

## ■連載講座/SERIAL LECTURE■

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

## 燃焼からの PAH とすす粒子生成の化学反応 (2)

## Chemistry of the Formation of PAHs and Soot Particles from Combustion (2)

三好 明\*

MIYOSHI, Akira\*

広島大学大学院工学研究科 〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1  
Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8527, Japan

**Abstract** : The rate processes involved in the soot and PAH formation from combustion are introduced and discussed. Firstly, the nucleation process of the carbon particle is discussed in comparison with the classical theory of homogeneous nucleation used for the atmospheric cloud condensation and the industrial fine particle production. The simple concept of the critical radius does not seem to be directly applicable for the soot nucleation. The potential improvement of the particle formation model is discussed based on the observed physical and chemical properties of the diesel soot. Secondly, the major reaction mechanisms of PAH formation and growth including the popular HACA mechanism are introduced with a special attention to the recombination reactions of resonantly stabilized hydrocarbon radicals, which is a class of reactions with potentially new and significant routes. The chemical and thermodynamic roles of the resonance stabilization of hydrocarbon radicals are introduced and discussed.

**Key Words** : Soot, PAHs, Combustion, Kinetics, Rate process

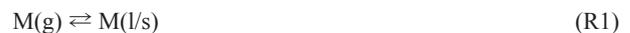
## 1. はじめに

今回は、燃焼から排出される粒子状物質の主成分である「すす」と PAH (多環芳香族炭化水素) の構造と熱力学的性質について議論した。PAH の生成と成長から、粒子状物質の生成と凝集に至る過程の全体の傾向はもちろん、個々の素過程も熱力学を無視して議論することはできないことをご理解いただけたことと思う。今回は、より具体的に、粒子の生成・成長モデルと PAH 生成の詳細反応モデルについて考えてみたいと思う。

## 2. 古典核生成理論

気相や液相からの微粒子生成過程の研究や、粒子合成技術開発の経験のある方であれば、粒子状物質の生成と言われて、まっさきに思い浮かべるのは古典均一核生成理論ではないかと思う。その内容を紹介することは本稿の目的ではないので、ここでは燃焼からのすす生成との関係を中心に議論することにした。核生成理論の詳細については、例えば大気物理の教科書[1]を参照して頂きたい。

燃焼や炭化水素熱分解から炭素の粒子が生成する初期過程に、古典核生成理論が単純に適用できないことは明白である。核生成理論で想定されているのは、金属蒸気が金属液滴を生成する(次の反応 R1 で  $M = \text{金属}$ )、あるいは水蒸気が水滴を生成する ( $M = \text{H}_2\text{O}$ ) 過程である。



カッコ内の g, l, s は順に、気相 (gas) 液相 (liquid) 固相 (solid) を表す。燃焼からの粒子状炭素の生成では、この式で  $M = \text{C}$  と置いた反応は事実上起こらない。気体 C(g) すなわち炭素原子は燃焼温度でも容易には生成しない。元素として水素が共存する環境では炭素はアセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) や  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  ラジカルなどとして存在し、炭素原子はほとんど存在しない。その理由は少し後でも述べるように C(g) が高いエネルギーを持つためであるが、熱分解や燃焼反応機構を使ったシミュレーションをやってみるとよくわかるだろう。C(g) を含まない燃焼反応機構も珍しくない。

著名な  $\text{C}_{60}$  フラーレンは、炭素棒を低圧の希ガス雰囲気下でスパッタリングすることによって発見された[2]。このような、水素が存在しない特殊な環境は別として、炭化水素の燃焼や熱分解ですすやカーボンブラックを生成する場

\* Corresponding author. E-mail: akiramys@gmail.com

合, 少なくとも原子数で炭素と同程度の水素が存在する。古くから, すす生成のモデル原料として使われ, 議論されるアセチレンは, 炭素と水素の比が 1:1 であるだけでなく, それなりの意味を持っている。アセチレンの標準生成エンタルピーは正 (+227 kJ mol<sup>-1</sup>) であるため, 元素単体 (定義により標準生成エンタルピーは 0) に分解する反応



は発熱反応である。良く知られているように空気や酸素がなくとも爆発的に分解 (分解爆発) する。この反応は熱力学的に自発的に起こりうるため, アセチレンなどを固体炭素生成の前駆体と考えることには合理性がある。そして, 燃焼からの炭素粒子の生成には, 必ず元素として水素が関係している。ただし, メタンやエタンなどの飽和炭化水素の標準生成エンタルピーは負 (メタンで -75 kJ mol<sup>-1</sup>, エタンで -84 kJ mol<sup>-1</sup>) であるので, R2 のような元素単体を生成する反応は吸熱になる。このようなことを考慮すると, 炭素粒子の前駆体としてのポテンシャルが高いのは, 不飽和化合物やそのラジカルであると考えられる。ちなみに, 最初に述べた反応 R1 で  $M = \text{C}$  と置いた反応は大きな発熱反応 (717 kJ mol<sup>-1</sup>) であり, もし  $\text{C}(\text{g})$  が存在するなら極めて起こりやすい。しかしこの事実は同時に逆反応が進みにくく,  $\text{C}(\text{g})$  が気相では容易に生成しないことを意味している。このためにこのような反応は, 実際には寄与しないのである。

上で考察したように, 気相  $\text{C}(\text{g})$  からの直接の炭素粒子核の生成は難しい。それでは, ある程度の大きさの PAH まで気相で成長した後, PAH が核生成するというモデルは妥当だろうか。少し考察してみよう。ケルビンの式

$$\ln \frac{p}{p^*} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (1)$$

は, 曲率半径  $r$  の表面上の飽和蒸気圧  $p$  と平面上の (通常の意味での) 飽和蒸気圧  $p^*$  の関係を示している。ここで  $\gamma$  と  $V_m$  は液体 (あるいは固体) の表面張力とモル体積である。この式は飽和度が  $p/p^*$  のときの古典核生成理論の臨界半径  $r$  を与える式であり, 半径に対する自由エネルギー変化の極大点である。前回の最後の熱力学的考察では, PAH が燃焼の温度で二量体を形成するためには, 少なくとも炭素数 60 程度の PAH でなければならないことを議論した。すでにお気づきの読者も多いと思うが, もし PAH の核生成において古典核生成理論が成立するならば, この条件は若干緩和される。すなわち古典核生成理論では例えば, 単量体 → 二量体, 二量体 → 三量体, ... のような, 個々の衝突凝集過程の自由エネルギー変化は正であって構わない。臨界半径  $r$  に対応する  $n$  量体が生成する確率を, 衝突速度論から議論するからである。

実際に古典核生成理論を適用しようとする時, いくつかの問題があることに気がつく。この理論で想定しているの

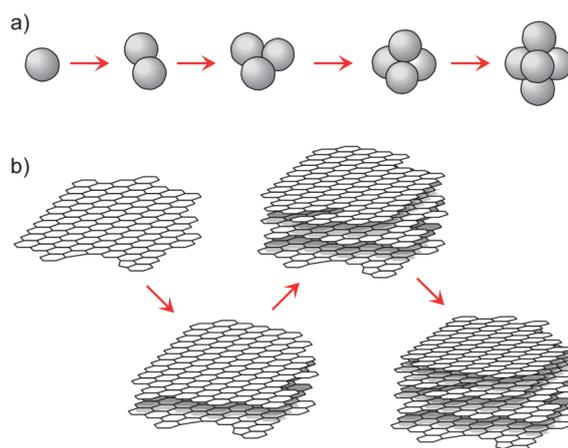


図 1 a) 球形分子と b) PAH の凝集。分子数・体積と表面積の関係は両者で異なり, 古典核生成理論は a) を想定している。

は球状の等方的な分子 (あるいは原子) であって, 図 1a に示すように, 分子数が増えていくと, 表面積をできるだけ小さくするように凝集が起こる。凝集分子の数  $n$  は体積すなわち  $r^3$  に比例するのに対して, 表面積に比例する表面自由エネルギーは  $r^2$  に比例する。これが, 臨界半径の出現する所以である。しかし PAH の凝集では図 1b に示すような構造の制約がある。そうするとグラフェン面の面積は一定でエッジ面の面積が  $n$  に比例することになり, 臨界半径は出現しないことになる。別の表現をするなら, PAH の凝集は直線的にしか並ぶことができないように制約された分子の凝集のようなものである。結果的に臨界半径を仮定することでそれらしい議論をすることは可能であるが, 飽和比  $p/p^*$  の見積もりは極めて恣意的であることには注意が必要である。 $p/p^*$  の増加速度が別に見積もることができる場合には, 核生成理論は最初に生成する粒子の大きさの有力な推定根拠になるが, そうでない場合には現象ごとに変わりうるフィッティングパラメータに過ぎなくなってしまう。

現時点のすす粒子生成モデルでは, 実際に凝集が起こるサイズとは思われない一つあるいはいくつかの PAH を「終端」にせざるを得ない。その先の反応が記述されていないので, 結果としてモデル上では, これらの PAH は容易に過飽和状態になる。

### 3. すず粒子の分析からわかること

ディーゼル燃焼で生成したすす粒子の構造や化学分析の結果を元に, 実際に起こっていることに忠実にモデリングすることを考えてみよう。必ずしも現在のモデルの問題点を指摘しているわけではなく, 現在のモデルが, 実際とどう違うのかを整理しておきたい, ということである。

すす中の酸素: すず粒子は質量分率で 10% 程度の酸素原子を含む。これは脱ガスで変化しないため, グラフェンの周縁部や欠陥に結合した酸素であると考えられる。カー

ボンブラックに関する文献ではカルボキシル基  $-C(=O)OH$  で終端された構造や、エステル結合  $-C(=O)O-$  やカーボネート結合  $-OC(=O)O-$  で橋掛けした構造が書かれていることが多い。原子数に換算すれば水素と同程度の酸素が存在しているはずであり、PAHの周縁部の大半がこれらで終端されていることを示唆している。1次粒子の表面近くのPAHが後から酸化されたと考えるには多すぎる。考えなければならないことは、このような置換基による終端はどの時点で起きているのかということである。1次粒子の内部にまで及んでいということは、PAHの生成・成長過程において、すでに周縁部は水素原子以外で終端されている、という可能性も示唆している。

**硫黄化合物**：硫酸や硫酸塩は大気中のエアロゾルの成分であり、硫酸エアロゾルは雲の水滴の生成の核として重要な働きをする。一方で軽油中の硫黄分が増加すると、粒子状物質の生成が増加することはよく知られている。そうすると、硫黄化合物がすすの核になっているという可能性が考えられるが、それを示唆するような事実は報告されていない。硫黄化合物はグラファイトに固溶するという話は見当たらない。前回に述べたように、すす粒子中の硫黄分は脱気で除去されるため、表面に吸着した硫酸塩である可能性が高い。現時点では硫黄化合物は粒子生成には関与していないと考えるのが妥当であろう。

**混晶**：最終的に生成する固体は、純物質、例えば純粋なサーカムコロネンではないことは明白である。凝集は個々の気相のPAHが対応する純粋な固体(または液体)に対して過飽和になったときに起こるのではなく、複数の種類のPAHが共晶の形で凝集するものと考えられる。このような状況をモデリングする場合には例えば、油脂や軽油の曇り点[3]の推定に使われているモデルが有効であると考えられる。

#### 4. ラジカルの共鳴安定化

前回、PAHの共鳴安定化について解説した。ここでは共鳴安定化はPAH生成の前駆体ラジカルにおいても重要であることを見ておこう。図2に主要な共鳴安定化ラジカルの局在構造を示した。PAHの場合と同様に、書くことのできる局在構造の数が多いほど共鳴安定化エネルギーは大きい傾向がある。ただし寄与の異なる局在構造があるため、あくまで定性的な議論であると考えた方がよい。たとえば、図2aのアリルラジカルの二つの局在構造は等価である。しかし図2bのプロパルギルラジカルでは実際のラジカルは左に書いたCCCH直線構造をとり、右に書いた構造の寄与は相対的に小さいと考えられる。アリルラジカルは最も典型的な共鳴安定化ラジカルである。図2に示した他のラジカルはPAH生成の反応機構にしばしば登場するものである。化学式は $C_nH_n$ の形になるものが多いことに気づくだろう。ラジカルではないが、 $C_2H_2$ (アセチレン)、 $C_4H_4$ (ピニルアセチレン)、 $C_6H_6$ (ベンゼン)も、もちろんPAHの生

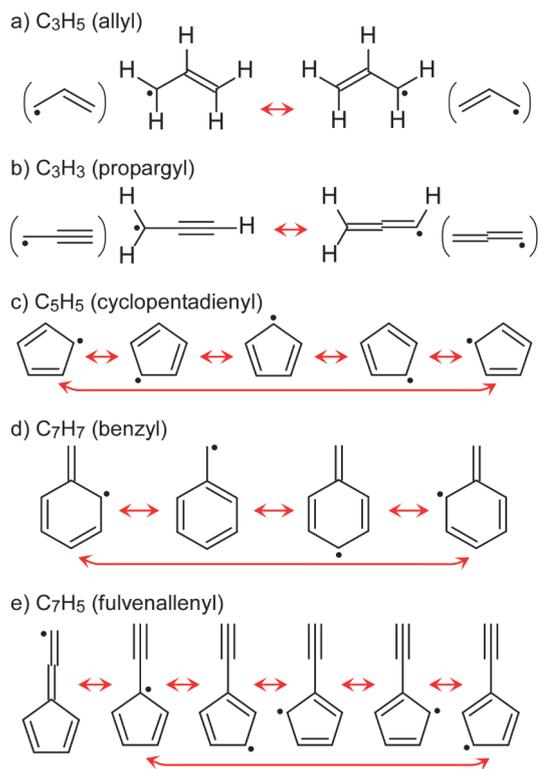


図2 共鳴安定化ラジカル。a) アリルラジカル, b) プロパルギルラジカル, c) シクロペンタジエニルラジカル, d) ベンジルラジカル, e) フルベナレニルラジカル。

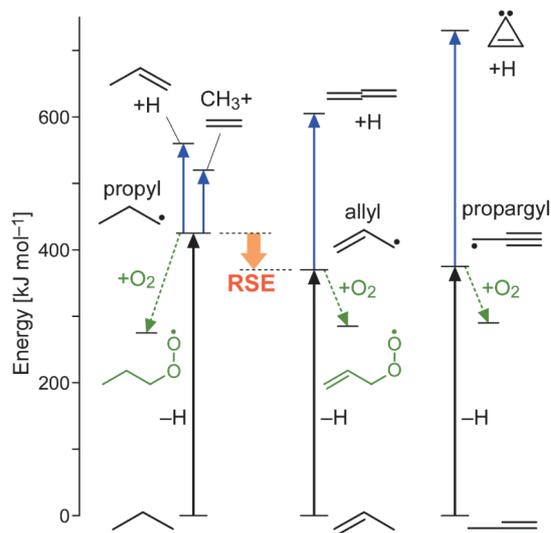


図3 共鳴安定化エネルギー(RSE, resonance stabilization energy)が後続反応に与える影響。共鳴安定化により、ラジカルは、生成しやすく・分解しにくく・酸化されにくくなる。

成・成長に重要な化学種である。 $C_nH_n$ が重要であることは、おそらく単なる偶然ではないが、これ以上の詮索はしない。ここで共鳴安定化エネルギーの燃焼反応機構の中の意味を、通常のラジカルとの対比により考えてみよう。

図3に示すようにプロパンの末端のC-H結合を切つてプロピル(propyl)ラジカルを生成するためにはおよそ420 kJ

$\text{mol}^{-1}$  のエネルギーが必要である。一方で、プロピレンからアリル (allyl) ラジカルを生成するためには  $370 \text{ kJ mol}^{-1}$  でよい。この差の約  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  を、アリルラジカルの共鳴安定化エネルギー (RSE; resonance stabilization energy) と考えることができる。アリルラジカルは、この分だけ生成に必要なエネルギーが少なく、生成しやすい。実際の生成反応は OH や H,  $\text{CH}_3$  などのラジカルによって、プロピレンから水素が引き抜かれる反応であるが、結合エネルギーが小さいほど引抜反応は速くなる傾向がある。さらにラジカルの後続反応、分解反応に目を向けると水素を脱離して二重結合をつくる反応のエネルギーは、安定化しているアリルラジカルの方がプロピルラジカルよりも大きい。すなわち、アリルラジカルは生成しやすいだけでなく、壊れにくい。さらに  $\text{O}_2$  が付加する反応について考えてみると、共鳴安定化の分だけ、アリルラジカルは  $\text{O}_2$  と付加しにくい。 $\text{O}_2$  が結合することで共鳴安定化は消失するからである。このような傾向は、図 3 の右端に示したプロパルギル (propargyl) ラジカルでも同様である。骨格構造の変化が必要であるため単純な比較ではないが、分解はアリルラジカルよりも起こりにくくなっている。

高温で、多少の酸素が存在する雰囲気では、炭化水素は酸化や分解によって低級化しやすい。そこにはエネルギーだけでなく、ばらばらになることによるエントロピーの増大も寄与している。これに反して、炭素数をむしろ増やしながら進行する PAH の生成には、共鳴安定化ラジカルの特殊な性格 (分解も酸化も起こりにくい) が本質的な意味を持っている。

## 5. 環生成と成長の反応機構

PAH はその種類が多いだけでなく、同じ PAH であっても多数の生成経路を持っている。そして、燃料や温度・圧力・当量比条件の違いによって、優勢な経路が異なることも珍しくない。様々な反応経路が提案されており、いずれも基本的には間違っていない。実際には多くの経路が協同しながら、PAH が生成していると考えられている。反応機構を作ったとしても PAH やすすの生成が遅すぎることが多いので、可能なものは基本的にすべて取り込むというのが、現在のモデル構築の考え方である。本稿ではそのすべてを網羅することは意図しない。現在までに提案されている反応機構の詳細については、最近のモデル構築に関する研究[4]やレビュー[5]を参照されたい。

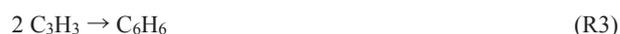
### 5.1. $\text{C}_2$ 反応機構 (HACA 機構)

アセチレンは不飽和度が高く炭素数の小さい炭化水素の代表であり、熱分解によってすすを生成することから、古くから、すすと PAH の前駆体と考えられてきた。六員環を基本骨格とする PAH やグラファイトの構造も、炭素 2 個を単位として生成・成長したと考えると合理的である。HACA (hydrogen-abstraction  $\text{C}_2\text{H}_2$ -addition) と略称される反

応機構の一部は前回にも示したが、熱力学的な考察を元に Frenklach のグループが精力的に素過程の速度定数の評価を行い[6]、反応モデルを提供してきた[7]。比較的、後で提唱された C3 や C5, C7 の共鳴安定化ラジカルを前駆体とする PAH 生成・成長と対比的に偶数炭素 (even carbon number) 機構と総称する場合もあるが、必ずしも本質的な分類ではない。さらに芳香族炭化水素の熱分解から出発した場合に PAC (phenyl addition cyclization) と呼ばれる反応機構が寄与する。この場合は C6 単位で分子量が増加するのが特徴である[8]。

### 5.2. 共鳴安定化ラジカルの再結合

図 2 に示したような共鳴安定化ラジカルは、再結合反応によって芳香環を生成することが知られている。最も原型的な反応は、プロパルギルラジカル同士の再結合反応である。この反応によってベンゼンもしくはフェニルラジカルが生成することが、1,5-ヘキサジイン ( $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ) の熱分解の実験[9]から示され、量子化学計算[10,11]によって検証されている。この反応は反応式で書くと、



となるので一見、単純な反応であるかのように見えるが、量子化学計算から明らかにされている結合の組換え過程は複雑である。よく考えれば、プロパルギルラジカル ( $\text{C}_3\text{H}_3$ ) の構造は  $\text{H}_2\text{CCCH}$  であって、うまく環状に結合できたとしても、少なくとも 2 個の水素は隣の炭素に移動しなければならない。量子化学計算の結果、反応経路は複数あることがわかっているが、その中で最もエネルギーが低く寄与が大きいと考えられている経路のエネルギーダイアグラムと中間体・遷移状態の化学構造を図 4 に示す。共鳴安定化ラジカルは、ラジカル中心の位置が異なる複数の局在構造の性格を持つために、ラジカル中心同志が再結合する反応にも、複数の組み合わせが存在する。プロパルギルラジカルの場合、両端の炭素のどちらもがラジカル中心になりうる。定まった呼称ではないが、プロパルギルラジカル  $\text{H}_2\text{CCCH}$  の CH 側を head,  $\text{CH}_2$  側を tail と呼ぶことにすると鎖状の再結合化合物として、head-head, tail-tail, head-tail の 3 種類が生成する。head-tail 再結合化合物はベンゼンを生成する経路の障壁が高いため図 4 からは除いた。燃焼中の多くの素反応過程は、連鎖担体 (活性種) 一つから連鎖担体一つを再生し連鎖を継続させる反応であり、連鎖成長反応と呼ばれる。しかし、この反応はベンゼンが生成する場合には連鎖担体二つが消失する連鎖停止反応である。一般に炭化水素ラジカルの再結合反応は、その速度がラジカル濃度の 2 乗に比例するため、濃度の低い、活性の高いラジカルでは起こりにくく、活性が低い共鳴安定化ラジカルでおこりやすい。

一般に、炭化水素の反応機構では、メチル基などによって水素を置換した置換体に対しても類似の反応が起こると

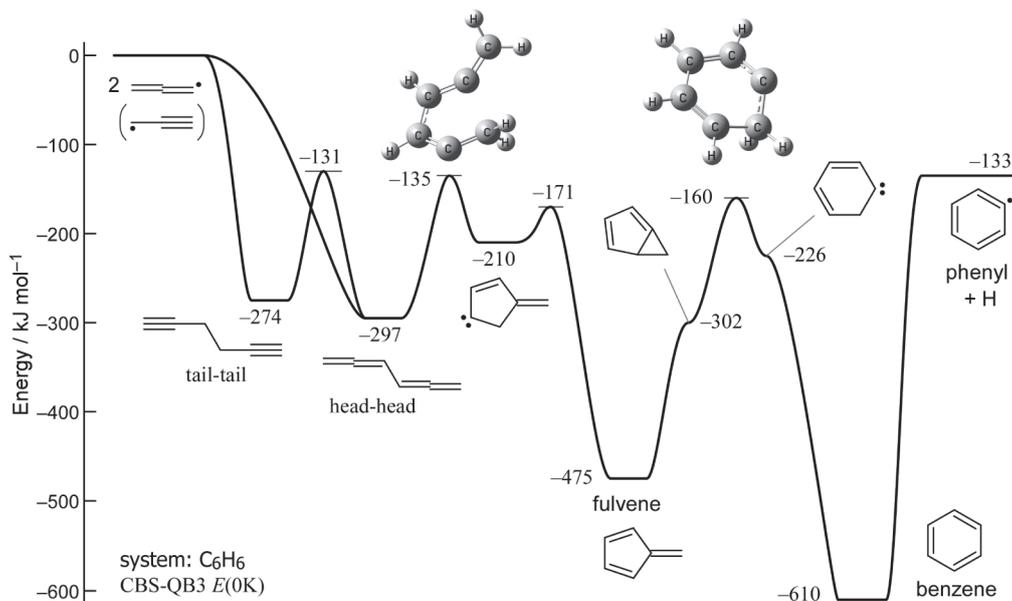


図 4 プロパルギルラジカルの再結合反応のエネルギーダイアグラムと中間体・遷移状態の構造。

予想される。したがって図 5 に示すように、プロパルギルラジカルのメチル置換体も類似の反応を考えると考えられ、ベンゼンのメチル置換体 (トルエンやキシレン) を生成する。これらは多くの PAH 生成の反応機構に記述されている。単純な置換体ではないが、アリルラジカルとプロパルギルラジカルの再結合反応[12,13]も PAH 生成源になりうると考えられている。

共鳴安定化ラジカルの再結合反応の PAH 生成・成長への重要性が認識されてくると、理論計算などによる新たな経路の探索が行われるようになった。炭素数 5 の環状共鳴安定化ラジカルであるシクロペンタジエニルラジカル (図 2c) の再結合反応はナフタレンを生成することが報告されている[14]。その他にもベンジルラジカルとプロパルギルラジカルなど多くの組み合わせが検討されている。

比較的最近になって議論されるようになった共鳴安定化ラジカルが図 2e に示したフルベナレニルラジカルである。このラジカルは、フルベナレンからの水素引抜によって生成すると考えられる。フルベナレンはトルエンから生成す

る共鳴安定化ラジカルである、ベンジルラジカルの熱分解反応によって生成する (図 7)。図 2e で示したように、このラジカルはプロパルギルラジカルとシクロペンタジエニルラジカルをその部分構造にもち、両者の局在構造である、計 6 個の局在構造を持つため、安定であると推測される。da Silva と Bozzelli [15]は、このラジカルがプロパルギルラジカルと再結合することによって、あるいはこのラジカル同士の再結合反応によってナフタレンないしはフェナントレンが生成する可能性を示唆した。現時点で議論されている反応は、フルベナレニルラジカルをプロパルギルラジカルの一種の置換体と見なしたものである。Matsugi と Miyoshi [16]はこれらの反応を取り入れることでトルエンの熱分解によって生成する PAH を説明できることを示した。

フルベナレニルラジカルとプロパルギルラジカルの再結合反応のエネルギーダイアグラムを図 8 に示す。プロパルギルラジカル同士の反応の場合と同様に鎖状の再結合化合物のうち head-head と tail-tail が重要である。環化の反応は 2 つの (置換) プロパルギルラジカルに対して非対称である

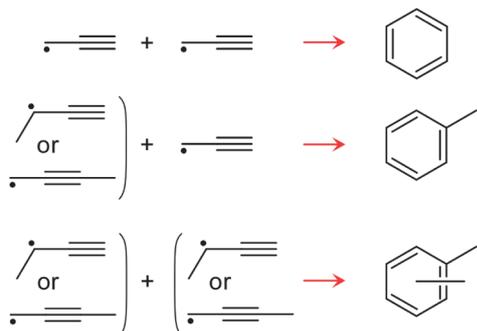


図 5 プロパルギルラジカルのメチル置換体の再結合反応。



図 6 シクロペンタジエニルラジカルの再結合反応。

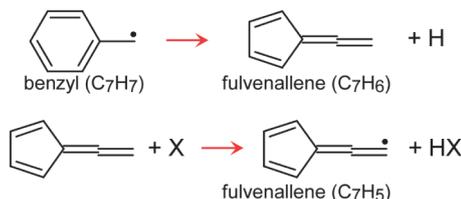


図 7 フルベナレニルラジカルの生成。

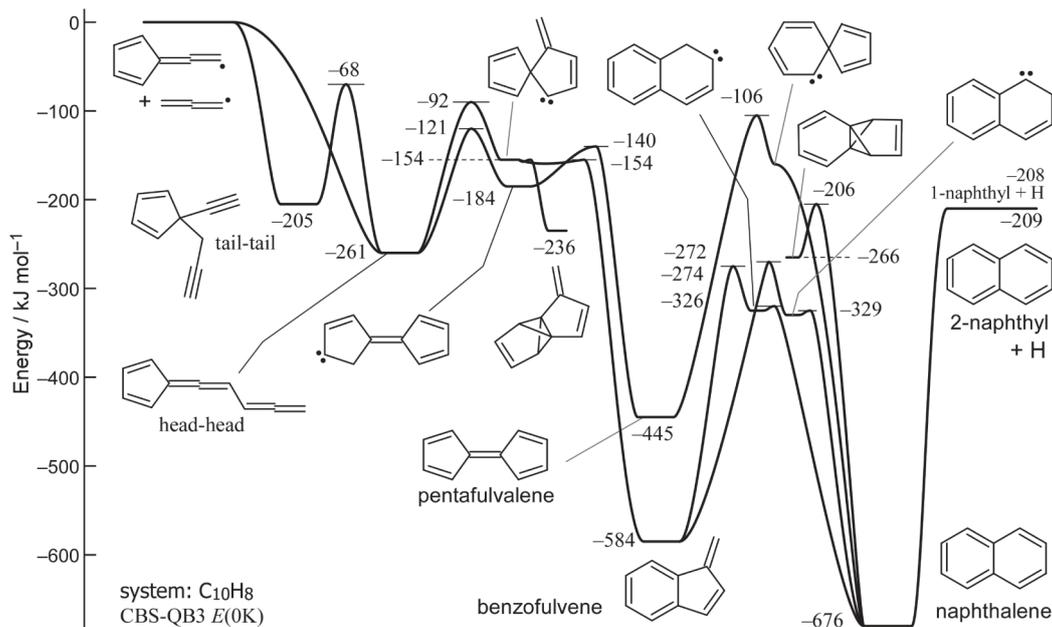


図8 フルベナレニルラジカルとプロパルギルラジカルの再結合反応のエネルギーダイアグラム.

ため, 片方が置換体である場合には, ここから経路が2つに分岐する. ペンタフルバレンを経由する経路には比較的高い障壁が存在するため, ベンゾフルベンを経由する経路が優勢であると考えられるが, どちらの障壁も入り口エネルギーより十分低いため, いずれも重要な経路であると考えられる.

ここで見られるペンタフルバレンからナフタレンへの転位は多環芳香族炭化水素の部分構造の Stone-Wales 転位として知られており, カーボンナノチューブの欠陥生成に関係している[17]. このような情報も今後のモデルの発展には重要であろう.

## 6. おわりに

本稿の前半では, 広く用いられる古典均一核生成理論と対比することで, 燃焼からの炭素粒子(すす)生成の特徴について考察し, すす粒子生成に関わる課題を整理することを試みた. そこには, やや乱暴に思われる議論もあるが, 批判を恐れずに気になっていることを書いておくことにした. PAHの生成・成長機構は多岐に渡るため, そのすべてを網羅することは意図しなかった. 特に重要と考えられ, 今後も反応機構の開拓が進められていくと考えられる, 共鳴安定化ラジカルの再結合反応に焦点を当てて解説した. この解説が多少なりとも読者の皆さんの役に立てば幸いである.

## References

1. J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, Atmospheric Chemistry and

Physics, From Air Pollution to Climate Change, 3rd ed., Chapters 10-11, John Wiley & Sons., Hoboken, NJ (2016).

2. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* 318: 162-163 (1985).
3. H. Imahara, E. Minami, and S. Saka, *Fuel* 85: 1666-1670 (2006).
4. Y. Wang, A. Raj, S. H. Chung, *Combust. Flame* 160: 1667-1676 (2013).
5. H. Richter and J. B. Howard, *Prog. Energy Combust. Sci.* 26: 565-608 (2000).
6. H. Wang and M. Frenklach, *J. Phys. Chem.* 98: 11465-11489 (1994).
7. H. Wang and M. Frenklach, *Combus. Flame* 110: 173-221 (1997).
8. B. Shukla, A. Susa, A. Miyoshi, and M. Koshi, *J. Phys. Chem. A* 112: 2362-2369 (2008).
9. S. E. Stein, J. A. Walker, M. M. Suryan, and A. Fahr, *Proc. Combust. Inst.* 23: 85-90 (1990).
10. J. A. Miller and C. F. Melius, *Combust. Flame* 91: 21-39 (1992).
11. J. A. Miller and S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A* 107: 7783-7799 (2003).
12. J. A. Miller, S. J. Klippenstein, Y. Georgievskii, L. B. Harding, W. D. Allen, and A. C. Simmonett, *J. Phys. Chem. A* 114: 4881-4890 (2010).
13. A. Matsugi, K. Suma, and A. Miyoshi, *J. Phys. Chem. A* 115: 7610-7624 (2011).
14. C. F. Melius, M. E. Colvin, N. M. Marinov, W. J. Pitz, and S. M. Senkan, *Proc. Combust. Inst.* 26: 685-692 (1996).

15. G. da Silva and J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A Lett.* 113: 12045-12048 (2009).
16. A. Matsugi and A. Miyoshi, *Proc. Combust. Inst.* 34: 269-277 (2013).
17. E. Brayfindley, E. E. Irace, C. Castro, and W. L. Karney, *J. Org. Chem.* 80: 3825-3831 (2015).