

屈折率によるディーゼル燃料油中の芳香族炭化水素分の タイプ分析

森 下 晋 一*

Type Analysis of Aromatics in Marine Diesel Fuel through their Refractive Index

Shin-ichi Morishita*

A refractive index of aromatic is larger than that of any other hydrocarbon. By making use of this fact, the present paper devises a method to classify easily aromatics in marine diesel fuel (MDF). They are divided into two types according to the number of ring. One is termed monoaromatic and the other, polyaromatic. The former is defined as a compound with only one aromatic ring and the latter as a compound with two or more aromatic rings. The obtained conclusions are as follows.

(1) The contents of monoaromatic and polyaromatic in 15 MDFs can estimate from an experimental equation which is derived from their refractive index and the amount of hydrocarbons (saturate and aromatic). The equation is

$$Ar_1/Ar=1.443(1.5999-N(Ar))-20.7.$$

(2) The difference between the content of aromatics calculated by the equation and the experimental results by column chromatography is 5.7wt% at the most. The difference can be smaller if the limit of boiling point is unified in the MDF.

(3) The MDF has aromatics containing from 12.2 to 24.3wt% monoaromatics and from 6.3 to 10.8wt% polyaromatics.

(4) It is supported with the experimental results by column chromatography that the total of numbers obtained from multiplying the content of hydrocarbons and their refractive index together in the MDF is almost the same as a refractive index of the original fuel.

水産大学校研究業績 第1432号, 1992年10月29日受付.

Contribution from Shimonoseki University of Fisheries, No. 1432. Received Oct. 29, 1992.

* 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).

1 まえがき

ディーゼル機関用燃料油の成分で芳香族炭化水素分は、セタン価が低いと着火性を悪くするほか、すすを発生し易く、重質油のカットバックに使用するときスラッジの発生にも関係する。芳香族炭化水素分の組成を予測出来れば、これらのトラブルを未然に防ぐことが出来る。それには手軽に行える組成分析法が必要である。

芳香族炭化水素分の組成を芳香族環数で分別する方法には、軽油では、溶媒の炭化水素化合物に対する吸着力の違いを利用した、FIA法や液体クロマトグラフ等の機器分析法がよく利用されるほか、数個の物理測定値から実験式により求める Hersh らの方法¹⁾がある。減圧蒸留油では、カラムクロマトグラフで行う Hirsch らの方法²⁾がある。それぞれに複雑な装置や技術を要し簡単でないことは、燃料油中の芳香族炭化水素分が多くの種類の置換基を有するものや異性体が多いこと、他タイプの炭化水素分と結合しているなど、多環類に及ぶためである。筆者らは船用ディーゼル燃料油の簡易分析法として、アニリンを利用した組成分析法³⁾を提案した。この方法は簡便で個人差の影響は少ないが、求められる芳香族炭化水素分の組成は不明である。

そこで本研究はこの分析法を利用して、芳香族炭化水素分の屈折率が他の炭化水素分に比べて大きいこと、及び濃度について加成性を有することに着目して、燃料油中の芳香族炭化水素分を芳香族環数で単環芳香族炭化水素分と多環芳香族炭化水素分に分け、それぞれの量を屈折率から計算で推定することを試みた。分析対象は、製油所によって燃料油規格が異なるため性状が多様な、海外で購入した船用ディーゼル燃料油である。その結果、芳香族炭化水素分の組成を推定する実験式を得た。なお、本報で用いた単環芳香族炭化水素分とは芳香族環を1個有する化合物をいい、多環芳香族炭化水素分とは縮合環を含む2環以上の化合物である。

2 屈折率から環数別に芳香族炭化水素分の組成を推定する方法

燃料油中の芳香族炭化水素分(芳香族分)は複雑で多くの種類がありそれぞれに屈折率は異なるが、沸点範囲が同じであれば構成成分を限定出来るので屈折率の範囲が狭くなり、同族列ではそれらの平均値で表せる。また芳香族分を単環芳香族分と多環芳香族分を表す場合、それぞれの屈

折率と量(wt%)の間に加成性があるとすると、次のように表せる。

$$N(Ar) \cdot Ar = N(Ar_1) \cdot Ar_1 + N(Ar_2) \cdot Ar_2 \cdots \cdots (1)$$

$N(Ar)$: 試料油の芳香族分の屈折率
$Ar = Ar_1 + Ar_2$: 試料油の芳香族分の量 (wt%)
$N(Ar_1)$: 単環芳香族分の屈折率
Ar_1	: 単環芳香族分の量 (wt%)
$N(Ar_2)$: 多環芳香族分の屈折率
Ar_2	: 多環芳香族分の量 (wt%)

これから

$$Ar_1/Ar = (N(Ar) - N(Ar_2)) / (N(Ar_1) - N(Ar_2)) \cdots (2)$$

本報で使用するアニリンによる組成分析法³⁾では、芳香族分の量は試料油とその一成分である飽和炭化水素分(飽和分)の量(wt%)との差として間接的に求められるが、芳香族分の屈折率を直接に計測することが出来ない。そこで、試料油とその飽和分の屈折率の差から芳香族分の量を推定出来る⁴⁾ことを利用して、芳香族分の屈折率を求めた。このことは次の式で表せる。

$$Ar = K(N(M) - N(Sa)) \cdots \cdots (3)$$

$N(M)$: 試料油の屈折率
$N(Sa)$: 試料油の飽和分の屈折率
K	: 定数

(3)式で Ar が 100wt% のとき $N(M)$ は芳香族分の屈折率である。それは次のようになる。

$$N(Ar) = 100/K + N(Sa) \cdots \cdots (4)$$

以上のことから芳香族分の組成を推定するには、試料油の $N(Ar_1)$ 、 $N(Ar_2)$ を定めることと Ar 、 $N(Sa)$ を測定する必要がある。

3 実験方法

3.1 試料油

使用した燃料油は、水産大学の練習船が外国で購入した船用ディーゼル燃料油(MDF)15種類である。これらの性状を Table 1 に示す。

3.2 試料油の分析方法

3.2.1 アニリンによる組成分析

試料油から飽和分を分離するため、アニリンによる組成分析法³⁾(アニリン法)を用いた。すなわち、80mlのアニリンに12gの試料油を加え、96℃以上の湯中で5分間かきまぜる。これを取り出し空气中で室温まで放冷すると、

Table 1. Properties of marine diesel fuels

No.	density (15°C)	Viscosity (50°C, cSt)	Distillation characteristics (°C)			
			IBP	10%	50%	70%
1	0.8640	3.61	188	237	309	335
2	0.8653	4.82	209	251	298	318
3	0.8585	3.58	216	251	298	318
4	0.8566	3.34	184	228	288	321
5	0.8644	4.22	215	244	294	327
6	0.8313	4.09	209	241	296	316
7	0.8501	4.54	203	255	307	326
8	0.8643	5.11	218	261	313	330
9	0.8636	4.52	205	251	311	333
10	0.8627	4.77	219	257	302	319
11	0.8573	5.13	217	255	311	337
12	0.8506	3.62	192	242	297	328
13	0.8580	3.89	207	244	295	322
14	0.8507	3.73	195	243	291	313
15	0.8585	3.61	196	239	294	318

溶解性の違いで芳香族分はアニリンと共に下層に、飽和分は上層に分離する。上層の油分を取り出し秤量する。これが飽和分であり、これと12gとの差が芳香族分である。分析に使用するアニリンはその都度蒸留して用いた。

3.2.2 屈折率の測定

屈折率はアッペ屈折計を用い、計測値を20°Cの値に換算して表した。光線はナトリウムのD線を用いた。

アニリン法で分離した飽和分には少量のアニリンが残留しており、屈折率に影響を与える。アニリンがエタノールによく溶解する性質のあることから、飽和分に約5倍量のエタノールを加えてよく混合した後静置し、下層に分離した飽和分の屈折率を測定した。アニリンが飽和分から除去されたことはエタノール添加前後のガスクロマトグラムで確認した。

3.2.3 カラムクロマトグラフィー

試料油の組成を飽和分、単環芳香族分、多環芳香族分に分離するため、アルミナ・シリカゲルを吸着剤とするカラムクロマトグラフィー（カラムクロマト）を用いるHirschらの方法²⁾を、少量の試料で容易に行えるように分析条件を定めた。モデル試料として、MDFの沸点範囲内にある純炭化水素化合物のn-アミルベンゼン、フルオレン、フルオランテンをn-ヘキサデカンに適当量溶解し

Table 2. Analytical conditions for gaschromatograph

Column	: HR-1,0.53 ϕ × 30m
Column temp.	: 70-300°C (16°C/min)
Inj. temp.	: 300°C
Carrier gas	: N ₂ 20ml/min
Chart speed	: 5mm/min
Instrument	: GC-7AG

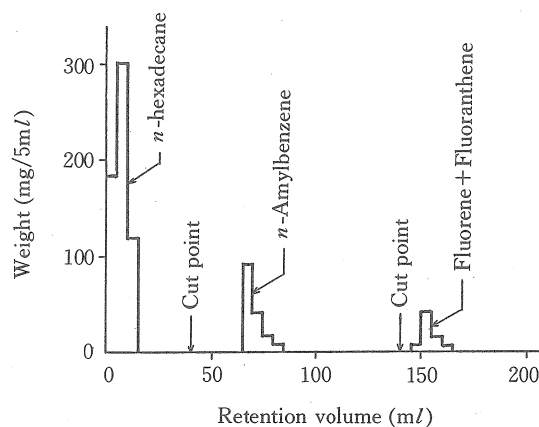


Fig. 1. Column chromatographic separations of mixtures of pure hydrocarbons.

て用いた。1gのモデル試料を各成分に分離するのに必要な溶媒量と混合割合を、ペンタン、ベンゼンについて検討した結果、Table 2の条件が適当であった。その分離曲線をFig. 1に示す。各溶媒で分離された成分と純炭化水素化合物のガスクロマトグラムを比較したところ、同一であることが確認できたので、この条件を採用した。

3.2.4 ガスクロマトグラフィー

カラムクロマトで分離された各成分を確かめるため、ガスクロマトグラフィー（ガスクロ）により分析した。その条件をTable 3に示す。

Table 3. Analytical conditions for column chromatograph

Column	: Glass tube, 12 ϕ × 600
Samples	: n-Hexadecane, 70wt%
(Mixture of pure hydrocarbons)	: n-Amyl benzene, 20.4wt% Fluorene, 5.2wt% Fluoranthene, 4.4wt%
Stationary	: In the top half, Silica gel (11g)
Phase	: In the bottom half, Alumina (15g)
Elute	: 1st., Pentane, 60 ml 2nd., Pentane (95vol%) + Benzene (5vol%), 100 ml 3rd., Benzene 100ml
Cut point	: 1st., 40 ml 2nd., 140 ml

4 結果と考察

4.1 船用ディーゼル燃料油の組成と屈折率

前述の条件で、15種類の MDF をカラムクロマトで組成分析した測定値を Table 4 に示す。表から、単環芳香族分の量は12.2から24.3wt%，多環芳香族分の量はほぼ半分

の6.3から10.8wt%である。屈折率は単環芳香族分が1.5232から1.5375の間、多環芳香族分が1.5928から1.6098を示していることは、飽和分が1.4450から1.4536であることに比べて広く、両芳香族分の組成が複雑なことを表す。これは MDF の品質が各製油所によって異なるため、性状の多様性を示す一つの表れである。

文献5において、屈折率は飽和分のパラフィン系炭化水素分やオレフィン系炭化水素分は分子量が多くなるほど大になるが、縮合環をもつナフテン系炭化水素分は逆の傾向を示し、縮合3環のナフテン化合物では約1.52を最大に、側鎖が多くなると小さくなる。単環芳香族分はベンゼンが約1.50で最大であり、側鎖が多くなるにしたがって小さくなる。芳香族環に不飽和化合物が置換すると屈折率は大となり、例えばスチレンでは約1.54である。多環芳香族分では、2環のビフェニルは約1.56であり、縮合2環のナフタレンは約1.59、縮合3環芳香族分は約1.65が最大で、いずれも置換基や側鎖が多くなって分子量の増大と共に低下することは、単環芳香族分の場合と同様である。

Fig. 2 に MDF をカラムクロマトで分離した各成分のガスクロマトグラムの一例を示す。図から飽和分は炭素数17 (C₁₇) を中心に C₁₁ から C₂₉ の成分で構成されており、単環芳香族分は不規則な多くのピークが重なり合っている。

Table 4. Content and refractive index of hydrocarbons in marine diesel fuels classified by column chromatography

No.	Content (wt%)			Refractive index (n _D ²⁰)					
	Sa	Ar ₁	Ar ₂	Original	Sa	Ar ₁	Ar ₂	On calculation ^{a)}	Difference ^{b)} × 10 ⁻⁴
1	65.3	24.2	10.5	1.4850	1.4499	1.5322	1.5968	1.4852	2
2	67.2	22.3	10.5	1.4867	1.4536	1.5375	1.5971	1.4874	7
3	69.3	22.4	8.4	1.4806	1.4512	1.5256	1.5952	1.4814	8
4	68.0	22.4	9.6	1.4803	1.4458	1.5356	1.6028	1.4810	7
5	67.7	23.1	9.2	1.4842	1.4533	1.5319	1.5962	1.4846	4
6	81.5	12.2	6.3	1.4650	1.4450	1.5326	1.5928	1.4650	0
7	71.9	17.5	10.6	1.4756	1.4452	1.5250	1.6008	1.4757	1
8	66.7	24.3	9.0	1.4841	1.4511	1.5338	1.5945	1.4841	0
9	67.4	21.8	10.8	1.4862	1.4525	1.5326	1.6062	1.4866	4
10	67.9	23.3	8.8	1.4826	1.4508	1.5346	1.6015	1.4836	10
11	71.5	18.5	10.0	1.4802	1.4502	1.5273	1.6019	1.4796	-6
12	70.7	20.8	8.5	1.4781	1.4493	1.5291	1.5978	1.4785	4
13	70.5	19.3	10.2	1.4816	1.4518	1.5316	1.5998	1.4823	7
14	73.0	17.7	9.3	1.4759	1.4466	1.5232	1.6052	1.4749	-10
15	70.3	18.9	10.8	1.4806	1.4489	1.5267	1.6098	1.4810	4

Sa: Saturates, Ar₁: Monoaromatics, Ar₂: Polyaromatics.

a): The total of all these numbers multiplied content of each hydrocarbons by the refractive index.

b): Original-On calculation.

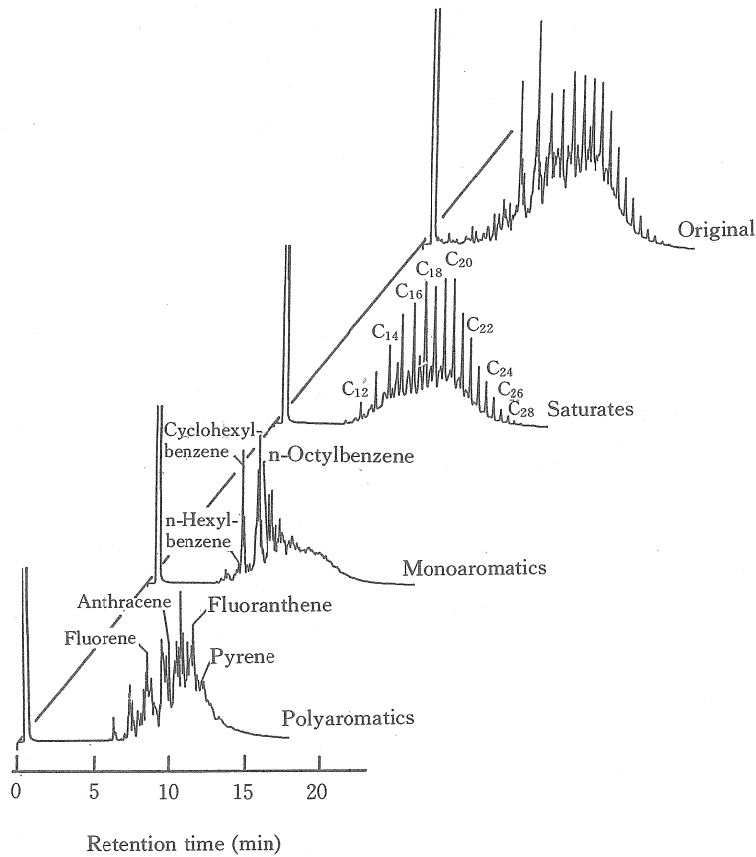


Fig. 2. Gas chromatograms of three fractions separated from sample No. 2 by column chromatography.

多環芳香族分も同様であり、MDFのAr分の複雑さがうかがえる。

これらから、単環芳香族分は芳香族環1個に縮合ナフテン環や不飽和の置換基を結合しており、多環芳香族分は2環が多く、3環も存在することが推測される。

4.2 環数別芳香族分の量の推定

カラムクロマトで分離した各成分の量に、それぞれの屈折率を乗じ合算した値と、分離前のMDFの屈折率との差はTable 4に示したように小さく、屈折率と組成の間に加成性のあることを裏付ける。

4.2.1 船用ディーゼル燃料油の組成

(2)の計算式を用いて環数別に芳香族分の量を表すためには、MDFを構成する単環芳香族分及び多環芳香族分の平均屈折率を定める必要がある。Table 4に示す各芳香族分の屈折率の平均値は、単環芳香族分が1.5306、多環芳香族分は1.5999である。したがって(2)式は次のようになる。

$$Ar_1/Ar = 1443(1.5999 - N(Ar)) \dots\dots\dots (2')$$

芳香族分の屈折率N(Ar)は、MDFの飽和分の量とその屈折率から(3)、(4)式で求められる。MDFの組成分析には、カラムクロマトに比べて容易に結果が得られる

Table 5. The effect of the method for analysis on the content of monoaromatics in aromatics calculated according to the experimental equation

No.	By aniline (wt%)	By column chromatography (wt%)	Difference
1	92.3	70.5	21.8
2	86.8	65.5	21.3
3	96.9	76.4	20.5
4	87.8	66.8	21.0
5	95.5	73.5	22.0
6	84.8	67.5	17.3
7	86.7	67.1	19.6
8	92.1	71.7	20.4
9	84.6	63.5	21.1
10	93.5	72.2	21.3
11	86.9	64.1	22.8
12	93.3	75.5	17.8
13	89.3	67.9	21.4
14	86.9	64.6	22.3
15	84.4	63.9	20.5

アニリン法を用いた。

組成分析法の相違による影響を調べるため、両法で得た組成をもとに、(2')式から求めた芳香族分中の単環芳香族分の割合を Table 5 に示した。それらを比較すると、アニリン法が重量割合で17.3から22.8大きい値を示している。これは分析に用いた溶媒の炭化水素分に対する溶解性の違いである。すなわち、カラムクロマトではナフテン系炭化水素分やオレフィン系炭化水素分は飽和分に含まれるが、アニリン法ではそれらの一部が常温で芳香族分中に含まれるため、芳香族分量が多くなったと思われる。これが(1)式のK、(2)式のN(Ar)に影響するためA₁/Arは大になる。これは単環芳香族分の量が多いことである。分析法の相違が各芳香族分の量に影響することを考慮して、(2')式に両計算値の差の平均値を加味し、次のように修正した。

$$A_1/Ar = 1443(1.5999 - N(Ar)) - 20.7 \dots\dots\dots (2'')$$

(2'')式にアニリン法で得たMDFの測定値を用い、求めた結果を Table 6 に示す。この表と Table 4 の各成分の測定値とを比較すると、最大の差は重量割合で単環芳香

Table 6. Content of hydrocarbons in marine diesel fuel calculated according to the experimental equation and the difference in content between this table and table 4

No.	By aniline				On calculation ^{a)}		Difference ^{b)}	
	Content (wt%)		Refractive index (n _D ²⁰)		(wt%)		Ar ₁	Ar ₂
	Sa	Ar	Original	Sa	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₁	Ar ₂
1	60.7	39.3	1.4850	1.4520	28.1	11.2	3.9	0.7
2	60.4	39.6	1.4867	1.4519	26.2	13.4	3.9	2.9
3	63.1	36.9	1.4806	1.4501	28.1	8.8	5.7	0.4
4	63.0	37.0	1.4803	1.4458	24.8	12.2	2.4	2.6
5	62.2	37.8	1.4842	1.4541	28.3	9.5	5.2	0.3
6	80.2	19.8	1.4650	1.4462	12.7	7.1	0.5	0.8
7	71.4	28.6	1.4756	1.4499	18.9	9.7	1.4	-0.9
8	63.7	36.3	1.4841	1.4545	25.9	10.4	1.6	1.4
9	63.4	36.6	1.4862	1.4544	23.4	13.2	1.6	2.4
10	63.1	36.9	1.4826	1.4519	26.9	10.0	3.6	1.2
11	68.3	31.7	1.4802	1.4526	21.0	10.7	2.5	0.7
12	67.9	32.1	1.4781	1.4511	23.3	8.8	2.5	0.3
13	68.2	31.8	1.4816	1.4553	21.8	10.0	2.5	0.2
14	70.8	29.2	1.4759	1.4496	19.3	9.9	1.6	0.6
15	67.1	32.9	1.4806	1.4508	21.0	11.9	2.1	1.1

The symbol is the same Table 4.

a) : Experimental equation: $A_1/Ar = 1443(1.5999 - N(Ar)) - 20.7$,

Ar₁ : Monoaromatics, Ar : Aromatics, N(Ar) : Refractive index of the aromatics.

b) : As compared with the content of Table 4.

分は5.7, 多環芳香族分は2.9多い。簡易分析法としては、この差は十分に許容できる範囲にあると言える。

4.2.2 同一沸点範囲を有する燃料油

Table 6 に示した計算値と Table 4 の測定値の差は、MDF の性状の違いであり、沸点範囲の異なることが影響したためと考えられるので、全試料油を蒸留して220℃から320℃の範囲に溜出する成分に統一し、MDF と同様の分析と計算を試みた。その結果を Table 7 に示す。この表からカラムクロマトで分離された各芳香族分の屈折率は、各試料油の差が Table 4 の場合に比べて小さく、それぞれの平均値は単環芳香族分は1.5255, 多環芳香族分は1.5954であった。これらを用いた実験式からの計算値とカラムクロマトの測定値を各試料油について比較すると、Table 7 に見られるように両者の差は小さい。このように沸点範囲が同じ燃料油は、各芳香族分の屈折率が近接した値を示すので、計算によって芳香族分の環数別分布をよりの確に表せる。

5 まとめ

海外で購入した15種類の船用ディーゼル燃料油の成分で、燃焼性や燃料油性状に影響を与える芳香族炭化水素分の組成を環数別に表すため、簡易で速やかに結果が得られる測定法を検討した。その結果以下のことが明らかになった。

(1) 芳香族炭化水素分を単環芳香族炭化水素分と多環芳香族炭化水素分を表すとき、それぞれの含有量は燃料油とその飽和炭化水素分の屈折率、及び芳香族炭化水素分の量とから計算で推定出来る。船用ディーゼル燃料油から得た実験式は次の通りである。

$$Ar_1/Ar = 1.443(1.5999 - N(Ar)) - 20.7$$

(2) 実験式とカラムクロマトグラフィーで得た各芳香族炭化水素分の量の差は5.7wt%以内であった。沸点範囲が同じ燃料油の場合、その差は小さい。

(3) 船用ディーゼル燃料油には単環芳香族炭化水素分が12.2から24.3wt%、多環芳香族炭化水素分が6.3から10.8wt%存在する。

Table 7. Content and refractive index of hydrocarbons in marine diesel fuel 220–320°C distillate classified by column chromatography, and the value of both aromatics calculated according to the experimental equation

No.	By column chromatography							On calculation ^{a)}		Difference ^{b)}
	Content (wt%)			Refractive index (n _D)				(wt%)		
	Sa	Ar ₁	Ar ₂	Original	Sa	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₁
1	71.1	19.3	9.6	1.4749	1.4450	1.5228	1.5928	19.4	9.5	0.1
2	68.3	22.2	9.5	1.4785	1.4471	1.5259	1.5963	22.3	9.4	0.1
3	70.5	22.9	6.6	1.4770	1.4504	1.5238	1.5944	23.1	6.4	0.2
4	70.4	21.8	7.8	1.4739	1.4446	1.5282	1.5978	21.9	7.7	0.1
5	69.1	22.4	8.5	1.4793	1.4502	1.5288	1.5936	22.6	8.3	0.2
6	82.3	12.1	5.6	1.4616	1.4432	1.5235	1.5926	12.2	5.5	0.1
7	75.4	16.8	7.8	1.4690	1.4434	1.5231	1.5964	16.9	7.7	0.1
8	67.8	23.8	8.4	1.4789	1.4483	1.5285	1.5917	24.0	8.3	0.2
9	69.3	21.1	9.6	1.4775	1.4466	1.5278	1.5976	21.1	9.6	0
10	68.9	22.5	8.6	1.4774	1.4471	1.5272	1.5966	22.6	8.5	0.1
11	74.3	16.8	8.9	1.4731	1.4465	1.5238	1.5973	16.7	9.0	-0.1
12	74.0	18.6	7.4	1.4720	1.4462	1.5253	1.5952	18.6	0	0
13	72.4	20.7	6.9	1.4745	1.4486	1.5283	1.5954	20.9	6.7	0.2
14	75.0	16.7	8.3	1.4692	1.4428	1.5230	1.5968	16.8	8.2	0.1
15	74.4	17.8	7.8	1.4708	1.4445	1.5233	1.5971	17.6	8.0	-0.2

The symbols is the same Table 4.

a): Experimental equation: $Ar_1/Ar = 1.431(1.5954 - N(Ar)) - 20.7$,

Ar₁: Monoaromatics, Ar: Aromatics, N(Ar): Refractive index of aromatics.

b): Content-On calculation.

(4) 屈折率と組成の間には加成性のあることが裏づけられた。

船用ディーゼル燃料油に提案した実験式を用いた場合、実測値と計算値との差が小さいため、十分に実用できる。

文 献

- (1) R. E. Hersh, et al.: J. Inst. Petrol. 36, 624 (1950).
- (2) D. E. Hirsch, R. L. Hopkins, H. J. Coleman, F. O. Cotton, and C. J. Thompson: Anal. Chem., 44, 915-919 (1972).
- (3) 森下晋一, 大八木敏博: 石油学会誌, 36, 50-54 (1993).
- (4) 舟阪 渡: 燃料分析試験法, 初版, 南江堂, 東京, 1968, P. 435.
- (5) 日本潤滑学会: 増訂潤滑ハンドブック, 5版, 養賢堂, 東京, 1980, P. 274.