

## 船用ディーゼル燃料油のワックス量と熱分解特性

大八木敏博\*<sup>1</sup>・森下晋一\*<sup>2</sup>Content and Pyrolytic Characteristics of  
Precipitated Wax in Marine Diesel FuelToshihiro Ōyagi\*<sup>1</sup> and Shin-ichi Morishita\*<sup>2</sup>

The present paper examined a method to determine the content of wax precipitated from marine diesel fuel (MDF) and clarified pyrolytic characteristics of wax by analyzing thermal cracking products. The material for this experiment was saturated hydrocarbons which did not include solvent aromatic hydrocarbons removed from the MDF by aniline. The wax was filtered through saturated hydrocarbons when was cooled to  $-20^{\circ}\text{C}$  in a refrigerator. As a result, the following facts were obtained: (1) cloud and solidifying points rose in the MDF without aromatic hydrocarbons. The more the difference of the points became small, the more the quantity of precipitated wax increased. The relation between the difference (T) and the quantity (wax) could be expressed by the experimental equation:  $\text{Wax} = 6.761 - 0.3254 T$ ; (2) n-paraffine hydrocarbons of carbon number 20-23 were the main component of MDF; (3) when the wax was pyrolyzed at a temperature above  $400^{\circ}\text{C}$ , unsaturated and aromatics hydrocarbons existed as well as low molecular saturated hydrocarbons.

## 1 まえがき

海外で購入する船用ディーゼル燃料油の性状は重質化の傾向にあり組成も多様になっている。この背景には車両用高速小型ディーゼル機関用燃料として、軽質油需要の増大と石油精製技術の向上がある。船舶用燃料油の実用性能のうち、低温時において流動性を維持することは燃焼を安定に保ち、船舶の安全運行につながる。燃料油の流動性を左右する成分がワックスであり、燃料油管理上その量を把握することが必要である。

石油中の析出ワックス量の測定法については、原油中の

ワックス分試験方法としてJIS<sup>1)</sup>に制定されている。これは石油各社においてそれぞれ独自の方法で行われていた試験を、石油学会で検討した結果に基づいたものである。制定に際して行われた照合試験結果<sup>2)</sup>によると、含有量が少ないほど測定値に対する繰り返し許容差や再現許容差は大きく、分析精度は悪い。これは析出するワックス量が、燃料油を冷却する温度と冷却速度及び燃料油成分で低温でも結晶とならず溶剤的作用をする炭化水素分が関係しているため、定量値が定まりにくいことに原因する。

ここでは燃料油中のワックスが融点の高いn-パラフィン系炭化水素分を主成分とすることに目して、一定温度に

水産大学校研究業績 第1447号, 1993年1月14日受付.

Contribution from Shimonoseki University of Fisheries. No.1447. Received Jan. 14, 1993.

\*1 水産大学校天鷹丸 (Training Ship Tenyo-Maru, Shimonoseki University of Fisheries).

\*2 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).

冷却した燃料油を濾過し、フィルター上に捕集した凝固分の重量を測定することによって含有量を求め、ワックスの析出に關係する曇り点と凝固点を關係付け、含有量が推定出来る実験式を導き出した。また析出したワックスについて、組成と加熱したときの分解生成物について調べた。

## 2 ワックスの採集方法

多くの種類の炭化水素化合物が複雑に混合している燃料油からワックスを精度良く採集するには、他成分を出来るだけ除去すればよい。本報では筆者らが提案したアニリンを用いる組成分析法<sup>3)</sup>(アニリン法)で燃料油から分離した飽和炭化水素分(Sa分)を試料とした。

燃料油は水産大学の練習船が海外で購入した26種類の船用ディーゼル燃料油(MDF)である。その性状をTable 1に示す。

### 2.1 装置の構成と操作

Fig. 1に装置の構成を示す。ワックスをフィルター上に採集するまでの操作は冷凍庫内で行う。その概要は以下のようである。

一定温度に保持した冷凍庫内で、希釈剤を加えた試料油を冷却した後、濾過装置に移す。庫外の吸引装置で減圧し凝固しない油分や希釈剤を濾過する。フィルター上に試料油がなくなったら試料油と同時に冷却した洗浄剤を入れ、ワックスに付着している油分を洗い流す。所定時間経過後、フィルターを取り出して恒温槽で乾燥後秤量し、濾過前のフィルター重量を差し引いた量をワックスとする。

### 2.2 最適分析条件の検討

前項の装置を用いて、短時間に精度良くワックスを定量できる条件を検討した。

#### 2.2.1 試料量と希釈剤

結晶したワックスは網目構造となり、流動性のある油分を包含して試料油全体を凝固するため、フィルターで分離することができない。それを破碎しても効果的な油分の洗浄除去は困難である。ワックスの分離を容易にするためには網目構造となりにくい程度に溶液で希釈し、流動性を与える必要がある。それには脱ろう剤として一般に使用されるメチルエチルケトン(MEK)を用いることにした。試料油1gにMEKをそれぞれ5, 10, 15ml加えてよくかきまぜ、-20℃で1時間冷却後の状態を観察した。その結果、容器を傾けたとき凝固して流動しなかったMEK 5ml以外は、

Table 1. Properties of samples

Sample no.	C.p(°C)	S.p(°C)	Distillation(°C)	
			IBP	50%
1	5	0	183	306
2	-5	-15	185	280
3	2.5	-5	177	284
4	-5	-12.5	191	299
5	5	-2.5	218	313
6	0	-7.5	178	296
7	-7.5	-20	191	285
8	5	-2.5	189	290
9	10	0	184	288
10	7.5	0	192	297
11	10	5	205	311
12	5	-2.5	219	302
13	2.5	-10	178	274
14	-5	-15	217	311
15	7.5	2.5	179	287
16	0	-7.5	215	294
17	7.5	-2.5	184	290
18	7.5	2.5	240	308
19	0	-7.5	207	295
20	-5	-15	181	298
21	0	-7.5	205	295
22	0	-10	236	293
23	10	2.5	195	291
24	7.5	-5	196	294
25	7.5	0	188	297
26	5	-2.5	188	286

Note: C.p; Cloud point, S.p; Solidifying point.

ワックスの析出があるにもかかわらず流動性が保てたことから、希釈量は10mlとした。なお、試料量は濾過及び洗浄に要する時間や精度を考慮して1gとした。

#### 2.2.2 冷却温度

燃料油中のワックスは主成分がn-パラフィン系炭化水素分であり、冷却する温度によって析出量が異なる。5種類のMDFについてワックスが析出し始める曇り点から、本報で使用した実験装置の限界である-25℃までのワックス

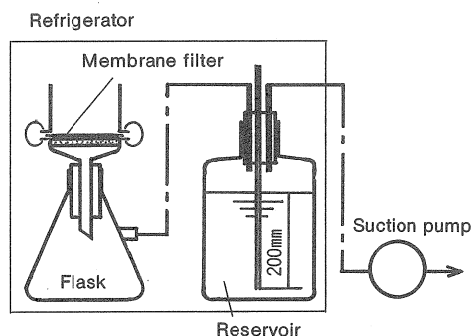


Fig. 1. Equipment for collecting wax precipitated from marine diesel fuel.

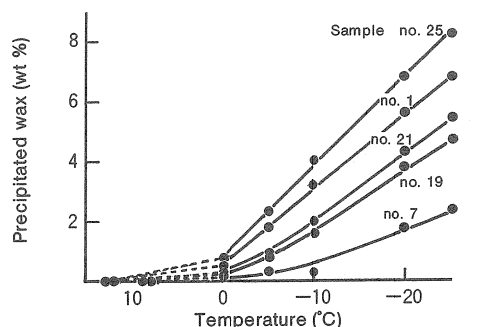


Fig. 2. Relationship between test temperature and content of wax precipitated from saturated hydrocarbon in samples.

析出傾向を Fig. 2 に示す。図から低温になるにしたがい、各試料油のワックス量はほぼ直線的に増大しているが、曇り点から 0℃ 付近までの析出量は少なく、正確な量を定められなかった。このことから本報はワックス量を -20℃ における値で表した。

### 2.2.3 洗浄剤

濾紙に残ったワックスに付着残留している油分の洗浄には希釈剤と同じ MEK を使い、量を 20ml にした。この条件で採集したワックスをガスクロマトグラフで分析したとき、油分の存在が見られなかった。

### 2.2.4 フィルターと乾燥条件

孔径の異なる 3 種類のテフロン製メンブランフィルター (直径 47mm) を使用し、それぞれについてワックス捕集を 5 回行った結果を Table 2 に示す。試料油は No. 1 である。表からフィルターの孔径が小さいほどワックスの捕集量は多く、測定値の標準偏差は小さいことがわかる。フィルターの捕集効率を比較するため、5 回目の 3 種類の濾過液を -20℃ で 60 分間冷却したところ、いずれもワックスの析出は見られたが、見掛けの量が少なかったのは 0.8 μm の場合であった。これから孔径 0.8 μm のフィルターを採用することにした。

濾過終了後ワックスの付着したフィルターは重量既知のサンプルびんに入れ、100℃ の恒温槽で 1 時間加熱して洗浄剤や水分を除去し、室温まで放冷した後測定した重量からフィルター及びサンプルびんの重量を差し引いたものをワックス量とした。

Table 2. Effect of filter type and precision of determination of precipitated wax in sample no. 1

No.	Pore size of filter (μm)		
	3	1	0.8
1	1.87	3.08	3.28
2	2.56	2.61	3.26
3	1.21	2.1	3.65
4	2.13	2.76	3.1
5	2.55	2.33	3.71
Average	2.06	2.58	3.4
σ (X)	0.56	0.38	0.27

Note: 1) Test temperature, -20℃.  
2) Pressure, in the air.

### 2.2.5 吸引圧力

濾過に際して操作時間を短縮するため吸引した。減圧度を高めるとフィルターに目詰まりを生じ、濾過時間が長くなることを考慮して、200mmH<sub>2</sub>O で行った。このときの操作時間はワックスの洗浄を含めて 30 分以内であったので、この条件を採用した。

### 2.2.6 分析条件

MDF のワックス量を精度良く測定するための条件をまとめると Table 3 のようになる。

**Table 3.** Test conditions for determination of precipitated wax in marine diesel fuel

Sample size	: 1 g
Solvent for sample	: MEK 10ml
Test temperature	: -20°C
Cooling time	: 30min
Filter type (Pore size)	: PTFE (0.8 μm)
Washing solvent	: MEK 20ml
Pressure and suction time on filtration	: 200mmH <sub>2</sub> O for 30min
Drying conditions	: 60min at 100°C in thermostat

### 3 結果と考察

#### 3.1 燃料油の成分とワックス量

本報でワックスを採集する試料として Sa 分を用いたのは、冷却したときワックスの析出を容易にするためである。ワックスが結晶する温度は成分によって定まることから、析出量に影響を与えるものは溶剤的作用をする芳香族分 (Ar 分) や結晶にならない成分による希釈である。アニリン法によって分離された Sa 分は、これらが除去されているためワックスが析出し易く、より正確な量を示せる。これは Table 4 に示すように 3 種類の MDF 及びそれらの Sa 分を 2.2.6 の条件で分析したところ、Sa 分から採取されたワックス量が MDF に比べて多かったことから明らかである。

**Table 4.** Effect of content of samples on precipitated wax (wt%)

Sample no.	Original	Sa	Difference
1	2.78	3.4	0.62
4	1.79	2.28	0.49
25	3.96	4.91	0.95

Note : Sa; Saturated hydrocarbons.

#### 3.2 飽和分の曇り点と流動点

Sa 分を試料にし、2.2.6 の分析条件で得た 26 種類の MDF のワックス量を Table 5 に示す。表から MDF には約

1 wt% から 5.2 wt% のワックスが存在していることが判る。ワックスの関係する物理的性状に曇り点と凝固点がある。燃料油を常温から徐々に冷却するとワックスの析出し始める温度すなわち曇り点に達する。更に温度を低下すると流動性を失う温度すなわち凝固点に達する。Table 5 に示した Sa 分の曇り点と凝固点は Table 1 に示す MDF に比べて高くなっている。アニリン法による Sa 分の分離には成分の変質を伴わないから、曇り点と凝固点は MDF と同じはずである。ところが Table 5 のように高くなるのは溶解力がある Ar 分や実験温度で結晶しない低融点の炭化水素分がアニリンによって除かれたためである。曇り点は視覚による測定であるためワックスの組成が同一であっても希釈率が大きいほど確認されにくいことになる。同様に、希釈率が大きいほど網目構造になりにくいいため、凝固点も低下する。Ar 分の除去はこれらに影響する成分の減少であり、結果として凝固点と曇り点は高くなる。

#### 3.3 ワックスの組成

燃料油を冷却すると主にパラフィン系の融点の高い成分から結晶を析出する。これがワックスの主成分であり、凝固点や曇り点を示す主因である。析出したワックスの炭素数分布および含有量をガスクロマトグラフィーで調べた。その分析結果の一例として No. 4 の MDF のガスクロマトグ

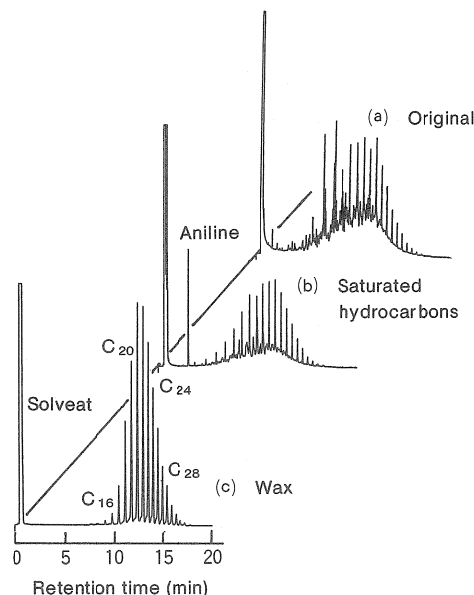
**Fig. 3.** Gaschromatograms of sample no. 4.

Table 5. Precipitated wax in marine diesel fuel and physical properties regarding it

Sample no.	Original wax (wt%)	Sa				
		C.p (°C)	S.p (°C)	Component of wax <sup>a)</sup>		
				Rang	Max.	
1	3.4	12.5	2.5	15-34	23	
2	1.12	10	-5	14-31	20	
3	2.39	12.5	-2.5	14-33	22	
4	2.28	12.5	0	15-32	21	
5	5.15	12.5	7.5	14-32	22	
6	2.9	7.5	-5	14-31	21	
7	1.06	10	-7.5	17-29	21	
8	2.8	12.5	0	15-31	22	
9	4.76	10	5	15-31	22	
10	3.67	12.5	2.5	14-33	21	
11	3.88	12.5	5	16-32	22	
12	2.25	12.5	0	17-32	23	
13	2.02	10	-5	16-30	22	
14	2.75	12.5	0	16-31	22	
15	5.13	10	5	17-31	23	
16	1.86	10	-5	14-29	21	
17	4.91	7.5	0	14-29	20	
18	3.7	12.5	2.5	15-32	22	
19	2.32	12.5	-2.5	15-31	22	
20	2.55	12.5	0	16-31	22	
21	3.38	7.5	-2.5	16-29	22	
22	1.95	7.5	-7.5	15-29	20	
23	4.66	12.5	2.5	15-31	23	
24	3.19	10	0	15-30	20	
25	4.91	12.5	5	15-31	22	
26	4.07	10	2.5	15-28	21	

Note : C.p; Cloud point, S.p; Solidifying point.

a); Number of atom of carbon present in molecules of the wax.

ラムを Fig. 3 に示す。この図で(a)は MDF そのものであり (b)はアニリン法で得た Sa 分の、(c)は本法によって Sa 分から得たワックスである。これらを比較すると、ほぼ等間隔にある多くのピークがワックス成分であると判る。また(a)と(b)を比較して、高いピーク間にある小さな多くの複雑なピークが(b)で減少していることは、それらがアニリンによって除去された Ar 分であり、さらに(b)と(c)を比較して、高いピーク間にある小さなピークはナフテン系成分やオレ

フィン系成分と思われる。(c)の各ピークが n-パラフィン系成分であることとそれらの分子量を確認するため、このワックスをガスクロマトグラフ付き質量分析計で分析した。その結果を Fig. 4 に示す。図から各ピークの分子量が一般に  $C_nH_{2n+2}$  で表されるパラフィン系成分と一致することが明らかである。なお、分子量366以上の成分は検出器の感度が悪く検出出来なかった。このことから Fig. 3(c)に示す No. 4 の MDF のワックスを構成する主成分が、炭素数15の

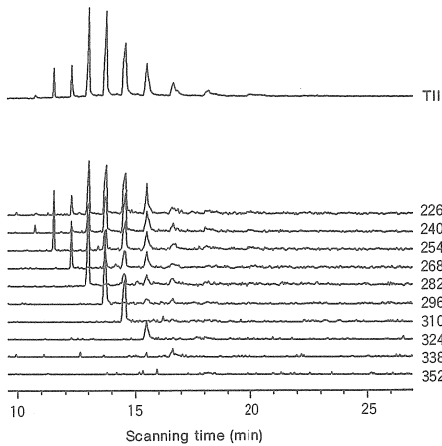


Fig. 4. GC-MS chromatograms of wax in sample no. 4.

ペンタデカンから32のドトリアコンタンまでのパラフィン系成分であることが確認できる。また、Fig. 3(c)のガスクロマトグラムピークの高さはそれぞれの含有量にほぼ比例することから、炭素数21のヘンサイコサンが最多であることが判る。この傾向は、炭素数に違いはあるが、26種類のMDFともおなじであった。

### 3.4 ワックス量の推定

26種類のMDFのワックスの組成がほぼ同じであったことから、ワックス量の推定を試みた。Fig. 5にSa分の曇り点と凝固点の差とMDFのワックス量との関係を示す。アニ

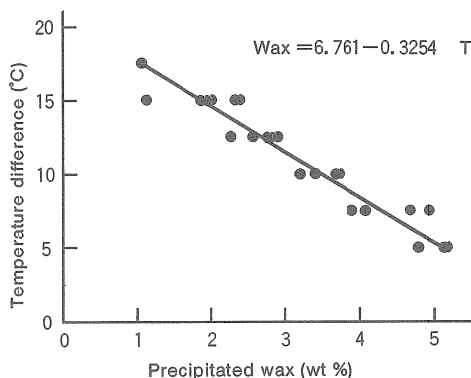


Fig. 5. Relationship between precipitated wax and temperature difference, as between cloud point and solidifying point.

リン法によって分離されたSa分には、パラフィン系成分の他に融点の低いナフテン系成分やオレフィン系成分が存在しているが、Ar分と比べて溶解力が小さくワックス析出に与える影響も小さいと考えられる。Fig. 5において、曇り点と凝固点の差が小さいほどワックス量が多くなる傾向にあることから、ワックス量を最小二乗法で整理すると次式が得られた。

$$\text{Wax} = 6.761 - 0.3254T \quad (1)$$

ここに、Wax: MDF中のワックス量 ( $-20^{\circ}\text{C}$ における, wt%)

T: MDFから分離したSa分の曇り点と凝固点の差 ( $^{\circ}\text{C}$ )

この関係式による値と実際のワックス量との差が最大であったのは、No. 2のMDFにおける0.76wt%であり、これはワックス量1.12wt%の67.9%にあたる。これをJIS<sup>1)</sup>に定めるワックス分試験方法で、測定可能な最小ワックス量2.5wt%の再現許容差1.6wt%が64%であることと比べると、本法の方がワックス量が少ないにもかかわらずほぼ同じ割合であることから、(1)式の精度が実用に差し支えない範囲内にあると言える。

## 4 ワックスの熱分解特性

ワックスを加熱したときの蒸発特性と熱分解特性について調べた。

### 4.1 蒸発特性

ワックスの蒸発傾向を熱天秤装置で調べた。試料とした26種類のMDFのワックスは前述したようにほぼ同じ組成であったことから、No. 4のMDFのワックスを分析した結果をFig. 6に示す。図中、DTA曲線はワックスの熱変化を示し、TG曲線は重量の減少割合を示す。分析条件は空気又は窒素ガスの雰囲気、試料に供給する空気又は窒素ガスの流量を40ml/minとし、加熱は室温から800°Cまで昇温速度20°C/minで行い、試料量は約4mgとした。Fig. 6(a)に示す空気雰囲気の場合、DTA曲線において、ワックスを室温から加熱して行くと約37°Cから吸熱を示す谷が現れる。これはワックスの融解熱である。続く加熱温度の上昇によって発生した炭化水素ガスと空気の混合気が約211°Cで着火している。TG曲線では、燃焼の終わる284°Cまでに蒸発や燃焼によって73wt%が減少する様子が判る。DTA曲線にできる284°Cから354°Cまでの谷は分子量の大きい成分の熱分解による吸熱を表しており、熱分解によって減少する量はおおよそ14wt%である。この試料を同一条件のもと窒素雰囲気

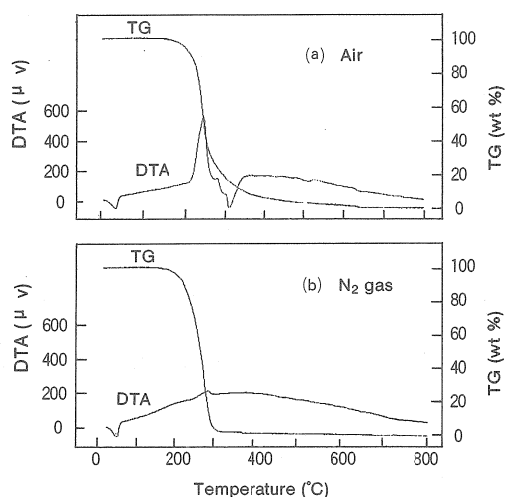


Fig. 6. DTA and TG curves of in sample no. 4.

気で分析した Fig. 6(b)の場合、ワックスの融解を示す DTA 曲線の谷は同じであるが燃焼を示すピークはなく、TG 曲線では 145°C から 322°C の間 96wt% が蒸発により、空気雰囲気の場合に比べて単調に減少している。Fig. 6 の両図から、加熱による蒸発や熱分解に与える酸素の影響が判る。窒素雰囲気では炭素数の小さい成分から沸点順に蒸発して減量するが、空気雰囲気では、燃焼による熱によって蒸発が促進されると共に酸化物や重・縮合物が生成され、さらに高温に加熱されて熱分解をする。これが Fig. 6(a) で TG 曲線を急降下させ、DTA の 300°C 付近に吸熱を示す谷となって現れたのである。

#### 4.2 熱分解生成物

ワックスを加熱する温度を徐々に上げて行くと沸点順に蒸発するが、急速に加熱すると熱分解されて低分子や異なるタイプの炭化水素になる。この傾向を調べるため、窒素雰囲気中で熱分解し、生成した炭化水素ガスを分析した。この装置は 820°C まで温度設定が変えられる熱分解炉を直結したガスクロマトグラフである。熱分解炉で発生した炭化水素ガスはすべてガスクロマトグラフへ導入され、成分の分析は次に示すカラムと検出器を使用した。炭素数 5 以下の成分とベンゼンはユニビーズ 2S、炭素数 6 以上の成分は HR-1 (OV-1 相当) で両者とも FID を、水素ガスはモレキュラシープ 5A で TCD を用いた。試料の加熱温度は前項で示したように、MDF のワックスは 300°C までにほとんど

が蒸発することから、熱分解炉の温度は 400°C から 50°C 毎に 800°C までと 820°C にした。No. 4 の MDF のワックスを熱分解したときのガスクロマトグラムを Fig. 7 に示す。図から 400°C に加熱すると熱分解して生成した少量の低分子成分が現れる。温度が高くなるに従って分解が活発になり、低分子成分の生成量は多くなるが、800°C になるとほぼ等間隔にあったパラフィン系成分のピークは消失し、代わりに不規則な大小のピークが現れている。これらは熱分解されて生成した不飽和分であり、芳香族も見られる。パラフィン系成分が熱分解される様子を炭素数別に含有量で表すと Fig. 8 のようであり、800°C ではワックスの元の成分がまったく無くなっている。Fig. 7 の各ガスクロマトグラムで、保持時間の約 3.2 分に現れ加熱温度が高くなると共に大きいピークを示す成分は、炭素数 5 以下の炭化水素分である。この組成を調べると Fig. 9 のようである。図からメタンやエタン、プロパン等パラフィン系成分や不飽和成分の生成量が、加熱温度を上昇させるほど増大し、分子の裂断によって生成する水素も 600°C を越えると急増している。500°C から生成しているベンゼンや 750°C から確認出来たナフタレ

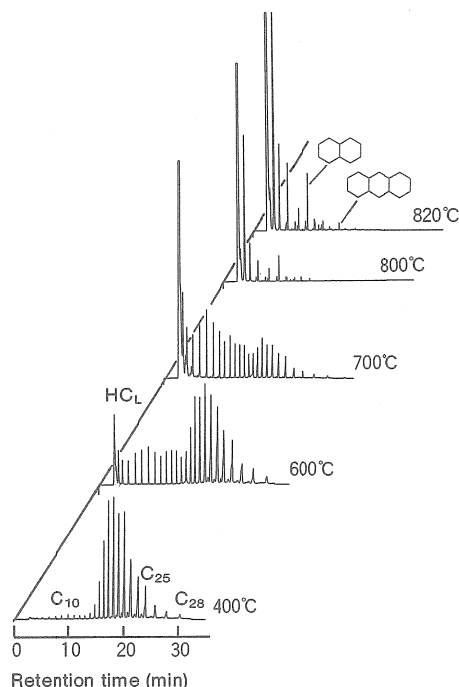


Fig. 7. Chromatograms of thermal cracking wax in sample no. 4.

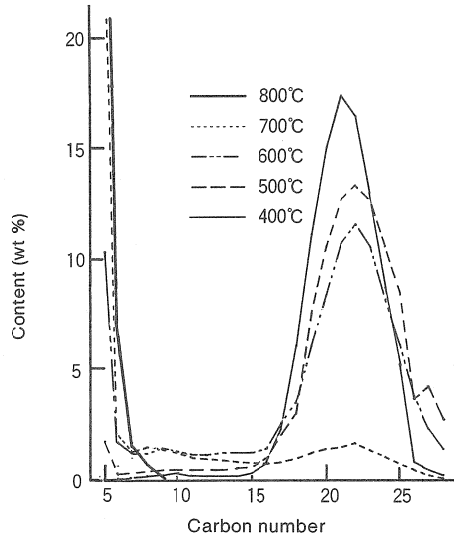


Fig. 8. Distribution of saturated hydrocarbons which result from thermal cracking of wax in sample no. 4.

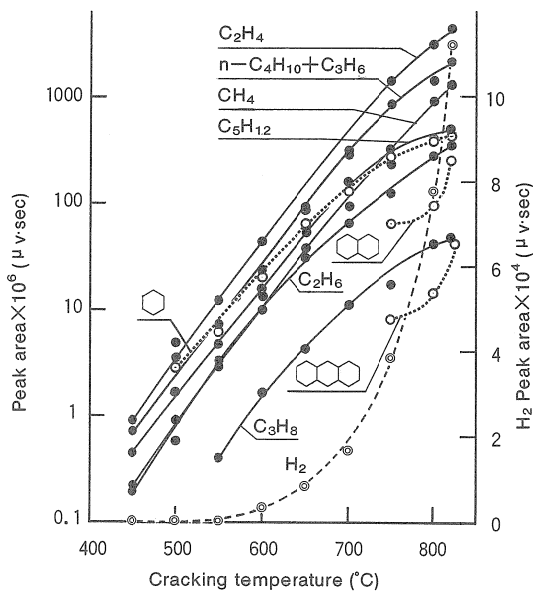


Fig. 9. Peak areas for lower boiling point hydrocarbons, PAH, and hydrogen which result from thermal cracking of wax in sample no. 4.

ン、アントラセン等の芳香族分は、水素の離脱が起きる温度でエチレンが存在すると生成し易い<sup>3)</sup>と言われ、加熱温度が高くなるほどこの傾向が増大することを示している。

このようにワックスは400℃以上に加熱されると熱分解して低分子化すると共に、不飽和成分や芳香族分を生成する。

## 5 まとめ

船用ディーゼル燃料油の温度が低下したとき、結晶を析出して流動性に影響を与える成分がある。ここでは-20℃に冷却したとき結晶となった成分をワックスとして、これに関係する曇り点及び凝固点から、ワックス量の推定を試みた。続いてワックスの熱的性質を調べた。得られた結果は以下のようである。

(1) 芳香族分を除去すると燃料油の曇り点、凝固点は高くなる。これらの差が小さいほどワックス量は多い傾向にある。

(2) MDF のワックス量 (Wax) と、曇り点、凝固点の差 (T) には次の関係にあった。

$$Wax = 6.761 - 0.3254T$$

(3) MDF のワックスの主成分は n-パラフィン系炭化水素分であり、炭素数が20から23の成分が最も多い。

(4) ワックスを400℃以上に加熱すると、熱分解して不飽和分や芳香族分を生成する。

ワックスの性状が燃焼にも影響することから、その量を推定することは燃料油管理上有意義と考える。

## 文献

- 1) JIS K-2601-1990, 日本規格協会, 東京, 1990.
- 2) JIS K-2601-1990, 日本規格協会, 東京, 1990, P.47.
- 3) 雨宮登三: 石油化学, 3, 産業図書, 東京, 1959, P.303.