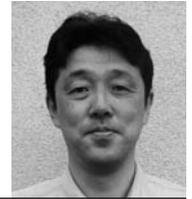


報 文

# 石油精製装置における汚れ防止技術への取組み

中央技術研究所 燃料研究所 精製プロセスグループ いしづか たつし  
石塚 達史



## 1. 石油精製装置における汚れ防止技術の必要性

蒸留装置、脱硫装置、分解装置及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いる。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、その中の一つとして、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ている。これらの熱交換器は、伝熱面が清浄に保たれておれば、設計どおりのエネルギー回収を実現できるが、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、必要な熱エネルギーを付与できなくなる。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、運転の継続が不可能となり、運転を停止して熱交換器の清掃が必要となる。この停止期間中は、運転継続していれば得ることの出来るはずであった製品が得られないロス(生産機会ロス)が発生する。生産性向上のために、これらのロス発生を回避することが重要となる。

## 2. 汚れ防止技術

ロス発生回避のためには、さまざまな原因で発生する汚れの生成・付着を防止しなければならない。防止技術としては、薬剤の添加によって、汚れ物質の生成を抑制させたり、生成した汚れ物質を分散させたりする手法が一般的である。しかし、この方法は対症療法であり、薬剤添加コストがかかること、汚れの生成・付着を完全に抑えるのがむずかしいことから完全なロス発生回避には至らない。よって、薬剤を使用することなく、汚れ物質の生成そのものを抑制する発生源対策は薬剤選定以上に重要な事項である。

### 2.1 発生源対策を検討する上での問題点

発生源対策では、汚れ物質の生成反応の抑止を、薬剤を使用せず如何に達成するかが課題となる。課題達成のためには、何が汚れ物質を生成させる原因となっているのか、また、反応を進行させる因子は何なのかを正確に把握できなければならない。しかし、下記に示す理由から明確化することが困難な場合がある。

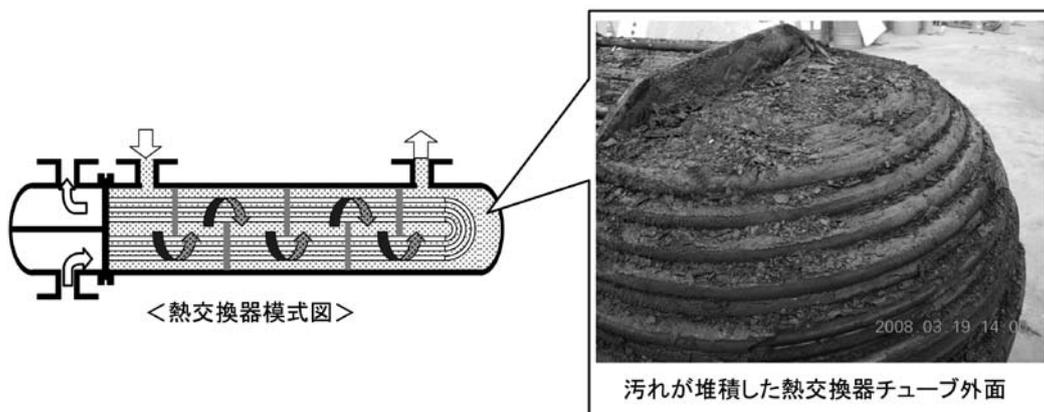


図1 熱交換器模式図と汚れが堆積した熱交換器の写真

第一に、生成した汚れ物質から反応の特徴を正確に把握することが必要であるものの、実機から採取される汚れ物質は、単一物質であることはなく、さらに有機物、無機物が混合した場合が多く、どの物質が本質的な汚れ物質であるかを判断することが難しい。

第二に、反応場が石油精製装置の内部であり、運転中は内部を開放できないため、反応を追跡する手段が限られてしまう。たとえば、自動化反応による汚れ物質の生成であれば、溶存酸素を測定すればよいが、一般的な装置では溶存酸素計が設置されていないため、情報を得られない。

第三に、石油精製装置は流通系で処理が行われているため、汚れ物質の生成する場所とそれが堆積し実際に不具合を発生させる場所が異なっている場合がある。たとえば、腐食反応で生成した硫化鉄が堆積するケースでは、腐食反応が起こる場所と、硫化鉄が堆積する場所は異なることが多い。この場合、不具合が発生している場所のみを調査しても汚れ物質の生成に関する情報は得られない。

上記の問題点を踏まえた上で、我々が実施してきた発生原因対策を狙った解決手順を以下に記載する。

## 2.2 課題解決手法

我々は、装置汚れによる課題を解決するために以下の手順で検討している。

### ①実機汚れの特徴把握

石油精製、触媒開発などの研究開発を通じて蓄積してきた分析技術を用いて、混合系である汚れ物質の特徴を正確に把握する。

### ②発生原因仮説の設定

①で得られた知見を元にこれまでの汚れ防止研究の知見と合わせて、発生原因の仮説を設定することにより、課題解決の効率を高める。

### ③発生原因の明確化

②で設定した仮説を、実験室の制御された環境における汚れ生成実験により検証して発生原因を明確化する。

### ④対策の立案

③で明確化された原因を根本的に排除できるように運転条件の変更、装置改造も視野に入れた対策を立案する。特に②、③の仮説設定とその検証に重点を置き課題解決を行っている。

## 3. 汚れ防止の事例

発生源対策の事例として、汚れの発生部位より上流側で添加されていた薬剤による不具合の解決事例を紹介する。対象装置は、接触改質装置の原料油と生成油の間の熱交換器である。

### 3.1 装置概要

装置は接触改質装置の原料油と生成油の熱交換器（縦型シェル&チューブ熱交換器）であり、チューブ側は原料の脱硫ナフサ、シェル側には生成油が流れている。当該熱交換器における原料油の入り口温度は約100℃、出口温度は約430℃である。原料である脱硫ナフサは、2系統のナフサ脱硫装置から供給されている。装置の概略フローを図2に示す。

### 3.2 不具合発生状況

この熱交換器では、図3に示すように継続的に差圧が上昇しており、2年に1回は洗浄が必要となっていた。

開放洗浄時には、写真のような（図4）棒状物質が全長約23mのチューブの入り口から5m～10m位の位置に詰まっていた。

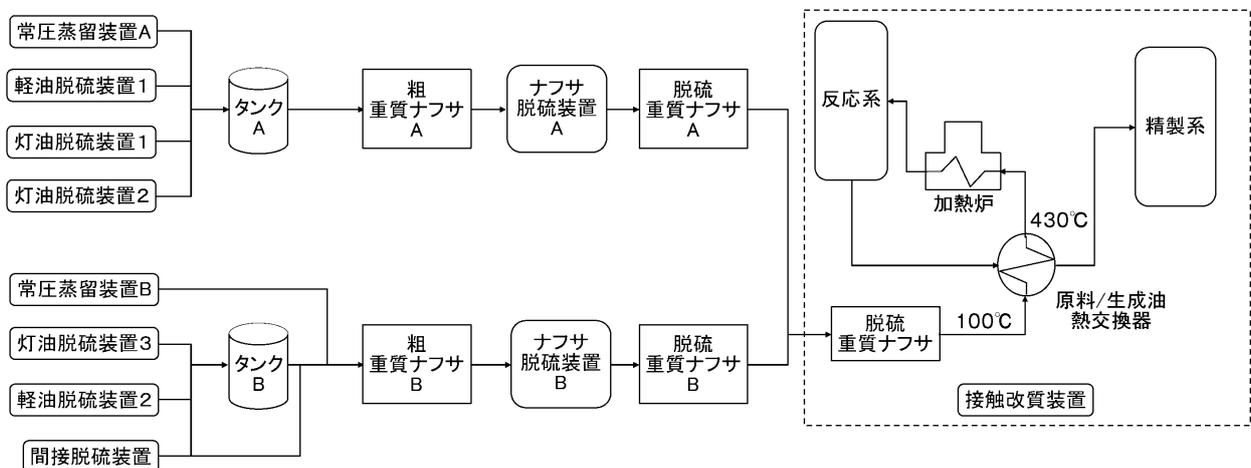


図2 装置概略フロー

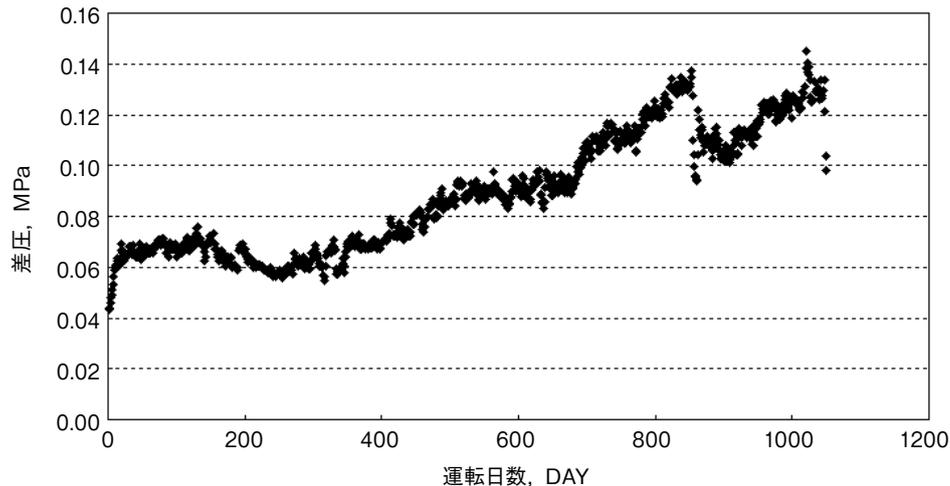


図3 差圧トレンド



図4. 実機から採取された汚れ物

この詰まりが原因となり、リサイクルコンプレッサーに負荷がかかり、所要動力増加によるエネルギーロスが発生していた。さらに、差圧制限解消を目的とした洗浄時には運転停止による生産機会ロスも発生しており、不具合の解消が求められていた。

### 3.3 検討内容

上記課題解決手法のうち(1)実機汚れの特徴把握、(2)発生原因仮説の設定、(3)発生原因の明確化に関して詳細に述べる。

#### (1) 実機汚れの特徴把握

構造解析には、熱交換器洗浄時に得られたサンプルを用いた。サンプルは、洗浄用の水に浸かっていたので減圧乾燥を行い、水分を除去してから分析に用いた。

分析は、熱重量分析(TG分析)、有機元素分析、赤外吸収分析(FT-IR分析)、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析(熱分解GC-MS分析)を実施した。

まず、サンプル中の有機物/無機物比率を求めるために、熱重量分析を行った。実験は、空気雰囲気下、800℃まで10℃/minの昇温速度条件で測定した。結果を

図5に示す。横軸は温度、縦軸は残存率を示している。800℃における残存量は16質量%であった。これより汚れ物は、有機成分を主体としていることがわかった。

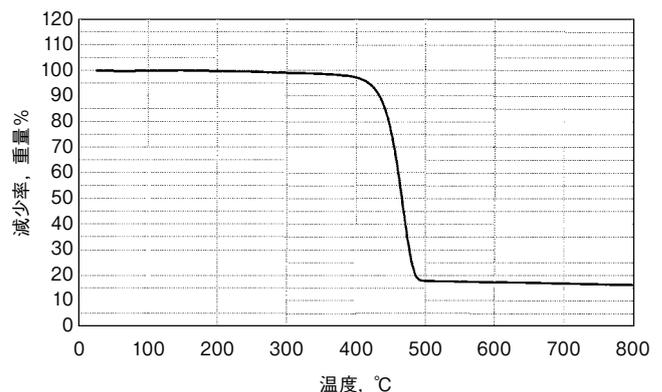


図5 熱重量分析結果

次に、サンプル中の有機分の平均組成を確認するために、有機元素分析を実施した。結果を表1に示す。炭素、水素、窒素、酸素を合わせた回収率は82.3%であり、熱重量分析における減少分とはほぼ一致しており分析結果は妥当である。H/Cは0.13であり、ポリオレフィンの値である0.14と同程度であることから、汚れ物の芳香族性は高くなく脂肪族主体であると推測される。

表1 有機元素分析結果

C	H	N	O	Total	H/C
質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	(質量基準)
70.4	9.3	0.8	1.8	82.3	0.13

さらに、サンプル中の有機分の構造情報を得るために、赤外吸収分析 (FT-IR 分析) を実施した。測定は、試料が黒色の固体であるため、KBr を希釈剤に用いた拡散反射法で行った。得られた FT-IR チャートを図 6 に示す。横軸は波数、縦軸は吸光度を示している。吸収スペクトルは、ベースラインが水平ではなく吸光度も低くなっているが、得られたピーク情報は、すべて炭化水素由来の吸収であった。

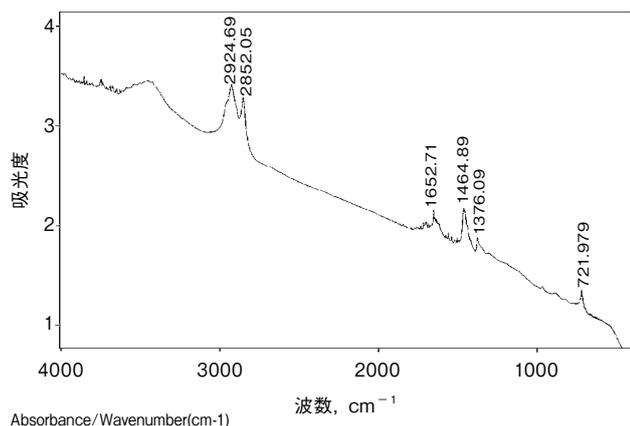


図 6 汚れ物質の FT-IR チャート

最後に、サンプル中の有機分の単位構造の情報を得るために、熱分解 GC-MS 分析を実施した。分析方法は、サンプルをヘリウム雰囲気下 800℃ で熱分解し発生した低分子成分についてガスクロマトグラフで分離し質量分析する。図 7 に得られたトータルイオンクロマトグラムを示す。質量分析の結果から脂肪族化合物が主体であり、特に規則的にノルマルパラフィン、およびオレフィンが観測された。これは、サンプル中に長鎖ノルマルパラフィンが存在しそれが分解して低分子のノルマルパラフィンを生成したことを示している。また、ナフサ中には存在しないと推定されるカルボニル化合物が観測されている。

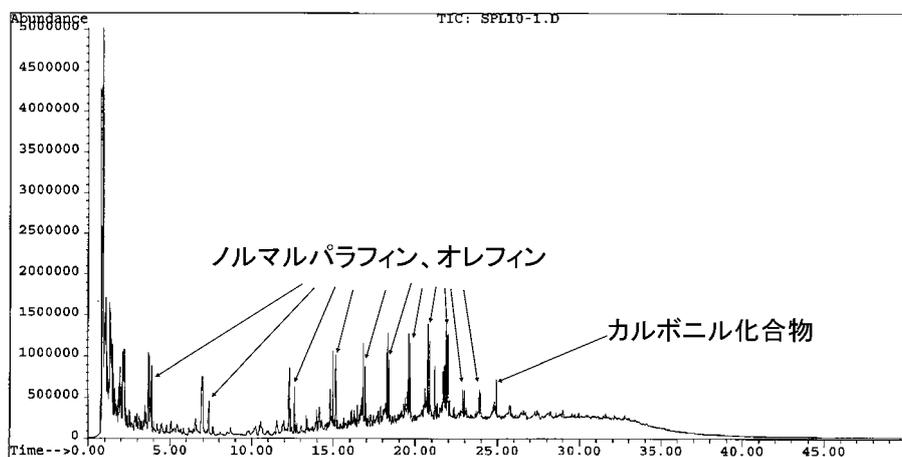


図 7 熱分解 GC-MS トータルイオンクロマトグラム

以上の分析結果をまとめると、この汚れ物質の特徴は以下のようにまとめられる。

- ①有機物が主体である。
- ②脂肪族有機化合物が主体である。
- ③炭素数 10 以上のノルマルパラフィン構造を含んでいる。
- ④長鎖アルキルカルボニル構造を含んでいる。

#### (2) 発生原因仮説の設定

実機汚れサンプルの特徴が把握できたため、その知見に基づいて発生原因の仮説を設定した。

まず、これまでの経験からナフサ系汚れの発生原因は次の 4 種が想定される。

- ①装置腐食により生成した硫化鉄などが熱交換器で揮発できず堆積する。
- ②溶存酸素により、ナフサの自動酸化反応が起こり酸化重合物を生成する。
- ③ナフサ中に酸化劣化物が生成しており、低溶存酸素条件下でも熱により酸化重合物を生成する。
- ④添加されていた薬剤などのナフサ以外の混入した物質が、熱交換器で揮発できず堆積し続け、熱により重合する。

一方、実機汚れの特徴から、次のことが言える。

- ①有機物主体であるため装置腐食が原因ではない。
- ② FT-IR 分析では含酸素官能基の吸収が観測されていないことより、自動酸化反応による含酸素重合物の生成は主要な原因ではない。

すなわち、汚れ発生原因として、①無機腐食生成物の堆積、②溶存酸素による自動酸化、③酸化劣化物の生成は除外できることがわかる。

よって発生原因として、④添加されていた薬剤などのナフサ以外の混入した物質が熱により重合を開始して汚れを発生させた可能性が高い。

### (3) 発生原因の明確化

発生原因が、④添加されていた薬剤などのナフサ以外の混入した物質が、熱交換器で揮発できず堆積し続け、熱により重合すると推定できたため、原因を明確化することは、すなわち原料中の原因物質を特定することになる。原因物質の特定は、疑いのある物質を用いて汚れを生成させる実験を行い、生成物の特徴を実機汚れと比較しながら行った。

検討の対象とする物質は、上流のナフサ脱硫装置で添加されている汚れ防止剤、および皮膜防食剤とした。

実験は、各物質を窒素気流下 300℃で 2 時間加熱して残った残渣分の分析を行った。分析は、熱分解 GC-MS で残渣中に含まれるフラグメントを比較して行った。

各粗重質ナフサを原料とした汚れ生成実験も実施したが、生成した残渣の特徴が実機汚れとは異なるためナフサは原因物質ではない。

図 8 に汚れ防止剤、皮膜防食剤から生成させた残渣と比較として実機汚れの熱分解 GC-MS のトータルイオンクロマトグラムを示す。汚れ防止剤の加熱残渣は、ノルマルパラフィン、オレフィンのピークを示さず、カルボニル化合物も観測されなかったのに対し、皮膜防食剤の加熱残渣からは、実機汚れと似た特徴を示す、周期的なノルマルパラフィン、オレフィン、およびカルボニル化合物が検出された。このことより皮膜防食剤が汚れの原因物質であることが判明した。

なお、この皮膜防食剤はステアリン酸を有効成分としており、ステアリン酸は 360℃にて分解するという情報がある。これらのことから汚れの発生メカニズムを推測すると、下記ようになる。

- ①皮膜防食剤中の有効成分（ステアリン酸）が、当該熱交換器へ同伴される。

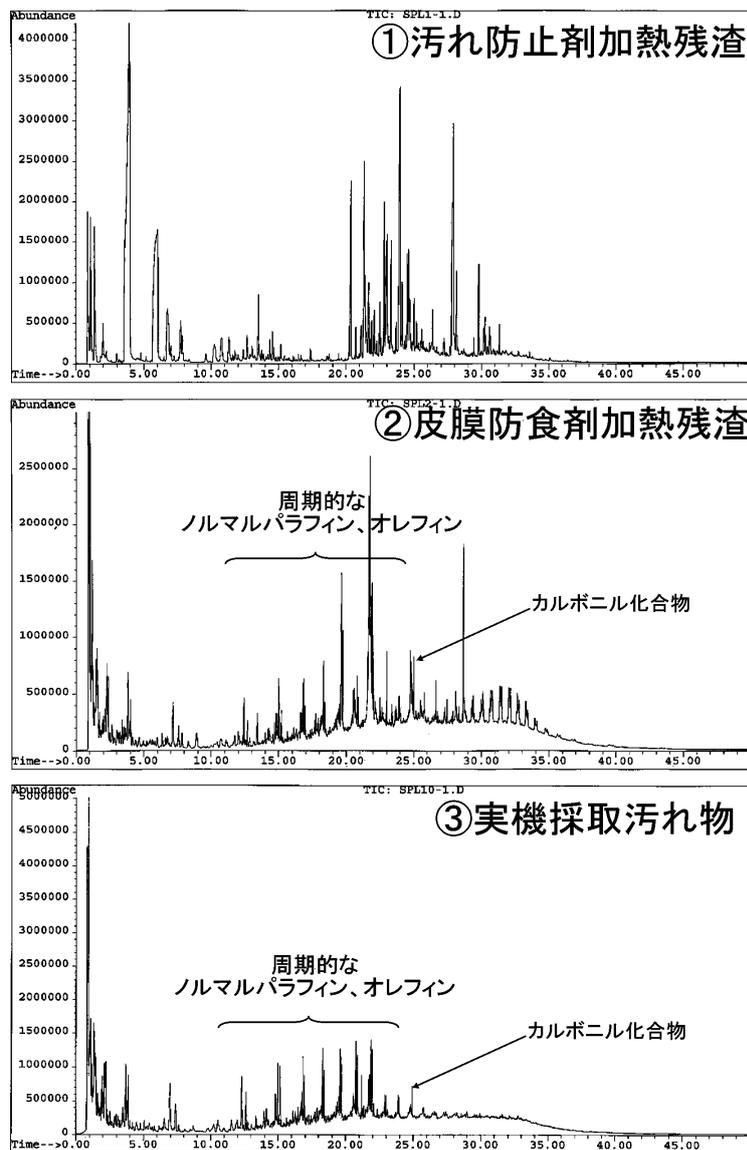


図 8 熱分解 GC-MS トータルイオンクロマトグラム

②皮膜防食剤中の有効成分（ステアリン酸）は当該熱交換器内のシェル側から与えられる熱にて、分解反応を起こす。（脱炭酸反応と推測される。）

③分解反応により生成したオレフィンは、当該熱交換器のチューブ内で、シェル側から与えられる熱（360℃以上）により、重合反応が進行し3次元化した高分子（汚れ）となり当該熱交換器を閉塞させる。

#### (4) 対策立案、実機適用

ここまでの検討により、汚れを生成させるメカニズムとして、「ナフサ脱硫装置に投入された皮膜防食剤が、脱硫ナフサに同伴して接触改質装置熱交換器に入り、そこで加熱分解してオレフィンとなり、さらに重合物を生成する」ことが示された。次に発生源対策として皮膜防食剤のナフサへの同伴の防止策の検討、対症療法として薬剤による汚れ生成抑制を検討した。

皮膜防食剤は、ナフサ脱硫装置の精製系ストリッパー塔頂系の防食のために運転開始時から、ライセンサーの助言により添加していたが、改めて添加の必要性を精査した。腐食シミュレーションおよび当該部位の環境測定の結果、腐食環境は著しくなく皮膜防食剤添加を停止しても腐食率は管理下限値を確保できると判断して、皮膜防食剤の添加を停止した。

皮膜防食剤添加停止の結果、差圧上昇は観測されなくなり、詰まり物の生成を止めることができた。この事例では、発生源対策により接触改質装置への薬剤添加をしないで済んだばかりか、上流のナフサ脱硫装置の皮膜防食剤添加を停止することまでできて、ロス削減に大きく貢献できた。

#### 4. まとめ

今回は、装置汚れが引き起こす問題点及び発生源対策による汚れ防止方法について事例を交えて記載した。ここに記載した方法は、課題解決の過程で発生原因を明確にしてあるため、薬剤による汚れ防止方法と比較して、類似の課題に展開しやすいという利点がある。また、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が高まると考えられる。今後も薬剤使用抑制のためにも、発生源対策を第一に汚れ課題の検討にあたっていきたい。