

重質油の燃焼に及ぼすアスファルテンの熱分解性の影響

森下晋一^{*1}・前田和幸^{*1}・古賀勝之^{*2}

Effect of Asphaltene Decomposed by Heating on Combustion of Residual Fuel

Shin-ichi Morishita^{*1}, Kazuyuki Maeda^{*1},
and Katuyuki Koga^{*2}

Residual fuel used for marine diesel engine has evaporative and surface combustions, because asphaltene and height molecular compounds in the fuel are heated and resolved into carbonaceous residue. The carbonaceous residue takes a long time to burn completely, and is changed into soot by its incomplete combustion. Thus, to clarify how the content of asphaltene influenced the combustion of residual fuel, this paper examined the heated condition of a single droplet on silica filament in a tubular furnace. The main results were as follows: (1) Most asphaltenes were changed into cracked gas and carbonaceous soot by their thermal cracking. (2) The asphaltenes, whose content was less than 6wt% in the used fuel, did not influence the ignition delay and ignition temperature of the fuel. (3) The flame of the heated fuel droplet became egg-shaped as time passed. The duration ratio of the egg-shaped flame to the envelope flame was in proportion to the content of the asphaltene.

1 まえがき

船舶で使用される重質燃料油の低質化に伴う燃焼障害は、残さ分中において増加傾向にあるアスファルテンの燃焼性が要因の一つであると報告されている¹⁾。これが燃焼するとき芳香族分とともにすすや燃焼残さ物になり装置の汚損や損傷、大気汚染を起こしやすい。また、油滴の燃焼に際して、途中で消火あるいは一時的に火炎が小さくなる原因とも考えられている²⁾。一般に、重質油の燃焼性は物理的性質から求められた実験式で表されている^{3, 4)}。しかし、アスファルテンのような不溶分を含む重質油では組成分の

蒸発性や熱分解性を考慮することがよりの確に燃焼性を表せると思われる。

重質油の燃焼性を検討するには実機使用のほか、噴霧による油粒と大きさが異なるが燃焼過程を視覚で観察できる単一油滴による方法がある²⁾。このほか重質油を加熱したとき発生する熱分解ガスから⁵⁾、また熱天秤の分析パターンから⁶⁾ 燃焼性を評価することが行われている。これらはいずれも重質油をマクロにとらえているため、成分との関わりが明らかでないようである。そこで著者らは、重質油の燃焼性評価を各成分から行ってきた^{7, 8)}。本報ではアスファルテンを取り上げ、単一油滴による方法を用いた。そ

水産大学校研究業績 第1561号, 1996年10月22日受付.

Contribution from National Fisheries University, No. 1561 Received Oct. 22, 1996.

*1 水産大学校機関学内燃機工学講座 (Laboratory of Marine Internal Combustion Engineering, Department of Marine Engineering)

*2 水産庁 (Fisheries Agency)

の結果、アスファルテンの熱による性状変化が重質油の燃焼に与える影響について有用な知見を得たので報告する。

2 実験方法

2.1 重質油とアスファルテンの分離法

実験に用いた重質油とマリンディーゼル燃料 (MDF) の性状をTable 1 に示す。同表中、アスファルテン(Asp) は各重質油からIP143/90法によって抽出した。

Table 1 Properties of fuels

Sample No.	1	2	3	4	5	MDF
Density 15°C, kg/m ³	948.2	926.6	972.8	981.9	954.6	889.3
Kinematic Viscosity 50°C, cSt	175.3	171.2	177.8	179.2	183.5	4.125
Flash Point °C	116	87	81	78	87	82
Conradson Carbon	12.9	13.5	16.1	8.1	11.4	0.81
Residue wt%						
Ash wt%	0.013	0.009	0.031	0.008	0.023	-
Sulfur wt%	3.1	2.5	3.2	1.97	2.99	1.21
CCAI	818	797	843	851	824	-
Composition						
Maltene wt%	91	89.2	87.8	93.3	91.8	-
Asphaltene wt%	9	10.8	12.2	6.7	8.2	-

2.2 アスファルテンの分析装置

2.2.1 熱重量示差熱同時測定装置

熱天秤を使用し、加熱温度は室温から800°Cまで20°C/minの割合で昇温した。この間、試料油が蒸発や熱分解で減じた量(熱重量; TG)を、また、試料と同一条件で加熱される酸化アルミナとの温度差(示差熱; DTA)を、連続計測した。試料量は約5mgとし、窒素ガスが40ml/min流れる雰囲気で行った。

2.2.2 ガスクロマトグラフ

加熱温度に相当して発生する燃料蒸気の成分分析には熱分解炉付きガスクロマトグラフを使用した。試料はガスクロマトグラフ(ガスクロ)の試料注入口直前に設置された熱分解炉で加熱され、発生した燃料蒸気は全量を分析カラムに送り込まれる。燃料蒸気の組成を詳細に分析するため充填剤には、炭化水素分の炭素数が1(C₁)からC₁₀までの成分にはユニビーズ2Sを、C₁₀以上の成分にはOV-17を用いた。熱分解炉の温度は400°Cから800°Cまで50°C毎に設定した。試料量は約1mgである。

2.3 油滴の燃焼装置

Fig. 1 に油滴の燃焼装置の概略を示す。油滴の加熱は管状炉で行い、変化していく様子をビデオ装置で記録した。操作の概要は次の通りである。外径0.2mmの石英糸の先端にマイクロシリンジで採取した試料油2μlを付着する。あらかじめ所定温度に設定している管状炉を素早く手動で移動させて、これを中央に置く。両者の土台は振動等の影響を受けないよう分離しておく。管状炉内の油滴の観察は、炉の軸方向の一端からバックライトの状態ビデオテープに録画する。加熱温度は500°Cから50°C毎に800°Cまで行った。撮影条件は200コマ/秒であり、一回の撮影時間は最長5分とした。この間、管状炉内温度は所定値を保つよう努めた。また、各試料油とも同一温度の撮影を3回繰り返した。

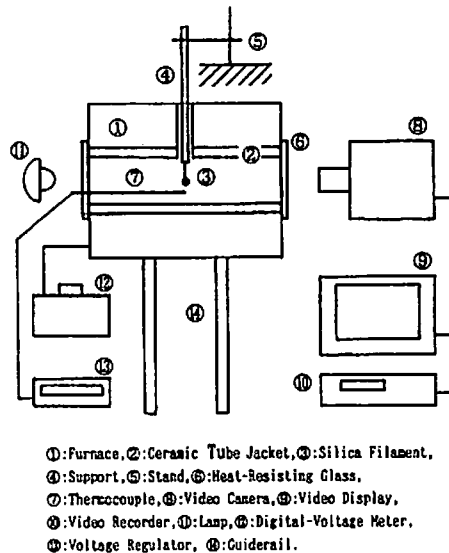


Fig. 1 Experimental apparatus used for combustion of fuel droplet

3 結果

3.1 アスファルテンの性状変化

3.1.1 昇温加熱による重量変化

5種類のAspが示したTG及びDTA曲線をFig. 2に示す。図に示されているように、各Aspとも加熱を受けて減量する傾向及びその際おこる熱変化の傾向は類似している。

Fig. 2 (a)において、TG曲線には屈曲する温度がある。

加熱温度に相当してAspに起こる蒸発や熱分解等が原因である。この傾向が重質油が示したTG曲線と同一であった⁷⁾ことから、TG曲線上に示された屈曲点で室温から800℃の間を蒸発領域、熱分解領域、炭素質化領域に分け、それぞれにおける単位時間あたりの減量（減量速度）を求めた。その結果をTable 2に示す。なお、熱分解領域には質量と示差熱に大きく変化を与える温度があり、これを境にして前期と後期に分けた。Table 2に示されているように、各Aspとも最大の減量速度は熱分解領域前期であり、この間に全体の約1/3に相当する量が減少している。ついで減量速度が大きいのは炭素質化領域であり、蒸発領域ではこれらの数十分の一で非常に小さい。同一領域において減量速度に試料の違いによる差が小さく、値が接近していることは、各重質油のAspは熱によって減量する傾向が類似していることを表す。このことからAspの熱的変化の検討は主に重質油No. 1について行った。

3.1.2 熱的変化と燃料蒸気成分

加熱されたAspは発熱や吸熱等により変化をおこすことから、同時に測定したDTA曲線の上にその影響が現れるはずである。Fig. 2 (b)に示すDTA曲線が熱分解領域でマイナス側に低下していることは、Aspと同一条件で加熱され、測定温度範囲でほとんど熱的変化を伴わない基準物質に比べてAspの温度が低くなったことを示す。これは、炭化水素分が蒸発や熱分解するときの吸熱現象が原因であり、盛んに行われるほど低下は大きい。

熱分解領域では500℃を境に減量の傾向が異なっている。測定後の炭素質残さ物が多孔質であったことから、加熱されている間にAspの形態が変化することによると思われる。すなわち、常温で固相であったAspが400℃を越えると融解されて流動状態になる。燃料蒸気の放出によって次第に粘度を高め、また表面に皮膜を生成すると内部に発生する

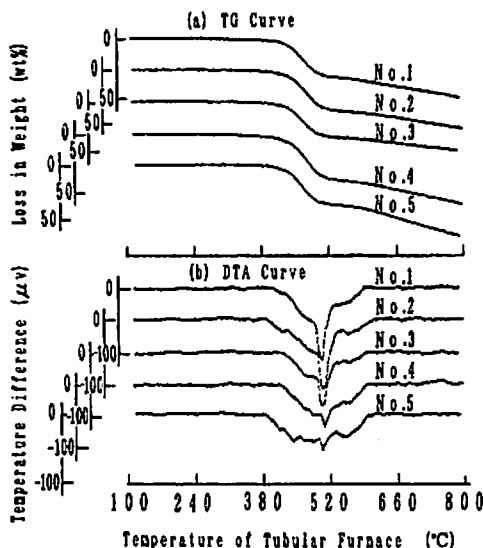


Fig. 2 TG curve and DTA curve of asphaltene heated by thermobalance

燃料蒸気のため膨張する。この時の温度が500℃付近であり、さらに高い温度では燃料蒸気の放出は少ないが炭素質化が進むため吸熱現象は続く。蒸発領域及び炭素質化領域においても吸熱現象はあるはずであるが、減量速度が緩やかであるためDTA曲線に現れていない。

減量する原因を確かめるには加熱温度に相当して発生する燃料蒸気の成分から予測できると思われることから、Aspから発生した燃料蒸気を熱分解炉付ガスクロで分析した。その結果をFig. 3に示す。Fig. 3 (a)に示されるように、炭素数の異なる成分を示すピークが500℃になると急に高くなり、さらに高温度になるほど保持時間の短い側のピークが増大している。また700℃になると、ピークの数が増

Table 2 Weight decrease of asphaltene in fuels

Sample No.	Region of Evaporation		Region of Thermal Cracking				Region of carbonization	
	Range of Temperature (°C)	Weight Decrease (mg/min)	Range of Temperature (°C)	Weight Decrease (mg/min)	former	Latter	Range of Temperature (°C)	Weight Decrease (mg/min)
1	100-391	0.065	391-506	1.631	506-594	0.391	594-800	0.44
2	100-377	0.056	377-506	1.283	506-602	0.326	602-800	0.631
3	100-380	0.057	380-509	1.161	509-600	0.275	600-800	0.287
4	100-400	0.063	400-506	1.476	506-598	0.341	598-800	0.355
5	100-380	0.056	380-502	1.333	502-615	0.279	615-800	0.371

し、高さも様々であり、発生した燃料蒸気が多くの成分で構成されていることがわかる。

Fig. 3 (a)で保持時間の短いところにあるピークの集団は炭素数の小さい多くの成分であり、加熱温度が高くなるほど大きい。これらの内C₁以下の成分5種類について発生量を分析した。その結果がFig. 3 (b)である。プロパンが600℃以上ではほぼ一定値を示したが、いずれの成分も加熱温度が高いほど発生量が多い。このようにAspから発生する燃料蒸気には常温で気体の成分が存在している。

3.2 重質油滴の燃焼

燃焼に与えるAspの影響を検討するため、所定温度に設定した管状炉内に小さな油滴を挿入し、加熱を受けて蒸発あるいは着火して燃焼を終えるまでの過程を観察した。試料油として前項で用いた重質油の内Aspが最も多いNo. 3にMDFを比率を変えて混合し、6種類の混合油を作成した。それらの比率(重質油/MDF)は、100/0、75/25、50/50、25/75、8/92、0/100であり、それぞれに含有されているAsp量をwt%で示すと12、9、6、3、1、0であった。以後これらの混合油をAsp量で表すことにする。

管状炉内で加熱された油滴の形状変化及び直径の計測は、撮影したビデオテープから再生した画面上で行い、加熱の

継続時間は、録画開始と同時に画面に記録される5msec毎の経過時間から求めた。加熱開始は管状炉内に油滴が現れた時刻とした。

また、油滴の大きさは回転楕円体と仮定したときの代表直径で表した。すなわち、石英糸の先端に懸垂している油滴はわずかに紡錘状をしているため、油滴の中心を通る垂直軸と水平軸の長さを計測し、 $(d_1 \cdot d_2^2)^{1/3}$ (d_1 :長径、 d_2 :短径)から求められる値を代表直径とした。また、着火と消炎の時期は目視による発光の確認によって定めた。

3.2.1 燃焼の形態

管状炉内に挿入された油滴が変化の様子をFig. 4に示す。各画面左横の数字は油滴が受けた加熱の継続時間である。

Fig. 4 (a)に示す重質油の場合、500℃では着火に至らないが油滴内に発生した燃料蒸気によって膨張し、その状態で炭素質化して残炭型すすになる。550℃では膨張するが長い着火遅れ後燃焼を開始する。油滴周囲にある燃料蒸気のため大きい火炎となり、気相型すすを発生させながら短時間に燃え尽きる。後に少量の残炭型すすが残る。600℃になると、着火遅れは短く油滴径に変化が見られない内に着火する。そのため油滴周囲にある燃料蒸気の量が少なく、

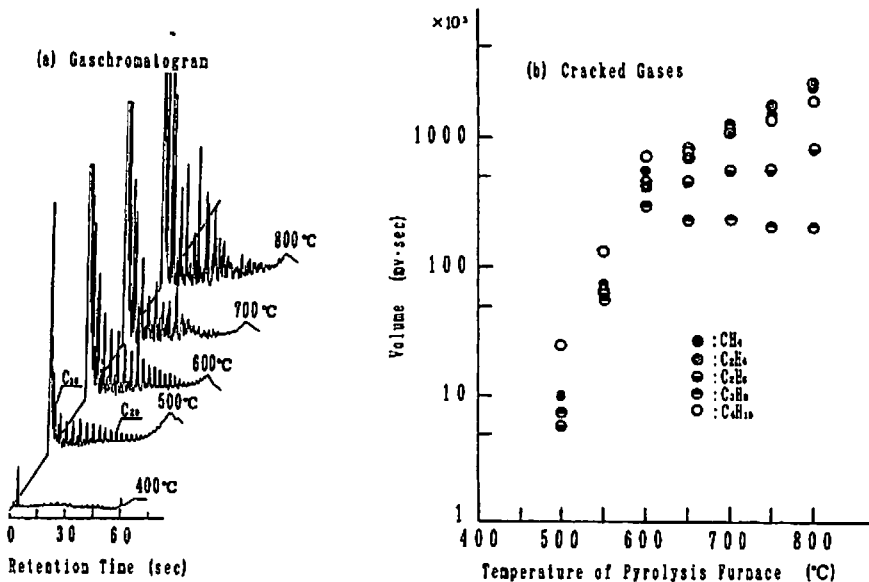


Fig.3 Gases generated from asphaltene in sample No.3 heated by pyrolysis furnace

着火時は小さいエンベロープ炎になる。燃焼が進むと次第に火炎は大きくなり、その中心から一本のひも状のすすが立ちのぼる。時折火炎から放射状に飛散する数個の小さな火炎が見られる。これは油滴の一部が分裂するからであり、油滴中の低分子物質の急膨張によって起こると考えられている²⁾。この時期を過ぎると火炎の形が短く幅の広い卵状

になり、その中に包まれるように短く帯状の気相型すすが現れる。その後火炎全体を大きく乱す活発な分裂が起こって消失する。石英系先端にはボール様の気相型すすと残炭型すすを残す。このような経過の様子は650℃から800℃の間においても同様であった。

Fig. 4 (b)に示すMDFの場合、500℃以下では油滴は球状

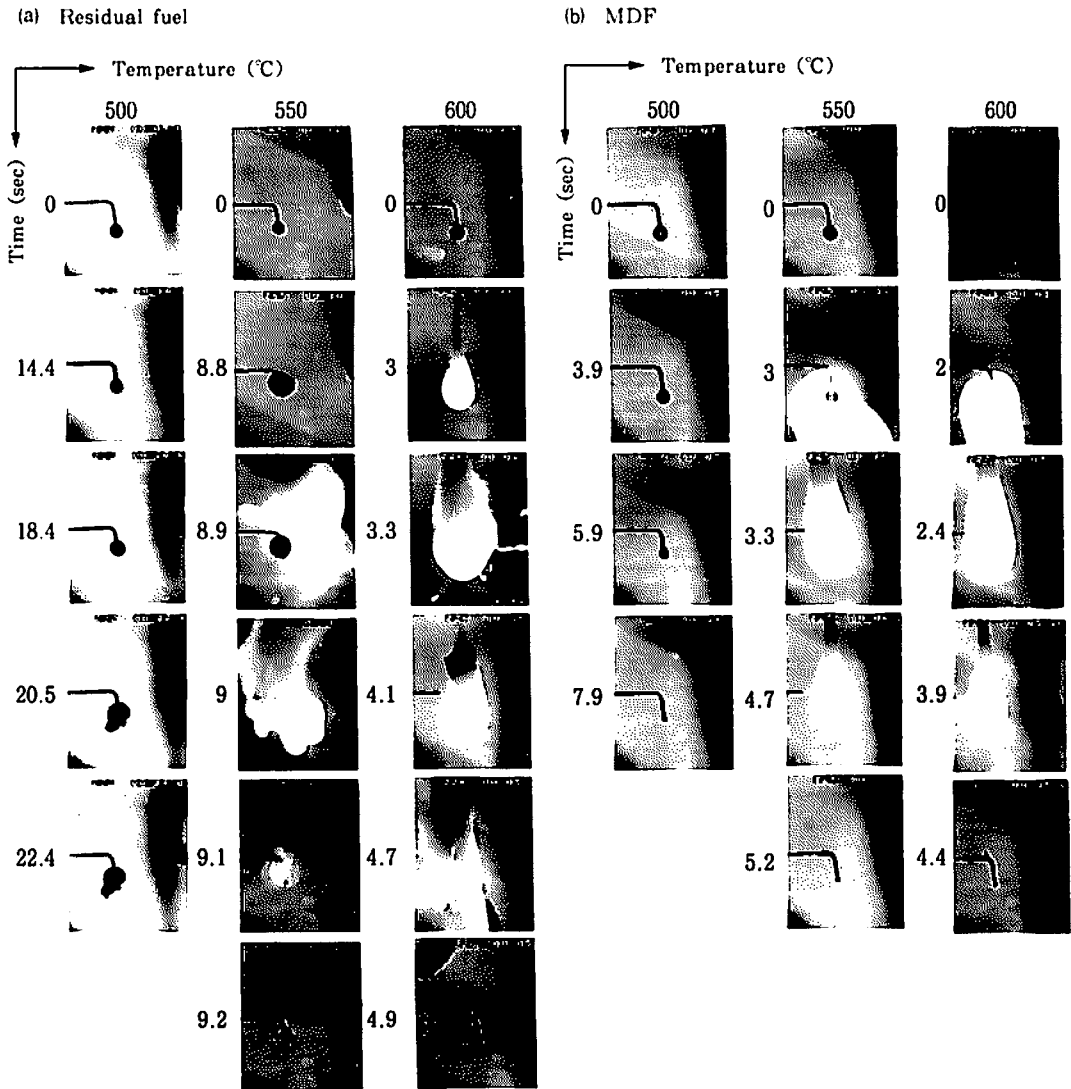


Fig.4 State of heated single droplet for sample No.1 on silica filament in tubular furnace

のまま縮小し、消失する。550℃以上では高温ほど着火遅れが短くなり、燃焼する。発生したエンベロープ炎は時間の経過とともに一時的に大きくなるが、次第に縮小して消炎する。燃焼中は火炎からひも状の気相型すすが立ちのぼり、形を変えることはなかった。消炎後、石英糸の表面を覆うように薄い残炭型すすの膜が付着していた。このことは他の温度においても同様であった。

重質油とMDFを混合した場合、比率によって着火遅れや寿命に時間差があるが、火炎の形や分裂等の燃焼過程は重質油と同様であった。しかし消炎後に石英糸に残留するすすの形と見かけの量は異なった。その様子を500℃、550℃、800℃についてFig. 5に示す。図において、着火に至らない500℃では燃料蒸気を放出した後に残炭型すすになる。形状と見かけの量はAsp量によって異なり、Asp量1%では石英糸先端を薄い皮膜で覆う程度であるが、多くなるほど外径が大ききびつな球形になる。着火して燃焼すると消炎後に気相型すすがブロックをなし、石英糸から立ちのぼるように付着している。その見かけの量はAspの量の多いほど、また加熱温度が高いほど多い。また、残炭型すすも少量ある。これらはすべての混合油に見られた。

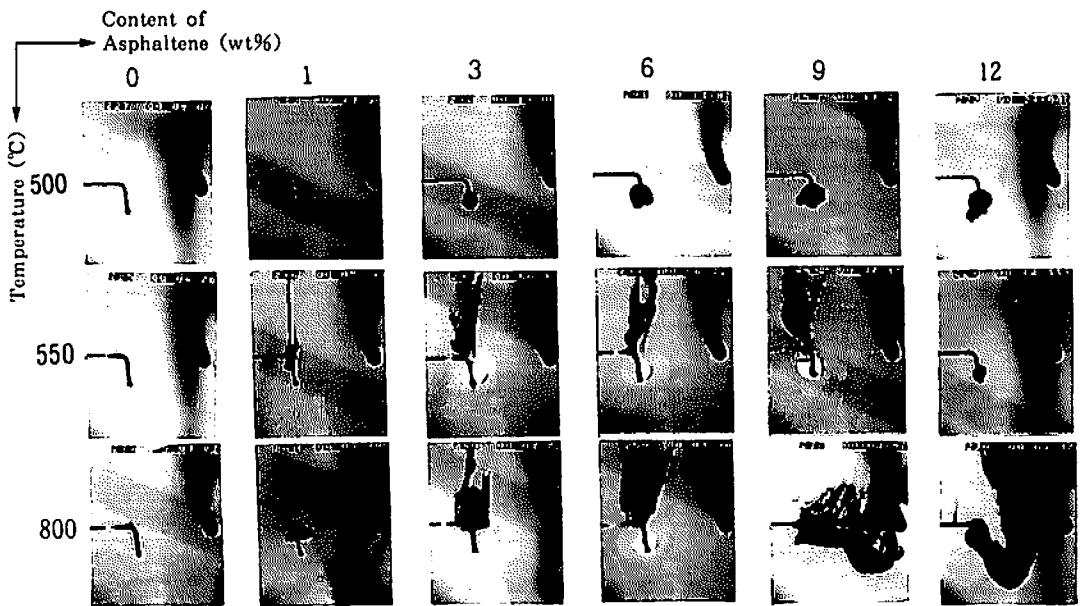


Fig. 5 Carbonaceous residue produced by heating or combustion of mixture blended sample No.3 and MDF

3.2.2 着火遅れ、燃焼時間、寿命

管状炉で加熱開始から燃焼による火炎が消失するまでの期間(寿命)をFig. 6に示す。温度の影響を大きく受けるのはAsphalt9%と12%であり、Asp量6%以下ではAsp0%とほとんど同じ傾向であった。しかし、着火おくれは650℃以上、寿命は600℃以上になるとAsp量による差が非常に小さい。寿命と着火遅れの差である燃焼時間はFig. 7のようであった。この場合も550℃でAsp量9%と12%が短時間になったこと以外はAsp量、加熱温度による影響は小さい。

3.2.3 油滴の大きさの変化

各Asp量の油滴が加熱を受けて変化していく過程を調べるため、油滴の大きさを断面積に比例する最大直径の自乗で表し、経過時間との関係をFig. 8に示す。加熱温度は、燃焼すると火炎による発光のため油滴形状の確認が困難になることを考慮して、着火に至らない500℃の場合である。

図においてAsp量0%の場合、断面積の縮小は半約り鏡型を示し、蒸留油に見られる傾向と同一であった。すなわち、油滴の予熱が終わった以降では加熱時間との間に $d^2 = d_0^2 - kt$ (t : 加熱時間 (s), k : 蒸発速度定数 (mm^2/s))、

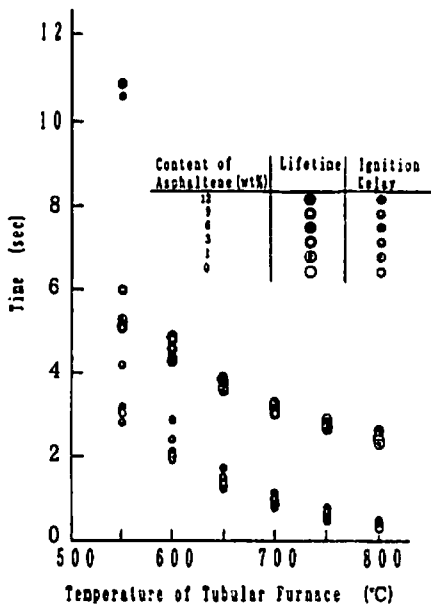


Fig. 6 Lifetime and ignition delay of mixture blended residual fuel and MDF

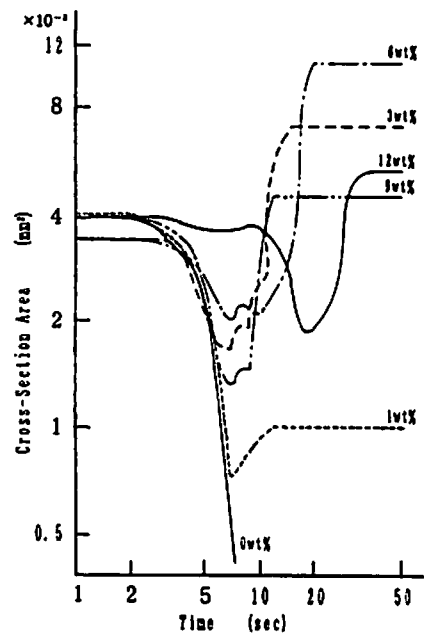


Fig. 8 Cross-Section area of a fuel droplet changing momentarily at 500°C

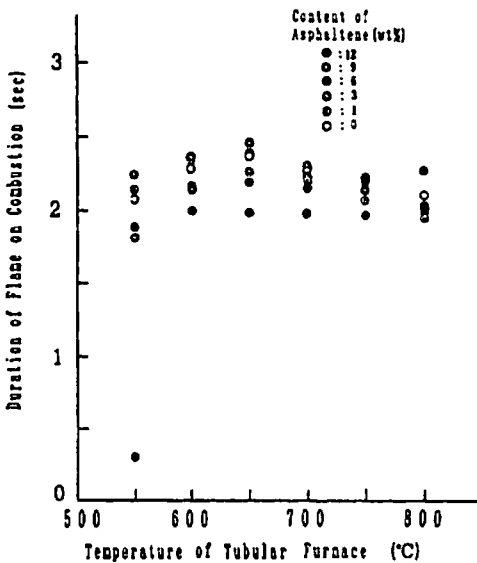


Fig. 7 Duration of flame on combustion of mixture blended residual fuel and MDF

d : 油滴径(mm)、 d_0 : 初油滴径(mm) の関係式で表され、500°Cにおいては $k = 0.89$ であった。

Aspがあると、加熱開始時はMDFと同一の過程をたどって縮小するが、途中で膨張に変わる。Asp量が多いほど早い時期から油滴の膨張が起こる。膨張に転じた油滴は燃料蒸気を放出しだいに炭素質化するが、Asp量が多いと断面積の増大が続く。この現象は燃料蒸気が蒸発すると油の粘度増大と油滴表面に膜が出来るため、内部で発生した燃料蒸気による膨張と膜の一部破断による放出が行われるからである。

4 考察

重質油から分離されたAspは固相である。Fig. 2に示されたように、Aspの減量は400°C以上で起こり、そのとき発生する燃料蒸気には低分子量のガスが多い。このことから、Aspには蒸発分が非常に少なく、加熱されると熱分解して燃料蒸気と炭素質になることがわかる。この性質が重質油の燃焼に与える影響を、Asp量が異なる小油滴の燃焼過程から考察する。

重質油にはAspのほかに加熱されると熱分解して炭素質になる高沸点の芳香族分やレジン分がある。たとえば、800℃に加熱したとき、燃料油を構成する芳香族分量の約8 wt%が、またレジン分は微量であるが含有量の約18wt%が炭素質になった⁷⁾。本実験に用いたAspを800℃に加熱すると約40%が炭素質になったことは、重質油の組成から見て生成される炭素質の量に与える影響が芳香族分とともに大きいと言える。そこで、本報では炭素質になる成分をAspで代表させた。

油滴が着火するとFig. 4に見られるようにエンベロープ炎を生じる。MDFは燃焼を終るまでに火炎の形を変えないが、重質油は同図(a)600℃における4.1秒に示されるように、燃焼途中から短く幅広い卵形の火炎に変わる。それぞれの火炎が持続する時間の比をAsp量によって表すとFig. 9のようになる。両者は比例の傾向にあり、Asp量が多いほど卵形火炎の持続時間が長い。火炎は拡散燃焼で出来ることから連続して発生する燃料蒸気の量に左右される。重質油が加熱されると先ず蒸発により、次いでAspなど沸点の高い成分が熱分解されて燃料蒸気を発生する。後者は少量であるため火炎内部で生成される炭素質すなわちすすの表面を覆う程度である。これらが火炎の形になって現れ、また火炎中のすすの形にも影響することになる。Fig. 9でAsp量9 wt%以上になると持続時間の比が大きく変動しているのは、油滴内部に出来た燃料蒸気が卵形火炎を分裂させることによる。

このように、Asp量が火炎の形や持続時間に関係していることは、燃料油の組成評価に利用できるのではないかと考えられ、さらに検討する必要がある。

着火遅れについては、Fig. 6に示されるように加熱温度の低いところでAsp量9%を越えると影響が大きい。着火は油滴周囲の可燃混合気の生成速度に影響されるため、着火点に達していれば蒸発しやすい成分が多いほど早い。この実験で作成した混合油はAsp量の調節に蒸留油であるMDFを使ったため、Asp量12%の重質油以外はMDFと同一温度を示した。これに比べてAsp量12%の着火遅れが大きいのは、蒸発成分の沸点が高いこと、Aspの熱分解は400℃以上で行われ発生する燃料蒸気が少量であること、油滴の膨張が燃料蒸気の放出を妨げる等、可燃混合気を生成しにくい。しかし加熱温度が高くなると蒸発や熱分解が促進されて可燃混合気の形成を早めるため、Asp量の違いによる差は小さくなる。これらの様子はFig. 4 (a)の550℃と600℃に現れている。

着火してから消炎するまでの燃焼期間はFig. 7のよう

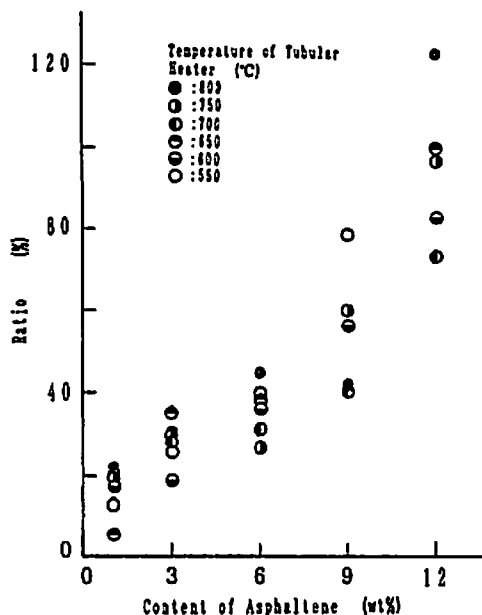


Fig. 9 Duration ratio of egg-shaped flame to envelope flame

ある。燃焼が始まると火炎温度はほぼ一定と思われることから、油滴から発生される燃料蒸気の速度はAspの性質や量に影響されず、加熱温度の影響も受けない。しかし、550℃でAsp量12%の燃焼期間が短いのは、可燃混合気が生成し着火温度に達したときにはすでに蒸発する燃料蒸気が少なくなっていることと、火炎の分裂のためである。

これらから、Aspの性質と量は着火遅れや燃焼期間、寿命に影響を及ぼさないと考える。ただし、ここでいう燃焼期間は蒸発や熱分解による燃料蒸気の燃焼であり、炭素質化したAspの燃焼は考慮していない。寿命も同様である。

消炎後、石英系先端に付着しているすすの形状は火炎の有無で異なる。着火に至らない場合は多孔質のセノスフェアと呼ばれる残炭型すすができ、火炎が生じると気相型すすと少量の残炭型すすができる。すすになる成分にはAspが大きく寄与していることから、Asp量の多いほど生成したすすの見かけの量は大になる。このことはFig. 5の500℃によく現れている。これらのすすは火炎によって燃焼されるのではなく、いったん消炎後に周囲温度による加熱によって燃焼する。今回の実験で計測時間内に燃焼したのは、800℃だけであった。

5 まとめ

重質油中のアスファルテンが燃焼に与える影響を検討するため、加熱されたアスファルテンの熱的性質を明らかにした後、アスファルテンの含有量が異なる数種類の混合油を作成し、それらの小油滴を石英系先端に付着させて管状炉で加熱し燃焼させた。その結果、以下の事実を得た。

1. アスファルテンはほとんどを熱分解し、燃料蒸気と炭素質残さ物になる。熱分解は400℃以上で起こり、500℃ではほぼ質量の1/3が燃料蒸気になる。さらに高温に加熱されると徐々に熱分解され炭素質化が進む。

2. アスファルテンは、燃焼の際火炎を伴うと多くの気相型すすと少量の残炭型すすになる。未燃の場合はもろい多孔質の残炭型すすになる。

3. 重質油中のアスファルテンの存在は着火遅れに影響しない。加熱されたとき可燃混合気を形成するだけの蒸発成分があればアスファルテンの量に関係なく着火する。

4. 重質油の燃焼はまず蒸発分が燃焼し、次いでアスファルテン等沸点の高い成分が続く。このとき火炎の形が明らかに異なり、それぞれの持続時間の比はアスファルテンの量に比例した。また、内部で発生するすすの形も異なった。

燃料油の組成と燃焼の際発生する火炎の形に関係があれば、重質油の組成の推定や性状評価に利用できると考えられ、今後の検討課題である。

文 献

- 1) 黒澤忠彦・本田幹雄・田中 要・中島栄市・天都 紘：船機誌, 26-1, 834-851 (1991).
- 2) 玉木恕乎・久保田俊雄・堀井泰聡：船機誌, 22-6, 363-371 (1987).
- 3) A. P. Zeelenberg, H. J. Fiji Van Draat, and H. L. Barker: 15th CIMAC 19 Paper D-13.2(1983).
- 4) H.NOMURA, S.SATOH, T.NAGASAWA, and E.YOSHIDA: 17th CIMAC Paper D-59 (1987).
- 5) 玉木恕乎・平井哲夫・石川正昭・木村修一：船機誌, 27-11, 862-870 (1992).
- 6) 荒木謙次・森脇利統・寺田幸英・高瀬敏一：船機誌, 31-6, 358-365 (1996).
- 7) 森下晋一：燃協誌, 70-3, 263-271 (1991).
- 8) 森下晋一・前田和幸・大八木敏博・桐畑友明：船機誌, 30-9, 644-650 (1995).