すす炭素水素比の粒径依存性*

古谷 博秀^{*1}, 柘植 俊一^{*2}, 後藤 新一^{*3}

The Dependence of Carbon/Hydrogen Ratio on Soot Particle Size

Hirohide FURUTANI, Shunichi TSUGE and Shinichi GOTO

This paper examines experimentally the dehydrogenation process of soot particles. Acetylene and propane soots taken from a diffusion burner and soots from liquid fuels (benzene, *n*-butyl alcohol and benzene) sampled from a wick burner are examined. To collect soot particles with different sizes, the sampling station is shifted along the centerline of the burner. The size distribution of soot particles is measured using an electron microscope. Carbon/hydrogen ratios are determined by CHN analyzer. For all fuels tested, the measured C/H ratios plotted against mean diameter of soots fall on a straight line passing through the origin, proving the assertion that hydrogen molecules sit only on the surface of a soot particle, whereas the core consists of carbon molecules. We also see that although hydrogen molecules lie only on the surface, the thickness of the layer is several molecules thick. Loose correlations between the surface C/H ratio and the original fuel composition are also observed.

Key Words: Combustion Products, Pollutant, Flame, Soot Formation, Particle Radius Distribution, Carbon-Hydrogen Ratio, Electron Microscope

1. 緒 言

火炎から発生するすすについて Street-Thomas⁽¹⁾のころからいまで多くの研究が行われてきている。

それらの総合報告については Wagner ほか⁽²⁾がまとめている。また、すすの最終的な排出量と各条件との関係については、廣安⁽³⁾らによってまとめられている。

その基本的生成過程については、素反応に基づく化学動力学によって理論的にすすの生成を探索していく立場として Frenklach⁽⁴⁾⁽⁵⁾らによる多環性芳香族の成長機構と、吉原⁽⁶⁾らによるカーボンクラスタの成長機構がある。この分野においては、ショックチューブ実験で得られたすす生成のベル形の温度依存性を求められることが生成理論の質の指標とされてきた。ごく最近この課題については、各理論とも定量的にその予測に成功している。

もう一つの立場、つまり、今ここで議論しようとし

ている立場は、化学反応を見るのではなく、結果として生じるすす前物質がすす粒子への成長していくにつれ、元素成分がどうか変わっていくかという問題である。

この問題について現在、ディーゼル機関から排出されるすすの粒径分布については、藤原⁽⁷⁾らがクランク角ごとに排出されるすすの状態およびその粒径分布を明らかにしており、ディーゼル機関から発生するすすの低減のために、重要な知見を与えている。しかし、すすの基本的な成長機構を考えるときには、すすの成長を段階的に調査する必要がある。かつて、すすの成長を段階的に調査した例として、同一条件のアセチレンの予混合火炎から発生したすすで、炭素-水素比については Homann ほか⁽⁸⁾が、粒径については、Bonne ほか⁽⁹⁾および Howard ほか⁽¹⁰⁾が示している。また炭素-水素比と粒径の両方を同時に測定した結果を D'Alessio ほか⁽¹¹⁾が示しているが、両方ともを測定した領域が狭く、両者の相関関係は詳しくはわからない。このように、現在、成長段階のすすについて広く粒径分布の成長に対して炭素水素比を直接測定したものは、ない。このことについて調べることは、すすがいかに脱水素しながら成長するか重要な情報となりうると考える。そこで、本論文においては、すすの成長過程を

* 平成元年12月4日 第27回燃焼シンポジウムおよび平成2年11月28日 第28回燃焼シンポジウムにおいて講演、原稿受付 平成3年8月5日。

^{*1} 筑波大学大学院 (〒305 つくば市天王台 1-1-1)。

^{*2} 筑波大学構造工学系。

^{*3} 正員、工業技術院機械技術研究所 (〒305 つくば市並木 1-2)。

解明するために、各種の燃料について成長段階のすすに対して、粒径の分布とともに炭素水素比を調べることを行った。

2. 実験装置および実験方法

2.1 バーナ 気体燃料に関しては、拡散火炎バーナ〔図1(a)〕を用いている。また、液体燃料に関しては比較的簡単に安定した火炎が得られる芯火炎バーナを作成した〔図1(b)〕。火炎の周りに空気を流し火炎がより安定するよう作製してある。燃料の供給については、バーナ口からの高さの差を変えることによって容易に供給圧が変化でき、燃料の消費によってその圧力が変わらないような燃料供給装置を試作し使用した〔図1(c)〕。

2.2 水冷式すす採取プローブ 火炎中で高さ方向に採取点を変えてCHN分析計ですすの元素分析を

図1 バーナ

行うため、水冷式のプローブを作製し〔図2(a)〕、数十分間火炎中に放置してすすを数mg採取できるようにした。サージタンク付き減圧ポンプで円筒濾紙ホルダ内部を減圧し、プローブ先端よりすすを吸込み円筒濾紙に付着させる。このプローブの先端部はすすがよく詰まるため、取替式となっている。また、数種の燃料について、火炎の上半部における空気の拡散によるすす表面の酸化を防ぐためにプローブの先に管を設け〔図2(b)〕採取を行った。

2.3 連続吸引試料採取器 薄いすすの電子顕微鏡用試料を製作するためには連続的にシートメッシュにすすを含んだガスを吹き付ける必要があり、連続吸引試料採取器を作製した(図3)。本器は注射器のシリンジに取付け使用する。シートメッシュに過度の力がかからないように、いったん濾紙を敷き、その上にシートメッシュをおき吸引した。また濾紙の色の変化によってどのくらいすすが付着したかの目安となる。

2.4 実験方法 実験に用いた燃料については、ディーゼル排気中の未燃炭化水素成分のうち、条件的に黒鉛発生に近づく低沸点成分、特に C_2 成分であるアセチレンが急増し、黒鉛発生時には激減している⁽¹²⁾ことからまず、拡散火炎においてアセチレンを用いた。

また結果の一般性を調べるために、同じく拡散火炎

図2 すす採取プローブ

においてプロパンを、芯火炎に対してベンゼン、*n*-ブチルアルコール、石油ベンジン（主成分は*n*-ヘキサン）の3種を用いた。それぞれ、炎先端から細くすすが排出される状態の火炎をつくり、この状態の火炎から、水冷式プローブを用い、バーナの中心軸上で高さ方向に採取点を変えすすを採取する。電子顕微鏡用の試料については、各燃料について採取状態の最良の方法を用いた。各採取法について以下に述べる。

（1）自然沈降法⁽¹³⁾（アセチレン） 水冷式プローブのシリコンゴム部から注射器を用いてすすを採取し、そのシリンジを電子顕微鏡用シートメッシュの上に立て、一定時間（今回は1時間）放置して、シリンジ内のすす粒子の自然な沈降を待ち試料を得る。

（2）汙紙自然沈降法（ベンゼン、ベンジン） すすを採取する際、元素分析に充分足りるだけのすすが採取できた時点で吸引を止め、円筒汙紙内部にすすが浮遊している状態にする。次に（1）のシリンジの代わりに円筒汙紙そのものを使う要領で、自然沈降法を行い電子顕微鏡用の試料を得る。

（3）連続吸引法（プロパン、*n*-ブチルアルコール） 連続吸引試料採取器を用い、水冷式プローブのシリコンゴム管の部分からすすを採取する。初め、汙紙のみを取付け数分間吸引を行い、次に新しい汙紙を取付け、その上に電子顕微鏡用のシートメッシュをのせて汙紙の色が薄黒くなる程度まですすを採取し、シートメッシュ上にすすを付着させる。

2・5 資料分析方法 円筒形汙紙に付着した各す

すをCHN元素分析計（柳本制作所MT-3）にかけ、炭素水素比（C/H）を求める。また、各すすを電子顕微鏡を用い約180 000倍に拡大して撮影し、各粒子の粒径をマイクロスケールによって0.5 mmおきに測定することによって、粒径分布をもとめた。このとき、いくつかの粒子が重なっているものについてはすす中に観察される結晶格子の干渉じまに注意し、粒子一つ一つの粒径の測定を行う。また、検定のために粒径1.01 μm のポリスチレンラテックス粒子を同倍率で測定し、正確な倍率を求めている。

3. 実験結果と考察

3・1 すす粒子の電子顕微鏡写真と粒径分布 代表的なすすの電子顕微鏡写真を図4に示す。また図5にアセチレン拡散火炎、図6に*n*-ブチルアルコールの芯火炎から発生する各採取点でのすす粒子の粒径分布を示す。図4に見て、すす粒子は粒径数十nmであることを、それらがほぼ球形をしていることがわかる。このことから、すす粒子はおのおのが独立の状態 で成長し、その後、ファンデルワールス力で凝集していることがわかる。

図5については、バーナ口からの高さがバーナ口の径と同じ20 mm付近までは、高さ h が増すごとに粒子が成長している。しかし、それ以後は粒子成長が見られずそれ以後のすすでは粒径が減少している。

図6についても、自然状態では $h=30$ mmまでは h とともに粒子が成長している。しかし、それ以後は粒子成長が見られない。また図2のようにプローブに酸化防止管をつけ、管先が $h'=20$ mmになるとすると、 $h=35$ mmまで成長しそれ以後成長が止まっている。これは、このあたりで拡散してきた酸素の影響を受け、合体による粒子の成長よりも燃焼のほうが優

図3 連続吸引資料採取器

図4 すすの電子顕微鏡写真

位となり、粒径が減少したものとおもわれる。

3・2 水素炭素比と粒径の関係 拡散火災から発生したすすと、芯火炎から発生したすすのC/H比と、代表粒径（粒径分布が極大となる粒径）粒径の値の関係をそれぞれ図7, 8に示す。図7, 8からわかるようにC/H比は原点を通る直線群となる（白抜きの点）。

このことと、すすの主構成元素が炭素であり炭素原子数は体積に比例することを考慮すると、水素原子は幾何的表面積に比例すると解釈するのが自然である。

また、電子顕微鏡による観察より、成長中のすす実表面積は幾何的表面積に比例すると考えられる（成長中のすすではその表面性状にそれほど違いは見られず、凹凸によるずれや多孔度は、粒径に対してそれほど強い依存性を持っていないと考えられるため）。よって、水素原子数と実表面積は比例すると考えられる。

図5 各採取点でのすす粒子粒径分布
（アセチレン拡散火災）

このことは、この性質がある粒径域では実験条件や燃料によらない普遍的なものであることを示している。

また、どの燃料に対しても、粒径の成長段階以後、急激にC/H比が大きくなるほうにずれる（図7, 8：黒塗の点）。この脱水素過程は急激に行われており、内部からの拡散による脱水素では説明しづらい。つまり、表面燃焼が進むためと考えられる。また、アセチレンの火炎外のすすにおいては水素が全く観察されなかった。これは表面の水素が酸素の攻撃によって消失してしまったためと考えられ、このことは水素が表面のみに存在しているという仮説の傍証になっている。

このような見地から既存のデータ〔文献(8)～(10)〕を再表示してみると、ある領域でこのルールが成り立

図6 各採取点でのすす粒子粒径分布
（*n*-ブチルアルコール心火炎）

図7 すすのC/H比と代表粒径の関係
(アセチレン, プロパン)

図9 すすのC/H比と代表粒径の関係
[アセチレン予混合: C/H比については文献(8)の代表粒径については+は文献(9)を○は文献(10)の値を使用した]

図8 すすのC/H比と代表粒径の関係
(ベンゼン, *n*-ブチルアルコール, 石油ベンジン)

図10 $N_H/(N_C+N_H)$ と σ_H の関係

っていることが観察される(図9)。

3.3 考察 実験の結果, アセチレン, プロパン, ベンゼン, *n*-ブチルアルコール, 石油ベンジンについて発生するすすについて, 水素はその表面にしかないとわかったが, その表面水素数密度について考える。

ここですす中に含まれる水素の量と炭素の量は, それぞれ次のように表される。

$$\text{表面水素数 } H: \sigma_H \cdot 4\pi r^2 \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{内部炭素数 } C: K \cdot 4\pi r^3/3 \dots\dots\dots (2)$$

ここで

σ_H : 表面水素数密度

r : すす粒子半径

K : 炭素数密度 (150 個/nm³⁽¹⁴⁾)

炭素水素比は実験の結果から r に比例することを考慮し, その比例定数を α とすると, 式(1), (2)より

$$\sigma_H = K/(3\alpha) \dots\dots\dots (3)$$

となり σ_H がわかる。それで燃料1分子に含まれる炭素原子の数を N_C , 水素原子の数を N_H として燃料水素含有率 $N_H/(N_C+N_H)$ と σ_H の関係を表示すると図10のようになる。プロパン以外は原点を通るある直線上にあることがわかり, 原燃料と表面組成の間にある相関が見られる。

4. 結 論

アセチレン, プロパン, ベンゼン, *n*-ブチルアルコール, 石油ベンジンの火炎から発生するすすについて, 成長中のすす(燃焼開始以前)についてはその炭素水素比はその粒径に比例することがわかり, 水素は表面にしか存在しないことがかなり広い範囲の炭化水素系すすについて実験的に示された。

分析に当たり機械技術研究所主任研究官 篠山鋭一氏及び斉藤慶子氏にご協力いただき, 心より感謝する。

文 献

- (1) Street, J. C. and Thomas, A., *Fuel*, **34**(1955), 4.
- (2) Haynes, B. S. and Weiner, H. G., *Prog. Energy Combust. Sci.*, **7**(1981), 229.
- (3) 廣安, 自動車技術会「ディーゼル排気対策の現状と問題点」シンポジウム資料, (1988).
- (4) 藤原・ほか3名, 機論, **55-518**, B(1989), 3251.
- (5) Frenklach, M., ほか4名, *Combust Sci. Technol.* **50** (1986), 79.
- (6) Frenklach, M. and Warnatz J., *Combust Sci. Technol.*, **51**(1987), 265.
- (7) Yoshihara, Y. and Ikegami, M., *JSME Ser.*, II **32-2** (1989), 273.
- (8) Homann, K. H. and Wagner, H., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **69**(1965), 20.
- (9) Bonne, U. and Wagner, H., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **69**(1965), 35.
- (10) Howard, J. B., ほか2名, *Symp. Faraday Soc.*, **7**(1973), 109.
- (11) D'Alessio, A., ほか5名, *Proc. 15th Symp. (Int.) Combust.*, (1975), 1427.
- (12) 宮木・ほか3名, 機論, **50-450**, B(1984), 435.
- (13) 藤原・ほか2名, 自動車技術会論, **21**(1980), 97.
- (14) Palmer, H. B. and Cullis, H. F., *Chem. Phys. Carbon*, **1** (1965), 265.