

平成 21 年 6 月 15 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19760142

研究課題名（和文）

DPSS レーザを用いた高速度時系列計測が可能なナノ PM 前駆体診断システムの開発

研究課題名（英文）

Development of nano-PM Precursor Diagnostic System Capable of High-Speed and Time Series Measurement by Using DPSS Laser

研究代表者

林田 和宏 (KAZUHIRO HAYASHIDA)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：80369941

研究成果の概要：燃焼起源のナノ PM は、多環芳香族炭化水素（PAHs）が前駆体となり、分子量の小さな PAHs から大きな PAHs へと縮重合を繰り返し凝集することで形成される。PAHs の凝集メカニズムについて調べるため、火炎内で生成される主要な PAHs の気相状態における PAHs 計測スペクトルを取得し、基礎データベースの構築を行った。さらに、層流拡散火炎を対象に火炎内の PAHs 計測を行い、ナノ PM 生成特性について調べた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	3,000,000	0	3,000,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	150,000	3,650,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：燃焼，粒子状物質，多環芳香族炭化水素，レーザー

## 1. 研究開始当初の背景

工業炉や原動機等から排出される燃焼排気ガスの浄化を目的に、各種の燃焼改善技術や排ガス後処理技術等の研究開発が進められた結果、近年では有害物質の大幅な低減が達成されている。しかしながらこの低減が進むにつれ、従来は見過ごされてきた排ガス中のナノ PM の存在が新たにクローズアップされてきた。すすの一次粒子でもあるナノ PM は、近年の燃焼改善によりすす粒子が形成されにくくなった結果、吸着先を失った PAHs が凝縮してナノ PM が増加するとの報告もある。ナノ PM の生成メカニズムは火炎内にお

ける PAHs の凝集の反応スキームにより決定付けられる。この反応スキームを求めるには、火炎内のどの位置にどのような PAHs が存在するかを高い精度で把握する必要がある。

ナノ PM 生成特性については、社会的要請から、近年国内外を問わず研究が活発に行われている。実験的研究の場合、従来 PAHs の計測手法としてはガスサンプリング法が一般的であったが、近年ではレーザー計測法の導入が進んでいる。レーザー計測法は測定場に外乱を与えず、時間応答性に優れるなどの利点が多いため、今後ますますその適用が広がる事が見込まれている。

これまでの多くの研究グループによる精力的な研究の結果、ナノ PM が生成される基本的な反応モデルやメカニズムは徐々に明らかにされつつある。しかしながら、従来の解析対象は計測や解析の容易さから定常なガス噴流層流火炎がほとんどで、実用燃焼装置で見られる乱流火炎におけるナノ PM 生成特性については、未だほとんど手付かずの状態にある。乱れがさほど強くない場合、乱流火炎の微視的な火炎構造は層流火炎で近似できるとするモデルがあるが、乱流火炎は乱れに加えて熱・物質等の乱流混合や複雑な化学反応が相互に作用する現象であるため、実際に層流火炎と乱流火炎のナノ PM 生成特性が全く同じであるとは考えにくい。そのため、乱流火炎においてもあらためてナノ PM 生成プロセスに関する化学的、物理的な理解を深める必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では上述のような観点から、乱流火炎にも適用可能なナノ PM 前駆体診断システムを新たに開発することを目的とした。開発する診断システムはレーザー誘起蛍光法を利用したものである。この診断システムは、レーザー光の照射位置に存在する PAHs (ナノ PM 前駆体) の分子量を求めることでナノ PM 生成特性を評価するものである。特に、励起光源として高繰返しパルス発振が可能な半導体レーザー励起固体 (DPSS: Diode-Pumped Solid-State) レーザを使用することで高速度時系列計測を試みる。

開発するシステムは、まず従来解析対象とされてきた基礎的な層流火炎に適用する。得られた診断結果と従来の実験結果との比較を行い、開発した診断システムの信頼性や問題点、計測精度等について検討を行う。そして、検討結果を踏まえシステムの最適化を図り、最終的に高速に変動する乱流火炎内の PAHs の挙動を把握することを目標とする。

## 3. 研究の方法

本研究は乱流火炎にも適用可能なナノ PM 前駆体診断システムの開発を目的としている。そこで、高繰返しパルス発振が可能な半導体レーザー励起固体レーザーと、高速・高繰返しゲート機能を備えた光電子増倍管モジュールを組み合わせた診断システムを構築した。ナノ PM の前駆体とされる PAHs は、火炎内において複数種の PAH が同時刻に同じ位置に存在するため、PAH の励起波長や蛍光の発光波長域、蛍光スペクトル形状および蛍光寿命等の違いを利用して PAHs を分離計測しなければならない。そこで、火炎内で生成される主要な PAHs について、火炎内での状態に近い気相状態を作り、これにレーザー光を照射して分光器により蛍光スペクトルを取

得した。

## 4. 研究成果

実験により得られた各種 PAH の蛍光スペクトルを図 1 に示す。なお、355nm に表れているピークは照射したレーザー光のレイリー散乱光である。図から、PAH の種類により蛍光波長域とスペクトル形状が異なることが確認できる。図より、分子量が大きくなるに従って、PAHs の蛍光波長域が長波長側にシフトする傾向にあることがわかる。これは、縮合環の数が増える程、最高占有分子軌道と最低占有分子軌道間のエネルギー差が縮まることが原因と考えられる。一般に、このエネルギーの差が蛍光の光子の有するエネルギーに相当し、このエネルギー差が小さければ蛍光波長域は長波長側にシフトする。よって、分子量が増えるに従い、蛍光波長域が長波長側にシフトしたと考えられる。また、図の各 PAH の波長幅とピーク波長に注目すると、分子量が大きくなるほど長波長側へのシフト量は小さくなる傾向が見られる。気相状態にある PAHs の蛍光スペクトルのデータは極めて少なく、本研究において火炎内における PM 生成過程で重要ないくつかの PAHs について、気相状態における蛍光スペクトルを求めることができた。

図 1 を含めた PAHs 蛍光スペクトルのデー

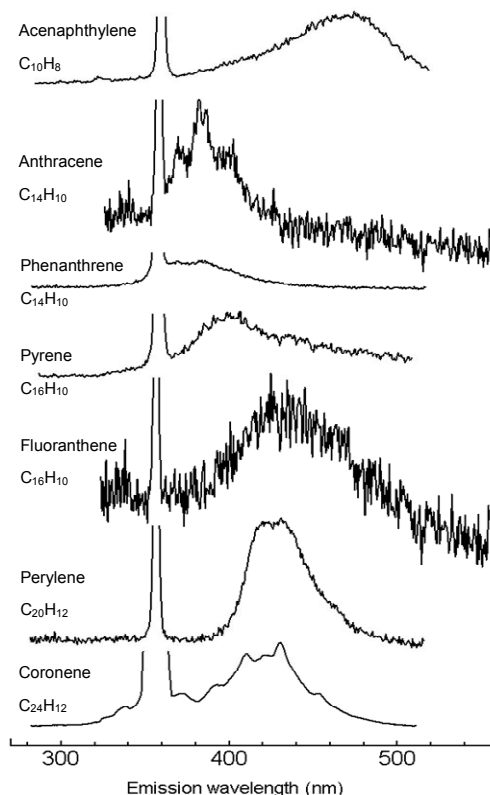


図 1 PAHs 蛍光スペクトル

表 1 試験灯油の燃料性状

試験項目		A	B
密度 [15°C g/cm <sup>3</sup> ]		0.7499	0.7904
蒸留性 状	IBP [°C]	157.5	153.5
	50vol% [°C]	190.5	195.5
	90vol% [°C]	244.5	242.5
	EP [°C]	264.5	264.0
HPLC [vol%]	芳香族分	0	17.6
	不飽和分	0.0	0.0
	飽和分	100.0	82.4
HPLC 芳香環分析 [vol%]	1環	0.0	17.3
	2環	0.0	0.3
	3環+	0.0	0.0
元素 分析	硫黄分 [mass ppm]	<1	20
	窒素分 [mass ppm]	<1	<1
	炭素分 [mass %]	84.8	85.7
	水素分 [mass %]	15.2	14.3

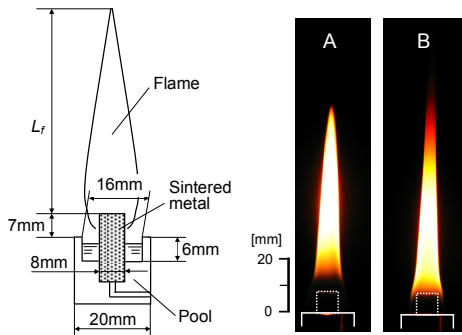


図 2 測定対象火炎

タを元に、異なる二つの火炎内における PM 生成特性について評価を行った。

測定対象火炎は液体燃料である灯油を燃料とした拡散火炎である。使用した灯油の燃料性状を表 1 に示す。灯油拡散火炎を形成するために、燃料を小さな容器（プール）に満たし、プール内に灯芯が設置された灯芯火炎を利用した。図 2 に灯芯部の寸法と火炎の直接写真を示す。

図 2 の火炎にレーザー光を照射し、火炎内に存在する PAHs からの蛍光スペクトルの測定を行った。図 3 と図 4 に火炎中心軸上の各高さで測定した、レーザー光の照射に伴う発光成分のスペクトルを示す。なお、各スペクトルは、火炎自発光によるバックグラウンド成分を差し引いて得られたものである。350nm 付近に強いピーク光が検出されているが、これはレーザー光の弾性散乱光と考えられる。弾性散乱光の他にブロードな発光成分が検出されていることが確認できる。これらの発光は、レーザー光の照射を止めると検出されなくなるため、弾性散乱光以外の発光は蛍光成分と判断できる。燃焼場に存在する化学種で蛍光

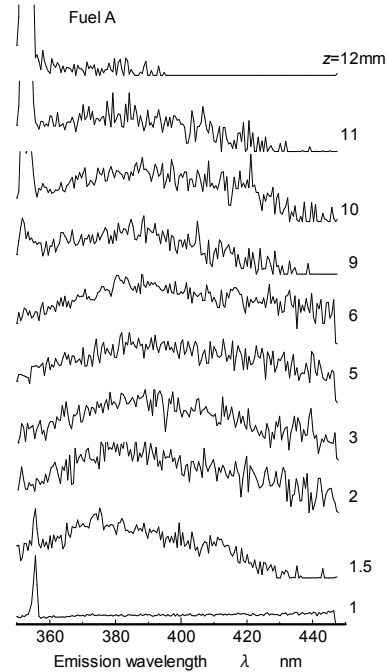


図 3 燃料 A の PAHs 蛍光スペクトル

を発生するものは種々存在するが、今回使用したレーザー光の特性で PAHs 以外の化学種の蛍光を検出した例は見当たらない。また、蛍光スペクトルが、PAHs の蛍光と同様にブロードな形状を示していることから、今回観測した発光成分は PAHs の蛍光と判断することができる。以下、今回得られた発光が PAHs からの蛍光と認識した上で議論を行なう。

燃料 A のスペクトル (図 3) を見ると、灯芯上部より 1.5mm 上の  $z=1.5\text{mm}$  の位置では、370nm~390nm の間で比較的強く蛍光が検出されている。そして、下流になるに従い蛍光が強く検出される波長域が長波長側にシフトするように見受けられる。また、蛍光強度については  $z=6\text{mm}$  がもっとも強く、これより下流では徐々に弱くなり  $z=12\text{mm}$  以降ではほとんど検出されなかった。

燃料 B の場合 (図 4)、 $z=1.5\text{mm}$  では 380nm ~410nm 付近を中心に蛍光が検出されており、燃料 A よりも若干長波長側に位置している。そして、燃料 A の場合と同様に、下流にいくに従い蛍光の検出波長域が長波長側にシフトする様子が分かる。燃料 B の場合、燃料 A の場合よりも上流の  $z=7\text{mm}$  から蛍光が検出されなくなった。

蛍光強度については、燃料 B の方が 10 倍程度強いものであった。これは、燃料 B の方が PAHs を多量に生成していることを示唆する結果といえる。燃料 A の場合は火炎外にすすが放出されないのに対し、燃料 B では火炎外へのすすの放出が見られたことから、燃料 B の方がすすの生成量は多く、これは PAHs

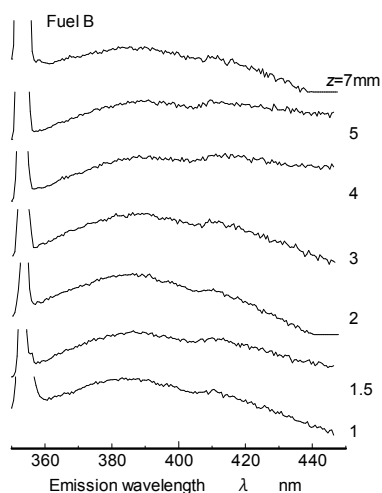


図4 燃料BのPAHs蛍光スペクトル

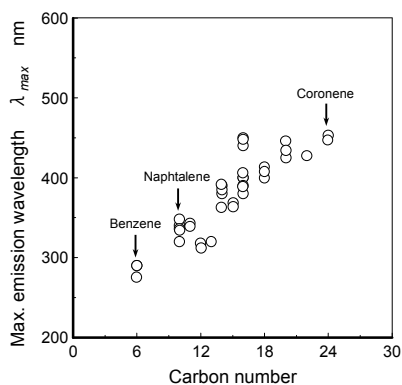


図5 PAH 蛍光のピーク波長と炭素数の関係

の生成量に対応するものと考えられる。

次に、蛍光の検出波長域について考察する。図5は火炎内に存在する代表的なPAHsの蒸気にレーザー光を照射して得られたPAHs蛍光スペクトルについて、PAHsを構成する炭素数に対して蛍光スペクトルのピーク波長 $\lambda_{max}$ をプロットした結果である。これより、炭素数(分子量)が大きいほど蛍光スペクトルは長波長側にピークを持つ傾向があることが分かる。したがって、図3および図4のスペクトルは火炎下流になるほど分子量の大きなPAHsが存在することを示すものと考えられる。

図3の燃料Aの場合、 $z=1\text{mm}$ ではPAHs蛍光は検出されておらず、この位置ではまだPAHsが生成されていないことを示している。 $z=1.5\text{mm}$ の蛍光スペクトルは380nm付近にピークを有することから、図5より炭素数が14~18程度のPAHsが多く存在しているものと考えられる。したがって、 $z=1\text{mm}$ ~ $1.5\text{mm}$ の間でPAHsの基礎となるベンゼン環が形成され、その後急速に炭素数が16~18程度のPAHsに成長することが予想される。

$z=2\text{mm}$ ではピーク波長は390nmにシフトしており、さらにPAHsが成長した様子が伺える。また、スペクトルのプロファイルはよりブロードとなっており、測定場に存在するPAHsの種類が増えてスペクトルを構成するPAHs蛍光の種類が増加したものと考えられる。以降、 $z=3\text{mm}$ ではピーク波長は400nm付近と若干長波長側にシフトしたものの、全体的なプロファイルに大きな差異は見られない。 $z=9\text{mm}$ になると、長波長側のスペクトル強度が弱くなっているが、これは分子量の大きなPAHsがすす粒子の構成に消費されたためと思われる。

図4の燃料Bの結果を見ると、 $z=1\text{mm}$ において既にPAHs蛍光が検出されており、燃料Aよりも早期にPAHsが形成されることを示している。燃料Bは、もともと燃料中に17.6%の芳香族が含まれているため、これが灯芯より蒸発して検出されたことも考えられる。燃料Aと比べると $z=1\text{mm}$ のスペクトルの形状は非常にブロードで、ピーク波長も390nm付近と長波長側に位置しており、早い段階で分子量の大きい様々な種類のPAHsが存在することが伺える。燃料Aの場合と同様に、 $z=7\text{mm}$ において長波長側のスペクトル強度が弱くなっており、 $z=9\text{mm}$ では全体的に蛍光強度が低下し大部分のPAHsがPMへと成長したことを示唆する結果といえる。このように、本研究で構築した診断システムにより、燃料特性に起因する火炎内におけるPAHsの生成と成長挙動が評価可能であることを確認することができた。

上記のように、乱流火炎計測への前段階として、液体燃料の基礎的な層流火炎のPAHs計測を試みた。その結果、従来の層流火炎と同様のナノPM生成特性を確認することができた。最終段階として、診断システムをガス噴流乱流拡散火炎内のPAHs計測に適用した。しかしながら、今回はPAHsからの明確なレーザー誘起蛍光を検出することができなかった。主な原因として、レーザー光のエネルギーが小さく解析に要する十分な蛍光強度が得られなかったことが挙げられる。このため、今後も研究を継続して測定対象火炎を比較的PAHsの生成量が多い火炎に変えて乱流火炎計測を実現したいと考えている。

5. 主な発表論文等  
なし

6. 研究組織  
(1) 研究代表者

林田 和宏 (KAZUHIRO HAYASHIDA)  
北見工業大学・工学部・准教授  
研究者番号：80369941