

# PS-21 燃料中の成分分布が亜酸化窒素の排出に及ぼす影響

環境・動力系 \* 柳 東勲、西尾 澄人、平田 宏一、仁木 洋一、市川泰久

## 1. はじめに

$N_2O$  発生に関する研究は、ボイラー等の連続燃焼において発生原因の究明が持続的になされ、燃料中の揮発性窒素の熱分解・合成により  $N_2O$  が発生するとともに、燃焼温度、空燃比等の燃焼条件により発生量が大きく変わることが明らかになっている<sup>1)</sup>。特に、流動層燃焼においては窒素含有揮発性化学種による HCN 及び  $NH_x$  を経由する発生と燃焼中 2 次的に生成する Char-N

(Char: 有炎燃焼の終了後、燃料球に残された固定炭素分) による発生が課題になっている。図 1 に化石燃料の燃焼における  $N_2O$  の発生経路を示す<sup>2)</sup>。

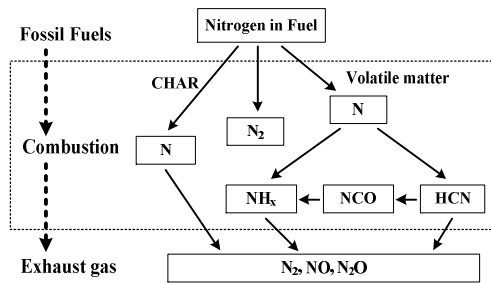
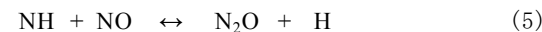
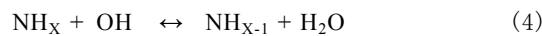
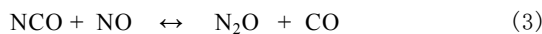
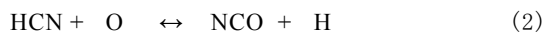
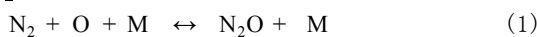


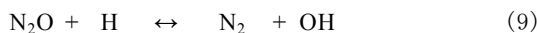
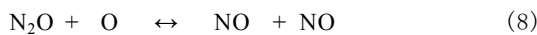
図 1. 燃料中窒素分による  $N_2O$  の生成経路

また、反応式 (1) ~ (5) に燃焼過程における燃料中窒素分による  $N_2O$  の生成反応を、(6) ~ (9) に分解反応を示す。

### $N_2O$ 生成反応

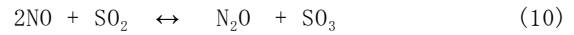


### $N_2O$ 分解反応



一方、船用ディーゼル機関で使用している燃料は、重質油であるため、陸上運送動力源の燃料と比べ窒素及び硫黄化合物の含有率が極めて高く、反応式 (1) ~ (5) による  $N_2O$  の発生の可能性がある。また、燃焼中に生成された化学種により二次的な反応によって生成される  $N_2O$  の反応経路の中、硫黄分による生成経路を

以下に示す。



このように、船用ディーゼル機関における  $N_2O$  の生成も燃料中の成分及びその濃度により大きく左右される可能性が高い。そのため、本研究では、基本燃料油に対して 6 種類の試薬を混合し、窒素分及び硫黄分を調整した燃料を用いてディーゼル機関を運転し、排ガス中の  $N_2O$  濃度を計測することにより、燃料中の窒素及び硫黄の含有率と排出  $N_2O$  濃度の関係について調査を行った。

## 2. 実験装置及び方法

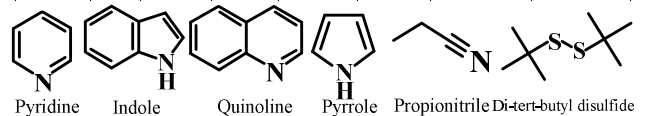
実験で使用したディーゼル機関は AVL 社製の単気筒、無過給、直接噴射式のディーゼル機関である。機関の運転条件は、最大トルク  $5\text{kgf} \cdot \text{m}$ 、回転数  $1500\text{rpm}$  の状態を 100% 負荷率とした場合の船用特性の 75% 負荷 ( $1360\text{rpm}$ ,  $4.13\text{kgf} \cdot \text{m}$ ) に設定しており、燃料噴射方式、噴射時期等は同じ条件で実験を実施した。また、使用した燃料は軽油であり、その分析表を表 1 に、窒素又は硫黄増加用の添加剤の物性値を表 2 に示す。

表 1. 使用燃料の燃料性状

|           |                        |         |
|-----------|------------------------|---------|
| 密度 (15°C) | $\text{g}/\text{cm}^3$ | 0.8359  |
| 動粘度       | cSt                    | 3.554   |
| C         | mass %                 | 85.84   |
| H         | mass %                 | 13.85   |
| N         | mass %                 | 0.00005 |
| S         | mass ppm               | 6.8     |
| 発熱量       | MJ/kg                  | 45.84   |

表 2. 添加剤の性状

| Item | Unit                   | Pyridine  | Indole    | Quinoline | Pyrrole   | Propionitrile | DBDS           |
|------|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------|----------------|
| 化学式  | -                      | $C_5H_5N$ | $C_8H_7N$ | $C_9H_7N$ | $C_4H_5N$ | $C_3H_5N$     | $C_8H_{18}S_2$ |
| モル質量 | $\text{g}/\text{mol}$  | 79.1      | 117.15    | 129.16    | 67.09     | 55.08         | 178.35         |
| 外観   | -                      | 液         | 個体        | 液         | 液         | 液             | 液              |
| 密度   | $\text{g}/\text{cm}^3$ | 0.9819    | 1.22      | 1.09      | 0.967     | 0.772         | 0.923          |
| 融点   | K                      | 232       | 326       | 258       | 250       | 173-187       | 268            |
| 沸点   | K                      | 388       | 526       | 511       | 503       | 369-371       | 473            |
| 純度   | %                      | 99        | 98        | 95        | 99        | 99            | 99             |



実験に用いた軽油の窒素分は測定限界値である 0.5ppm であり、硫黄分は 6.8ppm であるため、軽油が  $N_2O$  発生に及ぼす影響は小さいと考えられる。また、表 2 に示した Pyridine、Indole、Quinoline、Pyrrol 及び Propionitrile は軽油中の窒素分添加剤<sup>3)、4)</sup>として、DBDS(ジターシャリブチル・ジスルフィド)は硫黄分添加剤として使用している。本実験では、濃度が異なる上記の 5 種類の窒素添加剤を用いて混合油を制作し、ディーゼル機関において燃料中の窒素化合物の種類及び濃度が  $N_2O$  の濃度に及ぼす影響を調べた。また、軽油と硫黄分添加剤を用いた混合油を燃焼させ、燃料中の硫黄分の濃度が  $N_2O$  の発生に及ぼす影響を調べた。なお、この実験では、実験機関から生成された  $N_2O$  が排管の温度分布や反応時間等により変成されることを防ぐため、できる限り機関の排ガス出口から近い位置で(約 30cm) サンプルングを行った。

### 3. 実験結果

本実験では、燃料中の硫黄分添加量は現在の規制値である 3.5% (mass/mass) 以下としており、窒素添加剤の量は、10 種類以上の C 重油の燃料分析結果から得られた窒素濃度に基づき 0~0.5% の範囲とした。

図 2 は燃料中の窒素添加剤の種類及び濃度による  $N_2O$  及び  $NO$  の発生濃度を示す。同図によると  $NO$  及び  $N_2O$  の濃度は添加剤の種類及び濃度によりわずかなばらつきがある。これは、添加剤の混合による発熱量等の物性値の変化が燃焼に影響を及ぼしたためであると考えられる。また、燃料中の窒素分増加による  $NO$  濃度 (Fuel- $NO_x$ ) の増加は見られなかった。これは、0.5% 以下の窒素増加分による Fuel- $NO_x$  の増加量は、Thermal- $NO_x$  等による  $NO$  発生量に対して割合が低いため、排ガス中の  $NO$  の濃度に大きな変化をもたらすことはなかったと考えられる。同様に、窒素化合物の種類並びに窒素濃度が  $N_2O$  に及ぼす影響も少ないことがわかる。 $N_2O$  は  $NO$  の中間生成物であるため、ディーゼル機関の燃焼においては反応 (6) ~ (9) の分解反応が進み、燃料中の窒素の増加による排出  $N_2O$  濃度の変化が見られなかったと考えられる。

図 3 は燃料中に硫黄添加剤の増加による  $SO_2$  の排出

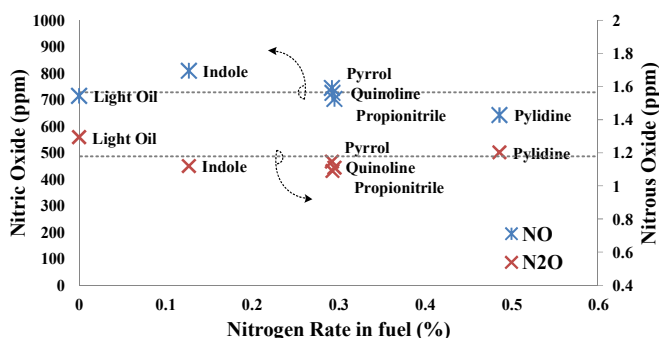


図 2. 燃料中窒素含有率が  $N_2O$  発生に及ぼす影響

濃度を、図 4 は、同時に計測した  $N_2O$  の排出濃度を示す。図 3 により、 $SO_2$  の排出濃度は、燃料中の硫黄分の増加に伴ってほぼ比例して増加していることが分かる。潤滑油の消費量を考慮した場合、潤滑油由来の  $SO_2$  発生は無視できるため、燃料中の硫黄分が増加するほど  $SO_2$  濃度が増加したと考えられる。

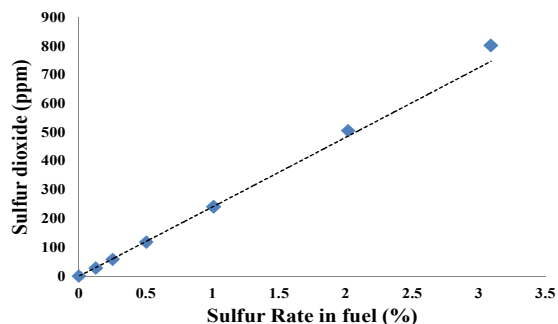


図 3. 燃料中硫黄含有率が  $SO_2$  発生に及ぼす影響

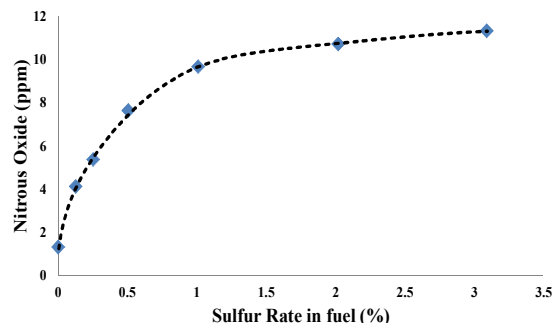


図 4. 燃料中硫黄含有率が  $N_2O$  発生に及ぼす影響

また、図 4 によると排ガス中の  $N_2O$  濃度は、燃料中の 1% 以下の低硫黄領域では硫黄分の増加と共に急激な増加が見られたが、それ以上の領域では増加幅が減少していることが分かった。

### 4. まとめ

本研究では、代表的な 5 つの窒素化合物及び硫黄化合物 (DBDS) を用いて、燃料中の窒素及び硫黄分の濃度が排ガス中の  $N_2O$  に及ぼす影響を調べ、以下の結果を得た。

- 一燃料中の 0.5% 以下の窒素分濃度において、添加剤の種類及び濃度の変更による  $N_2O$  発生濃度の変化は少なかった。
- 一  $N_2O$  濃度は燃料中硫黄分の増加と共に増加する。ただし、約 1% までは急激に増加するが、それ以上では緩やかな増加となる。

### 参考文献

- 1) 倉本他 3, 1994, 科学工学, Vol. 20, No. 4
- 2) Ots, A., 2005, Oil Shale, Vol. 22, Issue. 4
- 3) 平間他 5, 1995, 日本エネルギー, Vol. 74-4
- 4) George W Mushrush, etc, Fuel Processing Technology, Vol. 61, Issue. 3