

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19760136

研究課題名（和文） 実用燃料からの微粒子核形成メカニズムとその抑制の速度論

研究課題名（英文） Reaction mechanism of soot formation from large-size hydrocarbons

研究代表者

小口 達夫 (OGUCHI TATSUO)

豊橋技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：90324491

研究成果の概要（和文）：燃焼により生成する、すす前駆体としての微粒子核形成メカニズムについて、直鎖状炭化水素および芳香族炭化水素の単体または複合による反応生成物を観測した。観測には真空紫外レーザー光イオン化質量分析法を用い、3環ないし4環程度までの多環芳香族炭化水素の生成を確認した。生成物に関して反応時間と原料の混合による効果を検討し、両者の相互作用による新たな生成物を見いだした。

研究成果の概要（英文）：Reaction products from thermal decomposition of normal alkanes and aromatics were observed by VUV laser photoionization mass spectrometry. Many polycyclic aromatic hydrocarbons were detected in the product gases. An reaction interaction between normal and aromatic hydrocarbons were also confirmed.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 1,900,000 | 0       | 1,900,000 |
| 2008年度 | 700,000   | 210,000 | 910,000   |
| 2009年度 | 700,000   | 210,000 | 910,000   |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 3,300,000 | 420,000 | 3,720,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：燃焼

## 1. 研究開始当初の背景

自動車のディーゼルエンジンのような負荷変動の激しい燃焼器においては、過渡的に多量のすすやナノカーボン等の微粒子が生成し、環境・健康被害や大気エアロゾル核生成の原因物質などとして従来から問題視されてきた。そこで近年では、コモンレール方式燃料噴射装置や排ガス処理フィルタ(DPF)

が採用され、すす生成の大幅な抑制が実現された。ディーゼル車は熱効率と燃費の面で優れ、温室効果ガスである二酸化炭素の排出削減に寄与するため、EU諸国を中心に人気を博している。しかし、DPFを通過するようなくく小さいサイズの粒子（ナノカーボン粒子）が排出されてしまうことが指摘されており、その対策が急務である。そもそもDPFによる処理は、燃焼エネルギーの一部を排ガ

ス処理に回すことに相当し、結果として燃焼効率では損をしている。また、コモンレール式燃料噴射装置は製造にコストがかかりそれが車両販売価格に反映されるため、日本では多くのユーザーにとって燃費メリットが相殺され、熱効率に優れるディーゼル乗用車の普及がままならない現状がある。さらには近い将来、最新の燃焼システムをもってしまかろうじてクリアできるかどうかといったレベルの厳しい排出ガス規制が敷かれようとしており、特に大型車を中心としたパワーソースの将来展望の中で、燃焼技術としてのディーゼルエンジンのさらなる改善・発展が必要とされる。

すす生成のメカニズム自体はこれまでも多くの研究が行われ検討されているが、現在もっとも有力な説は、不飽和炭化水素の反応を中心とした多環芳香族(PAH)の生成が核になるというものである。近年、その反応素過程に関する知見が少しずつ得られており、そこではアリルラジカル( $\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ )やプロパルギルラジカル( $\text{CH}_2\text{CCH}$ )といった不飽和共鳴安定化ラジカルの重合が鍵となる反応の一つになっていると考えられつつある。しかし、燃料として一般に用いられる大分子からのすす生成機構については未知の点が数多く残されている。燃焼室内すす形成過程の想定速度(〜マイクロ秒)から考えて、大分子由来のサイズが大きいラジカルが関わる直接的な核形成過程は、極めて重要な位置を占めていると考えられる。それにもかかわらず、そのような点に着目した研究例はほとんど無い。そこで本研究代表者は、大分子から生成するすす生成前駆体の反応メカニズムに着目し、特に複合燃料中における性格の異なる炭化水素の相互作用による反応生成物の検出・同定とその速度論的役割について検討を行うこととした。

## 2. 研究の目的

本研究は、微粒子生成機構においてこれまでに明らかにされていない、

- 1) PAH 生成の過程における炭素数 4(C4)以上の分子・ラジカル種の振る舞い
- 2) 芳香族と大分子(C6以上)由来のラジカル種の反応

を速度論的に検討し、明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### 1) 実験的方法

図1に示すような、分子線型質量分析装置を用い、反応生成物を検出した。

サンプルガスをφ18mmの石英製反応管内に流し、ピンホールから超音速ジェット流を

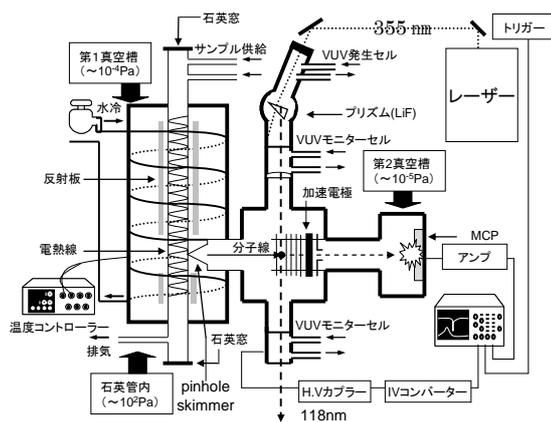


図1. TOF-MS装置の概略

飛ばしスキマーで分子線として切り出す。分子線は真空紫外(VUV)光によってイオン化、加速されドリフトチューブを飛行したのちMCPで検出される。

VUVレーザー光の発生には2つの方法を用いた。1つは、YAGレーザーの3倍波(355 nm)をVUVセルに詰めたXeヘレンズで集光し非共鳴第三高調波(118 nm, IE = 10.5 eV)を発生させ使用する方法である。もう1つは、XeClエキシマーレーザー励起の色素レーザー光(425 nm)を非線形光学結晶で倍波とした第1レーザー光とYAGレーザーの3倍波励起のブロードバンドOPOレーザー光(450 nm - 650 nm)を混合し、VUVセルに詰めたKrヘレンズで集光し共鳴4波混合による差周波(127 nm - 140 nm, IE = 8.8-9.7 eV)を発生させる方法である。VUV光は、イオン化部前後2ヶ所に設置したVUVモニターセルにテトラメチルエチレン(TME)/He(1%) (IE = 8.27 eV)を流し全圧1 Torrに保ち、電極でイオン電流を検出することにより確認した。

石英製反応管内は、電熱線により1200K程度の温度に保ち、流速を制御して反応時間を変化させた。サンプルとして、主にヘキサン、トルエン、キシレンを使用し、ヘリウムを希釈媒体として実験を行った。反応管内圧力は約15 Torrとした。さらに、酸化過程の影響を調べるため、 $\text{O}_2$ 添加を行った。

### 2) 理論的手法

芳香族の酸化メカニズム検証のために理論的手法を用いた反応速度計算については、次のような手順で行った。

- 1) 量子化学計算プログラム Gaussian03 を用いて、CBS-QB3 レベルでの構造最適化・エネルギー計算を行う。
- 2) 計算された分子構造およびエネルギーの値を用いて、反応速度理論に基づいた速度定数の計算を行う。

## 4. 研究成果

### 1) 実験的手法による成果

本研究で得られた主な成果として、ヘキサン・トルエンの混合気を流した場合とそれぞれ単独の場合の比較を図2に示す。ヘキサン、トルエンそれぞれのみを流した場合(図2-①および②)、親分子より質量数の大きい反応生成物が多く検出された。これらの主な反応生成物として、ベンゼン(分子量78)、ナフタレン(128)、ビフェニル(154)、フルオレン(166)、フェナントレン(178)などが挙げられる。さらに、反応管を2重構造とし、ヘキサン・トルエンの混合距離をほぼ0cmとして実質独立に熱分解したときのスペクトル(図2-③)は、図2-①、②のスペクトルの和とほぼ一致した。それに対して、ヘキサン・トルエンを初めから混合して流した場合(図3-④)は、単体のみを流した場合と比べて $m/z = 78$ 以上の分子の生成量が図3-③の場合より多くなった。また、ヘキサンの熱分解(図3-①)で生成される低分子量の分子は減少した。このことから、ヘキサン・トルエンの混合によってPAH形成反応の促進、あるいは新しい反応経路が形成されたと考えられる。

図3にヘキサン・トルエンの混合距離に伴う各反応生成物の生成量の変化を示す。混合によって新たに生成された分子( $m/z = 118, 142, 190$ )は混合距離に伴い増加している。特に明確な増加が見られた $m/z=118$ の生成物については、 $C_9H_9$ の1-メチル-2-ビニルベンゼンが考えられる。また、ヘキサン、トルエンそれぞれ単独でも検出される分子( $m/z = 102, 116, 128$ )でも混合により生成量が増加しているものがあり、これらはトルエン・ヘキサンの相乗効果で生成が促進されたと考えられる。一方でヘキサン混合によって生成量が減少した分子( $m/z = 166, 178$ )が確認された。既往の研究[1]で、ナフタレン( $m/z = 128, C_{10}H_8$ )、フェナントレン( $m/z = 178, C_{14}H_{10}$ )への反応経路は図1の実線矢印で説明されている。両者ともシクロペンタジエニル( $m/z = 65, C_5H_5$ )がソースとされている。よって、図4の破線矢印に示すように、ヘキサン混合によってベンジルからナフタレンが新たな反

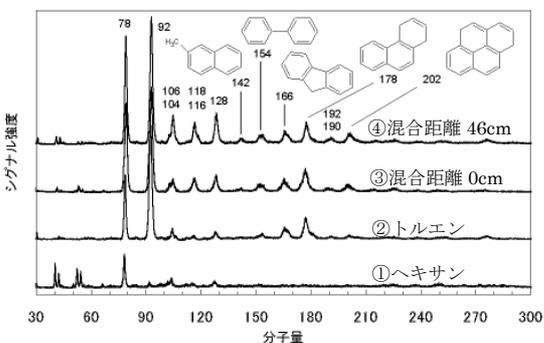


図2 ヘキサン・トルエンの熱分解起源反応生成物の質量スペクトル

応経路で形成され、この経路が主となるためシクロペンタジエニルの生成量が減少し、結果としてインデンからフェナントレンへの反応経路が縮小されるため生成量が減少したと解釈できる。

以上のように、VUV-TOFMSを用いて、トルエンの熱分解を起因とした反応生成物にヘキサンが与える影響を分析し、ヘキサン・トルエン混合気で $m/z=118, C_9H_{10}$ が検出され、ベンゼン環に直接作用する新たな反応経路が示唆された。また、C3分子とトルエン型芳香族との作用による多環化の促進が提案された。本成果は、多環芳香族を生成するメカニズムに関する新しい知見であり、特に、直鎖状炭化水素が多環芳香族生成に与える反応速度論的な影響を実験で直接的に検証した初めての例と思われる。今後はさらに詳細な検討を行い、反応スキームの完全な解明に取り組む予定である。

### 2) 理論的手法による成果

さらに本研究では、燃焼中の芳香族ラジカルの反応性に関する検証として、図4のようなベンジルラジカルの酸化メカニズムを理論計算により検証した。酸素がベンジル位の水素原子に対する分子内引き抜き過程で異性化する経路(B)の他、ベンジル位のすぐ隣の芳香環内炭素へ付加する反応経路(D)が新たに検討され、計算により得られた反応エネルギーダイアグラム図5に示す通り、酸化進行過程として最も低いエネルギー障壁を持つ経路であることが判明した。これらの結果に基づいて反応速度定数の計算を行ったところ、図6に示す通り、温度・圧力に強く依存する結果となった。ベンジルラジカルと酸素分子の反応は典型的なラジカル再結合反応の一種であり、この結果は妥当なものと言えるが、ベンジルラジカルの持つ共鳴安定ラジカル構造により、通常のアシルラジカルと酸素分子の反応よりタイトなポテンシャルであることを反映し、全体としては比較的

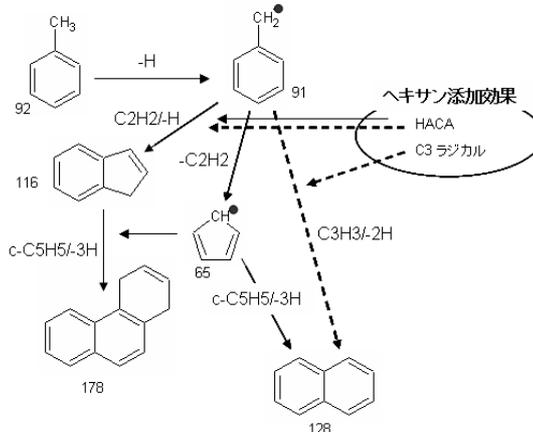


図3 ナフタレン・フェナントレンの生成経路に対する直鎖状炭化水素の反応効果

小さい速度定数であると言える。同様の計算を各反応経路についても行った。

また、ベンジルラジカル代わりにメチル置換ベンジルラジカル(キシリルラジカル)についても計算を行い、速度定数を得ることができた。キシリルラジカルについては、オルト位をメチル置換したもののみ特異的な反応経路が存在するため、他のベンジルまたはキシリルと比べて酸化が進みやすく、結果として着火性に特異的な挙動を示し、また後続過程につながる反応生成物が他のタイプ

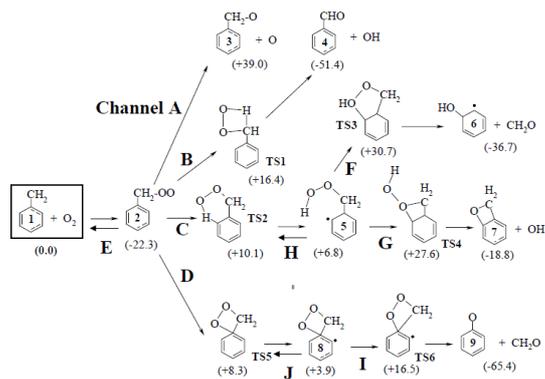


図4 ベンジルラジカルの酸化メカニズム

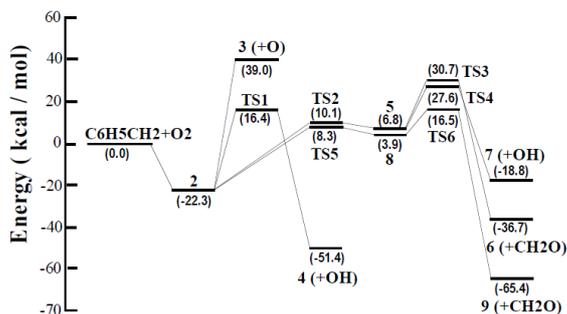


図5 ベンジルラジカル酸化メカニズムのエネルギーダイアグラム(CBS-QB3計算)

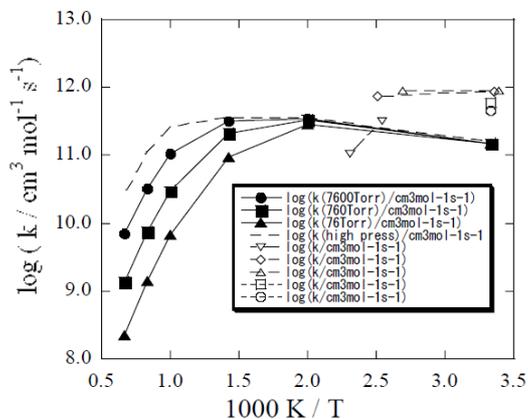


図6 ベンジルラジカルと酸素分子の反応速度定数計算結果

と異なることを明らかにした。今後、さらに長い直鎖アルキル基を持つ芳香族ラジカルの反応性に関する一般則を構築する予定である。

参考文献：

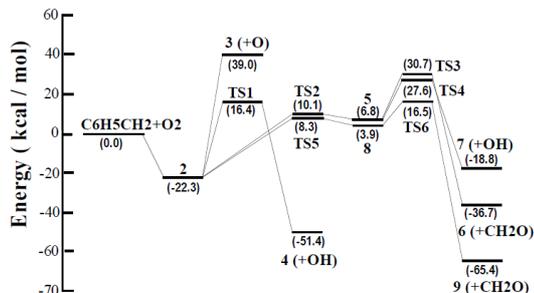
[1] Shukla et al., *J. Phys. Chem. A* 111, 8308 (2007), 112, 2362 (2008).

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

① Yoshinori Murakami, Tatsuo Oguchi, Kohtaro Hashimoto, Yoshio Nosaka, Density Functional Study of the High-Temperature Oxidation of o-, m- and p-Xylyl Radicals, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 113, 2009, 10652-10666.

② Yoshinori Murakami, Tatsuo Oguchi, Kohtaro Hashimoto, Yoshio Nosaka,



[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]  
特になし

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

小口 達夫 (OGUCHI TATSUO)

豊橋技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：90324491

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし