

灯油性状がデポジット堆積に及ぼす影響*

(灯芯燃焼における灯芯へのデポジット堆積)

林田和宏^{*1}, 土師勝彦^{*2}
石谷博美^{*1}, 新井雅隆^{*3}

Effect of Fuel Properties of Kerosene on Deposit Accumulation (Deposit Accumulation on Wick during Wick Combustion)

Kazuhiro HAYASHIDA^{*4}, Katsuhiko HAJI,
Hiromi ISHITANI and Masataka ARAI

^{*4} Department of Mechanical Engineering, Kitami Institute of Technology,
165 Koen-cho, Kitami-shi, Hokkaido, 090-8507 Japan

Effect of fuel properties of kerosene on deposit accumulation was studied experimentally. Five types of kerosene, which distillation and composition properties were different, were used as the test fuel. Deposit accumulation processes were investigated by using wick combustion burner. Deposit accumulation rate was estimated from the mass of deposit which accumulated on wick and the fuel consumption. As the results, it was confirmed that the deposit accumulation rate increased with the content of aromatic hydrocarbons and naphtho benzenes. Main component of the deposit was heavy hydrocarbons formed by thermal decomposition and polycondensation of the fuel within the wick. To estimate the effect of peroxide on deposit accumulation, test fuels which contain peroxide generated by sun exposure were used. The peroxide-containing fuels significantly increased the deposit mass than normal fuels.

Key Words: Liquid Fuel, Diffusion Combustion, Combustion Products, Kerosene, Deposit

1. 緒 言

家庭用暖房機器や給湯器などの民生用燃焼機器は、室内あるいは家屋のすぐ外に燃焼ガスが排気されるため、排気ガスは高いレベルのクリーン度が要求される。しかしながら、民生用燃焼機器は小型で可搬性を有するものが多く、後処理装置等の設置が困難であるため、燃焼性の改善により排気ガスのクリーン化を図る必要がある。

燃焼性を改善する有効な手段として、排気ガスがクリーンになるように燃料組成を設計する方法が考えられる。今後の原油産地の多様化や硫黄フリー燃料、合成燃料を始めとする新燃料^{1,2)}など、燃料油の多様化に対応しつつ灯油の品質設計を行うためには、燃料性状

と実用性能に関する基礎的な知見が必要不可欠である。そのため、著者らは既報³⁾において燃料性状が灯油の拡散燃焼性に及ぼす影響について調べている。

石油燃焼機器を長期間使用すると、高温に曝される燃料供給部や蒸発部にはデポジットが堆積する。デポジットが過度に堆積すると、燃焼機器に出力低下や排気ガス性状の悪化等の不具合が生じることが知られている。デポジットは大きく分けてすす状とタール状の二種類に分類することができ、すす状のデポジットは燃焼により生じるすす粒子が付着、堆積すると考えられる。一方、タール状のデポジットについては、燃料の一部が蒸発前に熱分解し、重縮合反応によってタール状に変質することで生じるものと考えられる。したがって、タール状デポジットの堆積特性は燃料性状が大きく影響するものと推測されるが、その詳細についてはほとんど調べられていないのが現状である。

そこで本研究では、燃料性状の異なる複数の灯油を試験燃料に用い、灯芯燃焼において灯芯に堆積するデポジットより燃料性状がデポジット堆積に及ぼす影響について調べた。また、酸化劣化により有機過酸化物が生成された灯油を使用し、有機過酸化物がデポジット堆積に及ぼす影響についても検討を行った。

* 原稿受付 2009年5月11日。

^{*1} 正員, 北見工業大学工学部(☎090-8507 北見市公園町165)。

^{*2} (財)石油産業活性化センター石油基盤技術研究所[現: 新日本石油(株)研究開発本部中央技術研究所(☎231-0815 横浜市中区千鳥町8)]。

^{*3} 正員, フェロー, 群馬大学大学院工学研究科(☎376-8515 桐生市天神町1-5-1)。

E-mail: hayashka@mail.kitami-it.ac.jp

Table 1 Physical properties of test fuels

Test item		Test method	A	B	C	D	E
Density (15°C) [g/cm ³]		JIS K2249	0.7910	0.7895	0.7884	0.7980	0.7547
Distillation characteristics	Initial boiling point [°C]	JIS K2254	153.5	147.0	146.5	145.5	156.0
	5 vol% [°C]		166.0	161.0	161.5	158.0	164.5
	10 vol% [°C]		167.5	165.5	165.0	160.5	165.5
	20 vol% [°C]		174.5	172.5	171.5	167.0	168.5
	30 vol% [°C]		181.0	179.5	178.0	174.0	172.5
	40 vol% [°C]		187.5	187.0	184.5	182.0	177.5
	50 vol% [°C]		194.5	194.5	192.0	191.5	182.5
	60 vol% [°C]		202.5	204.0	201.0	201.5	190.5
	70 vol% [°C]		212.0	214.0	210.5	211.5	201.0
	80 vol% [°C]		223.0	227.0	225.5	223.0	215.0
	90 vol% [°C]		236.0	244.5	239.0	238.5	232.5
	95 vol% [°C]		246.0	259.5	254.0	249.0	242.0
	97 vol% [°C]		252.0	270.5	264.0	256.0	246.5
	End point [°C]		256.0	276.5	270.0	259.5	246.5
Percent recovery [vol%]	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5		
Percent residue [vol%]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
Percent loss [vol%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
Kinematic viscosity (30°C) [mm ² /s]		JIS K2283	1.347	1.365	1.335	1.373	1.334
Net calorific value [J/g]		JIS K2279	43380	43430	43440	43390	44100
Smoke point [mm]		JIS K2537	23.0	24.0	24.0	26.0	>50
Freezing point [°C]		JIS K2276	-48.5	-45.5	-49.0	-68.0	-66.0
Flash point [°C]		JIS K2265	45.0	43.5	44.0	39.5	46.0
Elemental analysis	Sulfur [mass ppm]	JIS K2541	8	4	2	<1	<1
	Nitrogen [mass ppm]	JIS K2609	<1	<1	<1	<1	<1
	Carbon [mass%]	JPI Method	85.8	85.9	85.6	85.8	84.6
	Hydrogen [mass%]	JPI Method	14.0	14.1	14.1	14.2	15.4
CH ratio		—	0.51437	0.51132	0.50953	0.50713	0.46107

2. 試験燃料および実験装置

2.1 試験燃料 試験燃料は性状の異なる5種類の灯油である。表1に試験燃料の物理的性質を示す。Eについては蒸留の終点が246.5°Cと比較的低く、密度も0.7547g/cm³と他の燃料に比べ低いものである。また、煙点が>50mmとすすが生成されにくく、他の燃料とは大きく異なる性質を有している。表1に示した各留出体積における留出温度を図1に示す。Eの留出温度は全体的に低く、最も軽質な燃料であるといえる。

試験燃料の組成分析結果を表2に示す。Eは飽和炭化水素類が100vol%であり、パラフィン系とナフテン系炭化水素のみで構成されていることが分かる。その他の燃料には7.6~19.5vol%の範囲内で芳香族類が含まれている。Aについては微量(0.1vol%)の不飽和炭化水素類が検出されているが、測定誤差の範囲内であり、他の燃料と同様に不飽和炭化水素がほとんど含まれていない可能性もある。芳香族類の大部分は単環芳香族であり、二環芳香族は微量であった。表には、炭化水素化合物の中でも比較的安定性の低いナフテノベ

ンゼン類の含有量、および同様に安定性の低いオレフィン類、ジエン、有機過酸化物の指標である臭素価、ジエン価、過酸化価⁴⁾も合わせて示した。ナフテン環と芳香族環からなるナフテノベンゼン類については、Aが5.4vol%と最も多く、Eには全く含まれていない。

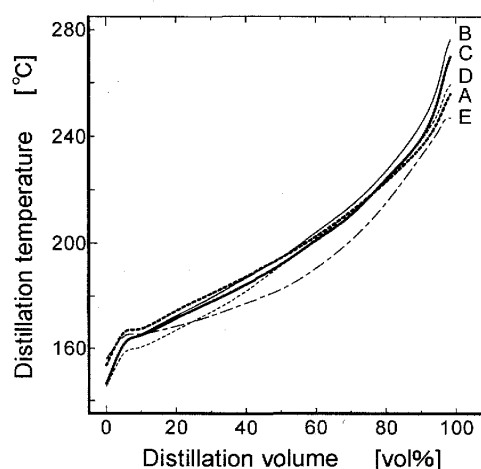


Fig. 1 Distillation characteristics of test fuels

臭素価は、最も多いDが28.8mgBr₂/100gであり、最も少ないEは4.4mgBr₂/100gであった。ジエン価は、Dが0.05gl₂/100g、Eが0.01gl₂/100gで、その他の燃料からは検出されていない。また、いずれの燃料も過酸化物価は0であり、有機過酸化物が存在しないことが確認されている。

Table 2 Composition of test fuels

Component	A	B	C	D	E
Aromatic HC [vol%]	19.5	17.2	16.9	7.6	0.0
Unsaturated HC [vol%]	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Saturated HC [vol%]	80.4	82.8	83.1	92.4	100.0
1-aromatics [vol%]	19.1	17.0	16.7	7.5	0.0
2-aromatics [vol%]	0.4	0.2	0.2	0.1	0.0
3 ⁺ -aromatics [vol%]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1-naphtheno benzenes [vol%]	5.0	4.8	4.2	2.5	0.0
2-naphtheno benzenes [vol%]	0.4	0.5	0.3	0.0	0.0
3 ⁺ -naphtheno benzenes [vol%]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Bromine number [mgBr ₂ /100g]	9.4	9.0	10.1	28.8	4.4
Diene value [gl ₂ /100g]	0.00	0.00	0.00	0.05	0.01
Peroxide number [mg/kg]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

2・2 灯芯燃焼器 灯芯火炎を形成するために、小さな容器（プール）に燃料を満たし、プール内に灯芯を設置した灯芯燃焼器を使用した。図2に燃焼器の概略を示す。タンク内の燃料は、タンク下のフロート部を介してプールに供給される。フロートの働きにより、燃焼によって消費される燃料を補うように一定量の燃料がプールに供給されるため、定常火炎を形成することができる。燃焼器全体が電子天秤に載っており、燃焼による燃料の減少量を電子天秤で測定することにより燃料消費量を求めることができる。プールの材質はアルミニウムで、燃料はプールの底面より供給されるようになっている。プールは外径20mm、内径16mm、深さ6mmの円筒形で、プール中央に銅の焼結金属（空隙率39%）からなる灯芯を設置した。灯芯の形状は直

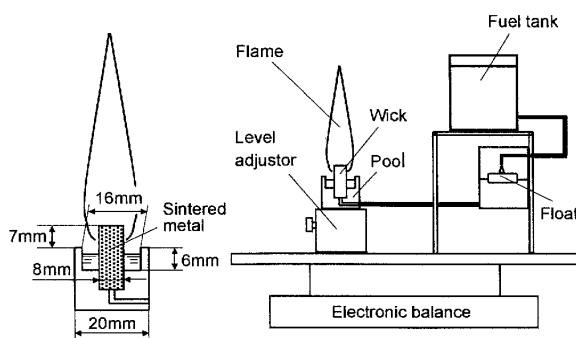


Fig. 2 Schematic of wick combustion burner

径8mm、長さ18mm、肉厚2mmの円筒の片側に、直径8mm、肉厚2mmの底が付いた円筒底付形である。この灯芯を、底面を上にしてプールより7mm突き出るように設置した。この時のプール液面から灯芯先端までの距離は10mmである。

3. 実験結果および考察

3・1 燃料性状とデポジット 灯芯火炎では、燃料の燃焼に伴い灯芯上部にタール状のデポジットが付着、堆積する。デポジットは燃料の熱分解やそれに続く重縮合反応により生成するものと考えられる。そこで、燃料性状がタール状デポジット堆積に及ぼす影響を調べるため、試験燃料を長時間燃焼させて灯芯に堆積するデポジット質量を求めた。なお、デポジットの質量はデポジットが堆積した灯芯の質量からデポジットが付着していない使用前の灯芯質量を差し引くことで求めている。デポジットが堆積した灯芯質量を求める際に、灯芯内に燃料が残っていると正確なデポジット質量を得ることができない。残った燃料を除去するために、火炎が形成されている状態で灯芯を引き上げてプールから分離させ、灯芯内に残った燃料が尽きて灯芯周りに形成される火炎が自然に消えるまで燃焼を継続させた。このようにして得られたデポジットがタール状デポジットであることを目視により確認しているが、わずかな火炎の揺らぎの影響で、火炎内で生成したすす粒子が灯芯に若干付着している可能性も考えられる。

図3にデポジット質量の時間変化を示す。各時間のデポジット質量は、一度燃焼を止めてデポジット質量を計量した後に、同一の灯芯を用いて燃焼を再開し得られたものである。Eを除いて、いずれの燃料もデポジットは燃焼開始後ある時間を境に増加率が低くなっ

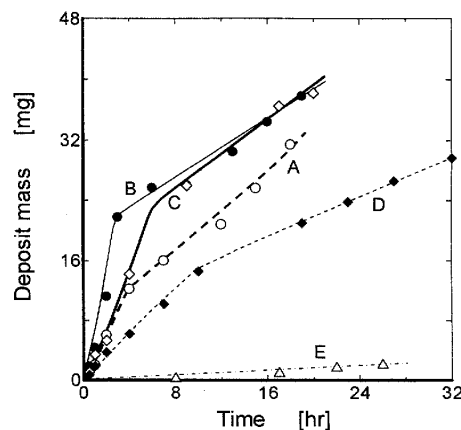


Fig. 3 Temporal change of deposit mass

ている。これは、燃焼初期は灯芯内部の焼結金属間の空隙に速やかにデポジットが堆積するものの、空隙への堆積が飽和してくると、その後は灯芯表面にデポジットが堆積し、灯芯外側に向かってデポジットが表面成長するためと考えられる。なお、燃焼初期のデポジット増加率は、使用する灯芯の個体差により若干の変化があるものの、表面成長期の増加率については再現性が認められている。デポジット増加率の極めて低い E については、今回の燃焼時間では表面成長期に入らなほどデポジットが堆積していないものと思われる。

燃焼初期の増加率は灯芯の個体差の影響を受けるため、デポジットの表面堆積に注目し、燃料消費量に対するデポジット質量の変化を各燃料について測定した。その結果を図 4 に示す。なお、表面成長期が確認されなかった E については、計測を行った範囲内のデータを使用している。図中の直線は最小二乗法による近似直線であり、百分率で示される数字は近似直線の傾き

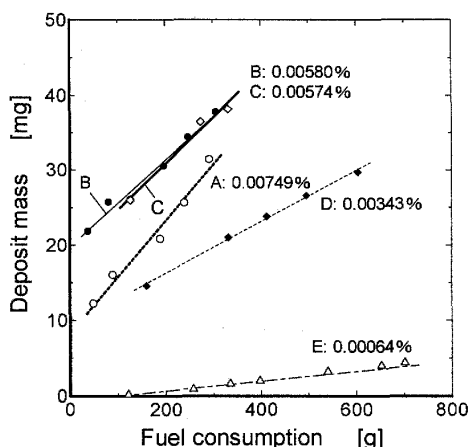


Fig. 4 Relation between fuel consumption and deposit mass

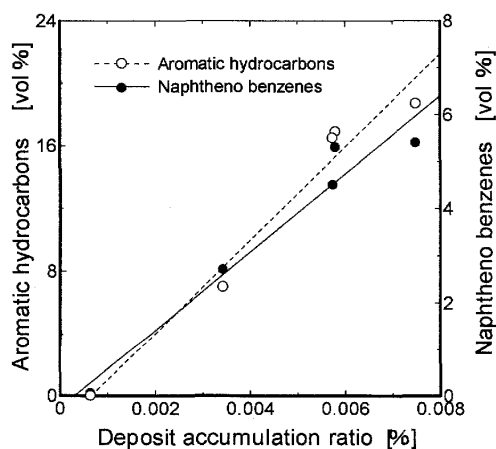


Fig. 5 Relation between aromatic hydrocarbons, naphtho benzenes and deposit accumulation ratio

より求めたデポジット堆積率で、消費された燃料がデポジットに転化し、灯芯に堆積した割合を表している。いずれの燃料も、燃料消費量に比例するようにデポジット質量が増加していることが分かる。デポジット堆積率は A が最も高く、燃料の 0.00749% がデポジットに転化したものと考えられる。次いで、B と C が同程度の堆積率であり、E については堆積率が極めて低かった。各燃料のデポジット堆積率と表 2 の組成分析結果を見比べると、デポジット堆積率の高い A には芳香族類とナフテノベンゼン類が多く含まれており、堆積率の低い E には芳香族類とナフテノベンゼン類がまったく含まれていないことが分かる。なお、堆積率と臭素価、ジエン価の間には相関は見受けられなかった。E のデポジット堆積率が顕著に低い理由として、安定性の低い成分の含有量が極めて少ないこと、本研究での灯芯内部温度のレベルでは飽和炭化水素類の熱分解が生じにくかったこと、さらには熱分解生成物が環化、重縮合してデポジット形成に至るまでには時間がかかること、などによるものと考えられる。

図 5 はデポジット堆積率と燃料中の芳香族類、ナフテノベンゼン類の含有量の関係についてまとめたものである。デポジット堆積率は芳香族類とナフテノベンゼン類の含有量が多いほど増加する傾向が見られ、デポジット堆積率と芳香族類、ナフテノベンゼン類の間には強い相関があることが確認できる。ナフテノベンゼン類は芳香族類の一種であるため、芳香族類が多い燃料ほどナフテノベンゼン類も多く含まれる傾向があると推測される。ナフテノベンゼン類は他の炭化水素よりも比較的低い温度で熱分解を起こす性質を有するため、燃料がプールより灯芯上部へと吸い上げられる過程において受ける熱履歴により熱分解とそれに続く重縮合反応が生じ、デポジットに転化すると考えられる。一方、芳香族類に関しては熱安定性が高く熱分解が生じにくいため、熱分解を経ずに大きな分子へと成長してデポジットに転化するものと考えられる。また、芳香族類が多く含まれる燃料ほどすす生成量が多くなる傾向があることから³⁾、芳香族類が多い燃料ほど灯芯へのすすの付着が多く、これが図の結果に影響している可能性も考えられる。デポジットには芳香族類やナフテノベンゼン類以外の成分を起源とするものも存在するが、芳香族類とナフテノベンゼン類の含まれない E のデポジット堆積率は極めて低く、また臭素価やジエン価と堆積率との相関性は低いことから、図 5 の結果はデポジットの大半は芳香族類とナフテノベンゼン類由来であることを示唆するものと考えられる。

3・2 デポジット分析 図4の実験で灯芯に堆積したデポジットをジエチルエーテルおよびクロロホルム溶剤により抽出, その後溶剤を留去, 乾燥させて回収し, 示差熱・熱重量同時測定装置 (TG-DTA) (TA Instruments, SDT2960) により分析を行った. TG-DTA による分析条件は以下の通りである.

- (1) 室温にて5分間保持した後, 250°Cに昇温 (測定雰囲気: N₂, 100mL/min)
- (2) 250°Cで10分間保持した後, 550°Cに昇温 (測定雰囲気: N₂, 100mL/min)
- (3) 550°Cの状態でN₂からAir (100mL/min) に切り替えて20分間保持

[昇温速度: 50°C/min]

各段階におけるデポジットの減量率を表3に示す. 炭化水素化合物の沸点との関係から考えると, 窒素雰囲気下における室温から250°Cまでの減量分は主として灯油留分, 250°Cから550°Cまでの減量分は灯油の重質分や潤滑油留分に相当する軽度の重縮合物, 550°Cで窒素から空気に切り替えた後の燃焼による減量分は高重縮合物, 残渣については炭化の進んだデポジットや硬質のすす粒子等と考えられる.

表3より, デポジットの大半は高重縮合物であり, 灯芯内部での重縮合反応により生成された化合物がデポジットの主であると考えられる. 芳香族類とナフテノベンゼン類を多く含むA, B, Cは残渣の割合が他の二つの燃料と比べて高くなっているが, これは灯芯表面で火炎に曝されて炭化の進んだデポジット, あるいは灯芯に付着したすす粒子が比較的多かったためと考えられる. また表1に示されるように, これらの燃料には硫黄分が含まれているため, 硫黄化合物も少なからず存在するものと考えられる. これらに対してEには残渣が見られず, また250°C~550°Cの減量率が比較的高くなっている. このことは, 前述したようにデポジット生成速度が非常に遅いことを示唆するものと思われる. 臭素価やジエン価の高いDは高重縮合物分が比較的高い値を示しているが, これはデポジットの成分と考えられるオレフィン類やジエン由来のタール状のデポジット⁹⁾による寄与が, 他の燃料よりも比較的高かったことによるものと推測される.

Table 3 Result of TG-DTA analysis

Weight reduction	A	B	C	D	E
Room temp. ~250°C (N ₂) [wt%]	15.0	12.5	12.5	15.1	14.2
250~550°C (N ₂) [wt%]	22.2	23.2	18.0	21.4	26.4
550°C (air) [wt%]	49.5	51.1	61.4	62.8	60.0
Residue [wt%]	13.4	13.2	8.1	0.8	0.0

3・3 有機過酸化物とデポジット 燃料の酸化劣化により生成される有機過酸化物は, 分子中に比較的結合力の弱い-O-O-結合を有しており, 熱分解を起こしやすい性質を有する. 有機過酸化物がデポジット堆積に及ぼす影響を見積もるため, 強制的に過酸化物を生成させた燃料を用いてデポジット堆積量の変化を調べた. 過酸化物は, 試験燃料を白色ポリタンクに入れて屋外に静置し, 日光曝露させることにより生成させた. なお, 日光曝露後の燃料についても表1と同様の性状を求めたが, 若干の芳香族類の減少 (最大で0.8vol%) が認められたものの, その他の項目についてはほとんど変化がなかったことが確認されている.

表4に日光曝露前後の燃料の過酸化物価についてまとめた表を示す. 日光曝露前の燃料からは過酸化物が検出されていないが, 曝露後の燃料からはA~Dで200mg/kg前後, Eからは3mg/kgの過酸化物が検出されている. 燃料成分には過酸化物に変化しやすいものと過酸化物の生成を抑制する働きをするものがあり^{6,7)}, 燃料性状で過酸化物の生成量が異なるものと考えられる. Eについては過酸化物の生成量が非常に少ないことから, 極めて酸化安定性の高い燃料といえる.

日光曝露前後の燃料を灯芯燃焼器にて4時間燃焼させ, 灯芯に堆積するデポジット質量の違いを調べた結果を図6に示す. なお, Eについてはデポジット堆積量が微量であるため, 4時間の燃焼では比較を行うのに十分なデポジットが得られなかった. 図より, いずれの燃料も過酸化物が存在する方が, デポジット質量が大幅に増加している. 前述のとおり, 燃焼初期のデポジット増加率は灯芯の個体差が影響するものの, その影響は試験燃料A (日光曝露前) の場合で4時間燃焼後のデポジット質量が平均値の±15%程度の範囲内のばらつきであることから, 個体差の影響で図の結果が大きく変化することはないものと考えられる. このように, 200ppm程度と微量の過酸化物の存在でデポジット量が大幅に増加していることから, 過酸化物は燃料中で最もデポジットに転化しやすい成分といえる. また, 過酸化物は他の成分との相乗作用により, デポジットを増幅させる働きをする可能性も考えられる.

日光曝露前後の燃料を用い, 本研究の灯芯燃焼器と比較的燃焼方式に近い, 市販の放射形芯式ストーブを

Table 4 Peroxide number

Peroxide number	A	B	C	D	E
Normal [mg/kg]	0	0	0	0	0
Sun exposure [mg/kg]	216	199	183	247	3

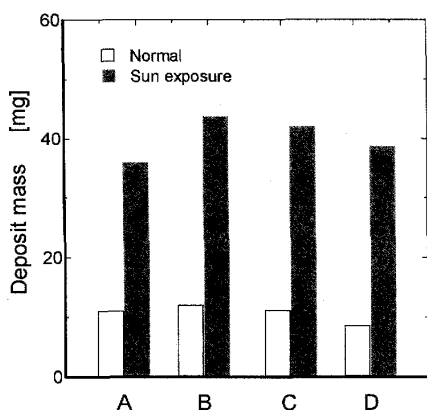


Fig. 6 Influence of peroxide on deposit mass

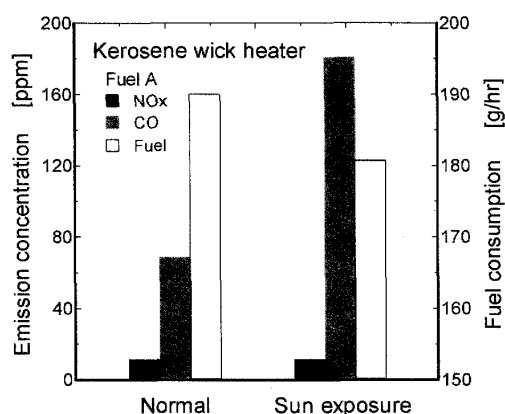


Fig. 7 Performance comparison between normal fuel and peroxide-containing fuel

燃焼させた。燃料 A を使用し、火力最大で点火から 1 時間運転した後の排気ガス中の NOx と CO 濃度、そして 1 時間の運転での燃料消費量を測定した結果を図 7 に示す。排気ガスはストーブの排気筒上部よりサンプリングプローブで採取を行い、排ガス分析装置 (NOx : 堀場製作所 MEXA-1160CLT-H, CO : 堀場製作所 COPA-2000) に導入し濃度を求めた。燃料消費量については、ストーブを電子天秤に載せ、燃焼による燃料の減少量を電子天秤で測定することで求めた。NOx についてはほとんど変化がなかったが、CO は約 2.7 倍と大きく増加している。CO が増加したのは、過酸化物が芯上でデポジットの堆積を促進し、灯芯からの燃料の蒸発が不均一となり、燃料濃度にムラができたためと推測される。また、燃料消費量も日光曝露の方が 5% 程度少なくなっているが、これはデポジットが燃料の吸い上げを妨害したためと考えられる。なお、他の燃料についても実験を行ったが、A と同様の結果が得られている。このように、燃料中の過酸化物の存在は、濃度によっては短時間の運転でも燃焼機器に不具合を発生させることが明らかとなった。

4. 結 言

灯芯燃焼器を用いて、燃料性状がデポジット堆積に及ぼす影響を調べた。以下に得られた主な結果を示す。

1. 試験燃料 E 以外は、デポジットの単位時間当たりの増加量 (デポジット増加率) が燃焼開始後ある時間を境に低下した。
2. 消費された燃料のうちデポジットに転化、灯芯に堆積した割合 (デポジット堆積率) は、芳香族類とナフテノベンゼン類が多く含まれる燃料ほど高くなった。
3. デポジットの大半 (50~60%) は高重縮合物で構成されており、約 20% が灯油の重質分や軽度の重縮合物であった。また、灯油留分も 15% 程度含まれていることが分かった。
4. 過酸化物価が 200mg/kg 程度の燃料を燃焼させると、過酸化物が含まれていない燃料よりもデポジット堆積量が大幅に増加した。
5. 過酸化物価が 200mg/kg 程度の燃料を市販の放射形芯式ストーブに使用すると、1 時間の燃焼で燃料消費量の低下が認められ、また排気ガス中の CO 濃度が大きく上昇した。

謝辞 本研究は、財団法人 石油産業活性化センターとの共同研究により実施されたものである。なお、本研究の遂行に際して、北見工業大学学生長谷川雄一君 (現: 帝国ピストンリング (株)) の協力を得た。ここに謝意を表す。

文 献

- (1) Iwama, K., The Diversification of Energy Source in the New Era, *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology*, Vol.70, No.2 (2005), pp.125-131.
- (2) Suzuki, S., Recent Movements of GTL Projects and Its Possibility of Evolution, *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology*, Vol.70, No.2 (2005), pp.177-185.
- (3) Hayashida, K., Haji, K., Amagai, K. and Arai, M., Effect of Fuel Properties on Diffusion Combustion of Kerosene, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.75, No.752 (2009), pp.817-823.
- (4) The Japan Petroleum Institute ed., *Petroleum Dictionary (2nd ed.)*, (2005), p.144, 250, 267, Maruzen Co., Ltd.
- (5) Zanier, A., Thermal-Oxidation Stability of Motor Gasolines by Pressure d.s.c., *Fuel*, Vol.77, No.8 (1998), pp.865-870.
- (6) von Fuchs, G.H. and Diamond H., Oxidation Characteristics of Lubricating Oils, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.34, No.8 (1942), pp.927-937.
- (7) Denison, Jr., G.H. and Condit, P.C., Oxidation of Lubrication Oils, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.37, No.11 (1945), pp.1102-1108.