

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：82627

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18329

研究課題名(和文) 船用ディーゼル機関の燃焼過程における排ガス中多環芳香族炭化水素生成過程の解明

研究課題名(英文) Elucidation of polycyclic aromatic hydrocarbon formation process in exhaust gas in the combustion process of marine diesel engines

研究代表者

中村 真由子 (Nakamura, Mayuko)

国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：10762057

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：船用ディーゼル機関から排出される排ガス中には様々な有害物質が含まれている。その中でもあまり研究対象とされてこなかった多環芳香族炭化水素(PAHs)に着目した。機関内の燃焼を再現することが可能な急速圧縮装置で単純な燃料を燃焼させ、発生するガスの分析と粒子状物質の採取を実施した。二種類の物質(ヘキサデカンと1-メチルナフタレン)で作成した模擬燃料を燃焼させると、未燃の1-メチルナフタレンが含まれている他に、模擬燃料成分以外の炭化水素(ナフタレン)も検出された(ナフタレン、1-メチルナフタレンはPAHsの一種)。排ガス中には未燃成分と燃焼によって生成・分解した成分が含まれることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Various harmful substances are contained in the exhaust gas emitted from marine diesel engines: nitrogen oxides, sulfur oxides, particulate matter, etc. These substances have been studied focusing on measurement and reduction. I focused on polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) which have not been studied much. PAHs are carcinogenic substances, but they have not been focused much in sector of ships. Simple fuel was combusted with a rapid compression machine(RCM) capable of reproducing combustion in the diesel engine, analysis of emitted gas and capturing of particulate matter were carried out. When a simulated fuel made with two kinds of substances (hexadecane and 1-methylnaphthalene) was combusted, unburned 1-methylnaphthalene and hydrocarbons other than the simulated fuel component were detected. The hydrocarbons seem to be decomposed or formed by the combustion.

研究分野：環境分析

キーワード：船用機関 多環芳香族炭化水素

1. 研究開始当初の背景

(1)船用ディーゼルエンジンの排ガス中には様々な有害物質が含まれており、窒素酸化物(NO_x)や硫黄酸化物(SO_x)、粒子状物質(PM)等が含まれており、NO_x および SO_x に対する規制は年々強化されている。規制の対象にはなっていないが、排ガス中や PM に含まれる PAHs には発ガン性・変異原性を有する物質もあり、国際ガン研究機関(IARC)では3種の PAHs におそらく発ガン性がある(グループ2A)としている[1]。また、炭化水素、特に PAHs は PM の前駆物質でもある。以上のように PAHs は世界的に長年注目されている物質であり、今後、船舶の分野でも、船用エンジンから排出される PAHs に関するデータの蓄積および環境中でのリスク評価が必要になる可能性があると考えられる。

(2)船用ディーゼル機関を用いた実験において、排ガス中の PAHs について以下の知見が得られている。今井ら[2]の研究では排ガス中に燃料油中(A 重油)には含まれていない benzo(a)pyrene などの高沸点 PAHs が含まれていたとの報告があり、潤滑油由来の可能性があると指摘している。また機関が低負荷運転時で燃料が不完全燃焼しやすい条件の場合、未燃の燃料由来の PAHs が排ガス中に含まれているとの指摘もしている。排ガス中に含まれる PAHs の由来としては、潤滑油、燃料油の未燃焼成分、燃料油が燃焼過程で変化した成分の3つが考えられるが、不明な点が多いのが現状である。

引用文献

- [1]International Agency for Research on Cancer「IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS : Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures」volume92 (2010)
 [2]今井祥子、宮田修、安藤裕友、高橋千織、仁木洋一、小島隆志、千田哲也「船用ディーゼル排ガス中に含まれる多環芳香族炭化水素類の分析」日本マリンエンジニアリング学会 第46巻 第2号 99-104(2011)

2. 研究の目的

本研究の目的は、急速圧縮装置を用いた模擬燃料の燃焼実験により、燃焼条件が排ガスに含まれる炭化水素に与える影響を明らかにすることである。そのために、燃料油中の n-パラフィンおよび PAHs が排ガス中の PAHs の由来となっているか、機関内の燃焼条件が PAHs 生成に与える影響について調査した。実験結果から排ガス中の炭化水素および粒子状物質が多量に生成される条件を検討し、今後の機関内における燃焼の改善に資する知見を得ることを目指す。

3. 研究の方法

(1)実験装置および模擬燃料

本研究では、機関内の燃焼を再現することができる急速圧縮装置(図1)を用いた。本装置は、シリンダ内に密閉された空気を急速に圧縮し、機関内の高温高压条件を再現することができる。ピストン直径は100mm、ストロークは120mmである。燃焼場に接続した配管にフィルタホルダー(47φ)を接続し、その後にサンプリングバッグを接続した。フィルタでは粒子状物質をサンプリングし、通過した気体をサンプリングバッグに捕集した。捕集したフィルタは重量を計量した。サンプリングバッグに捕集された気体は、GCで定性分析をした。ピストンによって、燃焼場雰囲気を押出すことで、フィルタおよびサンプリングバッグへ捕集した。

使用した模擬燃料は、ヘキサデカンと1-メチルナフタレンを混合したものを使用した。ヘキサデカンは着火性が極めて高く、セタン価が100である。一方、1-メチルナフタレンは着火性が極めて低く、セタン価は0である。この2つの燃料を混合することで、任意のセタン指数を有する模擬燃料を作成することができる。本実験では、船用機関で一般的に用いられるセタン指数を再現した。

研究計画当初はヘキサデカンおよびオクタデカン単体やヘキサデカンに3-6環のPAHsを混合した模擬燃料を使用する予定であった。しかし、ヘキサデカン単体では、ポンプが不調となり、燃料が噴霧できなかった。また、常温で固体の物質は、ポンプおよび燃料噴射装置の保護のために実施しないこととした。燃料組成が変更できない代わりに、燃焼場の圧力および燃料噴射圧力を変更することで、燃焼条件を変える実験へと計画を変更した。また、ヘキサデカンおよびオクタデカン単体については、着火性試験装置を用いて、着火性のみ試験した。

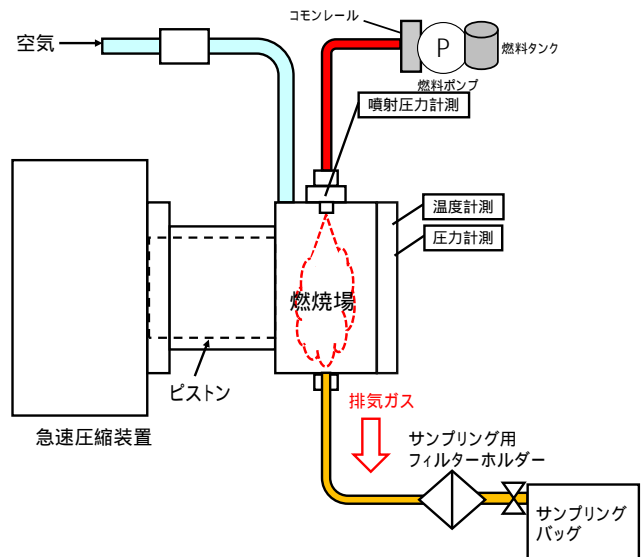


図1 実験装置の概略図

(2)平成 28 年度

使用燃料:ヘキサデカン+1-メチルナフタレンの混合燃料(セタン指数 40)
フィルタを通した気体を捕集し、ガスクロマトグラフ(島津製作所製、GC-2014)で定性分析を実施した。標準ガスには、NMOG-J15-A(500ppb)を使用した。

(3)平成 29 年度

使用燃料:ヘキサデカン+1-メチルナフタレンの混合燃料(セタン指数 45)
燃焼場圧力:4, 6, 8, 10 MPa
燃料噴射圧:40, 70, 100, 130 MPa

セタン指数を約 45 に調整した模擬燃料を用いて、燃焼場の圧力および燃料噴射圧を変化させて実験を実施した。フィルタへ粒子状物質を捕集し、その重量をマイクロ天秤で計量した。フィルタはフッ素樹脂バインダーガラス繊維フィルタ(Pall 社、TX40HI20-WW)を用いた。

4. 研究成果

(1)平成 28 年度

ヘキサデカン+1-メチルナフタレンの混合模擬燃料(セタン指数 40)を燃焼させる実験を実施し、その排ガスを分析した。図 2 にサンプリングした気体のガスクロマトグラフによる分析結果および、標準ガスのスペクトルを示す。リテンションタイムの 34 分付近に大きなピークが確認でき、付近にナフタレンのピークが存在することから、1-メチルナフタレンと予想される。1-メチルナフタレンは模擬燃料に含まれており、着火性が非常に低いため、未燃のまま排出されたと考えられる。また、ナフタレンのピークも確認でき、燃焼過程で生成したと考えられる。模擬燃料の成分であるヘキサデカンのピークは標準がないため、確認できなかった。ヘキサデカンは着火性が高く、直鎖の構造を持つため、燃焼し CO_2 や CO となったか、より低分子の炭化水素となって、図 2 中のリテンションタイム



図 2 排ガスに含まれる炭化水素の分析結果と標準ガスの比較

上図: 標準ガス(NMOG) 中図: 下図の拡大 下図: サンプリングした排ガスの分析結果

0-10 分で検出された炭化水素に分解されたと考えられる。リテンションタイム 35 分以降に生じたピークは、模擬燃料に含まれる物質よりも高分子の炭化水素と予想される。模擬燃料に含まれる成分以外にも多くの炭化水素が検出されたことから、燃焼過程で分解されて生成する炭化水素、未燃の炭化水素、燃焼過程で変化した炭化水素が含まれることがわかった。

(2)平成 29 年度

急速圧縮装置による実験では使用できなかった、ヘキサデカン(炭素数 16)単体およびオクタデカン(炭素数 18)単体、模擬燃料として使用したヘキサデカンと 1-メチルナフタレンの混合模擬燃料を着火性試験装置で分析した。着火性試験の結果を図 3 および表 1 に示す。オクタデカンが最も着火性が高く、着火遅れが短いことが明らかになった。今後船用燃料を模擬した燃料を作成する際、オクタデカンは着火性が高すぎるため、1-メチルナフタレン等で調整する必要があることがわかった。

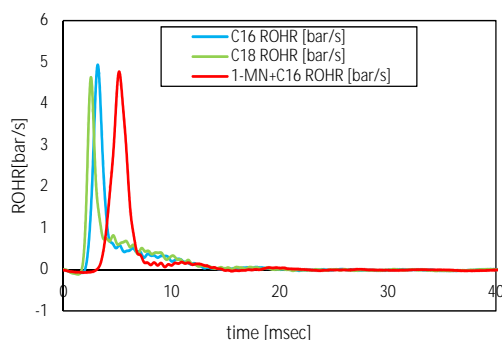


図 3 着火性試験の結果

縦軸の ROHR は Rate of Heat Release(熱発生率)を示している。凡例の C16 はヘキサデカン、C18 はオクタデカン、1-MN は 1-メチルナフタレンを示している。

表 1 着火性試験装置による着火遅れと推定セタン価

ID : Ignition Delay(着火遅れ)
ECN : Estimated Cetane Number
ECN40 以上は参考値となる。

	ID	ECN	参考値
C16		2.66	66.0
C18		2.24	74.9
1-MN+C16		4.28	41.1

急速圧縮装置によって、ヘキサデカン+1-メチルナフタレンの混合模擬燃料(セタン指数 45)を燃焼させた。燃焼場の圧力と燃料噴射圧力を変化させ、16 種類の条件で実験した。図 4 に捕集した粒子状物質の重量を示す。図中の横軸に示す圧力は、4-10MPa は燃焼場の圧力を、40-130MPa は燃料噴射の圧力を示す。

燃料噴射圧に着目すると、40MPa で最も粒子状物質の重量は少なくなった。燃焼場の圧力に着目すると、8MPa で粒子状物質の生成が最も多くなっていた。実際の船用機関から排出される粒子状物質には燃料油中の硫黄由来の硫酸塩、未燃炭化水素および潤滑油由来の炭化水素、不完全燃焼由来のすすが含まれている。急速圧縮装置では、潤滑油は使用しておらず、本実験では硫黄分を含まない模擬燃料を使用したため、粒子状物質中には燃料由来の未燃炭化水素とすすしか含まれていないと考えられる。未燃の炭化水素とすすは捕集された際の色が異なり、未燃の炭化水素は茶色、すすは黒色を呈している。実機関と比較すると噴霧する燃料量が少なく、燃焼室も小さいため、粒子状物質の生成量は非常に少なく、分析までは至らなかった。しかし、捕集された粒子状物質の色が異なり、すすと未燃炭化水素の生成が異なることが考えられた。

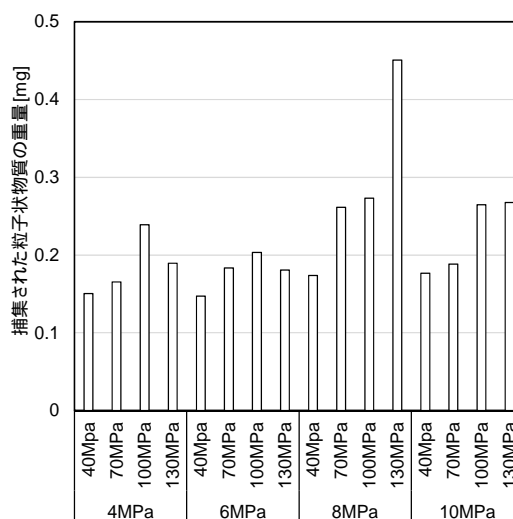


図 4 粒子状物質の重量

横軸の圧力は、4-10MPa は燃焼場の圧力、40-130MPa は燃料噴射圧力を示す。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

- [雑誌論文] (計 0 件)
- [学会発表] (計 0 件)
- [図書] (計 0 件)
- [産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

- 名称 :
- 発明者 :
- 権利者 :
- 種類 :
- 番号 :
- 出願年 :
- 国内外の別 :

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

中村 真由子（Mayuko Nakamura）

国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研
究所・その他部局等・研究員

研究者番号：10762057