

フルフラール抽出装置系熱交換器の汚れ抑制

中央技術研究所 燃料研究所 MA 技術グループ 白鳥 伸之

しらとり のぶゆき
白鳥 伸之



1. はじめに

蒸留装置、脱硫装置、分解装置および改質装置などに代表される石油精製装置は、外部から熱エネルギーを与えることによって蒸留や反応を行っており、これらの熱エネルギーは熱交換器や加熱炉を通して供給している。製油所では、低温の原料系と高温の生成系の流体間で熱交換させる熱交換器を数多く設置し、利用している。これらの熱交換器は、伝熱面が清浄に保たれていれば、設計どおりの熱交換を実現できるが、様々な原因で熱伝導を妨げる物質が伝熱面に付着し、図 1 のように伝熱面が汚れると、伝熱効率を表す総括伝熱係数 (U) が低下して必要な熱エネルギーの付与および熱交換ができなくなる。さらに総括伝熱係数の低下を放置し続けると、最終的には原料系の流体温度を必要設計温度まで上昇させることができなくなる。この場合は運転を停止して熱交換器の清掃が必要となるが、この停止期間中は運転継続していれば得られるはずであった製品が得られないロス (生産機会ロス) が発生してしまう。生産性向上のためには、これらのロス発生を回避することが重要である。

本報告では、一例として製油所のフルフラール抽出装置系における熱交換器の汚れに関し、汚れの特徴、発生原因およびその抑制方法についての検討をまとめた。フルフラール抽出装置は潤滑油製造に係る装置であり、フルフラールを溶剤に用いて原料油から非パラフィン成分 (レジジン質など) を除去する装置である。図 2 にフルフラール抽出系のライン図 (模式図) および検討を行った熱交換器を示す。図 2 に記載した熱交換器のチューブ側 (流体: フルフラールおよびフルフラール抽出物 (EXT)) 側から汚れ物質を採取し、各種検討を実施した。

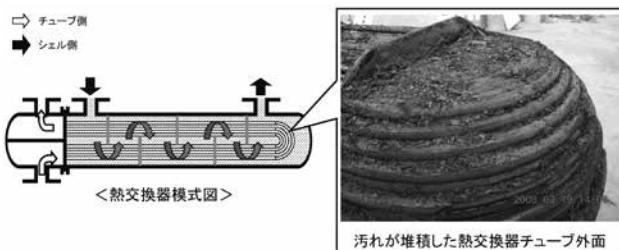


図 1 熱交換器模式図と汚れが堆積した熱交換器の写真

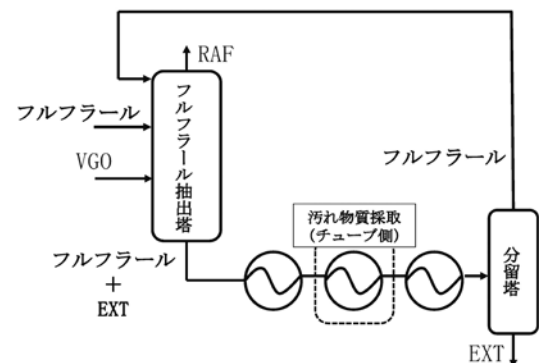


図 2 フルフラール抽出装置系ライン模式図

2. 結果と考察

2.1 汚れ物質の特徴

熱交換器から採取した汚れ物質に対して、熱重量分析による有機分/無機分比率の分析および元素分析を実施した。熱重量分析による有機分/無機分比率を表 1 に、元素分析結果を表 2 に示す。これらの分析結果より、採取した汚れ物質は有機分が 90 mass% 以上存在しており、また酸素を約 20 mass% 含有している含酸素系の物質であることを確認した。

表 1 汚れ物質の有機分/無機分比率

試料	有機分比率, 質量 %
熱交換器採取汚れ物質 (チューブ側)	95

表 2 汚れ物質の元素分析

C	H	N	O	S
質量 %	質量 %	質量 %	質量 %	質量 %
74.8	3.6	<0.1	20.2	1.3

この採取物に対して、FT-IR 分析を実施した。FT-IR スペクトルを図 3 に示す。FT-IR スペクトル分析では、 1700 cm^{-1} 前後にカルボニル基由来と考えられる吸収の発現を確認した。これら一連の分析結果より、熱交換器より採取した汚れ物質は以下の特徴を有している。

- ・採取物は、有機物主体の汚れである。
- ・採取物は、酸素を約 20 mass% 含有する含酸素有機化合物である。
- ・採取物は、カルボニル基を有する有機化合物である。

前記のような特徴を有する汚れ物質に対して、より有機分の特徴を明確化するために熱分解 GC-MS 分析を実施した。結果を図 4 に示す。熱分解 GC-MS 分析の結果、主にフラン系化合物のピークが発現することがわかった。Sanchez らは、フルフラール重合物の熱分解 GC-MS を用いた分析結果を報告しており、今回の採取物の熱分解 GC-MS 分析で検出された化合物は、その報告内容と一致している¹⁾。このことから、採取物は、主にフルフラールの重合物であると推定される。

2.2 生成原因の明確化

一般に、フルフラールは熱や酸素によって劣化することがよく知られている²⁾。そこで、今回の汚れ物質も熱や酸素による劣化物であるかどうかを検証するために、汚れ評価装置を用いて検証を行った。

汚れ評価装置の外観を図 5 に示す。本装置は、加熱管（測定部）内部に取り付けたテストピースの温度を一定に保った状態で、試料油を連続的に通油させることができる装置である。加熱管内部に通油された試料油から加熱によって固体（汚れ物質）が発生し、テストピースに試料油からの汚れが付着すると、テストピースと試料油間の伝熱が低下し、通油時間と共に加熱管出口温度が低下する。この低下度合によって汚れの大小を評価している。なお、本装置は試料タンク内のセパレータ設置の有無によって、ワンパス系、循環系両方の評価が可能になる。

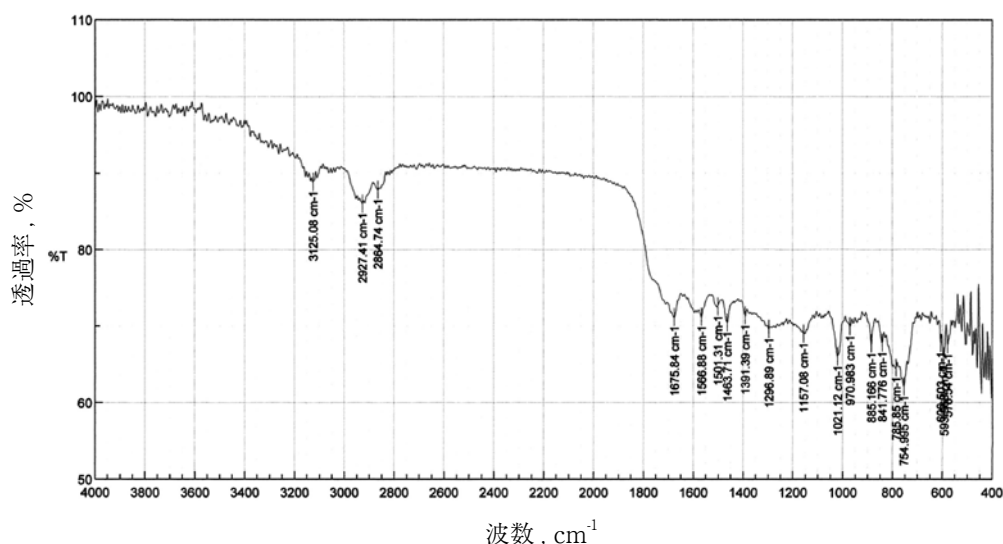


図 3 汚れ物質の FT-IR スペクトル

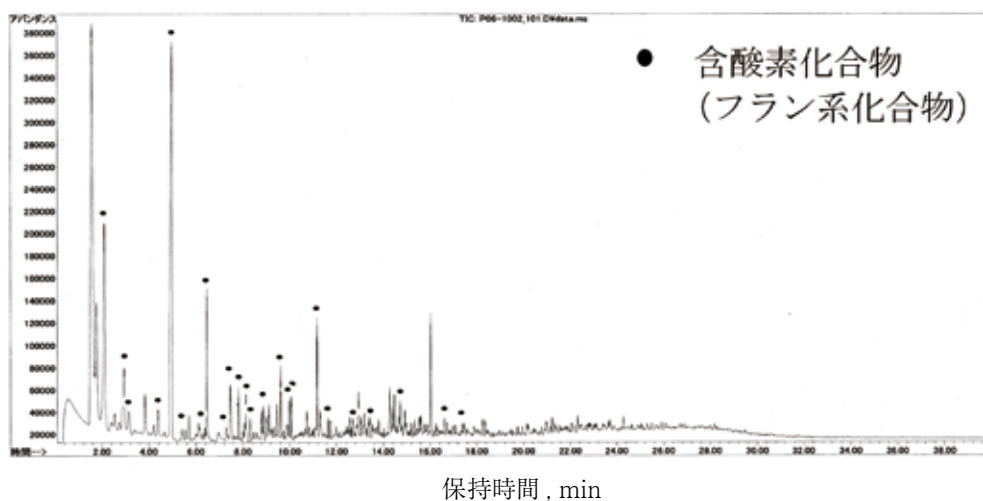


図 4 汚れ物質の熱分解 GC-MS トータルイオンクロマトグラム

今回汚れ評価装置を用いて検討した際の評価条件を以下に示す。

(評価条件)

- ・ 試料油量：150 ml
- ・ 加熱管温度：280 ℃
- ・ 流速：3.0 ml/min
- ・ 通油時間：300 min
- ・ 試料油は循環系で使用

汚れの生成に酸素が関与しているかどうかを明確化するために、事前に試料油に対して空気を一定量 (100 ml/min、30 分間) バブリングしたものを使用した。

試料油を 300 min 通油後、テストピース附着物を採取し、FT-IR 分析を実施した結果を図 6 に示す。実機採取の汚れ物質 (図 3 参照) とテストピース附着物の FT-IR スペクトルを比較した結果、両者は非常に類似していることを確認した。このことから、実機採取物は、酸素が関与したフルフルール由来の生成物であると考えられる。

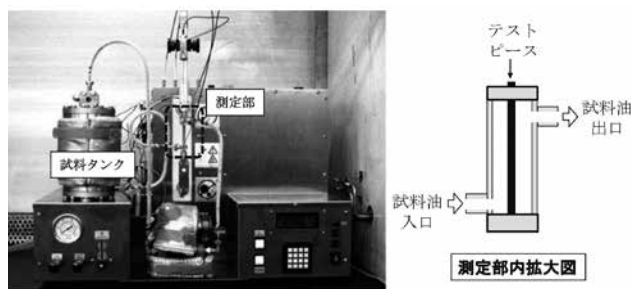


図 5 汚れ評価装置 (外観および測定部内拡大図)

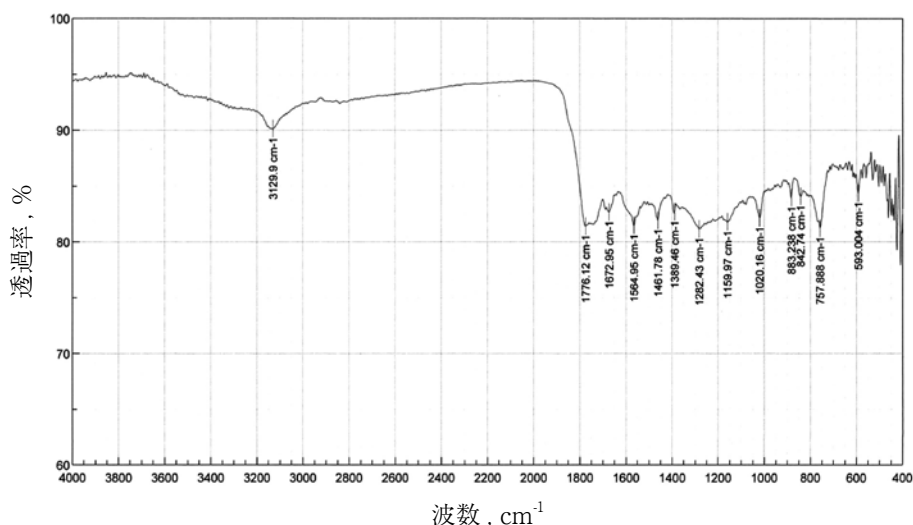


図 6 テストピース附着物の FT-IR スペクトル

2.3 抑制方法の検討

2.2 項に記載した通り、フルフルールは熱や酸素の存在で劣化し、熱交換器等の汚れとなると考えられる。熱 (温度) を変化させることは、実機では運転条件そのものを変化させることになり、生産効率の低下につながる可能性がある。また、それを回避するために大幅な装置改造が必要となる。そこで、酸素の影響の排除による抑制効果および薬剤を用いた抑制効果について検討した。

(1) 酸素除去の効果

2.2 項で示したように、実機採取物は酸素が関与したフルフルール由来の生成物である。そこで、酸素除去を実施した際の影響について検討した。実験は、2.2 項に記載した汚れ評価装置を用いて、以下の方法で実施した。

- ① 試料油に対して試料容器内で窒素 (100 ml/min、30 min) を用いてバブリングによる酸素除去を実施し、2.2 項記載の条件で 300 min 通油した。
- ② 通油開始後から、加熱管出口温度変化をモニターし、300 min 通油後の加熱管出口温度の低下幅を、2.2 項記載の酸素含有系の結果と比較した。

酸素含有試料油および窒素バブリングにより酸素除去実施後の試料油での加熱管出口温度低下幅の比較結果を図 7 に示す。これより、酸素除去によって加熱管出口温度低下幅は大幅に抑制できることを確認した。この結果は、酸素除去実施後の試料油では加熱による固体の発生が抑制され、テストピースへの付着量が減少し、試料油とテストピースとの間の伝熱障害が抑制されたことを示唆している。

このことから、フルフルールの劣化によって生成する固体は、酸素を排除することによって抑制可能であることを確認した。言い換えれば、実機において酸素混入が考えられる箇所を見出し、混入を抑制することによって汚れを抑制できると考えられる。

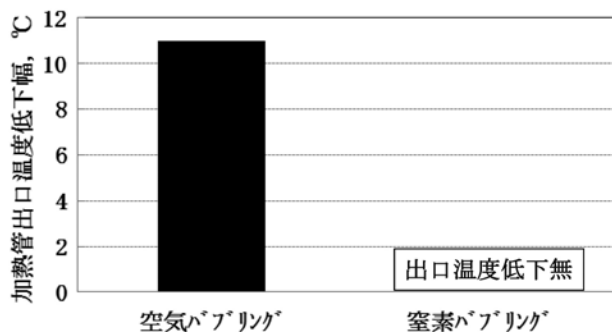


図7 酸素の有無での加熱管出口温度低下幅の変化

(2) 薬剤を用いた抑制

(1) 項に記載の通り、フルフラールの酸素劣化物の生成は酸素を系内から排除できれば抑制可能である。しかし、実機の状態によっては酸素混入場所が特定できない、あるいは混入場所が明確化できても排除することが困難な場合がある。そこで、劣化物生成抑制効果を有する薬剤を用いた抑制効果について検討した。フルフラールの劣化物の抑制効果を有する薬剤は薬剤会社等からいろいろな種類のものが販売されているが、この中で芳香族アミン系薬剤の抑制効果について検討した。検討は、汚れ評価装置を用いて、2.2項で記載した方法によって酸素を含有させた試料油に対して所定量の芳香族アミン系の薬剤を添加して実施した。薬剤添加濃度と汚れ抑制率の結果を図8に示す。なお、汚れ抑制率は次の式に基づいて算出したものである。

$$\text{汚れ抑制率 (\%)} = \left(\frac{\text{1 - 薬剤添加時の加熱管出口低下幅 (°C)}}{\text{未添加時の加熱管出口温度低下幅 (°C)}} \right) \times 100$$

図8に示すように、薬剤による汚れ抑制効果は、2.3項記載の酸素除去効果よりは劣るものの、薬剤の添加濃度を増大させることによって最大で約70%抑制できることを確認した。

前記の結果より、実機において酸素排除ができないケースでは、芳香族アミン系等の薬剤を添加することによって、ある程度の汚れ抑制は可能であると考えられる。

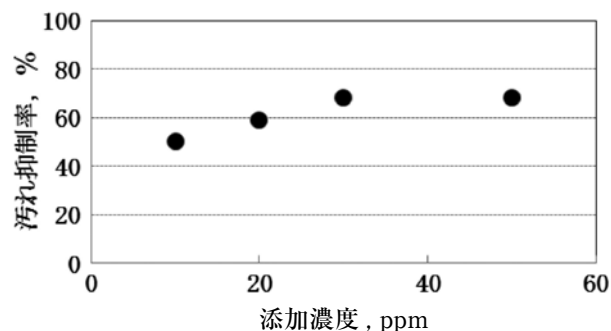


図8 薬剤添加による汚れ抑制率の変化

3. まとめ

フルフラール抽出装置系の熱交換器の汚れに対して各種検討した結果、以下の知見を得た。

- ①フルフラール抽出装置熱交換器の汚れは、熱と酸素が関与したフルフラールの劣化物によるものである。
- ②フルフラール劣化物による熱交換器の汚れは、系内からの酸素排除および芳香族アミン系の薬剤を添加することで抑制可能である。

本報は、製油所における潤滑油製造装置の一つであるフルフラール抽出装置熱交換器の汚れについて、汚れの特徴、発生原因および抑制方法について記載した。今後も、製油所での各装置の汚れや詰りに対して、多くの知見を集積していくことにより、さらに課題解決のスピードを高めていきたい。

— 引用文献 —

- 1) R.Sanchez et.al : Eur.Polym.J.,30 (1),37 (1994)
- 2) Heng Jiang et.al : Petro.Sci.and Tech.,24,187 (2008)