

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：82627

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K04953

研究課題名（和文）燃料組成がブラックカーボンの排出・光吸収特性に与える影響

研究課題名（英文）Effect of fuel composition on emission and light absorption characteristics of black carbon

研究代表者

益田 晶子（Masuda, Akiko）

国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所・海上技術安全研究所・系長

研究者番号：10322679

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：ブラックカーボン（BC）の排出量は、一般に燃料油中のアロマ成分量に依存すると言われている。飽和成分が7割をしめる超低硫黄留油（LSA）と、アロマ成分が5割をしめる高硫黄残渣油（HFO）、飽和成分が6割程度の低硫黄残渣油（LSC）を用いて、ブラックカーボンの排出量を調査したところ、エンジン負荷率が高い場合は燃料油による差はほとんどなかった一方、低負荷率の時には、LSC>HFO>LSAの順でBC排出量が多かった。したがって、BC排出量はアロマ成分の含有量のみには依存するわけではないことが明らかになり、H/C比の分析等から、より高次に結合した芳香族成分がBC排出量の増大につながっていることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

船用エンジンから排出されるブラックカーボン（BC）は、北極海域では雪氷を溶かし温暖化を促進するとして規制が検討されている。燃料組成やエンジン負荷率がブラックカーボンの排出量に与える影響を明らかにするため、留油と残渣油を用いて、燃料油中のアロマ分、パラフィン分を分析するとともにBCの排出量を調査した。BCの排出量は燃料油性状だけでなくエンジンの運転状態にも大きく依存し、燃料油性状の影響が大きく現れる条件では、アロマ成分量ではなく、不飽和度の高さや構成成分の分子量の大きさに依存することが明らかとなった。この結果は燃料のアロマ分やH/C比で船用燃料を規制しようとする動きに一石を投じるものである。

研究成果の概要（英文）：Amount of black carbon (BC) emissions generally depends on the amount of aromatic components in the fuel oil. The study of black carbon (BC) emissions using ultra low sulfur distillate oil (LSA) with 70% saturated content, high sulfur residue oil (HFO) with 50% aroma content, and low sulfur residue oil (LSC) with about 60% saturated content showed that there was little difference between fuel oils at high engine load, while at low engine load, BC emissions were higher in the order of LSC > HFO > LSA. Therefore, it is clear that BC emissions do not depend solely on the content of aromatic components, and analysis of the H/C ratio and other factors indicated that higher-order bound aromatic components and hydrocarbons of high molecular weight are responsible for the higher BC emissions.

研究分野：環境分析化学

キーワード：ブラックカーボン 船用燃料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

船用エンジンから排出されるブラックカーボン (BC)は、北極海域では雪氷を溶かし温暖化を促進するとして、国際海事機関 (IMO) で規制が検討されている。また IMO では、2020 年に燃料油中の硫黄分が一般海域で 2.5%から 0.5%に規制強化され、規制に対応する低硫黄残渣燃料油 (LSC) 使用量が増大した。この硫黄分規制は、燃料油の基材から変わるような大きな燃料性状変化を伴うもので、従来の高硫黄残渣油 (HFO) より、燃料油中のアロマ分が増えることが予測された。一般に燃料油中のアロマ分が増加すると、BC 排出量も増加することが知られていることから、さらなる BC 排出増加につながるのではないかと懸念があった。しかし一方で、燃料油中のアロマ分を単純に規制するという事は、燃料油がパラフィン (飽和炭化水素) リッチになることを意味しており、低温流動性が悪化したり、燃料油の安定性が悪くなったりする可能性もあり、一義的にアロマ分を規制することは、安全な運航に支障を生じる懸念もあった。そこで、燃料組成が異なる燃料を用いてブラックカーボンの排出量を計測し、その相関を調べることとした。

また、IMO では、BC 計測法の議論も行われており、現在計測法候補となっている手法は、いずれも BC の光吸収を利用したものである。そのため、排ガス中の有機炭化水素によって、ブラックカーボン表面に被膜が生じると、有機炭化水素 (ブラウンカーボン) の色の影響、レンズ効果等による光吸収特性変化が生じると考えられる。そのため、BC 排出量計測時に、複数の計測法を用いて比較を行うことにした。

2. 研究の目的

燃料油中の何が BC 形成に最も寄与するのか、船用エンジンの運転条件と BC 排出量との関連などはデータが少なく明確にされていない。そこで、本研究では、燃料組成やエンジン負荷率がブラックカーボンの排出量に与える影響を明らかにするため、留出油と残渣油を用いて、燃料油中のアロマ分、パラフィン分を分析するとともに、エンジンの運転条件を変え BC の排出量を調査する。またアロマ分の指標として、着火性指標 (CCAI 値やセタン価) や H/C の原子数比が検討されているが、どのような指標が適切か検討をおこなう。さらに、燃料油の組成によって排出物が変わり、BC の光吸収特性に影響が出た場合、BC 計測手法によって計測値が変わる可能性もあるため、複数の計測器を用いた同時計測を行い、その影響を確認する。

3. 研究の方法

IMO の指定海域規制対応の低硫黄留出油 (LSA、燃料油中硫黄分<0.1%)、2020 年硫黄分規制適合油として低硫黄残渣油 (LSC、燃料油中硫黄分<0.5%)、従来の高硫黄残渣油 (HFO、燃料油中硫黄分<2.5%) を使用して、4-ストロークの中速船用エンジン (定格出力 750 kW、定格回転数 1000rpm) を運転し、排ガス中の BC 濃度およびその他排出ガス成分を計測した。また燃料油のアロマ分、パラフィン分等の成分を分析した。さらに、捕集した BC 粒子の電子顕微鏡画像を取得し、画像解析をおこなって、BC 凝集体のフラクタル次元を求めた。

4. 研究成果

燃料の分析結果を表 1 に示す。組成分析の成分のうち飽和分以外の成分を合計したものがアロマ分に相当する。2020 年硫黄分規制適合油はアロマ分が増えることが予想されていたが、実際は表に示したような物性の LSC 燃料が多く流通しており、HFO 重油より LSA 重油に組成は近いことがわかった。

エンジンの負荷率を変えて、これら燃料を用いて BC 計測を行った結果を図 1 に示す。エンジン負荷率が 75%以上の高負荷率では、BC 排出量の燃料油による違いはなかった。負荷率 50%では、わずかに HFO 使用時の BC 排出量が、他の燃料油を用いたときよりも高かったが、大きな差ではなかった。一方、エンジンの燃焼状態が悪いと言われる低負荷率 (25%負荷率) では、

表 1. 使用した燃料の物性と組成

		LSA重油	LSC重油	HFO重油	
密度(15°C)	g/cm ³	0.8555	0.9258	0.9726	
動粘度(50°C)	mm ² /s (cSt)	2.28	36.5	132	
硫黄分	%(m/m)	0.049	0.35	1.98	
CCAI		829	818	844	
H/C原子数比		1.75	1.41	1.46	
組成分析	飽和分	%	70.3	61.2	26.1
	芳香族分	%	27.8	20.4	35.6
	レジン分	%	1.8	4.0	13.8
	アスファルテン分	%	0.1	0.4	3.3

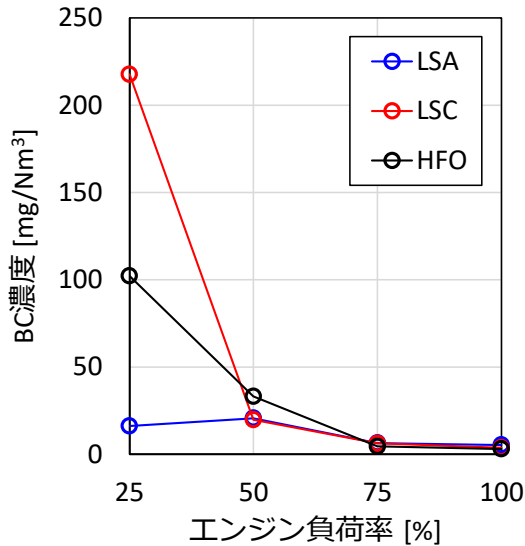
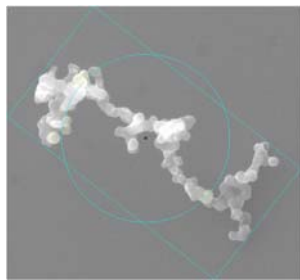


図1. エンジン負荷率を変えたときのBC排出量の燃料油種依存性

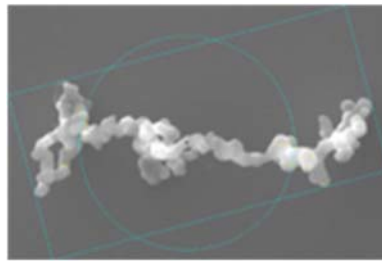
がって、LSAと比較してLSCでは、不飽和炭化水素が多く、芳香族分もLSAより、より高分子のものが含まれていることが予測される。そこで、GC/MS（ガスクロマトグラフィー-質量分析計）を用いて、燃料の分析をおこなった。その結果、飽和炭化水素成分はLSA重油ではC16-C25の成分が中心であったのに対し、LSC重油ではC25-C34の成分が主であり分子量が大きい炭化水素を含むことがわかった。また、不飽和炭化水素や、3環以上の多環芳香族炭化水素も、より多く検出された。これらの結果から、飽和炭化水素、アロマ分の含有比率がLSA重油とLSC重油であまり差がないものの、含まれる分子の分子量や分子種が異なりBC排出量に反映されていることが示唆された。特に、BCの前駆体と言われている多環芳香族炭化水素がLSCに多く含まれていることが、BC排出濃度の増大につながっていると考えられる。

エンジン排ガス中のBCの粒径を粒径分布計測装置で計測したところ、エンジン負荷率50%以上では、数十nmのいわゆる核生成モード粒子が主であることがわかった。一方、25%負荷率では、100nm以上の凝集粒子で構成されていることがわかった。その平均半径は、LSAでは100-300nm、LSCでは200-400nmだった。

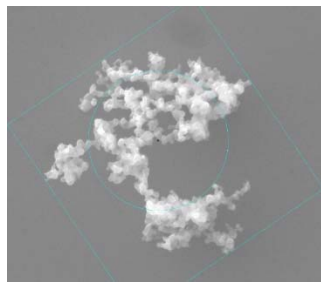
また、エンジン排ガス中のBCをフィルタに捕集し、電子顕微鏡で観測を行った（図2）。得られた画像の粒子解析を行い、フラクタル次元を求めたところ、エンジン負荷率50%以上では、2程度となり、比較的球形に近く、これは核生成粒子の性質を反映したものである。一方、エンジン負荷率25%ではフラクタル次元は1.7-1.8で、凝集体全体が伸びた形状をしていることを示す。LSA重油とLSC重油を比較すると、LSCの方がフラクタル次元が低く、旋回半径大きく、粒径も大きいことがわかり、これは前述の粒径分布計測とも一致する。BCは燃焼中に多環化して成長してだけでなく、生成した粒子が周囲の炭化水素と衝突しながら成長していく。排ガス中の未燃成分



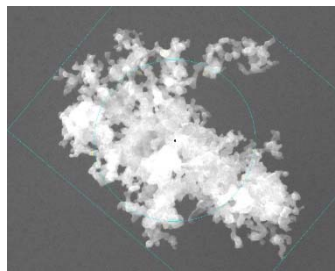
LSA、25%負荷率



LSC、25%負荷率



LSA、100%負荷率



LSC、100%負荷率

図2 捕集したBC凝集体の電子顕微鏡像

燃料油種によって、BC排出量に大きな差がみられた。とくにLSCでは排出量が多く、HFOの2倍程度、LSAの10倍以上のBC濃度であった。燃料油中のアロマ分の割合をみると、HFOでもっとも多く、約53%、LSAで30%、LSCはもっとも低く25%だった。すなわち、アロマ分とBC排出量には相関がないということがわかった。同じくアロマ分の目安となる、着火性指標(CCAI値)は、通常残渣油に用いられるが、留出油にも適用して比較すると、やはりアロマ分の量はHFO>LSA>LSCの順になることが示唆された。

LSA重油とLSC重油では、アロマ分含有量がほぼ同等であるにもかかわらず、なぜBC排出濃度が10倍以上異なるのかを考察するため、両燃料のH/C原子数比を比較した。H/C比は、飽和炭化水素であれば2以上になり、高分子になるほど2に近づく。一方芳香族炭化水素のベンゼンではH/C比は1となり、芳香族環がつながるほどH/C比はさらに低くなる。した

れた画像の粒子解析を行い、フラクタル次元を求めたところ、エンジン負荷率50%以上では、2程度となり、比較的球形に近く、これは核生成粒子の性質を反映したものである。一方、エンジン

負荷率25%ではフラクタル次元は1.7-1.8で、凝集体全体が伸びた形状をしていることを示す。LSA重油とLSC重油を比較すると、LSCの方がフラクタル次元が低く、旋回半径大きく、粒径も大きいことがわかり、これは前述の粒径分布計測とも一致する。BCは燃焼中に多環化して成長してだけでなく、生成した粒子が周囲の炭化水素と衝突しながら成長していく。排ガス中の未燃成分

の指標となる全炭化水素（THC）の値は25%負荷率において、LSCはHF0の約1.3倍、LSAの1.5倍となっており、これら蒸発しにくい高沸点成分が残り炭化され、BC排出量を増大させていることが示唆される。定容燃焼装置による試験では、LSAよりLSCの方が着火性がよく、推定セタン価も高いことがわかった一方、主燃焼終了時間はLSCの方が長く、これは長く燃え残る成分があることを意味する。すなわち、この成分が蒸発しにくい成分に相当し、BC排出量増大につながるものが裏付けられた。

国際海事機関（IMO）においてBC規制が検討されている。IMOの推奨するBC計測法は3種類あり、いずれもBCの光吸収を利用する計測法である。ひとつは、フィルタースモークメータ（FSN）法であり、一定時間フィルタにBCを捕集し、フィルタに光を当て、その反射光を計測することで捕集量を算出する手法である。2つめは、光音響（PAS）法で、BC粒子に赤外パルス光を照射し、熱の吸収・放出にともなう周囲の空気が膨張・収縮する様子を、圧力波として捉える手法である。3つめは光誘起白熱（LII）法で、強い光をBC粒子に当て、BCが光吸収によって発熱する際に発する光を検出するものである。そのため光吸収に影響を与える因子、たとえばBCの形状や粒径、有機炭化水素による被膜などによって計測値に影響を受ける可能性がある。図3に、PAS法によって計測したBC濃度に対し、FSN法とLII法で計測したBC濃度を示した。BC以外の有機炭素（ブラウンカーボン）を含む場合、FSN法やPAS法の計測値は過大評価に、PAS法に用いる光の波長より大きな粒子が含まれる場合は過小評価になることが知られている。電子顕微鏡観察において、PAS法に影響を与えるような巨大な粒子や、有機炭素に被覆されたような粒子は見られなかった。実際FSN法、PAS法で計測したBC計測値は、すべてのエンジン負荷域でほぼ一致し、有機炭素や巨大粒子による光吸収特性への影響を受けていないことが明らかとなった。一方、LII法で得られたBC濃度は、他の2つの手法と比べ、BC濃度が高い領域、すなわちエンジン負荷率が低い領域で、値が小さくなった。BCの粒子数分布から得た平均粒径は前述のとおり200nm前後であるが、質量分布では700nm前後に分布をもつ。そのため、計測に用いたLII装置の観測領域、80-750nmでは過小評価になったものと考えられる。このことは、粒径が小さくなるエンジン高負荷率の領域では、LIIの計測値がPAS法やFSN法による計測値とほぼ一致することからも裏付けられた。

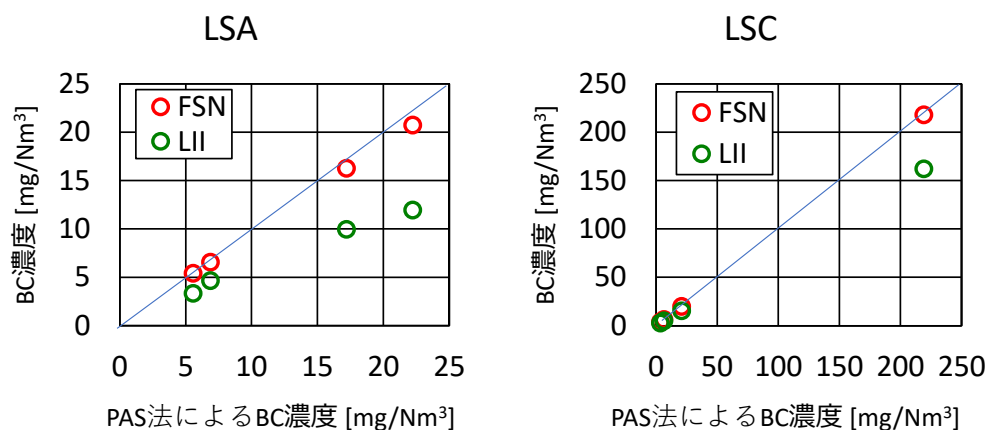


図3 BC計測手法の比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 益田 晶子
2. 発表標題 国際海運と環境
3. 学会等名 日本化学会関東支部 群馬地区講演会（招待講演）
4. 発表年 2021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
研究協力者	金山 みゆき (Kaneyama Miyuki)	国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所・海上技術安全研究所・非常勤職員 (82627)	
研究協力者	大橋 厚人 (Ohashi Atsuto) (20358394)	国立研究開発法人海上・港湾・航空技・海上技術安全研究所・上席研究員 (82627)	
研究協力者	中村 真由子 (Nakamura Mayuko) (10762057)	国立研究開発法人海上・港湾・航空技・海上技術安全研究所・主任研究員 (82627)	

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
---------	---------