

事後評価ヒアリング発表資料

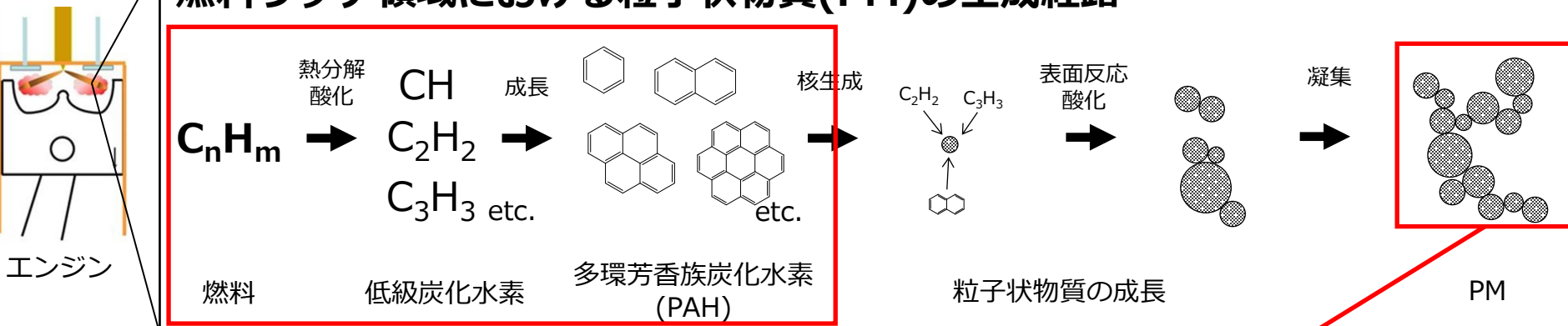
課題番号	5RF-2004
研究課題名	燃焼における官能基を有した多環芳香族炭化水素の生成機構解明とモデル構築
体系的番号	JPMEERF20205R04
重点課題	主：【重点課題⑯】大気・水・土壌等の環境管理・改善のための対策技術の高度化及び評価・解明に関する研究 副：【重点課題④】環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用
行政要請研究テーマ	非該当
研究代表機関名	国立研究開発法人産業技術総合研究所
研究代表者名	鈴木俊介
研究期間	令和2年度～令和3年度
研究分担機関名	非該当

本日の内容

1. はじめに（研究背景）
2. 研究開発目的
3. 研究開発目標
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

1. 研究背景：ディーゼルエンジン車の課題

燃料リッチ領域における粒子状物質(PM)の生成経路

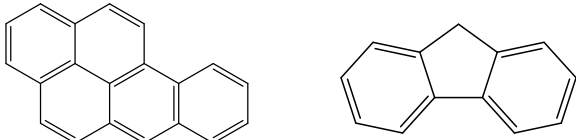
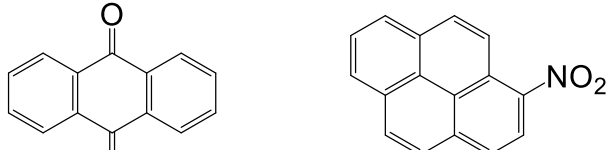
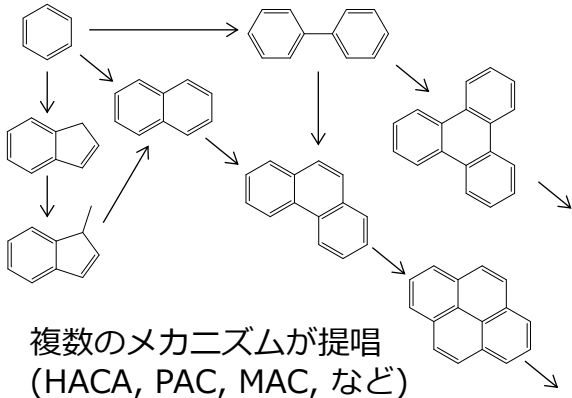
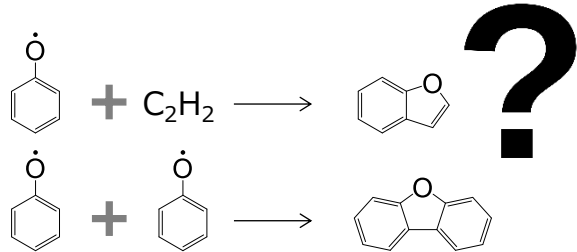


本研究のターゲット=気相燃焼反応

PAH	官能基を有したPAH

- 従来のPAHに加えて、含酸素PAH(OPAH)や含窒素PAH(NPAH)もPMから検出⇒PMの有力な前駆体
 - 官能基を有したPAHはPAHよりも毒性が高い場合がある
- ➡有害物質の排出低減に向けて、官能基含有PAHの生成メカニズムの解明が重要
- ➡官能基含有PAHの生成機構の解明は不十分

1. 研究背景：PAH研究の現状

	PAH	含酸素PAH (OPAH) 含窒素PAH (NPAH)
構造例	 ベンゾ[a]ピレン フルオレン C原子・H原子のみから構成	 アントラキノン 1-ニトロピレン 芳香環の一部がO原子あるいはN原子由来の官能基で修飾
反応モデル	複数のモデルが構築済み	<u>ほんの一部のみ構築済み</u>
反応機構	比較的解明が進んでいる  複数のメカニズムが提唱 (HACA, PAC, MAC, など)	<u>ほとんど解明されていない</u>  ほとんど分かっていない



エンジンから排出される有害物質の排出量の予測の精緻化には、**燃焼中のOPAH/NPAHの生成機構の解明と詳細素反応モデルの構築が必要**

2. 研究開発目的

エンジン搭載車は今後数十年もパワートレインの中心を担うと予想され、その数も膨大であることから、環境への影響は大きい

研究目的

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

+

②①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

➡ 燃焼反応における官能基含有PAHの反応機構を解明

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

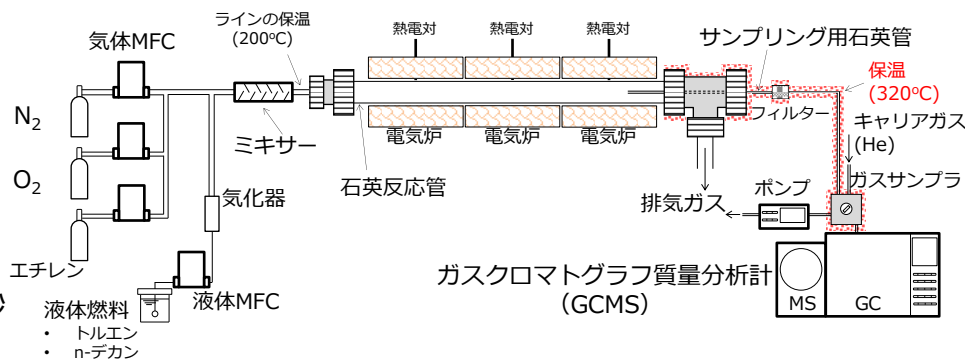
基礎的な燃焼実験において、10種の含酸素多環芳香族炭化水素、5種の含窒素多環芳香族炭化水素に対する定量評価手法を確立する。詳細素反応モデルを構築し、それらの生成機構を明らかにする。また、構築した詳細反応モデルを実用的に使用可能な形式で公開する。

4. 研究開発内容

基礎燃焼実験 (茨城大学と連携)



- ✓ 定量データの取得
温度：1050~1350K
当量比：3~12
滞留時間：0.2~1.5秒



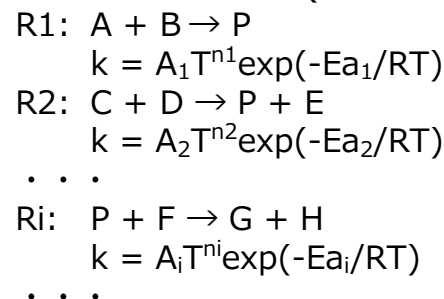
モデル検証用定量データ

詳細素反応 モデルの構築 (LLNLと連携)



- ✓ 安定分子に加え、ラジカルが関与する素反応を定義
- ✓ 各化学種の熱力学定数も定義

詳細化学反応モデル($i \approx 1$ 万)



詳細素反応モデル

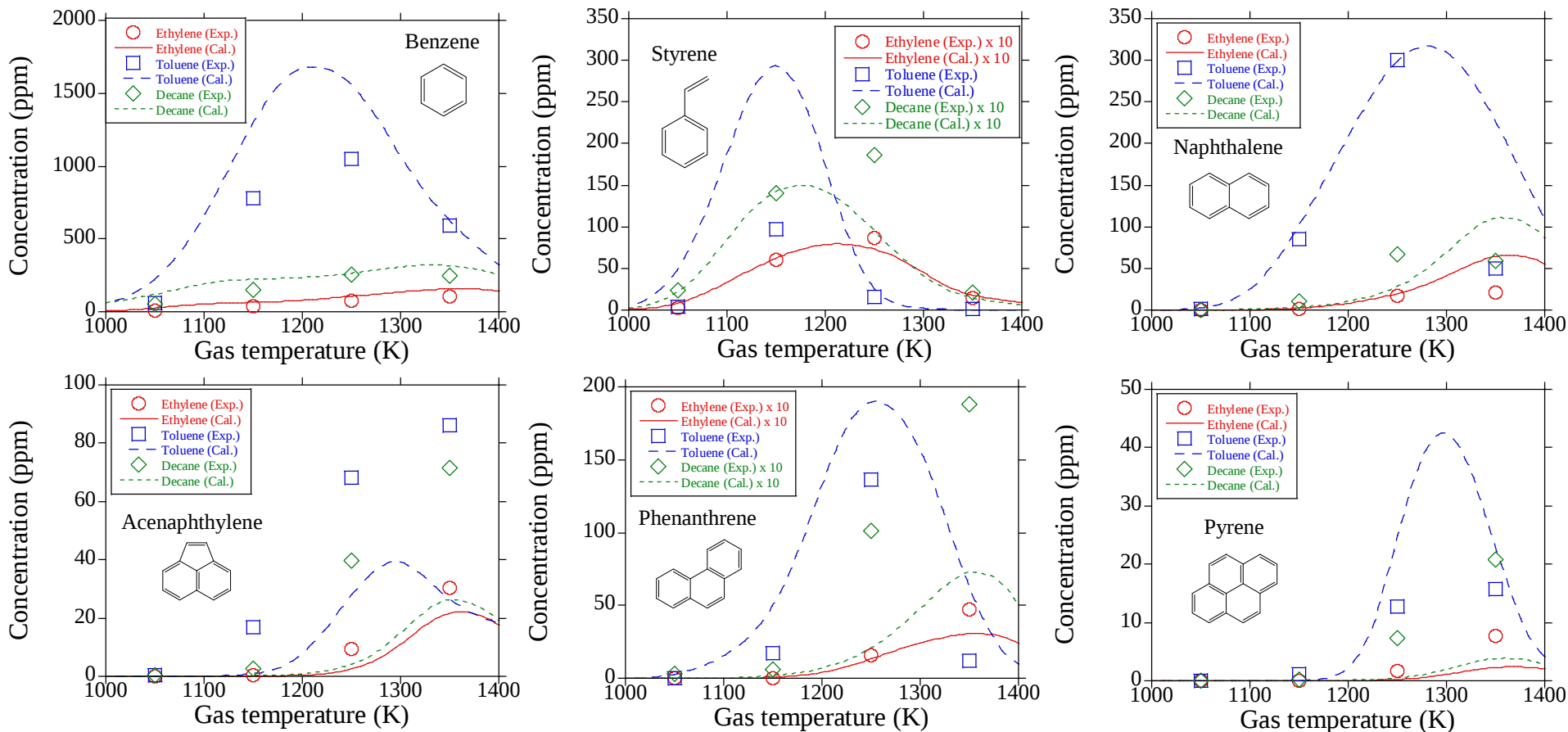
反応経路解析

- ✓ フラックス解析
- ✓ 感度解析

エチレン、トルエン、n-デカンという従来の炭化水素を原料として使用し、燃焼反応における官能基含有PAHの反応機構を解明する

5-1. 成果の概要

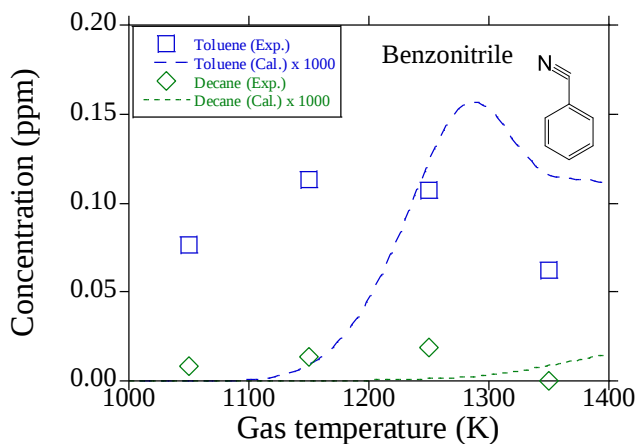
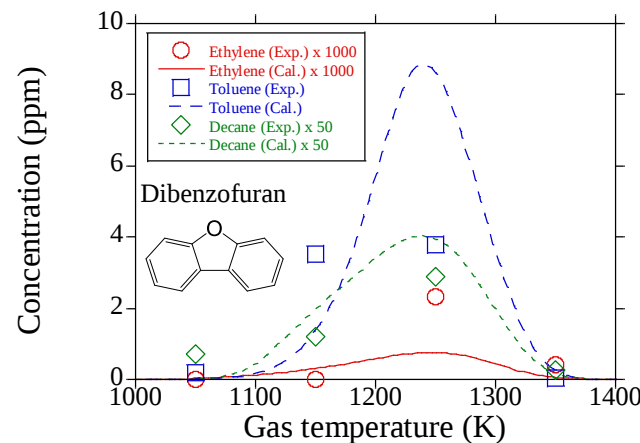
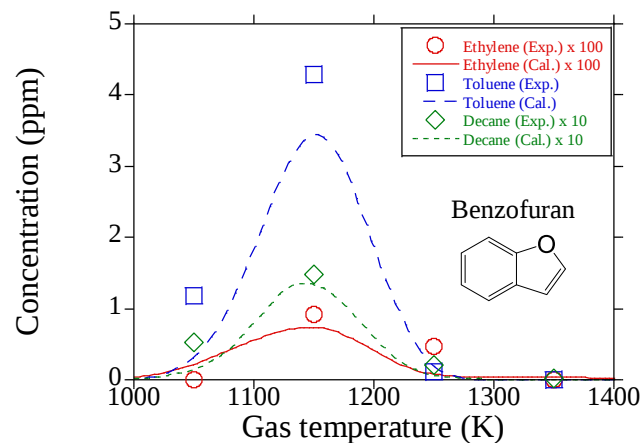
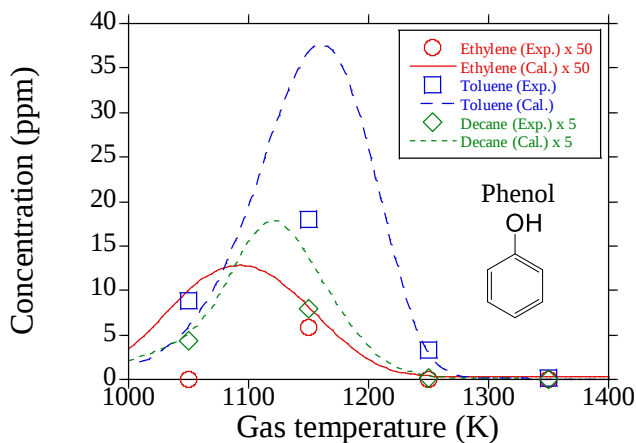
実験結果と計算結果（当量比9.0、滞留時間1.2秒、温度1050~1350K）



- 実験結果と計算結果はおおむね一致（3~4倍以内の乖離）
- PAH生成量は、トルエン>デカン>エチレンの順番

5-1. 成果の概要

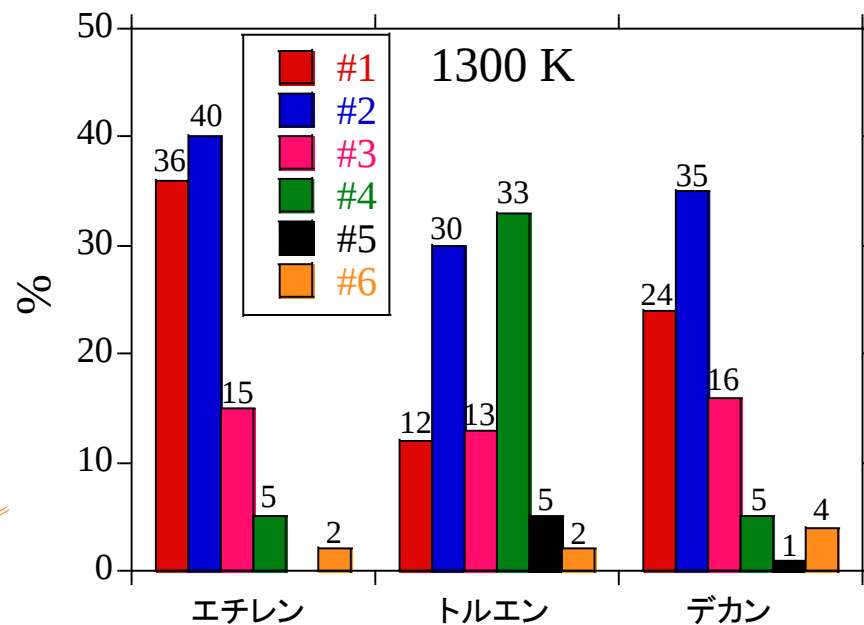
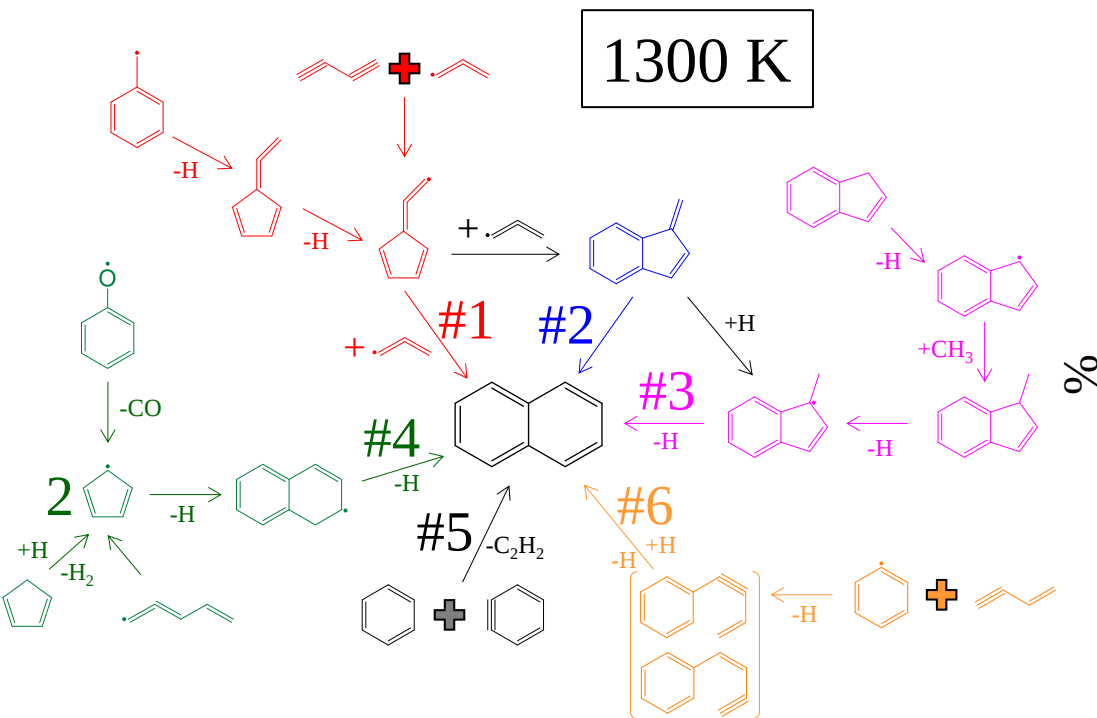
実験結果と計算結果（当量比9.0、滞留時間1.2秒、温度1050~1350K）



- PAHの生成量と比較すると数桁小さいが、OPAH生成量は、トルエン>デカン>エチレンの順番となりPAHの傾向と一致
- NPAH(ベンゾニトリル)は、実験と計算の乖離が大きい

5-1. 成果の概要

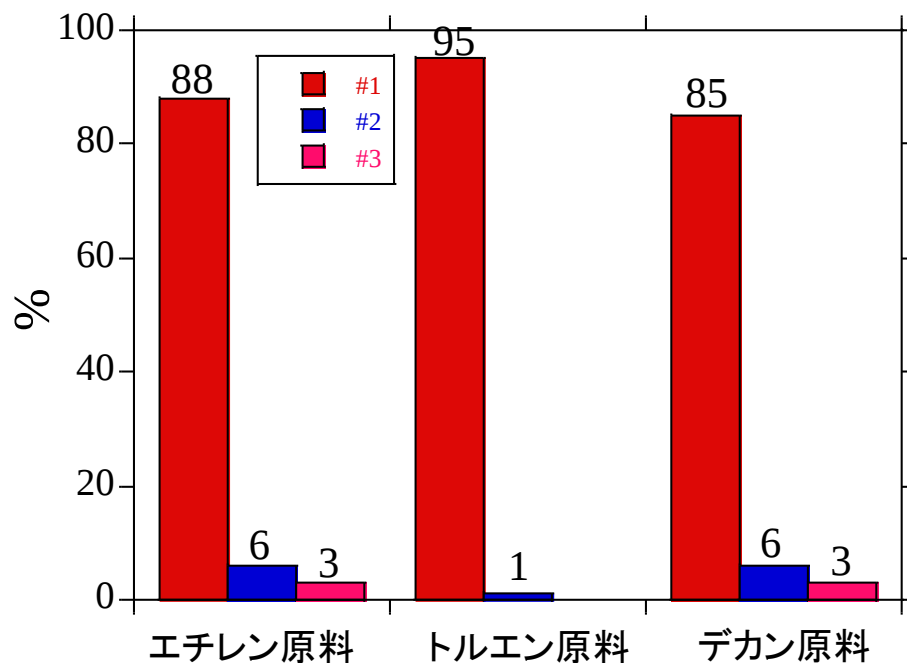
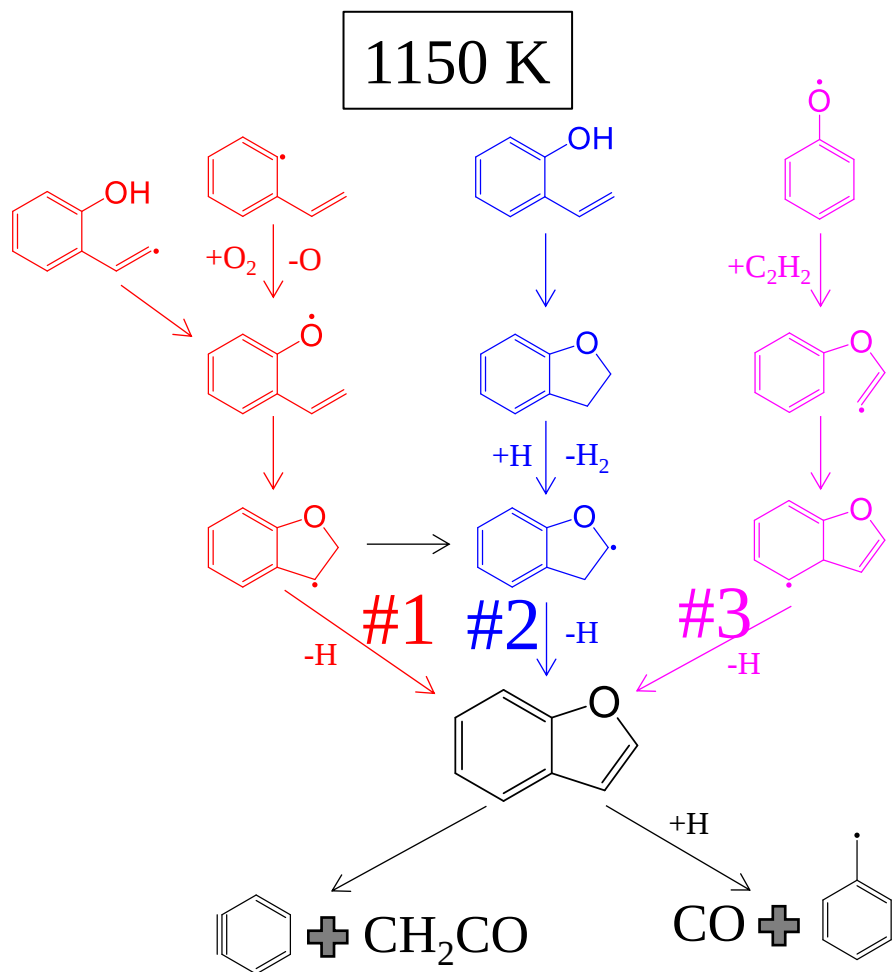
反応経路解析：ナフタレン



- 燃料種により、ナフタレンの支配的な生成経路は異なる。経路#1と#2はどの燃料でも重要だが、内実は多少異なっている
- エチレンとデカン原料における生成経路は似通っている

5-1. 成果の概要

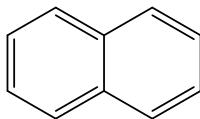
反応経路解析：ベンゾフラン



- 原料に依らず、経路#1がベンゾフランの生成には支配的(これまで文献等で指摘されていた経路#3はあまり重要ではない)

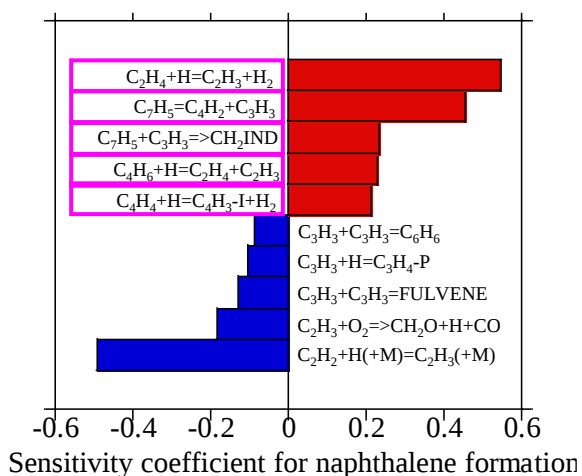
5-1. 成果の概要

感度解析：ナフタレン

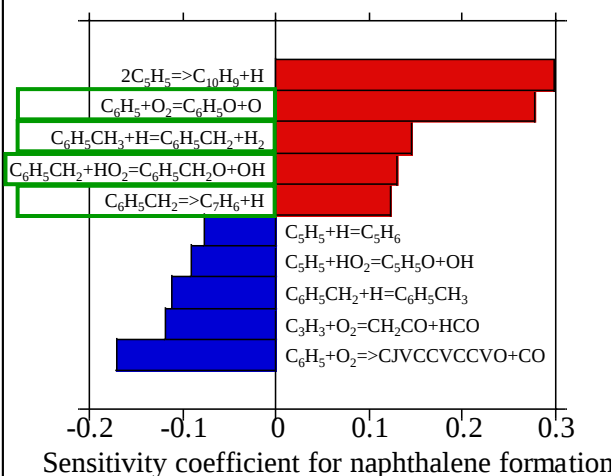


1300 K

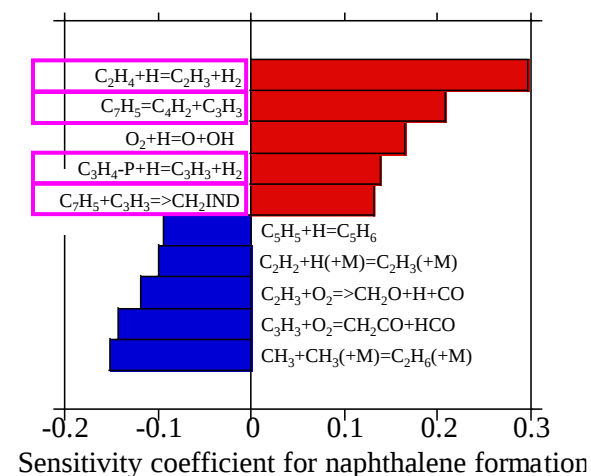
エチレン原料



トルエン原料

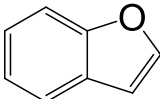


デカン原料



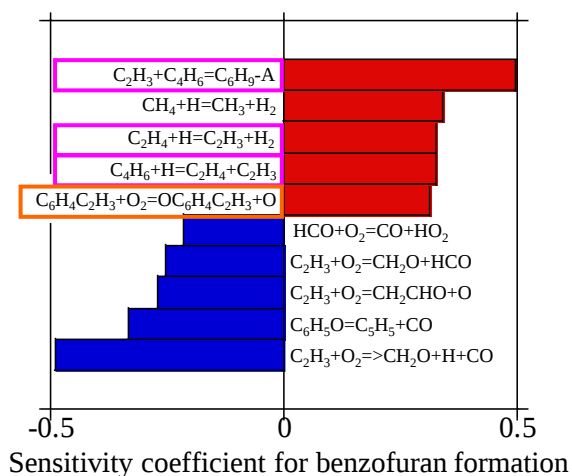
- エチレン・デカン原料では、低級炭化水素が関与する反応が大きな感度を持つ
- トルエン原料では、芳香環を有する化学種が関与する反応が大きな感度を持つ

5-1. 成果の概要

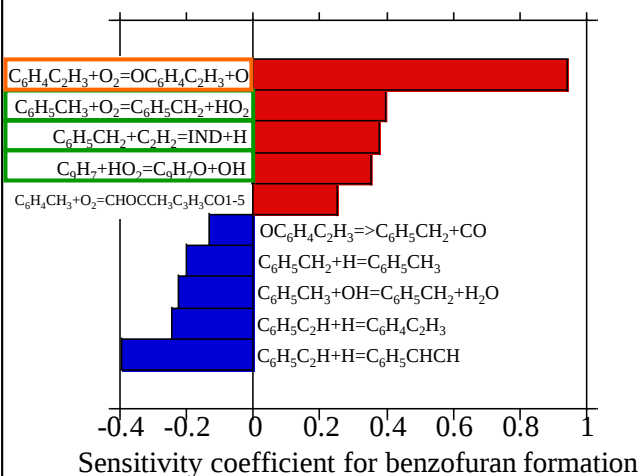
感度解析：ベンゾフラン 

1150 K

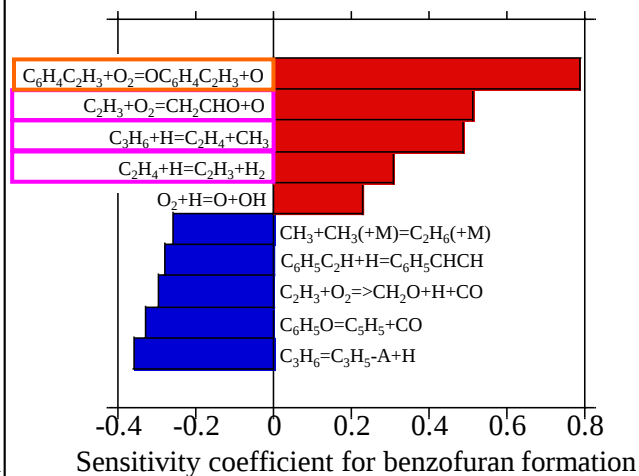
エチレン原料



トルエン原料



デカン原料

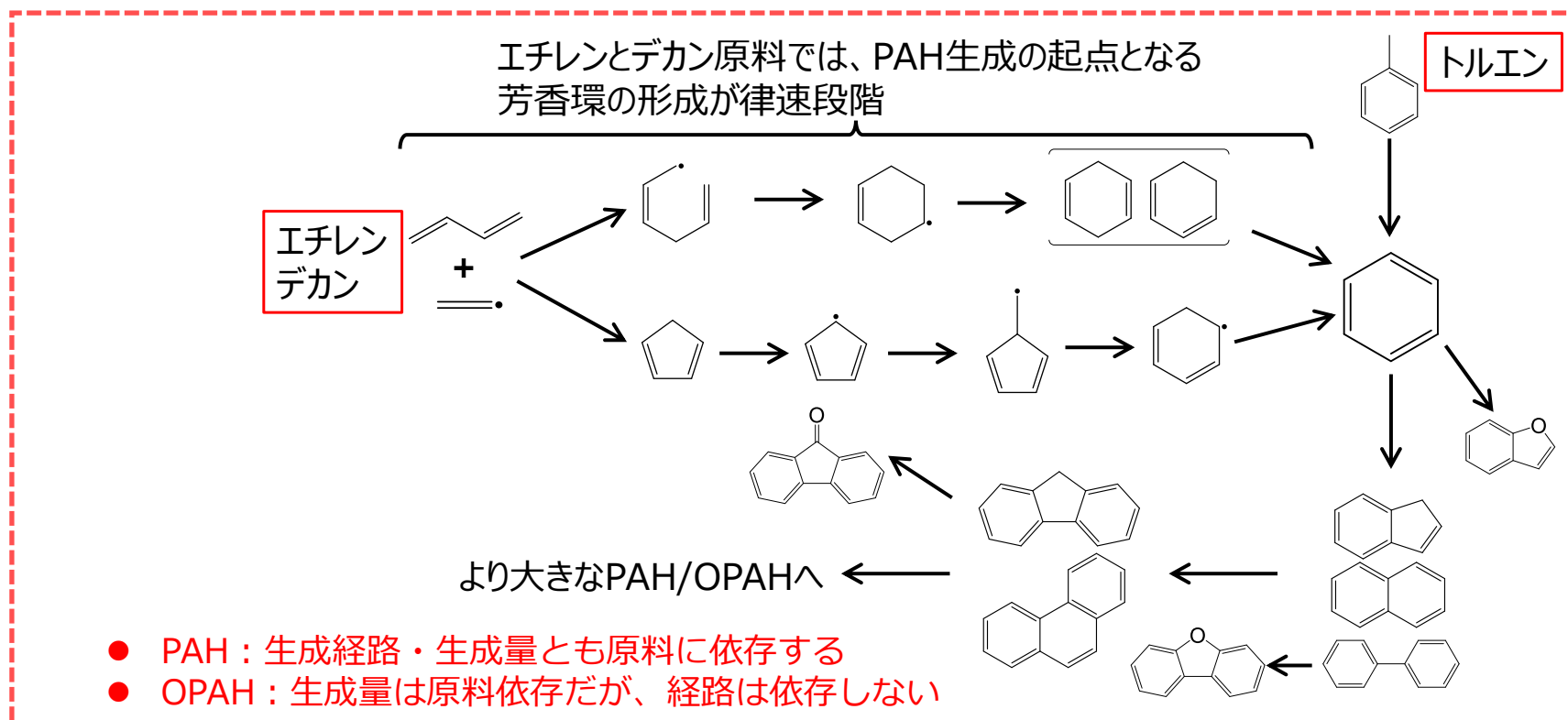


- エチレン・デカン原料では、低級炭化水素が関与する反応が大きな感度を持つ
- トルエン原料では、芳香環を有する化学種が関与する反応が大きな感度を持つ
- ベンゾフランの主要生成経路に見られる反応が燃料種に依らず大きな感度を持つ(主要生成経路が燃料依存しないことを示唆)

5-1. 成果の概要

本研究で得られた知見のまとめ

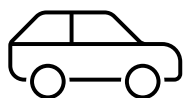
- 燃焼反応におけるOPAHの反応機構を実験と計算から明らかにできた
- 世界に先駆けてNPAHの定量実験とモデル化を実施した
- PAHやOPAHの生成に対して燃料種の影響を解析により見出した（下図）



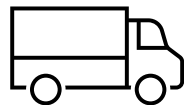
5-2. 環境政策等への貢献

- 本研究成果を様々な内燃機関に展開可能か？

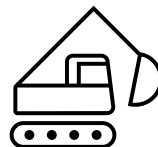
自動車



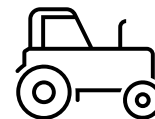
トラック



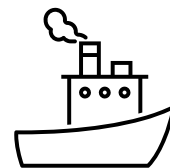
建機



農機



船舶



運
転
モ
ー
ド
の
特
徴
な
ど

- 本研究で念頭に入れた対象であり、本研究成果をある程度展開可能

- エンジンのサイズ：船舶＞建機～農機～トラック
- 建機・農機・船舶のエンジン負荷はトラックよりも大きく、重油が使われることも多い
 - ⇒ エンジン筒内の温度が高く保たれる
 - ⇒ PAHや粒子状物質の生成量（排出量）は多くなる
 - ⇒ OPAHはPAHを基に形成されるため生成量が増える可能性もあるが、温度が高いと生成が抑制される可能性もある
 - ⇒ 本研究成果だけでは、様々な内燃機関に対する精緻な議論には限界がある

本研究成果だけでは定性的な考察しかできないものの、様々な内燃機関から排出されるPAH、OPAH、粒子状物質の生成過程を理解する上で、本研究では有益な基礎的知見を獲得できた。内燃機関内におけるこれらの生成量低減化技術や除去処理システムの開発に貢献できるなど、新たな研究展開に繋がるものと考えられる。

6. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

査読付き論文：受理済み2報、査読中1報

- 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), 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), Formation of PAHs, Phenol, Benzofuran, and Dibenzofuran in a Flow Reactor from the Oxidation of Ethylene, Toluene, and n-Decane
- ③ S. SUZUKI, G. KUKKADAPU, Y. ISHII, T. KATSUMI, K. KINOSHITA, Y. TAKEDA, S. SAKAIDA, M. KONNO, Y. SAKAI, K. TANAKA, M. OGUMA, W.J. PITZ: Proceedings of the Combustion Institute, submitted (2022), Blending Effect of Methanol on the Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Oxidation of Toluene

査読付論文に準じる成果発表：特に記載すべき事項はない

その他の誌上発表（査読など）：特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表（学会等）：国内・登壇3件、国際・登壇2件(1件は登壇予定)

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施：特に記載すべき事項はない

(4) マスコミ等への発表・報道等：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

(6) 知的財産権：特に記載すべき事項はない

Thank you for your attention