低圧場でのトルエン・メタン・酸素予混合火炎における PAH およびフラーレンの生成*

芝原正彦^{*1}, 高田敬士^{*2}, 入谷哲也^{*2}
武原弘明^{*3}, 香月正司^{*1}, 国吉ニルソン^{*1}

PAH and Fullerene Formation from Low Pressure Combustion of Toluene, Methane and Oxygen Premixed Flame

Masahiko SHIBAHARA^{*4}, Hiroshi TAKADA, Tetsuya IRITANI,
Hiroaki TAKEHARA, Masashi KATSUKI and Nilson KUNIOSHI

^{**} Graduate School of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka, 565-0871 Japan

In the present study, a sooting flame was formed in a reduced-pressure combustion chamber using the vitiated coflow burner with a premixed flame of methane and oxygen for the surrounding flame and premixed flame of toluene, methane and oxygen for the center flame. Collected soot samples were analyzed using the high performance liquid chromatography (HPLC) and a gas chromatography to determine the fullerene content of soot and the species of PAHs under various conditions. Effects of pressure and equivalence ratio to the formation of the PAHs and fullerenes and the branching mechanism between fullerene and soot were discussed. When the fullerene content in soot samples was relatively high, the fractions of anthracene and benzo[a]anthracene were relatively high. When the fullerene content in soot samples was relatively low, the fractions of phenanthrene, flouranthene and pyrene were relatively high. Under the same pressure condition, there was an optimal flow rate of toluene in the center flame for formation of C₆₀ and C₇₀ of which range became wider with the decrease of pressure condition.

Key Words: Combustion Synthesis, Combustion Products, Fullerene, PAH, Flame

記 号

P	: 燃焼器内圧力	kPa
Q _m	: メタン流量	mol/min
Q _o	: 酸素流量	mol/min
Q _t	: トルエン流量	mol/min
φ _m	: 周囲火炎当量比	
φ _t	: 中央火炎当量比	

1. 結 論

低圧での芳香族炭化水素燃料の予混合火炎中にフラーレンの存在が確認されており^{①②}, フラーレンの大量合成の方法として期待されている。火炎中においてフラーレンは、多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon: PAH) の成長にともなう、いわゆる「すす」の生成過程に生成されると考えられているが^{③④}, 詳しい生成メカニズムはまだ解明されていない。したがって、芳香族炭化水素燃料を燃焼させた場合に、フラーレンが生成するための物理条件は未解明のままであり、より高効率の燃焼合成条件の解明が工学的観点から必要である。

一方、火炎中に生成する PAH の中には、発がん性のあるものも指摘されているほか^{⑤⑥}, ディーゼルエンジンや燃焼炉などから系外に排出されるすすは、

* 原稿受付 2005 年 10 月 17 日。

^{*1} 正員, 大阪大学大学院工学研究科 (〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)。

^{*2} 大阪大学大学院工学研究科。

^{*3} 正員, フロンティアカーボン(株) (〒806-0004 北九州市八幡西区黒崎 三菱化学内)。

E-mail: siba@mech.eng.osaka-u.ac.jp

大気汚染の原因の一つと考えられている。このため、火炎中における PAH や、すすの生成メカニズムを解明することは、大気汚染物質低減にもつながることが期待される。しかしながら、これらの生成メカニズムは極めて複雑であり、さらなる研究が必要である。

このようなことから前報⁽¹⁴⁾では、Vitiated Coflow Burner⁽¹⁵⁾を用いて、低圧場で芳香族燃料であるトルエンを燃焼させ、燃焼方法や燃焼条件が、PAH・すす・フラレーン等の生成に及ぼす影響について、実験的な考察を行った。この場合に、中央部のノズルの長さの影響および周囲火炎の熱供給方法がすす状物質中のフラレーンの含有率などの実験結果に大きく影響することが分かった。しかしながら、芳香族燃料であるトルエンの予混合状態や燃焼条件が、PAH・すす・フラレーン等の生成に及ぼす影響については、中央火炎の流速に関する実験装置の制約条件より十分に検討できていなかった。そこで、本報では、Vitiated Coflow Burner の形状を変更して中央火炎の流速条件を変更するとともに、トルエン・メタン・酸素予混合火炎を新たに用いることによって、燃焼方法や燃焼条件が、PAH・すす・フラレーン等の生成に及ぼす影響について、実験的な考察を行った。

本研究においては、燃焼実験にて生成し捕集された物質を、PAH、すす、フラレーンの三種類に分け、それら全てを、すす状物質 (total soot) と定義し、その成分や割合についての分析を行った。燃焼器には、周囲と中央に別々の火炎を形成できる Vitiated Coflow Burner の形状を変更したものをを用い、燃焼器内圧力、周囲火炎当量比、中央火炎当量比などの燃焼条件が、PAH やフラレーンの生成に与える影響を詳細に実験的に調べた。

2. 実験装置および実験方法

2.1 燃焼装置の概略 図 1 に実験システムの概略図を示す。本実験に供した燃焼器には Vitiated Coflow Burner の出口形状を変更したものをを用いた。この燃焼器は多孔板からなるが、多孔板の円形の中央部の流路と多孔板の周囲部の流路が分離されており、それぞれ別々の火炎を形成することができる。本実験では、保炎および燃焼器内温度のコントロールのために周囲部にメタン・酸素予混合気を流すことにより予混合火炎を形成し、中央部にはその予混合気にとルエンを混合させることにより、すす・フラレーン・PAH を生成するための予混合火炎を形成した。以後、多孔板周

Fig.1 Schematic diagram of reduced-pressure combustion system.

囲部の火炎を周囲火炎、多孔板中央部の火炎を中央火炎とよぶこととする。

この燃焼器を用いて、メタン・酸素の予混合気の流量および当量比を変化させることにより、中央火炎に対する周囲温度・残存酸素量等の雰囲気条件を変更できる。このような方法により、これらの条件が PAH およびフラレーン生成に与える影響を調べた。本実験では、周囲火炎はメタン・酸素の予混合火炎とし、中央火炎はトルエン・メタン・酸素の予混合火炎とした。

バーナー部の多孔板は、厚さ 13 mm、直径 100 mm の真ちゅう製で、中心から直径 60 mm の領域に直径 1.5 mm の貫通穴を 198 個設けてある。そのうち中心から直径 36 mm の円内の領域にある貫通穴からはトルエン・メタン・酸素予混合気が出し、中心から直径 36 mm の円外の領域にある貫通穴からはメタン・酸素予混合気が出流するようになっている。多孔板下の予混合整流部は高さ 100 mm で、メタンと酸素の混合促進・整流・逆火防止のため、内部に直径 6 mm の鉄球を敷き詰めた。燃焼室は、全長 600 mm で、周囲多孔板からの高さが 107 mm と 257 mm の側面に火炎観測部を設けた。燃焼室上部の側面に圧力測定用および排気用の 2 つのポートを設置した。燃焼室最上部には火炎観測用の窓を設置した。

実験条件としては、チャンバー内圧力 $P = 6.00 \sim 10.0 \text{ kPa} \{45 \sim 75 \text{ torr}\}$ 、メタン流量 $Q_m = 0.058 \sim 0.090 \text{ mol/min}$ 、酸素流量 $Q_o = 0.116 \sim 0.189 \text{ mol/min}$ 、周囲火炎当量比 $\phi_m = 0.95 \sim 1.00$ 、トルエン流量 $Q_t = 0.0019 \sim 0.0094 \text{ mol/min}$ 、中央火炎当量比 $\phi_c = 1.50 \sim 3.52$ とした。

2.2 実験システムの概略 図 1 に示すように、燃焼装置はフィルター、コールドトラップおよび真空ボ

ンプと接続されている。燃焼後の排気は、まず、焼結金属で構成されたフィルターを通ることにより、全すす状物質を回収し、液体窒素で冷却したコールドトラップによって、腐食性ガスおよび水を取り除いた後、並行に設置された 2 つの油回転真空ポンプ（佐藤真空 DW-360, ヤマト科学 PD-201）に導かれる。メタンおよび酸素は、シリンダーから供給され、マスフローコントローラ：MC（STEC SEC-500MK2）によってそれぞれ流量を制御した後、予混合整流部へと導かれる。トルエンは、液体の状態で容器に蓄えられており、液体用マスフローコントローラ：MC（STEC LV-310）によって流量を制御した後、リボンヒータによって気化されて、燃焼装置へ導入される。

2.3 実験方法 真空ポンプによって、燃焼器内圧力を一定に保持した後、当量比が 0.8～1.5 になるように調整したメタンおよび酸素を、予混合室から燃焼器内に供給し、自動車用プラグにて点火した。その後、気化したトルエンを中央火炎部に供給することにより、すす・フラレーン・PAH を生成するための中央火炎を形成した。実験に際しては、少なくとも 15 分間燃焼反応を持続させ、その間燃焼器内の圧力は 6.00～10.0 kPa の一定値に保持した。生成した全すす状物質を、焼結金属からなるフィルターで捕集した。

2.4 PAH 類分析方法 捕集した全すす状物質中に含まれる 22 種類の多環芳香族炭化水素（PAH）類の濃度を、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いて測定した。測定された 22 種類の PAH 類は前報¹⁴⁾に示したので省略する。各 PAH の同定には、PAH 標準サンプル（Sigma-Aldrich Co. Quebec Ministry of Environment PAH Mix Ca. No. 502065）を用いた。分析は以下の手順で行った。全すす状物質のサンプルを精秤した後、精秤したトルエンを添加し混合後、超音波で 15 分間処理して、その後室温まで冷却した。デスミックフィルター（0.2 μm-PTFE）をプラスチック注射器にセットし、注射器にサンプルを 1 mL 程度加え、バイアル瓶へろ過した。GC 分析は下記条件により実施した。GC 装置：HP6850 Series (FID)；カラム：DB-1HT 15mm×0.25 mm 0.1 μm；オープン温度：60℃→12℃ / min→350℃ (2 分) トータル 26.17 分；入口温度：350℃；検出器温度：360℃；カラム流量：1 ml / min (He = 52.8 kPa)；注入量：1 μl。

2.5 フラレーン類分析方法 捕集した全すす状物質の中に含まれるフラレーン類の濃度（質量割合）は、

Table 1 Experimental conditions
: effects of methane flow rate.

condition	P kPa	Q _m mol/min	Q _t mol/min	φ _t
A	8.00	0.060	0.0057	2.00
B	8.00	0.072	0.0057	2.26
C	8.00	0.090	0.0057	2.51

P: pressure in a chamber, Q_m: methane flow rate, Q_t: toluene flow rate, φ_t: equivalence ratio of inner flame.

フラレーン類がトルエン等の有機溶媒に溶解する性質を利用して、高性能液体クロマトグラフィー装置（HPLC）により測定した。HPLC 分析条件は下記の通りである。HPLC 装置：Agilent1100；溶離剤：48 vol%トルエン/ MeOH, 0.8ml/min；カラム：YMC-Pack, ODS-AM, S-3 μm, 12nm, 75 mm×4.6mmID；カラム温度：40℃；UV 検出器波長：308 nm. この方法を用いて、C₆₀, C₇₀, C₇₈, C₈₂, C₈₄, C₈₆, C₈₈, C₉₀, C₉₂, C₉₄, C₉₆, さらに高次のフラレーンをフラレーン類として検出した。

3. 実験結果

3.1 すず状物質の特性 図 2 は本実験条件におけるすす状物質中に含まれる C₆₀ と C₇₀ の含有率の関係を示す。これらの含有率は、本実験と他の実験方法との比較において重要であると考えられる。本研究の実験条件においてはすす状物質中に含まれる C₆₀ と C₇₀ の比はおおよそ 5 : 4 であることが分かる。また、同時にすす状物質中に含まれる全フラレーン類の含有率と PAH の含有率の関係を調べたところ、すす状物質中 PAH の含有率とフラレーン類の含有率はほぼ反比例の関係にあった。

3.2 周囲火炎のメタン流量の影響 本節では、表 1 に示すように、チャンバー内圧力、トルエン流量、周囲火炎当量比を、それぞれ 8.00 kPa, 0.0057 mol/min, 1.0 と一定に保った条件で、メタン流量を変化させた。本実験では、メタン流量の変化にともない、周囲火炎・中央火炎の流量が変化することとなる。このメタン流量とすす状物質中の全フラレーン類の含有率の関係を図 3 に示す。この表 1 中の A, B, C の条件におけるすす状物質中の PAH の含有率を図 4 に示す。ここで、それぞれの条件において、PAH 含有率を相対的に評価するために、それぞれの条件における含有量が最大となった化学種の濃度を 1 として標準化している。また、図中の①～⑤はガスクロマトグラフィー（GC）

Fig.5 Outline of fullerene formation mechanism in flames⁽¹⁰⁾.

Table 2 Experimental conditions: effects of equivalence ratio of outer flame.

condition	P kPa	ϕ_o	Q_m mol/min	Q_t mol/min
D 1	6.00	1.0	0.060	0.0094
D 2	6.00	0.95	0.058	0.0094
E 1	8.00	1.0	0.060	0.0076
E 2	8.00	0.95	0.058	0.0076
F 1	8.00	1.0	0.060	0.0094
F 2	8.00	0.95	0.058	0.0094

P: pressure in a chamber, ϕ_o : equivalence ratio of outer flame, Q_m : methane flow rate, Q_t :toluene flow rate.

Fig.6 Effect of outer flame equivalence ratio to fullerene content in total-soot.

から 1.0 に変化すると、すす状物質中のフラレーンの含有率が上昇する傾向があることが分かる。この原因の一つとしては、周囲火炎当量比が量論比になることにより、周囲火炎温度ならびにチャンバー内温度が上昇したことが考えられる。また、条件 E1 および E2 におけるすす状物質中の PAH の含有率を図 7 に示す。ここで、PAH 含有率を相対的に評価するために、それぞれの条件における含有量が最大となった化学種の濃度を 1 として標準化している。この図では、条件 E1 の場合には比較的分子量の大きい C24H14 が多く含有されており、条件 E2 の場合には比較的分子量の小さい C12H8 および C13H10 が多く含有されていることが分かる。全体的には、⑤benzo [a] anthracene の含有率が最大である点、②anthracene の含有率が大きく、①phenanthrene、③fluoranthene、④pyrene の含有率が小さい傾向が観察され、条件 E1 および E2 では、これらの 5 種類の PAH に関しては同様の傾向を示すことが分かる。

Fig.7 Effect of outer flame equivalence ratio to PAH concentration.

3.4 チャンバー内圧力およびトルエン流量の影響

本節では、周囲火炎の当量比と流量を一定とし、チャンバー内圧力を 6.00 kPa (条件 G1 ~ G5), 8.00 kPa (条件 H1 ~ H5), 10.0 kPa (条件 I1 ~ I4) とした場合に、それぞれトルエン流量を 0.0019 ~ 0.0094 mol/min と変化させた。実験条件の詳細を表 3 に示す。このときに

Table 3 Experimental conditions: effects of toluene flow rate and pressure in the chamber.

condition	P kPa	ϕ_0	Q_m mol/min	Q_t mol/min
G 1	6.00	1.0	0.060	0.0028
G 2	6.00	1.0	0.060	0.0038
G 3	6.00	1.0	0.060	0.0057
G 4	6.00	1.0	0.060	0.0076
G 5	6.00	1.0	0.060	0.0094
H 1	8.00	1.0	0.060	0.0038
H 2	8.00	1.0	0.060	0.0047
H 3	8.00	1.0	0.060	0.0057
H 4	8.00	1.0	0.060	0.0076
H 5	8.00	1.0	0.060	0.0094
I 1	10.0	1.0	0.060	0.0019
I 2	10.0	1.0	0.060	0.0028
I 3	10.0	1.0	0.060	0.0038
I 4	10.0	1.0	0.060	0.0047

P: pressure in a chamber, ϕ_0 : equivalence ratio of outer flame, Q_m : methane flow rate, Q_t : toluene flow rate.

チャンバー内圧力が 6.00, 8.00, 10.0 kPa の条件下で, すす状物質中の C_{60} および C_{70} の含有率を, 図 8(1), (2), (3) にそれぞれ示す. また, チェンバー内圧力が 6.00 kPa の場合(条件 G1 ~ G5)の PAH の含有率分布を図 9 に示す. ここで, 図 9 中の棒グラフは, 右側から順に条件 G1 ~ G5 の実験結果を示す. 図 8(1) より, すす状物質中の C_{60} および C_{70} の含有率はトルエン流量が 0.0028 mol/l から 0.0038 mol/l と変化すると増加するが, さらにトルエン流量が増加するにしたがって, C_{60} および C_{70} の含有率は減少することが分かる. また, 図 9 より PAH の含有率分布では, ④fluoranthene の含有率が高いことなど, 条件 G1 ~ G5 でいずれも同様の分布をしているといえる. 図 9 で比較的分子量の小さい C12H18, C13H10, ①phenanthrene, ②anthracene などの PAH に注目すると, 条件 G1 からトルエン流量の増加とともに, それぞれの PAH の含有率が一旦減少する. さらにトルエン流量が増えるとそれらの PAH の含有率は増加することが分かる. このように, これらの PAH はトルエン流量と相関していることが分かる.

図 8(2)ならびに図 8(3)には, チャンバー内圧力が 8.00 kPa ならびに 10.0 kPa の場合の実験結果を示す. 図 8(2), (3)の場合も, 図 8(1)と同様に, トルエン流量の増加にともなって, すす状物質中の C_{60} および C_{70} の含有率は, 一旦増加するが, さらにトルエン流量が増加すると, すす状物質中の C_{60} および C_{70} の含有率は減少することが分かる. これらの結果から, 本実験の条件では, チャンバー内圧力を一定に保った場合に

(1) P = 6.00 kPa

(2) P = 8.00 kPa

(3) P = 10.0 kPa

Fig.8 Effect of toluene flow rate to C_{60} and C_{70} content in total-soot.

は, すす状物質中の C_{60} および C_{70} の含有率を最大にするトルエン流量が存在することが分かる.

また, 図 8(1), (2), (3)において, チェンバー内圧力が 6.00 kPa の場合と, 8.00 kPa および 10.0 kPa の場合を比較すると, 8.00 kPa および 10.0 kPa の場合の方が 6.00 kPa の場合よりも, すす状物質中の C_{60} および C_{70} の含有率が最大となるトルエン流量の幅が小さくなっていることが分かる. このことは, 本実験条件において, フラウレン類の含有率を最大にするトルエン流量への調整が, チャンバー内圧力の上昇にともない困難になることを意味していると考えられ, 前報¹⁴⁾で示したチャンバー内圧力の上昇にともなうすす状物質中のフラウレン含有率の低下の一因を示していると考えられる.

4. 結 論

本研究では、保炎および燃焼器内温度のコントロールを目的として燃焼器周囲部にメタン・酸素の予混合火炎（周囲火炎）を形成し、中央部にはその予混合気トルエンを混ぜることにより、すす・フラレーン・PAH を生成するための予混合火炎（中央火炎）を形成した。この実験装置を用いて減圧下でトルエン・メタン・酸素の予混合火炎を形成し、すす状物質を生成させ、高性能液体クロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィーを用いて、すす状物質中に含まれるフラレーン類の割合および PAH 類の濃度を測定して検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 周囲火炎メタン流量の影響を調べた実験において、全すす状物質中に含まれるフラレーン類の含有率が比較的に高い場合には、芳香族燃料からフラレーン類への反応経路から外れる PAH (anthracene, benzo[a]anthracene) の含有率が高かった。一方、フラレーン類の含有率が比較的に低い場合には、芳香族燃料からフラレーン類への反応経路途中の PAH (phenanthrene, flouranthene, pyrene) の含有率が高かった。

(2) 本実験条件において、周囲火炎当量比が量論比に近いほど、すす状物質中のフラレーン類の含有率は高かった。

(3) 圧力一定の条件において、すす状物質中の C_{60} ならびに C_{70} の含有率を最大にするトルエン流量条件が存在した。本研究の実験条件では、圧力が低い条件の方が、すす状物質中の C_{60} ならびに C_{70} の含有率を最大にするトルエン流量幅が大きく傾向がみられた。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、フロンティアカーボン㈱の協力をいただいた。ここに記し、謝意を表する。

文 献

- (1) Gerhardt, P. H. et al, Polyhedral Carbon Ions in Hydrocarbon Flames, *Chemical Physics Letters*, Vol. 137 (1987), pp.306-310.
- (2) Baum, T. h. et al, Polycyclic Aromatics, Fullerenes and Soot Particles as Charged Species in Flames, *Prepr. Pap. American Chemical Society Division Fuel Chemistry*, Vol. 36 (1991), pp. 1533-1540.
- (3) Ahrens, J. et al, Fullerenes and their ions in hydrocarbon flames, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, Vol. 138 (1994), pp. 133-148.

Fig.9 Effect of toluene flow rate to PAH concentration.

- (4) Bachmann, M. et al, Fullerenes Versus Soot in Benzene Flames, *Combustion and Flame*, Vol. 101 (1995), pp.548-550.
- (5) Howard, J. B. et al, Production and Characterization of Fullerenes in Flames, *Prepr. Pap. American Chemical Society Division Fuel Chemistry*, Vol.36-3 (1991), pp. 1022-1025.
- (6) McKinnon, J. T. et al, Combustion Synthesis of Fullerenes, *Combustion and Flame*, Vol.88 (1992), pp. 102-112.
- (7) Howard, J. B. et al, Fullerenes C_{60} and C_{70} in flames, *Nature*, Vol. 352 (1991), pp. 139-141.
- (8) Howard, J. B., Fullerenes Formation in Flames, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 24 (1992), pp.933-946.
- (9) Pope, C. J., et al, Chemistry of Fullerenes C_{60} and C_{70} Formation in Flames, *Journal of Physical Chemistry*, Vol.97 (1993), pp. 11001-11013.
- (10) Richter, H., et al, Formation Mechanism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Fullerenes in Premixed Benzene Flames, *Combustion and Flame*, Vol. 119 (1999), pp. 1-22.
- (11) Homann, K. H., Fullerenes and Soot Formation—New Pathways to Large Particles in Flames, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.37 (1998), pp.2434-2451.
- (12) Howard, J. B. et al, Effects of PAH Isomerizations on Mutagenicity of Combustion Products, *Combustion and Flame*, Vol. 101 (1995), pp.262-270.
- (13) Durant, J. L. et al, Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols, *Mutation Research*, Vol. 371 (1996), pp. 123-157.
- (14) Takehara, H. et al, PAH and Fullerene Formation from Low Pressure Combustion of Aromatic Hydrocarbon Fuel, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.71, No.702 (2005), pp. 682-689 (in Japanese).
- (15) Cabra, R. et al, Simultaneous Laser Raman-Rayleigh-LIF Measurements and Numerical Modeling Results of a Lifted Turbulent H_2/N_2 Jet Flame in a Vitiated Coflow, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.29 (2002), pp. 1881-1888.