安定性および燃焼性からみた 舶用重油の最近における評価例*

清水 和夫** 上原 淳**
林 利昭**

Current Studies on Stability and Combustibility of Marine Fuel Oil

By Kazuo Shimizu, Jun Uehara, Toshiaki Hayashi

Developing techniques to evaluate fuel stability and combustibility is essential to ensure the quality of marine fuel oil.

Experimental research was performed to determine the combustion performance of marine fuel using the thermogravimetry-differential thermal Analysis (TG-DTA) and the fuel droplet combustion method and the fuel ignition Analyzer(FIA-100).

The results made it possible to distinguish between normal fuel and fuels which caused combustion problems.

Compatibility of fuel oils follows solubility theory. The solubility of asphaltene can be predicted by the Scatchard-Hildebrand equation. This paper describes how to apply the solubility theory to evaluate fuel stability of marine fuel oil.

1. はじめに

舶用重油の「粗悪化」といった問題が取りざたされて久しく、現在においても舶用燃料油品質の国際規格導入に関する議論が続いている。その間、石油業界においてはスラッジ障害や燃焼障害と舶用重油性状の因果関係を求める研究がなされてきた。本報では舶用重油の品質上の問題として安定性（熱・貯蔵・混合）や燃焼性といった一般性状には現れてこない品質項目にスポットを当て、それらを評価するラボ評価装置の概要とその基本的な考え方を中心に報告する。

2. 舶用重油に望まれる品質指標

舶用重油に限らず石油系燃料として重要な品質は、粘度や硫黄分と言った一般性状以外に使用時

における品質として図1のような項目を満足する必要がある。ここで流動性については加熱貯蔵や加熱使用が前提となるC重油類は50℃や100℃粘度が重要な品質項目である。但し、A重油のように貯蔵時に加熱されないものは流動点や低温目詰まり点など低温流動性の指標値も重要である。燃料油（灯油からC重油まで含め）の粘度－温度関係はほぼ一定の傾きをもっている（図2）。これを式で表すと次のようになる。

粘度温度特性

$$\log\log(\nu + 0.7) = A - B \cdot \log(273.15 + t)$$

図1 石油系燃料として重要な品質

* 原稿受付 平成10年11月12日

** 正会員 日本石油株式会社（横浜市中区千鳥町8）

図2 燃料油の粘度-温度関係

ここで、

ν = 動粘度 (mm^2/s), t = 温度 ($^{\circ}\text{C}$), A, B = 定数

但し、C重油でも減圧残油のような重質油を軽質カッター材のみで希釈した重油（通称ダンベルフューエルと呼ばれる）のようなものとか極端に分解を受けた残さ油燃料などはこの傾きが異なる場合がある。即ち油温を上げても粘度が一定値まで低下しないようなトラブルが散見されおり、特殊なケースの粘度-温度特性は現場で把握しておくことも必要である。

3. 燃焼性評価方法

燃料の燃焼性評価のアプローチとして、実際の燃焼機器を用いる方法と実験室規模の簡易評価装置を用いる方法がある。大型船用ディーゼルエンジン等の実機による燃焼試験では、データそのものが機器の影響を大きく受けたものになり、燃料の影響が判別しにくくなりがちである。

一方、実験室規模の装置を用い、極度に単純化された系での様々な燃焼特性および熱的挙動を解析することで燃料固有の燃焼性が把握可能である。また、実験室規模の装置は少量の燃料油で迅速かつ簡便に評価ができるためトラブルシューティングなどには有効である。以下幾つかの評価法について紹介する。

(1) 示差熱重量分析装置

(TG-DTA: Thermogravimetry - Differential Thermal Analysis)

リガク(製)TAS-300を用いた。本装置で常圧空气中で室温から約1400 $^{\circ}\text{C}$ までの重量変化および発熱・吸熱変化等の熱挙動がわかる。図3に船用重油のTG-DTAチャートを示す。

温度は空気気流中で室温から1000 $^{\circ}\text{C}$ 間で昇温した。また、昇温速度は100 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とした。

DTA曲線の300 $^{\circ}\text{C}$ 付近のピーク立ち上がり点を着火温度、試料全体が燃え尽きる温度を燃え切り温度とした。これらは燃焼性の目安になる。また、TG-DTAチャート全体から燃料の様々な特徴についても定性的に読みとることができる。

図3 船用重油のTG-DTA評価

(2)液滴燃焼解析装置 (図4)

直径0.2mmの石英糸の先端に直径1.0mmほどの試料油滴を懸垂させ移動式電気炉で燃焼させる仕組みになっている。燃焼状況はCCDカメラで録画し再生画像で解析する。なお、本装置は運輸省船舶技術研究所の装置をモデルとして製作した¹⁾。液滴燃焼解析の評価写真例を図5に示す。4コマ目は揮発分の燃焼が終了しカーボン燃焼直前の状況である。液滴保持部の上部に付着しているカーボンはスートといわれる気相析出形のものであり、また下部に残留しているカーボンはセノスファーとよばれる残留炭素形のものである。これらのカーボンを映像上の面積でそれぞれ5段階にランク区分しその和を付着度とした。

図4 液滴燃焼解析装置

図5 液滴燃焼解析写真

図6 実験室評価法による燃焼障害油の評価

図6は実機関で燃焼障害（排気温度障害、発煙障害、黒煙発生障害その他）を起こした試料油を入手し、これと正常油についてTG-DTA燃え切り温度と液滴燃焼解析カーボン付着度の関係をプロットしたものである。若干例外はあるものの、ほぼこの図で正常油と燃焼障害油の判別評価が可能であると判断される。

(3)着火性評価装置(FIA-100：図7)

容積1リットル、圧力4.5MPa、温度450℃の空気で満たした定容燃焼室内に燃料を約0.1ml噴射し、その時の着火遅れや燃焼速度を記録する装置である。具体的には燃料が噴射されてから0.1秒後までの燃焼室内の圧力を0.02ms毎に記録しており、圧力が急激に上昇する点までの時間から着火遅れを求めることができる。

図8にセタン（セタン価100）およびヘキサメチルノナン（セタン価15）を混合して得た標準試料のセタン価とFIA-100で求めた着火遅れの関係を示

図7 着火性評価装置(FIA-100)概要

図8 セタン価とFIA-100の関係

図9 セタンとLCOの平均着火遅れ比較

す。燃焼室内の圧力が2.0MPa (A重油モード) および4.5MPa (C重油モード) のいずれの場合も、セタン価と着火遅れの間には近似式で表せる相関関係がある。特にセタン価50以下の領域ではレスポンスが良好である。

従って、本装置を使用すれば少量の試料から着火性 (セタン価) を評価することは可能と考える。

分解軽油 (LCO) とセタンの評価結果を図9に示す。これらはそれぞれ10回試行したときのヒストグラムである。これらを比較するとセタンの方が平均着火遅れが小さく着火性が良いことが分かる。また、ばらつきを比較するとセタンの方が小さい。このばらつきが機関性能に及ぼす影響については明確でなく今後の検討課題のひとつである。

4. 安定性評価法

重油類の安定性低下原因は図10に示すように、貯蔵時の経時劣化と加熱時の酸化劣化および異油種混合によるスラッジの生成等があり、加熱時は急激な酸化劣化で貯蔵時は穏和な条件での酸化劣化といえる。また、異油種混合時はコロイド系相平衡の破壊によりアスファルテンの一部分が析出凝集するために起こると推測されている。また、重油安定性に関する試験法は表1に示すようにIP法やShell法、ISO法などでかなり詳しく規定されているが、本報ではこれらの基本となるような安定性の考え方や評価手法および応用例について説明する。

4.1 安定性の熱力学的取り扱い

4.1.1 熱力学式²⁾³⁾ 一般に Scatchard-

図10 船用重油の安定性不良要因

Hildebrand式がよく用いられる。(1)式はアスファルテンの最大可溶量は溶媒(マルテン)量および溶質(アスファルテン)と溶媒の性質、温度に依存することを示している。

また、溶質と溶媒の溶解パラメータの差が大きいかほど溶け難い即ちスラッジを生成し易いことを示している。

$$\ln(X_a) = - \frac{[MW_a \times (\phi s)^2 \times (\delta a - \delta s)^2]}{(Da \times R \times T)} \dots (1)$$

X_a = アスファルテン量 (モル分率), MW_a = アスファルテン分子量,
 Da = アスファルテン密度, ϕ = 溶媒の容積分率

R = ガス定数, T = 温度,

$\delta a, \delta s$ = アスファルテンおよび溶媒の溶解パラメータ

$$\delta = [(\Delta H_v - R \times T) / V]^{1/2} \dots (2)$$

ΔH_v = 蒸発熱 (25°C, cal/mol),

V = モル容積 (25°C, cm³)

表1 重油安定性の主な試験法

試験項目	試験法 No	目的
ドライスラッジ (実在、潜在)	ISO 10307-1.2 ASTM D 4870-88 Shell SMS 2696-83 簡便法 ASTM D 4740-93 日石式スポットテスト	重油そのものの中に含まれる実在スラッジを定量する。 潜在スラッジはセタンに希釈後、100×1h保持後のスラッジ量。 試料油のろ紙滴下リング状態から判定するリングの濃淡でスラッジ量の推定可能。
混合安定性	Shell SMS 305 (キシレン当量) アスファルテン消化度 (P-value) ASTM D-4740-93 Shell SMS 2712-86 日石式スポットテスト	重油中のアスファルテンを含むコロイド系の安定性を評価する。 コロイド系の安定性を評価するとともに混合時のスラッジ析出有無が予測可能。 重油そのものの安定性評価とともに軽油を重油の粘度調整材として用いたときの重油安定性を評価する。
熱安定性	ASTM D-1661	重油そのものを一定時間加熱した場合の高温になった加熱器表面への堆積傾向を評価する。
貯蔵安定性	日石式スポットテスト	重油そのものを加熱貯蔵した場合のスラッジ析出量の経時変化をみる。

4.1.2 溶解パラメータ (2)式の溶解パラメータ(δ)は、溶解性が沸点と分子容積(分子量を密度で除した値)に依存することを示している。表2に溶解パラメータの一例を、また図11にアスファルテンの溶解パラメータを示す。図表より、アスファルテンの $\delta=8\sim10$ に対してベンゼンやトルエン等の芳香族溶媒は9程度と、その値がアスファルテン値の範ちゅうに位置していることから高い溶解性を示すことがうかがえる。逆にヘキサンやセタン等の脂肪族溶媒は δ が8以下でありアスファルテンとの解離が大きいため相溶性は悪いことがわかる。

図12 A/Cブレンド時のスラッシュ生成予測

表2 各種物質の溶解パラメータ

物質名	溶解パラメータ (cal/cm ³)	沸点 °C
ペンタン	7	36.1
ヘキサン	7.3	68.7
セタン	8	286.4
シクロヘキサン	8.2	80.7
ベンゼン	9.2	80.1
トルエン	8.9	110.6
ナフタレン	9.9	218
クロホルム	9.2	62.1
ピリジン	10.6	115.3
水	23.8	100

図11 アスファルテンの溶解パラメータ

4.1.3 相溶性予測への適用例 C重油をA重油で希釈するときのスラッジの生成状況を(1)(2)式で計算し、また実際にドライ スラッジの測定を行い結果を比較した(図12)。理論上および実験上からもA/C比率で70%/30%付近が最もスラッジ量を多く生成することがわかる。このようにA/Cブレンド時の相溶性予測にも熱力学的手法は適用可能である。

4.2 安定性予測試験法

4.2.1 アスファルテン消化度試験法⁴⁾ 本法(以下P値測定)は溶質と溶媒の溶解パラメータを実験的に求め、この値から重油の安定性を予測する方法である。測定原理は重油をトルエン/ヘプタンの混合溶媒系で滴定することでアスファルテンの凝集点を求め、このときのトルエン/ヘプタン比率で安定性を判定するものである(図13)。

(1)混合安定性予測

P値測定で異油種混合時の安定性を予測できる。

図13 P値測定法の概要

図14は安定性の良好なC重油と安定性の低いC重油を混合すると両者の中間付近で安定性が最も低下することを示している。この関係はアスファレンの溶解性(P_a)やマルテンの溶解力(P_o)の違いで変化するが、これらの値がわかれば予測計算は可能である。

(2) 分解系重油の長期貯蔵安定性評価

安定性の低下した直脱重油やビスブレーカー重油をタンク貯蔵すると貯蔵時にスラッジを生成する。野村ら⁵⁾の検討によると貯蔵安定性には容器のスケールエフェクトがみられ、スラッジ生成量は貯蔵容器の容積(V)と油面の表面積(S)の比(V/S)が大きくなるほど小さくなるとしている。

この知見を証明するため直脱ボトムの長期貯蔵試験を実施した。容量はビーカーサイズ(直径

0.05m×高さ0.05m)と小規模タンクサイズ(直径2.3m×高さ2.7m)の貯蔵容器でおこなった。

図15は油高(油量と表面積の比)とドライスラッジが一定量(0.05mass%)生成するまでの日数の関係をプロットしたものである。両者を対数表示すると一定温度では直線関係が得られることがわかる。図15の関係をを用いることで、ビーカーサイズの加速劣化試験(75℃×5dayでスラッジ量が0.05%)から大型タンクのスラッジ生成量(油高10mタンクでは150dayに相当)を大まかに予測することができる。

4.2.2 熱安定性評価 空気中での熱分解をパネルコーキング試験とTG-DTAで測定した結果を示す。C重油のコーキングは250℃付近から急激に増加するが、試料によってはコーキング量に違いが認められる(図16)。

また、酸化劣化開始はDSC(Differential Scanning Calorimeter)やTG-DTA(図17)によっても測定

図14 C重油の混合安定性予測例

図15 直脱重油の貯蔵安定性予測

図16 C重油の熱安定性評価

図17 TG-DTAによる酸化開始温度の測定

写真1 コーキングに対する金属の接触作用

することができる。

(1)材質面からみた熱安定性評価

船用重油のコーキング度合いを材質面から評価した。鉄、銅、アルミの金属片を船用重油に浸して加熱（130℃）放置後、走査電子顕微鏡(SEM)、X線マイクロアナライザー(EPMA)で評価したところコーキングのし易さは、鉄≫銅>アルミの順であることがわかった（写真1）。

5. ま と め

船用重油の燃焼性や製品安定性について最近の事例を含めて報告した。燃焼性や安定性は数値では表しにくい品質項目であるが機器分析等をうまく利用すれば興味あるデータが採取可能である。今後は燃料組成と排ガス性状のような関係把握にも着手したいと考える。また、船用重油の様々な

トラブルについて適切なアドバイスをすることは石油供給メーカーとして重要な役割であり、今後ともこの種データ取りを行う所存である。関係各位の貴重なご意見ご要望をよろしくおしいたします。

引用文献

- 1) 羽鳥，第63回運輸省船舶技術研究所発表会講演集，(1994.6) pp99-102
- 2) “Controlling Compatibility of Residual Fuel Oil
M.G.Griffth and C.W.Siegmund,Exxon’s Paper
- 3) J.H.Hildebrand, J.M.Prausnitz ,R.L.Scott “Regular and Related Solutions”
Van Nostrand Reinhold Co.New York(1970)
- 4) J.J.Heithaus JIP,48(458),45(1962)
- 5) 「船用燃料の科学」,P 118, 野村 宏次, 成山堂書店