

熱分解する燃料油成分とその生成物

森下 晋一*¹・前田 和幸*¹・
大八木敏博*²・桐畑 友明*²

Both Compositions of Marine Diesel Fuel Subject to Thermal Cracking and Carbon Residue Generated from this Process

Shin-ichi Morishita *¹, Kazuyuki Maeda *¹,
Toshihiro Ohyagi *² and Tomoaki Kirihata *²

There are compositions produced by aromatic pyrolysis in low grade fuel. They influence combustion quality there. The purpose of this research is to estimate how much heated compositions of low grade fuel crack by using a thermobalance. Samples are 4 kinds of marine diesel fuels, there distillates above 350°C and 4 kinds of low grade fuels. IP methods and aluminagel column chromatography classified each of 12 samples in total into 4 types of hydrocarbons: saturated hydrocarbons(Sa), aromatic hydrocarbons(Ar), resin(Re) and asphaltene(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. Ar, Re and Asp, except for Sa, showed the same phenomenon: the three components above 430°C reduced their weight quickly and increased rapidly the volume of cracked gas in Ar heated by pyrolizer. The low grade fuel above 430°C activated pyrolysis. The results of the present experiment clarified that the thermobalance was very useful in estimating what properties the heated low grade fuel have.

1 まえがき

船用燃料油の燃焼で着火遅れや燃焼遅延には芳香族炭化水素(芳香族分)の含有量¹⁾や分子構造²⁾が影響する。また、燃焼不良や残さ物堆積等の燃焼障害を引き起こす主因であることが報告³⁾されている。これらは重油中の芳香族分が加熱されると熱分解し重質化する⁴⁾ことと深い関係にあることを表している。石油精製技術の向上により粗悪化する

船用燃料油の性状を評価するとき、芳香族分や重質成分の熱分解性と分解生成物の量を把握することは重要である。一般に重質油の化学的性状については混合アニリン点があり、燃焼性を表す事項には芳香族分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CCAI⁵⁾や燃焼性指標²⁾がある。このほか重質油を対象にした環分析法⁶⁾があるが、いずれも芳香族分の性質を間接的に扱っていることは重質油の組成や性状が複雑なためである。一方、熱

水産大学校研究業績 第1491号, 1994年12月20日受付.

Contribution from Shimonoseki University of Fisheries, No. 1491. Received Dec. 20, 1994.

*1 水産大学校機関学科内燃機関学講座 (Laboratory of Marine Internal Combustion Engineering, Department of Marine Engineering, Shimonoseki University of Fisheries).

*2 水産大学校天鷹丸(Training Ship Tenyo-Maru, Shimonoseki University of Fisheries).

天秤装置で燃料油を昇温加熱したとき得られる重量や発生熱の変化を表すサーモグラムから燃焼性を推測する方法がある⁷⁾。異なる組成の基材を混合した燃料油に適用できる。この機能を利用して燃料油の組成上の特徴が明らかに出来れば性状分析の一助となる。ここでは熱天秤装置を用いて、燃焼熱の影響を除外するため窒素ガス雰囲気中で熱重量測定を行い、重質油の芳香族分を中心に芳香族性を示すレジン分とアスファルテンの熱分解性を明らかにするとともに、これらが主成分となる残留炭素分を推定することを検討した。その結果を報告する。

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、MDF4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Table 1に示す。各燃料油の組成分析にはIP法でアスファルテンを、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)で炭化水素分をタイプ別に分けた。

2.2 熱天秤装置の分析条件

熱天秤装置で加熱された燃料油が減量する様子は熱重量曲線(TG曲線)の下降となって示される。熱天秤装置の反応管中で一定量の燃料油を加熱するとき、加熱速度が遅いほど低い温度からの蒸発量に影響されて、TG曲線上に沸点に相当する蒸発の終了を見いだしにくい。船用燃料油成分の蒸発終了が明らかになるように分析条件を定めた。加熱速度を選定するに当たって試料量を20mgとし、試料にはMDFの沸点範囲に在る単一物質のn-ヘキサデカン(沸点286.5℃)、ジフェニル(沸点255℃)、 α -メチルナフタレン(沸点240~243℃)を用いた。試料は40ml/minの窒素ガスが流れる雰囲気中に置かれ、50℃から500℃まで昇温加熱した。これらの結果を検討して得た最適な分析条件はTable 2の様であり、すべてこれで行った。

Table 2 Conditions for Thermobalance

Amount of Sample	mg	18 ~ 20
Sample Cell		Al
Temperature Range	℃	50 ~ 500
Heating Rate	℃/min	20
Atmosphere		N ₂
Flow Rate	ml/min	50

Table 1 Properties of fuel

Sample No.		Residual Fuel				MDF			
		1	2	3	4	5(9)	6(10)	7(11)	8(12)
Density	15℃, kg/m ³	948.2	951.3	980.6	905.7	866.5	847.6	860.1	889.3
Kinematic Viscosity	50℃ cSt	175.3	175.6	178.2	70.5 ^{a)}	4.922	5.037	4.671	4.125
Flash Point	℃	116	82	74	146	74	67	77	82
CCR ^{b)}	wt%	9.44	12.5	13.8	6.52	0.88	0.71	0.69	0.81
Sulfur	wt%	3.1	2.86	3.1	0.35	0.96	0.78	0.74	1.21
CCAI		818	821	850	771	—	—	—	—
Composition									
Saturated hydrocarbons	wt%	44.9	38.3	35.7	64.1	84.7 (76.1)	84.0 (75.0)	83.9 (73.3)	81.1 (70.9)
Aromatic hydrocarbons	wt%	35.8	36.2	36.9	28.7	15.3 (23.9)	16.0 (25.0)	16.1 (26.7)	18.9 (29.1)
Resin	wt%	10.3	10.2	9.6	7.2	—	—	—	—
Asphaltene	wt%	9.0	15.2	17.0	0	—	—	—	—

() : Oil remaining in flask when the temperature of conradson method reached 350℃.

a) Measured at 75℃.

b) CCR of MDF is carbon residue on 10% residuum.

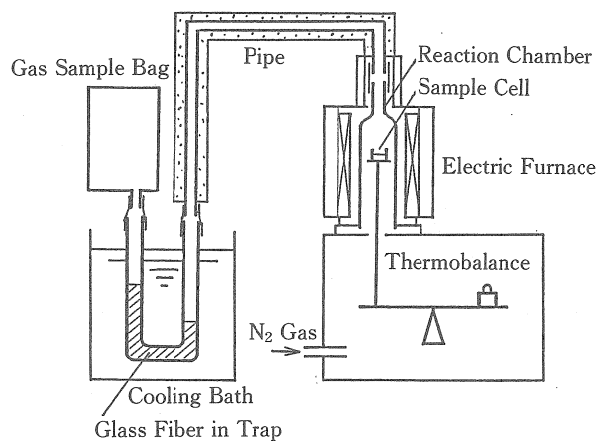


Fig. 1 Collector of Cracked Gas and Vapor generated from Fuel.

2.3 分解ガス及び油蒸気の採取と分析

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取し分析した。Fig. 1に採取装置を示す。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字形のガラス管に導く。この中に充填したガラス繊維に油蒸気や沸点の高い分解ガス成分を凝縮付着させる。またガラス管の出口側に取り付けたガス採取袋に不凝縮ガスを集め分解ガス分とした。採取は加熱温度が300℃に達した時点から所定温度までである。分解ガス分と凝縮した油蒸気の分析はガスクロマトグラフ(ガスクロ)で行った。分析条件はOV-17を充填した2m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。なお、分析に当たって、分解ガス分は採取後直ちに、ガラス繊維に付着した油蒸気は溶出に使用したアセトンを蒸発除去後の油分(油蒸気分)を用いた。

3 結果と考察

3.1 船用燃料油の重量変化

12種の燃料油のTG曲線から、重量に変化が生じた温度及びその間の減量をTable 3に示す。重質油は測定温度範囲の上限に達してもなお減量が続いていたことから、減量の終了を500℃で表している。表から各燃料油の減量は、重質油は500℃において約88から95wt%でありさらに続くこと、MDFは終了が323℃から387℃の間であり約98wt%以上であること、MDF高沸点分は終了が397℃から427℃の間であり約97wt%以上であった。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。

Fig. 2にNo. 1, 6, 10のTG曲線を示す。図からNo. 1では、145℃から下降が緩やかに始まり、約400℃から急になった後493℃以降ふたたび緩やかになるがなおも続けている。No. 6にこの現象が現れないのはMDFの主成分が留出油でほとんどを蒸発するためであるが、その高沸点分であるNo. 10では400℃を越えても緩やかに下降が続いていることは、MDFにもNo. 1と同じ成分のあることを示している。

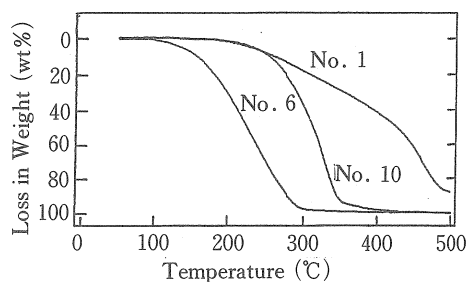


Fig. 2 TG Curves of Fuel heated by Thermobalance.

Table 3 Results of Thermogravimetry

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Decrease of Weight													
Beginning	℃	145	133	118	142	98	104	115	108	187	182	184	190
End	℃	500	500	500	496	373	387	369	323	419	427	423	397
Loss in Weight	wt%	90.9	89.5	88.2	94.8	98.2	99.2	99.1	98.9	97.1	97.7	98.3	96.9
Residue	wt%	9.1	10.5	11.8	5.2	1.8	0.8	0.9	1.1	2.8	2.3	1.7	3.1

加熱された燃料油は蒸発及び熱分解により減量する。400℃を越える温度でTG曲線が下降する原因を確かめるため、熱分解炉つきガスクロで分析した。この方法は所定の温度に加熱した分解炉中に試料を素早く入れ、発生したガスや油蒸気の全量をキャリアガスの窒素とともにガスクロに流入する。Fig. 3に温度を変えて加熱した各燃料油のクロマトグラムを示す。図に示すNo. 1において、400℃ではリテンションタイム18分以上で一連のピーク群が現れ、450℃ではこれに加えてリテンションタイム1分にピークが、500℃ではさらにこれらの間にも小さいがピークが現れている。どの加熱温度においても現れた一連

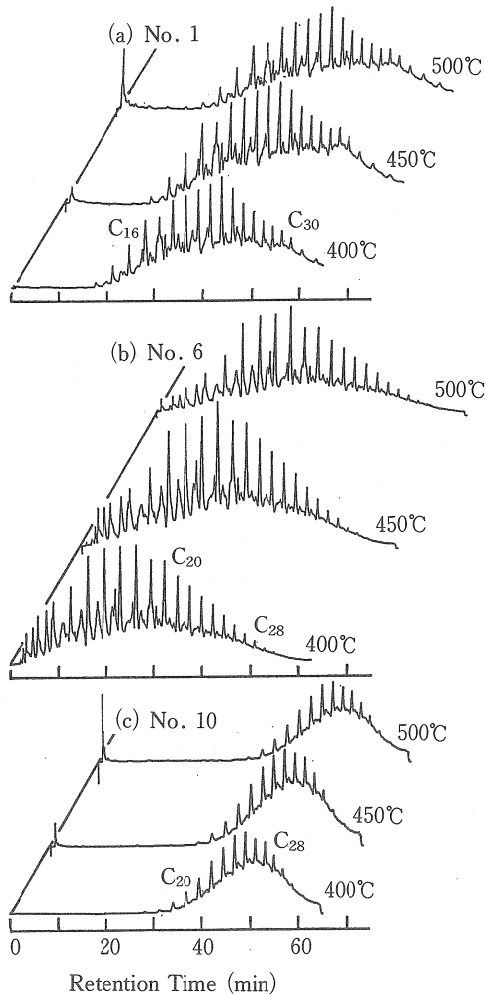


Fig. 3 Gas chromatograms of Fuel heated by Pyrolyzer.

のピーク群は蒸発した燃料油であり、新たに現れたピークはガスや低分子の熱分解生成物である。No. 6の場合、500℃に新たな生成物が見られるが、各温度ともほぼ同様であることは蒸発する成分が多いためである。しかしNo. 10に熱分解生成物が現れていることは、熱重量測定の場合と同様である。

3.2 燃料油成分の熱分解傾向

蒸発や熱分解による生成物は燃料油組成成分の性質が影響を及ぼすことから、燃料油をカラムクロマトで分別した飽和分(Sa分)、芳香族分(Ar分)、レジン分(Re分)、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℃までの減量の関係を、重質油の場合についてFig. 4に示す。図が示すように、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分は他成分より低い温度から蒸発を始めほぼ全量を消失するが、Ar分やRe分のように重質になるほど下降開始温度が高く減量は少ない。Aspは最も少なく40 wt%前後であった。MDF及びその高沸点分の場合はSa分、Ar分とも500℃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

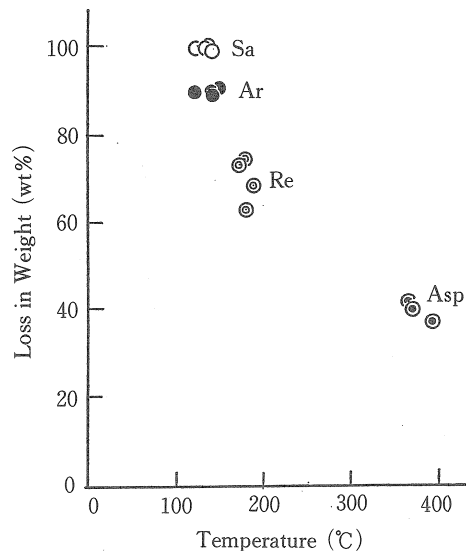


Fig. 4 Loss in Weight and the Temperature when TG Curves of Fuel Components begin to descend.

に残留物のある燃料油があった。このようなことから本項においても燃料油のNo. 1, 6, 10について検討した。

Fig. 5にNo. 1, 6, 10における各成分のTG曲線を示す。図からNo. 1の場合、各成分のTG曲線に現れた減量の様子は次のようである。Sa分は開始から単調に減じ約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り500℃においても緩やかに続いている。Re分、Aspの下降が急になる温度もほぼ400℃付近でありその後の変化はAr分に類似している。400℃までに蒸発しなかった量が熱分解されると、Sa分は少なくAr分、Re分、Aspの順に多いことが判る。さらに加熱されると炭素質の残さ物となるが、500℃におけるその量は、Sa分はほとんど無く、Ar分、Re分、Aspはそれぞれ12 wt%、28 wt%、57 wt%であった。分析終了後の試料皿にあった残留物の形態は、Ar分は被膜状であり、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。

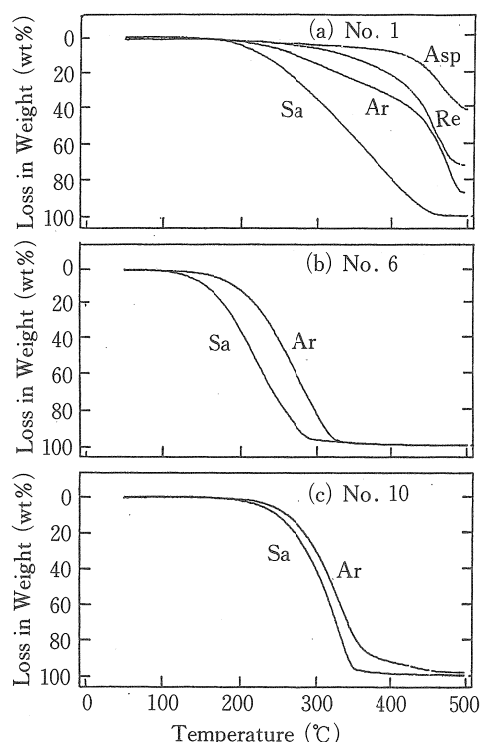


Fig. 5 TG Curves of Fuel Components heated by Thermobalance.

Fig. 5に示すNo. 6, 10の場合、各成分のTG曲線に現れた特徴は次のようである。No. 6のSa分、Ar分は下降開始から単調に進み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ではより高い温度から下降を開始し、Sa分は400℃に全量を、Ar分は370℃に87 wt%を消失した後緩やかになり、500℃では98 wt%を消失している。Ar分の分析終了後には試料皿が淡い褐色をおびる程の炭素質の残留物があった。これらからMDFのAr分には熱分解される成分があることを示す。

重質油のAr分、Re分、Aspが熱分解されることは、燃料油そのもののTG曲線にこれらの特徴が現れるはずである。Fig. 2に示すNo. 1の場合、約400℃付近からTG曲線の下降が急になっているのはFig. 5(a)のAr分によく似ている。これはこの温度までに約80 wt%を蒸発するSa分に対して、約36 wt%が蒸発し残りが熱分解を起こす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。Fig. 2に示すNo. 6の場合、熱分解されるAr分はあるが少量であること、MDFの組成がSa分に富みAr分が少ないことのため、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℃に相当する減量から推定出来る。

3.3 熱分解生成物

3.3.1 油蒸気及び分解ガス

熱天秤装置で昇温加熱時に発生した熱分解生成物の成分分布を調べるため、熱分解を起こすNo. 1のAr分を試料にし、採取装置で分離して得た分解ガス分及び油蒸気分のガスクロ分析結果をFig. 6に示す。

図(a)に示す分解ガス分の場合、400℃のクロマトグラムに現れているリテンションタイム1分付近の小さなピークは、加熱温度が上昇すると高さが急増している。このピークは数種類のガス成分が重合した状態である。個々の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をユニビーズ2Sに替えて分析した。その結果をFig. 7に示す。分離検出できた5種類の炭化水素ガスが400℃を越えると増大を始め、450℃以上になると急増している様子はFig. 6(a)に示されるピークの傾向と一致している。これらから、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わかる。

Fig. 6(b)に示す油蒸気分の場合、400℃ではリテン

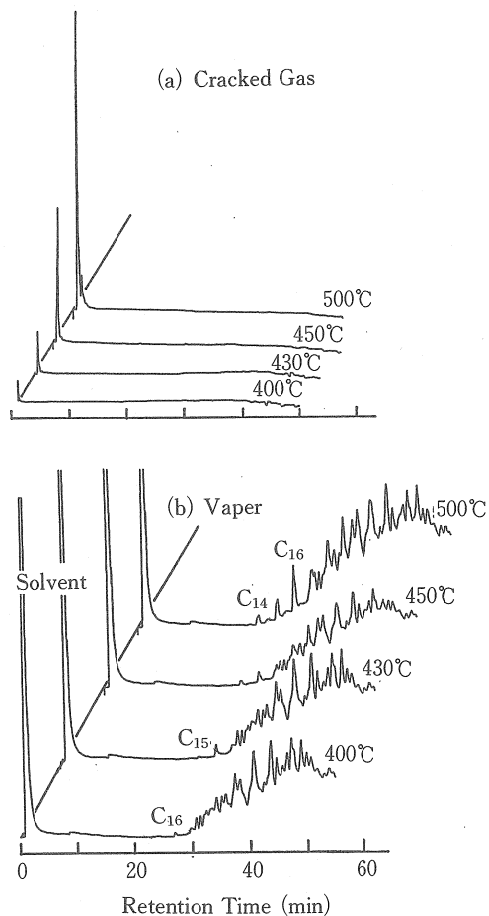


Fig. 6 Gas chromatograms of Ar heated by Thermobalance.

シヨンタイム30分からAr分を表す複雑なピーク群が現れている。各加熱温度においてこの形状が相似であったことは、油蒸気の採取で開始温度は同じだが終了温度が異なり、その間に蒸発する油蒸気を累積したものであることと、Ar分が熱分解されにくいからである。400℃でリテンシヨンタイム27分にある小さなピークは飽和炭化水素の炭素数16(C_{16})の成分であり、さらに加熱温度が高くなるとリテンシヨンタイムの小さいところに新たに飽和炭化水素が現れ、430℃では C_{15} が、500℃になると C_{14} が加わっている。高さが発生量を表すとすると、加熱温度が高いほど多くなっている。このように発生量の増大や新たな成分の出現がFig. 7の場合と同じ傾向を示したことから、これらは熱分解生成物である。熱分解はFig. 6(b)に現れ

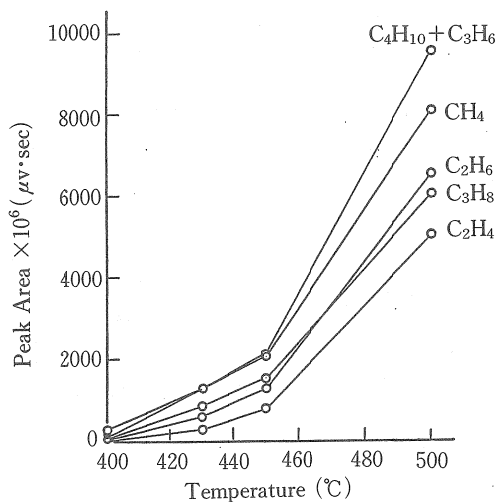


Fig. 7 Cracked Gases of Ar heated by Thermobalance.

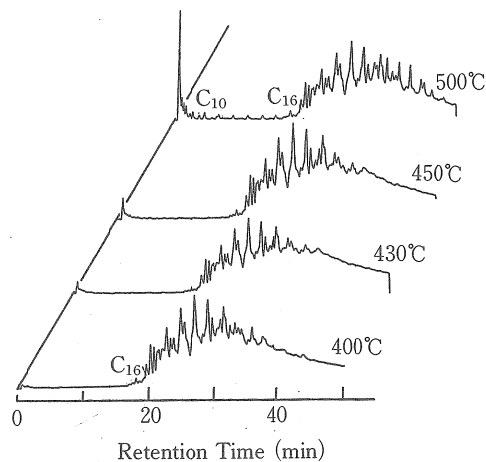


Fig. 8 Gas chromatograms of Vapor generated from Fuel heated by Pyrolyzer.

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、熱天秤装置から流出し採取管に凝縮付着した油分をアセトンで溶出したのち濃縮する際、炭素数が小さい低沸点の成分は蒸散したと思われる。低沸点の熱分解生成物の存在を確認するため同一のAr分を用い、熱分解炉つきガスクロで分析した。分析を行った分解炉の温度は350℃から500℃の間をほぼ10℃毎に行った。それらの一部をFig. 8に示す。図の500℃において、リテン

シヨントイム1分付近のガス成分とリテンシヨントイム19分からのAr分のピーク群の間に現れているほぼ等間隔の小さなピークは、熱分解により生成した飽和炭化水素である。加熱温度の上昇による傾向がFig. 6に類似していることは、熱天秤においてもC₁₃以下の成分が生成されていることを示し、加熱方法が異なっても熱分解を始める温度や生成物は同じと言える。

3.3.2 炭素質残留物

燃料油が熱分解された後に残留物を生じることは前項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法のコンラドソン残留炭素分は、空気を供給しない状態で加熱したとき炭化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。分析条件が窒素雰囲気中で行った本報に類似していることから、熱重量測定で500℃における残留量とJIS法による残留炭素分の関係を調べた。この実験に用いた燃料油で残留炭素分の多いNo. 3とMDFのNo. 5の割合を変えた6種類の混合油を試料にして、両法とも同一試料を3回計測した。各混合油とも3回の計測値にばらつきを生じた。JIS法では視覚判断で行う加熱操作が測定毎に異なるためであり、熱重量測定では試料が少量のため蒸発や熱分解の状態が一定しないことが影響したためである。Fig. 9にこれらを平均して示した。図から両法は相関性のあることが判る。しかし熱重量測定による残留量がJIS法に比べて小さいことは、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、残留炭素分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分5wt%以下で不明確になったと思われる。これらは本報に用いた燃料油の分析結果をこの図上に示したとき、MDFはあてはまらないことが裏付けている。

4 まとめ

船用燃料油には加熱されると熱分解や重・縮合されて炭素質化し燃焼障害を起こす成分がある。高沸点で残さ分がある重質油に多い。これらの量及び熱によって変質した炭素分を知ることは燃料性状の評価や燃焼管理に必要である。本報は重質油とMDFの熱分解性と炭素質化の情報を得るために熱重量測定を行うことを検討した。分析条件は燃焼熱の影響を受けないよう窒素ガス雰囲気中で50℃から500

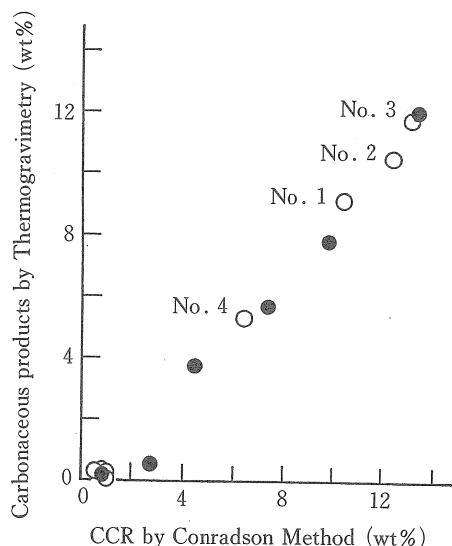


Fig. 9 Comparison of Analytical Methods and Their Products.

℃まで昇温加熱した。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。この温度における残留物が分解され、その量はTG曲線から求められる。熱分解の受け方は炭化水素分のタイプによって異なり、重質油中の芳香族分が最も大きく次いでレジン分、アスファルテンの順であった。MDFの芳香族分も熱分解されるが留出油のため高沸点分の量が少なく結果に表れにくい。熱分解された後に炭素質となる量は、その生成過程がJISの残留炭素試験法に類似しているため、コンラドソン残留炭素分とよい相関関係にあった。しかし5wt%未満の燃料油にはあてはまらない。

熱重量測定の分析対象にした燃料油の入手先や時期はまちまちであったが、これらの分析結果が類似していたことから、熱分解される油量及び残留炭素分を推定できた。なお、組成が複雑で幅広い性状の重質油にこの方法を適用するには、さらに多くを分析し実用性を検討する必要がある。

文 献

- 1) 中野英明・東 忠則・園田憲一・徳永佳郎・石山拓二：船機誌, 17, 914-924 (1982).

- 2) H. NOMURA, S. SATOH, T. NAGASAWA, and E. YOSHIDA: 17Th CIMAC Paper D-59(1987).
- 3) 小川 勝：舶機誌, 27, 963-968(1992).
- 4) 森下晋一：舶機誌, 27, 231-237(1992).
- 5) A. P. Zeelenberg, H. J. Fijn Van Draat, and H. L. Barker: 15Th CIMAC 19 Paper D-13.2 (1983).
- 6) 小川 勝：舶機誌, 24, 547-551(1989).
- 7) 嶺山隆志・淡井信幸：舶機誌, 24, 44-51(1989).