

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

5RF-2004

「燃焼における官能基を有した多環芳香族炭化水素の生成機構解明とモデル構築」

(JPMEERF20205R04)

令和2年度～令和3年度

Experimental and Modeling Study on the Formation of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Nitrogen-containing PAHs in the Oxidation of Hydrocarbons

〈研究代表機関〉

国立研究開発法人産業技術総合研究所

〈研究分担機関〉

〈研究協力機関〉

国立大学法人茨城大学

ローレンスリバモア国立研究所（アメリカ）

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ．成果の概要」の図表番号は「0．通し番号」としております。なお、「Ⅱ．成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ．成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号．通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和4年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5－1. 成果の概要	
5－2. 環境政策等への貢献	
5－3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6－1. 査読付き論文	
6－2. 知的財産権	
6－3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II－1 燃焼における官能基を有した多環芳香族炭化水素の生成機構解明とモデル構築	16
（国立研究開発法人産業技術総合研究所）	
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細	31
IV. 英文Abstract	33

I. 成果の概要

課題名 5RF-2004 燃焼における官能基を有した多環芳香族炭化水素の生成機構解明とモデル構築

課題代表者名 鈴木 俊介 (国立研究開発法人産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 省エネルギー研究部門 エンジン燃焼排気制御グループ 研究員)

重点課題 主: 【重点課題⑯】 大気・水・土壌等の環境管理・改善のための対策技術の高度化及び評価・解明に関する研究

副: 【重点課題④】 環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用

行政要請研究テーマ (行政ニーズ) 非該当

研究実施期間 令和2年度～令和3年度

研究経費

9,808千円 (合計額)

(各年度の内訳: 令和2年度: 4,829千円、3年度: 4,979千円)

研究体制

他のサブテーマはない。

研究協力機関

国立大学法人茨城大学

ローレンスリバモア国立研究所 (アメリカ)

本研究のキーワード 多環芳香族炭化水素、含酸素多環芳香族炭化水素、詳細素反応モデル、反応解析、流通式反応器、エチレン、トルエン、n-デカン

1. はじめに (研究背景等)

内燃機関などの燃焼機器内における不完全燃焼が原因となって煤が形成される。煤は大気中に浮遊している粒子状物質 (PM_{2.5}など) の主要な発生源となり、大気汚染や地球温暖化を引き起こすだけではなく、人体に対しても悪影響がある。このような環境上の理由から、日本における大気汚染防止法をはじめ、世界中で煤の排出規制が厳しくなっている。特に、自動車の新車 (ディーゼル車) に対する粒子状物質の排出規制値 (平成30年度) は0.005g/kmと厳格化されている。煤の主要な構成物質は多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH) であり、環境分野や燃焼分野などでこれまで盛んに研究されてきた。PAHは炭素と水素のみから構成され、ベンゼン環が縮合した構造を持つ化合物の総称である。PAHは発がん性を有するなど健康面への影響が大きいため、燃焼反応中の生成機構の解明といった定性的な側面だけではなく、PAHの生成量を定量的に記述できる詳細素反応モデルの提案など実用的な側面からも精力的に研究されてきた。一方、単一あるいは複数の酸素原子や窒素原子がベンゼン環に結

合した含酸素PAH（Oxygen-containing PAH, OPAH）や含窒素PAH（Nitrogen-containing PAH, NPAH）も大気中の浮遊粒子状物質から検出されることが多数報告されている。OPAHやNPAHは同構造のPAHと比較して、毒性が高い場合があることも明らかとなっている。OPAH/NPAHも燃焼器内の不完全燃焼中に形成されると考えられるが、PAHと比較してその生成機構の解明はほとんど行われていない。また、OPAHやNPAHの生成過程を定量的に捉える詳細素反応モデルの構築もこれまでほとんど実施されていない。詳細素反応モデルは燃焼場の解析の基礎をなすものであり、コンピューターシミュレーションに組み込むことが可能であるため、燃焼機器の開発に広く活用されている。このため、有害物質を排出しないような燃焼機器の開発には、信頼性の高い詳細素反応モデルが不可欠である。

煤の生成が特に大きな問題になるのは、内燃機関としてディーゼルエンジンやガソリン直噴エンジンが使われる場合である。ディーゼルエンジン搭載車の新車販売台数は現状10～20万台/年程度であり、ガソリン直噴エンジン車はガソリンエンジン搭載車の生産台数のうち将来的には30%以上を占めるという予想もある。このように、煤の発生に関与する内燃機関を搭載した車はその数が膨大であるため、環境面へのインパクトが大きい。こうした内燃機関搭載車は今後もモビリティの中心を担うと予想されることから、環境政策や環境産業にとって、煤やPAHおよび官能基含有PAHの生成機構を理解し、それらの排出を抑制することは重要である。この実現に向けて、燃焼反応におけるOPAH/NPAHの反応機構解明と詳細素反応モデルの構築は緊急性の高い研究課題である。なお、本研究では、煤の発生量が特に多いとされるディーゼルエンジンを念頭に置いているが、使用した燃料の構造の類似性から、本研究で得られた成果はガソリン直噴エンジンにもある程度拡張可能である。

2. 研究開発目的

本研究では、（１）基礎的な燃焼実験を通じた燃焼中のOPAH/NPAHの生成挙動の把握、（２）（１）で得られた測定データを検証用データとして用いたOPAH/NPAHの詳細素反応モデルの構築、（３）構築したモデルを使った反応解析を実施する。基礎実験と理論（詳細素反応モデル）の両面からOPAHおよびNPAHの生成条件を見出すとともに、それらの反応メカニズムを明らかにすることを目的とする。このような基礎的研究は世界でも初めての試みである。また、様々な研究者・技術者に活用してもらうため、構築した詳細素反応モデルを論文等で公表する。

3. 研究目標

全体目標	燃焼中に形成される有害物質である官能基含有多環芳香族炭化水素の生成機構の解明と定量的反応モデルを構築し、構築した反応モデルを公表する。
サブテーマ1	燃焼における官能基を有した多環芳香族炭化水素の生成機構解明とモデル構築
サブテーマリーダー /所属機関	鈴木俊介/国立研究開発法人産業技術総合研究所
目標	基礎的な燃焼実験において、10種の含酸素多環芳香族炭化水素、5種の含窒素多環芳香族炭化水素に対する定量評価手法を確立する。詳細素反応モデルを構築し、それらの生成機構を明らかにする。また、構築した詳細反応モデルを実用的に使用可能な形式で公開する。

4. 研究開発内容

本研究の内容は、（１）基礎燃焼実験の実施と（２）詳細素反応モデルの構築と解析に大別できる。

（１）基礎燃焼実験

管状電気炉内に管状の石英管を挿入した流通式反応器を使用し、燃焼反応を模擬する。管内に炭化水素/酸素/窒素を原料として供給する。反応ガスを分析機器に直接導入し、反応で生成したOPAH/NPAHに加えPAHの生成濃度を定量的に把握できる評価手法を確立する。炭化水素種（エチレン、トルエン、n-デカン）、ガス温度（1050～1350 K）、当量比（炭化水素と酸素の実際の比率と化学量論比率の比、3～9）、滞留時間（反応時間、0.2～1.5秒）を実験パラメータとして変化させる。本研究における実験条件と実エンジンとの差異や類似性は5-2. 環境政策への貢献＜行政等が活用することが見込まれる成果＞②に詳述した。得られた結果から、OPAHおよびNPAHの生成条件を見出す。茨城大学と連携して実験を遂行した。

（2） 詳細素反応モデルの構築と解析

（1）で得られた定量データをモデル構築用の検証データとして用いて、気相の燃焼反応におけるOPAH/NPAHの詳細素反応モデルを構築する。既存のPAH生成に関する詳細素反応モデルを出発モデルとして活用し、OPAHやNPAHが関与する素反応を追加することにより、モデルの開発を目指す。モデルで計算される濃度と実験データにおける濃度との整合性が得られるようにモデルを発展・改良する。さらに、開発したモデルを用いて、OPAH/NPAHの反応機構を解析する。アメリカ・ローレンスリバモア国立研究所と連携してモデル構築およびモデルを用いた解析を実施した。

（1）と（2）の結果から、燃焼反応におけるOPAH/NPAHの生成条件を見出すとともに、反応メカニズムを明らかにする。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

まず、得られた研究成果の全般的な傾向について原料別に簡単に述べた後、実験結果やモデルによる計算結果、モデルを使った解析結果に関する主要な要点について説明する。

5-1-1. 研究成果の全般的な傾向

- ・エチレン原料：実験におけるPAHおよびOPAHの生成量はトルエンやn-デカンと比べて少なかった。OPAHは5種類定量することが可能であり、NPAHの生成は今回の実験条件では見出せなかった。詳細素反応モデルによる計算結果は、一部の化学種において実験結果と乖離が生じていたものの、概ね実験結果を再現できた。特に、フラン構造を持つOPAHではモデルによる計算結果と実験結果は良好に一致していた。

- ・トルエン原料：本研究で用いた原料の中では、実験・計算上、最大のPAH/OPAH/NPAHの生成量であった。実験では、9種類のOPAHと1種類のNPAHを定量することができた。モデルによる計算結果は、PAHだけではなくOPAHも含めて、全般的に良好に実験結果を再現できた。

- ・n-デカン原料：実験におけるPAH/OPAH/NPAH生成量は、トルエンより少なく、エチレンよりは若干多いという結果だった。7種類のOPAHと1種類のNPAHを定量することができた。一部の化学種において実験結果と計算結果で乖離が生じていたものの、構築したモデルは実験結果を概ね再現できた。

PAH/OPAH/NPAHの生成量やOPAH/NPAHの生成種の多寡は、トルエン＞n-デカン＞エチレンという順番だった。PAHに関しては、実験結果とモデルによる計算結果の差異は3～4倍以内に収まっており、実験誤差や現在のPAHの反応化学に関する知見を考慮すると、モデルの信頼性は高いと考えられる。OPAHやNPAHの生成量はPAHと比較すると数桁小さかった。OPAHでは、一部の化学種で実験結果と計算結果の差異が大きかったが、モデルの傾向は定性的には実験の傾向と合致するなど、反応機構の解明という点

では十分に説得力を持ちうる結果である。NPAHについては実験結果と計算結果の差異が顕著だったが、NPAHに対するモデル化が世界でも初めての試みであり、本研究で実施した解析結果などは今後NPAHの反応機構を解明する上で大きな意義を持つものだと言える。

5-1-2. 実験結果とモデルによる計算結果

ここから、本研究の主要な結果について述べる。まず、本研究で得られた主な実験結果と計算結果について説明する。図0.1に温度を変化させた時のPAH、OPAH、NPAHの実験結果とモデルによる計算結果を示す。これらの生成量に対する温度の影響が、当量比や滞留時間よりも大きかったため、温度による影響を結果の代表として述べる。ここでは、当量比を9、滞留時間を1.2秒に固定した。トルエン原料における生成量が非常に多かったため、いくつかの化学種ではエチレン原料やn-デカン原料における生成量をトルエン原料のそれに合わせる目的で、もともとの生成量を10倍や100倍などしている。また、構築した詳細素反応モデルにはクリセン（4環）までは含まれているもの、それより大きなPAHは含まれていないため、ベンゾ(a)アントラセンよりも大きなPAHについては実験結果のみを示す。エチレン原料では、トルエン、スチレン、インデンなど比較的小さなPAHを除いて、温度に対するPAHの生成量は増加傾向である。一方、エチレン原料では、フェノールやベンゾフランをはじめとする全てのOPAHの生成量は温度に対して極大値を持った。本研究で構築した詳細素反応モデルによる計算結果は、このような実験的傾向をよく捉えている。トルエン原料では、実験的にも計算的にもピレン（4環）までの多くのPAHの生成濃度が温度に対して極大値を持つが、クリセンよりも大きなPAHの生成量は温度に対して概ね増加傾向を示した。一方、トルエン原料におけるOPAHおよびNPAHの生成濃度は1150～1250 K付近に極大値を持つ傾向が見られ、モデルによる計算でもこの傾向はよく再現されている。最後に、n-デカン原料におけるPAHの生成挙動はエチレン原料のそれに似通っていた。つまり、ナフタレンなどの2環程度までの比較的小さなPAHの生成量は温度に対して極大値を示す一方で、クリセンよりも大きなPAHの生成量は温度に対して増加傾向を示した。モデルによる計算はこのような実験的傾向をよく捉えている。また、n-デカンを使った実験におけるOPAHおよびNPAHの生成濃度は1150～1250 K付近に極大値を持つ傾向が見られた。n-デカンにおけるフェノール、ベンゾフラン、ジベンゾフランの実験結果はモデルによる計算によって定量的に非常によく再現されている。n-デカン原料におけるPAHおよびOPAHの生成量は、エチレン原料よりは多いが、トルエン原料よりは少なかった。n-デカン原料におけるNPAHであるベンゾニトリルについては、実験結果と計算結果の乖離が大きい。また、本研究でも用いたどの原料においても、OPAHやNPAHの生成濃度はPAHと比較すると、数桁小さいという結果だった。

一部のPAHについては実験結果と計算結果で定量的な乖離が生じているものの、ベンゼン、インデン、ナフタレン、ビフェニル、アセナフチレン、フェナントレン、ピレンなどのメジャーなPAHについては原料に依らず実験結果とモデルによる計算結果の定量的差異は3～4倍以内に概ね収まっているだけでなく、定性的にも比較的良好な一致を示している。このことはベンゾフランやジベンゾフランなどのOPAHについても当てはまる。したがって、OPAHの生成メカニズムを明らかにするという本研究の目的を達成する上では、本研究で構築したモデルは十分に信頼できると考えられる。

本研究の結果から得られるもう一つの意義は、OPAHおよびNPAHの生成条件を見出したことである。例えば、これらは1150～1250 K付近の中間的な温度帯で生成しやすい。また、「Ⅱ. 成果の詳細」で詳細に述べるが、滞留時間が短いと生成しやすい。温度が上昇したりあるいは低下したり、もしくは滞留時間が長くなると、官能基含有PAHの生成量は急激に低下する。PAHも温度や滞留時間、当量比と

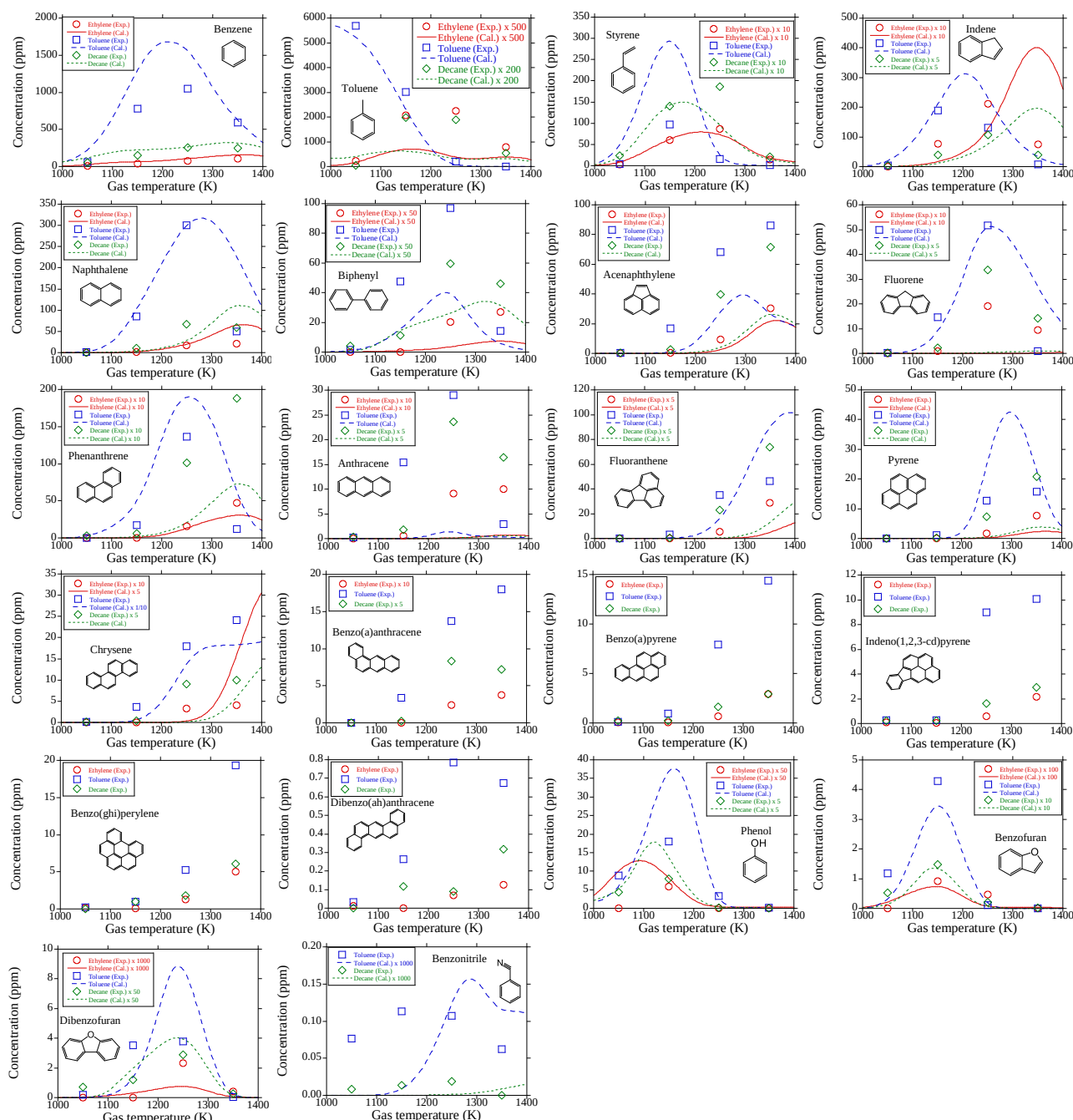


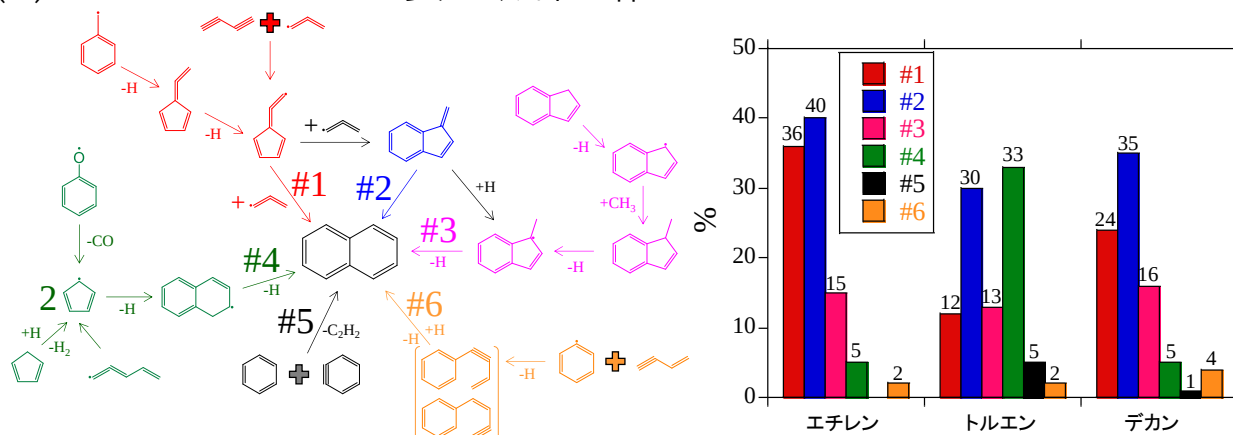
図0.1 当量比9、滞留時間1.2秒において温度を変化させた時のPAH、OPAH、NPAHの生成量

といった実験パラメータの影響を受けるが、OPAHやNPAHほどの影響ではない。よって、本研究結果を基にすると、OPAHやNPAHなどの官能基含有PAHの生成条件はPAHの生成よりも厳しいことが示唆される。

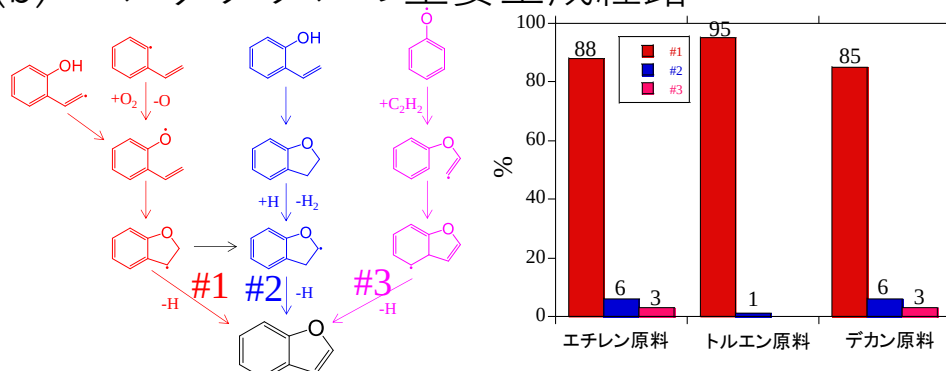
5-1-3. モデルを用いた解析結果

構築したモデルによる、PAHの代表としてナフタレン、OPAHの代表としてベンゾフラン、NPAHの代表としてベンズニトリルのフラックス解析結果を図0.2に示す。フラックス解析により、主要な生成経路を明らかにすることができる。ナフタレンは主に六つの経路から生成しており、エチレン原料とn-デカン原料では経路#2、#1、#3が支配的であるなど、傾向は似通っていた。一方、トルエン原料の場合、経路#4と#2がナフタレンの生成に対して支配的であった。経路#1と#2が原料に依らず重要であるが、両方の経路に関与するフルベナレニルラジカルは、エチレン・n-デカン原料ではジアセチレンとプロ

(a) ナフタレンの主要生成経路



(b) ベンゾフランの主要生成経路



(c) ベンズニトリルの主要生成経路

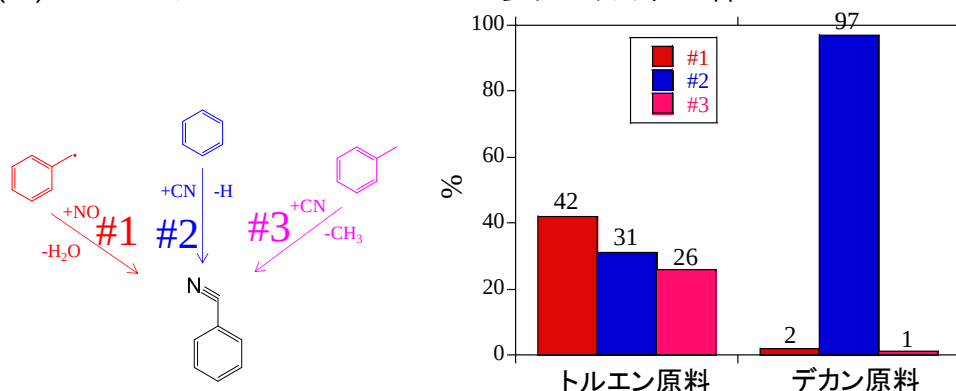
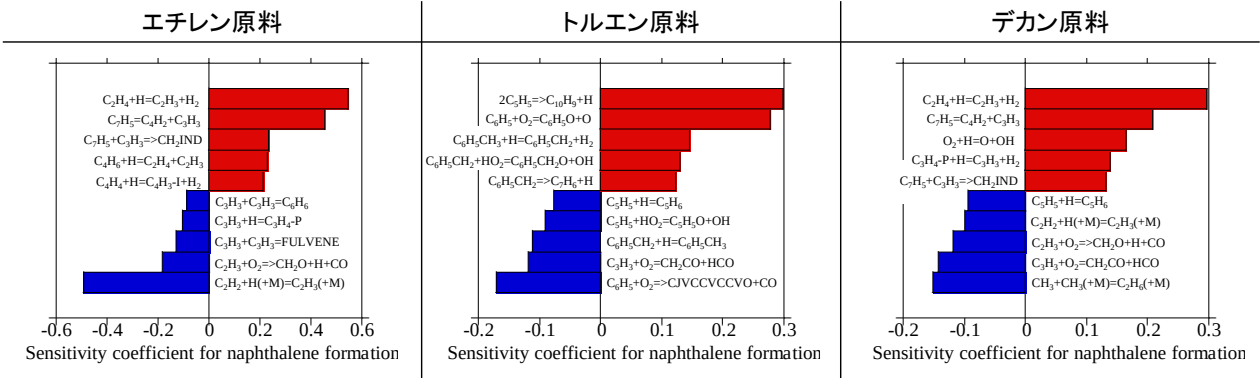


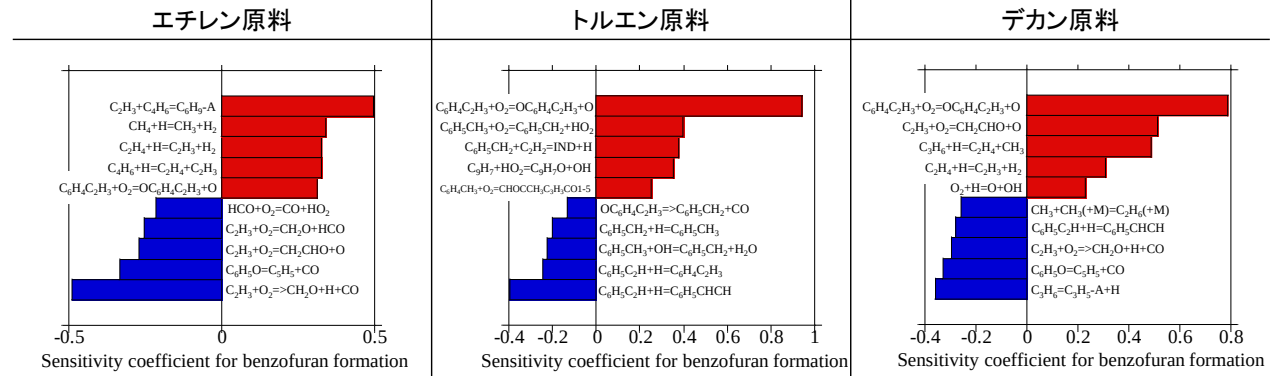
図0.2 (a) 1300Kにおけるナフタレンのフラックス解析結果 (b) 1150 Kにおけるベンゾフランのフラックス解析結果 (c) 1250 Kにおけるベンズニトリルのフラックス解析結果

パルギルラジカルの再結合反応で形成されるのに対して、トルエン原料ではベンジルラジカルが起点となるなど、原料間の違いが見られた。このように、ナフタレンの主要生成経路では、原料間により支配的となる経路が異なるという結果だった。一方、ベンゾフランは主に三つの経路から生成するが、原料に依らず経路#1が支配的であった。ナフタレンと異なり、主要生成経路は原料による影響を受けなかった。支配的な生成経路が原料に依存しないという傾向は、ジベンゾフランなど他のOPAHのフラックス解析でも見られた。エチレン原料ではベンズニトリルが検出限界以下であったため、トルエン原料とn-デカン原料のフラックス解析結果のみ示しているが、トルエン原料ではどの経路もベンズニトリルの生成に寄与する一方で、n-デカン原料ではベンゼンとCNラジカルの反応（経路#2）が支配的であるなど、原料に差異が見られた。これは、トルエン原料ではトルエンから容易にベンゼンが形成されるため、どの経路もベンズニトリルの生成に寄与したのに対し、n-デカン原料ではベンゼンの生

(a) ナフタレンの感度解析結果



(b) ベンゾフランの感度解析結果



(c) ベンズニトリルの感度解析結果

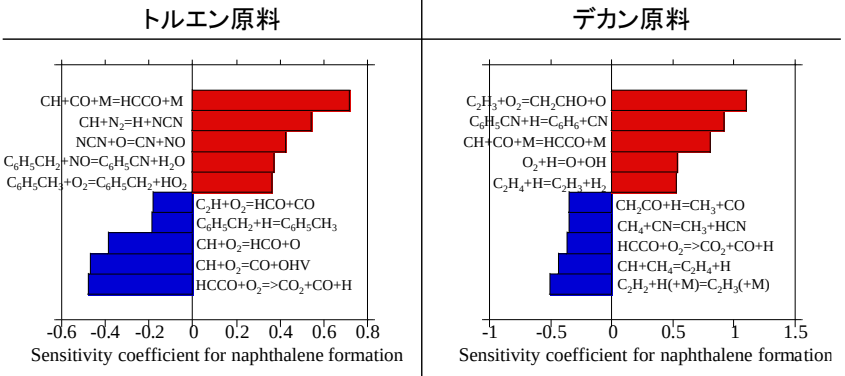


図0.3 (a) 1300Kにおけるナフタレンの感度解析結果 (b) 1150 Kにおけるベンゾフランの感度解析結果 (c) 1250 Kにおけるベンズニトリルの感度解析結果

成量がトルエンのそれよりも一桁以上大きかったため、支配的な経路に差異が生じたものと考えられる。

官能基含有PAHの反応機構やそれらに対する原料の影響をより詳細に把握するため、感度解析を実施した。図0.3にナフタレン、ベンゾフラン、ベンズニトリルの生成に対する感度解析結果を示す。感度解析は化学種の生成に対して大きな影響力を持つ素反応を抽出する解析方法であり、正の感度を持つということはその化学種の生成に寄与し、負の感度を示すということは逆の効果を持つことを意味する。エチレン・n-デカン原料におけるナフタレンの感度解析では、 $C_2H_4 + H = C_2H_3 + H_2$ や $C_7H_5 = C_4H_2 + C_3H_3$ など低級炭化水素が関与する反応が大きな正の感度を示した。一方、トルエン原料では、 $C_6H_5CH_3 + H = C_6H_5CH_2 + H_2$ や $C_6H_5 + O_2 = C_6H_5O + O$ など芳香環を保有した化学種が関与する反応が大きな正の感度を示した。これは、ナフタレンのフラックス解析で、エチレンとn-デカン原料の傾向が似通っており、トルエン原料はそれらと異なっていたという傾向と整合的である。また、ナフタレンの感度解

析結果は、エチレンやn-デカン原料では低級炭化水素から芳香環を形成する過程が律速であることを示している一方で、トルエン原料では芳香環を既に分子内に持っているためPAH構造を形成しやすいことを示している。ベンゾフランの感度解析では、ナフタレンの感度解析結果とは大きな正の感度を持つ素反応は異なっているものの、エチレン・n-デカン原料で低級炭化水素が関与する反応が大きな感度を持ち、トルエン原料で芳香環を持つ化学種が大きな感度を持つという傾向は共通していた。一方、ベンゾフランの感度解析結果で注目すべき点として、 $C_6H_4C_2H_3 + O_2 = OC_6H_4C_2H_3 + O$ という反応が全ての原料で大きな正の感度を示した。この素反応は、図0.2(b)のベンゾフランの主要生成経路#1に現れる反応である。ベンゾフランの感度解析においてこの素反応が原料に依らず大きな正の感度を持つということは、フラックス解析で図0.2(b)の経路#1が原料に依らずベンゾフランの生成において支配的であることと整合的である。原料に依らず共通の素反応が大きな正の感度を持つという結果は、ジベンゾフランなどの他のOPAHでも見られた。これらの結果は、OPAHは基となるPAHを起点にして生成するため、基となるPAHが複数存在しなければ、支配的な生成経路は原料に依存しないという考えを支持するものである。ナフタレンの解析結果とベンゾフランの解析結果によって、PAHとOPAHに対する原料の影響をある程度一般化できると考えられる。次に、ベンズニトリルの感度解析結果について触れる。エチレン原料ではベンズニトリルが検出限界以下であったため、トルエン原料とn-デカン原料のフラックス解析結果のみ示しているが、トルエン原料では $C_6H_5CH_2 + NO = C_6H_5CN + H_2O$ 、n-デカン原料では $C_6H_5CN = C_6H_6 + CN$ などが窒素原子を持った化学種が関与する素反応が大きな感度を持っている点で、PAHやOPAHとは異なっている。

これまで明らかになったOPAHの反応メカニズムなどの研究成果を踏まえ、図0.4に原料がPAHやOPAHに与える影響を示す。エチレンやn-デカン原料では、低級炭化水素同士が反応し合って芳香環を形成しなければならない。図ではベンゼンを例に示してあるが、2環のナフタレンや他のPAHでも同様のことが当てはまる。なお、n-デカンは10個の炭素が並んだ直鎖のアルカンであるが、高温では分解反応が進行し C_2 や C_3 などの低級炭化水素がまず生成するため、エチレンと似たような経路になる。こうして形成された比較的小さなPAHを起点にして、さらに大きなPAHが形成される。一方、トルエン原料では、芳香環が既に分子内に含有されているため芳香環を形成する反応過程が不必要である。このためPAHの成長の起点となる比較的小さなPAHを容易に形成でき、結果として大きなPAHも生成しやすい。このような原料の構造の違いに起因するPAHの生成反応経路の違いが、図0.1に示されているPAHの生成濃度の差として表出していると考えられる。次にOPAHに対する影響についてであるが、本研究で対象

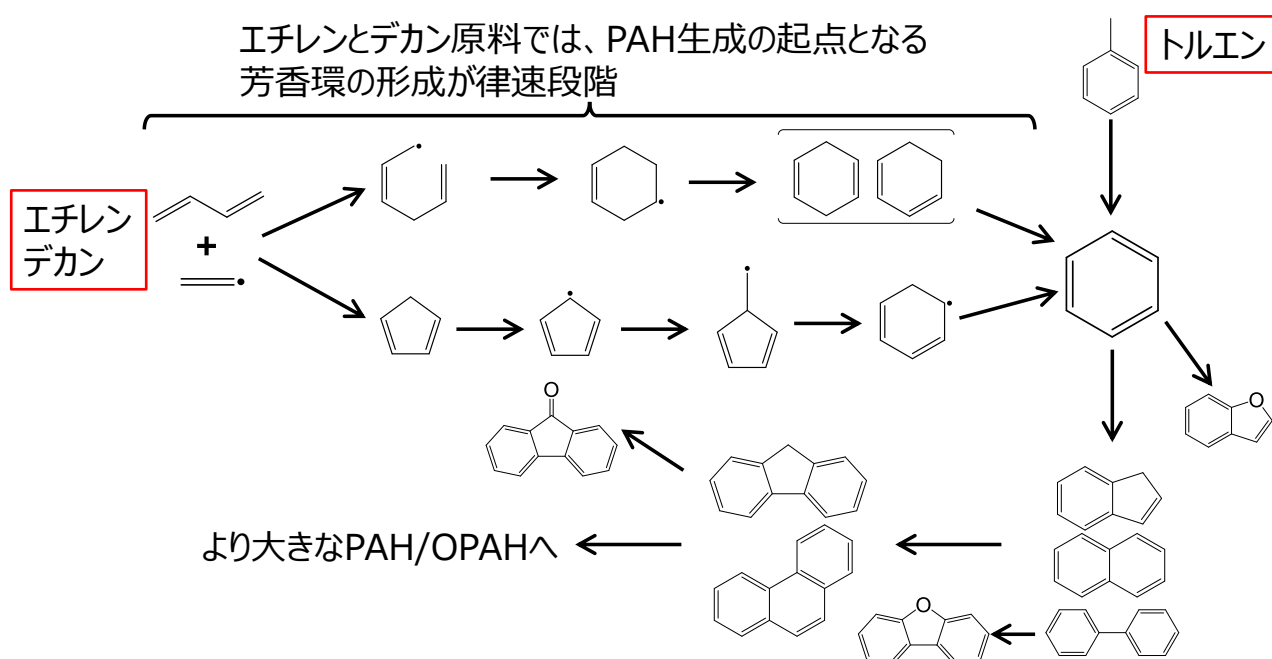


図0.4 本研究で明らかとなったPAH、OPAHおよびNPAHの生成に対する原料の影響

としたOPAHの支配的な生成経路は概ね原料に依存しないという結果だった。OPAHはPAHの酸化過程に形成されるため、OPAHの基となるPAHが形成されてしまえば、原料にあまり依存しないものと考えられる。ただし、図0.1に示されているように、OPAHの生成濃度に対する原料の影響は著しく大きい。これは、OPAHの基となるPAHの生成濃度が原料の影響を強く受けるためである。図0.4は主にPAHとOPAHに焦点を当てているが、OPAHの議論の大部分はNPAHにも適用可能だと考えられる。これは基となるPAHを起点にしてNPAHが形成されるというOPAHとの類似性に由来するものである。

5-1-4. 本研究で得られた成果のまとめ

本研究で得られた主な成果・知見を以下に箇条書きする。

- これまでほとんど解明されてこなかったOPAHの生成メカニズムを実験と理論（詳細素反応モデル）の両面から明らかにしたこと。特に、フラン構造を有するOPAHはモデルによる実験の再現性が非常に高いため、本研究で明らかにされた反応機構は信頼性が高い。
- 世界で初めてNPAHの定量実験とモデル化を行ったこと。実験結果に対して、モデルによる計算には定量的な改善の余地があるものの、今後NPAHの反応機構を解明する上で重要となりうる反応経路を示せた。
- PAH/OPAH/NPAHの生成に対する燃料種の影響を反応解析により明らかにできたこと。

5-2. 環境政策等への貢献

<行政等が既に活用した成果>

特に記載すべきことはない。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

本研究は、環境政策あるいは環境研究の中でも、特に後者との関連が非常に強い。本研究が環境研究・政策における意義あるいはそれらに対する影響について以下に記す。

- ① 本研究で取り扱ったOPAHは、エアロゾル中の粒子状物質に含有されるOPAHと同じものである。表0.1に3～5環のPAHとOPAHの毒性の比較表を示す（J. J. Duran et al., Mutation Res. 372 (1996) 123-157）。毒性の一つの指標である哺乳類細胞の生存率は72時間後の数値である。表では哺乳類細胞の生存率が小さいほど、また変異原性の数値が大きいほど有害性が大きいことを表している。また、表中の投入量（ng/ml）は大きくなるほど有害性も増加するため、PAHとOPAHでなるべく同

表0.1 PAHおよびOPAHにおける哺乳類細胞の生存率と変異原性の比較

		哺乳類細胞の生存率(%)	変異原性(変異体の割合)($\times 10^{-6}$)
3環	PAH	0.82(フェナントレン, 10000ng/ml) 	28(フェナントレン, 10000ng/ml)
	OPAH	0.53(フェナレノン, 7500ng/ml) 	42(フェナレノン, 7500ng/ml)
4環	PAH	0.98(ピレン, 10000ng/ml) 	15(ピレン, 10000ng/ml)
	OPAH	0.32(ベンズアントロン, 10000ng/ml) 	74(ベンズアントロン, 10000ng/ml)
5環	PAH	0.70(ベンゾ(a)ピレン, 100ng/ml) 	85(ベンゾ(a)ピレン, 100ng/ml)
	OPAH	0.76(1,6-ベンゾ(a)ピレンキノン, 100ng/ml) 	24(1,6-ベンゾ(a)ピレンキノン, 100ng/ml)

じ投入量で比較した。OPAHは同じ環数のPAHと比較して有害性が同等あるいは大きいことが分かる。このように本研究では有害性の高いOPAHの生成機構の解明を試みており、本研究で得られる知見は環境研究においても重要であると考えられる。

- ② 本研究では、現象解明に力点を置いているため、温度・圧力を一定にした理想的な反応器で実験を行っている。一方、内燃機関などの実際の燃焼機器における環境は本研究とは大きく異なる。本研究における流通式反応器と実内燃機関の差異を以下にまとめた。

	流通式反応器 (本研究)	実内燃機関 (ディーゼルエンジンを想定)
温度・圧力など	温度：1050～1350 K 圧力：大気圧 (0.1 MPa) 反応時間：0.2～1.5秒	温度：～2000 K 圧力：～数MPa 反応時間：数ミリ秒～数十ミリ秒
条件のその他の差異	エンジンではピストンの動きに合わせて、急激な温度と圧力の上昇・降下を伴う。一方、流通式反応器ではエンジンのようなダイナミックな変動はない。また、本研究では反応器に供給する炭化水素濃度と酸素濃度を大量の窒素で希釈した反応系で実験を実施しているため、エンジンとは炭化水素濃度や酸素濃度が異なる。	
予想される影響	エンジンでは急激な温度降下により、非平衡な状態でガスが排出される。一方、流通式反応器も反応器を出たガスは急激な温度降下を受けるが、温度の降下幅や降下の時間スケールでは大きな差がある。また、エンジン内は化学種や温度の分布が不均一であるため、PAHやOPAHの生成経路が理想化された反応器のものと同じではない可能性がある。	
流通式反応器の利点と限界	実際の内燃機関では現象が複雑であるため現象解明には不向きであるが、流通式反応器は理想化された環境で反応させることが可能であるため、解析が比較的容易である。ただし、流通式反応器は理想化されすぎているがゆえに、上記のように実際の内燃機関の条件とギャップが存在する。その乖離を埋め合わせられるように議論を展開することが課題である。	

上記のような差異を考慮した上で、本研究で得られた知見を実内燃機関に展開可能なのかを検討するため、ベンゾフランを例として議論する。本研究で構築した詳細素反応モデルを用いて、反応時間と反応圧力の影響を調べた。トルエン原料で当量比を9とし、反応を0.01～1秒、反応圧力を1～100atmで変化させた時のベンゾフラン生成量の計算結果を図0.5に示す。内燃機関のシミュレーションは非常に複雑であるため、単純なバッチリアクターを用いて計算した。図0.5 (a)では、反応時間が短くなると、温度に対するベンゾフランの生成量が小さくなり、極大値を示す温度は高温側にシフトする。(b)では、反応圧力が大きくなると、温度に対するベンゾフランの生成量が大きくなり、極大値を示す温度は低温側にシフトする。実際の内燃機関の反応時間や反応圧力を考慮すると、定性的には(a)と(b)で見られた効果は相殺し合う可能性が高いが、内燃機関内の燃料過濃領域では一定程度のベンゾフランが生成することは十分に考えられる。また、実際の内燃機関内部の温度と化学種は不均一に分布しており、特に壁面近傍の温度は筒内の最高到達温度と比べて比較的低く、燃え残りも存在するため、図0.5で見られるような、ベンゾフランが多く生成する条件で反応が進み、内燃機関内の急激な温度低下によって生成したベンゾフランが系外に排出されることは十分に起こり得る。さらに、反応時間が短くなった時や反応圧力が上昇した

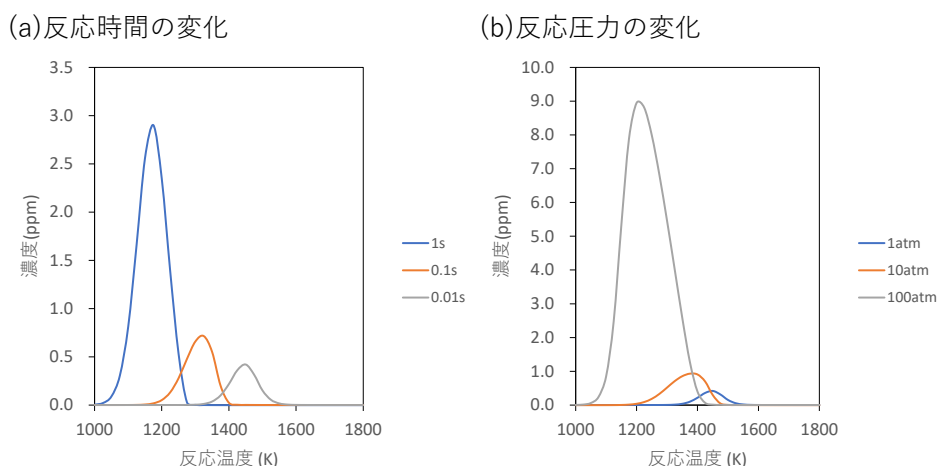


図0.5 (a) 反応圧力1atmにおいて反応時間を変化させた時のベンゾフランの生成量 (b) 反応時間0.01秒において反応圧力を変化させた時のベンゾフランの生成量。トルエン原料、当量比9で計算を実施した。

時のベンゾフランの主要生成経路を調べてみると、図0.2(b)の経路#1が支配的であることが分かった。反応時間や反応圧力に依らずベンゾフランの支配的な生成経路が本研究での流通式反応器と共通しているということは、本研究で明らかにされたOPAHの主要生成経路に関する議論が実際の内燃機関にも拡張可能であることを示唆している。また、本研究と内燃機関では炭化水素濃度や酸素・窒素濃度が異なるが、PAHやOPAHの生成経路は基本的に温度と当量比で整理できる。内燃機関内の当量比は燃料過濃な条件でも一般的に10以下であり、本研究で変化させた当量比と同程度である。このことから、炭化水素濃度や酸素・窒素濃度に差異があったとしても、本研究で見出したOPAHに関する生成経路は実際の内燃機関にも適用可能であると考えられる。

- ③ 内燃機関は乗用車だけではなく、建機、農機、船舶、小型発電用などにも幅広く使われているため、本研究で得られた知見がどの内燃機関に適用できるのかを検討することは、環境政策に強い関連を持つ。乗用車にはガソリンエンジンとディーゼルエンジンが主に使われており、ガソリンエンジンはポート噴射タイプと直噴タイプに分けられる。建機、農機、船舶、小型発電用にはディーゼルエンジンが広く使われている。ポート噴射タイプのガソリンエンジンでは粒子状物質の生成は大きな問題とならない。ディーゼルエンジンと比べて直噴タイプのガソリンエンジンでは、サイズの小さい粒子状物質が生成する、PAHの生成量が比較的少ないなどの報告がある。これは主にガソリンと軽油の成分に由来するものと考えられるが、既往の成果を考慮すると、直噴タイプのガソリンエンジンでは、ディーゼルエンジンよりもOPAH生成量が少なくなる可能性が高い。一方、ディーゼルエンジンは用途によってサイズなどの仕様が大きく異なり、PAHやOPAHの生成挙動については一概には言えない。例えば、建機や農機用のディーゼルエンジンにはトラックに使われているディーゼルエンジンが転用されることが多いが、エンジン負荷が大きな領域で運転されることが一般的であり、乗用車やトラックよりも多量のPAHおよび粒子状物質が排出されると予想される。OPAHはPAHを基にして形成されるため、建機や農機ではOPAHの生成量が乗用車やトラックよりも多くなる可能性もあるが、エンジン負荷が高いと筒内温度は高く保たれるため、OPAHの生成は逆に抑制される可能性もある。船舶用のディーゼルエンジンは乗用車と比べるとサイズが大きく、周囲からの熱損失が少ないため高温を保ったまま運転されることが多い。OPAHの生成はPAHよりも温度の影響を強く受け、高温では生成しにくくなるため、船舶用ディーゼルエンジンではPAHや粒子状物質の生成は増加しても、OPAHの生成はあまり多くない可能性がある。本研究の成果だけでは様々なエンジンにおけるPAHおよびOPAHの生成挙動を定性的に考察することしかできないものの、直噴タイプのガソリンエンジンやディーゼルエンジンに対して本研究で得られたPAHやOPAHに関する生成メカニズムの知見を適用することは、現実の現象を理解する上で非常に有益だと考えられる。今後、本研究成果を環境政策に活かしていくには、様々なタイプのエンジ

ンから排出されるPAHおよびOPAHを定量的かつ体系的に研究する必要がある。

- ④ エアロゾル中の浮遊粒子状物質に含まれるOPAHやNPAHの生成経路は環境研究においても未解明な課題である。現在考えられている生成経路は、燃焼機器内の燃焼反応に由来する経路と大気中に放出された後の大気光化学反応に由来する経路に大きく分けられる。さらに、燃焼反応に由来する経路は、気相中の均一反応でOPAH/NPAHが生成する経路と、粒子の核生成が起きた後に粒子表面に付着しているPAHが気相中の酸化剤によって酸化されOPAHやNPAHに変換される不均一反応による経路の二つに分けられる。燃焼反応に由来する二つの経路はともに内燃機関内で完結する経路である。一方、大気光化学反応に由来する経路では、内燃機関から大気に排出された一次粒子あるいは二次粒子の表面に存在するPAHが、紫外線によって形成されるOHラジカルなどの活性種によって酸化され、OPAHやNPAHに変換される。このような経路のうち、浮遊粒子状物質に含まれるOPAHやNPAHの支配的な生成経路として大気光化学反応に由来する経路が有力であると言われているものの、本研究では、燃焼中の均一反応でもOPAHおよびNPAHが生成しうることを示せたという意味で、浮遊粒子状物質に含まれるOPAHとNPAHの生成経路の全容解明に貢献できると考えられる。
- ⑤ 本研究で用いた流通式反応器の出口配管を保温（300℃）し、実験終了後に管内に付着・堆積した炭素状物質の成分分析を実施した。実際の内燃機関の出口配管に堆積する炭素状物質を模擬した測定である。排気温度300℃は小型エンジンの中負荷程度に相当する。図0.6に本研究の反応器出口の配管内に堆積した炭素状物質を採取した場所と、それぞれの位置における分析結果を示す。分析した位置は上流（反応器から15cm程度）、中流（同100cm程度）、下流（同200cm程度、保温なし）の三カ所である。抽出用の溶媒にはテトラヒドロフランを使用した。GCMSを使い抽出液の成分分析を行い、抽出できなかったものについては熱分解装置-GCMS（パイロライザー）にて成分分析と残渣分の評価を実施した。注意点が二点ある。（1）含まれている成分があまりにも多岐に渡り、厳密な化学種同定が困難であるため、構造ごとに大まかに内訳を示している。例えば、図0.6（b）、（c）におけるMAHは単環の芳香族であり、その他は含酸素化合物、含窒素化合物、脂肪族炭化水素など厳密に同定しきれない化合物の総和を表している。（2）本分析は通常の実験が完了した後に実施したため、原料（エチレン、トルエン、n-デカン）の影響を分離しきれていない。分析結果から、上流/中流と下流間の差異が鮮明であることが分かる。（a）では上流/中流では可溶分が少なく残渣分が多いのに対して、下流では可溶分が大半を占めている。（b）では、

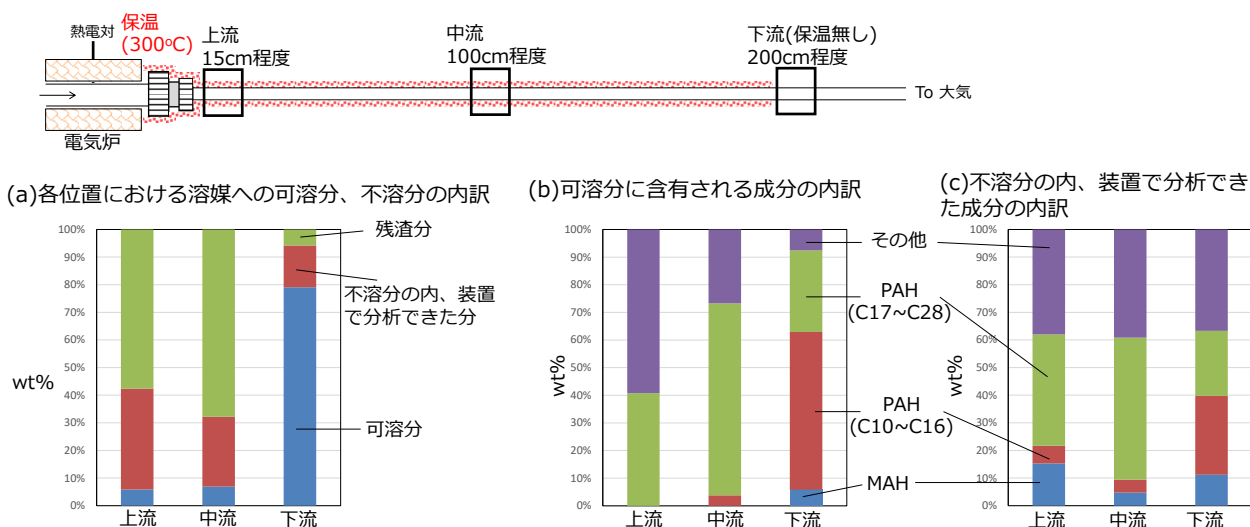
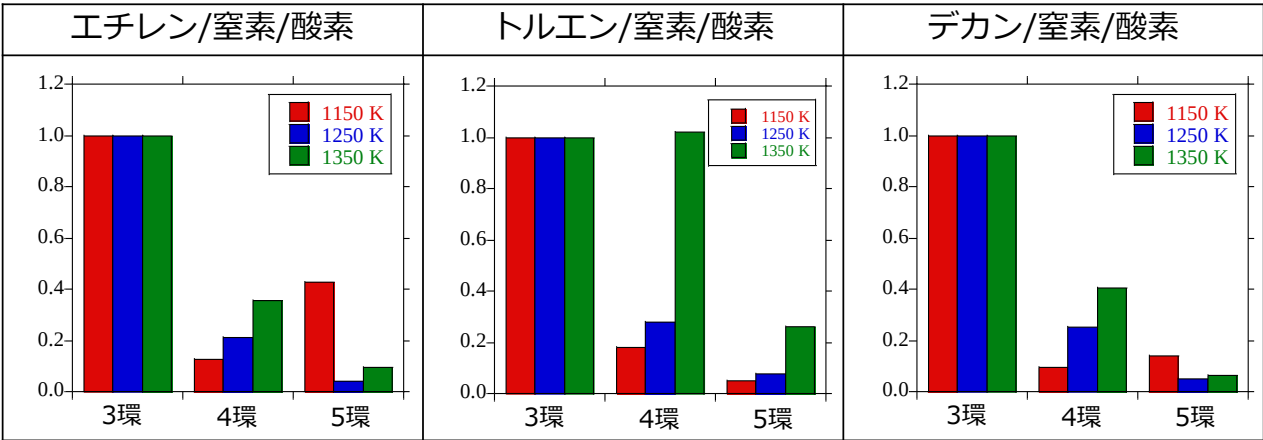


図0.6 反応器出口に堆積した炭素状物質の成分分析結果。(a) 各分析位置における溶媒への可溶分、不溶分（不溶分の内パイロライザーで分析できた分+残渣分）の内訳。(b) 溶媒への可溶分に含有される成分の内訳。(c) 不溶分の内、パイロライザーで分析できた分に含まれる成分の内訳。

上流/下流では大きなPAH（炭素数17～28）やその他成分が支配的である一方で、下流では小さなPAH（炭素数10～16）が支配的である。（c）では位置による差異は減少するものの、下流における小さなPAH（炭素数10～16）の内訳は依然として大きい。この結果から、反応器出口を300℃に保温すると堆積する炭素状物質は残渣分（煤に相当）が支配的になるが、保温されなければPAHなどの気相炭化水素が凝縮すると言える。実際の内燃機関に本知見を活かすと、エンジン出口配管が十分に温まっており、PAH類やそれらを吸着した煤の分解処理が可能な温度でDPFなどの後処理設備を運転できれば、有害物質を系外に排出することが避けられると考えられる。

- ⑥ 本研究で明らかとなったように、PAH/OPAH/NPAHの生成量は燃料種の影響を非常に強く受ける。特にトルエンのような分子内に芳香環を持つ燃料ではそれらの生成濃度が非常に高くなることを見出した。大気環境研究の分野では、粒子状物質に含有される3～5環のPAHの比率によって、生成過程の考察や発生源の推定を行うことがある。このため、本研究で得られた原料別のPAH生成比を図0.7(a)に示す。なお、OPAHの場合は、化学種によっては検出限界以下であったため規格化せず、実験で得られた生成濃度の総和で表している。
- ⑦ 本研究で得られた成果を基に、内燃機関から排出されるPAH類や煤といった有害物質の抑制に向けて、将来の燃料種について提言を行う。将来的な内燃機関用の燃料として、再生可能エネルギーから製造される合成燃料が着目されている。フィッシャー・トロプシュ反応で合成される燃料は直鎖のアルカンが中心であり、芳香族を含まないため、本研究で得られた知見からすると、従来の燃料と比較してPAHや粒子状物質の生成が抑制されると期待できる。一方、将来燃料としてはアルコールやエーテル、カルボネートなども期待されており、分子構造内に酸素原子を含んでい

(a)3～5環のPAHの生成比



(b)1～4環のOPAHの生成量の比較

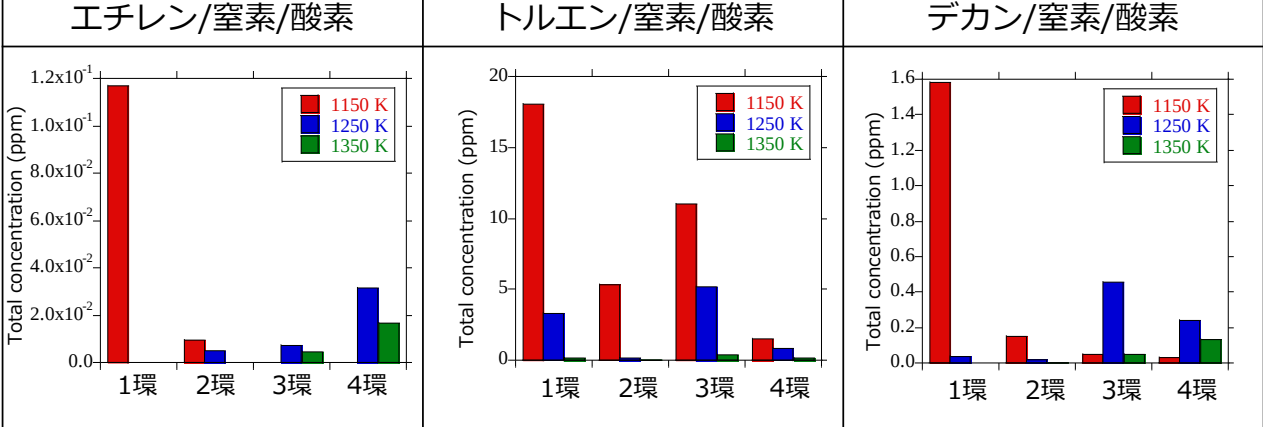


図0.7 (a) 3～5環のPAHの生成比 (b) 1～4環のOPAHの生成量の総和

ることが特徴的である。このような含酸素燃料を使用すると、PAH生成量や粒子状物質の生成が抑制されるという研究結果が支配的であり、OPAHはPAHを経由して生成するという本研究の知見を鑑みると、OPAHの排出量に関しても減少する可能性が高い。このように、内燃機関（特にディーゼルエンジン）からの粒子状物質の将来的な抑制という観点では、燃料種の転換も有力な手段だと考えられる。

5－3．研究目標の達成状況

「目標どおりの成果をあげた」

理由：「3．研究目標」で掲げたOPAHとNPAHの全てを定量できたわけではないが、本研究における実験条件では想定していたOPAHやNPAHが生成しない（分析装置の検出感度以下）という生成条件を見出すという観点では目的を十分に達成できた。計測対象となったOPAHとNPAHの定量評価手法を確立することができ、そこで得られた実験結果に対してある程度整合性のある詳細素反応モデルを構築することができた。また、構築したモデルを使ってOPAHやNPAHの反応機構や原料がそれらに与える影響についても明らかにすることができた。分析技術などに強みを持っていた産業技術総合研究所が、実験研究とモデル構築研究にそれぞれ強みを持つ茨城大学とローレンスリバモア国立研究所と研究協力機関として連携したことによって、目標とする成果を上げることができた。

6．研究成果の発表状況

6－1．査読付き論文

<件数>

3件（2件受理済み、1件査読中）

<主な査読付き論文>

- 1) S. SUZUKI, A. OBUCHI, G. KUKKADAPU, K. KINOSHITA, Y. TAKEDA, M. OGUMA, K. TANAKA and W.J. PITZ: Energy & Fuels, 35, 14924-14940 (2021) (IF:3.6)

Measurements of Intermediate Species in Fuel-Rich Oxidation of Ethylene, Toluene, and n-Decane

- 2) S. SUZUKI, G. KUKKADAPU, S. KIUCHI, S.W. WAGNON, K. KINOSHITA, Y. TAKEDA, S. SAKAIDA, M. KONNO, K. TANAKA, M. OGUMA, W.J. PITZ: Combustion and Flame, 241, 112136 (2022) (IF:4.2)

Formation of PAHs, Phenol, Benzofuran, and Dibenzofuran in a Flow Reactor from the Oxidation of Ethylene, Toluene, and n-Decane

6－2．知的財産権

特に記載すべき事項はない。

6－3．その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	3件
その他誌上発表（査読なし）	0件
口頭発表（学会等）	5件
「国民との科学・技術対話」の実施	0件

マスコミ等への公表・報道等	0 件
本研究に関連する受賞	0 件

7. 国際共同研究等の状況

本研究では、アメリカ・ローレンスリバモア国立研究所を研究協力機関として仰ぎ、国際共同研究を実施した。以下に、その詳細を記す。

海外研究機関：ローレンスリバモア国立研究所（アメリカ）

国際共同研究計画名・協力案件名：本研究では特に設けていない。

カウンターパート氏名：William J. Pitz, Goutham Kukkadapu

国際的な位置づけ：ローレンスリバモア国立研究所（LLNL）は、これまで多様な炭化水素の燃焼機構を記述できる詳細素反応モデルを構築してきており、モデル構築研究におけるトップランナーとして世界的に認められた研究機関である。LLNLと協働することによって、信頼性の高いOPAHおよびNPAHの詳細素反応モデルを構築することが可能になる。

連携内容：LLNLは燃焼場におけるPAH成長反応を記述できる詳細素反応モデルをこれまで構築してきた。本研究では、研究代表者である鈴木が詳細素反応モデルの検証用に用いる実験データの取得とOPAHおよびNPAHの詳細素反応モデルの構築、さらにモデルを使った解析作業を主に担当し、LLNLはPAHの詳細素反応モデルの構築を担当し、鈴木にモデル構築に関する助言をするだけでなく、モデルによる計算結果や解析結果に対する議論・検討にも加わった。OPAH/NPAHの詳細素反応モデルはPAHの詳細素反応モデルをベースに構築されており、また、モデルを使った解析はOPAH/NPAHの反応機構を解明する上で中心的な役割を担っていることから、本国際共同研究は本研究課題において中核的な位置を占めている。

8. 研究者略歴

研究代表者：鈴木 俊介

東京工業大学大学院理工学研究科修了、工学博士、現在、国立研究開発法人産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 省エネルギー研究部門 エンジン燃焼排気制御グループ 研究員

研究分担者

本研究では該当者はいない。

II. 成果の詳細

II-1 燃焼における官能基を有した多環芳香族炭化水素の生成機構解明とモデル構築

国立研究開発法人産業技術総合研究所

エネルギー・環境領域 省エネルギー研究部門 エンジン燃焼排気制御グループ 鈴木 俊介

【要旨】

酸素含有PAHs (OPAH) や窒素含有PAHs (NPAH) など官能基含有PAHは多環芳香族炭化水素 (PAH) と同様燃焼反応中に形成され、有害性が高く、粒子状物質の前駆体となるため、燃焼反応における生成メカニズムを解明することが必要である。PAHの生成に関する研究は数多く行われているが、OPAHやNPAHの生成過程に関する基礎的な研究はこれまでほとんど実施されていない。実際の燃料には様々な炭化水素成分が含まれているため、燃焼反応で生成するPAH、OPAH、およびNPAHの炭化水素種への依存性は非常に重要である。本研究では、流通式反応器を用いて、大気圧、平均ガス温度1050～1350 K、滞留時間0.2～1.5秒、当量比3.0～12.0という条件において研究を実施した。燃料としてエチレン、トルエン、n-デカンの三種類を使用した。反応ガスを直接サンプリングすることにより、22種類のPAH、9種類のOPAH、1種類のNPAHをガスクロマトグラフ質量分析計により定量測定できた。PAH/OPAH/NPAHの生成量は炭化水素の分子構造に強く影響を受け、生成量および生成種の多寡は、トルエン>n-デカン>エチレンの順であった。また、PAH/OPAH/NPAHの反応機構を記述するための詳細素反応モデルを開発した。このモデルを用いた計算結果は、実験で測定されたPAHおよびOPAHの生成濃度の挙動を良好に再現できた。NPAHのモデル性能にはまだ改善の余地があるものの、本研究はNPAHの生成をモデル化する初めての試みであった。開発したモデルを基に、PAHだけでなく、OPAHやNPAHについても、フラックス解析や感度解析などの反応解析を実施した。フラックス解析では、PAHとNPAHの主な生成経路は燃料種の影響を受けるが、OPAHの生成経路はあまり影響を受けないことがわかった。感度解析の結果、エチレンとn-デカン原料では低級炭化水素が関与する素反応の感度が大きく、トルエン原料では芳香環を含む分子の関与する反応が大きな感度を示した。本研究では、実験とモデル構築により、OPAHとNPAHの生成条件と反応機構を初めて体系的に明らかにすることができた。

1. 研究開発目的

本研究では、(1) 基礎的な燃焼実験を通じた燃焼中のOPAH/NPAHの生成挙動の把握、(2) (1) で得られた測定データを検証用データとして用いたOPAH/NPAHの詳細素反応モデルの構築、(3) 構築したモデルを使った反応解析を実施する。基礎実験と理論 (詳細素反応モデル) の両面からOPAHおよびNPAHの生成条件を見出すとともに、それらの反応メカニズムを明らかにすることを目的とする。このような基礎的研究は世界でも初めての試みである。また、様々な研究者・技術者に活用してもらうため、構築した詳細素反応モデルを論文等で公表する。

2. 研究目標

全体目標	燃焼中に形成される有害物質である官能基含有多環芳香族炭化水素の生成機構の解明と定量的反応モデルを構築し、構築した反応モデルを公表する。
サブテーマ1	燃焼における官能基を有した多環芳香族炭化水素の生成機構解明とモデル構築
サブテーマリーダー/所属機関	鈴木俊介/国立研究開発法人産業技術総合研究所
目標	基礎的な燃焼実験において、10種の含酸素多環芳香族炭化水素、5種の含窒素多環芳香族炭化水素に対する定量評価手法を確立する。詳細素反応モデルを構築し、それらの生成機構を明らかにする。また、構築した詳細反応モデルを実用的に使用可能な形式で公開する。

3. 研究開発内容

本研究の内容は、（１）基礎燃焼実験の実施と（２）詳細素反応モデルの構築と解析に大別できる。以下に、それぞれの詳細な内容について記述する。

（１）基礎燃焼実験

管状電気炉内に管状の石英管を挿入した流通式反応器を使用し、燃焼反応を模擬する。管内に炭化水素/酸素/窒素を原料として供給する。反応は大気圧下で実施する。反応ガスを気体状のままガスクロマトグラフ質量分析計に直接導入できるように反応装置および分析装置を改良することによって、反応で生成したOPAH/NPAHに加えPAHの生成濃度を定量的に把握できる評価手法を確立する。吸着材への吸着、溶媒での抽出、抽出液の分析という従来の煩雑な評価手法と比較して、直接気相中のPAH/OPAH/NPAH濃度を定量評価できるため、信頼性の高い手法だと考えられる。本研究における装置図を図1.1に示す。

炭化水素種（エチレン、トルエン、n-デカン）、ガス温度（1050～1350 K）、当量比（炭化水素と酸素の実際の比率と化学量論比率の比、3～9）、滞留時間（反応時間、0.2～1.5秒）を実験パラメータとして変化させ、PAH/OPAH/NPAHの生成挙動を定量的に把握する。本研究で定量できたPAH/OPAH/NPAHの構造を図1.2に示す。エチレンは気体炭化水素、トルエンは液体炭化水素の芳香族、n-デカンは液体炭化水素のノルマルアルカンの代表として使用した。得られた測定結果を基に、OPAHおよびNPAHの生成条件や実験パラメータがOPAH/NPAHの生成に与える影響について見出す。基礎燃焼実験は、茨城大学を研究協力機関として仰ぎ、研究を実施した。

（２）詳細素反応モデルの構築と解析

得られた定量データをモデル構築用の検証データとして用いて、気相燃焼反応におけるOPAH/NPAHの詳細素反応モデルを構築する。既存のPAH生成用の詳細素反応モデル¹⁾を出発モデルとして活用し、OPAHやNPAHが関与する素反応を追加することにより、モデルを構築する。具体的には、OPAHおよびNPAHが関与する全ての素反応にアレニウス定数を付与した上で、それらを出発モデルに加える手法によりOPAH/NPAHの生成を記述できる詳細素反応モデルを構築する。本研究では、フェノール、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、ベンズニトリルをモデル化の対象とした。気相反応のシミュレーションにおいて一般的な商用ソフトウェアであるChemkin-Proを用いて、モデルによる予測値を計算し、測定データとの整合性を検証する。良好な整合性を達成するため、文献や密度汎関数理論といった計算手法を利用するなどして、素反応の追加・削除およびアレニウス定数の修正・精緻化を行い、モデルを発展・改良する。構築したモデルを用いて、NPAHおよびOPAHの反応解析を行う。具体的には、主要な反応経路を明らかにす

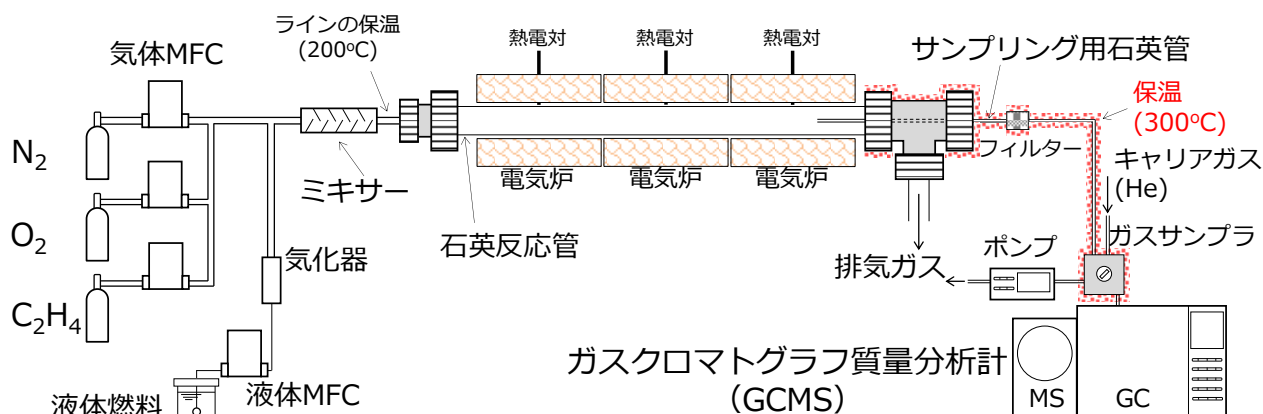


図1.1 本研究における実験装置図

MAH	 ベンゼン トルエン スチレン エチルベンゼン			
PAH	2 rings	 インデン ナフタレン ビフェニル		
	3 rings	 アセナフチレン アセナフテン フルオレン フェナントレン アントラセン		
	4 rings	 フルオランテン ピレン クリゼン ベンゾ(a)アントラセン		
	5 rings	 ベンゾ(b)フルオランテン ベンゾ(k)フルオランテン ベンゾ(a)ピレン ジベンゾ(ah)アントラセン		
	6 rings	 インデノ(1,2,3-cd)ピレン ベンゾ(ghi)ペリレン		
OPAH	 フェノール ベンゾフラン ジベンゾフラン			
NPAH	 ベンゾニトリル			

図1.2 本研究で定量できたPAH、OPAHおよびNPAHの構造

るフラックス解析とOPAH/NPAHの生成に与える影響が大きい素反応を抽出する感度解析を実施する。開発したモデルを用いた解析を通して、OPAH/NPAHの反応メカニズムを明らかにする。詳細素反応モデルの構築は、ローレンスリバモア国立研究所（アメリカ）を研究協力機関として仰ぎ、研究を進めた。Chemkin-Proは、燃焼器のシミュレーションに不可欠な流体力学計算ソフトに組み込まれているなど汎用性・実用性が高いため、構築した詳細素反応モデルはChemkin-Proに則った形式で公表する。

4. 結果及び考察

4-1. 本研究で用いた反応器の特徴

定量実験を行う上で最も重要なことはカーボンバランスが保たれているかどうかである。燃焼反応では極めて多種の化学種が生成するため、完全なカーボンバランスの評価は難しいが、主要な化学種のみで評価しても十分意味のある検討は可能である。本研究におけるカーボンバランス X_c を以下の式で定義した。

$$X_c = \frac{\sum_i x_{i,out} N_{c,i}}{x_{fuel,in} N_{c,fuel}}$$

ここで、 i はCO、CO₂、メタンからシクロペンタジエンまでの低級炭化水素、PAH、OPAH、NPAHなど本研究で定量した化学種を表し、 $x_{i,out}$ は反応器出口における化学種 i の濃度、 $x_{fuel,in}$ は反応器入口における燃料濃度、 $N_{c,i}$ は反応器出口における化学種 i の炭素数、 $N_{c,fuel}$ は反応器入口における燃料に含まれる炭素数である。メタンからシクロペンタジエンまでの低級炭化水素は水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフを用いて定量した。図1.3に温度を変化させた時の各燃料におけるカーボンバランスを示す。エチレンとn-デカン原料では、1250 K以下では90%以上という良好なバランスを維持している一方で、トルエン原料では1250 K以上でバランスが90%を下回っている。高温でバランスが低下する理由は、計測範囲外の大きなPAHや粒子状物質が形成されていることを示唆している。実際、実験を実施した後の反応管内壁には炭素状物質が付着していた。詳細素反応モデルの構築では、カーボンバランスに合致するように炭素状物質の生成反応を考慮することもあるが、本研究では特にそのような配慮はしなかった。

本反応器内における熱移動や物資移動の影響に関する考察は、モデルを用いた計算方法（反応器のタ

イブ)に関連する。本研究の実験条件では、最大レイノルズ数が140程度であるため、管内は層流である
と見做せる。また、ペクレ数や拡散の特性時間など、既往の研究で示された基準²⁾から、本研究では半径
方向および長手方向の物質拡散を無視でき、半径方向の温度は均一であるとは見做すことが可能である。
したがって、本研究で用いた反応器はプラグフローであるとは合理的であり、計算で使用する
反応器もプラグフローリアクターとする。

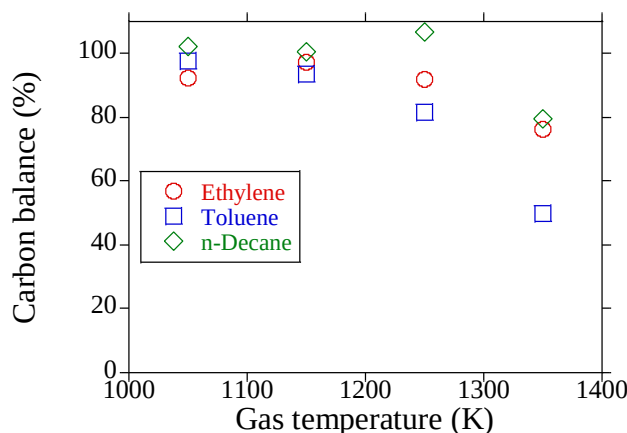


図1.3 当量比9、滞留時間1.2秒で温度を変化させた時のカーボンバランス

4-2. 実験結果と計算結果の比較

4-2-1. 温度を変化させた時の結果

当量比を9、滞留時間を1.2秒に固定し、温度をパラメータとして変化させた時の実験結果と計算結果の比較を行った。図1.4にPAH、図1.5にOPAHおよびNPAHの結果を示す。トルエン原料における生成量が非常に多かったため、図中のいくつかの化学種ではエチレン原料やn-デカン原料における生成量をトルエン原料のそれに合わせる目的で調整している。構築した詳細素反応モデルにはクリセン（4環）までは含まれているもの、それより大きなPAHは含まれていないため、ベンゾ(a)アントラセンよりも大きなPAHについては実験結果のみ示す。また、フェナレノンよりも大きなOPAHはモデル化の対象に含んでいないため、実験結果のみ示してある。図1.4におけるエチレン原料の結果では、トルエン、スチレン、インデンなど比較的小さなPAHを除いて、温度に対するPAHの生成量は増加傾向である。トルエン原料では、実験的にも計算的にもピレン（4環）までの多くのPAHの生成濃度が温度に対して極大値を持つが、クリセンよりも大きなPAHの生成量は温度に対して概ね増加傾向を示した。n-デカン原料におけるPAHの生成挙動はエチレン原料のそれに似通っていた。つまり、ナフタレンなどの2環程度までの比較的小さなPAHの生成量は温度に対して極大値を示す一方で、クリセンよりも大きなPAHの生成量は温度に対して増加傾向を示した。PAHの生成量は概ね、トルエン>n-デカン>エチレンという順番であり、生成量に対する原料の影響は大きいと言える。アントラセンやフルオレンなど一部のPAHについては実験結果と計算結果で定量的な乖離が生じているものの、ベンゼン、インデン、ナフタレン、ビフェニル、アセナフチレン、フェナントレン、ピレンなどの主要なPAHについては原料に依らず実験結果とモデルによる計算結果の定量的差異は3~4倍以内に概ね収まっているだけでなく、定性的にも比較的良好な一致を示している。

図1.5にOPAHとNPAHの生成に対する温度の影響を示す。全ての原料において、OPAHの生成量は1150~1250 Kの間に極大値を持つという傾向が見られた。OPAHの生成量あるいは生成種の多寡は、トルエン>n-デカン>エチレンという順番であり、PAHの傾向と整合的であった。しかし、OPAHやNPAHの生成量を構造が類似するPAHのそれと比較すると、数桁小さいという結果だった。どの原料においても、フェノール、ベンゾフラン、ジベンゾフランでは、モデルによる計算結果が実験結果を定量的に非常によく捉えてい

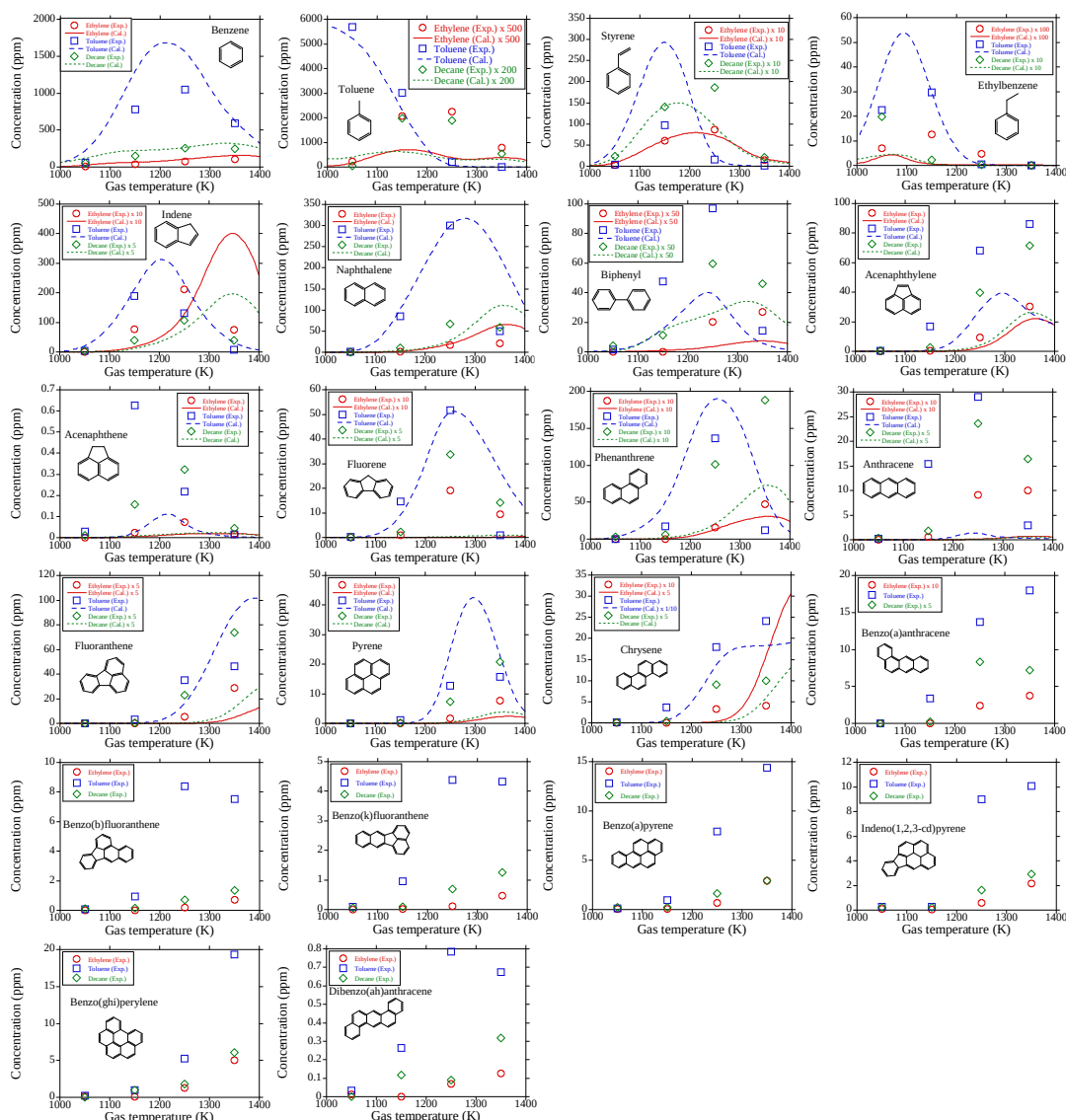


図1.4 当量比9、滞留時間1.2秒で温度を変化させた時のPAH生成濃度

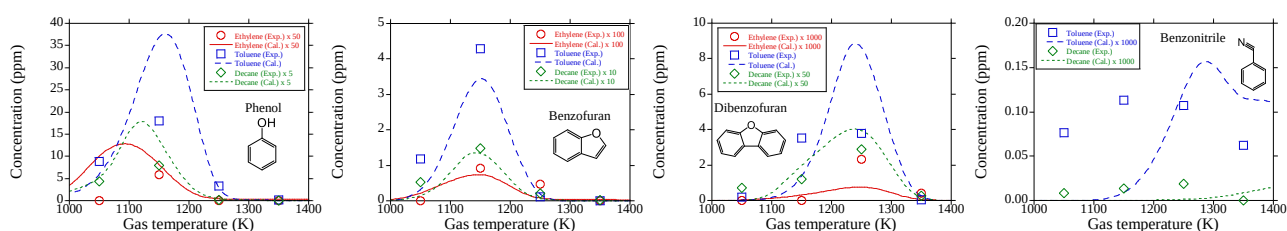


図1.5 当量比9、滞留時間1.2秒で温度を変化させた時のOPAHおよびNPAH生成濃度

る。ベンゾニトリルの生成に対する実験結果と計算結果の乖離は、トルエン原料でもn-デカン原料でも大きかった。

4-2-2. 当量比を変化させた時の結果

温度を1300 K、滞留時間を1.2秒に固定し、当量比をパラメータとして変化させた時の実験結果と計算結果の比較を行った。図1.6にPAH、図1.7にOPAHの結果を示す。本研究では、当量比2以下では原料に依らずPAHやOPAHは検出限界以下だった。図1.6では、全ての原料において、当量比の増加とともに生成するPAHの濃度も増加する傾向であることが分かる。なお、エチレン原料におけるエチルベンゼン濃度は検

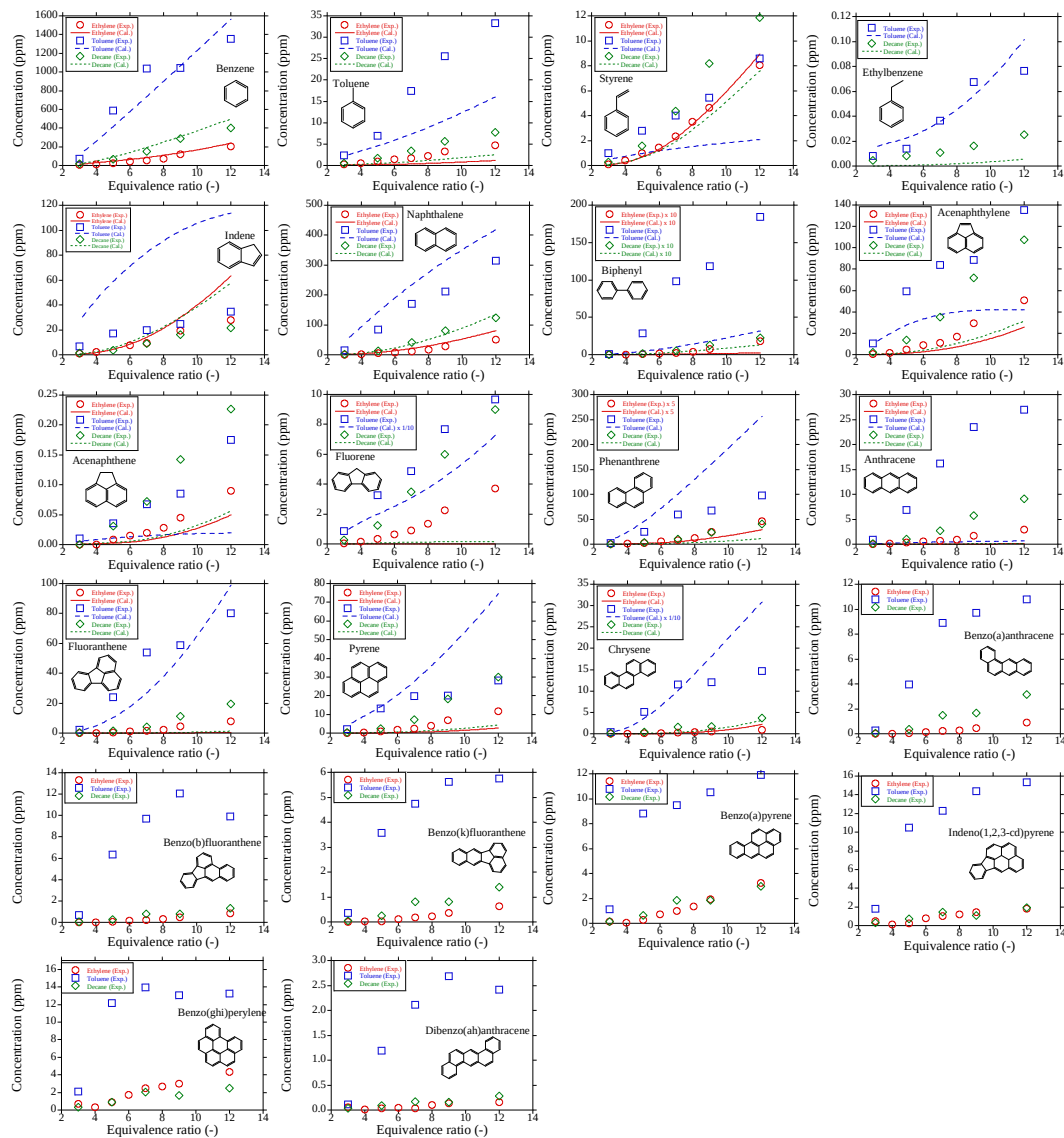


図1.6 温度1300 K、滞留時間1.2秒で当量比を変化させた時のPAH生成濃度

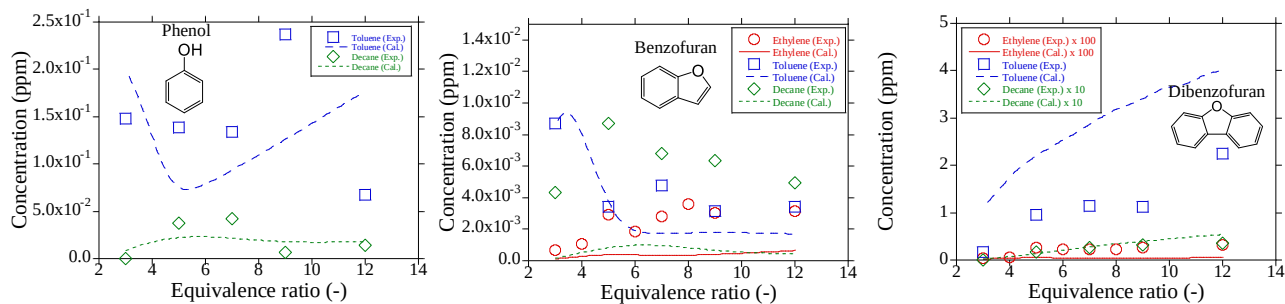


図1.7 温度1300 K、滞留時間1.2秒で当量比を変化させた時のOPAH生成濃度

出限界以下であった。本研究では、酸素濃度を固定し、反応器に供給する炭化水素濃度によって当量比を調整している。当量比が大きいということは反応器への燃料供給量が多くなっていることを意味しているので、当量比の増加とともにPAH生成量も増加することは妥当な結果である。一部のPAHでは実験とモデルによる計算の間に定量的な差異が生じているものの、定性的には一致している。PAHの生成量はトルエン、n-デカン、エチレンという順番であり、温度変化の結果と同じだった。

図1.7に当量比を変化させた時のOPAHの生成濃度を示す。ベンゾニトリルは計測していない。フェノールとフェナレノンの生成量はエチレン原料では検出限界以下であった。PAHと異なり、OPAHの生成量は当

量比に対して単純な増加傾向を示すわけではない。ジベンゾフランの生成量はどの原料でも当量比とともに増加することが実験・計算で示されているのに対して、フェノールやベンゾフランの生成濃度のよう、原料によって極小値あるいは極大値を持つことが実験的にもモデルによる計算でも示唆される。モデルによる計算結果は実験的傾向を概ね捉えている。OPAHの生成量がPAHのそれよりも数桁小さいという傾向は温度変化の結果と同じだった。

4-2-3. 滞留時間を変化させた時の結果

温度を1300 K、当量比を9に固定し、滞留時間をパラメータとして変化させた時の実験結果と計算結果の比較を行った。図1.8にPAH、図1.9にOPAHの結果を示す。図1.8から、PAH生成に対する滞留時間の影響は原料により大きく異なるが分かる。エチレンおよびn-デカン原料では、トルエン、スチレン、エチルベンゼンを除いたPAHの生成濃度は、今回の滞留時間の範囲内では増加傾向を示した。モデルによる計算結果はこのような実験的傾向を捉えることに成功している。一方、トルエン原料では、トルエン、スチレン、エチルベンゼン、インデン、アセナフテン、フルオレンの生成量は滞留時間に対して減少傾向を示したのに対し、それ以外のPAHの生成濃度は滞留時間の増加に対し、いったん増加した後、減少に転じている。構築したモデルは、このような実験的傾向を定性的によく再現している。

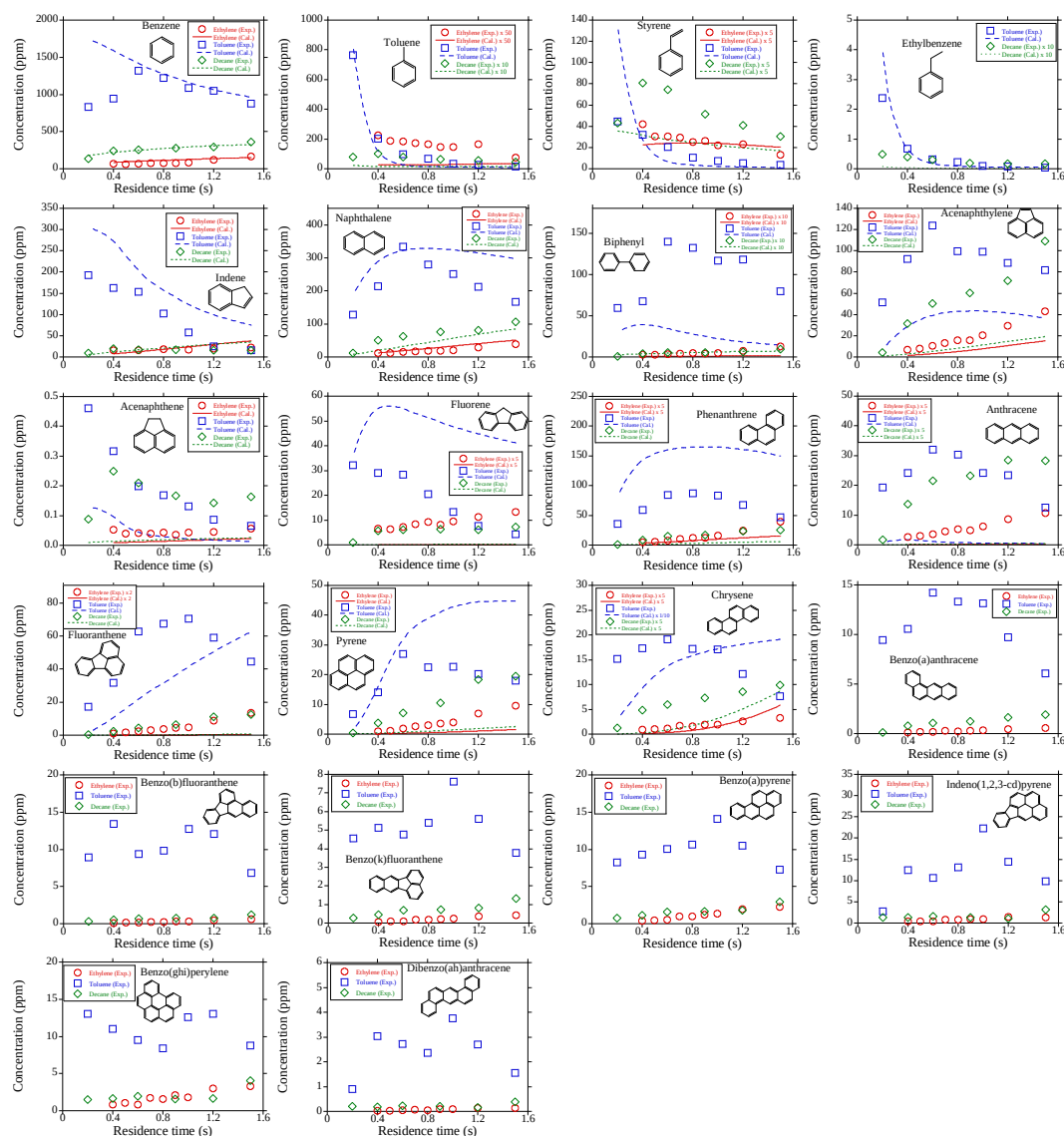


図1.8 温度1300 K、当量比9で滞留時間を変化させた時のPAH生成濃度

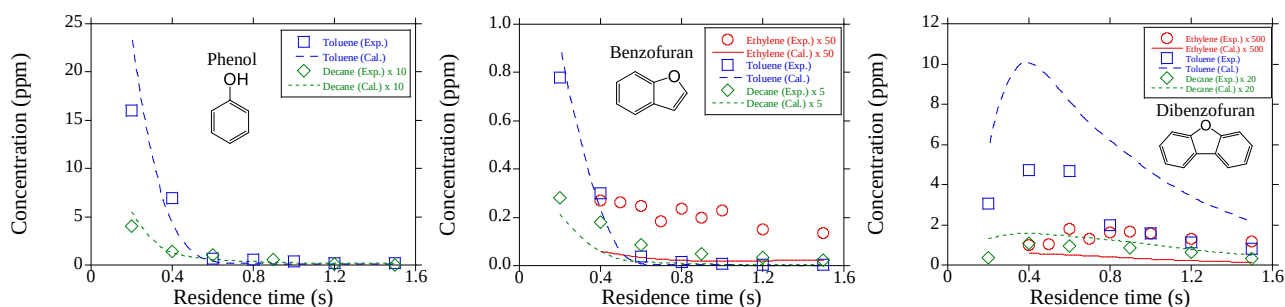


図1.9 温度1300 K、当量比9で滞留時間を変化させた時のOPAH生成濃度

図1.9に滞留時間を変化させた時のOPAHの生成濃度を示す。ベンゾニトリルは計測対象外である。フェノールの生成量はエチレン原料では検出限界以下であった。トルエン・n-デカン原料におけるジベンゾフランの生成量は実験面・計算面ともに今回の滞留時間の範囲内では極大値を持つ傾向が示されたが、それ以外の多くのOPAHの生成量は滞留時間の増加とともに減少する傾向を示した。

これまで得られた結果から、OPAHおよびNPAHの生成条件をある程度見出すことができる。例えば、それらは1150～1250 K付近の温度帯で生成しやすい。また、当量比3以上のPAHが十分生成するくらいの燃料過濃な環境下で、滞留時間がある程度短いという条件も必要となる。PAHも温度や滞留時間、当量比といった実験パラメータの影響を受けるが、OPAHやNPAHほど大きな影響を受けず、あるいはたとえ影響があったとしても、OPAHやNPAHに対する影響と異なっていた。これらの結果はOPAHやNPAHなどの官能基含有PAHの生成条件がPAHより狭いことを示唆している。また、本件で構築した詳細素反応モデルは、実験におけるPAHおよびOPAHの生成挙動を比較的良好に再現できているため、モデルを用いた解析による反応機構の解明においては十分信頼性が高いと考えられる。

4-3. モデルによる解析結果

4-3-1. フラックス解析の結果

主要な反応経路を明らかにする目的で、構築した詳細素反応モデルを用いてフラックス解析を実施した。PAHの代表としてナフタレン、OPAHの代表としてベンゾフラン、ジベンゾフラン、アセナフテノン、フルオレノン、NPAHの代表としてベンゾニトリルのフラックス解析結果を示す。図1.10に、フラックス解析で明らかとなったナフタレンの主要生成経路とナフタレンの生成に対する各経路の貢献度（割合）を示す。貢献度が高いほど、ナフタレンの生成に寄与していることを表す。ナフタレンについては主に六つの経路から生成しており、エチレン原料とn-デカン原料では支配的な経路が経路#2、#1、#3の順番であるなど、傾向は似通っていた。一方、トルエン原料の場合、経路#4と#2がナフタレンの生成に対し

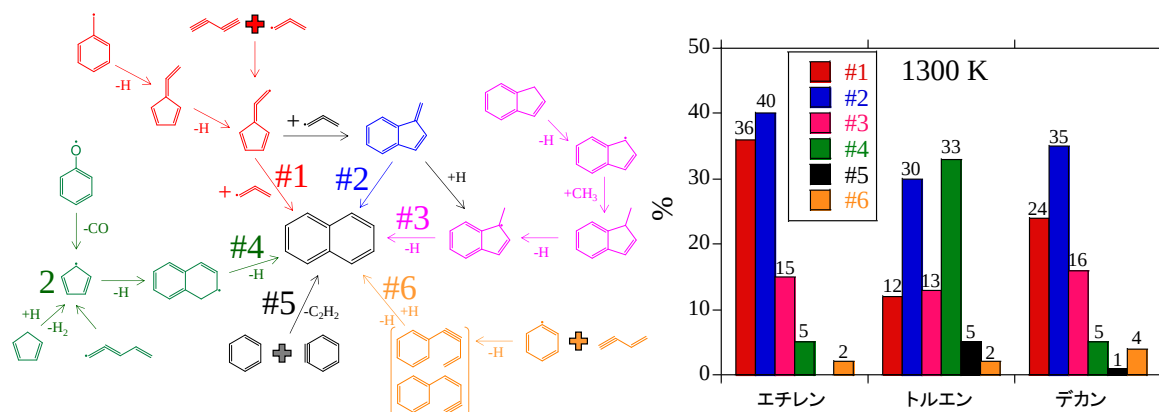


図1.10 温度1300 Kにおけるナフタレンの主要生成経路と各経路の貢献度

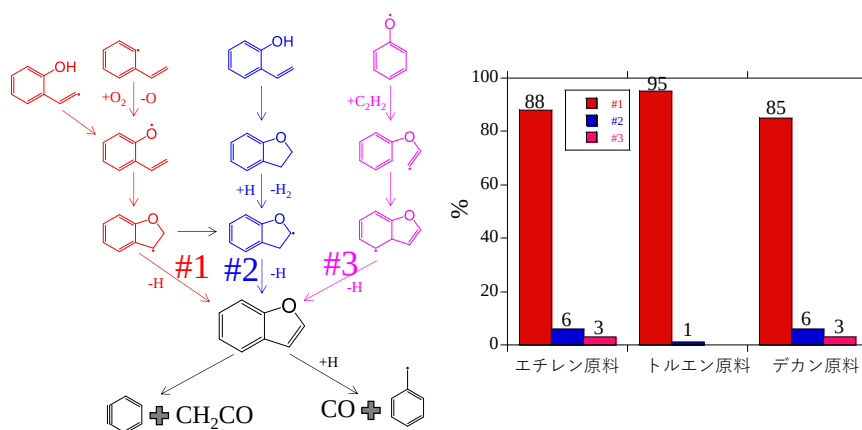


図1.11 温度1150 Kにおけるベンゾフランの主要生成経路と各経路の貢献度

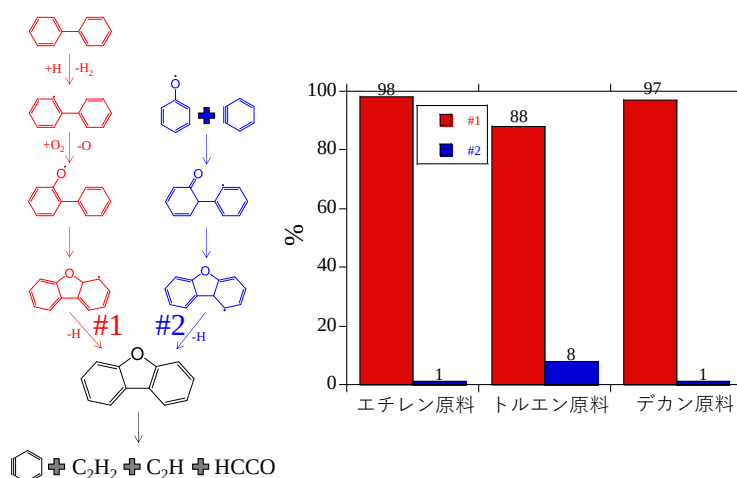


図1.12 温度1250 Kにおけるジベンゾフランの主要生成経路と各経路の貢献度

て支配的であった。経路#1と#2が原料に依らず重要であるが、両方の経路に関与するフルベナレニルラジカルは、エチレン・n-デカン原料ではジアセチレンとプロパルギルラジカルの再結合反応で形成されるのに対して、トルエン原料ではベンジルラジカルが起点となるなど、同じ経路でも原料間の違いが見られた。

図1.11にベンゾフランの主要生成経路とベンゾフランの生成に対する各経路の貢献度を示す。ベンゾフランは主に三つの経路から生成するが、原料に依らず経路#1が支配的であった。ナフタレンと異なり、支配的な生成経路は原料による影響を受けなかった。既往の研究³⁾では、図1.11の経路#3がベンゾフランの支配的な生成経路であると指摘されてきたが、体系的に構築された詳細素反応モデルによって、その経路があまり重要ではないことを明らかにできた。

図1.12にジベンゾフランの主要生成経路とジベンゾフランの生成に対する各経路の貢献度を示す。ジベンゾフランは主に二つの経路から生成するが、原料に依らずビフェニルを起点とする経路#1が支配的であった。量子化学計算による既往の文献⁴⁾において、ジベンゾフランの生成経路として重要であると指摘されてきたフェノキシラジカル同士の再結合反応はあまり重要ではないことを明らかにすることができた。ベンゾフランとジベンゾフランの支配的な生成経路から、起点となるPAHの水素引き抜き反応によって生じたラジカルに酸素原子が付加し、環化と脱水素を経る経路がフラン系OPAHの支配的な生成経路であると示唆される。

最後に、図1.13にベンズニトリルの主要生成経路とベンズニトリルの生成に対する各経路の貢献度を示す。エチレン原料ではベンズニトリルは検出限界以下であったため、解析を実施していない。ベンズニトリルは主に三つの経路から生成するが、トルエン原料ではどの経路もベンズニトリルの生成に寄与

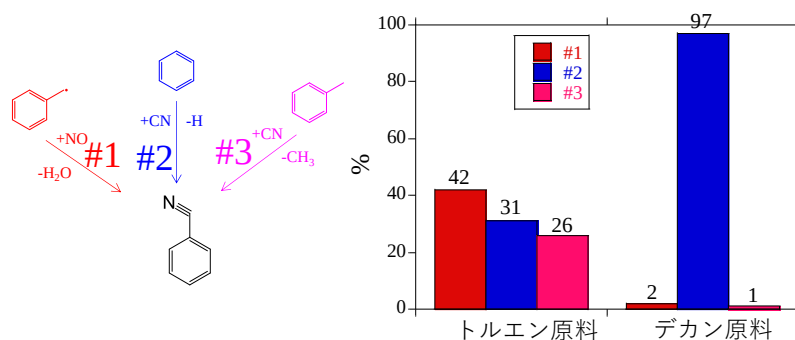


図1.13 温度1250 Kにおけるベンゾニトリルの主要生成経路と各経路の貢献度

する一方で、n-デカン原料ではベンゼンとCNラジカル反応（経路#2）が支配的であるなど、原料間による差異が見られた。これは、トルエン原料ではトルエンから容易にベンゼンが形成されるためどの経路もベンゾニトリルの生成に寄与したのに対し、n-デカン原料ではベンゼンの生成量がトルエンのそれよりも一桁以上大きかったため、支配的な経路に差異が生じたものと考えられる。

4-3-2. 感度解析の結果

官能基含有PAHの反応機構やそれらに対する原料の影響をより詳細に把握するため、感度解析を実施した。感度解析は化学種の生成に対して大きな影響力を持つ素反応を抽出する解析方法であり、正の感度を持つということはその化学種の生成に寄与し、負の感度を示すということは逆の効果を持つことを意味する。図1.14にナフタレンの生成に対して正・負トップ5の感度を持つ反応を示す。エチレン・n-デカン原料におけるナフタレンの感度解析では、 $C_2H_4 + H = C_2H_3 + H_2$ や $C_7H_5 = C_4H_2 + C_3H_3$ など低級炭化水素が関与する反応が大きな正の感度を示した。一方、トルエン原料では、 $C_6H_5CH_3 + H = C_6H_5CH_2 + H_2$ や $C_6H_5 + O_2 = C_6H_5O + O$ など芳香環を保有した化学種が関与する反応が大きな正の感度を示した。このことは、ナフタレンのフラックス解析（図1.10）で、エチレンとn-デカン原料の傾向が似通っており、トルエン原料はそれらと異なっていたということと整合的である。ナフタレンの感度解析結果は、エチレンやn-デカン原料では低級炭化水素から芳香環を形成する過程が律速であることを示している一方で、トルエン原料では芳香環を既に分子内に持っているためPAH構造を形成しやすいことも示唆している。

ベンゾフランの感度解析結果を図1.15に示す。ナフタレンの感度解析結果とは大きな正の感度を持つ素反応は異なっているものの、エチレン・n-デカン原料で低級炭化水素が関与する反応が大きな感度を持ち、トルエン原料で芳香環を持つ化学種が大きな感度を持つという傾向はベンゾフランでも共通していた。一方、ベンゾフランの感度解析結果で注目すべき点として、 $C_6H_4C_2H_3 + O_2 = OC_6H_4C_2H_3 + O$ という反応が全ての原料で大きな正の感度を示した点である。この素反応は、図1.11の生成経路#1に現れる反応である。ベンゾフランの感度解析においてこの素反応が原料に依らず大きな正の感度を持つという

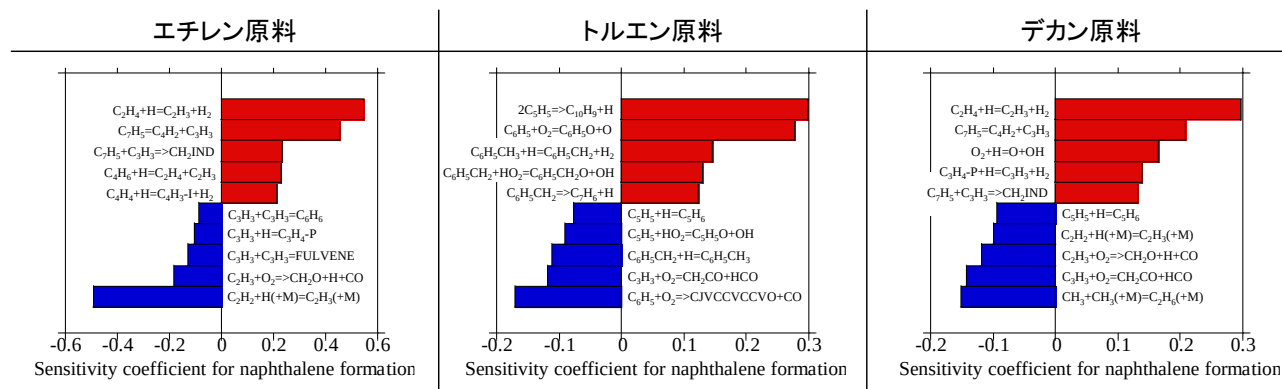


図1.14 温度1300 Kにおけるナフタレンの感度解析結果

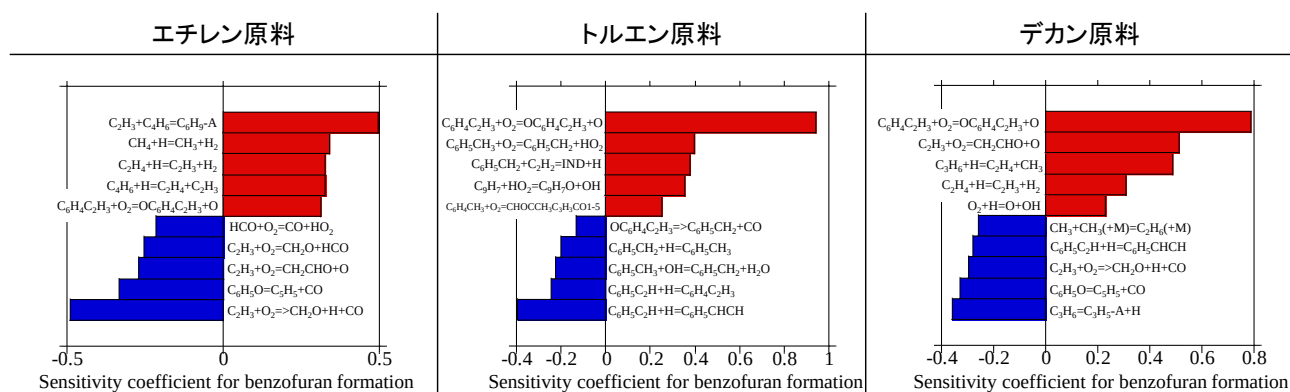


図1.15 温度1150 Kにおけるベンゾフランの感度解析結果

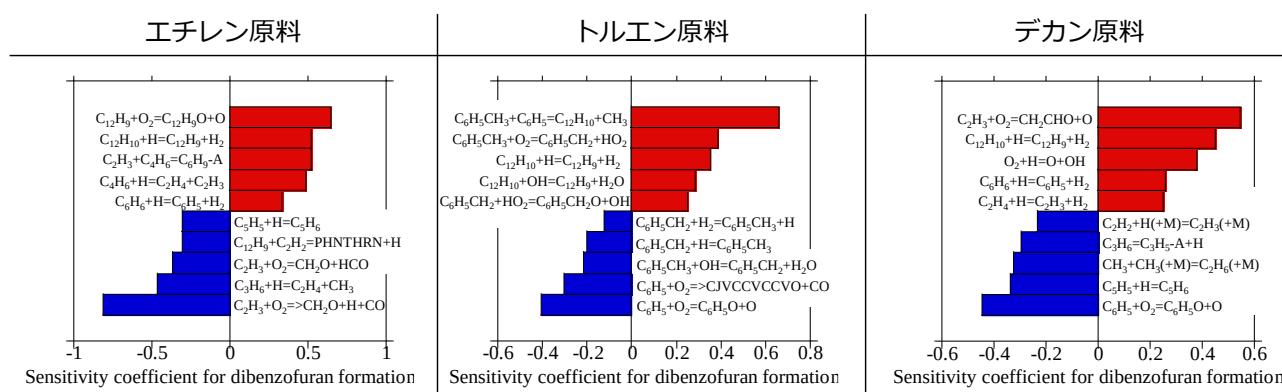


図1.16 温度1250 Kにおけるジベンゾフランの感度解析結果

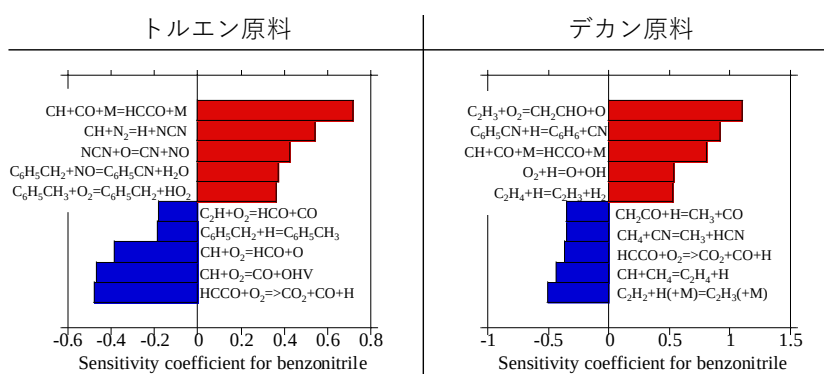


図1.17 温度1250 Kにおけるベンゾニトリルの感度解析結果

ことは、フラックス解析で経路#1が原料に依らずベンゾフランの生成において支配的であることと整合的である。

図1.16にジベンゾフランの感度解析結果を示す。エチレン・n-デカン原料で低級炭化水素が関与する反応が大きな感度を持ち、トルエン原料で芳香環を持つ化学種が大きな感度を持つという傾向はナフタレンやベンゾフランと変わらないが、ビフェニルの水素引き抜き反応やビフェニルラジカルへの酸素付加反応が全ての原料で大きな正の感度を示した。これらは図1.12で示されたように、ジベンゾフランの支配的な生成経路である経路#1に現れる反応である。

最後に、ベンゾニトリルの感度解析結果（図1.17）について説明する。トルエン原料では $C_6H_5CH_2 + NO = C_6H_5CN + H_2O$ 、n-デカン原料では $C_6H_5CN = C_6H_6 + CN$ などが窒素原子を持った化学種が関与する素反応が大きな感度を持っている点で、PAHやOPAHとは異なっている。

4-4. 本研究で得られた結果のまとめ

本研究で得られた主な成果・知見を以下に記す。

- 燃焼反応で生成したPAH/OPAH/NPAHを定量評価できる分析手法を確立できた。また、PAH成長の詳細素反応モデルを基にして、OPAHおよびNPAHの生成過程を記述した詳細素反応モデルを構築できた。開発したモデルによる計算結果は、計測した多くの化学種の実験結果を概ね定量的に再現できた。定量的に再現できなくても、モデルによる計算結果は定性的に実験結果と一致した。
- これまでほとんど解明されてこなかったOPAHの生成メカニズムを体系的に明らかにできた。フラン系OPAHでは酸素の付加・環化・脱水素による経路が支配的であった。
- PAH/OPAH/NPAHの生成に対する燃料種の影響を実験とモデルの両面から明らかにできた。それらの生成量および生成種の多寡は、トルエン>n-デカン>エチレンという順番だった。これは、トルエン原料では芳香環が既に分子内に含有されているため芳香環を形成する反応過程が不要となり比較的容易にPAHが生成するのに対して、エチレン・n-デカン原料では低級炭化水素分子同士が反応して芳香環を形成する過程が律速段階となり相対的にPAHが生成しにくいためである。また、PAHの支配的な生成経路は原料の影響を強く受けたが、OPAHの支配的な生成経路は原料の影響を受けないものが多かった。OPAHはPAHの酸化過程中に形成されるため、OPAHの基となるPAHが複数存在しないのであれば、支配的な生成経路は原料にあまり依存しないものと考えられる。一方、OPAHの生成濃度は原料によって大きく左右されるが、これはOPAHの基となるPAHの生成濃度が原料の影響を強く受けるためである。
- 世界で初めてNPAHの定量実験とモデル化を行った。定量的な観点ではモデルによる計算には改善の余地があるものの、今後NPAHの反応機構を解明する上で重要となりうる反応経路を示せた。本研究では主にOPAHに焦点を当てて解析・考察を行ったが、OPAHの議論の大部分はNPAHにも適用可能だと考えられる。これは基となるPAHを起点にしてNPAHが形成されるというOPAHとの類似性に起因するものである。

5. 研究目標の達成状況

「目標どおりの成果をあげた」

理由：「3. 研究目標」で掲げたOPAHとNPAHの全てを定量できたわけではないが、本研究における実験条件では想定していたOPAHやNPAHが生成しない（分析装置の検出感度以下）という生成条件を見出すという観点では目的を十分に達成できた。計測対象となったOPAHとNPAHの定量評価手法を確立することができ、そこで得られた実験結果に対してある程度整合性のある詳細素反応モデルを構築することができた。また、構築したモデルを使ってOPAHやNPAHの反応機構や原料がそれらに与える影響についても明らかにすることができた。分析技術などに強みを持っていた産業技術総合研究所が、実験研究とモデル構築研究にそれぞれ強みを持つ茨城大学とローレンスリバモア国立研究所と研究協力機関として連携したことによって、目標とする成果を上げることができた。

6. 引用文献

- 1) C. SHAO, G. KUKKADAPU, S.W. WAGNON, W.J. PITZ, S.M. SARATHY : Combustion and Flame, 219, 312-326 (2020), PAH formation from jet stirred reactor pyrolysis of gasoline surrogates
- 2) A.H. CUTLER, M.J. ANTAL Jr., M. JONES Jr. : Industrial Engineering Chemical Research, 27, 691-697 (1988), A critical evaluation of the plug-flow idealization of tubular-flow reactor data
- 3) K. Olof JOHANSSON, T. DILLSTROM, M. MONTI, F. EL GABALY, M.F. CAMPBELL, P.E. SCHRADER,

D.M. POPOLAN-VAIDA, N.K. RICHARDS-HENDERSON, K.R. WILSON, A. VIOLI, H.A. MICHELSEN: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 113, 8374-8379 (2016), Formation and emission of large furans and oxygenated hydrocarbons from flames
4) R. ASATRYAN, A. DAVTYAN, L. KHACHATRYAN, B. DELLINGER: Journal of Physical Chemistry A, 109, 11198-11205 (2005), Molecular Modeling Studies of the Reactions of Phenoxy Radical Dimers: Pathways To Dibenzofurans

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

【サブテーマ1】

- 1) S. SUZUKI, A. OBUCHI, G. KUKKADAPU, K. KINOSHITA, Y. TAKEDA, M. OGUMA, K. TANAKA and W.J. PITZ: Energy & Fuels, 35, 14924-14940 (2021) (IF:3.6)

Measurements of Intermediate Species in Fuel-Rich Oxidation of Ethylene, Toluene, and n-Decane
- 2) S. SUZUKI, G. KUKKADAPU, S. KIUCHI, S.W. WAGNON, K. KINOSHITA, Y. TAKEDA, S. SAKAIDA, M. KONNO, K. TANAKA, M. OGUMA, W.J. PITZ: Combustion and Flame, 241, 112136 (2022) (IF:4.2)

Formation of PAHs, Phenol, Benzofuran, and Dibenzofuran in a Flow Reactor from the Oxidation of Ethylene, Toluene, and n-Decane

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表（学会等）

【サブテーマ1】

- 1) 鈴木俊介、木内祥太、木下幸一、武田好央、境田悟志、金野満、田中光太郎、小熊光晴：第58回燃焼シンポジウム（2020）
「トルエン酸化過程で生成する含酸素多環芳香族炭化水素に関する研究」
- 2) S. SUZUKI, S. KIUCHI, K. KINOSHITA, Y. TAKEDA, K. TANAKA, M. OGUMA : 38th International Symposium on Combustion (2021)
“Formation of Oxygenated Polycyclic Hydrocarbons in the Oxidation of Hydrocarbons Using a Flow Reactor”
- 3) 鈴木俊介、小渕存、Goutham Kukkadapu、木下幸一、武田好央、小熊光晴、田中光太郎、William J. Pitz：第52回化学工学会秋季大会（2021）
「燃料過濃条件におけるエチレン、トルエン、n-デカンの燃焼生成物に関する研究」
- 4) 鈴木俊介、Goutham Kukkadapu、木内祥太、Scott W. Wagnon、木下幸一、武田好央、境田悟志、金野満、田中光太郎、小熊光晴、William J. Pitz：第58回燃焼シンポジウム（2021）
「多環芳香族炭化水素（PAH）および含酸素PAHの生成に対する燃料の化学構造の影響」
- 5) S. SUZUKI, G. KUKKADAPU, Y. ISHII, T. KATSUMI, K. KINOSHITA, Y. TAKEDA, S. SAKIDA, M. KONNO, Y. SAKAI, K. TANAKA, M. OGUMA, W.J. PITZ : 39th International Symposium on Combustion (2022)
“Blending Effect of Methanol on the Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Oxidation of Toluene”

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

(4) マスコミ等への公表・報道等＞

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

(5) 本研究費の研究成果による受賞

特に記載すべき事項はない。

IV. 英文Abstract

Experimental and Modeling Study on the Formation of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Nitrogen-containing PAHs in the Oxidation of Hydrocarbons

Principal Investigator: Shunsuke Suzuki

Institution: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
Tsukuba City, Ibaraki, JAPAN

Tel: +81-29-861-2782

E-mail: Suzuki-shunsuke.cv@aist.go.jp

Cooperated by: None

[Abstract]

Key Words: Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), Oxygenated PAH, Kinetic model, Reaction pathway analysis, Flow reactor, Ethylene, Toluene, n-Decane

Understanding the formation mechanism of not only polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) but also PAHs with functional groups, such as oxygenated PAHs (OPAHs) and nitrogen-containing PAHs (NPAHs), during combustion is necessary because they have high detrimental characteristics and become a precursor of particulate matter. Although a number of studies on PAH formation have been carried out, there are still limited fundamental studies that investigate formation processes of OPAHs and NPAHs. Because practical fuels contain a variety of hydrocarbon components, it is highly important to investigate the dependence of hydrocarbon molecular structure on PAHs, OPAHs and NPAHs formation to understand their reaction mechanism during combustion properly. In this study, experimental investigation of fuel-rich oxidation in a flow reactor at atmospheric pressure, mean gas temperatures from 1050 to 1350 K, residence times from 0.2 to 1.5 s, and equivalence ratios from 3.0 to 12.0 was performed. Ethylene, toluene, and n-decane were used as fuels. 21 kinds of PAHs, 9 kinds of OPAHs, and 1 kind of NPAH were quantitatively measured using a direct sampling method of reacted gas by gas chromatography mass spectrometry. The results showed that PAH/OPAH/NPAH production was strongly affected by the hydrocarbon molecular structure, providing the order of their formation, ethylene < n-decane < toluene. A chemical kinetic model was developed to describe PAH/OPAH/NPAH formation during combustion. The calculated results using the model were in reasonable agreement with the measured concentration profiles of PAHs and OPAHs under the current experimental conditions. Although there is still a lot of room for improvement in the model performance of NPAH, this study was the first attempt to model the NPAH formation. The reaction pathway and sensitivity analyses on not only PAHs but also OPAHs and NPAHs were conducted using the kinetic model. Main formation pathways toward PAHs and NPAHs were affected by initial fuels, while those for OPAHs were not dependent so much. According to sensitivity analysis, reactions involving light species showed large coefficients in ethylene and n-decane oxidation, while those involving aromatic species had high sensitivity in toluene oxidation. From experiments and modeling, this study succeeded in clarifying the conditions and reaction mechanism toward the formation of OPAHs and NPAHs for the first time.