

14 船用低硫黄燃料の着火性指標

高木 正英*

Ignitability Index of Low Sulfur Marine Fuel

by

TAKAGI Masahide

Abstract

The cetane index and the calculated carbon aromaticity index (CCAI) have been standardized as ignitability indices for distillate marine (DM) grade and residual marine (RM) grade fuel, respectively. The ignitability of a fuel is determined by the fuel's composition. The blending of marine fuels has been modified due to the regulation of sulfur content in fuels since 2020.

In this report, we present an overview of the two ignitability indices. We conducted a numerical analysis to accurately evaluate the evaporability of distillate fuel and the ignitability index of residual fuel. As a result, different evaporation properties were obtained for various fuels under the same cetane index. The improved CCAI, which is the volume averaged CCAI derived for each molecular structure of the fuel, showed a high correlation with the cetane number.

* 環境・動力系

原稿受付 令和3年5月17日

審査日 令和3年6月3日

1. はじめに

ディーゼル機関に用いる燃料における着火性指標は、一義的にセタン価 (CN : Certane Number) と呼ばれる指標で評価される。燃料が着火するまでの時間は、雰囲気温度、圧力、組成などの環境条件や、燃料噴射圧力、噴射率などの噴射条件によって変化する。そのため、実験装置、例えばエンジンの場合には、吸排気ポート、燃焼室及びピストン形状、シリンダ直径、ストローク長、燃料噴射弁の噴孔径、噴孔数、噴孔配置などの幾何的な諸元と、回転速度、壁面温度、吸気圧、温度などの実験条件をそろえておかないと統一的な計測、検討ができない。そこで、規格によって CFR (Cooperative Fuel Research Committee) エンジンと呼ばれるエンジン及び実験方法が決められ、所定の計測が実施されている。この時、基準として定義されたセタン価 100 の n-ヘキサデカンとセタン価 15 のヘプタメチルノナンの二成分混合燃料の着火性と試験燃料の着火性が等しくなる時、試験燃料のセタン価は両者の混合比から以下の式で定義される。

$$\begin{aligned} \text{セタン価} = & \text{ヘキサデカン} [\text{vol. \%}] \\ & + 0.15 \times \text{ヘプタメチルノナン} [\text{vol. \%}] \quad (1.1) \end{aligned}$$

ここで、基準二燃料の混合割合は体積比で表される。このセタン価を船用燃料に用いる場合には、CFR エンジン試験条件を満たすことができないことや、一定量の燃料確保が必要であること、簡便性を求められることなどから、代替の手法が提案された。その結果、船用液体燃料の規格である ISO8217 では、留出油にはセタン指数 (CI : Certane Index) が、残渣油には CCAI (Calculated Carbon Aromaticity Index) が記載され、これらが着火性指標として一般的に用いられている。

一方、船用燃料における 2020 年の燃料中硫黄分規制によって、硫黄分濃度は 3.50%以下から 0.50%以下になった。適合油と呼ばれるこの低硫黄燃料の作製には、硫黄分を低下させるために燃料を作製するための基材 (蒸留装置、反応・分解装置によって原油から分離された調合前の燃料材料) の種類、混合量を変えている。その結果、燃料性状は変わり、とりわけ残渣油の粘度は低下している。これは、総じて高粘度の燃料基材は硫黄を多く含有しており、例えばこれまでの残渣油にある程度の割合で混合されていた減圧残渣油 (VR : Vacuum Residue) などを調合できる割合が限定されたことを示している。従って、今回の硫黄分規制は、様々な低硫黄基材を使うことになり、作製方法の多様化を生じさせたとも考えることができる。これまでの船用燃料でも実測された着火遅れと CCAI には全体的な相関はあるがバラツキもあり、精度よく着火遅れを予測できていたとは言えなかった。ただ、各 CCAI 値での最低着火性能を押さえておけば良く、このバラツキが大きな問題にはならなかった。一般的には、硫黄分規制に伴って着火性が低下する要素は少ないが、着火性指標が適合油のような新たな燃料に対して正しい評価が行えるかはわかっていない。

そこでここでは、留出油、残渣油の規格になっているセタ

ン指数と CCAI の概説とこれまで実施してきた両者に関する検討内容について報告した上で、低硫黄化への対応として生じる成分変更と燃料の蒸発性、着火性との関係について考察する。

2. 着火性指標の意味

2.1 セタン指数

セタン指数はセタン価と相関のある指標で、約 1500 種類の燃料の結果から Ingham ら¹⁾によって求められた。セタン指数を求める式は、以下のように 4 つの変数を用いている。

$$\begin{aligned} \text{CI} = & 45.2 + 0.0892(T_{10} - 215) \\ & + (0.131 + 0.901B)(T_{50} - 260) \\ & + (0.0523 - 0.42B)(T_{90} - 310) \\ & + 0.00049\{(T_{10} - 215)^2 - (T_{90} - 310)^2\} \\ & + 107B + 60B^2 \quad (2.1) \end{aligned}$$

$$B = \exp\{-0.0035(D - 850)\} - 1 \quad (2.2)$$

T_{10} , T_{50} , T_{90} は燃料の 10, 50, 90 容量%留出温度[°C], D は 15°C の燃料密度[kg/m³]である。このセタン指数には ISO 4264:2018 に推奨範囲が示されており、4 変数とセタン指数がこの範囲にある場合、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。また、かつて JIS K 2204 に記載されていたセタン指数もあり、こちらも経験的に用いられている。これを旧セタン指数と呼ぶ。

$$\begin{aligned} \text{CI(Old)} \\ = & 0.49083 + 1.06577(X) - 0.0010552(X)^2 \quad (2.3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X = & 97.833(\log A)^2 + 2.2088B \log A + 0.01247B^2 - 423.5 \log A \\ & - 4.7808B + 419.59 \quad (2.4) \end{aligned}$$

$$A = (9/5) \times T_{50} + 32 \quad (2.5)$$

なお B は API 度で、燃料の比重から求められる指標である。ここで示した燃料物性以外にも、アニリン点、粘度などが様々に提案されている着火性の推定式内に用いられている。それぞれの物性はおおまかな特徴がある。留出温度 (平均沸点とも呼ばれる) や粘度は平均分子量、分子量分布を表し、密度やアニリン点は、アルカン、芳香族などの分子構造ごとの成分のバランスを示している。これらの一つの物性値だけで燃料成分、更に着火性を推定することは不可能であるので、セタン指数のように多変数による推算式が採用されている。

2.2 CCAI

CCAI は Zeelenberg²⁾が提案した着火性指標で、以下の二つの相関から求められている。

① 燃料の芳香族性 (Aromaticity) と燃料の動粘度と密度か

ら求められる指数との相関

② この指数と着火性の相関

これは、物理的には燃料の芳香族性と着火性を結び付け、実用的には計測項目に制約のある重油で計測可能な密度と動粘度から求められた指数を CCAI と呼び、燃料の着火性を簡易に予測、推定できるツールとしている。CCAI は以下の式で計算される。

$$CCAI = \rho_L - 81 - 141 \log_{10} [\log_{10} (\nu_L + 0.85)] - 483 \log_{10} \frac{T + 273}{323} \quad (2.6)$$

ρ_L は 15°Cでの密度[kg/m³]、 ν_L は動粘度[mm²/s]、 T は動粘度計測時の燃料温度[°C]である。ここで Aromaticity とは、燃料中の総炭素原子のうち、芳香族の環状構造を構成している炭素原子の割合を示しており、燃料中の芳香族成分の割合ではない。例えば二環の芳香族炭化水素であるメチルナフタレン (C₁₁H₁₀) のみの単成分燃料では、Aromaticity は 1.0 ではなく、二環の芳香族を構成する炭素数が 10、全炭素数 11 になるので、 $10/11 \approx 0.91$ になる。従って、Aromaticity は 0~1 の値を取るようになるが、Aromaticity が大きくなると CCAI も大きくなる。なお、Zeelenberg の論文で使用されている燃料は 19 種類、うち留出油と分類できるであろう燃料が 8 種類あり、CCAI は残渣油のみに使用できる指標ではないと推定できる。図-1 に残渣油 (RM)、留出油 (DM) の密度と CCAI の関係を示す。このデータは規制前の高硫黄燃料のものである。CCAI は燃料密度を動粘度で補正していると言え、動粘度が 1mm²/s の場合には、CCAI と密度の値はほぼ一致し、動粘度が 500mm²/s になると CCAI は密度から 140 程度小さい値になる。留出油と残渣油を比較すると留出油は動粘度が小さいため、同一密度ならば CCAI は大きくなる。つまり、Aromaticity が高くなる。直鎖の飽和炭化水素と芳香族炭化水素では、一般的には鎖状の炭素原子数が増えていけば動粘度は大きくなっていく。これから類推すると、同一密度の留出

油と残渣油では、留出油は平均分子量が小さい上に、芳香族の環状構造を構成する炭素数が相対的に多く、残渣油は平均分子量が大きい上に、芳香族炭素数が相対的に少ないことになる。この時、飽和炭化水素の炭素原子数と、芳香族に付属する官能基の鎖状炭素原子数のどちらが増加しているのかはこれだけでは判別できない。

式 (2.6) は Aromaticity を物性値から計算していることになるが、Aromaticity が既知の場合、密度、もしくは動粘度の推算式とみることもできる。ここで、Souders³⁾によって求められた液体粘度の推算式を式 (2.6) の形に合わせて示す。

$$k \frac{M}{I} = \rho_L \times 10^{-3} - \frac{M}{I} \log_{10} [\log_{10} (\mu_L \times 10^4)] \quad (2.7)$$

μ_L は粘性係数[Pa·s]、 M は分子量、 I は原子・構造定数、 k は定数 2.9 である。 I は液体の原子と分子構造のそれぞれに与えられている固有の値を加算することで求められる。この値は原著論文³⁾に記載されている。図-2 に芳香族性と M/I の関係を示す。図に示したアルカンはノナン、トリデカン、オクタデカン、芳香族はエチルベンゼン、ヘプチルベンゼン、1-メチルナフタレン、ドデシルベンゼンであり、二成分燃料はこれらを混合、混合比を変更したものである。アルカンは Aromaticity が 0 であり、 M/I も約 0.25 で一定になる。Souders によって定義された定数 M/I と Aromaticity には相関がある。これから、前述の Zeelenberg の実験に使用された燃料からだけでなく、CCAI を物性推算法と捉えるならば、残渣油のみならず、留出油、単成分、多成分の混合燃料にも適用できることになる。つまり、低硫黄化された適合油にも対応できる。但しこれは、Aromaticity と、密度と動粘度から求められる CCAI が、幅広い燃料で相関があることを検証しているに過ぎず、着火性と CCAI の関係について検証できていることにはならない。この関係についての検討内容は 3 章に記す。

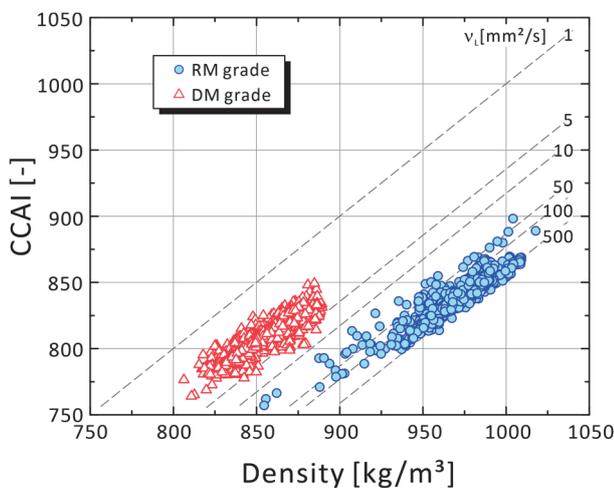


図-1 留出油、残渣油の密度、動粘度と CCAI の関係

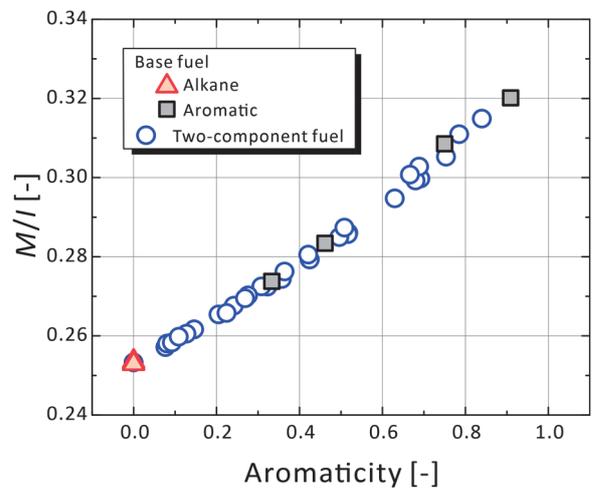


図-2 単一、二成分系燃料の芳香族性と M/I の関係

3. 解析結果

3.1 セタン指数と蒸発性の関係⁴⁾

2.1 に示したように、セタン指数には燃料の蒸留特性と密度が用いられている。ここでは実際の燃料を基準に蒸留特性と密度を独立に変更することによって、セタン指数との関係を評価することを試みた。

蒸発の評価には、対象燃料の物性が必要になるが、船用燃料のような多種多様な炭化水素の混合物である上に、成分、混合比が不明である場合、それらを疑似的にある炭化水素の混合物にモデル化する必要がある。ここでは、蒸留曲線と液体密度から、各時間で蒸発する燃料の分子量を推定するモデルを提案した。蒸発時にその分子量に相当する成分の割合は、液体クロマトグラフィ(HPLC)による炭化水素成分タイプ分類の結果に従った。モデルの詳細と検証については参考文献⁴⁾を参照されたい。計算は、高温高圧場(温度785K, 圧力4.3MPa)での直径500 μ mの単一液滴とし、液滴の質量変化、温度変化、蒸発による周囲気体の質量変化と温度変化を求めた。蒸発の評価には、液滴初期径で正規化された図-3に示した蒸発曲線から得られた95%液滴寿命 τ_{95}/d_0^2 と蒸発速度定数 ke を用いた。液滴寿命は液滴体積が初期液滴体積の5%、 $(d/d_0)^2=0.136$ になった時間、蒸発速度定数は $(d/d_0)^2$ が0.5から0.15の間を直線で結んだ時の勾配の絶対値と定義した。なお、蒸発初期に液滴温度上昇に伴う密度低下によって、体積膨張する期間を初期加熱期間と称す。

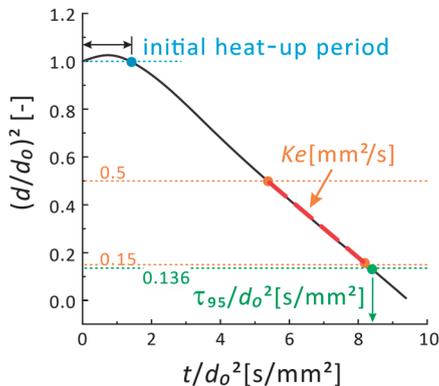


図-3 蒸発特性の定義

図-4に蒸留曲線を固定し、密度のみを変更した場合の密度(ρ_L)と蒸発速度定数(ke)、液滴寿命(τ_{95}/d_0^2)の関係を示す。横軸には新旧セタン指数も併せて示している。基準となる燃料はセタン指数35(旧セタン指数30)の実際の燃料とした。この燃料の蒸留曲線は、図-5にCase0として示す。密度の変更は、蒸留曲線をCase0に固定し燃料成分タイプの飽和分、一環芳香族、二環・三環芳香族の三成分の割合を変更することによって行った。但し、二環・三環芳香族の割合は0~50%としている。今回提案しているモデルでは、蒸留曲線と分子量を関連付けているが、同一分子量でも飽和分と芳香族では密度は異なる。ここでは、その特性を利用して、密度を変更するために、燃料成分タイプの割合をパラメータとし

た。図内a-dは代表的な成分割合時の結果である。密度が860kg/m³以上、セタン指数が40以下になると様々な成分、混合比で燃料を作製できることになり、その時の燃料は、それに合わせてb(一環芳香族100%)、c(飽和分と二・三環芳香族が50%ずつ)のように同じセタン指数でも蒸発特性が異なる燃料になる。このように船用留出油では様々な手法でも燃料を作製できることが予測されたので、次に蒸留曲線の変更した時の影響について検討した。

蒸留曲線は図-5に示すように2つの方法を用いて変更した。Case1では、50%留出温度を維持した上で、その前後の留出温度を変更、Case2では留出温度全体を平行移動した。Case1は8条件、Case2は10条件の蒸留曲線をパラメータとした。Case1の各条件での留出温度は $T_{x,new}=T_x \pm \alpha(T_x - T_{50})$ のように、Case0でのx%留出温度 T_x と50%留出温度の差を定数倍($\alpha=0.25, 0.5, 0.75, 1.0$)し、Case0での温度に加えた。一方、Case2ではCase0から10 $^{\circ}$ Cずつ温度を変更し、最大 $\pm 50^{\circ}$ C移動した。留出温度の変更に伴う密度変化は、燃料中の飽和分と一環芳香族分の割合を変更することで一定になるように補正した。

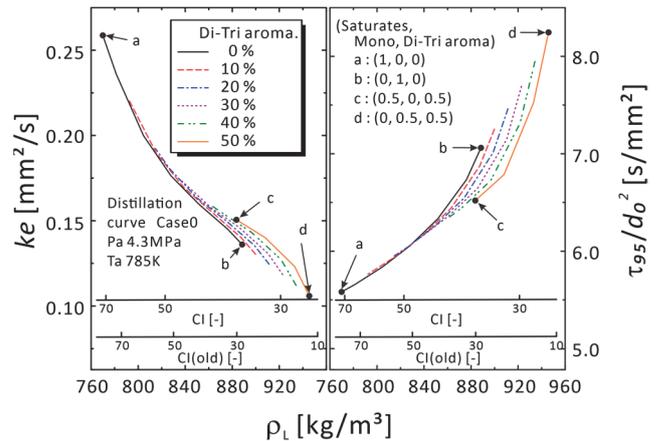


図-4 密度変更時の蒸発特性値

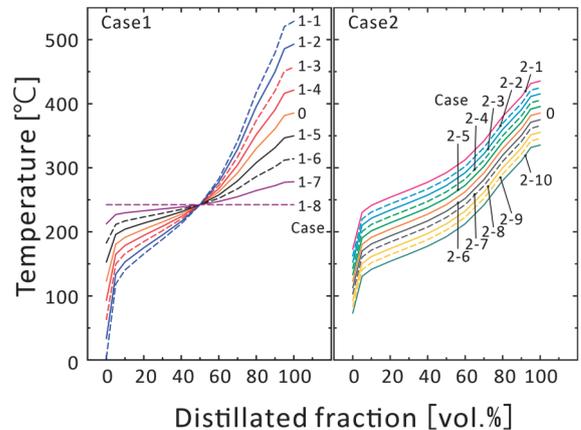


図-5 計算に用いたモデル蒸留曲線

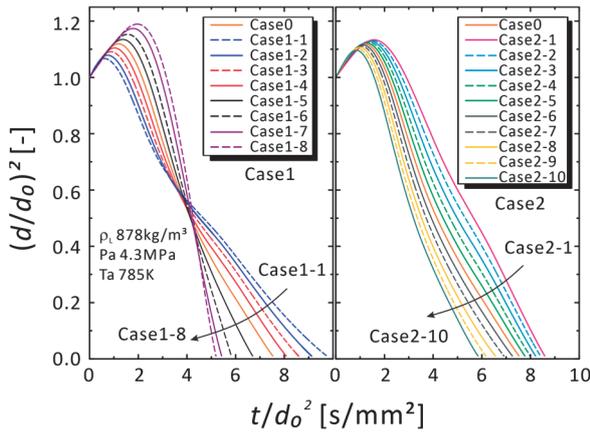


図-6 モデル蒸留曲線の蒸発曲線への影響

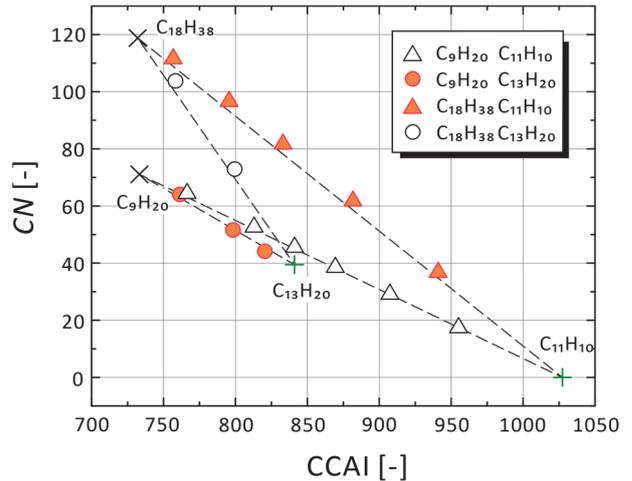


図-8 混合燃料による CCAI とセタン値の関係

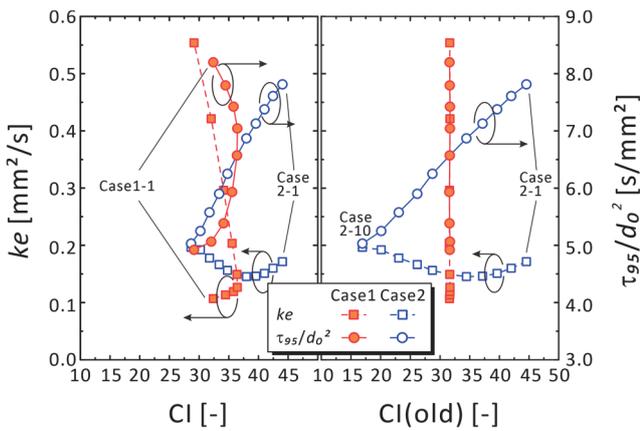


図-7 セタン指数と蒸発特性の関係

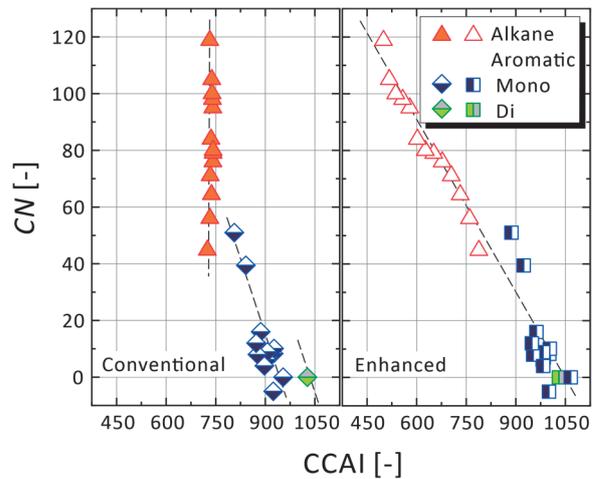


図-9 単成分燃料の現状, 修正 CCAI とセタン値の関係

図-6 にモデル蒸留曲線による蒸発曲線の結果を、図-7 に新旧セタン指数と蒸発速度定数、液滴寿命の関係を示す。Case1, 2とも蒸留曲線と蒸発曲線には相関があり、留出温度が高くなると蒸発は遅れる。また初留温度が高いと、初期加熱期間が長期化する。本モデルでは留出温度と分子量に関連があるため、Case1-8の一定分子量からCase1-1に向かって、燃料中に含まれる分子量の幅が広がることで液滴寿命は長くなる。Case2ではCase2-10から2-1になると留出温度は上昇、分子量は全体的に大きくなる。セタン指数の増加に対して、液滴寿命は長くなるが、一般的に分子量が大きければ着火性が向上することから、実際の着火性能も向上することがわかる。Case2での液滴寿命の変化は初期加熱期間の違いであり、蒸発速度定数は蒸留曲線の勾配で決まるためほぼ変わらない。Case1, 2のように異なる特徴の蒸留特性では、両条件に当てはまるセタン指数と蒸発速度定数、液滴寿命との単純な相関関係は見当たらなかった。しかし、密度変更時に得られた結果と同じく、低硫黄化による燃料成分変更で、Case1のような蒸留曲線によって様々な蒸発特性を持つ同一セタン指数の燃料を作製することができることが推定された。

3. 2 CCAI と着火性の関係

次に、残渣油規格の着火性指標である CCAI と着火性の関

係について調べた。着火性はセタン値で表している。ここでは 2.2 に示したアルカンと芳香族の二成分系混合燃料を対象にしている。図-8 はノナン (C₉H₂₀)、オクタデカン (C₁₈H₃₈) とメチルナフタレン (C₁₁H₁₀)、ヘプチルベンゼン (C₁₃H₂₀) の混合比を変更した時の CCAI とセタン値の関係を示す。なお、これらの燃料の混合については、着火性試験装置 (FCA: Fuel Combustion Analyzer) によって、燃料の加成性が成立することを確認している⁹⁾。混合比を変更した時の CCAI-セタン値の線形関係は、それぞれの組み合わせごとに成立している。また、同一 CCAI でもセタン値が異なっていることがわかる。これらの結果は、船用燃料で得られている結果^{6),7)}と同じであり、今回の二成分系燃料でも CCAI とセタン値の関係において、船用燃料の特徴を得ることができていることがわかる。また、同一 CCAI でも様々な成分の燃料が作製できることを示している。

図-9 に単成分燃料の CCAI とセタン値の関係を示す。左図において、アルカンは CCAI が一定になり、セタン値の変化を CCAI で表せないこと、一環芳香族と二環芳香族を同一直線上に表せていないことがわかる。そこで、低硫黄化による

成分変更を幅広く捉え、これらの成分ごとに異なる特性を同一直線状に表すことを試みる。船用燃料に含まれている燃料成分として、アルカン、芳香族ごとに CCAI を修正、変更する。右図に修正した結果を示すが、単成分燃料では、CCAI-セタン価の線形関係を得られることができた。アルカンと芳香族の修正した CCAI 式を以下に示す。

アルカン

$$CCAI_s = 2.768\rho_L - 1861 - 807.6\log_{10}[\log_{10}(\nu_L + 0.85)] \quad (3.1)$$

芳香族

$$CCAI_a = \rho_L - 81\{1 - 2.486\exp(-0.1603\alpha)\} - 141\log_{10}[\log_{10}(\nu_L + 0.85)] \quad (3.2)$$

α は芳香族の環状構造に使われる炭素原子数である。

二成分系燃料の CCAI は、式 (3.1)、(3.2) を体積平均する。以下に式を示す。

$$CCAI_I = V_{f_s}CCAI_s + V_{f_a}CCAI_a \quad (3.3)$$

V_{f_s} , V_{f_a} はアルカン、芳香族の体積分率である。図-10 に二成分系燃料の CCAI とセタン価の関係を示す。元の式 (2.6) での R2 値 (決定係数) は 0.705, 修正した式 (3.3) では 0.958 となり、二成分系燃料でも図-9 右側の単成分燃料で求めた線形関係を維持できていることがわかった。成分、混合比が既知である場合には、アルカン、芳香族のそれぞれに値を求めることで CCAI とセタン価の高い相関性を得ることができた。しかし、実際の燃料では成分、混合比は不明であるため、今後、この手法を適用するための成分、混合比の推定算出法などが課題になる。

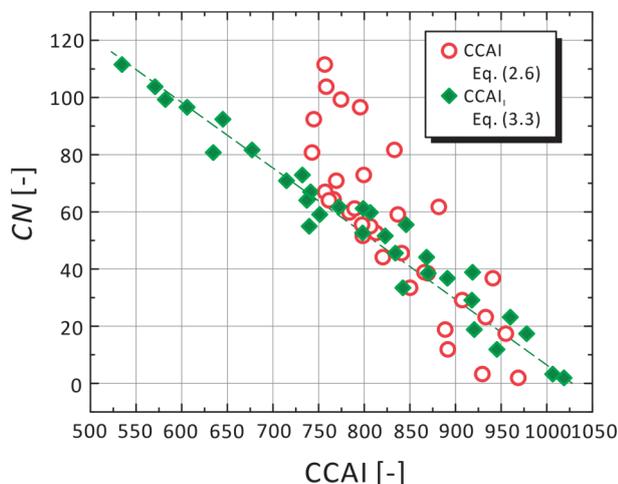


図-10 二成分系燃料の CCAI とセタン価の関係

4. まとめ

留出油、残渣油の着火性規格になっているセタン指数と CCAI の概説とこれまで実施してきた両者に関する検討内容について報告した。モデル燃料による検討から、同一セタン指数でも異なる蒸発性を持つ燃料があること、CCAI は燃料成分ごとに CCAI を修正することでより高精度になることを示した。

低硫黄化に伴い、様々な成分の燃料が作製できるようになったことから、成分の変更に対して、実燃料に適用できるより精度の高い着火性指標の構築を目指し、引き続き検討していく。

謝辞

本研究は、3.1のセタン指数と蒸発性の検討については(株)ENEOS、北海道大学との共同研究により実施しました。3.2の CCAI の検討については JSPS 科研費 18K04588 の助成を受けたものです。関係各位に深く感謝申し上げます。

References

- 1) M.C. Ingham, et. al., Improved Predictive Equations for Cetane Number, SAE paper No. 860250(1986), pp. 1-14.
- 2) A. P. Zeelenberg, et. al., The ignition performance of fuel oils in marine diesel engines, CIMAC 1983 Paris, D13.2, pp. 1455-1469.
- 3) M. Souders, Jr., Viscosity and Chemical Constitution, J. Am. Chem. Soc., Vol.60 (1938), pp.154-158.
- 4) M. Takagi, et. al., Numerical Analysis on Influence of Cetane Index and Evaporation Characteristics of Multi-component Fuels using a Droplet Evaporation Model, Trans. of JSAE, 51-6(2020), pp.1019-1024.
- 5) M. Takagi, Evaluation of Ignitability Index of Marine Fuel with Two-component Model Fuel, Journal of the JIME, (in press).
- 6) 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.
- 7) Y. Mitsui, Evaluation of bunker fuel oil, ENEOS Technical Review, 55-3(2013.10), pp.99-102.