

船用燃料の着火性評価に関する研究

高木 正英*

Study on Estimation of Marine Fuel Ignitability

by

TAKAGI Masahide

Abstract

The physical properties of marine fuel are determined on the basis of international standards for each category of fuel (marine distillate fuel and marine residual fuel). Furthermore, different indices of ignitability are used for each fuel: the cetane index for marine distillate fuel and the calculated carbon aromaticity index (CCAI) for marine residual fuel. To investigate the effects of reducing the sulfur content in marine fuel, basic research was conducted focusing on the ignitability of the fuel. A different approach was taken for each fuel, depending on its ignitability index. For marine distillate fuel, the effect of mixing light cycle oil (LCO), which is a low-sulfur base fuel, was evaluated using the relationship between the cetane index and the measured ignitability. For marine residual fuel, fuel modeling was performed by substituting known hydrocarbon groups, and the model was used to evaluate the characteristics of fuels with equal CCAI.

The results indicated no difference in ignition delay regardless of whether or not LCO was mixed. This result was not affected by changing the fuel injection method (pilot injection) or the ambient temperature. The hydrocarbon mole fraction of the model fuel was predicted using the maximum entropy formalism, which demonstrated that marine fuels with the same CCAI have different hydrocarbon compositions.

* 環境・動力系

原稿受付 令和6年1月17日

審査日 令和6年2月19日

本内容は、・高木, 今井, 川内, 長谷川, 渡邊, 林, 分解軽油の船用燃料への混合がディーゼル噴霧の着火・燃焼特性に及ぼす影響, 日本マリンエンジニアリング学会誌 55(4), 513-521., ・高木, 川内, 船用燃料の着火性評価のための燃料成分推定 - 推定手法の構築と多成分燃料(残渣油)への適用, 同誌 58(1), 790-797.を基に抜粋・再編集したものである。

目 次

1. まえがき	12
2. 着火性指標	13
2.1 セタン価	13
2.2 セタン指数	13
2.3 CCAI (Calculated Carbon Aromaticity Index)	14
3. 燃料の着火性評価	14
3.1 A 重油代替想定燃料の着火性	14
3.1.1 供試燃料	14
3.1.2 実験結果	14
3.2 C 重油の燃料成分推定	16
3.2.1 船用燃料のモデル化と解析手法	16
3.2.2 解析結果	18
4. まとめ	20
謝辞	21
References	21

1. まえがき

現在国際海運にて使用されている船用燃料には、ISO8217:2017 が規格としてあり、その中では A 重油相当 (Marine Distillate Fuel: 船用留出油) と C 重油相当 (Marine Residual Fuel: 船用残渣油) のそれぞれに対して、等級ごとに燃料物性が規定されている。燃料物性としては、動粘度、密度、引火点、硫化水素、水分、残留炭素などが記載されているが、燃料の着火性についての指標は、A 重油がセタン指数、C 重油が CCAI (Calculated Carbon Aromaticity Index) と異なっている。

一般海域で用いる船用燃料は 2020 年の IMO (国際海事機関) による硫黄分規制によって、3.5%以下から 0.5% 以下に変更された。現在の ISO8217 では C 重油の硫黄分は、「法律に従うこと (statutory requirements)」と記載されている。燃料は、原油を蒸留、熱および触媒による分解などを行って、ある特性の炭化水素群に振り分けられた基材と呼ばれる燃料の基となる材料を規格内に納まるように混合していくことで作製されるが、硫黄分の上限が変更されたことで、この基材の混合割合が変更されることになった。特に、これまで C 重油に多く用いられてきた基材である減圧残油 (Vacuum Residue: VR) は、高粘度、高硫黄であったため、結果的に使用割合を限定された。硫黄分規制に対応した燃料は適合油と呼ばれるが、この適合油の基材割合の変更は、現在の C 重油の粘度が低下していること¹⁾から示唆される。

2022 年度まで行われた重点研究「船舶から排出される大気汚染物質に関わる環境対策技術に関する研究」内の小項目「次世代燃料の燃焼性評価手法の確立」では、この船用燃料の低硫黄化に対応するため、燃料の着火性に着目し、基礎的な研究を行った。A 重油と C 重油では、着火性指標が異なるため二つのアプローチを採り、A 重油では混合が増加されると想定された基材である分解軽油 (Light Cycle Oil: LCO) を対象に LCO 混合によるセタン指数と実測の着火性の関係を、C 重油では既知の炭化水素群へのモデル化手法を構築し、CCAI が等しい燃料の特徴を評価した。A、C 重油に対応した検討内容の詳細を以下に示す。

LCO は、流動接触分解装置からの分解系基材であり、接触分解装置からの中間留分と定義される。比較的低硫黄であるが芳香族成分割合が高く、単純に混合していくと船用燃料の着火性は低下する。つまり、燃料規格内に収めるためには、LCO 混合量は制限されることになるが、セタン指数が等しくても LCO 固有の特徴によって実際の着火性が低下する可能性が懸念された。したがって、3.1 では LCO 混合の有無に対する燃料の着火性能を評価した結果を紹介する²⁾。

C重油の着火性指標として用いられる CCAI は、船用燃料の着火性試験装置 FIA-100/FCA (Fuel Combustion Analyzer) にて得られる実測された着火特性と相関関係はあるがばらつきが大きいことが知られている。このばらつきの原因は CCAI 提案当時の船用燃料と現在の船用燃料の燃料成分構成が異なることが原因であると考えられる。C重油中の炭化水素の成分構成が、着火性に大きな影響を及ぼすことが想像できる。しかし、実際に燃料中の全ての成分を同定することは不可能であることから、実験計測からのアプローチは現実的ではない。したがって、3.2 では実際の燃料をモデル化した上で、そのモデル燃料の炭化水素の含有量を推定する手法を構築し、実際の船用残渣油を対象にして、同一 CCAI で実測された着火性能が異なった燃料の成分を検討した結果を紹介する³⁾。

2. 着火性指標

2.1 セタン価

ディーゼルエンジンに用いられる燃料の着火性は、セタン価が全ての基準となっている。セタン価の計測は、ISO5165:2020 にあるように CFR エンジンと呼ばれる副室式ディーゼルエンジンを用いて定められた運転条件で行われる。供試燃料の着火性が計測され、以下の2つの炭化水素から成る標準燃料の混合率を変更して求められたセタン価と着火性の検量線から、供試燃料のセタン価が決まる。ここで着火性は、エンジンシリンダ内の圧力から求められる着火遅れと呼ばれる時間になるが、着火遅れは燃料がエンジン内に噴射されてから、着火するまでの時間のことである。前述の通り、標準燃料は2種類の燃料を混合して作製されるが、混合率のみで標準燃料のセタン価は決定される。現在、主標準燃料としてヘプタメチルノナンとヘキサデカン、ペンタメチルヘプタンとヘキサデカンの2つの組み合わせが、副標準燃料として T 燃料と U 燃料がある。主標準燃料のセタン価は、下の式で表される。

$$CN = P_r + 0.15P_{HMN} \quad (2.1)$$

$$CN = P_r + 0.163P_{PMH} \quad (2.2)$$

P_r はヘキサデカン、 P_{HMN} はヘプタメチルノナン、 P_{PMH} はペンタメチルヘプタンの体積分率 [%] である。例えばヘキサデカンの混合率を増加させていくとき、直線的にセタン価が増加していく。これを加成性と呼び、他の標準燃料ではない2種類の燃料の混合率を変更したときに、その燃料の加成性が成立する場合、それぞれの混合率のときの着火遅れと式 (2.1)、(2.2) と同様に単成分のセタン価と2種類の体積分率から計算される値の関係は、標準燃料を用いたときのセタン価と着火遅れの関係と常に一致することになる。

2.2 セタン指数

セタン指数はセタン価と相関のある指標として、約 1500 種類の燃料の結果から Ingham ら⁴⁾によって求められた。セタン指数 C.I. は以下の式で計算される。

$$\begin{aligned} C.I. = & 45.2 + 0.0892(T_{10} - 215) \\ & + (0.131 + 0.901B)(T_{50} - 260) \\ & + (0.0523 - 0.42B)(T_{90} - 310) \\ & + 0.00049\{(T_{10} - 215)^2 - (T_{90} - 310)^2\} \\ & + 107B + 60B^2 \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$B = \exp\{-0.0035(D - 850)\} - 1 \quad (2.4)$$

T_{10} , T_{50} , T_{90} は燃料の10, 50, 90 容量%留出温度 [°C], D は燃料密度 [kg/m³]である。なお, ISO 4264:2018ではセタン価が32.5~56.5で4つの変数が推奨範囲にあるとき, 65%の燃料でセタン価とセタン指数が, ±2%未満で一致したとしている。

2.3 CCAI (Calculated Carbon aromaticity Index)

CCAIは, Zeelenbergら⁵⁾によって提案されたC重油の関する着火性指標である。以下に式を示す。

$$CCAI = \rho_L - 81 - 141 \log_{10} [\log_{10} (\nu_L + 0.85)] \quad (2.5)$$

ρ_L は15°Cでの燃料密度 [kg/m³], ν_L は50°Cでの動粘度 [mm²/s]である。CCAIは, 燃料分子中の全炭化水素原子数に対する芳香族の環状構造に使用される炭素原子数の割合である芳香族性(Aromaticity)と相関があり, 芳香族性が高い燃料が着火性が低いことを実験的に証明することで, 着火性指標として使うことができることを示している。C重油では計測できる物性値が多くないため, CCAIは密度, 動粘度から着火性が推定できる便利な指標である。なお, Zeelenbergらは19種類の燃料を用いてCCAIを提案しているが, 8種類が留出油と分類できる燃料であるため, 船用残渣油特有の特徴を利用した指標でないと考えることができる。

3. 燃料の着火性評価

3.1 A重油代替想定燃料の着火性²⁾

3.1.1 供試燃料

用いた燃料を表1に示す。実燃料製造で使用されている5種類の燃料基材(表1 Base Fuel; A~E)から, 2種類を混合して, LCOを含む3種類, 含まない2種類の燃料を作製した。セタン指数35相当の燃料はLCOを含むもの, セタン指数40, 45相当の燃料はLCOを含むもの, 含まないものとした。LCOは, 基材A, D, Eには含まれていない。燃料の名称は, セタン指数35相当燃料はLCO混合ありのためC.I.35wとし, 40, 45相当燃料はセタン指数ごとにC.I.40, 45, それぞれLCO混合ありにはw, なしにはwoを付けた。C.I.40wo, C.I.45woのLCOを含まない2燃料は, 基材D, Eの混合比を変更することでセタン指数40, 45付近になるようにしている。表1はセタン指数の小さい供試燃料から並べているが, 表中に示すHPLC(高速液体クロマトグラフィー)にて計測された燃料中飽和分, 全芳香族分やLCO混合量は, セタン指数に合わせて増加, もしくは低下していない。つまり, セタン指数を燃料中の成分一つで表現することができないことを示している。但し, 今回用意した基材の組み合わせではLCOの混合によって芳香族分は相対的に多くなる。

表1 供試燃料

	LCO [vol.%]	Base Fuel	Cetane Index [-]	Saturates [vol.%]	Total Aroma. [vol.%]
C.I.35 w	18.2	A+B	34.1	53.0	45.5
C.I.40 w	40.6	C+B	38.3	48.8	48.4
C.I.40 wo	-	D+E	41.7	70.5	29.2
C.I.45 wo	-	D+E	44.7	64.7	34.9
C.I.45 w	10.0	C+D	45.5	58.6	40.9

3.1.2 実験結果

実験には急速圧縮装置を用いた。本装置は, 油圧駆動のピストンを急速に移動させ, 燃焼室内の空気を圧縮することでエンジンシリンダ内の環境と同等の温度, 圧力を再現することができる。実験条件は表2に示すように雰囲気温度は800, 900 Kの2条件, 燃料噴射は単独噴射と着火遅れ短縮効果を狙いパイロット噴射を行った。

表2 実験条件

Intake gas pressure	0.28 MPa	
Intake temperature	170 °C	135 °C
Wall temperature	170 °C	135 °C
Intake gas composition	O ₂ 21 %, N ₂ 79 %	
Ambient Pressure P_a	4.9 MPa	4.5 MPa
Ambient temperature T_a	900 K	800 K
Injection pressure P_{inj}	130 MPa	
Injection duration	Pilot	Main
	0.5 ms	8.0 ms
Injection interval	3.15 ms	

パイロット噴射は主噴射の前に少量の燃料を噴射することであり、パイロット噴射の条件は参考文献6)より最も着火遅れ改善効果のあった主噴射との近接、少量噴射の条件、パイロットー主噴射間隔3.15ms、パイロット噴射期間0.5msとした。

図1に雰囲気温度変更およびパイロット噴射の有無によるセタン指数と着火遅れの関係を示す。LCOを混合している燃料は白抜き記号で、混合のない燃料は色付き記号で示している。着火遅れ τ_{ign} は様々な定義があるが、ここでは可視化画像によって確認できる燃料噴射開始から、燃料の蒸発熱、壁面への熱損失などによって低下した圧力が燃焼反応により噴射開始時期の圧力に回復するまでの時間と定義した。個別の燃料ごとに比較すると異なる結果もあるが、全体の傾向としてLCO混合の有無や基材の違いによらずセタン指数の低下に対して着火遅れが増加する傾向は変わらず、雰囲気温度、パイロット噴射といった実験条件を変更しても同様の傾向が得られた。

パイロット噴射によって着火遅れは短縮し、着火遅れの改善率(パイロット噴射の有無での着火遅れの差と単独噴射での着火遅れの比)は低雰囲気温度下で低セタン指数燃料を燃焼させた際に大きくなる事が確認された。また、雰囲気温度800Kの条件でパイロット噴射を行うと着火遅れは短縮するが、900Kでの着火遅れまで短くならない。ほぼ同一の基材では燃料中の芳香族や飽和成分割合によって着火遅れが整理できた⁶⁾が、今回用いた燃料は芳香族の割合などでは単純に整理することができない。これは、前述の通り、供試燃料は同一基材から作製されていないため、飽和分や芳香族などの分子構造の割合が同じであっても、例えば飽和分であればオクタンとデカンのように、含まれている炭化水素の種類が異なっているためと考えられる。

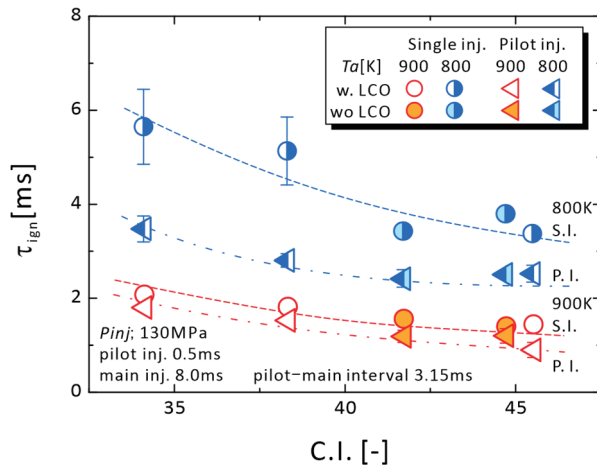


図1 LCO混合の有無による着火遅れへの影響

図2に供試燃料ごとのパイロット噴射の有無での熱発生率を示す。雰囲気温度 800 K の結果は左側, 900 K は右側に示している。図上からセタン指数の高い順に並んでいる。900 K の場合, パイロット噴射の有無による熱発生率の変化は大きくない。これに対して 800 K の場合, 単独噴射では, 燃料種によって熱発生率形状が変化する。着火性の良い C.I.45w では熱発生率のピークを生じる予混合的燃焼とその後の拡散的燃焼の両者による熱発生があるが, 着火性が低くなるにしたがって, 予混合的燃焼の割合が大きくなる。C.I.35w では噴射終了直前に着火し, ほぼ予混合的燃焼のみになる。一方, パイロット噴射を行うと, 着火が早期化することで熱発生率のピークになる時期が移動し, 熱発生率の最大値が低下することで, 燃料種による熱発生率の違いが小さくなる。なお, どの条件でも熱発生終了時期は変わらなかった。

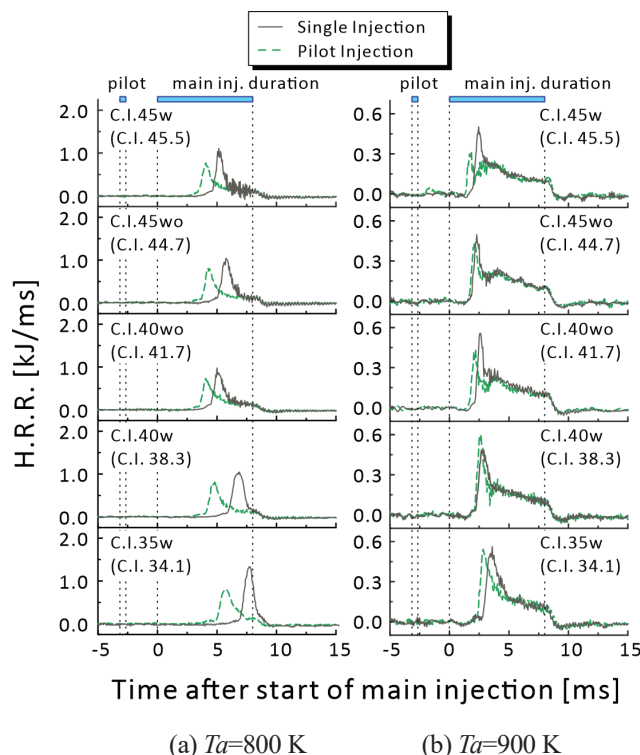


図2 各燃料のパイロット噴射による熱発生率への効果

3.2 C 重油の燃料成分推定³⁾

3.2.1 船用燃料のモデル化と解析手法

船用燃料などの市場に提供されている燃料は成分構成が不明のため, 次のようなモデル化を行った。船用燃料は複数種の炭化水素, すなわち炭素と水素で構成される複数種の分子から成る混合物として, 物性値はこれらの成分の混合則に従うと仮定した。つまり, 酸素, 窒素, 硫黄などを含む分子および金属類は考慮していない。この仮定の下, モデル燃料の成分構成は, 物性が既知の炭化水素群 (カテゴリ A) と未知の炭化水素 (カテゴリ B) に大別される。図3にモデル化の概念図を示す。

このように燃料を個別の炭化水素に分けていく手法はこれまでにも提案されている⁷⁾。船用燃料の場合, 分子量が大きく, 芳香族環が数多く結合した重質成分が含まれているので, これをカテゴリ B として表現した。モデル化には, 実測値として船用燃料の密度, 動粘度, IP541/06 によって規定された燃焼容器 FCA によって計測された着火遅れから算出された推定セタン価 (ECN) の3種類を用いている。その他は, 物性推算と保存則を利用し, モデル燃料を構築した。カテゴリ A の炭化水素は, NREL の資料⁸⁾にあるセタン価が既知の炭化水素 73 種類と, Inokuchi ら⁹⁾によって密度が計測された多環芳香族炭化水素 15 種類の計 88 種類とした。これらの分子構造は, 直鎖の n-アルカン, 分枝数が 1 から 7 の i-アルカン, アルキルベンゼン, アルキルナフタレン, 多環芳香族である。考慮した全ての炭化水素を付録の表3に示す。それに対してカテゴリ B は, 以下の式で示す密度, 動粘度, セタン価の混合則を満たすような各値を持つ平均化された炭化水素であり, この炭化水素の分子構造は, 芳香族

とアルキル基によって構成されるとした。

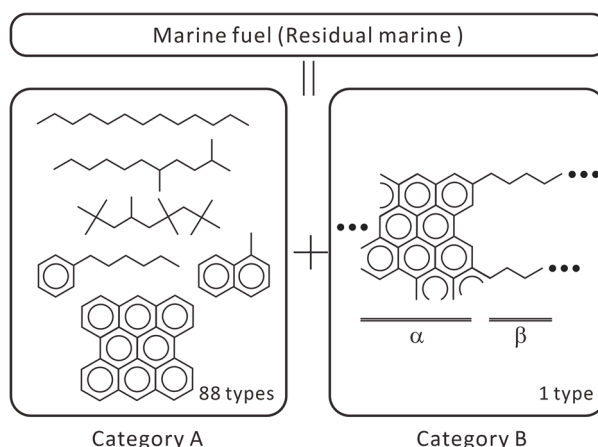


図3 モデル燃料の概念図

表3 モデル燃料 (カテゴリ A) 内の単成分炭化水素

<u>n-alkanes</u> (15 types)
hexane, heptane, octane, nonane, decane, undecane, dodecane, tridecane, tetradecane, pentadecane, hexadecane, heptadecane, octadecane, nonadecane, eicosane
<u>i-alkanes branched : 1</u> (17 types)
2-methylpentane, 3-methylpentane, 2-methylhexane, 3-methylhexane, 3-ethylpentane, 2-methylheptane, 3-ethyldecane, 4-propyldecane, 5-butylnonane, 5-butyldecane, 7-butyltridecane, 2-methylheptadecane, 8-propylpentadecane, 9-methylheptadecane, 2-methyloctadecane, 7-hexylpentadecane, 9-heptylheptadecane
<u>i-alkanes branched : 2</u> (13 types)
2,2-dimethylbutane, 2,3-dimethylpentane, 2,4-dimethylpentane, 2,2-dimethyloctane, 2,6-dimethyloctane, 4,5-diethyloctane, 2,5-dimethylundecane, 7,8-dimethyltetradecane, 5,6-dibutyldecane, 7,8-diethyltetradecane, 9,10-dimethyloctadecane, 10,13-dimethyldocosane, 9,10-dipropyloctadecane
<u>i-alkanes branched : 3~7</u> (6 types)
2,2,3-trimethylbutane, 2,2,4-trimethylpentane(isooctane), 2,2,5-trimethylhexane, 2,6,10-trimethyldodecane(farnesane), 2,2,4,6,6-pentamethylheptane, 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane
<u>alkyl-benzenes</u> (21 types)
benzene, toluene, ethylbenzene, 1,2-dimethylbenzene (o-xylene), 1,3-dimethylbenzene (m-xylene), 1,4-dimethylbenzene (p-xylene), propylbenzene, 1-methylethylbenzene(cumene), 1,2,3-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene(mesitylene), butylbenzene, 1,2,4,5-tetramethylbenzene (durene), 1,3-diethylbenzene, n-pentylbenzene, n-hexylbenzene, n-heptylbenzene, n-octylbenzene, n-nonylbenzene, n-dodecylbenzene, n-tetradecylbenzene
<u>alkyl-naphthalene</u> (1 type)
1-methylnaphthalene
<u>polycyclic aromatics</u> (15 types)
naphthalene, anthracene, pyrene, naphthacene, triphenylene, perylene, benzoperylene, anthanthrene, coronene, mesonaphthodanthrene, pyranthrene, ovalene, violanthrene, iso-violanthrene, circumanthracene

炭化水素の芳香族の部分には α 、それ以外の部分には β の下添字を付けた。各物性値の混合則については、モル容積にはアマガー則¹⁰⁾を、動粘度には簡単のため、粘性係数に用いられる対数による混合則¹¹⁾を適用した。セタン価は参考文献¹²⁾の結果から混合物の体積平均とした。これらを定式化すると以下の式(3.1)~(3.3)になり、左辺が実測値、右辺第一項がカテゴリ A、第二項がカテゴリ B の炭化水素を表している。

$$V_{Lall} = \sum_i x_i V_{Li} + x_r V_{Lr} \quad (3.1)$$

$$\ln v_{Lall} = \sum_i x_i \ln v_{Li} + x_r \ln v_{Lr} \quad (3.2)$$

$$ECN = \frac{\rho_{Lall}}{M_{wall}} \left(\sum_i x_i V_{Li} CN_i + x_r V_{Lr} CN_r \right) \quad (3.3)$$

x はモル分率, V_L はモル容積 [m³/kmol], M_w は分子量 [kg/kmol], CN はセタン価である. 下添字の i はカテゴリ A の 88 種類の炭化水素, r はカテゴリ B の炭化水素, all はカテゴリ A, B を加えた元の船用燃料を表している. モル容積は 15°C での値を用いた.

このように得られたモデル燃料は, 実際の燃料で構成されている成分を再現している訳ではなく, 想定した合計 89 種類の炭化水素を用いて混合則を満たす各炭化水素の成分構成を決定していることに注意を要する. そのため, 今後セタン価が既知の炭化水素が増加することで, これをカテゴリ A に加えることができるとカテゴリ B を構成する炭化水素が減少し, 推定精度は向上する. モデルの詳細は参考文献 3) にある. このモデル燃料内の各炭化水素のモル分率 x_i, x_r を求める方法には, 最大エントロピー原理 (Maximum Entropy Formalism MEF) を用いた.

3.2.2 解析結果

対象とした燃料は, 図 4 に示した船用燃料の CCAI と ECN の関係図の点線, CCAI が 845~847 で ECN が 10.4~32.3 となった 17 種類である. これらを解析対象に, 燃料中に含まれる各炭化水素のモル分率を推定した. その例として, ECN が 32.3, 26.6, 20.5, 14.6 である燃料中に含まれる表 3 に示した炭化水素のモル分率を図 5 に示す. このグラフは, 分子構造ごとに左から右に炭化水素の構成炭素数が増加する順に並べている. 解析結果から, 同一 CCAI で ECN が異なる燃料では, 成分構成も異なることがわかる. n-アルカン, 1 分枝の i-アルカン, 多環芳香族は炭素原子数が増加するとモル分率は低下する. 一方, 2 分枝以上の i-アルカンとアルキルベンゼンのモル分率は, 炭素原子数に対して相関はない. ECN との関係については, 分子構造によって傾向が異なっている. ECN が大きければ, セタン価の高い分子構造の炭化水素が必ずしも多くなる訳ではないことがわかる. 例えば分子構造としてセタン価が高い n-アルカンは ECN が 26.6 の場合に, 最もセタン価が低い多環芳香族は ECN が 32.3 の場合に, 燃料中に最も多く含まれている. このように単純に ECN の増減が燃料中の炭化水素のもつセタン価の高低だけで推定できないことを示している. これは, CCAI が一定になるようにしているため, セタン価以外の物性値が拘束条件となり, 密度や動粘度がバランスするよう, 炭化水素が選択されるからである.

図 6 (a), (b) に ECN と分子構造ごとにまとめたモル分率の関係を示す. ECN の 10 から 32 までの増加によって, モル分率が最も変化したのは 3-7 分枝の i-アルカンで, モル分率は約 0.4 から 0.1 まで減少した. また, n-アルカン, 1 分枝の i-アルカン, アルキルベンゼンが増加することが推定された. 多環芳香族は ECN とともに増加する傾向にあるが, 他の構造の炭化水素に比べて約 1/10 程度のモル分率になっている. ECN が 20 以下では, 着火性の良い分子構造である n-アルカン, 1 分枝の i-アルカンと低着火性の多環芳香族がほとんど含まれていない. そして, ECN が増加して 25 以上になると, n-アルカン, i-アルカンのモル分率はほぼ一定になることがわかった.

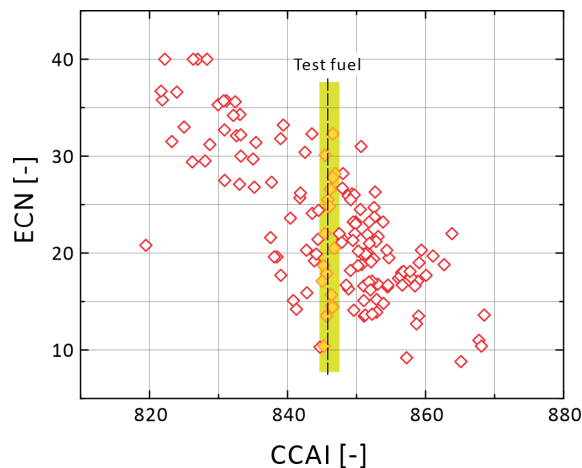


図 4 残渣油における CCAI と ECN の関係 (Takeda, et. al. ¹³⁾からの引用)

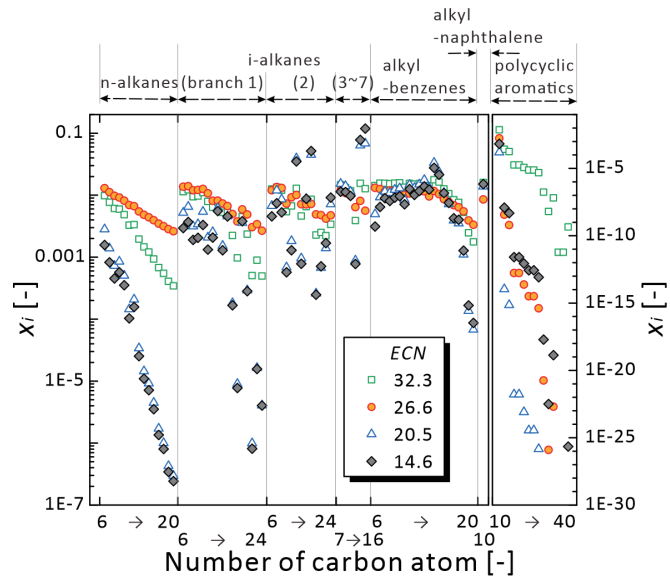
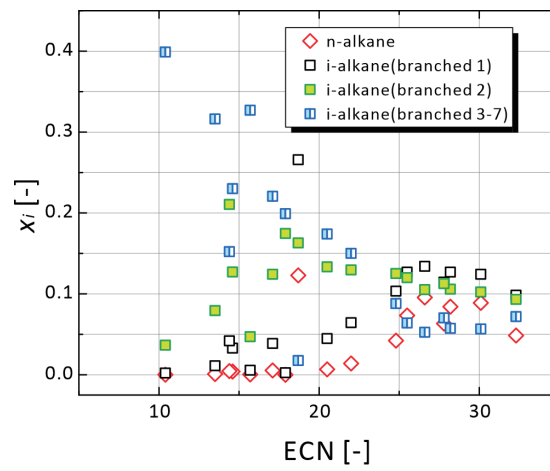
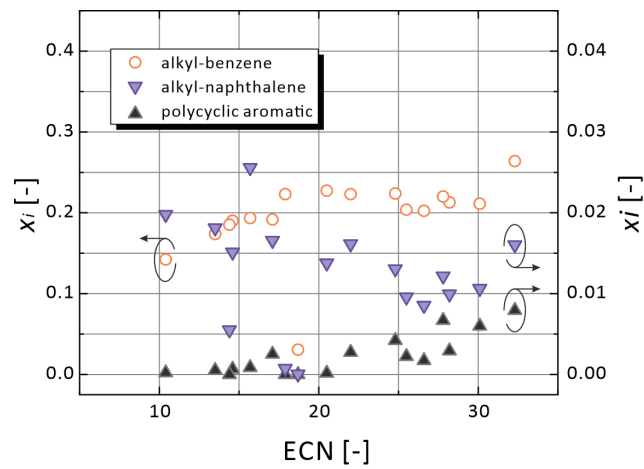


図5 対象船用燃料の炭化水素モル分率の例



(a) n-alkane, i-alkane



(b) alkyl-benzene, alkyl-naphthalene, polycyclic aromatic

図6 ECNに対する燃料中の分子構造ごとのモル分率

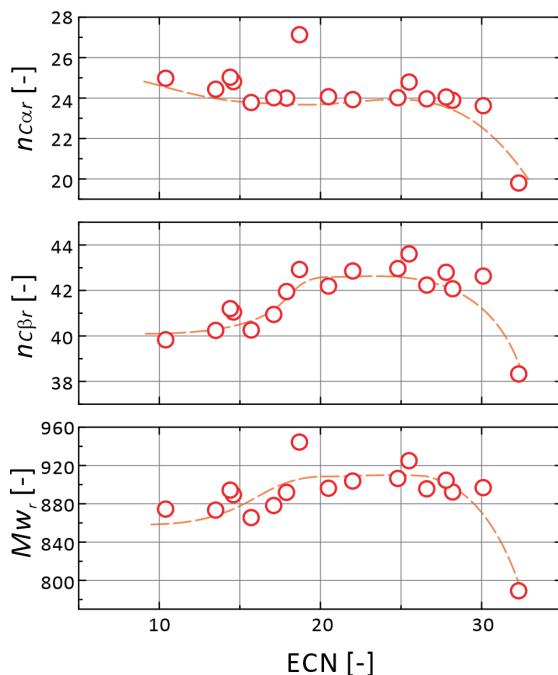


図7 ECNに対するカテゴリBの多環芳香族とアルキル基の炭素数と分子量

カテゴリBの多環芳香族、アルキル基に使われる炭素数 n_{Car} 、 $n_{C\beta}$ と分子量 M_{wr} の推定結果を図7に示す。ECNが20以下では、多環芳香族の炭素が多く、アルキル基の炭素が少なくなる傾向がみられた。これは、多環芳香族によって下がったセタン価をアルキル基で回復できていないことになり、カテゴリBのこの区間でのセタン価は小さくなる。ECNが32.3の結果を除いて、推定された炭素原子数から想定できる炭化水素はカテゴリAで考慮した中から組み合わせると、多環芳香族はベンゾペリレン ($C_{22}H_{12}$) やコロネン ($C_{24}H_{12}$) に、アルキル基としてn-アルカンのエイコサン ($C_{20}H_{42}$) が2つ、もしくはテトラデカン ($C_{14}H_{30}$) が3つ結合している構造をしていることになる。

4. まとめ

この船用燃料の低硫黄化に対応するため、燃料の着火性に着目し、基礎的な調査を行った。A重油とC重油では、着火性指標が異なるため二つのアプローチを採り、A重油では混合が増加されると想定された基材である分解軽油 (Light Cycle Oil: LCO) を対象にLCO混合によるセタン指数と実測の着火性の関係を、C重油では既知の炭化水素群へのモデル化手法を構築し、CCAIが等しい燃料の特徴を評価した。主な結果を以下に示す。

1. A重油を対象にして、その着火性指標であるセタン指数に対してLCOを燃料基材として使用することによる着火、燃焼への影響を調べ、以下の知見を得た。
 - (1) LCO混合によって、混合しない場合との着火遅れに差は現れず、着火遅れはセタン指数の低下にしたがって増加した。この結果は、着火遅れを短縮する手段として用いたパイロット噴射や雰囲気温度を変更しても変わらなかった。
 - (2) パイロット噴射による着火性向上効果は低温雰囲気 (800 K)、低着火性燃料の方が大きい。
2. 密度と動粘度から計算されるC重油に用いられる着火性指標であるCCAIと、着火性試験によって得られる推定セタン価 (ECN) の関係において、同一CCAIでECNが異なる燃料の成分構成を調べた。その方法として、実際の燃料を物性が既知の炭化水素群と未知の炭化水素の混合物にモデル化した上で、このモデル燃料の炭化水素の成分構成を最大エントロピ原理によって推定する手法を構築した。この手法を17種類の船用燃料に適用した結果、以下の知見を得た。

- (1) 同一 CCAI となる燃料を対象に実測値として密度, 動粘度, ECN を用いて, 各燃料の成分構成を推定した結果, 同一 CCAI でも炭化水素の成分構成が異なることが確認できた.
- (2) 同一 CCAI で ECN が高くなると, n-アルカン, i-アルカン (分枝数 1) とアルキルベンゼンが多く, i-アルカン (分枝数 3-7) が少なくなった.
- (3) この条件で, ECN に対して最も大きく変化したのは, i-アルカン (分枝数 3-7) であり, ECN が 10 から 32 になると, モル分率で約 0.4 から 0.1 まで低下した.
- (4) モデル燃料内で物性が未知の炭化水素は, 混合則を満たすことに加えて, 多環芳香族とアルキル基で構成された分子構造になると仮定した結果, 炭素原子数からベンゾペリレンやコロネンに, アルキル基として 2 つのエイコサン, または 3 つのテトラデカン相当が結合した構造になることが推定された.

謝 辞

3.1はENEOS株式会社との共同研究によって行われたものです. また, 3.2の一部はJSPS科研費18K04588の助成を受けたものです. 残渣油の実験結果は, 参考文献13)に掲載されたデータの一部を日本油化工業株式会社竹田様よりご提供いただきました. 関係各位に謝意を表します.

References

- 1) C. Takahashi, Impact of 0.5 % sulphur Cap on Fuel Oil Properties, Journal of the JIME 56-3 (2021), pp.391-396.
- 2) M. Takagi, et. al., Effect of Blending Light Cycle Oil with Marine Fuel on Ignition and Combustion Characteristics of Diesel Spray, Journal of the JIME 55-4 (2020), pp.513-521.
- 3) M. Takagi and S. Kawauchi., Estimation of Fuel Components for Ignitability Index of Marine Fuel - Estimation Method and Its Application to Multi-component Fuel (Residual Marine Fuel), Journal of the JIME 58-1 (2023), pp.117-124.
- 4) M. C. Ingham, et. al., Improved Predictive Equations for Cetane Number, SAE Paper No. 860250(1986), pp.1-14.
- 5) A. P. Zeelenberg, et. al., The ignition performance of fuel oils in marine diesel engines, CIMAC 1983 Paris, D13.2, pp.1455-1469.
- 6) M. Takagi and S. Kawauchi, Effects of fuel ignitability and interference between pilot and main injection on ignition and combustion characteristics of diesel spray, Trans. of the JSME, 85-876 (2019), pp.1-12.
- 7) P. Ghosh and S. B. Jaffe, Detailed Composition-Based Model for Predicting the Cetane Number of Diesel Fuels, Ind. Eng. Chem. Res., 45-1(2006), pp. 346-351.
- 8) J. Yanowitz, et. al., Compendium of Experimental Cetane Numbers, NREL Technical Report, NREL/TP-5400-67585 (2017), pp.15-36.
- 9) H. Inokuchi, et. al., The Density of the Poly cyclic Aromatic Compounds, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 32-1(1959), pp. 65-67.
- 10) R.C. Reid, et. al., The Properties of Gases and Liquids 3rd edition, McGraw - Hill (1985), pp.83.
- 11) R.C. Reid, et. al., The Properties of Gases and Liquids 3rd edition, McGraw - Hill (1985), pp.458-459.
- 12) M.Takagi, Evaluating Ignitability Index of Marine Fuel with Two-component Model Fuel, Journal of the JIME 56-5 (2021), pp.830-835.
- 13) A. Takeda, et. al., Analysis Result of Marine Residual Fuel Oil by Constant Volume Combustion Chamber Method (IP541), Journal of the JIME 44-4 (2009), pp.622-626.