炭素質残留物を生成する 船用燃料油中の成分量の推測*

森 下 晋 一** 前 田 和 幸***
大八木 敏 博**** 桐 畑 友 明*****

Estimation of Quantity of Components in Marine Fuel Oil Forming into Carbonaceous Residuum

By Shin-ichi Morishita, Kazuyuki Maeda, Toshihiro Ohyagi and Tomoaki Kiriha

Components of high boiling point and asphartene in fuel are decomposed into cracked gas and carbonaceous residuum by heating. The purpose of the present is to make clear how far the quantity of products generated by thermal cracking of the fuel influences ignition delay and the making of soot. As a first step of this examination, this report investigated if the quantity of the thermal cracking components and of the carbone residue could be estimated by thermogravimetry using a thermobalance, in regard to heating of the fuel. Samples are 4 kinds of marine diesel fuels, their distillates above 350°C and 4 kinds of marine fuel oils. Aluminagel column chromatography and IP 143 / 90 classified each of 12 samples in total into 4 types of hydrocarbons: saturate (Sa), aromatics (Ar), resin (Re) and asphartene (Asp). These hydrocarbons were heated up to 500°C on the condition that the temperature continued to rise 20°C/min in the thermobalance. Gas chromatography analyzed vapor and gas which were generated from the heated components. As a result of investigating data, Ar, Re and Asp, except Sa, showed the same phenomenon: the three components above 400°C reduced their weight quickly and increased rapidly the volume of cracked gas, remained the carbonaceous residuum. These properties could be gotten from an analysis of the TG-curve obtained by thermobalance. And the weight of carbonaceous residuum at 500°C on the TG-curve were proportional to the value of conradson carbon residue test. These facts clarified that the thermobalance was very useful in estimating the quantity of the thermal cracking components and of the carbone residue which the heated fuel have.

1. ま え が き

船舶で使用する重質燃料油に発生する燃焼障害に

*原稿受付 平成7年4月7日

**正会員 水産大学校教授 (山口県下関市永田本町2-7-1)

***正会員 水産大学校講師 (山口県下関市永田本町2-7-1)

****正会員 水産大学校天鷹丸 (山口県下関市永田本町2-7-1)

*****正会員 水産大学校教官 (山口県下関市永田本町2-7-1)

は、石油精製法の多様化に伴って芳香族性が上昇することによる着火性の低下や、アスファルテンによる燃焼遅延が原因すると報告されている¹⁾。また、芳香族炭化水素の含有量が着火遅れに影響を与える²⁾といわれる。これらには燃料油中の高沸点分や重質分が加熱されると、炭化水素ガスや炭素質残留物の熱分解生成物を発生することも影響すると思われる。燃料油の燃焼性を着火性の良否や未燃物排出の有無で評価するとき、熱分解する成分の量やその生成物から推測できれば燃焼障害を防ぐ対策が得ら

表 1 燃料油の性状

試料 No.		重質油				MDF			
		1	2	3	4	5(9)	6(10)	7(11)	8(12)
密度	15℃, kg/m ³	948.2	951.3	980.6	905.7	866.5	847.6	860.1	889.3
動粘度	50℃ mm ² /s	175.3	175.6	178.2	70.5 ^{a)}	4.922	5.037	4.671	4.125
引火点	℃	116	82	74	146	74	67	77	82
コンラッドソン残留炭素 ^{b)}	%m	9.44	12.5	13.8	6.52	0.88	0.71	0.69	0.81
硫黄分	%m	3.1	2.86	3.1	0.35	0.96	0.78	0.74	1.21
CCAI ^{c)}		818	821	850	771	—	—	—	—
組成分									
飽和炭化水素分	%m	44.9	38.3	35.7	64.1	84.7 (76.1)	84.0 (75.0)	83.9 (73.3)	81.1 (70.9)
芳香族炭化水素分	%m	35.8	36.2	36.9	28.7	15.3 (23.9)	16.0 (25.0)	16.1 (26.7)	18.9 (29.1)
レジン分	%m	10.3	10.2	9.6	7.2	—	—	—	—
アスファルテン	%m	9.0	15.2	17.0	0	—	—	—	—

() : 350℃に加熱したとき、容器に残った沸点の高い油分。

a) 測定温度 75℃。

b) MDFは10%残油残留炭素。

c) Calculated Carbon Aromaticity Index.

表 2 熱天秤装置の分析条件

試料量	mg	18~20
試料皿の材質		Al
加熱温度範囲	℃	50~500
昇温速度	℃/min	20
雰囲気		N ₂
流量	ml/min	50

れ、燃料油の管理に有益である。

重質燃料油の一般的性状は、粘度や残留炭素、硫黄分等で評価されているが、燃焼性については組成が重要な意義をもつ。重質油を構成する炭化水素の組成を判断する試験法には、混合アニリン点や環分析法³⁾があり、燃焼性を表す試験法には、芳香族炭化水素の化学的物理的性質が考慮された数項目の実測値から求められるCCAI⁴⁾や、熱天秤装置による試験結果を項目として含んだ燃焼性指標⁵⁾等がある。いずれも芳香族炭化水素の性質を間接的に扱っている経験式を用いることが類似している。熱天秤装置は、加熱された試料に起こる質量の変化(熱重量測定)や熱容量の変化が測定できる。この装置で燃料油を昇温加熱したとき、得られるサーモグラムは燃料油基材によって特有のパターンを示すことから、燃焼性を予測出来る⁶⁾と言われている。また得られた質量変化から、蒸発した油量、熱分解した油量、

炭素質になった量も求められる。これらの情報から、船用燃料油の燃焼性を評価することを検討した。本報では、船用燃料油中の熱分解する油分と炭素質残留物の量を熱重量測定で推測することと、これらに影響を与える燃料油成分について、実験した。

この論文は、第一報であり、船用機関の燃焼とのかかわりについては今後報告したい。

2. 実験方法

2.1 試料の調整 実験の対象にした燃料油は、重質油4種、マリンディーゼルフューエル

図1 分解ガス分と油蒸気分の採集装置

表 3 熱重量測定の結果

試料 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
重量の変化												
開始温度	℃ 145	133	118	142	98	104	115	108	187	182	184	190
終了温度	℃ 500	500	500	496	373	387	369	323	419	427	423	397
減量	%m 90.9	89.5	88.2	94.8	98.2	99.2	99.1	98.9	97.1	97.7	98.3	96.9
残留量	%m 9.1	10.5	11.8	5.2	1.8	0.8	0.9	1.1	2.8	2.3	1.7	3.1

(MDF) 4 種である。なお MDF の性状を詳しく調べるため、JIS による蒸留試験法で、留出温度 350℃ に達したときフラスコ内に残留した油分 (MDF 高沸点分) も試料とした。これらの性状を表 1 に示す。各燃料油の組成は、アスファルテンの抽出には IP143/90 (IP 法) を用い、油分を炭化水素のタイプ毎に分別するには活性アルミナによるカラムクロマトグラフ (カラムクロマト) を用いて、含有割合を求めた。試料 No. 4 は環境に配慮した低硫黄分の火力発電用であり、IP 法でアスファルテンを抽出することが出来なかった。また試料 No. 8 はシンガポールで購入した MDF である。

2.2 熱天秤装置の分析条件 熱天秤装置で一定量の燃料油を昇温加熱したとき、得られる熱重量曲線 (TG 曲線) から蒸発の開始や終了の温度が求められる。熱天秤装置の特性として、これらは昇温速度が大きいかほど高温側に移行する。そこで本報で用いる分析条件を定めるため、セタン価測定用の標準燃料である n-ヘキサデカンを試料として、この沸点と蒸発の終了が一致する昇温速度を求めた。その結果 20℃/min が適しており、このときの条件を採用することにした。それを表 2 に示す。

2.3 分解ガス及び油蒸気の採集と分析

熱天秤装置で燃料油を加熱したとき、発生する分解ガスや油蒸気を採集し分析した。図 1 に採集装置を示す。操作の概要は、反応管から窒素ガスとともに流出する分解ガスや油蒸気を 250℃ に保温した導管に通し、0℃ の冷水中に浸した U 字形の採集管に導く。この中に充填したシリカ繊維に油蒸気や沸点の高い分解ガスを凝縮付着 (油蒸気分) させる。また、ガラス管の出口側に取り付けたガス採集袋に不凝縮ガス (分解ガス分) を集めた。採集する温度範囲は、電気炉が 300℃ に達した時点から所定温度までである。これらをガスクロマトグラフ (ガスクロ) で分析するとき、分解ガス分はそのまま、油蒸気分はアセトンで採集管中のシリカ繊維を洗い、集めた

洗い液からアセトンを蒸発除去した後に残る油分を試料にした。ガスクロの分析条件は、OV-17 を充填した 2 m のカラムを用い、キャリアーガスに窒素を、検出器に FID を用いた。

3. 結 果

3.1 船用燃料油の質量変化 12 種の燃料油の内、No. 1, 6, 10 の TG 曲線を図 2 に示す。図 2 の No. 1 において、加熱温度の上昇に伴い 145℃ から下降が緩やかに始まり、約 400℃ から急になった後、493℃ に降ふたび緩やかになるがなおも続いている。No. 6, 10 においても屈曲することは同様であるが、それらの起こる温度に違いがある。各燃料油の TG 曲線に現れた屈曲及びその間の減量を表 3 に示す。重質油は測定温度範囲の上限に達しても下降が続いていたことから、終了を 500℃ で表している。表 3 から各燃料油の減量は、重質油は 500℃ までに約 88% m から 95% m を、MDF は終了が 323℃ から 387℃ の間で約 98% m から 99% m であること、MDF 高沸点分は終了が 397℃ から 427℃ の間で約 97% m から 98% m であった。このように同種の燃料油が示した TG 曲線に類似性があることから、本報ではそれぞれの油種から No. 1, 6, 10 を取り上げ検討することにした。

図 2 熱天秤装置による TG 曲線

図3 重質油の成分を昇温加熱したときの重量変化

3.2 燃料油成分の質量変化 蒸発や熱分解には燃料油成分の性質が影響を及ぼすことから、カラムクロマトで燃料油を分別した、飽和分 (Sa分)、芳香族分 (Ar分)、レジン分 (Re分) と、IP法で燃料油から抽出したアスファルテン (Asp) について検討した。

各成分のTG曲線はそれぞれ特徴のある形を示した。これらに現れた下降開始温度と500℃までの減量を、重質油の場合について図3に示す。図3が示すように成分毎にグループができることは、加熱されたときの蒸発や熱分解される様子が似ていることを示す。Sa分は500℃までにほぼ全量を消失するが、Ar分やRe分のように重質の成分ほど減量が少ないことは、500℃に達する間に炭素質化されることを示している。Aspの下降開始温度は成分中もっとも高く、減量も少なく、炭素質化されやすいことが分かる。MDF及びMDF高沸点分の場合はSa分、Ar分とも400℃までにほとんどを消失するため、成分の違いによる明らかな差は見られなかったが、MDF高沸点分のAr分にわずかに炭素質残留物のある燃料油があった。このようなことから、燃料油成分についてもNo. 1, 6, 10を検討した。

図4にNo. 1, 6, 10における各成分のTG曲線を示す。図4(a)No. 1の場合、各成分のTG曲線に現れた下降の様子は次のようである。Sa分は開始から単調に減量し、約450℃にはほとんどを消失している。Ar分も同様であるが、約400℃を越える付

近から急になる屈曲が起こり、500℃においても緩やかに続いている。Re分、Aspにおいても急になる屈曲はほぼ400℃付近であり、その後の変化はAr分に類似している。分析終了後の試料皿にあった残留物の形態は、Ar分は被覆状であり、Re分とAspは泡立ったまま炭素質化した脆い軽石状のブロックであった。

図4(b), (c)に示すNo. 6, 10の場合、各成分のTG曲線に現れた下降の様子は次のようである。No. 6のSa分、Ar分は開始から単調に減量し大部分を蒸発した後緩やかになり、Sa分は350℃に、Ar分は420℃に全量を消失している。No. 10の下降はより高い温度から開始し、Sa分は400℃に全量を、Ar分は370℃には87%を減じた後緩やかになり、500℃では98%を消失している。Ar分の分析終了後の試料皿には淡い褐色をおびた少量の炭素質残留物があった。

3.3 熱分解生成物

3.3.1 分解ガスと油蒸気 熱天秤装置で昇温

図4 燃料油成分のTG曲線

図5 重質油No.1のAr分から発生した分解ガス

図7 分析法と炭素質残留物の比較

図6 重質油No.1のAr分から発生した油蒸気分のガスクロマトグラム

加熱時に発生した熱分解生成物の分布を調べるため、測定温度範囲全域にわたって質量変化を示したNo. 1のAr分を試料にし、採集装置で得た分解ガス及び油蒸気分をガスクロで分析した。

分解ガス分の場合、各ガス成分の生成状態を詳細に調べるため、ガスクロの充填剤にユニビーズ2Sを用いて分析した。その結果を図5に示す。図5よりAr分から発生する分解ガスは、ブタンとプロピレンの混合物やメタンが多く、加熱温度が高いほど多量になることが分かる。

油蒸気分の場合、図6に示すように、加熱温度が430°Cでは炭素数15 (C₁₅) の成分が、500°CになるとC₁₄の成分が現れている。また、400°Cでは保持

時間30分から芳香族炭化水素を表す複雑なピーク群が現れている。この形状が加熱温度にかかわらず相似であったことは、油蒸気の採集を開始する温度は同じだが終了の温度が異なり、その間に蒸発する油蒸気を累積したためである。

3.3.2 炭素質残留物 重質油及びその成分が熱分解されると炭素質残留物を生じることは、前項までに示したとおりであり、MDF高沸点分にも見られた。燃料油の性状を表す項目でJIS法のコンラッドソン残留炭素は、空気を供給しない状態で加熱したとき炭素質残留物となる炭素数の多いアスファルト質の含有量を示す。窒素雰囲気中で行った本報の方法がこれに類似していることから、熱重量測定で500°Cにおける炭素質残留物とJIS法による残留炭素の関係を調べた。そのため残留炭素の多い重質油のNo. 3に、MDFのNo. 5を割合を変えて加えた6種類の混合油を試料にして、それぞれを各分析法によって3回づつ計測した。これらを平均して図7に示した。

4. 考 察

4.1 熱分解する成分と温度 加熱された燃料油は蒸発及び熱分解により性状や状態を変える。この様子は、加熱温度に対する重量変化として求められるTG曲線を屈曲する形で表される。複雑な成分で構成されている重質油を等速で昇温加熱したとき、広い温度範囲にわたって減量し続け、屈曲が数

か所にできる。図2に示される重質油No. 1の場合、400℃を越えたところに生じた屈曲は高沸点分や重質分のためである。この現象はMDFのNo. 6に現れていないが、No. 6の高沸点分であるNo. 10が400℃を越えても下降を続けていることから、No. 1と同じ成分の存在を示している。

TG曲線の傾向及び400℃付近で屈曲する原因を燃料油成分から検討した。図4(a)No. 1に示されるように、Ar分、Re分、Aspとも400℃を越えると屈曲している。500℃における残留物が炭素質化されたブロック状であったことから、蒸発しなかった成分が熱分解されたものである。その量はAr分、Re分、Aspの順に多く、Sa分はほとんど無かった。熱分解は分解ガスの発生を伴う。熱天秤装置から流出した分解ガス分を示す図5では、低分子量の成分が400℃を越えると増大している。また、図6に示す油蒸気分においても、加熱温度にかかわらず現れている芳香族炭化水素の複雑なピーク群のほかに、新たに現れている成分がある。このように加熱温度が高くなると生成する炭素数の小さい成分は、分子の裂断による熱分解生成物である。熱分解は図6に現れた成分以外にも生成するはずである。クロマトグラムに現れないのは、採集管のシリカ繊維に凝縮付着した油分をアセトンで溶出した後、濃縮する際に炭素数の小さい低沸点の成分は蒸散したものである。

重質油のAr分、Re分、Aspが熱分解されることは、これらの特徴が燃料油そのもののTG曲線に現れるはずである。図2に示すNo. 1の場合、約400℃付近に現れた屈曲は図4(a)のAr分によく似た傾向を示している。これはこの温度までに約80%*m*を蒸発するSa分に対して、約36%*m*を蒸発するが残り熱分解を起こすAr分の影響のためである。さらに蒸発量の少ないRe分とAspが熱分解されることも、この傾向を強めることになる。図2に示すNo. 6の場合、MDFの組成がSa分に富むこと、熱分解されるAr分は存在するが少量であることのため、TG曲線に成分の特徴を見いだせない。このようなことから、熱分解される油量はTG曲線上の400℃に相当する減量と試料量の差として推測出来る。

4.2 炭素質残留物 炭化水素が熱分解されると分解ガスを発生するとともに環化され、さらに重・縮合して多環化合物になり炭素質残留物にな

る。この実験に用いた熱重量測定で炭素質残留物を推測することを検討した。図7は残留炭素を作為的に変えた混合油を、本法とJIS法で分析した結果である。両分析法による結果の間にはよい比例関係にあることを示している。同図中に示したNo. 1からNo. 4の重質油の炭素質残留物についても同様であった。しかしJIS法に比べて熱重量測定による炭素質残留物が少ないことは、試料量が約1/500と少ないため早い時期から熱分解が始まり、高温に長時間さらされて炭素質化が進むためであろう。蒸発する油量が多く残留炭素の少ない燃料油ほど影響を受け易く、本報の分析条件では残留炭素4%*m*以下で不明確になったと思われる。このため本報に用いたMDFで、その10%残油のJIS法における残留炭素は表1に示す値であったが、熱重量測定における加熱温度500℃ではほとんどを消失し、TG曲線上に有意の値を示せなかったのである。これらのことから、熱重量測定は重質油の残留炭素の推測に使えると言える。

5. ま と め

船用燃料油には加熱されると熱分解や重・縮合して炭素質化する成分がある。高沸点で重質分がある燃料油に多い。燃料油の燃焼性を評価するとき、これらの量及び熱分解生成物がどのように関与するかを検討した。本報では、加熱温度による質量変化の結果が得られる熱重量測定を用い、重質油とMDFの熱分解生成物に關与する燃料油成分について考察した。その結果、400℃を越えると分解生成物のガスや炭素数の小さい成分の発生が活発になったことから、船用燃料油が熱分解を始める温度に相当するといえる。この温度において残っている燃料油が分解され、その量はTG曲線から求められる。熱分解生成物は炭化水素のタイプによって異なり、重質油中の芳香族炭化水素やレジン分はガス化される量が多く、アスファルテンは炭素質化される量が多い。MDFの芳香族炭化水素も熱分解されるが、留出油のため高沸点分の量が少なく、TG曲線から求めにくい。熱分解された後に炭素質となる量は、コンラドソン残留炭素とよい相関関係にあったことから、熱重量測定によって推測できる。

本報に用いた重質油では、含有する成分に影響されて、熱分解する油量と500℃における残留物量が

それぞれ異なっていた。このことが燃焼性を表す手段になるのではないかと推測され、今後更に検討を続ける予定である。

文 献

- 1) 黒澤ほか4名, 舶機誌, 26-1 (平3-1), 843.
- 2) 中野ほか4名, 舶機誌, 17-11 (昭57-11), 914.
- 3) 小川, 舶機誌, 24-11 (平1-11), 547.
- 4) Zeelenberg, A. P.ほか2名, 15Th CIMAC 19 Paper D-13.2 (1983), 1455.
- 5) Nomura, H.ほか3名, 17Th CIMAC Paper D-59 (1987).
- 6) 嶺山・淡井, 舶機誌, 24-1 (昭64-1), 44.