

## ■連載講座/SERIAL LECTURE■

—Soot: 微粒子の科学と技術 I/Soot: Science and Technology on Particulate Matter I—

## 燃焼からの PAH とすす粒子生成の化学反応 (1)

## Chemistry of the Formation of PAHs and Soot Particles from Combustion (1)

三好 明\*

MIYOSHI, Akira\*

東京大学大学院工学系研究科 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1  
The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

**Abstract** : The structures and thermodynamic aspects of the PAHs and soot emitted from combustion as well as their formation processes in high-temperature environment are briefly reviewed and introduced. Firstly, the morphology of the soot and the mechanism of formation inferred from the macro- and microstructures and chemical analyses are described. Then the chemical structures and the stability of the PAHs based on the  $\pi$ -resonance electronic structures in terms of the Kekulé count and the Pauling bond order are discussed. The thermodynamic aspect of the soot formation is explained based on the overall combustion equilibrium state, and the thermodynamics governing the microscopic equilibrium between key intermediate species is introduced for the understanding of the temperature-limiting phenomena. Finally the coagulation step of the graphene platelets to graphite crystallite is discussed based on the thermodynamics of the elementary processes.

**Key Words** : Soot, PAHs, Combustion, Thermodynamics, Chemical equilibrium

## 1. はじめに

熱効率向上と汚染物質の排出抑制は燃焼技術の危急の課題である。その中でも燃焼から排出される粒子状物質 (PM, particulate matter) の主要な成分である「すす (soot)」の生成の抑制と除去はディーゼル機関をはじめとする移動体エンジンの重要な課題となっている。PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon, 多環芳香族炭化水素) は粒子状物質にもなっており、あるいは単独で燃焼から排出される。その直接の環境影響が懸念されているだけでなく、PAH はすす粒子の前駆物質であると考えられるために、燃焼からの生成機構が広く研究されている。本連載では、すすと PAH の生成に関わる化学過程の基本的な特徴について改めて考えてみようと思う。

## 2. 炭素を主成分とする粒子状物質

すすは黒鉛状の炭素を主成分とする粒子状物質である。同じすすでも、カーボンブラックはタイヤゴムの補強材やトナーなどの黒色顔料として用いられる重要な工業製品である。燃焼から排出されるすすとは原料や生成条件、後処

理などが異なるため、様々な差異が知られているが共通点も多い。このためカーボンブラックの先行研究は燃焼排出物としてのすすの研究の参考にされてきたし、後処理技術の開発段階において燃焼からのすすの模擬材料として用いられることも多い。カーボンブラックあるいはディーゼル機関から排出されたすす粒子の電子顕微鏡観察と X 線回折から考えられている構造[1-3]は図 1 のようなものである。肉眼で観察される、すすの二次粒子 (secondary particle) は

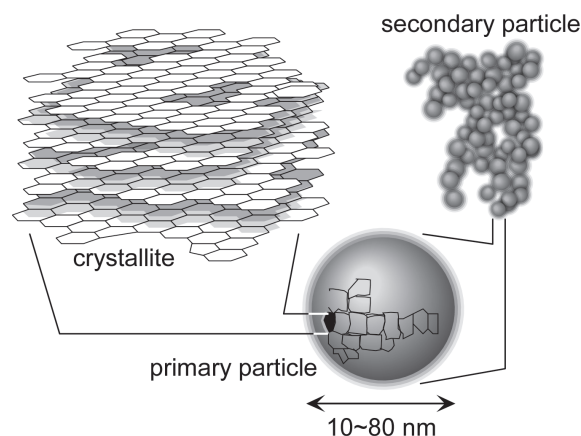
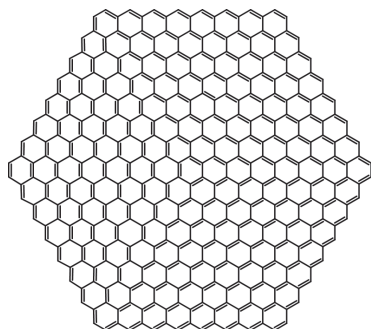


図 1 一般的なすす粒子の構造の模式図

\* Corresponding author. E-mail: miyoshi@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

図2 C<sub>384</sub>H<sub>48</sub>

数十～数千個の一次粒子 (primary particle) の凝集体であり、一次粒子はほぼ球形の 10~80 nm の粒子である。一次粒子の外殻 (outer shell) 部分はグラファイトの結晶子 (crystallite) が凝集したものである。グラファイト結晶子は、数層のグラフェン小板 (platelet) が積層した構造を取る。グラフェン小板は大きな PAH 分子であり、PAH の成長や会合によって小板が出来上がると想像することは難しくない。PAH をすすの前駆物質と考える有力な根拠の一つは、一次粒子のこのような外殻構造である。一次粒子の内核 (inner core) は、結晶性の低い sp<sup>3</sup> 結合炭素のネットワークから成る微小粒子 (fine particle) からできているとされている。

ディーゼルすす粒子の元素分析から元素組成は C:H = 8:1 程度であると報告されている[4]。仮にすす粒子が単一の PAH で構成されると考えると、この元素組成を満足する PAH は、例えば図2に示す C<sub>384</sub>H<sub>48</sub> である。この PAH の大きさは 3.5 nm 程度であるが、図1に示す数十 nm の一時粒子を構成する結晶子としては合理的な大きさであると考えられる。すす粒子は C, H 以外に質量分率で 10% 程度の酸素と 1% 程度の硫黄を含む。酸素は脱ガスで消失しないので、炭素と結合した形で存在するが、硫黄分は脱ガスでは

ば完全になくなるため、表面に吸着した硫酸塩であると考えられている[3]。

### 3. 多環芳香族炭化水素 (PAH)

多環芳香族炭化水素 (PAH) は複数の芳香族環から成る化合物である。上述のグラフェン小板は巨大な PAH であると考えられる。PAH・すすの生成の詳細化学反応モデルによく登場する比較的小さな、代表的な PAH の構造を図3に示す。

芳香族化合物やその前駆体分子では「共鳴」によりその安定性を定性的ないし半定量的に議論できることが知られている。図4に示すように結合を書いた場合、ベンゼンには2通りの書き方が存在する。このように明示的に二重結合と単結合を書きわけたものを局在構造、あるいはケクレ (Kekulé) 構造という。実際にはベンゼンの6つの C-C 結合は等価であり、その構造は正六角形である。ベンゼンの生成エンタルピーは局在構造から推定されるものより低く、このエネルギー差を共鳴安定化エネルギーと呼ぶ。書くことのできるケクレ構造数 (Kekulé count) を  $K$  とすると多環芳香族炭化水素の共鳴安定化エネルギーは  $\ln K$  にほぼ比例することが知られている。

図4に示すようにナフタレンのケクレ構造数は3、フェナントレンでは5である。実際の化合物はこれらのケクレ構造の平均的な構造を取ると考えられる。すべてのケクレ構造の重みを等しくおいて計算された  $\pi$  結合の平均結合次数はポーリング結合次数 (PBO) と呼ばれる。ベンゼンではどの C-C 結合も重み 1/2 で二重結合になるので PBO は 1/2 である ( $\sigma$  結合を含めた通常の意味での結合次数は 3/2 である)。しかし環が縮合した PAH では C-C 結合は必ずしも等価にはならない。ナフタレンの場合、結合  $b$  の PBO は 2/3 であるが他の結合  $a, c, d$  では 1/3 になる。PBO は形式的な

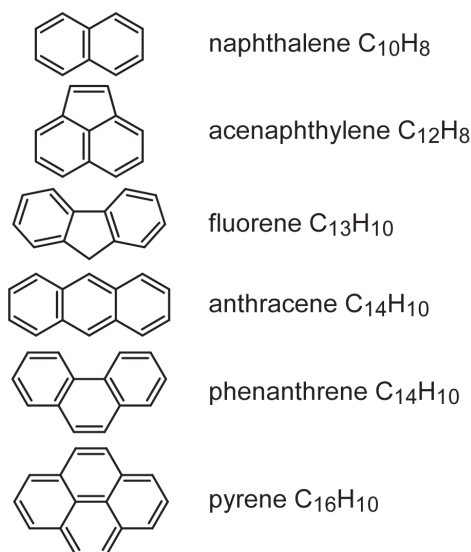
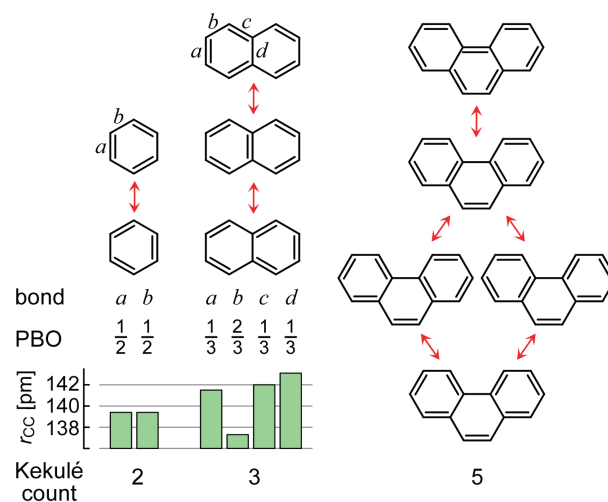


図3 代表的な PAH

図4 ベンゼン、ナフタレン、フェナントレンのポーリング結合次数 (PBO)、C-C 結合距離 ( $r_{cc}$ ) とケクレ構造数 (Kekulé count)

結合次数であるが, 意外に実際の化合物の C-C 結合の長さをよく説明できることがわかっている[5]. B3LYP/6-311G(d,p) 密度汎関数法の計算によれば, ベンゼンの C-C 結合距離は 139.4 pm, ナフタレンの *a-d* の結合距離は順に, 141.5, 137.3, 142.0, 143.1 pm でありポーリング結合次数が大きくなるにつれ結合距離が小さくなり, 結合距離は結合次数とよく相関している.

すす生成に関わる PAH は高温で比較的安定に存在しなければならないため, このような定性的な議論は有効である. さらに多環芳香族の前駆体ラジカルにおいても, 共鳴安定化は重要な意味を持つ.

#### 4. 燃焼平衡に基づく考察

上では主に PAH のエネルギーを議論したが, もちろん, 化学反応の方向はエントロピーを含めた自由エネルギー変化によって支配されている. 平衡から離れた領域では振動反応 (振動燃焼) のような非平衡な挙動を伴うこともあるが, すすの生成が起こる, 燃焼中から燃焼後の高温条件においては, 反応の方向はほとんど, 自由エネルギーに支配されていると考えられる.

自動車用などの移動体機関の燃焼は, 排出物を抑えるために化学量論組成から燃料希薄側で行うのが普通である. したがって平均当量比条件では平衡論的に炭素 (すす) が生成することはありえないが, 実際には局所的に燃料過濃な領域からすすは生成し, これを燃やし切ることができなければ排出物となる.

このような局所的条件 (当量比 3-5, 全圧 20 atm) を想定した平衡計算の結果を図 5 に示す. 計算には NASA の

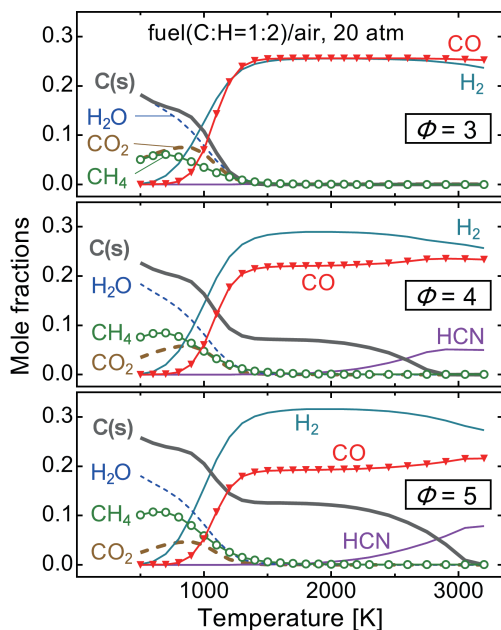


図 5 C:H=1:2 の燃料の燃焼平衡組成 (20 atm)

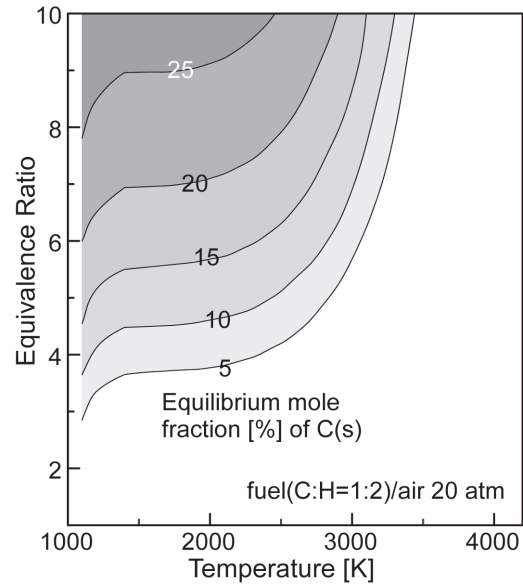


図 6 平衡論によるすす生成の  $\phi$ - $T$  マップ

CEA2 プログラム[6]を用いた. 燃料の C:H 比は 1:2 (液体燃料の平均的な値) とした. 当量比 3 では低温領域のみで炭素 C(s) が平衡論的に生成するが, 当量比 5 になるとほぼすべての温度領域で炭素の生成が見られる. いずれの当量比においても, 特徴的な平衡組成の変化が 1000 K 付近で見られる. 高温 (> 1000 K) の平衡状態では CO と H<sub>2</sub> が主生成物であり, 燃料中の炭素をすべて CO に酸化できるだけの酸素が存在する当量比 3 までは C(s) を生成しないが, この当量比を越えると固体炭素が生成するようになる. 低温 (< 1000 K) では H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> が主生成物となり, 余剰な炭素は固体として存在する. 非常に高温になると空気中の燃焼では平衡論的に HCN の生成が示されるが, ここまで反応が進行する例は実際には少ないと思われる.

この平衡論的な炭素の生成量を  $\phi$ - $T$  (当量比 - 温度) 面上にプロットしたものを図 6 に示す. すす生成の反応機構を用いて作成された通常マップと比較すると, すす生成の起こる温度幅がずっと広がっていることが分かる. 平衡論的には, 図 5 に示すように 1000 K 以下でも炭素が生成するが, 速度論的にすす生成は起こりにくい. すなわちアレニウス式に従って反応速度が低下するために低温側では実際にはすすは生成しない. 図 5 の平衡論マップ上の高温側の生成限界は, HCN の生成によるものであるが, 再結合反応の局所平衡に律速されてすすの生成が起こらなくなるため, 実際にはこれよりも低温側に限界があると考えられる. 平衡論的な考察の意味は, 何が平衡論で決まっていた, 何が速度論で決まっているのかを見分けることにある.

#### 5. 素過程の熱力学

ここでは, PAH 生成と成長の代表的な反応機構である HACA (hydrogen abstraction C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> addition) 機構[7]の基本的

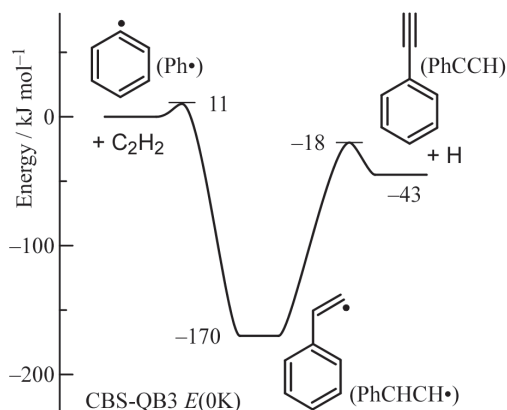


図7 フェニルラジカル (Ph•) とアセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) の反応 (R2), (R3) のエネルギーダイアグラム

な反応について熱力学的に考えてみよう。ベンゼンからの水素引き抜き (hydrogen abstraction) によってフェニルラジカルが生成する。



ここで Ph はフェニル (=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) を表す。このフェニルラジカルに C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (アセチレン) が付加 (addition) する反応が HACA の次のステップである。



この反応 (R2), (R3) のエネルギーダイアグラムを図7に示す。このように反応経路中に「井戸」を持つ、付加-脱離型の反応は複雑に温度と圧力に依存した特徴的な挙動を示す。低温・高圧では主に付加体 PhCHCH• が生成するが、高温・低圧では分解生成物である PhCCH (フェニルアセチレン) + H が生成し、付加体は安定には存在しない。

ここで付加体が生成するか、フェニルアセチレンが生成するかはこの反応に続く HACA 反応機構において重要な意味を持つ。付加体ラジカルはさらにアセチレンが付加することで、エネルギー的にはほとんど障壁のない経路を通してナフタレンと水素原子を生成する。図8にそのエネルギーダイアグラムを示す。



この連鎖重合反応に似た経路は一見、非常に効果的な経路のように思われるが、燃焼からのすす生成の条件では、それほど重要ではない。その理由はすす生成がさかんに起こる条件においては、この中間体 PhCHCH• は熱力学的にほとんど存在できないためである。

ここで反応 (R2) が平衡論的にどのような挙動を取るのかを熱力学に基づいて考察してみよう。この反応の平衡定

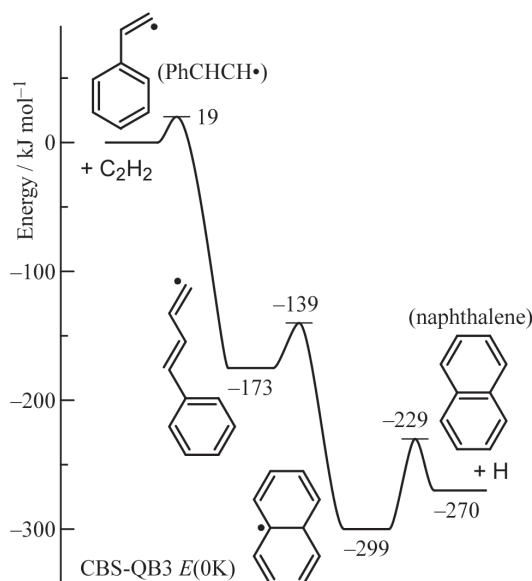


図8 PhCHCH• とアセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) の反応 (R4) のエネルギーダイアグラム

数  $K_e$  は、ギブズエネルギー変化を  $\Delta G$  とすると次式となる。

$$K_e = \frac{p(\text{PhCHCH}\cdot)}{p(\text{Ph}\cdot)p_A} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (1)$$

従ってアセチレン分圧  $p_A$  が与えられた時のフェニルラジカル (Ph•) と付加体ラジカル (PhCHCH•) の比は次式で表される。

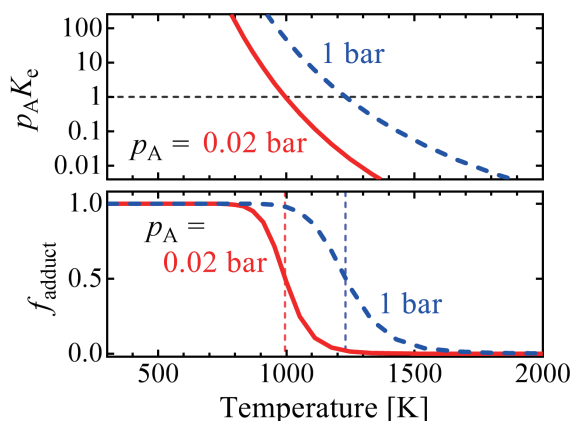
$$\begin{aligned} \frac{p(\text{PhCHCH}\cdot)}{p(\text{Ph}\cdot)} &= p_A K_e = p_A \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \\ &= p_A \exp\left(-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}\right) \end{aligned} \quad (2)$$

このような再結合反応の場合、反応エンタルピーは負、分子の数が減少するために反応のエントロピー変化も負であり、温度の変化によって反応ギブズエネルギー  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  の符号がどこかで反転する。(2)式で  $p_A = 1$  と仮定すれば、 $\Delta G$  の符号が変化する温度でフェニルラジカル (Ph•) と付加体ラジカル (PhCHCH•) の比が逆転する。 $p_A = 1$  の場合の様子を示したものが図9の破線である。ここで  $f_{\text{adduct}}$  は次式で表される付加体ラジカルの存在分率である。

$$f_{\text{adduct}} = \frac{p(\text{PhCHCH}\cdot)}{p(\text{Ph}\cdot) + p(\text{PhCHCH}\cdot)} = \frac{p_A K_e}{1 + p_A K_e} \quad (3)$$

温度約 1220 K を境に存在比はドラスティックに逆転し、これより 100~200 K 程度温度が下がると平衡はほぼ完全に付加体 PhCHCH• 側に、逆に 100~200 K 高温側では平衡はほぼ完全に Ph• 側に偏っていることがわかる。アセチレン分圧 1 bar はおそらく乱暴であり過大評価であるので、0.02 bar (全圧 20 bar でモル分率 1000 ppm) と仮定すると図9の実線のようになる。この場合はドラスティックな変化は約

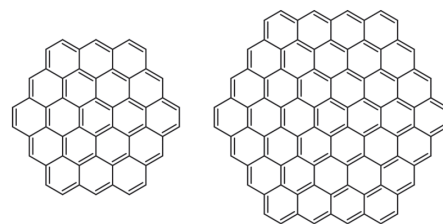


図9 反応 (2)  $\text{Ph}\cdot + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{PhCHCH}\cdot$  の平衡

1000 K で起こると推定される。すすや PAH 生成の化学反応においてはこのような平衡関係によって現象が支配されていることが少なくない。この反応の場合は 1000 K 以下では付加体が多く存在できるために反応 (R4) が有効なルートになるが、1000 K 程度を境に高温側では付加体が存在できないために (R4) はほとんど寄与しなくなる。実際には 1000 K 以下でアセチレンの生成はほとんど起こらないために (R4) の反応が重要になるケースは希である。高温ではフェニルラジカルとアセチレンの反応は主にフェニルアセチレンと水素原子を生成する。

このような議論は結局、正確な熱力学データを含む反応機構を使ってシミュレーションしなくてはわからない、と思われることが多いが、必ずしもそうではない。図9に示すように分圧の推定が 50 倍違っていてもこのような現象が 1000~1200 K 程度で起こることに変わりはない。ここで例に挙げた反応 (2) のエンタルピー変化は  $\Delta H = -173.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、エントロピー変化は  $-142.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  であるので  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$  となる温度は  $T = (-173.2 \times 1000) / (-142.0) = 1220 \text{ K}$  でありこれが  $p_A = 1$  の場合の平衡が逆転する温度である。 $p_A = 0.02$  の場合は、 $T = \Delta H / (\Delta S + R \ln p_A) = (-173.2 \times 1000) / (-142.0 - 32.5) = 990 \text{ K}$  となる。エンタルピーとエントロピーは厳密には温度の関数であるが、この概算は図9の結果を十分な精度で予測できている。

一般に分解反応のエントロピー変化の大部分は分子の並進エントロピーの増加であるため、反応に強くは依存せず、 $\Delta S \approx 150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  程度であり、軽い水素原子を生成する C-H 結合開裂などでは  $\Delta S \approx 100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  程度となる。エンタルピー変化は反応の種類に大きく依存するが、1000 K 程度の温度で  $\Delta G = 0$  となって平衡逆転が起こる反応では  $\Delta H = 100\text{--}200 \text{ kJ mol}^{-1}$  程度であることが予想される。燃焼において最も代表的な反応は、炭化水素の自着火現象を支配している低温酸化反応における、アルキルラジカル (R $\cdot$ ) と酸素分子の反応である。

図10 すすの生成する条件で凝集できると推定される大きさの PAH. 左: サーカムコロネン ( $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ ), 右: サーカムサーカムコロネン ( $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$ )

この反応は  $\Delta H \approx 150 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S \approx 150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  であり酸素分圧が 1 bar 程度では 1000 K 程度で平衡が逆転する。この温度は特に天井温度 (ceiling temperature) と呼ばれる。

## 6. PAH の凝集

ここまでは分子レベルの素過程を見てきたが、最後にグラフェン小板が積層してグラファイト結晶子が出来ることを考えてみよう。グラフェン層間の引力は弱いファンデルワールス力であるためにグラファイトは容易に剥離するが、結合エネルギーは剥離エネルギーの測定から  $0.33 \text{ J m}^{-2}$  [8]、炭素原子 1 モルあたりに換算すると約  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$  程度であることがわかっている。上で見てきたように 2 分子の会合はエントロピー的に不利であり、エントロピー変化は  $-150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  程度と推定される。1500 K, 20 bar においてモル分率 50 ppm 程度 (分圧 0.001 bar) の PAH (グラフェン小板) が熱力学的に会合体を生成しうるためには、少なくとも反応エンタルピーは  $\Delta H = 1500 \times [-150 + R \ln(0.001)] \approx -310 \text{ kJ mol}^{-1}$  程度でなくてはならない。このような凝集を起こしうる PAH の炭素数は上の層間力から  $310/5 = 62$  程度と推定されるので、少なくともサーカムコロネン ( $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ ) からサーカムサーカムコロネン ( $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$ ) 程度の大きさの PAH でなければならないことになる (図10)。

この大きさの PAH の C:H 比は 3~4 であり、ディーゼルすす粒子の元素分析から得られている 8 より小さい。ただし、比較的「若い」すすではこの比は 1 程度まで低下することが知られており、凝集後のアニールによって C:H 比が変化している可能性も高い。

## 7. おわりに

本稿では、すすや PAH の構造と熱力学的な性質を議論した。さらに PAH の成長や凝集過程の平衡論に基づく考察を行った。次回は速度論的な側面から PAH 生成と成長のモデルについて考えてみたい。

## References

1. R. D. Heidenreich, W. M. Hess, and L. L. Ban, *J. Appl. Cryst.*

- 1: 1-19 (1967).
2. T. Ishiguro, Y. Takatori, and K. Akihama, *Combust. Flame*, 108: 231-234 (1997).
3. J. Xi and B.-J. Zhong, *Chem. Eng. Technol.* 29: 665-673 (2006).
4. H. B. Palmer and H. F. Cullis in *Chemistry and Physics of Carbon* Vol. 1, p. 265, Marcel Dekker, New York (1965).
5. W. C. Herndon and C. Párkányi, *J. Chem. Edu.* 53: 689-692 (1976).
6. S. Gordon and B. J. McBride, *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications*, NASA Reference Publication 1311 (1996).
7. H. Wang and M. Frenklach, *J. Phys. Chem.* 98:11465-11489 (1994).
8. W. Wang, S. Dai, X. Li, J. Yang, D. J. Srolovitz and Q. Zheng, *Nat. Commun.* 6:7853 doi: 10.1038/ncomms8853 (2015).