

# 吸着剤を用いた直接排気ガス中炭化水素分析に関する研究

環境エネルギー部

阪本高志

## 1. まえがき

今後排気規制が強化され、それに見合った排気ガス浄化技術の進歩により、ますます低濃度化することが予想される自動車排気中炭化水素の分析方法を前もって検討しておくことは重要である。低濃度化した炭化水素を計測するため、その妨害成分となる希釈空気中に含まれるバックグラウンド炭化水素類の影響をできるだけ除く必要があるため、排気中から直接サンプリングする装置を試作した。その装置を用いて、暖機時の排気系での炭化水素の挙動を把握するために、触媒前後ガスについての分析を行った。その結果について報告する。

## 2. 試作装置の概要および実験方法

自動車排気中炭化水素の分析において、キャニスターやバッグへ捕集し、保存するのではNO<sub>2</sub>等反応性の高い共存ガスとの反応により不安定な炭化水素濃度が変化することが考えられる。図1にバッグに捕集し、その直後の分析(A)と、24時間後のGC-FIDにより分析(B)した結果およびその差クロマトグラム(A-B)を示す。図より明らかなように保存により1,3-ブタジエンや高沸点成分ピークが減少していることがわかる。また、低濃度化した炭化水素を計測するため、その妨害成分となる希釈空気中に含まれるバックグラウンド炭化水素類の影響をできるだけ除く必要があるため、排気中から直接サンプリングする方法を採ることとした。直接排気をサンプリングするときに問題になるのは排気中の水の影響である。まず、膜チューブ(ナフィオンドライヤー)を用い排気中から水蒸気を除き、水分影響を出来るだけ除いたのち吸着剤により捕集を行う装置を試作した。捕集装置流路の概念図を図2に示す。捕集時間は1秒単位で0~999秒の間に設定でき、捕集および保存温度は室温から-20の間で1ごとに任意に設定できる。捕集ラインは2系統で各ラインにチューブは

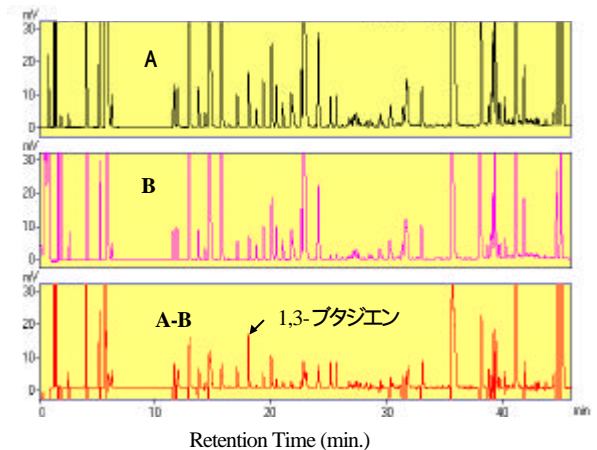


図1 バッグ捕集後の経過時間によるクロマトグラムの変化

6本ずつ装着できる。捕集チューブは 89mmL×内径 4mm (スperlコ製) のガスチューブを使用し、捕集剤は高沸点成分捕集剤、中沸点成分捕集剤、低沸点成分捕集剤の三種を石英ウールの仕切および栓により詰め使用した。高沸点成分捕集剤としては CarbotrapC60/80、CarbotrapC20/40、TenaxTA60/80 を中沸点成分捕集剤としては CarbotrapB60/80、Carbotrap20/40 を、低沸点成分捕集剤としては CarbosieveS 60/80、Carboxen1000 60/80、Carboxen569 20/45 を使用した。捕集剤の前処理はGC装置のカラムオープンを利用して一度に6本処理できる装置を製作し、360で8時間パージ

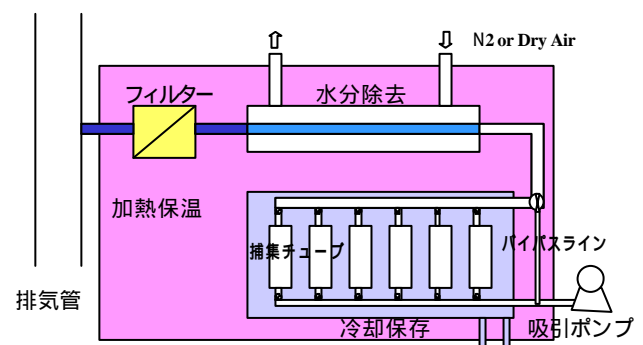


図2 直接排気炭化水素捕集装置の流路概念図

することにより行った。ページの完了は GC-MS の ベールラインにピークが存在しないことで確認した。ページ温度がこれよりも高いと TenaxTA60/80 に変色が生じた。捕集後の計測方法としては、加熱脱着 GC - MS 分析法 ( 島津 TD1-TS:TD1:GC-17A:QP5050A ) を採用した。ベンゼンの定量分析には重水素化ベンゼンを内部標準として M=84 のピーク値を用いた。捕集実験は供試ガソリン乗用車をシャシダイナモメータ上で 11 モード 10 サイクル走行し、十分暖機した後の ID 運転およびエンジン始動直後からの ID 運転時に行い、炭化水素類の暖機後の触媒による浄化と始動直後からの排出状況の把握を行った。

### 3 . 結果及び考察

#### 3 . 1 吸着剤による捕集実験

サンプリングや分析中に問題となる排気ガス中水蒸気の除去効果の確認は以下のように行った。 ID 運転時の実排ガスを用い、実際のサンプリングと同

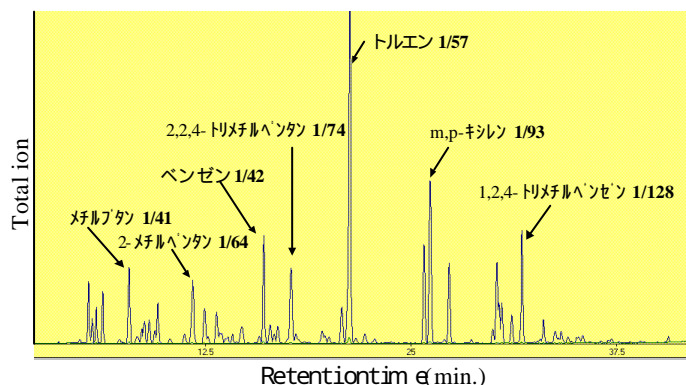


図3 暖機後 ID 運転時に捕集した触媒前後ガス中炭化水素のクロマトグラムとその代表的な成分の濃度比

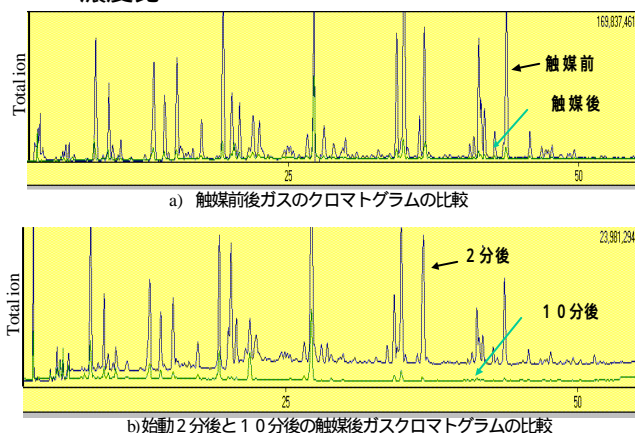


図4 始動後 ID 運転時排気中炭化水素クロマトグラムの比較

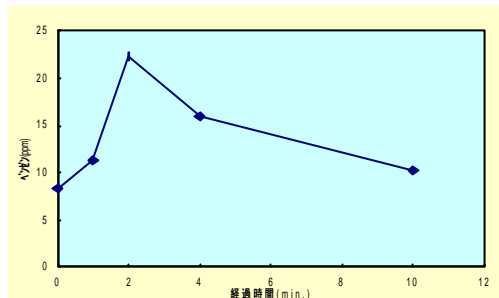


図5 始動後 ID 運転時の排気中ベンゼン濃度  
じょうに二重チューブの二重部分に乾燥空気を流しながら中空膜チューブを通してサンプルガスを吸引捕集を行う。捕集部を - 20 に保持し、10 分間吸引を行い、ガラスサンプルチューブ部に水分の凝縮凝固が発生しないことにより排気中水蒸気は - 20 の氷の蒸気圧以下になっていることが確認できた。

#### 3 . 1 . 1 暖機後 ID 運転時の場合

暖機後 ID 運転時に採取した触媒前後ガスの分析結果クロマトグラムを図3に示す。図中成分名の後に示した値は触媒前後ガスでのトータルイオンピーク高さの比で成分濃度比とみることができる。ベンゼンやメチルブタンのように 1/40 ぐらいのものから 1,2,4-トリメチルベンゼンの 1/128 のように分解しやすいものまで分子の化学的性質によって触媒での反応性も大いに異なることがわかる。

#### 3 . 1 . 2 始動時 ID 運転時の場合

エンジン始動後の触媒前後クロマトグラムを図4に。触媒後ベンゼン濃度の経過時間変化を図5に示す。図から明らかなように各成分とも始動直後に高濃度に排出されることがわかる。ベンゼンの排出濃度は始動後 2 分程度になり最高濃度を示し、その後徐々に減少するが、アイドリング運転により触媒温度が上昇せず 10 分後でも高濃度まま排出される。

### 4 . まとめ

自動車の排気ガスを直接捕集できる捕集装置を試作し、実排ガスに適用した結果をまとめると、

排気中の水分影響を抑えるために中空膜チューブは有効に機能する。

ベンゼンの定量に重水素化ベンゼンを使用するのは有効である。

暖機後の ID 運転時の炭化水素は化合物ごとに浄化のされ方が異なる。低沸点なものほどまた安定なものほど浄化されにくい。

始動後の ID 運転では始動直後にベンゼンの排出濃度が増大する。