ディーゼル燃料油の環分析*

小 川 勝**

Calculation of Carbon Distribution and Structural Group
Analysis for Diesel Fuel Oils

By Tsuyoshi Ogawa

We studied to the calculation method of the carbon distribution and ring content of diesel fuel oils from measurements of specific density 15°C, kinematic viscosity cSt @50°C and sulfur content wt % in conformity to ASTM Standard D 3238-85.

Consequently, from the calculating contents of aromatic ring structures (%C_A), naphthene ring structures (%C_N), paraffin chains (%C_P), and CCAI, We were able to classify the quality (straight, cracking, visbreak and FCC) and to decide the propriety of blending of diesel fuel oils.

1. ま え が き

環分析とは油の構造基分析の一方法であって、たとえばASTM D-3238-85¹⁾によれば、油の物理化学的性質—屈折率、密度、動粘度、硫黄分、分子量—から計算式あるいはノモグラフを用いて、油の構造基である各炭化水素成分ごとの炭素数の割合、各環状炭化水素の平均環数を分析する方法である。しかしこのためには屈折率、平均分子量など品質規格にない特殊な項目について調べる必要があり、従来から一部研究試験室でしか活用されていなかった。筆者はこの分析内容が炭化水素構造基の解明と油の取扱に上極めて有効であるとの観点から、ディーゼル燃料油についてよく調べられる一般性状—密度、動粘度、硫黄分—から測定する方法を研究したので、その経過及び効果について報告する。

2. 環分析の要領

2.1 基礎値の換算 ASTM D-3238-85(n-d-M法)では密度 d^{20} 、屈折率 n_D^{20} を基準としているので、まず、これに換算するための式を誘導しておく。

(1) 密度 d^{15} →密度 d^{20} の換算

$$d^{15} = d^{20} [1 + 0.0007(20 - 15)] = d^{20} \times 1.0035$$

$$d^{20} = d^{15} / 1.0035 \quad \dots\dots\dots (1)$$

(2) 密度 d^{15} →屈折率 n_D^{25} →屈折率 n_D^{20} の換算

燃料油の密度 d^{15} と屈折率 n_D^{25} の関係は次式²⁾を用いて換算した。

$$屈折率\ n_D^{25} = 0.619 (\text{密度}\ d^{15} + 1.533) \dots (2)$$

屈折率の温度換算は次式³⁾によった。

$$屈折率\ n_D^{20} = 屈折率\ n_D^{25} - 0.0003(20 - 25)$$

$$= 屈折率\ n_D^{25} + 0.0015 \quad \dots\dots (3)$$

(2)式を(3)式に代入すると

$$屈折率\ n_D^{20} = 0.619 (\text{密度}\ d^{15}) + 0.9504 \dots (4)$$

2.2 平均分子量Mの換算

(1) CCAIと特性係数Kの関係 燃料油の密度と動粘度から求められるCCAIと特性係数Kとの関係を求めてみると図1のようになり、本図を使えばCCAIから近似的に特性係数Kを読み取ることができる。

(2) 特性係数K、密度15°Cと平均分子量Mの関係

燃料油の密度、C/H比、特性係数K、アニリン点、平均分子量M、平均沸点の相関関係ノモグラフは既に報告されている⁴⁾が、この中の密度、特性係数K及び平均分子量Mの関係をまとめると図2のようになる。

すなわち、燃料油の密度15°Cと動粘度cSt@50°Cが判ればCCAIが計算でき、その結果から図1により特性係数Kが求められる。Kの値と油の密度15°Cから図2により平均分子量Mを読み取ることができる。

2.3 素数x、yの計算¹⁾ 燃料油の密度 d^{20} と屈折率 n_D^{20} から、次式により素数x及びyを計算しておく。

$$x = 2.51(n_D^{20} - 1.4750) - (d^{20} - 0.8510) \dots\dots\dots (5)$$

$$y = (d^{20} - 0.8510) - 1.11(n_D^{20} - 1.4750) \dots\dots\dots (6)$$

2.4 炭素型組成の計算¹⁾

%C_A : 芳香族炭素数の全炭素数に対する重量割合

*原稿受付 平成1年3月3日

**正会員 神奈川機器工業会(横浜市磯子区岡村8-19-1)

図1 デーゼル燃料油の CCAI と特性係数 K との関係

図2 石油の密度、特性係数 K - 平均分子量 M の関係

$\%C_R$: 芳香族炭素数とナフテン炭素数の全炭素数に対する重量割合

$\%C_N$: ナフテン炭素数の全炭素数に対する重量割合

$\%C_P$: パラフィン炭素数の全炭素数に対する重量割合

として、以下各炭素型組成の計算方法について述べる。

(1) $\%C_A$: x と M から計算する。

$$\left. \begin{array}{l} x > 0 \quad \%C_A = 430x + 3,660/M \\ x < 0 \quad \%C_A = 670x + 3,660/M \end{array} \right\} \dots\dots (7)$$

(2) $\%C_R$: y と S と M から計算する。

$$\left. \begin{array}{l} y > 0 \quad \%C_R = 820y - 3S + 10,000/M \\ y < 0 \quad \%C_R = 1,440y - 3S + 10,600/M \end{array} \right\} \dots\dots (8)$$

S : 硫黄分 wt%

(3) $\%C_N$: $\%C_N = \%C_R - \%C_A$ (9)

(4) $\%C_P$: $\%C_P = 100 - \%C_R$ (10)

2.5 平均環数の計算¹⁾

R_A : 平均分子中の芳香族環の環数

R_T : 平均分子中の芳香族環とナフテン環の合計環数

R_N : 平均分子中のナフテン環の環数

として、以下平均分子中の各平均環数の計算方法について述べる。

(1) R_A : x と M から計算する。

$$\left. \begin{array}{l} x > 0 \quad R_A = 0.44 + 0.055 Mx \\ x < 0 \quad R_A = 0.44 + 0.080 Mx \end{array} \right\} \dots\dots (11)$$

(2) R_T : y と M と S から計算する。

$$\left. \begin{array}{l} y > 0 \quad R_T = 1.33 + 0.146 M (y - 0.005 S) \\ y < 0 \quad R_T = 1.33 + 0.180 M (y - 0.005 S) \end{array} \right\} \dots\dots (12)$$

S : 硫黄分 wt%

(3) R_N : $R_N = R_T - R_A$ (13)

2.6 精度¹⁾ ASTM D-3238-85 に示す分析

精度は表1のようにになっている。本要領ではさらに図1及び図2などを使っているの、これらの精度よりは若干落ちていと考えられる。

表1 環分析結果の精度

成分	範囲	繰返し性	再現性
$\%C_A$	2.7 ~ 34.6	0.6	1.7
$\%C_N$	23.7 ~ 47.2	1.2	3.6
$\%C_P$	32.3 ~ 68.6	1.0	3.4
R_A	0.12 ~ 1.69	0.04	0.09
R_N	1.61 ~ 2.90	0.08	0.23
R_T	1.73 ~ 3.77	0.08	0.23

2.7 適用範囲 分子量が160~550の灯油、軽油、

重油、潤滑油で硫黄分が3.10 wt%以下、 $\%C_R$ が75以下で $\%C_A$ が $\%C_N$ の1.5倍以下のものに適用される。また、 R_N 、 R_A ともそれぞれ2環以下のものであり、硫黄分の多い試料に対しては $\%C_A$ 及び R_A は求められるが、他の成分は計算できない。

3. 環分析の測定結果

3.1 軽油・重油の環分析結果

ディーゼル燃料油の密度15℃、動粘度 cSt@50℃、硫黄分 wt% から環分析した結果例を表2に示した。軽油についての CCAI は適用外であるが、他油との比較のためA重油と同じ算式で計算した。また、C重油中の高硫黄分重油については $\%C_A$ と R_A しか求められなかった。

ディーゼル燃料油の CCAI と $\%C_A$ との関係をもとめると図3のようになり、CAI が大きな値となるに従って $\%C_A$ 量も比例的に増加する傾向にある。また、CAI と $\%C_P$ との関係を図4にまとめたが、当然のことながら、CAI が小さな値の油ほど $\%C_P$ 量は多

表2 ディーゼル燃料油の環分析結果例

油名	No	密度 15℃	動粘度 cSt @50℃	硫黄分 wt %	CCAI	炭素型組成 wt %				平均環数			油質
						C_A	C_R	C_N	C_P	R_A	R_W	R_T	
軽油	1	0.8232	2.62	0.15	(789)	12.5	29.4	16.9	70.6	0.32	0.44	0.76	直留系
	2	0.8256	2.75	0.30	(789)	13.1	29.2	16.1	70.8	0.34	0.41	0.75	"
	3	0.8261	2.98	0.28	(786)	12.7	27.8	15.1	72.2	0.34	0.40	0.74	"
	4	0.8343	1.82	0.09	(822)	20.2	44.8	24.6	55.2	0.42	0.55	0.97	分解系
	5	0.8370	2.23	0.36	(812)	19.1	39.5	20.4	60.5	0.44	0.48	0.92	"
A重油	6	0.8507	3.22	0.85	807	18.7	33.3	14.6	66.7	0.55	0.35	0.90	直留系
	7	0.8591	2.93	0.83	819	21.4	40.2	18.8	59.8	0.60	0.45	1.05	"
	8	0.8930	12.57	1.08	806	25.6	35.8	10.2	64.2	0.97	0.45	1.42	"
	9	0.8967	5.95	0.72	830	28.7	43.9	15.2	56.1	0.92	0.60	1.52	分解系
	10	0.9392	11.91	0.41	853	37.5	51.4	13.9	48.6	1.35	0.81	2.16	"
B重油	11	0.9093	20.47	1.42	811	28.1	35.8	7.7	64.2	1.19	0.43	1.62	直留系
	12	0.9196	25.45	1.73	817	31.6	38.0	6.4	62.0	1.30	0.36	1.66	"
	13	0.9300	48.42	1.25	817	32.8	39.7	6.9	60.3	1.47	0.52	1.99	"
	14	0.9533	48.88	1.41	840	38.5	45.7	7.2	54.3	1.70	0.61	2.31	直留・ビスブレーク系
	15	0.9780	37.75	0.74	869	44.9	55.5	10.6	44.5	1.89	0.90	2.79	FCC系
C重油	16	0.9501	150.8	2.86	821	36.5	37.2	0.7	62.8	1.83	0.13	1.96	直留系
	17	0.9490	110.8	1.76	824	36.5	40.9	4.4	59.1	1.77	0.46	2.23	"
	18	0.9648	368.9	3.86	826	39.5	—	—	—	2.11	—	—	直留・ビスブレーク系
	19	0.9640	188.0	1.47	833	39.8	44.8	5.0	55.2	2.00	0.61	2.61	"
	20	1.003	133.05	0.75	876	49.8	58.5	8.7	41.5	2.35	1.04	3.39	FCC系
	21	0.9790	225.0	1.23	846	43.4	49.4	6.0	50.6	2.18	0.77	2.95	"
	22	1.0510	670.0	1.54	906	60.3	65.6	5.3	34.4	3.19	1.11	4.30	"
	23	1.0096	1704.8	3.87	857	49.8	—	—	—	2.82	—	—	"
	24	0.988	533.0	1.40	846	45.0	49.7	4.7	50.3	2.41	0.77	3.18	"
	25	0.988	333.0	1.72	850	45.4	49.6	4.2	50.4	2.34	0.68	3.02	"

注. 軽油のCCAIはA重油と同じ算式で計算した。
C重油で空欄の個所は高硫黄分のため計算できなかったもの。
油質は表3から求めたものである。

図3 ディーゼル燃料油のCCAIと C_A との関係

図4 ディーゼル燃料油のCCAIと C_P との関係

くなり高発火性油であることが判る。次に% C_P と% C_R ($C_A + C_N$)との関係を図5にまとめたが、直留系のものは% C_P が大、% C_R が小であるのに対し、分解系の燃料油は逆に% C_P が小、% C_R が大である結果が明瞭に現われている。

上記の各図の結果を参考にして各燃料油の直留、分解等の油質を判別する一基準を設定してみると表3のようになり、表2の油質欄の各油についてはこの表に従って判別したものである。一方、表2に掲げた各燃料油は石油精製会社、船会社において分析した結果、それぞれ記載した油質のものであることが証明済みのものであることも付記しておく。

3.2 軽油・重油の混合安定性 重油タンク内で数種類の重油が混合したり、あるいはC重油にA重油をブレンドした場合、相当量のアスファレン性スラッジ

図5 ディーゼル燃料油の C_P と C_R との関係

表3 ディーゼル燃料油の油質判別基準(案)

項目	油種		A 重 油		B 重 油 ・ C 重 油		
	直 留	分 解	直 留	分 解	直 留	ビスブレーク	F C C
% C_A	20 未満	20 以上	30 未満	30 以上	35 未満	30 ~ 40	40 超過
% C_P	60 以上	60 未満	50 以上	50 未満	55 以上	52 ~ 55	52 未満
C_A / C_P	0.3 未満	0.3 以上	0.5 未満	0.5 以上	0.80 未満	0.80 ~ 0.85	0.85 超過
C C A I	800 未満	800 以上	820 未満	820 以上	830 未満	830 ~ 840	840 超過

が発生し、重油ろ過器の目詰りによる逆流回数が増加および燃焼上種々の障害をひきおこすことがある。ディーゼル燃料油の混合安定性に関する筆者の実験結果⁵⁾をまとめると次のようになる。

- (1) 直留重油に直留軽油または直留重油をブレンドすると、混合比によって油中のスラッジ量は、ほぼ直線的に変化する。
- (2) 分解重油に分解軽油または分解重油をブレンドした場合は、元重油のスラッジ量にくらべて著しく増加する。分解軽油をブレンドする場合はその混合比が70%付近において、また分解重油をブレンドする場合は30~70%の混合比において、その傾向は顕著である。
- (3) 直留重油と分解重油をブレンドした場合は、(1)と(2)の中間的変化を示し、それぞれの元重油のスラッジ量よりもやや増加する傾向を示す。
- (4) 希釈軽油中の芳香族成分が多いほど、混合後のスラッジ量がやや減少し、パラフィン成分の多いほどスラッジ量がやや増加する傾向にある。

これを具体的にまとめると表4のようになる。すなわち、基油が直留重油の場合は希釈油である軽油あるいはA重油の油質にそれほど大きな関心を払わなくともよいが、基油が分解重油の場合は希釈油の油質あるいはブレンドそのものについても十分検討する必要がある。

表4 混合のための油の組合せ

基油		A 重 油		BおよびC重油		
		直 留	分 解	直 留	ビスブレーク	F C C
軽 油	直 留	○	△	○	△	×
	分 解	○	△	○	△	×
A 重油	直 留	○	△	○	△	×
	分 解	△	×	△	×	×

注、○印：混合によってスラッジ量の増加がない、または少ないもの。
△印：混合によってスラッジ量の増加がやや多いもの。
×印：混合によってスラッジ量の増加が著しいもの。

4. あとがき

船用燃料油の性状は補給されるごとに異なり、また特に海外補給時にはその性状の詳細な情報の入手が困難な場合が多い。船内に受入れた燃料油についても試験成績表から換算密度15℃、動粘度cSt@50℃、硫黄分 wt %の情報をもとに環分析を行って油質を事前にキャッチし、対応した処置をとっておけば、燃料油に起因するトラブルも現状よりは減少する筈である。要は船内でトラブルが発生して初めて問題とする過去の方式から、燃料油の積み込み時に油質を十分認識してトラブルを回避しながら使用する新しい方式についてまとめたものである。

文 献

(分析編), 462.

- 1) ASTM Standard Test Method : D-3238-85.
- 2) 小川 勝: 海洋の油汚染, 海文堂, 100.
- 3) 海上保安庁警備救難部海上公害課編: 海上公害関係資料集
- 4) 真田雄三: 石油学会製品部会討論会資料(1979).
- 5) 小川 勝: 燃協誌 vol.36, No.358 (1957. Feb) 61.
- 6) 神奈川機器工業(株): 石油計算分析器関係資料.