石油高沸点留分液滴の燃焼に及ぼす沸点と 化学組成の影響について*

守 屋 邦 彦**

Effects of Boiling Point and Chemical Composition on Burning Characteristics of Petroleum High Boiling Range Fractions*

by Kunihiko Moriya**

Summary : Burning characteristics of petroleum high boiling range fractions were investigated in this paper. Fuel droplet suspended from fine silica filament of 100 μ diameter was introduced into the furnace maintained at various temperatures between 700 and 800°C.

Ignition delay and burning time were measured by recording the signal from photomultiplier to electromagnetic oscillograph. From these results, the following conclusions were obtained.

1) The ignition delay increased with an increasing aromatics content and a mean boiling point, and with the decreasing furnace temperature. The effect of aromatics content on the ignition delay decreased with the increasing furnace temperature.

2) Burning time increased with an increasing mean boiling point and an effect of chemical composition was not recognized.

1 緒 言

前報¹⁾において残さ重油とその混合材源である軽油および残油について単一液滴の燃焼状態について報告した。しかし残さ重油は沸点約 200°C の炭化水素化合物から炭素に近い化合物までを包含する非常に複雑な混合物であって、その燃焼特性と残さ重油の物理的、化学的性質との関係を明確にすることは困難である。本報においては残さ重油を構成する石油重質留分を蒸留によっていくつかの沸点範囲の留分に分割し、その燃焼特性に及ぼす沸点と化学組成の影響について検討を行った結果を報告する。

2 実 験

2.1 実験試料

性質の異なる 2 種類の原油を選び、各々の軽油留分以上の重質留分を蒸留によって細分し、これら各留分を実験試料とした。沸点 350°C (常圧換算) までの留分は精密真空蒸留装置により、これ以上の高沸点留分はクライゼン真空蒸留装置を用いて蒸留を行った。真空蒸留によって得られた各留分についてはカラムクロマトグラフィーによって組成分析を行った。各留分の沸点範囲および組成分析の結果は Table 1 および Table 2 に示すとおりである。一般性状試験および組成分析の方法は前報¹⁾と同様である。

2.2 実験方法

前述の実験試料について、直径約 1.0 mm の液滴

* 昭和 48 年 1 月 31 日受理

本報を「重油の燃焼特性に関する研究 (第 2 報)」とする。

** 三菱石油株式会社研究所 (210 川崎市川崎区扇町 12-1) Research Laboratory, Mitsubishi Oil Co., Ltd. (12-1, Ohgimachi, Kawasaki-ku, Kawasaki 210)

Table 1 Properties of Samples (Crude A)

Fraction No.	Distilled (vol%)	Dist. Temp. (°C)	Sp. Gr. 15/4°C	Composition Analysis		
				Saturates (wt%)	Aromatics (wt%)	Resins (wt%)
A-1	5	150~257	0.8183	76	24	0
A-2	5	257~272	0.8374	72	28	0
A-3	5	272~296	0.8472	70	30	0
A-4	5	296~318	0.8544	65	35	0
A-5	5	318~335	0.8708	63	37	0
A-6	5	335~350	0.8844	62	36	2
A-7	5	350~433	0.8906	62	36	1
A-8	5	433~451	0.8962	59	39	2
A-9	5	451~481	0.9077	57	41	2
A-10	5	481~513	0.9175	56	42	2
A-11	5	513~530	0.9301	55	42	3
A-12	(45)	530~	—	—	—	—

Table 2 Properties of Samples (Crude B)

Fraction No.	Distilled (vol%)	Dist. Temp. (°C)	Sp. Gr. 15/4°C	Composition Analysis		
				Saturates (wt%)	Aromatics (wt%)	Resins (wt%)
B-1	5	168~232	0.8697	53	46	1
B-2	5	232~245	0.8832	50	49	1
B-3	5	245~255	0.9011	46	54	0
B-4	5	255~264	0.9001	47	53	0
B-5	5	264~275	0.9008	47	53	0
B-6	5	275~285	0.8968	48	51	1
B-7	5	285~295	0.8811	55	44	1
B-8	5	295~304	0.8704	62	37	1
B-9	5	304~315	0.8789	60	38	2
B-10	5	315~325	0.8829	59	40	1
B-11	5	325~445	0.8965	59	40	1
B-12	5	445~474	0.8916	59	39	2
B-13	5	474~490	0.8912	60	38	2
B-14	5	490~503	0.8922	65	33	2
B-15	5	503~518	0.8918	64	34	2
B-16	5	518~533	0.8939	63	35	3
B-17	5	533~550	0.8958	63	34	3
B-18	(15)	550~	—	—	—	—

を 100 μ の石英糸に懸垂して一定温度に保たれた炉内に急速にそり入して着火、燃焼させる。この燃焼火炎からの光をフォトマルチプライヤーを用いて検出し、着火遅れ、燃焼時間および燃焼寿命を測定して、これらに対する平均沸点、化学組成の影響について調べた。なお火炎が消失した後に残存する炭素状物質の燃焼する時間は燃焼時間および燃焼寿命の中に含まないこととする。また着火遅れ期間中の蒸発量は無視できるものとする。炉温は 700°C, 750°C, 800°C の 3 点に変化させた。実験方法および実験条件の詳細は前報¹⁾ に記述されたとおりであるのでここでは省略する。

2.3 実験結果および考察

原油 A 重質留分および原油 B 重質留分について着火遅れおよび燃焼寿命の測定結果を平均沸点と関連づけて整理したものが Fig. 1 および Fig. 2 である。これらの図に見られるように平均沸点の上昇にともない着火遅れおよび燃焼寿命は増加する傾向にあるが、燃焼時間すなわち火炎に包まれて燃焼している期間の長さはそれほど著しい変化は認められない。一方これらの結果を炉温と関係づけて整理すると Fig. 3 および Fig. 4 のようになる。この場合原油 B 重質留分は試料数が多く図示が困難であるため、留分番号の奇数のもののみを図示した。

Fig. 3 および Fig. 4 に見られるように平均沸点 200~300°C の各留分の着火遅れと燃焼寿命はいずれも炉温の低下にともなって一様に増加する傾向がうかがえる。これに対し平均沸点が 300°C 以上になると炉温の低下にともなう着火遅れおよび燃焼寿命の増加が顕著になり、平均沸点 420°C 以上になると炉温 700°C の近辺において着火が不安定になる。

これらの図によって着火遅れや燃焼寿命の大略の傾向はつかむことができるが、これは種々の因子が混りあって現れたものであって個々の因子の影響は明らかでない。以下これらの実験結果に及ぼす個々の因子の影響を明らかにすべく解析を試みた。

2.3.1 着火遅れに及ぼす平均沸点と組成の影響

まず沸点として各留分の平均沸点をとり、化学組成として芳香族分含有量をとってこれらと着火遅れの間の関係を解析することにした。ただし化学組成のうちレジン分はその量も比較的少ないことと、解析を簡単にするため芳香族分含有量に加算することにした。解析の方法としては着火遅れと芳香族分含有量および平均沸点の間に式 (1) のような関係が成立するものと仮定し、最小二乗法によって定数 a , b および c を決定し、それらの定数の値からそれぞれの因子の影響の

Fig. 1 Relationship between Ignition Delay, Burning Life Time and Mean Boiling Point (high boiling range fraction of crude A, initial Diameter 1.0 mm)

Fig. 2 Relationship between Ignition Delay, Burning Life Time and Mean Boiling Point (high boiling range fraction of crude B, initial diameter 1.0 mm)

Fig. 3 Relationship between Ignition Delay, Burning Life Time and Furnace Temperature (high boiling range fraction of crude A, initial diameter 1.0 mm)

Fig. 4 Relationship between Ignition Delay, Burning Life Time and Furnace Temperature (high boiling range fraction of crude B, initial diameter 1.0 mm)

強さを判定することにした。

$$Y = aX_1 + bX_2 + c \quad (1)$$

ここに Y : 着火遅れ (sec)

X_1 : 芳香族分含有量 (wt%)

X_2 : 平均沸点 (°C)

a, b, c 定数

式(1)に原油A重質留分および原油B重質留分の着火遅れの測定値を代入し、定数 a, b および c を求めると次のような結

果となった。

炉温 700°C の場合 $Y = 0.0167 X_1 + 0.00182 X_2 + 0.01$ (2)

炉温 750°C の場合 $Y = 0.0028 X_1 + 0.00093 X_2 + 0.37$ (3)

炉温 800°C の場合 $Y = -0.0003 X_1 + 0.00100 X_2 + 0.26$ (4)

これらの式の定数は測定誤差の影響を考慮することが必要であり、800°C の場合に X_1 の係数が負となっているのはむしろ 0 と考えた方が適切であると思われる。また 700°C の場合の X_2 の係数が 750°C および 800°C の場合に比較してかなり大きいのは、炉温が着火可能限界の温度に近いから、どうしても着火遅れの測定値のばらつきが大きく、その影響が出ているものと考えられる。

式(2)、式(3)および式(4)からわかるように芳香族分含有量の影響は炉温によって異なり、炉温の低いところでその影響が大である。これに対し沸点の影響は炉温によってそれほど大きな違いはない。これらの結果は前報¹⁾における軽油の実験結果と一致している。今回の実験においては沸点をかなり大幅に変化させているので沸点の影響もかなりはっきりしてきた。

式(2)、式(3)および式(4)を用いて計算により芳香族分含有量を一定とした場合の平均沸点と着火遅れの関係と、平均沸点を一定とした場合の芳香族分含有量と着火遅れの関係を求めて図示したものが Fig. 5 および Fig. 6 である。

Fig. 5 Relationship between Ignition Delay and Mean Boiling Point (initial diameter 1.0 mm)

Fig. 6 Relationship between Ignition Delay and Aromatics Content (initial diameter 1.0 mm)

これらの結果よりみると前報¹⁾において軽油類の着火遅れがその芳香族分含有量だけの影響を考慮することで整理できたのは、たまたまその平均沸点が近似したものが多かったために沸点の影響が無視できたためと考えることができる。また前報¹⁾

において残油の着火遅れについては化学的組成の影響について検討したが、はっきりした結論に達しなかったのは蒸発性の面を無視したためではないかと推定される。そこで残油の蒸留性状を測定した上、前報¹⁾の着火遅れのデータを再検討してみた。この場合残油の平均沸点として常圧換算の 50% 留出温度をとることにした。Fig. 7 は残油の着火遅れと平均沸点の関

Fig. 7 Relationship between Ignition Delay and Mean Boiling Point of Residual Oil (initial diameter 1.0 mm)

係を図示したもので、比較的ばらつきも少なく整理されている。この結果を Fig. 5 と比較した場合着火遅れの絶対値としてもかなり良く一致していることが認められる。残油の場合またま芳香族分含有量に差が少なく、ほとんどが 40 wt% 前後であるため、組成の影響による変動が少なく、平均沸点の影響だけが顕著に現れたものと考えられる。

いずれにしても残油を含め石油重質留分の着火性は化学組成と平均沸点によってかなりはっきりと予知することができる。

2.3.2 燃焼時間に及ぼす沸点、組成および初期粒径の影響

着火後液滴が火炎に包まれて燃焼する期間においては蒸発といった物理的な因子が主体となるため、燃焼時間については化学的組成の影響が少ないことが予想される。実際ここで実験した測定値を整理してみると組成の影響はほとんど認められず沸点の影響だけが顕著である。

Fig. 8 および Fig. 9 に原油 A 重質留分と原油 B 重質留分の燃焼時間と平均沸点の関係を示す。これらの図からわかるよ

Fig. 8 Relationship between Burning Time and Mean Boiling Point (high boiling range fraction of crude A, initial diameter 1.0 mm)

Fig. 9 Relationship between Burning Time and Mean Boiling Point (high boiling range fraction of crude B, initial diameter 1.0 mm)

うに平均沸点の上昇とともに燃焼時間は増加するが、その増加の度合はそれほど顕著ではない。また原油 A 重質留分と原油 B 重質留分は組成の面からはかなり異なった傾向を有しているにもかかわらず、燃焼時間はほとんど差がない。このほか燃焼時間は炉温によってほとんど変化していないが、これは着火後液滴の周囲に形成された火炎が熱の供給源となるため炉温の影響が現れにくくなることと、炉温が低下するにしたがって着火遅れが増加し、この期間内に蒸発によって失われる燃料の量が増加することが加わってこのような結果となったものと思われる。

これまで行ってきた検討は液滴の初期粒径を一定としてきたが、初期粒径の異なる場合についてもいちおう調べておくことにする。しかしこの実験ではもともと初期粒径を 0.6~1.0 mm の範囲になるようにしているので初期粒径の変化の幅は狭い。なお前報¹⁾で述べたように着火遅れに対しては初期粒径が 0.6~1.0 mm の範囲にあれば粒径の影響は無視できる。

Fig. 10 は原油 A 重質留分の燃焼時間と初期粒径の 2 乗の関

Fig. 10 Relationship between Burning Time and Initial Diameter (high boiling range fraction of crude A, furnace temperature 700, 750 and 800°C)

係を示したものであるが、燃焼時間と初期粒径の2乗の間に比例関係があることが認められる。なおこの図では700°C, 750°Cおよび800°Cのデータを含んでいる。

ここに用いた試料のように石油重質留分においては純粋な炭化水素化合物の液滴燃焼におけるように粒径が D^2 則にしたがって単調に減少するものばかりではないが、少なくとも燃焼の初めと終わりだけをとらえた燃焼時間としてみるかぎりではK. Kobayashi⁵⁾が指摘したようにいちおう D^2 則が成立している。

2.3.3 燃焼時間への理論式の適用について

前述のように石油重質留分の液滴であっても D^2 則が成立しているものとするならば、純粋な化合物の液滴の燃焼において成立している液滴燃焼の理論的解析結果が適用できるはずである。液滴の燃焼については多くの人々によって検討がなされているが、ここではD.B. Spalding²⁾の式によって検討を行なうことにした。H. Meier zu Köcher³⁾らは C_6 から C_{10} の炭化水素化合物について液滴燃焼の実験を行ないD.B. Spaldingの式が成立することを明らかにしている。

単一液滴の燃焼時間についてのD.B. Spaldingの式は式(5)に示すとおりである。

$$t_b = \frac{\rho_f d_0^2}{8 K/C \ln(1+B)} \quad (5)$$

またこの式の中で用いられている移動数 B は式(6)で表される。

$$B = \frac{m_0 H / r + C_g (T_g - T_s)}{L + C_{pf} (T_s - T_0)} \quad (6)$$

ここで t_b : 燃焼時間 sec, ρ_f : 燃料の密度 g/cm³, d_0 : 初期粒径 cm, K : 液滴表面と火炎の間のガスの熱伝導度 cal/g sec °C, C : 液滴表面と火炎の間のガスの比熱 cal/g °C, m_0 : 酸素の質料濃度分率, H : 燃料の燃焼熱 cal/g, C_g : ふん囲気ガスの比熱 cal/g °C, T_g : ふん囲気ガスの温度 °C, T_s : 燃料表面の温度 °C, L : 燃料の蒸発潜熱 cal/g, C_{pf} : 燃料の比熱 cal/g °C, T_0 : 燃料の初期温度 °C, r : 量論比, である。

式(5)において K/C は実測し難い値であり、D.B. Spaldingはこれはどの燃料についてもほぼ一定とみなすことができ900°Cの空気の数値をとることが妥当であるとしている。ここでは燃焼時間の絶対値を求めることを目的としている訳ではないので、 K/C および d_0 を一定とし t_b と $\rho_f/\ln(1+B)$ の比例関係について調べてみた。原油A重質留分と原油B重質留分の炉温800°Cにおける燃焼時間と $\rho_f/\ln(1+B)$ の関係はFig. 11に示されるとおりである。

なお参考のために前報¹⁾の実験結果を整理してつけくわえた。 B を計算するにあたって C_{pf} および L はW.L. Nelson⁴⁾のチャートから求めた値を、そして H は実測によって求めた値を用いた。また T_g は800°Cとし、 T_s は燃料の平均沸点とした。Fig. 11からわかるように原油A重質留分、原油B重質留分および軽油類についてはいちおう t_b と $\rho_f/\ln(1+B)$ の間に比例関係が認められる。残油についてはかなりばらついて、原油AおよびB重質留分とはほぼ一致しているものと t_b がそれよりもやや小さめのものが存在する。これは残油特有の不規則な燃焼状態と関係があるものと推定される。すなわち残油中に存在する高沸点留分によって粒径が膨張、収縮を繰り返しながら燃焼するが膨張時の表面積の増加分だけ燃焼時間が短縮

Fig. 11 Relationship between Burning Time and $\rho_f/\ln(1+B)$ (furnace temperature 800°C, initial diameter 1.0 mm)

されるものと考えられる。またこの高沸点留分はアスファルテン分やレジン分と関係があることも予想できる。これらの問題については燃焼中の粒径の変化を直接観察することによって詳細を明らかにすることができよう。

以上の結果より t_b と $\rho_f/\ln(1+B)$ の間にはいちおう比例関係があることがわかり、石油重質留分についても理論式の前提となるような燃焼状態に近い燃焼状態を考えることができる。すると燃焼時間は物理的な因子によって決定される現象とすることができる。しかし残油のような場合については粒径の膨張やCenosphereの残存の問題があるので化学組成の影響を加味することが必要となってくるのではなかろうか。

一方実験的には少なくとも t_b は平均沸点とほぼ比例関係があることが認められている。そこで平均沸点と $\rho_f/\ln(1+B)$ の関係について調べてみると、Fig. 12に示されるように比例

Fig. 12 Relationship between $\rho_f/\ln(1+B)$ and Mean Boiling Point

関係が認められた。したがって t_b が平均沸点と比例関係にあるという実験事実とD.B. Spaldingの式の結果とは矛盾するものではない。ちなみに t_b と平均沸点の関係について図示してみるとFig. 13のように軽油から平均沸点約550°Cの留分

Fig. 13 Relationship between Burning Time and Mean Boiling Point (furnace temperature 800°C, initial diameter 1.0 mm)

にいたる範囲に比例関係が認められる。残油はこれに比較してやや小さめの燃焼時間を示すものが多い。このような結果から実用上においては複雑な移動数などを用いなくても平均沸点によって燃焼時間の推定は可能である。

3 総 括

石油高沸点留分を単一液滴の状態燃焼させ、燃焼特性とその物理的、化学的性質との関係について調べた。得られた結果は次のとおりである。

- 1) 着火遅れは平均沸点の上昇とともに増加する。炉温の上昇とともに着火遅れは減少するが、平均沸点と着火遅れの関係に著しい変化はない。また着火遅れは芳香族分含有量の増加とともに増加するが、炉温の上昇にともないその影響は減少する。
- 2) 燃焼時間は平均沸点に比例して増加し、組成の影響は認められない。ただし残油については若干組成の影響を受ける可能性がある。終りに、本論文の発表を許可された豊口満研究所長に感謝の意を表す。

引用文献

- 1) 守屋, 石油誌, 16, (9), 766 (1973).
- 2) Spalding, D.B., "Some Fundamentals of Combustion", 122 (1955) Butterworths Scientific Publications, London.
- 3) H. Meier zu Köcker, Hubert Verheesen, *Erdöl u Kohle*, 18, 881 (1965).
- 4) Nelson, W.L., "Petroleum Refiner Engineering", 169 (1958) McGraw Hill Book Co. Inc., New York.
- 5) Kobayashi, K., "5th Symposium (International) on Combustion", 141 (1955) Reinhold Publishing Co., New York.