

석유화학공정내에서 원유의 파울링 현상에 관한 연구

이 동 락 · 류 상 련 · 박 상 진 · 조 욱 상* · 김 상 욱**

동국대학교 화학공학과, *수원대학교 환경공학과, **서울시립대학교 화학공학과
(1995년 12월 20일 접수, 1996년 3월 20일 채택)

A Study on the Fouling Phenomena of in Petroleum Chemical Process

Dong Rak Lee, Sang Ryoun Ryu, Sang Jin Park, Wook Sang Cho*, and Sang Wook Kim**

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dongguk Univ. Seoul 100-715, Korea

*Dept. of Environment Eng., College of Eng., Suwon Univ. Suwon 445-743, Korea

**Dept. of Chem. Eng., Seoul City Univ., Seoul 130-743

(Received December 20, 1995, Accepted March 20, 1996)

요 약 : 석유화학공정에서 fouling 현상은 열교환기, 보일러, desalter 등 주요 전처리 시설 및 공정에 polymer, heavy paraffine, chemicals, heavy organics, asphaltene, resin, metallics, salts 등 불순물들이 침적 및 부식을 일으켜 각종 조업에 있어서 에너지의 다량소비 및 product yield의 감소 또는 공정의 중단으로 말미암아 생산성의 손실이 대단히 크다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 석유화학 공정에서 foulants의 분리되는 양을 계산하고, 제어할 수 있는 model의 개발을 위하여 fouling 현상에 대한 modeling을 연속열역학과 Peng-Robinson 상태 방정식, 고분자 용액 이론, 다성분계 열역학 이론 등을 이용하여 fouling 현상에 대한 메카니즘규명과 모델링을 하였다.

Abstract: Fouling is caused by sedimentation and corrosion of polymer, heavy paraffine, chemicals, heavy organics, asphaltene, etc. in the entire chemical process of heat exchanger, boiler, desalter, etc. Fouling phenomena remains a serious operating problem which results in increased energy consumption, increased pressure drops, reduction or complete loss of products yields, and increased maintenance costs. In order to calculate the separated amounts of foulants and to control the fouling process, the predictive model is developed which is based on Scott & Magat polymer solution theory, Peng-Robinson EOS, BWR EOS, and continuous and multicomponent thermodynamics.

1. 서 론

석유화학 산업에서 자주 사용되는 표현중의 하나인 fouling은 장치 및 공정상에 열전달 저항을 증가시키는 deposits를 뜻한다. fouling 현상은 heat exchanger, reboiler, furnace, reactor, 각종 배관 등 거의 모든 부위에서 발생이 되고 있음을 흔히 볼 수 있다. 이것은 원유에 포함이 되어 있는 heavy한 성분, 처리되지 않은 냉각수에 포함되어있는 salts, polymer,

여러 가지 chemical 등이 반응물의 조성, 조업조건 또는 부산물이나 불순물들이 공정조건의 변화와 함께 공정상의 거의 모든 부위에 침적이나 침전이 되어서 열전달 효율을 감소시키거나, ΔP 의 갑작스러운 상승으로 조업 상에 예기치 않은 shutdown을 일으키게 된다. 이와 아울러 fouling이나 scaling은 장치 및 공정 operating에 결정적인 영향을 미치기 때문에 많은 관심의 대상이 되어오고 있다. 그러나, 이러한 fouling 현상은 여러 가지 형태(polymerization, chemical

reaction, crystallization, corrosion 등)의 메카니즘의 결합과 heat, mass, momentum transfer와의 복합적인 문제이기 때문에 실제 조업상의 문제는 아직까지 경험적으로 해결을 하고 있는 실정이다[1-7].

산업현장에서 대부분의 유체들은 냉각이 되거나 가열이 될 때 압력강하와 열 저항을 증가시키는 부질을 열교환 표면에 침적을 시킨다. 이러한 침적에 의한 fouling 현상은 열교환기의 조업중단과 cleaning을 필요로 하게 되고, 경비의 증가와 생산량의 감소를 초래한다. 이러한 fouling 현상으로 인한 경제적인 손실이 가장 심각한 공정 중에 하나가 distillation 공정이다[8, 9]. 이에 본 연구에서는 이러한 문제의 해결을 위해서 산업현장에서 실제적으로 적용 가능한 foulants의 fouling되는 양을 계산하고, 제어할 수 있는 model을 개발하였다. 석유산업 공정 및 장치에서의 fouling 현상에 대한 modeling을 연속열역학과 Peng-Robinson 상태 방정식, 고분자 용액 이론, 다 성분계 열역학 이론 등을 이용하여 fouling 현상에 대한 메카니즘구명과 모델링[10-12]을 하여 anti-foulants와 feed의 영향에 대해서 simulation을 하였다.

2. 이론적 배경

Fouling이란 부유고형물(suspended solids) 및 부식 생성물이 유속 및 온도의 영향을 받아 침적, 퇴적된 상태를 말하며 특히 유속이 작은 부위에 침강을 하여 scale과 하부 국부부식을 일으켜 열전달효율을 저하시키고 ΔP를 상승시키는 것을 뜻한다.

2.1. Fouling Process

Fouling 메카니즘에는 reaction, corrosion, crystallization, sedimentation, biological growth 등이 있으며, 일반적으로 fouling 현상은 이러한 여러 메카니즘의 복합적인 요소로 이루어진다[5]. Fig. 1에서는 각종 화학공정 조업시 발생하는 fouling 현상의 특성, 규모, 원료 및 반응 생성물의 물성, 공정의 조업 조건 등에 따라 매우 복잡한 양상을 보임을 보여주고 있다. Fouling으로 인한 조업의 어려움은 심할 경우 조업의 안정성에도 심각한 영향을 미칠 수 있기 때문에 이를 적기에 찾아내어 원인을 규명하고 적절한 공정상의 운전조건 변화를 통해 조업상의 손실을 최소화하는 것이 중요하다. Fig. 2에서는 fouling발생이 5단계의 mechanism으로 나타나는 것을 보여주고 있

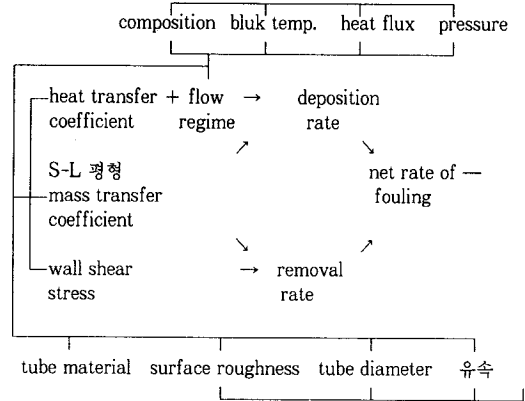


Fig. 1. Effect of Process Parameters on Fouling.

1) Initiation - Induction - Nuclei formation - Surface changes	2) Transport - Diffusion - Sedimentation	3) Attachment - Adhesion - Sticking/sintering - Biological growth - Crystallization - Polymerization
4) Removal - Erosion - Break-up - Dissolution	5) Aging - Changes in structure of layer	

Fig. 2. Fouling 현상의 단계적 진행.

다[13, 14].

2.2. Fouling Factor와 Fouling Curves

fouling층의 단위 표면 면적당 solid deposit의 양은 다음과 같이 표현이 된다.

$$m_f = \rho_f x_f = \rho_f k_f R_f \tag{1}$$

여기서, m_f : 단위 표면적 당 deposit된 solid mass (kg/m²)

ρ_f : density of fouling layer (kg/m³)

x_f : thickness of fouling layer (m)

k_f : thermal conductivity of fouling layer (W/mK)

R_f : fouling factor (m²K/W)

Fouling layer가 일정한 ρ 와 k 값을 가질 때 R_f 는 m_f 에 비례를 한다. 대부분의 경우에서 deposition은 removal process를 수반한다. 즉, fouling layer에서 solid의 증가율은 다음과 같다.

$$\frac{dm_f}{dt} = m_d - m_r \tag{2}$$

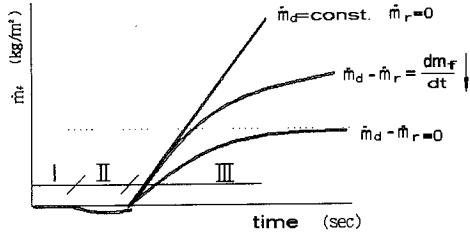


Fig. 3. 세 가지 형태의 Fouling Curves.

I : Induction, II : Transition, III : Fouling

- ① : growth rate constant
- ② : growth rate decrease with time
- ③ : growth rate decrease with time and fall to zero

여기서 아래첨자 d는 deposit을 뜻하고 r은 removal을 뜻한다. Fig. 3은 여러 가지 Fouling Curve를 보여준다. I, II, III에 대한 자세한 내용은 Epstein [14]의 정리에서 자세한 내용이 기술된 바와 같이 II에서 m_d 가 음수의 값이 나오는 이유는 오염이 되지 않은 파이프의 열전도도에 비교해서 solid deposit이 시작될 때 tube 벽의 거칠기가 다소 증가함에 따른 열전달 효과의 상승을 고려한 것이다.

2. 3. 일반적인 Fouling Models

Fouling 현상에 대한 model은 1924년에 McCabe와 Robinson에 의해 처음으로 제안 되었으며, 1959년에 Kern-Seaton에 의해서 식 (3)과 같은 일반적인 fouling model이 확립되었다.

$$\frac{dR_f}{dt} = \dot{m}_d - \dot{m}_r \tag{3}$$

여기서 \dot{m}_d = deposition rate
 \dot{m}_r = removal rate

Fig. 4에서 보는 바와 같이 deposit rate(m_d)는 온

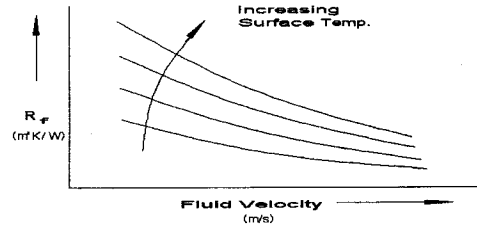


Fig. 4. Temperature vs. asymptotic fouling resistance.

도의 영향을, removal rate(m_r)는 유체의 shear stress의 영향을 많이 받는 것을 알 수 있다. 지금까지 제안된 fouling model을 정리를 하여보면 Table 1과 같으며[5, 15-21], fouling 메카니즘에 대한 이론적 고찰 및 여러 가지 fouling 측정을 위한 실험 장치[22]들의 개발을 통한 실험적인 correlation개발이 활발히 연구 진행되고 있다.

3. 석유화학공정에서의 Fouling현상에 대한 열역학적 모델링

원유 중에 포함이 되어있는 분자량이 높은 성분들은 온도의 상승으로 고분자 체인의 활성도가 높아져서 서로 뭉치거나 침적이 되는 경우가 많이 있고 고온에서는 고분자의 반응으로 인한 또 다른 메카니즘의 fouling[23-26]이 일어나게 된다. Foulants가 oil로부터 분리가 되는 변수로서는 oil의 조성, 용매, 온도, 압력 등이다. 이러한 성분들의 분리는 고분자화, 응집, 분리 등의 순서로 이루어지고 실험적으로도 이러한 사실이 입증되고 있다. 이러한 현상을 열역학적으로 모델링 하기 위해서는 foulants의 분자량 크기 변화와 범위가 넓기 때문에 연속분포함수를 사용했고, 또한 여러 가지 열역학적인 이론을 사용하여 heavy한 oil이 fouling을 일으키는 메카니즘에 대한

Table 1. 일반적인 Fouling Models [5, 15-21]

Author	Deposition Term	Removal Term	System
McCabe & Robinson	$m_d = a_1 q$	Not considered	일정 T에서 증류기의 Precipitation
Kern & Seaton	$m_d = a_3 u_b C_b$	$b_1 \tau_2 X$	Particulate
Parkins	$m_d = a_4 \exp(-E/RT_w)$	Not considered	Particulate
Hasson	$m_d = a_5 / (a_6 + m)^n$	Not considered	일정 T에서 CaCO ₂ 의 침적
Reitzer	$m_d = a_7 / (C_b - C_w)^n$	Not considered	포화된용액의 현열에 의한 증류와 침적
Watkinson & Epstein	$m_d = a_{10} (C_b - C_w) \tau_w \exp(-E/RT_w)$	$b_1 \tau_2 X$	화학반응, Particulate
Beal	$m_d = a_{11} C_b$	Not considered	Particulate
Taborek	$m_d = a_{12} \Omega \exp(-E/RT_w)$	$b_1 \tau_2 X / \Psi$	냉각수에서 파울링

모델링을 하여 foulants가 침적이 되는 양을 고액 평형 알고리즘을 이용하여 용매와 온도에 따라서 계산을 하였다.

3. 1. Polymer Solution 이론

본 연구에서는 foulants 성분을 비균일성(분자량 크기 또는 분포상)고분자 물질로 가정하였다. 상거동 현상을 설명하기 위해 foulants 성분의 분자량 분포 중(보통 아스팔틴 분자량은 500에서 수천, 수만에 이른 분포를 갖고 있다) 한 부분의 화학 포텐셜은 분리상, 용액 상에서 일정하다고 보면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\mu_i^l = \mu_i^s, \quad i=1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

위 식에서 윗첨자 S는 침적된 고상을 나타내고 L은 용액의 상을 나타낸다. 고분자 용액의 포텐셜을 나타내기 위해 Scott & Magat[27] 비균일성 고분자 용액 이론을 도입하였다. Scott and Magat 이론에서의 foulants 성분의 i-fraction의 chemical potential은 다음과 같이 나타낼 수 있다

$$\frac{(\mu_i - \mu_i^0)}{RT} = \ln \Phi_i + 1 - \frac{m_i}{\langle m_i \rangle} (1 - \Phi_i) - m_i \Phi_B + f m_i \Phi_B^2 \quad (5)$$

윗식에서 아래첨자 i와 B는 foulants성분의 i-fraction과 혼합물에서의 foulants 성분을 제외한 나머지 용액을 나타낸다. 윗첨자 0는 표준상태를 나타낸다. Volume Fraction Φ 는 Total Volume(V_{mix})에 대한 성분 부피로 정의한다. 그러면,

$$\Phi_i = \frac{V_i}{V_{mix}} \quad (6)$$

$$\Phi_B = \frac{V_B}{V_{mix}} \quad (7)$$

$$\sum \Phi_i + \Phi_B = 1 \quad (8)$$

여기서 V_{mix} 는 혼합물 전체의 부피를 말한다.

Foulants성분의 i번째 fraction의 segment number, m_i 는 다음과 같이 정의된다. 이것은 solvent의 molar volume v_B 에 polymer의 molar volume v_i 의 ratio로 정의한다.

$$m_i = \frac{v_i}{v_B} = \left(\frac{MW_i}{\langle \rho^{mass} \rangle v_B} \right) \quad (9)$$

solvent의 segment 수는 1로 정의된다. foulants 성분의 평균수치는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\langle m_i \rangle = \sum x_i m_i \quad (10)$$

식 (5)에서의 parameter f는 다음과 같이 정의된다.

$$f = \frac{1}{r} + v_B \frac{(\delta_i - \delta_B)^2 + 2K_{iB} \delta_i \delta_B}{RT} \quad (11)$$

여기서 r은 foulants 성분의 2개의 segment 사이의 coordination 수를 나타내고 주로 3과 4의 값을 가진다. K_{iB} 는 foulants성분과 나머지 성분들과의 interaction parameter 이다. δ 는 solubility parameter를 나타낸다. 분자 및 용액간의 상호 작용계수 K_{iB} 와 solubility parameter는 다음과 같이 표현된다.

$$K_{iB} = a + b \langle M_{iB} \rangle \quad (12)$$

$$\delta = \left(\frac{\Delta u^{vap}}{v} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

여기서 a, b는 상수이고, Δu^{vap} 는 기화시 molar 내부에너지의 변화량이다. van der Waals 상태방정식으로 부터 δ 는 다음과 같이 유도된다.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P = \frac{a_{mix}}{v_{mix}^2} \quad (14)$$

$$\text{여기서 } P = \frac{RT}{v_{mix} - b_{mix}} - \frac{a_{mix}}{v_{mix}^2} \quad (15)$$

$$\Delta u^{vap} = \int_v^\infty \left(\frac{a_{mix}}{v_{mix}^2} \right) dv = \frac{a_{mix}}{v_{mix}} \quad (16)$$

$$\delta = \left(\frac{\Delta u^{vap}}{v} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{a_{mix}}{v_{mix}} \quad (17)$$

$$\text{여기서 } a_{mix} = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (18)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_{ii} \cdot a_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

지금까지 유도된 식과 상평형 법칙을 도입하여 혼합물 중에 foulants의 농도를 계산할 수 있다. 이는 오일과 용매 그리고 foulants의 혼합물에서 침적된 고상과 용액 상에서 화학 포텐셜 에너지가 평형을 이루고 있다고 설명이 되어질 수 있음을 의미한다.

3. 2. 상평형 계산에서의 연속 열역학의 이용

연속 분포함수를 이용한 상평형 계산은 foulants oil, gas condensate, foulants (아스팔틴, 레진, 왁스),

폴리머 성분 등의 물성 및 특성 값 등을 표현하는데 매우 적절한 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 foulants를 연속적인 분포함수를 이용하여 나타내었으며, 이때 분자량 분포는 다음 식과 같다.

$$F(M_i) = (1/N_H) (dn_i/dM_i) \quad (20)$$

여기서

$$\int_0^{\infty} F(M_i) dM_i = 1 \quad (21)$$

이때 M_i , n_i 는 각각 foulants의 i th fraction의 분자량, mole 수를 나타내며, N_H 는 heavy foulants의 total mole 수를 의미한다.

주어진 상에서의 foulants의 average segment 수 (식 (9))는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\langle m_H \rangle = \int_0^{\infty} m F(M_i) dM_i \quad (22)$$

각 상 즉, Total phase(T), 침적된 상(S), 용액 상(L)에서의 foulants의 물질수지식을 세우면 다음과 같다.

$$dn_T^f = dn_S^f + dn_L^f \quad (23)$$

$$F^T(M_i)N_H^T = F^S(M_i)N_H^S + F^L(M_i)N_H^L \quad (24)$$

여기서

$$dn_T^f = V^T d\Phi_T^f/V_i \quad (25)$$

$$dn_S^f = V^S d\Phi_S^f/V_i \quad (26)$$

$$dn_L^f = V^L d\Phi_L^f/V_i \quad (27)$$

$$V^T = V^S + V^L \quad (28)$$

$$V_H^T = W_{H, T} / \langle \rho^{mass} \rangle \quad (29)$$

$W_{H, T}$ 는 원유중의 total foulants의 양이고 V^T , V^S , V^L 은 원유, 침적된 상, 용액 상에서 total volume을 각각 말한다.

foulants가 침적되지 않고 용액이 남아있는 부피 분율은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Phi_H^T = \int d\Phi^f = \int_0^{\infty} \left[\frac{M_i}{\langle M_H \rangle} \frac{V_H^T}{V^L + V^S \exp(-m_i \Theta)} \right] F(M_i) dM_i \quad (30)$$

여기서

$$V_H^T = V^T - \Phi_H^T V^L \quad (31)$$

$$\Theta = \left(\frac{1}{\langle M_H^L \rangle} - \frac{1}{\langle M_H^S \rangle} \right) + \left(1 - \frac{1}{\langle M_H^L \rangle} \right) \Phi_H^L - f^L (\Phi_H^L)^2 \quad (32)$$

따라서 침적되지 않고 남아있는 foulants의 양은 $\rho_H \Phi_H^L V^L$ 이고 분리되어진 양은 다음 식으로 구할 수 있다.

$$W_{H, D} = W_{H, T} - \rho_H \Phi_H^L V^L \quad (33)$$

본 연구에서 사용한 분포함수 F 는 분자량을 분포 변수로 하는 gamma 함수이고 다음 식으로 표현되어진다.

$$F(M_i) = \left[\frac{(M_i - M_{io})^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha) \beta^\alpha} \right] \exp[-(M_i/M_{io})/\beta] \quad (34)$$

여기서

$$\alpha = (\langle M_H \rangle - M_{io})^2 / \eta \quad (35)$$

$$\beta = \eta / (\langle M_H \rangle - M_{io}) \quad (36)$$

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} t^{\alpha-1} \exp(-t) dt \quad (37)$$

위 식에서 M_{io} , $\langle M_H \rangle$, η 는 각각 분포함수의 초기값, 평균값, variance를 의미한다. Gamma 함수의 선택은 다소 유동적이고 목적 및 필요에 따라 다른 분포 함수를 선택할 수도 있다.

3.3. Fouling 현상의 상거동 계산 절차 및 방법

주어진 압력이나 온도에서 상평형거동 계산을 하기 위해서 상태방정식(equation of state)을 사용할 때 가장 먼저 상태방정식의 변수들을 계산하게 되는데 이때 필요한 데이터는 P_c , ω , T_c , MW 등이다. 아스팔틴, 레진, 왁스 등 foulants 성분들의 물성들은 앞에서 기술한 변수(즉, MW, δ , U_{vap} , η , coordination No.)와 연속함수를 이용하여 특성화시켰다. 또한, 오일의 각 성분을 특성화시키기에 너무 많은 isomer 등 구성 성분이 수만에서 수십 만개의 성분 등으로 나누어지기 때문에 grouping 또는 boiling-point cut으로 나누어 물성을 계산하는 것이 일반적이다. Pseudoization technique 또는 연속분포함수를 이용한 물성의 특성화를 이루는 방법이 있다.

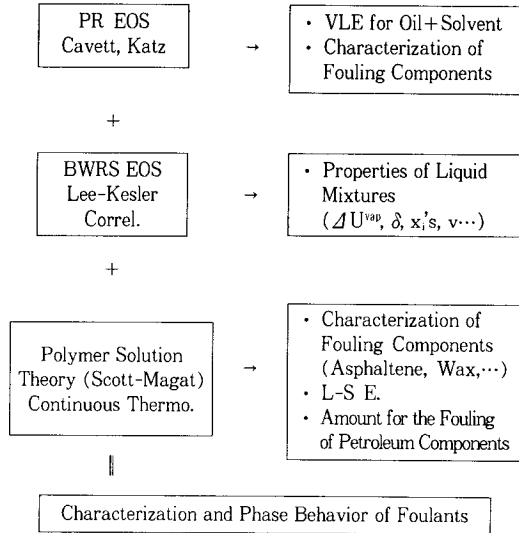


Fig. 5. Procedures for phase behavior calculation on fouling phenomena.

본 연구에서는 일차적으로 pseudoization technique을 이용 T_c , P_c 계산엔 Cavett correlation[28]을 사용하였고 acentric factor 계산엔 Edmister correlation[29]을 이용하였다. Correlation사용시 boiling-point data를 구할 수 없을 경우에는 University of Michigan에서 개발된 식을 이용 MW 및 액상밀도를 계산하였고 각각 pseudo-component에 대한 데이터를 전혀 구하지 못할 때에는 Katz와 Firoozabadi[30]가 개발한 estimation 방법을 이용 mid-bP, MW, liquid density 등을 구하였다.

본 연구에서는 vapor-liquid 평형 계산에 다음과 같은 Peng-Robinson 상태 방정식을 사용하였다.

$$z = \frac{Pv}{RT} = \frac{v}{(v-b)} - \frac{a(T)}{RT[v(v+b)+b(v-b)]} \quad (38)$$

$$a(T) = a_c \left[1 + \theta \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right]^2 \quad (39)$$

여기서

$$a_c = 0.4752R^2T_c^2/P_c \quad (40)$$

$$\theta = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (41)$$

Liquid 상태에서의 물성 및 특성화값 계산에 비교적 정확한 Benedict-Webb-Rubin (BWR) 상태 방정식과 혼합물에 대한 물성계산에는 Lee-Kesler correla-

Table 2. Composition of the Petroleum Oil

compound	mole %
ethane	1.86
propane	1.20
iso-butane	0.53
C_5^+ Cuts	94.35
Cut A	29.44
Cut B	15.90
Cut C	18.29
Cut D	30.72
API Gravity	26.6
Density	0.8954g/ml
평균 분자량	279.76g/ml
Total amount of Possible Foulants (Wt %)	4.2

Table 3. Properties of C_5^+ Cuts

Cut	Boiling Range (°C)	Density (g/ml)	Weight %	Volume %
A	C5-149	0.738	10.45	12.65
B	149-232	0.810	10.60	11.70
C	232-342	0.867	20.00	20.65
D	Residue > 342	0.924	58.95	55.00

Table 4. Properties of C_5^+ Cuts

Cuts	A	B	C	D
Critical Temp.(K)	564.72	652.61	750.53	935.44
Bubble Point Temp.(K)	387.52	463.50	560.00	782.00
Molecular Weight	99.14	186.23	305.42	529.00
Critical Pres.(atm)	28.76	25.01	18.57	8.56
Acentric Factor	0.281	0.469	0.598	1.036
Density(g/cc)	0.738	0.810	0.867	0.924

tion[31]을 사용하였다. Fig. 5에는 본 연구에서 이용한 fouling 현상에 대한 상평형 계산 절차를 도식적으로 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

Foulants 성분들은 석유 생산현장이나 정유 및 석유화학공정등에서 물리화학적 물성들이 잘 알려져 있지 않으므로 다루기가 매우 어렵고 침적이 되는 정도를 예측하기가 어렵다. 또한 오차로 인해 많은 경제적 손실을 얻기 마련이다. 따라서 이러한 성분들의 특성을 바로 알고 예측할 수 있는 것이 매우 중요하다 하겠다.

일반적으로 문헌에서 기술한 바와 같이 아스팔틴,

Table 5. Composition and Properties of Antifoulants

Component	Moles
Benzene	19.09
Toluene	43.50
o-Xylene	5.56
m&p-Xylene	15.82
Ethylbenzene	1.23
dimethyl Naphtalene	1.20
methyl Naphtalene	4.20
Naphtalene	3.94
n-Nonane	4.92
<hr/>	
Critical Temp.(°K)	610.305
Critical Volume(cc)	342.087
Molar Volume(cc/mol)	114.959
Molecular weight	98.4693
Critical pres.(atm)	39.050
Acentric factor	0.2795
Density at 22°C(g/cc)	0.85656
Solubility parameter	57.4253

Table 6. Composition of Mixtures of Oil & Anti-foulants

Component	Mole %		
	Mixture A	Mixture B	Mixture C
ethane	1.86	1.58	1.43
propane	1.20	1.02	0.92
iso-butane	0.53	0.45	0.41
n-butane	2.06	1.75	1.58
C ₅ ⁺ Cuts	94.35	80.15	72.54
Cut A	29.44	25.01	22.64
Cut B	15.90	13.50	12.23
Cut C	18.29	15.54	14.06
Cut D	30.72	26.10	23.62
Antifoulants	0.00	15.05	23.12
<hr/>			
Molecular Weight	276.76	257.78	237.77

Table 7. Effect of Antifoulants on Amount of Fouling Deposition due to Miscible Solvents

Solvent	Weight % of Fouling Deposition(298K)		
	Mixture A	Mixture B	Mixture C
Propane	4.063	4.063	4.061
Butane	3.475	3.473	3.468
Pentane	2.884	2.859	2.766
Hexane	2.263	2.251	2.238
Heptane	1.395	1.338	1.321
Octane	0.865	0.608	0.591

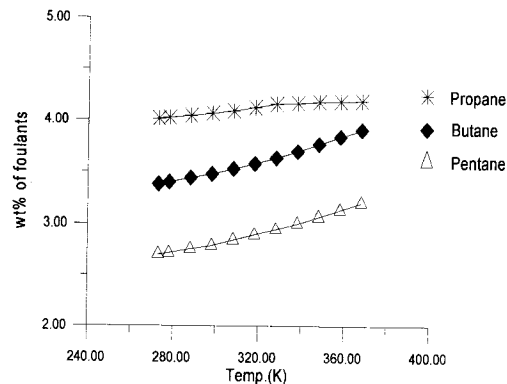


Fig. 6. Amounts of Foulants Due to Miscible Solvent in Mixture A.

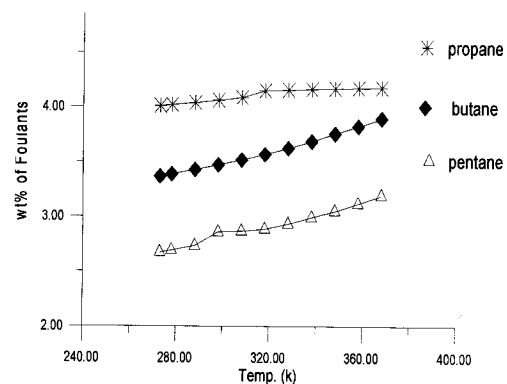


Fig. 7. Amounts of Foulants Due to Miscible Solvent in Mixture B.

레진, 왁스 등의 분리한 후 GPC, HPLC 등으로 분자 크기 분포에 관한 데이터를 얻을 수 있는데 Table 2, Table 3의 assay data와 GC 분석에 의한 oil data를 이용하여 앞에서 설명한 계산방법을 수행하였다. Peng-Robinson 상태방정식 Cavett, Katz correlation으로부터 Table 4와 같은 4가지의 pseudocomponents의 properties를 계산하였다. 그리고 BWRS 상태방정식과 Lee-Kesler correlation으로부터 Table 5와 같은 aromatic 성분을 가진 antifoulants를 원유에 Table 6과 같이 여러 비율로 혼합을 하였을 때 oil과 antifoulants 혼합물에 대한 물성치를 계산하여 고액평형의 flash 계산을 하였다. Table 7과 같이 antifoulants의 양이 증가하면서 foulants의 침적이 되는 양이 줄어들음을 알 수가 있었고, solvent의 영향에 따른 침적되는 양의 변화를 구할 수 있었다. Fig. 6, 7, 8은

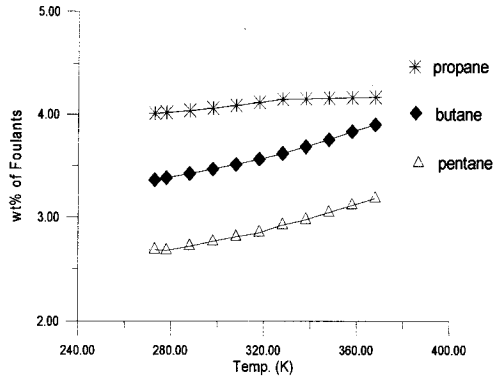


Fig. 8. Amounts of Foulants Due to Miscible Solvent in Mixture C.

여러 가지 용매에서 온도에 따른 침적되는 양의 변화를 얻은 data로써 온도가 증가할수록 그 양이 증가하는데 적은 분자량의 용매에서 fouling이 더욱더 많은 양이 발생함을 알 수 있다. 즉 solvent의 탄소수가 증가할수록 foulants의 침적되는 양이 줄어듦을 알 수가 있었고 그 양에 대한 변화도 예측을 할 수가 있었다.

일반적으로 알려진 foulants의 성분들은 비교적 다중 분산 분자들로써 분자량이 상당히 크다. 부분적으로는 콜로이드 상태로 석유용액에 분산되어있고 일부는 용해되어있는 것으로 문헌 및 실험결과로부터 추론되어지고 있다. 이러한 foulants의 콜로이드 상태로의 분산정도는 용매 및 석유혼합물의 농도와 온도 변화에 의존하게 되는데 aromatic 성분들이 다량 포함되어 있을 때는 고르게 잘 분산되어지며, 파라핀 또는 ether계가 많이 존재할 경우는 foulants가 쉽게 응집되어 분리가 쉽게 일어나게 된다[32-35].

일선 현장 및 석유화학공정에서는 아스팔틴, 레진, heavy paraffine 등의 분리와 열교환기, 파이프, 보일러, 펌프 등에 foulants의 침적을 막기 위해 용매와 함께 다량의 antifoulants의 주입을 하게 되는데 이는 공정의 shut-down시 생기는 피해를 최소화하고 연속적으로 경제적인 공정운용을 가능케 함을 위함이다.

결론적으로 본 논문에서 제안된 모델은 정유 및 석유화학공정에서의 아스팔틴, 레진 및 heavy한 성분들의 혼합물의 온도, 압력, 조성 변화에 따른 분리공정 설계 및 운용에 적용할 수 있겠다. 아울러 공정의 부속장치 즉 열교환기, 보일러, 펌프 등에서 발생하는 fouling현상을 축소화할 수 있는 anti-foulants들

의 개발과 fouling현상을 조절하는 공정변수들의 효과적인 제어 목적으로도 사용할 수 있다 하겠다.

Nomenclature

- a_1 - a_{12} : fouling parameter
- b_i : fouling parameter
- C_b : bulk particle concentration
- E : activation energy
- F : distribution function of foulants
- k_f : thermal conductivity of fouling layer
- M : molecular weight
- m : segment number
- m_d : solid mass deposit rate on unit area
- m_f : solid mass deposited on unit area
- m_r : solid mass removal rate on unit area
- N : total number of moles
- n : number of moles
- P : pressure
- R : gas constant
- R_f : fouling resistance or factor
- u : molar internal energy
- u_b : bulk flow rate
- X : deposit thickness of foulants
- x : mole fraction
- x_f : thickness of fouling layer
- T : temperature
- T_w : wall temperature
- V : volume
- v : molar volume
- Z : Compressibility factor

Greek letters

- Γ : gamma function
- δ : solubility parameter
- f : density of fouling layer
- μ : chemical potential
- τ_w : wall shear stress
- Φ : volume fraction
- Ψ : deposit strength or toughness
- Ω : water quality factor
- ω : acentric factor

Superscripts

T	: crude oil
L	: liquid
o	: standard
S	: solid

Subscripts

B	: solution except foulants
b	: bulk
d	: deposit
c	: critical
f	: foulants
H	: heavy foulants
i	: i-th fraction of foulants
mix	: mixture
r	: removal
w	: wall

감 사

이 논문은 1994년도 한국과학재단 연구비의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- L. J. Wachel, "Exchanger simulator : Guide to less fouling", *Hydrocarbon Processing*, **Nov**, 107(1986).
- J. L. Haluska, "What to follow if your goal is effective fouling control", *Hydrocarbon Processing*, **Mar**, 153(1978).
- B. D. Crittenden, S. T. Kolaczowski, "Reducing exchanger fouling", *Hydrocarbon Processing*, **Aug**, 45(1987).
- B. D. Crittenden, S. T. Kolaczowski, and S. A. Hout, "Modeling Hydrocarbon Fouling", *Chem. Eng. Res. Des.*, **65**, 171(1987).
- J. Taborek, T. Aoki, R. B. Ritter, J. W. Palem, and J. G. Knudsen, "Fouling - The Major Unsolved Problem in Heat Transfer", *Chem. Eng. Prog.*, **68**, 56(1972).
- H. Sanatgar, E. F. C. Somerscales, "Account for Fouling in Heat Exchanger Design", *Chem. Eng. Progress*, 53(1991).
- Chenoweth, M. James, "Final Report of the HTRI/TEMA Joint Committee to Review the Fouling Section of the TEMA Standards", **1**, 37(1990).
- "Fouling control on crude preheat exchanger/furnace", *Nalco Chemical Company*(1988).
- B. D. Crittenden et al., "Fouling of Crude Oil preheat exchangers", *Trans I ChemE*, **70**, 547(1992).
- S. J. Park, "A Thermodynamic Polydisperse Polymer Model : Aggregation, Deposition and Flocculation", Ph. D. Dissertation, University of Illinois(1989).
- Park, S.J., G. A. Mansoori, "Aggregation and Deposition of Heavy Organics in Petroleum Crudes", *Energy Sources*, **10**, 177(1988).
- K. W. Won, "Thermodynamics for Solid-Liquid Equilibria : Wax Phase Formation from Foulants Hydro-Carbon Mixture", *Fluid Ph. Equil. So.*, **30**, 265(1986).
- C. L. E. Swarts, K. H. Pang, V. S. Verneuil, "Refinery Implementation of a data Reconciliation Scheme", **22**, ISA International Conference, Philadelphia (1989).
- N. Epstein. "Thinking about Heat Transfer Fouling : A 5 x 5 Matrics", *Heat Transfer Eng.*, **4**, 43(1983).
- W. L. McCabe, "Economic Side of Evaporator Scale Formation", *Chem. Met. Eng.*, **33**(1926).
- D. Q. kern, R. E. Seaton, "A Theoretical Analysis of Thermal Surface Fouling" *Br. Chem. Eng.*, **4**, 258(1959).
- B. J. Reizer, "Rate of Scale Formation in Tubular Heat Exchanger", *I&EC Proc. Des. Dev.*, **3**, 345(1964).
- A. P. Watkinson, Epstein, "Particulate Fouling of Sensible Heat Exchanger", presented at the 65th Annual AIChE Meeting(1972).
- A. B. Metzner, W. L. Friend, "Theoretical Analogies Between Heat, Mass and Momentum Transfer and Modifications for Fluid of High Prandtle, or Schmidt Number", *Can. J. Chem.*

- Eng.*, **36**, 235(1958).
20. S. K. Beal, "Prediction of Heat Exchanger Fouling Rate", presented at the 65th Annual AIChE Meeting(1972).
 21. D. Hassen, "Rate of Decrease of Heat Transfer Due to Scale Deposition", *Dechema-Monographien*, **47**, 233(1962).
 22. J. F. Kundsén, "Apparatus and Techniques for Measurement of Fouling of Heat Transfer Surfaces", in *Fouling of Heat Transfer Equipment*, eds. E.F.C. Somerscales and J.G.Knudsen, 57 Hemisphere, Washington, D. C.(1981).
 23. P. J. Fryer and N. K. H. Sluter, "A Direct Simulation Procedure for Chemical Reaction Fouling in Heat Exchangers", *Chem. Eng. J.*, **31**, 97 (1985).
 24. P. J. Fryer, D. J. Hobin, and S. P. Mawer, "Optimal Design of Heat Exchanger Undergoing Reaction Fouling", *Can. J. Chem. Eng.*, **66**, 658 (1988).
 25. A. Paul. Wutikinson, "Chemical Reaction Fouling of Organic Fluids", *Chem. Eng. Technol.*, **15**, 82(1992).
 26. B. D. Crittenden and S. T. Kolaczowski, "Fouling of Crude Oil Preheat Exchangers", *Tran. IChemE.*, **70**, 547(1992).
 27. R. L. Scott and M. O. Magat, "The Thermodynamic of High Polymer Solution : I. The Solubility and Fraction of a Polymer of Heterogeneous Distribution", *J. Chem. Phys.*, **13**, 178 (1945).
 28. R. H. Cavett, "Physical Data for Distillation Calculation; Vapor-Liquid Equilibria", Proc. 27th. API. Meeting, San Francisco, 351(1962).
 29. Edmister, W. C., *Pet. Refiner*, **37**, 173(1958)
 30. D. L. Katz and A. Firoozabadi, "Predicting Phase Behavior of Interaction Coefficient", *J. Pet. Thec.*, 1649(1978).
 31. B. I. Lee, M. G. Kesler, "A Generalized Thermodynamics Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States", *AIChE. J.*, **21**, 510 (1975).
 32. D. A. Shock, J. D. Sadbury, and J. S. Crockett, "Studies of the Mechanism of Paraffin Deposition and its Control", *J. Pet. Thec.*, **7**, 23(1955).
 33. S. Kawanaka., S. J. Park and G. A. Mansoori, "The Role of Asphaltene Deposition in EOR Gas Flooding : A Predictive Technique", SPE/DOE Paper #17376, Proceedings of the 1988 SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers, Tulsa, OK., April(1988).
 34. F. J. Nellesteyn, "The Colloidal Structure of Bitumen", *The Science of Petroleum*, Oxford University Press, **4**, 2760(1938).
 35. J. Swanson, "A Contribution to the Physical Chemistry of the Asphalts", *J. Phys. Chem.*, **46**, 141(1942).