

燃焼起源ナノ PM 生成特性と燃料性状との相関性の把握

北見工業大学 工学部 機械システム工学科 林田 和宏

1. はじめに

自動車用エンジン等の燃焼装置から排出される粒子状物質 (PM) は、発ガン性や変異原性を有する有害物質であるため、その排出量の低減が求められている。本研究では、燃料性状がナノ PM 生成特性に及ぼす影響の把握を目的として、種々の燃料の燃焼による PAHs のレーザ計測を実施し、燃料性状により、燃焼場における PAHs とすす濃度がどのように変化するかを調べた。

2. 試験燃料および実験装置

表 1 に試験燃料の一覧を示す。試験燃料は主要な炭化水素である n-パラフィン、i-パラフィン、ナフテンおよび芳香族から構成されるものとした。沸点がほぼ同じである n-デカン、インドデカン、n-ブチルシクロヘキサン、n-ブチルベンゼンをベース燃料とし、炭化水素の種類や濃度、そして芳香族のタイプが燃焼性に及ぼす影響を評価した。

灯芯燃焼器を用いて試験燃料の定常な拡散火炎を形成し、火炎内のすすと PAHs 濃度分布をレーザ解析装置により測定した。すす濃度分布にはレーザ誘起赤熱発光法 (LII) を、すす前駆物質とされる PAHs の濃度分布の測定にはレーザ誘起蛍光法 (LIF) を適用した。

3. 実験結果および考察

PAHs とすすの火炎中心軸上の濃度分布と、熱電対で測定した火炎温度を図 1 に示す。(a)はベース燃料の結果である。プロットで示される火炎温度は 500~900°C の範囲で変化しており、灯芯直後で温度上昇が大きく、下流に行くにしたがい温度上昇が緩やかになっている。これらの燃料では温度分布に顕著な差は見られなかった。PAHs 蛍光強度は灯芯内部で生成したと考えられる PAHs が灯芯上面で検出され、z=20mm 前後において火炎内部で生成した PAHs による蛍光強度の上昇が確認できる。PAHs は下流に行くにしたがい減少し、z=50mm 付近になるとほとんど検出されていない。蛍光強度は i-ドデカン>シクロヘキサン>n-デカンの順で強く、PAHs の生成能を反映した結果といえる。一方すすについては、PAHs 蛍光強度が 0 に近づく z=40mm 付近より立ち上がり z=60mm 前後でピークを迎える。そのピーク値は PAHs 蛍光強度とは異なり、n-シクロヘキサン>i-ドデカン>n-デカンの順であった。i-パラフィンとナフテンの比較である (b)では、PAHs-LIF, LII ともにほぼ同程度の強度と分布で明確な差は表れていない。今回使用した i-パラフィンは「2,2,4,4,6-ペンタメチルヘプタン」であったが、このすす生成能はナフテンと同程度と判断できる。別の実験では、i-パラフィンのすす生成能は結合構造や分枝構造によって違いがあることが示唆されているため、その影響評価は今後の課題といえる。

表 1 試験燃料一覧

化合物	n-パラフィン			i-パラフィン		ナフテン		芳香族		その他	
	n-C12	n-C14	n-C16	i-C12	i-C14	n-デカン	インドデカン	n-ブチルシクロヘキサン	n-ブチルベンゼン	その他	沸点 (°C)
分子量	174	218	264	172	190	142	154	178	178	202	174
化学式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
密度	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	沸点
沸点	216	254	292	172	190	178	154	178	178	202	沸点
分子式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
分子量	174	218	264	172	190	142	154	178	178	202	沸点
化学式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
密度	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	沸点
沸点	216	254	292	172	190	178	154	178	178	202	沸点
分子式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
分子量	174	218	264	172	190	142	154	178	178	202	沸点
化学式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
密度	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	沸点
沸点	216	254	292	172	190	178	154	178	178	202	沸点
分子式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
分子量	174	218	264	172	190	142	154	178	178	202	沸点
化学式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
密度	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	沸点
沸点	216	254	292	172	190	178	154	178	178	202	沸点
分子式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
分子量	174	218	264	172	190	142	154	178	178	202	沸点
化学式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
密度	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	沸点
沸点	216	254	292	172	190	178	154	178	178	202	沸点
分子式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
分子量	174	218	264	172	190	142	154	178	178	202	沸点
化学式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
密度	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	沸点
沸点	216	254	292	172	190	178	154	178	178	202	沸点
分子式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
分子量	174	218	264	172	190	142	154	178	178	202	沸点
化学式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
密度	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	沸点
沸点	216	254	292	172	190	178	154	178	178	202	沸点
分子式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
分子量	174	218	264	172	190	142	154	178	178	202	沸点
化学式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
密度	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	沸点
沸点	216	254	292	172	190	178	154	178	178	202	沸点
分子式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
分子量	174	218	264	172	190	142	154	178	178	202	沸点
化学式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
密度	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	沸点
沸点	216	254	292	172	190	178	154	178	178	202	沸点
分子式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
分子量	174	218	264	172	190	142	154	178	178	202	沸点
化学式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
密度	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	沸点
沸点	216	254	292	172	190	178	154	178	178	202	沸点
分子式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
分子量	174	218	264	172	190	142	154	178	178	202	沸点
化学式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
密度	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	沸点
沸点	216	254	292	172	190	178	154	178	178	202	沸点
分子式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
分子量	174	218	264	172	190	142	154	178	178	202	沸点
化学式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
密度	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	沸点
沸点	216	254	292	172	190	178	154	178	178	202	沸点
分子式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
分子量	174	218	264	172	190	142	154	178	178	202	沸点
化学式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
密度	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	沸点
沸点	216	254	292	172	190	178	154	178	178	202	沸点
分子式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	沸点
分子量	174	218	264	172	190	142	154	178	178	202	沸点
化学式	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₄ H ₂₈	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₂	C ₁₄ H ₂₆	C ₁₄ H ₂₀	C ₁₀ H ₈	

燃焼起源ナノ PM 生成特性と燃料性状との相関性の把握

北見工業大学 工学部 機械システム工学科 林田 和宏

1. はじめに

自動車用エンジン等の燃焼装置から排出される粒子状物質 (PM) は、発ガン性や変異原性を有する有害物質であるため、その排出量の低減が求められている。昨今の技術革新により、PM の排出重量については大きく減少しつつあるものの、径が 100nm 以下のナノサイズ粒子 (ナノ PM) については排出個数の増加が報告されている。径の大きな PM は人体に取り込まれてもその多くは免疫細胞によって分解されるが、ナノ PM は肺胞に達し肺組織やリンパ節に沈着することが実験より実証されており、極めて危険性の高い有害物質である。しかしながら、このようなナノ PM の発生機構は未だ十分に明らかにされておらず、排出量の低減に有効な具体策が見出されていないのが現状である。

現在ナノ PM の生成機構として最も有力視されているものが多環芳香族炭化水素 (PAHs: ベンゼン環を有する炭化水素分子の総称) の凝集説である。近年のナノ PM 排出個数の増加は、燃焼改善によってすす粒子などの径の大きな PM が減少した結果、吸着先を失った PAHs が凝縮してナノ PM が形成されたためと考えられている。これまでに、申請者はナノ PM 生成機構の解析ツールの開発を目的として、燃焼場における PAHs のレーザ計測法を開発し[1,2]、拡散火炎内の PAHs とすす粒子の濃度分布計測を実施してきた。これまでの研究から、PAHs の濃度分布特性は燃料性状と関連性を有し、ナノ PM の発生に至るまでの PAHs の挙動は燃料性状によりそれぞれ特徴があることを見出した。

炭化水素化合物は炭素と水素の結合の違いによりパラフィン系・ナフテン系・オレフィン系・芳香族系などに分類される。実際の燃料は複数種の炭化水素より構成されており、燃料性状は原油の産地や精製方法によって異なってくる。本研究では、燃料性状がナノ PM 生成特性に及ぼす影響の把握を目的として、種々の燃料の燃焼による PAHs のレーザ計測を実施し、燃料性状により、燃焼場における PAHs とすす濃度がどのように変化するかを調べた。

2. 試験燃料および実験装置

2.1 試験燃料

試験燃料は沸点を揃えた試薬および芳香族分により調製したものである。表 2.1 に試験燃料の試薬の配合割合を示す。n-パラフィン分に n-デカン，i-パラフィン分に i-ドデカン (2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン)，ナフテン分に n-ブチルシクロヘキサシ (n-C4 シクロヘキサシ) を用いた。芳香族分は種類および濃度の影響を見積もるために，沸点の異なる 1 環芳香族である「n-C4 ベンゼン，ジ-i-C3 ベンゼン，ジ-t-C4 ベンゼン」，6 員環 (テトラリン) と 5 員環 (インダン) がついたナフテノベンゼンである「テトラリン，インダン」，および沸点の異なる 2 環芳香族である「1-メチルナフタレン，ジメチルナフタレン」を用いた。またサンプル O と F では，n-デカンより重質の n-パラフィンである n-ドデカンと n-テトラデカンが配合されている。

表 2.1 試験燃料一覧

化合物	n-パラフィン			i-パラフィン	ナフテン	アロマ						
	n-C10	n-C12	n-C14	イソドデカン	n-C4シクロヘキサシ	n-C4ベンゼン	ジ-i-C3ベンゼン	ジ-t-C4ベンゼン	テトラリン	インダン	1-メチルナフタレン	ジメチルナフタレン
沸点 °C	174	216	251	177	181	183	203	236	207	176	243	270
化学式	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₀ H ₂₀	C ₁₀ H ₁₄	C ₁₂ H ₁₈	C ₁₄ H ₂₂	C ₁₀ H ₁₂	C ₈ H ₁₀	C ₁₁ H ₁₀	C ₁₂ H ₁₂
C/H	0.4545	0.4615	0.4667	0.4615	0.5	0.7143	0.6667	0.6364	0.8333	0.9	1.1	1
%C _A	0	0	0	0	0	60	50	43	50	56	91	83
%C _N	0	0	0	0	60	0	0	0	50	44	0	0
%C _P	100	100	100	100	40	40	50	57	0	0	9	17
サンプルNo.	n-パラ割合 %			i-パラ割合 %	ナフテン割合 %	アロマ割合 %						
A	30			35	20	15						
B	30			55	0	15						
C	30			55	0				15			
D	30			55	0						15	
E	30			55	0			15				
F	15		15	55	0	15						
G	30			55	0					15		
H	30			55	0	10				5		
I	30			55	0	10					5	
J	30			55	0	14						1
K	85			0	0	15						
L	85			0	0				15			
M	85			0	0						15	
N	30			55	0		15					
O	15	15		55	0	15						
P	30			55	0	10			5			
Q	30			55	0	5			10			
R	30			55	0	10				5		
S	30			55	0	10						5

2.2 灯芯燃焼器

液体燃料の定常な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，プール内に灯芯を設置し火炎を形成する灯芯火炎を用いた。図 2.1 に燃焼器の写真と概略を示す。燃料タンク内の燃料は，ゴムホースを通りタンク下の燃料供給器に入る。燃料供給器はバイク用キャブレターのフロート部でできており，ここからプールに燃料が供給される。プール内の油面高さは燃料供給器内の油面高さと同じとなる。

ため、プール下部のz軸ステージでプールの高さを変化させることによりプール内の油面高さが調整可能で、燃料が消費されて油面とともにフロートが下がると、燃料タンクより燃料が供給され燃料供給器内の油面高さが一定に保たれる。このフロートの働きによって、燃焼によって消費される燃料を補うように一定の流量の燃料がプールに供給されるため、安定な定常火炎を形成することができる。また燃焼器はコンパクトな一体型で、その全体が電子天秤に載っているため、燃焼による燃料の減少量を電子天秤で測定することより燃料消費量を求めることができる。プールの材質はアルミニウムで、燃料はプールの底面より供給されるようになっている。プールの形状は円筒形で、外径は20mm、内径は16mmで深さは6mmである。灯芯は直径8mm、長さ20mm、肉厚2mmの円筒底付形の銅の焼結金属で、底面を上にしてプール壁面より7mm突き出るように設置した。

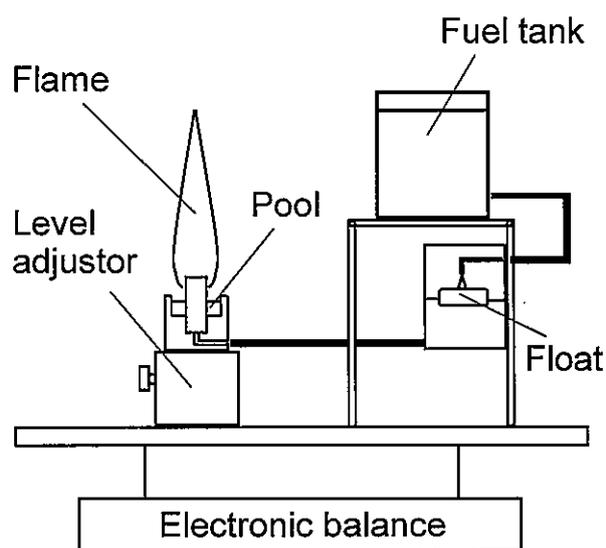
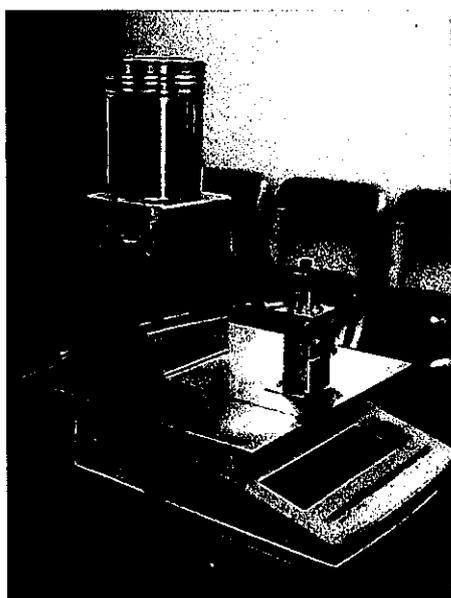


図 2.1 燃焼器写真と概略

2.3 レーザ解析装置

火炎内のすすと PAHs の濃度分布測定にレーザ解析装置を用いた。装置は Nd:YAG レーザ、Dye レーザ、ダブリングユニットからなり、シリンドリカルレンズによりレーザ光を厚さ 0.5mm、高さ 46mm のシート状にして火炎に照射した。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、コンピュータに取り込み解析を行った。すす濃度分布は、レーザ誘起赤熱発光法 (LII: Laser-Induced Incandescence) により測定した。レーザ光には YAG レーザの第二高調波 (532nm) を使用した。一方、PAHs 濃度分布にはレーザ誘起蛍光法 (LIF: Laser-Induced Fluorescence) を用いた。使用した

レーザー光は、Rodamine590 (Chloride) による色素レーザー光 (576.417nm) の第二高調波 (288.21nm) である。レーザー光が照射された後に I/I が作動するまでのディレイは、LII が 347ns, LIF が 247ns で、LII, LIF 共に I/I のゲート幅は 30ns とした。なお、LII は 1 パルスで得られた画像で、LIF の画像は 20 パルス分の積算像である。いずれの測定も火炎自発光が重畳していたので、レーザー光の照射なしに得られた火炎自発光像を差引くことで LII と LIF のみの画像を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 火炎写真

図 3.1 に本研究で測定対象とした火炎の直接写真を示す。撮影にはデジタルカメラ (ニコン, D200) を用いた。写真より、n-デカン以外は火炎先端よりすすが放出されており、燃料によって見た目の火炎長さが異なることが分かる。すすの赤熱発光が長く継続するほど火炎長さが長くなるため、火炎長さが長い火炎ほど火炎内におけるすす温度が高いと予想できる。

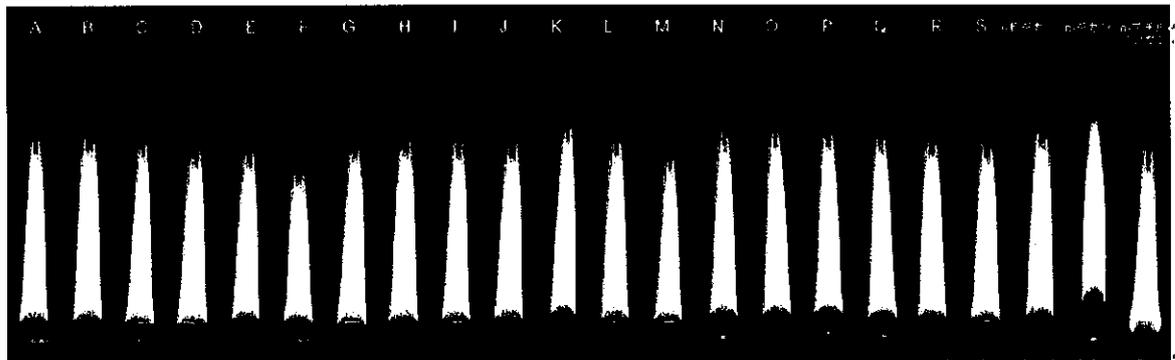


図 3.1 火炎写真

3.2 PAHs, すす濃度分布および火炎温度

火炎スペクトル解析装置を用いて測定した、火炎内の PAHs とすすの二次元濃度分布を図 3.2 に示す。なお、強度分布の特徴が分かりやすいように、各画像でカラースケールの尺度が異なっている。図 3.2 より、すべての燃料で灯芯上面に蛍光強度のピークが存在し、下流に行くにしたがいその強度が減少している。これは火炎からの熱で灯芯が加熱され、灯芯内部においてすでに燃料の熱分解が生じ PAHs が形成されたためと考えられる。n-デカンと n-シクロヘキサンについては火炎内部において蛍光強度の上昇が確認できるが、これについては火炎反応帯からの熱により火炎内部において新たに PAHs 生成されるためと解釈できる。これらの燃料に共通するのは芳香族分が含まれていない点で、他の燃料に比べると蛍光強度は格段に小さい。なお、他の燃

料も同様に火炎内部において PAHs が生成されていると考えられるが、灯芯内部で生成された PAHs の濃度が非常に高く、火炎内部で生成した PAHs の蛍光が埋もれてしまったと考えられる。また、火炎内部で発生した蛍光がその外側に存在するすすの壁に吸収されてしまい、カメラに届くまでに蛍光が減少してしまう影響も無視できない。したがって、実際には下流域ではカメラで撮影された以上の蛍光が発生していると考えるのが妥当と思われる。2 環芳香族が含まれる D・I・J・M・S は、灯芯上面で極めて強い蛍光強度が検出され、その後急激に蛍光強度が減少するのが特徴で、PAHs 濃度が高すぎるために蛍光強度分布はレーザ光が入射する右側に大きく偏っている。J は、B に 15% 配合されているブチルベンゼンの 1% を 2 環芳香族に置き換えたにすぎないが、その蛍光強度分布は B と大きく異なっており、PAHs 生成の反応特性は燃料中の芳香族の種類や濃度で大きく変化することが示唆された。



図 3.2 PAHs 蛍光強度分布

LII によって測定されたすす濃度分布を図 3.3 に示す。いずれの燃料も火炎外縁にすす濃度の急峻なピークが見られ、狭い範囲で急速にすす粒子が形成される様子が伺える。n-デカンや n-シクロヘキサンなどのすすが生成されにくい燃料の場合、下流側では火炎外縁のピークが弱いため相対的に内部の濃度が高いように見えている。



図 3.3 LII 発光強度分布

PAHs とすすの火炎中心軸上の濃度分布と、熱電対で測定した火炎温度を図 3.4 に示す。使用した熱電対は線径 0.1mm の R 型で、未燃炭化水素との触媒反応を防ぐためにシリコンコーティングを施した。なお、得られた温度について輻射等の補正は行なっ

ていない。熱電対にすすが付着すると温度が低下して正確な温度が判定できなくなるため、測定は熱電対の測温接点にすすが付着し始める高さまでとした。

図 3.4 (a)はベース燃料である n-デカンと i-ドデカン, n-シクロヘキサンの結果である。プロットで示される火炎温度は 500~900°C の範囲で変化しており、灯芯直後で温度上昇が大きく、下流に行くにしたがい温度上昇が緩やかになっている。これらの燃料では温度分布に顕著な差は見られなかった。PAHs 蛍光強度は灯芯内部で生成したと考えられる PAHs が灯芯上面で検出され、 $z=20\text{mm}$ 前後において火炎内部で生成した PAHs による蛍光強度の上昇が確認できる。PAHs は下流に行くにしたがい減少し、 $z=50\text{mm}$ 付近になるとほとんど検出されていない。蛍光強度は i-ドデカン>シクロヘキサン>n-デカンの順で強く、PAHs の生成能を反映した結果といえる。一方すすについては、PAHs 蛍光強度が 0 に近づく $z=40\text{mm}$ 付近より立ち上がり $z=60\text{mm}$ 前後でピークを迎える。そのピーク値は PAHs 蛍光強度とは異なり、n-シクロヘキサン \geq n-デカン>i-ドデカンの順であった。なお火炎は絶えずわずかに揺れているため、レーザ光が火炎中心軸を外れた場合は測定誤差の大きな要因となるが、図 3.3 の二次元濃度分布を見る限り火炎外縁のすす濃度は PAHs 濃度を反映するものの、火炎内部中心軸上についてはその限りではないと考えられる。

i-パラフィンとナフテンの比較である(b)では、PAHs-LIF, LII とともにほぼ同程度の強度と分布で明確な差は表れていない。今回使用した i-パラフィンは「2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン」であったが、このすす生成能はナフテンと同程度と判断できる。別の実験では、i-パラフィンのすす生成能は結合構造や分枝構造によって違いがあることが示唆されているため、その影響評価は今後の課題といえる。

(c)は分子量の異なる 1 環芳香族についてまとめたグラフである。B と N では PAHs 蛍光強度は同程度であるものの、同じ 1 環芳香族でも分子量の大きい E の方が灯芯上面における蛍光強度は倍程度大きくなっており、ベンゼン環の数は同じでも分子量が大きく C/H 比の高い芳香族の方が PAHs が形成されやすいことを示唆する結果が得られた。(d)で示されるナフテノベンゼンについて見ると、B よりも C と G の方が PAHs 蛍光強度が高く、あらかじめ炭素が環状に結合しているナフテン系の方が PAHs が形成されやすいと考えられる。しかし、5 員環 (インダン : G) と 6 員環 (テトラリン : C) とでは蛍光強度にほとんど差は見られなかった。(e)の 2 環芳香族については、B を基準に見ればわかるように、1 環芳香族やナフテノベンゼンより $z=0\text{mm}$ における蛍光強度がはるかに強い。環数の多い芳香族分は燃料の拡散燃焼において PAHs 生成を顕著に促進するものと思われる。(e)の I と (f)の D を比べると、2 環芳香族 (1-メチルナフタテン) が 15%の D よりも 1 環芳香族 10%・2 環芳香族 (1-メチルナフタレン) 5%の I の方が PAHs 蛍光強度は強く、芳香族成分の組み合わせで PAHs 生成特性が大き

く変化することが明らかとなった。(h)は n-パラフィンの分子量を変化させた結果であるが、分子量が大きくなると PAHs 蛍光強度が上昇し、すすが早期に形成されることを示すような結果が得られた。

まとめると、すすの生成能は芳香族系>ナフテン系・i-パラフィン系>n-パラフィン系の順で高いといえる。i-パラフィンについては分岐度が多いほどすす生成能が高く、分岐度によってはナフテン系よりもすす生成能が高い場合もある。芳香族分の中では、2環芳香族>ナフテノベンゼン>1環芳香族と、環数や分子量が多いほどすす生成能は高くなる。

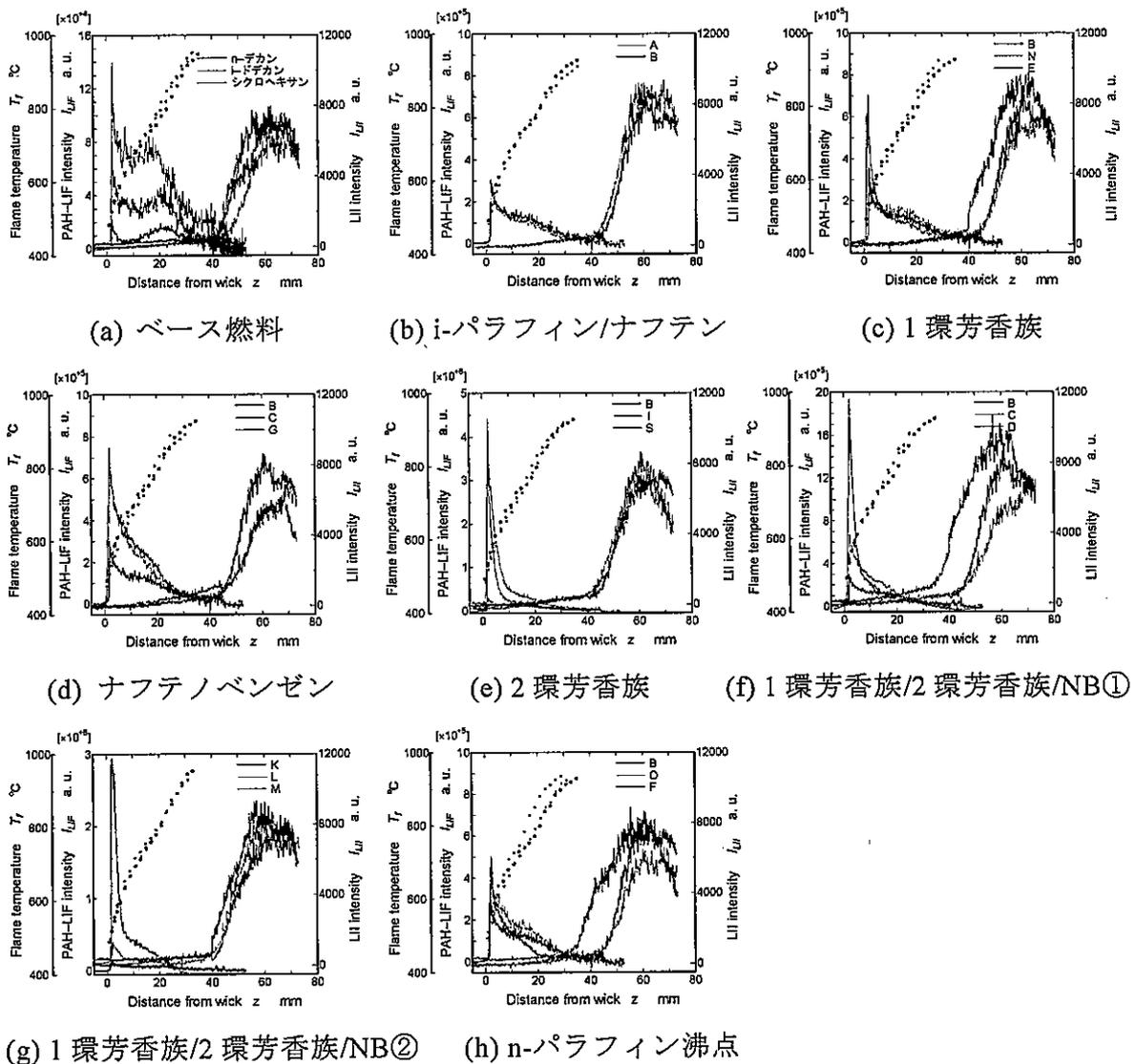


図 3.4 PAHs-LIF および LII の火炎軸上強度分布

3.3 燃料消費率およびすす排出量

表 3.1 に各燃料の燃料消費率およびすす排出量を示す。すす排出量は、反応が終了していると思われる $z=70\text{mm}$ での高さにおける火炎半径方向の LII 積算発光強度とした。前述のように、火炎の揺れによりレーザー光が火炎中心を外れている場合は強度が低くなるため、この値は相応の誤差を含むものと考えられる。

ベース燃料については沸点が 180°C 前後とほぼ一定であるが、燃料消費率は n-ブチルベンゼン (326mg/min) > i-ドデカン (305) > シクロヘキサン (292) > n-デカン (267) と差が出ている。この理由として、輝炎が灯芯に近い火炎ほど輝炎の輻射熱により灯芯上部が加熱され、燃料の蒸発が促進されたためと考えられる。このように、燃料消費率は燃料の沸点の他に輝炎からの輻射熱が大きく影響することが明らかとなった。すす排出量を比較すると、n-ブチルベンゼン (287331 a.u.) > i-ドデカン (281681) > シクロヘキサン (236056) と順序は妥当と考えられるが、PAHs 蛍光強度の違いを考えると n-ブチルベンゼンの値が小さいように感じられる。この結果については以下のように考察できる。図 3.3 より、ブチルベンゼンの場合すすは主に火炎外縁で生成されており、火炎内部のすす濃度は火炎外縁に比べると低く、すすは円筒状に分布しているといえる。円筒の内部には未燃の PAHs が豊富に存在しており、そのまますすとともに火炎外に放出されている可能性がある。つまり、火炎内で多くの PAHs が生成されるものの、すすになりきれずに PAHs のまま、あるいはすすに吸着して火炎外に放出されるため、n-ブチルベンゼンのすす排出量は思ったほど多くはなかったと考えられる。

表 3.1 燃料消費率とすす排出量

燃料	C/H	燃料消費率[mg/min]	すす排出量[a.u.]
n-デカン	0.4545	267	-
i-ドデカン	0.4615	305	281681
n-シクロヘキサン	0.5	292	236056
n-ブチルベンゼン	0.714	326	287331
A	0.505	296	354553
B	0.497	308	353815
C	0.515	304	360963
D	0.555	300	406709
E	0.486	284	249378
F	0.499	252	193107
G	0.525	306	306770
H	0.507	306	265628
I	0.517	301	317279
J	0.5	306	272214
K	0.493	295	266512
L	0.511	295	327850
M	0.551	287	350570
N	0.49	289	312876
O	0.498	284	226479
P	0.503	287	206116
Q	0.509	288	251869
R	0.493	292	282198
S	0.512	306	262063

上記の解釈は他の燃料にも当てはめることができる。例えば、図 3.4(d)では C と G の PAHs 蛍光強度は B の倍以上高いにもかかわらず、すす排出量は B の同程度かそれよりも少ない。より顕著なのは図 3.4(e)で、2 環芳香族が配合された I と S の蛍光強度は B の 10 倍以上であるのに、これらのすす排出量は B と同程度である。このように、PAHs 濃度が高すぎる場合は逆にすす生成量が少なくなる傾向が見られた。

4. まとめ

灯芯燃焼器を用いて、試薬により調整した性状の異なる試験燃料の燃焼特性を調べた。以下に得られた主な結果を示す。

- (1) PAHs の生成能は芳香族系>ナフテン系・i-パラフィン系>n-パラフィン系の順で高く、i-パラフィンは分岐度が大きくなるほど生成能が高くなる。
- (2) 芳香族は、2 環芳香族>ナフテノベンゼン>1 環芳香族の順で PAHs 生成能が高い。
- (3) 芳香族成分の組み合わせで PAHs 生成特性は大きく変化する。
- (4) 火炎中心軸上の温度は燃料性状で大きく変化しない。
- (5) 火炎内における PAHs 濃度が高いほどすす排出量も多くなる傾向がある。しかし、PAHs 濃度が非常に高い場合はすすに成長できず、そのまま火炎外に放出される PAHs が増加するため、逆にすす排出量が減少する場合もある。

謝辞

本研究は、「公益信託 エスペック地球環境研究・助成基金、平成 18 年度助成金」の援助のもとに実施されたものである。ここに衷心より謝意を表す。

参考文献

1. 佐藤桂司, 林田和宏, 天谷賢児, 新井雅隆: 火炎中に生成される多環芳香族炭化水素のレーザ計測 (第 1 報, 時間分解計測によるレーザ誘起蛍光と赤熱発光の分離), 日本機械学会論文集 (B 編), 70 巻, 692 号, pp.1051-1057, (2004).
2. 佐藤桂司, 林田和宏, 宮川拓, 天谷賢児, 新井雅隆: 火炎中に生成される多環芳香族炭化水素のレーザ計測 (第 2 報, レーザ誘起蛍光スペクトルを用いた PAHs の推定), 日本機械学会論文集 (B 編), 70 巻, 696 号, pp.2183-2190, (2004).