

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04855

研究課題名(和文) 燃料中の硫黄分が船用ディーゼル機関のすす粒子特性に及ぼす影響の解明

研究課題名(英文) Effect of sulfur content in fuel on characteristics of soot particles from a marine diesel engine

研究代表者

林田 和宏 (Hayashida, Kazuhiro)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：80369941

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：燃料に含まれる硫黄分がすす粒子に及ぼす影響について評価するため、燃料に硫黄化合物を添加した定常な層流拡散火炎を形成し、火炎内におけるすす粒子特性を解析した。硫黄化合物として、気体燃料には二酸化硫黄(SO₂)と二硫化水素(H₂S)を添加し、液体燃料にはベンゾチオフェン(C₈H₆S)を添加した。

その結果、硫黄化合物が含まれる燃料を拡散燃焼させると、すす粒子の濃度や一次粒子径、すす粒子を構成する炭素結晶子サイズが減少することを明らかにした。燃料中の硫黄分が火炎内でSO₂あるいはH₂Sに転化し、すす粒子あるいはすす前駆体であるPAHと反応することですす粒子特性が変化することが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の結果は、ディーゼル機関において燃料油に硫黄分が含まれる場合のすす粒子特性と定性的に一致するものであり、硫黄分がすす粒子特性に及ぼす影響について従来よりも明確化することが出来た。得られた研究成果は、船用ディーゼル機関から排出されるすす粒子特性の理解に貴重な知見を与えるものである。また、すす粒子径やすす粒子のナノ構造に関する情報は、現在検討されている船用ディーゼル機関向けのすす粒子後処理装置の開発にも寄与することが期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to evaluate the effects of sulfur content in a fuel, a steady laminar diffusion flame with a sulfur compound added to the fuel was formed, and characteristics of soot particles in the flame were analyzed. As sulfur compounds, sulfur dioxide (SO₂) and hydrogen sulfide (H₂S) was added to the gas fuel, and benzothiophene (C₈H₆S) was added to the liquid fuel.

Obtained results showed that diffusion combustion of fuels containing sulfur compounds reduced the concentration and primary particle size of soot particles, as well as the size of graphitic crystallites in soot particles. It is suggested that the sulfur content in fuel is converted to SO₂ or H₂S within the flame and reacts with soot particles or PAH, which are soot precursors, resulting in changes in soot particle properties.

研究分野：船舶海洋工学

キーワード：拡散燃焼 すず粒子 硫黄分 レーザ誘起赤熱発光 レーザラマン分光法

1. 研究開始当初の背景

船用ディーゼル機関から排出される PM(粒子状物質)は、すす粒子、SOF(可溶有機成分)、燃料油の硫黄分から生成するサルフェートの三成分に大別される。このうち、サルフェートは 2020 年の SO_x 規制強化に伴う燃料油の硫黄分低減により大幅な排出低減が見込まれる一方で、すす粒子については既存の排出ガス規制では今後も排出低減を期待することはできない。しかし、すす粒子の雪氷への沈着が北極圏の氷雪融解を促進するとの報告があるため、IMO(国際海事機関)においてすす排出規制の議論が進められている。

自動車の分野では排ガス中のすす粒子除去に DPF(ディーゼル微粒子除去フィルタ)が使用されるが、船用ディーゼル機関は自動車用に比べ排ガス流量が格段に多いため、自動車用 DPF をそのまま船舶に転用することは難しい。このため、船用機関向けのすす粒子後処理装置の開発が進められているが、高効率な後処理装置の開発にはすす粒子径やすす粒子のナノ構造に関する情報が必要となる。

2. 研究の目的

船用ディーゼル機関の主な燃料である重油は、自動車用ディーゼル機関の燃料である軽油よりも芳香族分が多く含まれ、かつ重質な燃料である。芳香族分はすす粒子生成の起点となる物質であるため、重油を燃料とする場合は軽油よりもすす排出量が増加することが知られている。このことから、重油のすす粒子径についても軽油より大きいものと推測されるが、申請者の研究を含めた従来の研究では、すす一次粒子径については重油の方が軽油よりも小さいことが確認されている。さらには、申請者の研究[1]において、A 重油の方が軽油よりもすす一次粒子を構成する炭素結晶子のサイズが小さいことが判明している。

他の研究者による研究[2]において、燃料油に含まれる硫黄分の濃度でディーゼル機関から排出されるすす粒子径が変化し、硫黄分が多い方が粒子径が小さくなることが確認されている。したがって、硫黄分が火炎内におけるすす粒子の生成・酸化挙動に影響しているものと推測される。近年、船用燃料油の多様化が進む中、PM の後処理装置の高性能化やロバスト性を確保する上で、PM 捕集効率に直接関係するすす粒子径や、フィルタ再生時のエネルギー投入量に影響するすす粒子ナノ構造に、硫黄分がどのように影響を及ぼすのかを把握することは必要不可欠である。そこで本研究では、燃料に含まれる硫黄分が火炎内におけるすす粒子特性に及ぼす影響の明確化を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 測定対象火炎

本研究では、気体燃料と液体燃料の定常な層流拡散火炎を測定対象とした。気体燃料にはエチレン(C₂H₄)およびプロパン(C₃H₈)を用い、硫黄化合物として二酸化硫黄(SO₂)および硫化水素(H₂S)を混合した。一方、液体燃料には軽油や A 重油を構成する主要な炭化水素成分の一つであるトリデカン(C₁₃H₂₈)を用い、硫黄分には燃料油に含まれる硫黄化合物の一つであり、トリデカンと沸点の近いベンゾチオフェン(C₈H₆S)を混合した。

気体燃料は内径 6 mm のステンレス製円管より燃料と硫黄分の混合気体を鉛直上方に噴出させ、層流拡散火炎を形成した。また、火炎の安定化を図るために、火炎周囲に内径 40 mm の四分円ノズルで整流した空気を流した。

液体燃料の層流拡散火炎は、図 1 に示す灯芯燃焼器を使用して形成した。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、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。プール中央に銅の焼結金属からなる灯芯を設置し、灯心火炎により層流拡散火炎を形成した。

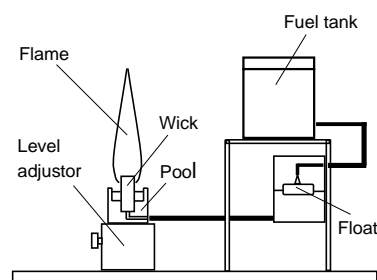


図 1 灯芯燃焼器

(2) すず濃度分布およびすす一次粒子径の計測

火炎内に存在するすす濃度分布とすすの一次粒子径の測定には、レーザ誘起赤熱発光法(Laser-Induced Incandescence, LII)を用いた。パルス発振される高エネルギーのレーザ光をすすに照射すると、すすはレーザ光のエネルギーを吸収し高温となり赤熱発光を生じる。この発光を解析することで、測定場のすす濃度やすす一次粒子径の情報を求める方法が LII である。

計測装置の概略を図 2 に示す。パルスレーザ光の発振には Nd:YAG レーザを使用した。すす濃度分布計測では、レーザ光を 2 枚のシリンダカルレンズを通すことでレーザシート光を形成し、バーナ上の火炎中心軸を通るように照射し、レーザ光の照射に伴う火炎からの発光を ICCD カメラで撮影した。すす一次粒子径計測では、直径 1 mm に成形したレーザ光を火炎中心軸上に

照射し、すすからの LII シグナルを光電子増倍管 (PMT) で検出し、この LII シグナルと理論的に求めた理論 LII シグナルとの時間減衰曲線のフィッティング性から一次粒子径を求めた。

(3) すず粒子ナノ構造の評価

火炎内から採取したすす粒子のナノ構造をレーザラマン分光光度計により評価した。すす粒子の採取には石英ガラス製のプローブを用い、プローブを火炎に挿入してすすを含む燃焼ガスを吸引することで、サンプリング流路内に設置した石英ガラスフィルタにすすを捕集した。そして、すすにレーザ光を照射して得られるラマンスペクトルを解析することで、すすを構成する炭素結晶子サイズ L_a を求めた。

4. 研究成果

(1) SO_2 濃度がすす粒子特性に及ぼす影響

火炎内におけるすす粒子に及ぼす SO_2 の影響について検討を行った。燃料に硫黄分が含まれる場合、硫黄分の大半が火炎内で SO_2 に酸化するとされる。火炎内における SO_2 の生成メカニズムについては古くから知られているが、 SO_2 とすす粒子との反応については不明な点が多い。そこで、すす粒子生成の比較的多いプロパンを燃料とする拡散火炎を用い、燃料に SO_2 を 0~6 vol% の割合で添加した火炎を測定対象とした。火炎長さ L_f は 60 mm に設定している。

LII により火炎内のすす粒子の二次元濃度分布を求め、さらに、石英ガラス製のサンプリングプローブで火炎中心軸上の各位置で燃焼ガスを吸引して石英繊維フィルタにすす粒子を採取し、そのナノ構造をレーザラマン分光法で解析した。

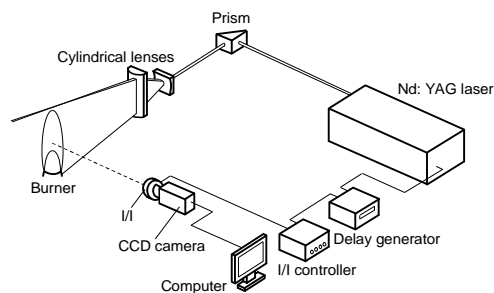
火炎中心軸上のすす粒子特性を図 3 に示す。なお、すす濃度は LII 発光強度で示している。火炎内のすす濃度は SO_2 を添加した火炎の方が低くなることが確認された。 SO_2 は炭素 (C) と反応することが報告されていることから [3]、 SO_2 がすす粒子に吸着し、すす粒子表面の C と反応することですす濃度が低下したと考えられる。

また、すす粒子を構成する炭素結晶子についても、 SO_2 の添加割合が高くなるほど結晶子サイズ L_a が小さくなることが明らかとなった。すす粒子成長の反応機構の一つとして、粒子表面とアセチレンとの反応 (HACA: 水素引き抜きアセチレン付加反応機構) が知られている [4]。HACA 機構はすす粒子表面の C とアセチレン (C_2H_2) が反応することで炭素結晶子が成長するが、その一部が SO_2 と C の反応と置き換わり、 SO_2 が炭素結晶子端の C を消費するため、 SO_2 添加火炎の方が L_a が小さくなったと解釈することが出来る。

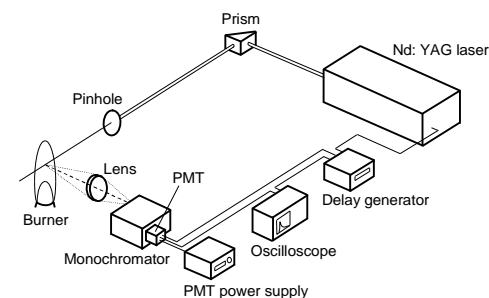
なお、過去の研究において [5]、HACA 機構におけるすす粒子表面成長で必要な C_2H_2 が存在する領域は概ねすす濃度がピークを取る位置よりも上流側であることが分かっており、上述の考察はノズルからの距離 40~50 mm より上流側について当てはまるものと考えている。

(2) SO_2 、 H_2S がすす粒子特性に及ぼす影響

燃料に含まれる硫黄分は、酸化雰囲気気場では SO_2 に、還元雰囲気気場では H_2S に転化すると考えられている。そこで、火炎内におけるすす粒子特



a. すず濃度分布計測



b. すず一次粒子径計測

図 2 レーザ計測装置

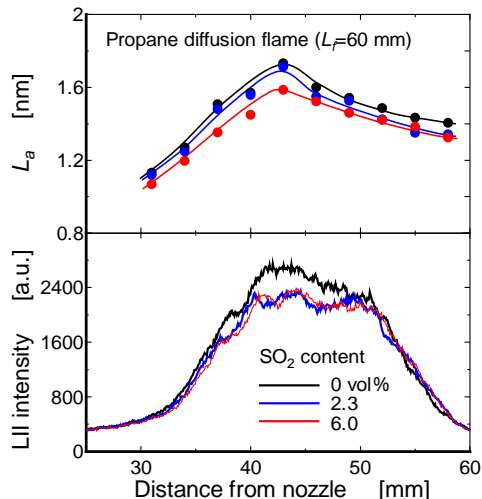


図 3 SO_2 濃度がすす粒子特性に及ぼす影響

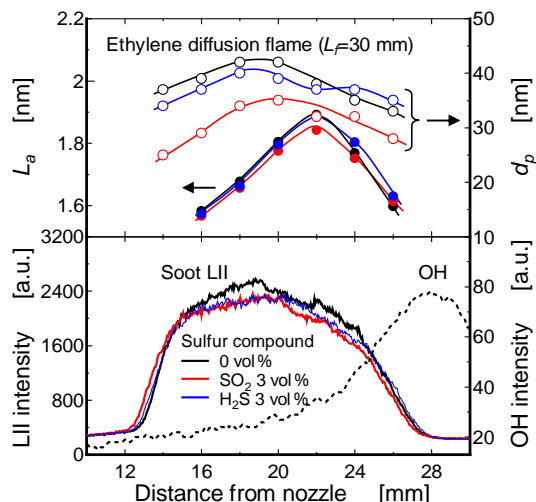


図 4 SO_2 、 H_2S がすす粒子特性に及ぼす影響

性に関する研究例の比較的多いエチレンを燃料とする拡散火炎に SO_2 と H_2S をそれぞれ 3 vol% 添加し、すす粒子特性に及ぼす影響の差異について検証した。火炎中心軸上におけるすす粒子特性を図 4 に示す。参考に、硫黄化合物を添加していないエチレン拡散火炎の OH 濃度分布（レーザ誘起蛍光法で計測）も合わせて示している。なお、火炎長さ L_f は 30 mm である。

その結果、 SO_2 、 H_2S のいずれを添加した場合もすす濃度は若干低下したものの、 SO_2 と H_2S による違いは確認されなかった。一方、すす一次粒子径 d_p については SO_2 、 H_2S 添加火炎のいずれも低下しているが、 SO_2 添加火炎の方が d_p が大きく減少している。Viteri ら [6] による H_2S と燃料の混合ガスをフローリアクターで熱分解させた実験では、 H_2S が燃料あるいは熱分解で生成した低級炭化水素と反応することで、すすの前駆体である多環芳香族化合物（PAH）やすす粒子の生成が若干低減することを明らかにしている。したがって、同様の反応メカニズムにより H_2S 添加火炎の方が添加をしていないエチレン拡散火炎よりもすす濃度と d_p が若干低下したものと考えられる。また、ノズルからの距離 24 mm 以降では、 H_2S を添加した火炎の方が添加しない場合よりも d_p が大きくなっている。ノズルからの距離 24 mm 以降は、すすの主な酸化剤である OH 濃度が大きく上昇する領域に対応している。Viteri ら [6] は H_2S の多くが二硫化炭素 (CS_2) に転化するとしており、この CS_2 の酸化に OH が消費されたためすす粒子の酸化が抑制された可能性がある。

SO_2 添加火炎の場合、火炎内で SO_2 が他の化学種と反応すると SO や CO, OH が生成するため、これらがすす粒子の表面成長を抑制する働きをしたものと推測される。なお、 L_a についても d_p と同様の变化傾向が確認されている。

(3) 硫黄分がすす粒子特性に及ぼす影響

実機燃料と同じ相形態である液体燃料の拡散火炎を対象とし、硫黄分の有無によるすす粒子特性の違いを調べた。硫黄分として $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$ 1 mass% を燃料（トリデカン）添加している。なお、火炎長さ L_f は 42 mm である。

その結果、気体燃料と同様に、硫黄分を添加した方が d_p と L_a のいずれも減少する結果が得られた。火炎下流について見ると、硫黄分添加時の方が d_p が大きくなる結果が得られており、気体燃料に H_2S を添加した場合と同様の傾向が確認された（図 5）。

灯心火炎の場合、火炎内は還元雰囲気であるため、燃料中の硫黄分は主に H_2S に転化すると推測される。そして、前述の反応メカニズムにより火炎内では d_p と L_a が減少するものの、OH の存在する領域ではすすの酸化が抑制されるため、灯心からの距離 40 mm については d_p が大きくなったと考えられる。

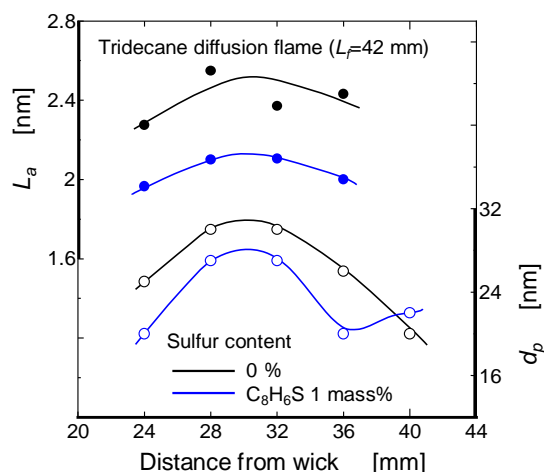


図 5 硫黄分のすす粒子特性への影響

(4) まとめ

硫黄化合物が含まれる燃料を拡散燃焼させた場合、すす粒子の濃度や一次粒子径、すす粒子を構成する炭素結晶子サイズが減少することを明らかとした。この結果は燃料油の硫黄分がディーゼル機関から排出されるすす粒子特性に及ぼす影響と定性的に一致するものである。硫黄分が火炎内で SO_2 あるいは H_2S に転化し、すす粒子あるいはすす前駆体である PAH と反応することですす粒子特性が変化するものと考えられる。

< 引用文献 >

1. 林田和宏, 板橋翔, 石谷博美: ディーゼル機関における燃料性状がすす粒子のナノ構造に及ぼす影響, 日本マリンエンジニアリング学会誌, 53 巻, 6 号, pp.891-897, (2018).
2. 三原伊文, 西田修身, 藤田浩嗣, Nguyen Ngoc Hai, 原野亘, 藤谷親: 船用機関におけるディーゼル微粒子の評価法と燃料中の硫黄分の影響, 環境技術, 35 巻, 2 号, pp.133-140, (2006).
3. M. Abián, A. Millera, R. Bilbao and M.U. Alzueta: Interaction of Soot- SO_2 : Experimental and Kinetic Analysis, *Combustion Science and Technology*, Vol.188, Issue 4-5, pp.482-491, (2016).
4. M. Frenklach: On Surface Growth Mechanism of Soot Particles, *Proc. Combust. Inst.*, Vol.26, Issue 2, pp.2285-2293, (1996).
5. 林田和宏: 火炎内における酸化履歴が炭素質 PM の排出濃度とナノ構造に及ぼす影響の解明, 科学研究費助成事業 研究成果報告書, 課題番号 16K06104, (2019).
6. F. Viteri, A. Sánchez, Á. Millera, R. Bilbao and M.U. Alzueta: Effect of the Presence of Hydrogen Sulfide on the Formation of Light Gases, Soot, and PAH during the Pyrolysis of Ethylene, *Energy & Fuels*, Vol.30, Issue 11, pp.9745-9751, (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
研究協力者	内海 善輝 (Utsumi Yoshiki)		
研究協力者	安藤 慶 (Ando Kei)		
研究協力者	廣川 雄大 (Hirokawa Yudai)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関