高温におけるすすクラスタ生成の化学動力学*

吉原 福全^{*1}, 名武 秀一郎^{*2}, 池上 詢^{*3}

Kinetics of The Soot Cluster Formation at High Temperatures

Yoshinobu YOSHIHARA, Shuichiro NATAKE and Makoto IKEGAMI

The sooting process during combustion is described by a theory based on cluster kinetics. The likelihood of soot formation via soot clusters at higher temperatures is suggested from the fully kinetic calculations in which carbon vapors (C_1 - C_5) and polyacetylenes are assumed to be as the colliding partners for cluster reactions. The predicted results of the proposed theory well explain both the bell shaped temperature dependence of soot yields and the rapid soot formation as known from shock-tube experiments. It is shown that the small clusters are mainly generated via C_2H and they grow into large clusters on the reaction with carbon vapors at moderately high temperatures while they are decomposed into carbon vapors at extremely high temperatures. Furthermore, the effects of pressure and temperature history on soot formation are discussed.

Key Words: Combustion, Combustion Products, Soot Formation, Cluster, Chemical Reaction, Homogeneous Nucleation

1. ま え が き

すす生成は火炉, 燃焼機器, エンジンなどで実際上きわめて重要である。しかし, 現象が複雑であるため, その機構について十分な解明がなされるという段階とはいえない。この点からすす生成を炭素クラスタの生成と成長ととらえる均一核生成理論を提案し, これまでの不均一核生成理論では説明できなかった事実を示すことができた⁽¹⁾。しかし, この理論では炭素蒸気の生成やその他の化学種に対して部分平衡を仮定したため, その濃度を実際よりも高く見積もっていたことと, 中間体として重要であるポリアセチレン類を無視していた。

そこで, 本研究では均一核生成理論のこの二点に改良を加えた。すなわち, 扱う素反応をすべて動力学的に扱って, クラスタ生成を創始する炭素蒸気をより合理的に評価するとともに, ポリアセチレンとして C_2H を考慮して中間温度域のすす生成をより合理的に描写した。これによって, 高温におけるすす生成機構をよ

り明確に把握することができるようになった。

2. 本 研 究 の 背 景

火炎内における気相からのすすの生成はまず凝縮核が生成し, つづいて核表面での成長が起こる。いわゆる不均一凝縮とそうにして生じた粒子同士の凝集とから成るとされ, その律速段階は核形成にあると考えられてきた。このため, これまでに提案されているすす生成理論は核形成に至る化学反応の解明をめざしたものが多く, これらはわずか数 ms の間に $10^6 \sim 10^{12}$ の炭素原子を含む固相粒子発生する“迅速さ”をかならずしもうまく説明できるものとはいえない。多くの理論の中で現在支持を得ているものに, Frenklach らの理論がある⁽²⁾。これは, 凝縮核を多環芳香族 (PAH) と考え, PAH の重・縮合過程をラジカル反応によって説明するもので, 上述のすす生成の“迅速さ”や衝撃波管実験において, ある温度ですすの生成量がピークを示す, いわゆるベル形の温度依存性などを定性的に予測できる。しかし, あくまでも PAH の生成・消滅過程を扱ったもので, PAH の生成量は実験によるすすの生成量と比較してけた違いに異なること, およびすす生成の温度範囲に比べて低温側にずれているなど, 定量的な面からは十分な精度を有して

* 原稿受付 平成3年11月13日。

^{*1} 正員, 立命館大学理工学部 (〒603 京都市北区等持院北町56-1)。^{*2} 正員, 京都大学大学院 [(現) 日本石油(株)]。^{*3} 正員, 京都大学工学部 (〒606 京都市左京区吉田本町)。

いるとはいえない。

これに対し著者らはギブス自由エネルギーを考慮した熱力学的な考察から中・低温域では多環芳香族 (PAH) が凝縮核と目されるが、ディーゼル燃焼など実用火災における高温では PAH などに比べギブス自由エネルギーが低いポリアセチレンや炭素クラスタのほうが安定であり、すす生成の中間体となる可能性があることを指摘した。さらに、これにもとづいて炭素蒸気 $C_1 \sim C_5$ から固相炭素への凝縮過程にクラスタ理論を応用したすす生成理論を提案した⁽¹⁾。これは、従来の不均一核生成理論とは違って均一核生成過程に立脚するものであり、中間体生成に至る化学反応機構だけでなく、炭素クラスタの表面成長の物理的過程をも考慮しており、現象の本質をより忠実にシミュレートできる利点がある。既報では、 $C_1 \sim C_5$ および律速反応以外の成分の濃度を部分平衡から算出することにより、複雑な反応動力学を用いずに、クラスタ機構によるすす生成の可能性を調査した。そしてこの理論によると、すす生成の迅速さ、および衝撃波管実験におけるすす生成のベル形の温度依存性、あるいは流動反応管におけるすす生成の燃料依存性を定量的に表現することができ、すす生成機構がクラスタ理論で説明できることがわかった。しかしながら、この理論ではクラスタ反応において重要である $C_1 \sim C_5$ の生成・分解に関する詳細な動力学が考慮されていないこと、および中・低温域において炭素蒸気よりもエネルギーレベルの低いポリアセチレン類が中間体として考慮されておらず、これらと炭素クラスタ C_n との反応によるクラスタの成長を考慮する必要がある、などの課題が残されていた。

そこで、本研究では炭素蒸気 $C_1 \sim C_5$ からの凝縮過程について、すべての気相成分の生成・消滅に関する詳細な反応動力学計算を考慮した計算を行うとともに、 C_2H ラジカルなどのポリアセチレンを経由するクラスタ反応についても検討し、速度論的立場からみてもクラスタ機構によるすす生成理論の妥当性を明らかにした。また、圧力の効果についても検討した。さらに、本クラスタ理論に Frenklach らの理論⁽²⁾を組み込み、多環芳香族炭化水素 (PAH) 生成についても詳細な検討を行い、火災面のように中温域を履歴するような場合には PAH が核としてすす生成がおこる可能性について検討した。

3. 理論および計算方法

すすは炭素原子のほかに若干の水素、酸素などを含むが、本研究ではすすを炭素クラスタ C_n と扱う。炭素

クラスタ C_n とは n 個の炭素原子から成る集合体をさし (クラスタ階級が n)、小さいほうの極限が炭素蒸気、また大きいほうの極限がグラファイトである。一般にすす粒子は 10^6 程度以上の炭素原子から成っており、考慮するクラスタ階級 n の範囲は 1 から 10^6 までとする。クラスタ反応による炭素クラスタの成長は以下のように仮定する。

……………(1)

この反応は、鉄クラスタの凝縮過程について Bauer と Frurip が SCKM (Self-Consistent Kinetic Model)⁽³⁾ において示したものを炭素クラスタに適用したものである。反応(1)において C_n は炭素クラスタを示しており、クラスタ階級 n の範囲は上述のように $1 \sim 10^6$ とした。 C_i は炭素蒸気を示しており、これが一次分子として炭素クラスタと反応して炭素クラスタの成長を引き起こす。 i の範囲は衝突確率を考慮して $1 \sim 5$ とする。また、 M は第3体であり衝突の際のエネルギーを吸収する働きをする。第3体がなければ C_n と C_i の衝突のエネルギーが高すぎるため安定に C_{n+i} が生成されない。

炭素クラスタの熱力学定数および反応(1)の速度定数については同じく SKCM から推定した。エンタルピーは実験的に、エントロピーは理論的に、また速度定数については粒子間のポテンシャルに Lennard-Jones ポテンシャルを仮定し、井戸の深さを生成エンタルピー差から算定し、絶対反応速度論によって求めた。その詳細は既報に述べてある。

本研究では、クラスタ反応の相手がポリアセチレン類である場合も考慮し、その反応は以下のように考えた。すすの凝縮過程における一次分子として、Harris らは C_2H_2 ⁽⁴⁾ を、また、Jensen は炭素蒸気のほかに C_2H を考えている⁽⁵⁾。一般に、 C_2H_2 、 C_4H_2 、 C_6H_2 、 C_8H_2 などの中性分子および C_2H 、 C_3H 、 C_4H などのラジカルを考えることができるが、すす生成の迅速さを考慮すると、反応速度の大きいラジカル反応によって凝縮が起こると考えるのが妥当である。これらのラジカルのうちで実際の火災中で確認されており、濃度の高いものは C_2H であり、これがすす生成に支配的役割を果たすものと推測できる。そこで、クラスタ反応として

……………(2)

を考えた。反応速度定数は以下のようにして算定した。反応(1)に類似の反応について Eraslan らは次のように見積もっている⁽⁶⁾。

これらの反応はすべてラジカル反応であり、活性化エネルギーは零である。また、反応に伴うエンタルピーの変化はそれぞれ -76.1 , -73.7 , -80.0 kJ/mol であり、わずかに発熱的である。一方、反応(2)の場合も同種のラジカル反応であるから活性化エネルギーは零と考えることができる。エンタルピーの変化は -237 kJ/mol ($n=1$), -138 kJ/mol ($n=2$), -96.3 kJ/mol ($n=3$) と $n \geq 3$ では反応(3)~(5)とほぼ同じレベルにあり、同程度の反応速度を持つものと推測できる。反応(3)~(5)の前指数因子 A は立体因子を考慮するとほぼ衝突頻度に等しく、本研究では剛体球モデルを用いた分子運動論から次式によって A を導いた。

$$A = p\pi(\eta_{C_n} + \eta_{C_2H})^2(8kT/\pi\mu)^{1/2} \dots\dots\dots (6)$$

ここに、 η_{C_n} , η_{C_2H} はそれぞれ炭素クラスタおよび C_2H の分子半径、 μ は換算質量、 p は立体因子、 k はボルツマン定数、 T は温度である。

さて、実際のすすは炭素以外に数%の水素および若干の酸素などの不純物を含んでいるが、すすの結晶構造がグラファイトに近いことから熱力学的性質も黒鉛と大差ないものと仮定し、研究ではすすは炭素原子のみによって構成されるものと扱った。しかし、全体としてみるとすすの結晶構造は黒鉛構造が断片的に入り乱れたいわゆる乱層構造であることが知られており⁽⁷⁾、このような相異についての詳細な検討は今後必要であると思われる。炭素クラスタの熱力学データは前述のように SCKM からクラスタ階級について連続的な値を得たが、 C_{60} , C_{72} などのマジックナンバと呼ばれるきわめて安定な階級のクラスタが存在することが実験的に確認されている⁽⁸⁾。これは主に炭素間の結合子の過不足に起因するものであり、生成エンタルピーがクラスタ階級によって離散的な値を持つことが類推される。しかし、すすが生成する十分な高温ではエントロピーが高く、ギブス自由エネルギーはクラスタ階級について連続的に変化するとみるのは無理ではないと考えられ、本研究の推定は許されよう。

計算ではクラスタ階級を 1 から $n_{\max}=10^6$ とし、 $n=50$ まではそれぞれの濃度変化について微分方程式を解いた。また、 $n>51$ については $n=51\sim 100$, $101\sim 200$, $201\sim 500$, $501\sim 1\,000$, …のようにグルーピン

グを行い、各グループについて計算した。 $n=n_{\max}$ の境界を通過するクラスタに関してはこれを質量ベースで積算しクラスタの質量濃度を求める際に考慮した。計算に考慮した化学種は炭素クラスタ以外に H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CO , H_2O , H , O , OH , HO_2 , H_2O_2 , HCO , CH_2O , HCCO , CH_2CO , CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , C_2H_6 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_3 , C_2H_2 , C_2H , $\text{N}-\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{I}-\text{C}_3\text{H}_7$, C_3H_6 , C_3H_5 , C_3H_4 , C_3H_3 , C_3H_2 , $\text{I}-\text{C}_4\text{H}_8$, C_4H_6 , C_4H_4 , $\text{N}-\text{C}_4\text{H}_3$, $\text{I}-\text{C}_4\text{H}_3$, C_4H_2 , C_4H , C_6H_6 , C_6H_5 , $\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ (直鎖), C_6H_2 , C_6H , C_8H_2 , C_1 , C_2 の計 47 成分であり、それぞれの熱力学データは JANAF 表, NASA データ, および Reid らのデータ⁽⁹⁾ を用いた。考慮した素反応は Harris ら⁽¹⁰⁾ および Eraslan らのモデル⁽⁶⁾ を用いた (表 1 の 1~167 番めの反応式) に示す。さらに、本研究では比較のため Frenklach らの PAH 重合理論⁽²⁾⁽¹¹⁾ も考慮した計算を行った。この場合は上記の成分以外に 1 環から 6 環までの芳香族炭化水素を考慮し、これらに関する反応 (表 1 の 167~218 番めの反応) を加えて計算を行った。表 1 中の芳香族に関する記法は Frenklach らに準じており、 A_n はベンゼン環 n 個からなる分子を表しており、 A_nR_5 は n 環と 5 個の炭素原子を含む環から成る分子を表す。また、分子式左端の -, *, U は未飽和であることを表しており、それぞれサイトの違いで異なる記号を用いている。これらの成分の熱力学データは Benson の基加成則から推定した⁽¹²⁾。

各成分のモル濃度は多元連立微分方程式を解くことによって求まるが、これらの式は非常にスティッフであるため陽解法で解こうとするときわめて短い時間ステップが要求され、現時点では計算機的能力から実際上解くことができなかった。そこで、本研究では各成分に関する微分方程式を有限階差式で表し、その成分についてのみ陰的に解き、これを繰返すことによって収束解を得た。この方法によると計算過程中に減算が現れず、きわめて安定に解を得ることができる。また、計算ではすす濃度が高くなるとガス成分の濃度変化は急激になり、精度よく計算を行うためには短い時間ステップが必要になるため本研究では自動刻み時間ステップを用いて計算した。

4. 計算結果および考察

4.1 炭素蒸気からのすすクラスタの生成 図 1 はクラスタ反応として炭素蒸気 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ のみを考えて C_2H からのクラスタ生成を無視した場合の反応動力学を考慮した計算結果であり、温度 1 800 K における当量比 10 のエチレン-空気混合気熱分解時の主要な成

表 1 素反応式および速度定数(kcal, cm³, mol, K, s)

Reaction	A	n	E	Reaction	A	n	E	Reaction	A	n	E
1 H ₂ + OH = H ₂ O + H	1.20E+09	1.3	3.63	74 C ₂ H ₂ + O = HCO + H	1.40E+04	2.8	0.50	147 CH + O = CO + H	5.75E+13	0.0	0.0
2 H ₂ + O = H + OH	1.50E+07	2.0	7.55	75 C ₂ H ₂ + OH = CH ₂ O + H	1.00E+14	0.0	11.50	148 CH + CH ₃ = C ₂ H ₄ + H	3.00E+13	0.0	0.0
3 H + O ₂ = O + OH	1.20E+17	-0.9	16.62	76 C ₂ H ₂ + OH = C ₂ H + H ₂ O	2.70E+14	0.0	15.10	149 CH + C ₂ H ₂ = C ₂ H ₃ + H	1.30E+14	0.0	0.0
4 H + H + M = H ₂ + M	9.00E+16	-0.6	0.0	77 C ₂ H + O ₂ = HCO + CO	2.40E+12	0.0	0.0	150 CH + OH = C ₁ + H ₂ O	3.00E+13	0.0	0.0
5 H + OH + M = H ₂ O + M	2.20E+22	-2.0	0.0	78 C ₂ H + O ₂ = HCOO + O	6.00E+11	0.0	0.0	151 CH + O ₂ = CO + OH	1.35E+11	0.7	25.70
6 H + H ₂ O = OH + OH	1.50E+14	0.0	1.00	79 HCOO + H = CH ₂ + O	1.50E+13	0.0	0.0	152 CH + O ₂ = HCO + O	1.00E+13	0.0	0.0
7 H + H ₂ O = H ₂ + O ₂	2.50E+13	0.0	0.69	80 HCOO + O = HCO + O	1.20E+12	0.0	0.0	153 C ₂ H + OH = HCOO + H	2.00E+13	0.0	0.0
8 H + H ₂ O = H ₂ O + O	1.00E+13	0.0	1.07	81 1-C ₃ H ₇ = C ₃ H ₅ + H ₂	1.00E+13	0.0	30.00	154 C ₂ H + O = CH + CO	5.00E+13	0.0	0.0
9 H + O ₂ + M = H ₂ O + M	2.30E+18	-0.8	0.0	82 N-C ₃ H ₇ = C ₃ H ₆ + H	1.00E+14	0.0	37.28	155 C ₂ H + C ₂ H ₃ = C ₂ H ₂ + C ₂ H ₂	3.00E+13	0.0	0.0
10 H ₂ O + OH = H ₂ O + O ₂	1.50E+13	0.0	0.0	83 1-C ₃ H ₇ = C ₃ H ₆ + H	2.00E+14	0.0	38.72	156 C ₂ H + C ₂ H ₂ = C ₂ H ₂ + H	4.00E+13	0.0	0.0
11 H ₂ O + O = O ₂ + OH	2.00E+13	0.0	0.0	84 1-C ₃ H ₇ + O ₂ = C ₃ H ₆ + H ₂ O	1.00E+12	0.0	5.00	157 C ₂ H + C ₂ H ₂ = C ₂ H ₂ + H	1.00E+12	0.0	0.0
12 H ₂ O + H ₂ O = H ₂ O ₂ + O ₂	2.00E+12	0.0	0.0	85 N-C ₃ H ₇ + O ₂ = C ₃ H ₆ + H ₂ O	1.00E+12	0.0	5.00	158 C ₂ H + M = C ₂ + H + M	4.67E+16	0.0	124.00
13 H ₂ O ₂ + H = H ₂ O + H ₂	1.70E+12	0.0	3.75	86 C ₃ H ₆ + M = C ₂ H ₃ + CH ₃ + M	1.00E+18	0.0	74.00	159 C ₂ H + H = C ₂ + H ₂	1.00E+12	0.0	0.0
14 H ₂ O ₂ + OH = H ₂ O + H ₂ O	1.00E+13	0.0	1.80	87 C ₃ H ₆ = C ₃ H ₅ + H	1.00E+13	0.0	78.00	160 C ₂ H + OH = C ₂ + H ₂ O	1.00E+12	0.0	0.0
15 H ₂ O ₂ + M = OH + OH + M	1.20E+17	0.0	45.50	88 C ₃ H ₆ + H = C ₃ H ₅ + H ₂	5.01E+13	0.0	3.50	161 C ₄ H + C ₂ H ₂ = C ₂ H ₂ + H	4.00E+13	0.0	0.0
16 OH + OH = H ₂ O + O	1.50E+09	1.1	0.0	89 C ₃ H ₆ + OH = C ₃ H ₅ + H ₂ O	2.00E+13	0.0	3.06	162 C ₆ H + C ₂ H ₂ = C ₂ H ₂ + H	1.00E+12	0.0	0.0
17 CO + H = CO ₂ + H	1.50E+07	1.3	-0.77	90 C ₃ H ₆ + O ₂ = C ₃ H ₅ + H ₂ O	1.00E+14	0.0	39.00	163 C ₄ H ₂ + C ₄ H = C ₂ H ₂ + H	1.00E+12	0.0	0.0
18 CO + H ₂ O = CO ₂ + OH	1.50E+14	0.0	23.65	91 C ₃ H ₅ = C ₃ H ₄ + H	3.98E+13	0.0	70.00	164 C ₆ H ₂ + M = C ₆ H + H + M	5.00E+16	0.0	80.00
19 CO ₂ + O = CO + O ₂	2.80E+12	0.0	43.83	92 C ₃ H ₅ + CH ₃ = 1-C ₄ H ₈	1.34E+13	0.0	0.0	165 C ₂ H ₂ + O ₂ = HCO + HCO	1.00E+14	0.0	38.00
20 C ₂ H ₃ + O ₂ = HCO + CH ₂ O	4.00E+12	0.0	-0.25	93 C ₃ H ₅ + O ₂ = C ₃ H ₄ + H ₂ O	6.00E+11	0.0	10.00	166 O ₂ + M = O + O + M	5.10E+15	0.0	115.00
21 CH ₂ O + H = HCO + H ₂	1.00E+14	0.0	4.95	94 C ₃ H ₅ + H = C ₃ H ₄ + H ₂	1.00E+13	0.0	0.0	167 H ₂ + O ₂ = OH + OH	1.70E+13	0.0	48.15
22 CH ₂ O + OH = HCO + H ₂ O	1.80E+13	0.0	0.44	95 C ₃ H ₅ + C ₂ H ₄ = C ₃ H ₆ + C ₂ H ₃	3.20E+12	0.0	18.00	168 A1- + C ₂ H = A1C ₂ H	1.00E+14	0.0	0.0
23 CH ₂ O + O = HCO + OH	6.00E+13	0.0	3.80	96 C ₃ H ₄ + OH = CO + C ₂ H ₃	5.00E+12	0.0	1.29	169 A1 + C ₄ H = A1- + C ₄ H ₂	2.00E+13	0.0	0.0
24 CH ₂ O + H ₂ O = HCO + H ₂ O ₂	1.00E+09	0.0	0.0	97 C ₃ H ₄ + H = CH ₃ + C ₂ H ₂	2.00E+13	0.0	2.41	170 A1C ₂ H + H = A1- + C ₂ H ₂	1.00E+14	0.0	0.0
25 CH ₂ O + CH ₃ = CH ₄ + HCO	1.00E+11	0.0	6.00	98 C ₃ H ₄ + OH = HCO + C ₂ H ₄	1.00E+12	0.0	0.0	171 A1C ₂ H + C ₂ H = A1- + C ₄ H ₂	2.00E+13	0.0	0.0
26 CH ₂ O + M = HCO + H + M	5.00E+16	0.0	76.48	99 C ₃ H ₄ + O = CO + C ₂ H ₄	1.50E+13	0.0	2.10	172 A1C ₂ H + H = A1C ₂ H	1.00E+13	0.0	0.0
27 HCO + M = H + CO + M	2.50E+14	0.0	16.80	100 C ₃ H ₃ + H = C ₃ H ₄	2.00E+13	0.0	0.0	173 A1C ₂ H + H = A1C ₂ H + H ₂	1.00E+14	0.0	0.0
28 HCO + H = CO + H ₂	7.20E+13	0.0	0.0	101 C ₃ H ₃ + O = C ₃ H ₂ + OH	3.20E+12	0.0	0.0	174 A1C ₂ H + OH = A1C ₂ H + H ₂ O	2.10E+13	0.0	19.10
29 HCO + OH = CO + H ₂ O	5.00E+13	0.0	0.0	102 C ₃ H ₃ + O ₂ = CH ₂ O + HCO	3.00E+10	0.0	2.87	175 A1C ₂ H + C ₂ H = A1C ₂ H + C ₂ H ₂	2.00E+13	0.0	0.0
30 CH ₂ O + O ₂ = CO + H ₂ O	5.00E+11	0.5	0.83	103 C ₃ H ₂ + H = C ₃ H ₃	6.00E+12	0.0	0.0	176 A1C ₂ H + H = A1C ₂ H	1.00E+13	0.0	0.0
31 HCO + O = CO + OH	3.00E+13	0.0	0.0	104 C ₃ H ₂ + O = C ₂ H + HCO	6.80E+13	0.0	0.0	177 A1C ₂ H + H = A1C ₂ H + H ₂	1.00E+14	0.0	0.0
32 CO + O = CO ₂ + H	3.00E+13	0.0	0.0	105 C ₃ H ₂ + OH = C ₂ H ₂ + HCO	6.80E+13	0.0	0.0	178 A1C ₂ H + OH = A1C ₂ H + H ₂	2.10E+13	0.0	19.10
33 HCO + CH ₃ = CO + CH ₄	3.00E+11	0.5	0.0	106 C ₂ H ₂ + CH ₂ = C ₂ H ₃ + H	2.00E+12	0.0	0.0	179 A1C ₂ H + C ₂ H = A1C ₂ H + C ₂ H ₂	2.00E+13	0.0	0.0
34 CH ₂ O + OH = CH ₂ O + HCO	1.00E+13	0.0	0.0	107 1-C ₄ H ₈ + OH = N-C ₃ H ₇ + CH ₂ O	1.50E+12	0.0	0.0	180 A1C ₂ H + C ₂ H ₂ = A1C ₂ H ₂ C	1.00E+13	0.0	0.0
35 CH ₂ O + H = CH ₃ + CO	7.00E+12	0.0	3.01	108 C ₂ H ₅ + C ₂ H ₃ = 1-C ₄ H ₈	8.90E+12	0.0	0.0	181 A1C ₂ H ₂ C = A2- + H	1.00E+10	0.0	0.0
36 CH ₂ O + O = HCO + HCO	2.00E+13	0.0	2.29	109 C ₄ H ₆ + OH = C ₂ H ₅ + CH ₂ O	1.00E+12	0.0	0.0	182 A2- + H = A2-	1.00E+13	0.0	0.0
37 CH ₂ O + M = CH ₂ + CO + M	3.60E+15	0.0	59.30	110 C ₄ H ₆ + OH = C ₂ H ₅ + CH ₂ O	1.00E+12	0.0	0.0	183 A2 + H = A2- + H ₂	1.00E+14	0.0	0.0
38 CH ₄ = CH ₃ + H	1.10E+33	-5.9	105.15	111 C ₄ H ₆ + O = C ₂ H ₄ + CH ₂ O	1.00E+12	0.0	0.0	184 A2 + OH = A2- + H ₂ O	2.10E+13	0.0	19.10
39 CH ₄ + H = CH ₃ + H ₂	7.20E+14	0.0	15.10	112 C ₄ H ₆ + O = C ₃ H ₃ + CH ₂ O + H	1.00E+12	0.0	0.0	185 A2 + C ₂ H = A2- + C ₂ H ₂	2.00E+13	0.0	0.0
40 CH ₄ + O = CH ₃ + OH	6.90E+08	1.6	8.54	113 C ₄ H ₆ + H = C ₂ H ₄ + C ₂ H ₃	5.00E+11	0.0	0.0	186 A2- + C ₂ H ₂ = A2- + C ₂ H ₂	1.00E+13	0.0	0.0
41 CH ₄ + OH = CH ₃ + H ₂ O	5.70E+06	2.0	2.64	114 C ₄ H ₆ + C ₂ H ₃ = C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂	6.30E+13	0.0	14.50	187 A2R5- + H = A2R5	1.00E+13	0.0	0.0
42 CH ₄ + CH ₂ = CH ₃ + CH ₃	1.00E+13	0.0	0.0	115 C ₂ H ₃ + C ₂ H ₃ = C ₄ H ₆	8.90E+12	0.0	0.0	188 A2R5 + H = A2R5- + H ₂	1.00E+14	0.0	0.0
43 CH ₄ + H ₂ O = CH ₃ + H ₂ O ₂	2.00E+13	0.0	18.00	116 C ₄ H ₆ + C ₂ H ₃ = C ₂ H ₄ + C ₄ H ₄ + H	6.30E+13	0.0	14.50	189 A2R5 + OH = A2R5- + H ₂ O	2.10E+13	0.0	19.10
44 CH ₃ + CH ₃ = C ₂ H ₅ + H	7.80E+11	0.0	13.94	117 C ₄ H ₄ + H = N-C ₄ H ₃ + H ₂	7.90E+13	0.0	14.50	190 A2R5 + C ₂ H = A2R5- + C ₂ H ₂	2.00E+13	0.0	0.0
45 CH ₃ + O ₂ = CH ₂ O + OH	1.50E+13	0.0	28.70	118 C ₄ H ₄ + C ₂ H = C ₂ H ₂ + N-C ₄ H ₃	4.00E+13	0.0	0.0	191 A2R5C ₂ H + H = A2R5- + C ₂ H ₂	1.00E+14	0.0	0.0
46 CH ₃ + H = CH ₂ + H ₂	7.20E+14	0.0	15.10	119 C ₄ H ₄ + C ₂ H ₃ = C ₂ H ₄ + N-C ₄ H ₃	5.00E+11	0.0	16.30	192 A2R5C ₂ H + H = A2R5C ₂ H	1.00E+13	0.0	0.0
47 CH ₃ + O = CH ₂ O + H	8.40E+13	0.0	0.0	120 C ₂ H ₂ + C ₂ H = N-C ₄ H ₃	3.90E+07	1.7	-1.60	193 A2R5C ₂ H + H = A2R5C ₂ H + H ₂	1.00E+14	0.0	0.0
48 CH ₃ + CH ₃ = C ₂ H ₄ + H	1.00E+16	0.0	31.79	121 C ₂ H ₃ + C ₂ H ₂ = C ₄ H ₄ + H	1.60E+13	0.0	25.06	194 A2R5C ₂ H + OH = A2R5C ₂ H + H ₂ O	2.10E+13	0.0	19.10
49 CH ₃ + CH ₂ = C ₂ H ₄ + H	2.00E+13	0.0	0.0	122 C ₄ H ₄ + H = 1-C ₄ H ₃ + H ₂	3.10E+14	0.0	14.50	195 A2R5C ₂ H + C ₂ H = A2R5C ₂ H + C ₂ H ₂	2.00E+13	0.0	0.0
50 CH ₂ + O ₂ = CO + OH + H	1.30E+13	0.0	1.45	123 C ₄ H ₄ + C ₂ H = C ₂ H ₂ + 1-C ₄ H ₃	4.00E+13	0.0	0.0	196 A2R5C ₂ H + C ₂ H ₂ = A2R5C ₂ H	1.00E+13	0.0	0.0
51 C ₂ H ₆ + H = C ₂ H ₅ + H ₂	1.30E+14	0.0	9.37	124 C ₄ H ₄ + C ₂ H ₃ = C ₂ H ₄ + 1-C ₄ H ₃	5.00E+11	0.0	16.30	197 A2R5C ₂ H = A3R5-	1.00E+10	0.0	0.0
52 C ₂ H ₆ + O = C ₂ H ₅ + OH	1.80E+13	0.0	6.10	125 N-C ₄ H ₃ + H = C ₄ H ₂ + H ₂	1.00E+13	0.0	0.0	198 A3R5- + H = A3R5	1.00E+13	0.0	0.0
53 C ₂ H ₆ + OH = C ₂ H ₅ + H ₂ O	6.30E+13	0.0	3.80	126 N-C ₄ H ₃ + H = C ₄ H ₂ + H + M	8.50E+15	0.0	60.00	199 A3R5 + H = A3R5- + H ₂	1.00E+14	0.0	0.0
54 C ₂ H ₆ + CH ₃ = C ₂ H ₅ + CH ₄	5.50E+14	0.0	21.50	127 C ₄ H ₂ + M = C ₄ H + H + M	3.50E+17	0.0	80.00	200 A3R5 + OH = A3R5- + H ₂ O	2.10E+13	0.0	19.10
55 C ₂ H ₆ + O ₂ = C ₂ H ₅ + H ₂ O	1.00E+13	0.0	51.00	128 C ₄ H ₂ + OH = C ₃ H ₂ + HCO	6.69E+13	0.0	0.41	201 A3R5 + C ₂ H = A3R5- + C ₂ H ₂	2.00E+13	0.0	0.0
56 C ₂ H ₆ + H ₂ O = C ₂ H ₅ + H ₂ O ₂	3.00E+11	0.0	11.50	129 C ₄ H ₂ + O = C ₃ H ₂ + CO	7.66E+12	0.0	1.35	202 A3R5- + C ₂ H ₂ = A3R5C ₂ H ₂	1.00E+13	0.0	0.0
57 C ₂ H ₆ = CH ₃ + CH ₃	2.00E+32	-5.0	92.23	130 C ₄ H + H ₂ = H + C ₄ H ₂	4.00E+13	0.0	0.0	203 A3R5C ₂ H ₂ = A4R5 + H	1.00E+10	0.0	0.0
58 C ₂ H ₅ = C ₂ H ₄ + H	7.00E+25	-4.1	42.98	131 C ₂ H ₂ + C ₂ H = C ₄ H							

成 4・1節の結果から炭素蒸気のみからのすすクラスタの生成は反応動力学的に遅いことが明らかになった。そこで、次に Gibbs 自由エネルギーを考慮した熱力学的考察からすすクラスタの成長因子として、すなわち一次分子として可能性の高い C_2H との反応(2)も含めて計算を行った。計算条件は、Frenklach らが行った衝撃波管を用いたアセチレン-アルゴン混合気 (C_2H_2 濃度 1.09%) の熱分解実験に合せて、時刻 $t = 0.5, 1.0, 2.0$ ms での各温度における燃料中の炭素のすすへの変換率を求めた。実験では密度一定で圧力は $0.5 \sim 0.7$ MPa の範囲で温度によって異なっているので、計算も圧力 0.5 MPa および 0.7 MPa の二つの条件で行い、その結果をそれぞれ図 2 および図 3 に示す。また、実験に用いたアルゴンの純度から 50 ppm の空気を不純物として考慮した。なお、すすはクラスタ階級 $n > 6$ のクラスタとした。しかし、すすが生成する条件ではすすの質量はほとんど大きなクラスタに集中しており、すすを定義する階級を高くしても実質的にすすの生成量に変化はなかった。衝撃波管を用いた実験からすすの生成量は約 2000 K でピークを示し、

それより低温域および高温域ですす生成が減少する、いわゆるベル形の温度依存特性を持つことが知られており、いずれの圧力でも計算結果はこのようすす生成の温度依存性をよく表している。ただし、実験値に比べすすへの変換率がピーク温度で約 2 倍になっており、定量的一致はあまりよくない。この理由については 4・3 節で述べる。また、すすが生成する温度範囲も適切に予測されている。同じ条件で Frenklach らの PAH 重合理論を組み入れて計算を行ったが、すすの生成量には全く変化がなかった。PAH については図 4 のように生成温度範囲はすすのそれに比べて低く、すすと PAH の生成温度は異なっている。このことは、高温域におけるすすの生成が単に PAH の生成からだけでは説明できないことを示している。また、PAH の生成量もすすクラスタに比べてごく低いレベルでしかない。ただし、ごく低い濃度レベルであっても、このような PAH を核としてクラスタ反応が進む場合には比較的速やかにすすが生成する可能性があるので、4・4 節で詳細に検討する。

図 5 は、図 2 に示した圧力 0.5 MPa での各温度に

図 2 0.5 MPa での燃料中炭素のすす変換率の温度依存性

図 4 各温度における PAH の質量分率

図 3 圧力 0.7 MPa での燃料中炭素のすす変換率の温度依存性

図 5 各温度におけるすす質量分率の時間経過

おけるすす質量分率の時間変化を示す。これより、すすの発生時刻は高温ほど早く、これは高温ほど燃料の分解および初期のクラスタの蓄積に要する時間が短いからである。しかしながら 2 300 K の場合より 2 100 K の場合のほうが最終的な濃度が高くなっており、高温ではクラスタの分解反応が優勢になる。これについてこれについては 4・3 節で詳細に検討する。

次に圧力の影響について検討を行った。図 6 は温度 2 100 K における各圧力でのすすの質量分率の時間変化を示す。一般に、圧力が高くなるとすす生成が促進されることが知られており、計算結果もこのような傾向を表している。

4・3 感度解析結果 図 7 および図 8 は温度 2 100, 2 300 K における C_2H 、炭素蒸気などクラスタ反応にかかわる成分ならびにそれ以外の主要な気相成分濃度およびすす濃度の時間経過である。これらから、2 100 K の場合 C_2H は反応の初期から比較的高い濃度レベルにあり、その後徐々に高くなるのに対し、炭素蒸気はすす生成以前には増加するが、すす生成が急

激となる時期に急速に減じる。これより、クラスタ反応の中で反応初期には C_2H の寄与が大きく、すす生成が急増する時期には炭素蒸気の寄与が大きいことが予測される。また、2 300 K ではすすの生成開始時期は早いものの、その後のすす生成が 2 100 K の場合に比べて緩慢であり、これはこの時期炭素蒸気濃度が 2 100 K の場合と異なり高い濃度レベルにあることと関係があるように思われる。そこで以上の事柄を詳細に検討するために、各クラスタ反応の感度解析を行った。

炭素クラスタ C_n に対する k 番めのクラスタ反応の感度は以下のように定義した⁽¹³⁾。

$$\beta_{nk} = \frac{A_k}{Y_{n \max}} \frac{\partial Y_n}{\partial A_k}(t) \quad (7)$$

ここに、 A_k は k 番めのクラスタ反応の反応速度定数の温度に依存しない定数部分であり、考慮した反応は反応(1) ($i=1, 2, \dots, 5$) および反応(2)である。また、 Y_n は階級 n のクラスタの質量分率であり、 $Y_{n \max}$ は計算の過程で現れる、 Y_n の最大値である、 β_{nk} の値が正の場合は反応 k が C_n の生成に、また負の場合には分解に寄与していることになり、その絶対値が寄与の度合いを示している。ただし、温度、圧力が異なる条件で、あるいは異なる C_n に対する β_{nk} の値からその寄与度を比較することはできない点に留意する必要がある。

図 9 (a), (b) は 2 100 K におけるそれぞれ C_{100} および C_{105} に対する各クラスタ反応の感度を示している。図 9 から 100-mer 程度の小さなクラスタに対しては C_2H との反応の感度が高く、逆に 10^5 -mer のように大きなクラスタに対しては C_5 , C_3 といった炭素蒸気との反応が高い感度を示す。図 1 の結果からも明らかなように炭素蒸気のクラスタ反応だけを考慮した場

図 6 各圧力におけるすす質量分率の時間経過

図 7 $T=2100$ K におけるすすおよび主要成分の時間経過

図 8 $T=2300$ K におけるすすおよび主要成分の時間経過

合にはすすが生成しなかったが、これは 100-mer 程度の小さいクラスタが生成しないことによるものであることがわかる。すなわち、小さなクラスタは主に C_2H との反応によって生成された後、炭素蒸気との反応によってすす粒子が生成される。以上のように C_2H は小さなクラスタの生成に強くかかわっているが、その原因を調査するため C_2H の生成について同様の感度解析を行ったところ、反応の初期段階においては

によって生成するが、いったん H が蓄積されると主に以下の反応によって C_2H が補われる。

これらの反応は、反応(2)でクラスタ成長に伴って生成される H ラジカルによって促進され、いわゆる直連鎖の回路を形成するので、 C_2H の生成およびクラスタ反応がすみやかに進行することになる。

図 10 は 2300 K における C_{100} に対する各クラスタ反応の感度を示している。これより、 C_{100} に対する感

度は C_2H が高い感度を有しているが、2100 K の場合とは異なり炭素蒸気が負の感度を有している。これは、炭素蒸気がクラスタの分解に寄与していることを示しており、 C_2H との反応によって生成したクラスタは炭素蒸気との反応によって分解されるので、全体としてクラスタの生成は阻害されることになる。したがって、2100 K でみられたような急激なすす生成は起こらず、この温度域でのすす生成は緩慢である。このように高温において炭素蒸気とクラスタの反応が負の感度を持つのは、高温で炭素蒸気の自由エネルギーが低下し、クラスタ反応の平衡定数が低くなるためである。

次に、図 2 および図 3 でみたように燃料からすすへの変換率が衝撃波管実験に比べてピーク濃度で 2 倍程度高い原因について検討する。すすクラスタの生成は上述のように生成と分解のバランスによって決まるが、例えば、2100 K においてすすの生成量が実験値を上回るのは生成と分解がほぼ平衡する時期にあたる(図 2, 5)。また、2300 K では逆反応が優勢な時期である(図 2, 10)。以上のような状況では逆反応が重要な要因となる。ところが、反応(1)の逆反応により分解した C_1 , C_2 は

を経てその他の気相の成分に分解あるいは合成されるが、本研究ではクラスタ反応以外に C_3 と他のガス成分の反応を考慮していないため、計算において C_3 は反応(1)による分解反応を経なければ他の成分に変換されないことになる。このことは、図 8 から C_3 の濃度がかかなり高いことから類推される。以上の理由から、各階級のクラスタについて反応(1)の逆反応が抑えられ、図 2 および図 3 に示すようにすすの生成量を高温域において過大に見積もることになり、実験値よりも

(a) 100-mer

(b) 10^5 -mer

図 9 $T=2100$ K におけるクラスタ生成の感度解析結果

図 10 $T=2300$ K における 100-mer 生成の感度解析結果

図 11 すす生成に及ぼす H ラジカルの効果

図 12 すす生成に及ぼすシード粒子の効果

高い値を示したのである。したがって、 C_3 の消滅する反応を考慮すると C_3 の濃度レベルはもっと低く、すすの生成量もより実験値に近くなるものと思われる。しかし、現在のところ C_3 の分解・生成機構の詳細は明らかにされておらず、今後の課題である。

4.4 火炎におけるすす生成 これまで、高温における均一系のすす生成について述べてきたが、火炎内では大きな温度こう配と濃度こう配があり、そのため熱と物質の輸送がすす生成に重要な役割を担っているとみられる。特に H ラジカルについては前述のようにポリアセチレンの生成に強くかかわるほか、拡散速度がきわめて高いので、実際の火炎中においては重要な役割を演ずるものと思われる。そこで、火炎内の熱分解領域に H ラジカルが選択的に拡散してくる場合を想定し、前述の均一系の計算において H ラジカルの初期モル分率を 10^{-5} , 10^{-3} として計算を行った。図 11 はその結果であり、最終的なすす生成量にはあまり変化がみられないものの、H ラジカルによって初期の燃料の熱分解が促進され、すす生成時期が早くなることがわかる。

また、層流予混合火炎の予熱帯においては燃料は比較的長いあいだ低温に保たれたのち、後流の高温域に選ばれる。このような状況下では、低温域で比較的安定な PAH が生成し、それが核となって高温域ですすに成長する可能性もある。このような場合を想定してあらかじめ生成核として階級が 6 および 12 のクラスターがモル分率で 10^{-8} および 10^{-6} 存在する場合について計算した。図 12 はその結果であり、核が予め存在する場合にはすす生成が素早くなるだけでなく、最終的なすすの生成量も増加することがわかる。これより、温度の経過が層流火炎のように PAH の生成に有利な温度を経由する場合には、この PAH が核となって不均一核凝縮過程によってすすが生成される可能性がある。

り、今後このようなすすの生成経路についても検討を行う必要がある。

5. む す び

高温の均一系におけるすすの生成について詳細な反応動力学を基にしたクラスタ理論を提案した。そして、この理論によって衝撃波管実験のような均一系における迅速なすすの生成ならびにすす生成の複雑な温度依存性を合理的に説明できることが判明したほか、圧力の影響について明らかにすることができた。さらに、感度解析からすすの生成経路について検討を行った結果、すすの生成がピークを示す 2100 K 近傍では C_2H との反応によって 100-mer 程度の小さなクラスターが生成され、炭素蒸気との反応によって大きなクラスターが急速に生成される。これに対し、2300 K 以上の高温域では C_2H との反応で小さなクラスターは生成される一方、炭素蒸気との反応によって分解されるため、炭素クラスターの生成が阻害されすす生成は緩慢となることがわかった。また、不均一系である火炎におけるすすの生成についても検討を行い、H ラジカルの選択拡散ならびに温度履歴がすす生成に強くかかわる可能性について示唆した。

計算は立命館大学計算機センター HITAC M 680 および京都大学大型計算機センター FACOM M 780 によって行った。最後に本研究の一部は平成 2 年度文部省科学研究助成金重点領域研究「燃焼機構」(課題番号 02209106)の援助によって行われたことを付記する。

文 献

- (1) Yoshihara, Y. and Ikegami, M., *JSME Int. J.*, 32-2 (1989), 273.
- (2) Frenklach, M., ほか 3 名, *Proc. 20th Symp. (Int.) Combust.*, (1984), 887.

- (3) Bauer, S. H. and Frurip, D. J., *J. Phys. Chem.*, **81**-10 (1977), 1015.
- (4) Harris, S. J. and Weiner, A. M., *Proc. 22nd Symp. (Int.) Combust.*, (1988), 333.
- (5) Jensen, D. E., *Proc. R. Soc., London, Ser. A*, 338 (1974), 375.
- (6) Eraslan, A. N. and Brown, R. C., *Combust. Flame*, **74** (1988), 19.
- (7) Cerhardt, Ph.,ほか2名, *Proc. 22nd Symp. (Int.) Combust.*, (1988), 395.
- (8) 高橋・山下・堤訳, カーボンブラック, (1978), 3章, 講談社.
- (9) Reid, R. C.ほか2名, *The Properties of Gas and Liquids*, (1977), 864, McGraw-Hill.
- (10) Harris, S. J.,ほか2名, *Combust. Flame*, **72** (1988), 91.
- (11) Frenklach, M.,ほか1名, *Combust. Sci. Technol.*, **51** (1987), 265.
- (12) Benson, S. W.,ほか7名, *Chem. Rev.*, **69** (1969), 279.
- (13) Miller, J. A. and Bowman, C. T., *Prog. Energy Combust. Sci.*, **15** (1989), 287.
-