

令和 2 年 6 月 1 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03490

研究課題名(和文) 高粘度難燃性物質の燃料特性の革新的向上による経済価値創出

研究課題名(英文) Innovative Improvement in Combustion Characteristics of High Viscosity and Flame Retardant Material to Create Economic Value

研究代表者

段 智久(DAN, Tomohisa)

神戸大学・海事科学研究科・教授

研究者番号：80314516

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、木タールや船用重質油などねばりけの高い物質が燃える状態をよくするためにジメチルエーテルという物質を液化させて混合し、混合燃料として使用することを試みた。その結果、微小な残留物が多く残る木タールは、ある程度運転は可能であるが、長時間運転が困難であるという結果となった。また二種類の物質を連続的に混合しながら供給できるシステムを構築した。液体と液体の混合送油は、その実用性を確認できたが、揮発性の高い液体と液体の混合については十分な試験が行えておらず、今後の継続的な課題としたい。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回、粗悪な物質を液化させた化学物質と混合して、燃料化することを試みた。既存の混合装置を用いて、燃料化試験を行い、粘度の高い植物油や船用重質油、木タールをディーゼルエンジンで燃焼試験をした。その結果、植物油や船用重質油は燃焼性が向上する結果を得たが、木タールは内部に残留する物質のために長時間の運転は困難であるという結果となった。社会的には、ものを燃焼させることは地球温暖化防止のためには避けるべきであるが、燃焼としての性質を利用するものには本化学物質を混合する手法はある程度有効であると結論する。

研究成果の概要(英文)：This study aims to clarify the effect of blending of liquefied DME to enhance the combustion state of high viscosity materials, such as Wood Tar or Marine Fuel Oils. In case of Wood Tar, it was obtained that a short period operation with a diesel engine was able, but the engine has stopped due to small contamination in Wood Tar. Also, a system which mixes two liquid materials and supplies continuously to engine was established in this study. Liquid-Liquid mixing test was carried out, and performance was confirmed. However, mixing with volatile materials is remained. It would be further objectives from this study.

研究分野：エネルギー変換

キーワード：混合燃料 粒子分析 粒子状物質無機元素(金属類)分析 粒子状物質変異原性分析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本申請課題は、高粘度難燃性物質に DME を混合することで熱機関に適用可能な燃料としての適性を革新的に向上させることを目標として検討を進めた。

具体的な高粘度難燃性物質には植物性油脂、炭化水素化合物である木タールと船用残渣油を対象とした。木タールは防腐塗料など一部の用途を除いて廃棄処分されるため、道路舗装補材に転換するなど素材利用の研究報告例は幾つかあるものの、燃料としての適性を検証した研究報告はあまり多くない。その中で、ディーゼルエンジンで燃焼解析した報告ではススなどの未燃焼成分が多く排出され、そのままでは燃料として用いることは不適であることが示されている。また、木タールを微小液滴にして燃焼炉を用いて燃焼解析した研究では、木タールは化石燃料に比較して燃焼時間が長期化して難燃性を示すことが報告されている。

一方、DME は常温常圧では気体状態の化学物質で、本来はスプレアの噴射補助剤として生産が行われてきた。研究代表者は、液化状態にした DME を従来の燃料と混合して用いることで、DME の特性から燃料分散の促進、燃焼の促進、ススなどの排気成分の低減が可能であることを見出し、これまでに比較的動粘度の低い A 重油(JIS 1 種 1 号重油)や比較的動粘度の高い C 重油(JIS 3 種 1 号重油)に液化 DME を混合する手法を開発した。これらの研究により得られた基盤技術(知見・ノウハウを含む)を本申請課題において行う研究の新規および継続開発の基礎とした。

2. 研究の目的

高粘度の植物性油脂は、難燃性の観点からエステル化処理されることが多い。また木タールはチップ材などの乾留で副産物として生成するが、高粘性や難燃性のため通常は廃棄物として焼却処理される。また船舶で使用される重質油は、原油精製行程の残渣を主成分としており、加熱処理なしに機関燃料として使用できない。本研究課題は、それら高粘度で難燃性の炭素化合物を、燃料としての適性を革新的に向上させて、エネルギー源として有効利用する技術を構築するものである。具体的には、液化ジメチルエーテルを直接混合する手法を用いて、燃料としての流動特性・微粒化特性・燃焼特性を改善する。これにより廃棄木タールをバイオマス燃料化、原油残渣油を有効な船用燃料化し、DME 混合のエミッション浄化効果を明らかにする。

3. 研究の方法

液化ジメチルエーテル(DME)と高粘度難燃性物質(木タール、船用重質油)を連続混合する装置を製作するための基礎実験として、既開発の加圧型定容容器による混合装置を使用して液化 DME 混合高粘度難燃性物質(以下、改質燃料)の流動性を調査する。

まず、流動性は、圧力セル内に封入した毛細管式粘度計を用いて各種条件(混合率・温度)をパラメータにして動粘度の計測を行なう。一般にディーゼルエンジンでは、燃料噴射ポンプの動作条件等から燃料動粘度は $4 \sim 20 \text{mm}^2/\text{s} (= \text{cSt})$ の範囲にあることが必要である。液化 DME($0.83 \text{mm}^2/\text{s} @ 20^\circ\text{C}$)の混合率を変化させて、ディーゼルエンジンで使用可能な動粘度条件まで混合燃料の動粘度を高粘度難燃性物質単体の動粘度から低減することを目標とする(40~98%程度の低減率)。これにより、液化 DME の混合状態が変化した場合の高粘度難燃性物質の流動性を把握して、連続混合装置の設計のデータとして資する。連続混合装置は、二種の燃料を回転槽の中で攪拌しながら混合する構造(攪拌実験装置)とする。

4. 研究成果

【混合燃料の粘性】

木タールの原料となる木質熱分解油 WPO(Woody Pyrolysis Oil)について、蒸留前の Non-Distilled WPO (NWP) と蒸留後の Distilled WPO (DWP) の二検体をブルックフィールド社製の回転円筒式粘度計測機を用いて、粘性係数 η を測定した。目的は温度に対する各検体の粘度特性およびこの後実施される動粘度計測における測定範囲の推定。

回転式粘度計の設定回転数 $N[\text{rpm}]$ は 2.5, 4.0, 5.0, 10.0, 12.0, 20.0, 30.0, 50.0, 60.0 および 100.0 の 10 種類(粘度計の仕様)、また測定温度は温度制御が困難だったため、統一できていないが、各回転数において $286\text{-}324[\text{K}] (13\text{-}51[^\circ\text{C}])$ の範囲となっている。実験結果は設定回転数 N から算出した各温度におけるせん断速度 S に対して、計測機が示す粘性係数 η をプロットした。

実験の結果、同一または同一付近の温度において、DWP の粘性係数は NWP のおよそ 10-15 倍の値を示した。また NWP および DWP の粘性係数は各測定温度において、共にせん断速度 S (設定回転数 N) に対して測定値が収束しない非ニュートン性を示した。

実験結果に基づいて、NWP および DWP の粘性係数の推定式を導出し、さらにそれぞれの動粘度推定式を導出した。続く動粘度の計測にあたって、この式より実験範囲を決定した。動粘度測定は DME による高粘度難燃性物質の改質という観点より、100%DWP (WP100) と 70%DWP/30%DME (WP70D30) の二検体について実施された。実験装置は攪拌機、恒温槽、毛細管式粘度計および粘度計を密閉するためのセルで構成され、WP70D30 を測定する際は粘度計がセルと窒素ガスにて加圧密閉される。目的は温度に対する各検体の動粘度特性、WPO/DME 混合燃料の船用主ディーゼル機関における適正粘度($10\text{-}20 \text{mm}^2/\text{sec}$)となる温度推定式の導出。

測定温度は二検体共、313, 323 および 333[K] (40, 50 および 60[°C]), 加圧条件として WP100 は大気圧下, WP70D30 では 1.3-2.0MPa となっている。
 実験の結果, 30%の DME 混合によって, DWP の動粘度はおよそ 90%低下した。また, WP100 および WP70D30 の両検体とも, 323K から 333K における温度当たりの動粘度減少量は 313K から 323K のそれと比較して, 37%および 19%程度低下している(温度が高いほど動粘度の温度依存性が低下する)。実験結果に基づいて, 温度変化に対する動粘度の変化傾向を 100% C 重油(C100)と 70% C 重油/30% DME(C70D30)の過去の実験データと比較した。その結果, DME 混合による DWP の動粘度の変化は DME 混合による C 重油のそれと同様の減少傾向を示した。一方, 温度変化に対する動粘度の変化は WP100 および WP70D30 が C100 および C70D30 と比較して大きい(DWP が C 重油より温度依存性が高い)。
 最後に船用主ディーゼル機関における燃料の最適な動粘度 10-20mm²/sec とするための温度を WP100, WP70D30, C100 および C70D30 について比較した。その結果, 最適粘度に必要な DWP の加熱温度は C 重油と比較して, 6~13[K]程度少なくなっている。また, DME 混合によって, DWP の加熱温度は C 重油と同様の低下傾向を示した(必要な加熱温度が 30K 程度低下)。一方, 最適な動粘度とするためには DWP は C 重油より厳しい温度制御が要求される(温度制御範囲が 7-14K 低下)。

【変異原性試験結果】

燃料は A 重油, C 重油, ジメチルエーテル(DME), 木タール(Tar)の4種類とし, 燃料の組成とエンジン負荷率(25%と75%)を変えた7つの条件下でエンジンを稼働させた。それぞれの条件下でエンジン稼働が安定となった時に, 排ガス 10L をフィルターに通過させ, PM を捕集した。フィルターは2種類(PG60, PTFE)を用い, PG60 フィルターを有機成分分析用および生物評価用とし, PTFE フィルターを無機成分分析用とした。排ガス PM を連続的に3回採取して, PG60 フィルター上に得た PM 試料(A から G までの7種類, 3回の繰り返し)を抽出し, 変異原性および多環芳香族炭化水素(PAH)分析用試料を調製した。

PG60 フィルターの中心から4分割し, この内の1枚を高速溶媒抽出装置でジクロロメタンを用いて抽出し, 粗抽出液を得た。粗抽出液を乾固させて, アミノプロピルカラムを用いて4種類の溶出液(ヘキサン, 20%ジクロロメタン/80%ヘキサン, 50%ジクロロメタン/50%ヘキサン, ジクロロメタン)で4分画した。分画物を0.4 ml のジクロロメタンに溶解して, 0.2 ml を化学分析用試料とした。直ちに残りの0.2 ml を乾固させた後, 0.2 ml のジメチルスルホキシドに溶解し, 変異原性評価用試料とした。変異原性は Salmonella typhimurium NM2009 株を用いたウムラック AT により, 試料濃度を2%として供試し, 対照区に対する比活性が1.5以上の試料(赤で表示)を変異原性ありと判断した。

以下の表に, 7種類の試料の実験条件およびPM分画試料の変異原性を示す。AとBは同時に, C, D, Eも同時に, FとGも同時に評価した。FとGの変異原性評価では, 木タールを含むと含まない両方のPM試料の分画試料にも変異原性が検出されなかったが, 陽性対象物質(AF2)の変異原性を従来通りの感度で検出できなかった(検出感度が低かった)ことから, 参考データとする。7試料の内, 第1画分には変異原性は認められなかった。A重油を用いた場合には, 第4画分に強い変異原性が認められ, エンジン負荷率が高い方が強かった。C重油を用いた場合には, 第2, 第3画分に強い変異原性が認められ, DMEを混合させると変異原性は減少した。本研究では10リットル分の排ガスに含まれるPMを試料として抽出し, その後の分画操作を統一して変異原性の強さを比較したが, 試料によっては捕集されたPMの重量が異なることから, 直接的な比較は適切でないかも知れない。また, 抽出試料の変異原性の強さを, 化学分析によるPAHやニトロ化PAHの種類および濃度と関連させて理解することが重要である。

表1 PM分画試料の変異原性(試料濃度2%)

	A	B	C	D	E	F*	G*
Oil	A 70	A 70	C 100	C 85	C 70	C 35	C 70
DME	30	30	0	15	30	30	30
Tar	0	0	0	0	0	35	0
エンジン負荷率(%)	25	75	75	75	75	25	25
Fr.1	1.05	1.08	1.16	0.98	1.03	1.11	1.05
Fr.2	1.32	1.34	1.89	1.31	1.47	1.09	1.20
Fr.3	1.43	1.40	1.56	1.27	1.19	1.14	1.19
Fr.4	1.74	2.51	1.37	1.55	1.10	1.25	1.22

【無機元素（金属類）測定結果】

変異原性試験用と異なるテフロン製フィルター（PTFE）を用いて採取した試料について、無機成分分析用を行った。酸による抽出を行った後、ICP-MSで一斉分析を行った。

図1および図2に実験系CからGの結果を示した。C, D, Eは、C重油由来のパナジウム（V）とニッケル（Ni）、また、潤滑油由来と考えられるカルシウム（Ca）などが検出された。一方、木タールを添加したFは、カリウム（K）や鉄（Fe）が高濃度で検出され（図2破線内の左側のバー）、これらはバイオマスである木タール由来と考えられた。また、Fは、Gに比べてVやNiが低濃度であった。

木タールを加えることでC重油の使用量が少なく抑えられ、C重油由来の重金属（V, Niなど）の排出量を抑制することが期待できる。このことにより、排ガス中PMの有害性の減少に寄与できるのではないかと考えられる。

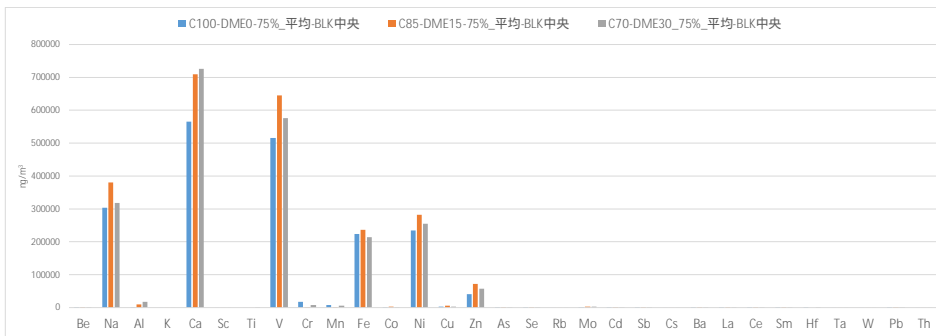


図1 各実験系におけるPM試料中の金属類測定結果（表1の実験系C、D、Eに該当）

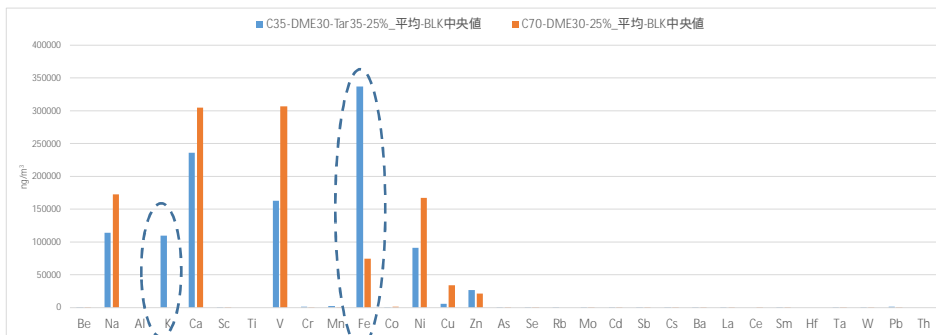


図2 各実験系におけるPM試料中の金属類測定結果（表1の実験系F、Gに該当）

【多環芳香族炭化水素（PAHs類）測定結果】

変異原性試験用と同じフィルター（PG60）を用い、抽出液を分取してPAHs分析を行った。分取した試料は、前処理を行った後、分画後の試料をPAHsおよびニトロ体PAHs（NPAHs）用に分けた。PAHs 23化合物はHRGC/HRMS、NPAHs 6化合物はLC/MS/MSによりそれぞれ分析を行った。PAHsの測定結果を図3に示す。PAHsは主に第1,2画分から検出された。化合物別にみると、フェナントレン、フルオランテン、ピレンなどが主に検出され（データ省略）、C重油にDMEを15~30%添加することでPAHsの総濃度を約1/10まで減少させることができた（図3C,D,E）。また、木タールを添加（F）すると、C重油のみ（C）と比べて減少傾向がみられ、低減効果を期待することができた。

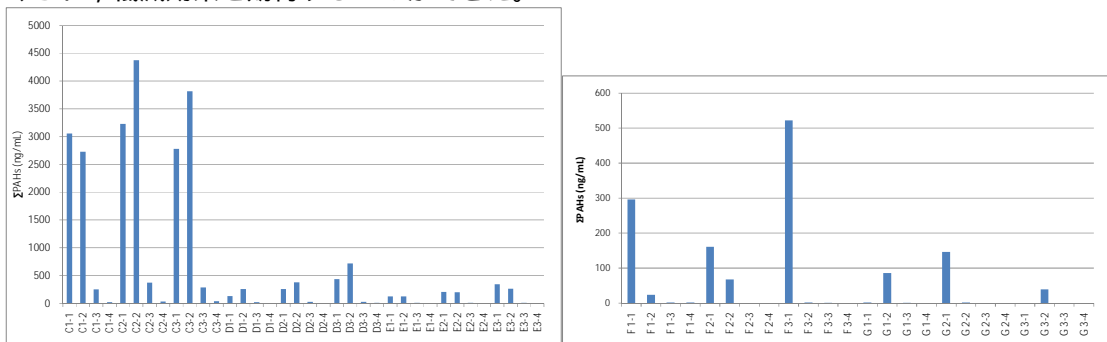


図3 各実験系におけるPAHsの各分画ごとの測定結果（左段：表1の実験系C、D、Eに該当、右段：表1の実験系F、Gに該当）（試料ごとに配置、第1から第4画分で一試料）

【二流体連続混合かくはん装置】

二種以上の異なる液体可燃物（原料）を混合し、船舶において使用可能なブレンド油とするために必要な攪拌装置（ミキシングシステム）の基本条件は「攪拌前の原料の保持」、「原料のミキサーへの供給」、「原料の十分な攪拌」、「ブレンド油の原動機への供給」が挙げられる。本研究では高粘度難燃性物質およびこれを改善するために加える DME がブレンド油を構成する 2 原料となる。ここでは便宜的に前者をベース、後者をインプルーバーとする。上記条件に加えて、DME は大気圧・常温下で気相であるため、「DME の液相保持」、また従来のディーゼル原動機において生じる未使用の燃料を再利用するための「余剰ブレンド油の循環・分離」、および原動機の連続燃料運転を実現するための「連続攪拌供給」が必要となる。以上の設計思想を基にした新規攪拌装置を本研究ではインラインミキシングと呼称することとし、以下のプロセスにて設計製作を遂行した。

ミキサー本体の設計を実施した。図 4 に装置概略図を示す。設計にあたって、攪拌装置の設計思想における「原料の十分な攪拌」、「ブレンド油の原動機への供給」および「連続攪拌供給」に加えて、既述の確認試験にて判明した、二流体の相互抵抗による流量低下を考慮した。その結果、設計されたミキサーは次項の通りである。

二流体は回転する攪拌槽に供給されて、槽内で回転エネルギーが与えられた後、二流体は合流しつつ、固定された攪拌体との相対的なせん断によって互いが攪拌される。尚、攪拌後のブレンド油は回転エネルギーを保持したまま、攪拌槽の回転軸と同軸上に設けられた求心ポンプ（インペラ）に外縁から流入し、ポンプ中心部で合流後、上方の配管へ導かれ、回転部を密閉する圧力容器と外部を貫通する配管より流出する。

続いて、上記設計に基づき、外部加工会社によって製作されたミキサーの試運転を実施した。初期の段階では回転による振動の問題が懸念されたが、新たに振動対策を講じた結果、安全なレベルまで振動が抑制された。また、ミキサーへ実際に液体を供給したところ、攪拌槽で攪拌された流体が求心ポンプを通過して流出されることが確認された。

次にミキサーを除くミキシングシステムの設計を行った。実際の試験および船舶での運用を考慮して設計した結果、システムを ベースユニット、インプルーバーユニット、軽質油/合流/分岐ユニット、ディーゼルエンジンユニットの 4 つの装置にそれぞれの機能を大別することで、安全かつ効率的な運用が可能となった。尚、の軽質油/合流/分岐ユニットは使用後の装置内の高粘度難燃性物質を洗浄するため、および各タンク/ミキサーからの流体を運転モードに応じて流体の流れ方向を切り替えるのに必要な機器が搭載されたユニットとなる。

現在、以上の設計を反映したミキシングシステムのプロトタイプが製作が完了し、テスト試料を用いた機能試験を実施した結果、各タンクからポンプや各配管要素を経て、問題無くミキサーへ供給可能なことが確認されている。研究課題の期間が終了した後も、継続的な研究を実施して、ミキサーから流出したブレンド油がエンジンへ供給される際の装置の運転データを採取後、実際に試験用ディーゼルエンジンを用いたブレンド油による燃焼試験を行う計画である。

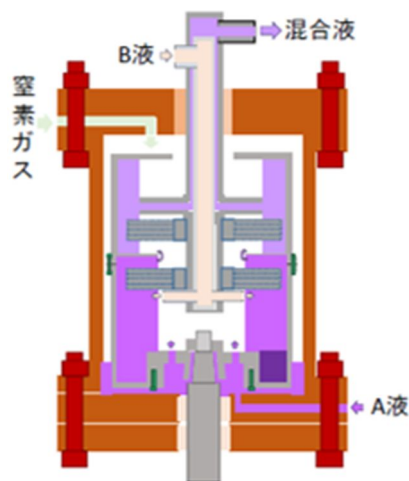


図 4 二流体連続かくはん装置概略図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 鈴木 貴士, 三原 悠, 桑岡 謙太, 白濱 智樹, 浅野 一郎, 段 智久
2. 発表標題 木タール/DME混合燃料のディーゼル運転特性
3. 学会等名 第27回微粒化シンポジウム講演論文集(岡山) CD-ROM, B-221, pp.1-5
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomohisa Dan
2. 発表標題 Crude Plant Oil as Fuel of Internal Combustion Engines for Green Shipping
3. 学会等名 The 17th Asia Maritime & Fisheries Universities Forum, pp.159-172 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yu Mihara, Takashi Suzuki, Ichiro Asano, Tomohisa Dan
2. 発表標題 Research of In-Line Mixing of Dimethyl ether / Bunker oil Blend for Diesel Engine
3. 学会等名 Advanced Maritime Engineering Conference 2018 (Busan), pp.319-326 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 段 智久
2. 発表標題 植物粗油の利用
3. 学会等名 第88回マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集(岡山), pp.263-266
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 楠 将史, 吉田 明輝, 速水 健斗, 今 吾一, 岡村 秀雄, 段 智久, 羽賀 雄紀, 松村 千里
2. 発表標題 船用ディーゼル機関からのススの変異原性と多環芳香族炭化水素
3. 学会等名 第88回マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集(岡山), pp.51-52
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松村 千里, 羽賀 雄紀, 吉識 亮介, 中坪 良平, 今 吾一, 岡村 秀雄, 段 智久, 東條 俊樹, 長谷川 瞳, 宮脇 崇, 西野 貴裕, 中野 武
2. 発表標題 船舶エンジンすす中の有機汚染物質分析
3. 学会等名 第21回日本水環境学会シンポジウム 講演集(島根), pp.157
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomohisa Dan ; Kiminobu Yoshimura ; Shingo Nishiyama ; Ichiro Asano
2. 発表標題 Change in Combustion State of Plant Oil by Mixing Liquefied Dimethyl Ether and Gas Oil with Direct Injection Diesel Engine
3. 学会等名 The 11th International Symposium on Marine Engineering (ISME2017 TOKYO), AS1-103, pp.48-51 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yu Mihara ; Takashi Suzuki ; Ichiro Asano ; Tomohisa Dan
2. 発表標題 Combustion Analysis of Dimethyl ether / Bunker oil Blend Supplied on In-Line Mixing in IDI Diesel Engine (2nd Report: Evaluation of Optimum Fuel Circulation for Experimental In-Line Mixing System)
3. 学会等名 International Symposium on Marine Engineering and Technology 2017 (ISMT2017), pp.41-42 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tomohisa Dan ; Kiminobu Yoshimura ; Shingo Nishiyama ; Ichiro Asano
2. 発表標題 Crude Plant Oil Combustion in Diesel Engine with Blending Gas Oil and Liquefied Dimethyl Ether
3. 学会等名 International Symposium on Marine Engineering and Technology 2017 (ISMT2017), pp.17-19 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 段 智久
2. 発表標題 植物粗油のエンジン燃料としての有効利用
3. 学会等名 第62回特別基金講演会 講演予稿集 (日本マリンエンジニアリング学会), pp.1-7 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松村 千里 ; 羽賀 雄紀 ; 中坪 良平 ; 今 吾一 ; 楠 将史 ; 吉田 明輝 ; 速水 健斗 ; 岡村 秀雄 ; 段 智久 ; 浅川 大地 ; 中野 武
2. 発表標題 船舶エンジン排ガス中の有機汚染物質分析
3. 学会等名 第22回日本水環境学会シンポジウム 講演集 (札幌) , pp.276
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	松村 千里 (MATSUMURA Chisato) (30446794)	(財)ひょうご環境創造協会(兵庫県環境研究センター)・ 兵庫県環境研究センター水環境科(安全科学担当)・研究員 (移行) (84511)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	岡村 秀雄 (OKAMURA Hideo) (90253020)	神戸大学・内海域環境教育研究センター・教授 (14501)	