

機関番号：12601  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20560710  
 研究課題名（和文） 化学構造論とモルフォロジーに立脚した、すすの生成・燃焼反応機構の構築  
 研究課題名（英文） Construction of the reaction mechanisms for the formation and oxidation of soot based on the chemical structure and morphology  
 研究代表者  
 三好 明 (MIYOSHI AKIRA)  
 東京大学・大学院工学系研究科・准教授  
 研究者番号：60229903

研究成果の概要（和文）：ディーゼルエンジン燃焼などで排出される、ススなどの粒子状物質の削減のために、その生成の化学過程を明らかにすることは重要である。本研究では、ススの基となる環状の化合物の構造と形態により、生成するススの安定性と燃焼性に違いがあることに着目した。特に、燃焼条件によっては有利に進行する、芳香族性のため安定な六員環構造と、これに比較すると不安定な五員環構造の間の変換反応に関する実験的・理論的な研究を行った。

研究成果の概要（英文）：In order to reduce the particulate matters such as soot emitted from the combustion in diesel engines etc., the understanding of the chemical process of their formation is important. This study focused on the stability and combustibility of the soot depending on the chemical structure and morphology of the precursor cyclic compounds. Especially, the exchange reactions between stable six-membered ring structure due to the aromaticity and relatively unstable five-membered ring structure have been studied both experimentally and theoretically.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：反応機構・すす・燃焼・PAH

#### 1. 研究開始当初の背景

すす(煤)を主成分とするPM(粒子状物質)の排出の抑制は、今日の燃焼技術、特にディーゼルエンジン燃焼における重要な課題の一つである。しかしながら、その物理凝集の最小単位と考えられる一次粒子ですら、 $10^5 \sim 10^6$ 個の炭素原子を含み、従来の燃焼詳細反応機構の延長線上で、その生成と燃焼を取り扱うことは、事実上、不可能である。こ

のために、現時点ですすの生成モデルとして提案されているモデルは、パラメトリックに現象に対してフィッティングされたものであり、燃焼詳細反応モデルの持つ、非経験性を事実上持たない。一方で、実際の燃焼から生成するすす粒子のモルフォロジー(形態)やサイズ、元素組成などは燃焼条件に強く依存することがわかっている。

ディーゼル機関内の燃焼を高速度撮影した実験などからは、すす粒子は燃焼後に大量

に生成するが、ピストンの膨張行程において急速に燃焼して消失し、排気に放出されるすすは、生成したすす粒子のごく一部でしかないことが分かっている。このような事実は、すすの排出の低減に資するための燃焼モデルは、すすの生成だけでなく、その燃焼過程を含まなければならないことを意味している。しかし上述のようにすすのモルフォロジーやサイズなどは燃焼条件に強く依存し、これらは燃焼速度にも大きな違いを与えることが示唆されている。

以上のような状況から、すすの生成・燃焼モデルは少なくとも以下のようなものでなければならない。*a.* 分子レベルでの詳細反応機構は不可能であるとしても、燃焼反応の変化による、生成するすすのモルフォロジー、サイズ、組成などの (少なくともすす燃焼の速度に大きな影響を及ぼすものについては) 変化を記述できなければならない。*b.* 同様に、すす燃焼のモデルは、モルフォロジー、サイズ、組成などの影響を記述できるものでなければならない。

現在のすす生成モデルは (詳細反応を用いているので、原理的には) 比較的小分子量の前駆体分子までは、燃焼条件や燃料に対する依存性を記述しうるが、ある程度以上の大きさのものは、パラメトリックに決められたものであって、上記のような特性をもたず、これが、実際の燃焼技術開発に資するものに至っていない、最大の理由である。

## 2. 研究の目的

本研究では、このようなすすのモルフォロジーを決定している主要な因子は、その前駆体となる PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; 多環芳香族炭化水素) の持つ部分構造にあると考えた。一般に生成初期のすす粒子は、不定形の  $sp^3$  炭素の結合を多く有する。しかし、これがアニールされるに従って、 $sp^2$  炭素の作るグラフェン構造を明確に示すとともに、H/C 比が減少し、燃焼性の低い「固い」すす粒子を生成する。このような構造変化を、初期の PAH の構造から制御することができれば、生成する、すすの燃焼性を制御することが可能である。

本研究では PAH の構造の中に特徴的に現れる、五員環構造に着目した。六員環部分は芳香族性を持つために、熱力学的に安定であり、同時に燃焼性が低いのに対し、五員環構造は芳香族性を失うために不安定であり、燃焼しやすい。特に、明瞭な  $sp^3$  炭素を含む五員環構造の場合には、その結合が切断されやすく、燃焼性が特に高いことが予想される。PAH 生成反応の比較的初期には、五員環と六員環を変換する反応が多く存在することが予測されており、本研究ではこれらの反応過

程を明らかにすることから、構造制御の可能性を検討することとした。

## 3. 研究の方法

### (1) 流通管型熱分解-VUV/TOFMS 法による多環芳香族生成過程の観測

流通管型熱分解-VUV/TOFMS 装置は、前駆体となる化合物を気相でゆっくりと流通加熱分解し、生成物を真空紫外 (VUV) レーザによりイオン化、飛行時間質量分析 (TOFMS) を行う装置であり、加熱条件から直接、生成物をサンプリングできること、飛行時間質量分析を行うことで、大きな分子量の生成物を捕らえることができる、などの長所を有する。本研究では、トルエン単体、トルエン/アセチレン共存条件、トルエン/ベンゼンの共存条件の熱分解を行い、その生成物を観測した。この方法では実時間の反応を観測することはできないが、比較的大きな生成物まで、確実に観測することができる。

### (2) PLP-LIF/CL法による $C_2$ および $C_2H$ ラジカルの計測

レーザ光分解 (PLP) - レーザ誘起蛍光法/化学発光 (LIF/CL) 法は、2 原子分子ラジカルなどの比較的小さなラジカルの検出に高い感度を有する検出手法である LIF 法または CL 法をレーザ光分解と組み合わせたものであり、ラジカルの精密な反応速度定数の測定に優れた手法である。本研究では、 $C_2$  ラジカルの検出に LIF 法を、 $C_2H$  ラジカルの検出に CL 法を用い、これらのラジカルの反応速度定数の精密測定を行った。

### (3) PLP-CRDS 法による不飽和炭化水素ラジカルの直接測定

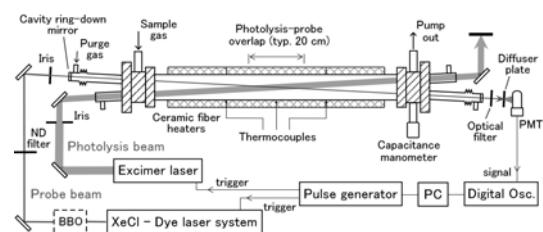


図 1. PLP-CRDS 装置

レーザ光分解 (PLP) - キャビティー・リング・ダウン分光法 (CRDS) は感度と時間分解能に優れた長光路の光吸収法をレーザ光分解法と組み合わせたものであり、マイクロ秒オーダーの時間分解能で、反応物の不飽和ラジカルを観測することができる。本装置の概要を図 1 に示す。紫外-近赤外領域に明瞭な構造を持った比較的小さなラジカルの検出に優れた手法である。本研究では、アリルラジカルおよびプロパルギルラジカルの反応過程の観測にこの手法を用いた。

#### (4) 量子化学計算・遷移状態理論/RRKM

実験手法に加えて、本研究では量子化学計算により、実験では得られない反応生成物の分岐に関する情報を得た。計算手法としては主に B3LYP/6-311G(d,p) および CBS-QB3 を用いたが、必要に応じて多参照計算 (CASPT2) を併用した。また、実験では反応速度定数を限られた温度・圧力領域でしか得ることができないが、これを広い温度・圧力範囲に外挿するためにも理論化学的手法(遷移状態理論、RRKM 理論計算)を用いた。

#### (5) 速度論モデルシミュレーション

実験的手法・理論的手法によって得られた反応速度定数・反応生成物の情報を用いて、実際の熱分解条件などにおける速度論モデルを構築し、シミュレーションを行った。実際の熱分解過程でも、これをモデル化するためには、数十~数百の素反応仮定を考慮したモデルが必要である。このようなモデルは、さらに広い条件範囲での利用を想定したす生成モデルのサブセットを構成する。

### 4. 研究成果

#### (1) 流通管型熱分解-VUV/TOFMS 法による多環芳香族生成過程の観測

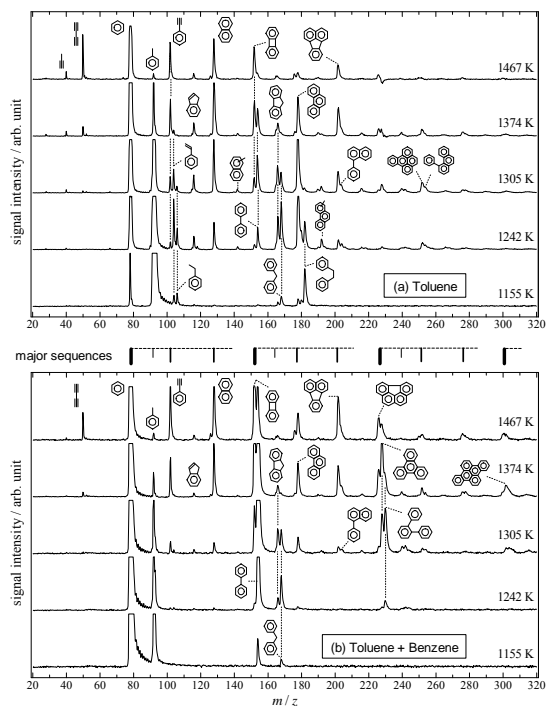


図 2. (a)トルエンのみの熱分解、(b) トルエン/ベンゼン混合気の熱分解で観測された生成物の質量スペクトル

図 2 にトルエンのみ、およびトルエン/ベンゼン混合気体の熱分解により観測された生成物の質量スペクトルを示す。トルエンの熱分解生成物はトルエンの熱分解によって生

成したベンジルラジカルとアセチレンの HACA (Hydrogen-Abstraction C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Addition) 反応によって説明できるのに対して、ベンゼンを加えた場合は、質量数 76 程度の周期で主要な生成物が高質量側に生成していることがわかる。これにより質量数の大きな PAH の生成が促進されていることから、フェニルラジカルを媒介とする PAH の成長過程 (PAC: Phenyl-Addition/Cyclization) が存在することが示唆された。予想された PAC が従来から知られている HACA 機構と協同して、PAH の成長を促進する様子を図 3 に模式的に示した。この反応機構はまた、HACA 機構と異なり、分子中に五員環構造を生成するという特徴を持っていることもわかる。

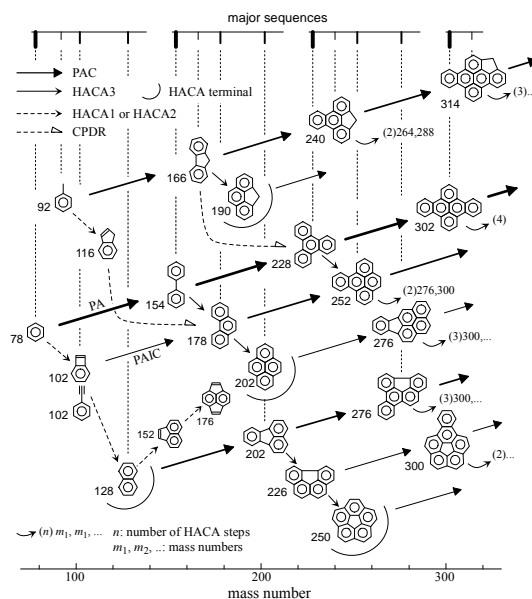


図 3. PAC 機構による PAH の成長過程

#### (2) PLP-LIF/CL 法による C<sub>2</sub> および C<sub>2</sub>H ラジカルの計測

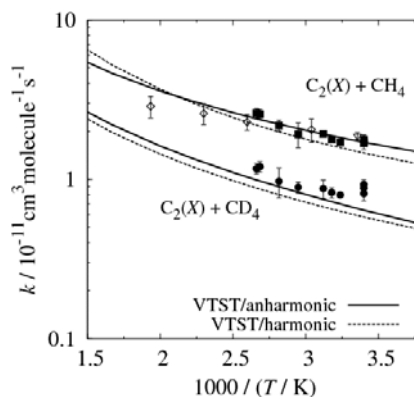


図 4. C<sub>2</sub> ラジカルと CH<sub>4</sub>/CD<sub>4</sub> との反応速度定数の温度依存性

本研究では燃焼からの PAH の生成の初期過程の鍵を握るとされている C<sub>2</sub> ラジカルと C<sub>2</sub>H ラジカルの反応過程を実験的に検証した。比較的原子数の少ない反応系であるために、

高精度の量子化学計算も可能であることから、化学反応速度定数の理論として広く用いられている遷移状態理論の適用性を検証することを主眼として、反応速度定数の精密な測定を行った。図 4 に測定された  $C_2 + CH_4/CD_4$  の反応速度定数を、量子化学計算を用いた情報から遷移状態理論によって計算された反応速度定数と比較する。遷移状態の移行モードを適切に取り扱うことで、遷移状態理論は、実測の速度定数をよく再現した。

同様に、 $C_2H$  ラジカルと  $H_2/D_2$ ,  $CH_4/CD_4$  との反応速度定数の測定結果を理論計算と比較したものをそれぞれ、図 5, 図 6 に示す。この場合も同様に、遷移状態の移行モードの非調和性を適切に取り扱うことが重要であることが示された。

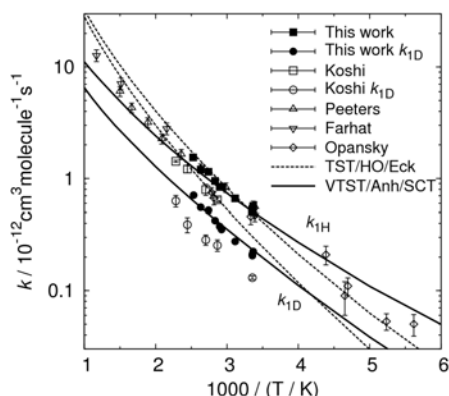


図 5.  $C_2H$  ラジカルと  $H_2/D_2$  の反応速度定数のアレニウスプロット

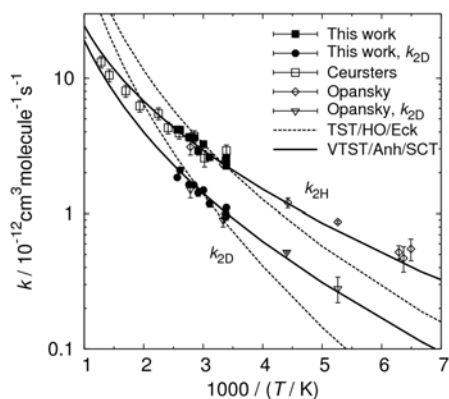


図 6.  $C_2H$  ラジカルと  $CH_4/CD_4$  の反応速度定数のアレニウスプロット

### (3) PLP-CRDS 法による不飽和炭化水素ラジカルの直接測定

PAH 生成に重要とされている炭素数 3 のラジカル (アリル・プロパルギル) では電子励起状態が解離性であるために上で用いた LIF 法を適用することは困難である。本研究では、これらのラジカルを検出するために、CRDS 法を用いた。アリルラジカルは 1,5-ヘキサジエンの光分解で、プロパルギルラジカルは塩化プロパルギルの光分解によって生成した。

観測されたアリルラジカルおよびプロパルギルラジカルの濃度変化を図 7 に示す。ラジカル同士の反応であるために解析解がえられる条件での実験は難しいために、両者の測定値を用いて、数値解と合わせることで反応速度定数を決定した。

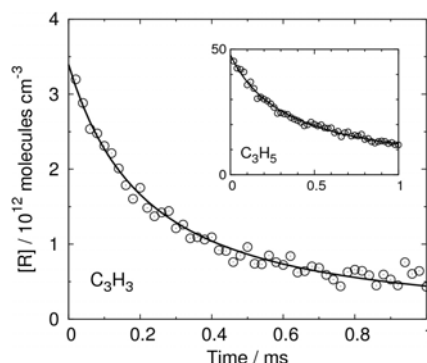


図 7. 観測されたアリルラジカル ( $C_3H_3$ ) とプロパルギルラジカル ( $C_3H_5$ ) の濃度の時間変化

このようにして決定された反応速度定数の温度依存性を図 8 に示す。 $C_3H_5 + C_3H_3$  の反応については過去の実験値とよく一致している。また、過去の理論計算による予測値とも、比較的よく一致している。本研究ではさらに、量子化学計算を行い、これらの速度定数を検討した。

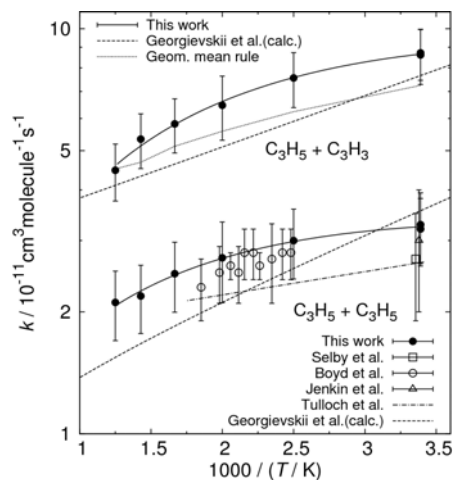


図 8.  $C_3H_5 + C_3H_3$  および  $C_3H_5 + C_3H_5$  の反応速度定数のアレニウスプロット

### (4) 量子化学計算・遷移状態理論/RRKM

上でも示したようにに、理論計算による速度定数の計算は、限られた温度領域で測定された反応速度定数を、より広い温度領域に拡張する場合に有効である。量子化学計算を用いることのもう一つの重要なメリットは、速度論的な測定では得ることが困難である生成物に関する情報を得ることである。特に PAH 生成過程に含まれる反応の中には、生成物によってはその意義が大きく変わるものが珍しくない。本研究で計算された、 $C_3H_5$

と  $C_3H_3$  の反応の生成物経路のエネルギーダイアグラムを図 9 に示す。ラジカル中心同士の結合により生成する 2 種類の鎖状化合物からビラジカル中間体を経由して五員環の環状化合物を生成する経路があり、さらにこれから六員環のベンゼンを生成する経路があることがわかる。

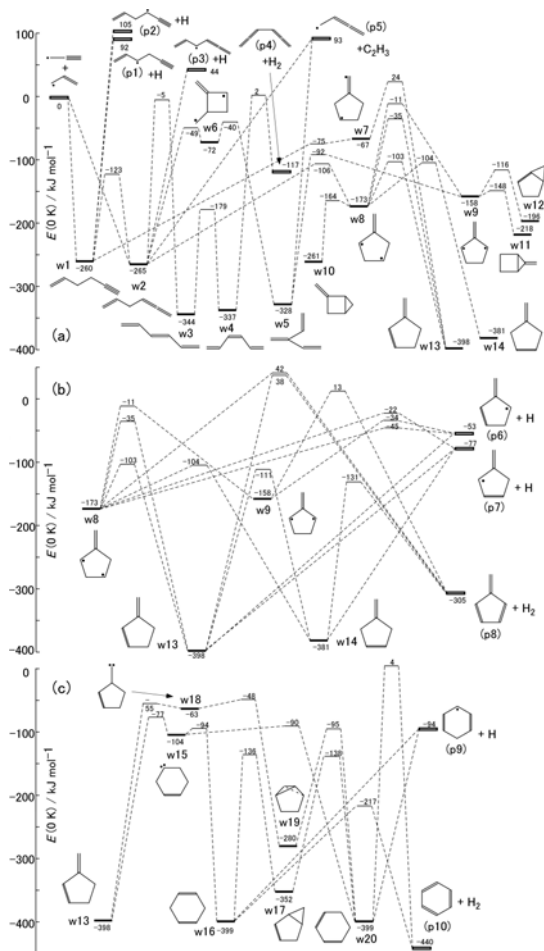


図 9. 反応  $C_3H_5 + C_3H_3$  の生成物経路のエネルギーダイアグラム

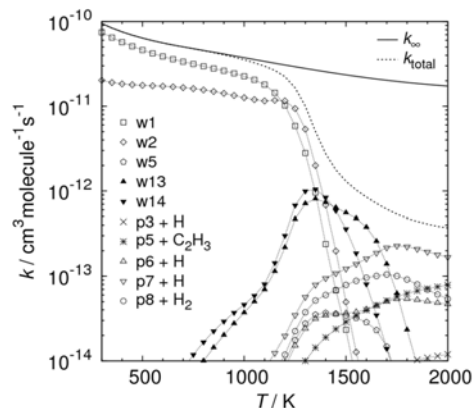


図 10. 反応  $C_3H_5 + C_3H_3$  の化学活性化 RRKM 計算による生成物を特定した反応速度定数 (1 atm  $N_2$ )

これらの過程は温度と圧力に依存した複雑な競合になることから、定量的な生成物経

路の解析は、化学活性化 RRKM 計算によらなければならない。図 10 に希釈気体に窒素を仮定した圧力 1 atm における生成物経路を特定した反応速度定数を示す。およそ 1200 K 以下では鎖状の付加体 (w1) の生成が主要な経路であるが、すす生成が重要となる高温域では、五員環生成物 (w13) や、その分解生成物 (p7 + H) が主要な生成物となっていることがわかった。生成物の p7 は容易に分解してフルベンを生成するが、燃焼中では、フルベンからベンゼンへの異性化は水素原子を触媒として比較的効率的に進行すると考えられている。

### (5) 速度論モデルシミュレーション

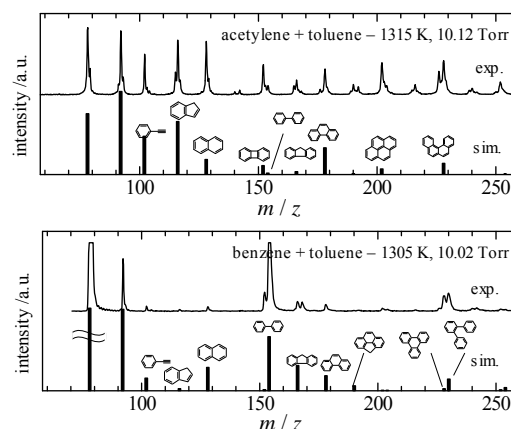


図 11. VUV/TOFMS により観測された質量スペクトルと、反応シミュレーション結果の比較

流通管型熱分解-VUV/TOFMS 法によって観測された多環芳香族炭化水素の成長過程は複数の素反応過程から構成される反応機構によって説明されなければならない。本研究では反応機構と素反応速度定数の再評価を行い、改良された反応機構を用いて、観測された質量スペクトルと速度論モデルによるシミュレーション結果を比較した。その結果を図 11 に示す。モデルは定性的には観測されたスペクトルをよく再現していることがわかる。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① "Role of Phenyl Radicals in the Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons," Bikau Shukla, Akio Susa, Akira Miyoshi, and Mitsuo Koshi, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 2362–2369 (2008).
- ② "Role of Methyl Radicals in the Growth of PAHs," Bikau Shukla, Akira Miyoshi, and Mitsuo Koshi, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, **21**,

534–544 (2010).

- ③ "Rate constants and kinetic isotope effects on the reaction of  $C_2(X^1\Sigma_g^+)$  with  $CH_4$  and  $CD_4$ ," Akira Matsugi, Kohsuke Suma and Akira Miyoshi, *J. Phys. Chem. A.*, **114**, 4580–4585 (2010).
- ④ "Deuterium kinetic isotope effects on the gas-phase reactions of  $C_2H$  with  $H_2(D_2)$  and  $CH_4(CD_4)$ ," Akira Matsugi, Kohsuke Suma and Akira Miyoshi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 4022–4031 (2011).

[学会発表] (計 5 件)

- ① "多環芳香族炭化水素成長の化学反応速度論モデルの開発," 郷田 理貴, 三好 明, 第 47 回燃焼シンポジウム, 2009 年 12 月 2 日 (札幌).
- ② "すす生成に関わる不飽和炭化水素ラジカルの反応速度論的研究," 松木 亮, 三好 明, 第 47 回燃焼シンポジウム, 2009 年 12 月 2 日 (札幌).
- ③ "Recombination Kinetics of Unsaturated Hydrocarbon Radicals," Akira Matsugi and Akira Miyoshi, 第 26 回化学反応討論会, 2010 年 6 月 3 日 (広島).
- ④ "Kinetics of recombination reactions between propargyl and allyl radicals," Akira Matsugi and Akira Miyoshi, WIP-poster, 33rd International Symposium on Combustion, 2010 年 8 月 3 日 (北京).
- ⑤ "共鳴安定化ラジカルの再結合反応による芳香族環生成過程," 松木 亮, 三好 明, 第 48 回燃焼シンポジウム, 2010 年 12 月 1 日 (福岡).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三好 明 (MIYOSHI AKIRA)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：60229903