

軽油の新着火性指標（新セタン指標）の検討

中央技術研究所 燃料研究所 燃料油グループ はせがわ たかゆき
長谷川 貴将



1. はじめに

ディーゼルエンジンでの着火特性を表すため、軽油にはセタン価 (JIS K 2280) に代表される着火性指標が定められている。セタン価は試験エンジンで測定される実測値であり、正標準燃料として、ノルマルセタン (セタン価 100)、2,2,4,4,6,8,8-ヘプタメチルノナン (セタン価 15) およびそれらの容積比混合物 (セタン価 = ノルマルセタン% + 0.15 × 2,2,4,4,6,8,8-ヘプタメチルノナン%) が設定されている。試験燃料のセタン価は、着火遅れ時間が試験燃料と同等になる際の正標準燃料のセタン価となる。

一方、日本を含む多くの国では試験エンジンの入手性等の問題から、セタン価の推定指標であるセタン指数 (JIS K 2280, ASTM D 4737) が用いられている。現在、日本で活用されているセタン指数は 1986 年に提案された指標¹⁾であり、説明変数として 15℃での密度 (D15℃)、および蒸留試験で得られる 10% 留出温度 (T10)、50% 留出温度 (T50)、90% 留出温度 (T90) が用いられている (式 1)。

セタン指数は 1986 年当時の軽油品質から求められた式のため、今後想定される非在来型原油由来の軽油やバイオディーゼル、さらには重質油分解装置からの分解軽油比率の高い軽油については必ずしも精度は十分でなく、それぞれの原料に特化したセタン指数が検討されている^{2), 3)}。そこで本検討では、より汎用性の高い新セタン指標の検討を目的とし、セタン価に影響を与える分子構造に注目することとした。

セタン指数

$$= 45.2 + 0.0892 \times T10N + (0.131 + 0.901 \times B) \times T50N + (0.0523 - 0.420 \times B) \times T90N + 0.00049 \times \{ (T10N)^2 - (T90N)^2 \} + 107 \times B + 60 \times B^2 \quad \text{— (式 1)}$$

ここで、

$$B = \exp(-0.0035 \times DN) - 1$$

$$DN = D15 \text{ } ^\circ\text{C} \times 1000 - 850$$

$$T10N = T10 - 215$$

$$T50N = T50 - 260$$

2. 分子構造が着火性に及ぼす影響

2.1 セタン価測定条件での着火現象

軽油の着火性指標であるセタン価は着火遅れ時間を用いており、**図 1** に示す一連の低温酸化反応が起こりにくいと着火遅れ時間が長くなり、着火性が低下する。低温酸化反応では、反応開始物質である炭化水素化合物と OH ラジカルの反応により連鎖反応が開始し、H₂O として H が引き抜かれる。ここに O₂ が付加すると、その反応性の高さから分子内の H を引き抜く (内部異性化)。再度 O₂ 付加と内部異性化を経由し、2 つの OH ラジカルを生成することで着火に至る。このため、O₂ が付加しやすいか、内部異性化が容易に進むか等がセタン価を決定する要因になると考えられる。

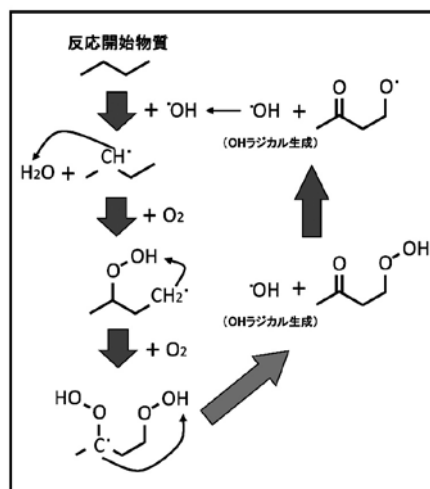










図 1 低温酸化反応

2.2 炭化水素化合物の構造

本検討ではセタン価に影響を与える構造として炭素数、側鎖の分枝数、ナフテン環や芳香族環構造の 3 つに注目した。100℃から 180℃程度の沸点を持つノルマルパラフィン類、イソパラフィン類、ナフテン類、ならびに芳香族類の炭化水素化合物の物性値を表 1 に示す。

表1 炭化水素化合物の物性値⁴⁾

分類	n-パラフィン類		i-パラフィン類		ナフテン類		芳香族類	
	n-ヘプタン	n-デカン	2,2,4-トリメチルペンタン	2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン	メチルシクロヘキサン	n-ブチルシクロヘキサン	トルエン	sec-ブチルベンゼン
炭素骨格								
炭素数	7	10	8	12	7	10	7	10
側鎖の分枝数	0	0	3	5	1	1	1	2
セタン価	56	76	12	9	20	45	11	6
密度(15°C), g/cm ³	0.689	0.735	0.698	0.750	0.773	0.827	0.867	0.860
沸点, °C	98.4	174.1	99.3	177.0	101.0	181.0	110.6	173.4

(1) 炭素数

ノルマルヘプタンとノルマルデカン、メチルシクロヘキサンとノルマルブチルシクロヘキサンを比較すると、炭素数が大きくなるにつれてセタン価が高くなることからわかる。炭素数が大きいほど、内部異性化が生じやすい構造（直鎖が長くなる等）になることが要因である。特に軽油中のナフテン環や芳香族環構造を持つ炭化水素化合物は、そのほとんどが1環および2環構造であり、炭素数が増加しても3環以上の芳香族の増加はほとんど見られなかった。このため炭素数の増加は1環および2環芳香族のアルキル基の増大につながり、内部異性化の促進をもたらすと推察される。

一方、2,2,4-トリメチルペンタンと2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタンの比較やトルエンとsec-ブチルベンゼンの比較では炭素数の増加に伴いセタン価は向上していない。これは次項で述べる側鎖の分枝数の増加が影響している。

(2) 側鎖の分枝数

ノルマルヘプタンと2,2,4-トリメチルペンタン、ノルマルデカンと2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタンを比較すると、側鎖数の増加に伴いセタン価が低下することがわかる。2級炭素に比べ3級炭素は結合乖離エネルギーが低く、連鎖開始反応であるOHとの反応が起こりやすいが、3級炭素とO₂が結合するとHO₂の協奏脱離が生じやすく、結果的に連鎖反応が抑制される⁵⁾。4級炭素については、Hが結合しておらず、内部異性化に寄与しない。このことから、側鎖の分枝数が多いほどセタン価は低下する。

(3) ナフテン環及び芳香族環構造

ノルマルヘプタンとメチルシクロヘキサン、トルエンを比較すると、ナフテン環を含むメチルシクロヘキサンはセタン価が低く、芳香族環を含むトルエンはさらにセタン価が低いことがわかる。ナフテン環は骨格炭素鎖が固定されるため、内部異性化が阻害され、低温酸化反応が起こりにくくなるため、着火遅れ時間が長くなる。これがセタン価低下の主な要因である。芳香族環については骨格炭素鎖が固

定されることに加え、ベンジルラジカルの共鳴安定化構造によりO₂付加が生じにくくなること、さらにO₂付加時も比較的安定した構造となること⁶⁾などがセタン価低下の要因である。

3. 説明変数の選択

新セタン指標を構築する場合、説明変数として簡易に測定可能な物性値を用いる必要がある。このため、前節で提示した炭素数、側鎖の分枝数、ナフテン環および芳香族環構造の比率を物性値で表現する必要がある。

炭素数が大きくなると、蒸留性状を表すT10、T50、T90は大きくなり、芳香族環やナフテン環が増加すると密度が上昇する。従って、説明変数として密度、T10、T50、T90が用いられている現行セタン指数は、炭素数の影響やナフテン環および芳香族環構造の比率の影響については表現できていると考えられる。一方、ノルマルヘプタンと2,2,4-トリメチルペンタンの比較からわかるように、側鎖の分枝数が変わることでセタン価は大きく変化するが、蒸留や密度はほとんど変化しておらず、現行セタン指数は側鎖の分枝数の影響を表現できていない可能性がある。

そこで、蒸留性状を揃えたノルマルパラフィン燃料とイソパラフィン燃料を調製し、物性値を比較した(表2)。イソパラフィン燃料は現行セタン指数とセタン価との乖離が大きく、現行セタン指数では側鎖の分枝数が十分に考慮されていないことがわかる。

新セタン指標構築に際しては、側鎖の分枝数を表現する説明変数の追加が有効であり、本検討では側鎖の分枝数を表す物性値として動粘度に注目した。動粘度は構造が平面であるほど小さい値となり、立体構造になるほど分子同士の絡まりが増加し、高い値となる。側鎖の分枝数が多くなると、より構造が立体化することから、動粘度は適切な指標と考えられる。試製燃料についてもイソパラフィン主体燃料は動粘度が高く、側鎖の分枝数を推定するのに有効と考えられる。

一方、動粘度は蒸留性状の影響を大きく受ける物性値

である。本検討では現行セタン指数にも用いられている蒸留性状（T10, T50, T90）と組み合わせることで、動粘度から蒸留影響を除き、側鎖の影響を表現できるかが課題となる。

表 2 試験燃料の性状

分類	n-パラフィン	i-パラフィン
セタン価	85.8	23.5
セタン指数	84.1	66.2
密度 (@15°C), g/cm ³	0.7585	0.7861
10% 留出温度 (T10), °C	211.5	212.0
50% 留出温度 (T50), °C	229.5	230.0
90% 留出温度 (T90), °C	250.0	247.5
動粘度 (@30°C), mm ² /s	1.966	2.832

4. 新セタン指標の検討

新セタン指標の検討においては、様々な側鎖の分枝数を持つサンプルで行うことが望ましい。しかし、製品軽油および軽油基材の側鎖の分枝数を全て測定するのは困難である。このため、イソパラフィンとノルマルパラフィンの比率が側鎖の分枝数と相関があると仮定し、幅広い比率のサンプルで検討した。イソパラフィンとノルマルパラフィンの比率が、製品軽油の一般的な比率である 50 : 50 程度から、軽油基材として想定される最大値の 75 : 25 程度まで、合計 283 のサンプルについて検討した。検討範囲を表 3 に示す。

表 3 検討サンプルの物性範囲

	下限	上限
セタン価	36.0	75.9
密度 (@15°C), g/cm ³	0.7886	0.8777
10% 留出温度 (T10), °C	165.0	298.5
50% 留出温度 (T50), °C	189.0	326.0
90% 留出温度 (T90), °C	223.5	361.5
動粘度 (@30°C), mm ² /s	1.293	8.172

これらのサンプルについて前章で選定した密度、動粘度、T10、T50、T90 を用いて最小二乗法を行い、セタン価推定指標を求めた。なお、軽油の代表的な物性値である曇り点や目詰まり点、流動点、さらに T10、T50、T90 以外の蒸留性状 (BP、T20、T30、T40、T60、T70、T80、EP) を加え、変数増減法を用いて説明変数を選択

した場合においても同様に、密度、動粘度、T10、T50、T90 の説明変数が得られており、信頼性の高い指標であることが確認されている。得られた式を以下に示す (式 2)。

$$\begin{aligned} \text{新セタン指標} = & -386.63 \times \text{密度} - 2.96 \times \text{動粘度} \\ & + 0.1445 \times T10 + 0.2009 \times T50 + 0.0757 \times T90 + 274.52 \end{aligned} \quad \text{-(式 2)}$$

芳香族環やナフテン環比率を示す密度と側鎖の分枝数を表す動粘度はマイナスの影響を示している。一方、炭素数を示す蒸留性状はプラスの影響を示しており、これまでの仮説と矛盾しないことがわかる。

図 2 に現行セタン指数とセタン価の関係、図 3 に新セタン指標とセタン価の関係を示す。新セタン指標は現行セタン指数よりもセタン価を高精度で推定できている。また、実用的なセタン価 45 ~ 55 の範囲における最大誤差は 3.2 であり、セタン価試験における室間再現許容差 (セタン価 52 の場合 3.1) と同程度に抑えることができた。

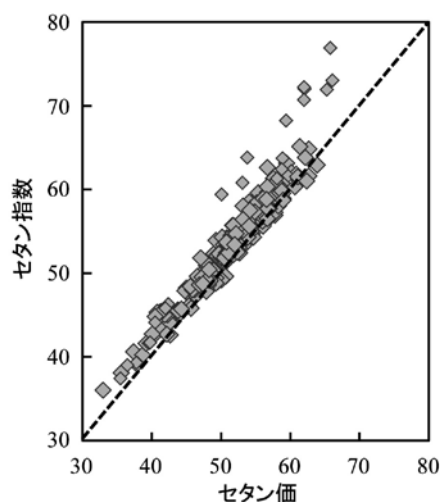


図 2 セタン指数とセタン価の関係

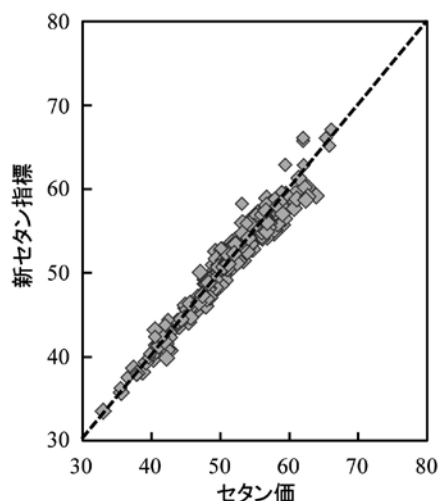


図 3 新セタン指標とセタン価の関係

5. まとめ

着火性に影響を与える分子構造に注目し、汎用性の高い新セタン指標の検討を行った。得られた結果を以下に示す。

- ・セタン価に影響を与える分子構造として炭素数、側鎖の分枝数、ナフテン環や芳香族環の比率が挙げられることを見出した。
- ・これらの分子構造は蒸留性状（T10、T50、T90）、動粘度、密度の組合せで表現することができる。
- ・新セタン指標は現行セタン指数よりも精度が高く、実用的なセタン価 45～55 の範囲における最大誤差を、セタン価試験における室間再現許容差と同程度に抑えることができた。

－ 引用文献 －

- 1) M. C. Ingham, et al.; SAE No.860250 (1986)
- 2) A. I. Bamgboye, et al.; Int. Agrophysics, 22, 21-29 (2008)
- 3) Y. Sok, et al.; Hydrocarbon Processing, July 2007, 99-105 (2007)
- 4) M. J. Murphy, et al.; NREL/SR-540-36805 (2004)
- 5) A. Miyoshi; J. Phys. Chem. A., 115, 3301-3325 (2011)
- 6) Y. Murakami, et al.; J. Phys. Chem. A., 111, 13200-13208 (2007)