

報 文 1

重質油処理における機器閉塞機構解明と 対策技術開発

JXTG エネルギー株式会社 河野 尚毅
 中央技術研究所 燃料研究所 MA 技術グループ



1. 緒言

2018年7月3日に第5次エネルギー基本計画が閣議決定された¹⁾。その中で石油エネルギーは可搬性・供給インフラの整備状況・備蓄性に優れ、今後も活用していく重要なエネルギー源であると位置づけられている。政策の方向性に関しては、供給源多角化や原油の有効利用等を進めることが不可欠であることと並んで、災害時にはエネルギー供給の「最後の砦」になることに鑑みて石油産業の経営基盤の強化に向けた取り組みが必要であると指摘している。

国内の石油需要は減少する一方で、アジア新興国では大型・輸出型製油所等の新增設が続いており、我が国石油精製業を取り巻く事業環境はますます厳しさを増している。こうした中、製油所の国際競争力を強化するためには、低コストの原油・基材から高付加価値の製品を生産すること（石油のノーブルユース）や精製設備の稼働を長期間安定させること（稼働信頼性の向上）など、石油製品を効率的に生産する能力を高めることが重要となっている²⁾。具体的な取り組みとしては、残油処理能力の向上等による高付加価値化、設備稼働の信頼性とエネルギー効率の向上、ならびに戦略的な原油調達・活用が挙げられる。

ところが重質油の処理量増加や分解率増加といった高度化を図ると、重質油処理装置内の機器に固形析出物（セジメント）が堆積し流路を閉塞させることでプロセス全体の計画外停止が発生しやすくなり、それを回避しようとすると原油種に制約を生じる、重質油処理を抑制せざるを得ない等の問題が生じる。

多様な原油に対して安定的かつ効率的に高付加価値化を行いうるプロセス技術を確立するためには、重質油処理に伴うセジメント析出現象を理解し効果的な対策技術を開発することが重要となっている。

2. 技術開発の内容

2.1 対象とする重質油処理プロセス

機器閉塞が比較的高頻度で発生し、運転上の制約要因となっている商業運転中の減圧残油水素化分解装置を今回の技術開発対象とした。当該装置のフロー概略図を、閉塞が生じた際の熱交換器の写真とともに図1に示す。

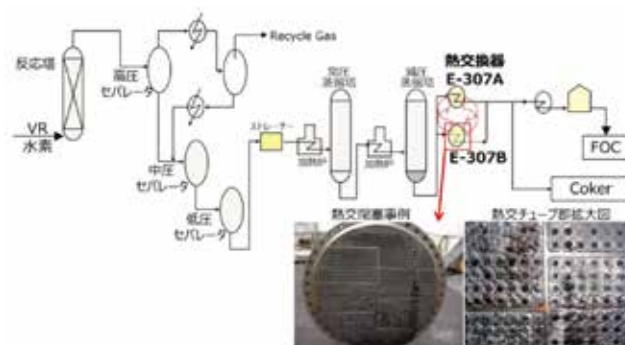


図1 減圧残油水素化分解装置のフロー概略と閉塞した熱交換器の状況

減圧蒸留装置のボトム油（VR）は水素と共に、直列2基の反応塔に導入される。反応塔内では触媒が沸騰床状態となっている。水素化分解油は高圧セパレータ、中圧セパレータ、低圧セパレータによって順次圧力が下げられ、ストレーナーを経て常圧蒸留塔、減圧蒸留塔で構成されるフラクシオネータセクションに送られる。

常圧蒸留塔では、ガス、ナフサ留分、LGO留分が分離回収され、常圧残油はさらに減圧蒸留塔に送られてVGO留分が分離回収される。なお図1は機器閉塞に着目したフロー図のため、フラクシオネータで分離回収される軽質留分は非表示としている。減圧蒸留塔の残油は熱交換器（E-307）を通り、一部は更に熱交換器を経由してタンクに送られ重油のブレンド基材として使用される。またE-307熱交換器を出た減圧残油の一部はパイプラインを経由してコーカーに送られ更にアップグレーディング処理が行われている。

減圧残油の第一熱交換器であるE-307において日常的に閉塞が進行し、通常、約10日に1回の頻度でシェル&チューブ型熱交を開放し洗浄作業を行っている。熱交の閉塞物は比較的ソフトな炭化水素であり、アスファルテンの析出が原因と考えられている。E-307は並列2系統構成（E-307A、E-307B）となっており、交互に運転と洗浄とを切り替えることで、水素化分解装置本体を停止させることなく連続運転を行えるようになっている。しかしながら、想定を超える速度で閉塞が進行すると洗浄作業が間に合わなくなるため、装置の稼働率等に影響を及ぼすこととなる。

2.2 目標、アプローチ

本研究では、原油選択の自由度拡大と装置稼働率・信頼性の向上を図ることを目的として、定量的なセジメント予測技術を確立することを目標とした。その際のアプローチとして、要素現象・プロセスを記述するサブモデルを、現象理解に立脚した統計解析手法によって構築することとした。

要素現象・プロセスとしては、図2に示される3つのサブモデル、すなわち「フィード性状サブモデル」、「コンバージョンサブモデル」、「セジメント生成サブモデル」を設定した。サブモデル化の利点として、プロセス毎にセジメント生成への寄与度が大きい因子の感度解析や検証が可能となること、ならびに、将来の触媒変更や装置改修等に際してサブモデル単位の改定で対応が可能であることが挙げられる。

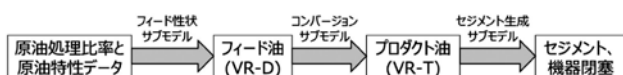


図2 セジメント生成・機器閉塞現象を記述する3つのサブモデル

各サブモデルの具体的な内容について、図2における右側から左側の順、プロセス的には下流から上流の順に説明する。

「セジメント生成サブモデル」は、セジメント生成や機器閉塞(具体的には熱交閉塞速度)を、減圧残油水素化分解装置のプロダクトボトム油(今回の対象装置では「VR-T」と呼称)の組成・性状から推算するサブモデルである。

「コンバージョンサブモデル」は、プロダクトボトム油(VR-T)の組成・性状を、フィード油(今回の対象装置では「VR-D」と呼称)の組成・性状と水素化分解装置の運転条件から推算するサブモデルである。

「フィード性状サブモデル」は、フィード油(VR-D)の組成・性状を、減圧残油処理装置にかけられた原油の比率と各原油の組成・性状データから推算するサブモデルである。

3. 結果と考察

3.1 データ収集

統計解析の手法を用いて数理モデルを導出する場合、一般的に多数のデータが必要となる。今回の検討では、基本的に週1回の頻度で約3年間にわたり減圧残油水素化分解装置のフィードVR-DとプロダクトVR-Tを採取し、セジメント濃度を測定するとともに物理・化学的特性や組成・構造を分析した。併せて、サンプリング試料に対応する処理原油比率、運転条件、熱交換器の閉塞速度をモニタリングし、データベースを構築した。

図3にE-307熱交換器(閉塞が高頻度で発生して装置運転上の制約要因となっている熱交ユニット:図1参照)

の2015年5月から2018年2月初旬までの約33か月間の閉塞速度の推移を示す。ここで熱交閉塞速度の指標として圧力損失の増加速度[kPa/day]を用いた。

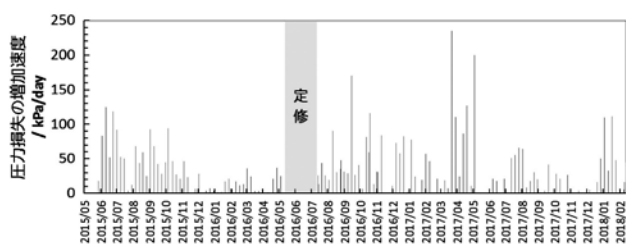


図3 熱交閉塞速度の推移

この間のトレンドを見ると、2015年5月後半から6月前半にかけて閉塞速度が比較的高く、続く7月から10月にかけては若干低下し、11月以降2016年5月の定修までの期間は低い閉塞速度で推移した。定修後は再び高い閉塞速度が観測されるようになったが、その後も閉塞速度が高い時と低い時とが入り混じっている。幅広い閉塞速度のデータを採取することができており、閉塞現象を解析する上で有効なデータが得られている。

熱交の閉塞物は、冷却に伴って析出したアスファルテンが凝集してできたセジメントの一部が熱交壁面に付着したものと考えられることより、熱交を流れるVR-Tのセジメント濃度を測定した。セジメントの測定方法は熱濾過法であるIP-375法(ISO 10307-1、ASTM D4870)³⁾に準拠したが、高粘度の減圧残油に適用するため濾過温度を試験法規定の100℃から150℃に変更している。VR-T中セジメント濃度の推移を図4に示す。

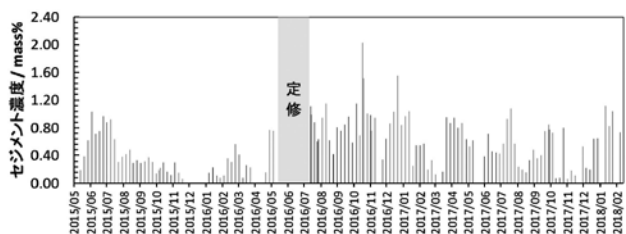


図4 セジメント濃度の推移

この間のセジメントの増減挙動は図3に示される熱交閉塞速度の挙動とはほぼ一致している。このことより熱交の閉塞とセジメントの生成・析出とは現象面で相関があり、対応策も共通すると考えられる。

3.2 セジメント予測モデルの構築

3.2.1 アスファルテン凝集 SARA モデル

アスファルテンの凝集析出によるセジメント生成現象の定性的説明として、いわゆるSARAモデルが一般に知られている。SARAとはSaturates、Aromatics、Resins、Asphaltenesの頭文字であり、カラムクロマト法⁴⁾を用い

て重質油の構成成分を分別した際に得られる4分画の名称である。

図5に模式的に示されるように、水素化分解装置の原料油であるVR-D中ではアスファルテン(A)はレジン(R)や芳香族(a)に取り囲まれて安定状態にあるが、水素化分解反応後には、相対的にレジンと芳香族の比率が低下し、アスファルテン分子同士が凝集して不溶解性のセジメントを生成しやすくなると考えられている。飽和分は、アスファルテン分子とは化学構造が大きく異なり親和性が低いため、飽和分が増加するとアスファルテンの溶解性が低下すると理解されている。

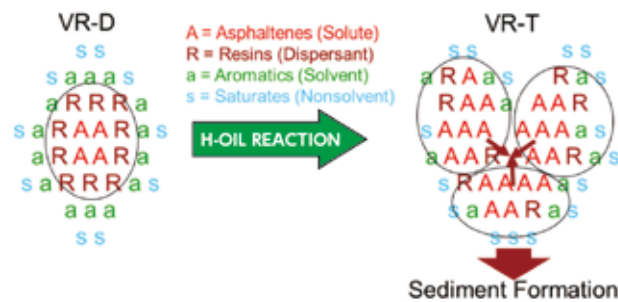


図5 水素化分解反応に伴うSARA組成変化とセジメント生成メカニズム

3.2.2 セジメント生成サブモデル

SARAモデルを出発点としつつSARA以外の組成・性状パラメータの影響の可能性も考慮したセジメント生成サブモデルを検討した。このサブモデルは、図6に示される3つのサブモデルの最下流に位置する。



図6 セジメント生成サブモデルの位置づけ

SARA組成の他に密度、動粘度、各種の元素含有量を説明変数候補として、ステップワイズ多変量解析を用いてセジメント生成に対して有意なパラメータを抽出した。その際、可能性のあるパラメータを広く採用する観点で、採用/除外のF値は低めの1.0とした。また、有意なセジメント生成に対する影響に着目する観点で、セジメント実測値が0のデータについては解析対象より除外した。さらに普遍性のあるモデルを導出する観点で、特異的な運転時のデータも除外した。

得られたセジメント生成サブモデル式を以下に示す。

$$\begin{aligned} & \text{VR-T Sediment / mass\%} = \\ & + 0.014 * \text{VR-T Viscosity (@170°C)} / \text{cSt} \\ & - 0.023 * \text{VR-T Aromatics / mass\%} \\ & + 0.016 * \text{VR-T Resins / mass\%} \\ & + 0.482 \end{aligned}$$

(R²=0.662)

上式を用いて、170℃動粘度、芳香族濃度、およびレジン濃度から推算されたセジメント濃度と、実測されたセジメント濃度との相関を図7に示す。

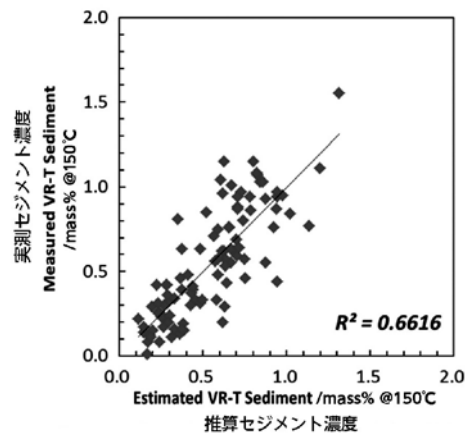


図7 セジメント生成サブモデルの推算値と実測値の相関

3.2.3 コンバージョンサブモデル

コンバージョンサブモデルは図8に示されるように実機の水素化分解反応に対応するサブモデルであり、フィードVRからプロダクトVRへの転換を数的に記述するものである。

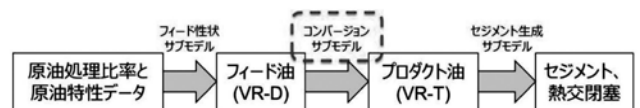


図8 コンバージョンサブモデルの位置づけ

前項において、セジメント生成量の予測のためには、VR-Tの170℃での動粘度、芳香族濃度、レジン濃度の3パラメータが必要であることが分かった。そこで、これらの3つのパラメータを、VR-Dの性状と装置の運転条件から推算するためのモデルを統計解析によって導くことにした。

動粘度については、VR-Dの140℃での動粘度からVR-Tの170℃での動粘度への変化の比率を目的変数として、実機運転パラメータ(全12種)と個別原油の処理比率(VR収率換算値)(全30種)を説明変数候補として、ステップワイズ法で有意なパラメータを抽出しモデル式を導出した。芳香族濃度、レジン濃度については、VR-D及びVR-Tそれぞれ一旦、質量流量への変換を行った後、コンバージョン前後でのそれらの間の変化量を算出し、それらを目的変数としてステップワイズ法で統計解析を行った。説明変数候補は動粘度と同じく実機運転パラメータと個別原油の処理比率(VR収率換算値)とした。ここで、処理原油比率を説明変数候補に加えた理由は、コンバージョンにおいて特異的な振る舞いをする原油の種類およびその影響度を把握することが可能となるためである。ステップ

ワイズ法の採用 / 除外 F 値は前項同様に 1.0 と低めに設定し、影響因子を広く採用することとした。また装置が通常と異なる運転を行っていた際のデータはモデルの誤差要因となり得るため解析対象より除外した。

ステップワイズ法によって得られた、動粘度変化率、芳香族質量流量変化量、レジン質量流量変化量の各モデルの回帰係数を表 1、表 2、表 3 にそれぞれ示す。コンバージョンサブモデルは、これらの 3 つの回帰モデル式を合わせた推算式となる。

ここで、いくつかの原油種が有意なパラメータとして回帰モデルに採択された。これらの係数の符号・大小を比較解析することによって個別原油の反応性の特徴を考察することが可能である。

3. 2. 4 フィード性状サブモデル

フィード性状サブモデルは図 9 に示されるように複数の原油からなるフィード VR の性状・組成を数理的に記述し推算するものである。



図 9 フィード性状サブモデルの位置づけ

前項のコンバージョンサブモデルで入力変数として必要とされた、VR-D の動粘度 (140℃)、芳香族濃度、レジン濃度の 3 パラメータを今度は処理原油比率から推算するモデル式を多変量統計解析によって導出した。

VR-D の動粘度 (140℃)、芳香族濃度、レジン濃度それぞれを目的変数として、処理原油比率 (VR 収率換算) を説明変数とした多変量統計解析を行った。得られた各回帰モデルのうち、レジン濃度の結果を表 4 に例示する。

表 1 動粘度コンバージョンサブモデル解析結果

目的変数

VR-T 動粘度 (170 °C) /
VR-D 動粘度 (140 °C) 比

採用パラメータ	回帰係数
実機運転条件 1 (フィード関連条件)	0.01087
実機運転条件 4 (フィード関連条件)	0.00597
実機運転条件 7 (触媒関連条件)	-0.00002
実機運転条件 9 (リアクター圧力関連条件)	-0.00008
実機運転条件 11 (フラクシオネータ関連条件)	0.00463
実機運転条件 12 (フラクシオネータ関連条件)	-0.00204
原油種 3	0.00337
原油種 7	-0.00147
原油種 10	-0.01766
原油種 14	0.00191
原油種 17	0.00793
原油種 18	0.00644
原油種 24	-0.01920

(R²=0.706)

表 2 芳香族濃度コンバージョンサブモデル解析結果

目的変数

芳香族質量流量変化量

採用パラメータ	回帰係数
実機運転条件 1 (フィード関連条件)	24.0
実機運転条件 5 (リアクター温度関連条件)	22.5
実機運転条件 6 (リアクター温度関連条件)	16.3
実機運転条件 11 (フラクシオネータ関連条件)	-6.7
実機運転条件 12 (フラクシオネータ関連条件)	5.8
原油種 1	-1.4
原油種 3	-1.3
原油種 5	-7.1
原油種 9	-20.2
原油種 10	-40.6
原油種 11	-30.5
原油種 16	-35.4
原油種 21	-2.3
原油種 24	49.1
原油種 25	-18.7
原油種 26	-9.1
原油種 30	-5.3

(R²=0.751)

表 3 レジン濃度コンバージョンサブモデル解析結果

目的変数

レジン質量流量変化量

採用パラメータ	回帰係数
実機運転条件 4 (フィード関連条件)	-7.34
実機運転条件 5 (リアクター温度関連条件)	19.85
実機運転条件 8 (触媒関連条件)	0.04
実機運転条件 11 (フラクシオネータ関連条件)	-5.18
実機運転条件 12 (フラクシオネータ関連条件)	5.32
原油種 3	-1.40
原油種 5	-6.46
原油種 6	1.41
原油種 13	3.25
原油種 17	-6.55
原油種 18	-3.60
原油種 19	12.28
原油種 25	7.75
原油種 29	152.27
原油種 30	-3.90

(R²=0.752)

表 4 レジン濃度フィード性状サブモデル解析結果

目的変数

VR-D レジン濃度

説明変数	回帰係数
原油種 1	0.254
原油種 2	0.216
原油種 3	0.179
原油種 4	0.328
原油種 5	0.168
原油種 6	0.265
原油種 7	0.261
原油種 8	0.526
原油種 9	0.770
原油種 10	0.302
原油種 11	0.143
原油種 12	0.547
原油種 13	0.270
原油種 14	0.197
原油種 15	0.278
原油種 16	0.507
原油種 17	0.312
原油種 18	0.266
原油種 19	0.338
原油種 20	0.214
原油種 21	0.208
原油種 22	-0.063
原油種 23	0.202
原油種 24	0.109
原油種 25	0.238
原油種 26	0.155
原油種 27	0.266
原油種 28	0.237
原油種 29	0.298
原油種 30	0.219

(R²=0.554)

3. 2. 5 セジメント予測統合モデル

3. 2. 2 から 3. 2. 4 にかけて 3 つのサブモデルの構築を述べた。本節ではこれら 3 つのサブモデルを統合し、処理原油比率と実機プラントの運転条件からセジメント生成量を予測するためのセジメント予測統合モデルの検討結果について述べる。

3 つのサブモデルを連結したセジメント予測統合モデルから計算されたセジメント予測値について、実機サンプルのセジメント実測値と比較し推算精度を確認した。結果を図 10 に示す。予測精度を示す決定係数 R² は 0.434 であり、改善の余地はあるものの供試に値する一定水準の精度を有していることが確認された。

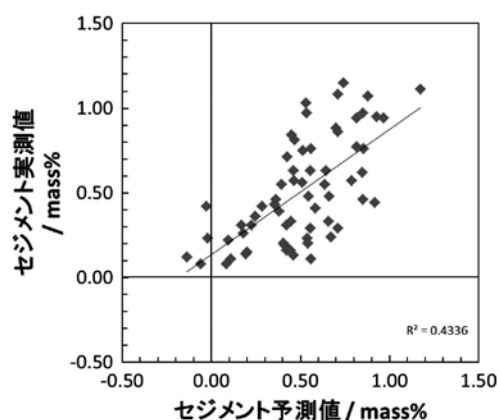


図 10 3 サブモデル連結によるセジメント予測統合モデルの推算精度

今後の精度向上に向けて、現在のモデルのどの部分に改善の余地があるか明らかにする観点で、フィード性状サブモデル単独の段階、更にコンバージョンサブモデルまで含めた段階、それぞれについて推算値と実測値の相関を確認した。

フィード性状サブモデルの VR-D 動粘度、VR-D 芳香族濃度、VR-D レジン濃度それぞれについて推算値と実測値との相関を確認した結果を図 11 に示す。いずれのパラメータも、比較的高い予測精度を有していることが確認された。

次に、コンバージョンサブモデルまで含めた段階での推算精度を確認した。フィードサブモデルで予測されたパラメータ値をコンバージョンサブモデルに代入して得られた VR-T 動粘度、VR-T 芳香族濃度、VR-T レジン濃度の各予測値を算出し、それぞれの実測値と比較した。結果を図 12 に示す。

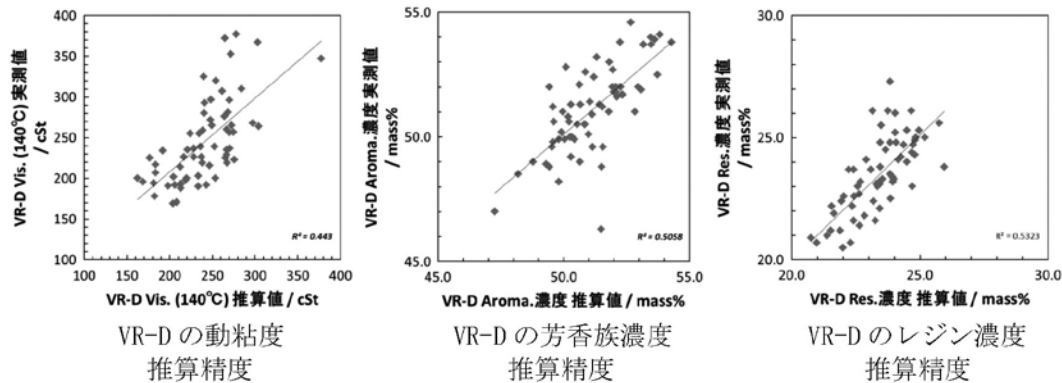


図 11 フィード性状サブモデルの推算精度

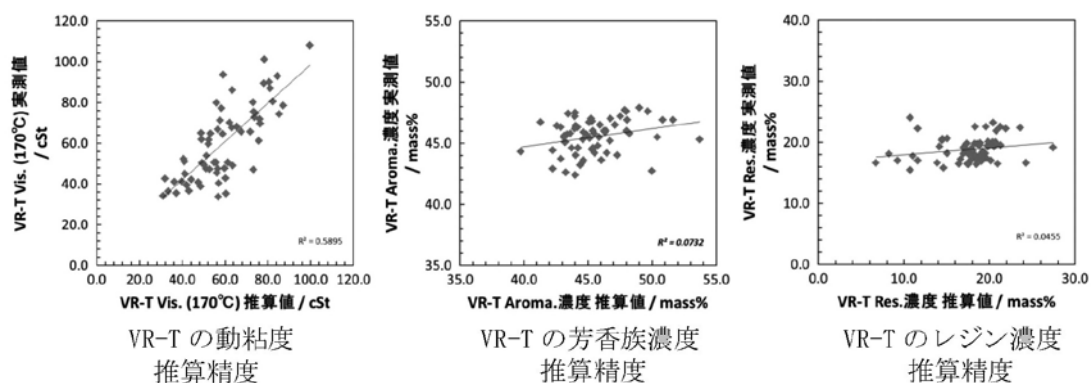


図 12 コンバージョンサブモデルの推算精度

その結果、VR-T 芳香族濃度と VR-T レジン濃度の推算精度がかなり低いことが判った。その原因の一つとして、コンバージョンを数理的に記述するにあたり、今回のモデルではプロダクトの SARA 各成分がフィードの SARA 各成分それぞれからのみに由来すると仮定したことが考えられる。具体的には、芳香族 (A) が水添されて飽和分 (S) が生成する反応パスや、レジン (R) の熱分解・重合でアスファルテン (A) が生成する反応パスもあり得るが、今回はこれらの反応パスまでは考慮していない。それらの反応パスを数理モデルで適切に表現・記述することで、VR-T SARA 各成分の推算精度を改善できる可能性がある。

一方で、芳香族濃度とレジン濃度の予測精度が低かったわりには、全体としてのセジメント予測精度はそれほど低くなかったとみることもできる。この理由は、セジメント生成サブモデルにおいては、動粘度の寄与度が最も高く、芳香族濃度とレジン濃度の寄与度が相対的に低かったためである。今後、セジメント予測統合モデルの精度向上を図っていく中では、その寄与度にも着目しつつ実効的なセジメント生成の抑制・管理手法を検討していくことが重要と考えられる。

更に、フィード性状サブモデルに関して、今回のモデルでは実機で処理実績があって物性・性状値を把握している原油種のみを対象としたが、最終的には処理実績の無い原油種についてもセジメント生成に及ぼす影響を評価でき

るように Crude Assay データから物性・性状値を推算出来る様に適用範囲の拡張を図っていくことも重要である。

4. ペトリオリオミクス技術の適用によるセジメント予測モデルの改善可能性

前述の検討は比較的古典的な SARA モデルをベースとしてセジメント予測モデルを構築したが、最新の重質油解析技術の進展は目を見張るものがあり、それらの知見を反映することでセジメント予測モデルの精度を更に向上できると期待される。現在、石油エネルギー技術センター (JPEC) ペトリオリオミクス研究室との連携により、機器閉塞現象に対して鍵となる重質油成分について理解が進みつつある。以下に、2つの具体的事例を紹介する。

4.1 熱交堆積物・セジメントの構成物質に関わる知見

図 13 は熱交堆積物を THF (テトラヒドロフラン) 溶媒で抽出した物質を対象に、FT-ICR MS (フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計) 分析を行った結果を DBE プロットしたものである。(ここで DBE プロットとは、カーボン数を X 軸に、不飽和度 DBE を Y 軸にとり、検出カウント数をコンター表示したものである。) 図 13 中に示された存在範囲の右上部分はカーボン数で 70、不飽和度

DBE で 50 に達するが、このような高縮合の多環環状化合物は一般に反応前の減圧残油中には含まれておらず、水素化分解反応の結果、生成されたものと考えられる。

一方、図 14 は高セジメント VR-T 試料からトルエン不溶-THF 可溶分を回収し、同様に FT-ICR-MS 分析を行った結果である。プロット中の存在範囲は図 16 の熱交堆積物の THF 抽出物と良く似ていることより、熱交閉塞の原因物質として VR-T 中のトルエン不溶-THF 可溶分に注目する必要があると示唆された。

4.2 セジメントに対する高溶解性物質群に関する知見

図 15 は、実機において熱交閉塞レベルが大きく異なる 2 つのタイミングで採取されたフィード VR-D (原料 VR) とプロダクト VR-T (生成油 BTM) の DBE プロットである。

図中下段のプロダクト VR-T (生成油 BTM) 間を比較すると、低ファウリング(低閉塞)時には赤丸印で示されるカーボン数 50 前後、DBE15 前後の物質の存在量が多いことが判る。この相違は図中上段のフィード VR-D (原料 VR) においてもわずかであるが確認されており、水素化分解反応後にその差が拡大していることが判る。この領域は 3 環以上の芳香族 (3A+)、極性レジン (Po)、多環レジン (PA) の分布域に対応し、マルテン中のこれらの成分がアスファルテンの溶解性に特に影響している可能性が示唆された。これらの成分に着目した解析もまた今後のセジメント予測モデルの構築ならびに機器閉塞の抑制策検討に有効と考えられる。

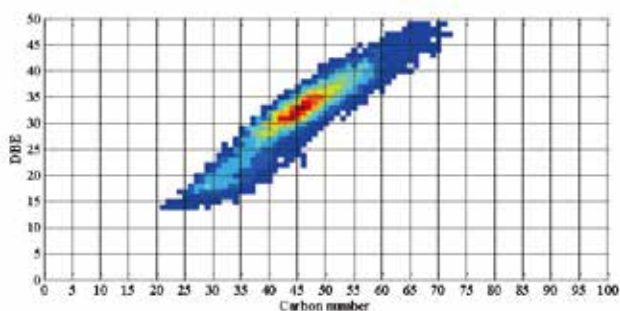


図 13 熱交堆積物の THF 抽出物の DBE プロット

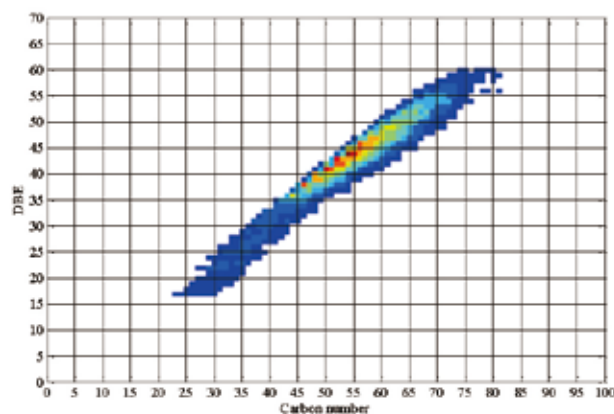


図 14 高セジメント VR-T のトルエン不溶-THF 可溶分の DBE プロット

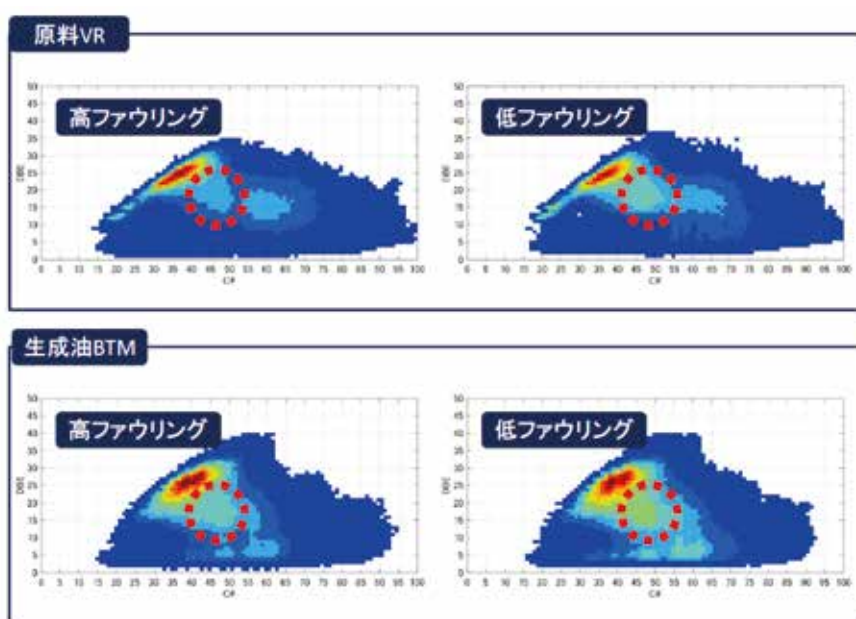


図 15 高ファウリング時、低ファウリング時の VR-D と VR-T の DBE プロット比較

5. 結言

重質油処理装置の一つである減圧残油水素化分解装置を対象として、効率面・経済面・稼働信頼性面で制約因子となっている熱交換器の閉塞・セジメントの生成についての検討を行い、以下の成果を得た。

- ・セジメント生成・機器閉塞に至る要素現象・プロセスを3つのサブモデルで定量的に記述した。
- ・3つのサブモデルを統合したセジメント予測式によって、処理原油比率とプラント運転条件から実機でのセジメント生成を定量的に予測できるようになった。予測精度を示す決定係数 R^2 は 0.434 であり、改善の余地はあるものの供試に値する一定水準の精度を有していることが確認された。
- ・今後セジメント予測技術を改良していくうえでは、ペトロリオミクス技術等によって得られる重質油の構造・組成に関する知見を活用することが有効と考えられる。

6. 謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の補助事業「高効率な石油精製技術に係る研究開発支援事業」の一環として実施したものである。分析・解析に際しては、一般財団法人石油エネルギー技術センター ペトロリオミクス研究室において FT-ICR MS 分析をはじめとした最新の化学分析・構造解析を実施いただくとともに有意義な議論をいただいた。ここに記して、謝意を表す。

－ 参考文献 －

- 1) 経済産業省 エネルギー基本計画について
www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/
- 2) 経済産業省 エネルギー供給構造の高度化について
www.enecho.meti.go.jp/category/others/koudokahou/
- 3) Petroleum products- Total sediment in residual fuel oils - Part 1: Determination by hot filtration, IP-375, ISO 10307-1, ASTM D4870
- 4) 「アスファルトのカラムクロマトグラフィーによる組成分析法」JPI-5S-22-83