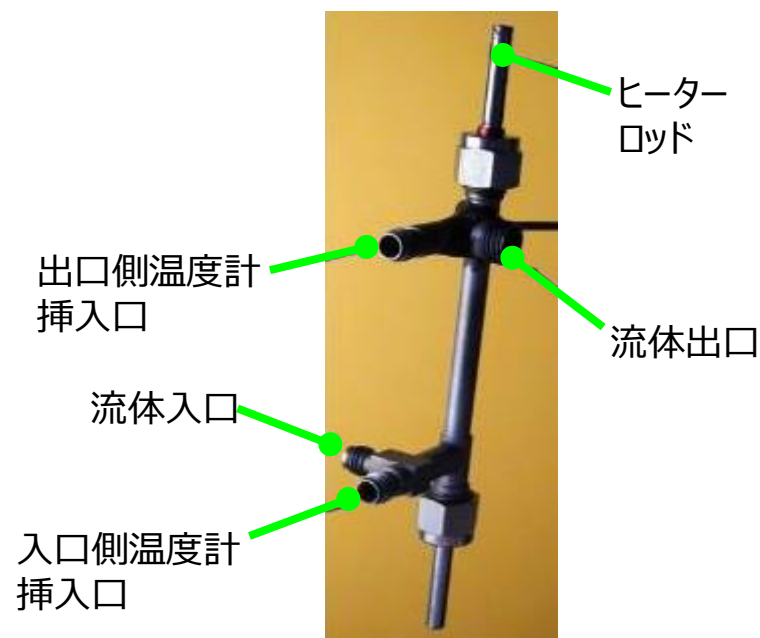
3. 試験機によるファウリングデータの採取

② HLPS装置概要

- HLPS(Hot Liquid Process Simulator)装置を用いて試験油のファウリング状態を評価。
- 試験油温度：80～400℃
- 試験油流速： $8.0 \times 10^{-4} \text{m/sec}$



【HLPS装置】



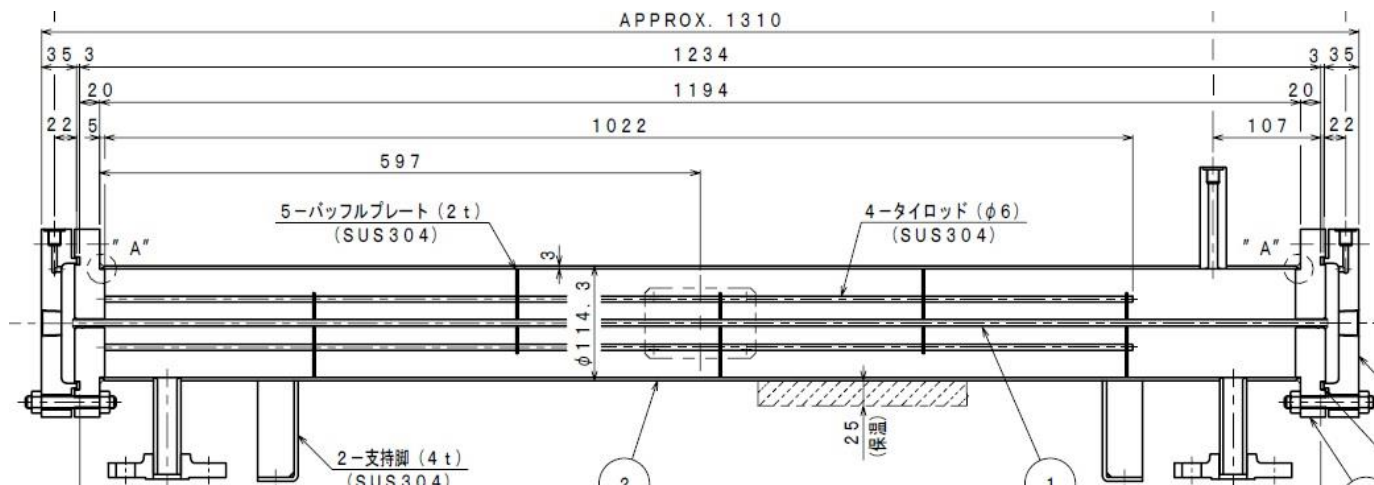
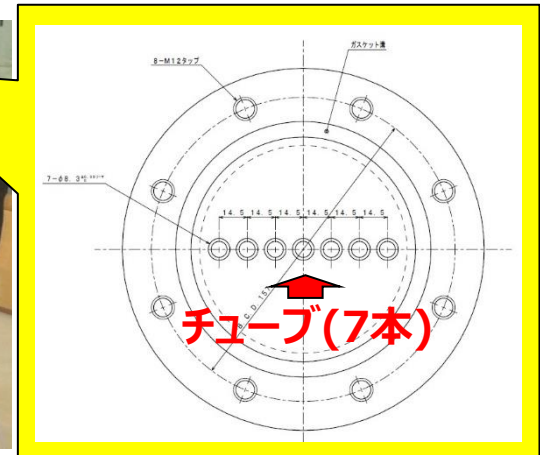
【測定部】

- チューブ内のヒーターロッドに汚れが蓄積すると流体出口温度が低下する。
- 汚れやすい試験油ほど、試験開始からの温度低下が大きい。

3. 試験機によるファウリングデータの採取

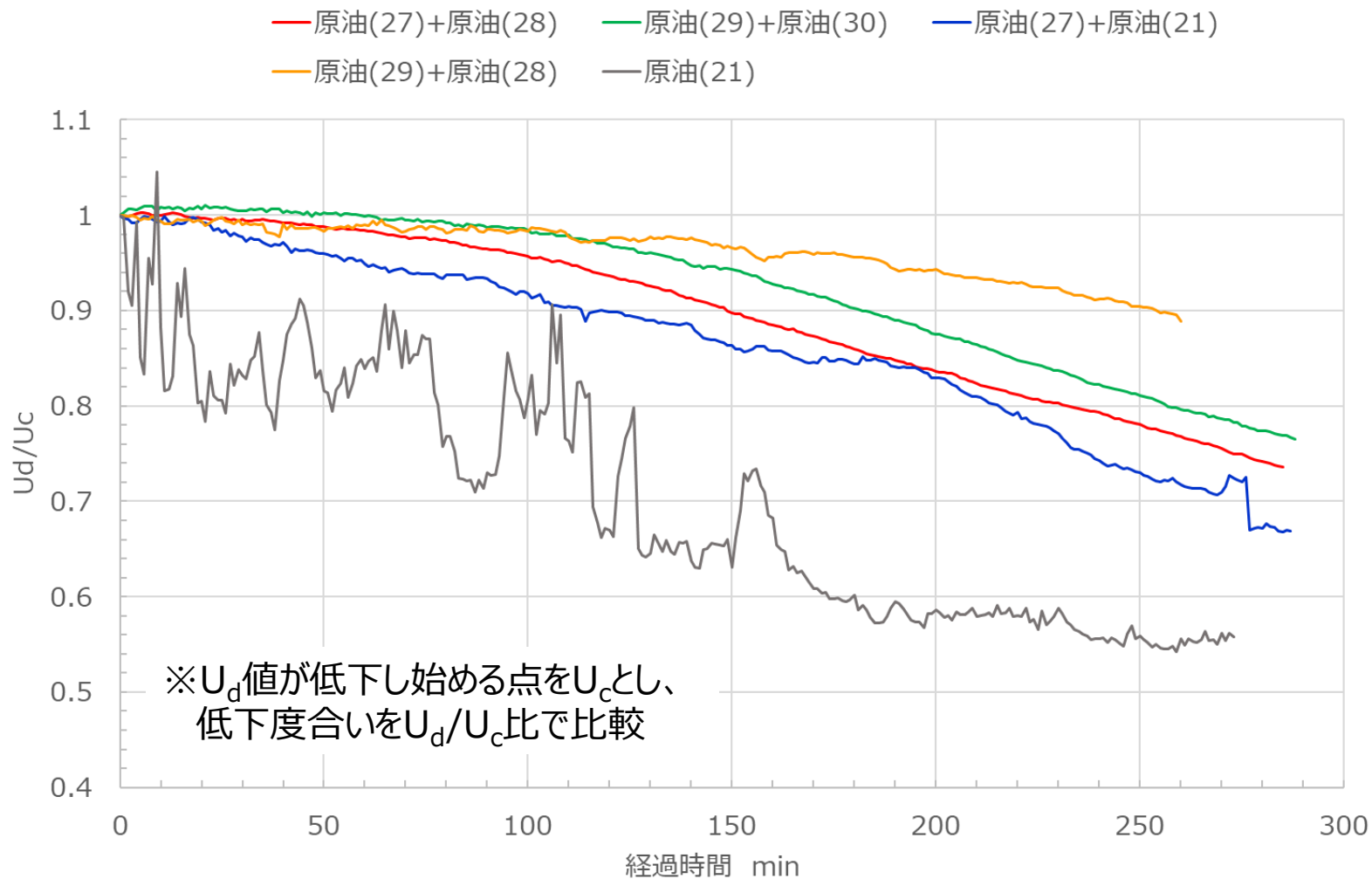
③ 小型熱交換器概要

- ・ 熱交換器設計温度：430℃（CDU・二次装置両方の温度条件に対応）
- ・ 設計流速（チューブ内）：0.3～1m/sec
- ・ 設計圧力（チューブ内）：1.0MPaG
- ・ 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）



3. 試験機によるファウリングデータの採取

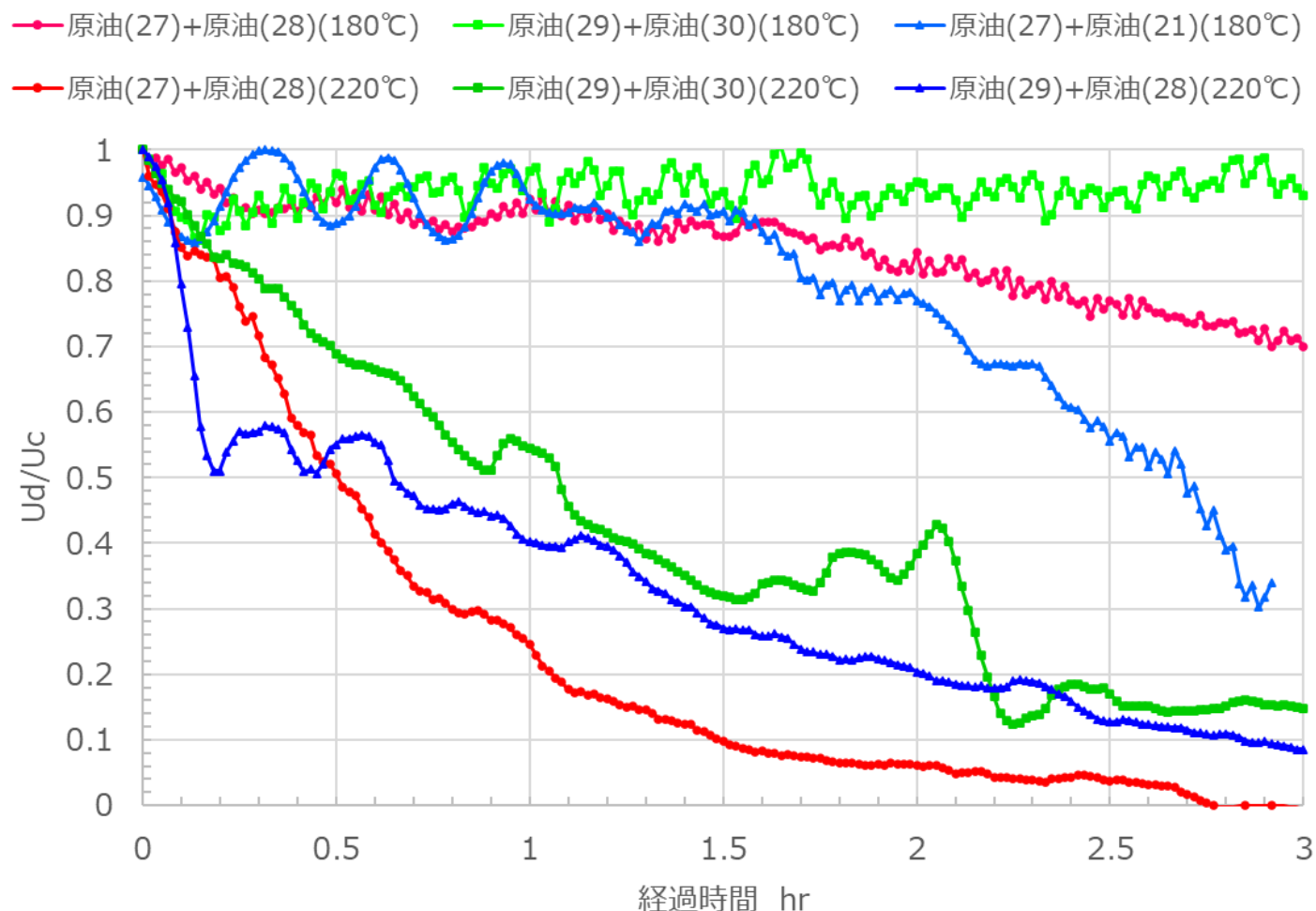
④ HLPS装置によるファウリング評価結果（例）



- HLPS装置を用い、単品原油・混合原油についてファウリング評価を実施、
小型熱交換器で試験可能な油種・条件を選定。

3. 試験機によるファウリングデータの採取

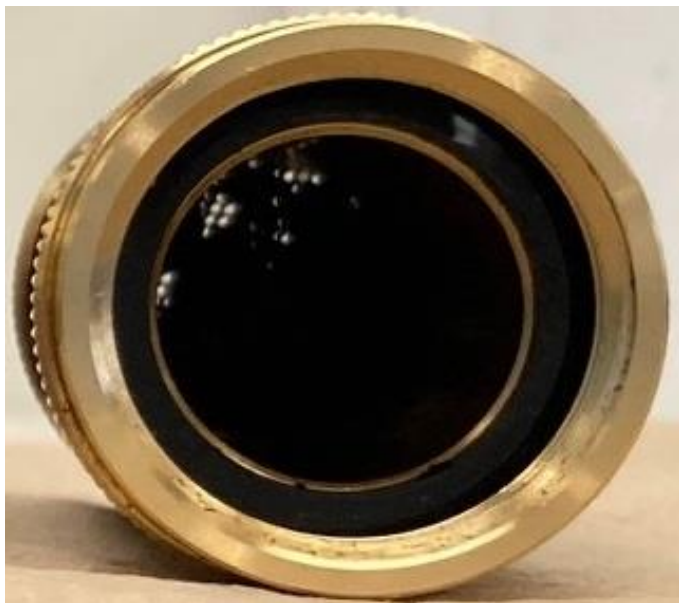
⑤ 小型熱交換器によるファウリング評価結果



- 小型熱交換器を用い、異なる油種・温度条件でファウリング評価を実施。
- 実機温度に近い220℃の試験では U_d 値が急速に低下し、油種による差異は不明確であった。

3. 試験機によるファウリングデータの採取

⑥ 付着ファウリング物質



試験油ろ過後フィルター

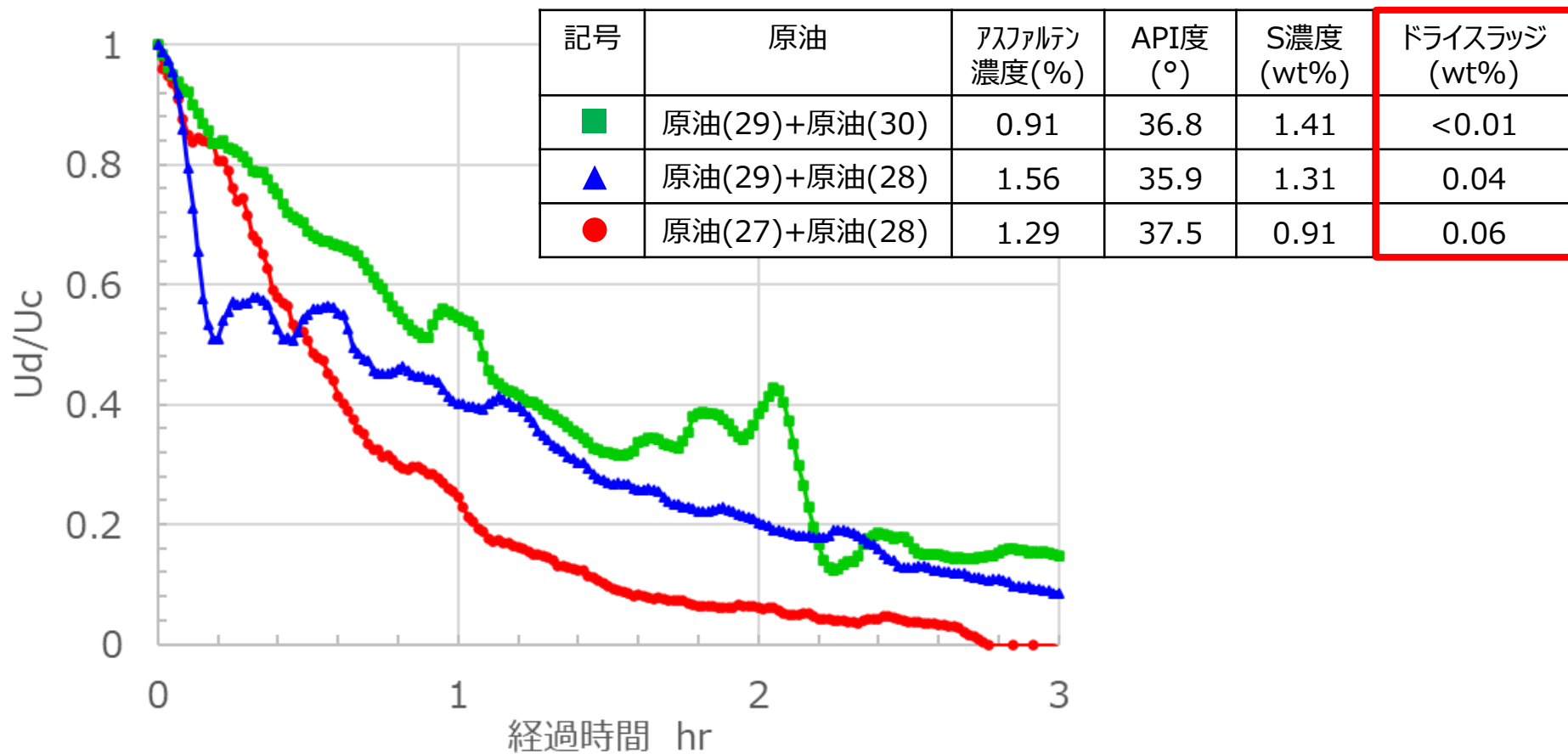


試験後チューブ

- 試験終了後の原油をフィルターろ過したところ、固体のスラッジが採取された一方、試験後のチューブ内の付着物は少なかった。
⇒流動性のあるソフトコークとスラッジが一時的にチューブ内に付着したことで、伝熱効率が悪化するも、固着するまで変性が進まなかったものと推測

3. 試験機によるファウリングデータの採取

⑦ ファウリング影響因子の検討(220℃)

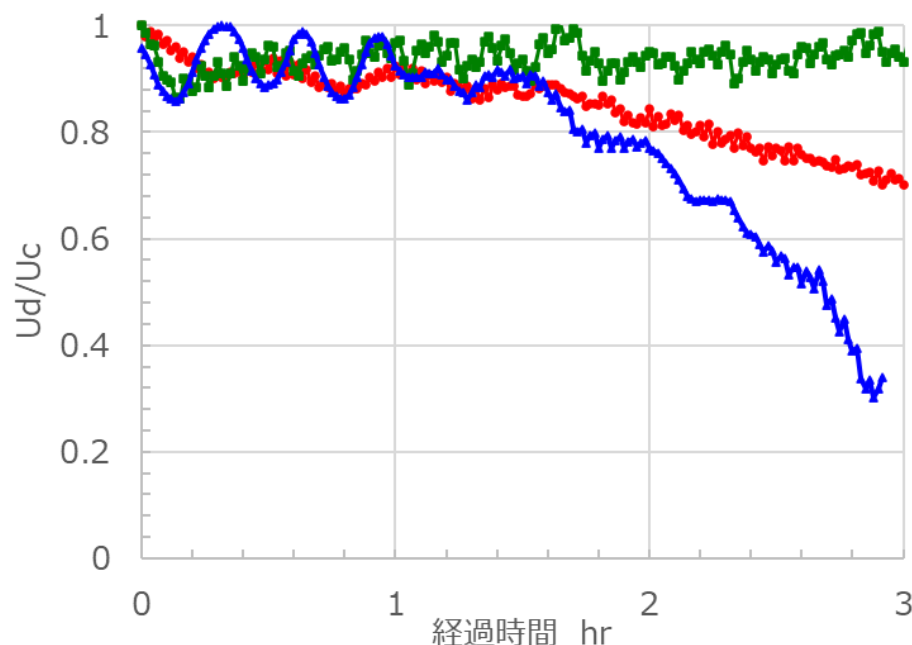


- 実機に近い温度としたものの、U値の低下速度が速く、ファウリング形成の初期段階が加速度的に現れていると考察した。
- アスファルテン濃度とU値の低下速度の相関は高くなかった。一方、ドライスラッジとの相関が大きい傾向が窺えたが、変動が大きく比較が困難であった。

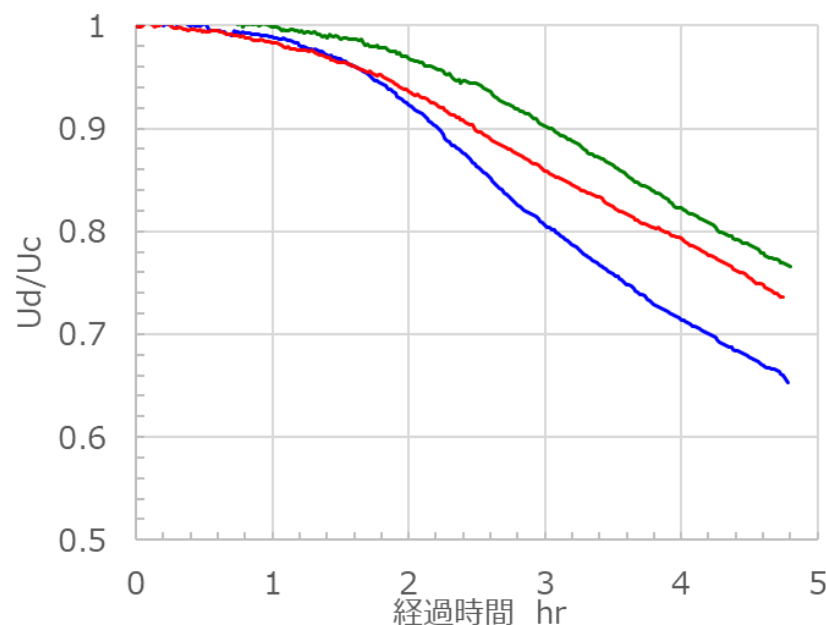
3. 試験機によるファウリングデータの採取

⑧ ファウリング影響因子の検討(180℃)

記号	原油	アスファレン 濃度(%)	API度 (°)	S濃度 (wt%)	ドライスラッジ (wt%)
—■—	原油(29)+原油(30)	0.91	36.8	1.41	<0.01
—●—	原油(27)+原油(28)	1.29	37.5	0.91	0.03
—▲—	原油(27)+原油(21)	1.08	38.1	0.84	0.10



【小型熱交換器】

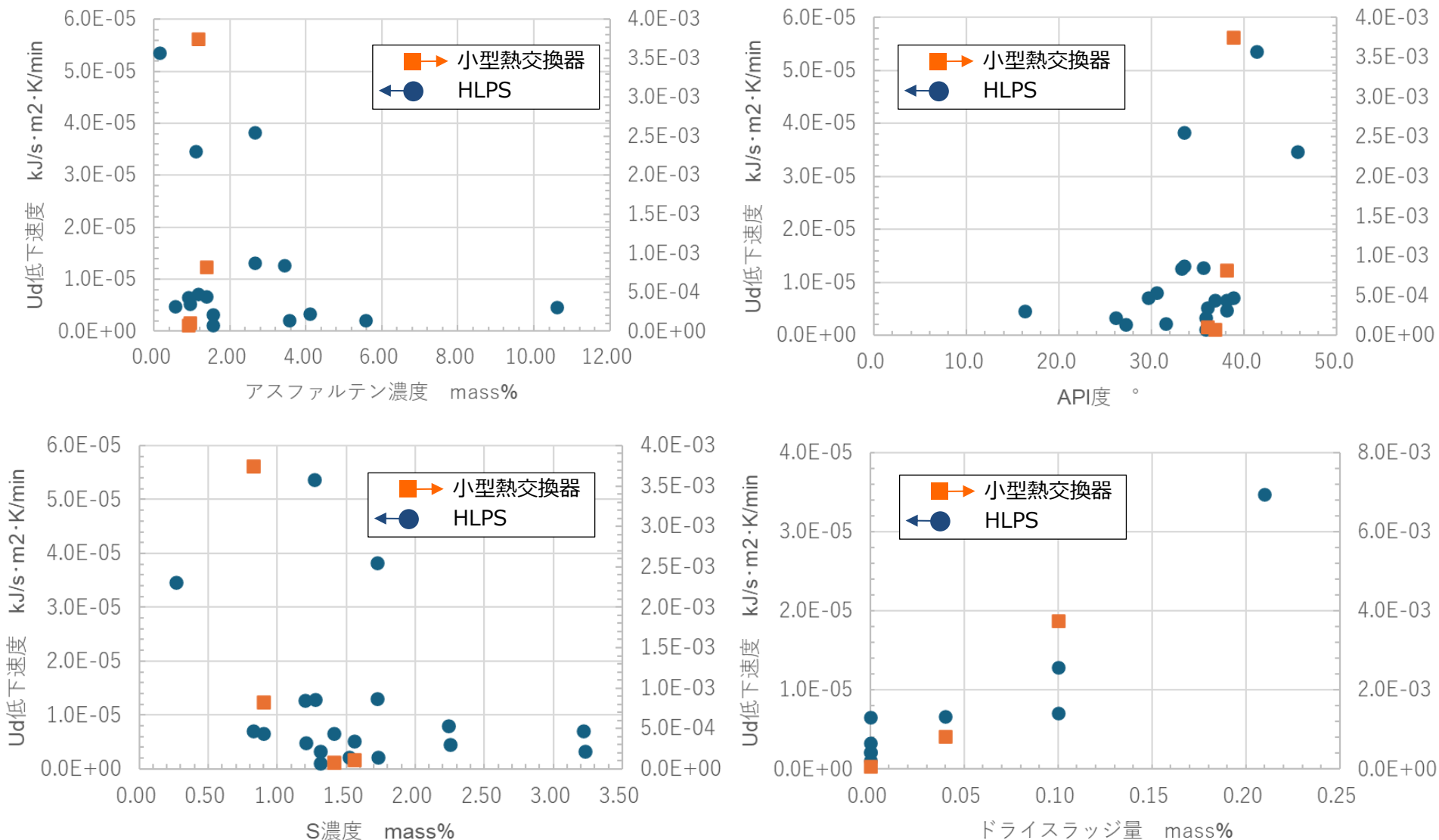


【HLPS装置】

- 本装置はマルチパス式のため220℃では熱履歴の影響が大きいと考え、180℃での試験を実施。ドライスラッジ・API度が大きいほどU値の低下度合いが大きかった。
- HLPS装置とも傾向が類似し、HLPS装置による補完が可能と考察した。

3. 試験機によるファウリングデータの採取

⑨ ファウリング影響因子と U_d 低下速度の関係



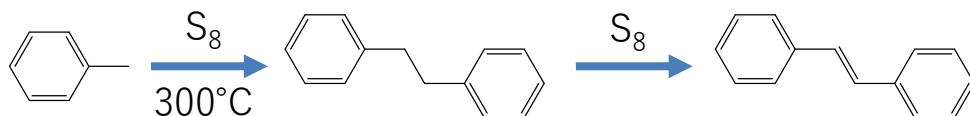
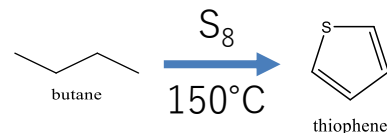
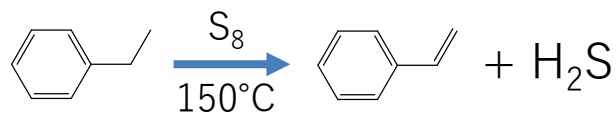
➤ HLPSデータより影響因子と U_d 低下速度との相関を求め、小型熱交換器データにフィッティングさせて解析モデル構築データとする。

4. ファウリング形成機構の検討

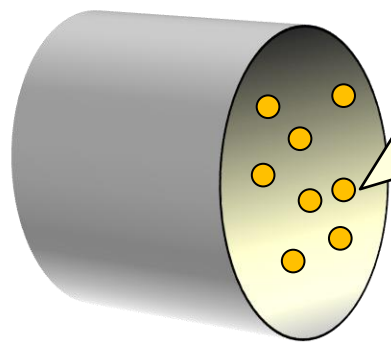
① 無機物 (Fe、S) のファウリング形成に与える影響

- 文献情報に基づき、無機硫黄により脱水素反応や架橋が促進されると仮定し、加熱試験によりFe・Sがファウリングに与える影響を検討した。

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.



熱交換器内

1. 高次凝集アスファルテン (原油コンパティビリティ)
2. コーク前駆体 (熱反応によりAsが縮重合)
3. 有機・無機複合体 (極性有機成分が付着)
4. ガム (オレフィンの酸化・重合、ラジカル重合)
5. 無機物 (錆・硫化鉄)
6. 塩 (脱塩し切れなかったミネラルが析出)

● ファウリング原因物質 (溶解できなくなった成分が流体の中で析出したもの)

4. ファウリング形成機構の検討

① Fe、Sのファウリング形成に与える影響

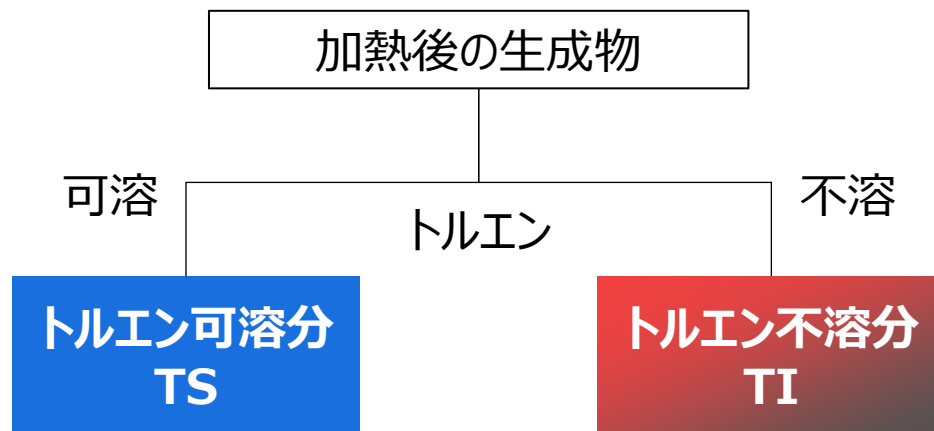
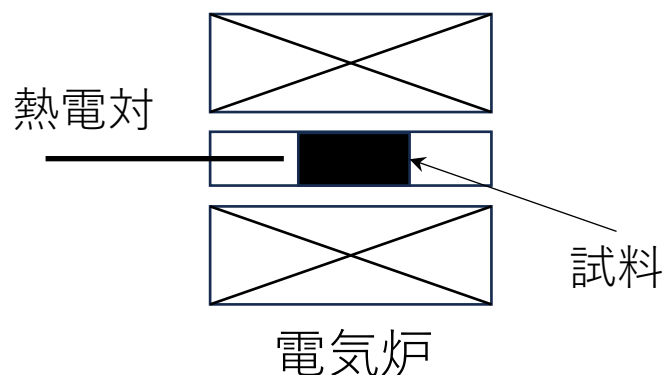
【試験概要】

- ・ アスファルテン(As)にS(硫化アンモニウム)・Fe(塩化鉄)を混合調製
- ・ 混合物を電気炉で所定時間加熱した後、生成物をトルエンで分離した上で解析実施

【加熱条件】

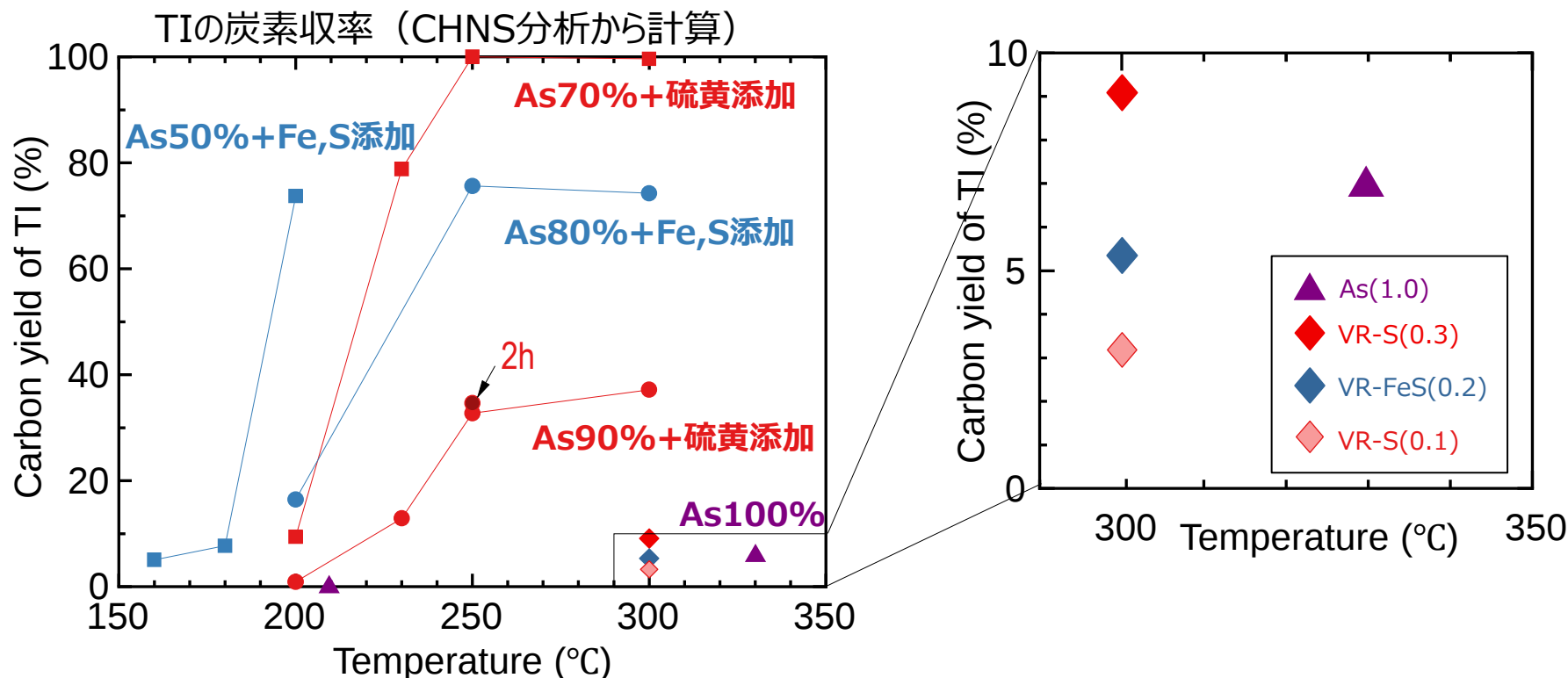
- ・ 保持温度：160-300℃
- ・ 保持時間：0.5 h, 2 h
- ・ N₂吹込み：200ml/min

【分離手法】



4. ファウリング形成機構の検討

① Fe、Sのファウリング形成に与える影響



- Sの添加により、250℃以上で炭素比30%以上のTIが生成
- Feの添加により、より低い温度でTIが生成
⇒Sの共存により低温でファウリング物質が形成され、Feが反応を促進すると考察
(Feが反応場を提供している可能性が示唆された)
- 減圧残油(VR)からのTI生成量は少ないが、VR中のAsからTIが生成したと仮定すると、Fe、S共存下でのAsのTI変換率は50%以上(VR中のAs: 11%)

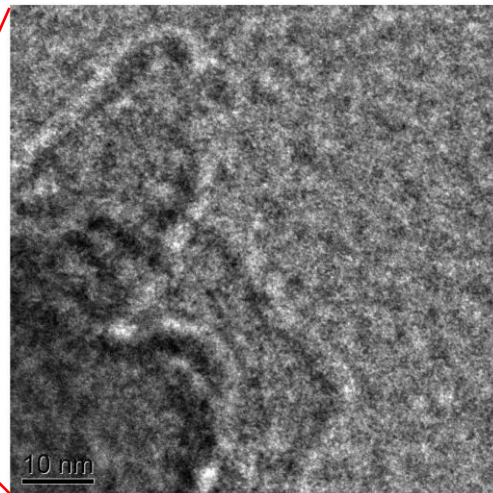
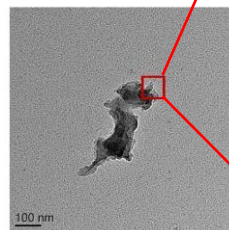
4. ファウリング形成機構の検討

② 実ファウリング物質と加熱試験の生成物の結晶構造比較

- 透過型電子顕微鏡による観察から、Fe・S共存時の加熱生成物に実ファウリング物質同様の結晶性部位を確認⇒加熱試験の生成物と実ファウリング物質の構造類似性を確認

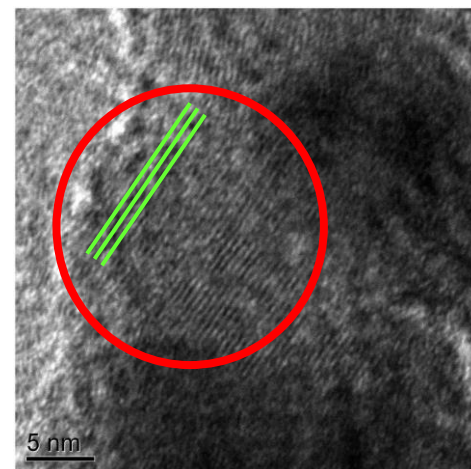
【Fe・S不在】

結晶性部位は**存在せず**
(アモルファス性部分のみ確認)



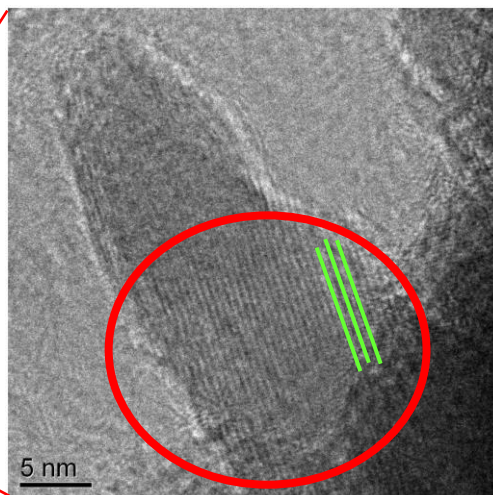
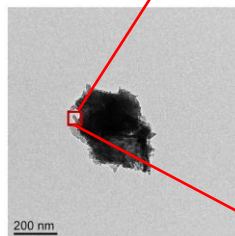
【実ファウリング物質】

結晶性部位が**存在**



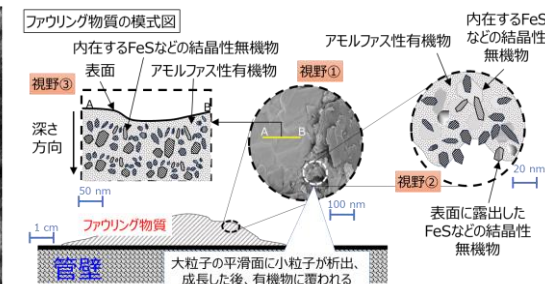
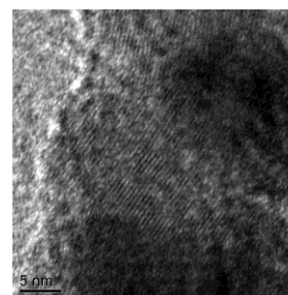
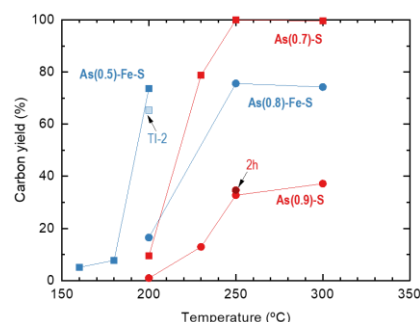
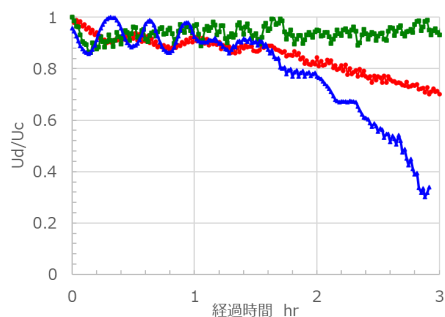
【Fe・S共存】

結晶性部位が**存在**
(縞模様部分)



4. ファウリング形成機構の検討

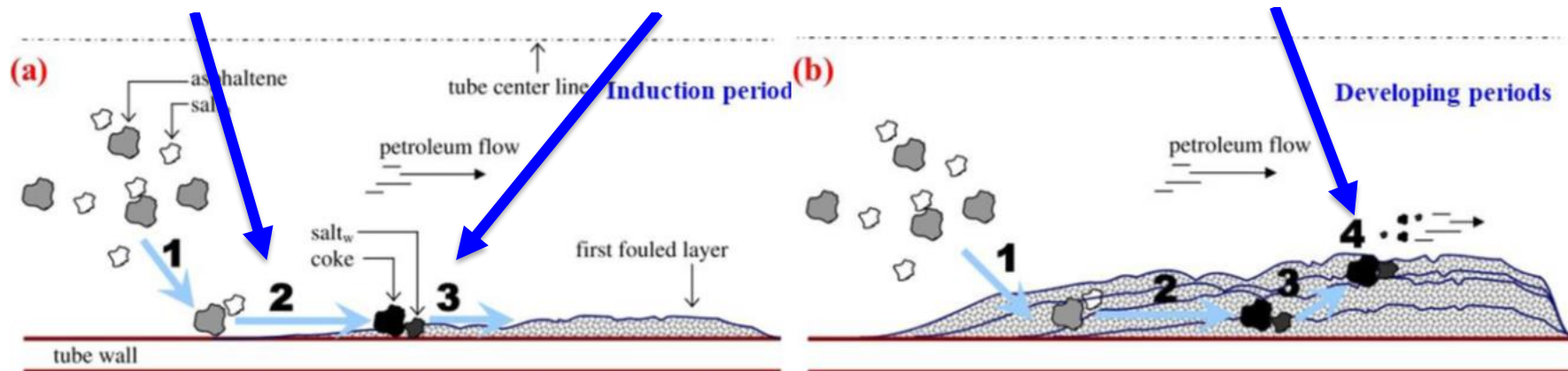
③ ファウリング解析検討の体系化



小型熱交換器試験

加熱試験

ファウリング物質の性状解析・模式化



Bayat et al. Energy Conversion and Management 2012 Dec 1;64:344 50.

➤ 実験スケール面の制約から、一実験でファウリング現象全てをカバーすることはできないため、異なる段階ごとに検討し、これらの結果を合わせることでファウリングの機構を明確にする

- ✓ 原油による小型熱交換器試験 ⇒ 2の段階(原因物質が付着しソフトコークを形成)
- ✓ アスファルテン、VRによる加熱試験 ⇒ 3の段階(FeS共存下の加熱で付着物が不溶化)
- ✓ 実ファウリング物質の電顕観察 ⇒ 4の段階(ファウリング物質の形成進行)

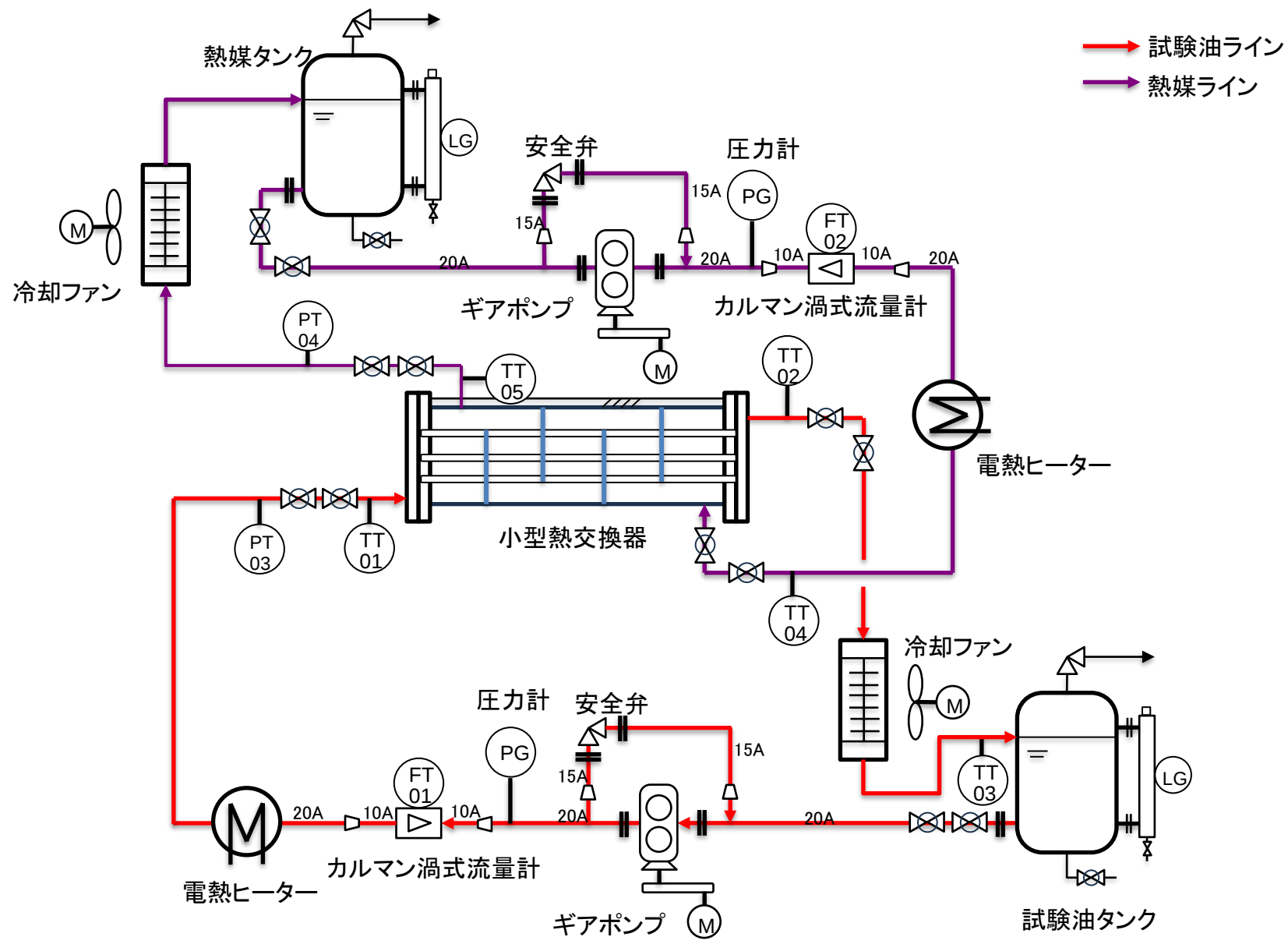
5. まとめ

- ファウリング解析モデル構築のためのデータを採取。小型熱交換器試験により、ドライスラッジ・API度とU値の相関が高いことがわかった。また、HLPS装置とも傾向が類似していた。
- Fe、Sが共存した場合、存在しない場合よりも低温でファウリング物質が形成されることがわかった。
- 今後、試験データを基に構築したファウリング解析モデルを用いてファウリング形成の影響因子を明らかにし、ファウリング抑制に効果的な薬剤の選定に適用する。

謝辞

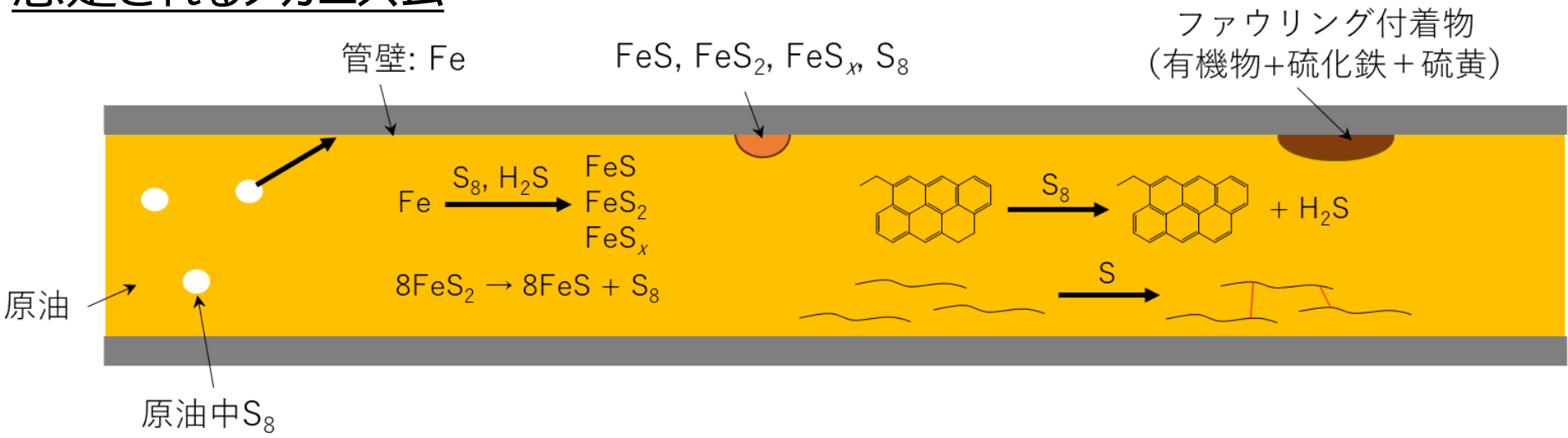
本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の
補助事業として実施されました。
ここに記して、謝意を表します。

小型熱交換器試験装置PFD

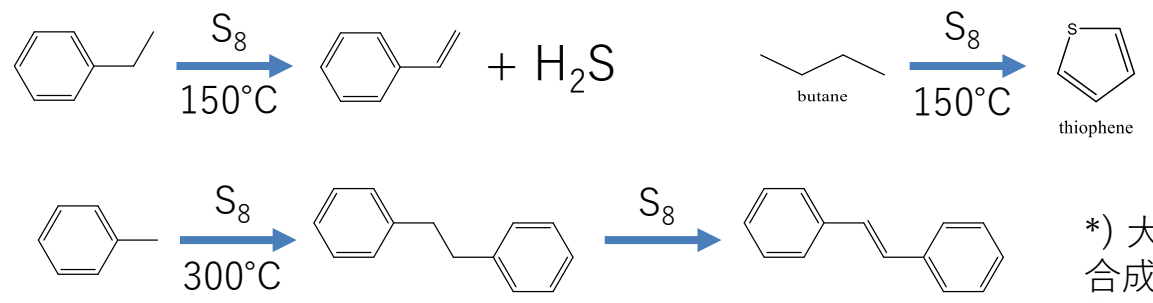


ファウリング物質形成へのFe、Sの影響の検討

想定されるメカニズム



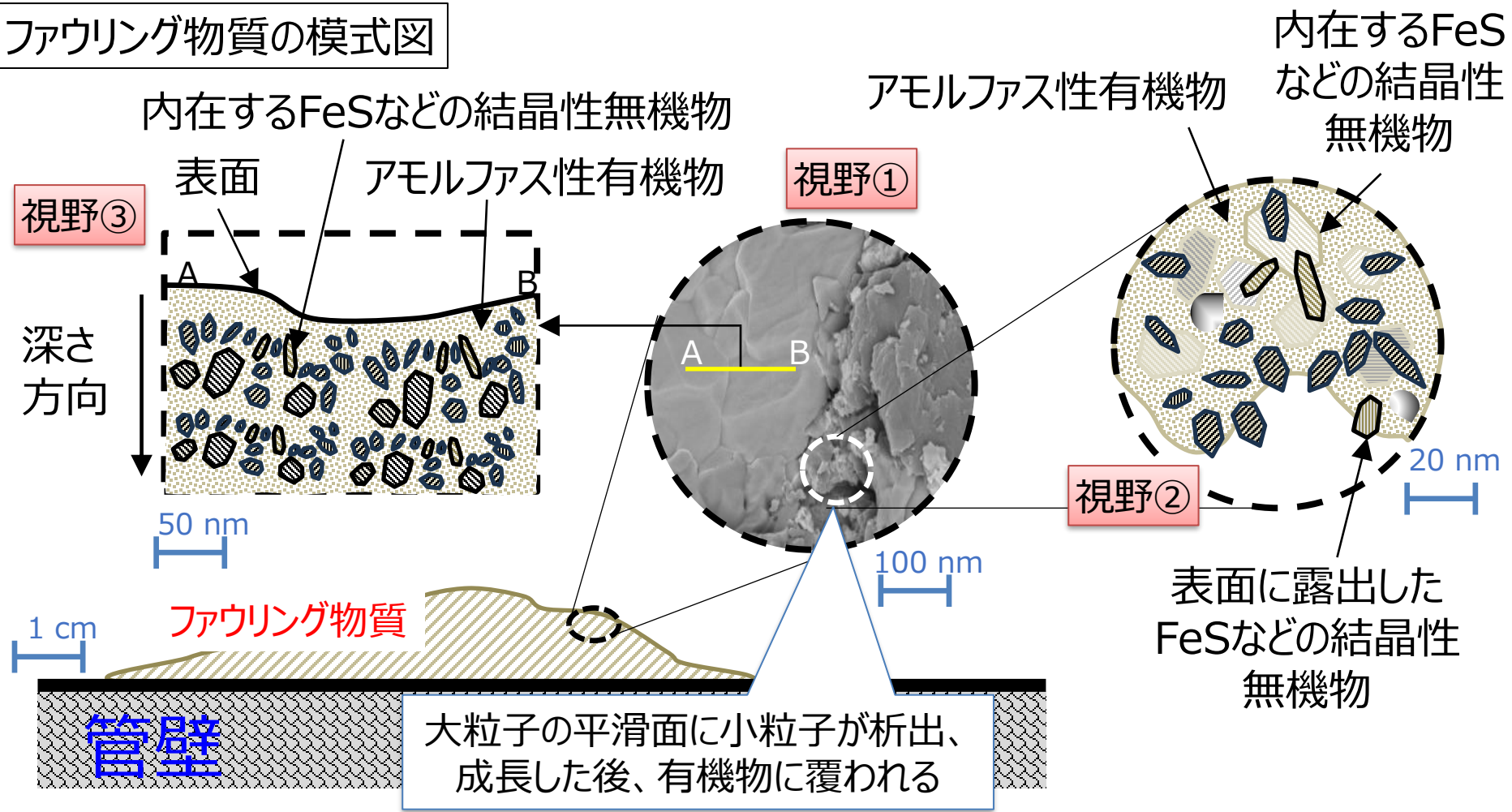
文献情報：単体硫黄によるアルカンと芳香族の反応*)



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

(ご参考)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	