低圧場でのトルエン・酸素予混合火炎における PAH およびフラーレンの生成* (第2報, プローブサンプリングによる分析)

芝原正彦^{*1}, 清水 翼^{*2}, 中島 啓^{*3}

PAH and Fullerene Formation from Low Pressure Combustion of Toluene and Oxygen Premixed Flame (2nd Report, Probe Sampling Analyses)

Masahiko SHIBAHARA^{*4}, Tsubasa SHIMIZU and Akira NAKAJIMA^{*4} 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 with a premixed flame of methane and oxygen for the surrounding flame and premixed flame of toluene and oxygen for the center flame. We inserted the sampling probe and collected the soot like substances from the toluene-oxygen flame to analyze contents of fullerenes and PAHs at the early stage of the fullerene or PAH formation reactions. The experimental results showed the contents of Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene and Phyrene were relatively high in the soot like substances collected through the sampling probe. We considered that at the early stage of the formation mechanism of fullerenes or soot the chemical species of these Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene and Phyrene were dominant in the present experiments. The contents of C_{60} in the total fullerenes at the early stage of the combustion reaction were larger than those collected at the main filter and the contents of C_{70} at the early stage of the combustion reaction were smaller than those collected at the main filter.

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

記 号

P	: 燃焼器内圧力	torr {kPa}
Q_m	: 周囲火炎燃料投入量	mol/min
Q_c	: 中央火炎燃料投入量	mol/min
V_i	: 未燃時中央バーナ出口流速	m/s
V_m	: 未燃時周囲バーナ出口流速	m/s
ϕ_i	: 中央火炎当量比	
ϕ_m	: 周囲火炎当量比	

1. 緒 論

芳香族炭化水素燃料の予混合火炎は実際にフラーレンの大量合成の方法として利用されている^{(1)~(8)}。これらの工業プロセスでは、火炎中の多環芳香族炭化水素(PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)の成長にともなう、いわゆる「すす」の生成過程に、フラーレンが生成されると考えられているが^{(9)~(12)}、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、より高効率のフラーレン燃焼合成法を確立するためには、そのメカニズム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⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、系外に排出されるすすは、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。

* 原稿受付 2008 年 7 月 24 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} 学生員, 大阪大学大学院工学研究科。

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

このようなことから、著者らは *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⁽¹⁶⁾。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。次に著者らは、*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⁽¹⁷⁾。この場合に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することが分かった。次に、量論のメタン・酸素予混合火炎に周囲を囲まれたトルエン・酸素予混合火炎を用いてすす状物質を生成することによって、トルエン・酸素予混合火炎における燃焼条件が 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に検討を行った⁽¹⁸⁾。この場合に、圧力、当量比、バーナ出口流速などの実験条件によって、すす状物質中に含まれる PAH やフラレーンの含有率が変化することが分かった。しかしながら、これまでの研究では最終的なメインフィルタ一部で回収されたすす状物質のみの分析を行っていただけであり、PAH やフラレーンが燃焼器中で生成されるプロセスについては考察することができなかった。そこで、本研究では、前報と同様の *Vitiated Coflow Burner*を用いて、反応領域中からのすす状物質のサンプリングを行うことで、圧力ならびにバーナ出口流速がフラレーン類や PAH の生成過程に与える影響を実験的に調べたので報告する。

2. 実験方法

2.1 燃焼装置 図1に実験システムの概略図を示す。前報⁽¹⁷⁾で用いた実験装置にサンプリングプローブ用を挿入したものを使用した。サンプリングプローブとしては、バーナ出口より高さ 70mm の位置に内径 5mm のステンレス管を挿入し、燃焼ガスを吸引してすす状物質を採取・分析することで反応領域中のすす状物質の分析を行った。サンプリングプローブの火炎中の相対位置は流量ならびに雰囲気圧力によって変化するが、本研究では反応が完全に終了したメインフィルタ部との相対比較を目的としている。以後本論文では、このようにサンプリングプローブで収集したす

Fig.1 Schematic diagram of the reduced-pressure combustion system employed in the present study.

す状物質を、サンプリング部のすす状物質と称することとする。サンプリングプローブから吸引された燃焼排気は、メタルファイバー製のエア中カーボン除去フィルタ（工業モスフィルタ工業株式会社 JFCW-01）を通してすす状物質が取り除かれ、液体窒素で冷却されたコールドトラップにより腐食性ガスおよび水蒸気を取り除いた後、2 台の油回転真空ポンプ（アルバック機工 GLD-201B）に導き、大気へと放出される。燃焼装置本体は図1のようにメインフィルタ、コールドトラップおよび真空ポンプと接続されている。燃焼排気は、まず、焼結金属で構成されたフィルタを通ることにより、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、油回転真空ポンプに導かれる。以後本論文では、上述の方法でメインフィルタ部で収集されたすす状物質のことをメインフィルタ部のすす状物質と称する。

実験に供したバーナ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完全に分離されており、それぞれ独立した火炎を形成することができる⁽¹⁹⁾。バーナ形状の詳細は前報⁽¹⁸⁾に詳細に示しているので省略する。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、中央部にはトルエン・酸素予混合火炎を形成した。中央部のトルエン・酸素予混合火炎を量論より高い当量比で燃焼させることにより、その燃焼ガスからすす・フラレーン・PAH を捕集した。以後、多孔板周囲部の周囲流に対する火炎を周囲火炎、多孔板中央部の中央流に対する火炎を中央火炎とよぶこととする。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

Table 1 Experimental conditions : effects of the center flame flow rate

Condition	ϕ_t	Q_t mol/min	V_t m/s	ϕ_m	Q_m mol/min	V_m m/s	P torr
(1)	2.5	0.0067	2.0	1.0	0.0462	3.0	60
(2)	2.5	0.0101	3.0	1.0	0.0462	3.0	60
(3)	2.5	0.0135	4.0	1.0	0.0462	3.0	60
(4)	2.5	0.0169	5.0	1.0	0.0462	3.0	60

Table 2 Experimental conditions : effects of the pressure

Condition	ϕ_t	Q_t mol/min	V_t m/s	ϕ_m	Q_m mol/min	V_m m/s	P torr
(5)	2.5	0.0101	4.0	1.0	0.0429	4.0	45
(6)	2.5	0.0101	3.0	1.0	0.0429	3.0	60
(7)	2.5	0.0101	2.4	1.0	0.0429	2.4	75

等の雰囲気条件を変更できる。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によって流量を制御された後、リボンヒータによって気化された後、酸素と混合されて、燃焼装置へ導入される。

実験条件としては、未燃時の中央流のバーナ出口流速ならびに炉内圧力の影響をそれぞれ調べた。これはサンプリング部の反応流域中での相対位置を変化させることを目的としたためである。実験条件を表1ならび表2にそれぞれ示す。なお、中央火炎の当量比に関しては、前報⁽¹⁷⁾ですす状物質中のフラレーン濃度が最大となった当量比 2.5 で一定とした。本研究では、すべての条件で周囲流の当量比を 1.0 とした。

2.2 PAH・フラレーン・すすの分析方法 本研究においては、燃焼実験にて生成してフィルタ部で捕集された全物質をすす状物質と定義し、これらのすす状物質を有機溶媒に溶かし、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で PAH ならびにフラレーン類の含有率を測定し、それらの PAH ならびにフラレーン類以外の物質をすすと定義した。さらに捕集したすす状物質中に含まれる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。その中で 22 種類の PAH 類の濃度を同定したが、詳細は

Table 3 Identified polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).

- #1: Naphthalene
- #2: Acenaphthene
- #3: Acenaphthylene
- #4: Fluorene
- #5: Phenanthrene
- #6: Anthracene
- #7: Fluoranthene
- #8: Pyrene
- #9: Benzo[a]anthracene
- #10: Benzo[a]pyrene

前報⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾に示したので省略する。さらに、10 種類の PAH 類の構造まで同定したが、それら 10 種類の PAH 類を表 3 に示す。ここで、例えば表中の#1 は Naphthalene を示し、本論文の図中では#1 のように示すこととする。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) を用いて GC 分析を行った (HP6850 Series (FID)) ⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

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、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、高速液体クロマトグラフィー装置 (HPLC 装置: Agilent1100) により測定した⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。なお、すす状物質の生成量、フラレーン含有率、PAH 含有率はすべて一つの実験結果を分析した値として示している。予備実験における

これらの分析値のばらつきは最大で 30%であり、その原因としては炉壁へのすす状物質の付着、定常到達時間の実験条件依存性などが挙げられる。なお、同一のすす状物質サンプルにおける GC 分析結果および HPLC 分析結果のばらつきは 1%以内である。

3. 実験結果

3.1 未燃時の中央バーナ出口流速がフラーレンの生成過程に与える影響 本節では、PAH・フラーレンを含有するすす状物質を生成する中央流の供給量、すなわち中央バーナ出口流速のみを独立に変化させて、その影響を調べた。本実験は、定圧状態で実験を行っているため、供給流量はバーナ出口流速であらわすことが可能である。実験条件は表 1 に示すように、未燃焼時の中央バーナ出口流速を 2.0 m/s から 5.0 m/s まで変化させ、その他の実験条件、中央火炎当量比、周囲火炎の当量比と未燃時バーナ出口流速、圧力はそれぞれ一定とした。

図 2 に中央バーナ出口流速、すなわち中央流の供給量とすす状物質中のフラーレン類の含有率の関係を示している。図中には、サンプリング部ならびにメインフィルタ部のフラーレン類の含有率をそれぞれ示している。プローブ部では、中央流の供給量の増加にしたがって、フラーレン含有率は増加するが、流速が 5 m/s になると減少することが分かる。一方で、バーナ出口流速が 2 m/s より大きくなるとメインフィルタ部では、プローブ部と比較して、フラーレン類の含有率の変化が小さいことが分かる。中央流の供給量の上昇は時間あたりの発熱量の増加を伴っている。本実験では、プローブ位置はバーナ出口から高さ 70 mm で固定しているために、中央バーナ出口流速が変化するとサンプリング部の反応領域中での相対位置やサンプリング部の温度も変化することになる。したがって、サンプリング部でのフラーレン類の含有率の変化の要因については明確ではないが、メインフィルタ部との比較においてはフラーレン含有率に明確な相違がみられ、流速 3 m/s 以上においては、メインフィルタ部で生成されたフラーレン類の含有率はプローブ部の含有率よりも小さいことが分かった。このような条件では、プローブ位置より下流において、フラーレン類が他の PAH やすすなどと反応して、すす状物質にとりこまれる現象が生じていると考えることができる。

さらにフラーレン類の燃焼器中での生成過程を考察するために、フラーレン類の中でも特に生成率の高い

Fig.2 Effects of the center flame flow rate on the total fullerene contents.

Fig.3 Effects of the center flame flow rate on contents of C_{60} in the total fullerenes.

Fig.4 Effects of the center flame flow rate on contents of C_{70} in the total fullerenes.

C_{60} と C_{70} の含有率を調べた。図3, 4に未燃時の中央バーナ出口流速と収集されたすす状物質中の全フラレーン類中の C_{60} の含有率ならびに C_{70} の含有率の関係をそれぞれ示す。図3より、いずれの中央バーナ出口流速条件においても、プローブ部の方がメインフィルタ部よりも全フラレーン類中の C_{60} の含有率が高いことが分かる。また、プローブ部およびメインフィルタ部のいずれにおいても、全フラレーン類中の C_{60} の含有率は中央バーナ出口流速の増加に対して一定か単調増加の傾向を示す。図4では、いずれの中央バーナ出口流速条件においても、メインフィルタ部の方がプローブ部よりも全フラレーン類中の C_{70} の含有率が高いことが分かる。プローブ部およびメインフィルタ部のいずれにおいても、全フラレーン類中の C_{70} の含有率は中央バーナ出口流速の増加に対して、単調減少の傾向を示している。

これらの実験結果と芳香族炭化水素火炎中における C_{60} ならびに C_{70} の生成機構の研究⁽¹⁾などから、 C_{60} と C_{70} は同一の前駆物質から逐次的な付加・置換反応によって生成されるという単純なモデルを考えることができる。すなわち本実験におけるサンプリング部から下流域において、前駆物質にさらなる付加・置換反応が生じたために、すべての流速条件においてメインフィルタ部においてはサンプリング部と比べて全フラレーン類中の C_{60} の含有率が低く、 C_{70} の含有率が高くなっていると考えることができる。また、中央バーナ出口流速が上昇すると、燃焼炉内の発熱量が大きくなるとともに反応領域が下流側に伸びることで、相対的に反応領域の上流部でサンプリングを行っていることになる。一方、中央バーナ出口流速の上昇にともなって周囲火炎の影響を受けて高温に保たれる領域に存在する時間が相対的に減少するために、メインフィルタ部においてもサンプリング部と同様の变化の全フラレーン類中の C_{60} および C_{70} の含有率変化がみられたと考えられる。

3.2 炉内圧力がフラレーンの生成過程に与える影響

本節では、炉内圧力を変化させて、サンプリング部ならびにメインフィルタ部でのフラレーン含有率への影響を調べた。実験条件を表2に示す。炉内圧力の影響を調べる際に、周囲火炎燃料投入量 Q_m 、中央火炎燃料投入量 Q_c を同じ条件としたため、結果として未燃時の周囲バーナ出口流速ならびに中央バーナ出口流速が変化する条件となっている。図5は炉内圧力とすす状物質中のフラレーン類の含有率の関係を示している。サンプリング部ならびにメインフィルタ部ともに、炉内圧力の増加に従ってすす状物質中のフラレーン類の

Fig. 5 Effects of pressure in a chamber on the total fullerene contents.

Fig. 6 Effects of pressure in a chamber on contents of C_{60} in the total fullerenes.

Fig. 7 Effects of pressure in a chamber on contents of C_{70} in the total fullerenes.

(1) Probe sampling

(2) Main filter

Fig. 8 Effects of the center flame flow rate on PAH contents.

含有率が減少する傾向がみられる。また、本実験条件では、メインフィルタ部でのフラレーン類の含有率の方がサンプリング部と比べて大きくなっている。これは、周囲火炎ならびに中央火炎への燃料投入量が一定であっても圧力の低下に伴って反応領域が下流側に広がることなどから、反応領域中でのプローブ位置が変化することに起因すると考えられる。また、圧力上昇に対するメインフィルタ部におけるすす状物質中のフラレーン類の含有率の減少傾向は前報と同様である^{6,17,18}。

さらにフラレーン類の燃焼器中での生成過程への炉内圧力の影響を考察するために、フラレーン類の中でも特に生成率の高い C_{10} と C_{16} の含有率を調べた。図 6, 7 に炉内圧力と収集されたすす状物質中の全フラレーン類中の C_{10} の含有率ならびに C_{16} の含有率の関係をそ

れぞれ示す。図 6 より、炉内圧力の上昇に伴って全フラレーン類中の C_{10} の含有率がサンプリング部ならびにメインフィルタ部ともに単調減少していることが分かる。また、いずれの炉内圧力条件においても、全フラレーン中の C_{10} の含有率はサンプリング部の方がメインフィルタ部よりも大きいことが分かる。図 7 より、炉内圧力の上昇に伴って、サンプリング部では全フラレーン類中の C_{10} の含有率が増加していること、メインフィルタ部の方がサンプリング部より C_{10} の含有率が高いことが分かる。これらの結果においても前述のとおり、 C_{10} より下流の反応領域で C_{10} が生成される傾向を示されており、 C_{10} ならびに C_{16} が逐次的な付加・置換反応によって生成されるという単純な物理モデルを考えることができる。さらに、炉内圧力の上昇にともなって、全フラレーン類中の C_{10} と C_{16} の含有率のサンプリング部とメインフィルタ部での差が小さくなっていることが分かる。これは、圧力が上昇すると反応領域が相対的に小さくなり、サンプリング部位置で C_{10} と C_{16} が生成される反応が進行していることを示していると考えられる。

3.3 未燃時の中央バーナ出口流速が PAH の生成過程に与える影響

本節では、すす状物質を生成する中央流の供給量、すなわち中央バーナ出口流速のみを独立に変化させて、PAH の含有率に与える影響を調べた。実験条件は表 1 のとおりである。図 8 に(1)サンプリング部ならびに(2)メインフィルタ部での全 PAH に対する GC によって同定された 22 種の PAH の含有率を示す。図 8 では中央バーナ出口流速変化に対する PAH の含有率の変化は明確でないが、サンプリング部とメインフィルタ部では PAH の含有率に明確な差がみられる。例えば、サンプリング部では比較的低分子量の PAH、#2 Acenaphthene、#4 Fluorene、#5 Phenanthrene、#6 Anthracene の含有量がメインフィルタ部と比べて、顕著に大きい。また、比較的高分子量の大きい #7 Fluoranthene と #8 Pyrene などの含有率も、サンプリング部の方が大きくなっている。一方で、C18H12 より分子量が大きい PAH に関しては、メインフィルタ部の方がサンプリング部よりも含有率が高くなる傾向がみられている。これらの実験結果から、#2 Acenaphthene から #8 Pyrene に到る範囲の分子量をもつ PAH は、プローブ位置から下流で、フラレーン類あるいはすすが成長する際に消費されたと考えられることができる。

(1) Probe sampling

(2) Main filter

Fig.9 Effects of the pressure on PAH contents.

3.4 炉内圧力が PAH の生成過程に与える影響 本節では、炉内圧力を変化させて、サンプリング部ならびにメインフィルタ部での PAH の含有率に与える影響を調べた。実験条件を表 2 に示す。図 9 に(1)プローブ部ならびに(2)メインフィルタ部での全 PAH に対する GC によって同定された 22 種の PAH の含有率を示す。炉内圧力の影響に関して、プローブ部での PAH の含有率への影響は明確でないが、メインフィルタ部では、炉内圧力が 45 torr {6.00 kPa} と 75 torr {10.0 kPa} の場合を比較すると、#4 Fluorene より分子量が大きく C18H12 より分子量の小さい PAH の含有率は圧力が大きくなると大きくなり、C18H12 から C22H14 までの PAH の含有率は圧力が大きくなると小さくなる傾向がみられる。また、サンプリング部とメインフィルタ部を比較すると、前節同様に、サンプリング部で

は比較的低分子量の PAH, #2 Acenaphthene, #5 Phenanthrene の含有量がメインフィルタ部と比べて顕著に大きく、比較的高分子量の大きい #7 Fluoranthene と #8 Pyrene などの含有率も、サンプリング部の方が大きくなっている。また、C18H12 より分子量が大きい PAH に関しては、メインフィルタ部の方がサンプリング部よりも含有率が大きいという傾向がみられる点も前節と同様である。したがって、本実験装置においては C18H12 より分子量が小さい PAH, 特に #2 Acenaphthene, #5 Phenanthrene, #7 Fluoranthene, #8 Pyrene などが、サンプリング部より下流でのフラレーン類やすすの生成に重要な役割を果たしていることが考えられる。また、Richter らの報告によれば、#2 Acenaphthene, #5 Phenanthrene, #7 Fluoranthene, #8 Pyrene のいずれもがベンゼンからフラレーン類あるいはすすへの反応経路上での分岐点に位置する化学種とされている⁽¹¹⁾。このようなことから、本実験装置においても、上記四つの PAH がサンプリング部から下流のフラレーン類やすすの生成に重要な役割を果た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、それとは独立に中央部には、すす・フラレーン・PAH を生成するためのトルエン・酸素予混合火炎 (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・酸素の予混合火炎を形成し、すす状物質を生成させ、反応領域中からのすす状物質のサンプリングを行うことで、炉内圧力ならびにすす状物質を生成する中央バーナ出口流速がフラレーン類や PAH の生成過程に与える影響を実験的に調べた結果、以下の結論を得た。

(1) 中央バーナ出口流速条件および炉内圧力条件に関わらず、サンプリング部ではメインフィルタ部と比較して、全フラレーン類中の C_{60} の含有率は高く、全フラレーン類中の C_{70} の含有率は低かった。このことから本実験装置では、反応領域初期において C_{60} の含有率が高くなり、反応領域後期において C_{70} の含有率が高くなるといえる。

(2) 中央バーナ出口流速の上昇に伴って、サンプリング部での全フラレーン類中の C_{60} の含有率は増加する傾向があり、 C_{70} の含有率は減少する傾向がある。また、炉内圧力の上昇に伴って、サンプリング部での全フラレーン類中の C_{60} の含有率は減少し、 C_{70} の含

有率は増加する。これらは、中央バーナ出口流速ならびに炉内圧力の変化に伴う反応領域中でのサンプリング位置の相対的変化に関連がある。

(3) 中央バーナ出口流速条件および炉内圧力条件に関わらず、サンプリング部ではメインフィルタ部と比較して、C18H12 より分子量が小さい PAH、特に#2 Acenaphthene, #5 Phenanthrene, #7 Fluoranthene, #8 Pyrene などの含有率が高い。本実験装置では、サンプリング部下流において、これらの PAH がフラレーン類やすすの生成・成長に寄与していると考えられる。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、フロンティアカーボン㈱に協力をいただいた。ここに記し、深く謝意を表する。また、本研究の一部は、科学研究費若手研究(A)(19686017)の援助を受けて実施したものであることを記し、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.
- (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 C₆₀ and C₇₀ in flames, *Nature*, Vol. 352 (1991), pp. 139-141.
- (8) Takehara, H. et al., Experimental study of industrial scale fullerene production by combustion synthesis, *Carbon*, Vol. 43 (2005), pp. 311-319.
- (9) Howard, J. B., Fullerenes Formation in Flames, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 24 (1992), pp. 933-946.
- (10) Pope, C. J., et al., Chemistry of Fullerenes C₆₀ and C₇₀ Formation in Flames, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 97 (1993), pp. 11001-11013.
- (11) 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.
- (12) Homann, K. H., Fullerenes and Soot Formation—New Pathways to Large Particles in Flames, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 37 (1998), pp. 2434-2451.
- (13) Howard, J. B. et al., Effects of PAH Isomerizations on Mutagenicity of Combustion Products, *Combustion and Flame*, Vol. 101 (1995), pp. 262-270.
- (14) 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.
- (15) Cabra, R. et al., Simultaneous Laser Raman-Rayleigh-LIF Measurements and Numerical Modeling Results of a Lifted Turbulent H₂/N₂ Jet Flame in a Vitiated Coflow, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 29 (2002), pp. 1881-1888.
- (16) 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).
- (17) Shibahara, M. et al., PAH and Fullerene Formation from Low Pressure Combustion of Toluene, Methane and Oxygen Premixed Flame, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 72, No. 719 (2006), pp. 1805-1811 (in Japanese).
- (18) Shibahara, M. et al., PAH and Fullerene Formation from Low Pressure Combustion of Toluene and Oxygen Premixed Flame, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 73, No. 731 (2007), pp. 1456-1463 (in Japanese).